



T.C.

EGE ÜNİVERSİTESİ



**BİTKİSEL KAYNAKLI HAM YAĞLARDA
ULTRASES DESTEKLİ MİNİMAL RAFİNASYON
UYGULAMALARI VE İŞLEM KOŞULLARININ
OPTİMİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Özgür Devrim ABLAY

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Adı

İzmir

2020

T.C.

EGE ÜNİVERSİTESİ

**BİTKİSEL KAYNAKLI HAM YAĞLARDA
ULTRASES DESTEKLİ MİNİMAL RAFİNASYON
UYGULAMALARI VE İŞLEM KOŞULLARININ
OPTİMİZASYONU**

Özgür Devrim ABLAY

Danışman: Prof. Dr. Aytaç SAYGIN GÜMÜŞKESEN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Adı
Gıda Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

İzmir

2020

Özgür Devrim Ablay tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak sunulan “**Bitkisel Kaynaklı Ham Yağlarda Ultrases Destekli Minimal Rafinasyon Uygulamaları ve İşlem Koşullarının Optimizasyonu**” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 14/09/2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Aytaç S. GÜMÜŞKESEN

Raportör Üye : Dr. Öğr. Üyesi Fahri YEMİŞÇİOĞLU

Üye : Doç. Dr. Pelin GÜNÇ ERGÖNÜL



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Bitkisel Kaynaklı Ham Yağlarda Ultrases Destekli Minimal Rafinasyon Uygulamaları ve İşlem Koşullarının Optimizasyonu”** başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

04/08/2020

Özgür Devrim Ablay



ÖZET**BİTKİSEL KAYNAKLI HAM YAĞLARDA ULTRASES DESTEKLİ
MİNİMAL RAFİNASYON UYGULAMALARI VE İŞLEM
KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

ABLAY, Özgür Devrim

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Aytaç SAYGIN GÜMÜŞKESEN

Eylül 2020, 86 sayfa

Bitkisel kaynaklı tohum ve meyvelerden elde edilen ham yağların rafinasyonu, yağın yapısındaki istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması ya da miktarlarının kabul edilebilir düzeye düşürülebilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Rafinasyon işlemi sırasında istenmeyen maddeler yağdan uzaklaştırılırken ya da miktarları kabul edilebilir düzeye düşürülürken; yağda bulunan biyoaktif özellikteki bileşenler (tokoferoller, fenolik maddeler, steroller, skualen vb.) nitel ve nicel olarak kayba uğramakta, konjugasyon ve trans izomerizasyon reaksiyonları meydana gelmektedir.

Rafinasyon kademelerindeki biyoaktif madde kaybını azaltmak veya istenmeyen bileşiklerin oluşmasını engellemek için *sistem içi, yenilikçi, teknik çözümlerin* geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla; yağın kalite kriterleri ve rafinasyon verimliliği göz önünde bulundurularak rafinasyon kademelerine ait işlem koşullarının, biyoaktif madde kaybını azaltmak veya istenmeyen bileşiklerin oluşmasını engellemek için optimize edilmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle yeni uygulamalar geliştirilirken; daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilen, işlem süresinin kısaltıldığı, daha az kimyasal madde kullanılan ve ultrases uygulaması gibi yenilikçi ve kimyasal reaksiyonları hızlandırıcı etkisi olduğu bilinen tekniklerin uygulandığı rafinasyon akışlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu kapsamda araştırmanın genel amacı; bitkisel ham yağların kimyasal rafinasyonunda ultrases destekli alkali nötralizasyonu ve farklı ağartma toprakları ve yöntemlerle gerçekleştirilecek renk açma işlemlerinin geliştirilmesi ve işlem koşullarının, biyoaktif maddelerin nitel ve nicel kaybını minimize edecek şekilde optimize edilmesidir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi; kuvvetli ve zayıf kuvvetteki alkaliler kullanılarak, renk açma işlemi ise bentonit bazlı asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı ve sadece yıkama, kurutma ve boyut küçültme gibi fiziksel yöntemlerle üretilen doğal sepiyolit kullanılarak, kuru ve yaş renk açma yöntemleri ile aspir yağında gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar; ultrases destekli alkali nötralizasyon uygulaması ile, geleneksel alkali nötralizasyon işleminde ulaşılan serbest asitlik seviyelerine çok daha kısa sürelerde ulaşılabildiğini (*geleneksel nötralizasyon 20dakika, ultrases destekli alkali nötralizasyon en fazla 100saniye*), özellikle toplam fenolik madde miktarı göz önünde bulundurulduğunda ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminin avantajlı olduğunu ortaya koymuştur (*NaOH;161,8mg/kg yağ geleneksel alkali nötralizasyon, 195,8mg/kg yağ ultrases destekli alkali nötralizasyon*). Renk açma işleminde sepiyolit karotenoidleri adsorbe etme kapasitesinin, bentonit bazlı asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağından önemli bir farklılık göstermediğı, yaş renk açma yönteminde suyun adsorbantın etrafını çevreleyerek ağartma toprağı tarafından adsorbe olarak kaybolan yağ miktarını önemli düzeyde azalttığı tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Ultrases, aspir yağı, alkali nötralizasyon, renk açma, sepiyolit.

ABSTRACT**APPLICATION OF ULTRASOUND ASSISTED MINIMAL
REFINING OPERATION AND OPTIMIZATION OF PROCESS
CONDITIONS IN CRUDE VEGETABLE OILS**

ABLAY, Özgür Devrim

MSc in Food Eng.

Supervisor: Prof. Dr. Aytaç SAYGIN GÜMÜŞKESEN

September 2020, 86 pages

The refining of crude oils of vegetable seeds and fruits is applied to remove the unwanted components in the structure of the oil or to reduce their amounts to an acceptable level. During the refining process, unwanted substances are removed from the oil or while their amounts are reduced to an acceptable level; bioactive components (tocopherols, phenolic substances, sterols, squalene, etc.) in the oil are qualitatively and quantitatively lost, conjugation and trans isomerization reactions occur.

In order to reduce the loss of bioactive substances in the refining stages or prevent the formation of unwanted compounds, in-system, innovative, technical solutions need to be developed. For this purpose; considering the quality criteria and refining efficiency of the oil, it is important to optimize the processing conditions of the refining stages in order to reduce the loss of bioactive substances or prevent the formation of unwanted compounds. While developing new applications for this purpose; refining flows, which can be carried out at lower temperatures, shorten the processing time, use less chemicals, and innovative and known techniques such as ultrasound application that are known to accelerate chemical reactions, need to be developed.

In this context, the main purpose of this thesis was ultrasound-assisted alkali neutralization and the development of a bleaching process to be carried out with different bleaching soils and methods and optimizing the process conditions to minimize the qualitative and quantitative loss of bioactive substances. Ultrasound assisted alkali neutralization process was carried out using strong, medium and weak alkalis, while bleaching was carried out activated with bentonite and sepiolite-based

natural bleaching soils (adsorbent) with dry and wet bleaching methods. All processing conditions were optimized.

Obtained results revealed that ultrasound assisted alkali neutralization can reach the free acidity levels achieved in the conventional alkali neutralization process in a much shorter period of time (*duration of traditional alkaline neutralization was 20 mins while longest ultrasound assisted alkaline neutralization runs took 100s*), therefore it is advantageous to use ultrasound assisted alkali neutralization process, especially considering the amount of total phenolic component (*NaOH; 161.8mg/kg and 195.8mg/kg after traditional and ultrasound assisted alkaline neutralization, respectively*). It was determined that the capacity of sepiolite to adsorb carotenoids in the bleaching process does not show a significant difference with the bentonite-based bleaching soil, but in the wet bleaching method, the water surrounds the adsorbent and significantly reduces the amount of oil separated by the bleaching soil.

Keywords: Ultrasound, safflower oil, neutralization, bleaching, sepiolite.

ÖNSÖZ

Bu tez, Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Yağ İşleme ve Mühendisliği Bilim Dalı'nda yürütülmüştür. Bu çalışmada; aspir yağının rafinasyonunda ultrases destekli alkali nötralizasyonu işleminin etkinliği, yağ renk açma yönteminin ve ağartma toprağı olarak sepiyolit'in renk açma performansı değerlendirilerek işlem parametreleri optimize edilmiştir.

Bitkisel kaynaklardan elde edilen tohum ve meyve yağları; fiziksel, kimyasal ve duyuşal özelliklerinin iyileştirilerek tüketilebilir hale getirilmeleri amacıyla rafine edilmektedir. Uygulanan rafinasyon işlemi sırasında bitkisel yağların yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli alkalilere maruz kalması sonucunda içerdikleri biyoaktif bileşenlerde nitel ve nicel değişiklikler meydana gelmektedir. Son yıllarda, etkin bir rafinasyon işleminin uygulandığı ancak farklı yenilikçi teknik ve girdiler kullanılarak rafine edilmiş, bitkisel yağlardaki biyoaktif bileşen kaybının da minimize edildiği bir yaklaşım olarak “sağlık için minimal rafinasyon” kavramı öne çıkmıştır. Yenilikçi bir uygulama olarak; kimyasal rafinasyonun ikinci kademesini oluşturan alkali nötralizasyonunda serbest yağ asitlerinin alkalilerle hızlı ve etkin bir şekilde sabunlaşma reaksiyonuna girmesi, işlem süresinin kısaltılarak yağın uzun süre yüksek sıcaklığa ve alkali temasına maruz kalmadan asitliğinin giderilebilmesi amacıyla ultrases destekli alkali nötralizasyon yöntemi, yenilikçi bir teknik olarak araştırma planına dahil edilmiştir.

Araştırma kapsamında elde edilen sonuçlar; özellikle alkali nötralizasyonda ultrases uygulamasının, sabunlaşma reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin bir kısmını sağlaması sonucunda, reaksiyonun çok kısa sürede gerçekleştiğini, laboratuvar koşullarında yapışkan maddeleri giderilen aspir yağındaki serbest yağ asidi miktarında kısa sürede etkin bir azalma meydana geldiğini ortaya koymuştur.

Kimyasal rafinasyonunun üçüncü kademesi olan renk açma işleminde sepiyolit bir ağartma toprağı olarak performansı irdelenmiş ve sepiyolit aspir yağında kullanım potansiyeli de incelenmiştir. Ayrıca kuru ve yaş renk açma yöntemleri de renk açma etkinliğı açısından karşılaştırılmıştır.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon ve renk açma koşulları optimize edilerek, ölçek büyütme çalışmaları için gerekli veri elde edilmesi mümkün olmuştur.

İZMİR

04/08/2020

Özgür Devrim ABLAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇ KAPAK.....	iii
KABUL ONAY SAYFASI.....	v
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	xi
ÖNSÖZ	xiii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xviii
TABLolar DİZİNİ	xxii
SİMGELEr VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Ham Yağlarda Rafinasyon İşlemi	2
2.2 Rafinasyon İşlem Koşullarının Yağların Kalitesi Üzerine Etkileri.....	3
2.3 Yenilikçi Rafinasyon Sistemleri	5
2.4 Ultrases Teknolojisinin İlkesi ve Yağ Endüstrisinde Uygulamaları	7
2.4.1 Ultrases uygulamasının yağ özütlemesinde kullanımı.....	7
2.4.2 Yapışkan maddelerin giderilmesi ve alkali nötralizasyon	8

2.4.3 Renk açma işlemi	9
2.5 Cevap Yüzey Yöntemi	11
3. GEREÇ VE YÖNTEM	15
3.1 Gereç	15
3.2 Yöntem	15
3.2.1 Ham aspir yağında yapışkan maddelerin giderilmesi	17
3.2.2 Alkali nötralizasyon işlemi	17
3.2.3 Asitliği giderilmiş aspir yağında renk açma işlemi.....	21
3.2.4 Rafinasyon kaybının hesaplanması	22
3.2.5 Analiz yöntemleri.....	22
3.2.6 Deneme planı ve istatistiksel analizler	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1 Yapışkan Maddeleri Giderilen Aspir Yağının Kimyasal Özellikleri.....	30
4.2 Geleneksel Alkali Nötralizasyonu İşlemi İle Asitliği Giderilen Aspir Yağının İncelenen Özelliklerindeki Değişim	31
4.3 Ultrases Destekli Alkali Nötralizasyonu İşlem İle Asitliği Giderilen Aspir Yağının İncelenen Özelliklerindeki Değişim.....	33
4.4 Ultrases Destekli Alkali Nötralizasyon İşleminde Modellerin Oluşturulması, İşlem Koşullarının Optimizasyonu Ve Optimum Koşullarda Asitliği Giderilen Aspir Yağının Kimyasal Özellikleri	42
4.4.1 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon	43
4.4.2 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon	47
4.4.3 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon.....	51
4.4.4 Ultrases destekli alkali nötralizasyonda kullanılan tüm alkaliler için ortalama sonuçlarının karşılaştırılması	63

4.5 Renk Açma İşlem Parametrelerinin Modellenmesi	66
5. SONUÇ	76
KAYNAKLAR DİZİNİ	79
TEŞEKKÜR	85
ÖZGEÇMİŞ	86
EKLER.....	



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kimyasal ve Fiziksel Rafinasyon Kademeleri.....	2
2.2 Minimum nokta için (a) Cevap Yüzey grafiği ve (b) izohips eğrileri.....	13
3.1 Ham aspir yağında uygulanan rafinasyon basamakları ve işlem akışı.....	17
3.2 Yapışkan maddeleri giderilmiş aspir yağı örnekleri.....	18
3.3 Stokiyometrik olarak hesaplanan miktarda alkali eklenmiş aspir yağı örnekleri.....	19
3.4 Geleneksel yöntem ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyonu işlemi.....	20
3.5 Ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi esnasında kullanılan cihaz örnekleri a) Propflu ultrases cihazı b) Ultrases destekli işlem sonrası termokupl ile sıcaklık ölçümü.....	22
3.6 Renk açma ünitesi.....	23
4.1 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c).	44
4.2 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri.	45
4.3 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c).	46
4.4 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)	48
4.6 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri..	49
4.7 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde değerlerine ait modelin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)	50
4.8 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri	51
4.9 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)	52
4.10 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri..	53
4.11 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c).....	54
4.12 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.13 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde miktarı modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c).....	56
4.14 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri.	57
4.15 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen α-tokoferol modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c).	58
4.16 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen α-tokoferol modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri.....	59
4.17 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen β-tokoferol modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c).....	60
4.18 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen β-tokoferol modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri.....	61
4.19 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen γ-tokoferol modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c).....	62
4.20 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen γ-tokoferol modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

- 4.21 Renk açma işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denklikleri (c).....71
- 4.22 a) farklı renk açma yöntemleri için adsorbant miktarındaki değişimin p-anisidin üzerine etkisi (kırmızı:kuru renk açma, yeşil:su yardımıyla renk açma, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı) b) farklı adsorbant çeşitleri için adsorbant miktarındaki değişimin p-anisidin üzerine etkisi (kırmızı:bentonit, yeşil:sepiyolit, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı).....72
- 4.23 Renk açma işlemi için geliştirilen toplam karotenoid miktarı modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denklikleri (c).....74
- 4.24 a) farklı renk açma yöntemleri için adsorbant miktarındaki değişimin toplam karotenoid miktarı üzerine etkisi (kırmızı:kuru renk açma, yeşil:su yardımıyla renk açma, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı) b) farklı adsorbant çeşitleri için adsorbant miktarındaki değişimin toplam karotenoid miktarı üzerine etkisi (kırmızı:bentonit, yeşil:sepiyolit, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı).....74
- 4.25 Renk açma işlemi için geliştirilen adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denklikleri (c).....75
- 4.26 a) farklı renk açma yöntemleri için adsorbant miktarındaki değişimin adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı üzerine etkisi (kırmızı:kuru renk açma, yeşil:su yardımıyla renk açma, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı) b) farklı adsorbant çeşitleri için adsorbant miktarındaki değişimin adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı üzerine etkisi (kırmızı:bentonit, yeşil:sepiyolit, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı).....76

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Rafinasyon kademelerinde uygulanan işlem parametreleri.....	21
2.2 Lazic, (2004)'e göre Desirability Fonksiyonlarının Standart Tahminleme Skalası (Koç,2009).....	26
3.1 Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde sodyum hidroksit, magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksit için uygulanacak Merkezci Kompozit Deneme Dizaynı.....	29
3.2 Renk açma işlemi için hazırlanan D-Optimal Deneme Dizaynı.....	30
4.1 Yapışkan maddeleri giderilmiş aspir yağının özellikleri.....	31
4.2 Geleneksel yöntemle gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işlemi ile elde edilen nötr aspir yağının bazı özellikleri	32
4.3 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemine ait deneme sonuçları.....	36
4.4 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemine ait deneme sonuçları.....	39
4.5 Ca(OH) ₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemine ait deneme sonuçları.....	42
4.6 Ultrases destekli alkali nötralizasyon denemelerinde gerçekleşen sıcaklık artışları.....	43
4.7 Ultrases destekli alkali nötralizasyonunda kullanılan tüm alkaliler için uygulanan deneme planlarında elde edilen ortalama sonuçları.....	64

TABLolar DİZİNİ (devam)

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 Sodyum hidroksit, magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksit ile gerçekleştirilen denemelerin optimizasyon hedefleri ve sonuçları.....	66
4.9 Renk açma denemeleri öncesinde optimum ultrases destekli alkali nötralizasyon koşulları ile gerçekleştirilen deneme sonuçları ve optimum değerlerin karşılaştırılması.....	68
4.10 Renk açma işlemi ile aspir yağının incelenen özelliklerindeki değişim	69
4.11 Renk açma denemeleri sonrasında elde edilen değerler ve model R ² değerleri.....	76
4.12 Renk açma denemeleri için gerçekleştirilen optimizasyon sonrasında elde edilen ilk üç optimum renk açma işlem koşulları ve bu noktalarda optimizasyon modelinin tahminlediği değerler.....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler Açıklama**

R^2 Regresyon katsayısı

R^2_{adj} Düzeltilmiş regresyon katsayısı

A_b Absorbans

α Alfa

β Beta

γ Gama

μ Mikro

Kısaltmalar

NaOH Sodyum Hidroksit

MgO Magnezyum Oksit

Ca(OH)₂ Kalsiyum Hidroksit

PV Peroksit sayısı

p-av P-anisidin sayısı

UV Ultraviyole

GAE Gallik asit eşdeğeri

KRA Kuru renk açma

YRA Yaş renk açma

1. GİRİŞ

Ham yağların kimyasal veya fiziksel yöntemlerle rafinasyonunda yağdaki yararlı bileşenlerin kaybının minimize edilmesi amacıyla endüstriye uygun teknolojik çözümlerin geliştirilmesi ihtiyacı, her geçen gün hem endüstri hem de bilim çevreleri için önemli bir araştırma konusu olmaktadır. Bu amaçla özellikle son yıllarda yağların yapısında bulunan biyoaktif bileşenlerin en yüksek oranda korunabildiği yeni teknolojiler arasında “**minimal rafinasyon**” kavramı ortaya konmuştur. Günümüze kadar yapılan minimal rafinasyon çalışmalarında; sterol, tokoferol ve fenolik maddeler gibi yararlı biyoaktif bileşenlerin geleneksel rafinasyona göre daha az miktarda zarar gördüğü, deodorizasyon kademesini içermeyen, sadece yapışkan maddelerin giderilmesi (degumming), zayıf alkalilerle gerçekleştirilen kimyasal nötralizasyon ve renk açma işlemlerini içeren yeni bir rafinasyon akışı tanımlanmaktadır. Özellikle geleneksel alkali nötralizasyon işleminde uzun reaksiyon süreleri ve kuvvetli bir alkali olan sodyum hidroksit kullanımı, sadece yağ kaybına değil tokoferoller, polifenoller ve fitosteroller gibi biyoaktif bileşenlerin de kaybına neden olmaktadır. Rafinasyon işleminin bitkisel yağlar üzerindeki olumsuz etkileri göz önünde bulundurulduğunda, özellikle biyoaktif bileşenlerdeki kayıpları minimize edecek yenilikçi “*yeşil teknoloji*” yaklaşımlarının geliştirilmesinde gıda endüstrisinde birçok alanda kullanım olanağı olan ultrases yöntemi öne çıkmaktadır. Ayrıca biyoaktif bileşen kayıplarının azaltılmasında renk açma işlemi sırasında su ilavesiyle gerçekleştirilen adsorbsiyon işlemi (*wet bleaching-yaş renk açma*) kullanımının faydalı olabileceği ön görülmektedir. Ülkemizde üretilmekte olan sepiyolit (lületaşı) adı verilen mineralin renk açma işleminde kullanımı konusunda da çalışmalar yapılmaktadır.

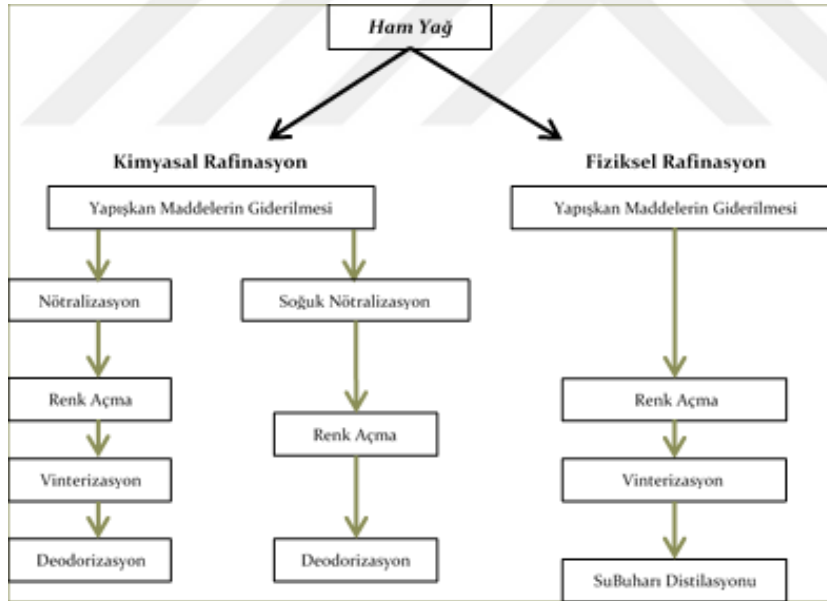
Araştırmanın temel hedefi; ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi ve farklı ağartma toprakları kullanılarak, yaş ve kuru yöntemlerle gerçekleştirilecek renk açma kademelerinde işlem koşullarının optimize edilmesidir. Bu amaçla; yapışkan maddeleri giderilen aspir yağında, ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi, kuvvetli ve zayıf alkaliler kullanılarak, renk açma işlemi ise adsorbant olarak bentonit bazlı asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı ve doğal sepiyolit kullanılarak, kuru ve yaş renk açma yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilmiş, aspir yağının incelenen özelliklerinde oluşan değişimler Cevap Yüzey Yöntemi ile değerlendirilerek işlem koşulları optimize edilmiştir. Elde edilen bilgi birikiminin sanayi odaklı bir rafinasyon akışını oluştururken ölçek büyütme çalışmalarına temel veri sağlanması açısından önemli olacağı düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ham Yağlarda Rafinasyon İşlemi

Temel besin maddelerinden olan bitkisel yağlar, insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. Bitkisel yağlar, insan organizması için gereklidir ve yaşamsal faaliyetlerin sürdürülebilmesi açısından beslenme zinciri içerisinde mutlaka yer alması gereken ana besin maddelerindendir. Bitkisel yağlar, yağlık meyve ve tohumlardan elde edilebilmektedir. Yağlık meyvelere örnek olarak zeytin ve palm meyveleri verilebilirken yağlık tohumlara ayçiçeği, pamuk, mısır, kanola, soya ve aspir örnek olarak gösterilebilir.

Rafinasyon işlemi, bitkisel kaynaklı tohum ve meyvelerden elde edilen ham yağların yapısındaki istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması ya da miktarlarının kabul edilebilir düzeye düşürülebilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Rafinasyon; kimyasal rafinasyon ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır (Şekil 2.1). Rafinasyon kademelerindeki işlem parametreleri ise Tablo 2.1’de görülmektedir (Gümüşkesen ve Yemişçioğlu, 2010).



Şekil 2.1 Kimyasal ve Fiziksel Rafinasyon Kademeleri

Tablo 2.1 Rafinasyon kademelerinde uygulanan işlem parametreleri

İşlem	İşlem Parametreleri		
	İşlem Sıcaklığı(°C)	Basınç(mbar)	İşlem Süresi(dk)
Degumming	60-80	-	15-30
Nötralizasyon	70-90	-	15-30
Renk Açma	90-110	40-70	15-30
Deodorizasyon	180-270	2-4	20-60

Kimyasal rafinasyon işleminde ham yağdaki serbest yağ asitleri bir alkali çözeltisi ile sabunlaştırılarak nötr yağdan uzaklaştırılırken, fiziksel rafinasyon işlemi yapışkan maddelerin giderilmesi ile başlamakta, renk açma işleminden sonra son kademedede asitlik giderme ve deodorizasyon işlemleri tek aşamada su buharı distilasyonu ile gerçekleştirilmektedir. De Greyt (2012), tarafından yapılan bir araştırmada, serbest yağ asidi içeriği %3.5'in altında olan yağlarda fiziksel rafinasyon uygulanmasının, rafinasyon kayıpları ve diğer işletme giderleri açısından ekonomik olmadığı belirtilmiştir.

2.2 Rafinasyon İşlem Koşullarının Yağların Kalitesi Üzerine Etkileri

Bitkisel yağların yapısında birçok majör ve minör bileşenler bulunmaktadır. Bu bileşenlerin en önemlisi majör bileşen olan trigliseritlerdir. Bunun yanı sıra yağların yapısında, serbest yağ asitleri, mono ve digliseritlerdir, fosfolipitler, bitkisel steroller, fenolik maddeler, tokoferoller, iz metaller (demir, sülfür vb.), hidrokarbonlar (skualen, karotenler vb.), vakslar, pestisit kalıntıları, birtakım oksidasyon ürünleri, tat ve koku bileşenleri gibi minör bileşenler de bulunmaktadır (Ghazani et al., 2013). Bu bileşenlerden tokoferoller, fenolik maddeler, bitkisel steroller, karotenler ve skualen en önemli biyoaktif bileşenlerdir (Yemişçioğlu vd. 2016).

Rafinasyon işlemi sırasında ham yağdaki istenmeyen bileşikler uzaklaştırılırken; işlem koşullarına bağlı olarak yağın yapısında olumsuz değişiklikler meydana gelmekte, yağdaki biyoaktif bileşenler nitel ve nicel kayba uğramaktadır (El-Mallah et al., 2011).

Tablo 2.1'de özetlendiği gibi rafinasyon koşullarının gerek uygulanan yüksek sıcaklık gerek uzun işlem süreleri nedeniyle polifenoller, tokoferoller, skualen vb. biyoaktif maddeler üzerinde olumsuz etkileri vardır. Rafinasyon kademeleri incelendiğinde alkali nötralizasyon kademesinde alkali kullanımı, renk açma işleminde asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının kullanılması, deodorizasyon işleminde yüksek sıcaklık uygulanması gibi etmenler biyoaktif maddelerin nitel ve nicel olarak zarar görmesine neden olmaktadır.

Durmaz ve Gökmen (2019), fındık yağının endüstriyel koşullarda rafinasyonunda asitlik giderme, renk açma ve deodorizasyon kademelerinin antioksidan kapasitesi, oksidatif stabilite, yağ asidi kompozisyonu, tokoferoller, fenolik maddeler ve karotenoidler üzerine etkisini incelemiştir. Sonuçlar incelendiğinde; antioksidan kapasitesinde özellikle renk açma ve deodorizasyon kademelerinde bir düşüş görüldüğü, toplam tokoferol miktarının ise özellikle deodorizasyon kademesinde deodorizasyon destilatına geçerek kayba uğradığı görülmüştür. Toplam fenolik madde içeriğinde genel olarak azalma olmakla beraber, önemli azalmanın yüksek sıcaklığın da etkisiyle deodorizasyon kademesinde yaşandığı belirtilmektedir. Deodorize yağın, ağartılmış yağa kıyasla oksidasyona karşı daha az kararlı, ham yağa göre ise daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Ayçiçek yağının kimyasal rafinasyonunda tokoferol miktarındaki değişim incelenerek, deodorizasyon distilatından tokoferolün geri kazanımı ile ilgili yapılan çalışmada toplam tokoferol kaybının %37.9 olduğu belirtilmiştir. Tokoferollerin renk açma işleminde, alkali asitlik giderme ve deodorizasyon kademelerine göre daha az kayba uğradığı belirtilmiştir. Deodorizasyon distilatındaki toplam tokoferol miktarı 29.38 µg/ml olarak bulunmuştur. Araştırmacılar tokoferol kaybının önemli düzeyde olduğunu ve bu kaybın engellenmesi için işlem akışında gerekli iyileştirmelerin yapılması gerektiğini belirtmişlerdir (Naz vd., 2011).

Karabulut vd. (2005), yaptıkları çalışmada, rafinasyon işleminin fındık yağının bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmayı ve rafine fındık yağının özelliklerini belirlemeyi amaçlamışlardır. Rafinasyon kademelerinde yağın; renk, serbest yağ asitleri, yağ asidi bileşimi, tokoferol ve fitosterol içerikleri belirlenmiştir. Özellikle oleik asit (%81 oranında majör yağ asidi) içeriğinde önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. Alkali asitlik giderme işlemi ile yağın serbest yağ asidi içeriğinin düştüğü, renk açma işlemi ile az da olsa asitlik de bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Araştırmacılar bu artışa asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı kullanımının neden olabileceğini belirtmiştir. Fındık yağının majör tokoferol bileşenleri olan α -tokoferol ve γ -tokoferol rafinasyon etkisiyle sırasıyla 39.89 ve 10.63 mg/100g yağ değerinden, 36.19 ve 9.3 mg/100g yağ değerinde düşmüştür. Rafinasyon işlemi toplam sterol miktarında düşüşe sebebiyet verirken en ciddi azalma alkali asitlik giderme işleminden sonra meydana gelmiştir.

Ferrari et al. (1996), yaptıkları çalışmada kimyasal rafinasyonun mısır, soya ve kolza yağlarının sterol, steradien, steril ester, tokoferol, trans yağ asitleri vd. gibi minör bileşenleri üzerine etkilerini incelemiştir. Sonuçları incelendiğinde, rafinasyon sonrası

mısır yağında toplam sterol miktarında %36, soya yağında %18 ve kolza yağında %24'lük bir kayıp meydana geldiği görülmüştür. Ham yağda bulunmayan steradienler rafinasyonun her kademesinden sonra artış göstermiştir. Özellikle deodorizasyon kademesinden sonra ciddi bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Steril ester seviyesinde ciddi bir azalma yaşanmamıştır. Tokoferol miktarı incelendiğinde tüm yağlarda genel bir azalma olduğu gözlemlenirken, mısır yağında bu azalma iki kat, soya yağında 1.2 kat ve kolza yağında 1.5 kat olarak belirtilmiştir. Trans yağ seviyesi rafinasyon işlemi ile %1-4 arasında bir artış göstermiştir.

2.3 Yenilikçi Rafinasyon Sistemleri

Rafinasyon işleminin etkisiyle biyoaktif bileşenlerde meydana gelen azalmalar nedeniyle, skualen, polifenol, tokoferol, sterol vb. yararlı bileşenlerin kaybının minimize edilmesi amacıyla endüstriye uygun teknolojik çözümlerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Yağın kalite kriterleri ve rafinasyon verimliliği göz önünde bulundurulduğunda sistem içi çözüm arayışlarına istinaden her rafinasyon kademesindeki işlemler incelenerek koşullar optimize edilmelidir. Bu amaçla özellikle yağın bünyesindeki biyoaktif bileşenlerin korunduğu yeni teknolojik arayışlar; enzimatik yöntemler, membran sistemlerinin kullanımı ve minimal rafinasyon başlıklarıyla incelenebilir (Yemişçioğlu vd., 2010).

Son yıllarda enzimatik yöntemlerin kullanımına enzimatik degumming işlemi örnek olarak verilebilir. Enzimatik degumming uygulaması ile yağ kaybının önemli düzeyde azaldığı ve yağ kalitesi açısından geleneksel yöntemlere göre farklılık olmadığı belirtilmektedir (Jiang et al., 2014).

Membran teknolojisinin rafinasyon kademelerinden sık olarak degumming işleminde kullanıldığı görülmüştür. Membran teknolojisi diğer ayırma yöntemlerine göre birtakım avantajlara sahiptir. Bu avantajlar, oda sıcaklığı koşullarında bile fosfolipidlerin kolayca ayrılabilmesi, bu sayede sıcaklığa duyarlı ürünlerin etkilenmesinin minimize edilmesi, diğer işlemlerle kombine olarak kullanılması ve enerji tüketiminin düşük olması olarak sıralanabilir (Ablay vd., 2019).

Son dönemlerde kullanılan bir diğer yöntem ise nano-nötralizasyondur. Bu yöntemde ise normal işlem akışından farklı olarak 40-80 bar basınçla çalışan nano-reaktör adı verilen sistemler kullanılarak yüksek bir türbülans ile etkin bir karıştırma sağlanmaktadır. Bu etkin karıştırma sayesinde asit degumming işleminde gerekli asit miktarında azalma, hidrate olamayan fosfolipidlerin ayrımını kolaylaştırma ve alkali

nötralizasyon kademesinde NaOH gereksiniminde azalma mümkün olabilmektedir (De Greyt, 2012).

Bu teknolojilerin yanı sıra yağların yapısında bulunan biyoaktif bileşenlerin en yüksek oranda korunabildiği yeni teknolojiler arasında özellikle son yıllarda “Minimal Rafinasyon” kavramı da yer almıştır. Minimal rafinasyon çalışmalarında, sterol, tokoferol ve fenolik madde gibi biyoaktif bileşenlerin, geleneksel rafinasyon uygulamasına göre daha az miktarda nitel ve nicel değişikliğe uğradığı, deodorizasyon kademesini içermeyen, sadece yapışkan maddelerin giderilmesi (degumming), zayıf alkalilerle gerçekleştirilen kimyasal nötralizasyon ve renk açma işlemlerini içeren yeni bir rafinasyon akışı oluşturulmuştur (Ghazani et al., 2013; Ghazani ve Marangoni, 2013).

Minimal rafinasyon teknolojisinde deodorizasyon aşaması olmadan; degumming, alkali nötralizasyon ve renk açma kademelerinin yer aldığı bir rafinasyon akışı gerçekleştirilmiştir. Deodorizasyon işlemi yüksek sıcaklıkta uygulanan ve su buharı distilasyonu esasına dayalı bir işlem olduğu için, özellikle biyoaktif bileşenlerin önemli düzeyde kayba uğramasına neden olmaktadır. Minimal rafinasyon uygulaması ile deodorizasyon kademesi uygulanmadan, tüketime uygun bitkisel yağ üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Yemişçiöğlü vd., 2016).

Minimal rafinasyon akışının oluşturulmasında ilk hedef; yenilikçi bir alkali nötralizasyon işleminin geliştirilmesi gerekliliğidir. Alkali nötralizasyon işleminde kullanılan kuvvetli alkaliler, biyoaktif maddelerin kaybına veya bu bileşenlerin yapısal değişikliğe uğramasına neden olmaktadır. Alkali nötralizasyon işleminde sıklıkla kullanılan ve kuvvetli bir alkali olan sodyum hidroksit sadece yağ kaybına değil, tokoferoller, polifenoller ve fitosteroller gibi yararlı bileşenlerin de kaybına neden olmaktadır (Ghazani ve Marangoni, 2013). Minimal rafinasyon kapsamında zayıf alkalilerin kullanım olanaklarının da araştırıldığı çalışmalarda, sodyum hidroksit kullanımının biyoaktif maddelerin kaybına neden olduğu, zayıf alkalilerle yapılan işlemlerde yararlı bileşenlerin kuvvetli bir alkali olan sodyum hidroksit kullanımına göre daha fazla korunduğu görülmüştür (Essid et al., 2006; Van Hoed et al., 2006; Naz vd. 2011). Ancak bu hedeflere ulaşabilmek için yapılanın ötesinde yenilikçi uygulamaların da rafinasyonda kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi gerekmektedir.

Yukarıda belirtilen değerlendirmeler ışığında, rafinasyon sırasında biyoaktif bileşenlerdeki nitel ve nicel değişiklikleri minimize edecek yeni yaklaşımların geliştirilmesi, bu bileşenlerin endüstriyel açıdan daha pratik, uygulamaya yönelik ve daha gerçekçi bir çözüm olarak ortaya çıkmıştır. Bu nedenle “yeşil teknoloji” kapsamında

değerlendirilen ve gıda endüstrisinde birçok alanda kullanım olanağı olan ultrases yöntemi önem kazanmıştır.

2.4 Ultrases Teknolojisinin İlkesi ve Yağ Endüstrisinde Uygulamaları

Ses bir mekanik dalgadır. Ses kaynaklarının ses vermekteyken yaptıkları hareketlere “ses titreşimleri”, bu hareketlerde bir tam titreşim süresine ses titreşim periyodu adı verilmektedir. Saniyedeki titreşim sayısı ise “sesin frekansı” (sıklığı) olarak tanımlanmaktadır. Bu frekans değeri, hertz ile ifade edilmektedir. 1 hertz (Hz) saniyede 1 kez anlamına gelmektedir.

Ses, dört kategoride sınıflandırılabilir:

- İnfrases (infrasound): Frekansı 0 ile 20Hz arasındadır.
- Duyulabilir ses (Audible sound): Frekansı 20Hz ile 20kHz arasındadır.
- Ultrases (Ultrasound): Frekansı 20kHz ile 1GHz (10⁹Hz) arasındadır.
- Hiperses: Frekansı 10⁹Hz'den fazla olan sestir.

Sonokimya (sonochemistry) bilim dalı, ultrases ile oluşan ultrasonik kaviteasyon enerjisinin materyaller üzerindeki fiziksel ve kimyasal etkilerini konu alan bir bilim dalıdır. Ultrases enerjisinin etkinliği, kaviteasyon kavramı ile ortaya çıkmaktadır. Kaviteasyon, sıvıya bir negatif basıncın uygulanması sonucunda, sıvı içinde mikro baloncukların oluşması olayıdır. Bu baloncuklar, birbirleriyle sürekli olarak çarpışmakta, böylece kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkmaktadır. Oluşan ultrasonik kaviteasyon kuvvetleri, kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken kimyasal aktivasyon enerjisini de sağlayabilmektedir (Öner, 2002).

2.4.1 Ultrases uygulamasının yağ özütlemesinde kullanımı

Ultrases uygulamasının bitkisel yağ teknolojisinde en sık kullanıldığı alanın yağ özütlemesi olduğu bilinmektedir. Yağlı tohumun veya meyvenin presleme işleminden önce ultrases işlemine tabi tutulması sonucunda yağ veriminin önemli derecede arttığı birçok çalışma tarafından ortaya konmuştur. Bu verim artışı, ultrasonik kaviteasyon kuvvetlerinin hücre çeperini parçalaması ve hücre sıvısı içerisinde bulunan yağ globüllerinin serbest kalması ile açıklanmaktadır (Jahouach-Rabai et al., 2008; Zhang et

al., 2008; Djenouhat et al., 2008; Khoei ve Chekin, 2015; Samaram et al., 2015; Araujo et al., 2013; Da Porto et al., 2013; Goula, 2013).

Zhang et al. (2020) ultrases destekli yağ özütleme işleminde 200 W güçte ve 20 kHz frekansta çalışmışlar, en yüksek yağ verimine (%84.71), hekzan kullanılarak gerçekleştirilen ultrases destekli özütleme ile ulaşmışlardır. Etanol kullanılarak yapılan özütleme işleminde; sterol, β -karoten, fosfatidler ve toplam fenolik bileşen miktarının daha fazla olduğu belirtilmektedir. Genel olarak ultrasesin işlem süresini kısalttığı, etanol-ultrases kombinasyonunun etkisinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

2.4.2 Yapışkan maddelerin giderilmesi ve alkali nötralizasyon

Ultrasesin kullanıldığı diğer bir alan olan yapışkan maddelerin giderilmesi işleminde (degumming), ham soya yağı ve ayçiçek yağında ultrases destekli asit degumming işlemi uygulanmıştır. Asit degumming işlemi için fosforik asit kullanılmış ve ultrasonik banyoda işlem gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda ultrases sisteminin kullanımı ile işlem süresinin kısaltıldığı saptanmıştır (Mahmood-Fashandi et al., 2017).

Ultrases uygulamasının kavitasyon kuvveti ile kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini düşürdüğü için alkali nötralizasyon aşamasında da kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Hammadde olarak zeytinyağı kullanılan bir çalışmada ultrasonik banyo kullanılarak gerçekleştirilen alkali nötralizasyonu işleminde ultrases desteğinin yağ kalitesi üzerine etkisi incelenmiştir (Gökalp, 2017). Çalışmada alkali olarak iki farklı konsantrasyonda [%6.57 ve %8 (m/v) konsantrasyonunda hazırlanan NaOH çözeltileri] hazırlanmış sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmış ve ultrasonik banyo %50 güçte denenerek işlem gerçekleştirilmiştir. En uygun işlem koşullarının; %6.57 NaOH konsantrasyonu ve 5 dk süreyle ultrases uygulaması olduğu belirtilmiştir. Ultrases destekli alkali nötralizasyonu ile zeytinyağının serbest yağ asidi içeriğinin %3.5 düzeyinden %0.186'ya, geleneksel yöntemde ise %0.227'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Ultrases işlemi ile peroksit değerinin arttığı gözlemlenirken, aynı zamanda bir sabunlaşma reaksiyonu olan alkali asitlik giderme işlemi sonucu kalıntı sabun miktarında bir düşüş yaşandığı belirtilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı ultrases destekli işlemde 23.679 mg/kg GAE, geleneksel yöntemde ise 4.428 mg/kg GAE olarak saptanmıştır. Nötr yağ verimi ultrases uygulaması ile %56.52 den %78.57 değerine yükselmiştir.

2.4.3 Renk açma işlemi

Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, ultrases işleminin bitkisel yağ rafinasyonunun renk açma kademesinde uygulanabilirliği incelenmiştir (Hu et al., 2012).

Abedi et al., soya yağında ultrases destekli renk açma işleminin yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. 400W maksimum güçte ve 25kHz frekansta bir ultrases cihazı ile, %45-90 güç düzeyinde ultrases uygulamasının, soya yağında klorofillerin ve karotenoidlerin parçalanmasını hızlandırdığı belirtilmektedir. Bu etki nedeniyle ultrases destekli renk açma işleminde daha az miktarda ağartma toprağı kullanarak istenilen renk değerlerine ulaşılabildiği saptanmıştır. Araştırmacılar özellikle daha az ağartma toprağı atığı oluşması açısından ultrases uygulamasının yağ rafinasyonunda önemli bir yer tutabileceğini vurgulamışlardır (Abedi et al., 2012).

Su et al. tarafından yapılan bir çalışmada, 20kHz frekansta çalışan bir ultrases banyosunda farklı ağartma toprakları kullanarak ve ağartma toprağı kullanmadan kolza yağında renk açma işlemi uygulanmıştır. Kolza yağında ultrases destekli renk açma işlemi sonrasında oluşan renk değişimi, spektrofotometrik olarak, görünür bölge renk spektrumu üzerinden incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, kolza yağının renk değerlerinde %60 güçte uygulanan ultrases uygulaması ile, 130°C sıcaklıkta ve asitle aktifleştirilmiş bentonit ile gerçekleştirilen geleneksel renk açma işlemi karşılaştırılmış, aynı düzeyde renk azalması sağlandığı saptanmıştır. Bu sonuç, ultrases işleminin yağlardaki karotenoidlerin belirli bir ultrases güç düzeyi üzerinde parçalanabildiğini göstermektedir (Su et al., 2013).

Hosseini et al. yaptıkları çalışmada; zeytinyağı, ayçiçeği yağı ve susam yağına 400W kapasiteli bir ultrases cihazı ile %25, %60 ve %100 güçte ultrases uygulamışlar ve ultrases işleminin yağın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişler, güç seviyesi arttıkça yağın renginde açılma (genel olarak L değerinde azalma) olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca incelenen yağların, klorofil ve β -karoten miktarları önemli oranda azalmıştır. Bu pigmentlerin miktarlarındaki azalma, ultrases gücünün yükselmesi ile artış göstermiştir. Ultrases uygulaması, çalışmada konu olan hiçbir yağın, viskozite ve yoğunluğunda değişime yol açmamıştır. Bu çalışmanın en önemli sonuçlarından biri, ultrases işleminin yağın peroksit sayısında minimal bir artışa sebep olurken serbest yağ asitliğini değiştirmemesidir (Hosseini et al., 2015).

Ultrases destekli renk açma işlemi uygulanarak yapılan başka bir çalışmada, kanola yağında Cevap yüzey yöntemi ve merkezi kompozit dizayn yöntemleri kullanılarak renk

açma işleminde optimum parametrelerin belirlenmesi amaçlanmış, optimum işlem koşullarında ultrases destekli renk açma işlemi gerçekleştirilerek geleneksel yöntem ile kıyaslanmıştır. Ultrases destekli renk açma ve geleneksel renk açma yöntemleri arasında renk açma etkinliği açısından fark olmadığı ancak ultrases uygulaması ile işlemin daha kısa sürede tamamlandığı gözlemlenmiştir. İlk beş dakikada sağlanan renk düşüşünün geleneksel yöntemle göre yaklaşık %34 daha fazla olduğu, ultrases destekli renk açma işlemi ile sıcaklıkta %25, sürede %50 azalma sağlandığı görülmüştür (Icyer and Durak, 2018).

Bitkisel yağların rafinasyonunda ışık, sıcaklık, alkali kullanımı gibi işlem koşulları nedeniyle biyoaktif maddelerde nitel ve nicel değişiklikler gerçekleşmektedir. Özellikle renk açma işleminde yağda bulunan tokoferollerin ve fenolik bileşenlerin kayba uğradığı bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada kolza yağında renk açma işlemiyle tokoferol kaybının %17.4 olduğu görülmüştür (Kreps et al., 2014). Başka bir çalışmada ise, asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı kullanımı ile gerçekleştirilen renk açma işleminde ağartma toprağının miktarı arttıkça, toplam polifenol içeriğindeki azalmanın yükseldiği ve kaybın %30-40 oranına ulaştığı bulunmuştur (Garcia et al., 2006). Ayrıca, karotenoidlerin %20-50'sinin renk açma işlemi sırasında, ağartma toprağı çeşidine ve miktarına bağlı olarak yağdan uzaklaştığı görülmüştür (Yemişçioğlu vd., 2016).

Renk açma işlemi sırasında su ilavesiyle gerçekleştirilen yaş renk açma (wet bleaching) işlemi kullanımının biyoaktif maddelerin kaybının azaltılmasında faydalı olabileceği ve farklı adsorbantların kullanımının da değerlendirilmesi gerektiği belirtilmektedir (Ghazani et al., 2013).

Ülkemizde üretilmekte olan sepiyolit (lületaşı) adı verilen mineralin, bitkisel yağ rafinasyonunun renk açma aşamasında kullanım olanağının da araştırılmasının önemli olduğu düşünülmektedir. Sepiyolit renk maddelerini ve koku maddelerini tutucu özelliğinin iyi olduğu belirtilmekte olup, kolza yağında gerçekleştirilen bir çalışmada; asitle aktifleştirilmiş sepiyolit mineralinin renk açma performansı; %0.5–%1.5 aralığında yağa ilave edilerek, 90-100°C sıcaklıkta belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre %1 oranında aktifleştirilmiş sepiyolit ile 90°C sıcaklıkta uygulanan renk açma işlemi ile; klorofil miktarının 4.85mg/kg düzeyinden 2mg/kg düzeyine, lovibond kırmızılık değerinin ise 3.8'den 1.5'e düştüğü gözlenmiştir. Kullanılan sepiyolit miktarı arttıkça, yağdaki fosfolipid ve klorofil miktarlarının önemli ölçüde düştüğü saptanmıştır (Sabah ve Çelik, 2005).

2.5 Cevap Yüzey Yöntemi

Bitkisel yağların rafinasyonu, çok parametrelili kademelerden meydana gelmektedir. Özellikle alkali nötralizasyon ve renk açma gibi son ürün kalitesi üzerinde birden fazla faktörün etki gösterdiği sistemlerde gerçekleştirilecek çalışmalarda, faktör-sonuç ilişkilerinin oluşturulabilmesi için birçok denemenin yapılması gerekmektedir. Deneme sayısının artması; kimyasal kullanımı, atık oluşumu, zaman ve işgücü gereksinimini de arttırmaktadır. Günümüzde Merkezci Kompozit Dizayn (Central Composite Design) ve Box-Behnken tasarımları gibi istatistiksel deneme yaklaşımları ile bu etkilerin matematiksel modellemesi çok daha az deneme ile oluşturulabilmektedir. Bunun da ötesinde Cevap Yüzey Yöntemi gibi optimizasyon yaklaşımları sayesinde çok faktörlü sistemlerde numerik optimizasyon sınırlı bir hata payı ile yapılabilmektedir (Koç, 2009).

Geleneksel optimizasyon yöntemlerinin temelini sadece bir parametreyi zamanla değiştirirken diğerlerini sabit tutmak oluşturur. Bu yaklaşım, araştırmacıya hem maliyet hem de zaman açısından önemli dezavantajlar getirmektedir. Ayrıca, bu yaklaşımla çeşitli işlem parametreleri arasındaki interaksiyonların belirlenmesi ve prosesin tam anlamıyla tanımlanabilmesi için yeterli veri elde etmek oldukça güçtür. Cevap yüzey yöntemi ise, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişkeni bir arada ve eşzamanlı olarak incelemektedir. Bu sayede, prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir (Koç, 2009).

Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology), Box ve Wilson tarafından 1951 yılında kimya endüstrisinde üretim işlemlerinin geliştirilmesi amacıyla tasarlanmıştır. Burada amaç, kimyasal reaksiyonların istenilen şekilde optimize edilebilmesidir (Dean and Voss, 1999). Cevap Yüzey Yönteminin başlıca kısımlarını; denemelerin dizayn edilmesi, model geliştirilmesi (regresyon analizi), varyans analizi (ANOVA) ve optimizasyon oluşturmaktadır (Demirdöven, 2009).

Cevap yüzey yönteminin temel prensibi, başlangıç parametreleri ile ürün parametreleri arasındaki ilişkileri tanımlayan regresyon denklemleri yardımıyla ürün özellikleri ile proses değişkenleri arasındaki bağlantıyı belirlemeye dayanır.

Cevap yüzey yöntemi dört basamaktan oluşmaktadır:

1. Proses veya ürün için önemli olan kritik faktörlerin belirlenmesi
2. Test edilecek faktörlerin seviye aralıklarının belirlenmesi

3. Deney deseninin ve spesifik test örneklerinin belirlenmesi, denemelerin yapılması

4. Denemelerden elde edilen verilerin modellenerek cevap yüzeyleri ile incelenmesi, optimizasyon grafiklerinin çizilmesi

Cevap yüzey yönteminde faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla geliştirilebilen pek çok deneme deseni tasarımı olmasına karşın, genellikle Merkezci Kompozit Dizayn (Centered Composite Design) veya Box-Behnken Deseni kullanılmaktadır.

Çoğu cevap yüzey yöntemi çalışmasında, bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişki önceden tahmin edilememektedir. Bu sebeple cevap yüzey yöntemi, yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki doğru fonksiyonel ilişki için bir yaklaşım geliştirmektedir. Eğer cevaplar bir lineer fonksiyon ile iyi modellenebilirse o zaman yaklaşım fonksiyonu Denklem 2.1'de görüldüğü gibi birinci dereceden bir modeldir (Koç, 2009).

Denklem 1. Lineer Yaklaşım Modeli

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (\text{Denklem 2.1})$$

Eğer sistemde bir eğrilik söz konusu ise, ikinci dereceden polinomial model yani Denklem 2.2'de görüldüğü gibi daha yüksek dereceli bir model söz konusudur (Koç, 2009).

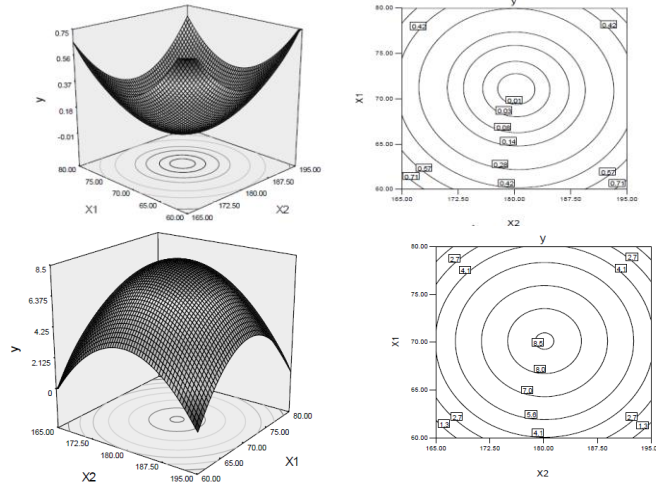
(Denklem 2.2)

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon$$

Hemen hemen tüm cevap yüzey yöntemi problemlerinde bu iki model kullanılabilirdiği gibi doğru fonksiyonel ilişki için polinomial model daha iyi bir yaklaşım olacaktır. Bu modelleme ile seçilmiş daha küçük bir alanda daha iyi çalışılmaktadır (Dean ve Voss, 1999).

Çok yanıtli optimizasyonların gerçekleştirilmesinde sıklıkla kullanılan yöntem modelleme sonucunda izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesidir (superimposing). Her bir izohips eğrisi, bir bağımsız değişken merkezdeyken, diğer iki

değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir. Yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi yaklaşımı, bağımlı ve bağımsız değişkenlerin az olduğu sistemlerde etkin bir yöntem olarak ifade edilmektedir (Şekil 2.2). Ancak bu yaklaşım çok sayıda bağımlı ve bağımsız değişkenin (dört veya daha fazla) bir arada incelendiği durumlar için kullanılabilirliğini kaybetmektedir (Koç, 2009).



Şekil 2.2. Minimum ve maksimum nokta için (a) Cevap Yüzey grafiği ve (b) izohips eğrileri

(a) Cevap Yüzeyi

(b) İzohips Eğrileri

Cevap yüzey yönteminde, regresyon modeli, tasarlanmış denemelerden elde edilen verilere uygun olmalıdır. Elde edilen model, sadece bir yaklaşım olduğundan, tahminlenen değerler ile deneysel olarak elde edilen değerler arasındaki fark (kalıntı), sadece saf deneysel hatayı değil model formunun uygunsuzluğundan (lack of fit) kaynaklanan hatayı da içermektedir. İdeal olarak, F-değerinin model uygunsuzluğu için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması, modelin uygunluğunun test edilmesi için yeterli görülür (Koç, 2009). Ancak daha iyi bir tahminleme açısından modelin uygunluğu, “yeterli kesinlik (Adequate Precision)” istatistiği ile yapılabilmektedir. Buna göre Adequate Precision değerinin en az “4” olması önerilmektedir (Koç, 2008; Koç, 2009).

Optimizasyon için seçilen kriterlere bağlı olarak “desirability” fonksiyonu yaklaşımı oluşturulmaktadır. “Desirability” fonksiyonları 0-1 arasında değişiklik gösteren değerler vermektedir. Yanıtların her biri için hesaplanan “desirability”

değerleri, yanıtlar hedeflenen değere yaklaştıkça 1'e, uzaklaştıkça 0'a yaklaşır. Bu şekilde her yanıt için "desirability" fonksiyonları tanımlanır ve hesaplanır, daha sonra bunların geometrik ortalamaları alınarak tüm yanıtlar için toplu bir "desirability" değeri elde edilir. Lazic'e göre desirability fonksiyonlarının standart tahminleme skalası Tablo 2.2'deki gibidir (Koç, 2009).

Tablo 2.2. Lazic, (2004)'e göre Desirability Fonksiyonlarının Standart Tahminleme Skalası (Koç,2009)

Standart Tahminleme (Desirability Factor)	İstenen
1	Mükemmel
1-0.8	Çok İyi
0.8-0.63	İyi
0.63-0.37	Yeterli
0.37-0.20	Kötü
0.2-0	Çok Kötü

Cevap yüzey yönteminin avantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Daha az deney yaparak, daha fazla bilgi sahibi olma imkânı vermektedir.
- Bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenmesini mümkün kılmaktadır.
- Sistemin matematiksel bir model ile tanımlanması, dolayısıyla bağımlı değişken ve bağımsız değişken arasındaki ilişkinin bu model ile ifade edilmesini sağlamaktadır.

Bu kapsamda araştırmanın temel gerekçesi; ultrases destekli alkali nötralizasyon ve farklı ağartma toprakları ve yöntemlerle gerçekleştirilecek renk açma işlemlerinin geliştirilmesi ve işlem koşullarının, biyoaktif maddelerin nitel ve nicel kaybını minimize edecek şekilde optimize edilmesidir. Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi, kuvvetli ve zayıf alkaliler kullanılarak, renk açma işlemi ise sepiyolit ve bentonit bazlı asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları (adsorbantlar) ile kuru ve yaş renk açma yöntemleri uygulanarak yapışkan maddeleri giderilmiş aspir yağında gerçekleştirilmiş, elde edilen veriler Cevap Yüzey Yöntemi ile değerlendirilerek işlem koşulları optimize edilmiştir. Ham yağların içerdiği biyoaktif bileşenlere nitel ve nicel olarak en az zarar veren, deodorizasyon yükünün azaltıldığı, çevre-dostu (eco-friendly) ya da yeşil teknoloji (green technology) olarak adlandırabileceğimiz yeni bir rafinasyon akışı için ultrases destekli alkali nötralizasyon ve renk açma koşulları optimize edilmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Gereç

Çalışmamızda materyal olarak Ordu'daki bir rafinasyon tesisinden alınan ham aspir yağı kullanılmıştır. Ham aspir yağı örnekleri, bölümümüz yağ teknolojisi laboratuvarında, 500ml'lik koyu renkli cam şişelere tepe boşluğu kalmayacak şekilde doldurulup -40°C'de muhafaza edilmiştir. Alkali nötralizasyon denemelerinde ve analizlerde kullanılacak tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiştir. Renk açma işleminde kullanılan bentonit bazlı asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı (Rafinol 920 FF) ve doğal sepiyolit, İzmir'de faaliyet gösteren bir firmadan temin edilmiştir. Sepiyolit delik çapı 200µm olan elekten geçirilerek kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

Ham aspir yağına deneme planı kapsamında uygulanan işlemler özet olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Ham aspir yağında uygulanan rafinasyon basamakları ve işlem akışı

3.2.1 Ham aspir yağında yapışkan maddelerin giderilmesi

Ham aspir yağındaki hidrate olamayan fosfolipitler; fosforik asit çözeltisi, hidrate olabilen fosfolipitler ise su ile yağdan uzaklaştırılmıştır. Ham aspir yağı 70°C sıcaklığa ısıtılarak, %0.10'luk fosforik asit çözeltisinden yağın ağırlıkça %5'i oranında ilave edilerek 15 dakika süreyle karıştırılmış, daha sonra %2 oranında su ilave edilerek 15 dakika süreyle karıştırmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda yağ 3000devir/dakika hızla santrifüjlenerek yapışkan maddeler yağdan uzaklaştırılmıştır. Alkali nötralizasyon işleminde yukarıda belirtilen koşullarda yapışkan maddelerinden arındırılmış aspir yağı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Yapışkan maddeleri giderilmiş aspir yağı örnekleri

3.2.2 Alkali nötralizasyon işlemi

3.2.2.1 Alkali nötralizasyon işleminde kullanılacak alkali miktarının hesaplanması

Geleneksel alkali nötralizasyon ve ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemlerinde alkali olarak kuvvetli bir alkali olan sodyum hidroksit (NaOH), zayıf alkali olan magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum oksit [Ca(OH)₂] kullanılmıştır. Aspir yağının serbest yağ asidi içeriği (%1.69 oleik asit) baz alınarak gerekli alkali miktarının stokiometrik olarak hesaplanma şekli aşağıda açıklanmıştır.

Aşama I: Tartılan yağ miktarının kütlece serbest yağ asidi içeriği Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

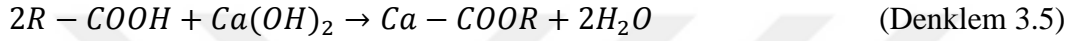
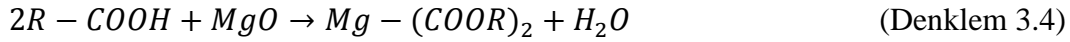
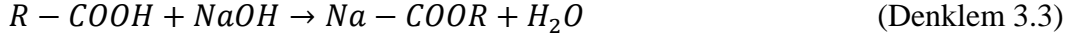
$$m_{\text{yağ}} \cdot \%SYA = m_{SYA}$$

(Denklem 3.1)

Aşama II: Tartılan yağın içerdiği serbest yağ asitlerinin mol sayısı Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$\frac{m_{SYA}}{Ma_{oleik\ asit}} = n_{SYA} \quad (\text{Denklem 3.2})$$

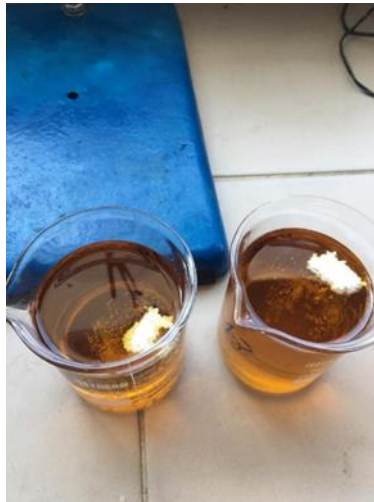
Aşama III: Sabunlaşma tepkimesi için gerekli olan alkalinin mol sayısı belirlenmiştir (Denklem 3.3; Denklem 3.4; Denklem 3.5).



Aşama IV: Gereken alkali miktarı gram cinsinden hesaplanmıştır (Denklem 3.6).

$$n_{Alkali} \cdot Ma_{Alkali} = m_{Alkali} \quad (\text{Denklem 3.6})$$

Stokiyometrik olarak 100 g yağ için hesaplanan alkali miktarları; NaOH 0.52g, MgO 0.26g ve Ca(OH)₂ 0.48g'dır. Geleneksel ve ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemlerinde, hesaplanan miktar kadar alkali kullanılmış, fazla alkali ilavesi uygulanmamıştır.



Şekil 3.3. Stokiyometrik olarak hesaplanan miktarda alkali eklenmiş aspir yağı örnekleri

3.2.2.2 Yapışkan maddeleri giderilen aspir yağında geleneksel yöntemle alkali nötralizasyon işlemi

Aspir yağı örneklerinin asitliğinin giderilmesinde Ghazani et al. (2013) tarafından açıklanan “kanola yağında minimal rafinasyon prensibiyle alkali nötralizasyon işlemi” modifiye edilerek uygulanmıştır. Yapışkan maddeleri giderilmiş 100g aspir yağı Şekil 3.4’de görüldüğü şekilde manyetik karıştırıcı yardımı ile (WiseStir MSH-20D, DAIHAN ScientificCo., Ltd., Kore) 60°C sıcaklığa ısıtılmış, stokiyometrik olarak hesaplanan miktardaki alkaliler toz formda ilave edildikten sonra yağın %2.5’i kadar saf su eklenmiştir. Aspir yağı 60°C sıcaklıkta 600devir/dk hızda 20 dakika karıştırılarak sabunlaşma reaksiyonunun tamamlanması sağlanmıştır. Nötr yağ + sabun karışımı 5200g (yerçekimsel güç) kuvvetinde 10 dk santrifüj edilerek oluşan sabun fazının çökmesi sağlanmıştır. Sabun fazından ayrılan nötr yağdan kalıntı sabunu uzaklaştırmak için 80°C sıcaklığa ısıtılan yağa %1 trysil (sentetik silika) ile %1 Magnesol R60 (magnezyum silikat) ilave edilerek 600 devir/dakika hızda tekrar 20 dakika karıştırılmıştır. Kalıntı sabunu tutan adsorbantlar 5200g kuvvetinde 10 dakika santrifüjlenerek nötr yağdan uzaklaştırılıp, alkali nötralizasyon işlemi tamamlanmıştır. Kalıntı sabunun uzaklaştırılmasında su ile yıkama işlemi uygulanmamıştır.



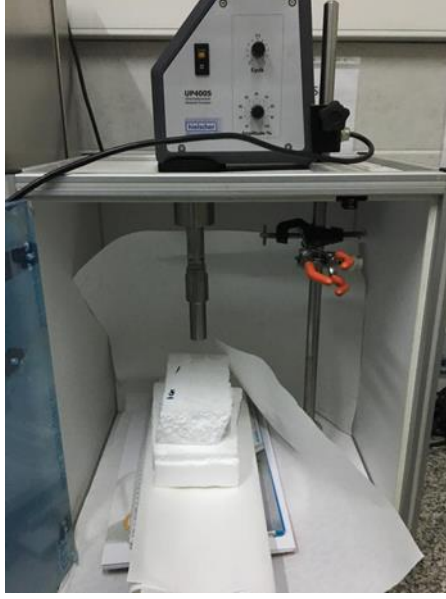
Şekil 3.4. Geleneksel yöntem ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyonu işlemi

3.2.2.3 Aspir yağında ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi

Cam reaktöre 220g yapışkan maddeleri giderilmiş aspir yağı tartılmış, stokiometrik olarak hesaplanan miktarda alkali toz halde ilave edilmiş, tartılan yağın %2.5'i kadar saf su eklenmiş ve deneme planında (Tablo 3.1) belirtilen koşullarda ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi uygulanmıştır. Ultrases uygulaması, Ultrasonic Processor (Model UP400S, Hielscher Ultrasonics, Almanya) cihazıyla, uç çapı 22mm, uzunluğu 100mm olan titanium sonotrod (Sonotrod H22) ile gerçekleştirilmiştir. Literatür araştırması sonucunda, ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde uygulanacak gücün genlik miktarının %20-%84, başlık derinliğinin 2.4-5.7cm ve işlem süresinin 6-100s arasında değişmesi öngörülmüştür. Denemelerin gerçekleştirildiği ultrases cihazı %100 genlik gücünde 400W güç uygulamakta olduğundan denemelerdeki genlik miktarı, 400W'lık maksimum gücün yüzde cinsinden uygulanan kısmını ifade etmektedir. Başlık derinliği; ultrasonik başlığın yağ yüzeyinden yağa batırılan kısmının cm olarak ifadesidir.

Ultrases uygulamasından önce ve sonra yağın sıcaklığı Şekil 3.5b'de görüldüğü gibi termokupl yardımı ile ölçülmüştür. Yağın başlangıç sıcaklığı 22-38°C arasında değişmekte olup, alkali nötralizasyon öncesi ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Ultrases destekli alkali nötralizasyon sırasında yağın sıcaklığındaki ortalama artışlar; sodyum hidroksit, magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksit için sırasıyla; 2.8, 8.8 ve 5.6 °C olarak belirlenmiştir. En yüksek sıcaklık artışına, magnezyum oksit ile gerçekleştirilen sabunlaşma tepkimesi neden olmuştur. Her bir alkali için sıcaklık değişimlerine ait ölçülen değerler Ek 1, Ek 2 ve Ek 3'te verilmiştir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminden sonra nötr yağ+sabun karışımı 5200g (yerçekimsel güç) kuvvetinde 10 dakika santrifüjlenerek oluşan sabun fazı nötr yağdan uzaklaştırılmıştır. Nötr aspir yağından kalıntı sabunun uzaklaştırılması için 80°C sıcaklığa ısıtılan yağa, %1 tyrisil (sentetik silika) ve %1 Magnesol R60 (magnezyum silikat) eklenmiş, 600 devir/dakika hızda 20 dakika karıştırılmıştır. Kalıntı sabunu tutan adsorbantlar; 5200G kuvvetinde 10 dakika santrifüjlenerek nötr yağdan uzaklaştırılmıştır. Kalıntı sabunun uzaklaştırılmasında su ile yıkama işlemi uygulanmamıştır. Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlem parametrelerinin uygulanabilir limitleri, ön denemeler ile doğrulanmıştır.



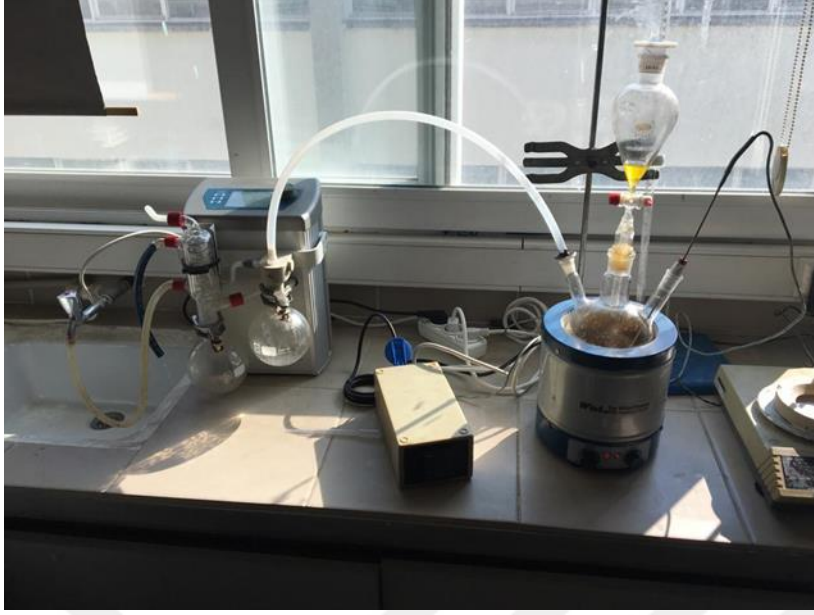
Şekil 3.5. Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi esnasında kullanılan cihazlar a) Propflu ultrases cihazı b) Ultrases destekli işlem sonrası termokupl ile sıcaklık ölçümü

3.2.3 Asitliği giderilmiş aspir yağında renk açma işlemi

Renk açma işlemi; yaş renk açma (wet bleaching) ve kuru renk açma (dry bleaching) işlemi olarak iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Nötr aspir yağında renk açma işlemi için Ghazani et al. (2013) tarafından uygulanan su ilavesiyle gerçekleştirilen yaş renk açma (wet bleaching) işlemi ve Sabah ve Çelik (2005) tarafından uygulanan sepiyolit ile renk açma işlemi birlikte modifiye edilerek uygulanmıştır.

Asitliği giderilmiş olan yağ reaktöre alınarak yaş renk açma işlemi uygulanacak örneklerde yağa %0.6 oranında su eklenmiştir. Karıştırma eşliğinde yağ 55°C sıcaklığa ısıtılıp farklı oranlarda (%0.1 ; %0.5 ; %0.9 ; % 1.3 % 1.7) adsorbant (asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı veya sepiyolit) ilave edilmiştir. Nötr yağ + adsorbant karışımı; 30mm-Hg (40mbar) vakum altında, 90°C sıcaklıkta, 20 dakika süreyle, karıştırma eşliğinde renk açma işlemine tabi tutulmuştur. Kuru renk açma işleminde ise su ilave edilmeden, aynı akış uygulanmıştır. Rengi açılan aspir yağları kaba filtre kağıdından süzülerek adsorbant rengi açılan yağdan uzaklaştırılmıştır.

Renk açma ünitesi (Şekil 3.6), 2014 yılında tamamlanan 1130483 numaralı “Zeytinyağı ve pirina yağında 3-MCPD oluşumu üzerine su buharı distilasyon koşullarının etkisi” başlıklı TÜBİTAK projesinde başarıyla kullanılmış olan su buharı distilasyon ünitesi modifiye edilerek oluşturulmuştur.



Şekil 3.6. Renk açma ünitesi

3.2.4 Rafinasyon kaybının hesaplanması

Alkali nötralizasyon işleminde rafinasyon kaybını tespit etmek için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır. Bu eşitliğe göre rafinasyon kaybının “1” değerine yakın olması, rafinasyon kaybının düşük olduğunu göstermektedir (Denklem 3.7).

$$\text{Rafinasyon kaybı} = (m \text{ nötr yağ}) / (m \text{ ham yağ} - m \text{ SYA}) \quad (\text{Denklem 3.7})$$

$m \text{ ham yağ}$ = Alkali nötralizasyon öncesinde yağın toplam ağırlığı (g)

$m \text{ SYA}$ = Ham yağın içerdiği toplam serbest yağ asitlerinin miktarı (g)

$m \text{ nötr yağ}$ = Asitliği giderilmiş olan yağın miktarı (g)

3.2.5 Analiz yöntemleri

3.2.5.1 Serbest yağ asitliği

Serbest yağ asitliği, yağlar açısından özellikle yağın raf ömrünün takip edilmesi konusunda önemli bir kalite parametresidir. Yağ örneğinden 250 ml hacimli erlene yaklaşık 3 gram örnek tartılıp, tartılan örneklerin üzerine 1:1 oranında yaklaşık 10 ml etanol ve yaklaşık 10 ml dietil eter eklenmiştir. Karıştırma işlemi ile yağ ve yağ asitlerinin çözünmesi için 1 dakika çalkalandıktan sonra 3-4 damla fenolftalein damlatılmıştır. Bürete konulan 0.1N etanollü potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile kalıcı açık pembe renk elde edilene kadar titrasyon işlemi yapıлып, işlem sonunda sarfiyat kaydedilmiştir.

Hesaplamalar ve analiz IUPAC Metot no:2.201 yöntemine göre yapılmıştır. Sonuçlar % oleik asit cinsinden verilmiştir (Denklem 3.8).

$$\% \text{ serbest yağ asitliği (\% oleik asit cinsinden)} = V * T * \frac{282}{10 * m} \quad (\text{Denklem 3.8})$$

V: Sarfiyat miktarı (ml)

T: Kullanılan etanollü KOH çözeltisinin normalitesi (N)

m: örnek miktarı (g)

3.2.5.2 Peroksit sayısı

Peroksit sayısı, oksidasyonun derecesini gösteren bir ölçüttür. 1kg yağdaki peroksit oksijeninin miliekivalent olarak değeridir (Dedetaş, 2016). Yağ örneğinden 250ml hacimli erlene 3g tartıldıktan sonra üzerine 10 ml kloroform ilave edilip, erlenin hızla çalklanmasıyla yağın çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra sırası ile 15 ml asetik asit ve 1 ml potasyum iyodür çözeltisi ilave edilerek, erlenin ağzı kapatılıp, 1 dk süre ile çalkalanmıştır. Bu işlemden sonra örnek 5 dakika karanlıkta bekletilmiş ve süre sonunda 75 ml saf su ve %1'lik nişasta çözeltisinden 1 ml ilave edilmiştir. Ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile kalıcı renk dönüşümü gözlemlenene kadar titrasyon işlemine devam edilip, sarfiyat kaydedilmiştir. Hesaplamalar ve analiz IUPAC Metot no:2.501 yöntemine göre yapılmıştır. Peroksit değeri (PV) kilogram başına aktif oksijenin milieşdeğer ağırlık cinsinden (meqO₂/kg) aşağıdaki formül ile hesaplanır (Denklem 3.9);

$$PV = \frac{1000 \times (V - V_0) \times c}{m} \quad (\text{Denklem 3.9})$$

Burada;

V = Analiz için harcanan ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (ml)

V₀ = Kör deneme için harcanan ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (ml)

c = Harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin kesin molaritesi;

m = Numunenin ağırlığı, (g)

3.2.5.3 Toplam fenolik madde miktarı

Fenolik maddeler; yağlarda bulunan ve hidrofilik özellik gösteren önemli biyoaktif bileşenlerdir. Fenolik maddeler yapısal olarak bir veya daha fazla sayıda hidroksil grubun bağlandığı aromatik halka içeren ve oldukça yüksek polimerize bileşikler olarak bilinir (Gümüşkesen vd., 2016).

Yöntem iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada amaç fenolik maddeler ile yağın ayrımını sağlamaktır. Burada öncelikle santrifüj tüpüne 5 g yağ tartılmıştır. Üzerine 5 ml hekzan ve 5 ml metanol-su çözeltisi (%60 metanol, %40 saf su oranında) eklenerek 2 dakika çalkalandıktan sonra 10 dakika 3500 devir/dakika santrifüjlenerek alt fazdaki fenoller mikropipet yardımıyla deney tüpüne aktarılmıştır. Ardından santrifüj tüpüne tekrar 5 ml metanol-su karışımı eklenip, 2 dakika çalkalandıktan sonra 10 dakika 3500 devir/dakika'da santrifüjlenerek alt faz mikropipet ile alınarak deney tüpüne ilave edilmiştir. Toplanan alt fazlar 10 ml'ye saf suyla tamamlanıp çalkalanmıştır. İkinci aşamada yeni deney tüpüne 6 ml ultra saf su eklenip, üzerine 0.5 ml Folin-Ciocalteu reaktifi eklenmiştir. Hazırlanan örnekten 0.4 ml eklenip, deney tüpü 8 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda deney tüpüne 1.5 ml sodyum karbonat (20 g NaCO₄, 100 ml saf suya tamamlanarak hazırlanmıştır) eklenmiş ve 1 saat karanlıkta bekletildikten sonra 725 nm dalga boyunda absorbanslar (Ab) okunmuştur. Spektrofotometrik ölçümler Optizen (POP UV/VIS Spektrofotometer, MecasysCo. Ltd., Kore) marka spektrofotometre cihaz ile yapılmıştır. Analiz Uluslararası Zeytinyağı Konseyi Metot No: COI/T.20/Doc No 29 yöntemine göre yapılmış, sonuçlar mg/kgGAE cinsinden bulunmuştur.

3.2.5.4 Adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı

Adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı Fattah ve ark. (2014)'de belirtilen yöntem kullanılarak saptanmıştır. Elde edilen rengi açılmış yağ miktarı ile işlem başlangıcındaki aspir yağı miktarı arasındaki fark, "ağartma toprağının tuttuğu yağ miktarı" olarak belirlenmiştir. Değerlerde olası farklılıkların engellenmesi ve sağlıklı bir modelleme yapılabilmesi için sonuçlar 100g aspir yağı için eksilen g yağ olarak verilmiştir.

3.2.5.5 Fosfor miktarı

Fosfor miktarı yapışkan maddelerin giderilmesi işleminin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir analizdir. Fosfor miktarı analizi IUPAC 2.421'de belirtilen yöntem kullanılarak saptanmıştır. Analiz sonucunda fosfor miktarının tespit edilerek belirlenen katsayı ile fosfolipid miktarına geçiş yapılması prensibinde dayanmaktadır. Cam

krozelere 1g yağ örnekleri tartılarak kül fırınında yakma işlemi gerçekleştirilir. Yakma işlemi sonrası soğumuş krozelere 5 l nitrik asit, 10ml amonyum vanadat ve 10 ml amonyum molibdat çözeltilerinden eklenir. Yaklaşık 20dk sonunda 460nm dalga boyunda okuma yapılarak kalibrasyon grafiği sayesinde sonuç hesaplanır. Bulunan fosfor miktarının 30 katsayısı ile çarpılarak fosfolipid miktarı ppm cinsinden ifade edilmektedir. Spektrofotometrik ölçümler Optizen (POP UV/VIS Spektrofotometer, MecasysCo. Ltd., Kore) marka spektrofotometre cihaz ile yapılmıştır.

3.2.5.6 p-Anisidin değeri

p-anisidin değeri; bitkisel yağlarda gerçekleşen 2. derece oksidasyon ürünlerinin miktarı hakkında bilgi vermektedir. P-anisidin değeri IUPAC 2.504’de belirtilen yöntem kullanılarak saptanmıştır. Yaklaşık 2g örnek tartılarak iso-oktan ile 25 ml’ye seyreltilir. Daha sonra çözeltilinin 350nm dalga boyundaki absorbansı iso-oktana karşı okunur. 5 ml yağ çözeltisi test tüpüne alınarak 1 ml p-anisidin çözeltisinden (2.5 g p-anisidin/1 asetik asit) ilave edilir (Ab). 5 ml iso-oktan 2. bir test tüpüne alınarak üzerine 1 ml p-anisidin çözeltisi ilave edilir (As). Tam 10 dakika sonra (As) kör olarak kullanılarak (Ab)’in 350 nm dalga boyundaki absorbans değeri okunur. Aşağıda verilen Denklem 3.10 yardımıyla hesaplanır. Spektrofotometrik ölçümler Optizen (POP UV/VIS Spektrofotometer, MecasysCo. Ltd., Kore) marka spektrofotometre cihaz ile yapılmıştır.

$$p-AV=[25*(1,2*As-Ab)]/m \quad \text{(Denklem 3.10)}$$

3.2.5.7 Tokoferol kompozisyonu tayini

Yağlarda bulunan biyoaktif bileşenlerden olan tokoferollerin kompozisyonunu; Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Agilent Technologies 1260 Infinity II) kullanılarak AOCS Metot no:Ce8-89’da belirtilen yöntem ile saptanmıştır. Yaklaşık 6.25 g örnek tartılarak hekzan ile 25 ml’ye tamamlanır, 1.5 ml kadar hazırlanan çözeltiden vida kapaklı amber renkli viallere alınarak “plate” adı verilen HPLC cihazının örnek kısmına yerleştirilmiştir. Aynı örnek hazırlama koşulları ile standart (Vitapherole T-90 Non GMO, İspanya) örnek de hazırlanarak kromatogramlar elde edilmiştir (Ek 4 ve Ek 5). Analiz koşulları aşağıdaki verilmiştir;

- Enjeksiyon: 50 µl
- Kolon Sıcaklığı: 25 °C
- Akış Hızı: 0.8 ml/dk
- Dalga boyu: 295 nm
- Analiz süresi: 36 dk

- Dedektör Tipi: DAD Dedektör
- Mobil faz: Hekzan: 2-propanol (99,5:0,5)
- Kolon: Zorbax Eclipse Reversed Phase, 4,6x100 mm, 5 µm

Hesaplama: Tokoferol miktarı = $(x+34,593)/108,85$ (Denklem 3.11)

Sonuçlar bulunduktan sonra kalibrasyon grafiğinden elde edilen $y=x+ab$ denkleminden ilgili veriler yerine konarak sonuç mg/100g yağ cinsinden ifade edilir.

3.2.5.8 Toplam karotenoid ve toplam klorofil miktarı tayini

Toplam karotenoid ve toplam klorofil miktarı IUPAC Metot No:5.301’da belirtilen yöntem kullanılarak saptanmıştır. Yaklaşık 7.5g yağ örneği balon jöjeye alınarak hacmi sikloheksan ile 25 ml’ye tamamlanmıştır. Toplam karotenoid miktarı 670nm dalga boyunda absorbansı okunarak ve toplam klorofil miktarı spektrofotometrede 470nm dalga boyunda absorbansı okunarak hesaplanmıştır (Denklem 3.12 ve Denklem 3.13). Sonuçlar mg/kg olarak ifade edilmiştir.

Hesaplama: Klorofil miktarı (mg/kg): $\frac{A_{670} \cdot 10^6}{613 \cdot 100 \cdot d}$ (Denklem 3.12)

Karotenoid miktarı (mg/kg): $\frac{A_{470} \cdot 10^6}{2000 \cdot 100 \cdot d}$ (Denklem 3.13)

d: Küvet genişliği (cm)

3.2.5.9 Uv ışığında özgül absorbans (K232nm ve K270 nm) tayini

Yağlarda özgül absorbans tayini; işleme ve depolama sırasında yağda meydana gelebilecek kalite değişimlerini saptamak amacıyla yapılmaktadır. Zeytinyağının 232 nm ve 270 nm’de ölçülen özgül absorbans değerleri oksidasyona dayanıklılıklarının bir ölçütü olarak değerlendirilen önemli bir kalite kriteridir. 232 nm’de ölçülen özgül absorbans değeri oksidasyonun birinci basamağı olan hidroperoksitlerin ve konjugedienlerin; 270 nm’de ölçülen özgül absorbans değeri de oksidasyonun ikinci basamağı olan karbonilik bileşikler ile konjugetrienlerin göstergesidir (Başaran, 2016). Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Analiz Metotları Tebliği (Tebliğ No: 2014/53)’da belirtilen yöntem kullanılmıştır. 0.25g yağ örneği sikloheksan yardımıyla 25 ml’ye tamamlanarak spektrofotometrede 232 ve 270nm dalga boylarında Optizen (POP UV/VIS Spektrofotometer, MecasysCo. Ltd., Kore) marka spektrofotometre cihaz ile absorbansları okunmuştur. Sonuçlar aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Denklem 3.14).

$$\text{Hesaplama: } K = \frac{E}{c*s} \quad (\text{Denklem 3.14})$$

E: Ölçülen absorbans

c: yağ konsantrasyonu (g/100ml)

s: Küvet genişliği (cm)

3.2.6 Deneme planı ve istatistiksel analizler

Çalışmanın ilk aşamasında; yapışkan maddeleri giderilen aspir yağında alkali nötralizasyon işlemi, geleneksel ve ultrases destekli olmak üzere iki farklı yöntem ile, üç farklı alkali (sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve magnezyum oksit) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde; ultrases genlik miktarı (%20-%84), işlem süresi (6s-100s) ve başlık derinliği (2.4-5.7cm) değişken olarak belirlenerek, işlem koşulları optimize edilmiştir. Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminin optimizasyonunda üç nümerik faktör olduğu için kullanılması uygun olan deneme dizaynı “Merkezcil Kompozit Deneme Dizaynı” olarak seçilmiştir. Bu amaçla Stat-Ease Design Expert 7.0 yazılımı kullanılarak elde edilen Merkezcil Kompozit Deneme Dizaynına (Tablo 3.1) göre alkali nötralizasyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve işlemler sonunda elde edilen yağlardaki serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, p-anisidin değeri, toplam fenolik madde miktarı, tokoferol kompozisyonu ve rafinasyon kaybı değerleri Stat-Ease Design Expert 7.0 for Windows yazılımları kullanılarak modellenmiştir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde her alkali için; ultrases genlik miktarı, işlem süresi ve başlık derinliği parametreleri; aspir yağının serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, p-anisidin değeri ile rafinasyon kaybının en düşük olduğu, toplam tokoferol miktarı ve toplam fenolik madde miktarının en yüksek olduğu duruma dikkate alınarak optimize edilmiştir. Nümerik optimizasyon için sadece model uyumu gösteren yanıtlar kullanılmıştır. Elde edilen optimum parametreler ile işlem tekrarlanarak optimizasyon doğrulanmıştır.

Tablo 3.1. Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde sodyum hidroksit, magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksit için uygulanacak Merkezciil Kompozit Deneme Dizaynı

Std	Deneme Sırası	Ultrases Genlik Miktarı (%)	İşlem Süresi (s)	Başlık Derinliği (cm)
2	1	100.0	53	4.1
14	2	60.0	53	2.4
17	3	60.0	53	4.1
18	4	36.2	81	3.1
12	5	20.0	53	4.1
16	6	36.2	81	5.0
5	7	60.0	53	4.1
15	8	60.0	53	5.7
1	9	60.0	53	4.1
4	10	83.8	81	3.1
20	11	83.8	25	5.0
19	12	60.0	6	4.1
13	13	60.0	53	4.1
11	14	83.8	25	3.1
9	15	60.0	53	4.1
8	16	36.2	25	5.0
6	17	60.0	100	4.1
7	18	83.8	81	5.0
10	19	60.0	53	4.1
3	20	36.2	25	3.1

Çalışmanın ikinci aşaması olan optimum koşullarda ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemiyle üretilen nötr aspir yağında renk açma işlemi; kuru (KRA) ve yaş renk açma (YRA; wet bleaching) yöntemleri ile iki farklı adsorbant (bentonit-asitle aktifleştirilmiş veya sepiyolit-doğal) kullanılarak, beş farklı adsorbant miktarıyla (%0.1, %0.5, %0.9, %1.3, %1.7) gerçekleştirilmiştir. Renk açma işleminin optimizasyonunda iki adet kategorik ve bir adet nümerik faktör olduğu için kullanılması uygun olan deneme dizaynı D-Optimal Deneme Dizaynı olarak seçilmiştir. Bu amaçla Stat-Ease Design Expert 7.0 yazılımı kullanılarak elde edilen D-Optimal Deneme Dizaynına (Tablo 3.2) göre renk açma işlemleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen rengi açılmış yağlardaki; peroksit sayısı, p-anisidin değeri, K232 ve K270 değerleri, toplam karotenoid ve toplam klorofil miktarı ve adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı değerleri Stat-Ease Design Expert 7.0 ve SPSS for Windows yazılımları kullanılarak modellenmiştir. Renk açma işlemi sonrasında model uyumu gösteren yanıtlarla nümerik optimizasyon uygulanmıştır.

Tablo 3.2. Renk açma işlemi için hazırlanan D-Optimal Deneme Dizayını

Std	Deneme Sırası	Adsorbant Çeşidi	Adsorbant Miktarı (% yağ)	Renk Açma Yöntemi*
12	1	Bentonit	1.7	KRA
15	2	Sepiyolit	0.9	KRA
5	3	Sepiyolit	1.1	YRA
7	4	Sepiyolit	0.9	KRA
20	5	Bentonit	0.9	KRA
6	6	Bentonit	1.7	YRA
17	7	Sepiyolit	0.1	YRA
11	8	Sepiyolit	0.1	KRA
2	9	Bentonit	0.1	YRA
3	10	Sepiyolit	0.1	KRA
18	11	Bentonit	0,1	YRA
16	12	Bentonit	1.7	KRA
4	13	Bentonit	0.3	KRA
1	14	Sepiyolit	0.1	YRA
13	15	Sepiyolit	1.7	YRA
14	16	Bentonit	1.1	YRA
19	17	Sepiyolit	1.4	KRA
8	18	Bentonit	1.7	KRA
10	19	Bentonit	1.7	YRA
9	20	Sepiyolit	0.9	YRA

*KRA: Kuru renk açma işlemi, YRA: Yaş renk açma işlemi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Yapışkan Maddeleri Giderilen Aspir Yağının Kimyasal Özellikleri

Ham aspir yağına ilk aşamada yapışkan maddelerin giderilmesi işlemi uygulanmıştır. Ham aspir yağına uygulanan yapışkan maddelerin giderilmesi işlemi ile yağın fosfor miktarı 158 mg/kg düzeyinden, 34.8 mg/kg düzeyine düşürülmüştür. Yapışkan maddeleri giderilen aspir yağının incelenen diğer kimyasal özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Yapışkan maddeleri giderilmiş aspir yağının özellikleri

Aspir yağı	
Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	1.69
Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	13.26
p-anisidin değeri (mmol/kg)	2.99
Toplam fenolik madde (mg/kg yağ GAE)*	264.8
α-tokoferol (mg/100g yağ)	34.5
β-tokoferol (mg/100g yağ)	1.13
γ-tokoferol (mg/100g yağ)	0.10

*GAE: Gallik asit eşdeğeri

Bitkisel yağların kimyasal bozulma süreci; yağın serbest yağ asidi içeriğinde ve oksidasyon ürünlerinin miktarlarında artışa neden olmaktadır. Bu değerlerin rafinasyon öncesinde belirlenmesi, tüm ham yağlar için önem arz etmektedir. Tablo 4.1’de verilen değerler incelendiğinde, yapışkan maddeleri giderilmiş aspir yağının; serbest yağ asitliğinin %1.69, peroksit sayısının 13.26 meqO₂/kgyağ ve p-anisidin değerinin 2.99 olduğu görülmektedir. Denemelerde kullanılan aspir yağının Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği’nde yer alan peroksit sayısı (*ham yağlarda en yüksek 15 meq O₂/kgyağ*) ve serbest yağ asitliği (*ham yağlarda %2 oleik asit, asit sayısı 4.0mgKOH/g yağ*) değerleri ile uyumlu olduğu saptanmıştır (TGK, TEBLİĞ NO: ?2012/299). Ortega-García et al. (2006) tarafından yapılan çalışmada; ham aspir yağının serbest yağ asitliği %0.58, peroksit sayısı 6.78 meqO₂/kg yağ ve p-anisidin değeri 2.84 mmol/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Denemelerde kullanılan aspir yağının peroksit sayısının standart değerler içerisinde olmakla beraber kısmen yüksek olduğu görülmektedir.

Alkali nötralizasyon işleminin aspir yağının biyoaktif bileşenleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi için toplam fenolik madde miktarı ve tokoferol kompozisyonu da

belirlenmiştir. Aspir yağının toplam fenolik madde miktarı 264.8 mg/kg yağ GAE olarak saptanmıştır. Fathi et al. (2013) tarafından yapılan çalışmada aspir yağının toplam fenolik madde içeriği 293.7 mg/kg yağ GAE olarak belirtilmektedir. Çalışmada kullanılan aspir yağının toplam fenolik madde miktarı açısından diğer çalışmalarda materyal olarak kullanılan aspir yağları ile benzerlik gösterdiği, soya (79.1 mg/kg yağ GAE) ve kanola yağına (124 mg/kg yağ GAE; 38.4 mg/kg yağ GAE) göre fenolik madde içeriğinin ise daha yüksek olduğu saptanmıştır (Farhoosh et al., 2009; Fathi et al., 2013; Ghazani et al., 2013).

Aspir yağının tokoferol kompozisyonu; α -tokoferol 34.5 mg/100g yağ, β -tokoferol 1.13 mg/100g yağ ve γ -tokoferol 0.10 mg/100g yağ olarak belirlenmiştir. Ortega-García et al. tarafından gerçekleştirilen çalışmada; aspir yağının α -tokoferol ve γ -tokoferol içeriklerini sırasıyla; 20.65 ve 2.39 mg/100g yağ olarak saptanırken, β -tokoferol içeriğinin tespit düzeyi altında olduğunu belirtmişlerdir.

Denemelerde kullanılan aspir yağının incelenen özellikler açısından literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Ortega-García et al., 2006; Farhoosh et al., 2009; Fathi et al., 2013; Ghazani et al., 2013).

4.2 Geleneksel Alkali Nötralizasyonu İşlemi İle Asitliği Giderilen Aspir Yağının İncelenen Özelliklerindeki Değişim

Çalışmanın ilk aşamasında geleneksel alkali nötralizasyon işlemi; NaOH, MgO ve Ca(OH)₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntemle, farklı alkaliler kullanılarak üretilen nötr aspir yağının incelenen kimyasal özelliklerindeki değişim Tablo 4.2'de görülmektedir. Serbest yağ asidi içeriği ve peroksit sayısı tekerrür değerleri sırasıyla Ek 6 ve 7'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Geleneksel alkali nötralizasyon işlemi ile elde edilen nötr aspir yağının bazı özellikleri

	Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	p-anisidin değeri (mmol/kg)	Toplam fenolik madde (mg/kg yağ GAE)*	α -tokoferol (mg/100g yağ)	β -tokoferol (mg/100g yağ)	γ -tokoferol (mg/100g yağ)	Rafinasyon Kaybı
Aspir Yağı*	1.69 ^a	13.26 ^d	2.99 ^b	264.8 ^a	34.5 ^a	1.13 ^a	0.1 ^b	-
NaOH	0.88 ± 0.19 ^c	31.59 ± 7.07 ^a	2.78 ± 0.21 ^b	161.8 ± 2.45 ^b	21.45 ± 1.08 ^b	1.05 ± 0.28 ^a	0.12 ± 0.01 ^a	0.83 ± 0.01 ^a
MgO	0.94 ± 0.27 ^c	24.96 ± 2.38 ^b	5.12 ± 0.26 ^a	152.8 ± 7.22 ^c	19.56 ± 0.86 ^c	0.93 ± 0.01 ^b	0.1 ± 0.03 ^b	0.83 ± 0.01 ^a
Ca(OH) ₂	1.36 ± 0.07 ^b	19.95 ± 0.01 ^c	5.97 ± 0.12 ^a	162.8 ± 8.1 ^b	21.83 ± 1.42 ^b	1.06 ± 0.06 ^a	0.07 ± 0.02 ^b	0.82 ± 0.01 ^a

*yapışkan maddeleri giderilmiş aspir yağı

NaOH ve MgO kullanılarak gerçekleştirilen geleneksel alkali nötralizasyon işlemi ile serbest yağ asidi miktarı sırasıyla %0.88 ve %0.94 olarak belirlenmiş olup, bu değerlerin istatistiksel olarak farklılık göstermediği ($P>0.05$) saptanmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon ile aspir yağının serbest yağ asidi içeriğinde (%1.36) istenen düzeyde azalma sağlanamamıştır (Tablo 4.2).

Oksidasyonun birincil ürünlerinin miktarı hakkında fikir veren peroksit sayısındaki değişim incelendiğinde (Tablo 4.2), kuvvetli (NaOH) ve zayıf alkalilerle [MgO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$] gerçekleştirilen geleneksel alkali nötralizasyon işleminin aspir yağının peroksit sayısında artışa neden olduğu görülmektedir. NaOH, MgO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ için peroksit sayısı sırasıyla; 31.59, 24.96 ve 19.95 meq O_2 /kg yağ olarak saptanmış olup, değerler arasında istatistiksel açıdan önemli farklılık ($P<0.05$) olduğu saptanmıştır. Peroksit sayısında en büyük yükselmeye kuvvetli bir baz olan NaOH neden olmuştur.

Oksidasyonun ikincil ürünlerindeki artış, p-anisidin değerinde yükselmeye neden olmaktadır. NaOH ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işleminin p-anisidin değerinde, istatistiksel açıdan önemli bir değişime neden olmadığı saptanmıştır ($P>0.05$). Zayıf alkali olan MgO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işlemi ise p-anisidin değerini yükseltmiştir. Zayıf alkaliler ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işlemi birincil oksidasyon ürünlerinde azalma, ikincil oksidasyon ürünlerinde ise artışa neden olmuştur (Tablo 4.2).

Biyoaktif bir bileşen olan toplam fenolik madde miktarında alkali nötralizasyon işlemi ile oluşan değişim Tablo 4.2’de görülmektedir. Geleneksel alkali nötralizasyon işlemi toplam fenolik madde miktarında istatistiksel olarak önemli düzeyde azalmaya neden olmuştur ($P<0.05$). NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işlemi ile toplam fenolik madde miktarı sırasıyla 161.8 ve 162.8 mg/kg yağ GAE olarak saptanmış olup, bu değerlerin istatistiksel olarak farklılık göstermediği belirlenmiştir ($P>0.05$). Toplam fenolik madde miktarında en yüksek azalmaya MgO (152.8 mg/kg yağ GAE) ile gerçekleştirilen işlem neden olmuştur.

Aspir yağının önemli bir diğer biyoaktif bileşeni tokoferollerdir. Farklı alkalilerle gerçekleştirilen geleneksel alkali nötralizasyon işleminin, aspir yağının baskın tokoferol bileşeni olan α -tokoferol (34.5mg/100g) miktarında istatistiksel olarak önemli ($P<0.05$) düzeyde azalmaya neden olduğu saptanmıştır (Tablo 4.2). NaOH (21.45mg/100g) ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (21.83mg/100g) α -tokoferol’de aynı düzeyde azalmaya neden olurken en büyük kayıp, MgO (19.56 mg/100g) ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işleminde meydana gelmiştir. Aspir yağının β -tokoferol içeriğinde NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanımının

istatistiksel açıdan önemli ($P>0.05$) bir değişime neden olmadığı, MgO kullanımının ise istatistiksel olarak önemli düzeyde azalmaya ($P<0.05$) neden olduğu saptanmıştır. MgO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aspir yağının γ -tokoferol miktarında istatistiksel olarak bir farklılık oluşturmamış ($P>0.05$), NaOH kullanımı ise az da olsa bir artışa neden olmuştur.

Alkali nötralizasyon işleminde sabun ile kaybolan nötr yağ miktarı, işlemin verimliliği açısından belirlenmesi gereken bir kriterdir. Rafinasyon kaybının “1” değerine yakın olması, nötr yağ kaybının düşük olduğunu göstermektedir. Farklı alkalilerle gerçekleştirilen geleneksel alkali rafinasyon işleminde de rafinasyon kaybı belirlenerek 0.83 olarak hesaplanmış, alkaliler arasında rafinasyon kaybı açısından istatistiksel olarak fark olmadığı ($P>0.05$) belirlenmiştir.

4.3 Ultrases Destekli Alkali Nötralizasyonu İşlem İle Asitliği Giderilen Aspir Yağının İncelenen Özelliklerindeki Değişim

Sodyum Hidroksit (NaOH) ile ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemine tabi tutulan aspir yağının incelenen özellikleri Tablo 4.3’de yer almaktadır. Nötr aspir yağının serbest yağ asitliğinin %0.09-%1.31 arasında değiştiği (Ek8), ultrases uygulaması nedeniyle sabunlaşma tepkimesinin çok kısa sürede tamamlandığı ve serbest yağ asidi içeriğinin 6 saniyede en düşük değer olan %0.09’a düştüğü belirlenmiştir. Geleneksel alkali nötralizasyon işleminde ise (işlem süresi 20 dak) nötr aspir yağının serbest yağ asitliği %0.88 olarak belirlenmiştir (Tablo 4.2).

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi uygulanan aspir yağının, oksidasyon düzeyinin ölçütü olan peroksit sayısının 5-28 meqO₂/kg yağ (Ek9), p-anisidin değerinin ise 0.23-4.79mmol/kg arasında değiştiği Tablo 4.3’de görülmektedir. Geleneksel nötralizasyon işlemi uygulanan aspir yağının peroksit sayısı ve p-anisidin değeri ise sırasıyla 31,59 meqO₂/kg ve 2.78 mmol/kg olarak saptanmıştır. Ultrases destekli alkali nötralizasyonda aspir yağının %0.88 serbest yağ asidi değerine (*geleneksel yöntemde elde edilen değer*) karşılık gelen peroksit sayısı (5-19,9 meqO₂/kg) ve p-anisidin (3,66-1.87 mmol/kg) değerinin daha düşük olduğu göz önünde bulundurulduğunda, çok kısa sürelerde uygulanan ultrasesin yağın oksidasyonu açısından sorun oluşturmadığı söylenebilir. Ayrıca ultrases destekli alkali nötralizasyonda en düşük serbest asitlik değeri olan %0.09 değerine ait peroksit sayısı ve p-anisidin değerinin de, geleneksel alkali nötralizasyon uygulamasından daha düşük olduğu Tablo 4.3’de görülmektedir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi uygulanan aspir yağının toplam fenolik madde içeriğinin 139.8-241.8 mg/kg yağ GAE arasında değiştiği, geleneksel alkali

nötralizasyon işleminde ise toplam fenolik madde miktarının 161.8 mg/kg yağ GAE olduğu göz önünde bulundurulduğunda, ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminin biyoaktif özellikteki fenolik bileşiklerin korunmasında da etkili olduğu söylenebilir. Farklı başlık derinliği ve ultrases gücünde gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonda; %0.88 serbest yağ asitliği değerine karşılık gelen toplam fenolik madde miktarının (199.8 – 204.8 mg/kg yağ GAE) ve %0.09 serbest yağ asitliği değerine karşılık gelen toplam fenolik madde miktarının (164.8; 174.8; 222.8 mg/kg yağ GAE), geleneksel yöntemle asitliği giderilen nötr aspir yağından (161.8 mg/kg yağ GAE) daha yüksek olması da bu hipotezi desteklemektedir (Tablo 4.3).

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi uygulanan aspir yağının α -tokoferol miktarının 18.6-29.1 mg/100g yağ, β -tokoferol miktarının 0.2-0.7 mg/100g yağ ve γ -tokoferol miktarının 0-0.7 mg/100g yağ arasında değiştiği belirlenmiştir (Tablo 4.3). Geleneksel alkali nötralizasyonda aspir yağının baskın tokoferolü olan α -tokoferol içeriği (21.45mg/100g), ultrases destekli alkali nötralizasyonda ulaşılan en düşük serbest yağ asidi içeriği olan %0.09 değerine karşılık gelen α -tokoferol içeriği (23.2; 24.4; 25.5 mg/100g yağ) ile karşılaştırıldığında, değerler yakın olmakla beraber ultrases destekli alkali nötralizasyonda biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Alkali nötralizasyonda nötr yağ verimi açısından önemli bir kriter olan “ Rafinasyon kaybı” değerinin ise ultrases destekli yöntemde 0.80-0.84 arasında değiştiği saptanmıştır (Tablo 4.3).

Genel bir değerlendirme yapıldığında, aspir yağının incelenen özellikleri açısından NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminin, NaOH ile uygulanan geleneksel alkali nötralizasyon işleminden, özellikle biyoaktif maddelerin korunumu açısından daha iyi sonuç verdiği söylenebilir. Ultrases uygulaması ile sabunlaşma reaksiyonunun etkili bir karıştırma ile çok kısa sürede tamamlanmasının, biyoaktif maddelerin korunumunda etkili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.3. NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemine ait deneme sonuçları

Deneme No	Genlik (%)	Süre (s)	Başlık derinliği (cm)	Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	p-anisidin değeri (mmol/kg yağ)	Toplam fenolik madde (mg/kg GAE)	α -tokoferol (mg/100g yağ)	β -tokoferol (mg/100g yağ)	γ -tokoferol (mg/100g)	Rafinasyon kaybı
1	100.0	53	4.1	0.19	8.3	2.11	223.8	21.2	0.5	0.2	0.81
2	60.0	53	2.4	0.23	14.9	1.87	170.8	24.2	0.5	0.3	0.80
3	60.0	53	4.1	0.23	9.8	1.68	169.8	26.0	0.4	0.4	0.80
4	36.2	81	3.1	0.47	18.1	1.67	139.8	27.3	0.4	0.2	0.81
5	20.0	53	4.1	1.12	21.6	1.71	170.8	26.1	0.3	0.7	0.81
6	36.2	81	5.0	1.31	24.9	1.18	210.8	23.7	0.3	0.2	0.82
7	60.0	53	4.1	0.19	21.6	1.64	192.8	23.6	0.4	0.2	0.81
8	60.0	53	5.7	1.24	23.1	2.69	233.8	25.6	0.7	0.0	0.82
9	60.0	53	4.1	0.56	19.9	2.61	241.8	24.8	0.5	0.1	0.82
10	83.8	81	3.1	0.18	16.5	4.79	216.8	28.7	0.4	0.2	0.82
11	83.8	25	5.0	0.88	19.9	1.87	199.8	26.5	0.3	0.1	0.82
12	60.0	6	4.1	0.09	23.1	2.88	222.8	25.5	0.4	0.1	0.82
13	60.0	53	4.1	0.69	26.6	0.23	212.8	26.6	0.2	0.0	0.83
14	83.8	25	3.1	0.18	28.0	2.76	175.8	23.5	0.4	0.2	0.83
15	60.0	53	4.1	0.19	9.9	1.64	168.8	29.1	0.3	0.2	0.83
16	36.2	25	5.0	0.88	5.0	3.66	204.8	18.6	0.2	0.3	0.83
17	60.0	100	4.1	0.09	14.8	2.07	164.8	23.2	0.3	0.2	0.83
18	83.8	81	5.0	0.28	14.9	1.10	200.8	23.6	0.2	0.1	0.84
19	60.0	53	4.1	0.09	13.2	1.85	174.8	24.4	0.3	0.2	0.84
20	36.2	25	3.1	0.80	19.8	1.29	219.8	27.2	0.2	0.0	0.82

Magnezyum Oksit (MgO) kullanılarak gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonuçları Tablo 4.4’de verilmiştir. Asitliği giderilen aspir yağının serbest yağ asitliğinin %0.19-%1.22 arasında değiştiği belirlenmiştir (Ek8). Ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemiyle (başlık derinliği: 5cm, genlik miktarı: %36.2, ultrases uygulama süresi: 25saniye) aspir yağının serbest yağ asidi içeriği en düşük değer olan %0.19’a düşürülebilmektedir. Geleneksel yöntemde ise 20 dk’lık bir işlem süresiyle serbest yağ asitliğinin %0.94 düzeyine düşürülebildiği Tablo 4.2’de görülmektedir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon uygulanan aspir yağında peroksit sayısının 3.3-43.8 meqO₂/kg yağ (Ek9), p-anisidin değerinin ise 0.65-4.88 mmol/kg arasında değiştiği Tablo 4.4’de görülmektedir. Geleneksel alkali nötralizasyonu işleminde ise bu değerler sırasıyla, 24.96 meqO₂/kg ve 5.12 mmol/kg olarak bulunmuştur. Ultrases destekli alkali nötralizasyonda nötr aspir yağının %0.94 serbest yağ asidi değerine karşılık gelen peroksit sayısı (16.6meqO₂/kg) ve p-anisidin (2.70mmol/kg) değerinin daha düşük olduğu göz önünde bulundurulduğunda, çok kısa sürelerde (20 sn) uygulanan ultrasesin yağın oksidasyonu açısından sorun oluşturmadığı söylenebilir. Ayrıca ultrases destekli alkali nötralizasyonda en düşük serbest asitlik değeri olan %0.19 değerine ait peroksit sayısı ve p-anisidin değerinin de (23.3meqO₂/kg ve 2.93mmol/kg), geleneksel alkali nötralizasyon uygulamasından daha düşük olduğu Tablo 4.4’ de görülmektedir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi uygulanan aspir yağının toplam fenolik madde içeriğinin 94.8-244.8 mg/kg yağ GAE arasında değiştiği Tablo 4.4’de görülmektedir. Geleneksel alkali nötralizasyon işleminde ise nötr aspir yağının toplam fenolik madde miktarı 152.8 mg/kg yağGAE olarak saptanmıştır. Ultrases destekli alkali nötralizasyonda %0.94 ve en düşük değer olan %0.19 serbest yağ asitliğine karşılık gelen toplam fenolik madde miktarı; sırasıyla 131.8 mg/kg yağGAE ve 103.8 mg/kg yağGAE olarak belirlenmiştir. Alkali olarak MgO’in kullanıldığı ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde biyoaktif özellikteki fenolik maddelerin, geleneksel yöntem ile kıyaslandığında daha fazla kayba uğradığı saptanmıştır. Bununla beraber başlık derinliği, ultrases gücü ve süre kombinasyonu açısından farklı serbest yağ asidi-toplam fenolik madde içeriklerinin elde edildiği Tablo 4.4’te görülmektedir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi uygulanan aspir yağının α -tokoferol miktarının 22.1-33.2 mg/100g yağ, β -tokoferol miktarının 0.3-1.1 mg/100g yağ ve γ -tokoferol miktarının 0.1-1.0 mg/100g yağ arasında değiştiği belirlenmiştir. Ultrases destekli alkali nötralizasyonda %0.94 serbest yağ asidi değerine karşılık gelen α -tokoferol içeriği 26.4 mg/100g yağ, geleneksel alkali nötralizasyonda ise aynı serbest asitlik içeriğinde 19.56 mg/100g yağ olarak belirlenmiştir.

Ultras destekli MgO ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyonda nötr yağ kaybının bir lt olan rafinasyon kaybının 0.75-0.88 arasında değiştiği görülmektedir.

Genel bir değerlendirme yapıldığında, aspir yağının incelenen özellikleri açısından MgO ile gerçekleştirilen ultras destekli alkali nötralizasyon işleminin, MgO ile uygulanan geleneksel alkali nötralizasyon işleminden; nötr yağın serbest yağ asidi içeriği, peroksit sayısı, p-anisidin değeri ve α -tokoferol içeriği açısından daha olumlu sonuç verdiği, toplam fenolik madde içeriğinde ise daha yüksek düzeyde kayba neden olduğu görülmektedir



Tablo 4.4. MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemine ait deneme sonuçları

Deneme No	Genlik (%)	Süre (s)	Başlık derinliği (cm)	Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	p-anisidin değeri (mmol/kg yağ)	Toplam fenolik madde (mg/kg GAE)	α -tokoferol (mg/100g yağ)	β -tokoferol (mg/100g yağ)	γ -tokoferol (mg/100g)	Rafinasyon kaybı
1	100.0	53	4.1	0.66	43.8	2.74	197.8	22.6	0.5	0.2	0.84
2	60.0	53	2.4	1.07	18.2	2.93	191.8	25.0	1.1	0.1	0.80
3	60.0	53	4.1	0.75	24.9	4.35	168.8	27.4	1.1	0.4	0.79
4	36.2	81	3.1	1.12	18.2	3.78	167.8	24.1	1.1	0.2	0.88
5	20.0	53	4.1	0.51	6.6	3.08	163.8	23.7	0.7	0.1	0.81
6	36.2	81	5.0	0.79	21.5	3.09	94.8	23.4	1.3	0.2	0.75
7	60.0	53	4.1	0.47	14.9	1.64	120.8	24.3	0.3	0.2	0.77
8	60.0	53	5.7	0.70	13.2	2.63	148.8	24.8	0.9	0.2	0.79
9	60.0	53	4.1	0.56	18.1	1.83	176.8	25.6	0.9	0.1	0.75
10	83.8	81	3.1	0.66	16.5	1.79	154.8	24.2	0.9	0.2	0.80
11	83.8	25	5.0	0.75	11.6	2.99	126.8	25.8	1.0	0.2	0.82
12	60.0	6	4.1	0.98	26.2	3.35	133.8	24.2	0.9	0.1	0.75
13	60.0	53	4.1	0.94	16.6	2.70	131.8	26.4	1.0	0.2	0.77
14	83.8	25	3.1	1.11	25.0	3.25	99.8	22.1	0.6	0.2	0.82
15	60.0	53	4.1	0.60	16.5	3.62	136.8	22.4	0.5	0.1	0.83
16	36.2	25	5.0	0.19	23.3	2.93	103.8	22.8	0.6	0.1	0.86
17	60.0	100	4.1	0.93	3.3	4.25	219.8	33.2	0.9	1.0	0.85
18	83.8	81	5.0	0.79	24.9	4.88	244.8	24.5	0.5	0.1	0.84
19	60.0	53	4.1	1.03	19.9	2.68	178.8	22.8	0.8	0.5	0.85
20	36.2	25	3.1	1.22	14.9	0.65	175.8	24.4	1.0	0.3	0.88

Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) kullanılarak gerçekleştirilmiş ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonuçları Tablo 4.5’de verilmiştir. Nötr aspir yağının serbest yağ asitliğinin %1.03-%1.59 (Ek8) arasında değiştiği saptanmıştır. Geleneksel yöntemde ise serbest yağ asitliğinin %1.36 düzeyine düşürülebildiği Tablo 4.2’de görülmektedir. Gerek geleneksel, gerekse ultrases destekli olarak Ca(OH)₂ ile uygulanan alkali nötralizasyon işleminde aspir yağının serbest yağ asidi içeriğinde istenen düzeyde azalma sağlanamamıştır.

Oksidasyon düzeyinin ölçütü olan peroksit sayısının 8.2-24.5 meqO₂/kg yağ (Ek9), p-anisidin değerinin 0.85-6.21mmol/kg arasında değiştiği Tablo 4.5’de görülmektedir. Geleneksel alkali nötralizasyonu işleminde ise bu değerler sırasıyla; 19.95 meqO₂/kg yağ ve 5.97 mmol/kg olarak saptanmıştır. Ultrases destekli alkali nötralizasyonda aspir yağının %1.36 serbest yağ asidi değerine ait peroksit sayısı (13.2; 14.9 meqO₂/kg yağ) ve p-anisidin (3.83; 4.53 mmol/kg) değerlerinin, aynı asitlik değerinin elde edildiği geleneksel alkali nötralizasyon yöntemiyle elde edilen yağların peroksit ve p-anisidin değerlerine göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ultrases destekli alkali nötralizasyonda en düşük serbest yağ asidi değeri olan %1.03 değerine karşılık gelen peroksit sayısı 21.5 meqO₂/kg yağ, p-anisidin değeri ise 5.97 mmol/kg olarak saptanmıştır.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon yöntemiyle elde edilen nötr aspir yağının toplam fenolik madde içeriğinin 130.8-249.8 mg/kg yağ GAE arasında değiştiği, Tablo 4.5’te görülmektedir. Geleneksel alkali nötralizasyon yöntemiminde ise nötr aspir yağının toplam fenolik madde miktarı 162.8 mg/kg yağ GAE olarak saptanmıştır. Ultrases destekli alkali nötralizasyonda %1.03 ve %1.36 (*başlık derinliği 3.1cm, genlik %83.3, süre 81 saniye*) serbest yağ asitliği değerlerine karşılık gelen toplam fenolik madde miktarı sırasıyla; 193.8 mg/kg yağ GAE ve 213.8 mg/kg yağ GAE olarak belirlenmiştir. Ultrases uygulaması ile toplam fenolik madde miktarındaki kaybın, geleneksel yöntemle kıyaslandığında daha az olduğu tespit edilmiştir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon yöntemi ile elde edilen nötr aspir yağının tokoferol kompozisyonu incelendiğinde (Tablo 4.5); α -tokoferol miktarının 19.9-30.1 mg/100g yağ, β -tokoferol miktarının 0.8-1.6 mg/100g yağ ve γ -tokoferol miktarının 0-1.4 mg/100g yağ arasında değiştiği görülmektedir. Geleneksel alkali nötralizasyonda nötr aspir yağının baskın tokoferol olan α -tokoferol içeriği ise 21.83mg/100g olarak saptanmıştır. Ultrases destekli alkali nötralizasyonda %1.03 serbest yağ asidi değerine karşılık gelen α -tokoferol içeriğinin (27.0 mg/100 g yağ) daha yüksek olması, biyoaktif özellikteki bileşenlerin bu uygulama ile daha iyi korunduğunu ortaya koymaktadır.

Ultras ses destekli alkali nötralizasyon işleminde rafınasyon kaybının ise 0.81-0.89 arasında değiştii görölmektedir.

Genel bir değerlendirme yapıldığında gerek geleneksel gerek ultras ses destekli alkali nötralizasyon işleminde alkali olarak Ca(OH)_2 kullanımının, aspir yağının serbest yağ asidi içeriğinde istenen düzeyde azalma sağlayamadığı görölmektedir.

Farklı alkaliler (NaOH , MgO ve Ca(OH)_2) kullanılarak gerçekleştirilen ultras ses destekli ve geleneksel alkali nötralizasyonu yöntemleriyle üretilen nötr aspir yağının; serbest yağ asidi içeriği, peroksit sayısı ve p-anisidin değeri bakımından karşılaştırıldığında kuvvetli bir alkali olan NaOH ve zayıf bir alkali olan MgO 'in Ca(OH)_2 'e göre daha iyi sonuç verdiği görölmektedir (Tablo 4.3, 4.4 ve 4.5). Biyoaktif bileşenlerin ölçütü olan toplam fenolik madde miktarı ve aspir yağında baskın olarak bulunan α -tokoferol miktarı açısından alkaliler kıyaslandığında ise; NaOH ve Ca(OH)_2 ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işlemlerinin daha iyi sonuç verdiği ortaya çıkmıştır.

Tüm sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde; NaOH ile gerçekleştirilen ultras ses destekli alkali nötralizasyon işleminin nötr aspir yağının incelenen özellikleri ve biyoaktif bileşenlerde oluşan kayıplar açısından daha olumlu sonuç verdiği belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemine ait deneme sonuçları

Deneme No	Genlik (%)	Süre (s)	Başlık derinliği (cm)	Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	p-anisidin değeri (mmol/kg yağ)	Toplam fenolik madde (mg/kg GAE)	α-tokoferol (mg/100g yağ)	β-tokoferol (mg/100g yağ)	γ-tokoferol (mg/100g yağ)	Rafinasyon kaybı
1	100.0	53	4.1	1.13	13.1	2.74	130.8	19.9	1.0	0.3	0.85
2	60.0	53	2.4	1.40	19.6	2.02	147.8	25.6	1.1	0.3	0.84
3	60.0	53	4.1	1.07	16.9	2.74	138.8	25.0	0.9	0.3	0.85
4	36.2	81	3.1	1.03	21.5	3.49	193.8	27.0	0.8	0.7	0.86
5	20.0	53	4.1	1.26	18.1	3.44	174.8	21.0	0.8	0.2	0.85
6	36.2	81	5.0	1.08	24.5	2.91	181.8	22.4	1.0	0.2	0.88
7	60.0	53	4.1	1.17	23.2	1.91	160.8	23.2	0.8	0.3	0.83
8	60.0	53	5.7	1.36	21.6	4.53	169.8	30.1	1.0	0.7	0.82
9	60.0	53	4.1	1.21	11.6	0.92	175.8	24.9	1.0	0.4	0.85
10	83.8	81	3.1	1.36	14.9	0.85	213.8	24.5	1.0	0.2	0.83
11	83.8	25	5.0	1.51	21.6	2.14	248.8	23.7	1.6	1.4	0.84
12	60.0	6	4.1	1.59	8.3	3.10	249.8	25.9	1.2	0.2	0.81
13	60.0	53	4.1	1.26	19.9	3.74	213.8	27.9	1.1	0.2	0.81
14	83.8	25	3.1	1.45	18.3	2.30	152.8	27.0	1.2	0.2	0.85
15	60.0	53	4.1	1.36	13.2	3.83	158.8	26.0	1.2	0.1	0.83
16	36.2	25	5.0	1.50	14.9	6.21	236.8	26.8	1.3	0.1	0.85
17	60.0	100	4.1	1.35	14.7	2.46	230.8	22.5	1.1	0.1	0.89
18	83.8	81	5.0	1.26	19.8	4.92	166.8	22.2	0.9	0.0	0.84
19	60.0	53	4.1	1.31	14.7	2.86	173.8	24.5	1.2	0.1	0.87
20	36.2	25	3.1	1.44	8.2	5.14	186.8	22.5	1.1	0.1	0.87

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde her bir alkali için yağın sıcaklığında oluşan değişimler belirlenerek; minimum, maksimum ve ortalama sıcaklık artış değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Ultrases destekli alkali nötralizasyon denemelerinde gerçekleşen sıcaklık artışları

Sıcaklıktaki artış miktarları (°C)	NaOH	MgO	Ca(OH) ₂
Minimum	0	1	0
Maksimum	11	16	18
Ortalama	2.8	8.8	5.6

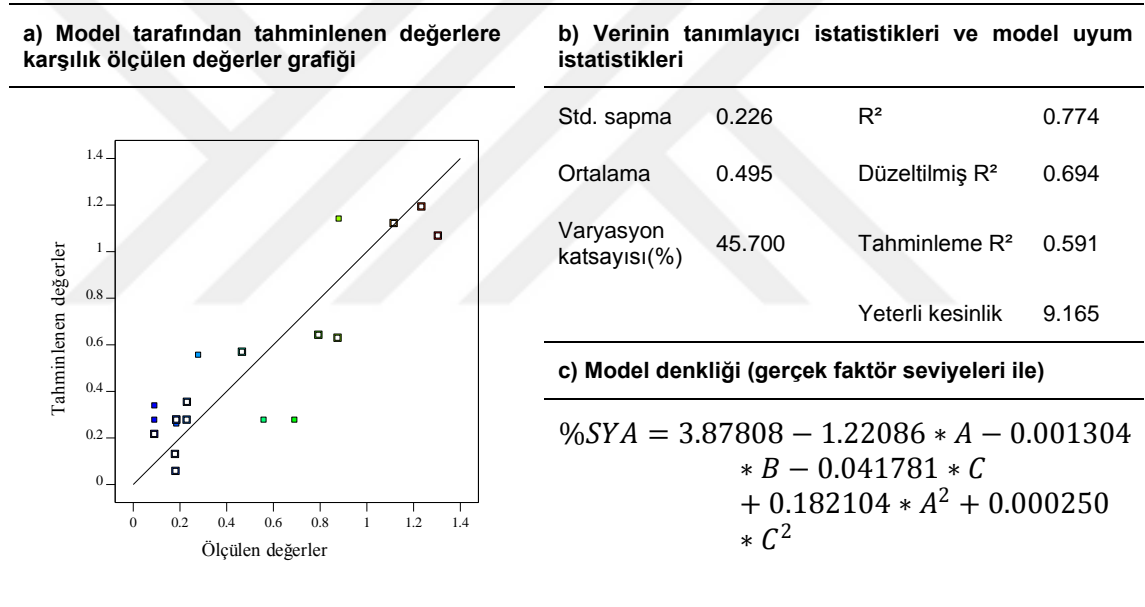
Ultrasesin sıvılara uygulanması sonucunda sıcaklık artışının meydana geldiği bilinmekte olup, ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sırasında da yağın sıcaklığında artışlar kaydedilmiştir. Sıcaklık artışı işlem süresine ve genlik miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermekte beraber NaOH ile gerçekleştirilen denemelerin tümü değerlendirildiğinde yağın sıcaklığı ortalama olarak 2.8°C artarken bu artış MgO ile gerçekleştirilen denemelerde 8.8°C Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen denemelerde ise 5.6°C düzeyinde olmuştur. Ortalama değerler göz önünde bulundurulduğunda sıcaklık artışının en düşük NaOH kullanıldığında gerçekleştiği görülmektedir.

4.4 Ultrases Destekli Alkali Nötralizasyon İşleminde Modellerin Oluşturulması, İşlem Koşullarının Optimizasyonu ve Optimum Koşullarda Asitliği Giderilen Aspir Yağının Kimyasal Özellikleri

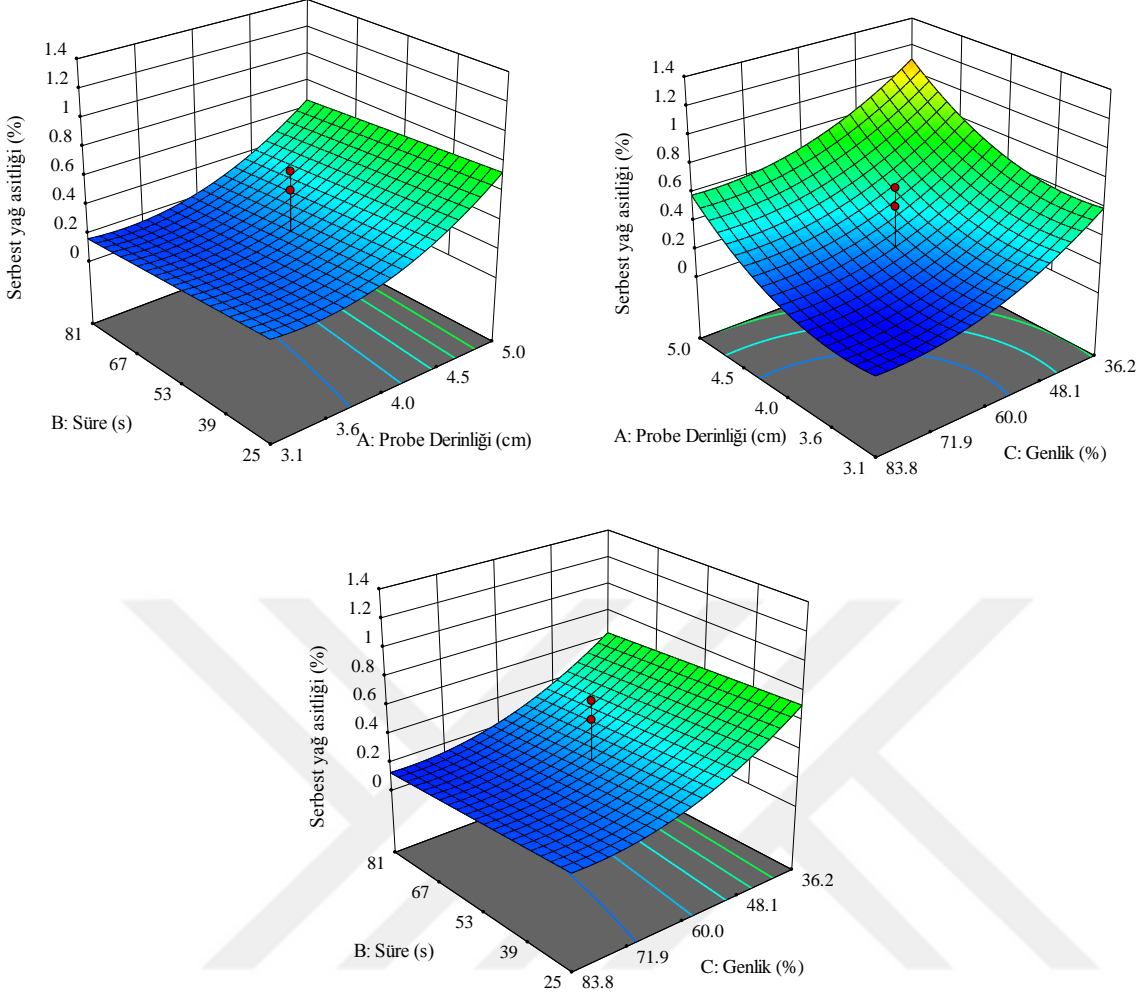
Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak tüm yanıtlar matematiksel olarak modellenmiştir. Matematiksel modellemenin yapılması için ilk olarak ikinci dereceden polinomial terimler ile bir model oluşturulup bu modelden önem derecesi (α değeri) 0.1’in üzerinde olanlar modelin hiyerarşik yapısı bozulmayacak şekilde sırayla modelden çıkarılarak “geriye doğru eleme” yöntemi ile model indirgenmiş ve en uygun model elde edilmiştir. Model uyumu tespit edilmeyen yanıtlar, sonuçlar tablosunda tüm denemeler ortalamasını ifade edecek şekilde tek bir değer olarak verilmiş ve bu yanıt için ilgili veri setindeki davranış genel olarak yorumlanmıştır. Model uyumu tespit edilen yanıtlar için ayrıntılı olarak model ANOVA tabloları her model için Ek 10-19’da verilmiş, model, tahminlenen değerler ve ölçülen değerler grafiği, model istatistikleri ve model denklemleri üzerinden değerlendirmeler yapılmış ve optimizasyon gerçekleştirilmiştir.

4.4.1 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon

NaOH ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon deneme planında serbest yağ asitliği ve p-anisidin değeri modelleri istatistiksel olarak önemli bulunduğu için bu modellerin ayrıntıları verilmiştir. NaOH ile ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemine tabi tutulan aspir yağları için **serbest yağ asitliğinin** model ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.1’de görülmektedir. Geliştirilen model tarafından tahmin edilen değerlerin, deneysel olarak elde edilen verileri açıklayabilme derecesini belirlemek için regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı belirlenmiştir. Bu modelin R^2 değeri 0.774 ve tüm verilerin ortalaması 0.495 olarak tespit edilmiştir. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerinin ise sırasıyla, 0.694 ve 0.591 olduğu görülmektedir.



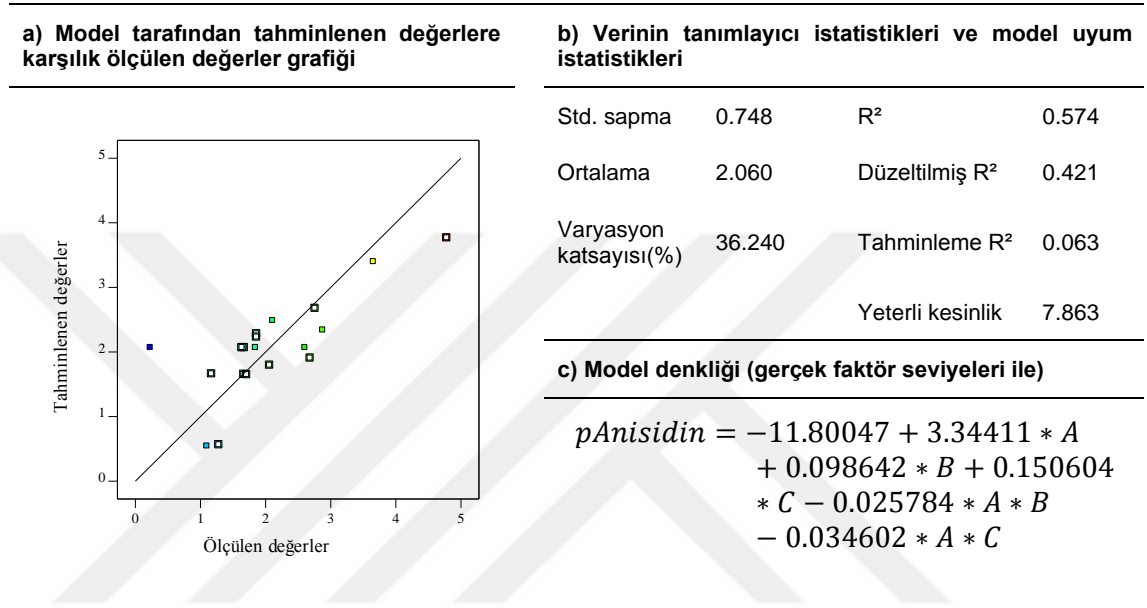
Şekil 4.1. NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)



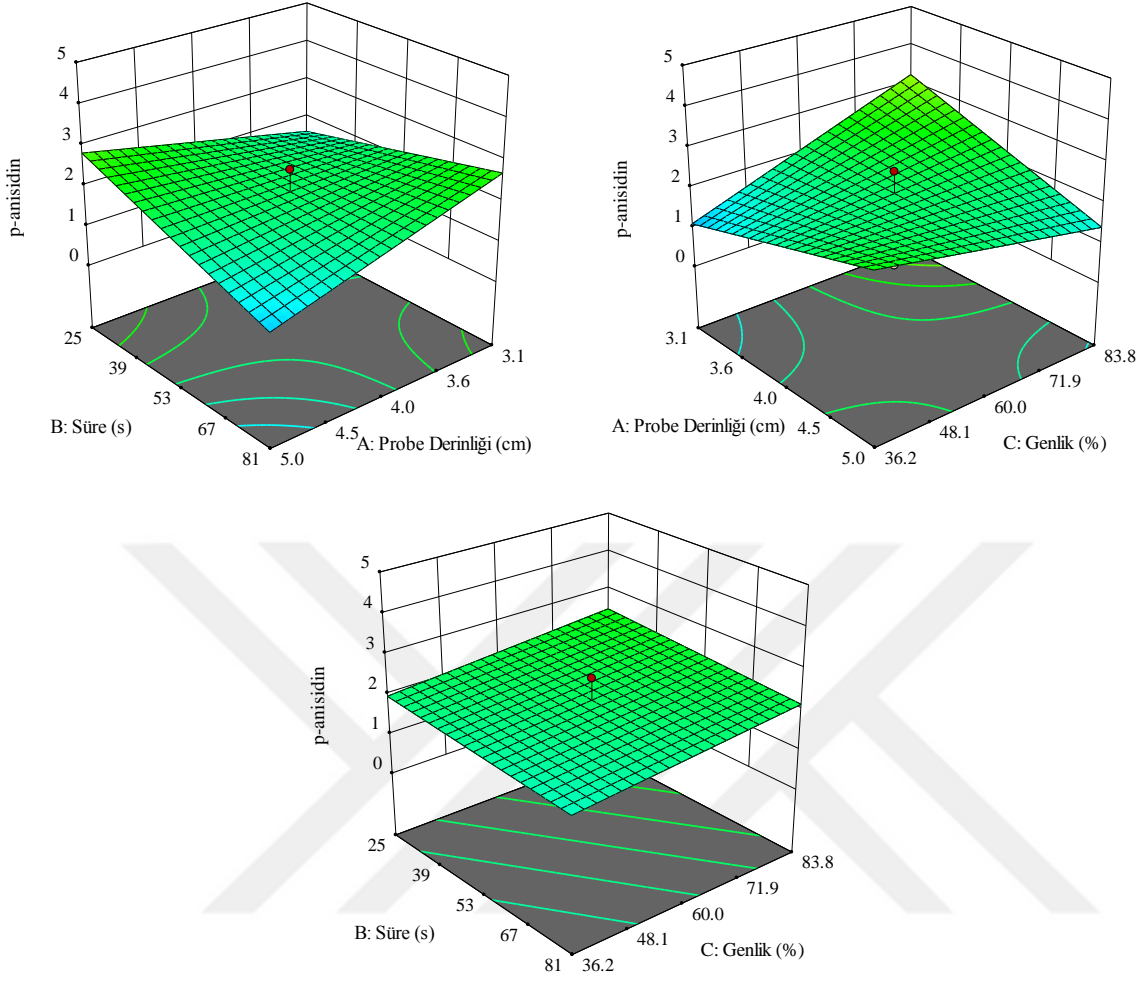
Şekil 4.2. NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

Sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında bir uyum görülmektedir. ANOVA tablosunda (Ek 10), geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; **başlık derinliği ve genliğin de istatistiksel olarak önemli** olduğu görülürken ($P < 0.05$), işlem süresinin (ultrases uygulama süresi) istatistiksel olarak ($P > 0.05$) etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Geliştirilen modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri göz önünde bulundurulduğunda (Şekil 4.2); **NaOH ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyonda ultrases uygulama süresinin serbest yağ asitliği üzerinde etkisinin olmadığı, başlık derinliği arttıkça serbest yağ asitliği değerindeki düşüşün azaldığı ve genlik miktarının artmasıyla serbest yağ asidi değerindeki düşüşün arttığı görülmüştür. Özellikle başlık derinliğinin en düşük ve genlik miktarının en yüksek olduğu uygulamada serbest yağ asitliğinin en düşük seviyede olacağı, model tarafından tahminlenmiştir.**

NaOH ile ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonucunda **p-anisidin** değerinin model ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyum Şekil 4.3’de görülmektedir. Bu modelin R^2 değeri 0.574, ortalaması 2.060’dır. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerinin ise sırasıyla, 0.421 ve 0.063 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)



Şekil 4.4. NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

Sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında bir uyum görülmektedir. ANOVA tablosuna bakıldığında (Ek 11) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), **bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; araştırmanın temel hipotezlerinde yer alan üç ana faktörün (başlık derinliği, genlik, ultrases uygulama süresi) tek başına istatistiksel olarak etkisinin olmadığı ($P > 0.05$), sadece interaksiyon etkilerinin önemli olduğu görülmektedir.**

NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri Şekil 4.4'de verilmiştir. ANOVA tablosunda verilen interaksiyon etkilerine göre **başlık derinliğinin 4 cm'nin altında olduğu durumda sürenin veya genlik miktarının artırılmasının p-anisidin oluşumunu azalttığı tespit edilmiştir.** Bu sonuç, ultrases uygulamasının bitkisel yağlar üzerinde oksidasyonu artırıcı yönde etkisi olduğu yönündeki yorumun tam

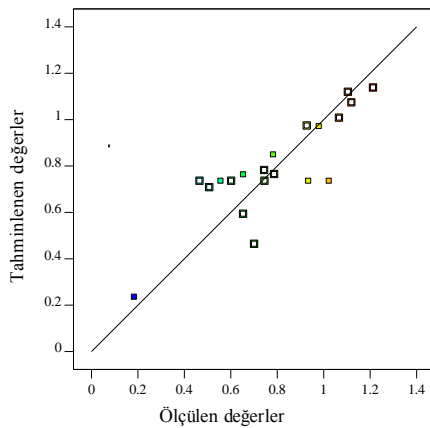
tersine bir bulgudur. Elde edilen veriler ve model tahminlemeleri, ultrases uygulamasının p-anisidin değerinin yükselmesine neden olan aldehitler, ketonlar vd. oksidasyon ürünü uçucu bileşenlerin yağdan uzaklaşmasını sağladığını düşündürmektedir. Yapılan bir çalışmada araştırmacılar kanola yağında ultrases ve geleneksel yöntem ile renk açma işlemi gerçekleştirmiş ve yağın kalite özellikleri bakımından gerçekleşen değişiklikler kapsamında iki yöntemi kıyaslamışlardır. Araştırmacılar çalışma sonunda, oksidasyon özelinde iki yöntem bakımından birtakım farklılıklar olduğunu ancak analizlerin çoğunda oksidatif etki açısından istatistiki açıdan bir fark olmadığını belirtmişlerdir (Icyer and Durak, 2018).

4.4.2 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon

MgO ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon uygulamasında aspir yağının serbest yağ asidi içeriği ve toplam fenolik madde miktarındaki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde **serbest yağ asitliği** modeli ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.5'de görülmektedir.

Geliştirilen model tarafından tahmin edilen değerlerin, deneysel olarak elde edilen verileri açıklayabilme derecesini belirlemek için regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı belirlenmiştir. Bu modelin R^2 değeri 0.705, ortalaması 0.790'tür. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerin ise sırasıyla; 0.533 ve 0.459 olduğu görülmektedir.

a) Model tarafından tahminlenen değerlere karşılık ölçülen değerler grafiği



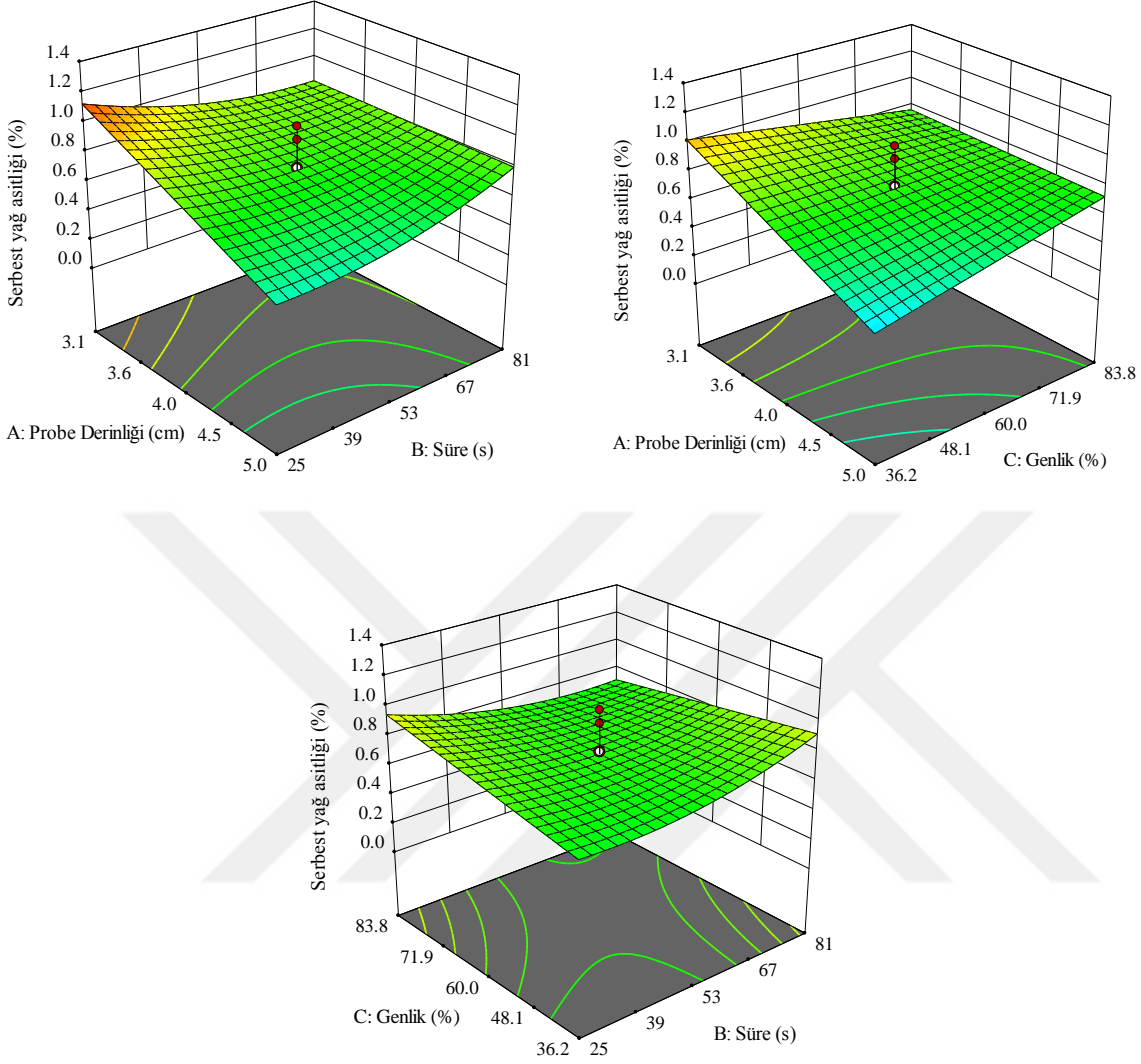
b) Verinin tanımlayıcı istatistikleri ve model uyum istatistikleri

Std. sapma	0.178	R^2	0.705
Ortalama	0.790	Düzeltilmiş R^2	0.533
Varyasyon katsayısı(%)	22.470	Tahminleme R^2	0.459
		Yeterli kesinlik	8.033

c) Model denkliği (gerçek faktör seviyeleri ile)

$$\begin{aligned}
 SYA = & 3.73769 - 0.814631 * A - 0.022811 * B \\
 & - 0.014614 * C + 0.005409 * A * B \\
 & + 0.006054 * A * C - 0.000174 * B \\
 & * C + 0.000107 * B^2
 \end{aligned}$$

Şekil 4.5. MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)



Şekil 4.6. MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

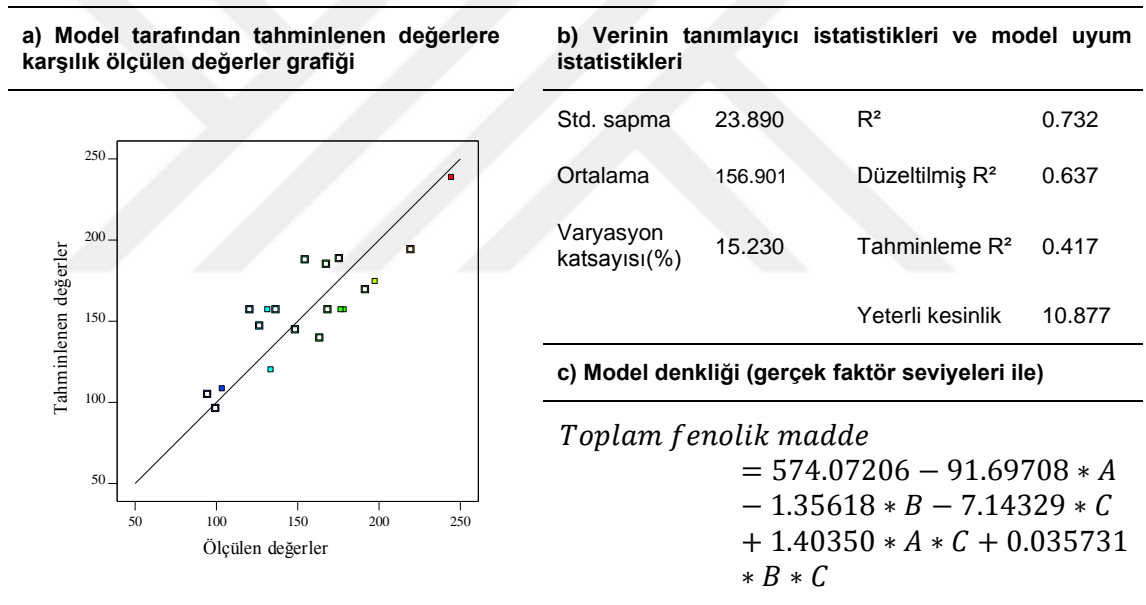
Sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. ANOVA tablosuna göre (Ek 12) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; **başlık derinliğinin serbest yağ asitliğindeki değişim üzerinde istatistiksel açıdan önemli ($P < 0.05$) olduğu görülürken, işlem süresi ve genlik değerlerinin istatistiki açıdan model üzerinde etkili olmadığı saptanmıştır ($P > 0.05$). İnteraksiyon etkilerinin ise istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($P < 0.05$).**

Geliştirilen matematiksel modele ait cevap yüzey grafikleri incelendiğinde, başlık derinliği arttıkça serbest yağ asitliği değerinin azaldığı tespit edilmiştir (Şekil

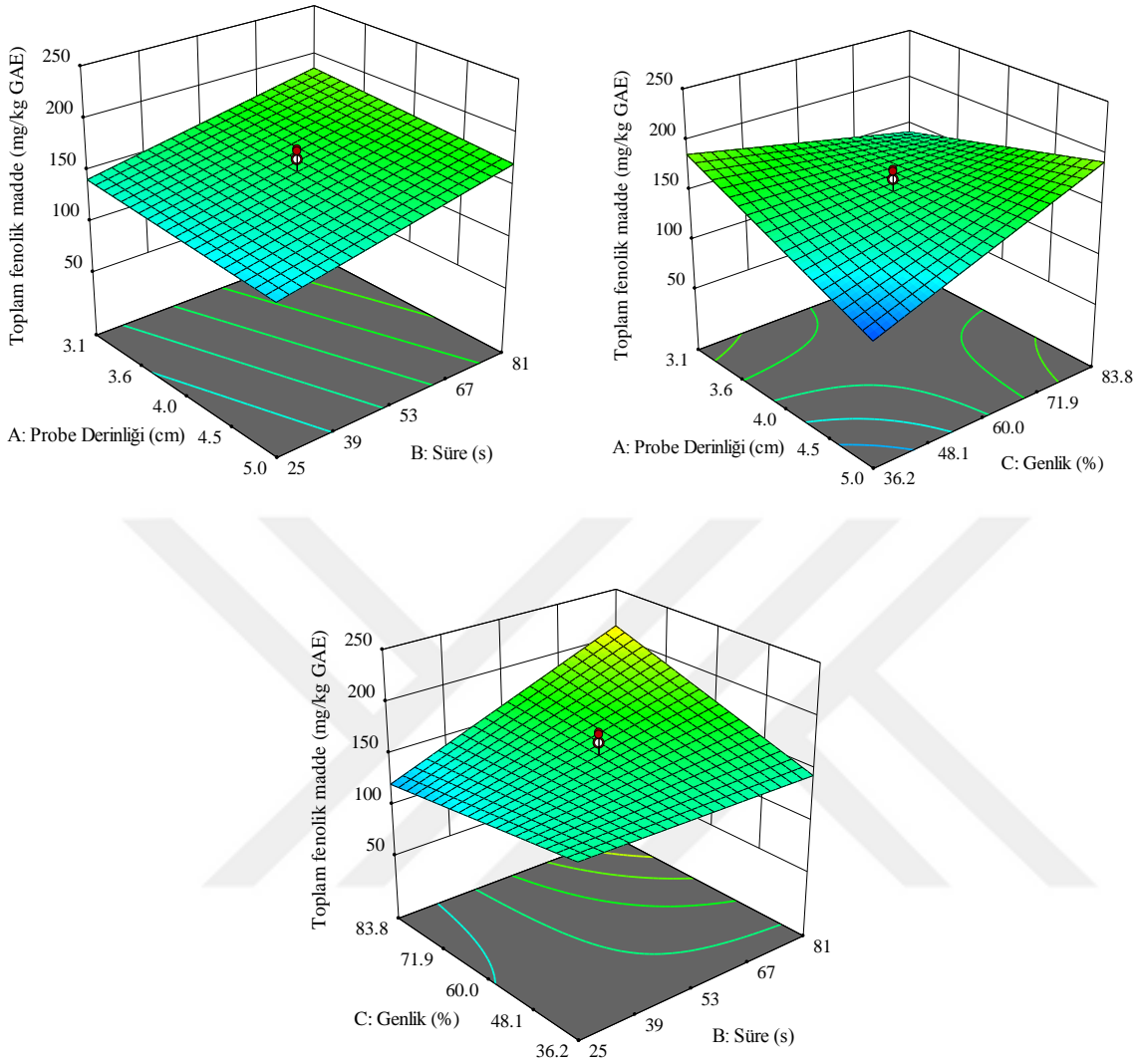
4.6). Elde edilen sonuç; NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde meydana gelen değişimine göre farklılık göstermektedir.

MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde aspir yağının **toplam fenolik madde** değerlerindeki değişim içine geliştirilen modelin uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.7’de görülmektedir.

Geliştirilen model tarafından tahmin edilen değerlerin, deneysel olarak elde edilen verileri açıklayabilme derecesini belirlemek için regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı belirlenmiştir. Bu modelin R^2 değeri 0.732, ortalaması 156.900’dur. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerin ise sırasıyla, 0.637 ve 0.417 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7. MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde değerlerine ait modelin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)



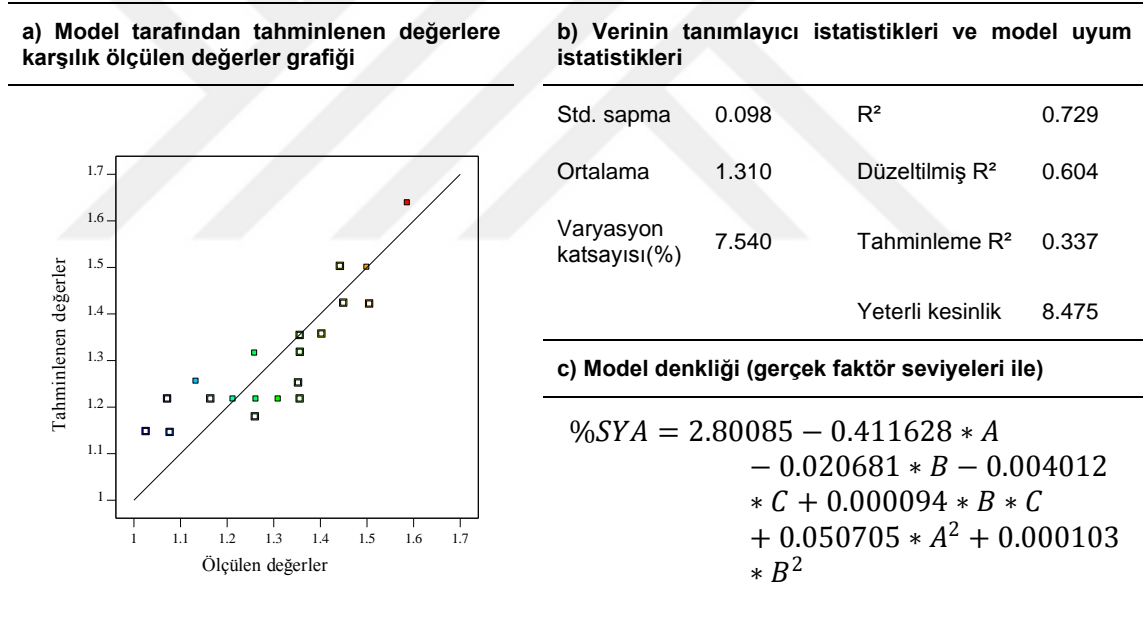
Şekil 4.8. MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

Sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. ANOVA tablosuna incelendiğinde (Ek 13) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra işlem süresinin istatistiksel açıdan önemli ($P < 0.05$), başlık derinliği ve genlik miktarının ise istatistiksel açıdan model üzerinde etkili olmadığı görülmektedir ($P > 0.05$). Başlık derinliği ve genlik interaksiyonunun da istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir.

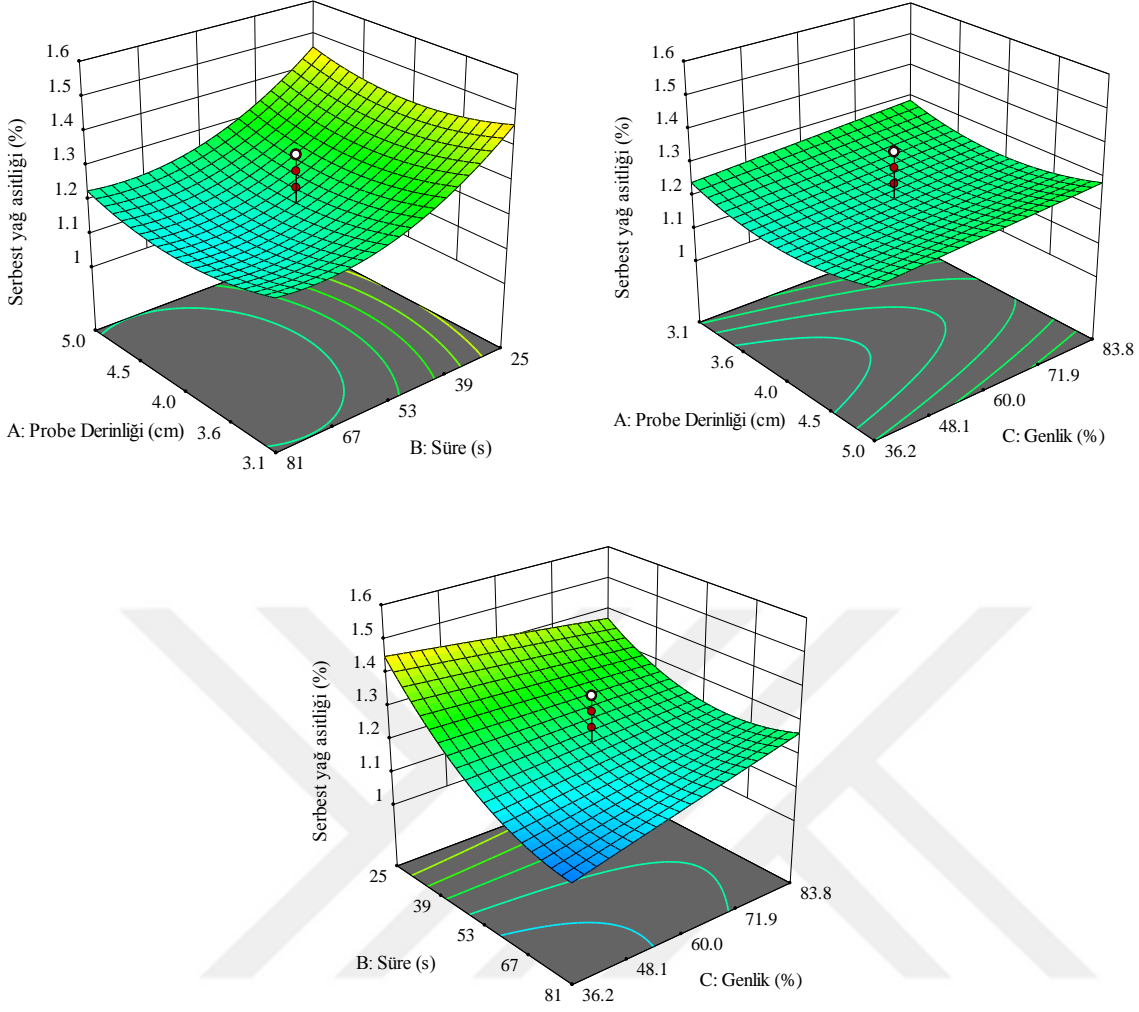
4.4.3 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon

Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işleminde aspir yağının serbest yağ asitliği ve p-anisidin değeri, toplam fenolik madde içeriği ve tokoferoller kompozisyonu modelleri istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($R < 0.05$). Ca(OH)₂ ile ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonucunda **serbest yağ asitliğinin** model ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.9’da görülmektedir.

Geliştirilen model tarafından tahmin edilen değerlerin, deneysel olarak elde edilen verileri açıklayabilme derecesini belirlemek için regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı belirlenmiştir. Bu modelin R^2 değeri 0.729, ortalaması 1.310’dur. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerinin ise sırasıyla, 0.604 ve 0.337 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)



Şekil 4.10. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

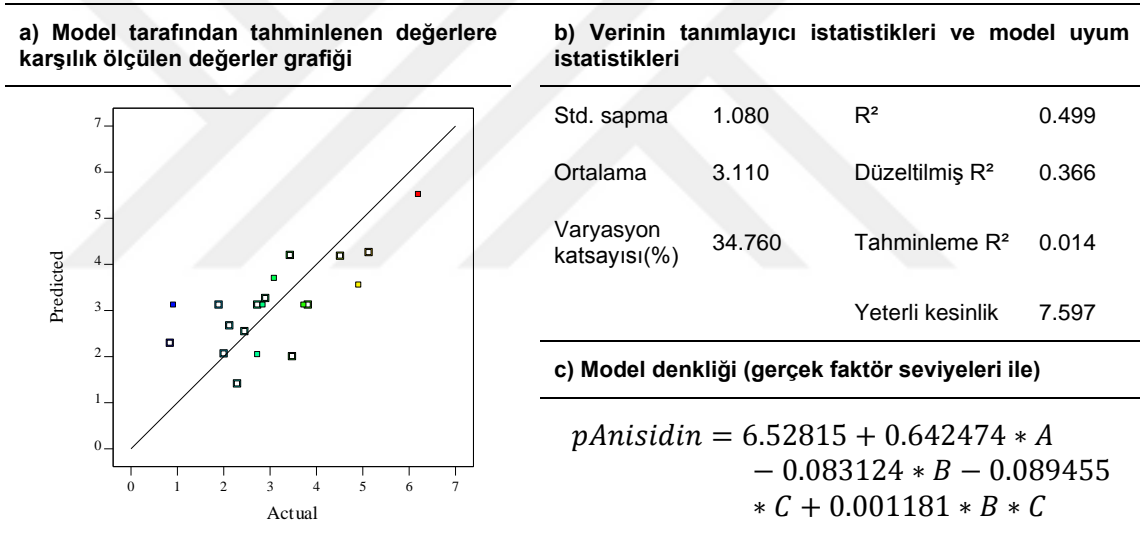
Sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında bir uyum görülmektedir. ANOVA tablosuna bakıldığında (Ek 14) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; **başlık derinliği ve genlik miktarının model üzerinde etkisinin olmadığı görülürken ($P > 0.05$), işlem süresinin istatistiksel olarak ($P < 0.05$) model üzerinde etkili olduğu görülmektedir.**

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri, genel olarak

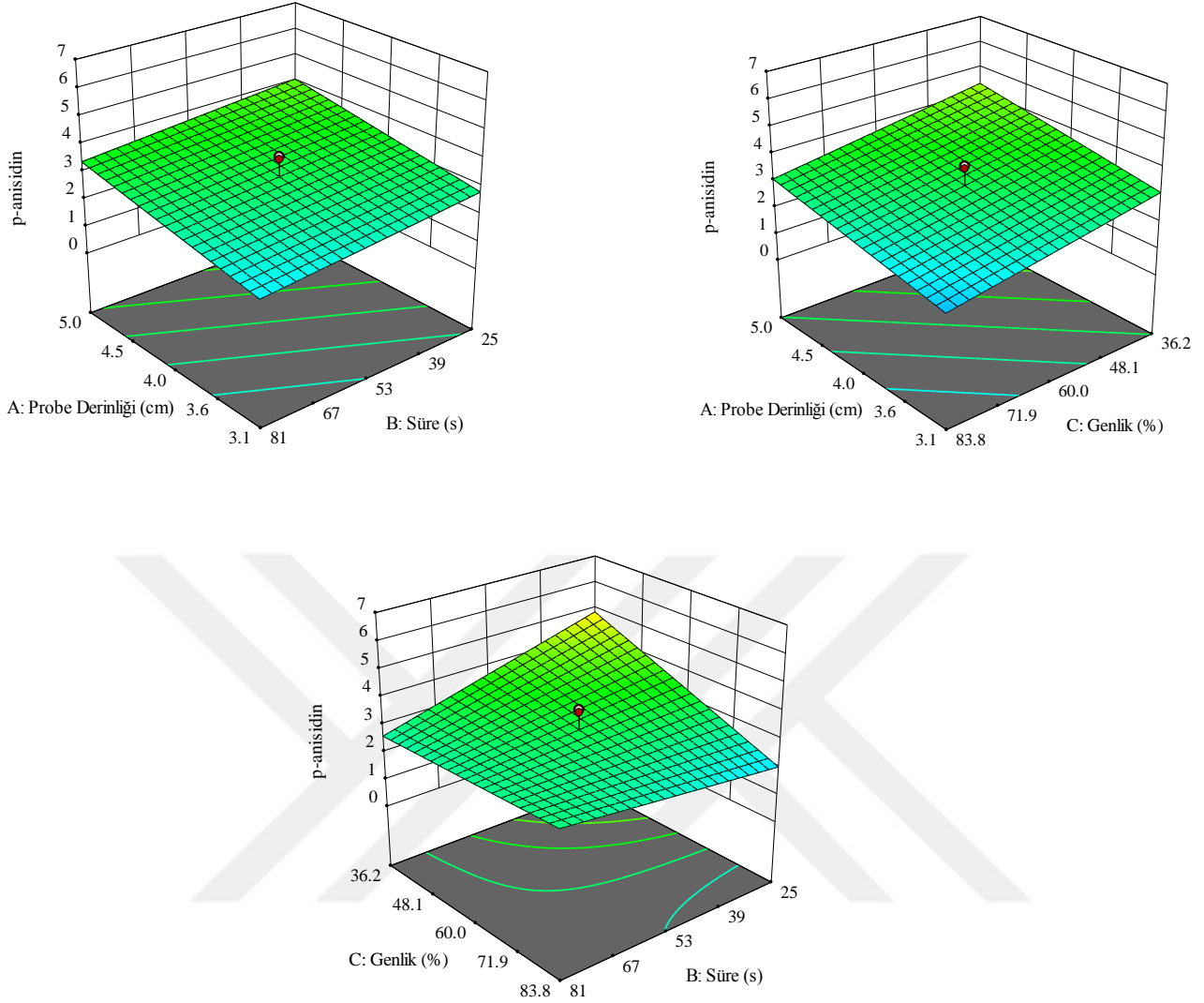
işlem süresinin uzaması ile serbest yağ asitliğinde bir azalmanın sağlanabildiğini göstermektedir.

Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonucunda **p-anisidin değerinin** model ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.11’de görülmektedir.

Geliştirilen model tarafından tahmin edilen değerlerin, deneysel olarak elde edilen verileri açıklayabilme derecesini belirlemek için regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı belirlenmiştir. Bu modelin R² değeri 0.499, ortalaması 3.110’dur. Düzeltilmiş ve tahminlenen R² değerlerinin ise sırasıyla, 0.366 ve 0.014 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11. Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)



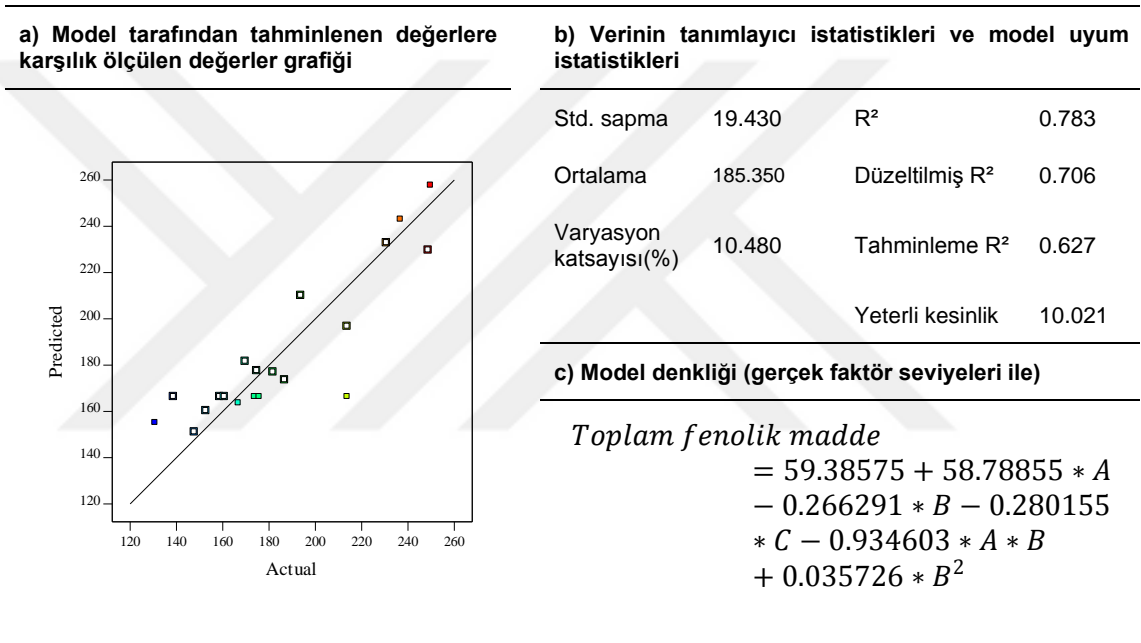
Şekil 4.12. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

Sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında bir uyum görülmektedir. ANOVA tablosuna bakıldığında (Ek 15) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; başlık derinliği ve genliğin istatistiki açıdan model üzerinde etkili olduğu görülürken ($P < 0.05$), işlem süresinin istatistiksel olarak ($P > 0.05$) model üzerine etkili olmadığı görülmektedir.

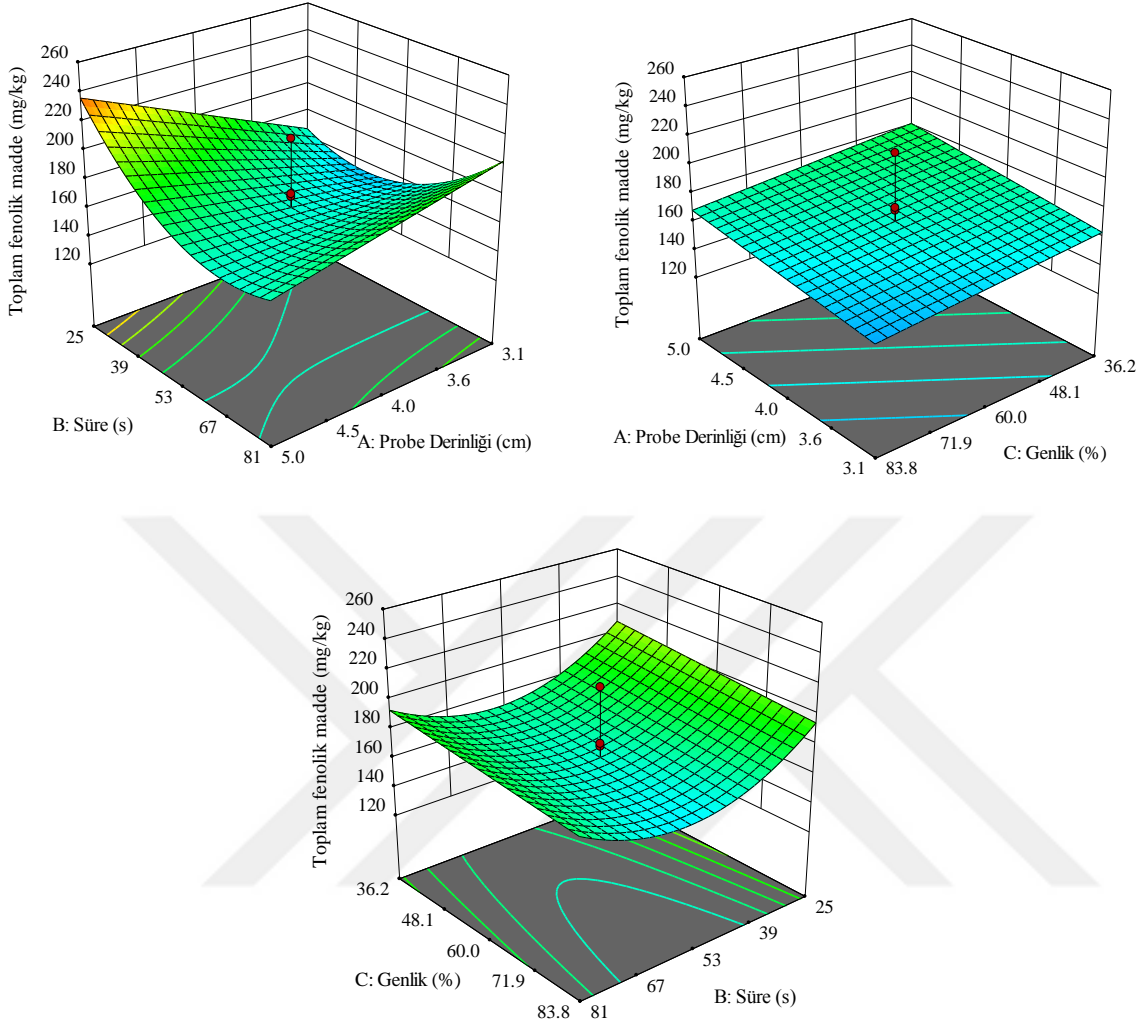
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen p-anisidin değeri modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri (Şekil 4.12) incelendiğinde, genel olarak genlik miktarının artmasıyla p-anisidin değerinin azaldığı görülmektedir.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonucunda **toplam fenolik madde** modeli ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.13’de görülmektedir.

Geliştirilen model tarafından tahmin edilen değerlerin, deneysel olarak elde edilen verileri açıklayabilme derecesini belirlemek için regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı belirlenmiştir. Bu modelin R^2 değeri 0.783, ortalaması 185.350’dir. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerinin ise sırasıyla, 0.706 ve 0.627 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde miktarı modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)



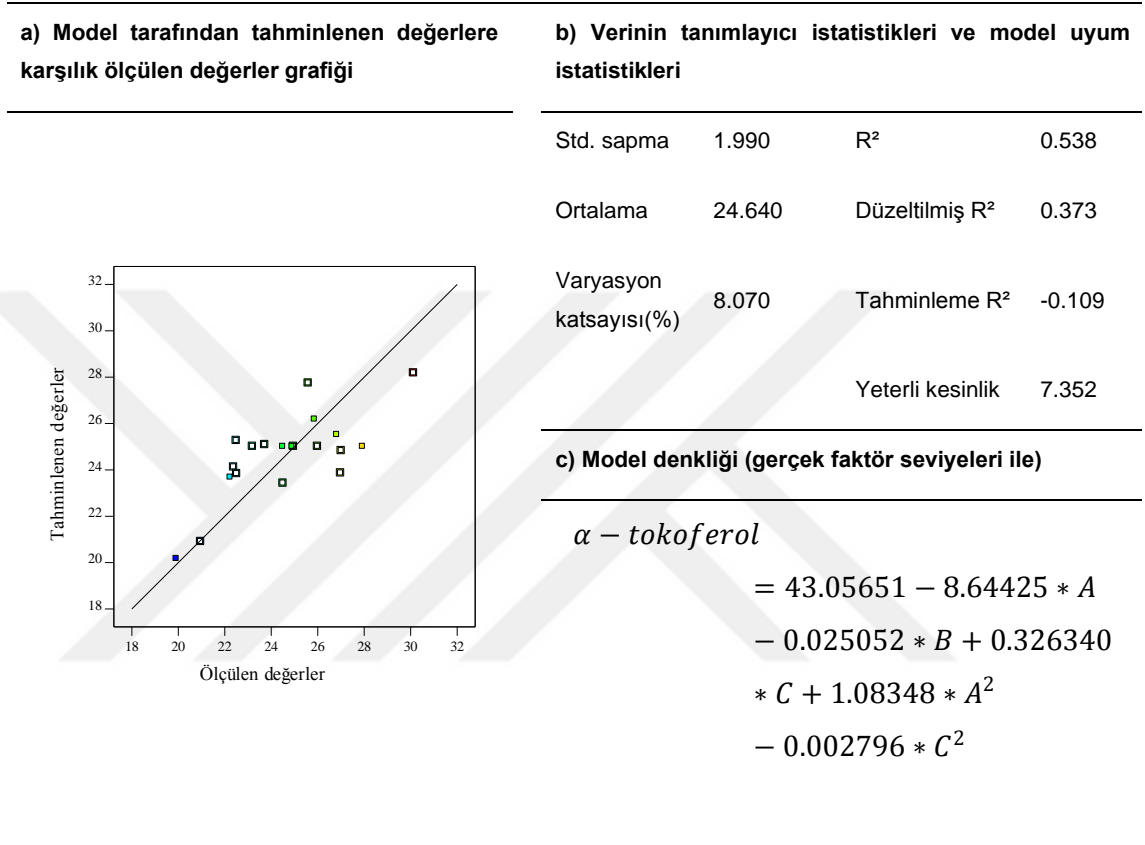
Şekil 4.14. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

Sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında bir uyum görülmektedir. ANOVA tablosuna göre (Ek 16) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; temel üç parametrenin de istatistiki açıdan model üzerinde etkisinin olmadığı ($P > 0.05$) görülmektedir. Genel olarak grafikler üzerinde işlem parametrelerinin önemli bir etkisi olduğu gözlemlenmiş olsa da istatistiksel olarak bu etkiler önemsizdir. Bu modelde sadece başlık derinliği ve işlem süresi parametrelerinin interaksiyonunda ve işlem süresinin ikinci derece teriminde p-değeri 0.05'in altında hesaplanmıştır.

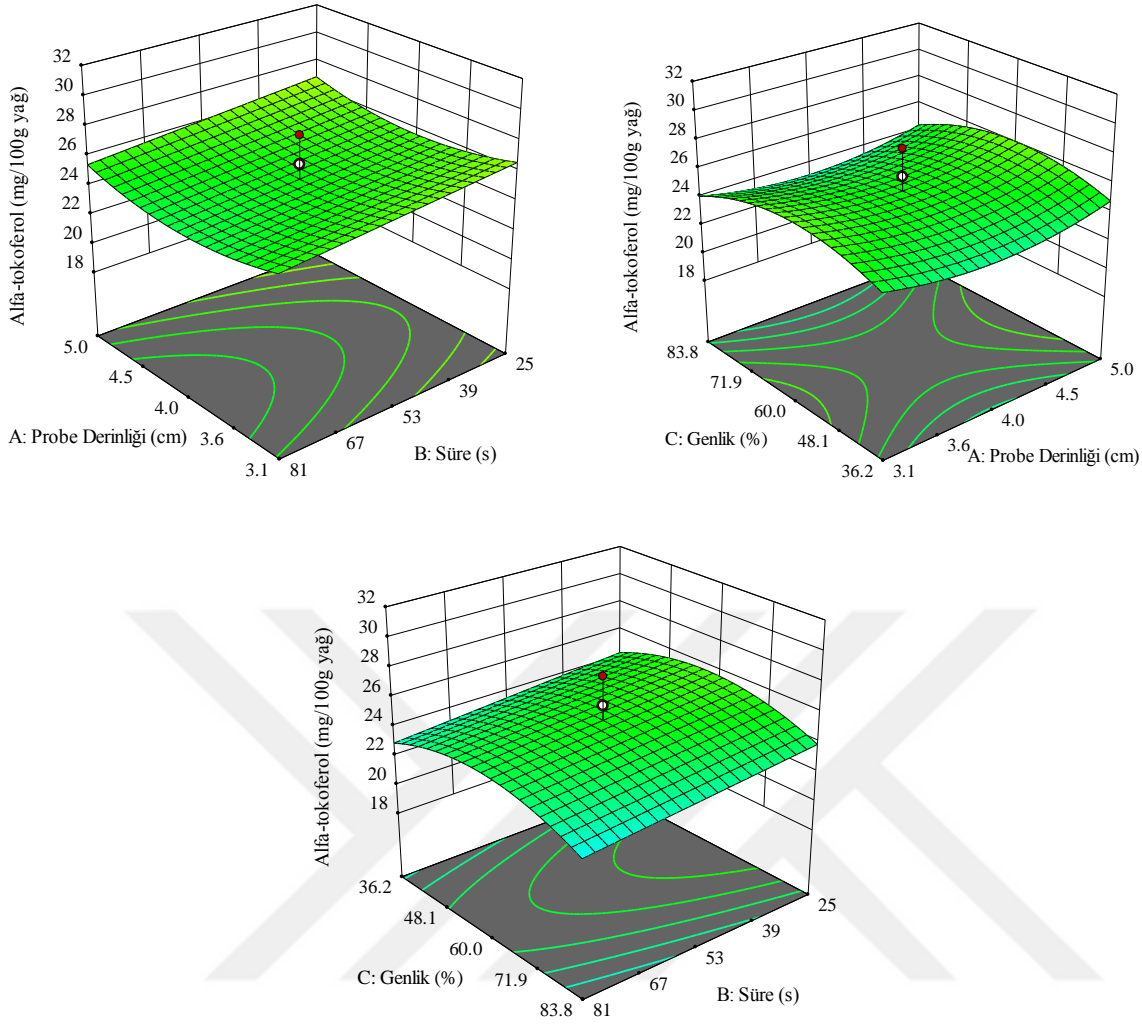
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonucunda α -tokoferol modeli ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve

tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.15'de görülmektedir.

Bu modelin R^2 değeri 0.538, ortalaması 24.640'dır. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerin ise sırasıyla, 0.373 ve -0.109 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen α -tokoferol modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denklığı (c)

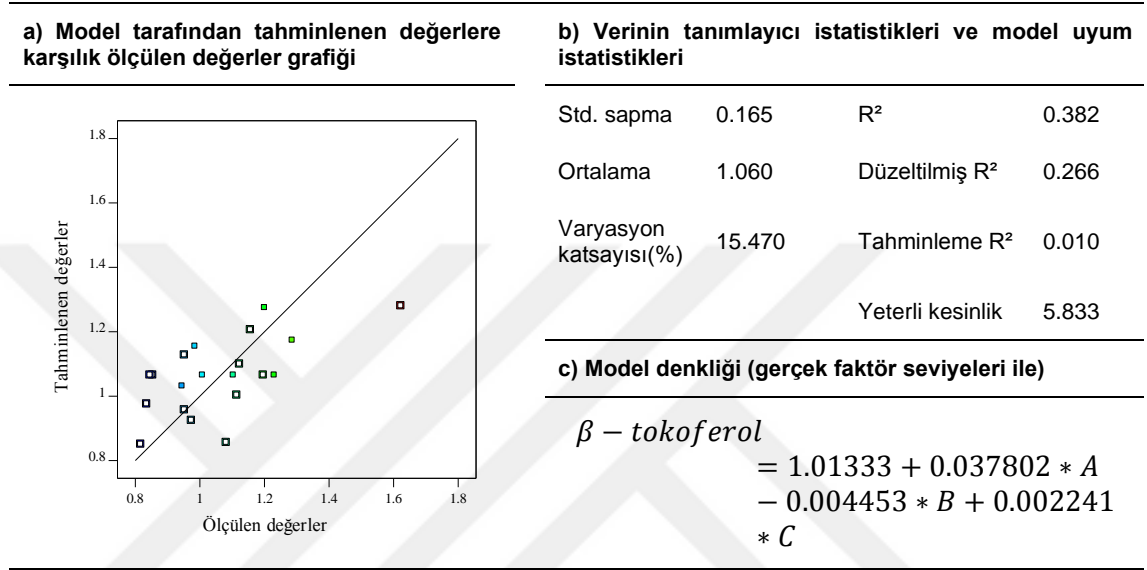


Şekil 4.16. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen α -tokoferol modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

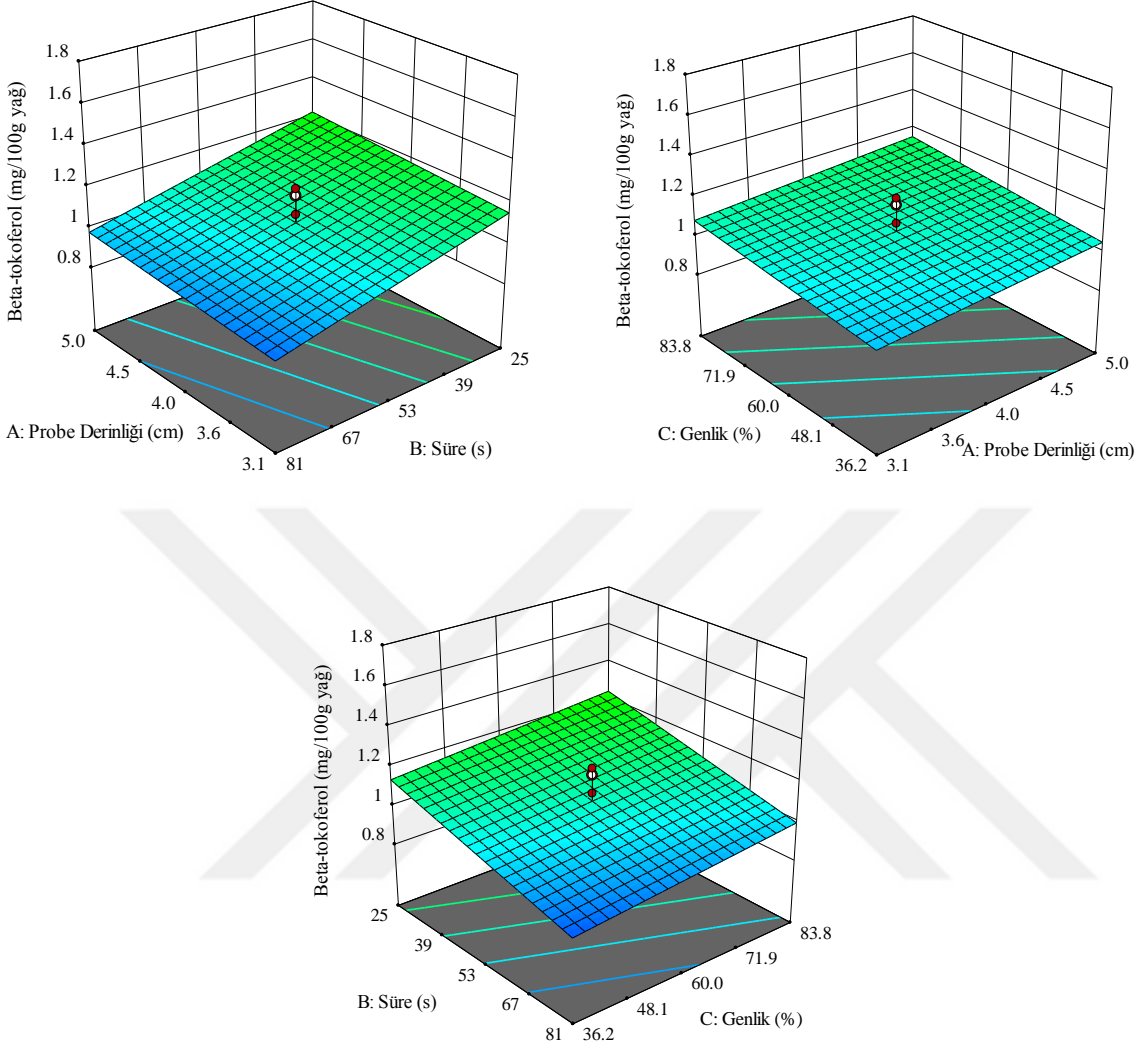
ANOVA tablosu, (Ek 17) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğunu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; üç parametrenin de istatistiki açıdan model üzerinde etkisinin olmadığını ($P > 0.05$) göstermektedir. Bu modelde sadece ultrases genlik miktarının ikinci dereceden terimi önemli bulunmuştur.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonucunda β -tokoferol modeli ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.17’de görülmektedir.

Geliştirilen model tarafından tahmin edilen değerlerin, deneysel olarak elde edilen verileri açıklayabilme derecesini belirlemek için regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı belirlenmiştir. Bu modelin R^2 değeri 0.382, ortalaması 1.06'dır. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerinin ise sırasıyla, 0.266 ve 0.010 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17. Ca(OH)_2 ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen β -tokoferol modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)

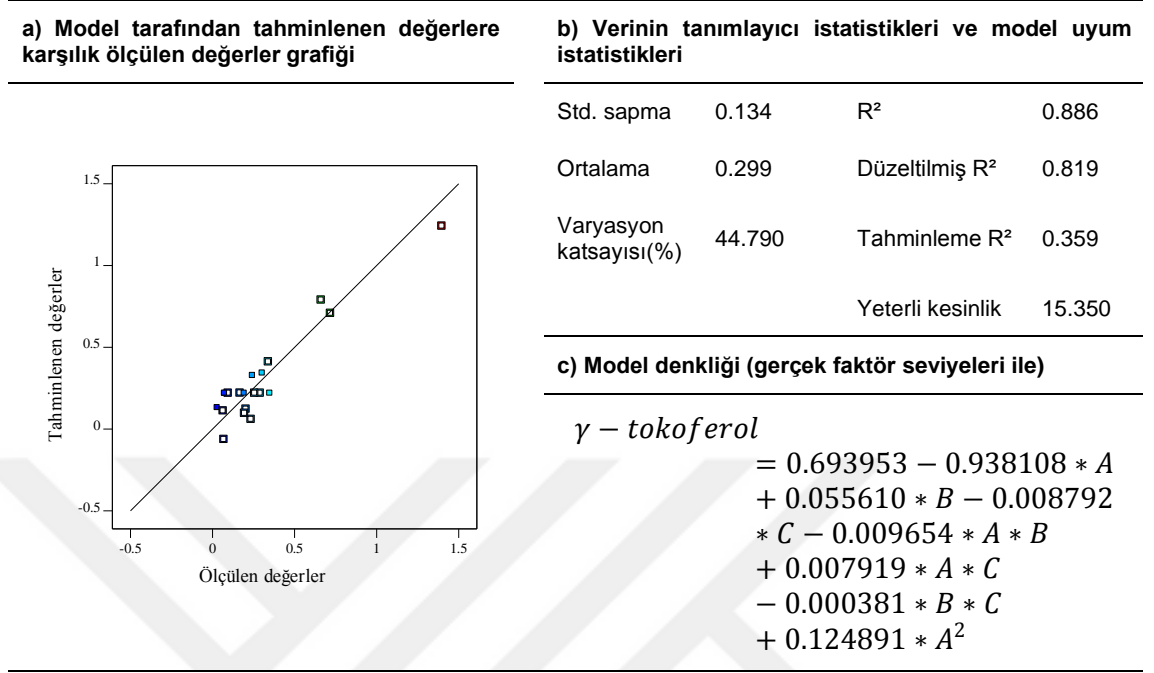


Şekil 4.18. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen β -tokoferol modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

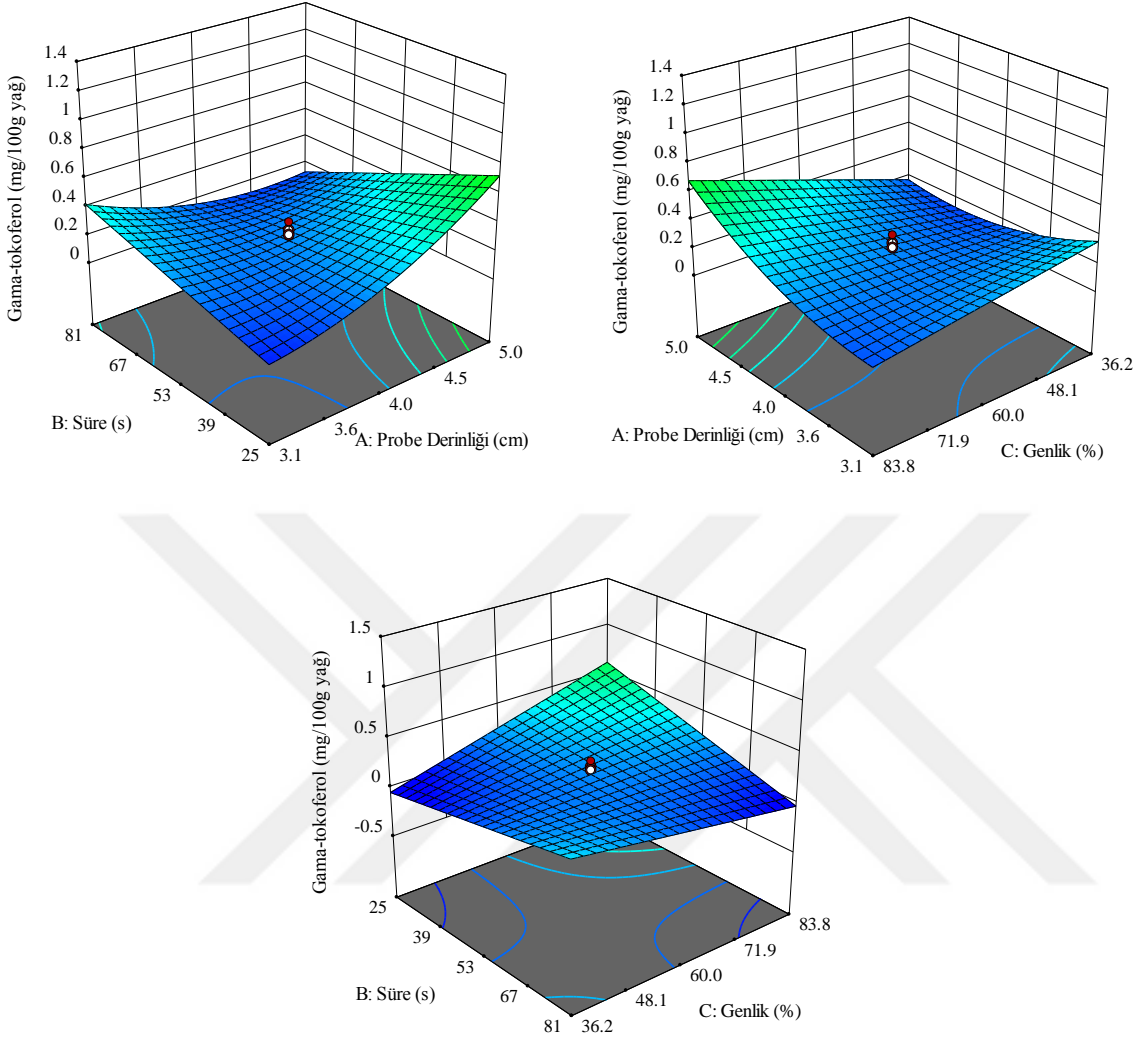
ANOVA tablosuna bakıldığında (Ek 18) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; işlem süresinin istatistiksel açıdan önemli ($P < 0.05$) olduğu görülürken, başlık derinliği ve genlik miktarı parametrelerinin istatistiki açıdan model üzerinde etkili olmadığı görülmektedir ($P > 0.05$). β -tokoferol modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafiklerine göre (Şekil 4.18), genel olarak işlem süresinin kısalmasıyla toplam β -tokoferol miktarının yükseldiği görülmektedir.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonucunda γ -tokoferol modeli ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.19'da görülmektedir.

Bu modelin R^2 değeri 0.886, ortalaması 0.299'dir. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerlerinin ise sırasıyla, 0.819 ve 0.359 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen γ -tokoferol modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denkliği (c)



Şekil 4.20. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için geliştirilen γ -tokoferol modelinin üç boyutlu cevap yüzey grafikleri

Sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında bir uyum görülmektedir. ANOVA tablosundaki değerler incelendiğinde (Ek 19) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra başlık derinliğinin istatistiksel açıdan önemli ($P < 0.05$) olduğu görülürken, işlem süresinin ve genlik miktarı parametrelerinin istatistiki açıdan model üzerinde etkili olmadığı görülmektedir ($P > 0.05$). Genel olarak işlem süresinin ve başlık derinliğinin artması ve genlik miktarının azalması ile toplam γ -tokoferol miktarında artış sağlandığı görülmektedir. Bu yanıtın seviyelerinin düşük olması, tespit edilen etkilerini ve model sağlamlığını olumsuz yönde etkilemektedir.

4.4.4 Ultrases destekli alkali nötralizasyonunda kullanılan tüm alkaliler için ortalama sonuçlarının karşılaştırılması

Ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi önceden belirlenen deneme planına göre farklı parametrelerde (başlık derinliği, genlik, işlem süresi) gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları her denemeye göre detaylı olarak verilmiştir (Tablo 4.3, Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Üç farklı alkali için analiz sonuçlarının ortalaması Tablo 4.7’de yer almaktadır. İstatistiksel değerlendirmede alkaliler kendi aralarında ve Tablo 4.2’de verilmiş olan geleneksel yöntem sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca sonuçlara bakarak modelin tahminlediği değerler ile bulunan değerler arasındaki farklılıklar yorumlanabilmektedir.

Tablo 4.7. Ultrases destekli alkali nötralizasyonunda kullanılan tüm alkaliler için uygulanan deneme planlarında elde edilen ortalama sonuçları

Alkaliler	Serbest yağ asitliği (% oleik asit)	Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	p-anisidin değeri (mmol/kg yağ)	Toplam fenolik madde (mg/kg GAE)	α -tokoferol (mg/100g yağ)	β -tokoferol (mg/100g yağ)	γ -tokoferol (mg/100g)	Rafinasyon kaybı
Aspir Yağı	1.69	13.26	2.99	264.8	34.5	1.13	0.10	-
NaOH	0.49 (0.774)	17.70 (-)	2.06 (0.574)	195.8 (-)	25.0 (-)	0.40 (-)	0.20 (-)	0.82 (-)
MgO	0.79 (0.705)	18.91 (-)	2.96 (-)	156.9 (0.733)	24.7 (-)	0.83 (-)	0.24 (-)	0.81 (-)
Ca(OH) ₂	1.31 (0.729)	24.17 (-)	3.11 (0.500)	185.4 (0.784)	24.6 (0.5385)	1.06 (0.383)	0.30 (0.886)	0.85 (-)

*Tablodaki veriler, ilgili yanıt için tüm deneme setindeki ortalama değeri göstermektedir. Parantez içerisindeki veriler ilgili değişken için geliştirilen modelin R² değeridir. Modeli önemsiz ve/veya uyumsuzluğu önemli olan (model geliştirilemeyen) değişken, parantez içerisinde (-) ile ifade edilmiştir.

NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi sonrasında ulaşılan ortalama serbest yağ asitliği değerinin, diğer alkalilere göre daha düşük olduğu saptanmıştır. **En düşük serbest yağ asitliğine (%0.09) ulaşılan denemenin NaOH ile gerçekleştirilen deneme olduğu ve başlık derinliğinin 4cm, ultrases uygulama süresinin 53s, genlik miktarının %60 olduğu (Tablo 4.3, Deneme19) görülmektedir.** Ultrases destekli alkali nötralizasyonunda temel amaç olan serbest yağ asitliği miktarında sağlanacak en yüksek azalma için sodyum hidroksitin, diğer alkalilerden daha iyi bir performans gösterdiği saptanmıştır.

Oksidasyon ürünlerinin ham yağdan uzaklaştırılması, alkali nötralizasyon aşamasının hedefleri arasında bulunmamaktadır. Ancak bu aşamada oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi, nötr yağ kaybına neden olmanın yanı sıra rafinasyonun

diğer kademelerinin yükünü, uzaklaştırılacak madde miktarı açısından artıracaktır. Bu nedenle rafinasyon öncesi ve sonrasında oksidatif tepkimelerin oluşumunun mümkün olduğunca engellenmesi önemlidir. Oksidasyon ürünlerinden peroksitlerin, uçucu bileşenler olan aldehitlerin, ketonların miktarlarını yansıtan peroksit sayısı ve p-anisidin değeri incelendiğinde, ultrases destekli alkali nötralizasyonunda kullanılan alkaliler arasında NaOH'in daha iyi sonuç verdiği saptanmıştır. Yapışkan maddeleri giderilen aspir yağının peroksit sayısı ve p-anisidin değerinin sırasıyla 13.25 meqO₂/kg yağ ve 2.99 mmol/kg yağ olduğu göz önünde bulundurulduğunda, NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonunda ortalama p-anisidin değerinin başlangıca göre daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle oksidasyon ürünlerinin miktarı göz önünde bulundurulduğunda NaOH, diğer alkalilere kıyasla öne çıkmaktadır.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminin biyoaktif bileşen miktarını, geleneksel alkali nötralizasyona göre daha iyi koruyacağı yönündeki hipotezi değerlendirmek gerekirse özellikle fenolik bileşen kaybının ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi ile azaldığı görülmektedir. Geleneksel alkali nötralizasyon işleminde toplam fenolik madde miktarı; NaOH, MgO ve Ca(OH)₂ için sırasıyla 161.8, 152.8 ve 162.8 mg/kg yağ olarak belirlenmiştir. Ancak ultrases destekli alkali nötralizasyon sonuçlarının her alkali için ortalama değerleri incelendiğinde NaOH, MgO ve Ca(OH)₂ için toplam fenolik madde değerlerinin 195.8, 156.9, 185.4 mg/kg olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, aspir yağındaki toplam fenolik madde miktarındaki değişim açısından ultrases destekli alkali nötralizasyon uygulamasının daha üstün olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde geleneksel ve ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemlerinin α -tokoferol miktarları üzerine etkileri karşılaştırıldığında geleneksel yöntemde α -tokoferol miktarı, NaOH, MgO ve Ca(OH)₂ için sırasıyla 21.45, 19.56 ve 21.83mg/kg yağ olarak belirlenmiştir. Ultrases destekli alkali nötralizasyon sonuçlarının her alkali için ortalama değerleri incelendiğinde; NaOH, MgO ve Ca(OH)₂ için α -tokoferol değerlerinin 25.0, 24.7, 24.6mg/kg olduğu görülmektedir. Ortalama değerlerin karşılaştırması sonucunda, ultrases destekli alkali nötralizasyon işleminde α -tokoferol'ün geleneksel alkali nötralizasyon işlemine kıyasla daha fazla korunduğu görülmüştür.

Tablo 4.8'de verilen yanıtlar, her alkali için optimizasyon modeli tarafından tahmin edilen değerleri göstermektedir. Her alkali için ayrı optimizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Peroksit sayısı ve rafinasyon kaybı yanıtları hiçbir alkali deneme planında uygun model ile ifade edilemediği için optimizasyon tablosuna dahil edilmemiştir.

Her ne kadar çalışmanın hipotezinde tüm yanıtlar için bir optimizasyon hedefi öngörülmüş olsa da her yanıtın model uyumu göstermediği görülmüştür (Tablo 4.7, Tablo 4.8). Bu durum iki faktörden kaynaklanabilmektedir. Öncelikle, deneme planında verilen noktalarda alınan ölçüm sayısının ilgili yanıtı anlamlı bir matematiksel model ile ifade etmede yetersiz olduğu düşünülebilir. İkincisi, faktör-yanıt ilişkisinin gözlem sayısından bağımsız olacak şekilde anlamlı bir matematiksel bağıntı göstermemesidir. Bu durum, faktör yanıt ilişkisindeki kinetik ile ilgili olup, gözlem veya ölçüm yapılmadan, önceden tahminlenmesi mümkün olmayan bir durumdur. Bu nedenle hipotezle uyumlu olacak biçimde araştırmanın hedefleri çerçevesinde sonuçlar ele alınarak yanıt-faktör ilişkileri matematiksel olarak ifade edilmeye çalışılmıştır. Bu matematiksel modellerin uyum istatistiklerinin yetersiz olması durumunda ilgili modelleri bir sonraki aşama olan optimizasyonda kullanmak, optimizasyonun güvenilirliğini olumsuz etkileyecektir (Dean and Voss, 1999). Bu gerekçeler nedeniyle model uyumluluğunun bulunmadığı yanıtlar optimizasyon hedefine eklenmemiş, ancak optimizasyon sonucunda tahminlenen değerleri Tablo 4.8’de gösterilmiştir.

Tablo 4.8. Sodyum hidroksit, magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksit ile gerçekleştirilen denemelerin optimizasyon hedefleri ve sonuçları

Alkali	Faktörler			Yanıtlar						
	Genlik (%)	Süre (s)	Başlık derinliği (cm)	Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	p-anisidin (mmol/kg yağ)	Toplam fenolik madde (mg/kg GAE)	α -tokoferol (mg/100g yağ)	β -tokoferol (mg/100g yağ)	γ -tokoferol (mg/100g)	İstenilirlik faktörü (Desirability factor)
NaOH	83.7	81	4.6	0.33 (↓)	1.25 (↓)	201.2	24.5	0.4	0.1	0.793
MgO	83.7	81	3.7	0.67 (↓)	3.37	203.3 (↑)	26.2	0.8	0.4	0.619
Ca(OH) ₂	83.7	25	5.0	1.42 (↓)	2.66 (↓)	229.6 (↑)	25.1 (↑)	1.3 (↑)	1.2 (↑)	0.589

* Parantezler içerisindeki oklar, ilgili alkalide gerçekleştirilen optimizasyonda o yanıtın maksimize veya minimize hedeflendiğini göstermektedir. Okların bulunmadığı yanıtlar uygun bir model oluşturulamadığı için optimizasyon hedefine eklenmemiştir ancak optimizasyon sonucunda tahminlenen değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.8’de verilen değerler incelendiğinde NaOH ve MgO ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işleminde serbest yağ asitliği düzeyinin etkin biçimde azaldığı, Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen işlemlerde ise istenen azalmanın gerçekleşmediği görülmektedir. Araştırmanın hedefleri doğrultusunda biyoaktif madde miktarlarındaki değişim incelendiğinde ise tokoferol miktarları üzerinde önemli bir farklılık gözlemlenmezken, toplam fenolik madde miktarının Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işlemi uygulanan aspir yağlarında daha yüksek düzeylerde olduğu görülmektedir. Her ne kadar, toplam fenolik madde miktarı üzerine Ca(OH)₂ in olumlu

etkileri gözlemlense de serbest asitlik miktarlarındaki düşüşler göz önünde bulundurulduğunda NaOH ile gerçekleştirilen alkali nötralizasyon işlemlerinde endüstriyel hedeflere en yakın sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Tüm değerlendirmeler ışığında yapılan optimizasyon sonucunda araştırmanın ikinci aşaması olan renk açma denemelerinde NaOH ile ultrases destekli alkali nötralizasyonu yöntemi uygulanarak üretilen nötr aspir yağının kullanılmasına karar verilmiştir. Bu değerlendirmede, alkali nötralizasyon işleminin temel amacı olarak daha düşük serbest yağ asitliğine NaOH kullanımı ile ulaşılabilmesi önemli bir etken olmuştur.

4.5 Renk Açma İşlem Parametrelerinin Modellenmesi

Renk açma denemelerinde, optimum koşullarda (%83.7 genlik, 81s işlem süresi ve 4.6cm başlık derinliği) ultrases destekli alkali rafinasyon ile üretilen nötr aspir yağı kullanılmıştır. Nötr aspir yağının incelenen özelliklerine ait deneysel olarak saptanan ve model ile tahmin edilen değerler Tablo 4.9’da verilmiştir. Renk açma işlemi uygulanan nötr aspir yağının serbest yağ asitliği ve peroksit sayısı değerleri tekerrürleri ile detaylı olarak Ek 20 ve 21’de verilmiştir.

Tablo 4.9. Renk açma denemeleri öncesinde optimum ultrases destekli alkali nötralizasyon koşulları ile gerçekleştirilen deneme sonuçları ve optimum değerlerin karşılaştırılması

	Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	p-anisidin (mmol/kg yağ)	Toplam fenolik madde (mg/kg GAE)	α -tokoferol (mg/100g yağ)	β -tokoferol (mg/100g yağ)	γ -tokoferol (mg/100g)	Toplam Karotenoid miktarı (mg/kg)	Toplam Klorofil miktarı (mg/kg)
Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için gerçekleştirilen optimizasyon modeli ile tahmin edilen değerler	0.33	1.25	201.20	24.50	0.40	0.10	-	-
Optimum koşullarda ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi uygulanan aspir yağı	0.41 ± 0.01	1.29 ± 0.01	198.60 ± 2.1	28.20 ± 0.5	-	-	1.85 ± 0.07	2.82 ± 0.11

* tespit edilemeyen değerler “-” ile gösterilmiştir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi için oluşturulan optimizasyon modeli ile tahmin edilen değerler ve deneysel olarak saptanan değerler t-testi ile karşılaştırılmıştır. Tahmin edilen ve deneysel olarak saptanan serbest yağ asitliği ile α -tokoferol miktarı değerlerinin istatistiksel olarak farklılık gösterdiği, ancak diğer değerlerin (*p-anisidin; toplam fenolik madde miktarı; β - ve γ -tokoferol*) tahminlenen ve

deneysel olarak saptanan sonuçları arasında $\alpha=0.05$ önem düzeyinde bir farklılık olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca renk açma denemelerinde kullanılan nötr aspir yağının toplam karotenoid ve toplam klorofil miktarı da belirlenerek sonuçlar Tablo 4.9’da verilmiştir.

Renk açma işleminde adsorbant çeşidine, miktarına ve renk açma yöntemine bağlı olarak nötr aspir yağının; serbest yağ asidi içeriği, peroksit sayısı, p-anisidin değeri, UV ışığında soğurma değerleri (K232, K270), karotenoid ve klorofil miktarlarında oluşan değişimler Tablo 4.10’da görülmektedir.

Renk açma işleminde; hem aktifleştirilmiş ağartma toprağının yapısı hem de uygulanan yüksek sıcaklık yağın oksidasyonu açısından sorun oluşturabilmektedir. Bu nedenle renk açma işlemi sırasında yağda oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin ve konjuge yapı oluşumunun takibi açısından yağın peroksit sayısı, p-anisidin değeri ve UV ışığında özgül soğurma değerlerinin (K232 ve K270) saptanması gerekmektedir (Arslan, 2009; Gürpınar 2011).

Nötr aspir yağının peroksit sayısı ve p-anisidin değeri sırasıyla 13.26meqO₂/kg yağ ve 1.29mmol/kg olarak saptanmıştır. Farklı adsorbant çeşidi ve miktarlarında, kuru ve yaş renk açma yöntemleriyle rengi açılan aspir yağı örneklerinin peroksit sayısının 16.59-54.54meqO₂/kg yağ, p-anisidin değerinin ise 0.21-12.31mmol/kg arasında değiştiği saptanmıştır. Genel olarak her iki değerde de renk açma işlemi ile artış olduğu Tablo 4.10’da görülmektedir. Adsorbant olarak doğal sepiyolit’in kullanıldığı, yaş renk açma yönteminin uygulandığı renk açma işleminde (*Deneme 3* ve *Deneme 20*) p-anisidin değerinin (0.48, 0.21mmol/kg yağ) azaldığı saptanmıştır. Ghazani et al. (2013) ise, kanola yağına uygulanan yaş ve kuru renk açma işleminin yağın p-anisidin değerlerini yükselttiğini belirtmekte, bu artışı, hidroperoksitlerin parçalanması ile aldehit ve keton oluşumuna bağlamaktadır.

Yağdaki konjuge dien ve trien miktarlarının bir göstergesi olan K232 ve K270 değerleri nötr aspir yağında sırasıyla 1.763 ve 0.752 olarak saptanmıştır. Bu değerlerin renk açma işlemine tabi tutulan aspir yağlarında sırasıyla 2.817-2.999 ve 1.062-2.998 arasında değiştiği Tablo 4.10’da görülmektedir. Renk açma işlemi ile K232 ve K270 değerlerinin başlangıç değerlere göre arttığı gözlemlenmektedir. Arslan (2009) yaptığı çalışmada da, renk açma işleminin pamuk yağının K232 ve K270 değerlerinde artışlara neden olduğunu gözlemlemiştir. Renk açma sıcaklığı ve asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı kullanımı, bu değerlerde artış oluşturmaktadır.

Tablo 4.10. Renk açma işlemi ile aspir yağının incelenen özelliklerindeki değişim

Deneme No	Adsorbant Miktarı (% yağ)	Adsorbant tipi	Renk Açma Yöntemi	Peroksit Sayısı O ₂ /kg yağ)	p-anisidin (mmol/kg yağ)	UV ışığında özgül soğurma		Toplam karotenoid miktarı (mg/kg)	Toplam klorofil miktarı (mg/kg)	Adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı(gr)
						K232	K270			
Nötr aspir yağı	-	-	-	13.26	1.29	1.763	0.752	1.850	2.820	-
1	1.7	Bentonit	KRA	19.85	12.31	2.996	2.998	0.165	0.196	18.08
2	0.9	Sepiyolit	KRA	54.54	1.96	2.999	2.011	0.520	0.685	17.45
3	1.1	Sepiyolit	YRA	41.28	0.48	2.989	1.493	0.580	0.440	17.19
4	0.9	Sepiyolit	KRA	31.43	1.46	2.995	1.945	0.585	0.604	16.86
5	0.9	Bentonit	KRA	29.79	6.74	2.996	2.996	0.625	1.142	15.86
6	1.7	Bentonit	YRA	33.27	8.21	2.900	2.900	0.385	0.701	15.59
7	0.1	Sepiyolit	YRA	41.47	4.52	2.971	1.202	0.835	0.343	13.37
8	0.1	Sepiyolit	KRA	42.81	8.11	2.961	1.062	1.115	1.452	16.01
9	0.1	Bentonit	YRA	47.97	5.90	2.937	1.146	1.105	1.338	13.16
10	0.1	Sepiyolit	KRA	46.50	5.65	2.966	1.131	1.135	1.419	14.98
11	0.1	Bentonit	YRA	48.12	4.28	2.984	1.234	1.155	1.126	15.42
12	1.7	Bentonit	KRA	26.52	7.50	2.876	2.876	0.445	0.571	19.82
13	0.3	Bentonit	KRA	31.47	11.45	2.943	2.052	1.270	1.256	15.64
14	0.1	Sepiyolit	YRA	39.76	4.39	2.962	1.148	1.270	1.680	13.85
15	1.7	Sepiyolit	YRA	28.09	5.45	2.963	2.626	0.560	0.930	16.35
16	1.1	Bentonit	YRA	39.51	4.84	2.913	1.983	0.585	1.060	16.38
17	1.4	Sepiyolit	KRA	16.59	3.85	2.876	2.090	0.815	1.272	18.57
18	1.7	Bentonit	KRA	19.57	7.22	2.948	2.948	0.410	0.685	18.74
19	1.7	Bentonit	YRA	23.19	8.77	2.817	2.817	0.460	0.914	18.8
20	0.9	Sepiyolit	YRA	38.06	0.21	2.851	1.769	0.720	1.060	16.71

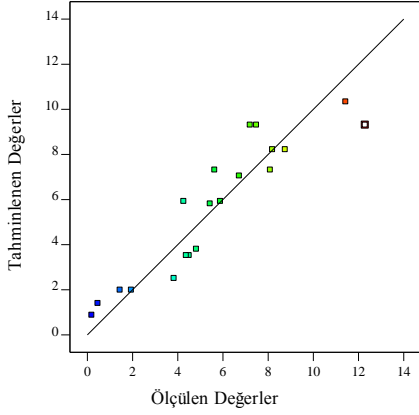
*KRA: Kuru renk açma, YRA: Yaş renk açma deneme

Renk açma işleminin etkinliğinin önemli bir göstergesi olan toplam karotenoid ve toplam klorofil miktarındaki değişimler de incelenmiştir. Nötr aspir yağının toplam karotenoid miktarı 1.850mg/kg, toplam klorofil miktarı ise 2.82mg/kg olarak saptanmıştır (Tablo 4.10). Farklı koşullarda rengi açılan aspir yağının toplam karotenoid miktarının 0.165-1.270 mg/kg, toplam klorofil miktarının ise 0.196-1.680 mg/kg değerleri arasında değiştiği saptanmıştır. Klorofil güçlü bir prooksidan olup ışık etkisiyle fotooksidasyona neden olarak yağın oksidasyonunu hızlandırmaktadır. Bu nedenle renk açma işlemi ile klorofil miktarının mümkün olduğunca azaltılması amaçlanmaktadır. Antioksidan özellikteki karotenoidler ise yüksek sıcaklıkta bu özelliklerini kaybetmektedirler (Liang et al. 2018).

Renk açma işlemi sırasında kullanılan adsorbant bir miktar yağ bünyesinde tutarak yağ kaybına neden olmaktadır. Bu kaybı belirlemek için, renk açma işleminde adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı saptanmıştır. Yağ kaybının, 100g aspir yağında 13-19g arasında değiştiği belirlenmiştir. Elde edilen değerlerin 100g yağ üzerinden hesaplanması ve uzaklaşan yağ miktarının belirlenmesinde filtre kağıdından süzme yönteminin uygulanması nedeniyle değerler, beklenenden yüksek çıkmıştır. Ancak yanıt - faktör ilişkilerinin matematiksel modellenmesi miktardaki değişimler üzerinden gerçekleştirildiğinden, etkilerin incelenmesi için elde edilen sonuçların kullanılabilirliği mümkün olmaktadır.

Renk açma denemeleri sonrasında gerçekleştirilen istatistiksel değerlendirmede p-anisidin, toplam karotenoid miktarı ve adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı yanıtlarının model istatistiklerinin uygun olduğu (model önemli ve model uyumsuzluğunun önemsiz olması) belirlenmiştir. Model uyumu tespit edilen yanıtlar için ayrıntılı olarak model ANOVA tabloları her model için Ek 22-24'te verilmiş, model, tahminlenen değerler ve ölçülen değerler grafiği, model istatistikleri ve model denklemleri üzerinden değerlendirmeler yapılmış ve optimizasyon gerçekleştirilmiştir.

a) Model tarafından tahminlenen değerlere karşılık ölçülen değerler grafiği



b) Verinin tanımlayıcı istatistikleri ve model uyum istatistikleri

Std. sapma	1.540	R ²	0.849
Ortalama	5.670	Düzeltilmiş R ²	0.779
Varyasyon katsayısı(%)	27.130	Tahminleme R ²	0.655
		Yeterli kesinlik	10.402

c) Model denkliği (gerçek faktör seviyeleri ile)

Bentonit & Kuru Renk açma için;

$$p - anisidin = 13.56087 - 12.58470 * A + 5.92469 * A^2$$

Bentonit & Su Yardımıyla Renk açma için;

$$p - anisidin = 6.77041 - 9.23066 * A + 5.92469 * A^2$$

Sepiyolit & Kuru Renk açma için;

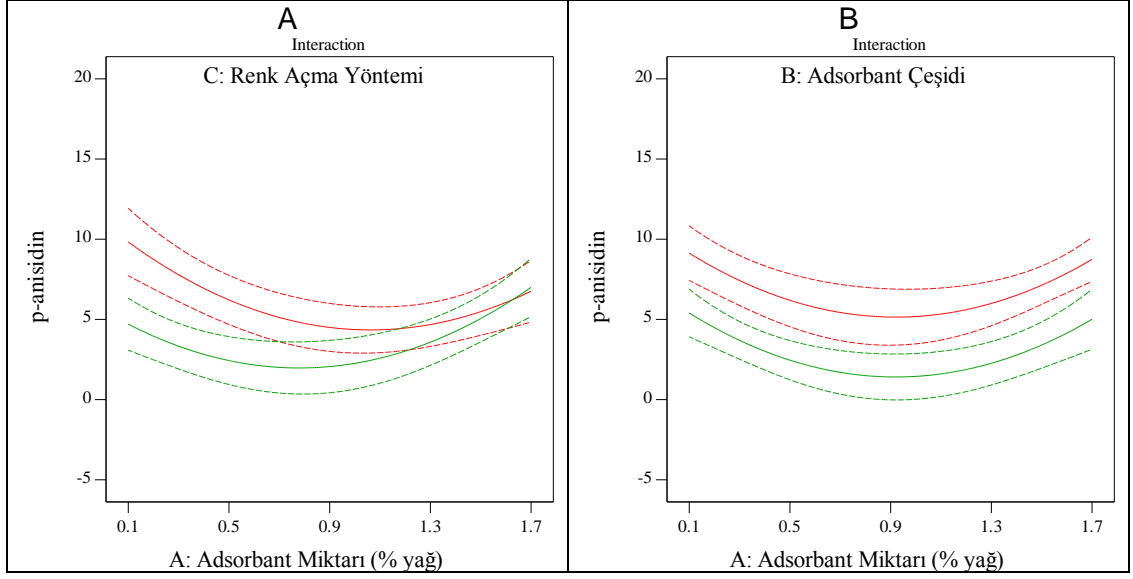
$$p - anisidin = 8.49782 - 12.58470 * A + 5.92469 * A^2$$

Sepiyolit & Su Yardımıyla Renk açma için;

$$p - anisidin = 4.36817 - 9.23066 * A + 5.92469 * A^2$$

Şekil 4.21. Renk açma işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denklileri (c)

Farklı adsorbant ve miktarlarda, farklı yöntemlerle gerçekleştirilmiş renk açma işlemi sonucu elde edilen aspir yağlarının **p-anisidin** modeli ile ilgili uyum grafikleri, model uyum değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.21'de görülmektedir. Bu modelin R² değeri 0.849, ortalaması 5.670'dir. Düzeltilmiş ve tahminlenen R² değerlerinin ise sırasıyla, 0.779 ile 0.655 olduğu görülmektedir. Tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında bir uyum görülmektedir.



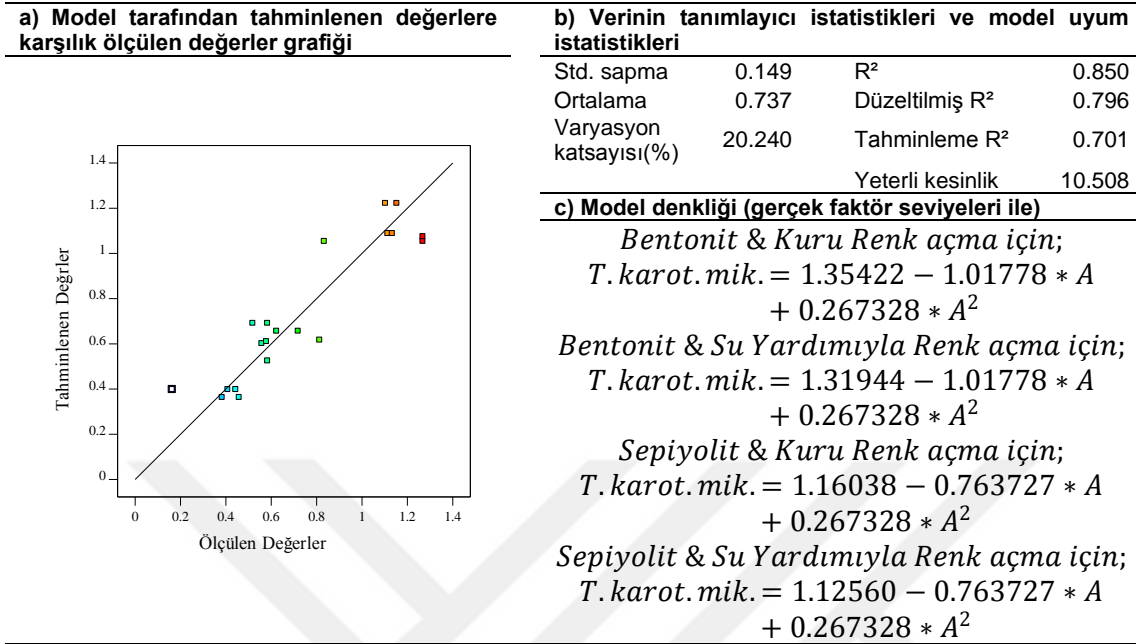
Şekil 4.22. a) farklı renk açma yöntemleri için adsorbant miktarındaki değişimin p-anisidin üzerine etkisi (kırmızı: kuru renk açma, yeşil: su yardımıyla renk açma, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı) b) farklı adsorbant çeşitleri için adsorbant miktarındaki değişimin p-anisidin üzerine etkisi (kırmızı: bentonit, yeşil: sepiyolit, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı)

ANOVA tablosunda (Ek 22) geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; adsorbant çeşidi ve renk açma yönteminin önemli olduğu ($P < 0.05$), adsorbant miktarının istatistiksel olarak ($P > 0.05$) etkisinin olmadığı görülmüştür.

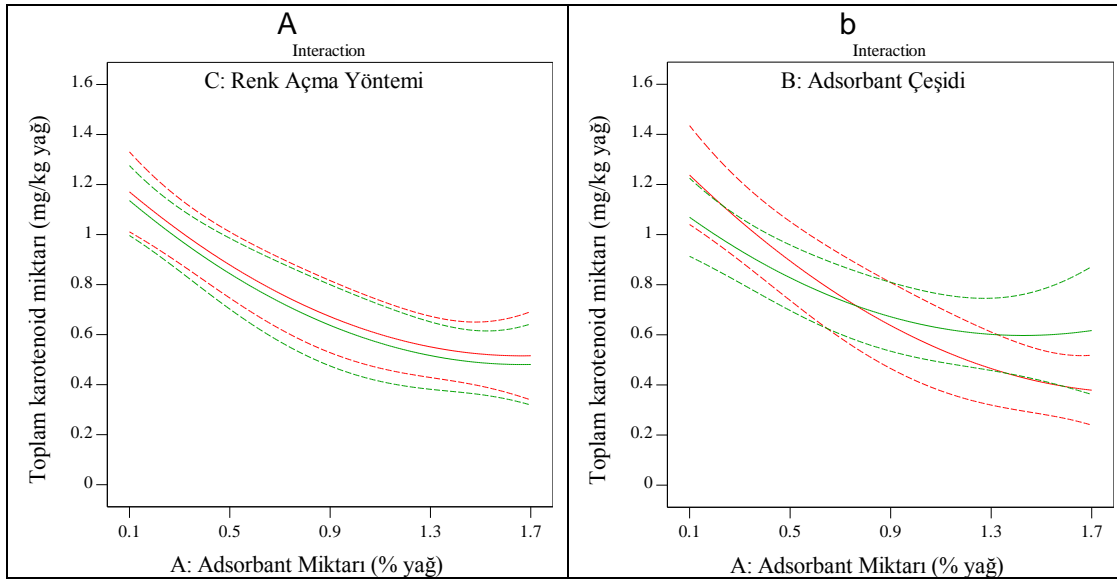
Yaş renk açma yöntemiyle beraber genel olarak kuru renk açmaya göre daha düşük p-anisidin değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Özellikle adsorbant miktarı azaldıkça bu azalma daha net saptanabilmektedir. Ayrıca sepiyolit kullanımı ile bentonite göre daha düşük p-anisidin değerlerine ulaşılabildiği görülmektedir (Şekil 4.22).

Farklı adsorbant ve miktarlarda, farklı yöntemlerle gerçekleştirilmiş renk açma işlemi sonucu elde edilen aspir yağlarının **toplam karotenoid miktarı** modeli ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.23'de görülmektedir.

Bu modelin R^2 değeri 0.8501, ortalaması 0.737'dir. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerleri ise sırasıyla, 0.7965 ile 0.7013 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.23. Renk açma işlemi için geliştirilen toplam karotenoid miktarı modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denklikleri (c)

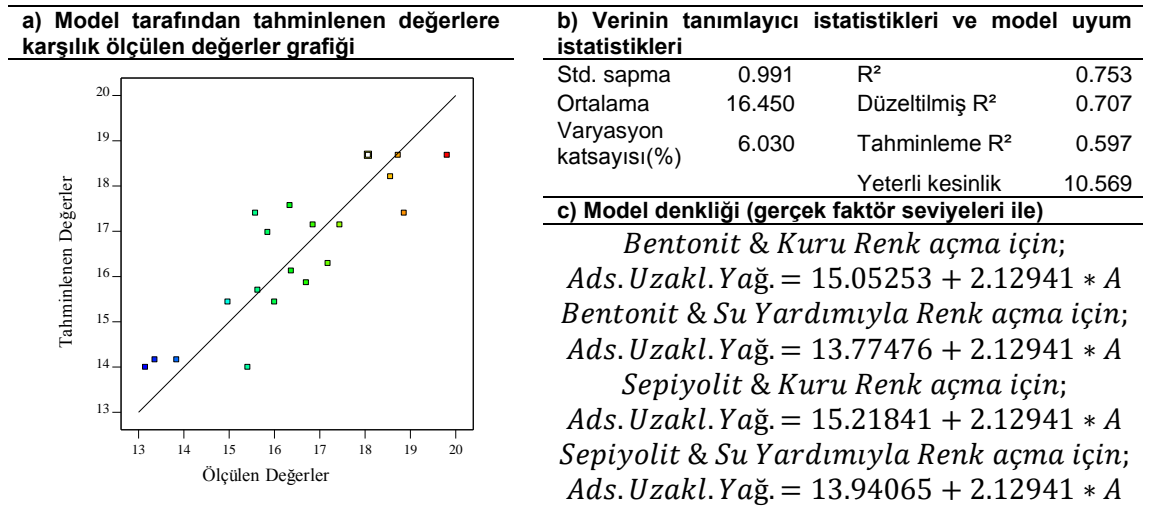


Şekil 4.24. a) farklı renk açma yöntemleri için adsorbant miktarındaki değişimin toplam karotenoid miktarı üzerine etkisi (kırmızı:kuru renk açma, yeşil:su yardımıyla renk açma, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı) b) farklı adsorbant çeşitleri için adsorbant miktarındaki değişimin toplam karotenoid miktarı üzerine etkisi (kırmızı:bentonit, yeşil:sepiyolit, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı)

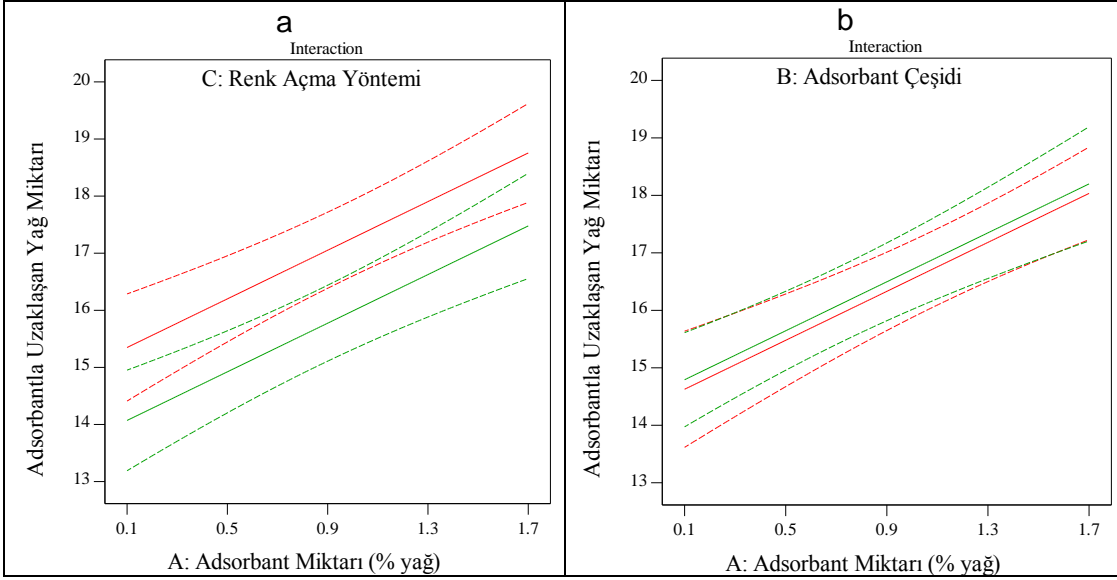
ANOVA tablosunda verilen değerler incelendiğinde (Ek 23); geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P<0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; adsorbant çeşidi ve renk açma yönteminin istatistiksel açıdan etkisinin olmadığı görülürken, ($P>0.05$), adsorbant miktarı istatistiksel olarak ($P<0.05$) önemli bulunmuştur.

Her iki renk açma yöntemi için de adsorbant miktarı arttıkça toplam karotenoid miktarının düştüğü görülmektedir (Şekil 4.24). Çok büyük fark tespit edilmemekle beraber kuru renk açma yönteminde yağ renk açma işlemine göre daha yüksek karotenoid yağda kalmıştır. İki farklı adsorbant çeşidinde adsorbant miktarı arttıkça toplam karotenoid değeri azalmaktadır. Bu azalma bentonit kullanıldığında daha fazlayken sepiyolitte daha düşüktür.

Farklı adsorbant ve miktarlarda, farklı yöntemlerle gerçekleştirilmiş renk açma işlemi sonucu elde edilen aspir yağlarının **adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı** modeli ile ilgili uyum grafikleri, model uyumu değerleri, modelin formülü ve tahminlenen değerlerle ölçülen değerler arasındaki uyumu gösteren çizelgeler Şekil 4.25'de görülmektedir. Modelin R^2 değeri 0.753, ortalaması 16.450'dir. Düzeltilmiş ve tahminlenen R^2 değerleri ise sırasıyla, 0.707 ile 0.597 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25. Renk açma işlemi için geliştirilen adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı modelinin tahminlenen değerlerine karşılık ölçülen değerler grafiği (a), model uyum istatistikleri (b) ve model denklikleri (c)



Şekil 4.26. a) farklı renk açma yöntemleri için adsorbant miktarındaki değişimin adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı üzerine etkisi (kırmızı: kuru renk açma, yeşil:su yardımıyla renk açma, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı) b) farklı adsorbant çeşitleri için adsorbant miktarındaki değişimin adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı üzerine etkisi (kırmızı:bentonit, yeşil:sepiyolit, noktalı çizgiler ilgili eğrinin %95'lik güven aralığı)

ANOVA tablosunda verilen değerler incelendiğinde (Ek 24), sonuçlar incelendiğinde tahminlenen değerler ile ölçülen değerler arasında bir uyum görülmektedir. Geliştirilen modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), bunun yanı sıra parametreler incelendiğinde; adsorbant miktarı ve renk açma yönteminin önemli olduğu ($P < 0.05$), adsorbant çeşidinin istatistiksel olarak ($P > 0.05$) etkisinin olmadığı görülmüştür.

Her iki renk açma yöntemi için de adsorbant miktarı arttıkça adsorbant ile uzaklaşan yağ miktarı artmaktadır. Bu artış kuru renk açmada daha fazladır. Adsorbant çeşitleri incelendiğinde sepiyolit bentonite göre daha fazla yağı absorbe ettiği görülmektedir (Şekil 4.26).

Tüm renk açma kombinasyonları göz önüne alınarak yapılan optimizasyonda model uyumluluğu gösteren ve göstermeyen özelliklerin ortalama değerleri Tablo 4.11'de, optimizasyon sonuçları ise Tablo 4.12'de yer almaktadır.

Tablo 4.11. Renk açma denemeleri sonrasında elde edilen değerler ve model R^2 değerleri

	K232	K270	Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	p-anisidin (mmol/kg yağ)	Toplam karotenoid miktarı (mg/kg)	Toplam klorofil miktarı (mg/kg)	Adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı (g)
Renği açılmış nötr aspir yağı	2.942 (-)	2.021 (-)	34.99 (-)	5.67 (0.849)	0.737 (0.850)	0.944 (-)	16.45 (0.753)

* Veriler, ilgili yanıt için tüm deneme setindeki ortalama değeri göstermektedir. Parantez içerisindeki veriler ilgili değişken için geliştirilen modelin R^2 değeridir. Modeli önemsiz ve/veya uyumsuzluğu önemli olan (model geliştirilemeyen) değişken, parantez içerisinde "-" ile ifade edilmiştir.

Tablo 4.12. Renk açma denemeleri için gerçekleştirilen optimizasyon sonrasında elde edilen ilk üç optimum renk açma işlem koşulları ve bu noktalarda optimizasyon modelinin tahminlediği değerler

Optimum nokta no	Adsorbant Miktarı (% yağ)	Adsorbant Tipi	Renk Açma Yöntemi	p-anisidin (↓)	Toplam karotenoid miktarı (↓)	Adsorbantla uzaklaşan yağ (g) (↓)	İstenilirlik faktörü (Desirability factor)
1	0.817	Sepiyolit	Yaş Renk Açma	1.678	0.782	11.8634	0.681
2	0.807	Sepiyolit	Yaş Renk Açma	1.670	0.778	11.8826	0.681
3	0.949	Bentonit	Yaş Renk Açma	2.024	3.347	13.9885	0.649

* Parantezler içerisindeki oklar, ilgili alkalide gerçekleştirilen optimizasyonda o yanıtın maksimize veya minimize hedeflendiğini göstermektedir. Klorofil miktarı modeli istatistiksel olarak uyumluluk göstermediği için optimizasyon tablosuna dahil edilmemiştir.

Optimizasyon hedefleri olarak en düşük p-anisidin, en düşük toplam karotenoid miktarı ve en düşük adsorbantla uzaklaşan yağ miktarları belirlendiğinde ilk iki optimum noktada sepiyolit kullanımı, ilk üç optimum noktada yaş renk açma yönteminin olduğu görülmektedir. İlk üç optimum noktadan sonra optimizasyon hedeflerine ulaşmanın bir göstergesi olan istenilirlik faktörü 0.6'nın altına düştüğü için Tablo 4.12'de bu değerler yoktur.

Optimizasyon işlemi kategorik faktörleri işleme dahil ederek gerçekleştirilmiştir ve ilk üç optimum nokta için renk açma yönteminin yaş renk açma olduğu görülmektedir. Adsorbant tipi olarak sepiyolit, optimizasyon hedefleri doğrultusunda ilk iki optimum koşul için seçildiği, bentonit bazlı ağartma toprağının üçüncü optimum noktada (istenilirlik faktörü: 0.649) yer aldığı görülmektedir. Bu değerlendirmeler ışığında istenilirlik faktörü en yüksek koşullarda optimizasyon hedeflerine en yakın tahminlemeyi sağladığı düşünüldüğünde projenin amaçları doğrultusunda **optimum renk açma koşulları, sepiyolit toprak tipi olarak seçildiği, toprak miktarının yağın %0.8'i olacak şekilde kullanıldığı ve renk açma yöntemi olarak yaş renk açmanın uygulandığı koşullar olarak belirlenmiştir.** Optimizasyon modeli, bu optimum koşullarda rengi açılan aspir yağının p-anisidin değerini 1.678 mmol/kg yağ, toplam karotenoid miktarını 0.782 mg/kg yağ ve adsorbantla uzaklaşan yağ miktarını 11.8g olarak tahmin etmiştir.

5. SONUÇ

Gerçekleştirilen çalışma; genel olarak “minimal rafinasyon” yaklaşımına yenilikçi teknikler üzerinden katkı sağlayan bir kapsamda gerçekleştirilmiştir. Tezin ilk aşamasında alkali nötralizasyonu işlemi geleneksel ve ultrases destekli olacak şekilde uygulanmıştır. Ultrases destekli alkali nötralizasyon işlemi ile aspir yağında etkin biçimde asitlik azalması hedeflenirken, bu işlemin yağın biyoaktif bileşen içeriği üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Tüm işlemler üç farklı (NaOH, MgO ve Ca(OH)₂) alkali ile gerçekleştirilerek farklı kuvvetlerdeki alkalilerin yağın asitliğinin giderilmesi ve yağdaki biyoaktif madde miktarları üzerindeki etkileri de incelenmiştir.

Ultrases destekli alkali nötralizasyonu işleminde daha yüksek düzeyde serbest yağ asitliği azalması gözlemlenmiş olup aspir yağındaki toplam fenolik madde ve α -tokoferol miktarı kaybının da daha düşük olduğu saptanmıştır. Özellikle serbest yağ asitliğindeki belirgin düşüşlerin, geleneksel alkali nötralizasyonu işlemine göre çok daha kısa sürede gerçekleşmesi (*geleneksel alkali nötralizasyonu:20dk; ultrases destekli alkali nötralizasyonu:6-100s*), ultrases uygulaması sırasında yağ ve alkali karışımı içerisinde oluşan kavitasyon kuvvetlerinin, sadece iyi bir alkali-yag teması sağlamadığı bunun yanı sıra sabunlaşma reaksiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisinin bir kısmını da karşıladığını göstermektedir.

Aspir yağının peroksit sayısı ve p-anisidin değerlerindeki değişim incelendiğinde özellikle NaOH ve MgO kullanılarak gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonda, geleneksel yonteme göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunun yanı sıra aspir yağının tokoferol kompozisyonu bakımından baskın bileşen olan α -tokoferol miktarı, NaOH ve Ca(OH)₂ kullanılarak gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonda daha iyi korunmuştur. Bunun yanı sıra geleneksel yonteme göre karşılaştırıldığında ultrases destekli alkali nötralizasyon daha iyi sonuçlar vermiştir. **Ultrases destekli asitlik giderme işleminin optimum parametreleri; alkali olarak NaOH kullanıldığı ultrases uygulamasında genlik miktarının %83.7, ultrases uygulama süresinin 81s ve başlık derinliğinin 4.6cm olduğu koşullar olarak belirlenmiştir (Tablo 4.8). Bu koşullarda üretilen nötr aspir yağının serbest yağ asidi içeriği %1.69 değerinden %0.41 değerine düşerken, toplam fenolik madde miktarında %25, α -tokoferol miktarında %18.2 kayıp meydana gelmiştir (Tablo 4.9). Geleneksel yontemle üretilen nötr aspir yağında ise bu değerler sırasıyla; %0.88 serbest yağ asidi içeriği; %38.9 toplam fenolik madde miktarında ve %37.8 α -tokoferol miktarında kayıp olarak belirlenmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda; araştırma kapsamında geliştirilen ultrases destekli alkali**

nötralizasyon işleminin, geleneksel alkali nötralizasyonu yöntemine göre serbest asitlik miktarındaki azalma ve biyoaktif bileşenlerin korunması açısından daha etkin olduğu söylenebilir.

Araştırmanın ikinci aşamasında; sepiyolitın renk açma performansı, asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı ile karşılaştırılmış, ayrıca yaş ve kuru renk açma işlemleri de renk açma etkinlikleri açısından kıyaslanmıştır.

Renk açma kademesinde genel olarak sepiyolitın işlem performansı açısından (renk maddelerinin adsorbsiyonu ve ağartma toprağı ile kaybolan yağ miktarı), asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağına benzer sonuçlar verdiği, özellikle p-anisidin değerindeki ve toplam karotenoid miktarındaki değişim göz önünde bulundurulduğunda sepiyolit kullanımının daha avantajlı olduğu saptanmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçların; ülkemizde önemli miktarda üretilen sepiyolitın renk açma işleminde etkin olarak kullanılabileceğini ortaya koyması, önemli bir bulgu olarak değerlendirilmiştir. Renk açma yöntemleri karşılaştırıldığında ise yaş renk açma yönteminde adsorbant tarafından tutulan yağ miktarının daha az olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abedi, E., Sahari, M. A., Barzegar, M. and Azizi, M. H.,** 2015, Optimisation of soya bean oil bleaching by ultrasonic processing and investigate the physico-chemical properties of bleached soya bean oil, *International Journal of Food Science & Technology*, 50(4), 857-863p.
- Ablay, Ö. D., Özdikicierler, O. ve Gümüşkesen, A. S.,** 2019, Ham Bitkisel yağların rafinasyonunda ultrases uygulamaları, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*.
- Anonim,** 2014, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Analiz Metotları Tebliği (Tebliğ No: 2014/53), Türk Gıda Kodeksi, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ankara.
- Anonim,** 2015, World Olive Oil Figures, International Olive Oil Council.
- AOCS,** 1998, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, fifth edition, American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA.
- Araujo, G. S., Matos, L. J. B. L., Fernandes, J. O., Cartaxo, S. J. M., Gonçalves, L. R. B., Fernandes, F. A. N. and Farias, W. R. L.,** 2013, Extraction of lipids from microalgae by ultrasound application: Prospection of the optimal extraction method, *Ultrason. Sonochem.*, 20, 95–98p.
- Arslan, F. N.,** 2009, Ülkemizde üretilen pamuk yağlarının rafinasyonunun iyileştirilmesiyle kullanım verimliliklerinin artırılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 219s.
- Ayyıldız, H. ve Kara, H.,** 2015, Yemeklik Yağlardaki Serbest Yağ Asidi Düzeyinin Standart Metotlara Alternatif Geliştirilen Akış Enjeksiyon Metoduyla Belirlenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*,(40), 23-40s.
- Başaran, S. H.,** 2016, Keten Tohumu Yağı, Ayçiçeği Yağı Ve Zeytinyağının otooksidasyonu Sırasında epoksi Yağ Asitleri Oluşumunun İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 52s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Da Porto, C., Porretto, E. and Decorti, D.,** 2013, Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds, *Ultrason. Sonochem.*, 20, 1076–1080p.
- De Greyt, W. F.,** 2012, Current and future technologies for the sustainable and cost-efficient production of high quality food oils, *European journal of lipid science and technology*, 114(10), 1126-1139p.
- Dean, A., Voss, D. and Draguljić, D.,** 1999, Design and analysis of experiments, New York: Springer, (Vol. 1).
- Dedetaş, N.,** 2016, Sporopollenin Ekzin Kapsül ile Balık Yağı Enkapsülasyonuna Ultrases Teknolojisinin Etkisinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Demirdöven, A.,** 2009, Portakal suyu üretiminde bazı elektriksel yöntemlerin verim ve kalite üzerine etkileri, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 259s.
- Djenouhat, M., Hamdaoui, O., Chiha, M. and Samar, M. H.,** 2008, Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane. Part 1: Membrane stability, *Sep. Purif. Technol.*, 62, 636–641p.
- Durmaz, G. and Gökmen, V.,** 2019, Effect of refining on bioactive composition and oxidative stability of hazelnut oil. *Food Research International*, 116, 586-591p.
- El-Mallah, H., El-Shami, S., Hassanien, M. M. and Abdel-Razek, A. G.,** 2011, Effect of chemical refining steps on the minor and major components of cottonseed oil, *Agric. Biol. J. N. Am.*, 2(2), 341-349p.
- Essid, K., Trabelsi, M. and Frikha, M. H.,** 2006, Effects of neutralization with lime on the quality of acid olive oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(10), 879-884p.
- Farhoosh R., Einafshar S. and Sharayei P.,** 2009, The effect of commercial refining steps on the rancidity of soybean and canola oils, *Food Chem.*, 115, 933–938p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fathi, A., Sahari, M. A., Barzegar, M. and Naghdi Badi, H.,** 2013, Antioxidant activity of *Satureja hortensis* L. essential oil and its application in safflower oil, 1, فصلنامه علمی پژوهشی گیاهان دارویی (45), 51-67p.
- Fattah, R. A., Mostafa, N. A., Mahmoud, M. S. and Abdelmoez, W.,** 2014, Recovery of oil and free fatty acids from spent bleaching earth using sub-critical water technology supported with kinetic and thermodynamic study, *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 5, 261-272p.
- Ferrari, R. A., Schulte, E., Esteves, W., Brühl, L. and Mukherjee, K. D.,** 1996, Minor constituents of vegetable oils during industrial processing, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(5), 587-592p.
- Garcia, A., Ruiz-Mendez, V., Romero, C. and Brenes, M.,** 2006, Effect of refining on the phenolic composition of crude olive oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83(2), 159-164p.
- Ghazani, S. M.,** 2012, The Influence of Traditional and Minimal Refining on the Minor Constituents of Canola Oil, Ph.D.Thesis.
- Ghazani, S.M., Garcia-Llatas, G. and Marangoni, A. G.,** 2013, Minor constituents in canola oil processed by traditional and minimal refining methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 90(5), 743-756p.
- Goula, A. M.,** 2013, Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil - Kinetic modeling, *J. Food Eng.*, 117, 492–498p.
- Gökalp, K.,** 2018, Ham Zeytinyağının Ultrases Etkisi Altında Asitliğinin Giderilmesinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 40s.
- Gümüşkesen, A. S. ve Yemişçiöğlü, F.,** 2010, Bitkisel Sıvı ve Yağ Üretim Teknolojisi. İzmir: Meta Basım.
- Gürpınar, G. Ç.,** 2011, Trakya bölgesinden elde edilen bentonitin ayçiçek yağının ağartma prosesinde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 58s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hosseini, S., Gharachorloo, M., Tarzi, B. G., Ghavami, M. and Bakhoda, H.,** 2015 Effects of ultrasound amplitude on the physicochemical properties of some edible oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(11-12), 1717-1724p.
- Hu, A. J., Feng, Q. Q., Zheng, J., Hu, X. H., Wu, C. and Liu, C. Y.,** 2012, Kinetic model and technology of ultrasound extraction of safflower seed oil, *Journal of Food Process Engineering*, 35(2), 278-294p.
- Icyer, N. C. and Durak, M. Z.,** 2018, Ultrasound-assisted bleaching of canola oil: Improve the bleaching process by central composite design, *LWT*, 97, 640-647p.
- IUPAC,** 1987, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 7th ed Blackwell Jevent Publishers, Oxford.
- Jahouach-Rabai, W., Trabelsi, M., Van Hoed, V., Adams, A., Verhé, R., De Kimpe, N. and Frikha, M. H.,** 2008, Influence of bleaching by ultrasound on fatty acids and minor compounds of olive oil. Qualitative and quantitative analysis of volatile compounds (by SPME coupled to GC/MS), *Ultrason. Sonochem.*, 15, 590–597p.
- Jiang, X., Chang, M., Wang, X., Jin, Q. and Wang, X.,** 2014, The effect of ultrasound on enzymatic degumming process of rapeseed oil by the use of phospholipase A1, *Ultrason. Sonochem.*, 21, 142-148p.
- Karabulut, İ., Topcu, A., Yorulmaz ,A. ve Özay, S. D.,** 2005, Effects of the industrial refining process on some properties of hazelnut oil, *Eur. Food Res.Technol.*, 107, 476-480p.
- Khoei, M. and Chekin, F.,** 2016, The ultrasound-assisted aqueous extraction of rice bran oil, *Food chemistry*, 194, 503-507p.
- Koç B.,** 2008, Püskürtmeli kurutma yöntemi ile yoğurt tozu üretim koşullarının optimizasyonu, *Ege Üniveritesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi*, 237s.
- Koç M.,** 2009, Pastörize sıvı yumurtanın püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum kurutma koşullarının belirlenmesi ve mikroenkapsülasyonu, *Ege Üniveritesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi*, 237s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kreps, F., Vrbiková, L. and Schmidt, Š.**, 2014, Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and β -carotene content in sunflower and rapeseed oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technology*, 116, 1572–1582p.
- Liang, J., Aachary, A. A., Hydamaka, A., Eskin, N. M., Eck, P., and Thiyam-Holländer, U.**, 2018, Reduction of chlorophyll in cold-pressed hemp (*Cannabis sativa*) seed oil by ultrasonic bleaching and enhancement of oxidative stability, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(4), 1700349.
- Mahmood-Fashandi, H., Ghavami, M., Gharachorloo, M., Abbasi, R. Mousavi-Khaneghah, A.**, 2017, Using of Ultrasonic in Degumming of Soybean and Sunflower Seed Oils: Comparison with the Conventional Degumming, *Journal of food processing and preservation*, 41(1), e12799.
- Naz, S., Sherazi, S. T. H. and Talpur, F. N.**, 2011, Changes of totaltocopherol and tocopherol species during sunflower oil processing, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 88, 127–132p.
- Ortega-García, J., Gámez-Meza, N., Noriega-Rodriguez, J. A., Dennis-Quiñonez, O., García-Galindo, H. S., Angulo-Guerrero, J. O. and Medina-Juárez, L. A.**, 2006, Refining of high oleic safflower oil: effect on the sterols and tocopherols content, *European Food Research and Technology*, 223(6), 775-779p.
- Öner E.**, 2002, Sonokimya- Ultrasonik Enerjinin Endüstride Kullanımı, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Teknik Eğitim Bölümü, 11s.
- Sabah, E. and Çelik, M. S.**, 2005, Sepiolite: An effective bleaching adsorbent for the physical refining of degummed rapeseed oil, *Journal of the american oil chemists' society*, 82(12), 911-916p.
- Samaram, S., Mirhosseini, H., Tan, C. P., Ghazali, H. M., Bordbar, S. and Serjouie, A.**, 2015, Optimisation of ultrasound-assisted extraction of oil from papaya seed by response surface methodology: Oil recovery, radical scavenging **antioxidant activity, and oxidation stability**, *Food Chem.*, 172, 7–17p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Su, D., Xiao, T., Gu, D., Cao, Y., Jin, Y., Zhang, W. and Wu, T.,** 2013, Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: effects of bleaching conditions and underlying mechanisms, *Journal of food engineering*, 117(1), 8-13p.
- Van Hoed V., Depaemelaere G., Vila Ayala J., Santiwattana P., Verhe R. And De Greyt W.,** 2006, Influence of chemical refining on the major and minor components of rice bran oil, *J Am Oil Chem Soc*, 83, 315–321p.
- Yemişçiöğlü, F., Özdikicierler, O. ve Gümüşkesen, A. S.,** 2016, Bitkisel Yağ Rafinasyonunda Yeni Bir Yaklaşım: Minimal Rafinasyon, *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 14(2).
- Zhang, Z. S., Wang, L. J., Li, D., Jiao, S. S., Chen, X. D. and Mao, Z. H.,** 2008, Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed, *Sep. Purif. Technol.*, 62, 192–198p.
- Zhang, Z. S., Wang, L. J., Li, D., Jiao, S. S., Chen, X. D., Mao, Z. H.** 2008, Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed, *Sep. Purif. Technol.*, 62, 192–198p.

TEŞEKKÜR

Gerek lisans eğitimim boyunca gerekse de lisansüstü eğitimim süresince hiçbir zaman desteğini ve özverisini ezgirmeyen, engin bilgilerinden ve tecrübelerinden esinlendiğim, akademik eğitim anlamında kendime idol olarak gördüğüm saygı değer hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Aytaç SAYGIN GÜMÜŞKESEN'e, değerli bilgi, fikir, tecrübe ve desteklerini benimle paylaşan sevgili hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Fahri YEMİŞÇİOĞLU'na, bir hocadan çok abim olarak gördüğüm, her anımda gerek manevi gerek bilgi olarak destekleriyle her zaman yanımda olan, beraber proje ve bilimsel çalışmalar yapmaktan çok zevk aldığım, tecrübelerinden ve hayata bakışıyla bana birçok şey katan sevgili hocam Arş. Gör. Dr. Onur ÖZDİKİCİLER'e teşekkür ederim.

Çocukluğumdan beri omuz omuza olduğum her zaman arkamda desteklerini hissettiğim canım kardeşlerim Semih BORAY, Fuat Kaptan YUMURTACI ve Görkem ŞAMAN'a, üniversite hayatımı daha yaşanılır kılan beraber dört seneyi devirdiğim canım kardeşlerim Bekir BATMAZ, Gökhan HARPUTLU ve Kamil YAZICIOĞLU'na teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman beni motive eden ve yardımcı olan tüm arkadaşlarıma, benimle aynı kaderi paylaşan sevgili dostum Nergiz Hayatioğlu, Yaşar Mert Biçici'ye, çalışmalarında bana yardımcı olan, yükümü hafifleten sevgili lisans tez öğrencilerim Dilara BİLİCİ, Cansu BALMUK, Minel ESEN ve laboratuvar çalışmalarında gönüllü olarak yardımcı olan Elif UYGUR'a, güleryüzlü ve yardımsever davranışları için okul idaresinde çalışan tüm personellere teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana bir aileden çok arkadaş ve dost gibi yaklaşan bunun yanı sıra sonsuz bir anlayış ve sabırla beni motive eden, her türlü destek ve emeğiyle sürekli arkamda duran, hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim sevgili annem Fatma ABLAY ve babam Kerim ABLAY'a çok teşekkür ederim.

Bu çalışma 1002 Hızlı Destek Projeleri kapsamında 1180992 no'lu projemizi destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

04/08/2020

Özgür Devrim ABLAY

ÖZGEÇMİŞ

T.C. vatandaşı olup 1994 yılında Şanlıurfa’da doğmuştur. Liseyi Ayvalık Anadolu Lisesi’nde tamamlamıştır. Lisans eğitimini 2012-2017 yılları arasında Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde tamamlamıştır. Meslek stajını Savola A.Ş.’de yapmıştır. 2017 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 01.02.2019-01.02.2020 tarihleri arasında 118 O 992 numaralı “Aspir Yağında Ultrases Destekli Minimal Rafinasyon Uygulamaları ve İşlem Koşullarının Optimizasyonu” konulu TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek Projesinde bursiyer olarak çalışmıştır. 27.04.2020 tarihinden itibaren DİMES A.Ş.’de Araştırma ve Geliştirme Mühendisi olarak çalışmaktadır.

DENEYİM

27.04.2020- Devam	Ar-Ge Mühendisi Dimes A.Ş. (İzmir)
08.2016-09.2016	Stajyer Mühendis (1 ay) Savola Gıda A.Ş. (Balıkesir)

EĞİTİM

2017-2020	Mühendislik Fakültesi – Gıda Mühendisliği Yağ İşleme ve Mühendisliği Bilim Dalı	Ege Üniversitesi	3.37/4.00
2012-2017	Mühendislik Fakültesi - Gıda Mühendisliği Ege Üniversitesi	İzmir, Türkiye	3.21/4.00
2008-2012	Fen Bilimleri Ayvalık Anadolu Lisesi	Balıkesir, Türkiye	84.01/100

PROJELER

2019-2020 (Şubat-Şubat)

TÜBİTAK 1002 Proje no 118O992: “Aspir Yağında Ultrases Destekli Minimal Rafinasyon Uygulamaları ve İşlem Koşullarının Optimizasyonu”

SEMİNERLER ve YAYINLAR

2018 (9-11 Mayıs)	VI. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi (Sözlü Sunum)	İzmir, Türkiye
2019 (17-19 Nisan)	Yabited 4. Bitkisel Yağ Kongresi (Poster Sunum)	İstanbul, Türkiye
DERLEME (REVIEW) 2019)	“Ham Yağların Rafinasyonunda Ultrases Uygulamaları”	(Mayıs, 2019)

EKLER

Ek 1 NaOH kullanılan ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi öncesi ve sonrası sıcaklık değerleri

Ek 2 MgO kullanılan ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi öncesi ve sonrası sıcaklık değerleri

Ek 3 Ca(OH)₂ kullanılan ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi öncesi ve sonrası sıcaklık değerleri

Ek 4 Tokoferol standartına ait kromatogram

Ek 5 NaOH ile gerçekleştirilmiş ultrases destekli alkali nötralizasyon sonucu elde edilen tokoferol kromatogram

Ek 6 Geleneksel yöntem ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi serbest yağ asitliği analizi sonuçları

Ek 7 Geleneksel yöntem ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi peroksit sayısı analizi sonuçları

Ek 8 Farklı alkaliler kullanılarak gerçekleştirilen ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi serbest yağ asitliği analizi sonuçları

Ek 9 Farklı alkaliler kullanılarak gerçekleştirilen ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi peroksit sayısı analizi sonuçları

Ek 10 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin ANOVA tablosu

Ek 11 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin ANOVA tablosu

Ek 12 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin ANOVA tablosu

Ek 13 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde miktarı modelinin ANOVA tablosu

Ek 14 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin ANOVA tablosu

Ek 15 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin ANOVA tablosu

Ek 16 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde miktarı modelinin ANOVA tablosu

Ek 17 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen α-tokoferol modelinin ANOVA tablosu

Ek 18 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen β-tokoferol modelinin ANOVA tablosu

Ek 19 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen γ-tokoferol modelinin ANOVA tablosu

Ek 20 Renk açma işlemi serbest yağ asitliği analizi sonuçları

Ek 21 Renk açma işlemi peroksit sayısı analizi sonuçları

Ek 22 Renk açma işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin ANOVA tablosu

Ek 23 Renk açma işlemi için geliştirilen toplam karotenoid miktarı modelinin ANOVA tablosu

Ek 24 Renk açma işlemi için geliştirilen adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı modelinin ANOVA tablosu

Ek 1 NaOH kullanılan ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi öncesi ve sonrası sıcaklık değerleri

Deneme	Kullanılan Alkali	Başlangıç Sıcaklığı	Bitiş Sıcaklığı
1	NaOH	25	27
2		24	27
3		24	24
4		24	255
5		24	25
6		30	32
7		38	40
8		32	33
9		32	35
10		26	36
11		19	21
12		26	28
13		27	28
14		27	30
15		37	40
16		27	28
17		32	38
18		37	37
19		35	37
20		34	34

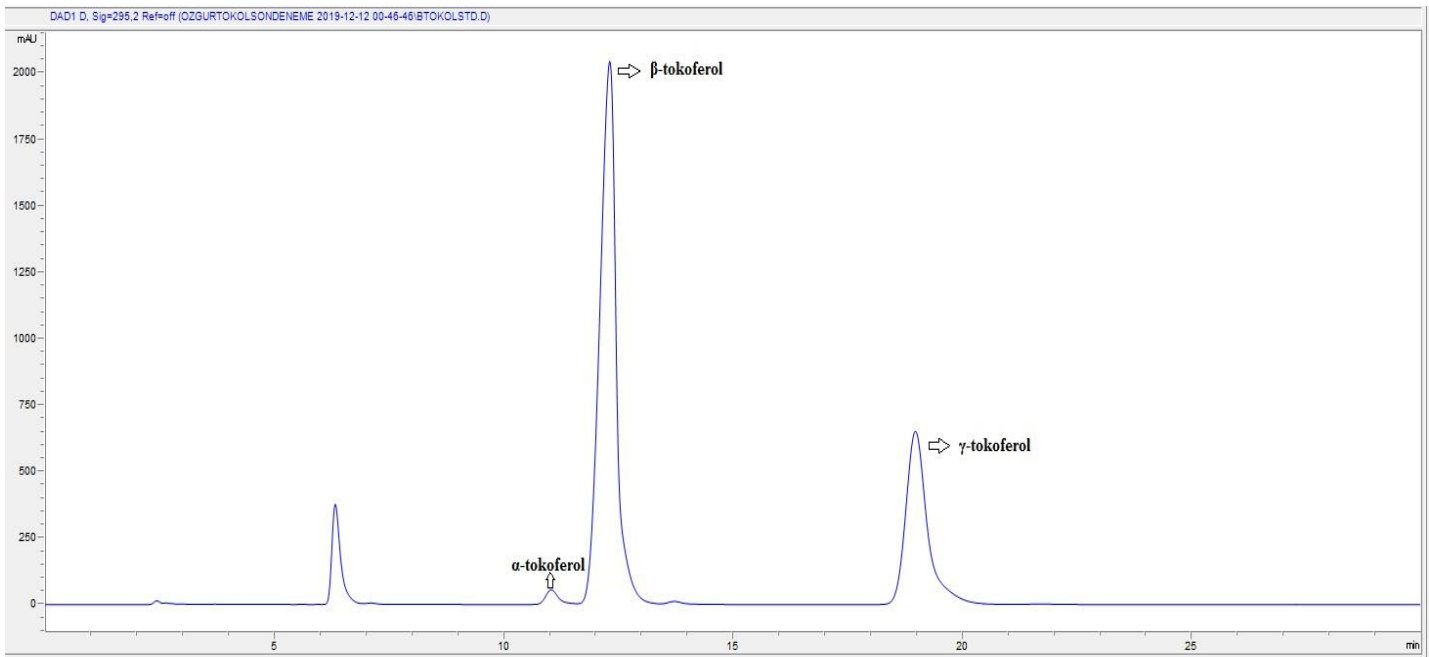
Ek 2 MgO kullanılan ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi öncesi ve sonrası sıcaklık değerleri

Deneme	Kullanılan Alkali	Başlangıç Sıcaklığı	Bitiş Sıcaklığı
1	MgO	27	42
2		26	36
3		27	37
4		34	43
5		28	35
6		28	40
7		33	44
8		32	38
9		33	42
10		36	51
11		28	35
12		29	30
13		26	36
14		27	32
15		28	44
16		29	31
17		28	47
18		32	50
19		27	37
20		33	35

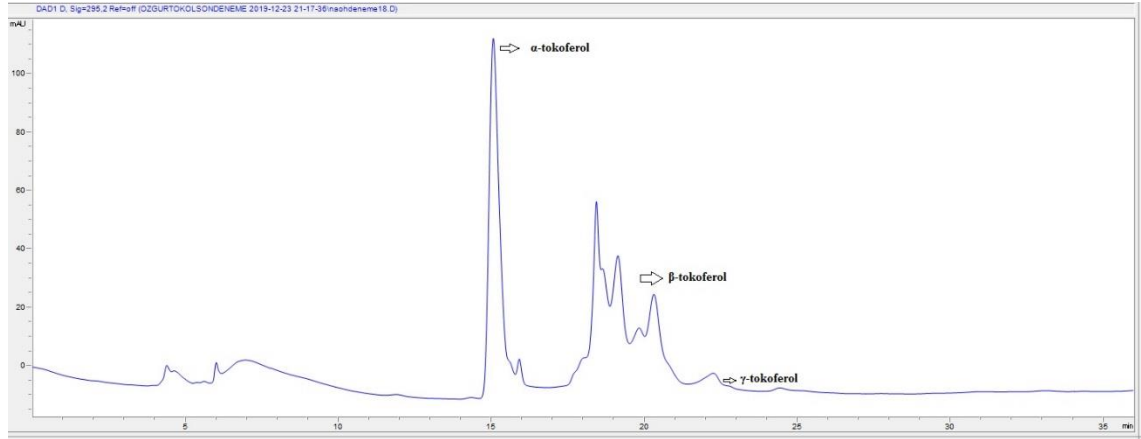
Ek 3 Ca(OH)₂ kullanılan ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi öncesi ve sonrası sıcaklık değerleri

Deneme	Kullanılan Alkali	Başlangıç Sıcaklığı	Bitiş Sıcaklığı
1	Ca(OH)	30	48
2		32	41
3		22	27
4		24	34
5		28	29
6		35	44
7		32	39
8		29	34
9		26	33
10		26	29
11		38	49
12		32	32
13		31	31
14		34	39
15		34	43
16		30	30
17		24	35
18		25	27
19		30	40
20		26	26

Ek 4 Tokoferol standartına ait kromatogram



Ek 5 NaOH ile gerçekleştirilmiş ultrases destekli alkali nötralizasyon sonucu elde edilen tokoferol kromatogram



Ek 6 Geleneksel yöntem ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi serbest yağ asitliği analizi sonuçları

KULLANILAN ALKALİ	SONUÇA1	SONUÇA2	ORTALAMA
SODYUM HİDROKSİT	1,03	0,75	0,89
MAGNEZYUM OKSİT	0,75	1,13	0,94
KALSİYUM HİDROKSİT	1,31	1,41	1,36

*Sonuçlar % oleik asit cinsinden verilmiştir.

*Sonuç1: Analizi yapılan birinci örneğin sonucunu ifade etmektedir.

Ek 7 Geleneksel yöntem ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi peroksit sayısı analizi sonuçları

KULLANILAN ALKALİ	SONUÇA1	SONUÇA2	MEAN
SODYUM HİDROKSİT	26,59	36,60	31,60
MAGNEZYUM OKSİT	23,28	26,64	24,96
KALSİYUM HİDROKSİT	19,96	19,95	19,96

*Sonuçlar meq aktif oksijen/kg yağ cinsinden verilmiştir.

*Sonuç1: Analizi yapılan birinci örneğin sonucunu ifade etmektedir.

Ek 8 Farklı alkaliler kullanılarak gerçekleştirilen ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi serbest yağ asitliği analizi sonuçları

Deneme	Sodyum Hidroksit			Magnezyum Oksit			Kalsiyum Hidroksit		
	SonuçA1	SonuçA2	Ortalama	SonuçA1	SonuçA2	Ortalama	SonuçA1	SonuçA2	Ortalama
1	0,19	0,19	0,19	0,66	0,66	0,66	1,12	1,15	1,13
2	0,23	0,23	0,23	1,03	1,11	1,07	1,40	1,41	1,40
3	0,19	0,28	0,23	0,75	0,75	0,75	1,12	1,03	1,07
4	0,56	0,37	0,47	1,22	1,03	1,12	1,03	1,03	1,03
5	1,02	1,21	1,12	0,56	0,46	0,51	1,21	1,31	1,26
6	1,40	1,21	1,31	0,74	0,84	0,79	1,12	1,03	1,08
7	0,19	0,19	0,19	0,47	0,47	0,47	1,12	1,21	1,17
8	1,32	1,16	1,24	0,75	0,66	0,70	1,31	1,41	1,36
9	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	1,12	1,31	1,21
10	0,18	0,19	0,18	0,65	0,66	0,66	1,31	1,40	1,36
11	0,84	0,91	0,88	0,75	0,74	0,75	1,49	1,52	1,51
12	0,09	0,09	0,09	0,93	1,03	0,98	1,59	1,59	1,59
13	0,65	0,74	0,69	0,94	0,93	0,94	1,22	1,31	1,26
14	0,18	0,18	0,18	1,18	1,03	1,11	1,50	1,40	1,45
15	0,19	0,19	0,19	0,65	0,56	0,60	1,31	1,40	1,36
16	0,93	0,84	0,88	0,19	0,19	0,19	1,50	1,50	1,50
17	0,09	0,09	0,09	0,94	0,92	0,93	1,40	1,31	1,35
18	0,28	0,28	0,28	0,83	0,74	0,79	1,31	1,21	1,26
19	0,00	0,09	0,05	1,02	1,03	1,03	1,31	1,31	1,31
20	0,75	0,84	0,80	1,21	1,22	1,22	1,48	1,40	1,44

*Sonuçlar % oleik asit cinsinden verilmiştir.

*Sonuç A1: Analizi yapılan birinci örneğin sonucunu ifade etmektedir.

Ek 9 Farklı alkaliler kullanılarak gerçekleştirilen ultrases destekli alkali asitlik giderme işlemi peroksit sayısı analizi sonuçları

Deneme	Sodyum Hidroksit			Magnezyum Oksit			Kalsiyum Hidroksit		
	SonuçA1	SonuçA2	Ortalama	SonuçA1	SonuçA2	Ortalama	SonuçA1	SonuçA2	Ortalama
1	6,65	9,87	8,26	26,52	29,86	28,19	9,84	16,30	13,07
2	9,92	6,63	8,27	21,46	14,98	18,22	18,04	21,19	19,62
3	3,23	3,31	3,27	18,18	31,60	24,89	159,12	164,60	161,86
4	16,43	6,63	11,53	18,24	18,22	18,23	21,53	21,49	21,51
5	23,30	19,85	21,57	9,92	16,60	13,26	16,51	19,65	18,08
6	19,97	16,55	18,26	18,15	24,89	21,52	21,33	27,71	24,52
7	23,24	19,99	21,62	14,88	14,97	14,93	21,48	24,97	23,23
8	26,33	19,86	23,09	16,65	16,57	16,61	18,32	24,84	21,58
9	16,61	23,13	19,87	16,27	19,86	18,07	13,27	9,88	11,57
10	16,43	16,61	16,52	18,27	19,99	19,13	14,91	14,86	14,88
11	19,88	19,88	19,88	36,54	19,99	28,27	21,65	21,63	21,64
12	23,14	23,13	23,13	23,15	29,22	26,18	6,62	9,96	8,29
13	23,33	29,83	26,58	19,90	13,27	16,59	23,22	19,90	21,56
14	13,24	19,91	16,58	21,66	28,24	24,95	18,22	28,32	23,27
15	6,61	13,26	9,93	14,89	18,16	16,52	11,66	14,84	13,25
16	23,21	23,31	23,26	21,60	24,95	23,28	18,04	11,66	14,85
17	16,27	13,25	14,76	23,32	26,65	24,99	13,08	16,28	14,68
18	16,48	13,25	14,86	28,23	21,65	24,94	18,12	21,41	19,77
19	13,19	13,27	13,23	21,63	18,24	19,94	11,57	17,82	14,70
20	19,85	19,80	19,82	13,31	16,55	14,93	8,14	8,29	8,22

*Sonuçlar meq aktif oksijen/kg yağ cinsinden verilmiştir.

*Sonuç A1: Analizi yapılan birinci örneğin sonucunu ifade etmektedir.

Ek 10 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	P-değeri
Model	2.46	5	0.4916	9.61	0.0004
A-					
Başlık derinliği (cm)	0.8493	1	0.8493	16.61	0.0011
B- İşlem Süresi (s)	0.0181	1	0.0181	0.3547	0.5610
C- Ultrases					
Genlik Miktarı (%)	0.8939	1	0.8939	17.48	0.0009
A ²	0.4472	1	0.4472	8.74	0.0104
C ²	0.3113	1	0.3113	6.09	0.0271
Kalıntı	0.7161	14	0.0511		
Uyumsuzluk	0.4249	9	0.0472	0.8109	0.6312
Saf Hata	0.2911	5	0.0582		
Toplam	Mar.17	19			

Ek 11 NaOH ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	10.54	5	2.11	3.77	0.0227
A- Başlık derinliği (cm)	0.1278	1	0.1278	0.2284	0.6401
B- İşlem Süresi (s)	0.3570	1	0.3570	0.6379	0.4378
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	0.8460	1	0.8460	1.51	0.2392
AB	4.00	1	4.00	7.14	0.0182
AC	5.22	1	5.22	9.32	0.0086
Kalıntı	7.84	14	0.5597		
Uyumsuzluk	4.88	9	0.5424	0.9181	0.5719
Saf Hata	2.95	5	0.5908		
Toplam	18.38	19			

Ek 12 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	0.9055	7	0.1294	4.10	0.0159
A- Başlık derinliği (cm)	0.3567	1	0.3567	11.31	0.0056
B- İşlem Süresi (s)	8.277x10 ⁻⁶	1	8.277x10 ⁻⁶	0.0003	0.9873
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	0.0037	1	0.0037	0.1185	0.7366
AB	0.1760	1	0.1760	5.58	0.0359
AC	0.1596	1	0.1596	5.06	0.0440
BC	0.1067	1	0.1067	3.38	0.0908
B ²	0.1027	1	0.1027	3.26	0.0963
Kalıntı	0.3786	12	0.0315		
Uyumsuzluk	0.1353	7	0.0193	0.3973	0.8697
Saf Hata	0.2433	5	0.0487		
Toplam	1.28	19			

Ek 13 MgO ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde miktarı modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	21907.36	5	4381.47	7.68	0.0012
A- Başlık derinliği (cm)	736.88	1	736.88	1.29	0.2749
B- İşlem Süresi (s)	6617.99	1	6617.99	11.60	0.0043
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	1459.49	1	1459.49	2.56	0.1321
AC	8580.50	1	8580.50	15.03	0.0017
BC	4512.50	1	4512.50	7.91	0.0139
Kalıntı	7990.44	14	570.75		
Uyumsuzluk	4762.94	9	529.22	0.8199	0.6260
Saf Hata	3227.50	5	645.50		
Toplam	29897.80	19			

Ek 14 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen serbest yağ asitliği modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	0.3387	6	0.0565	5.84	0.0038
A- Başlık derinliği (cm)	0.0000	1	0.0000	0.0011	0.9736
B- İşlem Süresi (s)	0.1807	1	0.1807	18.68	0.0008
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	0.0071	1	0.0071	0.7351	0.4068
BC	0.0311	1	0.0311	3.21	0.0963
A ²	0.0347	1	0.0347	3.58	0.0808
B ²	0.0945	1	0.0945	9.77	0.0080
Kalıntı	0.1257	13	0.0097		
Uyumsuzluk	0.0730	8	0.0091	0.8663	0.5930
Saf Hata	0.0527	5	0.0105		
Toplam	0.4645	19			

Ek 15 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	17.54	4	4.39	3.75	0.0263
A- Başlık derinliği (cm)	5.43	1	5.43	4.64	0.0480
B- İşlem Süresi (s)	1.61	1	1.61	1.37	0.2594
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	5.58	1	5.58	4.77	0.0453
BC	4.93	1	4.93	4.21	0.0580
Kalıntı	17.55	15	1.17		
Uyumsuzluk	11.39	10	1.14	0.9247	0.5736
Saf Hata	6.16	5	1.23		
Toplam	35.09	19			

Ek 16 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen toplam fenolik madde miktarı modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	19155.81	5	3831.16	10.15	0.0003
A- Başlık derinliği (cm)	1125.87	1	1125.87	2.98	0.1061
B- İşlem Süresi (s)	746.27	1	746.27	1.98	0.1815
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	606.35	1	606.35	1.61	0.2256
AB	5253.13	1	5253.13	13.92	0.0022
B ²	11424.19	1	11424.19	30.27	< 0.0001
Kalıntı	5283.14	14	377.37		
Uyumsuzluk	2133.64	9	237.07	0.3764	0.9039
Saf Hata	3149.50	5	629.90		
Toplam	24438.95	19			

Ek 17 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen α - tokoferol modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	64.62	5	12.92	3.27	0.0366
A- Başlık derinliği (cm)	0.2288	1	0.2288	0.0578	0.8135
B- İşlem Süresi (s)	6.69	1	6.69	1.69	0.2143
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	0.6526	1	0.6526	0.1650	0.6908
A ²	15.83	1	15.83	4.00	0.0652
C ²	36.41	1	36.41	9.20	0.0089
Kalıntı	55.38	14	3.96		
Uyumsuzluk	42.68	9	4.74	1.87	0.2548
Saf Hata	12.71	5	2.54		
Toplam	120.01	19			

Ek 18 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen β - tokoferol modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	0.2691	3	0.0897	3.31	0.0472
A- Başlık derinliği (cm)	0.0188	1	0.0188	0.6923	0.4176
B- İşlem Süresi (s)	0.2115	1	0.2115	7.80	0.0131
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	0.0388	1	0.0388	1.43	0.2492
Kalıntı	0.4342	16	0.0271		
Uyumsuzluk	0.2960	11	0.0269	0.9742	0.5518
Saf Hata	0.1381	5	0.0276		
Toplam	0.7033	19			

Ek 19 Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen ultrases destekli alkali nötralizasyonu işlemi için geliştirilen γ -tokoferol modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	1.69	7	0.2407	13.34	< 0.0001
A- Başlık derinliği (cm)	0.1064	1	0.1064	5.90	0.0318
B- İşlem Süresi (s)	0.0566	1	0.0566	3.13	0.1021
C- Ultrases Genlik Miktarı (%)	0.0734	1	0.0734	4.06	0.0668
AB	0.4504	1	0.4504	24.95	0.0003
AC	0.2731	1	0.2731	15.13	0.0021
BC	0.5133	1	0.5133	28.44	0.0002
A ²	0.2121	1	0.2121	11.75	0.0050
Kalıntı	0.2166	12	0.0180		
Uyumsuzluk	0.1564	7	0.0223	1.86	0.2571
Saf Hata	0.0602	5	0.0120		
Toplam	1.90	19			

Ek 20 Renk açma işlemi serbest yağ asitliği analizi sonuçları

Deneme	Sodyum Hidroksit		
	SonuçA1	SonuçA2	Ortalama
1	0,84	0,75	0,79
2	0,84	0,84	0,84
3	0,85	0,84	0,84
4	0,84	0,84	0,84
5	0,84	0,94	0,89
6	0,91	0,93	0,92
7	0,94	0,94	0,94
8	1,03	1,02	1,03
9	1,02	1,03	1,02
10	1,02	1,02	1,02
11	1,21	1,22	1,21
12	1,03	1,02	1,02
13	1,22	1,27	1,25
14	1,10	1,12	1,11
15	0,84	0,93	0,89
16	0,92	1,02	0,97
17	0,84	0,84	0,84
18	0,93	1,03	0,98
19	1,01	1,03	1,02
20	1,02	0,94	0,98

*Sonuçlar % oleik asit cinsinden verilmiştir.

*Sonuç A1: Analizi yapılan birinci örneğin sonucunu ifade etmektedir.

Ek 21 Renk açma işlemi peroksit sayısı analizi sonuçları

Deneme	Sodyum Hidroksit		
	SonuçA1	SonuçA2	Ortalama
1	16,53	23,17	19,85
2	62,66	46,43	54,54
3	39,81	42,75	41,28
4	29,78	33,09	31,43
5	29,82	29,76	29,79
6	39,95	26,59	33,27
7	43,09	39,86	41,47
8	42,87	42,74	42,81
9	46,35	49,59	47,97
10	46,42	46,60	46,51
11	49,99	46,24	48,12
12	26,59	26,46	26,52
13	29,87	33,07	31,47
14	39,60	39,93	39,76
15	29,89	26,30	28,09
16	39,06	39,96	39,51
17	16,57	16,62	16,59
18	19,66	19,49	19,57
19	23,10	23,29	23,20
20	39,85	36,27	38,06

*Sonuçlar meq aktif oksijen/kg yağ cinsinden verilmiştir.

*Sonuç A1: Analizi yapılan birinci örneğin sonucunu ifade etmektedir

Ek 22 Renk açma işlemi için geliştirilen p-anisidin modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	172.93	6	28.82	12.20	0.0001
A-Adsorbant Miktarı	0.4130	1	0.4130	0.1748	0.6827
B-Adsorbant Çeşidi	56.61	1	56.61	23.96	0.0003
C-Renk Açma Yöntemi	29.01	1	29.01	12.28	0.0039
AC	19.80	1	19.80	8.38	0.0125
BC	7.69	1	7.69	3.25	0.0945
A ²	50.94	1	50.94	21.56	0.0005
Kalıntı	30.71	13	2.36		
Uyumsuzluk	9.71	6	1.62	0.5394	0.7652
Saf Hata	21.00	7	3.00		
Toplam	203.64	19			

Ek 23 Renk açma işlemi için geliştirilen toplam karotenoid miktarı modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	1.77	5	0.3532	15.87	< 0.0001
A-Adsorbant Miktarı	1.20	1	1.20	53.89	< 0.0001
B-Adsorbant Çeşidi	0.0050	1	0.0050	0.2269	0.6412
C-Renk Açma Yöntemi	0.0056	1	0.0056	0.2523	0.6233
AB	0.0987	1	0.0987	4.44	0.0537
A ²	0.0877	1	0.0877	3.94	0.0671
Kalıntı	0.3115	14	0.0222		
Uyumsuzluk	0.1639	7	0.0234	1.11	0.4465
Saf Hata	0.1475	7	0.0211		
Toplam	2.08	19			

Ek 24 Renk açma işlemi için geliştirilen adsorbantla uzaklaşan yağ miktarı modelinin ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	SD	Ortalamanın Karesi	F-değeri	p-değeri
Model	47.92	3	15.97	16.26	< 0.0001
A-Adsorbant Miktarı	34.55	1	34.55	35.18	< 0.0001
B-Adsorbant Çeşidi	0.1262	1	0.1262	0.1285	0.7247
C-Renk Açma Yöntemi	8.10	1	8.10	8.25	0.0111
Kalıntı	15.72	16	0.9823		
Uyumsuzluk	5.42	9	0.6023	0.4095	0.8938
Saf Hata	10.30	7	1.47		
Toplam	63.64	19			