

**SOĞUK PRESİYON VE KİMYASAL
RAFİNASYON YÖNTEMLERİ İLE ÜRETİLEN
KANOLA (KOLZA) YAĞLARININ
BAZİ FİZİKSEL VE KİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**
Gülcan GÜLER
Yüksek Lisans Tezi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat TAŞAN

2009

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOĞUK PRESİYON VE KİMYASAL RAFİNASYON YÖNTEMLERİ İLE
ÜRETİLEN KANOLA (KOLZA) YAĞLARININ BAZI FİZİKSEL VE
KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

Gülcan GÜLER

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. MURAT TAŞAN

TEKİRDAĞ-2009

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Murat Taşan danışmanlığında, Gülcan Güler tarafından hazırlanan bu çalışma 04/03/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Canan SAĞLAM

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. İsmail YILMAZ

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat TAŞAN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOĞUK PRESİYON VE KİMYASAL RAFİNASYON YÖNTEMLERİ İLE ÜRETİLEN KANOLA (KOLZA) YAĞLARININ BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Gülcan GÜLER

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat TAŞAN

Bitkisel yağlara genel kullanım amacıyla rafinasyon işlemi uygulanmakta olup tüketicilerin çoğunluğu rafine yağları tercih etmektedir. Bunun yanında, tüketicilerin minimal işlemler uygulanmış ürünlere ilgisi artış göstermektedir. Son yıllarda, soğuk presiyon bitkisel yağların kullanımı önemli oranda hızla artmaktadır. Bu yüzden, soğuk presiyon bitkisel yağlarda kalitenin değerlendirilmesi bilhassa önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, soğuk presiyon ve kimyasal rafinasyon yöntemleri ile üretilen kanola yağlarının bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek ve bu özellikleri karşılaştırmaktır. Bu amaç doğrultusunda, kanola tohumlarından küçük ölçekli bir vida pres yardımıyla soğuk presiyon kanola yağı elde edildi. Daha sonra, çöktürme ve filtrasyonla arındırma işlemi gerçekleştirildi. Bu arada, aynı kanola tohumları kullanılarak endüstriyel ekstraksiyon koşullarında ham kanola yağı elde edildi. Ham kanola yağına endüstriyel ölçekte ve klasik koşullarda kimyasal rafinasyon işlemi uygulandı. Bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlemek amacıyla, yağ örneklerinde % serbest yağ asitliği, peroksit değeri, Ransimat indüksiyon zamanı (120°C), renk değeri (Lovibond tintometer, 5 ¼" küvet) ve demir, bakır, fosfor elementleri belirlendi. Ayrıca, kapiler gaz-likit kromatografisi ile yağ asiti bileşimleri de incelendi.

Araştırmanın bulgularına göre, soğuk presiyon kanola yağlarının % serbest yağ asitliği ve peroksit değerleri sırasıyla %0,198-0,217 ve 0,673-0,714 meqO₂/kg'dır. Bu kriterler rafine kanola yağlarında ise sırasıyla %0,073-0,085 ve 0,215-0,232 meqO₂/kg'dır. Ransimat metodu ile belirlenen indüksiyon zamanları soğuk presiyon ve rafine kanola yağlarında sırasıyla 4,50-4,58 saat ve 4,53-4,64 saat olarak belirlenmiştir. Renk değerleri ile bakır, demir ve fosfor içerikleri soğuk presiyon kanola yağlarında daha yüksek düzeydedir. Ayrıca, rafine kanola yağları %0,30-0,42 düzeyinde *trans* yağ asiti içermektedir. *Trans* yağ asiti toplamını C_{18:1}, C_{18:2} ve C_{18:3} yağ asitlerinin izomerleri oluşturmaktadır. Buna karşın, soğuk presiyon kanola yağlarında *trans* yağ asiti belirlenmemiştir.

Soğuk presiyon kanola yağlarının Ransimat metodu ile belirlenen oksidatif stabilite değerlerinin rafine kanola yağlarına çok benzer olduğu, buna karşın % serbest yağ asitliği ve peroksit değerlerinin ise daha yüksek olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, rafinasyon koşullarının yağ asiti bileşimlerinde minör değişimlere neden olduğu rafine kanola yağları, belirlenebilir düzeyde *trans* yağ asiti içermektedir. Bitkisel sıvı yağlarda *trans* yağ asiti varlığı uygulanan proses koşulları hakkında fikir veren önemli bir parametredir. Soğuk presiyon işlemiyle stabil ve yüksek kaliteli kanola yağı elde edilebilmesi için optimum proses koşullarının uygulanması ve iyi kalitede kanola tohumlarının kullanılması önemli gerekliliktir.

Anahtar kelimeler: soğuk presiyon, yağ asiti bileşimi, oksidatif stabilite, kanola, rafinasyon

2009, 90 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

COMPARISON OF SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CANOLA (RAPESEED) OIL OBTAINED BY COLD PRESSING AND CHEMICAL REFINING

Gülcan GÜLER

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Main Science Division of Food Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Murat TAŞAN

Vegetable oils intended for usual consumption are refined. Most consumers use refined oils. On the other hand, the consumers' interest for minimally processed products has increased. The use of cold-pressed vegetable oils has increased significantly during the last years. Thus, it is especially important to evaluate the quality of cold-pressed vegetable oils.

The aim of this study was to determine the some physical and chemical properties of cold-pressed and chemical refined canola oil, and to compare these properties. For the reason, the cold-pressed canola oil was in small-sized facilities produced by extraction of canola seeds using only a screw press and purifying the oil by sedimentation and filtration. Meanwhile, crude canola oil was obtained from some canola by industrial extraction process. The crude oil was industrially subjected to conventionally chemical refining. For the determination of some physical and chemical properties of cold-press and refined canola oils, free fatty acids, peroxide value, Rancimat induction time (at 120°C), color value (Lovibond tintometer, 5 ¼ inch cell) and iron, copper, phosphorus elements of the oil samples were measured. Also, the fatty acid compositions of the oils samples were determined by capillary gas-liquid chromatography.

According to the findings of the research, free fatty acids and peroxide values for the cold-pressed canola oils were in the ranges 0.198-0.217 % and 0.673-0.714 meqO₂/kg, respectively. These parameters in the refined canola oils were in the ranges 0.073-0.085 % and 0.215-0.232 meqO₂/kg, respectively. Induction time for oxidative stability by the Rancimat method in the cold-press and the refined canola oils was in the ranges 4.50-4.58 h and 4.53-4.64 h, respectively. Color values and contents of copper, iron, phosphorus in the cold-press oils were higher than that of the refined canola oils. In addition, the total *trans* fatty acid contents of refined canola oils were 0.30-0.42 % of total fatty acids. The total *trans* fatty acids comprised isomers of the C_{18:1}, C_{18:2} and C_{18:3} fatty acids. However, cold-press canola oils contained no measurable amounts of *trans* fatty acids.

The results obtained showed that the oxidative stability of the cold-press canola oils was very similar in comparison to the refined canola oils under the conditions of the Rancimat method. However, free fatty acids and peroxide values were higher in the cold-press canola oils compared to the refined canola oils. On the other hand, the fatty acid compositions of canola oils showed minor changes under conventionally industry refining conditions. Also, refined canola oils contained measurable amounts of *trans* fatty acids. The important parameter for the detection of an improper processing for vegetable oils is the determination of the *trans* fatty acids. To obtain stable high quality canola oil by cold pressing, it is important that optimal processing conditions be applied and be make used of good quality seeds.

Keywords: cold-pressing, fatty acid composition, oxidative stability, canola, refining

2009, 90 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	10
2.1. % Serbest Yağ Asitliği	10
2.2. Peroksit Değeri.....	13
2.3. İndüksiyon Zamanı	16
2.4. Renk Değeri.....	22
2.5. Bakır, Demir, Fosfor.....	25
2.6. Yağ Asiti Bileşimi.....	30
2.7. Soğuk Pres.....	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
3.1. Materyal.....	38
3.2. Yöntem	38
3.2.1. Soğuk pres kanola yağının eldesi.....	38
3.2.2. Rafine kanola yağının eldesi.....	38
3.2.3. % Serbest yağ asitliği içeriğinin belirlenmesi.....	39
3.2.4. Peroksit sayısının belirlenmesi	39
3.2.5. İndüksiyon zamanlarının belirlenmesi	40
3.2.6. Renk değerlerinin belirlenmesi	40
3.2.7. Demir (Fe), bakır (Cu) ve fosfor (P) elementlerinin belirlenmesi.....	40
3.2.7.1. Demir (Fe) ve bakır (Cu) elementlerinin belirlenmesi.....	40
3.2.7.2. Fosfor (P) elementinin belirlenmesi	41
3.2.8. Yağ asiti bileşimlerinin belirlenmesi.....	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	44
4.1. % Serbest Yağ Asitliği	44
4.2. Peroksit Sayısı.....	46
4.3. İndüksiyon Zamanları (120 °C).....	48
4.4. Renk Değerleri	51
4.5. Demir (Fe), Bakır (Cu) ve Fosfor (P) Elementleri İçeriği.....	54
4.5.1. Demir (Fe) elementi içeriği.....	54
4.5.2. Bakır (Cu) elementi içeriği.....	55
4.5.3. Fosfor (P) elementi içeriği.....	57
4.6. Yağ Asiti Bileşimleri	59
4.6.1. Doymuş yağ asitleri	61
4.6.1.1. Miristik asit (C _{14:0}).....	61
4.6.1.2. Palmitik asit (C _{16:0})	62
4.6.1.3. Margarik asit (C _{17:0}).....	62
4.6.1.4. Stearik asit (C _{18:0})	63
4.6.1.5. Araşidik asit (C _{20:0}).....	64
4.6.1.6. Behenik asit (C _{22:0})	65
4.6.1.7. Lignoserik asit (C _{24:0}).....	65
4.6.1.8. Toplam doymuş yağ asitleri.....	66
4.6.2. Doymamış yağ asitleri.....	67
4.6.2.1. Palmitoleik asit (C _{16:1}).....	67

4.6.2.2. Heptadesanoik asit (C _{17:1})	68
4.6.2.3. Toplam <i>trans</i> oleik asit (C _{18:1t})	68
4.6.2.4. <i>Cis</i> oleik asit (C _{18:1c}).....	70
4.6.2.5. Toplam <i>trans</i> linoleik asit (C _{18:2t}).....	71
4.6.2.6. <i>Cis</i> linoleik asit (C _{18:2c}).....	72
4.6.2.7. Toplam <i>trans</i> linolenik asit (C _{18:3t}).....	73
4.6.2.8. <i>Cis</i> linolenik asit (C _{18:3c}).....	74
4.6.2.9. Gadoleik asit (C _{20:1}).....	75
4.6.2.10. Erusik asit (C _{22:1})	75
4.6.2.11. Nervonik asit (C _{24:1})	76
4.6.2.12. Toplam <i>trans</i> yağ asitleri	77
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	79
6. KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	
TEŞEKKÜR	

Şekil 1.1. Kanola bitkisinin kullanım alanları.....	8
Şekil 4.1. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin % serbest yağ asitliği değerleri	44
Şekil 4.2. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin peroksit sayıları (meqO ₂ /kg).	46
Şekil 4.3. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin 120°C' deki indüksiyon zamanları değerleri (saat).....	48
Şekil 4.4. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin kırmızı renk değerleri	51
Şekil 4.5. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin sarı renk değerleri	52
Şekil 4.6. Soğuk pres ve rafine kanola yağlarının demir (Fe) elementi (mg/kg).....	54
Şekil 4.7. Soğuk pres ve rafine kanola yağlarının bakır (Cu) elementi (mg/kg)	56
Şekil 4.8. Soğuk pres ve rafine kanola yağlarının fosfor (P) elementi (mg/kg)	57
Şekil 4.9. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin miristik asit (C _{14:0}) oranları (%)	61
Şekil 4.10. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin palmitik asit (C _{16:0}) oranları (%)..	62
Şekil 4.11. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin margarik asit (C _{17:0}) oranları (%)..	63
Şekil 4.12. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin stearik asit (C _{18:0}) oranları (%).....	63
Şekil 4.13. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin araşidik asit (C _{20:0}) oranları (%)...	64
Şekil 4.14. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin behenik asit (C _{22:0}) oranları (%)..	65
Şekil 4.15. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin lignoserik asit (C _{24:0}) oranları (%)	66
Şekil 4.16. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam doymuş yağ asiti oranı (%)	66
Şekil 4.17. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin palmitoleik asit (C _{16:1}) oranları (%)	67
Şekil 4.18. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin heptadesanoik asit (C _{17:1}) oranları (%)	68
Şekil 4.19. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam <i>trans</i> oleik asit (C _{18:1t}) oranları (%)	69
Şekil 4.20. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin <i>cis</i> oleik asit (C _{18:1c}) oranları (%)..	70
Şekil 4.21. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam <i>trans</i> linoleik asit (C _{18:2t}) oranları (%)	71
Şekil 4.22. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin <i>cis</i> linoleik asit (C _{18:2c}) oranları (%)	72
Şekil 4.23. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam <i>trans</i> linolenik asit (C _{18:3t}) oranları (%)	73
Şekil 4.24. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin <i>cis</i> linolenik asit (C _{18:3c}) oranları (%)	74
Şekil 4.25. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin gadoleik asit (C _{20:1}) oranları (%)..	75
Şekil 4.26. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin erusik asit (C _{22:1}) oranları (%).....	76
Şekil 4.27. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin nervonik asit (C _{24:1}) oranları (%)..	76
Şekil 4.28. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam <i>trans</i> yağ asiti oranları (%)	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. 2007 yılı Türkiye yağ bitkileri ekim alanı, üretim, verim ve bunlardan üretilen yağ miktarları	6
Çizelge 1.2. Yağ bitkilerinin Dünyadaki üretim miktarları.....	7
Çizelge 3.1. Peroksit sayısı için alınacak numune miktarı (g)	39
Çizelge 4.1. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının % serbest yağ asitliği değerleri.	44
Çizelge 4.2. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının peroksit değerleri (meqO ₂ /kg).	46
Çizelge 4.3. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının 120°C'deki indüksiyon zamanları (saat).....	48
Çizelge 4.4. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının renk değerleri (Lovibond tintometre, 5 ¼" küvet).....	51
Çizelge 4.5. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının demir (Fe) elementi (mg/kg)	54
Çizelge 4.6. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının bakır (Cu) elementi (mg/kg)	55
Çizelge 4.7. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının fosfor (P) elementi (mg/kg)..	57
Çizelge 4.8. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının yağ asiti bileşimleri (%)	60

1. GİRİŞ

Katı ve sıvı yağlar insan ve hayvan diyetlerinde temel bileşen olarak yer alan bileşiklerdir. Yağlar, gıda maddelerini oluşturan çeşitli grup bileşikler içerisinde enerji bakımından en yoğunlaştırılmış kaynağı teşkil ederler. Esansiyel niteliğe sahip çeşitli yağ asitlerini içerirler. Yağlar yemeklerden sonra tokluk hissine katkıda bulunurlar. Gıdaların daha lezzetli olmasına hizmet ederler. Ayrıca yağlar, yağda çözünen vitaminler için de taşıyıcı fonksiyona sahiptirler (Nas ve ark. 2001).

Yağlar, üç değerlikli bir alkol olan gliserin ($C_3H_5(OH)_3$) ile yağ asitlerinin ($R-COOH$) esterleşmesinden meydana gelmektedir. Bu esterleşme sonucunda trigliserid molekülleri oluşur. Bir trigliserid molekülünün yaklaşık %94-96'sını yağ asitleri oluşturmaktadır. Yağlar buldukları yere göre bitkisel ve hayvansal yağlar; yapılarına göre katı yağlar, yarı katı yağlar ve sıvı yağlar; fonksiyonlarına göre organ yağları ve depo yağları olarak sınıflandırılabilirler (Demirci 2001).

Ticari öneme sahip bitkisel yağlar olarak ise hindistan cevizi yağı, palm çekirdek (kernel) yağı, pamuk tohumu (çiğit) yağı, yerbıstığı yağı, zeytinyağı, palm yağı, ayçiçek yağı, susam yağı, mısır yağı, aspir yağı, kanola yağı, keten tohumu yağı, soya fasulyesi yağı ve kenevir tohumu yağı sayılabilir. Bu bitkiler dışında daha pek çok bitkiden yağ elde edilmektedir. Ancak bunlar genelde yerel olarak yetiştirilen, özel maksatlarla üretilen veya herhangi bir bitkinin yan ürünlerinin değerlendirilmesini amaçlayan uygulamalardır. Ülkemiz için en önemli yağ bitkileri arasında pamuk, ayçiçeği, susam, soya, yerbıstığı, aspir, kanola, haşhaş, mısır, zeytin sayılabilmektedir (Nas ve ark. 2001).

Yağ hammaddelerinin endüstri düzeyinde ham yağlara işlenmelerinde izlenecek teknoloji, elde edilecek ham yağın bileşim ve niteliklerinden çok, ham maddelerin özelliklerine bağlıdır. Normal olarak ham yağların üretilmelerinde; çiğit, ayçiçeği, kanola ve soya gibi yağlı tohumlar, palm ve zeytin gibi yağlı meyveler, sığır, domuz ve koyun gibi kasaplık hayvanların doku ve organları ile balina ve balık gibi deniz ürünlerinden yararlanılmaktadır. Sayılan bu hammaddelerden elde edilen ham yağlar gereksinim ve niteliklerine bağlı olarak, ya rafine edilip doğrudan, ya da değişik tekniklerden yararlanılarak modifiye edildikten sonra, yemeklik yağ olarak tüketime sunulurlar.

Yemeklik yağ sanayinde ham yağ üretiminin başlıca işlem aşamaları; hammaddelerin depolanması, temizlenmesi, kabuk kırma-ayırma, boyut küçültme, ezmenin pişirilmesi (kondisyonlama) ve kavrulması, ham yağın sızdırılması şeklinde sayılabilir. Ancak işlem

aşamaları için verilen bu sıralama, işlenecek hammaddenin özelliklerine göre, farklı şekil ve sırada yapılabilmektedir.

Tüm gıda maddeleri için geçerli olduğu gibi, doğal halinde veya teknolojik işlemler uygulanarak modifiye edildikten sonra tüketilen yağlardan, vücudun yeterince yararlanabilmesini sağlamak, çoğu kez önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır (Kayahan 2003).

Sağlıklı kıymetli yağların çıkarılması için kabuklu yemişlerin ve tohumların preslenmesi binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Mısır uygarlığı yağları yemek ve yemek pişirmek amacıyla ve vücut sağlığı için kullanmıştır. Mısır uygarlığını Roma ve Yunan uygarlıkları takip etmiştir. Akdeniz insanların diyetinin temeli her zaman ham yağlar olmuştur. Ham yağlar besin maddeleri bakımından zengindir ve özel bir lezzete, renge, viskoziteye sahiptir ve tabii ki benzersiz aromalara sahiptirler. Fakat bu yağlar günümüzde endüstriyel yağ rafinerileri tarafından dikkatli bir şekilde baltalanmıştır. Sağlığa zararlı kalitesiz yağlar market raflarında yerini almıştır. Bununla birlikte dünyanın birçok yerinde insanlar yüksek kalitede ve besin değeri yüksek, lezzetli ham yağlar üretebilmeyi sağlayan geleneksel metotları uygulamayı sürdürmüşlerdir. İyi sağlıklı bir yağ;

1. Rafine değil daima soğuk pres olmalıdır ve güvenilir bir üreticiden alınmalıdır.
2. Mümkünse organik olarak sertifikalanmış olmalıdır.
3. Daima koyu renk (yeşil, kahve ya da mavi) cam şişede olmalıdır.
4. Yağlar taze, temiz ve zengin lezzete sahip olmalıdır (Erasmus 1993).

Birçok Avrupa ülkesinde soğuk pres yağların önemi gün geçtikçe artmaktadır. Fakat Avrupa Birliği'nde preslenmiş tohum yağlarının ticari etiketleri homojen değildir. Gerçekte bu yağlar üretici ülkelere göre farklı ticari isimlerle isimlendirilmektedir: doğal bitkisel yağ, doğal rafine edilmemiş yağ, doğal soğuk pres yağ, rafine edilmemiş yağ, ekstra sızma tohum yağı ve buna benzer. Bu nedenle tüketicileri korumak için preslenmiş tohum yağlarını ve bu yağların ticaretini yeterli olarak düzenlemek gerekmektedir. Diğer taraftan ekstra sızma zeytin yağında olduğu gibi spesifik analitik gerçeklik parametrelerini tek tek ele almak çok önemlidir (De Leonadis ve ark. 2001).

Yağlar genellikle öğütülmüş tohumdan, hekzan gibi organik solventler kullanılarak ve ısı uygulanarak ekstrakte edilirler ve bunu solvent evaporasyonu takip eder. Soğuk pres yağlar ise organik solventlerin ya da ısının kullanılmadığı yağ çıkarma yöntemleri ile elde edilmektedir. Vida ile hareket eden soğuk pres makinesi tipik bir soğuk pres makinesidir.

Tohuma öğütme basıncı uygulayarak yağı çıkarır. Ekstraksiyondan arta kalan ise kek ya da undur. Diğer bir tip olan soğuk presleme yöntemi ise basıncı, yağın dışarı çıkmasını sağlayan yarık bir kovan içinde direk olarak tohuma uygular. Soğuk preslemenin yağda bulunan yararlı bileşikler kaybettirmeyen en iyi teknik olduğuna inanılmaktadır. Bu bileşikler evaporasyon ya da kimyasal modifiyenin kullanıldığı konveksiyonel solvent ekstraksiyonu yöntemleri ile kaybedilmektedir (Parker ve ark. 2003).

Son birkaç yıl içinde tüketicilerin ilgileri soğuk pres, doğal yenilebilir yağlara karşı çok artmıştır. Zeytinyağı soğuk pres yağlar arasında geniş bir pazar payına sahiptir. Diğer çeşit soğuk pres yağlar olan mısır, susam, ayçiçeği, kabak çekirdeği, fındık ve son zamanlarda kolza tohumu yağı git gide önem kazanmaktadır. Soğuk pres yağlar, yenilebilir rafine yağların iyi olmayan tat ve kokusuyla karşılaştırılırsa tipik bir tada ve kokuya sahiptirler. Çoğu durumda bunların rengi rafine ürünlerden daha yoğundur. Günümüzde birçok tüketici mümkün olduğu kadar işlem görmemiş ürünler tercih etmektedir. Solvent ekstraksiyonu ile üretilmiş ve rafine edilmiş yemeklik yağları satın almaktan çekinmektedirler (Brühl 1996). Yağlardaki vitamin E miktarı rafinasyon nedeniyle %30 azalabilir (Coors 1991). Bununla birlikte birçok bitkisel yağ yeterli miktarda vitamin E içermektedir. Rafine ürünlerle karşılaştırılırsa soğuk pres yağların ömrü çoğu kez kısadır. Soğuk pres yağlar klorofiller ve hidroperoksitler gibi bozulmayı destekleyen prooksidatif maddeler içerir. Pestisit kalıntılarını, diğer çevresel kontaminantları ve ağır metalleri gidermek rafinasyonun pozitif bir etkisidir. Soğuk pres yağlar kızartma için kullanıldığında aşırı ısıya maruz kaldıklarından hoş gitmeyen bir tat geliştirirler. Gıda hazırlamada rafine yağların kullanılma sahası geniştir ve ayrıca rafine yağlar kızartma için çok uygundur. Marketlerde sunulan soğuk pres yağlar çoğu kez rafine yağlardan çok daha fazla pahalıdır. Gerçekte soğuk pres yağların yüksek fiyatları sadece onların tat ve kokusuyla savunulabilir. Hammaddelerin dikkatli bir şekilde seçim uygulaması pahalı bir hasat metodu ister ve bu da soğuk pres yağların fiyatına katkıda bulunur. Ayrıca sıcak presleme ya da solvent ekstraksiyonuna göre soğuk presleme, yağ olarak daha az verim anlamına gelir (Brühl 1996).

Maalesef marketlerde soğuk pres için yüksek fiyatların yanı sıra bazı durumlarda pazar paylaşımı için mücadele ayrıca haksız rekabeti ortaya çıkarmaktadır. Rafine ürünlerle harmanlama ya da soğuk presin kısmi rafinasyonu sıkça rapor edilmektedir (Wolff ve Sebedio 1991, Grob ve ark. 1994).

Kanola yağının beslenme rolü artan bir şekilde güçlenmektedir. Farklı araştırmalar bu yağın iyi dengelenmiş yağ asidi kompozisyonu nedeniyle mükemmel besin niteliklerini kanıtlamıştır (Trautwein ve ark. 1999). Kanola yağının beslenme ile ilgili mükemmel

özellikleri yüksek miktarda bulunan oleik asit (ortalama %60) ve n-3 ile n-6 yağ asitleri arasındaki iyi dengelenmiş orana bağlı olarak yağ asiti bileşimine dayanır (Matthaus ve Brühl 2008).

Alman 2000 yılı beslenme raporu (Druckerei ve Henrich 2002) kanola yağından, özellikle beslenme bakımından zeytinyağından sonra uygun olduğu için özel olarak bahsetmektedir. Bu raporda, yemeklerde mümkün olduğunca kanola yağının kullanılması tavsiye edilmektedir. Her şeyden önce n-3 ve n-6 yağ asitleri içeriği vurgulanmaktadır ve özellikle endemik hastalıklardan korunmak için n-3 yağ asitleri içeriği vurgulanmıştır. Kardiovasküler hastalıklar ve romatizmal hastalıklar gibi hastalıklara sırasıyla değinilmiştir.

Birçok tüketici rafine kanola yağını kapsamlı bir yağ olarak mutfağında kullanmaktadır. Yumuşak ve nötr tadından dolayı büyük bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca salatalar ve benzer yemekler için soğuk pres yenilebilir yağların kullanımı git gide popüler olmuştur. Tüketiciler özellikle soğuk pres yağlarda bulunan tipik karakteristik tat, spesifik aroma ve yoğun renge değer vermektedir. Bu duyuşal özellikler soğuk pres yağları rafine yağlardan ayrı tutmaktadır (Matthaus ve Brühl 2003).

Yüksek kalitede soğuk pres kolza yağı elde edebilmek için yüksek kaliteli hammadde seçmek, hammaddeyi presleme işlemi için en uygun hale getirmek, ham yağın hızlı bir şekilde temizlenmesi yanı sıra yağın uygun depolanması önemli düğüm noktalarıdır. Eğer bu noktalardan biri yerine getirilmez ise kalitenin kaybedilmesi sonucu alınacaktır (Niewiadomski 1990).

Halen ticareti yapılan tohum yağlarının birçoğu kombine teknolojilerle üretilmektedir. Bunların çoğu solvent vasıtasıyla yapılan kimyasal ekstraksiyona dayanmaktadır ve bunu tam bir rafinasyon prosesi takip etmektedir. Sonraki aşamalar ise nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyondur. Son yıllarda teknolojik gelişmeler, tohum yağını fiziksel prosesler kullanarak ve ekonomik olarak ekstrakte etmeye olanak sağlamıştır. Bu prosesler yüksek basınç ya da merkezkaç kuvvetine dayanmaktadır (Lanzani ve ark. 1988, Baglioni ve Del Papa 1993).

Soğuk pres zeytin yağı için kullanılan ekstraksiyon makinaları teknolojik olarak çok fonksiyonludurlar. Bunlar farklı yağ hammaddeleri için de kullanılabilirler. Mekanik olarak ekstrakte edilen yağ basit bir arıtma işleminden sonra tüketilebilir, fakat eğer gerekiyorsa düşük sıcaklıkta deodorizasyon işlemi uygulanmalıdır (Turkulov ve ark. 1986). Toplam yağ verimini arttırmak için yağ küspesine kimyasal ekstraksiyon uygulanabilir.

Soğuk pres tohum yağları duyusal olarak ve beslenme açısından kimyasal ekstrakte edilmiş yağlara göre kesinlikle daha kalitelidir ve bu nitelikler modern tüketicilerin gerçeklik ve güvenilirlik isteklerini tatmin etmektedir (Gallina ve ark. 1997).

Soğuk pres yenilebilir kanola yağının tüketimi farklı Avrupa ülkelerinde git gide popüler olmaya başlamıştır. Küçük ve orta ölçekli işletmeler özellikle İsviçre, Avustralya ve Almanya' da bu tip yağı üretmektedir (Matthaus ve Brühl 2008). Soğuk pres kanola yağı üzerine ilginin artma sebebi bu yağın farklı araştırmalar sonucu ortaya çıkarılan (Trautwein ve ark. 1999, Junker ve ark. 2001) mükemmel besin değeri özellikleri ve tüketicilerin tipik karakteristik tada, spesifik aroma ve yoğun renge olan rağbetleridir (Matthaus ve Brühl 2008).

Diyetteki yağın tipi, toplam yağ kadar önemlidir. Kalp hastalıkları riskini önlemek için kalp uzmanları çoğunlukla sağlığa yararlı doymamış yağları içeren gıdaların tüketilmesini tavsiye etmektedirler. Doymamış yağların doymuş yağların yerine geçmesiyle toplam kolesterol ve LDL (kötü) kolesterol düşürülebilir. Doymuş ve *trans* yağ alımı mümkün olduğunca düşürülmelidir. Çünkü bunlar toplam ve LDL kolesterol içerirler. *Trans* yağlar ayrıca HDL (iyi) kolesterolü azaltabilmektedirler (Anonim 2006).

Tüketicilerin bu diyet amaçlarını gerçekleştirebilmeleri için kanola yağı potansiyel bir güçtür. Çünkü en düşük doymuş yağ oranına (toplam içerikte ortalama %7) sahiptir. Ayrıca kanola yağı tekli doymamış yağ (toplam içerikte ortalama %61) asitlerinden oluşmuştur ve yaygın olarak kullanılan yağlar arasında α -linolenik asit (ALA) (toplam içerikte ortalama %11) bakımından zengin bir kaynaktır (Anonim 2006).

Diğer yağların yerine kanola yağının kullanılmasıyla α -linoleik asit alımı fazlasıyla yükselir. Yeni araştırmalar α -linoleik asitin (birkaç bitkisel yağ içerisinde fark edilebilir miktarlarda bulunan tek omega-3 yağ asiti) olağandışı kalp atışı, iltihaplanma ve kan pıhtıları üzerine göstermiş olduğu yararlı etkilerle kalbi korumaya yardımcı olduğunu öne sürmektedir. Ayrıca birçok araştırma α -linoleik asit alımının kalp hastalıklarının oluş ve görülüş sıklığını ve kalp hastalıklarından ölüm oranını azalttığını göstermektedir (Anonim 2006).

6 Ekim 2006 tarihinde Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) doymamış yağ içeriğiyle kronik kalp hastalıkları (CHD) riskini azaltma yeteneğinden dolayı kanola yağını kaliteli ve sağlıklı bir gıda olarak onaylamıştır (Anonim 2007a). Yapılan tüm çalışmalar kanola yağının kalp sağlığı için potansiyel yararlarını ortaya koymaktadır. Amerikan Kalp Birliği' nin 2000 yılındaki toplantısında, bilim adamı Dr. Lawrence L. Rudel kanola yağının damar tıkanmasını (atherosclerosis) azaltabildiğinin kanıtlarını sunmuştur. Bu, kolesterol dostu yağ ayrıca kronik kalp hastalıkları (CHD) riskini azalttığı açıklanan ve bir antioksidant olan vitamin E'nin önemli bir kaynağıdır (Anonim 2008a). 8 Mart 2007 tarihinde

Kanada Manitoba Üniversitesi'nden Dr. Bruce McDonald, Kore Seul Otel'de düzenlenen kanola yağı seminerinde ‘‘Kanola yağı fakir insanların zeytinyağıdır’’ demiştir (Anonim 2007a). Kanola yağı zeytinyağından ucuzdur ve bu onu çok yönlü yapmaktadır. Bitkisel yağ içeren tarifler için bir şişe dolapta mutlaka bulundurulmalıdır (Anonim 2008b). Kanola yağı yüksek ısı toleransı, nötr tadı ve hafifliği, düzgün yapısıyla çok fonksiyonlu bir yağdır. Bu yağ sote, kızartma ve fırınlama için kullanılabilir. Bunun yanı sıra şarap turşuları, salata sosları, özel soslar ve fondü için de kullanılabilir. Katı yağlar ya da diğer bitkisel yağlar yerine kanola yağı kullanıldığında, kanola yağı doymuş yağ ve *trans* yağ içermeyen sağlığa yararlı yemekler ve fırında pişmiş ürünler sunar (Anonim 2006).

Çizelge 1.1’de 2007 yılında Türkiye’de ekimi yapılan yağ bitkilerinin ekim alanları, üretim miktarları, verimleri ve bunlardan üretilen yağ miktarları verilmiştir. Bitkisel yağ kaynağı olarak kanola (*Brassica napus Oleifera sp.*), yağlı tohumlu bitkiler olan ayçiçeği, soya, pamuk ve yerfıstığı arasında üretim açısından dünyada üçüncü sırayı almaktadır. Yağ bitkilerinin Dünyadaki üretim miktarları ise Çizelge 1.2’ de verilmiştir.

Çizelge 1.1. 2007 yılı Türkiye yağ bitkileri ekim alanı, üretim, verim ve bunlardan üretilen yağ miktarları

YAĞ BİTKİSİ	EKİM ALANI (Ha)		VERİM (Hg/Ha)		ÜRETİM (T)		ÜRETİLEN YAĞ (T)	
Yerfıstığı (kabuklu)	26 000	F	33 019	F	85 850		16	F
Keten tohumu	200	F	4 150	F	83		33	F
Zeytin	620 000	F	24 596	F	1 525 005		172 000	*
Haşhaş tohumu	19 000	F	5 000	F	9 500			
Kanola	11 000	F	23 137	F	25 451		8 908	F
Aspir	1 300	F	8 692	F	1 130			
Pamuk çiğidi	735 000	*	34 013	F	2 500 000	P	271 753	F
Susam	38 000	F	6 016	F	22 864		25 379	F
Soya	12 000	F	36 195	F	43 435		78 183	F
Ayçiçeği	500 000	*	20 616	F	1 030 823		577 260	F
Toplam	1 962 500		195 434		5 244 141		1 133 532	

Kaynak (FAO 2008). * = Resmi olmayan rakam | F = FAO tahmini | P = Kesin olmayan resmi veriler

Ülkemizde rapiska, rapitsa, kolza isimleriyle de bilinen kanola, kışlık ve yazlık olmak üzere iki fizyolojik döneme sahip bir yağ bitkisidir. Kanola danesinde bulunan %38-50 yağ ve %16-24 protein ile önemli bir yağ bitkisidir. Eskiden kolza olarak isimlendirilen çeşitler % 45-50 oranındaki erusik asit içeriği ıslah çalışmaları ile %0 düzeyine düşürülmesi sonucu bitkinin tekrar bitkisel yağ ihtiyacı için yeniden üretime alınmasını sağlamıştır (Algan 1990, Shahidi 1990).

Kanola bitkisinin kışlık çeşitlerinin ülkemizde uygun iklim koşullarında buğday ile ekim nöbetine girmesi sonucu ekim nöbeti zenginleşebileceği gibi yağ açığının kapatılmasına da önemli katkısı olacaktır (Süzer 2001).

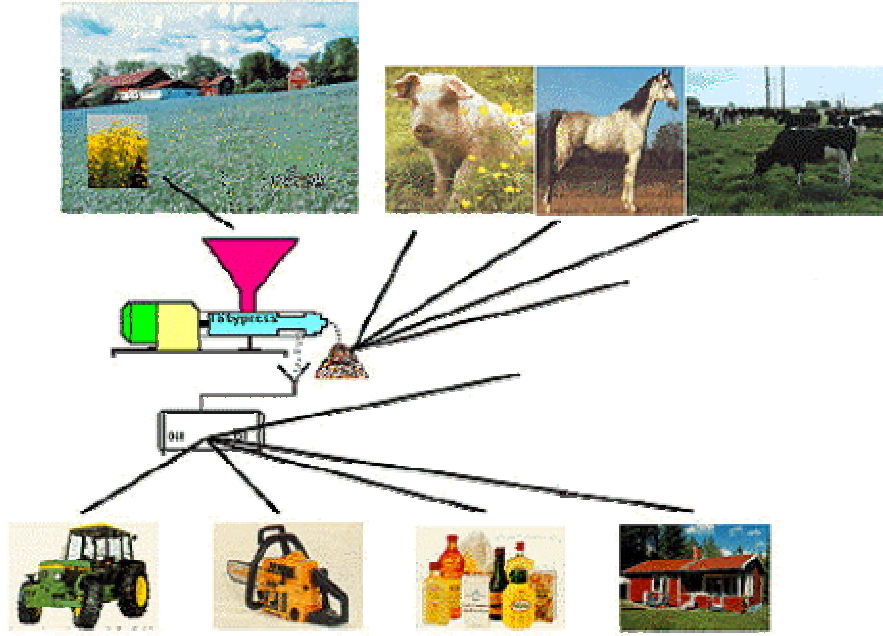
Kanada ve Avrupa ülkelerinde ıslah edilmiş erusik asitsiz, yağ ve protein oranı yüksek yeni kolza çeşitleri kanola ismiyle ekilmektedir. Kanola çeşitlerinden elde edilen bitkisel yağ besin değeri ve içeriği bakımından zeytinyağı ve yerfıstığı yağının kalitesine yakın olup, dünya kanola üretiminin önemli bir kısmı insan beslenmesinde kullanılmaktadır (Atakişi 1991).

Çizelge 1.2. Yağ bitkilerinin Dünyadaki üretim miktarları

YAĞ BİTKİSİ	2003	2004	2005	2006	2007
	<i>milyon ton</i>				
Hintyağı tohumu	1,214	1,259	1,491	1,166	1,209
Hindistan cevizi	54,782	55,570	57,957	55,300	54,716
Yerfıstığı (kabuklu)	36,215	36,214	38,094	34,471	34,856
Keten tohumu	2,120	2,039	2,775	2,511	1,875
Kavun çekirdeği	0,630	0,673	0,705	0,722	0,731
Hardal tohumu	0,703	0,800	0,574	0,460	0,417
Palm meyve yağı	150,047	163,338	173,272	180,939	192,490
Zeytin	18,348	18,006	15,471	17,195	17,456
Haşhaş tohumu	0,089	0,065	0,074	0,079	0,060
Kanola tohumu	36,698	46,302	49,696	48,916	49,479
Aspir	0,703	0,654	0,595	0,542	0,536
Pamuk çiğidi	55,599	70,461	69,446	71,455	72,504
Susam	3,217	3,517	3,460	3,311	3,380
Soya fasulyesi	190,766	205,483	214,244	222,403	216,144
Ayçiçek çekirdeği	27,466	26,005	30,692	31,241	26,958
Toplam	578,597	630,386	658,546	670,711	672,811

Kaynak (FAO 2008).

Kanola tohumlarında yağ çıkarıldıktan sonra geriye kalan küspe ise değerli bir hayvan yemidir. Küspeinde %38-40 protein bulunduğundan soya küspeşi ile karıştırılıp hayvan yemi olarak kullanılabilir. Kanola arıları cezbeden sarıçiçeklere bol miktarda sahip olduğundan arıcılık için de değerli bir bitkidir. Bal arıları kanolanın çiçek döneminde bir hektardan 15 günde 100 kg bal ve yaklaşık 1 kg bal mumu yapabilirler. Bunun yanında kolza olarak isimlendirdiğimiz erusik asit oranı yüksek olan çeşitlerden elde edilen yağlar sanayide, elektrik trafolarında, biyoyakıt (biodizel) olarak Fransa ve Almanya gibi Avrupa ülkelerinde kullanılmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Kanola bitkisinin kullanım alanları

Trakya Bölgesi'nde 54 civarında kapasitesi 2 milyon tonun üzerinde ayçiçeği ürünü işleyen yağ fabrikası bulunmaktadır. Bu fabrikaların ürün işleme kapasitesi Türkiye'nin bitkisel yağ ihtiyacının tamamından fazlasını işleyebilecek düzeydedir. Türkiye ayçiçeği üretimi 850-950 bin ton arasında yetersiz bir düzeyde olduğundan bu yağ fabrikaları hammadde yetersizliğinden kapasitelerinin ancak %30-40'ını kullanmaktadırlar (İnan ve

Gaytancıoğlu 1996). Oysa ayçiçeğinin olmadığı dönemde, temmuz ayından itibaren fabrikalar kanola ürünü işleyerek kapasitelerini değerlendirme şansına sahip olabilirler.

Nüfus artışına paralel olarak temel besin maddelerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Hem ülkemizdeki yağ açığına kapatmak hem de daha besleyici ekonomik gıda ürünleri üretebilmek için yeni yöntemlerin kullanılması zorunlu bir gerekliliktir. Ülkemizde yağ açığının yanı sıra bitkisel sıvı yağ çeşitliliği de oldukça sınırlıdır. Bilindiği gibi bitkisel sıvı yağ tüketiminde ayçiçeği yağı büyük yer tutmaktadır. Pamuk tarımının yan ürünü olan pamuk çiğidi ile birlikte ayçiçeği tohumu yerli bitkisel yağ kaynaklarımızın çok önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Kanola, aspir, soya gibi alternatif yağ bitkileri fazla olmasına rağmen yağlı tohum üretiminde ve çeşitliliğinde istenilen artışlar sağlanamamıştır (Taşan 2006). Diğer taraftan gelişmiş ülkelerde tüketicilere rafine bitkisel sıvı yağlar dışında soğuk pres yağlar gibi alternatiflerde sunulmaktadır. Bu ülkelerin toplumlarında mümkün olduğunca az prosese uğramış gıdaların tercihlerinde artış söz konusu olduğundan soğuk pres yağlara talep hızla artmaktadır. Ayrıca soğuk pres yağ grubunda geniş bir çeşitlilik görölmektedir.

Son yıllarda, Trakya bölgesinde, bilhassa Tekirdağ ilinde, sözleşmeli tarım ve teşvik uygulamaları ile biyodizel üreticilerinin talepleri neticesinde, kanola ekim alanı ve üretiminde önemli artışlar görölmüştür. Bitkisel yağ sektörünün yerli yağlı hammadde talebine ve yağlı hammadde çeşitliliğine katkı sağlayabilecek gelişmeler aynı zamanda gelişen ve hızla değişen tüketici taleplerini ve hatta farklı yöntemlerle üretilmiş yağ çeşitliliğini sağlamada potansiyel oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, aynı kanola tohumları kullanmak suretiyle küçük ölçekli bir vida pres yardımıyla üretilen soğuk presyon kanola yağları ile endüstriyel ölçekte ve klasik koşullarda kimyasal rafinasyon yöntemiyle üretilen rafine kanola yağlarının bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesi ve bu özelliklerin karşılaştırılması amaç edinilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. % Serbest Yağ Asitliği

Evans ve ark. (1952) çalışmalarında, proses ekipmanları ile serbest yağ asitlerinin reaksiyona girdiğini bildirmişlerdir. Serbest yağ asitleri ile demir içeriği arasında yüksek korelasyon olduğunu tespit etmişlerdir.

Swern (1964) çalışmasında, bitkisel sıvı yağların deodorizasyonunda, serbest yağ asitleri ile istenmeyen tat-koku madde miktarları arasında bir ilişki olduğunu, serbest yağ asitliği %0,10' dan %0,02-0,04' e düştüğünde istenmeyen tat-koku maddelerinde önemsenir bir kaybolma olduğunu belirtmiştir.

Yağdaki serbest yağ asitleri miktarları ile alet ve ekipmandan geçen demir miktarı arasında bir orantı olduğu, serbest asitlik arttıkça yağa metalik ekipmandan geçen demir miktarında artma olduğu bildirilmektedir (Anonim 1973).

Teasdale ve Mag (1973) çalışmasında, nötralizasyon işlemiyle yağların serbest yağ asitliğinde büyük oranda azalma olmakla beraber degumming ve deodorizasyon aşamalarında da azalmalar olduğunu bildirmişler, ham soya yağı ve degumming, nötralizasyon, deodorizasyon aşamaları uygulanmış yağlarda serbest yağ asitliği değerlerini sırasıyla %0,53-0,61 ve %0,31-0,44; %0,05; %0,02-0,03 olarak belirlemişlerdir.

Evans ve ark. (1974) ham soya yağları ile yaptıkları bir çalışmada, yağın serbest asitliği ile demir miktarı arasında 0,74 gibi önemli bir korelasyon bulmuşlardır.

Ohlson ve Svensson (1976) çalışmalarında kolza ve soya yağının fosfor, peroksit, serbest asitlik, *trans* yağ asiti içeriklerine degumming aşamasında kullanılan asitlerin etkilerini incelemişlerdir. Fosforik, asetik, sitrik, okzalik, nitrik, borik asitlerin ayrı ayrı kullanılmasıyla degumming işlemi görmüş deodorizasyon aşaması çıkışı kolza yağlarında (220°C' de 3 torr basınçta 2 saat süreyle) serbest yağ asitliği değerlerini %0,03; %0,06; %0,03; %0,03; %0,06; %0,04 olarak belirlemişlerdir.

Mounts ve ark. (1979)'nın çalışmalarında, sağlam ve hasat sırasında zarar görmüş soya danelerinden ekstraksiyonla elde ettikleri ham soya yağının demir, serbest asitlik ile peroksit değerlerini ve laboratuvar şartlarında uyguladıktan degumming işleminden sonra yağın fosfor miktarlarını belirlemişlerdir. Verilen sonuçlara göre, sağlam ve zarar görmüş danelerin yağlarının serbest asitlik değerlerini sırasıyla %0,27-1,0; %1,1-1,7 olarak bulmuşlardır.

Helme (1980) rafinasyon kademelerinde yağlarda meydana gelen, uzaklaştırılan veya miktarı azalan bileşenler üzerine yaptığı çalışmasında nötralizasyon ve deodorizasyon işlemlerinde serbest yağ asitlerinin miktarlarının azaldığını tespit etmiştir. Rafinasyon işlemi sırasında yağların asitlik, renk, koku ve tat gibi özellikleri düzeltilirken, yapısal özelliklerinde bazı değişiklikler meydana gelmediği ifade edilmiştir.

Soğuk pres edilmiş ham ve buhar distilasyonu çıkışı kolza yağlarının bazı kriterlerini belirleyen Cvengros (1995), sırasıyla 0,98 mgKOH/g ve 0,08 mgKOH/g asit tespit etmiştir.

Rafine yağlar, sızma yağlar ve soğuk pres yağlar için asit değerlerini sırası ile 0,6 mg KOH/g yağ, 4,0 mg KOH/g yağ ve 4,0 mg KOH/g yağ olarak belirlemiştir. Rafine yağlar için asit değeri maksimum 0,6 mg KOH/g, soğuk pres ve sızma yağlar için asit değeri maksimum 4,0 mg KOH/g olarak belirlenmiştir (Anonim 1999).

Cmolik ve ark. (2000), ham kolza yağını aynı gün içerisinde alkali ve fiziksel rafinasyona tabi tutmuşlardır. Kalite değişiklikleri (serbest yağ asitliği, peroksit değeri, konjuge yağ asitleri, polar lipitler, minör bileşikler), oksidasyon stabiliteleri (Ransimat ve Schaal Oven Test) ve yağ asitleri kompozisyonları belirlenmiştir. Çalışmada alkali rafinasyonda ham yağ, nötralize, ağartılmış ve deodorize yağlar için serbest yağ asitliği değerlerini şu şekilde bulmuşlardır; %0,92; %0,05; %0,07; %0,04. Fiziksel rafinasyonda ham yağ, ağartılmış ve deodorize yağlar için ise şu şekilde bulmuşlardır; %0,84; %0,89; %0,04.

“Bitki adı ile anılan yemeklik yağlar” tebliğinde (Tebliğ no. 2001/29) % serbest yağ asitliği değerleri rafine yağlarda en çok 0,6 mg KOH/g yağ, soğuk preslenmiş ve sızma yağlarda en çok 4,0 mg KOH/g yağ, sızma palm yağında en çok 10,0 mg KOH/g yağ olarak verilmiştir (Anonim 2001).

Leonardis ve ark. (2001) çalışmalarında, laboratuvar şartlarında presyon yöntemiyle elde ettikleri ham ayçiçeği yağları (linoleik tip ve oleik tip) ile endüstriyel şartlarda üretilen ham ayçiçeği yağının (linoleik tip) bazı fiziksel, kimyasal ve oksidatif özelliklerini incelemişlerdir. Araştırma sonuçları, laboratuvar şartlarında presyon yöntemi ile elde edilen linoleik tip ve oleik tip, endüstriyel şartlarda üretilen linoleik tip ham ayçiçeği yağlarında serbest yağ asitliğini sırasıyla %0,5-0,7; %0,5-0,8; %0,2 olarak bulmuşlardır. Araştırmacılar, taze ya da uygun şartlarda depolanmış ayçiçeği tohumlarından yine uygun şartlarda preslenmesiyle elde edilen ham ayçiçeği yağlarının rafine edilmeden ticari hale getirilmelerinin mümkün olduğunu, tüketiciyi korumak ve taleplerini karşılayabilmek için pres tohum yağlarının üretim ve ticaretinin yeterli biçimde düzenlenmesi (ekstra sızma zeytinyağlarında olduğu gibi) gerektiğini ve de söz konusu bu ürünün ilginç bir ticari ve

teknolojik açıdan alternatif bir yemeklik yağ ürünü olarak kabul edilebileceği ifade etmektedirler.

Nas ve ark. (2001), % serbest yağ asitliğinin tohumda olgunlaşma periyodunda oluşabildiği gibi, hasad sırasında verilen mekanik zararlanmalar, depolama ve taşıma koşullarının etkileriyle oluşabilmekte olduğunu ayrıca ilave olarak yağ elde etme metodları öncesi uygulanan ön işlemlerdeki olumsuz faktörlerin etkili olabilmekte olduğunu bildirmişlerdir.

Kanola yağının sahip olması gereken özellikler Kanada Genel Standartlar Kurulu tarafından Ocak 1987’de belirlenmiştir (Anonim 2007b). Buna göre ham kanola yağının serbest yağ asitliği (oleik asit olarak) süper degumming işlemi görmüş olanda maksimum %1,0; degumming işlemi uygulanmış olanda maksimum %1,0 ve ham yağda maksimum %1,0’ dir. Rafine, ağartılmış ve deodorize edilmiş kanola yağında ise maksimum %0,05’ tir.

1 Temmuz 1990 yılında Amerikan Ulusal Tohum Yağları Enstitüsü (N.I.O.P.- National Institute of Oilseed Products) düşük erusik asitli kanola yağı için kalite özelliklerini belirlemiştir. Ham yağ, ham degumming yapılmış, ham süper degumming yapılmış düşük erusik asitli kanola yağı için serbest yağ asiti değeri (oleik asit olarak) maksimum %1, olarak belirtilmiştir (Anonim 2007c).

Ersungur ve ark. (2007) kolza yağının yapısı, üretimi ve biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmesi konulu çalışmalarında, ham ve rafine kolza yağında serbest yağ asitleri sırası ile %0,3-1,2; %0,03 olarak bulunmuştur. Düşük ve yüksek erusik asitli kolza yağı bileşimi için serbest yağ asitleri sırasıyla %0,4-1,2; %0,5-1,8 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada serbest yağ asitliği içeriğinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

2.2. Peroksit Değeri

Laporta (1966), hidroperoksitlerin, yağlarda ikinci kademeyi meydana getirerek çok daha geniş bozulmalara yol açan oksidasyon işleminin başlangıç veya birinci kademesinde teşekkül ettiğini belirtmiştir. Bu yüzden nispeten düşük peroksit değere sahip olan yağlar, diğer daha yüksek peroksit değeri gösteren yağlardan çok daha yoğun oksidasyona girebilmektedir. Bunun bir başka sonucu da peroksit sayısı ile serbest asitlik arasında bir korelasyon olmadığıdır.

Peredi (1971) çalışmasında, rafinasyon aşamalarından nötralizasyon ve kurutmanın fosfotid ve tokoferol miktarlarındaki değişimlerin oksidasyonda etkili olduğunu, tokoferol azalımının sitrik asit ilavesi ile azaltılabileceğini, ağartma işleminde kullanılan absorbantın peroksit sayısını arttırıcı veya düşürücü etkide bulunabileceğini tespit etmiştir. Ayrıca araştırmacı, deodorizasyon işlemiyle yağın kalitesinin arttığını özellikle peroksit sayısının düşürüldüğünü ve paketlenme materyali olarak san renkli sert PVC kullanılmasının gerektiğini ifade etmektedir.

Mounts ve ark. (1979) çalışmalarında, sağlam ve hasat sırasında zarar görmüş soya danelerinden ekstraksiyonla elde ettikleri ham soya yağının peroksit değerlerini belirlemişlerdir. Verilen sonuçlara göre, sağlam ve zarar görmüş danelerin yağlarının peroksit değerlerini sırasıyla 0,6-1,8 meqO₂/kg ve 1,7-85,7 meqO₂/kg olarak bulmuşlardır.

Diosady (1984) çalışmasında, rafine kolza yağı üretiminde, degumming aşamasında su, sitrik asit, maleik anhidrit kullanımının degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon aşamaları çıkışı yağların bazı kriterlerindeki değişimlerini incelemiştir. Çalışmasında peroksit değeri 4,62 meqO₂/kg olan ham kolza yağı kullanmıştır. Su, sitrik asit, maleik anhidrit kullanılmış degumming aşaması çıkışı yağlarda sırasıyla peroksit değerleri (meqO₂/kg) 5,82; 6,20; 5,64 bulunurken her üç proseste deodorizasyon çıkışı yağlarda peroksit belirlenemediği ifade edilmektedir.

Peroksit değeri, sadece yağdaki peroksit bileşenlerinin konsantrasyonu ile ilgilidir. Bu nedenle yağın ulaştığı toplam oksidasyon derecesi hakkında bilgi vermemektedir. Yağdaki peroksit parçalanma ürünlerinin de belirlenerek, yağların toplam oksidasyon derecesinin saptanmasında peroksit değeriyle beraber anisidin değerinin de kullanılması gerekmektedir (Ersoy 1985).

Ayçiçeği yağının fiziksel rafinasyonunda ön işlemlerin etkilerini araştıran Dimic ve ark. (1994), ekstraksiyon ve presyon çıkışı yağlar ile bunların karışımları olan yağları sitrik asit veya su kullanarak degumming işlemi yapıldıktan sonra ya direkt yada bu aşama çıkışı

yağları 100°C’ de amorphus silikajel kullanarak ağarttıktan sonra deo-nötralizasyon işlemi uygulamışlardır. Çalışmada kullanılan presyon ve ekstraksiyon çıkışı yağlarda peroksit değerleri 0,81 mmol/kg ve 2,02 mmol/kg olarak belirlenmiştir. Ayrıca peroksit ve ransimat değerlerine göre presyon yağlarının daha fazla oksidatif stabilite gösterdiği, degumming ve ağartma işlemlerinin peroksit değerlerini artırıcı etki gösterdiği, deo-nötralizasyon işlemlerinden önceki ön işlemlerin yağın oksidatif stabilitesini olumsuz yönde etkilediği, ağartma prosesinin yağın stabilitesine etki derecesinin çok miktarda ağartma toprağı kullanımı ile tokoferol miktarındaki azalma ve konjugen trien miktarının artışı ile ilgili olduğu ifade edilmektedir.

Cvengros (1995) çalışmasında, soğuk pres edilmiş ham ve buhar distilasyonu çıkışı ayçiçeği ve kolza yağlarının bazı kriterlerini belirlemiş, ham ve buhar distilasyonu çıkışı kolza yağlarında sırasıyla 1,56 mmol/kg ve 0,17 mmol/kg peroksit tespit etmiştir.

Kodeks Alimentarius Komisyonunun oluşturduğu yenilebilir yağlar kodeksinde, rafine yağlar, sızma yağlar ve soğuk pres yağlar için peroksit değeri 15 meqO₂/kg, diğer yağlar için 10 meqO₂/kg olarak verilmektedir (Anonim 1999).

Crapiste ve ark. (1999), presyon ve çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ham ayçiçeği yağlarının depolanması sırasında meydana gelen oksidatif bozulma bileşiklerinin belirlenmesi üzerine yaptıkları çalışmalarında, presyon ve solvent ekstraksiyonla elde edilen ham yağlarda peroksit sayısını yakın düzeyde belirlemişlerdir. Çalışmada, peroksit sayısının lipit oksidasyonunun genel indikatörü olduğunu fakat kullanımının oksidasyonun erken aşamaları ile sınırlı olduğu da bildirilmiştir.

Demir ve Çetin (1999) çalışmalarında, çözücü ekstraksiyon ve presyon yöntemiyle elde edilen bazı yağların özelliklerini karşılaştırmışlar ve presyon yağlarında tokoferol miktarının daha fazla olduğunu belirlemişlerdir.

Vieira ve Regitano-d’Arce (1999), yağlarda peroksit sayısının belirlenmesinin, oksidasyon ölçümü için pek güvenilir bir yöntem olmadığını bildirmişlerdir. Çünkü, yağların yüksek sıcaklıklara ısıtılması sırasında, hidroperoksitler, stabil bir karakter göstermezler. Ransidite gelişimi, hidroperoksitlerin oranıyla ilgili olmasına rağmen, hidroperoksitler direkt olarak ranside olmuş kötü aromadan sorumlu değildir. Peroksit sayısı önce yükselirse de, daha sonra düşmektedir. Sonuçta, aldehit ve keton oluşumunu, trien konjugasyona bağlı 270 nm’deki absorpsiyon artışı izlemektedir.

Cmolik ve ark. (2000) çalışmalarında, ham kolza yağını aynı gün içerisinde alkali ve fiziksel rafinasyona tabi tutmuşlardır. Araştırmacılar alkali rafinasyonda ham yağ, nötralize, ağartılmış ve deodorize yağlar için peroksit değerleri değişikliklerini sırasıyla şu şekilde

bulmuşlardır; 3,70 meqO₂/kg, 3,18 meqO₂/kg, 1,43 meqO₂/kg, 0,99 meqO₂/kg. Araştırmacılar fiziksel rafinyasyonda ham yağ, ağartılmış ve deodorize yağlar için peroksit değerleri değişikliklerini sırasıyla şu şekilde bulmuşlardır; 4,05 meqO₂/kg, 1,26 meqO₂/kg, 0,82 meqO₂/kg.

Leonardis ve ark. (2001) laboratuvar şartlarında presyon yöntemiyle elde ettikleri ham ayçiçeği yağları (linoleik tip ve oleik tip) ile endüstriyel şartlarda üretilen ham ayçiçeği yağının (linoleik tip) bazı fiziksel, kimyasal ve oksidatif özelliklerini incelemiştir. Araştırma sonuçları, laboratuvar şartlarında presyon yöntemi ile elde edilen linoleik tip ve oleik tip, endüstriyel şartlarda üretilen linoleik tip ham ayçiçeği yağlarında peroksit değerleri sırasıyla 2,0-1,6 meqO₂/kg, 1,0-3,0 meqO₂/kg, 8,9 meqO₂/kg olarak verilmiştir.

Matthaus ve Brühl (2003), Almanya’ da 48 adet soğuk pres kolza ve 2 adet rafine kolza yağları kullanarak geniş çapta bir araştırma yapmışlardır. Soğuk pres kolza yağlarının bir kısmı direkt olarak kolza ürününden preslenmiş bir kısmı ise marketlerden temin edilmiştir. Rafine yağların ise tamamı market yağlarıdır. Farklı yağlar için peroksit değeri aralığı 0,1-13,9 meqO₂/kg olarak bulunmuştur. Alman Gıda Kodeksine göre 10,0 meqO₂/kg dan fazla peroksit değeri içeren yağlar yenmez olarak sınıflandırılmak zorundadır. Üzerinde çalışılan 4 adet soğuk pres yağ bu değeri aşmıştır. Her ne kadar 15 yağ için peroksit değeri 5 ve 10 meqO₂/kg arasında tespit edilse de bu değerler bu yağların işleme ya da depolanma aşamaları sırasında önemli miktarda oksidatif zarara uğradıklarının göstergesidir. Diğer taraftan araştırma, soğuk pres kolza yağına tüketimden önce uzun süre depolanma olanağı sağlayan düşük miktarlarda peroksit değerleriyle de üretilebileceğini göstermiştir.

Lukaszewicz ve ark. (2004), soğuk ekstraksiyondan hemen sonra hızlı acılaştırmanın meydana gelmesini önlemek için keten tohumu yağına vitamin E ilave edilmesini ve koyu renk cam kavanozda depolanmasını ve bu yağın kızartma işlemi için kullanılmamasını rapor etmişlerdir.

Kanada Genel Standartlar Kurulu rafine, ağartılmış ve deodorize edilmiş kanola yağının maksimum peroksit değerini 2 meqO₂/kg olarak belirlemiştir (Anonim 2007b).

Ersungur ve ark. (2007) kolza yağının yapısı, üretimi ve biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmesi konulu çalışmalarında ham ve rafine kolza yağında peroksit değerlerini sırası ile 0,5-3 meqO₂/kg ve 0 meqO₂/kg olarak belirlemiştir.

2.3. İndüksiyon Zamanı

Malysheva (1966), bitkisel yağlarda oksidatif stabiliteye tokoferol ve yağ asiti bileşiminin etkili olduğunu ifade etmektedir. Labuza (1971) ise, oksidasyon hızının doymamışlık derecesiyle ilgili olarak artmakta olduğunu belirtmiş olup, linolenik asitin linoleik asite göre iki kat hızlı, oleik asite göre 25 kat hızlı oksitlendiğini belirtmektedir.

Sattar ve ark. (1976) ticari olarak rafine edilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş yağları hiçbir katkı maddesi ilave etmeden 25°C'de 500 ft-c (5382 lux) şiddetindeki floresan ışığında bırakmışlardır. Mısır yağı en stabil, kanola yağı orta derecede stabil, soya ve hindistan cevizi yağları ise ışığa en hassas yağlar olarak tespit edilmiştir.

Brekke (1980) çalışmasında, deodorizasyon işlemi ile yağdaki serbest yağ asitlerinin, uçucu tat ve koku maddelerinin giderilmesine ve peroksitlerin termal yıkılımına bağlı olarak yağın oksidatif stabilitesinin yükseldiğini, buna karşın yüksek sıcaklıkta uzun süreyle ve yetersiz vakum altında yapılan deodorizasyon işlemi, uçucu olmayan karbonil miktarındaki artışa da bağlı olarak oksidatif stabiliteyi azaltabileceğini ifade etmektedir.

Kwon ve ark. (1984) ağartma, nötralizasyon ve deodorizasyon aşamaları çıkışı soya yağlarının oksidatif stabiliteilerinin farklı olup aynı zamanda düşük stabilite gösterdiklerini, rafine edilen yağlarda doğal antioksidantların hasar görmesinden dolayı oksidatif stabiliteilerinin düşük olduğunu bildirmektedirler.

Tokarska ve ark. (1986) çalışmalarında, ışığın kanola yağında kötü tat gelişimi için kritik bir faktör olduğunu tespit etmişlerdir. Yağın kehribar rengi kaplar içerisinde paketlenmesi gerektiğini şiddetle tavsiye etmişlerdir.

Yoon ve Min (1986) ile Jung ve ark. (1989) yağ kalitesini korumak için çok önemli olan oksidatif stabilitenin yağlarda bulunan fosfolipitler, tokoferoller, yağ asitleri ve iz metaller gibi minör bileşiklerden çok etkilendiğini bildirmişlerdir.

Mistry ve Min (1987)'ye göre, ağartılmış yağın oksidatif stabilitesini düşüren monogliseridler, serbest yağ asitleri ve nemin deodorizasyon işlemi ile uzaklaştırılmasıyla yağın oksidatif stabilitesi artmaktadır.

Laubli ve ark. (1988), ransimat metodu ve AOM arasındaki ilişkiyi araştırmışlar, ransimat metodunun antioksidant ve pro-oksidantların etkilerinin belirlenmesinde, katı ve sıvı yağların oksidatif stabilite çalışmalarında uygun ve zahmetsiz metot olduğunu, oksidatif stabilite hakkında önceden haber alındığını ve AOM değerleri ile iyi uyum gösterdiğini bildirmektedirler.

Hawrysh ve ark. (1989) yapay süper market koşulları oluşturarak kanola yağını 130 ft-c (1400 lux) şiddetindeki floresan ışık altında bırakarak değerlendirmişlerdir. Kehribar renkli

şişede depolanan kanola yağı, şeffaf şişede depolanan kanola yağından daha az tat bozulması göstermiştir. Oksidatif değişikliklerin göstergesi olan toplam uçucu miktarı, ışığa dayanıklı kehribar renkli şişede depolanan kanola yağında 16 haftada ölçülen miktar ile şeffaf şişede dört hafta boyunca depolanan kanola yağı ile aynı değerde belirlenmiştir.

Gümüskesen (1990) deodorizasyon işlemi sırasında sıcaklığın yükselmesi ve sürenin uzaması ile tokoferol kaybının arttığını belirtmiş, tokoferol kaybının azaltılması için sıcaklığın 260°C' nin üzerine çıkartılmasının önerildiğini bildirmiştir. Araştırmacı, tokoferol gibi doğal antioksidantlar bünyelerinde daha fazla bulunduran ham bitkisel yağların oksidatif stabiliteilerinin rafine yağlardan daha yüksek olduğunu ancak rafinasyon kademelerinde uygulanan sıcaklığa, süreye ve vakuma bağlı olarak yağların oksidatif stabiliteilerinin değiştiğini, ham ayçiçeği yağının aktif oksijen yöntemi ile saptanan indüksiyon periyodu değerinin nötralizasyon işlemi ile %20 oranında azaldığını bir çok araştırmaya dayanarak bildirmektedir.

Kim ve Yoon (1990) ham soya yağının oksidatif stabilitesi üzerine çözücü ekstraksiyon yönteminin etkisini inceledikleri çalışmalarında, çözücü ekstraksiyonda değişik çözücüler kullanıldığında ham yağların iyot ve sabunlaşma sayılarında, demir, sterol, tokoferol değerlerinde ve yağ asiti bileşimlerinde önemli düzeyde değişimler meydana gelmediğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar, yağların oksidatif stabiliteilerinin korunmasının en önemli konu olduğunu, oksidatif stabiliteye minör bileşiklerin (fosfolipid, tokoferol, serbest yağ asitleri ve iz metaller) etkilerinin bulunduğunu ve ham yağlardaki minör bileşiklerin miktar ve çeşitlerinin öncelikli olarak ekstraksiyon solvent, ekstraksiyon sıcaklık ile yağlı tohum ön işlemlerine bağlı olduğunu ifade etmektedirler.

Benjelloun ve ark. (1991) çalışmalarında, rafine kolza yağlarını içerdikleri iz metallerden arındırmak için demir ve bakır tutucu kolonlardan geçirdikten sonra, bu örneklerin oksidatif stabilitesi ve linolenik asit oranlarını belirlemişlerdir. Çalışmada kolondan geçirilen örneklerin, kontrol örneğine göre yüksek oksidatif stabilite ve linolenik asit içeriğine sahip oldukları bulunmuştur.

Prior ve ark. (1991) çalışmalarında, preslenmiş kanola yağlarının oksidatif stabilitesinin tohuma uygulanan ısının yükseltilmesi ile arttığını ve rafinasyonda ise azaldığını tespit etmişlerdir. Pres yağlarda tokoferol içeriği oldukça benzerdir ve oksidatif stabilitedeki değişikliklerden sorumlu değildirler. Stabilitedeki değişiklikler diğer trigliserid olmayan bileşiklerden dolayı açığa çıkmaktadır. Trigliserid olmayan materyal miktarının düşmesi genellikle yağların başlangıçtaki oksidatif stabilitesini düşürmektedir. Oksidatif stabilitenin kayda değer bir şekilde fosfor miktarı ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Bu tokoferoller ve

fosfolipitler arasındaki sinerjistik ilişki ile açıklanabilmektedir. Çalışma fosfolipit miktarında %0,025'ten %0,22'ye değişiklik meydana gelmesine neden olan bu olayın oksidatif stabilitede kayda değer bir gelişme meydana getirmediği belirlenmiştir.

Hasenhuetti ve Wan (1992) çalışmalarında, aspir, düşük erusik asitli kolza, mısır, yerfıstığı ve zeytinyağları kullanılarak ransimat cihazı ile oksidatif stabilite üzerine sıcaklığın etkilerini araştırmışlardır. Araştırmada, sıcaklık 100°C ile 140°C arasında tutulmuştur. Tüm sıcaklık derecelerinde en iyi oksidatif stabiliteyi zeytin yağının gösterdiğini belirten araştırmacılar, 100°C' da yaptıkları ölçümlerde zeytinyağının 20 saatlik dayanım süresiyle incelenen yağlar arasında en stabil yağ olduğunu; bunu 16 saat süreyle mısır yağının, 13 saat süreyle yerfıstığı yağının, 10 saat süreyle soya yağının, 9 saat süreyle düşük erusik asitli kolza yağının ve 6 saat süreyle aspir yağının izlediğini tespit etmişlerdir.

Pokorny ve ark. (1993), farklı ekstraksiyon ve presyon yöntemleri ile elde olunan ham kolza yağlarının oksidatif stabilitelerini araştırmışlar, yağların klorofil içeriği ile stabilitesi arasında bir ilişki bulunduğunu, tokoferol içeriği ve oksidatif stabilite arasında solvent ekstraksiyon ve presyon çıkışı yağların karışımlarında pozitif, filtre edilmiş presyon yağlarında ise negatif korelasyon olduğunu belirlemişlerdir.

Dimic ve ark. (1994) çalışmalarında kullanılan presyon ve ekstraksiyon çıkışı ayçiçeği yağlarında ransimat (100°C'de) değerleri 9,80 saat ve 15,30 saat olarak belirlenmiştir.

Frankel ve Huang (1994), yüksek oleik asitli ayçiçeği yağının farklı oranlarda çoklu doymamış bitkisel yağlarla karıştırılarak, istenilen yağ asiti kompozisyonunda ve daha stabil yağlar elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Yüksek oleik asitli ayçiçeği yağının, paçallara katılma oranına göre, yağ paçallarının linolenik asit içeriklerini azalttığını, bunun da oksidatif stabilite bakımından önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Murui ve Nakanishi (1994) çalışmalarında, 180°C' deki deodorizasyon işleminde, normal miktarda klorofil içeren yağdaki tokoferollerden yüksek miktarda klorofil içeren yağdaki tokoferollerin daha hızlı tahrip olduklarını, yüksek miktarda klorofil içeren yağdaki pro-oksüdant oluşumların ağartma veya deodorizasyon aşamalarında kolaylıkla azaltılamadığını tespit etmişler ve benzer durumun polimerize olmuş yağlar için de söz konusu olduğunu bildirmişlerdir.

Sensidoni ve ark. (1994) farklı ekstraksiyon tekniklerinin oksidatif stabiliteye etkilerini araştırmışlar, indüksiyon periyodu (IP) yöntemiyle yağların oksidatif stabiliteğini belirleyerek ekstraksiyon tekniklerinin oksidatif stabiliteyi etkilediğini tespit etmişlerdir.

Kimyasal rafinasyon aşamalarının pirinç kepeği yağının naturel antioksidant miktarına ve oksidatif stabilitesine etkilerini araştıran Yoon ve Kim (1994), nötralizasyon çıkışı yağda

yüksek peroksit ve anisidin değeri belirlediklerini bildirmişlerdir. Oksidatif stabilitelere göre kimyasal rafinasyon aşamalarını ham yağ \geq degumming \geq ağartma = deodorizasyon > nötralizasyon şeklinde sıralamışlardır.

Kamal ve Appelqvist (1995), tohuma uygulanan ön işlemlerin ve ekstraksiyon metotlarının susam yağının oksidatif stabilitesine etkilerini araştırmışlar, ransimat değerlerini polar çözücü ekstraksiyon çıkışı yağlarda 16,7-21,3 saat, nonpolar solvent ekstraksiyon ve presyon çıkışı yağlarda ise 4,5-6,4 saat olarak belirlemişlerdir.

Nogala ve Gogolewski (1995) 20°C' de 90 gün süreyle depoladıkları ham ve rafine kolza ile soya yağlarının tokoferollerinin aynı oranda bozulmaya uğradığını tespit ederlerken, yağlardaki oksidatif değişimleri tokoferollerin bozulmasına bağlamışlardır.

Parcerisa ve ark. (1995), fındık çeşitlerinin yağlarının stabilitelelerini, tokoferol ile bazı minerallerin (Fe, Mn, Cu) miktarlarını araştırmışlar, Mn içeriği ile linoleik asit, yağın stabilitesi (Ransimat) ile Cu içeriği arasında kuvvetli bir negatif korelasyon olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Ayçiçeği yağının yağ asiti kompozisyonları ile tokoferol miktarları değişimlerinin oksidatif stabilitesine etkilerini araştıran Demurin ve ark. (1996), Ransimat testinin yağın oksidatif stabilitesi hakkında fikir verdiğini ve linolenik, oleik asit grubuna giren yağların oksidatif stabilitesinin yüksek miktarda güçlü antioksidantlarla arttırılacağını bildirmektedirler.

Denilirin ve ark. (1996) ayçiçeği yağının yağ asiti kompozisyonları ile tokoferol miktarları değişimlerinin oksidatif stabilitelere etkilerini araştırmışlar, Ransimat testinin yağın oksidatif stabilitesi hakkında fikir verdiğini ve linolenik, oleik asit grubuna giren yağların oksidatif stabilitesinin yüksek miktarda güçlü antioksidanlarla arttırılabileceğini bildirmişlerdir.

Matthäus (1996) oksidatif stabilite için bilinen iki metodun aktif oksijen metodu ve Ransimat metodu olduğunu belirtmiştir. Her iki metotla ölçülen parametrelerden peroksit değerinin artışı ve uçucu asitlerin oluşumu, oksidasyon fazının başlangıcında önemli bir yükseliş göstermektedir. Bu nedenle söz konusu parametrelerdeki değişim incelenerek, indüksiyon periyodunun (IP) sonu ya da otokatalitik tepkimelerin başlaması saptanabilmektedir. Araştırmacı, çalışmada, bitkisel yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesini Ransimat, kondaktivite ve kemiluminesans ölçümleriyle yapmıştır. Bu amaçla ceviz, aspir ve ayçiçeği yağları ile, değişik 2 kolza yağı örneklerine ait oksidatif stabilite değerlerini farklı sıcaklıklarda (110, 120, 130°C) saptamıştır. Toplam tokoferol içeriğiyle IP değerlerinin yüksek bir korelasyon gösterdiğini ($r = 0,9848$), toplam tokoferol içeriğiyle iyot

sayısı arasındaki korelasyonun istatistiksel olarak önemli olduğunu bulmuştur. Ayrıca araştırmacı, Ransimat ölçüm sıcaklığındaki 10°C' lik artışın, IP değerinde yarı yarıya azalma meydana getirdiğini ve bu sonucun başka çalışmalarla da desteklendiğini belirtmiştir. Ancak, aynı sıcaklık şartlarında doymuş yağ asitlerinin ve esterlerinin stabil kaldığını, yalnızca 150°C' yi aşan sıcaklıklarda oksidasyon ve dekompozisyon tepkimelerinin görüldüğünü, buna karşın, doymamış yağ asitlerinin oksidasyona karşı daha duyarlı olduklarını belirtmiştir.

Crapiste ve ark. (1999) presyon ve çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ham ayçiçeği yağlarının depolanması sırasında meydana gelen oksidatif bozulma bileşiklerinin belirlenmesi üzerine yaptıkları çalışmalarında, ekstraksiyon yağlarının presyon yağlarına göre daha yüksek oksidatif stabilite gösterdiğini belirlemişlerdir. Çalışmada, oksidatif bozulmanın sıcaklık, oksijen varlığı ve örnek hacminin açığa çıkan yüzey oranına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu ifade edilmektedir.

Ham yağ elde etme esnasında ortaya çıkan serbest yağ asitliği ve peroksit değerleri de indüksiyon zamanı üzerine etkili olmaktadır (Taşan 1999).

Cmolik ve ark. (2000) ham kolza yağını aynı gün içerisinde alkali ve fiziksel rafinasyona tabi tutmuşlardır. Araştırmacılar alkali rafinasyonda ham yağ, nötralize, ağartılmış ve deodorize yağlar için oksidatif stabilite değişikliklerini sırasıyla şu şekilde bulmuşlardır; (Ransimat cihazında 120°C-h) 4,44; 3,95; 3,69; 4,45. Araştırmacılar fiziksel rafinasyonda ham yağ, ağartılmış ve deodorize yağlar için oksidatif stabilite değişikliklerini sırasıyla şu şekilde bulmuşlardır; (Ransimat cihazında 120°C-h) 4,21; 4,08; 4,56.

Leonardis ve ark. (2001) çalışmalarında, laboratuvar şartlarında presyon yöntemi ile elde edilen linoleik tip ve oleik tip, endüstriyel şartlarda üretilen linoleik tip ham ayçiçeği yağlarının 120°C' deki Ransimat değerleri sırasıyla 1,9-1,8 saat, 12,6-7,1 saat, 1,7 saat, olarak verilmiştir.

Koski ve ark. (2002) çalışmalarında, üç soğuk pres düşük erusik asitli kolza yağını ve üç sızma zeytin yağını oksidatif stabilite ve minör bileşenler bakımından karşılaştırmışlardır. Kolza yağları kısmen yüksek miktardaki çoklu doymamış yağ asitlerinden dolayı daha kolay okside olmuşlardır. Kolza yağları γ -tokoferol bakımından zengindir. Başlangıçta düşük peroksit değerlerine sahip olmuşlardır. Fakat bunların hidrofilik fenol içerikleri düşüktür, sadece 3-4 ppm değerindedir. Zeytin yağları α -tokoferol içermektedir. Fenoller bakımından kolza yağları ile karşılaştırılacak olursa 40-100 defa daha hidrofiliktir. Başlangıçtaki peroksit değeri zeytin yağlarında kolza yağlarına göre daha yüksektir. Araştırmacılar soğuk pres yağlarda fenolik bileşiklerin oksidatif stabiliteye önemli derecede katkıda bulunduğu sonucuna varmışlardır.

Matthaus ve Brühl (2003) Almanya' da 48 adet soğuk pres kolza ve 2 adet rafine kolza yağları kullanarak geniş çapta bir araştırma yapmışlardır. Soğuk pres kolza yağlarının bir kısmı direkt olarak kolza ürününden preslenmiş bir kısmı ise marketlerden temin edilmiştir. Rafine yağların ise tamamı market yağlarıdır. Yağların stabilitesi Ransimat metodu koşulları altında 40 dakika ila 5 saat 44 dakika arasında değişmektedir ve ortalama stabilite 3 saat 34 dakika olarak tespit edilmiştir. Şaşırtıcı bir biçimde rafine yağlar değil de birkaç soğuk pres kolza yağı Ransimat testinde en yüksek oksidatif stabiliteyi göstermişlerdir. Ayrıca altı soğuk pres örneğinde görüldüğü gibi yaklaşık olarak 5 saatten fazla yüksek oksidatif stabiliteye sahip soğuk pres yağ üretmek mümkündür.

Ersungur ve ark. (2007) çalışmalarında, soğuk pres kanola yağının oksidasyon kararlılığını 110°C' de 9,54 sa, etüvde 130°C 60 dk. sıcaklık uyguladıktan sonra 13,22 sa, 150°C 60 dk. sıcaklık uyguladıktan sonra 8,89 sa bulmuşlardır. Çözücü ekstraksiyonu (hekzan) ile elde olunan kolza yağının oksidasyon kararlığı ise 110°C' de 9,34 sa bulunmuştur.

Siger ve ark. (2008) soya, ayçiçeği, kolza, mısır, üzüm çekirdeği, haşhaş, keten, pirinç kepeği ve kabak çekirdeği gibi soğuk pres yağların metanolik ekstraktlarının antioksidant özellikleri üzerine çalışmışlardır. En iyi antioksidant özellikler haşhaş (%70), kabak çekirdeği (%70) ve kolza (%50) yağlarında tespit edilmiştir. En yüksek toplam fenolik bileşik miktarı kabak ve haşhaş yağlarında ortalama 2,4 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Kolza yağı özellikle sinapik asit (236 mg/100 g) olmak üzere en yüksek fenolik asit (256,6 mg/100 g) içerikli yağ olarak karakterize edilmiştir. Mısır ve kolza yağları sırasıyla 5,8 ve 5,6 mg/100 g olmak üzere en yüksek düzeyde ferulik asit içermişlerdir. Soğuk pres yağlar rafinasyon prosesinde uzaklaştırılabilen doğal antioksidantları yüksek düzeyde içermektedirler. Raf ömrü stabilitesini sentetik antioksidantlar ilave edilmeksizin koruyabilmektedirler.

2.4. Renk Değeri

Rich (1964) alışmasında, %2 aktif toprak kullanarak 82,2°C, 104°C ve 120°C sıcaklıklarda renk açma denemeleri yapmıştır. Çalışmada renk açılımının 15 dakikada tamamlandığı ve daha uzun sürelerde ortaya çıkan renk açılım artışının oldukça önemsiz olduğu saptamıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta fiziksel rafinasyon işleminin yağın rengini bozmasını, renksiz bileşiklerin okside olması veya mevcut renk pigmentlerinin yüksek sıcaklıkta sabitleşmesinden kaynaklandığı bildirilmektedir.

Tabii antioksidantların yağa geçiş oranları ham yağın elde edilmesinde uygulanan teknolojiye göre değişiklik göstermekte ve ekstraksiyon işleminin yağlara geçen antioksidant miktarlarını arttırmakta, dolayısıyla bu yağların dayanıklılığını arttırmak için daha az miktarda antioksidant katılması gerekmektedir. Yağlarda oluşan bozulma tepkimeleri yağların rengini de etkilemektedir (Wachs 1964).

Kaufman ve Mukherjee (1968), ağartma toprakları ile yapılan renk açma sırasında gliserit molekülünde yer alan doymamış yapıdaki yağ asitlerinde hem geometrik izomeri dönüşümünün olduğunu hem de zincir üzerindeki çift bağların yn belli olamamak kaydı ile yer değiştirdiğini belirtmektedirler.

Rzhekhin ve ark. (1973), ayçiçeğinin rafinasyonunda açılan rengin kırmızı değerinde, özellikle de deodorizasyon aşamasında görülen düşüşün sebebini yağın içermiş olduğu karotenoid, ksantofil ve klorofil pigmentlerinin yüksek sıcaklık altında tahribi sonucu kimyasal değişikliklere uğrayarak renksizleşmesinden kaynaklandığını açıklamışlardır.

Ohlson ve Svensson (1976) alışmalarında, kolza ve soya yağının bazı özelliklerine degumming aşamasında kullanılan asitlerin etkilerini incelemişlerdir. Renk değerleri, degumming aşamasında fosforik, oksalik ve borik asit kullanılmış deodorizasyon aşaması çıkışı kolza yağlarında normal olarak ifade edilmiştir.

Sullivan (1976) alışmasında, mısırözü yağının fiziksel rafinasyonu aşamalarında serbest asitlik, fosfor, peroksit ve renk değişimlerini incelemiştir. Çalışmada renk (5^{1/4} Lovibond) değerleri ham mısırözü yağı, ağartma, vinterizasyon, buhar rafinasyon aşamaları çıkışı yağlarda sırasıyla (sarı/kırmızı) 40 / 4,4; 36 / 4,2; 35 / 4,0; 34 / 2,5 olarak bulunmuştur.

Volotovskaya ve ark. (1976) su ve fosforik asit ile degumming aşaması uygulanmış ayçiçeği yağının nötralizasyonunda ayrılan sabun kitlesinde nötr yağ miktarının azalması ve serbest yağ asitlerinin tutulmasından dolayı yağ randımanının arttığını, nötralizasyon aşamasında renk maddeleri ve fosfor ile asitliğin 3mgKOH' ten 0,21mgKOH' e düşürüldüğünü ve de asitliğin düşürülmesinin rengin açılmasına sebep olduğunu belirlemişlerdir.

Swern (1979)'nin de belirttiği gibi nötralizasyon işlemi sırasında yağdaki renk maddelerinin parçalanması ve sabunun sürükleyici etkisi nedeni ile yağın renginde açılma meydana gelmektedir. Alınamayan renk maddeleri ise, renk açma işlemi sırasında ağartma toprağı yardımı ile yağdan uzaklaştırılmaktadır.

Brimberg (1981), yağdaki renk maddelerinin ortama kolloidal cisimcikler halinde dağılmış olarak bulunduğunu ve ağartma işlemi sırasında yağa katılan toprağın önce bu kolloidlerin dengesini kırıldığını, daha sonrada renk maddelerinin toprak zerrecikleri tarafından çekilerek bağlandığını bildirmiştir.

Ayçiçeğı yağının bileşimine kimyasal rafinasyonun etkilerini araştıran Karaali (1981), serbest yağ asitliğinde degumming aşamasında özellikle nötralizasyon aşamasında, rengin kırmızı değerinde özellikle deodorizasyon aşamasında önemli düşüş olduğunu belirlemiştir.

Wiedermann (1981) çalışmasında, kimyasal rafinasyon aşamalarında soya yağında renk değişimlerini incelemiş ve nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon aşamaları çıkışı yağlarda kırmızı renk değerlerini sırasıyla 7-8, 2-2,5; 0,4-0,8 olarak belirlemiştir.

Soya yağının fiziksel rafinasyonu prosesinde farklı miktarlarda su, fosforik asit, ağartma toprağının kullanımının fosfor, serbest yağ asitliği, peroksit, renk değerlerine etkilerinin araştırıldığı (Forster ve Harper 1983) çalışmada 4/30 (kırmızı/sarı) renk değerlerine sahip soya yağı kullanılmıştır. Çalışmada %1 fosforik asit, %4,5 su, %1,5 tonsil ağartma toprağının kullanıldığı ön işlem sonrası yağda 2 ppm fosfor, 260°C' deki buhar distilasyonundan sonraki yağda 6,5 / 1,2 renk (k/s) değeri; %0,4 fosforik asit, %2 tonsil ağartma toprağının kullanıldığı ön işlem sonrası ise yağda 4,0 / 0,6 renk (k/s) değeri belirlenmiştir.

Jawad ve ark. (1983) çalışmalarında, fosforik asit ile degumming işlemi uygulanmış ve ağartılmış soya yağlarının bazı karakteristiklerine değişik sıcaklık ve sürelerde uygulanan buhar distilasyonun etkileri incelenmiş ve verilen sonuçlara göre 240-260°C ve 2 saat uygulamada serbest yağ asitliği değeri %0,1' den düşük, 280-300°C ve 2 saat uygulamada ham yağdan daha fazla serbest yağ asitliğinin (%0,6-1,2) olduğu ve sıcaklık etkisi ile trigliseridlerin hidroliz olduğu tespit edilmiştir. Tokoferollerde en önemli azalmanın 280-300°C'lerde olduğu ve yine bu sıcaklıklarda kısa sürelerde dahi koyu renk oluştuğu bildirilmektedir.

Bitkisel yağlar karoten, ksantofil, klorofil gibi doğal renk maddelerini içermektedirler. Uygun koşullarda depolanmayan ve işlenmeyen yağlarda doğal renk maddelerinin yanı sıra, oksidasyon sonucu oluşan renkli ürünler de bulunmaktadır (Saygın 1983).

Rafine kolza yağı üretiminde, degumming aşamasında su, sitrik asit, maleik anhidrit kullanımının degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon aşamaları çıkışı yağların bazı kriterlerindeki değişimleri inceleyen Diosady (1984), çalışmasında renk değerleri 3,5/50 (k/s) olan kolza yağı kullanmıştır.

Tandy ve Mcherson (1984), soya yağının fiziksel rafinasyonunda kombine degumming-ağartma çıkışı yağda %0,4 serbest yağ asitliği, 3,6/35 renk (k/s) değeri, buhar-rafinasyon çıkışı yağda ise %0,015 serbest yağ asitliği, 0,3/5 renk (k/s) değeri belirlemiştir.

Usuki ve ark. (1984) ile Endo ve ark. (1992) çalışmalarında, klorofil pigment içeriğinin yedi soğuk pres keten tohumu yağında rafine edilmiş soya ve kanola yağlarına göre daha yüksek olduğunu, buna karşın ham kanola yağında daha az bulunduğunu bildirmişlerdir.

Ham kanola yağı karotenleri 95 ppm olarak içermekte %90 ksantofiller ve %10 karotenlerden oluşmaktadır (Hazuka ve Drozdowski 1987).

Taşan (1999) farklı rafinasyon yöntemlerinin ayçiçeği yağı üzerine etkilerini araştırdığı çalışmada, kimyasal ve fiziksel rafinasyon ünitelerinde kırmızı renk değerleri ham ayçiçeği yağlarında ortalama olarak sırasıyla 3,7; 3,8; en düşük değerleri deodorizasyon ve buhar distilasyonu aşamalarında sırasıyla 0,5; 0,7 olarak tespit edilmiştir. Kimyasal rafinasyon ünitesinde sarı rengin en yüksek değeri ham ayçiçeği yağlarında 30, fiziksel rafinasyon ünitesinde ise ham ayçiçeği ve degumming aşamasında sırasıyla 30, 30 olduğu sarı rengin en düşük değerinin ise kimyasal rafinasyon ve fiziksel rafinasyon ünitelerinde deodorizasyon ve buhar distilasyonu aşamalarında sırasıyla 4, 7 olduğu tespit edilmiştir.

Cmolik ve ark. (2000), ham kolza yağını aynı gün içerisinde alkali ve fiziksel rafinasyona tabi tutmuşlardır. Araştırmacılar alkali rafinasyonda ham yağ, nötralize, ağartılmış ve deodorize yağlar için renk değişikliklerini sırasıyla 14,3; 14,5; 9,0; 5,5 (skala birimi) olarak, fiziksel rafinasyonda ham yağ, ağartılmış ve deodorize yağlar için ise renk değişikliklerini sırasıyla 14,5; 8,5; 6,0 (skala birimi) olarak bulmuşlardır.

Kanada genel standartlar kurulunun belirlediği kriterlere göre rafine, ağartılmış ve deodorize edilmiş kanola yağının Lovibond renk değeri (133,4 mm cell) maksimum 1,5 kırmızı ve 15 sarı olmalıdır (Anonim 2007b).

Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Tohum Yağları Enstitüsü limitlerine göre, düşük erusik asitli kanola yağı için, rafine ağartılmış yağda renk (AOCS metod Cc 13B-45) mak.1,5 kırmızı/15 sarı, klorofil mak. 30 ppm' dir (Anonim 2007c).

Ersungur ve ark. (2007) çalışmalarında, rafine kanola yağında renk (Lovibond) değerini < 1,5 kırmızı / 10 sarı belirlemiştir.

2.5. Bakır, Demir, Fosfor

Yağlar genellikle iz miktarda ağır metal içermektedir. İz metaller ya çamurlu tohum ya da meyveden yağa doğal yolla ya da hammaddenin işlenmesi sırasında metalik ekipmanlardan veya depolama, taşıma aşamasında kullanılan kaplardan kontaminasyon sonucu yağa geçmektedirler. Yağların bozulması olayında iz metaller, serbest radikallerin oranını arttırarak zincir reaksiyonlarının hızlanmasına ve indüksiyon periyodunu kısaltarak oksidasyonun artmasına neden olmaktadır (Schultz ve ark. 1962). Ham ayçiçeği yağında doğal olarak bakır, demir, manganez ve nikel bulunduğu, bu metallerin otooksidasyon bozulmanın önemli derecede ilerlemesine etkili olmadıkları, proses ekipmanlarından korozyon ile bulaşan veya kasten ilave edilen metallerin çok etkili olduklarını belirleyen Kondratenko ve ark. (1967), bu metalleri sağlık açısından zarar verme derecelerine göre $Cu > Fe > Mn > Ni$ şeklinde sıralamışlardır.

Fedeli (1968), yağlarda bulunabilen ağır metallerin yağlarda raf ömrü ve aroma gibi özellikleri katalizlediklerini, oksidasyon reaksiyonlarıyla etkilediklerini ifade etmektedir. Lundberg ve Jarvi (1968) ise, katı ve sıvı yağlarda iz elementlerden özellikle demir ve bakırın ransiditenin ilerlemesine ve doymamış yağ asitleri içeren yağlarda ise oksidasyonu katalize ettiklerini bildirmektedirler.

Yağların bozulmasında pro-oksidant etki yapan iz metallere demir ve bakır 1,0 mg/kg'dan daha düşük miktarlarda bile etkili olabilmektedir. Özellikle bakır metalinin 30 µg/kg gibi seviyelerde dahi depolama süresini azaltmakta, tat ve koku stabilitesini etkilemektedir (List ve ark. 1971; Nergiz ve Ünal 1986).

Baruffaldi ve ark. (1972), bitkisel yağların oksidatif dayanıklılıklarının ekstraksiyon metotları ile ilişkilerini inceledikleri bir araştırmada, paslanmaz çelikten yapılmış alet ve ekipmanlarla preslenerek ayçiçeği tohumundan elde edilen ham yağlarda 0,399 mg/100g demir içeriği belirlemişlerdir. Normal özellikteki alet ve ekipmanlar kullanılarak elde edilen ham yağlarda ise 0,501 mg/100g olarak belirlenmişlerdir.

Prevot ve ark. (1977) çalışmalarında, rafinasyon işlemi sonunda ham bitkisel yağların demir ve bakır içeriklerinde önemli miktarda azalmalar meydana geldiğini, degumming işleminin yağın metal miktarındaki azalmalarda daha etkili olduğunu ancak rafinasyon kademelerinde metallerin tamamen uzaklaştırılmadığını bildirmektedirler. Araştırmacılar çalışmalarında, ham ayçiçeği yağında 2 ppm, degumming ve nötralizasyon sonrasında 0,02-0,05 ppm ağartma sonrasında 0,2 ppm, vinterezasyon sonrasında 0,04 ppm demir belirlemişlerdir.

Mounts ve ark. (1979), sağlam ve hasat sırasında zarar görmüş soya danelerinden ekstraksiyonla elde ettikleri ham soya yağının demir, serbest asitlik ile peroksit değerlerini ve laboratuvar şartlarında uyguladıkları degumming işleminden sonra yağın fosfor miktarlarını belirlemişlerdir. Fosfor miktarları ham yağda 660 ppm, %2 su ilavesinde 36,4-37,2 ppm, %3 su ilavesinde 36,8-38,1 ppm, %4 su ilavesinde 38,7-40,0 ppm olarak belirlemiştir.

Ostnc ve ark. (1980) alışmalarında, sürekli ve kesikli sistemlerde ayçiçeği rafinasyonu sırasında demir ve bakır miktarlarındaki değişimleri incelemişler ve verilen sonuçlara göre demir ve bakır miktarlarını ppm cinsinden sırasıyla nötralizasyon çıkışı yağlarda 0,75; 0,70; 0,062; 0,055; ağartılmış yağlarda 0,63; 0,63; 0,055; 0,047; deodorizasyon çıkışı yağlarda 0,70; 0,63; 0,062; 0,055 olarak tespit etmişlerdir.

Karaali (1981) alışmasında, ayçiçeği yağının rafinasyonu sırasında demir miktarında azalmalar olduğunu, buna karşın metal ekipmandan bulaşan demirin yağdan tamamen uzaklaştırılmasının mümkün olmadığını ifade etmiştir. Peredi ve Balogh (1981) alışmalarında fosfolipitlerin 9-450 mg Fe/kg demir bağladıklarını tespit etmişlerdir. Wiedermann (1981) ise çalışmasında fosfolipitlerle metallerin kompleks oluşturduklarını bildirmiştir.

(Sleeter 1981) alışmasında, soya yağındaki bakır miktarının degumming aşamasında %71,9; rafine yağda %80 civarında azaldığı, demir miktarının ise degumming aşamasında %25, rafine yağda %95 oranında azaldığı kaydedilmektedir. Metal miktarındaki azalmalara degumming işleminin diğer aşamalara göre daha etkili olduğu belirtilmektedir. Grothueli (1982), uygun kalitede ham yağ ve yağlara uygulanan ön işlemlerin özellikle fosfolipitlerin ve demirin uzaklaştırılması için kritik önemi sahip olduğunu bildirmiştir.

Diosady ve ark. (1983) ve Elson ve ark. (1979) yağ işleme aşamalarının kanola yağı içindeki iz elementlere etkisini incelemişlerdir. Ham yağda 1190,0 ppm fosfor, 3,52 ppm demir, 296,0 ppm kalsiyum, 6,5 ppm sülfür, 2,4 ppm çinko, 0,24 ppm kurşun; su ile degumming işlemi uygulanmış yağda 222,0 ppm fosfor, 1,32 ppm demir, 169,0 ppm kalsiyum, 1,2 ppm sülfür, 2,1 ppm çinko; fosforik asit ile degumming işlemi uygulanmış yağda 117,2 ppm fosfor, 0,63 ppm demir, 34,8 ppm kalsiyum, 1,5 ppm sülfür; ağartılmış ve su ile degumming işlemi uygulanmış yağda 0,21 ppm fosfor, 0,23 ppm demir, 5,6 ppm kalsiyum; ağartılmış ve fosforik asit ile degumming işlemi uygulanmış yağda 0,19 ppm fosfor, 0,59 ppm demir, 4,1 ppm kalsiyum, 0,87 ppm sülfür; deodorize edilmiş ve su ile degumming işlemi uygulanmış yağda 0,25 ppm fosfor, 0,25 ppm sülfür, 0,07 ppm kurşun; deodorize edilmiş ve fosforik asit ile degumming işlemi uygulanmış yağda 0,22 ppm fosfor ve 0,38 ppm sülfür tespit etmişlerdir.

Yağlarda meydana gelebilecek bozulmaların etkisini değerlendirebilmek için metal içeriğinin tam belirlenmesi çok önemlidir (Ooms ve Vanpee 1983). Ham yağda bulunan 0,2 ppm bakır, 2 ppm demir ve bakır miktarları rafinasyon işlemleri ile 0,02 ppm bakır, 0,10 ppm demire düşmektedir (Young 1983).

Yağın stabilitesinin ve tokoferol içeriğinin ham yağın demir içeriğine oldukça bağlı olduğunu, bu nedenle demir konsantrasyonunun mümkün olduğu kadar düşük olması gerektiği ve yağdaki demirin çoğunlukla kullanılan ekipmandan geldiği Stage (1985) tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir. Ünal ve ark. (1986), Taşan (1999) çalışmalarında, yağlarda pro-oksidan etki yapan iz elementlerden bakır ve demir niceliğinin rafinasyon sırasında önemli miktarda azaldığını, bu azalmanın en çok nötralizasyon ve degumming aşamalarında meydana geldiğini, ham yağdaki bakır ve demir niceliklerinin oldukça yüksek olmasına rağmen rafine yağlarda genel olarak istenilen sınırların altına düştüğünü belirlemişlerdir.

Zeytinyağı, çığıt ve soya yağı işleyen fabrikalarda rafinasyon aşamalarında demir ve bakır miktarları Katmer ve ark. (1989) tarafından incelenmiş, en çok degumming aşamasında metal içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir. Yağdaki serbest yağ asidi miktarı ile alet ve ekipmandan geçen demir ve bakır miktarları arasında bir orantı olduğu, asitlik arttıkça ekipmandan geçen metal miktarının da arttığı bildirilmiştir. Başka ülkelere kıyasla ülkemizde ham yağların elde edilmesi sırasında önemli miktarlarda metal kontaminasyonu görülebildiği de ayrıca belirtilmiştir.

Prior ve ark. (1991) çalışmalarında, presleme işleminden önce kanola tohumuna çoğalan bir şekilde ısı uygulamışlar ve bunun sonucunda yağda trigliserid olmayan bileşik miktarında devamlı olarak bir artma tespit etmişlerdir. Isı uygulanmış tohumların kullanıldığı soğuk pres yağda fosfor 13 ppm'den 64 ppm'e yükselmiştir. Rafinasyon, fosforu degumming işlemi uygulanmış yağda 19 ppm'e, ağartma işlemi uygulanmış yağda ise 4 ppm'e düşürmüştür.

Dimic ve ark. (1994), ayçiçeği yağının fiziksel rafinasyonunda ön işlemlerin etkilerini araştıran araştırmacılar, presyon ve ekstraksiyon çıkışı yağlarda fosfor değerleri 80 ppm ve 440 ppm, olarak belirlemiştir. Fosfor miktarları presyon ve ekstraksiyon çıkışı degumming işlemi uygulanmış yağlarda 20 ppm ve 4 ppm, ağartılmış yağlarda 10 ppm ve 1 ppm' den az olarak belirlenmiştir.

Yaptığı çalışma sonucunda (Smouse 1994), yağlardaki demir ve bakır içeriklerinin sırası ile 0,1 ve 0,02 ppm'in altında olduğunda yağ stabilitesinin en iyi olduğunu tespit etmiştir.

Buldini ve ark. (1997) çalışmalarında, yenilebilir yağlarda bakır içeriğini 12,71–50,5 µg/kg olarak tespit etmişlerdir. Laurent ve Multon (1997), Zeiner ve ark. (2005) çalışmalarında, kurşun ve bakırın çevresel kontaminasyondan dolayı yağlarda bulunabileceğini belirtmişlerdir. Maywald ve Weigel (1997) çalışmalarında, iz metallerin toprak yoluyla yer altı sularına ya da tarımsal ürünleri de kapsayan bitkilere taşınabileceğini ve gıda zinciri boyunca insanlar için riskli olabileceklerini bildirmişlerdir. Çok çeşitli kullanım alanları olan Cu, çevreye endüstri tozları, fungusitler, maden zenginleştirme ve atık sular ile bırakılmaktadır. Tarımsal amaçlarla CuSO₄ fungusid olarak kullanılmaktadır. Cu katkılı yemlerle beslenen hayvanların gübrelerinin toprağa verilmesi de Cu birikimine yol açar (Haktanır ve Arcak 1998). Birçok biyolojik sistem için bakır hayati ve toksik olarak bilinmektedir. Mineralizasyon yoluyla topraktan mahsule ve daha sonra da gıda maddelerine girebilir. Ayrıca gıda işleme proseslerinden ve çevresel kontaminasyondan ve bazı ülkelerde bakır kaynaklı pestisitlerin kullanılması gibi tarım uygulamalarından dolayı gıda maddelerinde bulunabilir (Onianwa ve ark. 2001, Koç ve ark. 2008).

Fiziksel ve kimyasal rafinasyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçeği yağlarının rafinasyon aşamaları ve son ürünlerinde demir, bakır, kurşun, kadmiyum ve çinko metallerini belirlemeye yönelik yapılan araştırmada (Irmak 1999), en fazla azalma %70,3' ten %13,8' lik miktarla demir metalinden olmuş; bunun yanında bakırda %53,1' lik bir artış olduğu ifade edilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Gıda Maddelerindeki Belirli Bulaşanların Maksimum Miktarlarının Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ (Anonim 2002) demir elementine, sızma ve ham bitkisel yağlarda 5 mg/kg, yenilebilir katı ve rafine yağlarda 1,5 mg/kg düzeylerinde sınırlama getirmiştir. Bakır elementine ise sızma ve ham bitkisel yağlar için 0,4 mg/kg düzeyinde sınırlama getirmiştir.

La Pera ve ark. (2002), bitkisel yağlarda metal varlığının birçok faktöre dayanmakta olduğunu açıklamışlardır. Bunların topraktan, gübrelerden ya da ekili alanın yanında bulunan endüstriyel alandan ya da otoyollardan kaynaklanabildiği ve yağ içerisine yerleşebildiği ifade edilmektedir.

Zeiner ve ark. (2005) çalışmalarında, bakır ve demirin yağlara proses ekipmanlarından bulaşan potansiyel kontaminantlar olduğunu bildirmişlerdir. Ajayi ve ark. (2006) çalışmalarında, yenilebilir yağlarda bakır içeriğini 2,10–3,10 mg/100g olarak tespit etmişlerdir. Yenilebilir yağlarda metaller çeşitli faktörler nedeni ile bulunabilir: metaller yağlar içerisine topraktan ya da gıda işleme ekipmanlarından bulaşmış olabilir (Benincasa ve ark. 2007, Jamali ve ark. 2008).

Ersungur ve ark. (2007), kolza yağı: yapısı, üretimi ve biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmesi konulu çalışmalarında, ham ve rafine kolza yağında toplam fosfor miktarını sırası ile 300-500 ppm, <2 ppm, demir miktarını sırası ile 0,5-1,5 ppm, <0,2 ppm olarak bulmuşlardır.

Mendil ve ark. (2008) çalışmalarında, yenilebilir yağlarda bazı metal konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Demir ve bakır için sırasıyla 291,0–52,0; 0,71–0,05 µg/g arasında bulunmuştur. Bazı yağlarda iz element içeriklerinin hammaddelere uygulanan daha dikkatli işleme teknikleri ile azaltılabileceğini bildirmişlerdir. Yemeklik yağlara metallerin girebilme olasılığını teknoloji haricinde çevresel nedenlerden dolayı açığa çıkan geniş çeşitlilikteki elementlere bağlamışlardır. Metallerin bitkilere toprakta bulunan doğal metal kaynaklarından ve çevresel kirlilikten dolayı meydana gelen biyoyığılma yolu ile ulaşılabileceğini belirtmişlerdir.

Pehlivan ve ark. (2008) çalışmalarında, metal iyonlarının (Cu, Fe, Mn, Co, Cr, Pb, Cd, Ni ve Zn) iz miktarlarının yenilebilir yağların oksidatif stabilitesine ters etki yaptığını bildirmişlerdir. Bakır ve demir gibi geçiş metalleri hidroperoksitlerin bozulmasını katalize etmektedir ve istenmeyen maddelerin hızlı formasyonuna yol açmaktadır. Araştırmacılar rafine ayçiçeği yağlarında Cu miktarını ortalama 0,01652 mg/kg, Fe miktarını ortalama 0,00918 mg/kg tespit etmişlerdir.

Sabudak ve ark. (2008) çalışmalarında, çevresel döngüden dolayı atmosferden ve endüstriyel kirlilikten toprağa yığılan iz elementlerin ekosistemi yakından etkilediğini belirtmişlerdir. Bu elementlerin toprakta birikebildiğini, bitkilerde toplanabildiğini ya da yer altı sularına sızabildiğini ve bitkilerde biriktiklerinde gıda zincirine ulaşabileceğini ve insan hayatı için zararlı olabileceğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, toprak ve bitki sistemleri arasındaki ilişkiyi gözlemlemek için Tekirdağ Çorlu bölgesinden toprak ve bitki örneklerini incelemişlerdir. Bitkilerde Cu miktarları normal seviyelerde bulunmuştur.

2.6. Yağ Asiti Bileşimi

Wilding ve ark. (1963) çalışmalarında, klasik kimyasal rafinasyon prosedürlerine uygun olarak laboratuvar şartlarında yaptıkları çalışma sonucunda, yüksek deodorizasyon sıcaklığında (238°C) soya yağının yağ asidi kompozisyonlarında ve esansiyel yağ asitleri miktarında önemli değişimler olmadığını tespit etmişlerdir. Diğer taraftan, Kaufmann ve Mukherjee (1968), ağartma toprakları ile yapılan renk açma sırasında gliserit molekülünde yer alan doymamış yapıdaki yağ asitlerinde hem geometrik izomeri dönüşümünün olduğunu belirtmektedirler.

Craig (1971) çalışmasında erusik asitsiz kolza çeşidinin yağının, diğer bitkisel yağlarla karşılaştırılması sonucunda, kolza yağının doymuş yağ asitleri olan palmitik ve stearik asiti soya, zeytin, mısır ve ayçiçeği yağından daha az oranda içerdiğini, bunun da sıvı yağ üretiminde istenilen bir özellik olduğunu belirtmiştir.

Ackman ve ark. (1974) deodorizasyon aşamasının yüksek sıcaklıklarda ve vakum altında, 15 dakika ile birkaç saatte buharın varlığında yapıldığını bildiren araştırmacılar, bu işlemin linoleik (C_{18:2}) ve linolenik (C_{18:3}) asitlerin geometrik izomerizasyonuna neden olduğunu, rafine kolza ve rafine soya yağlarının toplam linolenik (C_{18:3}) yağ asitlerinin %25'nin geometrik izomerlerinin oluşturduğunu belirlemiştir. Araştırmacılar, başlıca izomerlerin daha çok *cis, cis, trans* ve *trans, cis, cis* yapısında ve bunların yanında az miktarlarda *cis, trans, cis* ve *trans, cis, trans* izomerlerinin bulunduğunu ifade etmektedirler. Aynı araştırmacılar, bitkisel yağların rafinasyonu süresince meydana gelen *trans* izomerlerin hidrojenasyon prosesi süresince oluşan *trans* izomerlere göre tip ve miktar bakımından tamamen farklı olduğunu bildirirlerken *trans* yağ asitlerinin belirli limitlerle sınırlandırılmasının ve yeni buhar distilasyonu-deodorizasyon metotlarının geliştirilmesinin zorunlu olduğunu ifade etmektedirler.

Ohlson ve Svensson (1976) çalışmalarında kolza ve soya yağlarının *trans* yağ asiti içeriklerine degumming aşamasında kullanılan asitlerin etkilerini incelemiştir. Deodorizasyon aşaması çıkışı kolza yağlarında *trans* yağ asiti oranlarını %3,2; %2,0-3,7; %3,1; %2,0-2,6; %1,56; %2,5 olarak belirlemiştir. Nitrik asit kullanılmış deodorizasyon aşaması çıkışı kolza yağında yüksek oranda *trans* yağ asiti belirlenmiştir. Deodorizasyon aşaması çıkışı yağlarda %2,0-2,8 *trans* yağ asiti bulunduğu belirlenmiştir.

Morrison ve Robertson (1978a) ayçiçeği tohumlarından ekstraksiyonla elde ettikleri ham ayçiçeği yağların pilot tesiste rafinasyon işlemlerine tabi tutup, bu yağları hidrojenize yağ üretiminde kullanmışlardır. Söz konusu bu yağların yağ asiti bileşimlerinin belirlenmesi sonucunda deodorizasyon aşaması çıkışı ayçiçeği yağlarında *trans* yağ asiti tespit

edilememiştir. Formo ve ark. (1979) çalışmalarında, alkali rafinasyon işlemi uygulanmış rafine soya yağında (C_{18:3}) ve (C_{18:2}) geometrik izomerlerini tespit edemediklerini belirtmişlerdir. Deodorizasyon işlemi 230-250°C'de ve hatta daha yüksek sıcaklıklarda yapıldığı için geometrik izomerizasyon olayı söz konusu olmaktadır (Devinat ve ark. 1980). Özellikle yüksek sıcaklıklarda uzun süre ile yapılan deodorizasyon işlemi, doymamış yağ asitlerinin tahribatına neden olmaktadır (Johansson ve Hoffmann 1979). Rafinasyon işlemlerinin palmitik asit üzerine etkili olmadığı Gegiou ve Georgouli (1980) tarafından yapılan çalışmada belirlenmiştir. Grothues (1981) ağartmada yüksek sıcaklık uygulamasının serbest yağ asitliği miktarını arttırabileceği gibi *trans* yağ asitlerinin meydana gelebileceğini belirlemiştir.

Ayçiçeği yağının bileşimine kimyasal rafinasyonun etkilerini araştıran Karaali (1981), yağ asiti kompozisyonlarında vinterizasyon aşamasından sonra doymamış yağ asitlerinde (oleik asit ve linoleik asit) görece artışlar görüldüğünü belirlemiştir. Araştırmacı, vinterizasyon, esterifikasyon ve hidrojenasyon dışında, yemeklik yağlara uygulanan rafinasyon işlemlerinin, yağ asiti bileşimleri üzerine belirgin bir etkisi olmadığını birçok araştırmacının sonuçlarına dayandırarak bildirmektedir.

Rafinasyon işleminin doymamış yağ asitlerinde *trans* izomerizasyon oluşumu üzerindeki etkilerini araştıran Eder (1982), 260°C ve daha yüksek sıcaklıklarda deodorizasyon işlemi uygulanan yağlarda *trans* izomerizasyon oluşumu söz konusu olduğunu ifade etmektedir. Benzer şekilde, Gabor ve ark. (1983) çalışmalarında, deodorizasyon işleminde gereğinden fazla sıcaklık ve sürenin doymamış yağ asitleri ve gliseridlerin izomerizasyonuna sebebiyet verdiğini bildirmektedirler. Diğer bir araştırmacı, Maclellan (1983), deodorizasyon sıcaklığının artırılması ile yağlarda konjugasyon ve izomerizasyon olaylarının görülebileceğini ve 270°C'de 30 dakikadan fazla süre ile deodorizasyon işlemi uygulanmış yağların tüketilmesinde dikkatli olunması gerektiğini bildirmektedir.

Tarman (1986), ıslah edilmiş bazı kolza çeşitlerinde palmitik asit oranı %1,38-5,11; oleik asit oranını %46,98-79,34; linoleik asit oranını %2,28-32,77; linolenik asit oranını %2,33-20,23; eikosenoik asit oranını %0,40-3,05 ve erusik asit oranını da %0,03-2,69 arasında ifade etmiştir.

Vaisey-Genser ve Eskin (1987), kolza yağındaki erusik asitin azalmasının, oleik asit miktarının büyük ölçüde artmasıyla beraber, az miktarlarda da linoleik ve linolenik asit miktarlarında artışa neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu yağın daha düşük palmitik ve daha yüksek linolenik asit değeri hariç tutulursa yerfıstığı ile zeytinyağı yağ asiti bileşimlerine benzediği aynı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

1987-1988 yılı Kanada'da üretilen kolza tohumlarının yağ oranları %40,6-42,3; linolenik asit oranı %10,6-11,3 ve erusik asit oranları da %0,6-0,8 arasında bulunmuştur (Anonim 1989).

Matsui ve ark. (1989), bazı rafine bitkisel sıvı yağlar ile kızartma yağlarının esansiyel ve *trans* yağ asiti içeriklerini araştırmışlar ve yüksek oranda linoleik asit (%77,6) içeren aspir tohumu rafine yağında toplam *trans* yağ asitleri miktarlarını %1,1-3,5 olarak belirlemişlerdir.

Tekin ve Doğan (1991), ıslah edilmiş kolza tohumu yağlarının yağ asitleri bileşimleri araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre, kolza yağlarında, palmitik asit %0,0-0,36; stearik asit %0,05-0,35; oleik asit %72,30-83,42; linoleik asit %10,18-21,11; linolenik asit %1,23-4,07; eikosenoik asit %0,0-5,52 ve erusik asit %0,0-3,01 arasında belirlenmiştir.

Wolff ve Sebedio (1991), Fransa'da deodorizasyon işlemi uygulanmış kolza ve soya yağlarının önemli miktarda tüketildiği ve bu nedenle linolenik asit geometrik izomerinin önemli alım kaynağı olduğunu bildirilmektedirler. Aynı araştırmacı diğer bir çalışmasında (Wolff, 1992), rafine kolza yağında %1,3-2,99 *trans* (C_{18:3}), %0,25-0,47 *trans* (C_{18:2}), rafine soya yağında %0,16-1,91 *trans* (C_{18:3}), %0,10-1,04 *trans* (C_{18:2}) tespit ederken deodorizasyonun yüksek sıcaklığı ve uzun süresinin geometrik izomerizasyona neden olduğunu ayrıca havanın mevcudiyetinde ısıtılan yağlarda deodorizasyon (vakum altında) işlemi uygulanan yağlara göre farklı izomerizasyon olayının gerçekleştiğini bildirmektedirler.

Wolff (1993a) çalışmasında, *trans* izomerlerin teşekkülünün deodorizasyon sıcaklık ve süresine bağlı olduğunu bildiren araştırmacı, yüksek sıcaklık ve uzun sürede toplam *trans* izomerlerinin %3,5' ten fazla olduğunu belirlemiştir. Almanya, İngiltere ve Belçika'da piyasada satılan rafine soya, kolza ve bunların karışımı olan yağların yağ asiti kompozisyonlarını ve *trans* yağ asiti içeriklerini inceleyen araştırmacı (Wolf 1993c), rafine soya yağlarında iz miktarda- %0,06 *trans* C_{18:1}, %0,65-0,91 *trans* C_{18:2}, %1,08-1,65 *trans* C_{18:3}, rafine kolza yağlarında %0,05-0,09 *trans* C_{18:1}, %0,12-0,59 *trans* C_{18:2}, %0,91-2,74 *trans* C_{18:3}, bu yağların karışımlarında ise %0,05-0,06 *trans* C_{18:1}, %0,31-0,35 *trans* C_{18:2}, %1,56-1,84 *trans* C_{18:3} tespit etmiştir. Çalışmada, söz konusu bu yağların linolenik asit geometrik izomerizasyon dereceleri Alman piyasasındakilerde %10,46-16,61, İngiliz piyasasındakilerde %14,57-26,89; Belçika piyasasındakilerde %15,84-19,35 olarak ifade edilmiştir. Wolf (1993a) Soğuk-pres yöntemiyle elde edilen ham yağlardan üretilen rafine yağlarda daha düşük oranlarda *trans* yağ asidi içeriği bulunduğunu açıklamıştır.

Brühl (1996), ham yağa sıcaklık işlemlerinin özellikle deodorizasyon safhasında çok yoğun buhar işleminin uygulanmasının ve proses işlemleri süresince uygun olmayan

işlemlerin rafine çıkışı yağın *trans* yağ asiti miktarının çok yüksek miktarda artmasına sebep olduğunu, toplam yağ asitlerinde *trans* yağ asitleri miktarlarının bazı soğuk pres yağlarında %0,05'i, deodorize yağlarda %0,1'i aştığını belirlemiştir. Ham yağ kaynaklarına (yağlı tohum ve meyve) ısı işlemleri uygulanmasının bunlardan elde edilecek rafine yağların *trans* yağ asidi içeriklerini arttırabileceği ifade edilmektedir.

Brühl (1996), soğuk pres yağların rafinasyon ya da harmanlama yolları ile diğer rafine yağlarla karıştırılmasının, bunların *trans* yağ asidi miktarlarının artmasına öncülük ettiğini açıklamıştır. İşleme sırasında yağ ısıya maruz kalır ise doğal olarak bitkisel yağlarda görülen *cis* çift zincirleri *trans* çift zincirleri haline gelmektedir. Yağların içinde *trans* çift bağlarının belirlenmesi yağa ısı işlem uygulandığının göstergesidir. *Trans* yağ asiti analizi hilelerin belirlenebilmesinde önemli bir role sahiptir. Avrupa Birliği yönetmeliği (2568/91) doğal zeytinyağı için kalite kriterlerini belirlemiştir. Oleik asitin *trans* izomerleri ve linoleik ve linolenik asitin toplam *trans* izomerleri sırasıyla %0,05 limitini aşmamalıdır. Bu limit tüm soğuk pres yağlar için uygulanamamaktadır. Çünkü buharla yıkama *trans* oluşuma öncülük etmektedir. Yüksek enjektör sıcaklıkları ilaveten %0,01-0,02 oranında *trans* oluşuma sebep olmaktadır. Araştırmacı, marketlerde satılan çeşitli bitkisel yağın *trans* içeriğini incelemiş ve elaidik asit metil ester için %0,01-0,39 ve linoleik ve linolenik asit metil ester *trans* izomerler toplamını %0,01-0,28 arasında tespit etmiştir. Soğuk pres yağlarda her bir yağ asidi izomeri için %0,1 *trans* yağ asiti limitini önermektedir. *Trans* yağ asiti oranı soğuk pres olarak bilinen yağın deodorize edildiğinin ya da rafine ürünlerle karıştırıldığının göstergesidir. Soğuk preslemeden önce bazı durumlarda hammaddeler yüksek sıcaklıklarda kurutulabilmektedir. Bu sebepten dolayı soğuk pres etiketlemesinin yapılması tekrar düşünülmelidir. Soğuk pres ifadesi yenilebilir yağlar için doğal anlamına eşdeğer olarak kullanılmalıdır.

Duchateau ve ark. (1996), rafine yağlarda (deodorizasyon veya buhar distilasyonu) *trans* izomerleri kısmi hidrojenize edilmiş yağlardaki izomerlerden tip ve miktar bakımından farklı olduğunu ifade eden araştırmacılar, proseslerde *trans* izomer miktarının azaltılmasının ve çeşitli tip ve derecelerdeki *trans* izomerlerinin analitik olarak tam ve ayrı şekilde belirlenmesinin gerekliliğini saptamışlardır.

Ferrari ve ark. (1996) çalışmasında, oleik asitin izomerizasyona az yatkın olduğunu, *trans* izomerlerin sadece ekstrem parametreler uygulandığında belirlendiğini belirtmiştir. Çalışmalarında kullandıkları ham mısırözü, soya ve kolza yağlarında toplam *trans* doymamış yağ asitlerinin %0,1 düzeylerinde olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar deodorizasyon müddetince çoklu doymamış yağ asitlerinde meydana gelen değişimlerle ilgili

olarak çok az bilgi bulunduğunu ve *trans* yağ asiti oluştuğunu bildirmektedir. Greyt ve ark. (1996) *Trans* yağ asitleri tüketiminin sağlığa tehlikeli olmasından dolayı merak ve endişe konusu olduğunu bildiren araştırmacılar, rafine bitkisel sıvı yağlarda %0-4,6 (ortalama %1,1) oranlarında *trans* yağ asitleri tespit ederken, deodorizasyonda yüksek sıcaklığın etkisi ile özellikle *trans* C_{18:2} ve *trans* C_{18:3}'ün oluştuğunu bildirmektedirler. Grob ve ark. (1996), rafine yağlar için, deodorizasyonda uygulanacak sıcaklıklar ve son üründe *trans* yağ asiti konsantrasyonu için yasal limitlerin saptanmasının zorunluluk olarak görmekteyiz.

Henon ve ark. (1999) laboratuvar şartlarında kolza yağına deodorizasyon işlemi uygulayan araştırmacılar, geometrik izomerizasyon olayının meydana geldiğini, oluşan izomerizasyon derecelerinin yağın yağ asiti bileşimlerinden bağımsız olduğunu fakat uygulanan sıcaklık ve süre ile ilgili olduğunu bildirmektedirler. Araştırmacılar, 220-230°C sıcaklıkların üstündeki uygulamalarda linolenik asit (C_{18:3}) izomerizasyonunun büyük miktarlarda arttığını belirlerken rafine sıvı yağların toplam *trans* izomer miktarlarının geliştirdikleri yeni sistem sayesinde azaltabildiklerini ve Avrupa Beslenme Projesi için rafine sıvı yağın izomerizasyon derecesini azaltıcı prosedür uygulandığını bildirmektedirler.

Cmolik ve ark. (2000) kolza yağının kalitesi üzerine kimyasal ve fiziksel rafinasyon yöntemlerinin etkilerini inceledikleri çalışmalarında, önpres-solvent ekstraksiyon tekniği ile elde edilmiş ham kolza yağlarında *trans* yağ asiti belirlemiştirler. Söz konusu *trans* yağ asitleri oleik, linoleik ve linolenik asitler olup sırasıyla %0,01-0,06; %0,01-0,04 ve %0,04-0,06 düzeyindedir. Medina ve ark. (2000), bitkisel sıvı yağların tokoferol ve *trans* yağ asitleri içeriklerini inceledikleri çalışma sonucunda, rafinasyon işlemleri ile *trans* yağ asiti oluşumunun söz konusu olduğu bildirilirken aynı zamanda proses şartlarının *trans* yağ asiti oluşumunu azaltıcı yönde olması tavsiye edilmektedir. Schwarz (2000), ham bitkisel sıvı yağlarda ihmal edilebilecek miktarlarda *trans* doymamış yağ asitlerinin bulunduğunu ve miktarlarının %0,1-0,3 arasında değiştiğini ifade etmektedir.

Matthaus ve Brühl (2003) 48 adet soğuk pres kolza ve 2 adet rafine kolza yağları kullanarak geniş çapta bir araştırma yapmışlardır. Soğuk pres kolza yağlarının bir kısmı direkt olarak kolza ürününden preslenmiş bir kısmı ise marketlerden temin edilmiştir. Rafine yağların ise tamamı market yağlarıdır. Temel doymamış yağ asitleri oleik asit, linoleik asit ve α -linolenik asit için sırası ile 50,9-61,5 g/100 g, 17,3-28,6 g/100 g, 7,4-12,4 g/100 g arasında değişen miktarlar bulunmuştur. Temel doymuş yağ asitlerinin toplam miktarı karakteristik özellikleri oldukça dengeli olan palmitik asit ve stearik asit için ortalama 6,3 g/100 g olarak bulunmuştur. Soğuk pres yağların uygunsuz olarak işlendiğinin kanıtı için *trans* yağ asidi miktarı ya da stigmasta-3, 5-dien miktarları araştırması yapılabilir. *Trans* yağ asitleri su

buharı ile yıkama esnasında uygulanan 190°C' den daha yüksek sıcaklık nedeni ile oluşmaktadır. Ayrıca hammaddenin kurutulması sırasında uygulanan uzatılmış ısıtma nedeniyle de oluşmaktadır. Stigmasta-3, 5-diene yağa uygulanan ağartma toprağı ya da deodorizasyon işlemleri nedeniyle doğal olarak oluşan β -sitosterolden gelişmektedir. Bundan dolayı bu parametreler soğuk prese rafine yağ karıştırma hilesinin tespiti ya da soğuk pres yağın uygunsuz üretildiğinin değerlendirilmesi için kullanılabilir. Araştırmada incelenen birçok yağda *trans* yağ asitleri 0,1-0,2 g/100 g arasında ve ortalama olarak 0,18 g/100 g bulunmuştur. Bu sonuçlardan dolayı *trans* yağ asiti miktarı 0,2 g/100 g dan fazla olan soğuk pres kolza yağlarının uygunsuz şartlarda işlem gördüğü farz edilebilir. Bu yüzden bu parametre soğuk pres yağların gerçek soğuk pres olup olmadıkları konusunda kullanışlı gözükmektedir.

Taşan ve Demirci (2003), farklı rafinasyon yöntemlerinin ayçiçeğı yağlarının yağ asidi bileşimlerine etkilerini inceleyen araştırmacılar, çalışmalarında kullandıkları ham ayçiçeğı yağı örneklerinde *trans* oleik ve *trans* linoleik asitlerini tespit ederlerken elde edilen değerler sırasıyla %0,01 ve %0,04-0,05 olarak belirlemişlerdir. Diğer taraftan, *trans* linolenik asit varlığına rastlanmamıştır. Araştırmacılar, ayçiçeğı tohumuna yağ ekstraksiyonu öncesi ve sırasında uygulanan ısı işlemlerin *trans* yağ asidi oluşumuna neden olabildiğini bildirmektedirler. Ayrıca, Taşan ve ark. (2004) çalışmalarında, önpresyon, tampresyon ve solvent ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ham ayçiçeğı yağlarında sırasıyla %0,016; %0,018 ve %0,040 *trans* oleik asit ve %0,039; %0,040 ve %0,076 *trans* linoleik asitleri tespit etmişlerdir.

2.7. Soğuk Pres

Yüksek kalitede soğuk presyon kolza yağı üretmenin en kritik noktası yüksek kalitede hammadde seçimi, en uygun presleme prosesi, ham yağın hemen temizlenmesi yanı sıra yağın uygun depolanmasıdır (Niewiadomski ve Niewiadomski 1990).

Ranalli ve ark. (1999) çalışmalarında, presyon ile elde edilen yağların eldesi sırasında kullanılan filtrelerde kalan meyve parçalarının fermantasyonu nedeniyle pres yağlarının hoş olmayan uçucu bileşiklerce (n-oktan, etilasetat, etanol, isobutilalkol, n-amilalkol ve asetik asit) zengin olduğunu ifade etmişlerdir.

Beardsell ve ark. (2002), soğuk preslemenin basit, ekolojik ve fazla enerji gerektirmeyen bir yöntem olduğunu bildirmişlerdir. Bu yöntemin dezavantajları düşük verimlilik ve sabit kalitede ürün üretim güçlüğüdür (Rotkiewicz ve ark. 1999). Coğrafik yer, çeşit ve işleme tekniği gibi faktörler bitkisel yağların kimyasal bileşimini etkileyebilmektedir.

Bitkisel yağlar için kodeks standardı (Anonim 1999), soğuk pres yağları, yağda değişiklik yapmaksızın, çıkarma ya da presleme gibi sadece mekanik yöntemlerle, ısı uygulamaksızın elde edilmiş yağlar olarak tanımlamıştır. Bunlar su ile yıkanarak saf hale getirilebilir, sadece berraklaştırma, filtrasyon ve santrifüjleme uygulanabilir. Sızma ve soğuk pres yağlarda gıda katkılarına izin verilmemektedir.

Gallina ve ark. (1997) çalışmalarında, soğuk presyon yöntemiyle elde edilen tohum yağlarının duyu ve beslenme değerlerinin kimyasal ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağlara göre daha kaliteli olduğunu belirtmişlerdir.

Panfilis ve ark. (1998) göre, soğuk presleme iyi tanımlanmış bir terim değildir. Bazı ülkelerde yasal tanımı farklıdır veya bulunmamaktadır. Örneğin İngiltere’de soğuk pres etiketlemesi yapabilmek için vidalı presten çıkan yağın sıcaklığı 50°C’den az olmalıdır. Presleme sıcaklığı nadiren bilimsel makalelerde yer almıştır. Bir çalışmada yağ sıcaklığı 70°C’den az ya da eşit olarak belirtilmiştir (Singh ve Bargale 2000).

Panfilis ve ark. (1998) çalışmalarında, soğuk presleme sırasında hammaddenin nem içeriğinin %7,5’ten daha yüksek olduğunda yağın sıcaklığının 49°C’den 51°C’ye, küspe sıcaklığının ise 60°C’den 62°C’ye yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Çözücü ekstraksiyonu ve mekanik presleme yaygın ticari yağ ekstraksiyon metotları olarak bilinir. Mekanik preslemeye organik gıda enstitüsü tarafından izin verilmektedir. Ancak hekzan gibi petrolle distile edilen çözücü ekstraksiyonuna izin verilmemektedir (Anonim 2000).

Singh ve Bargale (2000) çalışmalarında, yüksek nemde çalışmanın ekonomik olarak ters olduğunu, zira bunu takiben preslemeden önce kurutma aşaması gerektiğini, kurutma

aşamasının tohum yapısına zarar verebileceğini ifade etmişlerdir. Presleme koşulları yağ verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Araştırmacılar mekanik vidalı preslemenin yağ tohumundan %86-92 yağ elde edilmesini sağladığını tespit etmişlerdir. Kolzanın presleme aşamasında, nem içeriğinin %5,1' den %11,1 yükseldiğinde sıcaklığın 70°C'den 61°C'ye düşürüldüğünü belirtmişlerdir. Hoffmann (1989) ile Singh ve ark. (2002) presleme sırasında nemin yağlayıcı madde olarak görev yaptığını, bu yüzden tohumun nem içeriğinin indirgenmesinin sürtünmeyi arttıracaklarını bildirmişlerdir.

Shukla (2003) yüksek *n*-3 yağ asidi içeriğine sahip yağların yüksek kalitesini korumak ve depolama süresini uzatmak için düşük sıcaklıklarda işlenmeleri gerektiğini bildirmiştir.

Bhattacharjee ve ark. (2006) çalışmalarında, enzim desteği ile soğuk preslemenin toksik olmayan ve yanmaz durumundan dolayı yağ ekstraksiyonunda ideal alternatif olarak gözükte olduğunu ifade etmektedirler.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan kanola ürünü Tekirdağ Önder Çiftçi Danışmanlık Derneği vasıtasıyla temin edilmiştir. Kullanılan kanola tohumları hibrit Elvis çeşidi olup Tekirdağ İli Yağcı Köyü'nde ekilmiş 2008 yılı hasat ürünüdür.

3.2. Yöntem

3.2.1. Soğuk pres kanola yağının eldesi

Kanola ürünlerine presleme öncesi sadece elle temizleme işlemi uygulanmıştır. Tohumlar preslenebilecek boyutta olup tohumların nem içeriği %5,7'dir. Soğuk pres kanola yağlarının eldesinde, Eko Tokul 01 marka tek kafalı soğuk pres makinesi kullanılmıştır. Soğuk pres makinesinin kapasitesi 300 kg ürün/gün'dür. Üretici firmanın verilerine göre 100 birim kanoladan 33-35 birim kanola yağı elde edilebilmektedir. Tohuma uygulanan basınç 150 kg/cm² olup, 6 mm pres sıkışması gerçekleşmektedir.

Çalıştırılan soğuk pres makinesi ısınması için beklenilmiştir. Küspe çıkış vidasındaki sıcaklık göstergesi 60°C'ye ulaştığında ürünler makine haznesine bırakılmıştır. Bu sıcaklık derecesi küspe çıkışını kolaylaştırmaktadır. Hazne hacmi 3 kg ürün kapasitesine sahiptir. Yağ çıkış bölümünün sıcaklık derecesi maksimum 30°C'ye ulaşmaktadır. Soğuk pres makinesinden çıkan yağın sıcaklığı ise maksimum 16°C'ye ulaşmaktadır. Soğuk pres kanola yağı tabanı geniş bir kaptaki ağzı kapalı olarak karanlık ortamda 32 saat bekletilerek çöktürme işlemi yapılmıştır. Daha sonra çöktürülen yağ yüzeyden kepçe yardımıyla alınmış ve süzme bezi konulmuş huni yardımıyla renkli örnek şişelerine aktarılmıştır. Soğuk pres makinesi ile yağ eldesi işlemi aynı kanola tohumları kullanılarak iki defa gerçekleştirilmiştir. Her uygulamadan 2'şer litre alınarak laboratuara getirilmiş ve ilgili analizler bekletilmeden uygulanmıştır.

3.2.2. Rafine kanola yağının eldesi

Aynı kanola tohumlarından (soğuk presyon uygulamasında kullanılan), Tekirdağ Önder Çiftçi Danışmanlık Derneği vasıtasıyla, endüstriyel ekstraksiyon koşullarında ham kanola yağı elde edilmiştir. Kimyasal rafinasyon yöntemine göre çalışan orta ölçekli bir rafinasyon ünitesinde endüstriyel koşullarda klasik parametreler kullanılarak ham kanola yağı rafine kanola yağına işlenmiştir. Aynı tohumların kullanıldığı iki üretimden 2'şer litre rafine yağ alınarak laboratuara getirilmiş ve ilgili analizler bekletilmeden uygulanmıştır.

3.2.3. % Serbest yağ asitliği içeriğinin belirlenmesi

İncelenen örneklerin % serbest yağ asitliğinin belirlenmesinde IUPAC 2.201 sayılı (Anonim 1987a) yöntem uygulanmıştır. % serbest yağ asitliği, yağlarda bağlı olmayan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtilmektedir. İşlem için yağ örneğinden 5–10 g, 0,01 g duyarlılıkta tartılıp, 50–150 ml 1/1 (hacim/hacim) oranındaki etanol-dietileter karışımı ile çözüldürülmüştür. Çalkalanarak fenolftalein damlatılmış ve pembe renk oluşuncaya kadar 0,1 N etanollu potasyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir. Aşağıda verilen formüle göre % serbest yağ asitliği değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Serbest yağ asitliği: } \frac{V \times T \times Ma}{m} \times 100$$

- V : Harcanan 0,1 N etanollu potasyum hidroksit çözeltisi, ml
m : Örnek ağırlığı, g
Ma : Oleik asitin molekül ağırlığı
T : Etanollu potasyum hidroksit çözeltisi normalitesi

3.2.4. Peroksit sayısının belirlenmesi

İncelenen örneklerin peroksit sayısının belirlenmesinde IUPAC 2.501 sayılı (Anonim 1987b) yöntem uygulanmıştır. Peroksit sayısı, yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup 1 kg yağda bulunan peroksit oksijenin miliekivalentgram olarak miktarıdır. Beklenen peroksit sayısına göre 0,001 g duyarlılıkta örnekten Çizelge 3.1' e göre tartım yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Peroksit sayısı için alınacak numune miktarı (g)

Beklenen peroksit sayısı	Alınacak numune miktarı (g)
0–12	2,0–5,0
12–20	1,2–2,0
20–30	0,8–1,2
30–50	0,5–0,8
50–90	0,3–0,5

Şilifli erlenlere tartılan 5 g yağ örneği üzerine 25 ml kloroform-asetik asit (3:2 v/v) ilave edilmiş ve çözünmesi sağlanmıştır. 1 ml potasyum iyodür çözeltisi katılmasının ardından kapakları kapatılan erlenler 1 dakika çalkalanıp 5 dakika karanlıkta tutulmuştur. Bu sürenin sonunda 75 ml distile su ve 1 ml nişasta çözeltisi ilave edilen örnek 0,01 N sodyum tiyosülfat ile mavi renk kayboluncaya (kloroform fazındaki iyot tamamen yok oluncaya) dek titre edilmiş ve sarf edilen tiyosülfat miktarı kaydedilmiştir. Serbest hale geçen iyot, nişasta çözeltisine karşı beklenen peroksit sayısı 12,0' dan az ise 0,002 N, 12,0 dan çok ise 0,01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Aynı zamanda örnek kullanılmaksızın yapılan tanık deney sonucunda serbest iyot eseri bulunmamalıdır.

$$\text{Peroksit sayısı} : \frac{V \times T \times 1000}{m}$$

- V : Harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi, ml
T : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi
m : Örnek ağırlığı, g

3.2.5. İndüksiyon zamanlarının belirlenmesi

İndüksiyon zamanlarının belirlenmesinde 743 Ransimat (Metrohm, Herisau, Switzerland) cihazı kullanılmıştır. 3 g yağdan 120°C'de 20 L/h hızla kuru hava geçirilmiş olup iletkenlik eğrisindeki kırılma noktasından indüksiyon zamanı (saat) bulunmuştur (Laubli ve ark. 1988).

3.2.6. Renk değerlerinin belirlenmesi

İncelenen örneklerin renk değerleri Lovibond tintometre PFX 880 (Anonim 1990) ile belirlenmiş olup ölçme işlemlerinde 5 ¼" kuvvet kullanılmıştır.

3.2.7. Demir (Fe), bakır (Cu) ve fosfor (P) elementlerinin belirlenmesi

3.2.7.1. Demir (Fe) ve bakır (Cu) elementlerinin belirlenmesi

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin Cu ve Fe elementleri düzeyleri mikrodalga yakma sisteminde yağ yakma işlemi uygulandıktan sonra atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında (Anonim 1998a)'de verilen yöntemle göre belirlenmiştir. Yağ örneklerindeki organik bileşikler yok etmek ve inorganik bileşikler çözünür faza geçirebilmek amacıyla yapılan çözümleme işlemleri kapalı sistem yağ yakma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla MARS-5 (Microwave Accelerated Reaction

System, CEM Inc., A.B.D.) mikrodalga yakma sisteminden ve aksesuarlarından yararlanılmıştır. Element analizlerinde VARIAN AA280 Zeeman model, GTA-120 grafit fırın sistemli, atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazı kullanılmıştır.

Homojen hale getirilmiş yağ örnekleri yüksek basınca dayanıklı teflon kaplarda (100ml hacimli, 200 psi basınca dayanıklı) 0,5 g tartıldıktan sonra üzerlerine 8 ml nitrik asit (%65'lik) ilave edilerek kapalı sistem mikrodalga fırında yağ yakma işlemi uygulanmıştır. İlk 15 dakikalık süre içerisinde kademeli olarak 145°C'lik sıcaklığa erişim sağlanmıştır. Bu şartlarda 5 dakika tutulmuştur. Basınç 50 psi altına düştükten sonra tekrar 15 dakikalık süre içerisinde sıcaklığın 180°C'ye erişmesi sağlanmıştır. Yine bu şartlarda 5 dakika tutulmuştur. Yakma haznelerindeki sıcaklık ve basınç parametreleri program süresince bir bilgisayar aracılığıyla kontrol edilmektedir. Yağ yakma programı sonunda soğuma için beklendikten sonra yakılmış örnekler ultra saf su ile 3 kez yıkanarak 25 ml'lik balon jodelere alınmıştır. Balon jodeler ultra saf su ile hacmine kadar tamamlanmıştır. Ölçümler her bir element için ayrı oyuk katot lambaları kullanılarak atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında yapılmıştır. Cu ve Fe elementleri için sırasıyla 324,7 nm ve 248,3 nm dalga boylarında okumalar gerçekleştirilmiştir. Her bir elementin hazır standart çözeltilerinin (1000 ppm'lik olmak üzere Cu standardı, Merck 1.19786; Fe standardı, Merck 1.19781) ilgili dalga boylarında okunan absorbanslarından faydalanılarak konsantrasyonlara karşı cihaz tarafından otomatik olarak absorbans grafikleri çizilmiştir. İlgili elementlerin konsantrasyonları bu eğrilere göre hesaplanarak verilmiştir.

3.2.7.2. Fosfor (P) elementinin belirlenmesi

İncelenen örneklerin fosfor miktarlarının belirlenmesinde IUPAC 2.421 sayılı yöntem uygulanmıştır (Anonim 1987c). 0,1 g magnezyum oksit porselen krozeyle tartılıp yakıldıktan sonra soğutulmuştur. Tahmin edilen fosfor miktarına göre 0,1-10 g arasında yağ örneği konulup 800-900°C' de kül edilmiştir. Magnezyum içerikli kül, 5 ml nitrik asit solüsyonunda çözüldürülmüştür. Üzerine amonyum vanadat solüsyonundan 10 ml, amonyum molibdat solüsyonundan 10 ml ilave edilip karıştırılmış ve 20 dakika bu şekilde bekletilmiştir. Aynı şartlar altında tanık hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin ışık absorpsiyonları 460 nm dalga boyuna ayarlanmış Shimadzu UV-1601 PC model spektrofotometresinde belirlenmiştir. Standartlarla hazırlanmış grafikten konsantrasyon (ppm) hesap edilmiştir. İşlem sırasında aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır;

- Amonyum molibdat, $(\text{NH}_4)_6 \text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 50 g/l sulu solüsyon,

- Amonyum metavanadat, NH_4VO_3 , 2,5 g'mı 500 ml sıcak suda çözüldürülür, soğutulup 20 ml nitrik asit ($d = 1,33 \text{ g/ml}$) konur, distile su ile 1 litreye tamamlanır.
- Nitrik asit, 6 N
- Magnezyum oksit
- Fosfor standart çözeltisi, mono potasyum hidrojen fosfattan (KH_2PO_4) her 1 ml' si 1 mg fosfor içerecek şekilde hazırlanır, (0,4393 g, 100 cc distile su ile tamamlanır).

Standart eğrinin hazırlanması için fosfor standart çözeltisinden konsantrasyonu 0; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15 ppm fosfor olan standart çözeltiler oluşturulmuş ve bundan sonra yağ örneğine uygulanan işlemler sıra ile tekrarlanmıştır. Renkli çözeltilerin ışık absorpsiyonları 460 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede belirlenmiş ve standart eğri hazırlanmıştır. Hesaplamalar için aşağıdaki formüller kullanılmıştır;

$$\text{Toplam fosfor (P), \%} = (2,5 \times M_1) / M$$

$$\text{Fosfor (P), ppm} = \% \text{ fosfor} \times 10\,000$$

M_1 = Standart eğriden okunan fosfor miktarı (mg)

M = Numune miktarı (g)

3.2.8. Yağ asiti bileşimlerinin belirlenmesi

İncelenen yağ örnekleri AOCS Ce 2–66 nolu yönteme göre BF_3 -metanol ile yağ asiti metil esterlerine dönüştürülmüştür (Anonim 1992). Yağ asiti metil esterleri gaz-likit kromatografisi (GLC) cihazına 0,5 μl enjekte edilerek yağ asiti bileşimlerini gösteren kromatogramlar elde edilmiştir. Hewlett-Packard Chemstation 3365 ile donanmış olan gaz-likid kromatografisine ait özelliklerle, seçilen çalışma parametreleri aşağıda verilmiştir. Yağ asiti metil esteri standartları Nu-Chek-Prep Inc.'den (Elysian, MN) temin edilmiştir.

Gaz-likit kromatografisi : Hewlett-Packard 6890 Series II
Dedektör : Alev iyonizasyon dedektörü (FID)
Kolon : %100 sianopropil polisiloksan ile kaplanmış, silika kapiler kolon (CP-Sil 88, 100m x 250 μm i.d., 0,20 μm film; Chrompack, Middelburg, Hollanda).

Sıcaklıklar;

Dedektör : 250 °C

Kolon : 175 °C

Enjeksiyon bloku : 250 °C

Gazlar;

Taşıyıcı gaz, Helyum : 1 ml/dk

Hava : 400 ml/dk

Hidrojen : 33 ml/dk

Split oranı : 1:100

Elde olunan pikler göreceli çıkış zamanlarına göre tanımlanmış, alanları ise integratör vasıtasıyla her yağ asidinin bütün içindeki oransal niceliği olarak hesaplanmıştır (Hışıl 1988).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

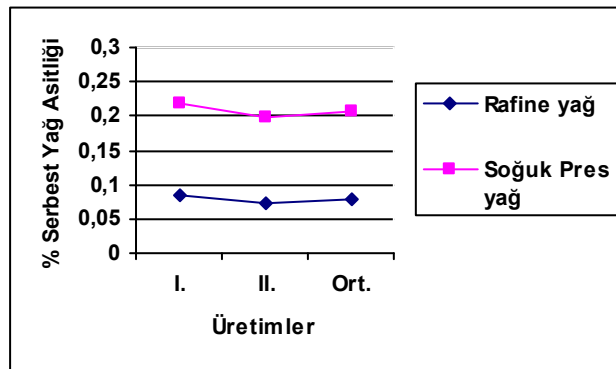
4.1. % Serbest Yağ Asitliği

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin % serbest yağ asitliği değerleri Çizelge 4.1.'te verilmiştir.

Çizelge 4.1. incelendiğinde % serbest yağ asitliği değerleri soğuk pres yağda rafine yağa göre daha yüksek bulunmuştur. Bu değer soğuk pres yağlarda %0,217' e ulaşırken, rafine yağlarda %0,085 değerine kadar düşmüştür.

Çizelge 4.1. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının % serbest yağ asitliği değerleri.

Üretimler	Soğuk Pres Yağ	Rafine Yağ
I. üretim	0,217	0,085
II. üretim	0,198	0,073
Ortalama	0,208	0,079



Şekil 4.1. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin % serbest yağ asitliği değerleri

Serbest yağ asitleri gliserolle esterleşmemiş halde bulunan yağ asitleridir. Bağlı olmayan bu yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtilir. Çalışmada elde edilen %

serbest yağ asitliği değerleri “Bitki adı ile anılan yemeklik yağlar” tebliğinde (Tebliğ no. 2001/29) (Anonim 2001) yer alan sınırlar içerisinde olup, literatürde de verilen değerlere genelde uyumludur. % serbest yağ asitliği tohumda olgunlaşma periyodunda oluşabildiği gibi, tohumda mekanik hasar, depolama ve taşıma koşullarının etkileriyle de oluşabilmektedir. İlave olarak yağ elde etme metotları öncesi uygulanan ön işlemlerdeki olumsuz faktörlerde etkili olabilmektedir (Nas ve ark. 2001). Yağlı tohumlardan yağ elde etme metotlarının (ekstraksiyon, presyon vb.) % serbest yağ asitliği değerlerine etkili olduğu birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir. Mounts ve ark. (1979), hasarlı tohumlardan elde edilen yağların % serbest yağ asitliğinin oldukça yüksek olduğunu ifade etmektedir. Leonardis ve ark. (2001), uygun şartlarda depolama ve presleme ile elde edilen yağların rafine hale getirilmeden ticari hale getirilebileceğini belirtirken % serbest yağ asitliği ve tohumun yağ asiti bileşimlerinin etkili olduğunu ifade etmektedir.

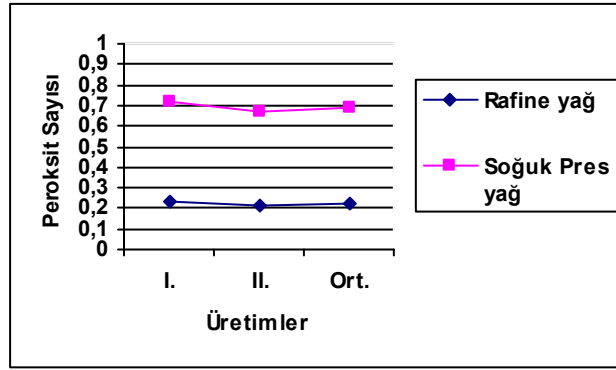
4.2. Peroksit Sayısı

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin peroksit sayıları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. incelendiğinde, peroksit sayılarının soğuk pres yağlarda rafine yağlara göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu kriter, soğuk pres yağlarda 0,714 meqO₂/kg değerine kadar ulaşırken, rafine kanola yağlarında 0,232 meqO₂/kg değerinde kalmıştır.

Çizelge 4.2. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının peroksit değerleri (meqO₂/kg).

Üretimler	Soğuk pres yağ	Rafine yağ
I. Üretim	0,714	0,232
II. Üretim	0,673	0,215
Ortalama	0,694	0,224



Şekil 4.2. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin peroksit sayıları (meqO₂/kg).

Hidroperoksitler oksidasyon süresince ısı, ışık, nem ve metaller gibi faktörlerin etkisiyle primer ürünler olarak oluşmaktadır. Buna karşın, hidroperoksitler oksidasyon ilerledikçe sekonder oksidasyon ürünlerine dönüşmektedir. Bu yüzden peroksit sayısı lipit oksidasyonunun genel indikatörü olmasına karşın kullanımı oksidasyonun erken aşamaları ile sınırlıdır (Crapiste ve ark. 1999). Nispeten düşük peroksit değerine sahip yağlar, daha yüksek

peroksit değeri gösteren yağlardan çok daha yoğun oksidasyona girebilmektedir (Laporta, 1966). Ersoy (1985) peroksit değerinin, sadece yağdaki peroksit bileşenlerinin konsantrasyonu ile ilgili olduğunu açıklamıştır. Bu nedenle yağın ulaştığı toplam oksidasyon derecesi hakkında net bilgi vermemektedir. Vieira ve Regitano-d' Arce (1999)' de aynı sonucu bildirmişlerdir.

Yağlı hammaddelerde çok az düzeyde oksidatif bozulmanın olması normal karşılanabilmektedir. Çünkü bu bozulma ürünleri rafinasyon işlemleri ile uzaklaştırılmaktadır. Buna karşın, (rafinasyon gibi) herhangi bir teknolojik işlem uygulama şansı olmayan soğuk pres yağlarda yağlı tohumların kalite düzeyi çok daha önem kazanmaktadır. Yağlı tohumların hasadı sırasında mekanik hasarlar, depolama ve taşıma koşulları ile yağ elde etme metotları öncesi uygulanan ön işlemlerdeki bazı olumsuz faktörler oksidatif bozulma reaksiyonlarına neden olabilmektedir. Diğer taraftan yağlı tohuma uygulanan yağ çıkartma tekniklerinin peroksit sayısı üzerine etkili olduğu birçok araştırmacı tarafından belirlenmiştir. Crapiste ve ark. (1999), presyon ve solvent ekstraksiyonla elde edilen ham yağlarda peroksit sayısını yakın düzeyde belirlerken, Dimic ve ark. (1994) solvent ekstraksiyonla elde edilmiş ham yağlarda daha yüksek belirlemiştir. Leonardis ve ark. (2001), peroksit sayısına ham yağın yağ asiti bileşimlerinin de etkili olduğunu belirlemiştir. Peredi (1971) deodorizasyon işlemiyle yağın kalitesinin arttığını özellikle peroksit sayısının düşürüldüğünü ifade etmiştir.

Bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (tebliğ no. 2003/19), peroksit değerleri sızma ve soğuk pres yağlar için 15 meqO₂/kg, rafine yağlar için 10 meqO₂/kg olarak belirlemiştir. Alman gıda kodeksine göre 10 meqO₂/kg'den fazla peroksit değeri içeren yağlar yenmez olarak sınıflandırılmaktadır. Kanada genel standartlar kuruluna göre rafine, ağartılmış ve deodorize edilmiş kanola yağının peroksit değeri maksimum 2 meqO₂/kg olmalıdır (Anonim 2007b). Soğuk pres ve rafine kanola yağları kullanarak geniş çapta yapılan bir araştırmada (Matthaus ve Brühl 2003), peroksit değeri aralığını 0,1-13,9 meqO₂/kg olarak belirlenmiştir. Elde edilen peroksit sayıları ulusal ve uluslararası standartlarda belirtilen sınırlar dahilinde olup, literatürde verilen değerlere uyumluluk göstermektedir.

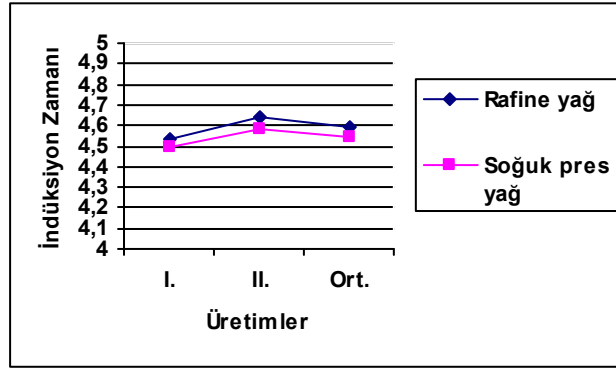
4.3. İndüksiyon Zamanları (120°C)

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin indüksiyon zamanları Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3. incelendiğinde, 120°C'deki indüksiyon zamanları (saat) ortalamasının soğuk pres ve rafine yağlarda çok yakın olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.3. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının 120°C'deki indüksiyon zamanları (saat).

Üretimler	Soğuk pres yağ	Rafine yağ
I. Üretim	4,50	4,53
II. Üretim	4,58	4,64
Ortalama	4,54	4,59



Şekil 4.3. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin 120°C' deki indüksiyon zamanları değerleri (saat).

Ransimat metodu, antioksidant ve pro-oksidant etkilerinin belirlenmesinde önemli olup (Laeubli ve ark. 1988) oksidatif stabilite hakkında fikir vermektedir (Demurin ve ark. 1996). Presyon ve ekstraksiyon çıkışı ham yağlarda indüksiyon zamanları farklı olup (Kamal ve Appelqvist 1995; Dimic ve ark. 1994) ekstraksiyon teknikleri de etkili olmaktadır

(Sensidoni ve ark. 1994). Gümüşkesen (1990) tokoferol gibi doğal antioksidantlar bünyelerinde daha fazla bulduran ham bitkisel yağlarının indüksiyon zamanlarının daha yüksek olduğunu bildirirken, Yoon ve Kim (1994), Moo ve ark. (1995), Okada ve Yamaguchi (1983) gibi bazı araştırmacılarda aynı tespiti yapmışlardır. Yağların oksidatif stabiliteyi üzerine yağ asiti bileşimleri esas etken olmakla beraber, yağ çıkartma işlemleri neticesinde ham yağa geçen tokoferol, iz elementler, fosfolipitler gibi minör bileşenlerde etkili olabilmektedir. Ayrıca ham yağ elde etme esnasında ortaya çıkan serbest yağ asitliği ve peroksit değerleri de etkili olmaktadır (Taşan 1999).

Deodorizasyon ve buhar distilasyonu aşamaları sıvı yağlarda indüksiyon zamanlarını arttırmakta olup buda peroksitlerin termal yıkımına, serbest yağ asitliğinin ve uçucu tat-koku maddelerinin giderilmesine bağlıdır (Brekke 1980). Bu aşamalarda uygulanan sıcaklık, süre, buhar verme oranı ve basınç gibi parametreler çok önemli etkide bulunmaktadır (Maza ve ark. 1992). Juarez ve ark. (1998), rafinasyon proseslerinin oksidatif stabiliteye özellikle de natürel antioksidant miktarlarının değişimlerinin etkili olduğunu bildirmektedirler. Kwon ve ark. (1984) ağartma, nötralizasyon ve deodorizasyon aşamaları çıkışı soya yağlarının oksidatif stabiliteyi farklı olup aynı zamanda düşük stabilite gösterdiklerini, rafine edilen yağlarda doğal antioksidanların hasar görmesinden dolayı oksidatif stabiliteyi düşük olduğunu bildirmişlerdir. Kwon ve ark. (1984), Mistry ve Min (1987), Yoon ve Min (1986), Jung ve ark. (1989) yağ kalitesini korumak için çok önemli olan oksidatif stabilitenin yağlarda bulunan fosfolipitler, tokoferoller, yağ asitleri ve iz metaller gibi minör bileşiklerden çok etkilendiğini bildirmişlerdir. Ham yağlardaki minör bileşiklerin miktar ve çeşitlerinin öncelikli olarak ekstraksiyon solvent, ekstraksiyon sıcaklık ile yağlı tohum ön işlemlerine bağlıdır (Kim ve Yoon 1990). Prior ve ark. (1991) preslenmiş kanola yağlarının oksidatif stabilitesinin tohuma uygulanan ısının yükseltilmesi ile arttığını ve rafinasyonda ise azaldığını tespit etmişlerdir. Hasenhuetti ve Wan (1992), düşük erusik asitli kolza yağı için ransimat cihazı ile 100°C' de yaptıkları ölçümlerde oksidatif stabiliteyi 9 saat bulmuşlardır. Ayrıca ekstraksiyon tekniklerinin oksidatif stabiliteyi etkilediğini tespit etmişlerdir. Peroksit ve ransimat değerlerine göre presyon yağlarının daha iyi oksidatif stabilite gösterdiği, degumming ve ağartma işlemlerinin peroksit değerlerini arttırıcı etki gösterdiği, deo-nötralizasyon işlemlerinden önceki ön işlemlerin yağın oksidatif stabilitesini olumsuz yönde etkilediği, ağartma prosesinin yağın stabilitesine etki derecesinin çok miktarda ağartma toprağı kullanımı ile tokoferol miktarındaki azalma ve konjuge trien miktarının artışı ile ilgili olduğu ifade edilmektedirler. Yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asitlerine sahip yağlar daha kolay okside olmaktadır. Cmolik ve ark. (2000) soğuk pres yağlarda fenolik

bileşiklerin oksidatif stabiliteye önemli derecede katkıda bulunduğunu araştırmalarında tespit etmişlerdir. Matthaus ve Brühl (2003) Almanya’da 48 adet soğuk pres kolza ve 2 adet rafine kolza yağları kullanarak geniş çaptaki çalışmalarında, şaşırtıcı bir biçimde rafine yağlar değil de birkaç soğuk pres kolza yağı Ransimat testinde en yüksek oksidatif stabiliteyi göstermişlerdir. Ayrıca yaklaşık olarak 5 saatten fazla yüksek oksidatif stabiliteye sahip soğuk pres yağ üretmek mümkün olabilmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde verilen değerlere benzerlik göstermektedir.

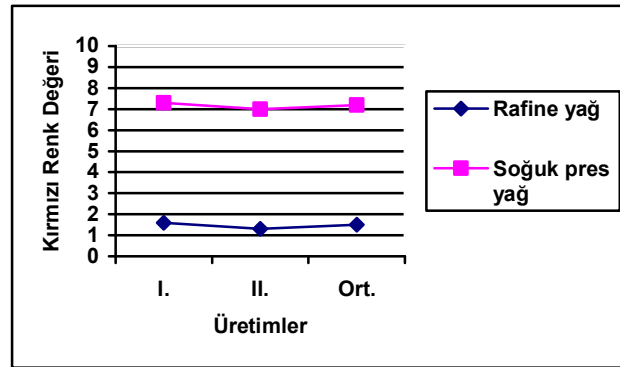
4.4. Renk Değerleri

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin Lovibond tintometre kırmızı ve sarı renk değerleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

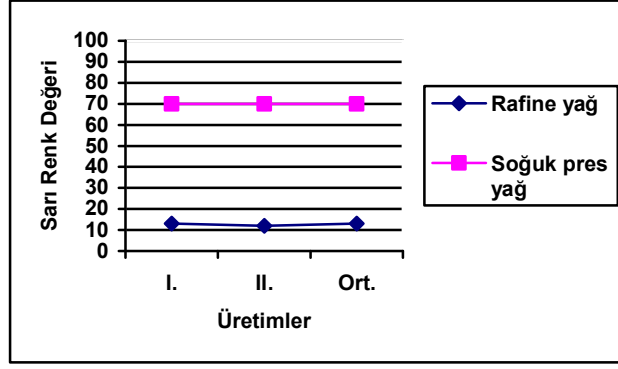
Çizelge 4.4. incelendiğinde, kırmızı ve sarı renk değerleri soğuk pres yağda rafine yağa göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Kırmızı renk değeri soğuk pres yağda 7,3 değerine kadar ulaşırken, bu değer rafine yağda 1,6 düzeyindedir.

Çizelge 4.4. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının renk değerleri (Lovibond tintometre, 5 ¼" küvet)

Üretimler	Soğuk pres yağ		Rafine yağ	
	Kırmızı	Sarı	Kırmızı	Sarı
I. Üretim	7,3	70	1,6	13
II. Üretim	7,0	70	1,3	12
Ortalama	7,2	70	1,5	13



Şekil 4.4. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin kırmızı renk değerleri



Şekil 4.5. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin sarı renk değerleri

Yağların renkleri sadece içerdiği doğal renk maddelerinden ileri gelmemekte, bunun yanında hammaddede ve yağda oluşan bozulma tepkimelerine bağlı olarak renk maddeleri meydana gelmektedir (Wachs 1964). Rengin belirlenmesinde birçok yöntem mevcut olup bunların her birinin kendine has üstünlükleri vardır (Karaali 1981). Ancak yağ işletmelerinde daha pratik olması nedeniyle Lovibond tintometrik yöntem önem taşımaktadır. Bu güne kadar birçok araştırmacı farklı bitkisel ham yağların renk değerlerini Lovibond ($5 \frac{1}{4}$) tintometrik yöntemiyle incelemiştir. Sullivan (1976) ham mısır özü yağında kırmızı renk değerini 4,4; Forster ve Harper (1983) ham soya yağının kırmızı renk değerini 4; Diosady (1984) ham kolza yağının kırmızı renk değerini 3,5; Taşan (1999) ham ayçiçeği yağının kırmızı renk değerini 3,7-3,8 arasında bulmuştur. Araştırmacılar tarafından bulunan sonuçların, soğuk pres kanola yağının kırmızı renk değerinden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Ham bitkisel yağlar, değişik nitelikte ve nicelikte doğal renk maddeleri içermekte olup bunlar karotenoid, klorofil ve feofitinlerden oluşmaktadır. Yağın rengindeki kırmızılığın derecesi, tohumun kalitesiyle ilgili olduğu kadar, aynı zamanda ham yağın elde edilme yöntemlerine bağlı olarak da değişiklik göstermektedir. Yağlı tohumlarda, ham yağın elde edilmesi sırasında, rengin yanında ortaya çıkabilecek olumsuz durumların yağdaki serbest yağ asitliği değerini yükseltebileceğine bazı araştırmalarda değenilmiştir.

Yağdaki renk maddeleri ortama kolloidal cisimcikler halinde dağılmış olup ağartma işlemi sırasında yağa katılan toprak önce bu kolloidlerin dengesini kırmakta, daha sonrada toprak zerrecikleri tarafından çekilerek bağlanmaktadır (Brimberg 1981). Ağartma topraklarıyla rengin açılması sadece bu toprakların absorpsiyon gücüne dayalıdır (Kaufman ve Mukherjee 1968). Renk açılımları deodorizasyon ve buhar distilasyonu aşamalarında da

devam etmekte olup bunun sebebi yağın doğal olarak içermiş olduğu pigmentlerin yüksek ısı altında tahribi sonucu kimyasal değişikliğe uğrayarak renksizleşmesinden ötürü olabilir (Karaali 1981). Bu aşamalardaki benzer azalmaları, Loft (1990), Wiedermann (1981), Tandy ve Mcherson (1984) gibi birçok araştırmacılar belirlemişlerdir. Diğer taraftan Jawad ve ark. (1983) buhar distilasyonu aşamasında uygulanan sıcaklık ve srelerin renk değerlerine çok etkili olduğunu ve 280-300°C'lerde kısa sürelerde dahi koyu renk olduğunu, bunun renksiz bileşiklerin okside olması veya mevcut renk pigmentlerinin yüksek sıcaklıkta sabitleşmesinden kaynaklandığını da Rich (1964) bildirmektedir. Rafine kanola yağı için elde edilen değerler literatürde ve standartlarda verilen değerlere benzerlik göstermektedir.

4.5. Demir (Fe), Bakır (Cu) ve Fosfor (P) Elementleri İçeriği

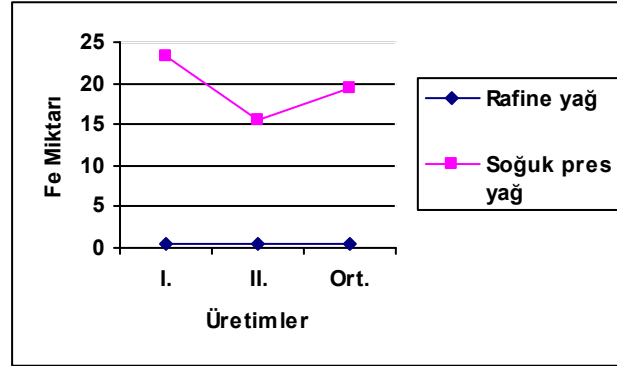
4.5.1. Demir (Fe) elementi içeriği

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin demir (Fe) elementi içerikleri (mg/kg) Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. incelendiğinde, demir (Fe) elementi içeriğinin (mg/kg) soğuk pres yağlarda rafine yağlara göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının demir (Fe) elementi (mg/kg)

Üretimler	Soğuk pres yağ	Rafine yağ
I.Üretim	23,189	0,551
II.Üretim	15,609	0,493
Ortalama	19,399	0,522



Şekil 4.6. Soğuk pres ve rafine kanola yağlarının demir (Fe) elementi (mg/kg)

Demir ham yağlarda doğal olarak bulunmaktadır (Kondratenko ve ark. 1967), ya da bitkinin gelişme sürecinde topraktan özümленerek yağa geçmektedir (Karaali 1981). Bu şekilde geçen demir proteinlere, fosfolipitlere veya diğer lipit ve lipit olmayan taşıyıcılara bağlı olarak yağlara tutmaktadır (Evans ve ark. 1974). Demir yağların oksidasyonunda prooksidan özelliği nedeniyle katalizör rolü oynamaktadır. Bu nedenle yağlarda çok yüksek seviyelerde bulunması sakıncalıdır ve rafinasyon işlemiyle yağdan uzaklaştırılması

zorunludur. Bu element 1,0 mg/kg' dan daha düşük miktarlarda dahi etkili olabilmektedir (List ve ark. 1971, Nergiz ve Ünal 1986). Dolayısıyla, fazla miktarda demir elementi içeren ham yağlarda daha hızlı düzeyde bozulma olacağı bir gerçektir. Nitekim soğuk pres kanola yağında tespit ettiğimiz demir miktarı oldukça yüksektir. Yağ teknolojisi uygulamalarında ham yağların demir elementi içerikleri daha kaliteli ve stabil yağ üretimi için büyük önem taşımaktadır. Türk Gıda Kodeksi gıda maddelerinde belirli maksimum bulaşan seviyelerinin belirlenmesi hakkındaki tebliğde (Anonim 2002), demir elementi ile ilgili olarak sızma ve ham bitkisel yağlar olarak ifade edilen grup için 5 mg/kg düzeyinde bir sınırlama getirilmiştir. İlgili tebliğde (Anonim 2002) yenilebilir katı ve rafine yağlar olarak ifade edilen grup için 1,5 mg/kg düzeyinde bir sınırlama söz konusu olduğu dikkate alınır, çalışmamızda incelediğimiz rafine kanola yağlarının demir içerikleri ilgili tebliğe uyumlu olup literatürde geçen sonuçlara benzerlik göstermektedir. Buna karşılık soğuk pres kanola yağlarında belirlenen demir miktarları oldukça yüksek seviyelerdedir. Literatürde ise çok geniş aralıkta demir içerikleri verilmektedir. Demir içeriklerindeki farklılıklar toprak yapısından kaynaklanabileceği gibi çevresel kontaminasyondan da kaynaklanıyor olabilir.

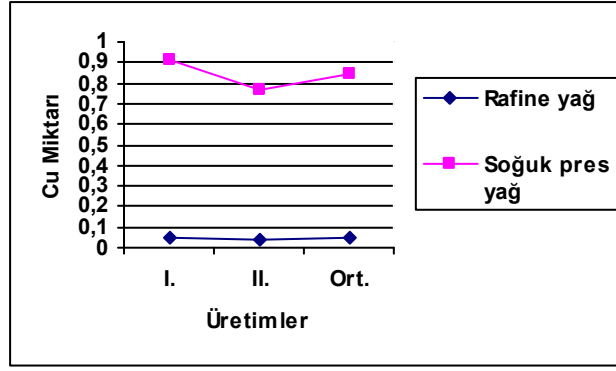
4.5.2. Bakır (Cu) elementi içeriği

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin bakır (Cu) elementi içerikleri (mg/kg) Çizelge 4.6'te verilmiştir.

Çizelge 4.6. incelendiğinde, bakır (Cu) elementi içeriğinin (mg/kg) soğuk pres yağlarda rafine yağlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının bakır (Cu) elementi (mg/kg)

Üretimler	Soğuk pres yağ	Rafine yağ
I.Üretim	0,916	0,0460
II.Üretim	0,766	0,0430
Ortalama	0,841	0,0445



Şekil 4.7. Soğuk pres ve rafine kanola yağlarının bakır (Cu) elementi (mg/kg)

Bakır elementi yağlı tohumun yetiştiği topraktan, kullanılan gübre ve zirai ilaçlardan, ekili alanın yanında bulunan endüstriyel alandan, otoyollardan ya da yağın temas ettiği metalik ekipmanlardan kontamine olabilmektedir. Yağların bozulmasında pro-oksidan etki yapan iz metallere biri olan bakır elementi, çok düşük düzeylerde dahi ($30 \mu\text{kg}$) yağların depolama süresini azaltmakta, tat ve koku stabilitesini etkilemektedir (List ve ark. 1971, Nergiz ve Ünal 1986). Yağ kalite parametreleri içerisinde demir ile birlikte bakır düzeylerine diğer metallere göre daha fazla önem verilmesi gerekmektedir. Bakır ve demir yağlarda doğal bileşen olarak bulunmakla kalmazlar aynı zamanda hasat, işleme ve taşıma sırasında yeterince önlem alınmaması çok tehlikeli seviyelere çıkmalarına yol açar. Ham yağ içinde bulunan bu safsızlıkların miktarı ve cinsi bitkilerin yetiştirildiği toprak yapısına ve iklim şartlarına, tohumların depolama şartlarına ve işlenmesine bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Türk Gıda Kodeksi ilgili tebliğde (Anonim 2002), bakır elementi ile ilgili olarak sızma ve ham bitkisel yağlar olarak ifade edilen grup için $0,4 \text{ mg/kg}$ düzeyinde bir sınırlama bulunmaktadır.

Yağların insanların kullanımına sunulabilmesi diğer bir ifade ile yağın tüketime uygun özellikler kazanması için safsızlıkların dikkatli bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu ise yağlar rafine edilerek gerçekleştirilebilir. Rafinasyon işlemleri sırasında bakır miktarlarının önemli düzeylerde azaldığı da düşünülürse (Nergiz ve Ünal 1986, Irmak 1999) yasal limiti aşan değerlerin istenilen sınırlar altına düşebileceği ifade edilebilir. Buna karşın, rafinasyon aşamalarında metallerin tamamen uzaklaştırılmadığı da bilinmektedir (Prevot ve ark. 1977). Rafine kanola yağları için elde ettiğimiz bulgular literatürde geçen verilere benzerlik göstermekte ve yasal limit sınırlarındadır. Buna karşın, soğuk pres kanola yağında

ise bu elementin içeriği literatür değerlerine uyum sağlamadığı gibi, yasal limitin oldukça üzerindedir. bu değerlerden biraz daha yüksek bulunmuştur.

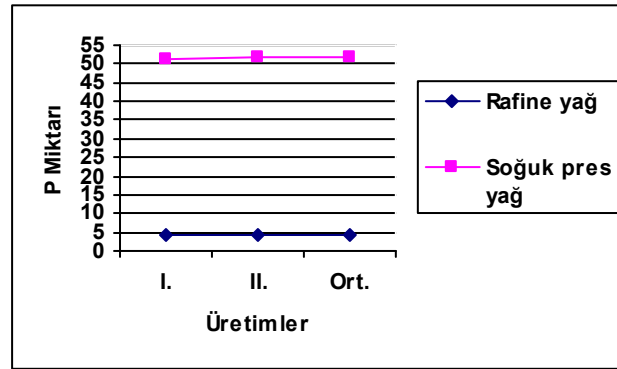
4.5.3. Fosfor (P) elementi içeriği

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin fosfor (P) elementi içerikleri (mg/kg) Çizelge 4.7'te verilmiştir.

Çizelge 4.7. incelendiğinde, fosfor (P) elementinin (mg/kg) soğuk pres yağlarda rafine yağlara göre daha yüksek olduğu görölmektedir.

Çizelge 4.7. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının fosfor (P) elementi (mg/kg)

Üretimler	Soğuk pres yağ	Rafine yağ
I.Üretim	51,410	4,462
II.Üretim	51,880	4,331
Ortalama	51,645	4,3965



Şekil 4.8. Soğuk pres ve rafine kanola yağlarının fosfor (P) elementi (mg/kg)

Bitkisel yağların içerdiği fosfor, fosfolipitlerin yapısında yer alan fosfordan kaynaklanmaktadır. Yağın fosfolipit içeriği tohumun ya da meyvenin çeşidine, olgunluk derecesine, toprak ve iklim koşullarına bağlıdır. Fosfolipitler emülsifiye edici özellikleri nedeniyle rafinasyon sırasında nötr yağ kaybını arttırdığı için, degumming işleminde su ya da fosforik asit çözeltileri kullanılarak yağdan uzaklaştırılmaları gerekir. Bu nedenle

rafınasyonun etkin bir şekilde yapılıp yapılmadığının kontrolünde rafine yağlardaki fosfor miktarı belirleyici bir rol oynamaktadır (Evans ve ark. 1974). Rafine kanola yağı için tespit edilen fosfor değeri rafınasyon aşamasında fosfolipitlerin yeterince uzaklaştırılmadığının bir göstergesidir. Genelde rafınasyonda deodorizasyona maruz kalacak yağların 5 ppm'den fazla fosfor içermemesi önerilmektedir (Dimic ve ark. 1994). Çalışmamızda elde edilen fosfor değerleri, literatürde verilen değerlere göre oldukça makul düzeylerde olduğu anlaşılmaktadır.

4.6. Yağ Asiti Bileşimleri

Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin yağ asiti bileşimleri, toplam doymuş ve doymamış yağ asitleri, tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri, toplam *trans* yağ asitleri, toplam doymamış yağ asitlerinin toplam doymuş yağ asitlerine oranları Çizelge 4.8’te verilmiştir. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağı örneklerinde toplam olarak 18 çeşit yağ asiti belirlenmiştir. Rafine kanola yağı örneklerinde *trans* yağ asitlerine de rastlanmıştır olup, bunlar toplam *trans* oleik asit (C_{18:1}), toplam *trans* linoleik asit (C_{18:2}), toplam *trans* linolenik asit (C_{18:3}) ve toplam *trans* yağ asitleri şeklinde ifade edilmiştir. Buna karşın, soğuk pres yağlarda ise *trans* yağ asiti tespit edilememiştir.

Çizelge 4.8. Farklı yöntemlerle elde edilmiş kanola yağlarının yağ asiti bileşimleri (%)

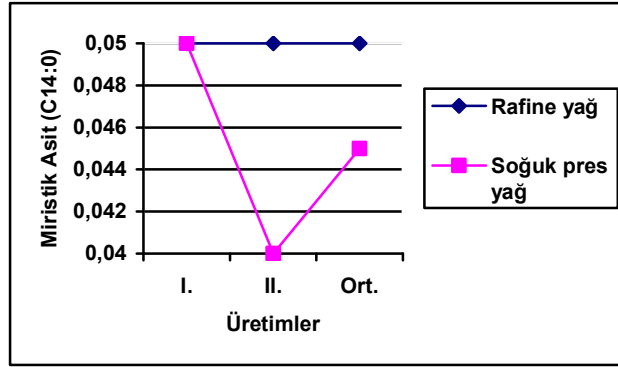
Yağ asitleri (%)		Soğuk pres yağ			Rafine yağ		
		I. Üretim	II. Üretim	Ortalama	I. Üretim	II. Üretim	Ortalama
Miristik	C _{14:0}	0,05	0,04	0,045	0,05	0,05	0,050
Palmitik	C _{16:0}	4,67	4,65	4,660	4,68	4,69	4,685
Palmitoleik	C _{16:1}	0,24	0,24	0,240	0,23	0,22	0,225
Margarik	C _{17:0}	0,04	0,05	0,045	0,05	0,05	0,050
Heptadesanoik	C _{17:1}	0,13	0,13	0,130	0,12	0,12	0,120
Stearik	C _{18:0}	1,77	1,78	1,775	1,81	1,83	1,820
Σ Oleik <i>trans</i>	C _{18:1t}	-	-	-	0,09	0,04	0,065
Oleik <i>cis</i>	C _{18:1c}	62,14	62,19	62,165	62,33	62,36	62,345
Σ Linoleik <i>trans</i>	C _{18:2t}	-	-	-	0,14	0,10	0,120
Linoleik <i>cis</i>	C _{18:2c}	20,28	20,26	20,270	19,98	20,01	19,995
Σ Linolenik <i>trans</i>	C _{18:3t}	-	-	-	0,19	0,16	0,175
Linolenik <i>cis</i>	C _{18:3c}	7,54	7,50	7,520	7,20	7,22	7,210
Araşidik	C _{20:0}	0,59	0,60	0,595	0,60	0,59	0,595
Gadoleik	C _{20:1}	1,33	1,33	1,330	1,31	1,31	1,310
Behenik	C _{22:0}	0,31	0,32	0,315	0,32	0,34	0,330
Erusik	C _{22:1}	0,67	0,68	0,675	0,66	0,66	0,660
Lignoserik	C _{24:0}	0,15	0,15	0,150	0,15	0,16	0,155
Nervonik	C _{24:1}	0,09	0,08	0,085	0,09	0,09	0,090
Σ Doymuş yağ asitleri		7,58	7,59	7,585	7,66	7,71	7,685
Σ Doymamış yağ asitleri		92,42	92,41	92,415	92,34	92,29	92,315
Σ Tekli doymamış yağ asitleri		64,60	64,65	64,625	64,83	64,80	64,815
Σ Çoklu doymamış yağ asitleri		27,82	27,76	27,790	27,51	27,49	27,500
Σ Doymamış / Σ Doymuş yağ asitleri		12,19	12,18	12,184	12,06	11,97	12,015
Σ <i>Trans</i> yağ asitleri		-	-	-	0,42	0,30	0,360

4.6.1. Doymuş yağ asitleri

Çizelge 4.8. incelendiğinde, soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinde miristik asit ($C_{14:0}$), palmitik asit ($C_{16:0}$), margarik asit ($C_{17:0}$), stearik asit ($C_{18:0}$), araşidik asit ($C_{20:0}$), behenik asit ($C_{22:0}$) ve lignoserik asit ($C_{24:0}$) olmak üzere 7 çeşit doymuş yağ asitinin belirlendiği anlaşılmaktadır.

4.6.1.1. Miristik asit ($C_{14:0}$)

Çizelge 4.8. incelendiğinde, miristik asit ($C_{14:0}$) oranlarının miktarları soğuk pres yağda ortalama %0,045; rafine yağda ise ortalama %0,050 düzeyinde olduğu anlaşılmaktadır.



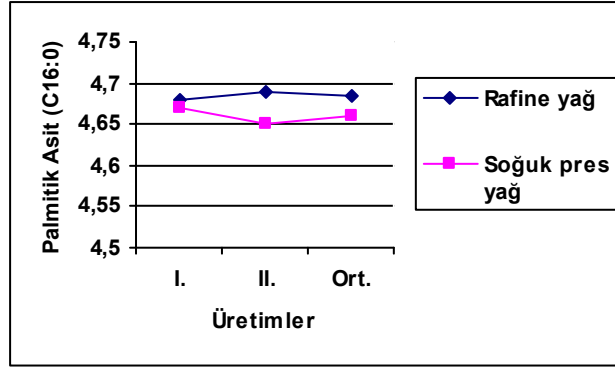
Şekil 4.9. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin miristik asit ($C_{14:0}$) oranları (%)

Tekin ve Doğan (1991) çalışmalarında kullandıkları 14 çeşidin sadece 2'sinde miristik asit belirlerken, tespit edilen bu asitin oranı %0,27-0,69 arasında değişmiştir. Ersungur ve ark. (2007) tarafından düşük ve yüksek erusik asitli kolza yağlarının yağ asiti bileşimi üzerine yapılan çalışmada, miristik asit ($C_{14:0}$) düşük erusik asitli kolza yağında %0,1 oranında tespit edilmiştir. Belirlenen oran Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) verilen sınırlar (% 0-0,2) içindedir.

Rafine yağa ait miristik asit oranı ortalamalarının soğuk pres yağa nazaran çok az düzeyde artış gösterdiği sonuçlardan anlaşılmaktadır. Rafinasyon işlemleri süresince yağ asiti bileşiminin genel olarak değişime maruz kalabilmeleri, diğer bir deyişle doymamış yağ oranlarındaki azalmalar doymuş yağ asitlerinde nisbi artışları beraberinde getirmektedir.

4.6.1.2. Palmitik asit (C_{16:0})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, palmitik asit (C_{16:0}) oranları soğuk pres yağda ortalama %4,660; rafine yağda ise ortalama %4,685 düzeyindedir. Sonuçlar birbirine oldukça yakın düzeydedir. Palmitik asit örneklerimizde en önemli oranda bulunan doymuş yağ asitidir.

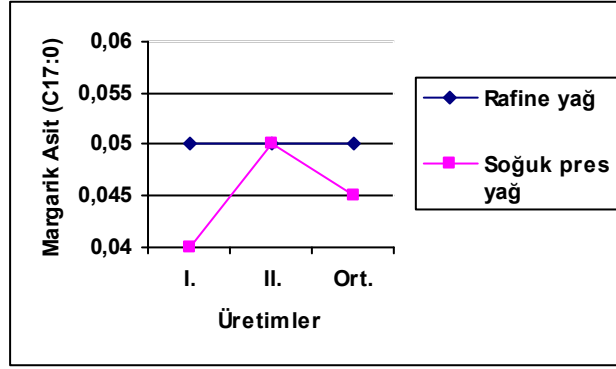


Şekil 4.10. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin palmitik asit (C_{16:0}) oranları (%)

Ackman (1977) kolza yağlarında, palmitik asiti %4 olarak tespit etmiştir. Tarman (1986) ıslah edilmiş bazı kolza çeşitlerinde palmitik asit oranını %1,38-5,11 arasında bulmuştur. Tekin ve Doğan (1991) ise %0-0,36 aralığında ifade etmektedirler. Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) ise bu aralık %2,5-7,5 olup sonuçlarımız uyumludur. Bazı araştırmacılar (Karaali 1981, Taşan 1999) rafinasyon işlemlerinin palmitik asit üzerine azaltıcı veya arttırıcı etkilerde bulunduğu ifade edilmekle birlikte etkisiz olduğu da bazı araştırmacılar tarafından (Gegiou ve Georgouli 1980) belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre, palmitik asit oranları soğuk pres ve rafine kanola yağlarında çok yakın olsa da, rafine kanola yağlarında az bir miktar daha yüksektir.

4.6.1.3. Margarik asit (C_{17:0})

Çizelge 4.8. incelendiğinde margarik asit (C_{17:0}) oranları soğuk pres yağda ortalama %0,045; rafine yağda ise ortalama %0,050 düzeylerinde olduğu anlaşılmaktadır.

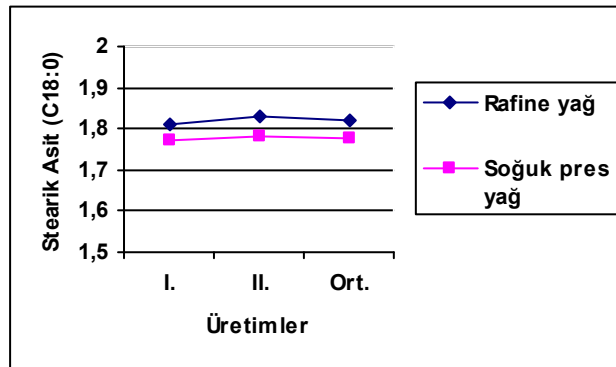


Şekil 4.11. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin margarik asit (C_{17:0}) oranları (%)

Doymuş yağ asitleri içerisinde yer alan margarik asit (C_{17:0}) diğer yağ asitleri çift sayılı karbon atomu içermesine karşın tek sayılı karbon atomu içeren nadir yağ asitlerindedir. Doymuş yağ asitleri içerisinde miristik asit (C_{14:0}) gibi düşük oranda bulunmaktadır. Rafine yağ ve soğuk pres kanola yağlarındaki değişimler miristik asite (C_{14:0}) benzerlik göstermektedir. Elde edilen değerler, Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) verilen sınırlar (%0-0,3) içerisinde yer almaktadır.

4.6.1.4. Stearik asit (C_{18:0})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, stearik asit (C_{18:0}) oranları soğuk pres yağda ortalama %1,775; rafine yağda ise ortalama %1,820 düzeylerinde olduğu görülmektedir.



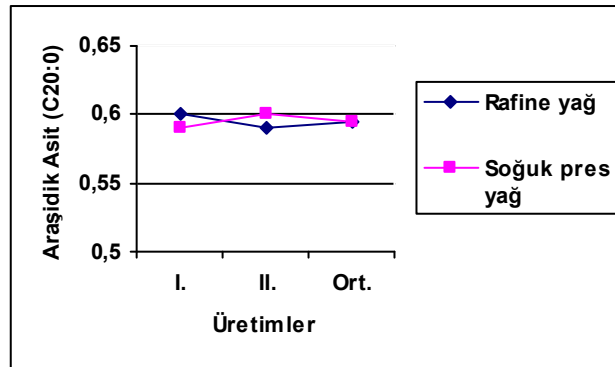
Şekil 4.12. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin stearik asit (C_{18:0}) oranları (%)

Ackman (1977) kolza yağları üzerinde yaptığı bir araştırmada stearik asiti %2 olarak tespit etmiştir. Tekin ve Doğan (1991) ise %0,05-0,35 gibi daha düşük düzeylerde belirlemişlerdir. Ersungur ve ark. (2007) tarafından düşük ve yüksek erusik asitli kolza yağlarının yağ asiti bileşimi üzerine yapılan çalışmada, stearik asit (C_{18:0}) sırası ile %1,5 ve 1,0 oranlarında tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) stearik asit (C_{18:0}) oranı %0,8-3,0 aralığında verilmektedir. Kolza yağlarında stearik asit (C_{18:0}) oranı palmitik asit (C_{16:0})'ten sonra doymuş yağ asitleri bakımından ikinci sıradadır.

Rafine yağ örneklerinin stearik asit (C_{18:0}) oranlarının soğuk pres yağlara göre bir miktar daha yüksek olduğu belirlenirken, rafinasyon işlemlerinin yağ asitleri üzerine kısmi etkilerde bulunduğu anlaşılmaktadır. Doymuş yağ asitleri bakımından bu etki en azından doymamış yağ asitleri oranlarının azalmasıyla doymuş yağ asitlerinde nisbi artışlarla olmaktadır.

4.6.1.5. Araşidik asit (C_{20:0})

Çizelge 4.8. incelendiğinde araşidik asit (C_{20:0}) oranları soğuk pres yağda ve rafine yağda ortalama olarak %0,595 düzeyinde görülmektedir.



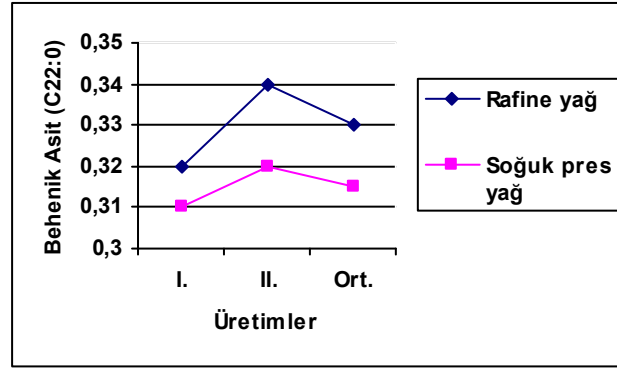
Şekil 4.13. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin araşidik asit (C_{20:0}) oranları (%)

Doymuş yağ asitlerinden araşidik asit (C_{20:0}) oran bakımından düşük düzeylerde bulunan uzun zincirli bir yağ asitidir. Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar

tebliğinde (Anonim 2001) bu yağ asiti için verilen sınırlar %0,2-1,2 aralığındadır. Belirlediğimiz değerler de bu sınırlara uyum göstermektedir. Rafinasyon işlemiyle bu yağ asidinin soğuk pres kanola yağına göre değişim göstermediği elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. Taşan (1999) benzer sonuç ifade ederken, Karaali (1981) ise rafinasyonda özellikle winterizasyon işleminin etkili olduğunu belirtmektedir.

4.6.1.6. Behenik asit (C_{22:0})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, behenik asit (C_{22:0}) oranları soğuk pres yağda ortalama %0,315; rafine yağda ise ortalama %0,330 düzeylerinde olduğu anlaşılmaktadır.

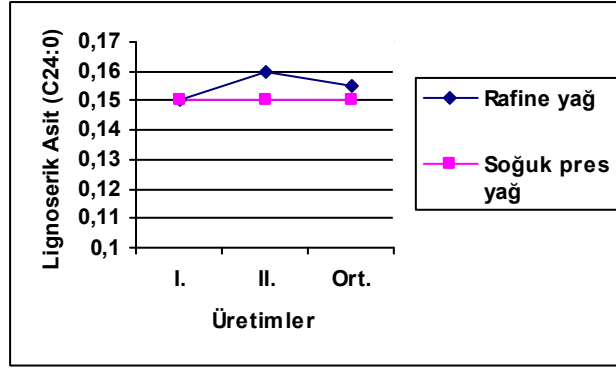


Şekil 4.14. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin behenik asit (C_{22:0}) oranları (%)

Düşük oranlarda bulunan doymuş yağ asitlerinden behenik asit (C_{22:0}) oranı rafine kanola yağlarında bir miktar daha yüksek düzeyde belirlenmiş olup elde edilen değerler Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) verilen sınırlar (%0-0,6) içersinde bulunmaktadır.

4.6.1.7. Lignoserik asit (C_{24:0})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, lignoserik asit (C_{24:0}) oranları soğuk pres yağda ortalama %0,150; rafine yağda ise ortalama %0,155 düzeylerindedir.

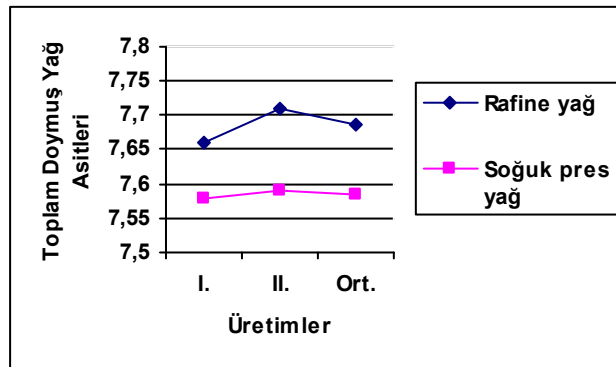


Şekil 4.15. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin lignoserik asit (C_{24:0}) oranları (%)

Yağ asitleri bileşiminde düşük oranlarda bulunan doymuş yağ asitlerinden olan lignoserik asit (C_{24:0}) soğuk pres ve rafine yağlarda benzer oranlarda bulunmuş olup, rafinasyonun belirgin bir etkisi belirlenememiştir. Lignoserik asit (C_{24:0}) içeriği Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliği (Anonim 2001) sınırlarına (%0-0,3) uyum göstermektedir.

4.6.1.8. Toplam doymuş yağ asitleri

Çizelge 4.8. incelendiğinde, toplam doymuş yağ asitleri oranlarının soğuk pres yağda ortalama %7,585; rafine yağda ise ortalama %7,685 düzeylerinde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.16. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam doymuş yağ asiti oranı (%)

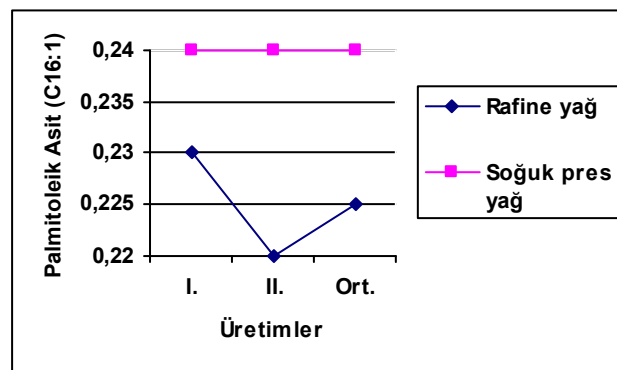
Belirlenen sonuçlar, farklı proseslerde elde edilmiş kanola yağlarının yağ asiti bileşimlerinde doymuş yağ asitlerinin önemli oranını başta palmitik asit (C_{16:0}) olmak üzere stearik asit (C_{18:0}) oluşturmaktadır. Geri kalan oranları ise araşidik asit (C_{20:0}), behenik asit (C_{22:0}), lignoserik asit (C_{24:0}), miristik asit (C_{14:0}) ve margarik asit (C_{17:0}) oluşturmaktadır. Her bir doymuş yağ asitindeki kısmi artışların toplamı neticesinde toplam doymuş yağ asidi içeriğinde rafine yağda soğuk pres yağa göre yaklaşık %0,1'lik kısmi bir fark oluşmuştur. Bu nisbi fark muhtemelen rafinasyon işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Karaali (1981) rafinasyon işlemlerinin belirgin bir etkisinin olmadığını belirtmektedir.

4.6.2. Doymamış yağ asitleri

Çizelge 4.8. incelendiğinde, farklı proseslerle elde edilmiş yağların yağ asiti bileşimlerinde palmitoleik asit (C_{16:1}), heptadesanoik asit (C_{17:1}), toplam *trans* oleik asit (C_{18:1_t}), *cis* oleik asit (C_{18:1_c}), toplam *trans* linoleik asit (C_{18:2_t}), *cis* linoleik asit (C_{18:2_c}), toplam *trans* linolenik asit (C_{18:3_t}), *cis* linolenik asit (C_{18:3_c}), gadoleik asit (C_{20:1}), erusik asit (C_{22:1}) ve nervonik asit (C_{24:1}) olmak üzere 11 çeşit doymamış yağ asitleri belirlenmiştir.

4.6.2.1. Palmitoleik asit (C_{16:1})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, palmitoleik asit (C_{16:1}) oranları soğuk pres yağda ortalama %0,240; rafine yağda ise ortalama %0,225 düzeylerinde bulunduğu anlaşılmaktadır.

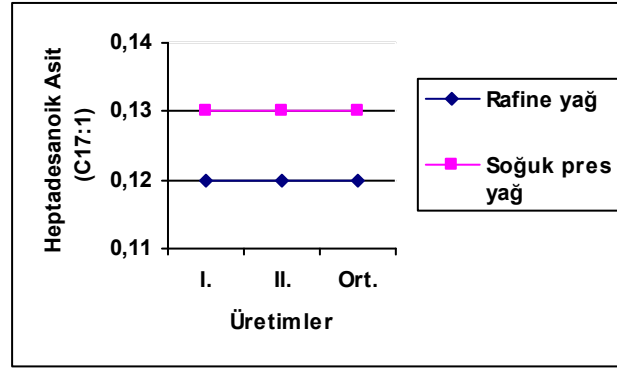


Şekil 4.17. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin palmitoleik asit (C_{16:1}) oranları (%)

Ersungur ve ark. (2007) düşük ve yüksek erusik asitli kolza yağlarının yağ asitleri bileşimi üzerine yaptıkları çalışmalarında palmitoleik asit (C_{16:1}) oranlarını %0,2 ve %0,3 düzeylerinde bulmuşlardır. Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliği (Anonim 2001) ise palmitoleik asit (C_{16:1}) için %0-0,6 aralığını sınır olarak belirlemiştir. Çalışmamızda tespit ettiğimiz değerler bu oranlara uyum göstermektedir.

4.6.2.2. Heptadesanoik asit (C_{17:1})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, heptadesanoik asit (C_{17:1}) oranlarının soğuk pres yağda ortalama %0,13; rafine yağda ise ortalama %0,12 düzeylerinde olduğu anlaşılmaktadır.

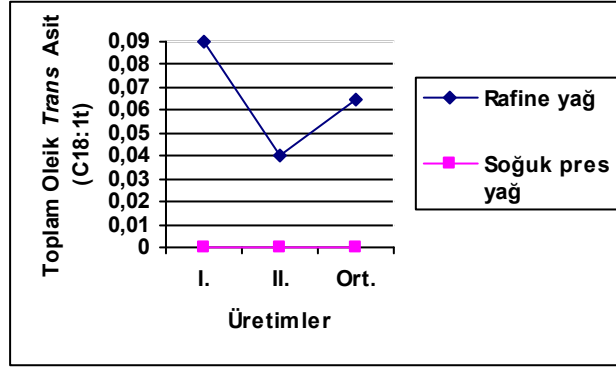


Şekil 4.18. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin heptadesanoik asit (C_{17:1}) oranları (%)

Heptadesanoik asit (C_{17:1}) için belirlemiş olduğumuz sonuçların Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinin (Anonim 2001) belirlediği sınırlar (%0-0,3) ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

4.6.2.3. Toplam *trans* oleik asit (C_{18:1t})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, toplam *trans* oleik asit içeriğinin soğuk pres yağda belirlenemediği, bunun yanında rafine yağda ise ortalama %0,065 düzeylerinde olduğu anlaşılmaktadır.



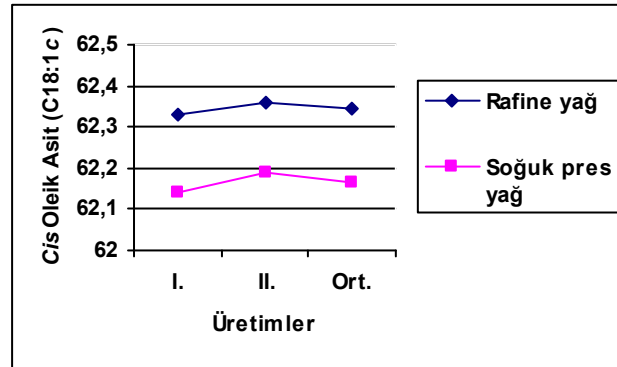
Şekil 4.19. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam *trans* oleik asit (C_{18:1t}) oranları (%)

Yağlı tohumlardan rafine yağ elde edilmesi aşamalarında uygulanan yüksek sıcaklık ve sürelerden dolayı rafine kanola yağında *trans* oleik asit (C_{18:1t}) oluşumlarına rastlanmıştır. Brühl (1996), ham yağlarda *trans* asitleri olduğunu bildirirken Türk Gıda Kodeksi yemeklik zeytinyağı hakkındaki tebliğde (Anonim 1998b) natürel zeytinyağı yağ asiti bileşimlerinde toplam *trans* oleik asit (C_{18:1t}) miktarı için %0,05 yasal limit belirlenmiştir. Ağartma aşamasında sıcaklık uygulamasının özellikle de ortamda oksijen bulunmasının doymamış yapıdaki yağ asitlerinde geometrik izomeri dönüşümüne neden olmaktadır (Grothues 1981; Kaufmann ve Mukherjee 1968). Rafinasyonun deodorizasyon aşamasında toplam *trans* oleik asit (C_{18:1t}) oluşumu görülmekte olup, özellikle de fiziksel rafinasyondaki deodorizasyonda daha fazla olmaktadır (Taşan 1999). Rafinasyon aşamalarında yüksek sıcaklık ve uzun süre uygulanmasından dolayı geometrik izomerizasyon olayı (*trans* yağ oluşumu) gerçekleşmektedir. Diğer taraftan soğuk pres yağ elde etme işlemlerinde yüksek sıcaklık uygulaması söz konusu değildir. Gapor ve ark. (1983), rafinasyon aşamalarında gereğinden fazla sıcaklık ve süre uygulanmasının *trans* oluşumuna neden olduğunu bildirirlerken Eder (1982), Maclellan (1983), Wolff (1992), Wolff (1993c), Greyt ve ark. (1996), Brühl (1996), Duchateau ve ark. (1996), Grob ve ark. (1996), Bruggena ve ark. (1998), Henon ve ark. (1999) gibi pek çok araştırmacılarda bu tespiti yapmışlardır. Wolff (1993c) rafine kolza yağlarında iz miktarda %0-0,06 arasında toplam *trans* oleik asit (C_{18:1t}) belirlemişlerdir. Brühl (1996) *trans* yağ asitleri miktarlarının bazı soğuk pres yağlarda %0,05'i, deodorize yağlarda ise %0,1'i aştığını belirlemiştir. Soğuk pres yağlarda her bir yağ asidi izomeri için %0,1 *trans* yağ asiti limitini önermiştir. Ferrari ve ark. (1996) çalışmalarında kullandıkları ham kolza

yağlarında toplam *trans* doymamış yağ asitlerinin %0,1 düzeylerinde olduğunu tespit etmişlerdir. Greyt ve ark. (1996) rafine bitkisel sıvı yağlarda %0-4,6 (ortalama %1,1) oranlarında *trans* yağ asitleri tespit ederken, Cmolik ve ark. (2000) kolza yağlarında söz konusu *trans* yağ asiti oleik asit için %0,01-0,06 düzeylerinde *trans* oluşumu tespit etmişlerdir. Schwarz (2000) ham bitkisel sıvı yağlarda ihmal edilebilecek miktarlarda *trans* doymamış yağ asitlerinin bulunduğunu ve miktarlarının %0,1-0,3 arasında değiştiğini ifade etmektedir. Matthaus ve Brühl (2003) soğuk pres kolza ve rafine kolza yağlarında *trans* yağ asitlerini 0,1-0,2 g/100 g arasında ve ortalama 0,18 g/100 g olarak tespit etmişlerdir.

4.6.2.4. *Cis* oleik asit (C_{18:1c})

Çizelge 4.8. incelendiğinde *cis* oleik asit oranlarının soğuk pres yağda ortalama %62,165; rafine yağda ise ortalama %62,345 olduğu anlaşılmaktadır. Bu yağ asidinin oranları oldukça yakındır.

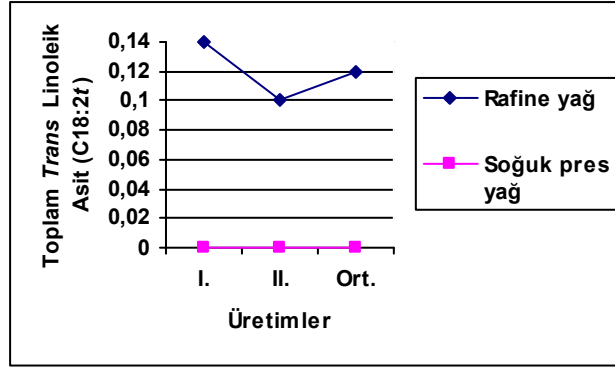


Şekil 4.20. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin *cis* oleik asit (C_{18:1c}) oranları (%)

Wilding ve ark. (1963), Morrison ve Robertson (1978b) gibi bazı araştırmacılar rafinasyon işlemleri süresince yağların yağ asiti bileşimlerinde önemli değişimlerin olmadığını bildirmektedirler. Karaali (1981), *cis* oleik asit (C_{18:1c}) miktarlarının rafinasyonun nötralizasyon aşamasında azaldığını fakat vinterizasyon ve deodorizasyon aşamalarında ise arttığını belirlemiştir. Tarman (1986) ıslah edilmiş bazı kolza çeşitlerinde oleik asit oranını %46,98-79,34 arasında bulmuştur. Elde edilen sonuçlar, Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) verilen sınırlar dahilindedir.

4.6.2.5. Toplam *trans* linoleik asit (C_{18:2t})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, toplam *trans* linoleik asit oranlarının soğuk pres yağda belirlenemediği buna karşın, rafine yağda ise ortalama %0,120 düzeyinde bulunduğu anlaşılmaktadır.



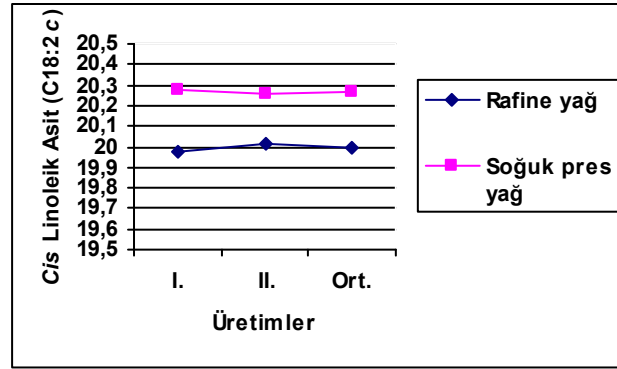
Şekil 4.21. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam *trans* linoleik asit (C_{18:2t}) oranları (%)

Yağlı tohumlardan rafine yağ elde edilmesi aşamalarında uygulanan yüksek sıcaklık ve sürelerden dolayı rafine kanola yağında *trans* linoleik asit (C_{18:2t}) oluşumlarına rastlanmıştır. Brühl (1996), ham yağlarda *trans* asitleri olduğunu bildirirken Türk Gıda Kodeksi yemeklik zeytinyağı hakkındaki tebliğde (Anonim 1998b) natürel zeytinyağında toplam *trans* linoleik asit (C_{18:2t}) + toplam *trans* linolenik asit (C_{18:3t}) miktarı için %0,05 yasal limit belirlemiştir. Ağartma aşamasında sıcaklık uygulamasının özellikle de ortamda oksijen bulunmasının doymamış yapıdaki yağ asitlerinde geometrik izomeri dönüşümüne neden olmaktadır (Grothues 1981, Kaufmann ve Mukherjee 1968). Rafinasyonun deodorizasyon aşamasında toplam *trans* linoleik asit (C_{18:2t}) oluşumu görülmekte, özellikle de fiziksel rafinasyonda daha yüksek miktarda oluşmaktadır (Taşan 1999). Rafinasyon aşamalarında yüksek sıcaklık ve uzun süre uygulanmasından dolayı geometrik izomerizasyon olayı gerçekleşmektedir oysaki soğuk pres yağ elde etme aşamasında yüksek sıcaklık uygulaması yoktur. Gapor ve ark. (1983), rafinasyon aşamalarında gereğinden fazla sıcaklık ve süre uygulanmasının *trans* oluşumuna neden olduğunu bildirmektedirler. Henon ve ark. (1999) 220-230°C'den sonraki sıcaklıklarda *trans* oluşumların hızla arttığını, Wollf (1992) ve

Wolff (1993c) çalışmalarında rafine kolza yağlarında %0,25-0,47 ve %0,65-0,91 toplam *trans* linoleik asit ($C_{18:2t}$) belirlemişlerdir. Cmolik ve ark. (2000) kolza yağlarındaki söz konusu *trans* yağ asitlerinin oleik, linoleik ve linolenik asitler olduğunu belirtmişler ve *trans* linoleik asit değerini %0,01-0,04 düzeylerinde tespit etmişlerdir. Taşan ve Demirci (2003) çalışmalarında kullandıkları ham ayçiçeği yağı örneklerinde *trans* linoleik asitlerini tespit ederlerken elde edilen değerler %0,04-0,05 arasında belirlenmiştir.

4.6.2.6. *Cis* linoleik asit ($C_{18:2c}$)

Çizelge 4.8. incelendiğinde, *cis* linoleik asit oranları soğuk pres yağda ortalama %20,270; rafine yağda ise ortalama %19,995 düzeylerinde bulunduğu görülmektedir.



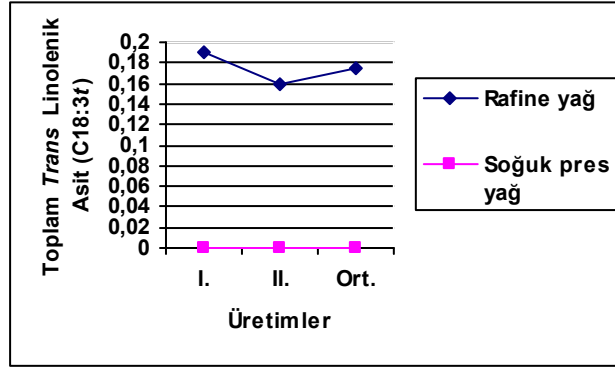
Şekil 4.22. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin *cis* linoleik asit ($C_{18:2c}$) oranları (%)

Wilding ve ark. (1963), Morrison ve Robertson (1978b), Jinsuk ve Seung (1993) gibi bazı araştırmacılar rafinasyon işlemleri süresince yağların yağ asiti bileşimlerinde önemli değişimlerin olmadığını bildirmektedirler. Karaali (1981), *cis* linoleik asit ($C_{18:2c}$) miktarlarında rafinasyonun degumming ve deodorizasyon aşamaları sonrası azalım, vinterezasyon aşamasında ise artış belirlemiştir. Tarman (1986) ıslah edilmiş bazı kolza çeşitlerinde linoleik asit oranı %12,28-32,77 arasında bulmuştur.

Çalışmamızda rafinasyon işlemiyle *cis* linoleik asit oranında az da olsa (ortalama %0,3'e yakın) bir azalma belirlenmiştir. Bu azalma, söz konusu bu *cis* formundaki yağ asidinin bir kısmının *trans* forma dönüşmesinden kaynaklanmış olabilir.

4.6.2.7. Toplam *trans* linolenik asit (C_{18:3t})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, toplam *trans* linolenik asit miktarları soğuk pres yağda belirlenemezken, rafine yağda oranın ortalama %0,175 düzeyinde olduğu anlaşılmaktadır.



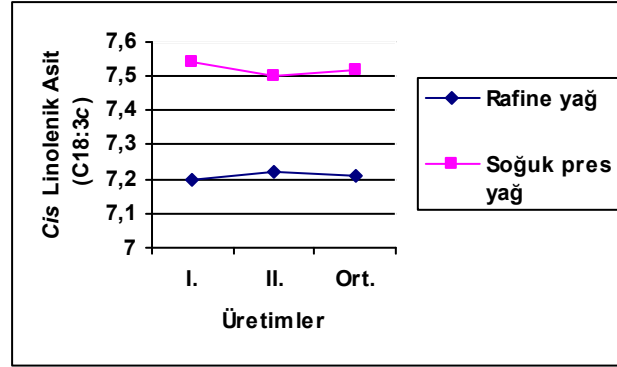
Şekil 4.23. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam *trans* linolenik asit (C_{18:3t}) oranları (%)

Brühl (1996) bitkisel sıvı ham yağlarda *trans* yağ asitlerinin bulunduğunu bildirirken Türk Gıda Kodeksi yemeklik zeytinyağı hakkındaki tebliğde natürel zeytinyağında toplam *trans* linoleik asit (C_{18:2t}) + toplam *trans* linolenik asit (C_{18:3t}) miktarı için %0,05 düzeyinde yasal limit belirlemiştir. Ney (1964), Grothues (1981), Kaufmann ve Mukherjee (1968), rafinasyonun ağartma aşamasında sıcaklık uygulanmasının özellikle ortamda oksijen bulunmasının doymamış yapıdaki yağ asitlerinde geometrik izomeri dönüşümüne neden olduğunu bildirmişlerdir. Gapor ve ark. (1983), Wolff (1993a) bu aşamalarda gereğinden fazla süre ve sıcaklık uygulamasının *trans* oluşumuna neden olmaktadır. Henon ve ark. (1999) 220-230°C'den sonraki sıcaklıklarda *trans* oluşumların arttığını özellikle *trans* linolenik asit (C_{18:3t}) oluşumunun büyük miktarlarda olduğunu bildirmektedir. Duchateau ve ark. (1996) rafine soya yağında %1,23; Wolff (1993c) ve Wolff (1992) rafine kolza yağlarında %1,32-2,99 ve %0,91-2,74; rafine soya yağlarında %0,16-1,91 ve %1,08-1,65 toplam *trans* linolenik asit (C_{18:3t}) belirlemiştir. Henon ve ark. (1999) *trans* izomerizasyon derecelerinin yağın yağ asiti bileşiminden bağımsız olduğunu ifade etmektedirler. Buna karşın linolenik asit içeriğinin fazla olduğu yağ asiti bileşimlerinde daha fazla oranda *trans* linolenik asit meydana geldiği de bilinmektedir. Ackman ve ark. (1974) rafinasyonda kolza ve soya yağlarının

toplam linolenik asit ($C_{18:3t}$)' lerinin %25'ni, geometrik izomerlerin oluşturduğunu belirlemişlerdir. Brühl (1996) marketlerde satılan birkaç çeşit bitkisel yağın linoleik ve linolenik asit metil ester *trans* izomerler toplamını %0,01-0,28 arasında tespit etmiştir. Cmolik ve ark. (2000) kolza yağlarında *trans* linolenik asitler düzeylerini %0,04-0,06 arasında tespit etmiştir. Taşan ve Demirci (2003) çalışmalarında kullandıkları ham ayçiçeği yağı örneklerinde *trans* linoleik asitlerini %0,04-0,05 olarak belirlemişlerdir. Taşan ve ark. (2004) önpresyon, tampresyon ve solvent ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ham ayçiçeği yağlarında sırasıyla %0,039; %0,040 ve %0,076 *trans* linoleik asit tespit etmişlerdir.

4.6.2.8. *Cis* linolenik asit ($C_{18:3c}$)

Çizelge 4.8. incelendiğinde, *cis* linolenik asit oranlarının soğuk pres yağda ortalama %7,520; rafine yağda ise ortalama %7,210 düzeylerinde olduğu anlaşılmaktadır.



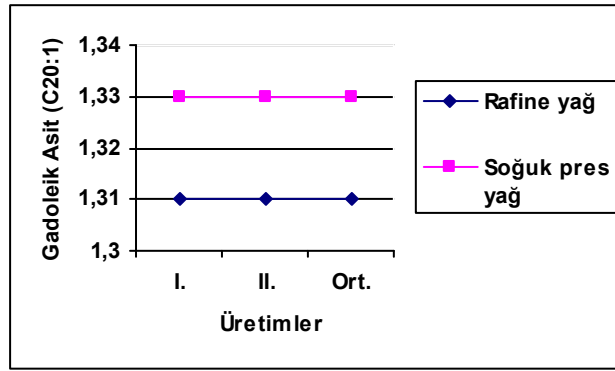
Şekil 4.24. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin *cis* linolenik asit ($C_{18:3c}$) oranları (%)

Rafinasyonda özellikle de deodorizasyon aşamasında uygulanan yüksek sıcaklık ve uzun sürelerin etkisinde, Gapor ve ark. (1983), Wollf (1992), Wollf (1993a), Wollf (1993b), Wollf (1993c), Duchateau ve ark. (1996) gibi pek çok araştırmacı, söz konusu aşamalarda çeşitli bitkisel sıvı yağlarda *cis* linolenik asit ($C_{18:3c}$) miktarlarında azalmalar belirlemişlerdir. Bu aşamalarda, kolza ve soya yağlarında *cis* linolenik asit ($C_{18:3c}$)' in %25'nin (Ackman ve ark. 1974), ceviz yağlarında %5-10' un (Wollf 1993b) *trans* hale geçtiğini ve dolayısıyla *cis* linolenik asit ($C_{18:3c}$) miktarlarında azalmalar olduğunu bildirmişlerdir. Tarman (1986) ıslah

edilmiş bazı kolza çeşitlerinde linolenik asit oranını %2,33-20,23 arasında bulmuştur. Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) ise bu değerleri %5,0-14,0 arasında vermiştir.

4.6.2.9. Gadoleik asit (C_{20:1})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, gadoleik asit oranlarının soğuk pres yağda ortalama %1,330; rafine yağda ise ortalama %1,310 düzeylerinde bulunduğu anlaşılmaktadır.

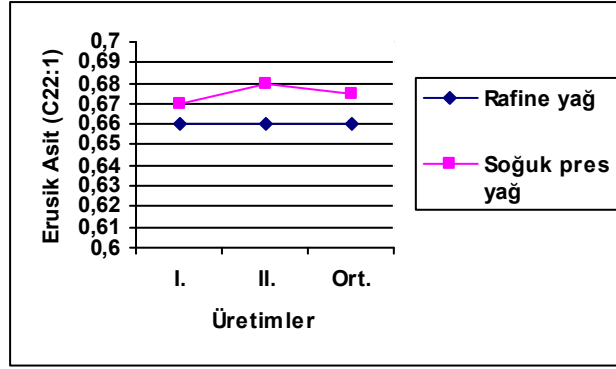


Şekil 4.25. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin gadoleik asit (C_{20:1}) oranları (%)

Rafine kanola yağlarında gadoleik asit (C_{20:1}) oranının soğuk pres yağına nazaran bir miktar düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Tarman (1986) ıslah edilmiş bazı kolza çeşitlerinde eikosenoik asit oranını %0,40-3,05 arasında bulmuştur. Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) ise bu değerler %0,1-4,3 arasında vermiştir.

4.6.2.10. Erusik asit (C_{22:1})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, erusik asit (C_{22:1}) oranları soğuk pres yağda ortalama %0,675, rafine yağda ise ortalama %0,660 düzeylerinde olduğu anlaşılmaktadır.

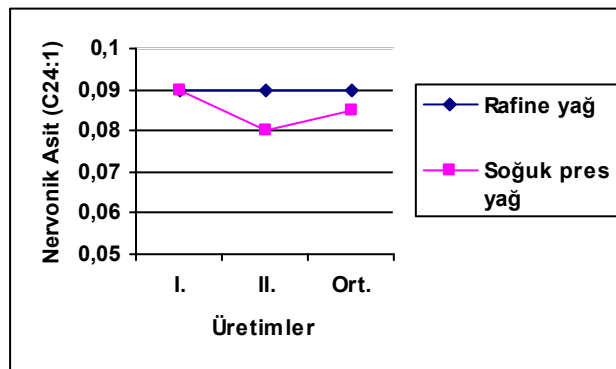


Şekil 4.26. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin erusik asit (C_{22:1}) oranları (%)

Tarman (1986) ıslah edilmiş bazı kolza çeşitlerinde erusik asit oranını %0,03-2,69 arasında bulmuştur. 1987-1988 yılı Kanada’da üretilen kolza tohumlarının erusik asit oranları %0,6-0,8 arasında bulunmuştur (Anonim 1989). Vaisey-Genser ve Eskin (1987) kolza yağındaki erusik asitin azalmasının, oleik asit miktarının büyük ölçüde artmasıyla beraber, az miktarlarda da linoleik ve linolenik asit miktarlarında artışa neden olduğunu bildirmişlerdir. Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliği (Anonim 2001) erusik asit düzeyini %0-0,2 olarak belirlemiştir.

4.6.2.11. Nervonik asit (C_{24:1})

Çizelge 4.8. incelendiğinde, nervonik asit oranları soğuk pres yağda ortalama %0,085; rafine yağda ise ortalama %0,090 düzeylerinde ve benzer olarak bulunduğu anlaşılmaktadır.

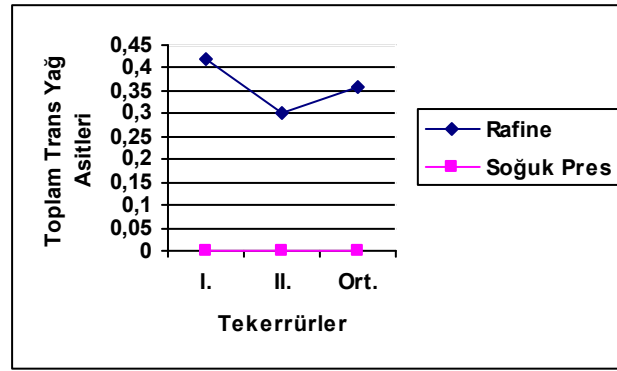


Şekil 4.27. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin nervonik asit (C_{24:1}) oranları (%)

Nervonik asit (C_{24:1}), kolza yağında en düşük oranlarda bulunan tekli doymamış yağ asiti olup, Türk Gıda Kodeksi bitki adı ile anılan yemeklik yağlar tebliğinde (Anonim 2001) düşük erusik asitli kolza yağı için %0-0,4 aralığında öngörülmüştür.

4.6.2.12. Toplam *trans* yağ asitleri

Çizelge 4.8 incelendiğinde, toplam *trans* yağ içeriğinin soğuk pres yağda bulunmadığı, buna karşın rafine yağda ise ortalama %0,36 düzeyinde bulunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.28. Soğuk pres ve rafine kanola yağı örneklerinin toplam *trans* yağ asiti oranları (%)

Brühl (1996), bitkisel ham yağlarda toplam *trans* yağ asiti miktarlarının %0,05'i aştığını bildirmiştir. Deodorizasyon aşaması toplam *trans* yağ asiti miktarlarında hızlı artışlara neden olmaktadır. Toplam *trans* yağ asiti miktarlarını, Matsui ve ark. (1989) rafine aspir yağlarında %1,1-3,5; Wolff (1993a) bazı rafine bitkisel sıvı yağlarda %3,5; Duchateau ve ark. (1996) rafine soya yağlarında %1-3, Wolff (1992) rafine kolza ve soya yağlarında %0,26-3,46 arasında bulmuşlardır. Sanjuvan (1996) rafine zeytinyağında ve Brühl (1996) rafine bazı bitkisel sıvı yağlarda toplam *trans* yağ asiti miktarlarının %0,1 civarlarında olduğunu bildirmişlerdir. Brühl (1996) ham yağa sıcaklık işlemlerinin özellikle deodorizasyon safhasında çok yoğun buhar işleminin uygulanmasının ve proses işlemleri süresince uygun olmayan işlemlerin rafine çıkışı yağın *trans* yağ asiti miktarının çok yüksek miktarda artmasına sebep olduğunu, toplam yağ asitlerinde *trans* yağ asitleri miktarlarının bazı soğuk pres yağlarında %0,05' i, deodorize yağlarda %01' i aştığını belirlemiştir. Brühl (1996) soğuk pres yağların rafinasyon ya da harmanlama yolları ile diğer rafine yağlarla karıştırılmasının,

bunların *trans* yağ asidi miktarlarının artmasına öncülük ettiğini açıklamıştır. İşleme sırasında yağ ısıya maruz kalır ise doğal olarak bitkisel yağlarda görülen *cis* çift zincirleri *trans* çift zincirleri haline gelir. Yağların içinde *trans* çift bağlarının belirlenmesi yağa ısıl işlem uygulandığının göstergesidir. *Trans* yağ asiti analizi hilelerin belirlenebilmesinde önemli bir role sahiptir. Araştırmacı marketlerde satılan birkaç çeşit bitkisel yağın *trans* yağ asidi içeriğini araştırmış ve elaidik asit metil ester için %0,01-0,39 ve linoleik ve linolenik asit metil ester *trans* izomerler toplamını %0,01-0,28 arasında tespit etmiştir. Soğuk pres yağlarda her bir yağ asidi izomeri için %0,1 *trans* yağ asidi limitini önermektedir. *Trans* yağ asidi miktarı soğuk pres olarak bilinen yağın deodorize edildiğinin ya da rafine ürünlerle karıştırıldığının göstergesidir. Cmolik ve ark. (2000) kolza yağının kalitesi üzerine kimyasal ve fiziksel rafinasyon yöntemlerinin etkilerini inceledikleri çalışmalarında, önpres-solvent ekstraksiyon tekniği ile elde edilmiş ham kolza yağlarında *trans* yağ asiti belirlemişlerdir. Söz konusu *trans* yağ asitleri oleik, linoleik ve linolenik asitler olup sırasıyla %0,01-0,06; %0,01-0,04 ve %0,04-0,06 düzeylerindedir. Schwarz (2000) ham bitkisel sıvı yağlarda ihmal edilebilecek miktarlarda *trans* doymamış yağ asitlerinin bulunduğunu ve miktarlarının %0,1-0,3 arasında değiştiğini ifade etmektedir. Mattheus ve Brühl (2003) 48 adet soğuk pres kolza ve 2 adet rafine kolza yağları kullanarak geniş çapta bir araştırma yapmışlardır. Araştırmada incelenen birçok yağda *trans* yağ asitleri 0,1-0,2 g/100 g arasında ve ortalama olarak 0,18 g/100 g bulunmuştur. Bu sonuçlardan dolayı *trans* yağ asiti miktarı 0,2 g/100 g'dan fazla olan soğuk pres kolza yağlarının uygunsuz şartlarda işlem gördüğü farz edilebilmektedir. Bu yüzden bu parametre soğuk pres yağların gerçek soğuk pres olup olmadıkları konusunda kullanışlı gözükmemektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, yöntem bölümünde belirtilen koşullarda üretilen soğuk presyon kanola yağlarının bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasını ve bu özelliklerin endüstriyel ölçekte ve klasik koşullarda kimyasal rafinasyon işlemiyle aynı kanola tohumlarından üretilen rafine kanola yağlarının özellikleri ile karşılaştırılabilme imkânını sağlamaktadır. Elde edilen veriler, söz konusu yağların % serbest yağ asitliği, peroksit değeri, Ransimat indüksiyon zamanı (120°C), yağ asiti bileşimi, renk değeri (Lovibond tintometer, 5 ¼" kuvet), demir, bakır ve fosfor içeriklerini sunmaktadır.

Soğuk presyon kanola yağlarının % serbest yağ asitliği ve peroksit değerleri rafine kanola yağlarından daha yüksek düzeydedir. Bu sonuç, literatürde verilen değerlere ve standartlarda yer alan sınırlamalara uyumludur. Buna karşın, yağın oksidatif ve hidrolitik stabilite göstergelerinden olan bu kriterler soğuk presyon kanola yağlarının depolanması veya tüketilme süresinde sorun teşkil edebilir. Soğuk presyon kanola yağlarındaki bu değerlerin daha ideal seviyelere ulaşabilmesinde yağlı hammadde özelliklerinin (nem içeriği, dane sağlamlığı, depolama koşulları vb.) büyük önem taşıdığı bilinmektedir. Diğer taraftan, soğuk presyon kanola yağlarının Ransimat metodu ile belirlenen oksidatif stabilite değerlerinin rafine kanola yağlarına çok benzer bulunmuştur. Bu sonuç literatürde verilen bilgilerle uyumludur. Ransimat metodu antioksidant ve prooksidant etkilerin belirlenmesinde önem arz etmektedir. Rafinasyon uygulamalarında deodorizasyon aşaması hidrolitik ve oksidatif bozulma ürünlerinin uzaklaştırıldığı ve oksidatif stabilitenin de yükseldiği bir aşamadır. Buna karşın, doğal antioksidantların tahrip olduğu bir aşamadır. Aynı zamanda rafinasyon uygulamalarındaki diğer parametreler de (NaOH, ağartma toprağı kullanımı vb.) bu bileşikler etkileyebilmektedir. % serbest yağ asitliği, peroksit değerleri ve pro-oksidant etki gösteren iz metaller yüksek olmasına karşın, tokoferol gibi doğal antioksidant bileşiklerin bünyelerinde daha fazla olması soğuk presyon kanola yağlarının Ransimat metodu ile belirlenen oksidatif stabilite değerlerinin rafine kanola yağlarına yakın olmasına neden olmaktadır. Bu bağlamda, soğuk presyon kanola yağlarının raf ömrü stabilitesi doğal ve sentetik antioksidant katılmaksızın korunması mümkün gözükmektedir.

Soğuk presyon kanola yağlarının demir, bakır ve fosfor içerikleri yüksek düzeydedir. Bununla beraber, literatürde demir ve fosfor içerikleri bakımından benzer sonuçlar bulunmaktadır. Buna karşın, bakır içeriği literatürde verilen değerlerin oldukça üzerindedir. Kanola bitkisinin yetiştiği koşulların (toprak, su, gübre, zirai ilaç, çevre kirliliği vb.) tohumlarda fazla miktarda bakır birikimine neden olduğu bilinmektedir. Diğer taraftan,

rafine kanola yağlarında bu elementlerin içerikleri literatürdeki sonuçlarla uyumlu olup rafinasyon uygulamasının önemli düzeyde azalımı neden olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar, soğuk presyon kanola üretiminde kullanılacak tohumlarda çeşitli element içeriklerinin kontrol edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.

Bitkisel yağlar doğal renk maddelerini ve bazı durumlarda bozulma tepkimelerine bağlı olarak oluşan renk maddelerini içermektedirler. Rafinasyon uygulamalarında bilhassa ağartma aşamasında istenmeyen renk maddeleri uzaklaştırılmaktadır. Dolayısıyla, rafine kanola yağlarında renk değerlerinin soğuk presyon kanola yağlarına göre çok daha düşük düzeylerde olması beklenen bir sonuçtur. Diğer taraftan, soğuk presyon yağları gibi minimum prosese maruz kalmış yağlarda doğal renk maddelerine bağlı olarak yüksek renk değerleri tüketici tarafından kabul görebilen bir fiziksel özelliktir.

Rafinasyon koşullarının yağ asiti bileşimlerinde minör değişimlere neden olduğu rafine kanola yağları belirlenebilir düzeyde *trans* yağ asiti içermektedir. Buna karşın, soğuk presyon kanola yağlarında tespit edilememiştir. Bitkisel sıvı yağlarda *trans* yağ asiti varlığı uygulanan proses koşulları hakkında fikir veren önemli bir parametredir. Bu parametre yağa ısı işlem uygulandığının göstergesidir. Dolayısıyla bu parametre soğuk presyon yağlarına rafine yağlarının karıştırılmasının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Genel kullanım amacıyla, bitkisel yağlara rafinasyon işlemi uygulanmakta olup tüketicilerin çoğunluğu yaygın olarak rafine yağları tercih etmektedir. Bunun yanında, tüketicilerin minimal işlemler uygulanmış ürünlere ilgisi artış göstermektedir. Son yıllarda, soğuk presyon bitkisel yağların kullanımı önemli oranda hızla artmaktadır. Soğuk presleme yöntemi basit, ekolojik ve fazla enerji gerektirmeyen bir yağ çıkartma işlemidir. Ancak düşük verimlilik ve sabit kalitede ürün elde etme zorlukları bu yöntemin dezavantajlarıdır. Doğal antioksidan bileşiklerin zarar görmediği ve yağ asiti bileşimlerinin olumsuz etkilenmediği soğuk presyon yağları yağ sektöründe gelişen ve değişen tüketici taleplerini karşılayabilecek ürün çeşitliliği içerisinde yaygın olarak yer almalıdır. Bu doğrultuda, soğuk presyon işlemiyle stabil ve yüksek kaliteli kanola yağı elde edilebilmesi için optimum proses koşullarının uygulanması ve iyi kalitede kanola tohumlarının kullanılması önemli gerekliliktir.

6. KAYNAKLAR

- Ackman RG (1977). Rapeseed Oil. Chemical and Physical Characteristics. Proo. Symposium on Rapeseed Oil Meal and By Product Utilization Rapeseed. Association of Canada, No: 45, 12 s, Canada.
- Ackman RG, Hooper SN, Hooper DL (1974). Linoleic acid artifacts from the deodorization of oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 51: 42-49.
- Ajayi IA, Oderinde RA, Kajogbola DO, Uponi JI (2006). Oil content and fatty acid composition of some underutilized legumes from Nigeria. Food Chemistry, Volume 99 (1): 115-120.
- Algan N (1990). Kanola Tarımında Çeşit Sorunu ve Agroteknik Yöntemler. TOKB Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Menemen, İzmir.
- Anonim (1973). Improving soybean oil from damaged beans. Food Engineering, 45 (2), 106-108.
- Anonim (1987a). IUPAC-Standard Methods for The Analysis of Oils, Fats and Derivates, Edited by C. Paquat and A. Hautfenne, 7th edition. Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford, London, Edinburgh.
- Anonim (1987b). IUPAC, "2.501 Determination of peroxide value (PV).", IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives (7th Revised and Enlarged Edition) Prepared by C. Paquot and A. Hautfenne. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Anonim (1987c). Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates. International Union Pure and Applied Chemistry Division Commission on Oils, Fats and Derivates.
- Anonim (1990). Hayvansal ve Bitkisel Yağlar Renk Tayini Lovibond Kolorimetresi ile. Türk Standardı 7959, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim (1992). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th edition. American Oil Chemists' Society, Champaign, method Ce 2-66.
- Anonim (1998a). Nordic Committee on Food Analysis. Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry after Wet Digestion in a Microwave Oven. Metals. Metot no. 161. NMKL, Nordisk Metodikkomite for Næringsmidler, National Veterinary Institute-Oslo, Norwegian; www.nmkl.org (20.10.2008).
- Anonim (1998b). Türk Gıda Kodeksi. Yemeklik zeytinyağı ve yemeklik prina yağı hakkındaki tebliğ, Tebliğ No. 98/7. Resmi Gazete, S. 23323, 8-16, www.kkgm.gov.tr (29.12.2008).
- Anonim (1999). Codex Standard For Edible Fats And Oils Not Covered By Individual Standards Codex Stan. 19-1981 (Rev. 2-1999), www.codexalimentarius.net (29.12.2008).
- Anonim (2000). Agricultural Marketing Service. USDA, National Organic Program Final Rule, Federal Register 65: 80547-80684.
- Anonim (2001). Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği, Tebliğ No: 2001/29, Resmi Gazete 13.10.2001-24552, www.kkgm.gov.tr (erişim tarihi, 29.12.2008).
- Anonim (2002). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Gıda Maddelerindeki Belirli Bulaşanların Maksimum Miktarlarının Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ, Tebliğ No. 2002/63. Resmi Gazete 23.09.2002-24885, www.kkgm.gov.tr (erişim tarihi, 29.12.2008).
- Anonim (2006). Canola Oil: Good for Every Body!. American Dietetic Association, www.eatright.org (erişim tarihi, 27.12.2008).
- Anonim (2007a). Canola Oil Is the Poor Man's Olive Oil. The Seoul Times, www.theseoultimes.com (erişim tarihi, 17.01.2009).

- Anonim (2007b). Canola Standarts and Regulations. Canola Council, www.canola-council.org (erişim tarihi, 20.09.2008).
- Anonim (2007c). Canola Seed and Oil Processing by Ted Mag. Canola Council, www.canola-council.org. (erişim tarihi, 20.09.2008).
- Anonim (2008a). Canola Oil: The "Other" Olive Oil. Readers Digest, www.rd.com (erişim tarihi, 20.09.2008).
- Anonim (2008b). Canola Oil: Nutritional Properties by Dr. Bruce E. McDonald. Canola Council, www.canola-council.org. (erişim tarihi, 20.09.2008).
- Atakişi İK (1991). Yağ Bitkileri Yetiştirme ve Islahı. Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Yayın No: 148, Ders Kitabı No: 10, Tekirdağ.
- Baglioni V, Del Papa M (1993). Impianto polifunzionale per la spremitura meccanica di frutti e semi oleosi. *Industrie Alimentari*, 32: 1079-1085.
- Baruffaldi R, Fedeli E, Aquarone A (1972). Oxidative stability of vegetable oils as related to oil extraction method. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 49 (6): 281-283.
- Beardsell D, Francis J, Ridley D (2002). Health promoting constituents in plant derived edible oils. *Journal of Food Lipids*, 9: 1-34.
- Benincasa C, Lewis J, Peri E, Sindona G, Tagarelli A (2007). Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis, *Analytica Chimica Acta*, 585: 366–370.
- Benjelloun B, Talou T, Delmas M, Gaset A (1991). Oxidation of rapeseed oil: Effect of heavy metal traces. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68 (3).
- Bhattacharjee P, Singhal RS, Tiwari SR (2006). Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil. *Journal of Food Engineering*, 79: 892-989.
- Brekke OL (1980). Alınmıştır. Gümüşkesen A (1990). Rafinasyon işlemlerinin bitkisel sıvı yağların bileşimleri üzerindeki etkileri. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 8 (1): 113-118.
- Brimberg U (1981). Alınmıştır. Kayahan M (1982). Yerli ağartma topraklarının renk açma etkileri ile optimum işlem koşullarının saptanması üzerine araştırmalar. *Ege Üniversitesi Gıda Fakültesi yayınları*, 3.
- Bruggena PC, Duchateaub GSMJE, Moorena MMW, Oostena HJ (1998). Precision of low *trans* fatty acid level determination in refined oils. Results of a collaborative capillary gas-liquid chromatography study. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75: 483-488.
- Brühl L (1996). Determination of *Trans* Fatty Acids in Cold Pressed Oils and in Dried Seeds. *Fett/Lipid*, 98: 380-383.
- Buldini PL, Ferri D, Sharma JL (1997). Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 789: 549–555.
- Cmolik J, Schwarz W, Svoboda Z, Pokorny J, Réblová Z, Dolezalb M, Valentovab H (2000). Effects of plant-scale alkali refining and physical refining on the quality of rapeseed oil, *European Journal of Lipid Science Technology*, 15: 15-22.
- Coors V (1991). Anwendung des Tocopherolmusters zur Erkennung svon Fett- und Ölvermischungen, *Fat Sei. Technol.*, 93: 519-526.
- Craig BM (1971). Production and utilization of rapeseed in Canada. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 48 (11): 737-739.
- Crapiste GH, Brevedan MIV, Carelli AA (1999). Oxidation of sunflower oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76 (12): 1437-1443.
- Cvengros J (1995). Physical refining of edible oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 72 (10): 1193-1192.

- De Leonardis A, Macciola V, De Felice M (2001). Chemical and commercial characteristics of pressed sunflower seed oils. *Italian Food & Beverage Technology*, 25: 46-52.
- Demir C, Çetin M (1999). Determination of tocopherols, fatty acids and oxidative stability of pecan, walnut and sunflower oils. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 95 (7): 278-282.
- Demirci M (2001). *Gıda Kimyası*. Onur Grafik, 219s, Tekirdağ.
- Demurin V, Skoric D, Karlovic D (1996). Genetic variability of tocopherol composition in sunflower seeds as a basis of breeding for improved oil quality. *Plant Breeding*, 115 (1): 33-36.
- Devinat G, Scamaroni L, Naudet M (1980). Alınmıştır. Wolff RL (1993). Further studies on artificial geometrical isomers of α -linolenic acid in Edible linolenic acid containing oils. *Journal of American Oil Chemists Society*, 70 (3).
- Dimic E, Karlovic DJ, Turkulov J (1994). Pretreatment efficiency for physical refining of sunflowerseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (12): 1357-1361.
- Diosady LL (1984). Scale-up of canola oil degumming. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 61 (8): 1366-1369.
- Diosady LL, Rub LJ, Ting N, Trass O (1983). Carbonhydrase hydrolysis of canola to enhance oil extraction with hexane. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60:1658.
- Druckerei, Henrich V (2002). German Society for Nutrition: German Nutrition Report. GmbH, Frankfurt, Germany.
- Duchateau GSMJE, van Oosten HJ, Vasconcellos MA (1996). Analysis of *cis* and *trans* fatty acid isomers in hydrogenated and refined vegetable oils by capillary gas-liquid chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73 (3).
- Eder VSR (1982). Alınmıştır. Gümüşkesen AS (1990). Rafinasyon işlemlerinin bitkisel sıvı yağların bileşimleri üzerindeki etkileri. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 8 (1): 113-118.
- Elson CM, Hynes DL, MacNeil PA (1979). Trace metal content of rapeseed meals, oils and seeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56 (12): 998-999.
- Endo Y, Daun JK, Thorsteinson CT (1992). Characterization of chlorophyll pigments present in canola seed, meal and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 69: 564-568.
- Erasmus U (1993). *Fats That Heal Fats That Kill*. Alive Books, 456p, Vancouver, Canada.
- Ersungur S, Ahunbay MG, Türkay S (2007). Kolza Yağı: Yapısı, Üretimi ve Biyodizel Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi. 1.Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu, Samsun.
- Evans CD, Cooney PM, Moser HA, Hawley JE, Melvin EH (1952). Alınmıştır. List GR, Mounts TL, Heakin AJ (1978). Buhar-refined soybean oil: II. Effect of prooxidants and phospholipids. *Journal of American Oil Chemists Society*, 55: 280-248.
- Evans CD, List GR, Beal RE, Black LT (1974). Iron and phosphorus contents of soybean oil from normal and damaged beans. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 51: 444-448.
- FAOSTAT (2008). © FAO Statistics Division 2008. www.fao.org (erişim tarihi, 13.12.2008).
- Fedeli E (1968). *Metals Catalyzed Lipid Oxidation*. SIK, 105s, Goteborg, Sweden.
- Ferrari R, Schulte E, Esteves W, Brühl L, Mukherjee KD (1996). Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 73:587-592.
- Formo MW, Jungermann E, Norris FA, Sonntag NOV (1979). In Bailey' s Industrial oil and fat products, 1, 4th edition. Edited by D. Swern, John Wiley & Sons., 432p, Newyork.

- Forster A, Harper AJ (1983). Physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60 (2): 217A-223A.
- Frankel EN, Huang SW (1994). Improving the oxidative stability of polyunsaturated vegetable oils by blending with high oleic sunflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71: 255-259.
- Gabor AB, Berker KG, Hashimoto T, Kato A, Tanabe K, Mamuro H, Yamaoka M (1983). In palm oil tech. In 80' s, Pushparajah EM, Rajadurai (eds), ISP, 145p, Kuala Lumpur.
- Gallina T, Panfilis F, Lercker G (1997). Valutazione della qualita di oli di semi, spremuti a freddo, presenti sul mercato. *Industrie Alimentari*, 36: 983-989.
- Gegiou D, Georgouli M (1980). A rapid argentation method for detection of reesterified oils in olive and olive-residue oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60 (4): 833-835.
- Greyt W, Radanyi O, Kellens M, Huyghebaert A (1996). Contribution of *trans* fatty acids from vegetable oils and margarines to the Belgian diet. *Fett/Lipid*, 98 (1): 30-33.
- Grob K, Biedermann M, Artho A, Schmid JP (1994). LC, GC, and MS of sterol dehydration products. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 71: 533-538.
- Grob K, Grolimund B, Bronz M, Bruenner M, Etter R (1996). *Trans*-diene and triene fatty acid in edible oils from deodorization. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und hygiene*, 87 (2): 168-181.
- Grothueli B (1982). Problems of physical refining of soybean oil. *Fette, Seifen, Answchmittel* 84: 21-28.
- Grothues A (1981). Pretreatment of edible oils for physical refining. Presentation at the 2 nd ASA Symposium, Antwerp.
- Gümüşkesen AS (1990). Rafinasyon işleminin bitkisel sıvı yağların bileşimleri üzerindeki etkileri. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 8 (1): 113-118.
- Haktanır K, Arcaç S (1998). Çevre Kirliliği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 1503: 457, Ankara.
- Hasenhuetti GL, Wan PJ (1992). Temperature Effects on the Determination of Oxidative Stability with the Metrohm Rancimat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69: 525-527.
- Hawrysh ZJ, Shand PJ, Tokarska B, Lin C (1989). Effects of tertiary butylhydroquinone on storage stability of canola. II. Practical storage. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 22 (11): 40-45.
- Hazuka Z, Drozdowski B (1987). In abstracts of the 7th International Rapeseed Congress, Section IV/14, p 274, Ponzan, Poland.
- Helme JP (1980). Influence of techniques on the quality of food products in the fat and oil industry. *Revue Francaise des Corps Gras*, 27: 121-130.
- Henon G, Kemeny ZS, Recseg K, Zwobada F, Kövari K, Beghin E (1999). Deodorization of Vegetable oils. Part I: Modelling the geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76: 73-81.
- Hışıl Y (1988). Enstrümantal Analiz Teknikleri. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, çoğaltma yayını, 55, İzmir.
- Hoffmann G (1989). The chemistry and technology of edible oils and fats and their high-fat products. Academic Press, pp. 63-68, New York.
- Irmak Ş (1999). Fiziksel ve Kimyasal Rafinasyon Yöntemleriyle Elde Edilen Ayçiçeği Yağlarının Rafinasyon Aşamaları ve Son Ürünlerinde Bazı Metalleri Belirlemesi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

- İnan İH, Gaytancıoğlu O (1996). Türkiye’de Ayçiçeği Tarımı ve Bitkisel Yağ Sanayinin Ekonomik Yapısı. Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt 4, Tekirdağ.
- Jamali MK, Kazi TG, Arain MB, Afridi HI, Jalbani N, Sarfraz RA, Baig JA (2008) Multivariate study: variation in uptake of trace and toxic elements by various varieties of Sorghum bicolor L. Journal of Hazardous Materials, 158: 644-651.
- Jawad IM, Kochhar SP, Hudson BJB (1983). Quality characteristics of physically refined soyabean oil: effect of pretreatment and processing time and temperature. Journal of Food Technology, 18: 353-360.
- Jinsuk R, Seung YA (1993). Effects of oil refining processes on oil characteristics and oxidation stability of sesame oil. Journal of Korean Agricultural Chemists Society, 36 (4): 284-289.
- Johansson A, Hoffmann I (1979). The effect of processing on the content and composition of free sterols and sterolesters in soybean oil. Journal of the American Oil Chemists’ Society, 56: 886-889.
- Juarez M, Diaz G, Meza G, Garcia O, Varela M, Alvarado B, Guerrero A (1998). Effect of processing on the oxidative stability of soybean oil produced in Mexico. Journal of the American Oil Chemists’ Society, 75: 1729-1733.
- Jung MY, Yoon SH, Min DB (1989). Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. Journal of American Oil Chemists Society, 66: 118-120.
- Junker R, Kratz M, Neufeld M, Eren M, Nofer JR, Schulte H, Nowak-Gottl U, Assmann G, Wahrburg U (2001). Effects of diets containing olive oil, sunflower oil, or rapeseed oil on the hemostatic system. Thromb Haemost, 85: 280–286.
- Kamal EA, Appelqvist LA (1995). The effects of extraction methods on sesame oil stability. Journal of American Oil Chemists Society, 72 (8): 967-969.
- Karaali A (1981). Ayçiçeği yağının rafinasyonu sırasında bileşiminde meydana gelen değişimler. TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, 55, Gebze.
- Katmer E, Nergiz C, Ünal K (1989). Bazı Bitkisel Yağların Rafinasyonu Sırasında Demir ve Bakır Niteliklerindeki Değişiklikler, Bursa 2. Gıda Sempozyumu, Bursa.
- Kaufman HP, Mukherjee KD (1968). Alınmıştır. Kayahan M (1982). Yerli ağartma topraklarının renk açma etkileri ile optimum işlem koşullarının saptanması üzerine araştırmalar. Ege Üniversitesi Gıda Fakültesi yayınları, 3, Bornova-İzmir.
- Kayahan M (2003). Yağ Kimyası. ODTÜ Yayıncılık, 220s, Ankara.
- Kim İH, Yoon SH (1990). Effect of extraction solvents on oxidative stability of crude soybean oil. Journal of American Oil Chemists Society, 67 (3): 165-167.
- Koc B, Cevik U, Ozdemir T, Duran C, Kaya S, Gundogdu A, Celik N (2008). Analysis of mosses along Sarp-Samsun highway in Turkey. Journal of Hazardous Materials, 153: 646–654.
- Kondratenko SS, Porkorny Y, Janicek G (1967). Alınmıştır. List GR, Evans CD, Helen AM (1972). Flavor and oxidative stability of Northern Grown sunflower seed oil. Journal of American Oil Chemists Society, 49 (5): 287-292.
- Koski A, Psomiadou E, Tsimidou M, Hopia A, Kefalas P, Wahala K, Heinonen M (2002). Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. European Food Research and Technology. 214: 294–298.
- Kwon TW, Snyder HE, Brown HG (1948). Journal of American Oil Chemists Society, 67: 18-43.
- La Pera L, Lo Coco F, Mavrogeni E, Giuffrida D, Dugo G (2002). Determination of copper (II), lead (II), cadmium (II) and zinc (II) in virgin olive oils produced in Sicily and

- apulia by derivative potentiometric stripping analysis. *Italian Journal of Food Science*, 14: 389-399.
- Labuza TP (1971). Kinetics of Lipid Oxidation in Foods. *Critical Reviews in Food Technology*, 2: 355-405.
- Lanzani A, Bondioli P, Gasparoli A, Fedeli E (1988). Nota tecnica sull'olio di girasole ottenuto per via umida: effetto di una parziale raffinazione sul colore e sulla conservabilità all'invecchiamento. *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 65: 493-496.
- Laubli MW, Bruttel, PA, Schalch E (1988). A modern method of determining the oxidative stability of fats and oils. *International Food Marketing and Technology*, 1: 16-18.
- Laurent L, Multon JL (1997). *Analysis of Food Constituents*, John Wiley & Sons, London, p. 85.
- Leonardis A, Macciola V, Felice M (2001). Chemical and commercial characteristic of pressed sunflower seed oils. *Italian Food and Beverage Technology*, 25: 46-52.
- List GR, Evans CD, Kwolek WF (1971). Copper in edible oils: Trace amounts determined by atomic absorption spectroscopy. *Journal of American Oil Chemists Society*, 48: 438-441.
- Loft SC (1990). Deodorization, theory and practice. I. World conference on edible fats and oils processing. Edited by D.R. Erickson, American Oil Chemist Society, 117-123, Champaign, Illinois.
- Lukaszewicz M, Szopa J, Krasowska A (2004). Susceptibility of lipids from different flax cultivars to peroxidation and its lowering by added antioxidants. *Food Chemistry* 88: 225-231.
- Lundberg WO, Jarvi P (1968). Progress in the chemistry of fats and other lipids. Edited by R.T. Hobnan, Pergamon Press, 9 (3): 377-406, New York.
- Maclellan (1983). Palm oil. *Journal of American Oil Chemist Society*, 60 (2): 368-373.
- Malysheva AG (1966). Technical translation. National Technical Information Service, 52 (3).
- Matsui T, Hayashi T, Hasegawa T, Namekawa M, Miyauchi A, Tsusaka N (1989). Essential fatty acids and *trans*-unsaturated fatty acids of Japanese retail fatty food and some oils. L Commercial edible oils, refined vegetable oils and used frying oils. *Bulletin of the faculty of Agriculture, Meiji University*, 84: 17.28.
- Matthaus B (1996). Determination of the oxidative of vegetable oils by rancimat and conductivity and chemiluminescence measurements. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 1039-1043.
- Matthaus B, Brühl L (2003). Quality of Cold-pressed Edible Rapeseed Oil in Germany. *Nahrung/Food* 47 (6): 413-419.
- Matthaus B, Brühl L (2008). Why is It so Difficult to Produce High-Quality Virgin Rapeseed Oil for Human Consumption. *European Journal Lipid Science Technology*, 110: 611-617.
- Maywald F, Weigel HJ (1997). Biochemistry and molecular biology of heavy metal accumulation in higher plants. *Landbauforschung Volkenrode*, 47 (3): 103-126.
- Maza A, Ormsbee RA, Strecker LR (1992). Effects of deodorization and steam refining parameters on finished oil quality. *Journal of American Oil Chemist Society*, 69: 1003-1008.
- Medina JLA, Gamez MN, Ortega GJ, Noriega RJA, Angulo GO (2000). *Trans* fatty acid composition and tocopherol content in vegetable oils produced in Mexico. *Journal of American Oil Chemists Society*, 77: 721-724.
- Mendil D, Uluözülü ÖD, Tüzen M, Soylak M (2008). Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry.

- Journal of Hazardous Materials, In Press, Corrected Proof, Available Online 19 October 2008
- Mistry BS, Min DB (1987). Effects of Fatty Acids on the Oxidative Stability of Soybean Oil. *Journal of Food Science*, 58: 831-832.
- Moo HIm, Jong DC, Kwong Sc (1995). The oxidation stability and flavor acceptability of oil from roasted soybean. *Agricultural Chemistry Biotechnology*, 38 (5): 425-430.
- Morrison WH, Robertson JA (1978a). Hydrogenated sunflowerseed oil: Oxidative stability and polymer formation heating. *Journal of American Oil Chemist Society*, 55: 451-453.
- Morrison WH, Robertson JA (1978b). Effect of drying on sunflower seed oil quality and germination. *Journal of American Oil Chemist Society*, 55: 272-274.
- Mounts TL, List GR, Heakin AJ (1979). Postharvest handling of soybeans: Effects on oil quality. *Journal of American Oil Chemist Society*, 56: 883-885.
- Murui T, Nakanishi M (1994). Effect of chlorophyll level in rapeseed on heat degradation of refined oil. *Journal of the Japan Oil Chemist Society*, 43 (3): 237-242.
- Nas S, Gökalp HY, Ünsal M (2001). Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayın No:005, 329s, Denizli.
- Nergiz C, Ünal K (1986). Lipitlerin Bozulması Üzerine Lipitlerin Etkileri. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 4 (1): 89-97.
- Ney K (1964). Einfluss der Bleicherde. Behandlung bei verschiedenen temperaturen auf die läge der doppelbindungen von fettsaeuren. *Fette Seifen Austrichmittel*, 66: 512-517.
- Niewiadomski H (1990). Rapeseed Chemistry and Technology. Elsevier, 448p, Amsterdam.
- Niewiadomski H in: Niewiadomski N (Ed.) (1990). Rapeseed-Chemistry and Technology. Elsevier, pp. 123-160, Amsterdam.
- Nogala KM, Gogolewski M (1995). Quantitative and qualitative changes in tocopherols and their dimers during storage of rapeseed and soyabean oils, crude and refined. *Ernaehrung*, 19 (11): 537-538.
- Ohlson R, Svensson C (1976). Comparison of oxalic acid and phosphoric acid as degumming agents for vegetable oils. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 53: 8-11.
- Okada T, Yamaguchi N (1983). Ahnıştır. Yoon, S.K., Kim, S.K., 1994. Oxidative stability of high-fatty acid rice bran oil at different stages of refining. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 71 (2): 227-229.
- Onianwa PC, Adeyemo AO, Idowu OE, Ogabiela EE (2001). Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. *Food Chemist*, 72: 89-95.
- Ooms R, Van Pee W (1983). Determination of Trace Metal Content in Corn Oil by Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of American Oil Chemists Society*, 60 (5): 957-960.
- Ostic MB, Turkulov J, Karlovic D (1980). Quality of sunflower oil bleached during deodorization. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 57: 323-325.
- Panfilis FD, Toschi TG, Lercker G (1998). Quality Control for Cold-Pressed Oils. *Inform 9*: 212-221.
- Parcerisa J, Rafecas M, Castellote Al, Codony R, Farran A, Boatella JS (1995). Influence of variety and geographical from Spain. III. Oil stability, tocopherol content and some mineral contents (Mn, Fe, Cu). *Food Chemistry*, 53 (1): 71-74.
- Parker TD, Adams DA, Zhou K, Harris M, Yu L (2003). Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. *Journal of Food Science*, 68: 1240-1243.
- Pehlivan E, Arslan G, Gode F, Altun T, Özcan MM (2008). Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) *Grasas Y Aceites. Julio Septiembre*, 59 (3): 239-244.
- Peredi J (1971). Effect of method of oil refining on autoxidation of sunflower oil. *Olaj Szappan Kozmetika*, 20 (3): 65-71.

- Peredi J, Balogh A (1981). Experimental Data On The Tocopherol Content of Hungarian Vegetable Oils. *Olaj Szappan Kozmetika*, 30 (1): 1-5.
- Pokorny J, Velisek J, Panek J, Kanova J, Parizkova H, Holasova M, Koplík R, Cmolík J (1993). Minor lipophilic component in crude rapeseed oil. *Potravinorske-Vedy*, 11 (3): 189-196.
- Prevot A, Gente-Jaumaux M, Morin O (1977). Progres in atomic absorbtion spectrometry of fats. *Revue Française des Corps Gras*, 24: 409-418.
- Prior EM, Vadke VS, Sosulski FW (1991). Effect of Heat-Treatments on Canola Press Oils non-Triglyceride Components. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68 (6): 401-411.
- Ranalli G, Matteini M, Pizzigoni G, Zanardini E, Sorlini C (1999). Bioremediation on cultural heritage: removal of sulphates, nitrates and organic substances. *Proceedings of International Conference on Microbiology and Conservation (ICMC 99)*: 257-260.
- Rich AD (1964) Alınmıştır. Jawad IM, Kochhar SP, Hudson BJR (1983). Quality characteristics of physically refined soybean oil: effects of pre-treatment and processing time and temperature. *Journal of Food Technology*, 18: 353-360.
- Rotkiewicz D, Konopka I, Zylík S (1999). State of works on the rapeseed oil processing optimalization. I. Oil obtaining. *Ros'liny Oleiste/Oilseed Crops* 20: 151-168.
- Rzhekhia VP, Mironova AN, Morozova TB, Kadikov BL, Mikhlina RL (1973). Alınmıştır. Karaali A (1981). Ayçiçeği yağının rafinasyonu sırasında bileşiminde meydana gelen değişimler. TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü. Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, 55, Gebze.
- Sabudak T, Kaykioglu G, Ongen A, Dokmeci H, Celik SO, Dokmeci I (2008). Determination of Nickel and Lead contents in soil and plant in Çorlu, Turkey. *Journal of Environmental protection and Ecology*, 9 (3): 557-565.
- Sanjuan PMF (1996). Study of isomeric *trans* fatty acids content in the commercial Spanish food. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 47 (5): 399-403.
- Sattar A, Deman JM, Alexander JC (1976). Stability of edible oils and fats to fluorescent light irradiation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53 (7): 473-477.
- Saygin G (1983) Nonenzymatic phosphorylation of acetate by carbamyl phosphate. A model reaction for prebiotic activation of carboxyl groups. *Orig Life*, 13:43-48.
- Schultz HW, Day EA, Sinnhuber RO (1962). Symposium on Foods: Lipids and Their Oxidation. The AVI Publishing Co., 442p, Westport.
- Schwarz W (2000). Formation of *trans* polyalkenoic fatty acids during vegetable oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102:648-649.
- Sensidoni A, Bortolussi G, Orlando C, Lognoy G, Santi R, Fantozzi P (1994). Borage oil an important source of gamma linolenique acid. I. Compositive characteristics and oxidative stability of oils extracted by different techniques and mixed with extra virgin olive oil. *Industrie Alimentari*, 33 (331): 1121-1127.
- Shahidi F (1990). Rapeseed and Canola:Global Production and Distribution Chapter 1, Grain Research Laboratory Quality of Canadian and Flaxseed Cargoes.1989-1990 Crop Yearcargo Bulletin, No.260, Canada.
- Shukla VKS (2003). A Designer Oil for Better Health. *Inform*, 14: 340-341.
- Siger A, Nogala-Kalucka M, Lampart-Szczapa E (2008). The Content and Antioxidant Activity of Phenolic Compounds in Cold-Pressed Plant Oils. *Journal of Food Lipids* 15: 137-149.
- Singh J, Bargale PC (2000). Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of Food Engineering*, 43: 75-82.

- Singh KK, Wiesenborn DP, Tostenson K, Kangas N (2002). Influence of Moisture Content and Cooking on Screw Pressing of Crambe Seed, *Journal of American Oil Chemists Society*, 79: 165–170.
- Sleeter RT (1981). Effects of processing on quality of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58: 239-247.
- Smouse TH (1994). Factors Affecting Oil Quality and Stability in Methods to Assess Oil Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods. K.Warner and N.A.M. Eskin (Eds.), *American Oil Chemists' Society*, 17-36.
- Stage H (1985). The physical refining process. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62 (2): 299-308.
- Sullivan FE (1976). Alınmıştır. List GR, Mounts TL, Wamer K, Heakin AJ (1978). Steam-Refined soybean oil: I. Effect of refining and degumming methods on oil quality. *Journal of American Oil Chemists Society*, 55 (2): 277-279.
- Süzer S (2001). Kanola Tarımı. Marmara'da Tarım, Yayın No: 77-78: 38-43.
- Swern D (1964). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Interscience Publishers, Third Edition, 898 p, New York, USA.
- Swern D (1979). Composition and characteristics of individual fats and oils. In *Baileys Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley and Sons, 1: 289-478.
- Tandy DC, Mcpherson WI (1984). Physical refining of edible oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (7): 1253-1258.
- Tarman D (1986). Yağ Kalitesi Yüksek Yazlık Kolza (*Brassica napus Spp. oieifera L*) Çeşitlerinin Farklı Ekim ve Bitki Sıklığının Tohum Verimi ve Yağ Oranına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Taşan M (1999). Farklı Rafinasyon Yöntemlerinin (Kimyasal ve Fiziksel) Ayçiçeği Yağı Bileşimine ve Oksidatif Stabilitesi Üzerine Etkileri. Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Taşan M (2006). Bitkisel yağ sektörünün bazı sorunlarına yönelik çözüm önerileri. *Hasad Gıda*, 21 (252): 23-26.
- Taşan M, Demirci M (2003). *Trans* fatty acids in sunflower oil at different steps of refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79: 825-828.
- Taşan M, Geçgel Ü, Demirci M (2004). Yemeklik karışım sıvı yağ adı altında tüketime sunulan yağların bazı oksidatif ve hidrolitik stabilite değerlerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Dünya Gıda Dergisi*, 9(8): 102-104.
- Teasdale B, Mag TK (1973). Alınmıştır. Sleeter RT (1981). Effects of processing on quality of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists Society*, 58: 239-247.
- Tekin A, Doğan A (1991). Bazı Kolza Tohumu Yağlarının Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Araştırma. *Gıda*, 10: 307-310.
- Tokarska B, Hawrysh ZJ, Clandinin MT (1986). Study of the effect of antioxidants on storage stability of canola oil using gas liquid chromatography. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 19 (3): 130-133.
- Trautwein EA, Rieckhoff D, Kunath-Rau A, Erbersdobler HF (1999). Replacing saturated fat with PUFA-rich (sunflower oil) or MUFA-rich (rapeseed, olive and high-oleic sunflower oil) fats resulted in comparable hypocholesterolemic effects in cholesterol-fed hamsters. *Annals of Nutrition and Metabolism*, 43: 159-172.
- Turkulov J, Dimic E, Karlovic DJ, Vuksa V (1986). The effect of temperature and wax content on the appearance of turbidity in sunflower seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63: 1360-1362.
- Usuki R, Suzuki T, Endo Y, Kaneda T (1984). Residual amounts of chlorophylls and pheophytins in refined edible oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61: 785-788.

- Ünal SL, Nergiz C, Katmer E (1986). Bazı bitkisel yağların rafinasyonu sırasında demir ve bakır niceliklerindeki değişimler. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 4 (1): 89-97.
- Vaisey-Genser M, Eskin NAM (1987). Canola oil: properties and performance. Winnipeg, Manitoba: Canola Council of Canada, (Canola Council of Canada publication 60).
- Vieira TMFS, Regitano-d'Arce MAB (1999). Ultraviolet spectrophotometric evaluation of corn oil oxidative stability during microwave heating and oven text. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47: 2203–2206.
- Volotovskaya SN, Koifman TSh, Krishtofovich SN (1976). Refining of sunflower oil without use of lye solutions. Maslozhirovaya Promyshlennost, 2: 15-17.
- Wachs W (1964). Öle und fette, II. teil. Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten, 74-76, Verlag Paul Pavey in Berlin un Hamburg.
- Wiedermann LH (1981). Nahrungsfetten, Verlag Paul Pavey in Berlin un Hamburg, 74-76.. Degumming, refining and bleaching soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 58: 158-166.
- Wilding MD, Rice EE, Mattil KF (1963). The effects of processing conditions upon the nutritional quality of vegetable oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 40: 55-57.
- Wolff RL (1992). *Trans*-polyunsaturated fatty acid in french edible rapeseed and soybean oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 69 (2).
- Wolff RL (1993a). Heat-induced geometrical isomerization of α -linolenic acid: effect of temperature and heating time on the appearance of individual isomers. Journal of the American Oil Chemists' Society, 70: 425-430.
- Wolff RL (1993b). Occurence of artificial *trans*-polyunsaturated fatty acids in refined (deodorized) walnut oils. Sciences des Aliments, 13 (1): 155-163.
- Wolff RL (1993c). Further studies on artificial geometrical isomers of α -linolenic acid in edible linolenic acid-containing oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 70 (3): 219-224.
- Wolff RL, Sebedio JL (1991). Geometrical Isomers of Linolenic Acid in Low-Calorie Spreads Marketed in France. Journal of the American Oil Chemists' Society, 68: 719-725.
- Yoon SH, Min DB (1986). Effect of Extraction Solvents on Oxidative Stability of Crude Soybean Oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 63: 411.
- Yoon SK, Kim SK (1994). Oxidative stability of high-fatty acid rice bran oil at different stages of refining. Journal of the American Oil Chemists Society, 71 (2): 227-229.
- Young FVK (1983). Palm kernel and coconut oils: Analytical characteristics, process technology and uses. Journal of the American Oil Chemists Society, 60 (2): 326A, 374-379.
- Zeiner M, Steffan I, Cindric IJ (2005). Determination of trace elements in olive oil by ICP AES and ETA-AAS: a pilot study on the geographical characterization, Microchemical Journal, 81: 171–176.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Bulgaristan'ın Kırcalı şehrinde doğmuştur. Öğrenim hayatına Kırcalı'de Kiril Alfabeti ile başlamıştır. 1989 yılında Türkiye'ye göç ettikten ve İstanbul'a yerleştikten sonra ilk ve orta öğrenimini İstanbul Gaziosmanpaşa'da tamamlamıştır. 2001 yılında Çemberlitaş Kız Lisesi'nden mezun olmuş ve aynı yıl Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nü kazanmıştır. Mühendislik eğitimine devam ederken Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü'ne 2003 yılında kaydını yaptırmıştır. 2005 yılında gıda mühendisi olarak mezun olmuş ve iş hayatına atılmıştır. 2006 yılında ise Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi'nden 2007 yılında mezun olmuştur.

TEŞEKKÜR

Çalıőmam süresince bilgi ve birikimi ile beni destekleyen değerli danıőmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat Taşan'a, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ümit Geçgel'e, çalıőmamın tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen Tekirdağ Önder Çiftçi Projesi'nden Sayın Nezih Suyaran'a, Sayın İmdat Güngör'e ve Sayın Ali Hakan Doğanuz'a, yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Selma Türkay'a ve hayattaki en büyük desteğim olan sevgili anneme teőekkürlerimi bir borç bilirim.