

**KİMYASAL RAFİNASYONUN
MISIR YAĞININ BAZI
ELEMENT İÇERİKLERİ İLE
BAZI KALİTE ÖZELLİKLERİNE
ETKİLERİ**
Ayşe Semra AKSOY
Yüksek Lisans Tezi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Murat TAŞAN
2015

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYASAL RAFİNASYONUN MISIR YAĞININ BAZI ELEMENT İÇERİKLERİ
İLE BAZI KALİTE ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

AYŞE SEMRA AKSOY

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MURAT TAŞAN

TEKİRDAĞ-2015

Her hakkı saklıdır

Doç Dr. Murat TAŞAN danışmanlığında, Ayşe Semra AKSOY tarafından hazırlanan “Kimyasal Rafinasyonun Mısır Yağının Bazı Element İçerikleri İle Bazı Kalite Özelliklerine Etkileri” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Doç. Dr. Ümit GEÇGEL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat TAŞAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL RAFİNASYONUN MISIR YAĞININ BAZI ELEMENT İÇERİKLERİ İLE BAZI KALİTE ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

AYŞE SEMRA AKSOY

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat Taşan

Bitkisel yağlara genel kullanım amacıyla rafinasyon işlemi uygulanmakta olup tüketicilerin çoğunluğu rafine yağları tercih etmektedir. Bu yüzden rafine bitkisel yağlarda kalitenin değerlendirilmesi bilhassa önem kazanmaktadır. Bu çalışmanın amacı ham mısır yağının kimyasal rafinasyonu sürecinde bazı element içerikleri ile bazı kalite özelliklerini belirlemek ve rafinasyon prosesinin her bir aşamasında bu parametreleri karşılaştırmaktır. Bu amaç doğrultusunda, degumming-nötralizasyon, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon aşamalarını içeren kimyasal rafinasyon metodunun uygulandığı proses hattından mısır yağı örnekleri elde edilmiştir. Diğer bir ifade ile, kimyasal rafinasyona maruz kalan mısır yağı örnekleri kullanılmıştır. Mısır yağlarının bazı kalite özelliklerini belirleyebilmek amacıyla, rafinasyonun farklı aşamalarından alınan örneklerde tortu, bulanıklık, sabun, renk (Lovibond tintometer), serbest yağ asitliği ve peroksit değerleri belirlenmiştir. Çalışmada, yine rafinasyonun her bir aşamasından alınan örneklerin gaz-likid kromatografisi kullanılarak yağ asidi bileşimleri belirlenmiştir. İlave olarak, indüktif eşleşmiş plazma/optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma/kütle spektroskopisi (ICP-MS) cihazlarında element (Na, Mg, K, Ca, Fe, Pb, Cd, Ni, Mn, Zn, Co, Cr, P, Cu) analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, kimyasal rafinasyon sürecinde tortu, bulanıklık, sabun, renk (Lovibond tintometer), serbest yağ asitliği ve peroksit değerleri sırasıyla %1,003-0,0024, 90-0,50 NTU, %0,052-0,003, 16-2,7, %2,12-0,09, 10,95-1,08 meqO₂/kg aralığında değişim göstermiştir. Oleik, linoleik ve linolenik asit içerikleri kimyasal rafinasyon aşamalarında sırasıyla %30,580-30,486, %54,703-54,339 ve %0,993-0,972 aralığında değişmiştir. Ham mısır yağında *trans* yağ asidi belirlenemez iken, ağartılmış mısır yağında çok düşük miktarda (%0,040) *trans* oleik asit tespit edilmiştir. Bununla birlikte, vinterizasyon ve deodorizasyon aşamaları sonrası *trans* oleik asit içeriğinde değişim olmamıştır. Açık bir şekilde, kimyasal rafinasyon işlemiyle ağır metal içeriklerinin çok önemli düzeyde azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçların literatür değerleri ile karşılaştırılması yapılmış olup, kimyasal rafinasyon uygulamalarında mısır yağının bazı kalite özellikleri ile bilhassa element içeriklerindeki değişimler değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: ağır metal, kimyasal rafinasyon, mısır yağı, yağ asidi bileşimi, *trans* yağ asidi

2015, 91 sayfa

ABSTRACT

Msc. Thesis

THE EFFECT OF CHEMICAL REFINING STEPS ON THE SOME ELEMENTS CONTENTS AND SOME QUALITY PROPERTIES OF CORN OIL

AYŞE SEMRA AKSOY

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor : Doç.Dr. Murat Taşan

Vegetable oils intended for usual consumption are refined. Most consumers use refined oils. Thus, it is especially important to evaluate the quality of refined vegetable oils. The aim of this study was to determine the contents of some elements and the some quality properties in during chemical refining process of crude corn oil, and to compare these properties for each step in the refining process. For the reason, corn oils were obtained from processing lines of factory using chemical refining including degumming-neutralizing, bleaching, winterizing and deodorizing steps. Namely, crude corn oil was industrially subjected to conventionally chemical refining. For the determination of some quality properties of the corn oils, sediment, cloudiness, soap, color values (Lovibond tintometer), free fatty acidities and peroxide values of the oil samples at different stages of refining process were measured. In the study, the fatty acid compositions of the corn oil samples at different stages of refining process were determined by capillary gas-liquid chromatography. Also, the content of elements (Na, Mg, K, Ca, Fe, Pb, Cd, Ni, Mn, Zn, Co, Cr, P, Cu) in the corn oil samples of individual refining steps was determined, using inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and inductively-coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) after microwave digestion. According to the finding of the research, sediment, cloudiness, soap, color values (Lovibond tintometer), free fatty acidities and peroxide values changed from 1.003 to 0.0024%, from 90 to 0.50 NTU, from 0.052 to 0.003%, from 16 to 2.7, from 2.12 to 0.09% and from 10.95 to 1.08 meqO₂/kg in the during chemical refining process of corn oil, respectively. Oleic acid, linoleic acid and linolenic acid contents of the corn oils were in the ranges 30.580-30.486%, 54.703-54.339% and 0.993-0.972% in the chemical refining steps, respectively. The crude corn oil contained no measurable amounts of *trans* fatty acid. In contrast, very small amount of *trans* oleic acid (0.040%) were detected in the bleached corn oil. However, there were no changes in the content of *trans* oleic acid as a results of winterizing and deodorizing. Clearly, the contents of the heavy metals showed a drastic decrease at the end of the chemical refining process. The obtained these results were compared between the values reported in literatures, and were also evaluated the changes of some quality properties and some elements of corn oils in the chemical refining operations.

Keywords: corn oil, chemical refining, fatty acid composition, heavy metal, *trans* fatty acid
2015, 91 pages

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | iv |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 8 |
| 2.1 Rafinasyon Uygulamalarının Element İçeriklerine Etkileri İle İlgili Çalışmalar..... | 8 |
| 2.2 Rafinasyon Uygulamalarının Hidrolitik ve Oksidatif Stabilite Değerlerine Etkileri İle İlgili Çalışmalar..... | 15 |
| 2.3 Rafinasyon Uygulamalarının Yağ Asidi Bileşimlerine ve Trans Yağ Asidi Oluşumu Üzerine Etkileri İle İlgili Çalışmalar..... | 28 |
| 2.4 Rafinasyon Uygulamalarının Renk Değerlerine Etkileri İle İlgili Çalışmalar..... | 36 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 41 |
| 3.1 Materyal..... | 41 |
| 3.2 Yöntem..... | 41 |
| 3.2.1 Tortu miktarının belirlenmesi..... | 41 |
| 3.2.2 Bulanıklık değerinin belirlenmesi..... | 42 |
| 3.2.3 Sabun miktarının belirlenmesi..... | 42 |
| 3.2.4 Renk değerinin belirlenmesi..... | 43 |
| 3.2.5 % Serbest yağ asitliği değerinin belirlenmesi..... | 43 |
| 3.2.6 Peroksit sayısının belirlenmesi..... | 44 |
| 3.2.7 Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi..... | 44 |
| 3.2.8 İndüktif Eşleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma/Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) Cihazları ile Element İçeriklerinin Belirlenmesi..... | 45 |
| 3.3 İstatistiksel Değerlendirme..... | 46 |
| 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA | 55 |
| 4.1 % Tortu Değeri..... | 47 |
| 4.2 Bulanıklık Değerleri..... | 48 |
| 4.3 Sabun Miktarı..... | 49 |
| 4.4 Renk Değerleri..... | 50 |
| 4.5 % Serbest Yağ Asitleri..... | 52 |
| 4.6 Peroksit Değerleri..... | 55 |
| 4.7 Yağ Asidi Bileşimleri..... | 58 |
| 4.8 Element İçerikleri Bulguları..... | 65 |
| 5. SONUÇ ve ÖNERİLER | 74 |
| 6.KAYNAKLAR | 77 |
| TEŞEKKÜR | 90 |
| ÖZGEÇMİŞ | 91 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.1. Rafinasyon aşamaları sürecinde tortu değerleri (%) | 47 |
| Çizelge 4.2. Rafinasyon aşamaları sürecinde bulanıklık değerleri (NTU)..... | 58 |
| Çizelge 4.3. Rafinasyon aşamaları sürecinde sabun miktarları (%)..... | 49 |
| Çizelge 4.4. Rafinasyon aşamaları sürecinde kırmızı renk değeri..... | 50 |
| Çizelge 4.5. Rafinasyon aşamaları sürecinde serbest yağ asitliği değerleri (%)..... | 52 |
| Çizelge 4.6. Rafinasyon aşamaları sürecinde peroksit değerleri (meqO ₂ /kg)..... | 55 |
| Çizelge 4.7. Rafinasyon aşamaları sürecinde yağ asiti bileşimleri (%)..... | 59 |
| Çizelge 4.8. Rafinasyon aşamaları sürecinde yağ asiti bileşimleri ortalama değerleri (%)..... | 60 |
| Çizelge 4.9. Rafinasyon aşamaları sürecinde element içerikleri (ppm)..... | 69 |

1. GİRİŞ

Yemelik yağ teknolojisi gerek ekonomik boyutu gerekse içerdiği önemli işlem basamakları nedeniyle günümüz gıda sanayinin önde gelen sektörlerinden bir tanesidir. Dünya genelinde ve ülkemizde ham yağ üretimi ve işlenmesi ile ilgili olarak faaliyet gösteren çok sayıda işletme mevcuttur. Yağ üretiminde işlem basamakları tarladan başlayıp, modern işletmelerde devam eden ve tüketimin gerçekleştiği evlere kadar süren birzincirdir. İnsan beslenmesinde ve bazı gıdaların üretimlerinin gerçekleştirilmesinde yağ vazgeçilmez bir bileşendir (Kuleaşan 2004).

Yağlar, üç değerlikli bir alkol olan gliserol ($C_3H_5(OH)_3$) 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). Yağlar, insan beslenmesinde karbonhidrat ve proteinlerle birlikte diyetle alınması zorunlu olan besin öğelerindedir. Kişilerin hangi yağları ne miktarda tüketmeleri gerektiğine dair tartışmalar, halk arasında olduğu kadar, bilimsel çevrelerde de süregelmektedir. Toplumlarda ortaya çıkabilen sağlık sorunları ile beslenme rejimleri arasındaki ilişki araştırıldığında, en fazla sorgulanan gıda bileşeni yağlardır. Bu durumda, yağ tüketiminde yağ çeşidi seçiminden tüketim sekline kadar uzanan her aşamada daha bilinçli ve duyarlı olmak gerekliliği ortaya çıkmaktadır (Kayahan 2001).

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). Bitkisel sıvı yağlar hem vücuda sağladıkları yüksek enerji, hem de içerdikleri yağda çözünen vitaminler ile vücut tarafından sentezlenemeyen yağ asitleri bakımından insan beslenmesinde büyük önem taşırlar (Bayaz 1992).

Çok sayıda bilimsel araştırma sonuçlarının değerlendirilmesiyle hazırlanan Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO) ve Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ortak uzman grubunun raporunda, insan beslenmesinde yağların kullanımına dair önemli tavsiye ve öneriler yer almaktadır. Diyetle alınan kalorilerin %15-30'unun yağlardan sağlanması belirtilen bu rapordan tüketilen yağ miktarının önemli bir bölümünü bitkisel sıvı yağların oluşturması gerekliliği anlaşılmaktadır (Taşan ve Geçgel 2007). Sağlıklı bir insanın yılda 20-25 kg yağ tüketmesi gerektiğini belirten uzmanlar, Türk halkının 14-17 kg tükettiğini ve bu miktarın, 1 kg'ının zeytinyağ, 1 kg'ının tereyağı, 6 kg'ının margarin, 8 kg'ının ise diğer bitkisel sıvı yağlardan oluştuğunu ifade etmektedirler. Dünyada bitkisel yağ ve mamulleri sektörünün son yirmi yıl içerisinde büyük bir ivme kazandığı görülmektedir. AB ülkeleri arasında en fazla bitkisel yağ olarak %18,2 ile ayçiçeği yağı tüketildiği görülmektedir (Çelikkale 2009).

Ticari öneme sahip bitkisel yağlar olarak ise hindistan cevizi yağı, palm çekirdek (kernel) yağı, pamuk tohumu (çiğit) yağı, yerfıstığı 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, yerfıstığı, aspir, kanola, haşhaş, mısır, zeytin sayılabilmektedir (Nas ve ark. 2001).

Toplam bitkisel sıvı yağ ihracatımızın (zeytinyağı hariç) tamamına yakını ayçiçeği, mısır, soya ve pamuk yağlarından oluşmaktadır. Yine bu ürünler, palm yağı ile birlikte ithalatımızın da %90'ını oluşturmaktadır. Türkiye'de bitkisel yağ sanayine hammadde teşkil eden yağlı tohumların üretimi yeterli olmadığından yağ açığı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. İthalat daha çok ham yağ şeklinde gerçekleştirilmekte ve bu şekilde katma değer oluşturulmaktadır. Türkiye, 2,3 milyon tonluk rafine sıvı yağ ve 1,1 milyon tonluk margarin üretim kapasitesi ile toplamda yaklaşık 3,4 milyon tonluk rafine sıvı yağ üretim kapasitesine sahiptir. Bu durum Türkiye'yi dünyada önemli bir bitkisel yağ üreticisi konumuna getirmektedir. Rafine yağ üretiminde ayçiçeği yağı ilk sırada bulunmakta olup, son yıllarda iç talebin artması ile birlikte soya ve mısır yağları üretiminde de artış olmuştur (Çelikkale 2009). Türkiye'de mısırözü yağı, toplam sıvı yağ pazarı içinde yaklaşık % 7-8'lik pay ile ayçiçeği ve zeytinyağından sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Özellikle son yıllarda bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında talebi en hızlı artan yağ da mısırözü yağıdır. Mısırözü yağı tüketiminin

%80'i kentsel nüfus tarafından gerçekleştirilmekte, bölgesel bazda bakıldığında Marmara Bölgesi % 50 ile tüketim liderliğini elinde bulundurmaktadır (Anonim 2013).

Mısır yağı *Graminae* familyasından *Zea mays* mısır tanelerinin rüşeyminden elde edilen bir yağdır. Modern yaşamın hemen hemen her alanında bir yan ürünün var olduğu mısır bitkisinin ekonomik üretim gücü mevcuttur. Nişasta ve glukoz şurubu üretimi sırasında yan ürün olarak rüşeymden mısır özü yağı da elde edilmektedir (Quackenbush ve ark. 1961). Çoğu alan mısırları yaklaşık % 4-%5 aralığında yağ içerir. Yüksek yağlı tipler ise % 19,5 yağ kadar çıkar. Yağın çoğu özünde ya da tohumda konsantre edilir (Aguilera ve Lusas 1986). İçeriğindeki nişasta oranı ile yüksek bir enerji kaynağı olan mısır önemli miktarda E vitamini içermesinin yanında A, B ve K vitaminleri ile kalsiyum, potasyum, magnezyum, fosfor, çinko, demir ve bakır mineralleri açısından da zengin bir besindir (Anonim 2013). Mısır kültür bitkileri içerisinde dünyada en fazla üretimi yapılan bitki türü olup, insan gıdası ve hayvan yemi olarak tüketiminin yanı sıra endüstride nişasta, irmik, şurup, dekstrin, yağ ve alkol gibi destilasyon ve fermantasyon ürünlerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Ülkemizde mısır üretim yönüyle, tahıllar içerisinde buğday ve arpadan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Bugünkü üretim ve verim değerleri mısırın gelecekte daha çok önem kazanacağını ortaya koymaktadır. Ülkemizde mısır üretiminin % 70'i birinci ürün % 30'u ise ikinci ürün olarak gerçekleştirilmektedir. Mısır üretimini teşvik eden uygulamalar, yüksek verimli çeşitlerin geliştirilmesi, su ve gübrenin etkin kullanımı, mekanizasyon ve pazarlamasının kolay olması ekim alanı ve üretiminin artmasının en önemli nedenidir (UHK 2012).

Serbest yağ asitlerini ve fosfolipitlerin ham yağdan rafinasyon ile uzaklaştırılmasıyla son derece kaliteli rafine mısır yağı elde edilebilmektedir. Mısır yağı uzaklaştırılması gereken vaks miktarının daha fazla olması ile diğer bitkisel yağlardan ayrılmaktadır. Tokoferol ve tokotrienol varlığı nedeniyle çok iyi oksidatif stabilite sunmaktadır. Mısır yağının diğer bir karakteristik özelliği yaklaşık % 64 fosfatidilkolin içeren iyi kalitede lesitindir (Weber, 1978). Kızartma kalitesi de mükemmel olup, dumanlanma ve renk bozukluğuna dayanıklıdır. Rafine edilmiş mısırozü yağı 235°C'ye kadar ısıtıldığı zaman bile yanmamakta, devamlı ısıya direnç göstermekte ve okside olmamaktadır. Bundan dolayı kızartma işlerinde rahatlıkla kullanılabilir.

Bitkisel yağlar, tüketilebilmeleri için rafinasyon işlemlerine tabi tutulmaları gerekmektedir. Bitkisel yağların rafinasyonu, geniş anlamda trigliseridlerin, yağda çözünmeyen safsızlıklardan ayrılmasını ifade etmektedir. Rafinasyonun amacı, hidrojenasyon için kısmen rafine edilmiş veya tat, koku, görünüş özellikleri ve raf ömrü iyi olan tam rafine edilmiş yağları yüksek randıman ve düşük maliyetle üretmektir. Ham yağ içerisinde bulunan trigliseritler dışındaki maddeler, hammaddenin yetiştirilme ve depolama koşulları ile tohuma uygulanan yağ elde etme yöntemine ve ham yağa uygulanan işlemlere bağlı olarak miktar ve çeşit bakımından büyük farklılıklar göstermektedir. Rafinasyon işlemlerinin, değişik özellikteki hammaddeden yüksek ve kalıcı kalitede bir son ürün elde etmeye yönelik olması gerekmektedir. Bu amacın gerçekleştirilebilmesi veya diğer bir ifade ile rafinasyon yöntemleriyle kabul edilebilir özellikte ürün elde edilebilmesi için ham yağın trigliserit olmayan maddeleri düşük oranlarda içermesi gerekmektedir (Taşan ve ark. 2011).

Yağlarda rafinasyon işlemi kimyasal rafinasyon (alkali rafinasyonu) ve fiziksel rafinasyon (buhar rafinasyonu) olmak üzere iki yöntem ile yapılabilmektedir (Gümüşkesen 1999). Fiziksel rafinasyon genel olarak degumming, ağartma, vinterizasyon ve buharla rafinasyon safhalarını kapsadığı halde, kimyasal rafinasyon degumming, nötralizasyon, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon işlemlerini kapsamaktadır. Degumming, ağartma ve vinterizasyon her iki yöntem için ortak aşamalardır. Kimyasal rafinasyonda serbest yağ asitleri bir alkali ile giderildiği halde fiziksel rafinasyonda bu işlem damıtma (buhar rafinasyonu) ile yapılmaktadır. Bu durum iki yöntem arasındaki en önemli farktır (Tepe 1998, Taşan 1999).

Ham yağda çoğu safsızlık bileşeninin bulunması istenmez. Steroller renksiz, ısıya dayanıklı ve inerttir. Bundan dolayı ham yağda önemli miktarda bulunmadıkça önemsiz sayılır. Tokoferoller yağları oksidasyona karşı koruyucu fonksiyona sahiptirler. Bu nedenle katı-sıvı yağ ve ürünlerinde bulunması istenen bileşikler arasındadır. Diğer safsızlıkların çoğu yağı koyu renkli yapar. Yağda köpüklenme veya dumanlanmaya ve işleme operasyonları sırasında ısıtılan yağlarda tortulanmaya sebep olurlar. Bu nedenle de yağda istenmezler. Rafinasyonun amacı yağın islenmesi sırasında yağ en az düzeye indirme, gliserit, tokoferol ve yağda, bulunmasında sakınca olmayan safsızlıkları en az zararlı muhafaza imkanı sağlama ve yağda istenmeyen safsızlıkları ise uzaklaştırmadır (Çelikkale 2009).

Degumming aşaması rafinasyondaki ilk işlemdir. Prensipde ham yağın hidratlanmasını kapsar. Ham yağlarda önemli miktarda musilajlı maddeler, özellikle fosfatidler mevcuttur. Degumming yağın bu maddelerden arındırılması işlemidir (Helme 1984, Nas vd. 2001). Ancak rafine tesisleri degumming ile nötralizasyon işlemlerinin her ikisini yapabilecek ekipmanla donatılmış kombine tesisler olmalıdır (Taşan 1999). Ekstraksiyon ünitelerinden yağ rafinasyon işletmelerine gelen yağ, depolama sırasında genellikle gamlarından ayrılmıştır. Bu nedenle, özel şartlar oluşmadıkça rafinasyon işletmelerinde, yağ degumming işlemine tabi tutulmaz. Yağ doğrudan nötralizasyona alınır. Yağda bulunabilecek çok az miktardaki musilajlı maddeler de nötralizasyon, ağartma aşamalarında yağdan uzaklaştırılır. Nötralizasyon, ham yağ içerisinde bulunan yağ asitlerinin alkalilerle (NaOH, Na₂CO₃) reaksiyonu sonucu sabun oluşturması ve sonuçta oluşan soap stoğun (sabun) separasyonla yağdan uzaklaştırılması işlemidir. Nötralizasyon işlemi sürekli (continuous) veya kesikli (batch) çalışan sistemlerle yapılabilir (Çelikkale 2009).

Ağartma; ham yağlarda farklı tip ve konsantrasyonlarda bulunan renk maddelerinin (pigmentlerin) yağdan uzaklaştırıldığı bir işlemdir (Yemişoğlu ve Gümüşkesen 2004). Bu işlemde, yağda doğal olarak bulunan veya uygun koşullarda olmayan depolamadan, islemeden kaynaklanan oksidatif tepkimeler ve ayrıca yağın yapışkan maddelerinden karbonhidrat azotlu bileşikler arasındaki tepkimeler sonucu oluşan renk maddeleri giderilir. Renk maddeleri haricinde kalıntı musilaj maddeleri, ağır metaller, yükseltgenme ürünleri ve öteki küçük miktardaki bileşenler giderilir (Taşan 1999).

Uygun olmayan sıcaklık, nem ve oksijenli şartlar altında uzun süre depolanmış yağlı tohumlarda yanma ve bozulma oluşabildiğinden taze tohumlara oranla daha koyu renkli yağ ortaya çıkar. Yağın koyu renkli olması yağ işleme prosesinde yüksek kavurma sıcaklığından da ileri gelir. Yağın kısmen oksidasyona uğraması ve kısmen renkli parçacıkların sıcak yağ tarafından yağlı tohumdan ve tohum kabuğundan ekstrakte edilmesi de koyu renkli yağ elde edilmesine sebep olur. Yağın koyu renkli olması, bir dereceye kadar da, sabunlaşmayan maddelerin (gamma tokoferoller gibi) okside olması ile yağa kahverengine benzer bir renk vermesinden ileri gelebilir. Bozuk renkler arzu edilmeyen tat ve koku ile sıkı sıkıya alakalı olduğundan, ağartma işlemi ürünün tat ve kokusunu da geliştirir. Yenebilir katı ve sıvı yağların birçoğunda bozuk renkleri ve arzulanan tabii renk veren maddeleri uzaklaştırmak için ağartma işlemi yapılır. Ağartma işlemi ile yağın renginin açılması yanı sıra yağda bulunan klorofil ve diğer pigmentlerin tutulması, Fe, Cu, Pb gibi ağır metal iyonlarının

tutulması, okside yağ asitlerinin ve her türlü oluşmuş maddelerin tutularak peroksit değerinin düşürülmesi ve fosfatid ve diğer sterollerin yağdan uzaklaşması sağlanır. Ağartma yağların tat stabilitesini de önemli derecede artırıcı etkiye sahiptir. Yeterli miktarda ağartma toprağının, istenen rengi bulmak ve tat stabilitesini sağlamak için kullanılması gereklidir (Çelikkale 2009). Renk açma işleminde temel ilke; yağda bulunan pigmentlerin adsorbantlar yardımıyla tutulması ve bunu takiben adsorbantın filtrasyon yoluyla yağdan uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları yaygın olarak kullanılmaktadır. Teorik olarak renk açma işlemi; yağda çözülmüş durumda ya da koloidal halde bulunan pigmentlerin; ağartma toprağının yüzeyinde adsorpsiyonu yoluyla gerçekleşmektedir (Yemişoğlu ve Gümüskesen 2004).

Rafinasyonda son asama deodorizasyondur. Her yağın kendine özgü doğal bir kokusu vardır. Bu doğal koku bazı yağlarda beğenilirken, bazılarında beğenilmez. Koku alma işlemi; ham yağda gerek doğal olarak bulunabilen ham maddeye özgü tat ve koku maddelerinin, gerekse işlemler sırasında oluşan ve yağın tat ve kokusunu olumsuz yönde etkileyen değişik tepkime ürünlerinin yağdan uzaklaştırılmasını kapsar (Gümüskesen 1999, Nas vd. 2001, Kayahan 2003).

Birçok bitkisel sıvı yağların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile hidrolitik ve oksidatif stabilite değerlerine rafinasyon uygulamalarının etkilerinin araştırılması ve karşılaştırılması çeşitli ülkelerin bazı araştırmacıları için ilgi konusu olmuştur. Ülkemizde de bu kapsamda gerçekleştirilen çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Ülkemizde hem üretim hem de tüketim bakımından bitkisel yağ çeşitliliği görülmemektedir. Bu çeşitlilik mısırözü, kanola, soya ve aspir yağları gibi yağların bitkisel yağ sektöründe ham madde olarak daha fazla yer alması ve tabii ki tüketicilere alternatif rafine bitkisel yağların sunulmasıyla gerçekleştirilebilecektir. Bu bağlamda, özellikle son yıllarda bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında talebi en hızlı artan yağ da mısırözü yağdır.

Bu çalışmada, kimyasal rafinasyon tekniğinin mısırözü yağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile hidrolitik ve oksidatif stabilite değerlerine, rafinasyon yöntemlerinin her aşamasında tespit edilen değişimlerle belirlenmesi ve meydana gelebilecek farklılıkların karşılaştırılması amaçlanmaktadır. Çalışmada, modern bir rafinasyon ünitesinde rutin olarak yapılabilecek analizlere ilave olarak, rafinasyon uygulamalarının bazı aşamalarında meydana

gelebilecek geometrik izomerizasyon olayının izlenmesi ve yine her bir aşamada 14 farklı element içeriğinde görülebilecek değişimlerin belirlenmesi de amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Rafinasyon Uygulamalarının Element İçeriklerine Etkileri İle İlgili Çalışmalar

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 belirlemiştir. Normal özellikteki alet ve ekipmanlar kullanılarak elde edilen ham yağlarda ise 0,501 mg/100g olarak belirlenmiştir.

Evans ve ark. (1974), ham soya yağları ile ilgili bir çalışmalarında yağın serbest asitliği ile demir miktarı arasında 0,74 gibi önemli bir korelasyon bulmuşlardır. Aynı çalışmada yağın demir içeriği ile fosfor miktarı arasında istatistikî bir ilişkinin bulunmadığı kaydedilmiştir.

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, fakat 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 ise 0,04 ppm demir belirlemiştir.

List ve ark. (1978) çalışmalarında, degumming işlemi sırasında yağın demir ve fosfor miktarlarında sırasıyla %14-57 ve %80-96 oranında bir azalma saptamışlardır.

Kimyasal rafinasyon işlemi sırasında nötralizasyon ve renk açma kademelerinde yağın demir içeriğinde genel olarak bir düşme görüldüğü bir çok çalışmada ifade edilmektedir. List ve ark. (1978) ile Gutfinger ve Letan (1974) çalışmalarında, nötralizasyon ve renk açma kademelerinin yağların demir içeriğinde önemli azalmalara neden olduğunu saptamışlardır.

Mounts ve ark. (1979), sağlam ve hasat sırasında zarar görmüş soya danelerinden ekstraksiyonla elde ettikleri ham soya yağının demir, serbest yağ asitliği ile peroksit

değerlerini ve laboratuvar şartlarında uyguladıkları degumming işleminden sonra yağın fosfor miktarlarını belirlemiştir. 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.

Bitkisel yağların içerdiği fosfor, fosfolipidlerin yapısında yer alan fosfordan kaynaklanmaktadır. Yağın fosfolipid içeriği tohumun ya da meyvenin çeşidine, olgunluk derecesine, toprak ve iklim koşullarına bağlıdır (Alter ve Gutfinger 1982).

Ostic ve ark. (1980) çalışmalarında, sürekli ve kesikli sistemlerde ayçiçeği rafinasyonu sırasında demir ve bakır miktarlarındaki değişimleri incelemiştir. Sonuçlara göre demir ve bakır miktarlarını ppm cinsinden sırasıyla nötralizasyon çıkışı yağlarda 0,75; 0,70; 0,062; 0,055; ağırtılmış yağlarda 0,63; 0,63; 0,055; 0,047; deodorizasyon çıkışı yağlarda ise 0,70; 0,63; 0,062; 0,055 olarak tespit etmişlerdir.

Karaali (1981) çalışmasında, ayçiçeği yağının rafinasyonu sırasında demir miktarında azalmalar olduğunu, buna karşın metal ekipmandan bulaşan demirin yağdan tamamen uzaklaştırılmasının mümkün olmadığını ifade etmiştir. Peredi ve Balogh (1971) çalışmalarında fosfolipitlerin 9-450 mgFe/kg demir bağladıklarını tespit etmişlerdir. Wiedermann (1981) ise çalışmasında fosfolipitlerle metallerin kompleks oluşturduklarını bildirmiştir.

Sleeter (1981) çalışmasında, 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. Çalışmada, 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 incelemiştir. 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.

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

Bayaz (1992) yaptığı çalışmada, zeytinyağı örneklerinin fosfor içeriklerinin rafinasyon kademelerinde sürekli azalarak 2,57 ppm değerinden 0,5 ppm değerine düştüğünü bildirmiştir, Kimyasal ve fiziksel rafinasyon yöntemlerinin zeytinyağının fosfor içeriğinde oluşturdukları azalmalar sırasıyla %81 ve %77 olarak hesaplanmıştır. Fosfolipidleri oldukça düşük miktarlarda içeren zeytinyağının rafinasyonunda degumming kademesi yer almamaktadır. Fosfolipidlerin önemli bir kısmı nötralizasyon ve renk açma kademelerinde yağdan uzaklaştırılmaktadır.

Önemli miktarda fosfolipitlerin varlığı, koyu renkli yağ oluşumuna ve tadın bozulmasına neden olabilir. Bu nedenle, hemen hemen bütün fosfolipitlerin uzaklaştırılması hazırlanmış yağın kalitesi için çok önemlidir (Erickson 1995).

Rafine ve hidrojene edilmiş bazı yağlarda demir ve nikel miktarını araştıran Alpaslan (1997), demir miktarını rafine ayçiçeği yağında 0,15-0,18 ppm, rafine soya yağında 0,02-0,30 ppm, rafine pamuk yağında 0,0-0,26 ppm aralığında belirlerken nikel miktarları ise bu yağlarda 0,0-0,02 ppm olarak belirlenmiştir.

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.

Ajayi ve ark. (2006) çalışmalarında, yenilebilir yağlarda bakır içeriğini 2,10-3,10mg/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), kanola yağının 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.

Ayala ve ark. (2007) çalışmalarında, kakao yağının fosfor içeriğine ağartma işleminin etkisini araştırmışlardır. Ham kakao yağında 55 ppm olan fosfor değeri ağartma işlemi sonrası kakao yağında 9 ppm olarak belirlenmiştir.

Mezouari ve Eichner (2007) çalışmalarında, ham ve rafine pirinç kepeği yağlarının Fe ve Cu miktarlarını belirlemişlerdir. Ham pirinç kepeği yağında mg/kg cinsinden Fe $2,760 \pm 0,34$ ve Cu $0,1693 \pm 0,41$ iken, rafine edilmiş pirinç kepeği yağında bu değerler Fe $0,001 \pm 0,002$ ve Cu $0,002 \pm 0,001$ olarak belirlenmiştir.

Mendil ve ark. (2008) çalışmalarında, yenilebilir yağlarda bazı metal konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Demir ve bakır için sırasıyla 291,0–52,0 ve 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 ulaşılabilceğini belirtmişlerdir.

Pehlivan ve ark. (2008) çalışmalarında, bazı 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.

Hoed ve ark. (2010) pirinç kepeği yağı örneklerine uygulanan fiziksel rafinasyon işleminin bazı kademelerinde P, Fe, Ca, Mg, Na ve K elementlerinin miktarlarını belirlemişlerdir. Ham yağda bu değerler sırasıyla; $210,0 \pm 1,3$ (mg/kg); $4,4 \pm 0,2$ (mg/kg); $5,7 \pm 0,1$ (mg/kg); $33 \pm 0,5$ (mg/kg); $10,6 \pm 1,1$ (mg/kg); $110 \pm 1,9$ (mg/kg) bulunmuştur. Asit gam giderme uygulanmış yağda element içerikleri azalarak sırasıyla; $6 \pm 0,1$ (mg/kg); $0,3 \pm 0,0$ (mg/kg); $1 \pm 0,1$ (mg/kg); $1 \pm 0,2$ (mg/kg); $4 \pm 0,4$ (mg/kg); $3 \pm 0,5$ (mg/kg) değerlerinde belirlenmiştir. İlk ağartma uygulanmış örneklerde bu değerler sırasıyla; $3,2 \pm 0,1$ (mg/kg); $0,4 \pm 0,0$ (mg/kg); $< 0,5$ (mg/kg); $< 0,5$ (mg/kg); $1 \pm 0,2$ (mg/kg); $2 \pm 0,5$ (mg/kg) olurken; vintelize örneklerde sırasıyla; $1,7 \pm 0,1$ (mg/kg); $< 0,5$ (mg/kg); $1,5$ (mg/kg); $< 0,5$ (mg/kg); $1,5 \pm 0,2$ (mg/kg); $0,5$ (mg/kg) bulunmuştur.

Co, Mg, Ca, Fe, Ni ve Mn gibi bazı eser elementler, yağın oksidatif degradasyonunu teşvik etmekte olup, yağ içinde As, Hg, Pb, ve Cd varlığı konsantrasyona bağlı olarak, insanlarda toksik etkilere sahiptir (Lepri ve ark. 2011).

Ramli ve ark. (2011) çalışmalarında palm yağının, ham ve rafine formlarındaki P, Fe ve Cu metal içeriklerini belirlemişlerdir. Ham palm yağının P, Fe ve Cu değerleri sırasıyla 14,9; 4,0; 0,08; rafine palm yağının P, Fe ve Cu değerleri ise sırasıyla 4,4; 0,7; 0,06 olarak belirlenmiştir.

Hrastar ve ark. (2011) ham halde fosfor içeriği 28,2 ppm olan ketencik yağının degumming işlemi uygulandıktan sonraki fosfor içeriğini 8,8 ppm belirlemişlerdir.

De Krishna ve Patel (2011) çalışmalarında ham pirinç kepeği yağının fosfor içeriğini $300,0 \pm 2,0$ ppm, gamı giderilmiş vintelize edilmiş ve ağartılmış pirinç kepeği yağının fosfor içeriğini $96 \pm 1,00$ ppm, ve tamamen rafine edilmiş pirinç kepeği yağının fosfor içeriğini ise $95 \pm 2,00$ ppm bulmuşlardır.

Mariod ve ark. (2012), farklı zamanlarda ve farklı sıcaklıklarda yapılan deodorizasyonun geleneksel olarak tüketilen Sudan'ın üç yerel yağının bileşimi ve oksidatif stabilitesi üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada deodorizasyon sırasında fosfor içeriğinde hiçbir değişiklik olmadığını tespit etmişlerdir.

Deboni ve ark. (2013)' nın yaptıkları çalışmanın sonuçlarına göre degumming işlemi uygulanmış soya yağı örneklerinin fosfor içeriği 47 ± 4 (mg/kg), kimyasal rafinasyon ile nötrleştirilmiş soya yağı fosfor içeriği ise $15,7 \pm 0,2$ (mg/kg) bulunmuştur.

Ghazani ve ark. (2013) çalışmalarında ham kanola yağı örneklerinin fosfor içeriklerini $544,0 \pm 71,2$ mg/kg, degumming işlemi uygulanmış kanola yağı örneklerinin fosfor içeriklerini ise $12,3 \pm 1,0$ mg/kg bulmuşlardır.

Silva ve ark. (2014), palm yağına, asit aktive ve nötr ağartma toprakları kullanılarak ağartma ve koku giderme işlemi uygulamış renk β -karotenler ve elementler (mg/kg) içeriklerini belirlemişlerdir. %0,5; %1,0 ve %3,0 konsantrasyonlarda asit aktive ağartma toprağı kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında fosfor elementi içeriği sırasıyla $2,7 \pm 0,1$ mg/kg, $0,5 \pm 0,1$ mg/kg ve $0,2 \pm 0,1$ mg/kg bulunmuş; aynı konsantrasyonlarda nötr ağartma toprağı kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında sırasıyla $3,1 \pm 0,1$ mg/kg, $0,6 \pm 0,1$ mg/kg ve $0,2 \pm 0,0$ mg/kg bulunmuştur. Demir elementi için ise bu değerler; asit aktive ağartma toprağı kullanıldığında sırasıyla $0,7 \pm 0,1$ mg/kg, $0,2 \pm 0,0$ mg/kg ve $0,2 \pm 0,0$ mg/kg; nötr ağartma toprağı kullanıldığında ise sırasıyla $0,5 \pm 0,0$ mg/kg, $0,1 \pm 0,0$ mg/kg ve $0,2 \pm 0,0$ mg/kg bulunmuştur.

Küçükolbaşı ve ark. (2014) çalışmalarında, bazı bitkisel yağların ham ve rafine örneklerinde Zn (II), Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) elementlerinin konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Ham mısır yağı için Zn (II): $4716,55 \pm 155,01 \mu\text{g kg}^{-1}$, Cd (II): $1100,14 \pm 158,79 \mu\text{g kg}^{-1}$, Pb (II): $1932,68 \pm 9,29 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve Cu (II): $11515,91 \pm 79,89 \mu\text{g kg}^{-1}$; rafine mısır yağı için Zn (II): $50,20 \pm 0,27 \mu\text{g kg}^{-1}$, Cd (II): $0,60 \pm 0,30 \mu\text{g kg}^{-1}$ Pb (II): $42,70 \pm 1,21 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve Cu (II): $18,10 \pm 0,28 \mu\text{g kg}^{-1}$ belirlenmiştir. Rafinasyon işlemi ile Zn (II): % $98,94 \pm 4,62$ Cd (II): % $99,90 \pm 20,19$ Pb (II): % $97,80 \pm 0,67$ ve Cu (II): % $99,84 \pm 0,98$ giderilmiştir. Ham ay çiçek yağına uygulanan rafinasyon işlemi sonrasında Zn (II): % $99,91 \pm 3,33$ Cd (II): % $99,90 \pm 16,99$ Pb (II): % $99,76 \pm 3,96$ ve Cu (II): % $99,92 \pm 16,92$ oranında; ham fındık yağının rafinasyonu ile Zn (II): % $98,73 \pm 6,05$ Cd (II): % $98,50 \pm 28,28$ Pb (II): % $95,26 \pm$

9,57 ve Cu (II): % 95,93 \pm 2,62 oranında ve ham zeytinyağına uygulanan rafinasyon işlemi ile Zn (II): % 98,20 \pm 8,86 Cd (II): % 99,30 \pm 28,32 Pb (II): % 99,50 \pm 2,92 ve Cu (II): % 99,71 \pm 9,77 oranında giderilmiştir. Metal iyonlarının küçük bir miktarı, kışlama ve koku giderme adımları ile uzaklaştırılır iken giderilmiş metal konsantrasyonunun yüksekliği, degumming, nötralizasyon ve ağartma gibi rafinasyon aşamalarının verimlilik seviyesini gösterir.

Yağlarda eser element tayini yapmak hem ekonomi ve sağlık için önemli hem de konsantrasyonları yağların kalite ile ilgili tazelik, stabilite ve depolama değerlemesi için önemli bir kriterdir (Bakırcıoğlu ve ark. 2013).

2.2. Rafinasyon Uygulamalarının Hidrolitik ve Oksidatif Stabilit  Değerlerine Etkileri İle İlgili alışmalar

Evans ve ark. (1960) alışmalarında, yağda oksidatif tepkimeler sonucu oluşan hidroperoksitlerin 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda parçalandığını belirtmektedirler. Bu nedenle, 100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen renk açma ve deodorizasyon işlemleri zeytinyağının peroksit değerinde daha etkili bir azalma olduğunu bulmuşlardır.

Koku giderme, tokoferollerin kısmen ayrılmasıyla ve peroksitlerin termal tahrip edilmesiyle serbest yağ asitleri ve diğer uçucu koku ve tat maddelerin neredeyse tamamını uzaklaştırılarak yağların oksidatif stabilitesini artırır (Wilding 1963).

Rutkowski ve Mzyk (1969), kolza yağının rafinasyonu sırasında tokoferollerin değişimini incelemişlerdir, ham yağda 580 ppm olan toplam tokoferoller miktarının nötralizasyon, renk açma ve deodorizasyon kademelerinde sırasıyla 430, 260 ve 150 ppm değerlerine düştüğünü saptamışlardır.

Peredi (1971) alışmasında, 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.

Teasdale ve Mag (1973) alışmasında, 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.

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.

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) 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 ve %1,1-1,7 olarak bulmuşlardır.

Helme (1980), rafinasyon kademelerinde yağlarda meydana gelen, uzaklaştırılan veya miktarı azalan bileşenler üzerine yaptığı çalışmada 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.

Brekke (1980) çalışmada, deodorizasyon işlemi ile yağdaki serbest yağ asitlerinin, uçucu tat ve koku maddelerinin giderilmesine ve peroksitlerin termal yıkımına 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. 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

Jawad ve ark. (1983) çalışmalarında, fosforik asit ile degumming işlemi uygulanmış ve ağartılmış soya yağlarının bazı karakteristiklerine değişik sıcaklık ve sürelerde uygulanan buhar distilasyonun etkilerini incelemiş 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.

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.

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

Jung ve ark. (1989), degumming aşamasından sonra serbest yağ asitleri içeriğinde azalma olduğunu rapor edilmiştir. Serbest yağ asitleri içeriğinde ki büyük bir değişme, serbest yağ asitlerinin sodyum hidroksit ile sabunlaştırılıp sabun stokunun ayrıldığı nötralizasyon aşamasından sonra görülmüştür. Ağartma işleminin nötralize olmuş yağların peroksit değerlerini önemli miktarda arttığını bildirmişlerdir.

Gümüşkesen (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 stabilitelerinin rafine yağlardan daha yüksek olduğunu ancak rafinasyon kademelerinde uygulanan sıcaklığa, süreye ve vakuma bağlı olarak yağların oksidatif stabilitelerinin 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 değişmeler meydana gelmediğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar, yağların oksidatif stabilitelerinin 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.

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. Çalışmada fosfolipit miktarında %0,025'ten %0,22'ye değişiklik meydana gelmesine neden olan bu olayın oksidatif stabilitede kayda değer bir gelişme meydana getirmediği belirlenmiştir.

Bayaz (1992) zeytinyağının serbest asitliğinde oluşturdukları değişimler açısından kimyasal ve fiziksel rafinasyon yöntemleri arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde bir fark olmadığı da saptanmıştır.

Deodorizasyon ve buhar distilasyonu aşamalarında uygulanan sıcaklık, süre, buhar verme oranı ve basınç gibi parametreler çok önemli etkide bulunmaktadır (Maza ve ark. 1992).

Hasenhuetti ve Wan (1992) çalışmalarında, aspir, düşük erusik asitli kolza, mısır, yarfıstığı ve zeytinyağları kullanılarak ransimat cihazı ile oksidatif stabilite üzerine sıcaklığın etkilerini araştırmışlardır. Araştırmada, sıcaklık 100°C ile 140°C arasında tutulmuştur. 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 yarfıstığı yağının, 10 saat süreyle soya yağının, 9 saat süreyle düşük erusik asitli kolza yağının ve 6 saat süreyle aspir yağının izlediğini tespit etmişlerdir.

Hopia (1993) ve Zacchi ve Eggers (2008) çalışmalarında, degumming işleminden sonra çalıştıkları yağların peroksit değerlerinin azaldığını, nötralizasyon işleminden sonra ise bu değerin arttığını bildirmişlerdir.

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.

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-oksidant oluşumların ağartma veya deodorizasyon aşamalarında kolaylıkla azaltılamadığını tespit etmişler ve benzer durumun polimerize olmuş yağlar için de söz konusu olduğunu bildirmişlerdir.

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.

Gordon ve Mursi (1994) çalışmalarında, 20°C'de depoladıkları deodorizasyon çıkışı ayçiçeği, soya, mısırözü, kolza, aspir, zeytinyağlarının ve metal veya antioksidan ilavesi yapılmış kolza yağlarının peroksit değerleri 5, 10, 20 meqO₂/kg'a ulaştığında Ransimat 617 model cihazı ile 100°C'de indüksiyon zamanlarını sırasıyla saat üzerinden 7,9; 10,9; 12,8; 14,4; 6,8; 20,4; 2,9-22,8 olarak belirlemişlerdir.

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 değeri) ile Cu içeriği arasında kuvvetli bir negatif korelasyon olduğunu ileri sürmüşlerdir.

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.

Ayçiçeği yağının yağ asiti bileşimleri 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.

Ruiz-Mendez ve ark. (1997), yağ asidi bileşimine ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak, ham yağda düşüşler meydana gelebileceğini veya rafinasyon ile polar bileşiklerin içeriğinin arta da bileceğini bildirmişlerdir.

Juareza ve ark. (1998), rafinasyon proseslerinin oksidatif stabiliteye özellikle de natürel antioksidant miktarlarının değişimlerinin etkili olduğunu bildirmektedirler.

Araştırmacılar, serbest yağ asitliğinin kimyasal rafinasyon işlemi sonucunda %98,7'nin uzaklaştırıldığını, bu karşın degumming ve ağartma işlemi ile asit değerinin arttığını, bunun sebebinin de yüksek sıcaklıkta asit aktiviteli ağartma toprağının ve okzalik asidin suyun varlığıyla da tirgliseridlerin hidroliz olmasından kaynaklandığını bildirmektedirler. Yağların oksidatif stabiliteleleri 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).

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.

Cmolik ve ark. (2000) çalışmalarında, ham kolza yağını aynı gün içerisinde alkali ve fiziksel rafinasyona tabi tutmuşlardır. Serbest yağ asitliği, peroksit değeri, konjuge yağ asitleri, polar lipitler, minör bileşikler, oksidasyon stabilite (Ransimat ve Schaal Oven Test) ve yağ asiti kompozisyonları belirlenmiştir. Çalışmada alkali rafinasyonda ham yağ, nötralle, ağartılmış ve deodorize yağlar için serbest yağ asitliği değerlerini sırasıyla %0,92; %0,05; %0,07; %0,04 olarak belirlenmiştir. Fiziksel rafinasyonda ise yine sırasıyla %0,84; %0,89; %0,04 olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar alkali rafinasyonda ham yağ, nötralle, ağartılmış ve deodorize yağlar için oksidatif stabilite değişiklikleri sırasıyla (Ransimat cihazında 120°C-saat) 4,44; 3,95; 3,69; 4,45 olarak belirlenmiştir. Fiziksel rafinasyonda ise bu değerler sırasıyla (Ransimat cihazında 120°C-saat) 4,21; 4,08; 4,56 olarak belirlenmiştir.

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 peroksit değerleri sırasıyla 2,0-1,6 meqO₂/kg, 1,0-3,0 meqO₂/kg, 8,9 meqO₂/kg olarak verilmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, 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. Ransimat değerleri sırasıyla 1,9-1,8 saat, 12,6-7,1 saat, 1,7 saat olarak belirlemişlerdir.

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 ile 5 saat 44 dakika arasında değişmektedir. Ortalama stabilite 3 saat 34

dakika olarak tespit edilmiştir. Rafine yağlar değil de birkaç soğuk pres kolza yağı Ransimat testinde en yüksek oksidatif stabiliteyi göstermişlerdir. Ayrıca altı soğuk pres örneğinde belirlendiği gibi yaklaşık olarak 5 saatten fazla yüksek oksidatif stabiliteye sahip soğuk pres yağ üretmek mümkündür.

Garcia ve ark. (2006) çalışmalarında, yüksek oleik aspir yağının ticari deodorizasyonu sırasında toplam serbest steroller içinde %24,5 azalma ve esterifiye edilmiş steroller de %52 artış gözlemişlerdir. Degumming işleminden sonra ise geçen süreyle birlikte serbest bitkisel sterol miktarının arttığını, esterleşmiş sterol miktarının azaldığını bulmuşlardır. Bu durumu açıklamada; asitle musilaj giderme sırasında, esterlenmiş sterol hidrolizi için fosforik asitin bir katalizör olarak hareket ettiği belirtilmiştir. Ayrıca, asit musilaj gidermenin aspir yağı toplam tokoferol içeriğinde %6 azalmaya neden olduğunu bulmuşlardır.

Ersungur ve ark. (2007) çalışmalarında, soğuk pres kanola yağının oksidasyon kararlılığını 110°C'de 9,54 saat, etüvde 130°C 60 dakika, sıcaklık uyguladıktan sonra 13,22 saat, 150°C 60 dakika, sıcaklık uyguladıktan sonra 8,89 saat olarak bulmuşlardır. Çözücü ekstraksiyonu (hekzan) ile elde olunan kolza yağının oksidasyon kararlılığı ise 110°C'de 9,34 saat olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada, ham ve rafine kolza yağında serbest yağ asitliği değeri sırası ile %0,3-1,2; %0,03 olarak bulunmuştur. Düşük ve yüksek erusik asitli kolza yağı bileşimi için serbest yağ asitliği değeri sırasıyla %0,4-1,2; %0,5-1,8 olarak bulunmuştur. Ham ve rafine kolza yağında peroksit değerlerini sırası ile 0,5-3 meqO₂/kg ve 0 meqO₂/kg olarak belirlemişlerdir.

Ayala ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada, ağartma işleminin kakao yağının serbest yağ asitliği değerine etkisini belirlemişlerdir. Ham yağda %1,87 olan bu değer ağartılmış yağda %1,35 olarak belirlenmiştir.

Mezouari ve Eichner (2007) çalışmalarında, ham ve rafine pirinç kepeği yağlarının asit miktarı değerlerini (mg KOH/g yağ) belirlemişlerdir. Araştırmacılar ham yağ örneklerinin asit miktarını $12 \pm 0,11$, rafine yağ örneklerinin asit miktarını ise $0,16 \pm 0,04$ olarak bulmuşlardır.

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.

Van Hoed ve ark. (2006), pirinç kepeği yağında küçük miktardaki bileşenlere kimyasal arıtma etkisini incelenmiştir. Sodyum hidroksit ile nötrleştirme toplam fitosterol içeriğinde yaklaşık %27 oranında bir azalmaya yol açmıştır.

Mezouari ve Eichner (2007) çalışmalarında ham ve rafine pirinç kepeği yağlarının peroksit değerlerini belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda ham ve rafine yağlarının peroksit değerleri (meqO₂/kg) sırasıyla 9,80 ± 0,05 ve 0,03 ± 0,25 bulunmuştur.

Pestana ve ark. (2008) çalışmalarında, pirinç kepeği yağı örneklerinin peroksit değerini her bir rafinasyon aşamasından sonra belirlemişlerdir. Ham pirinç kepeği yağının peroksit değeri 8,54 meqO₂/kg'dır. Her bir rafinasyon aşamasından sonra yağ örneklerinin aldıkları peroksit değerleri ise; musilajı giderilmiş yağda 5,71 meqO₂/kg, nötralize yağda 5,79 meqO₂/kg, ağartılmış yağda 3,80 meqO₂/kg, vintelize yağda 5,91 meqO₂/kg, deodorize yağda 0,28 meqO₂/kg'dir.

Farhoosh ve ark. (2009), çalışmalarının sonuçlarına göre; soya ve kanola yağlarının toplam polar bileşik içerikleri her bir rafinasyon aşamasından sonra çok farklılık göstermemiştir. En belirgin toplam polar bileşik içeriği değişimi soya yağında %8,10'dan %5,85'e ve kanola yağında %7,33'den %4,76'ya azalma ile nötralizasyondan sonra gözlemlenmiştir. Yine çalışmanın sonuçlarına göre; nötralizasyon aşaması etkin biçimde serbest yağ asitleri içeriğini azaltmıştır. Ham soya yağında 17,5 mg/g'dan 8,93 mg/g'a ve ham kanola yağında 24,2 mg/g'dan 10,3 mg/g'a azalmıştır. Koku giderme aşaması yağların serbest yağ asidi içeriğinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Ancak ağartma aşaması serbest yağ asidi içeriğinde hafif bir düşüşe neden olmuştur. Buna göre; soya yağında 8,93 mg/g'dan 8,18 mg/g'a ve kanola yağında 10,3 mg/g'dan 9,20 mg/g'a azalmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre; ağartma sonrası soya ve kanola yağlarının peroksit değerlerinde yakın miktarda azalma (31-35%) gözlenmiştir. Fakat deodorizasyondan sonra peroksit değerleri

soya yağında azalmış (yaklaşık 53%) kanola yağında artmıştır (yaklaşık 40%). Ağartma aşamaları sırasında peroksit değerinin artması veya azalması kullanılan ağartma toprağının türüne ve miktarına bağlanmıştır.

Rajan ve ark. (2009), pirinç kepeği yağları ile yaptığı çalışmada; %6,5 serbest yağ asidi içeren yağ rafine edildiğinde serbest yağ asidi içeriğinin %0,4'e düştüğünü, %36,0 ve %87,0 serbest yağ asidi içeren yağlar rafine edildiğinde, serbest yağ asidi içeriğinin sırasıyla %2,4 ve %4,8'e düştüğünü bildirmiş, %2,4 ve %4,8 serbest yağ asidi içeriğinin yüksek olup yağın tüketilmeye uygun olmadığını belirtmiştir.

Güler (2009) çalışmasında, % 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. Yine çalışmanın sonuçlarına göre; 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.

Hoed ve ark. (2010), fiziksel rafinasyonun farklı aşamalarında pirinç kepeği yağı örneklerinin serbest yağ asidi değerlerini (% oleik asit olarak) belirlemişlerdir. Ham yağ %9,98 ± 0,01; asit gamı giderilmiş örnek %9,63 ± 0,04; ilk ağartma uygulanmış örnek %10,55 ± 0,03; vinterize örnek % 9,38 ± 0,05 olmak üzere birbirlerine yakın değerler almışlardır. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda NaOH ile yıkama işlemi uygulanmış ve uygulanan %0,122 ; %0,244 ; %0,366 ; %0,650 konsantrasyonlar için serbest yağ asidi değerleri sırasıyla %0,97 ± 0,12 ; %0,61 ± 0,13 ; %0,48 ± 0,16 ; %0,14 ± 0,17 olmuştur.

Costa ve ark. (2011), soya fasulyesi yağı ile yaptıkları çalışmanın sonuçlarına göre; nötrleştirme aşaması beklendiği gibi serbest yağ asidi içeriğini azaltmıştır (%0,77'den %0,26'ya), ağartma aşaması ise serbest yağ asidi içeriğini arttırmıştır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda aktif kil kullanımının bazı trigliseridlerin hidrolizlerine neden olmasına bağlanmıştır. Deodorizasyon aşamasında serbest yağ asidi azalmasında önemli bir katkısının olduğu belirtilmiştir. Bu aşamadan sonra, serbest yağ asidi değerinde yaklaşık % 90 azalmaya karşılık gelen %0,08'lik bir son değer elde edilmiştir.

Caponio ve ark. (2011), sızma, hafif deodorize ve rafine zeytinyağlarının serbest yağ asidi değerlerini sırasıyla 0,67 ; 0,54 ; 0,29 (g/100g) olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada, sızma, hafif deodorize ve rafine zeytinyağlarının peroksit değerlerini (meqO₂/kg) sırasıyla 3,8 ; 18,0 ; 1,9 olarak belirlemişlerdir.

Hrastar ve ark. (2011), ham ve degumming işlemi uygulanmış ketencik yağlarının serbest yağ asidi değerlerini (% oleik asit üzerinden) belirlemişlerdir. Değerler ham yağda %0,89 ve degumming uygulanmış yağda %0,90 olarak birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur.

Szydłowska-Czerniak ve ark. (2011), yaptığı çalışma sonuçlarına göre; ham palm yağlarına iki teknolojik modla rafinaj işlemi uygulanmış polifenol içeriğinin %26-55 karotenoid içeriğinin %99 azalmasına bağlı olarak antioksidan kapasitenin %80 azaldığı belirlenmiştir.

De Krishna ve Patel (2011) çalışmalarında, ham pirinç kepeği yağının peroksit değerini 28,5±0,30 meqO₂/kg olarak belirlerken, müsilağı giderilmiş vintelize edilmiş ve ağartılmış pirinç kepeği yağının peroksit değerini 3,8±0,1 meqO₂/kg ve tamamen rafine edilmiş pirinç kepeği yağının peroksit değerini ise 3,8±0,20 meqO₂/kg bulmuşlardır.

Mariod ve ark. (2012), inceledikleri bütün yağ örneklerinde deodorizasyon sıcaklık ve zamanına bağlı olarak peroksit seviyelerinin önemli ölçüde azaldığını, 210°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda peroksit yıkımının hızla gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Yamazaki ve ark. (2012), deodorizasyondan sonra bütün peroksitlerin bozulduğunu ve karotenoidlerin çoğunun ayrıştığını bildirmişlerdir.

Deboni ve ark. (2013) çalışmalarında, degumming işlemi uygulanmış soya yağı örneğinin peroksit değerini 5,3±0,2 meqO₂/kg, kimyasal rafinasyon ile nötrleştirilmiş soya yağı örneğinin peroksit değerini ise 8,8±0,2 meqO₂/kg belirlemişlerdir. Soya yağının degumming işlemi uygulanmış örnekleri ile kimyasal rafinasyon ile nötrleştirilmiş örneklerinin serbest yağ asidi değerlerini ise degumming işlemi uygulanmış yağda 2,19±0,02 meqO₂/kg ve kimyasal rafinasyon ile nötrleştirilmiş yağda 0,20±0,01 meqO₂/kg olarak belirlemişlerdir.

Ghazani ve ark. (2013) geleneksel ve minimal rafineri yöntemlerle işlenmiş kanola yağı örnekleri ile yaptıkları çalışmada, ham kanola yağı örneğinin serbest yağ asidi değeri (% oleik asit olarak) $0,50 \pm 0,06$, ticari rafine örneğin ise $0,04 \pm 0,00$ olmuştur.

Wu ve ark. (2013) çalışmalarında, kavrulmuş susam tohumundan preslenmiş yağın oksidatif stabilitesi üzerine rafinasyonun etkisini araştırdıkları çalışmada, ardışık 7 ay oda sıcaklığında depolama sonrasında preslenmiş ve rafine susam yağlarının peroksit değerlerini belirlemişlerdir. 7 ay sonra preslenmiş ve rafine susam yağlarının peroksit değerleri sırasıyla 3,22 ve 4,50 kat artmıştır. Preslenmiş susam yağı peroksit değeri $1,61 \pm 0,02$ meqkg⁻¹'den $6,79 \pm 0,89$ meqkg⁻¹'ye; rafine susam yağı peroksit değeri $3,28 \pm 0,36$ meqkg⁻¹'den $18,05 \pm 1,62$ meqkg⁻¹'ye yükselmiştir. Preslenmiş susam yağının rafine susam yağından daha yüksek oksidatif stabilite gösterme nedeni büyük ölçüde, preslenen susam yağı içindeki sesamin seviyesinin rafine susam yağından 1,54 kat daha yüksek olmasına bağlanmıştır. Çalışmada p-anisidin değeri de belirlenmiş olup, preslenmiş susam yağı p-anisidin değeri $1,96 \pm 0,70$ meq kg⁻¹'den $2,47 \pm 0,23$ meq kg⁻¹'ye, rafine susam yağı p-anisidin değeri ise $3,67 \pm 0,69$ meq kg⁻¹'den $4,77 \pm 0,34$ meq kg⁻¹'ye yükselmiştir.

Ghazani ve ark. (2013) çalışmalarında ham kanola yağı örneğinin peroksit değerini $6,8 \pm 0,7$ meqO₂/kg; degumming işlemi uygulanmış kanola yağı örneğinin peroksit değerini $6,4 \pm 0,1$ meqO₂/kg; NaOH, Ca(OH)₂, MgO, Na₂SiO₃ ile nötrleştirilmiş örneklerin peroksit değerlerini sırasıyla $14,8 \pm 0,3$ meqO₂/kg, $7,2 \pm 0,2$ meqO₂/kg, $8,0 \pm 0,4$ meqO₂/kg, $9,1 \pm 0,5$ meqO₂/kg bulmuşlardır.

Silva ve ark. (2014) asit aktive ve nötr ağartma toprakları kullanılarak ağartılmış palm yağlarının serbest yağ asidi değerlerini sırasıyla %5,0 ve %4,7 olarak tespit etmemişlerdir. Çalışmada, karoten (mg/kg) içeriği de belirlenmiştir. %0,5; %1,0; %3,0 konsantrasyonlarda asit aktive ağartma toprağı kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında karoten içeriği sırasıyla 258 mg/kg, 83 mg/kg ve 10 mg/kg; nötr ağartma toprağı kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında karoten içeriği %0,5 için 280 mg/kg, %1,0 için 87 mg/kg bulunmuştur. %3,0 için ise karoten içeriği tespit edilememiştir. Çalışmada deodorizasyon işlemi sonrasında örneklerde karoten tespit edilememiştir.

Kreps ve ark. (2014), ham durumda ve fiziksel rafinasyon kademeleri sırasında yüksek oleik ayçiçeğı ve kolza tohumu yağlarının peroksit değerlerini belirlemişlerdir. Yüksek oleik

ayçiçeği yağı için bu değer ham yağda $3,12 \pm 0,20$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$, müsilağı giderilmiş yağda $1,18 \pm 0,06$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$, vintelize yağda $1,25 \pm 0,06$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$, ağartılmış yağda $1,67 \pm 0,07$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$ ve deodorize edilmiş yağda $0,32 \pm 0,04$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$; kolza tohumu yağı için ise ham yağda $3,08 \pm 0,26$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$, müsilağı giderilmiş yağda $1,26 \pm 0,08$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$, ağartılmış yağda $1,51 \pm 0,06$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$ ve deodorize edilmiş yağda $0,30 \pm 0,03$ mmol $0,5 \text{ O}_2/\text{kg}$ olarak bulunmuştur.

Ghazani ve ark. (2013) kanola yağı ile yaptıkları çalışmalarında ham yağ ve degumming işlemi uygulanmış örneklerin p-anisidin değerlerini (meq kg^{-1}) sırasıyla $2,8 \pm 0,2$ ve $3,2 \pm 0,1$ olarak belirlemişlerdir.

2.3. Rafinasyon Uygulamalarının Yağ Asidi Bileşimlerine ve *Trans* Yağ Asidi Oluşumu Üzerine Etkileri İle İlgili Çalışmalar

Wilding ve ark. (1963) çalışmalarında, laboratuvar ölçekli ekipmanları ile işlenmiş soya fasulyesi yağına uyguladıkları deodorizasyon işlemi sonucu yağ asidi içeriğinde hiçbir anlamlı değişiklik görmemişlerdir.

Deodorizasyon aşamasının yüksek sıcaklıklarda ve vakum altında, 15 dakika ile birkaç saatte buharın varlığında yapıldığını bildiren araştırmacılar (Ackman ve ark. 1974), bu işlemin linoleik (C18:2) ve linolenik (C18:3) asitlerin geometrik izomerizasyonuna neden olduğunu, rafine kolza ve rafine soya yağlarının toplam linolenik (C18:3) 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 bildirirken *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 (1978) 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 asidi bileşimlerinin belirlenmesi sonucunda deodorizasyon aşaması çıkışı ayçiçeği yağlarında *trans* yağ asiti tespit edilememiştir.

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.

Formo ve ark. (1979) çalışmalarında, alkali rafinasyon işlemi uygulanmış rafine soya yağında (C18:3) ve (C18:2) 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.

Sleeter ve ark. (1981) çalışmalarında, deodorizasyon işlemi sırasında oksidasyon veya konjugasyonun bir sonucu olarak soya yağının çoklu doymamış yağ asidi içeriğinin azaldığını bildirilmişlerdir.

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.

Eder (1982), yaptığı çalışmalarda 240°C'de iki saat veya 220°C'de üç saat süreyle yapılan deodorizasyon işlemlerinde herhangi bir *trans* oluşumu gözlenmediğini bildirmiştir. Ancak bu sınırların dışına çıkıldığında *trans* asit oluşumunun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini açıklamıştır. Araştırmada uygulanan deodorizasyon sıcaklığı 185°C'dir ve literatürde belirtilen *trans* yağ asidi oluşum sıcaklığından oldukça düşüktür.

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 süreninde 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.

Yağların oksidasyonu sonucu azalan doymamışlık derecesi iyot sayısını düşürürken, dimer, trimer, polimer gibi büyük molekülü bileşiklerin oluşumu kırılma indeksi değerini yükseltmektedir (Saygın 1988). Rafinasyon işlemi doymamış yağ asitlerinin tahribatına da bağlı olarak, yağların doymamışlık derecelerinin bir ölçütü olan iyot sayısında düşmeye neden olabilmektedir. Bayaz (1992) yaptığı çalışmada kimyasal rafinasyon kademelerinin zeytinyağının iyot sayısı üzerindeki etkisini, istatistiksel olarak önemsiz bulmuştur.

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* C18:1, %0,65-0,91 *trans* C18:2, %1,08-1,65 *trans* C18:3, rafine kolza yağlarında %0,05-0,09 *trans* C18:1, %0,12-0,59 *trans* C18:2, %0,91-2,74 *trans* C18:3, bu yağların karışımlarında ise %0,05-0,06 *trans* C18:1, %0,31-0,35 *trans* C18:2, %1,56-1,84 *trans* C18:3 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. Wolff (1993a) soğuk-pres yöntemiyle elde edilen ham yağlardan üretilen rafine yağlarda daha düşük oranlarda *trans* yağ asidi içeriği bulunduğunu açıklamıştır.

Çeşitli katı ve sıvı yağların gaz likit kromatografisi ile yağ asiti kompozisyonlarını ve *trans* yağ asiti içeriklerini araştıran Steinhart ve Pfalzgraf (1994), rafine sıvı yağlarda *trans* yağ asitlerinin olmadığını ifade etmektedir.

Brüehl (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 asidi 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 belirlemişlerdir. Araştırmacı rafine yağ üretiminde buhar distilasyonu prosesi kullanılmış ise bunun etikette ifade edilmesi gerekliliğini bildirmektedir.

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.

Trans yağ asitleri tüketiminin sağlık için tehlikeli olması nedeniyle merak ve endişe konusu olduğunu bildiren Greyt ve ark. (1996), rafine bitkisel sıvı yağlarda %0-4,6 oranlarında *trans* yağ asitleri tespit ederken, deodorizasyonda yüksek sıcaklığın etkisi ile özellikle *trans* C18:2 ve *trans* C18:3'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 görmektedirler. Rafine pamuk tohumu, soya, ayçiçeği ve zeytinyağlarında *trans* çoklu doymamış yağ asitlerini belirledikleri çalışmalarında *trans* oluşumunun deodorizasyon süresince yüksek sıcaklıktan dolayı meydana geldiğini ifade etmektedirler.

Ferrari ve ark. (1996) çalışmalarında, rafine mısır, soya ve kolza yağlarında sırasıyla %1,5; %4,6 ve %2,4 düzeylerinde toplam *trans* yağ asiti belirlemişlerdir.

Kayahan ve ark. (1996), ayçiçeği yağına uygulanan rafinasyon işlemi nedeniyle %0,77 oranında konjüge yağ asiti bulunduğunu, buna karşın *trans* yağ asidi tespit edemediklerini ve rafinasyon işlemi ile *trans* yapı oluşmadığını bildirmektedirler.

Çok sayıdaki araştırmacı deodorizasyonda uygulanacak sıcaklıklar ve son üründe *trans* yağ asidi konsantrasyonu için yasal limitlerin saptanmasını zorunluluk olarak görmektedirler (Taşan 1999).

Taşan ve Demirci (2003), farklı rafinasyon yöntemlerinin ayçiçeği yağlarının yağ asidi bileşimlerine etkilerini araştırmışlardır, çalışmalarında kullandıkları ham ayçiçeği 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, ayçiçeği 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 ayçiçeği 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.

Trabelsi ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada; ham zeytinyağının yağ asiti kompozisyonu, sodyum hidroksit (NaOH) ile ve kalsiyum hidroksit [Ca(OH)₂] ile ayrı ayrı nötrleştirilmiş zeytinyağlarının yağ asiti kompozisyonlarıyla karşılaştırılmıştır. Ham zeytinyağının yağ asiti kompozisyonu (%); palmitik asit (C16:0): 21,33; palmitoleik asit (C16:1): 3,33; margarik asit (C17:0): 0,03; heptadesenoik asit (C17:1): 0,07; stearik asit (C18:0): 2,66; oleik asit (C18:1): 51,37; linoleik asit (C18:2): 17,20; linolenik asit (C18:3): 0,55; araşidik asit (C20:0): 0,35 ve gadoleik asit (C20:1): 0,16 şeklindedir. Sodyum hidroksit ile nötrleştirilmiş zeytinyağının yağ asiti kompozisyonu (%) sırasıyla; (C16:0): 24,11; (C16:1): 3,10; (C17:0): 0,03; (C17:1): 0,07; (C18:0): 2,79; (C18:1): 51,58; (C18:2): 12,94; (C18:3): 0,53; (C20:0): 0,40; (C20:1): 0,16 ve kalsiyum hidroksit [Ca(OH)₂] ile nötrleştirilmiş zeytinyağının yağ asiti kompozisyonu (%) sırasıyla; (C16:0): 20,82; (C16:1): 2,94; (C17:0): 0,03; (C17:1): 0,07; (C18:0): 2,69; (C18:1): 51,69; (C18:2): 15,32; (C18:3): 0,52; (C20:0): 0,39; (C20:1): 0,16 şeklindedir.

Mezouari ve Eichner (2007) çalışmalarında ham ve rafine pirinç kepeği yağlarının içerdikleri bazı yağ asitlerinin değerlerini belirlemişlerdir. Palmitik asit (C16:0), stearik asit (C18:0), oleik asit (C18:1), linoleik asit (C18:2), linolenik asit (C18:3) içerikleri ham pirinç kepeği yağında sırasıyla; % 21,2 ± 0,11; % 2,0 ± 0,12; % 42,4 ± 0,20; % 30,2 ± 0,20; % 0,7 ± 0,06 ve rafine pirinç kepeği yağında sırasıyla; % 19,3 ± 0,22; % 2,3 ± 0,31; % 41,6 ± 0,17; %

30,3 ± 0,20; % 0,7 ± 0,10 olarak bulunmuştur. Çalışmalarında ham ve rafine edilmiş pirinç kepeği yağlarının C18:1, C tr-18:1, C18:2, C tr-18:2, C18:3 yağ asitleri içeriklerini % olarak belirlemiştir. Ham pirinç kepeği yağında C tr-18:1 ve C tr-18:2 yağ asitlerinin değerleri sırasıyla; % 0,2 ve % 0,3, tamamen rafine edilmiş pirinç kepeği yağında ise sırasıyla; % 0,2 ve % 1,1 bulunmuştur.

Çalışkan (2008), yaptığı çalışmada rafinasyon aşamalarının *trans* izomerleri oluşumu üzerine herhangi bir etkisinin gözlenmediğini bildirmiştir. Çalışmada her iki yağda da başlangıçta gözlenen *trans* yağ asitleri oranları aynı şekilde son örnekte de elde edilmiştir. Bu oranlar Ayçiçeği yağı için %0,04 mısır yağı için ise %0,07 civarında ve oldukça düşük değerlerdedir. Çalışmalarda *trans* dönüşümünü etkileyen en önemli faktörün uygulanan sıcaklık derecesi olduğu ifade edilmiştir. Özellikle 240°C'den sonra yağlarda *trans* dönüşüm hızlı bir şekilde artmaktadır. Halbuki araştırmada uygulanan deodorizasyon sıcaklığı 185°C'dir. Ayrıca uygulanan 8 saatlik sürenin *trans* oluşumuna etkisi görülmemiştir.

Ruiz-Méndez ve ark. (2008) çalışmalarında, yeşil ve olgunlaşmış zeytin yağlarının ham, fiziksel rafine ve kimyasal rafine formlarının C tr-18:1 ve C tr-(18:2 + 18:3) yağ asitleri değerlerini belirlemiştir. Ham durumdaki yeşil ve olgunlaşmış zeytin yağlarının C tr-18:1 değerleri (% olarak) sırasıyla 1,6 (0,1) ve 0,3 (0,1); C tr-(18:2 + 18:3) değerleri sırasıyla 1,7 (0,4) ve 0,2 (0,0) bulunmuştur. Fiziksel rafinasyonu yapılmış yeşil ve olgunlaşmış zeytin yağlarının C tr-18:1 değerleri (% olarak) sırasıyla 1,8 (0,1) ve 1,8; C tr-(18:2 + 18:3) değerleri sırasıyla 0,2 (0,1) ve 0,4 bulunmuştur. Kimyasal rafinasyonu yapılmış yeşil ve olgunlaşmış zeytin yağlarının C tr-18:1 değerleri (% olarak) sırasıyla 2,0 (0,1) ve 1,8 (0,2); C tr-(18:2 + 18:3) değerleri ise sırasıyla 0,5 (0,2) ve 0,6 (0,5) bulunmuştur.

Tokuşoğlu (2008) kapiller gaz kromatografisi ile ham ve rafine mısır yağlarında konjuge linoleik asit cis 9, trans 11 ve trans 10, cis 12 izomerlerinin belirlenmesi konulu çalışmasında, ham mısır yağında; palmitik asit (C16:0): % 12,07 , stearik asit (C18:0): % 1,86 , oleik asit (C18:1): % 30,31 , linoleik asit (C18:2): % 54,34 , linolenik asit (C18:3): % 1,28 , cis-9, *trans*-11 konjuge linoleik asit: % 0,62 , *trans*-10, cis-12 konjuge linoleik asit: % 0 olarak belirlenmiş; rafine mısır yağında palmitik asit (C16:0): % 11,24 , stearik asit (C18:0): % 2,00 , oleik asit (C18:1): % 30,24 , linoleik asit (C18:2): % 54,35 , linolenik asit (C18:3): % 1,29 , cis-9, *trans*-11 konjuge linoleik asit: % 1,24 , *trans*-10, cis-12 konjuge linoleik asit: % 0,14 oranlarında belirlenmiştir. Toplam konjuge linoleik asit miktarı ham yağda % 0,62 iken,

rafine yağda % 1,38 olmuş, toplam çoklu doymamış yağ asitleri oranı ise ham yağda % 56,24 iken, rafine yağda % 57,02 olmuştur.

Pestana ve ark. (2008) ham halde ve her bir rafinasyon kademesinden sonra pirinç kepeği yağının yağ asiti bileşimini belirlemiştir. Elde edilen sonuçlara göre; (% olarak) C14:0 0,25; C14:1 0,04; C16:0 17,5; C16:1 0,15; C17:0 2,07; C18:0 1,47; C18:1 33,3; C18:2 30,2; C18:3 4,26; C20:0 0,73; C20:1 1,21; C20:2 2,02; C22:0 3,17; C24:0 1,23; C24:1 0,95 olarak ifade edilmiştir. Müsilajı giderilmiş, nötralize, ağartılmış, vinterize ve deodorize yağlarda yağ asitleri sırasıyla (%); C14:0 0,33 , 0,11 , 0,0 , 0,07 , 0,24 ; C14:1 0,20 , 0,34 , 0,23 , 0,02 , 0,01 ; C16:0 20,0 , 18,5 , 18,3 , 18,7 , 19,2 ; C16:1 0,15 , 0,14 , 0,13 , 0,13 , 0,14 ; C17:0 1,12 , 4,30 , 1,43 , 0,89 , 0,86 ; C18:0 1,52 , 1,45 , 1,53 , 1,66 , 1,60 ; C18:1 34,4 , 36,1 , 36,0 , 38,2 , 37,9 ; C18:2 31,9 , 31,4 , 30,9 , 33,2 , 33,1 ; C18:3 3,11 , 3,20 , 4,47 , 2,91 , 2,66 ; C20:0 0,48 , 0,53 , 0,52 , 0,64 , 0,59 ; C20:1 0,77 , 0,75 , 0,47 , 0,65 , 0,61 ; C20:2 1,32 , 1,26 , 2,52 , 1,16 , 1,19 ; C22:0 1,17 , 0,86 , 1,82 , 0,88 , 0,97 ; C24:0 11,40 , 0,52 , 1,11 , 0,60 , 0,66 ; C24:1 0,81 , 0,32 , 0,30 , 0,32 , 0,25 olarak belirlenmiştir.

Rajan ve ark. (2009) çalışmalarında, pirinç kepeği yağları ile yaptıkları çalışmada; ham yağların yağ asidi bileşimleri (%), (%6,5 , %36,0 ve %87,0 serbest yağ asitliğine sahip yağlar) C:14:0, %0,3–0,4; C16:0, %19,0–21,6; C18:0, 0,8–1,8%; C18:1, %41,2– 41,8; C18:2, %32,9–33,8; ve C18:3, %1,2–1,8 olarak belirlenmiştir. Rafinasyon sonrası yağ asidi bileşimleri (%) ise C14:0, 0,2–0,3; C16:0, 18,1–18,8; C18:0, 1,4–1,8; C18:1, 42,0– 44,4; C18:2, 33,1–34,0; ve C18:3, 1,3–2,0 şeklinde tespit edilmiştir. Çalışma sonucuna göre ham ve rafine yağların yağ asidi bileşimleri arasında çok az bir fark olduğu ifade edilmektedir.

Hrastar ve ark. (2011) ham ve degumming işlemi uygulanmış ketencik yağlarının, yağ asiti bileşimlerini belirlemiştir. Ham ketencik yağının yağ asiti bileşimi (%); (C16:0) 5,35; (C18:0) 2,33; (C18:1n-9) 14,33; (C18:2n-6) 16,28; (C18:3n-3) 35,53; (C20:0) 1,3; (C20:1n-9) 14,60; (C20:2n-6) 1,87; (C20:3n-3) 1,53; (C22:1n-9) 2,55 olarak belirlenmiştir. Degumming işlemi uygulanmış ketencik yağının yağ asiti bileşimi ise (%); (C16:0) 5,45; (C18:0) 2,58; (C18:1n-9) 14,82; (C18:2n-6) 16,14; (C18:3n-3) 35,04; (C20:0) 1,40; (C20:1n-9) 14,53; (C20:2n-6) 1,80; (C20:3n-3) 1,46; (C22:1n-9) 2,53 düzeyinde tespit edilmiştir.

Deboni ve ark. (2013) soya yağının, degumming ve nötralizasyon aşamaları sonrası yağ asiti bileşimlerini belirlemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, degumming aşaması

sonrası yağ asiti bileşimi (%) şöyledir; miristik asit (C14:0) 0,12±0,02; pentadekanoik asit (C15:0) 0,06 ±0,02; palmitik asit (C16:0) 11,85±0,02; palmitoleik asit (C16:1) 0,11 ±0,02; margarik asit (C17:0) 0,11±0,02; heptadesenoik asit (C17:1) 0,069±0,007; stearik asit (C18:0) 3,92±0,02; oleik asit (C18:1) 28,38±0,02; linoleik asit (C18:2) 48,477±0,009; linolenik asit (C18:3) 5,719±0,005; araşidik asit (C20:0) 0,368±0,001; gadoleik asit (C20:1) 0,23±0,02; behenik asit (C22:0) 0,433±0,002; lignoserik asit (C24:0) 0,16±0,02; Nötralizasyon aşaması sonrası ise (% olarak); miristik asit (C14:0) 0,11±0,01; pentadekanoik asit (C15:0) 0,042±0,007; palmitik asit (C16:0) 11,79±0,02; palmitoleik asit (C16:1) 0,099±0,001; margarik asit (C17:0) 0,095±0,002; heptadesenoik asit (C17:1) 0,062±0,005; stearik asit (C18:0) 3,815±0,008; oleik asit (C18:1) 27,6±0,1; linoleik asit (C18:2) 49,3±0,1; linolenik asit (C18:3) 5,93±0,04; araşidik asit (C20:0) 0,362±0,003; gadoleik asit (C20:1) 0,23±0,03; behenik asit (C22:0) 0,428±0,003; lignoserik asit (C24:0) 0,17±0,04 düzeylerinde belirlenmiştir.

Ghazani ve ark. (2013) çalışmalarında, soğuk pres ve rafine kanola yağlarının yağ asidi bileşimlerini belirlemişlerdir. Belirlenen yağ asitleri C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0, C20:1, C20:2 olup, soğuk pres kanola yağlarında sırasıyla; %4,2; %0,2; %1,8; %62,2; %19,5; %9,4; %0,6; %1,1; %0,1 ve rafine kanola yağlarında sırasıyla; %4,0; %0,2; %1,9; %63,3; %19,0; %9,0; %0,6; %1,2; %0,1 olarak tespit edilmiştir. Her iki yağda, toplam doymuş yağ asitleri % 6,6 ve % 6,5; toplam tekli doymamış yağ asitleri % 63,5 ve % 64,7; toplam çoklu doymamış yağ asitleri ise % 29,0 ve % 28,1 olarak bulunmuştur.

Ergonül (2013) çalışmasında, incelenen bütün yağ çeşitlerinde rafinasyon sonrası, toplam doymuş yağ asitleri ve doymamış yağ asitlerinin oranları, %7,3'den %44,8'e ve % 11,3'den %69,9'a yükselmiştir. Genel olarak, rafinasyon işlemleri sırasında yağların tekli doymamış yağ asidi içerikleri düştüğünde, çoklu doymamış yağ asidi içeriği artmış, buna mukabil yağların tekli doymamış yağ asidi içeriği arttıkça, çoklu doymamış yağ asidi içeriği azalmıştır.

Kala (2012) çalışmasında, Hint piyasasında satılan bazı ticari rafine yağların *trans* yağ asidi değerlerini belirlemiştir. Ayçiçeği yağlarında toplam *trans* yağ asidi içeriklerini (%) sırasıyla; 4,2 , 2,0 , 0,3 , 4,4 düzeylerinde bulmuştur. Pirinç kepeği ve soya yağlarının *trans* yağ asidi içeriklerini ise sırasıyla; 1,6 , 1,8 , 5,8 ve 1,0 , 2,8 , 1,3 olarak belirlemiştir.

2.4. Rafinasyon Uygulamalarının Renk Değerlerine Etkileri İle İlgili Çalışmalar

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).

Rich (1964) çalışmasında, %2 aktif toprak kullanarak 82,2°C; 104°C; 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 bozmasının, renksiz bileşiklerin okside olması veya mevcut renk pigmentlerinin yüksek sıcaklıkta sabitleşmesinden kaynaklandığı bildirilmektedir.

Ağartma topraklarıyla rengin açılması sadece bu toprakların absorpsiyon gücüne dayalıdır (Kaufman ve Mukherjee 1968).

Sullivan (1976) çalışmasında, 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.

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 (Swern 1979).

Rengin belirlenmesinde birçok yöntem mevcut olup, bunların her birinin kendine has üstünlükleri vardır (Karaali 1981).

Wiedermann (1981) çalışmasında, kimyasal rafinasyon aşamalarında soya yağında renk değişimlerini incelemiştir. Nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon aşamaları çıkışı yağlarda kırmızı renk değerlerini sırasıyla 7-8; 2-2,5; 0,4-0,8 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, Jawad ve ark. (1983) çalışmalarında, fosforik asit ile degumming işlemi uygulanmış ve ağartılmış soya yağlarının bazı karakteristiklerine değişik sıcaklık ve sürelerde uygulanan

buhar distilasyonun etkilerini incelemiş ve sonuçlara göre 280-300°C ile kısa sürelerde dahi koyu renk oluştuğu tespit edilmiştir.

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.

Usuki ve ark. (1984), kolza yağlarındaki klorofil A, B ve feofitin A, B miktarlarının rafinasyon kademelerindeki değişimlerini incelemiştir. Feofitinlerin rafinasyon sırasında ham yağa göre oransal olarak bir azalmaya uğramadığını belirlemiştir.

Klorofillerin yağların oksidasyonu üzerindeki etkileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Endo ve ark. (1984), klorofillerin karanlıkta antioksidan, ışıpta ise prooksidan özellik taşıdıklarını, bu nedenle de yağdaki miktarının bilinmesinin gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Endo ve ark. (1984) çalışmalarında, klorofil pigment içeriğinin 7 soğuk pres keten tohumu yağında rafine edilmiş soya ve kanola yağlarına göre daha yüksek olduğunu, buna karşın ham kanola yağında daha az bulunduğunu bildirmişlerdir.

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.

Bayaz (1992) çalışmasında, kimyasal yöntemle rafinasyonu yapılan zeytinyağı örneklerinin klorofil içeriklerinde nötralizasyon ve ağartma aşamaları ile yaklaşık %95 oranında azalma belirlerken, deodorizasyon işlemi ise zeytinyağının renk değerlerinde az da olsa yükselmeye neden olduğunu belirlemiştir. Fiziksel yöntemle rafine olan zeytinyağlarında ise yaklaşık %99 oranında bir azalma bulunmuştur. Çalışmada ham zeytinyağı örneklerinin klorofil içeriklerinin 3,11-5,71 ppm arasında değiştiğini, rafinasyon işlemiyle bu değerlerin 0,005-0,44 ppm değerlerine düşürüldüğü belirlemiştir.

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 ve 30 olduğu, sarı rengin en düşük değerinin ise kimyasal rafinasyon ve fiziksel rafinasyon ünitelerinde deodorizasyon ve buhar distilasyonu aşamalarında sırasıyla 4 ve 7 olduğu tespit edilmiştir.

Cmolik ve ark. (2000), ham kolza yağını kimyasal ve fiziksel rafinasyona tabi tutmuşlardır. Kimyasal 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.

Trabelsi ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada; ham zeytinyağının klorofil değerini 1,32 ppm, sodyum hidroksit (NaOH) ve kalsiyum hidroksit $[Ca(OH)_2]$ ile ayrı ayrı nötrleştirilmiş zeytinyağlarının klorofil değerlerini sırasıyla 0,18 ppm ve 1,22 ppm bulmuşlardır. NaOH ile yapılan nötrleştirme işlemi sonucunda meydana gelen azalma $[Ca(OH)_2]$ ile yapılan işlem neticesinde meydana gelen azalmadan daha önemli bulunmuştur.

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

Güler (2009) çalışmasında, renk değerlerinin soğuk pres kanola yağında rafine kanola yağına göre daha yüksek olduğunu, kırmızı renk değerinin soğuk pres yağda 7,3 değerine kadar ulaşırken, bu değer rafine yağda 1,6 düzeyinde olduğunu bildirmektedir.

Rajan ve ark. (2009), pirinç kepeği yağları ile yaptığı çalışmada; % 6,5 serbest yağ asitliği içeren ham yağın rengi rafinasyondan sonra 20 lovibond birimi düşmüştür. 36 ve % 87 serbest yağ asitliği içeren ham yağda renk değerleri sırasıyla 65 ve 65 lovibond birimi iken, rafinasyondan sonra renk 10-15 birim düşmüş olup sırasıyla 55 ve 50 lovibond birimi olmuştur.

Hoed ve ark. (2010) pirinç kepeği yağına uygulanan fiziksel rafinasyon işlemi aşamalarında örneklerin renk (Lovibond 1" küvet kullanılarak) değerlerini belirlemiştir. Ham yağda kırmızı ve sarı değerleri $6,0 \pm 0,2$ ve $70,0 \pm 2,1$ 'dir. Asit müsilaj giderme uygulanmış yağlarda kırmızı ve sarı değerleri ise $6,0 \pm 0,27$ ve $3,3 \pm 2,0$; ağartma uygulanmış örneklerde $69,0 \pm 2,0$ ve $6,9 \pm 0,2$; vintelize örneklerinde ise $3,5 \pm 0,2$ ve $35,0 \pm 0,5$ 'dir. Renk değerleri, yıkama işleminde kullanılan NaOH konsantrasyonu arttıkça daha düşük bulunmuştur. % 0,122 ; % 0,244 ; % 0,366 ; % 0,650 konsantrasyonları için kırmızı ve sarı değerleri sırasıyla; $2,0 \pm 0,1$ ve $14 \pm 0,5$; $1,7 \pm 0,1$ ve $11 \pm 0,5$; $1,6 \pm 0,1$ ve $11 \pm 0,5$; $1,5 \pm 0,1$ ve $9,6 \pm 0,5$ olmuştur.

Hrastar ve ark. (2011), ketencik yağlarının ham ve degumming işlemi uygulanmış örneklerinde Lovibond kırmızı ve sarı (5¼" küvet kullanılarak) renk değerlerini belirlemiştir. Ham yağda sarı rengi 60,1 kırmızı rengi 4,8 olarak; degumming işlemi uygulanmış yağda ise sarı rengi 41 kırmızı rengi 4,3 bulmuşlardır.

Mariod ve ark. (2012) çalışmalarında, deodorize işlemi sırasında renk maddeleri yükseltgenmiş, renk derecesi (absorbans) artmış ve yağların renkleri net şekilde kararmıştır. Müsilajı giderilmiş, nötralize edilmiş, ağartılmış yağlar deoderize yağlardan çok daha açık (aydınlık) olarak bulunmuştur.

Ghazani ve ark. (2013), ham kanola yağı örneklerinde klorofil değerini $44,4 \pm 0,8$; degumming işlemi uygulanmış örneklerde $44,9 \pm 0,8$ olarak bulmuşlardır. NaOH ile yapılan nötrleştirme işleminden sonra $26,6 \pm 0,5$ olan bu değer rafine örneklerde $0,7 \pm 0,0$ bulunmuştur.

Deboni ve ark. (2013) çalışmalarında, soya yağının degumming işlemi uygulanmış örnekleri ile kimyasal rafinasyon ile asitliği giderilmiş örneklerinin sarı ve kırmızı renk değerlerini belirlemiştir. Degumming işleminden sonra sarı renk 72 ± 4 ve kırmızı renk $9,8 \pm 0,2$ iken, nötralizasyon işleminden sonra sarı renk $30 \pm 0,00$, kırmızı renk $6,7 \pm 0,6$ olarak belirlenmiştir.

Silva ve ark. (2014) asit aktive ve nötr ağartma toprakları kullanılarak ağartılmış ve deodorizasyon aşaması uygulanmış palm yağlarının kırmızı renk değerlerini belirlemiştir. %0,5; %1,0; %3,0 konsantrasyonları için, asit aktive ağartma toprağı kullanılarak yapılan

ağartma işlemi sonrasında renk (5¼) sırasıyla 68, 42, 15,8; nötr ağartma toprağı kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında ise renk (5¼) sırasıyla 68, 39, 12,5 olarak belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırma materyali, ham mısırözü yağına kimyasal rafinasyon tekniğini uygulayan modern bir rafinasyon ünitesinden alınmıştır. Kimyasal rafinasyon tekniği uygulanan materyaller Edirne ilinde faaliyet gösteren özel bir yağ işletmesinden temin edilmiştir. Araştırmada kullanılan mısırözü yağı bu işletme tarafından yurtdışından ithal edilmiştir.

Araştırmada, kimyasal rafinasyon ünitesine giren ham mısırözü yağından ve kimyasal rafinasyon ünitesinin sırasıyla kombine degumming-nötralizasyon, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon aşamaları çıkışlarından alınmıştır.

Örnekleme işlemi aynı ham mısırözü yağının kullanıldığı ve aynı rafinasyon parametrelerinin (sıcaklık, basınç, alkali ilavesi, ağartma toprağı kullanımı, işlem süreleri vb.) uygulandığı, 10 ar gün ara ile yapılan, üç ayrı üretim döneminde gerçekleştirilmiştir.

Nötralizasyon aşamasında 90°C ye kadar ısıtma, 1000 kg'a 1 kg olacak şekilde %85' lik fosforik asit ve 1 tona 7 kg olacak şekilde kostik ilavesi; ağartmada 100°C'ye kadar ısıtma, 1000 kg' ye 12 kg olacak şekilde sentetik slika ağartma toprağı ilavesi ve 750 mgh vakum; vinterizasyonda 1000 kg' a 2 kg olacak şekilde perlit ilavesi; deodorizasyon aşamasında 150-170°C' ye ısıtma uygulanmıştır.

Alınan örnekler 1 litrelik kahverengi cam şişelere oksidasyona karşı korumak amacıyla tepe boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuştur. Element içeriklerinin belirlendiğı analizler Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (NABİLTEM) ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki laboratuarlarda gerçekleştirilmiş olup, analizlerin önemli bir bölümü derhal zaman kaybedilmeden örneklerin temin edildiğı ve rafinasyon işleminin yapıldığı bitkisel yağ işletmesinde uygulanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Tortu Miktarının Belirlenmesi

Temiz santrifüj tüpleri boş iken tartılır. Oda sıcaklığındaki numune (20-25°C) santrifüj tüpüne konularak tekrar tartım yapılır. 4000 devirde 15 dakika santrifüj uygulanır. Numune içindeki yağ fazı dışarı boşaltılır, tüpün içinde kalan yağın süzülmesi için ters çevrilerek bekletilir. Tüpün çeperindeki yağ hekzanlı pamuk ile silinerek tüp tekrar tartılır. Formülden % tortu miktarı hesaplanır (Anonim 2004).

$$\text{Tortu \%} = \frac{(c-a)}{(b-a)} \times 100$$

a: Boş tüp ağırlığı, g

b: Tüp + numune ağırlığı, g

c: Tüp + numune tortu, gr

3.2.2. Bulanıklık Değerinin Belirlenmesi

Sıvı yağlarda yağın bileşiminde yer alan doymuş trigliseridler, vakslar, serbest yağ asitleri, hidrokarbonlar ve steroller bulanıklık değerine etki ederler (Popov ve ark. 1970, Morrison ve Robertson 1975, Caupeil 1977). Bulanıklık ölçümü türbidimetre cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Alınan numune 120°C'ye kadar ısıtılır. 120°C'deki numunenin Türbidimetre cihazı ile NTU (Nephelometric Turbidity Unit) değeri ölçülür. Daha sonra numune 45 dakika 0°C'de bekletilir. Türbidimetre cihazı ile tekrar NTU değeri ölçülür. Her iki NTU değeri arasındaki fark hesaplanır. Bulunan NTU değeri bulanıklık değeridir.

a: 120°C'de ölçülen NTU değeri

b: 0°C'de ölçülen NTU değeri

$$b - a = \text{Bulanıklık değeri}$$

3.2.3. Sabun Miktarının Belirlenmesi

İşlemede, 150 ml.'lik bir erlenmayer boş iken tartılır. İçine 40 g kadar numuneden koyarak tekrar tartımı yapılır. Tartım farkından alınan numune miktarı hesaplanır ve kaydedilir. 250 ml.'lik bir beher içerisine 40ml. civarında Brom Phenol Blau çözeltisinden koyulur. Bu çözelti renk dönümüne kadar 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir. Renk tekrar sarıya dönene kadar 0,01 N Asetonlu HCl çözeltisi ile titrasyon yapılır. Bu işlemde sonra Brom Phenol Blau çözeltisi erlenmayer içerisine koyulur ve çalkalanır. Renk değişimi olmaz ise sabun yoktur. Renk yeşil veya maviye dönerse sabun vardır. Sabun miktarını tespit etmek için 0,01 N Asetonlu HCl çözeltisi ile sarı renge kadar titrasyon yapılır ve sarfiyat belirlenir. Aşağıdaki formülden hareketle sabun miktarı (%) hesaplanır (Anonim 1987a; Anonim 2001).

$$\text{Sabun Miktarı \%} = \frac{b}{a} \times 0,304$$

a: Numune miktarı, g

b: 0,01 N Asetonlu HCl sarfiyatı, ml

3.2.4. Renk Değerinin Belirlenmesi

Örneklerin renk değerleri Lovibond tintometre PFXi-880 ile belirlenmiş olup, ölçme işlemlerinde 5 ¼" kuvet kullanılmıştır (Anonim 1990).

3.2.5. % Serbest Yağ Asitliği Değerinin Belirlenmesi

Serbest yağ asitliği değeri, yağlarda bağlı olmayan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtilmektedir.

İşlemede, 100 ml.'lik temiz erlenmayer alınır ve boş iken tartılır. İçerisine 10gr civarında numuneden konarak tekrar tartılır. Tartım farkından alınan numune miktarı hesaplanır ve kaydedilir. 40 ml. alkol-eter çözeltisinden alınarak temiz bir kaba konur. Üzerine 1-2 damla %1'lik fenolftalein indikatöründen konulur. Hafif pembe renk oluşuncaya kadar 0,1 N etanollü NaOH çözeltisi ile nötrleştirilir. Sarfiyat belirlenir. Bu nötral çözelti yağ üzerine konur, çalkalanarak yağın çözünmesi sağlanır. Erlenmayer içine 1-2 damla %1'lik

fenolftalein indikatöründen konulur. Kalıcı pembe oluşuncaya kadar 0,1 N etanollü NaOH çözeltisi ile titrasyon yapılır. Sarfiyat belirlenir. Aşağıdaki formülden hareketle % serbest yağ asidi değeri belirlenir (Anonymous 1987).

$$\text{Serbest yağ asitliği değeri (\%)} = \frac{S \times N \times 282 \times F}{10 \times T}$$

S: Harcanan 0,1 N etanollü NaOH çözeltisi, ml

N: 0,1 N etanollü NaOH normalitesi

F: 0,1 N etanollü NaOH faktörü

T: Alınan numune miktarı, g

282: Oleik asidin molekül ağırlığı

3.2.6. Peroksit Sayısının Belirlenmesi

Peroksit sayısı, yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijenin miliekivalentgram olarak miktarıdır. İncelenen örneklerin peroksit sayısının belirlenmesinde IUPAC 2.501 sayılı (Anonim 1987-b) metot uygulanmıştır.

İşlemden önce, 150 ml'lik kapaklı erlenmayer boş iken tartılır. İçine 5 g numuneden konarak tekrar tartılır. Tartım farkından alınan numune miktarı hesaplanır ve kaydedilir. Daha sonra erlenmayer içerisine 10 ml kloroform, 15 ml asetik asit ilave edilir, çalkalanarak yağın çözünmesi sağlanır. Üzerine 1 ml taze hazırlanmış potasyum iyodür çözeltisinden ilave edilerek kapağı kapatılır, kuvvetlice çalkalanarak karanlık ortama konur. Beş dakika karanlık ortamda bekletilir. Üzerine 80 ml saf su, 1 ml %1'lik nişasta çözeltisinden ilave edilir ve çalkalanır. 0,01 N Na₂S₂O₃ çözeltisi ile renk dönüşümüne kadar titrasyon yapılır, sarfiyat belirlenir. Aynı işlemler numune konmadan tekrarlanır (şahit deneme). Varsa sarfiyat tespit edilir. Aşağıdaki formülden hareketle peroksit sayısı hesaplanır.

$$\text{Peroksit sayısı (meqO}_2\text{/kg)} = \frac{10 \times (b-c) \times F}{a}$$

b: Numune için sarf edilen çözelti miktarı, ml

c: Şahit için sarf edilen çözelti miktarı, ml

a: Alınan numune miktarı, g

F: 0,01 N Na₂S₂O₃ çözeltisinin faktörü

3.2.7. Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi

İncelenen yağ örnekleri AOCS Ce 2-66 nolu yönteme göre BF₃-metanol ile yağ asiti metil esterlerine dönüştürülmüştür (Anonim 1993). Yağ asiti metil esterleri gaz kromatografisi (GC) cihazına 0,5 µl enjekte edilerek yağ asiti bileşimlerini gösteren kromatogramlar elde edilmiştir. Agilent 6890 N model gaz kromatografisi cihazı (Agilent, ABD) (Anonim 2002), alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve HP-88 kolon (%88 siyanopropil-metil-aril polisiloksan ile kaplanmış, silika kapiler kolon, 100 m x 250 µm i.d., 0,20 µm film) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz helyum, taşıyıcı gaz akışı 1ml/dk'dır. Yağ asiti bileşimi standart yağ asitlerinin alikoyma süreleriyle karşılaştırılarak belirlendi. Yağ asiti metil esteri standartları Nu-Chek-Prep Inc.'den (Elysian, MN) temin edilmiştir.

3.2.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma/Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) Cihazları ile Element İçeriklerinin Belirlenmesi

Yağ numunelerindeki organik bileşikleri yok etmek ve inorganik bileşikleri çözünür faza geçirebilmek amacıyla yapılan çözünürleştirme işlemleri kapalı sistem yağ yakma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla NOVAWAVE SA model mikrodalga yakma sisteminden yararlanılmıştır. Tüm numuneler ve standartlar, Human Power I Integrate model ultra saf su cihazından alınan ultra saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır. Mikrodalga yakma kapları kapaklı sistemler olup, kuvars camdan üretilmiş ve yüksek sıcaklık, basınca dayanıklıdır.

Na, Mg, K, Ca, P elementleri konsantrasyonu SPECTROBLUE model Smart Analyzer Vision yazılımı ile donatılmış İndüktif Eşleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) cihazı ile belirlenmiştir. Fe, Pb, Cd, Ni, Mn, Zn, Co, Cr, ve Cu elementleri konsantrasyonu ise Agilent 7700 model İndüktif Eşleşmiş Plazma/Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) cihazı ile belirlenmiştir. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS),

örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle argon, gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. ICP-MS, kütle spektroskopisinin doğru, düşük tespit limitleri ile ICP teknolojisinin kolay numune girişi ve hızlı analiz özelliği birleştirilerek geliştirilmiştir. ICP-OES, birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Düşük derişim seviyelerinin tayininde başarılı bir analitik yöntemdir. Cihazın çalışma esası, çözelti durumundaki numunenin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış duruma geçmesinden sonra yaydıkları ışını uygun bir detektör ile ölçerek çözeltideki elementlerin miktarını belirlenmesine dayanmaktadır.

İşlemede, 0,5 g numuneler tartılır. Numuneler mikrodalga tüplerine konur ve 9 ml HNO₃ ile 3 ml H₂O₂ eklenir. Mikrodalga kaplarının kapakları kapatılır ve mikrodalga fırına yerleştirilerek uygun programda yakma yapılır. İlk 15 dakikalık süre içerisinde kademeli olarak 145°C'lik sıcaklığa erişim sağlanmıştır. Bu şartlarda 5 dakika tutulmuştur. Bu aşamadan sonra sıcaklığın 5,5 dakikada 175°C'ye erişmesi sağlanmıştır. Bu şartlarda 4,5 dakikada tutularak kademeli yanma gerçekleşmiştir. Yakma işleminin ardından soğuyan tüplerin kapakları çeker ocakta açılır, kapağı ve kabın çeperleri iyice çalkalanır. Numuneler üzerine bir miktar ultra saf su ilave edilir ve filtre kâğıtları kullanılarak süzülür. Çözünürleştirme sonunda süzüntü alınarak 25 ml'ye tamamlanır (NMKL 2011).

Hazırlanan örneklerin İndüktif Eşleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma/Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) cihazlarında element analizleri yapılır. Cihazların kalibrasyonu için CPI International firmasının 1000 mg/L'lik stok çözeltilerinden Na, Mg, K, Ca, Fe, Pb, Cd, Ni, Mn, Zn, Co, Cr, P ve Cu için istenen konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmıştır. Kör numune içinde aynı işlemler uygulanır. Her bir numune için üç paralelli çalışılır ve sonuçların ortalaması alınır.

3.3. İstatistiksel Değerlendirme

Çalışma sonucunda elde edilen verilere tesadüfi blokları deneme desenine göre SPSS paket programı kullanılarak varyans analizleri uygulanmıştır. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır (Soysal 1998).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. % Tortu Değeri

Kimyasal rafinasyon uygulanan üniteden üç üretim döneminde işlem aşamaları süresince alınan mısır yağı örneklerinin % tortu değerleri Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1 incelendiğinde, kimyasal rafinasyon işlem aşamaları süresince mısır yağı örneklerinin % tortu değerlerinin sürekli azalma gösterdiği anlaşılmaktadır. Ham mısır yağında ortalama olarak % 1,003 değerinde olan % tortu değeri rafinasyon uygulaması sonunda, deodorizasyon işlemi ile ortalama olarak % 0,0024 değerine kadar düşmüştür.

Çizelge 1. Rafinasyon aşamaları sürecinde tortu değerleri (%)*

| | Rafinasyon Aşamaları | Üretim dönemleri | | | Ortalama |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|--------|--------|----------|
| | | I. | II. | III. | |
| Kimyasal Rafinasyon Yöntemi | Hamyag | 0,995 | 0,954 | 1,060 | 1,003a |
| | Degumming-Nötralizasyon | 0,240 | 0,215 | 0,260 | 0,238b |
| | Ağartma | 0,065 | 0,040 | 0,054 | 0,053c |
| | Vinterizasyon | 0,030 | 0,033 | 0,030 | 0,031d |
| | Deodorizasyon | 0,0024 | 0,0025 | 0,0023 | 0,0024e |
| | | | | | |

*Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01)

Ham yağ örneklerinin % tortu değeri ortalama olarak %1,003 iken, bu değer degumming-nötralizasyon aşamasında %0,238 değerine düşmüştür. Azalma ağartma ve vinterizasyon aşamalarında sırasıyla ortalama olarak %0,053 ve %0,031 değerlerine kadar devam etmiştir. Deodorizasyon işlemi sonrası ise ortalama olarak %0,0024 değerine kadar inmiştir. Bu değişimler varyans analizi sonucunda, istatistikî açıdan P<0,01 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, gruplar Çizelge 1’de gösterilmiştir. Kimyasal rafinasyon işlem aşamaları çıkışı örneklere ait ortalama % tortu değerleri arasında 5 ayrı grup oluşmuştur.

4.2. Bulanıklık Değerleri

Kimyasal rafinasyon uygulanan üiteden üç üretim döneminde işlem aşamaları süresince alınan mısır yağı örneklerinin bulanıklık değerleri Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2 incelendiğinde, kimyasal rafinasyon işlem aşamaları süresince mısır yağı örneklerinin bulanıklık değerlerinin sürekli azalma gösterdiği anlaşılmaktadır. Ham mısır yağında ortalama olarak 90 NTU değerinde olan bulanıklık değeri, rafinasyon uygulaması sonunda, deodorizasyon işlemi ile ortalama olarak 0,50 NTU değerine kadar düşmüştür.

Çizelge 2. Rafinasyon aşamaları sürecinde bulanıklık değerleri (NTU)*

| | Rafinasyon Aşamaları | Üretim dönemleri | | | Ortalama |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|------|------|----------|
| | | I. | II. | III. | |
| Kimyasal Rafinasyon Yöntemi | Hamyag | 89 | 91 | 90 | 90a |
| | Degumming-Nötralizasyon | 40 | 64 | 28 | 44b |
| | Ağartma | 1,02 | 1,47 | 0,93 | 1,14c |
| | Vinterizasyon | 0,62 | 0,54 | 0,56 | 0,57d |
| | Deodorizasyon | 0,48 | 0,50 | 0,52 | 0,50d |

*Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01)

Ham yağ örneklerinin bulanıklık değeri ortalama olarak 90 NTU iken, bu değer degumming-nötralizasyon aşamasında 44 NTU değerine düşmüştür. Azalma ağartma ve vinterizasyon aşamalarında sırasıyla ortalama olarak 1,14 NTU ve 0,57 NTU değerlerine kadar devam etmiştir. Deodorizasyon işlemi sonrası ise ortalama olarak 0,50 NTU değerine kadar inmiştir. Bu değişimler varyans analizi sonucunda, istatistikî açıdan P<0,01 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, gruplar Çizelge 2’de gösterilmiştir. Kimyasal rafinasyon işlem aşamaları çıkışı örneklere ait ortalama bulanıklık değerleri arasında 4 ayrı grup oluşmuştur.

4.3. Sabun Miktarı

Kimyasal rafinasyon uygulanan üniteden üç üretim döneminde işlem aşamaları süresince alınan mısır yağı örneklerinin sabun miktarları Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3 incelendiğinde, kimyasal rafinasyon işlem aşamalarından ağartma ve sonrasında mısır yağı örneklerinin % sabun miktarlarının sürekli azalma gösterdiği anlaşılmaktadır. Ham mısır yağında %0 değerinde olan sabun miktarı, rafinasyon uygulaması sonunda, deodorizasyon işlemi ile ortalama olarak %0,003 değerinde belirlenmiştir.

Çizelge 3. Rafinasyon aşamaları sürecinde sabun miktarları (%)*

| | Rafinasyon Aşamaları | Üretim dönemleri | | | Ortalama |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|-------|-------|----------|
| | | I. | II. | III. | |
| Kimyasal Rafinasyon Yöntemi | Hamyag | 0 | 0 | 0 | 0,0a |
| | Degumming-Nötralizasyon | 0,013 | 0,018 | 0,020 | 0,017b |
| | Ağartma | 0,009 | 0,007 | 0,008 | 0,008c |
| | Vinterizasyon | 0,004 | 0,006 | 0,005 | 0,005d |
| | Deodorizasyon | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003d |

*Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($P<0,01$)

Ham yağ örneklerinin % sabun miktarları 0 iken, bu değer degumming-nötralizasyon aşamasında %0,017 bulunmuştur. Ağartma ve vinterizasyon aşamalarında sırasıyla ortalama olarak %0,008 ve %0,005 değerlerine kadar azalmıştır. Deodorizasyon işlemi sonrası ise ortalama olarak %0,003 düzeyine kadar inmiştir. Bu değişimler varyans analizi sonucunda, istatistiki açıdan $P<0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, gruplar Çizelge 3'de gösterilmiştir. Kimyasal rafinasyon işlem aşamaları çıkışı örneklere ait ortalama % sabun miktarları arasında 4 ayrı grup oluşmuştur. “Türk gıda kodeksi bitki adı ile anılan yağlar tebliği” (Tebliğ No: 2012/29)’ ne göre sabun miktarı rafine yağlarda en çok % 0,005 (m/m) olmalıdır (Anonim 2012) ifadesi yer almakta olup, sonuçlar tebliğ değerleri ile uyum içerisindedir.

4.4. Renk Değerleri

Kimyasal rafinasyon uygulanan üiteden üç üretim döneminde işlem aşamaları süresince alınan mısır yağı örneklerinin Lovibond tintometre renk değerleri Çizelge 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4 incelendiğinde, kimyasal rafinasyon işlem aşamaları süresince mısır yağı örneklerinde sarı rengin değişim göstermediği anlaşılmaktadır. Kırmızı rengin, ham mısır yağında ortalama olarak 16 birim ve rafinasyon uygulaması sonunda, deodorizasyon işlemi ile ortalama 2,7 birim olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. Rafinasyon aşamaları sürecinde kırmızı renk değeri*

| | Rafinasyon Aşamaları | Üretim dönemleri | | | Ortalama |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|------|------|----------|
| | | I. | II. | III. | |
| Kimyasal Rafinasyon Yöntemi | Hamyag | 16,0 | 15,8 | 16,2 | 16,0a |
| | Degumming-Nötralizasyon | 9,0 | 9,0 | 10,0 | 9,3b |
| | Ağartma | 5,2 | 5,3 | 5,2 | 5,2c |
| | Vinterizasyon | 5,0 | 5,0 | 5,1 | 5,0c |
| | Deodorizasyon | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 2,7d |

*Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01)

Ham yağ örneklerinin kırmızı renk değeri ortalama olarak 16,0 iken, bu değer degumming-nötralizasyon aşamasında 9,3 değerine düşmüştür. Azalma ağartma ve vinterizasyon aşamalarında sırasıyla ortalama 5,2 ve 5,0 değerlerine kadar devam etmiştir. Deodorizasyon işlemi sonrası ise ortalama 2,7 düzeyine kadar inmiştir. Bu değişimler varyans analizi sonucunda, istatistikî açıdan P<0,01 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, gruplar Çizelge 4'te gösterilmiştir. Kimyasal rafinasyon işlem aşamaları çıkışı örneklere ait ortalama kırmızı renk değeri arasında 4 ayrı grup oluşmuştur.

Bitkisel ham yağlar değişik nitelikte ve nicelikte doğal renk maddeleri içermekte olup, esas olarak karoten, ksantofil, klorofil gibi doğal renk maddelerini içermektedirler (Mariod ve ark. 2012). Bununla birlikte, ham yağların renk içerikleri oluşan bozulma tepkimelerine,

oksidasyon reaksiyonları gibi, bağı olarak da etkilenmektedir (Wachs 1964, Saygın 1983). Yağın rengindeki kırmızılığın derecesi, tohumun kalitesiyle ilgili olduğu kadar, aynı zamanda ham yağın elde ediliş yöntemlerine bağı olarak da değişiklik göstermektedir. Yağı tohumlarda, ham yağın elde edilmesi sırasında, rengin yanında ortaya çıkabilecek olumsuz durumların yağıdaki serbest yağ asitliği değerini yükseltebileceğine bazı araştırmalarda değinilmiştir (Güler 2009).

Rafinasyon işlemlerinin ilk aşaması olan degumming-nötralizasyon aşamasında kırmızı renk değeri önemli düzeyde düşerek ($P<0,01$), renk açılımı olmuştur. Renk maddeleri, kimyasal bileşimden ziyade alkali vasıtasıyla oluşan sabun üzerine fiziksel olarak absorbe olmaktadır ve ancak sabunun absorblama kapasitesi sınırlıdır (Nas ve ark. 2001). Bazı araştırmacılar nötralizasyon aşamasında renk maddeleri azalmakta, asitliğin düşürülmesinin rengin açılımına sebep olduğunu belirtmektedirler (Taşan 1999). Ağartma toprağı kullanarak rengin açılması amacını taşıyan ağartma işlemi ile renk değeri yine önemli düzeyde ($P<0,01$) düşürülmüştür. Yağıdaki 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). Diğer taraftan, vinterizasyon aşamasında istatistiki açıdan önemsenmeyecek düzeyde azalma gerçekteşmiştir. Çalışmamızda elde edilen verilere göre, deodorizasyon işlemi ile renkteki açılma devam etmiştir. Bunun sebebi yağın doğal olarak içermiş olduğu pigmentlerin yüksek ısı altında tahribi sonucu kimyasal değişikliğe uğrayarak renksizleşmesi olabileceği (Karaali 1981) ifade edilmektedir. Rzhekhia ve ark. (1973), rengin kırmızı değerinde deodorizasyon aşamasında görülen düşüşün sebebinin yağın içermiş olduğu karotenoid, ksantofil ve klorofil pigmentlerinin yüksek sıcaklık altında tahrip olduğunu belirlemişlerdir.

4.5. % Serbest Yağ Asitleri

Kimyasal rafinasyon uygulanan ünitelerden üç üretim döneminde işlem aşamaları süresince alınan mısır yağı örneklerinin % serbest yağ asidi değerleri Çizelge 5'te gösterilmiştir.

Çizelge 5 incelendiğinde, kimyasal rafinasyon işlem aşamaları süresince yağı örneklerinin % serbest yağ asidi değerleri azalma eğiliminde olduğu görülebilmektedir. Ham mısır yağında % 2,12 değerinde olan % serbest yağ asidi değeri rafinasyon işlemi sonunda, deodorizasyon işlemi ile % 0,09 değerine kadar düşmüştür.

Çizelge 5. Rafinasyon aşamaları sürecinde serbest yağ asitliği değerleri (%)*

| | Rafinasyon Aşamaları | Üretim dönemleri | | | Ortalama |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|------|------|----------|
| | | I. | II. | III. | |
| Kimyasal Rafinasyon Yöntemi | Hamyag | 2,20 | 2,04 | 2,12 | 2,12c |
| | Degumming-Nötralizasyon | 0,12 | 0,13 | 0,14 | 0,13b |
| | Ağartma | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,11ab |
| | Vinterizasyon | 0,09 | 0,10 | 0,10 | 0,10a |
| | Deodorizasyon | 0,09 | 0,09 | 0,08 | 0,09a |
| | | | | | |

*Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01)

Ham yağ örneklerinin serbest yağ asitliği değeri ortalama olarak %2,12 iken, bu değer degumming-nötralizasyon aşamasında %0,13'e yükselmiştir. Ağartma, vinterizasyon ve rafinasyonun son aşaması deodorizasyon işlemi sonrası ise sırasıyla ortalama %0,11; %0,10 ve %0,09 olarak belirlenmiştir. Bu değişimler varyans analizi sonucunda, istatistikî açıdan P<0,01 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, gruplar Çizelge 5'te gösterilmiştir. Kimyasal rafinasyon işlem aşamaları çıkışı örneklere ait ortalama serbest yağ asitliği değeri arasında 3 ayrı grup oluşmuştur. Buna göre, serbest yağ asitliği değerleri degumming-nötralizasyon istatistikî olarak farklı düzeylerde etkilediği anlaşılmaktadır.

Serbest yağ asitleri gliserolle esterleşmemiş halde bulunan yağ asitleridir. Yağlarda bulunabilecek yüksek oranda serbest yağ asitleri yağın tat ve kokusunu, dayanıklılığını

olumsuz yönde etkiler, bu nedenle yemeklik bitkisel yağlarda yüksek yağ asidi miktarı kaliteyi düşüren bir unsur olarak kabul edilmektedir. Asitlik giderme işleminin en önemli sebebi yağın stabilitesinin dolayısı ile kalitesinin yükseltilmesidir (Cmolik ve Pokorny 2000). Serbest yağ asitliği tohumda olgunlaşma periyodunda oluşabildiği gibi, tohumda mekanik hasar, depolama ve taşıma koşullarının etkileriyle de oluşabilmektedir (Nas ve ark. 2001). Ham yağın serbest yağ asiti içeriği yağın ekstraksiyonu, depolanma ve taşınması sırasında artış göstermektedir. Ayrıca yağlı tohumların ekstraksiyondan önce maruz kaldığı işlem şartları da elde edilen ham yağın serbest yağ asiti içeriğini önemli düzeyde etkilemektedir (Taşan ve Demirci 2003). Degumming aşamasında su kullanımı ile titre edilebilir asitlikte önemli azalma sağlanırsa da gerçek bir azalma meydana gelmemektedir (Nas ve ark. 2001). Diğer taraftan Yoon ve Kim (1994), ilave edilen asitte su bulunmasının hidrolizi arttırabileceğini bildirmektedirler. Kimyasal rafinasyonda serbest yağ asitleri alkali kullanımı ile oluşan sabun çözeltisi haline dönüştürüldüğü için en önemli azalma kombine degumming-nötralizasyon aşamasında gerçekleşmiştir ($P<0,01$). Nötralizasyon aşamasında uygulanan sıcaklık, süre ve kullanılan baz çözeltisinin konsantrasyonu ile yağın serbest yağ asiti içeriği ve diğer safsızlıkların miktarları etkili faktörlerdir (Taşan 1999). Yapışkan maddelerin alınmasında veya sabunun uzaklaştırılması sırasında sürüklenme yoluyla nötral yağ kaybı meydana gelebilir. Yüksek serbest asitlik, yüksek yağ kaybı anlamına gelir ve oluşan yüksek sabun beraberinde büyük oranda nötral yağ da sürükleyebilmektedir (Tekin 2005).

Kimyasal rafinasyonda, nötralizasyon aşamasında oluşan sabun çözeltisinin sürükleyici etkisi ile renk maddelerinin bir kısmı uzaklaşırken buna karşın fiziksel rafinasyonda ise bu aşama yer almadığı için ağartma aşamasında gerekli ağartma toprağı miktarı daha yüksek olmakta ve işlem süresi de uzayabilmektedir. Bu durum serbest yağ asiti içeriğinin daha fazla artmasına neden olmaktadır (Taşan ve Demirci 2003). Ağartma aşamalarında uygulanan yüksek sıcaklıklar ve süre, yetersiz vakum ile asit aktivasyonlu ağartma toprakları serbest yağ asiti değerlerini arttırabilir (Karaali A 1981). Vinterizasyon işlemiyle herhangi bir değişim görülmemiştir. Diğer bir ifade ile, kombine degumming-nötralizasyon aşamasından sonra önemli bir değişim görülmemiştir. Bilindiği üzere, fiziksel rafinasyon uygulamalarında en önemli değişim buhar-distilasyonu aşamasında gerçekleşmektedir. Jawad ve ark. (1983), deodorizasyon/buhar-distilasyon aşamalarında uygulanan sıcaklık, süre, buhar verme oranı ve vakum miktarının etkili faktörler olduğunu bildirmektedirler. Bu aşamalar uygun olmayan şartlarda gerçekleştirilmesi durumunda hidrolitik ve oksidatif bozulma ürünleri miktarlarında artışlar görülebilmektedir.

Deodorizasyon işlemiyle serbest yağ asiti değeriinde, Karaali (1981) önemli bir değışim olmadığını bildirirken, diğer araştırmacılarından Young (1983), Loft (1990) ve Taşan (1999) önemli azalmalar olduğunu ifade etmektedirler.

Çalışmada belirlenen serbest yağ asitliği değeriileri “Türk gıda kodeksi bitki adı ile anılan yağlar tebliği” (Tebliğ No: 2012/29)’ n de belirtilen 0,6 mgKOH/g asit sayısı değeriinin oldukça altında tespit edilmiştir.

4.6. Peroksit Değeri

Kimyasal rafinasyon uygulanan üiteden üç üretim döneminde işlem aşamaları süresince alınan mısır yağı örneklerinin peroksit sayıları Çizelge 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6 incelendiğinde, en yüksek peroksit değeri kombine degumming-nötralizasyon aşamasında ortalama olarak 12,54 meqO₂/kg, en düşük değer ise deodorizasyon aşamasında ortalama olarak 1,08 meqO₂/kg belirlenmiştir. Peroksit değeri rafinasyon aşamaları sürecinde degumming-nötralizasyon ve vinterizasyon aşamalarında yükselme göstermiştir.

Çizelge 6. Rafinasyon aşamaları sürecinde peroksit değerleri (meqO₂/kg)*

| | Rafinasyon Aşamaları | Üretim dönemleri | | | Ortalama |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|-------|-------|----------|
| | | I. | II. | III. | |
| Kimyasal Rafinasyon Yöntemi | Hamyaağ | 10,94 | 11,06 | 10,84 | 10,95d |
| | Degumming-Nötralizasyon | 12,53 | 12,42 | 12,67 | 12,54e |
| | Ağartma | 3,90 | 4,38 | 3,38 | 3,89b |
| | Vinterizasyon | 6,86 | 6,90 | 6,52 | 6,76c |
| | Deodorizasyon | 1,07 | 1,06 | 1,12 | 1,08a |

* Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01)

Ham yağ örneklerinin peroksit değerleri ortalama olarak 10,95 meqO₂/kg iken bu değer degumming-nötralizasyon aşamasında 12,54 meqO₂/kg'a yükselmiştir. Ancak ağartma aşamasında önemli oranda düşüş göstererek 3,89 meqO₂/kg olmuş, vinterizasyon aşamasında tekrar değişim göstererek 6,76 meqO₂/kg değerine ulaşmıştır. Rafinasyonun son aşaması deodorizasyon işlemi sonrası ise 1,08 meqO₂/kg belirlenmiştir.

Varyans analizi sonucunda, kimyasal rafinasyon yönteminin işlem aşamaları arasındaki farklılıklar istatistiki açıdan P<0,01 düzeyinde önemli bulunmuştur. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, gruplar Çizelge 6'da gösterilmiştir. Kimyasal rafinasyon işlem aşamaları çıkışı örneklere ait ortalama peroksit değerleri arasında 5 ayrı grup oluşmuştur. Buna göre, peroksit değerlerine her bir aşamanın istatistikî olarak farklı düzeylerde etkilediği anlaşılmaktadır.

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).

Yağlı hammaddelerde çok az düzeyde oksidatif bozulmanın olması normal karşılanabilmektedir. Çünkü bu bozulma ürünleri rafinasyon işlemleri ile uzaklaştırılabilmektedir (Taşan 1999). Yağ kaynağına uygulanan ekstraksiyon teknikleri peroksit sayısı üzerine etkili olduğu bilinmektedir (Dimic ve ark. 1994). Bununla beraber, Yağlı tohum ve yağlı meyvelerin 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 (Taşan 1999). Degumming-nötralizasyon aşamasındaki yükselişte peroksit sayısı en yüksek değerlere ulaşmış olup yağın hava ile temas ihtimali ile buna bağlı olarak işlem süresinin bu değeri arttırıcı yönde etkisi olduğu düşünülebilir.

Ağartma aşamasında önemli oranda peroksit değerindeki düşüşlerin mevcut peroksitlerin parçalanmasından kaynaklandığı bildirilmektedir (Howes ve ark.1990). Ağartma aşamasında uygulanan sıcaklık, süre, vakum, ağartma toprağı katılma oranları ve çeşitleri etkili faktörlerdir. Ağartma işleminin peroksit sayısını Ostric ve ark. (1980) azaltıcı, List ve ark. (1972) ile Dimic ve ark. (1994) arttırıcı etkilerinin olduğunu belirlemişlerdir. Dimic ve ark. (1994), ağartma prosesinin yağın stabilitesine etki derecesinin çok miktarda ağartma toprağı kullanımı ile tokoferol miktarındaki azalma ve konjugen trien miktarının artışı ile ilgili olduğunu vurgulamaktadır.

Peroksit sayısı, kimyasal rafinasyonun deodorizasyon aşamasında önemli miktarda uzaklaştırılmış ancak çok az miktarda peroksit kalmıştır. Deodorizasyon aşamasında uygun olmayan çalışma koşulları oksidasyon ürünlerinin tamamen uzaklaştırılmasını engellemektedir (Jawad ve ark. 1983). Bayaz (1992), yüksek olan peroksit değerlerinin kimyasal rafinasyonun her kademesinde düştüğünü belirlerken, Moo ve ark. (1995), kimyasal rafinasyon aşamalarında oksidatif stabiliteleri peroksit değerlerine göre ham yağ > degumming > nötralizasyon > deodorizasyon > ağartma şeklinde sıralanmıştır. Bu tez

çalışması sonuçlarına göre, oksidatif stabilite sıralaması peroksit değerlerine göre deodorizasyon > ağartma > vintemizasyon > hamyağ > kombine degumming-nötralizasyon şeklinde belirlenmiştir.

“Türk gıda kodeksi bitki adı ile anılan yağlar tebliği” (Tebliğ No: 2012/29)’ ne göre peroksit sayısı rafine yağlarda en çok 10,0 meqO₂/kg yağ olmalıdır. Çalışma sonuçları tebliğ değerleri ile uyum içerisindedir (Anonim 2012).

4.7. Yağ Asidi Bileşimleri

Kimyasal rafinasyon uygulanan üniteden üç üretim döneminde işlem aşamaları süresince alınan mısır yağı örneklerinin yağ asiti bileşimleri Çizelge 7’de, yağ asiti bileşimleri ortalama değerleri, toplam doymuş yağ asitleri, toplam tekli doymamış yağ asitleri, toplam çoklu doymamış yağ asitleri, toplam doymamış yağ asitleri, toplam *trans* yağ asitleri, toplam çoklu doymamış yağ asitlerinin toplam doymuş yağ asitlerine oranları ise Çizelge 8’de gösterilmiştir.

Rafinasyon ünitesinden üç farklı üretim döneminde alınan ve incelenen mısır yağı örneklerinde toplam olarak 10 çeşit yağ asiti belirlenmiştir. Bazı mısır yağı örneklerinde ise elaidik asit (*trans* oleik asit, C18:1*t*) oluşumlarına da rastlanmıştır. Çalışmada elde edilen verilere göre mısır yağı örneklerinde en yüksek oranlarda bulunan yağ asitleri palmitik (C16:0), oleik (C18:1) ve linoleik (C18:2) asitlerdir. Devamında % 2’leri aşan oranlarda stearik asit (C18:0) ile oranı %1’e oldukça yaklaşan linolenik (C18:3) asittir. Diğer yağ asitleri, miristik (C14:0), palmitoleik (C16:1), araşidik (C20:0), eikosadienoik (C20:2), gadoleik (C20:1), %1 değerinin oldukça altına kalmaktadır.

Yağ asiti bileşimlerindeki değişimlerin ve yeni oluşumların daha iyi anlatımı için palmitik (C16:0), stearik asit (C18:0), oleik (C18:1), linoleik (C18:2), linolenik (C18:3) asitleri, elaidik asit (*trans* oleik asit, C18:1*t*) ve bu yağ asitlerinin toplamlarından oluşan doymuş, tekli doymamış, çoklu doymamış ve toplam doymamış yağ asitleri oranları ayrı ayrı istatistiki analize tabi tutulmuş olup gerekli değerlendirmeler yapılmıştır. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, gruplar Çizelge 8’de gösterilmiştir.

Çizelge 7 ve Çizelge 8 incelendiğinde, üç farklı üretim döneminde alınan ve incelenen mısır yağı örneklerinde miristik (C14:0), palmitik (C16:0), stearik asit (C18:0) ve araşidik (C20:0) olmak üzere 4 çeşit doymuş yağ asitinin belirlendiği görülmektedir. Bu yağ asitlerinin toplamından oluşan toplam doymuş yağ asitleri oranı ortalama olarak ham mısır yağında %13,278 iken, rafinasyon işlemi sonucunda %13,739 oranında belirlenmiştir. Rafinasyon işlemi sürecinde toplam doymuş yağ asitleri bir miktar dalgalanma göstermiş

Çizelge 7. Rafinasyon aşamaları sürecinde yağ asiti bileşimleri (%)

| Yağ Asitleri (%) | Ham Yağ | | | Degumming-Nötralizasyon | | | Ağartma | | | Vinterizasyon | | | Deodorizasyon | | |
|------------------|---------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|---------------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| | I | II | III | I | II | III | I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| C14:0 | 0,026 | 0,026 | 0,028 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,026 | 0,028 |
| C16:0 | 10,568 | 10,536 | 10,636 | 11,111 | 11,121 | 11,111 | 11,099 | 11,098 | 11,089 | 11,303 | 11,244 | 11,213 | 11,165 | 11,108 | 11,168 |
| C16:1 | 0,089 | 0,093 | 0,089 | 0,038 | 0,038 | 0,038 | 0,041 | 0,041 | 0,041 | 0,066 | 0,056 | 0,057 | 0,052 | 0,058 | 0,060 |
| C18:0 | 2,174 | 2,159 | 2,164 | 2,065 | 2,074 | 2,056 | 2,077 | 2,066 | 2,078 | 2,056 | 2,068 | 2,068 | 2,053 | 2,051 | 2,050 |
| C18:1 | 30,592 | 30,545 | 30,602 | 30,473 | 30,469 | 30,474 | 30,467 | 30,457 | 30,459 | 30,482 | 30,472 | 30,521 | 30,494 | 30,483 | 30,482 |
| C18:1t | - | - | - | - | - | - | 0,040 | 0,040 | 0,040 | 0,039 | 0,041 | 0,039 | 0,039 | 0,041 | 0,039 |
| C18:2 | 54,698 | 54,787 | 54,625 | 54,448 | 54,438 | 54,458 | 54,355 | 54,385 | 54,386 | 54,197 | 54,262 | 54,224 | 54,299 | 54,379 | 54,336 |
| C18:3 | 0,993 | 0,993 | 0,993 | 0,973 | 0,968 | 0,971 | 0,976 | 0,966 | 0,966 | 0,971 | 0,973 | 0,959 | 0,977 | 0,971 | 0,969 |
| C20:0 | 0,506 | 0,506 | 0,503 | 0,500 | 0,500 | 0,500 | 0,545 | 0,545 | 0,547 | 0,500 | 0,500 | 0,518 | 0,525 | 0,512 | 0,501 |
| C20:2 | 0,049 | 0,049 | 0,051 | 0,055 | 0,055 | 0,055 | 0,058 | 0,058 | 0,058 | 0,050 | 0,051 | 0,053 | 0,051 | 0,054 | 0,053 |
| C20:1 | 0,305 | 0,306 | 0,309 | 0,308 | 0,308 | 0,308 | 0,313 | 0,315 | 0,307 | 0,307 | 0,304 | 0,319 | 0,316 | 0,317 | 0,314 |

Çizelge 8. Rafinasyon aşamaları sürecinde yağ asiti bileşimleri ortalama değerleri (%)*

| Yağ Asitleri (%) | | Ham Yağ | Degumming- Nötralizasyon | Ağartma | Vinterizasyon | Deodorizasyon |
|------------------------------------|----------------|---------|-----------------------------|----------|---------------|---------------|
| Miristik | C14:0 | 0,026 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,028 |
| Palmitik | C16:0 | 10,580a | 11,114b | 11,095b | 11,253b | 11,147b |
| Palmitoleik | C16:1 | 0,090 | 0,038 | 0,041 | 0,060 | 0,057 |
| Stearik | C18:0 | 2,167a | 2,065b | 2,073b | 2,064b | 2,051b |
| Elaidik asit | C18:1 <i>t</i> | -a | -a | 0,040b | 0,039b | 0,039b |
| Oleik | C18:1 | 30,580a | 30,472a | 30,461a | 30,492a | 30,486a |
| Linoleik | C18:2 | 54,703a | 54,449ab | 54,375ab | 54,228b | 54,339ab |
| Linolenik | C18:3 | 0,993a | 0,970a | 0,970a | 0,968a | 0,972a |
| Araşidik | C20:0 | 0,505 | 0,500 | 0,546 | 0,506 | 0,513 |
| Eikosadienoik | C20:2 | 0,050 | 0,055 | 0,058 | 0,051 | 0,052 |
| Gadoleik | C20:1 | 0,306 | 0,308 | 0,312 | 0,310 | 0,316 |
| Toplam Doymuş Yağ Asitleri | | 13,278a | 13,708b | 13,743b | 13,852b | 13,739b |
| Toplam Tekli Doymamış Yağ Asitleri | | 30,976a | 30,818a | 30,854a | 30,901a | 30,898a |
| Toplam Çoklu Doymamış Yağ Asitleri | | 55,746a | 55,474b | 55,403b | 55,247c | 55,363bc |
| Toplam Doymamış Yağ Asitleri | | 86,722a | 86,292ab | 86,257ab | 86,148b | 86,261ab |
| Toplam Doymamış/Toplam Doymuş | | 6,531 | 6,295 | 6,276 | 6,219 | 6,278 |
| Toplam <i>Trans</i> Yağ Asitleri | | -a | -a | 0,040b | 0,039b | 0,039b |

*Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01)

olsa da sadece degumming-nötralizasyon aşamasının etkili olduğu, bu farklılığın istatistiki açıdan $P<0,01$ düzeyinde önemli olduğu bulunmuştur.

Çizelge 8 incelendiğinde, palmitik (C16:0) asit oranının ortalama %10,580-11,253 arasında olduğu, degumming-nötralizasyon işlemiyle bu yağ asiti oranının ortalama %11,114 değerine ulaştığı görülmektedir. Bu oran vinterizasyon aşamasında ortalama %11,253 değerine ulaşmıştır. Rafinasyon işlemleri sürecinde stearik asit (C18:0) oranı ortalama %2,051-2,167 arasında değişmektedir. En yüksek değer ham mısır yağında, en düşük değer ise deodorizasyon çıkışı mısır yağında belirlenmiştir. Varyans analizi sonucunda, palmitik asit (C16:0) ve stearik asit (C18:0) için oluşan farklılıklar istatistiki açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 2 ayrı grubun olduğu görülmüştür. Her iki doymuş yağ asiti için, degumming-nötralizasyon, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon çıkışı mısır yağlarının istatistiki olarak birbirleri ile aynı oldukları belirlenmiştir.

Rafinasyon işlemlerinde, vinterizasyon işlemi palmitik ve stearik asitler gibi erime noktası yüksek olan doymuş yağ asitleri miktarlarında değişim görülebilmekte, bu değişim genelde azalma yönünde olabilmektedir (Taşan ve Demirci 2003, Nas ve ark. 2002). Karaali (1981) ve Taşan ve Demirci (2003) çalışmalarında, ayçiçeği yağının rafinasyonunda palmitik ve stearik asit oranlarında azalmalar belirlenmiştir. Bizim çalışmamızda, istatistiki değerlendirmede açıklandığı üzere, ham mısır yağına degumming-nötralizasyon işlemi uygulandıktan sonra istatistiki anlamda önemli değişimler görülmüş olup, bundan sonraki aşamaların etkisi olmamıştır. Gegiou ve Georgouli (1980), kimyasal rafinasyonun zeytinyağındaki palmitik asitin miktarına etkili olmadığını belirtmektedir. Çalışkan (2008) çalışmasında ham mısır yağının rafinasyonu sırasında degumming-nötralizasyon aşaması sonrası palmitik asitte artış belirlemiştir. Aynı çalışmada bizim bulgularımıza benzer olarak ham mısır yağına oranla ağartma ve deodorizasyon çıkışı mısır yağlarında miristik asit oranları daha yüksektir. Sözkonusu çalışmalarda görülen farklılıklarda uygulanan rafinasyon yöntemlerinde kullanılan farklı işlem parametrelerinden de kaynaklanıyor olabilir. Literatürlerdeki değerlendirmeler ışığında, rafinasyon uygulamalarında bazı işlem aşamalarının etkileri istatistiksel anlamda önem taşıyor olsa bile, genelde doymuş yağ asitleri açısından yağ asiti bileşimlerini büyük oranda etkileyebilecek sonuçlar ortaya çıkmamaktadır.

Çizelge 7 ve Çizelge 8 incelendiğinde, üç farklı üretim döneminde alınan ve incelenen mısır yağı örneklerinde palmitoleik (C16:1), oleik (C18:1) ve gadoleik (C20:1) olmak üzere 3

çeşit tekli doymamış yağ asitinin belirlendiği görülmektedir. Bu yağ asitlerinin toplamından oluşan toplam doymamış yağ asitleri oranı ortalama olarak ham mısır yağında %30,976 iken, rafinasyon işlemi sonucunda %30,898 oranında belirlenmiştir. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi sürecinde oluşan farklılıklar istatistiki açıdan önemsiz ($P>0,01$) bulunmuştur. Diğer taraftan, linoleik (C18:2), linolenik (C18:3) ve eikosadienoik (C20:2) asit olmak üzere 3 çeşit çoklu doymamış yağ asiti belirlenmiş olup, ham mısır yağında ortalama %55,746, rafinasyon sonunda ise ortalama %55,363 olarak belirlenmiştir. Varyans analizi sonucunda, oluşan farklılıklar istatistiki açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 3 ayrı grup oluşmuştur. Toplam tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşan toplam doymamış yağ asitlerinin ortalama değeri ham mısır yağında %86,722, rafinasyon sonunda, deodorizasyon çıkışı yağda ise ortalama %86,261 olarak belirlenmiştir. Rafinasyon sürecinde meydana gelen değişimler istatistiki açıdan önemli ($P<0,01$) bulunmuş ve 2 ayrı grup oluşmuştur. Ayrıca, toplam doymamış/toplam doymuş yağ asitleri oranı ham mısır yağında %6,531 iken, bu değer deodorizasyon işlemi neticesinde %6,278 değerine düşüş göstermiştir.

Rafinasyon işlemleri sürecinde, tekli doymamış yağ asitlerinden oleik (C18:1) asitin değerleri ortalama %30,461-30,580 arasında, çoklu doymamış yağ asitlerinden linolenik (C18:3) asitin değerleri %0,968-0,993 arasında bulunmuştur. Varyans analizi sonucunda, oleik (C18:1) ve linolenik (C18:3) için oluşan farklılıkların istatistiki açıdan önemsiz ($P>0,01$) olduğu, rafinasyon işlemlerinin istatistiki değerlendirmelere göre etkili olmadığı anlaşılmıştır. Çoklu doymamış yağ asitlerinden linoleik (C18:2) asitin oranı ortalama %54,228-54,703 arasında değişim gösterirken, en yüksek değeri ham mısır yağında, en düşük değeri ise vinterezasyon çıkışı mısır yağında belirlenmiştir. Oluşan farklılıkların istatistiki açıdan önemli ($P<0,01$) olduğu ve 2 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür.

Rafinasyon işlemleri sırasında kullanılan, su, alkali-asit, ağartma toprakları ile muameleler, yüksek sıcaklıklar, hava ile temaslar ile oksidatif olaylar, geometrik izomerizasyon olayı, vinterezasyon aşamalarında doymuş yağ asitlerin de görülebilen değişimler sonucu tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinde bazı değişimler görülebilmektedir (Taşan 1999). Literatürde yer alan çeşitli çalışmalarda (Wilding ve ark. 1963, Morrison ve Robertson 1978, Jinsuk ve Seung 1983, Çalışkan 2008) bitkisel sıvı yağların yağ asiti bileşimlerinin rafinasyon aşamaları sürecinde önemli değişimler göstermediği ifade edilmektedir. Mariod ve ark. (2012) deodorizasyonu sırasında yağ asiti bileşimlerinde herhangi bir değişiklik görülmediğini belirtmektedirler. Çalışkan (2008) çalışmasında mısır

yağında bulunan doymamış yağ asitlerinin (oleik, linoleik) rafinasyon işlemlerinden etkilenmediğini, sadece deodorizasyon sırasında linolenik asit değerlerinde bir miktar azalma olduğunu belirtmektedir. Bizim çalışmamızda da linolenik asitte bir miktar azalma belirlenmiştir. Benzer şekilde oleik asit oranında da rafinasyon sürecinde azalmalar görülmüştür. Ancak yukarıda da ifade edildiği gibi, istatistiksel değerlendirmeler sonucunda bu değişimlerin istatistikî anlamda önemi bulunmamaktadır. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, ham yağlar ile rafine yağların tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinin oranları arasında çok az fark olduğunu göstermektedir. Literatürde yer alan bu durum çalışma sonuçlarımız ile uyum içerisindedir. Ayrıca, Karaali (1981) vinterizasyon, esterifikasyon ve hidrojenizasyon dışında uygulanan rafinasyon işlemlerinin etkisinin olmadığını vurgulamaktadır.

Çizelge 7 ve Çizelge 8 incelendiğinde, üç farklı üretim döneminde alınan ve incelenen mısır yağı örneklerinde Rafinasyon işlemleri sürecinde, ağartma aşaması çıkışı mısır yağı örneklerinde ortalama %0,040 değerinde elaidik asit (*trans* oleik asit, C18:1*t*) belirlenmiştir. Deodorizasyon aşaması çıkışı mısır yağı örneklerinde elaidik asitte (*trans* oleik asit, C18:1*t*) artış görülmemiş olup, ortalama %0,039 değerinde bulunmuştur. Varyans analizi sonucunda, elaidik asit (*trans* oleik asit, C18:1*t*) için oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P < 0,01$) bulunurken, 2 ayrı grubun olduğu görülmüştür. Ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon çıkışı mısır yağları aynı grupta yer almaktadır.

Çalışmada belirlenen yağ asitlerinin rafinasyon işlemi sonunda aldığı değerler “Türk gıda kodeksi bitki adı ile anılan yağlar tebliği” (Tebliğ No: 2012/29)’ n de belirtilen sınırlar içerisindedir.

Yağlı tohumlardan ham yağ elde edilmesi aşamalarında uygulanan yüksek sıcaklık ve sürelerden dolayı bitkisel ham sıvı yağlarda dahi *trans* yağ asiti oluşumlarına rastlanabilmektedir (Taşan ve Demirci 2003, Yılmam ve Taşan 2008, Taşan ve ark. 2011). Çalışmamızda ham mısır yağ örneklerinde *trans* yağ asiti belirlenmemiştir. Buna karşın, ağartma aşaması çıkışı yağlarda belirlenen elaidik asitin (*trans* oleik asit, C18:1*t*), uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak özellikle de ortamda oksijen bulunmasıyla doymamış yapıdaki yağ asitlerinde oluşan geometrik izomerizasyondan kaynaklandığı (Grothues 1981) bildirilmektedir. Taşan (1999) çalışmasında ayçiçeği rafinasyonu sırasında ağartma aşamasıyla elaidik asitte artış belirlerken, Çalışkan (2008) ise mısır yağının rafinasyonunda

sadece *trans* linoleik asit belirlemiştir. Diğer taraftan çalışmamızda, deodorizasyon işlemi ile *trans* yağ asiti miktarında artış görülmemiştir. Çeşitli çalışmalarda (Eder 1982, Ferrari ve ark. 1996, Duchateau ve ark. 1996, Taşan ve Demirci 2003) bu aşamada kullanılan yüksek sıcaklık ve uzun süre parametrelerine bağlı olarak geometrik izomerasyon olayının gerçekleştiği belirtilmektedir. Rafinasyon işlemlerinin, deodorizasyon aşamasında uygulanan sıcaklık derecesi ve süre, basınç miktarı ve kullanılan buhar oranı *trans* yağ asiti oluşumunda önemli etkilere sahiptir (Wolff 1993b, Kemeny ve ark. 2001). *Trans* yağ asitlerinin belirlendiği ağartma aşamasında örneklere 750 mgh vakum ile 160°C sıcaklık uygulanmış, deodorizasyon aşamasında sıcaklık 170°C' ye kadar çıkmıştır. Deodorizasyon aşamasında kullanılan farklı çalışma parametreleri ile deodorize edilen yağın yağ asiti bileşimindeki farklılıklar değişik oranlarda ve çeşitte *trans* yağ asitleri oluşumuna neden olabilmektedir (Taşan ve ark. 2011).

4.8. Element İçerikleri

Kimyasal rafinasyon aşamalarından alınan mısır yağı örneklerinin element içeriği değerleri Çizelge 9'da gösterilmiştir. Rafinasyon ünitesinden üç farklı üretim döneminde alınan mısır yağı örnekleri toplam olarak 14 element için analiz edilmiş olup rafinasyon aşamaları sürecindeki değişimler belirlenmiştir. Belirlenen elementler sodyum (Na), magnezyum (Mg), potasyum (K), fosfor (P), kalsiyum (Ca), mangan (Mn), demir (Fe), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), çinko (Zn), kobalt (Co), krom (Cr) ve bakır (Cu) elementleridir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, gruplar yine Çizelge 9'da gösterilmiştir.

Çizelge 9 incelendiğinde, mısır yağı örneklerinin Na elementi değerlerinin rafinasyon aşamalarında azalma gösterdiği görülmektedir. Na elementi değeri ham mısır yağında ortalama 38 ppm düzeyinden rafinasyon sonrası rafine yağda ortalama 8,97 ppm değerine düşmüştür. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistiki açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 2 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. Na elementi için, degumming-nötralizasyon, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon çıkışı mısır yağlarının istatistiki olarak birbirleri ile aynı oldukları belirlenmiştir. istatistiki olarak önemli azalma degumming-nötralizasyon işlemi ile olmuştur. Yüksel (2010) çalışmasında, rafine mısır yağının Na elementi içeriğini 0,858-1,832 ppm aralığına olmak üzere ortalama 1,341 ppm düzeyinde belirlemiş olup, bulduğumuz değerlerden oldukça düşüktür. Diğer taraftan, aynı araştırmacı bitkisel karışım yağlarında Na elementi içeriğini 6,592 ppm olarak belirlemiştir. Iskander (1993)'in çalışmasında ayçiçeği, susam, keten tohumu, soya, mısır ve zeytin yağlarından oluşan örneklerinde Na elementini 2,44-12,9 ppm aralığında belirlenirken, bizim belirlediğimiz değer bu aralığın içerisinde yer almıştır.

Diğer taraftan, Mg elementi değeri degumming-nötralizasyon ve ağartma işlemleri ile düşüş göstermekte iken, vinterizasyon ve deodorizasyon işlemleri sonucunda artışlar göstermiştir. Bununla birlikte, ham mısır yağına göre rafinasyon işlemi sonucunda Mg elementi değeri ortalama olarak 1,38 ppm değerine düşmüştür. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistiki açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 3 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. Mg elementi için, degumming-nötralizasyon, ağartma ve vinterizasyon işlemlerinin istatistiki olarak önemli etki göstermiştir. Yüksel (2010) çalışmasında, rafine mısır yağı örneklerinde Mg elementi içeriğini 0,003-0,027 ppm

aralığında belirlemiştir. Aynı araştırmacı bazı ayçiçeği yağı ve bitkisel karışım yağlarında ise 0,157-0,372 ppm aralığında belirlemiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar bu bulgulardan oldukça yüksektir. Yağlı tohum ve yağlı meyvelerdeki element içerikleri topraktaki elementlerin dağılımına, evre ve iklim koşullarına, çeşit özelliklerine ve işleme koşullarına bağlı olarak önemli düzeylerde farklılık gösterebilir (Tuna 2011). Sağlam ve ark. (1993) N, P, K, Ca ve Mg gibi elementlerin bitkiler tarafından daha fazla miktarda kullanıldığını ve bitki gelişimi için önemli elementler olduğunu bildirmektedir. Diğer taraftan, Lepri ve ark. (2011) Mg elementinin yağda oksidatif bozulmayı teşvik ettiğini vurgulamaktadır.

K elementi değeri ham mısır yağında ortalama 11,74 ppm düzeyinde iken, degumming-nötralizasyon işlemiyle azalma, ağartma ve vinterizasyon işlemleri ile artma görülmüştür. K elementi değeri rafınasyon işlemi sonucunda ortalama olarak 9,78 ppm olarak belirlenmiştir. Varyans analizi sonucunda, rafınasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 3 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. K elementi için, degumming-nötralizasyon, ağartma ve vinterizasyon işlemleri istatistiki olarak önemli etki göstermiştir. Iskander (1993)'in çalışmasında ayçiçeği, susam, keten tohumu, soya, mısır ve zeytin yağlarından oluşan örneklerinde K elementini 5,93-47,2 ppm aralığında belirlenirken, bizim belirlediğimiz değer bu aralığın içerisinde yer almıştır. Aynı çalışmada margarin örneklerin de K değerlerinin 1140 ppm değerine kadar çıkabildiği vurgulanmıştır.

Ca elementi değeri ise ham mısır yağında ortalama 108,09 ppm değerinde iken degumming-nötralizasyon işlemiyle düşüş göstermiştir. Buna karşılık, bu element değeri ağartma ve vinterizasyon işlemleri ile artışlar göstermiştir. Ca elementi değeri deodorizasyon işlemi sonucu önemli bir düşüş göstererek ortalama 8,27 ppm seviyesine inmiştir. Varyans analizi sonucunda, rafınasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 4 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. Ca elementi içeriğine degumming-nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon aşamaları istatistiki olarak önemli etkiler göstermiştir. Yüksel (2010), rafine mısır yağında Ca elementi değerlerini 0,053-0,113 ppm arasında olmak üzere belirlerken, bulduğumuz değerlerden oldukça düşüş kalmaktadır. Kamyshin ve Derevyanko (1972) P, K, Na, Ca, Mg ve Fe elementlerinin miktarlarını rafınasyon işlemleri sürecinde kullanılan yıkama suyunun bileşiminin de etkilediğini belirlemiştir. Diğer taraftan, Garrido ve ark. (1993), bitkisel likit yağlarda Na ile K ve Ca ile Mg elementleri arasında kuvvetli bir ilişki belirlemişlerdir.

Diğer taraftan, P elementi değeri rafinasyon işlemi başlangıcında ortalama 107,13 ppm düzeyinden rafinasyon işlemi aşamaları ile sürekli azalmalar göstererek rafine mısır yağında ortalama 0,264 ppm olarak belirlenmiştir. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 3 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. Taşan (1999) yağ ekstraksiyon metotlarının ham yağlardaki P elementi içeriğine etkisinin bilindiğini vurgulamaktadır. Güler (2009) bitkisel yağların içerdiği fosforun fosfolipitlerden kaynaklandığını ve miktarının yağlı tohumun çeşidine, toprak ve iklim koşullarına bağlı olduğunu belirtmektedir. P elementi içeriğine degumming-nötralizasyon aşaması en önemli etkide bulunan aşama olup uzaklaştırılan fosfolipidler sebebiyle P içeriği de azalma göstermiştir. Ayrıca P miktarının azalmasında nötralizasyon işleminde oluşan soap-stockun ayrıştırılmasıyla sürükleyici etki olabilmektedir. Çeşitli araştırmacılar (Dimic ve ark. 1994, Taşan 1999, Vintila 2009) deodorizasyon işlemi öncesi P elementi içeriğinin mutlaka azaltılması ($<5\text{ppm}$) gerektiğini belirtmektedir. Rafinasyonun etkin bir şekilde yapıp yapılmadığının kontrolünde rafine yağlardaki P miktarı belirleyici bir rol oynamaktadır (Evans ve ark. 1974). Çalışmamızda elde edilen P değeri, literatürde verilen değerlere göre oldukça makul düzeylerde olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 9 incelendiğinde, Mn elementi değeri ortalama 0,096 ppm iken, degumming-nötralizasyon işlemi sonrası ortalama 0,107 ppm ve deodorizasyon işlemi sonrası ortalama 0,018 ppm düzeylerinde olduğu anlaşılmaktadır. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 3 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. Mn elementi yağların bileşiminde eser miktarda bulunabilecek ağır metal iyonlarından (Nergiz 1991). Pehlivan ve ark. (2008), rafine mısır yağlarında 0,0012-0,0017 ppm aralığında Mn elementi belirlemiş olup, bulduğumuz değerlerden düşüktür. Aynı çalışmada soya ve fındık yağlarında sırasıyla 0,022 ppm ve 0,019 ppm belirlenmiş olup, sonuçlarımıza benzerdir. Bakırcıoğlu ve ark. (2013) rafine mısır yağında, üç farklı analiz metodu ile 0,002-0,042 ppm aralığında belirlemiştir. Mn elementi bitkisel yağların oksidatif stabilitesine olumsuz etki göstermektedir (Leonardis ve ark. 2000).

Fe elementi değerlerinin ise rafinasyon aşamaları sürecinde sürekli azalma gösterdiği, başlangıçta ortalama 4,65 ppm düzeyinde olan Fe elementi değerinin rafinasyon sonunda ortalama 0,54 ppm seviyesine düştüğü de görülebilmektedir. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 5 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. Rafinasyon yönteminin her bir aşamasının istatistikî olarak

önemli etkiler gösterdiği görülmüştür. Kaliteli ve stabil bir yağ elde etmenin başlangıç noktası ham yağda istenmeyen element seviyelerinin düşük tutulmasıdır (Yüksel 2010). Çalışmamız sonuçlarına göre, rafinasyon işlemi ham mısır yağında bulunan Fe değeri % 88,4 oranında azalma göstermiştir. Pehlivan ve ark. (2008) Fe değerini rafine mısır yağında 0,0039-0,0352 ppm aralığında belirlemiş olup bulduğumuz değerlerden düşüktür. Bakırcıoğlu ve ark. (2013) ise yine rafine mısır yağında farklı analiz metotları kullanarak belirledikleri Fe değerleri 0,730-8,398 ppm aralığında değişim göstermektedir. Yüksel (2010) rafine mısır yağlarında 0,211-0,435 ppm aralığında Fe değerlerini belirlemiş olup, bulgular sonuçlarımıza yakındır. Ham yağ içerisinde bulunan Fe elementinin protein, fosfolipit ve diğer lipit taşıyıcılara bağlı olarak bulunduğu (Evans ve ark 1974) ve fosfolipidlerin 9-450 mg Fe/kg Fe bağladıkları (Peredi ve Balogh 1981) bilinmektedir. Dolayısıyla degumming-nötralizasyon işlemi ile uzaklaştırılan fosfolipit ve zamksı maddeler ile ayrıştığı ve nötralizasyon ile oluşan soapstockun sürükleyici etkisiyle de uzaklaştığı (Taşan 1999) bilinmektedir. Ağartma aşamasında kullanılan ağartma toprağının etkisiyle de azalma görülmektedir. Bazı çalışmalarda, ağartma ve deodorizasyon işlemlerinde ağartma toprağı ve proses ekipmanları kaynaklı metal kontaminasyonları ile Fe değerinde artışlar da belirlenmiştir. Alpaslan (1997), rafinasyon işlemleri ile Fe elementinin tamamen uzaklaştırılmasının mümkün olmadığını vurgulamaktadır. Fe yağların oksidasyonunda prooksidan özelliği nedeniyle katalizör rolü oynamaktadır. Bu nedenle yağlarda çok yüksek seviyelerde bulunması sakıncalıdır ve rafinasyon işlemiyle yağdan uzaklaştırılması zorunludur (Güler 2009).

Çizelge 9 incelendiğinde, ham mısır yağı örneklerinde Pb elementinin bulunduğu görülebilmektedir. Ham mısır yağı örneklerinde ortalama 0,227 ppm seviyesinde belirlenen Pb elementi değeri rafinasyon işlemleri sürecinde sürekli azalmalar göstermiştir. Rafinasyon

Çizelge 9. Rafinasyon aşamaları sürecinde element içerikleri (ppm)

| Aşama | Üretim dönemleri | Na | Mg | K | P | Ca | Mn | Fe | Pb | Cd | Ni | Zn | Co | Cr | Cu |
|-----------------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|--------------|----------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|----------------|
| Ham Yağ | 1 | 37,84 | 21,05 | 11,31 | 106,77 | 108,09 | 0,098 | 4,64 | 0,239 | 0,062 | 0,912 | 2,01 | 0,051 | 1,45 | 0,142 |
| | 2 | 37,75 | 21,15 | 12,97 | 107,36 | 107,48 | 0,096 | 4,68 | 0,228 | 0,053 | 0,883 | 1,94 | 0,045 | 1,41 | 0,155 |
| | 3 | 38,41 | 21,23 | 10,96 | 107,25 | 109,06 | 0,095 | 4,64 | 0,215 | 0,056 | 0,902 | 1,95 | 0,044 | 1,40 | 0,147 |
| | Ortalama | 38,00a | 21,14a | 11,74a | 107,13a | 108,21a | 0,096a | 4,65a | 0,227a | 0,057a | 0,899a | 1,97a | 0,047a | 1,42a | 0,148a |
| Degumming- Nötralizasyon | 1 | 10,05 | 1,12 | 1,49 | 1,24 | 31,68 | 0,103 | 3,54 | 0,189 | 0,003 | 0,501 | 0,17 | 0,032 | 0,051 | 0,051 |
| | 2 | 9,84 | 1,12 | 1,14 | 1,04 | 31,13 | 0,110 | 3,12 | 0,185 | 0,003 | 0,484 | 0,19 | 0,028 | 0,074 | 0,052 |
| | 3 | 10,16 | 1,17 | 0,72 | 1,15 | 31,07 | 0,109 | 3,20 | 0,175 | 0,005 | 0,462 | 0,15 | 0,027 | 0,089 | 0,057 |
| | Ortalama | 10,01b | 1,14b | 1,12c | 1,14b | 31,29c | 0,107a | 3,29b | 0,183b | 0,004b | 0,482b | 0,17b | 0,029b | 0,071c | 0,053d |
| Ağartma | 1 | 9,00 | 0,26 | 8,41 | 0,89 | 36,40 | 0,050 | 1,51 | 0,150 | TE | 0,306 | TE | 0,012 | 0,150 | 0,064 |
| | 2 | 9,69 | 0,29 | 6,38 | 0,91 | 36,61 | 0,044 | 1,46 | 0,146 | TE | 0,285 | TE | 0,010 | 0,153 | 0,059 |
| | 3 | 9,86 | 0,28 | 7,87 | 1,12 | 37,46 | 0,042 | 1,48 | 0,147 | TE | 0,262 | TE | 0,019 | 0,145 | 0,066 |
| | Ortalama | 9,52b | 0,28c | 7,55b | 0,97b | 36,83c | 0,045b | 1,48c | 0,148bc | TE | 0,284c | TE | 0,014c | 0,149b | 0,063cd |
| Vinterizasyon | 1 | 9,07 | 0,92 | 11,50 | 0,89 | 55,30 | 0,020 | 0,75 | 0,122 | TE | 0,323 | TE | TE | 0,200 | 0,088 |
| | 2 | 8,24 | 0,91 | 10,27 | 1,09 | 54,80 | 0,018 | 0,77 | 0,125 | TE | 0,327 | TE | TE | 0,196 | 0,086 |
| | 3 | 9,09 | 0,92 | 11,29 | 1,19 | 54,79 | 0,017 | 0,74 | 0,123 | TE | 0,308 | TE | TE | 0,215 | 0,083 |
| | Ortalama | 8,80b | 0,92b | 11,02a | 1,06b | 54,97b | 0,018c | 0,75d | 0,123c | TE | 0,319c | TE | TE | 0,204b | 0,086b |
| Deodorizasyon | 1 | 8,82 | 1,38 | 9,60 | 0,301 | 8,05 | 0,020 | 0,52 | 0,091 | TE | 0,096 | TE | TE | 0,079 | 0,077 |
| | 2 | 8,26 | 1,38 | 9,82 | 0,203 | 8,11 | 0,017 | 0,54 | 0,087 | TE | 0,098 | TE | TE | 0,080 | 0,075 |
| | 3 | 9,83 | 1,40 | 9,93 | 0,288 | 8,64 | 0,017 | 0,55 | 0,088 | TE | 0,112 | TE | TE | 0,077 | 0,082 |
| | Ortalama | 8,97b | 1,38b | 9,78ab | 0,264c | 8,27d | 0,018c | 0,54e | 0,089d | TE | 0,102d | TE | TE | 0,079c | 0,078bc |

TE: Tespit Edilmedi

Element LOD (ppb) = Na:20,65 ; Mg:8,316 ; K:50 ; Ca:40 ; Fe:1,056 ; Pb:17 ; Cd:0,7297 ; Ni:4,098 ; Mn:0,5189 ; Zn:1,566 ; Co:2,713 ; Cr:2,517 ; P:10 ; Cu:2,009
Farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01),

uygulamasında Pb elementi değeri ortalama 0,089 ppm değerine inmiştir. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunmuştur. Ham mısır yağındaki bu sonuçlar topraktan başlayarak insana kadar gelen besin zincirinde bir kirlenmenin olduğunun kuvvetli işareti olabilir. Saldamlı (1998) her yıl dünyamızda çeşitli nedenlerle en az 5 milyon ton kurşun kullanımının, çevremizde gıdalarda kurşun kontaminasyonunun artmasına yol açtığını vurgulamaktadır. Rafinasyon işlemleri ile çevre koşullarına bağlı olarak bulaşan Pb değerinin azaldığı görülmekle birlikte Buldini ve ark. (1997), bazı bitkisel sıvı yağlarda Pb içeriklerini 0,05 ppm değerinden daha az düzeylerde belirlemiştir. Mendil ve ark (2008) ise Pb içeriklerini çeşitli bitkisel yağlarda 0,01-0,03 ppm değerinde belirlerken, mısır yağında tespit edememişlerdir. Yüksel (2010) çalışmasında, rafine mısır yağlarında 0,040-0,140 ppm aralığında ve ortalama 0,097 ppm değerinde olmak üzere bulduğumuz değerlere benzerlik göstermektedir. Martinez ve ark. (2011) ile Pehlivan ve ark. (2008) ise rafine mısır yağında tespit edememiştir. Bakırcıoğlu ve ark. (2013) ise rafine mısır yağına uyguladıkları üç farklı analiz metodu ile 0,034-1,356 ppm değerleri arasında belirlemiştir. Küçükkolbaşı ve ark. (2014) ham mısır yağında 1,9 ppm ve rafine mısır yağında 0,04 ppm olarak belirlerken yaklaşık olarak %97,80 oranında azalma olduğunu ifade etmektedirler. Bizim çalışmamızda ise rafinasyon işlemi ile meydana gelen azalma oranı yaklaşık olarak %62,8 düzeyinde olmuştur.

Diğer taraftan Cd elementi ham mısır yağı örneklerinde (ortalama 0,057 ppm) ve degumming-nötralizasyon işlemi sonrası azalmış düzeylerde (ortalama 0,004 ppm) olmak üzere belirlenmiş olup, diğer rafinasyon aşamaları sonucu elde edilen örnekler de tespit edilebilir düzeylerde bulunamamıştır. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunmuş olup, degumming-nötralizasyon ile ağartma aşamaları istatistikî açıdan önemli etkiler göstermiştir. Ağır metallere olan Cd elementinin ham mısır yağındaki kaynağı bitkinin yetiştiği tarım toprakları kaynaklı olabileceği gibi endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübreler ve atmosferik depozitler gibi insan faaliyetleri sonucunda da (Asri ve ark., 2007) olabilmektedir. Bu element topraktan da bitkiler tarafından kolaylıkla alınabildiği bilinmektedir. Kadmiyum bitkisel gıdalara sulama suyu ile de bulaşmaktadır (Saldamlı, 1998). Küçükkolbaşı ve ark. (2014), ham mısır yağında 1,1 ppm ve rafinasyon sonucu deoderize mısır yağında ise %99,90 oranında azalma ile 0,0006 ppm düzeyinde belirlemiştir. Bizim çalışmamızda Cd elementi ham mısır yağında daha düşük oranda bulunurken, ağartma işlemi etkisiyle rafinasyon sonucu tamamen uzaklaşmıştır. Martinez (2011), çalışmasında benzer şekilde rafine mısır yağında Cd tespit edememiştir.

Buna karşın, Pehlivan ve ark. (2008) ise rafine mısır yağlarında 0,0002-0,0013 ppm olarak belirlemiştir. Yüksel (2010) ise 0,006 ppm düzeyinde bulmuştur. Üstbaş ve ark. (2009), Trakya bölgesi kaynaklı ayçiçeği tohumlarından elde edilen ham yağlarda 0,11-0,23 ppm Cd elementi belirlemiştir.

Benzer olarak, Zn elementi sadece ham mısır yağı örneklerinde ve degumming-nötralizasyon işlemi sonrası alınan örneklerde belirlenmiştir. İstatistikî değerlendirme sonucu Cd elementi ile aynıdır. Pehlivan ve ark. (2008), çalışmamızdan farklı olarak rafine mısır yağında 0,0229-0,0330 ppm değerleri arasında vermektedir. Bakırcıoğlu ve ark. (2013) ise üç farklı analiz yöntemi kullandıkları çalışmalarında, 0-6,1 ppm değerlerini bulmuşlardır. Küçükolbaşı ve ark. (2014), ham mısır yağında 4,7 ppm ve rafinasyon sonrası deodorize mısır yağında %98,94 azalma ile 0,05 ppm Zn elementi tespiti yapmışlardır. Yüksel (2010) ise rafine mısır yağında 0,035-0,089 aralığında belirlemiştir. Co elementi Cd ve Zn elementlerinden farklı olarak ağartma çıkışı mısır yağı örneklerinde de belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) düzeyde olup 4 ayrı grup oluşturmuştur. Pehlivan ve ark. (2008) ile Martinez ve ark. (2011) çalışmalarında rafine mısır yağlarında Co elementini tespit edememişlerdir. Bu durum bizim sonuçlarımız ile aynıdır. Bununla birlikte, Pehlivan ve ark. (2008) diğer rafine bitkisel yağlarda (soya, badem, ayçiçeği ve zeytinyağları) 0,0003-0,0040 ppm aralığında Co elementi belirlemişlerdir.

Ağır metallere Ni elementi değeri ham mısır yağı örneklerinde ortalama 0,899 ppm düzeylerinde iken, rafinasyon işlemi ile azalmalar göstererek deodorizasyon çıkışı örneklerde ortalama 0,102 ppm düzeyine kadar inmiştir. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 4 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. Pehlivan ve ark. (2008) çalışmasında, rafine mısır yağında 0,0015-0,0096 ppm aralığında belirlemiş olup, bizim değerlerimiz oldukça yüksek kalmaktadır. Martinez ve ark. (2011) ise rafine mısır, soya, ayçiçeği ve zeytinyağlarında Ni elementi belirleyememiştir. Diğer taraftan ise, Bakırcıoğlu ve ark. (2013) farklı analiz metotlarını kullandıkları çalışmalarında, rafine mısır yağında 0,034 ppm, 0,924 ppm ve 1,356 ppm olmak üzere üç farklı sonuç bildirmektedirler. Yüksel (2010) çalışmasında rafine mısır yağlarında ortalama 0,103 ppm düzeyinde belirlemiş olup, bizim bulgularımız ile aynıdır. Aynı araştırmacı rafine ayçiçeği, soya, fındık ve kanola yağlarında sırasıyla ortalama olarak 0,102 ppm, 0,105 ppm,

0,098 ppm ve 0,109 ppm olarak belirlemiş olup, bulduğumuz sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

Cr elementi değeri ise rafinasyon işlemi sürecinde degumming-nötralizasyon işlemiyle azalma göstermiş, fakat ağartma ve vinterizasyon işlemleri ile artışlar belirlenmiştir. Rafinasyon işleminin son aşaması olan deodorizasyon işlemi ile tekrar azalma görülmüştür. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 4 ayrı grup ortaya çıkmıştır. Martinez ve ark. (2011) çalışmasında kullandığı mısır, ayçiçeği, soya ve zeytinyağlarında Cr elementi tespit edememiştir. Bakırcıoğlu ve ark. (2013) ise bu yağlarda Cr elementi tespit ederken, rafine mısır yağındaki değeri 0-0,546 ppm aralığında açıklamıştır. Bizim bulduğumuz 0,079 ppm değerine yaklaşmaktadır.

Diğer taraftan, Cu elementi değeri ham mısır yağı örneklerinde ortalama 0,148 ppm değerinde iken, rafinasyon işlemi sonucunda, deodorize mısır yağında ortalama 0,078 ppm değeri bulunmuştur. Varyans analizi sonucunda, rafinasyon işlemi ile oluşan farklılıklar istatistikî açıdan önemli ($P<0,01$) bulunurken, 4 ayrı grubun oluştuğu görülmüştür. Rafinasyon işlemleri sürecinde Cu değerinde istatistikî anlamda önemli değişimler meydana gelmekle birlikte en büyük etkiyi degumming-nötralizasyon aşamasının yaptığı görülmektedir. Rafinasyon işlemi ile Cu değeri ham mısır yağına göre rafine mısır yağında %47,3 düzeyinde azalma göstermiştir. Küçükkolbaşı ve ark. (2014) rafine mısır yağının Cu elementi içeriğini rafinasyon işlemi ile %99,84 oranındaki azalışla birlikte 0,018 ppm olarak belirlemişlerdir. Bu değeri, Pehlivan ve ark. (2008) 0,0082-0,0138 ppm arasında, Yüksel (2010) 0,003-0,009 ppm arasında ve Martinez ve ark. (2011) 0-0,015 ppm arasında belirlemişlerdir. Bulduğumuz sonuçlar bu çalışmalarda verilen değerlerden yüksektir. Buna karşın, Bakırcıoğlu ve ark. (2013) ise rafine mısır yağında 0,568-1,658 ppm aralığında değerler vermekte olup, sonuçlarımızdan oldukça yüksektir. Bu araştırmacılar yüksek değerlerin bakır içerikli pestisitlerin kullanıldığı zirai uygulamalara ve çevresel kontaminasyonlara bağlamaktadırlar. Tarımsal amaçlarla $CuSO_4$ fungusid olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında, çok çeşitli kullanım alanları olan Cu, çevreye endüstri tozları, maden zenginleştirme ve atık sular ile bırakılmaktadır. Cu katkılı yemlerle beslenen hayvanların gübrelerinin toprağa verilmesi de Cu birikimine yol açar (Haktanır ve Arcak 1998).

Öncelikle şu belirtilmelidir ki çok sayıda bilimsel çalışma bitkisel yağların çeşitli makro ve mikro elementleri doğal olarak içerebileceğini vurgulamaktadır. Farklı bitki organlarında element sayısının oldukça fazla olduğu, farklı element sayısının da 60 sayısını bulduğu ve bu elementlerin önemli bir bölümünün bitkilerin gelişmesi için mutlaka gerekli olduğu ifade edilmektedir. Bitki gelişmesi için mutlak gerekli olan elementlerin bazıları makro elementler (C, H, O, N, P, K, Ca, Mg vb.) ve bazıları da mikro elementler (Cu, Mo, Cl, Si, Na, Zn vb.) olarak tanımlanır. Bitkinin kullandığı bu elementler yağ kaynağı olan yağlı tohumlu bitkiler ve yağlı meyveli bitkiler içinde büyük önem taşımaktadır (Sağlam ve ark. 1993). Bu elementler bitkisel mahsul olan yağlı tohumlara ve yağlı meyvelere de geçiş yapabilmektedir. Karaali (1981) bitkinin gelişme süresinde elementleri topraktan özümlediği ve yağa geçtiğini ifade etmektedir. Yağlı tohum ve yağlı meyvelerden elde edilen ham yağlardaki element içeriğine bitkinin yetiştirildiği toprak yapısı ve iklim şartları, ürünün depolama şartları ve yağ kaynağının ham yağa işleme şartları etkilidir (Taşan 1999, Güler 2009, Yüksel 2010). İlave olarak, birçok çalışmada yağlı tohumlara uygulanan ham yağ elde etme yöntemlerinin ve bu yöntemlerde kullanılan alet ve ekipmanın özelliklerinin de etkili olduğu bildirilmektedir (Nergiz 1991, Taşan 2011). Crapiste ve ark. (1999) ve Dimic ve ark. (1994) tarafından endüstriyel şartlarda presyon ve solvent ekstraksiyon gibi farklı tekniklerle elde edilmiş ham yağlarda dahi element içeriklerinde farklılıklar olabileceği ifade edilmektedir. Ayrıca, araştırmacılar (Benincasa ve ark. 2007, Jamali ve ark. 2008) çeşitli gıda işleme ekipmanlarından da bulaşma olabileceğini vurgulamaktadırlar.

Diğer taraftan, iz metaller en yaygın çevre kirleticileri arasında yer almakta olup, toprak, su ve havada değişik oranlarda bulunabilen ağır metaller belirli bir konsantrasyonun üzerinde metal kirliliğine yol açmaktadır (Tuna 2011). Tarım alanları yol, yerleşim ve sanayi bölgelerine yakın ise tarım ürünleri ağır metallerden nispeten daha fazla etkilenmektedir (Maywald ve Weigel 1997, Şahan ve Başoğlu 2009). İz metaller sağlık açısından risk oluşturabildiği gibi, yağların bozulması olayında iz metaller, serbest radikallerin oluşum oranını arttırarak zincir reaksiyonlarının hızlanmasına ve indüksiyon periyodunu kısaltarak oksidasyonun artmasına neden olurlar (Schultz ve ark. 1962).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, kimyasal rafinasyon yönteminin mısır yağına uygulanması sürecinde rafinasyon kademeleri boyunca tortu, bulanıklık, sabun miktarı, renk, serbest yağ asitliği, peroksit, yağ asidi bileşimi ve element içeriklerindeki değişimler incelenmiştir. Ham mısır yağının kimyasal rafinasyonu sürecinde tortu değerleri (%), bulanıklık değerleri (NTU) ve sabun miktarı (%) düşüş göstermiş olup, bu değerlere bilhassa degumming-nötralizasyon ve ağartma aşamalarının diğer rafinasyon aşamalarına nazaran çok etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal rafinasyonda serbest yağ asitleri baz çözeltisi ile sabun haline dönüşmektedir. Oluşan sabun fazının uzaklaştırılmasından sonra nötr yağda kalan sabun kalıntısı sıcak su ile yıkanarak uzaklaştırılır ve daha sonra yağ kurutulur. Rafine yağlarda sabun kalıntısına ait değer önemli bir kalite kriteri olarak değerlendirilmektedir. Türk Gıda Kodeksinde (Tebliğ no: 2012/29) rafine yemeklik bitkisel yağlar için verilen 50 ppm sabun değerlerinin altında tespit edilmiştir. İlgili tebliğte tortu (%) ve bulanıklık (NTU) değerleri için limit verilmemiştir.

Renk değerleri kimyasal rafinasyon sürecinde sadece ağartma aşamasında değil, aynı zamanda degumming-nötralizasyon ile deodorizasyon aşamalarında da önemli azalmalar göstermiştir. Nötralizasyon aşamasında oluşan ve uzaklaştırılan sabunun sürükleyici etkisi ile renk maddelerinin bir kısmı da uzaklaşmaktadır. Ağartma aşamasında ağartma toprağına renk maddeleri bağlanırken, deodorizasyon aşamasında da mevcut pigmentlerin yüksek ısı altında tahribi sonucu renksizleşmesiyle renk değeri düşmüştür.

Serbest yağ asitliği değeri sadece degumming-nötralizasyon aşamasında önemli düzeyde etkilenirken, diğer aşamaların etkisi önemsiz kalmıştır. Rafinasyon işlemleri sürecinde kullanılan çeşitli parametreler (sıcaklık, su, buhar, ağartma toprağı, vakum, işlem süresi vb.) serbest yağ asitliği değerlerine etkili olabilmektedir. Türk Gıda Kodeksinde (Tebliğ no: 2012/29) rafine yemeklik bitkisel yağlar için verilen 0,6 mg KOH/g asit sayısı değerinin oldukça altında tespit edilmiştir. Kimyasal rafinasyon metodunun degumming-nötralizasyon ve vinterizasyon aşamaları peroksit sayısını arttırıcı etkide bulunmuştur. Ağartma ve deodorizasyon aşamalarında ise mevcut peroksitler parçalanmış ve dolayısıyla da düşürücü etkide bulunmuştur. Elde edilen peroksit değerlerine göre, oksidatif stabilite sıralaması deodorizasyon > ağartma > vinterizasyon > hamyağ > kombine degumming-nötralizasyon şeklinde belirlenmiştir.

Kimyasal rafinasyon işlemi sürecinde incelenen mısır yağı örneklerinde 10 çeşit yağ asidi belirlenmiştir. Örneklerinde ise elaidik asit (*trans* oleik asit, C18:1*t*) oluşumlarına da rastlanmıştır. Çalışmada elde edilen verilere göre, en yüksek oranlarda bulunan yağ asitleri palmitik (C16:0), oleik (C18:1) ve linoleik (C18:2) asitlerdir. Devamında % 2'leri aşan oranlarda stearik asit (C18:0) ile oranı % 1'e oldukça yaklaşan linolenik (C18:3) asittir. Diğer yağ asitleri, miristik (C14:0), palmitoleik (C16:1), araşidik (C20:0), eikosadienoik (C20:2), gadoleik (C20:1), %1 değerinin oldukça altına kalmaktadır.

Rafinasyon işlemi sürecinde toplam doymuş yağ asitleri bir miktar dalgalanma göstermiş olsa da sadece degumming-nötralizasyon aşamasının etkili olduğu görülmüştür. Toplam doymuş yağ asitlerinin önemli bir bölümünü oluşturan palmitik (C16:0) asit ve stearik asit (C18:0) oranlarına da degumming-nötralizasyon işleminin etkin olduğu görülmüştür. Rafinasyon aşamaları sürecinde incelenen mısır yağı örneklerinde palmitoleik (C16:1), oleik (C18:1) ve gadoleik (C20:1) olmak üzere 3 çeşit tekli doymamış yağ asiti belirlenmiştir. Bu yağ asitlerinin toplamından oluşan toplam doymamış yağ asitleri oranlarında rafinasyon işlemi sürecinde fark oluşmamıştır. Diğer taraftan, linoleik (C18:2), linolenik (C18:3) ve eikosadienoik (C20:2) asit olmak üzere 3 çeşit çoklu doymamış yağ asiti belirlenmiş olup, toplam çoklu doymamış yağ asiti oranı rafinasyon sürecinde degumming-nötralizasyon ve vinterizaasyon aşamalarından etkilenmiştir. Literatürlerdeki değerlendirmeler ışığında, rafinasyon uygulamalarında bazı işlem aşamalarının etkileri istatistiksel anlamda önem taşıyor olsa bile, genelde doymuş, çoklu ve tekli doymamış yağ asitleri açısından yağ asiti bileşimlerini büyük oranda etkileyebilecek sonuçlar ortaya çıkmamaktadır. Diğer taraftan, rafinasyon işlemleri sürecinde, ağartma aşaması çıkışı mısır yağı örneklerinde düşük oranda elaidik asit (*trans* oleik asit, C18:1*t*) belirlenmiş olup, deodorizasyon aşamasının etkisi görülmemiştir. Elde edilen *trans* yağ asidi sonucu literatürdeki değerlendirmeler ışığında, oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Kimyasal rafinasyon aşamalarından alınan mısır yağı örneklerinde toplam olarak 14 element belirlenmiş olup, belirlenen elementler sodyum (Na), magnezyum (Mg), potasyum (K), fosfor (P), kalsiyum (Ca), mangan (Mn), demir (Fe), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), çinko (Zn), kobalt (Co), krom (Cr) ve bakır (Cu) elementleridir. İncelenen bütün elementlerin ham mısır yağındaki değerleri rafinasyon sürecinde farklı oranlarda azalmalar göstermiştir. Diğer bir ifade ile rafinasyon prosesi etkin olarak element içeriğini etkilemiştir. Rafinasyon sürecinde, element içeriklerinin değişimlerinde genel olarak degumming-

nötralizasyon ve ağartma işlemlerinin belirleyici olduğu görülmüştür. Ayrıca, ham mısır yağında Cd, Zn ve Co elementleri belirlendiği halde, bu rafine mısır yağlarında bu elementler tespit edilememiştir. Literatürlerdeki değerlendirmeler ışığında, Na, K, P elementlerinin bulduğumuz değerleri literatürde verilen aralıkların içerisinde yer almıştır. Buna karşın, Mg ve Ca elementleri için elde ettiğimiz sonuçlar literatürdeki bulgulardan oldukça yüksektir. Bitkilerin gelişme süresinde elementleri topraktan özümlediği ve yağa geçtiğini bilinmekle beraber, bitkinin yetiştirildiği toprak yapısı ve iklim şartları, ürünün depolama şartları ve yağ kaynağının ham yağa işleme şartlarının etkili olduğu da bilinmektedir. Bunun yanında, P, K, Na, Ca, Mg ve Fe elementlerinin miktarlarına rafinasyon işlemleri sürecinde kullanılan yıkama suyunun bileşiminin de etkili olduğu düşünülmektedir. İlave olarak, deodorizasyon işlemi öncesi P elementi içeriği (<5 ppm) azaltılmış olup, bu değer rafinasyonun etkin bir şekilde yapıp yapılmadığının kontrolünde belirleyicidir.

Literatürlerdeki değerlendirmeler ışığında, genel itibarıyla elde ettiğimiz Ni elementi içeriği yüksek, Mn, Fe, Pb, Co, Cr, Cu elementleri içerikleri benzer ve Cd, Zn elementi içerikleri ise düşük olarak belirlendiği anlaşılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, topraktan başlayarak insana kadar gelen besin zincirinde bir kirlenmenin olduğunun kuvvetli işareti olabilir. Bu ağır metallerin kaynağı bitkinin yetiştiği tarım toprakları kaynaklı olabileceği gibi endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübreler, zirai ilaçlar ve atmosferik depozitler gibi insan faaliyetleri sonucunda da bulaşmış olabilir. Rafinasyon işlemlerinin ağır metallerin miktarlarının azaltılmasında etkili olduğu ve bu açıdan rafinasyonun bitkisel sıvı yağların hem nispeten ağır metal değerlerinin azalmasıyla sağlık açısından riskin azaltılmasına olumlu etkisi görülebilmekte hem de bu metallere kaynaklanabilecek oksidatif stabilitenin olumsuz etkilenmesi belirli ölçülerde engellenebilmektedir. Bu sonuçlar, rafine sıvı yağ üretiminde kullanılacak yağ kaynaklarında, yağlı tohum ve yağlı meyveler ile bunlardan elde edilen ham yağlarda çeşitli element içeriklerinin kontrol edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Sağlık açısından önemli sorunlar oluşturan ağır metal bitkisel yağ ürünlerinde de sürekli olarak izlenmesi ve daha etkin yasal düzenlemelerin uygulanması zorunludur.

6. KAYNAKLAR

- 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.
- Aguilera JM, Lusas EW (1986). Laboratory and pilot solvent extraction of extruded high-oil corn. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63: 239-243.
- 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.
- Alpaslan M (1997). Hidrojenasyon işleminin yağların demir ve nikel içeriklerinde medana getirdiği değişimler. *Gıda teknolojisi dergisi*, 2 (3) 10-13.
- Alter M, Gutfinger T (1982). Phospholipids in Several Vegetable Oils. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, Vol. 59, 14-18.
- Anonim (1987-a). Hayvansal ve Bitkisel Yağlar Sabun Miktarı Tayini. Türk Standardı 5038, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim (1987-b). IUPAC-Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, edited by C.Paquot and A.Hautfenne, 7th edn., Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford, London, Edinburgh.
- Anonim (1990). Hayvansal ve Bitkisel Yağlar Renk Tayini Lovibond Kolorimetresi ile. Türk Standardı 7959, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim (1993). AOCS, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 3rd edn., method Ce.2-66.
- Anonim (2001). Alfa Laval Separation Methods of Analysis General Application Manual, ALS Method 4031 E 131, Book No:1608754 Alfa Laval Copenhagen A/S, Soborg, Denmark.
- Anonim (2002). Agilent 6890N Series Gas Chromatograph Operating Manual Volume 1 General Information. *Chromatography And Spectroscopy Supplies Reference Guide*. Agilent Technologies Printed in Germany. <http://www.agilent.com/chem>
- Anonim (2004). Animal and vegetable fats and oils Determination of sediment in crude fats and oils Centrifuge method TSE TS EN ISO 15301. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim (2012). Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği, Tebliğ No: 2012/29, Resmî Gazete 12.04.2012-28262, www.resmigazete.gov.tr (Erişim tarihi: 11.04.2014).
- Anonim (2013). Bitkisel Kaynaklı Yağların Önemli Özellikleri <http://www.misiryagi.net> (Erişim tarihi: 16.04.2014).

- Anonymous (1987). IUPAC-Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, edited by C.Paquot and A. Hautfenne, 7th edn., Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford, London.
- Asri FÖ, Sönmez S, Çıtak S (2007) Kadmiyum çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Derim* 24 (2) 32-39.
- Ayala J V, Calliauw G, Foubert I, Dewettinck K, Dyer B, De Greyt W (2007). Impacts of Bleaching and Packed Column Steam Refining on Cocoa Butter Properties. *J Am Oil Chem Soc*, 84, 1069–1077.
- Bakırcıoğlu D, Kurtulus YB, Yurtsever S (2013). Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. *Food Chem.*, 138:770.
- Baruffaldi R, Aquarone A (1972). Oxidative stability of vegetable oils as related to oil extraction method. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 49 (6) 281-283.
- Bayaz M (1992). Fiziksel ve kimyasal rafinasyonun zeytinyağının özelliklerine etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi. Fen Bil. Ens., İzmir.
- Benjelloun B, Talou T, Delmas M, Gaset A (1991). Oxidation of Rapeseed Oil: Effect of Metal Traces. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 68 (3) 210-211.
- 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.
- 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.
- Brüehl L (1996). Determination of *Trans* Fatty Acids in Cold Pressed Oils and in Dried Seeds. *Fett/Lipid*, 98: 380-383.
- Buldini P L, Ferri D, Sharma J L (1997). Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 789, 549-555.
- Caponio F, Summoa C, Bilancia MT, Paradiso VM, Sikorska E, Gomes T (2011). High performance size-exclusion chromatography analysis of polar compounds applied to refined, mild deodorized, extra virgin olive oils and their blends: An approach to their differentiation. *Food Science and Technology*, 44: 1726–1730.
- Caupeil JE (1977). Emploi du laser pour mesure la limpidite des huiles. *Rev. Fr. Corps Gras*, 24: 427-32.

- Cmolik J, Schwarz W, Svoboda Z, Pokorny J, Réblovâ 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.
- Cmolik J, Pokorny J (2000). Physical refining of edible oils. Review Article. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102:472-486.
- Costa J, Amaral JS, Mafra I, Oliveira MBPP (2011). Refining of Roundup Ready soya bean oil: Effect on the fatty acid, phytosterol and tocopherol profiles. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113, 528–535.
- 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.
- Çalışkan T (2008). Rafinasyon İşlemlerinin Bitkisel Yağlarda İzomeri Oluşumu Ve Oksidatif Stabilité Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çelikkale D (2009). Rafinasyon işleminin bazı yemeklik yağlarda bulunan skualen miktarına etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniv. Fen Bil. Ens., Manisa.
- Deboni T M, Cuevas M S, Neto P M, Mota R V, Damasceno F S, Da Silva H M, & Rodrigues C E C, Meirelles A J A (2013). Deacidification of Soybean Oil by Ion Exchange. *Food Bioprocess Technol*, 6, 3335–3344.
- De Krishna B, Patel JD (2011). Refining of rice bran oil by neutralization with calcium hydroxide. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113, 1161–1167.
- 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, 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.

- Diosady LL (1984). Scale-up of canola oil degumming. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 61 (8): 1366-1369.
- 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 SR (1982). Über die Bildung von Artefakten bei der Dampfung von Speiseölen und -fetten. (Development of artifacts during processing of food oils and fats) *Fette-Seifen-Anstrichmittel (Fat-science technology J.)* 84: 136-141.
- 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, Suzuki R, Kaneda T (1984). Prooxidant Activities of Chloropylls and Their Decomposition Products on the Photooxidation of Methyl Linoleate. *J. Amer Oil Chem Soc.*, 61 (4) 781-784.
- Ergonül PG (2013). The effect of refining step on the changes in viscosity values of vegetable oils. *Pak. J. Agri. Sci.*, 50 (3) 421-425.
- Erickson, DR (1995). *Practical handbook of soybean processing and utilization*, 2nd ed. American Oil Chemists' Society, St. Louis, pp. 45-48.
- 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, Frankel EN, Cooney M, Moser HA (1960). Effect of Autoxidation Prior to Deodorization on Oxidative and Flavor Stability of Soyabean Oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 37 (9) 452-456.
- Evans CD, List GR, Beal RE, Black LT (1974). Iron and Phosphorus Contents of Soyabean Oil from Normal and Damaged Beans. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 51, 444-448.
- Farhoosh R, Einafshar S, Sharayei P (2009). The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry.*, 115, 933-938.
- Ferrari R, Schulte E, Esteves W, Bruhl L, Mukherjee KD (1996). Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 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.

- 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.
- Garcia JO, Gamez-Meza N, Noriega-Rodriguez JA, Dennis-Quinonez O, Garcia-Galindo HS, Angulo-Guerrero JO, Medina- Juarez LA (2006). Refining of high oleic safflower oil: effect on the sterols and tocopherols content. *Eur Food Res Technol.*, 223:775–779.
- Garrido M D, Prias I, Diaz C, Hardisson A (1993). Concentration of metals in vegetable edible oils. *Food Chemistry*, 50, 237-243.
- 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.
- Ghazani S M, Garcí'a-Llatas G, Marangoni A G (2013). Minor Constituents in Canola Oil Processed by Traditional and Minimal Refining Methods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 90:743–756.
- Gordon MH, Mursi E (1994). A comparison stability on the Metrohm Rancimat with storage at 20 degree. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 71 (6) 649-651.
- Greyt Wde, Radanyi O, Kellens M, Huyghebaert A (1996). Contribution of *trans* fatty acids from vegetables oils and margarines to the Belgian diet. *Fett/Lipid*, 98 (1) 30-33.
- Grob K, Grolimund B, Bronz M, Bruenner M, Etter R (1996). *Trans*-diene and tirene fatty acid in edible oils from deodorization. *Mitteilungen aus dem Gebiete der lebensmitteln. und hygiene*, 847 (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.
- Gutfinger T, Latan A (1974). Studies Unsaponifiables in Several Vegetable Oils. *Lipids*, 9,9 658-6643.
- Güler G (2009). Soğuk Presyon Ve Kimyasal Rafinasyon Yöntemleri İle Üretilen Kanola (Kolza) Yağlarının Bazı Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniv. Fen Bil. Ens., Tekirdağ.
- Gümüşkesen AS (1990). Rafinasyon işleminin bitkisel sıvı yağların bileşimleri üzerindeki etkileri. *EgeÜniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 8 (1) 113-118.
- Gümüşkesen AS (1999). Bitkisel yağ teknolojisi. Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, Yayın No:5, 101.
- 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.
- Helme JP (1980). Influence of Techniques on the Quality of Food Products in the Fat and Oil Industry. *Revue Franç. Des Corps Gras*, 27, 3, 121-130.
- Helme JP (1984). Soybean oil refining. <http://www.asa-europe.org/pdf/oilref.pdf> (Erişim tarihi: 11.04.2014).
- Hoed V V, Ayala J V, Czarnowska M, De Greyt W, Verhe R (2010). Optimization of Physical Refining to Produce Rice Bran Oil with Light Color and High Oryzanol Content. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 87:1227–1234.
- Hopia A (1993). Analysis of high molecular weight autoxidation products using high performance size exclusion chromatography: II. Changes during processing. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 26, 568–571.
- Howes PD, Stemp P, Shaw DB, Wright FBJ, (1990). Soya yağının işlenmesinde ağartma toprağının fonksiyonu. *Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği*, 2, 279-290.
- Hrastar R, i Cheong L Z, Xu X, Miller R L, Kos'ir IJ (2011). Camelina sativa Oil Deodorization: Balance Between Free Fatty Acids and Color Reduction and Isomerized Byproducts Formation. *J Am Oil Chem Soc*, 88:581–588.
- 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, Kochar SP, Hudson BJB (1983). Quality Characteristics of Physically Refined Soyabean Oil: Effect of Pretreatment and Processing Time and Temperature. *J. Food Techn.*, 353-360.
- 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.
- Juareza M, Diazb G, Mezaa G, Garciaa O, Varelaa M, Alvaradoa B, Guerreroc 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. *J. Am. Oil Chem. Soc*, 66, 118–120.
- Jinsuk H, Seung Y A (1993). Effects of oil refining processes on oil characteristics and oxidation stability of sesame oil. *Journal of Korean Agri Chem. Soc.*, 36 (4) 284-289.
- Iskander F Y (1993). Determination of 17 elements in edible oils and margarine by instrumental neutron-activation analyses. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 803-805.
- Kala AL (2012). *cis-, trans-* and Saturated Fatty Acids in Selected Hydrogenated and Refined

- Vegetable Oils in the Indian Market. J. Am. Oil Chem. Soc., 89:1813–1821.
- Kamal EA, Appelqvist LA (1995). The effects of extraction methods on sesame oil stability. Journal of American Oil Chemists Society, 72 (8) 967-969.
- Kamyshin K, Derevyanko K (1972). Changes in ash content of sunflower seed oil during refining. Maslozhirovaya Promyshlennost, 37 (7) 12-14.
- Karaali A (1981). Ayçiçek yağının Rafinasyonu Sırasında Bileşiminde Meydana Gelen Değişmeler, Doktora Tezi. İzmir.
- 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, Javidipour İ, Küçük M, Karabacak H (1996). Ayçiçek yağının bazı kimyasal özellikleri üzerine hidrojenasyonun etkisi. Gıda, 21 (5) 375-381.
- Kayahan M (2001). Yağ Tüketimi ve Sağlık 1. Gıda Mühendisliği Dergisi, 4 (9) 11-16.
- Kayahan M (2003). Yağ kimyası. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A. S. Yayınları, 220 s., Ankara.
- Kemeny Z, Recseg K, Henon G, Kövari K, Zwobada F (2001). Deodorization of vegetable oils: Prediction of *trans* vegetable oils: Prediction of *trans* polyunsaturated fatty acid content. J. Amer. Oil Chem. Soc., 78:973-979.
- Kim IH, Yoon SH (1990). Effect of extraction solvents on oxidative stability of crude soybean oil. Journal of American Oil Chemists Society, 67 (3) 165-167.
- Kreps F, Vrbíková L, Schmidt Š (2014). Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and beta-carotene content in sunflower and rapeseed oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 116.
- Küçükkolbaşı S, Temur O, Kara H (2014). Monitoring of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) During Refining of Some Vegetable Oils Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. Food Anal. Methods, 7:872–878.
- Kuleaşan Ş (2004). Ham yağların Nötralizasyonunda Destek Maddesi Kullanımı Üzerine Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enst. Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Kwon TW, Snyder HE Brown HG (1984). Journal of American Oil Chemists Society, 67: 18-43.
- Leonardis A, Macciola V, Felice M (2000). Copper and iron determination in edible vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after extraction with diluted nitric acid. International Journal of Food Science and Technology, 35: 371-375.
- Leonardis A, Macciola V, Felice M (2001). Chemical and commercial characteristic of pressed sunflower seed oils. Italian Food and Beverage Technology, 25: 46-52.

- Lepri FG, Chaves ES, Vieira MA, Ribeiro AS, Curtius AJ, DeOliveira LCC, DeCampos RC (2011). Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques—a review. *Appl Spectrosc Rev.*, 46:175.
- List GR, Evans CD, Black LT, Mounts TL (1978/b). Removal of Phosphours and Iron by Commerical Degumming of Soyabean Oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 55, 2475-276.
- List GR, Evans CD, Helen AM (1972). Flavor and oxidative stability of Northern-Grown sunflower seed oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49 (5) 287-292.
- Loft SC (1990). Deodorization, theory and practice. I. World conference on edible fats and oils procesing. Edited by D.R. Erickson, AOCS, Champaign, Illinois, 117-123.
- Maclellan (1983). Palm oil. *Journal of American Oil Chemist Society*, 60 (2) 368-373.
- Mariod A, Matthäus B, Eichner K, Hussein IH (2012). Effects of deodorization on the quality and stability of three unconventional sudanese oils. *Gida.*, 37 (4) 189-196.
- Martinez E JL, Ortega-Barrales P, Fernandez de Cordova ML, Dominguez-Vidal A, Ruiz-Medina A (2011). *Food Chemistry*, 127, 1257-1262.
- Matthaus B, Brühl L (2003). Quality of Cold-pressed Edible Rapeseed Oil in Germany. *Nahrung/Food* 47 (6) 413-419.
- 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.
- Mendil D, Uluözlü 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.
- Mezouari S, Eichner K (2007). Comparative study on the stability of crude and refined rice bran oil during long-term storage at room temperature. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 109, 198–205.
- Moo HIm, Jong DC, Kwong Sc (1995). The oxidation stabilit and flavor acceptabilit of oil from roasted soybean. *Agricultural Chem. Biotechnology*, 38 (5) 425-430.
- Morrison WJ, Robertson JA (1975). Solvent winterization of sunflower seed oil. *Journal of American Oil Chem. Soc.*, 52: 148-150.
- Morrison WH, Robertson JA (1978a). Hydrogenated sunflowerseed oil: Oxidative stability and polymer formation heating. *Journal of American Oil Chemist Society*, 55: 451-453.
- 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 (1992). Bitkisel Yağ Teknolojisi. Atatürk Üni. Zir. Fak. Yayın N0:312, Erzurum.
- Nas S Gökalp HY, Ünsal M (2001). Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayın No:5, 329s, Denizli.
- Nas S, Gökalp HS, Ünsal M (2002). Bitkisel Yağ Teknolojisi. P.Ü.Müh. Fak., yayın no:5, Denizli.
- Nergiz C (1991) Kahvaltılık bitkisel margarinlerde iz elementler. Ege üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 4 (1) 89-97.
- NMKL (2011). Nordisk Metoddikommitté for Næringsmidler, National Veterinary Institute-Oslo, Norwegia; <http://www.nmkl.org>.
- 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.
- Ostic MB, Turkulov J, Karlovic D (1980). Quality of sunflower oil bleached during deodorization. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 57: 323-325.
- Parcerisa J, Rafecas M, Castellote AI, 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.
- 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, Balogh A (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.
- Pestana V R, Zambiasi R C, Mendonça C R B, Bruscatto M H, Lerma-Garcia M J, Ramis-Ramos G (2008). Quality Changes and Tocopherols and γ -Orizanol Concentrations in Rice Bran Oil During the Refining Process. *J Am Oil Chem Soc*, 85:1013–1019.
- Popov A, Dodova-Anghelova M, Ivanov CP, Stefanov (1970). Further Investigations on the Composition of the Wax Isolated from Sunflower Husks. *Riv. Ital. Sostanze, Grasse* 47: 254-256.
- Prevot A, Gente-Jaumaux M, Morin O (1977). Progres in atomic absorption 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.
- Quackenbush FW, Firch JG, Rouborn J, McQuistan M, Petzold EN, Kargl TE (1961). Analysis of carotenoids in corn grain. *J. Agric. Food Chem.* 9, 132-135.
- Rajan RGR, Krişna AGG (2009). Refining Of High Free Fatty Acid Rice Bran Oil And its Quality Characteristics. *Journal of Food Lipids*, 16, 589-604.
- Ramli M R, Siew W L, Ibrahim N A, Hussein R, Kuntom A, Razak R A, Nesaretnam K (2011). Effects of Degumming and Bleaching on 3-MCPD Esters Formation During Physical Refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 88:1839-1844.
- 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
- Ruiz-Mendez MV, Marquez-Ruiz G, Dobarganes MC (1997). Relationships between quality of crude and refined edible oils based on quantitation of minor glyceridic compounds. *Food Chemistry*, 60, 549-554.
- Ruiz-Méndez MV, López AL, Fernández AG (2008). Characterization and chemometric study of crude and refined oils from table olive by-products. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110, 537-546.
- Rutkowski A, Mzyk L (1969). Effect of Technological Processing on Tocopherols Content of Rapeseed Oil, *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 12, 4-6, 614-616.
- Rzhekhia VP, Mironova AN, Morozova TB, Kadikov BL, Mikhlina RL (1973). Alınmıştır. Karaali A (1981). Ayçiçeği yağının rafinasyonu sırasında bileşiminde meydana gelen değişmeler. TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü. Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, 55, Gebze.
- Sağlam T, Bahtiyar M, Cangir C, Tok HA (1993). Toprak Bilimi. Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi, Tekirdağ, 1-2, 17-13.
- Saldamlı İ (1998). Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi yayınları, Ankara. 527s.
- 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.
- Saygın A (1983). Yerli Ağartma Topraklarının Asitle Aktifleştirilmesi ve Bu Topraklarda Renk Açma Etkinliklerinin Saptanması Üzerinde Çalışmalar Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Saygın A (1988). Deodorizasyon Şartlarının Pamuk ağının Özelliklerine Etkileri. Doktora Tezi. E. Ü. Fen Bil. Ens., Bornova-İzmir.
- Schultz HW, Day EA, Sinnhuber RO (1962). Smposium On Foods. Lipid and Their Oxidation. The AVI Publishing Compan Inc., Wesport, Connecticut.

- 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.
- Silva SM, Sampaio K A, Ceriani R, Verh  R, Stevens C, Greyt WDe, Meirelles AJA (2014). Effect of Type of Bleaching Earth on the Final Color of Refined Palm Oil. *LW- Food Science and Technology*, doi: 10.1016/j.lwt.2014.05.028.
- Sleeter RT (1981). Effects of processing on quality of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58, 239-247.
- Soysal Mİ (1998). Biometrinin Temel Prensipleri. Trakya  ni. Ziraat Fak. Yayınları, Tekirdağ.
- Steinhart H, Pfalzgraf A (1994). *Trans*-fettsauren in lebesmitteln. *FatSci. Technol.*, 96 (2).
- 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.
- 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. Vol: 1,2,3. Fourth Edition a Division of John Wiley and Sons, USA.
- Szydłowska-Czerniak A, Trokowski K, Karlovits G, Szlyk E (2011). Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. *Food Chemistry.*, 129, 1187–1192.
- şahan Y, Başoğlu F (2009). Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkisi. *Dünya Gıda* 8 (3) 70-76.
- Tandy DC, Mcherson WI (1984). Physical refining of edible oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (7) 1253-1258.
- Taşan M (1999). Farklı rafinasyon yöntemlerinin (kimyasal ve fiziksel) ayııecek yağı bileşimine ve oksidatif stabilitesi üzerine etkileri. Doktora Tezi. Trakya Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü., 1-51 s., Tekirdağ.
- Taşan M, Demirci M (2003). Ayııeği Yağının Rafinasyonu Sırasında Bazı Oksidatif ve Hidrolitik Stabilite Değerlerindeki Değişimler, Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar I. Kongresi (MBGAK'2003), 4. Kitabı, sayfa 735-742, 17-20 şubat, İstanbul.
- 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  , 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.
- Taşan M, Geçgel   (2007). Karışım Sıvı Yağların Yağ Asidi Bileşimlerinin İncelenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 4 (1).

- Taşan M, Geçgel Ü, Demirci M (2011). Effects of storage and industrial oilseed extraction methods on the some quality and stability characteristics of crude sunflower oil (*Helianthus annuus L.*), *Grasas y Aceites*, 62 (4) 389-398.
- Tekin A (2005).Margarinler ve bitkisel yağların kalite kriterleri, Dünya Ticaretinde Palm Yağının Yeri ve Önemi Konferansı, Malasian Palm Oil Promotion Council, 16 Mayıs 2005, Ankara.
- 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.
- Tepe Ş (1998). Marmara bölgesi rafine ayçiçek yağlarında tokoferol miktar ve kompozisyonlarının tespiti üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniv. Fen Bil. Ens., Tekirdağ.
- Teresa Satue, M, Huang SW, Frankel EN (1995). Effect of natürel antioksidants in virgin olive oil on oxidative stability of refined, bleached and deodorized olive oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 72 (10), 1131-1137.
- Tokuşoğlu Ö (2008). Conjugated linoleic acid (CLA). Cis 9, *trans*11 and *trans* 10, cis12 isomer detection in crude and refined corn oils by capillary GC. Celal Bayar University, Akhisar M.Y.O., 45200, Manisa.
- Trabelsi M, Essid K, Frikha MH (2006). Effect of neutralization with lime on the quality of acid olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83: 879-884.
- Tuna B (2011). Tekirdağ ili Şarköy yöresinde yetiştirilen zeytinlerde bazı ağır metaller ile mikro besin elementlerinin belirlenmesi Namık kemal Ün., Fen bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- UHK (2012). Mısır raporu, <http://www.uhk.org.tr> (Erişim tarihi: 16.04.2014).
- Usuki R, Suzuki T, Endo Y, Kaneda T (1984). Residual Amounts of Chlorophylls and Pheophytins in Refined Edible Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol: 61, (4), 785-788.
- Üstbaş Y, Taşan M, Geçgel Ü (2009). Trakya Bölgesinde üretilen ayçiçeği tohumu yağlarında bkır, demir, kadmiyum ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (1) 55-61.
- Van Hoed V, Depaemelaere G, Vila Ayala J, Santiwattana P, Verhe R, De Greyt W (2006). Influence of chemical refining on the major and minor components of rice bran oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83:315–321.
- Vintila I (2009). The physical-chemical mechanism of the edible oils deep refining. *Scientific Study and Research*, vol. X (2), 179-183.
- Wachs W (1964). Öle und fette, II. teil. Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten, 74-76, Verlag Paul Pavey in Berlin un Hamburg.
- Weber EJ (1978). Corn lipids. *Cereal Chem.*, 55:572-584.

- 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 effect of processing conditions upon the nutritional quality of vegetable oils, J Am Oil Chem Soc, 140, 55-56.
- Wolff RL (1993a). Heat- induced geometrical isomerization of a-linolenik acit:effect of temperature and heating time on the apperance of individual isomers. J. Amer. Oil Chem. Soch., 70, 425-430.
- Wolff RL (1993b). Occurence of artifical *trans* – polyunsaturated fatty acids in refined (deodorized) walnut oils. Sci. Aliments, 13:155-163.
- Wu S, Wang L, Shu F, Cao W, Chen F, Wang X (2013). Effect of refining on the lignan content and oxidative stability of oil pressed from roasted sesame seed. International Journal of Food Science and Technology, 48: 1187–1192.
- Yamazaki K, Ogiso M, Isagawa S, Urushiyama T, Ukena T, Kibune N (2012). A new, direct analytical method using LC-MS/MS for fatty acid esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD esters) in edible oils. Food Addit Contaminants, Part A 30:52–68.
- Yemişoğlu F, Gümüşkesen AS (2004). Yağların renk açma işleminde asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları ve sentetik silikanın kullanımı. Gıda, 29 (1) 27-32.
- Young FVK (1983). Palm kernel and coconut oils: Analytical characteristics, process technology and uses. J. Amer. Oil Chem. Soc., 60(2)374-379.
- Yılmam L, Taşan M (2008). Trans Fatty Acid Contents of Crude Soybean Oils Industrially Obtained by Solvent Extraction with Hexane, Asian Journal of Chemistry, 20 (5) 3741-3749
- Yüksel E (2010). Çeşitli rafine bitkisel yağlarda ve kahvaltılık margarinlerde bazı element içeriklerinin belirlenmesi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- Yoon SH, Kim SK (1994). Oxidative stability of high-fatty acid rice bran oil at different stages of refining, J Am. Oil Chem. Soc, 71, 227-229.
- Zacchi P, Eggers R (2008). High-temperature pre-conditioning of rapeseed: A polyphenol-enriched oil and the effect of refining. European Journal of Lipid Science and Technology, 110, 111–119.

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans tez çalışmamı layıkıyla yerine getirmiş olmanın ümidiyle; başta danışman hocam Doç. Dr. Murat TAŞAN olmak üzere bütün Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü hocalarıma, laboratuvar çalışmalarımı destekleyen Edirne Yağ Sanayi Tic. A.Ő.' ne ve Prof. Dr. Muhammet ARICI' ya, çalışmalarımnda yardımcı olan kardeşim Gıda Mühendisi F.Sema AKSOY' a, hayatımın her anında maddi manevi desteklerini esirgemeyen Aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

A.SEMRA AKSOY

ÖZGEÇMİŞ

25.06.1987'de İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimimi Asır Kolejinde tamamladı. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenim görmeye hak kazandı. Lisans öğrenimimi 2010 yılında tamamladı. 2011 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisan öğrenimime başladı. 2012 yılında İstanbul Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Pedagojik Formasyon Eğitimi aldı. 2014 yılında 2. Üniversite ile Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümünü bitirdi. 2015 yılında yüksek lisans tez çalışmasını tamamladı.

A. SEMRA AKSOY