

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL YAĞLARDA AĞARTMA PROSESİNİN ULTRASONİK
SİSTEMİN ENTEGRASYONU İLE GELİŞTİRİLMESİ**

NECATTİN CİHAT İÇYER

**DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MUHAMMED ZEKİ DURAK**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL YAĞLARDA AĞARTMA PROSESİNİN ULTRASONİK
SİSTEMİN ENTEGRASYONU İLE GELİŞTİRİLMESİ**

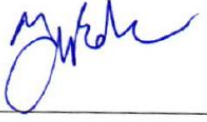
Necattin Cihat İÇYER tarafından hazırlanan tez çalışması 06.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Muhammed Zeki DURAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Muhammed Zeki DURAK
Yıldız Teknik Üniversitesi




Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Ümit GEÇGEL
Namık Kemal Üniversitesi



Dr. Öğr. Üyesi Halime PEHLİVANOĞLU
Namık Kemal Üniversitesi



Dr. Öğr. Üyesi Salih KARASU
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FDK-2017-3131 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Doç. Dr. Muhammed Zeki DURAK'a, tez çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi süresince bana her konuda destek olan Dr. Öğr. Üyesi Salih Karasu'ya, Dr. Öğr. Üyesi Halime Pehlivanoğlu'na, Prof. Dr. Ümit Geçgel'e, Biyomühendislik Bölümünün laboratuvar imkânlarını kullanma kolaylığı sağlayan Prof. Dr. Sevil Yücel'e, değerli mesai arkadaşlarım Arş. Gör. Fatih Bozkurt'a, Öğr. Gör. M. Ali Çakır'a, Arş. Gör. A. Abdullah Us'a, çalışmalarım sırasında bana yardım eden öğrencim Aysu Çağla Yenisoy'a ve tüm Yıldız Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü akademik personeline teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: FDK-2017-3131) teşekkür ederim.

Ayrıca; beni bu günlere getiren, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme, sabır ve iyi niyetiyle her zaman desteğini arkamda hissettiğim sevgili eşime ve oğluma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2018

Necattin Cihat İÇYER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	2
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	5
1.4 Yağın Tanımı.....	6
1.5 Yağın Tarihi.....	7
1.6 Yağ Kaynakları ve Günümüz	8
1.6.1 Kanola Yağı ve Özellikleri.....	10
1.6.2 Soya Yağı ve Özellikleri	12
1.6.3 Pamuk Yağı ve Özellikleri	13
1.7 Yağların Rafinasyonu	15
1.7.1 Degamming (Fosfatların Giderilmesi)	16
1.7.2 Nötralizasyon (Serbest Asitliğin Giderilmesi)	18
1.7.3 Deoderizasyon (Uçucu Bileşenlerin Giderilmesi).....	20
1.7.4 Dekolorizasyon (Renk Bileşenlerinin Giderilmesi)	20
1.7.5 Vinterizasyon (Bulanıklığın Giderilmesi)	21
1.8 Yağların İşlenmesinde Adsorpsiyon Kavramı	22
1.8.1 Adsorbantlarla Renk Açmanın Kuramsal İlkeleri	22
1.8.2 Langmuir İzotermi.....	23
1.8.3 Freundlich İzotermi	24
1.9 Renk Açmada Kullanılan Ağartma Toprakları.....	25
1.9.1 Ağartma Toprağının Asitlendirilerek Aktive Edilmesi	26
1.10 Renk Açma İşlemini Etkileyen Faktörler	27
1.10.1 Kullanılan Ağartma Toprağının Etkisi	27
1.10.2 İşlem Süresinin Etkisi.....	28
1.10.3 İşlem Sıcaklığının Etkisi.....	29
1.10.4 Vakumun Etkisi	29
1.10.5 İşlemin Uygulanış Şeklinin Etkisi	30

1.11 Yağlarda Bulunan Renk Bileşenleri ve Adsorbsiyon Özellikleri.....	30
1.12 Ultrasonik İşlem	32
1.12.1 Kaviteasyonu Etkileyen Parametreler	34

BÖLÜM 2

MATERYAL–METOD	37
2.1 Kimyasal Analizler	38
2.1.1 Serbest Yağ Asitliği (%).....	38
2.1.2 Peroksit Analizi (meq O ₂ / kg)	39
2.1.3 p–Anisidin Değeri	39
2.1.4 TOTOX Değeri.....	40
2.1.5 Konjuge Dien ve Trien Değerleri	40
2.1.6 Renk Analizi	41
2.1.7 Yağ Asidi Bileşimi (%)	41
2.2 Ultrasonik Ağartma İşlemi	42
2.3 Konvansiyonel Ağartma İşlemi	43
2.4 Ağartma İşlemi Deneysel Tasarımı	44
2.4.1 Box–Behnken Deneme Planı.....	45
2.4.2 Merkezi Kompozit Dizayn Deneme Planı.....	46
2.5 Soğutma Sisteminin Ayarlanması	47
2.6 İstatistiksel Analizler	49

BÖLÜM 3

ARAŞTIRMA BULGULARI.....	50
3.1 Ağartma İşlemi Deneysel Tasarımlarının Oluşturulması	50
3.1.1 Kanola Yağı için Deneysel Tasarımın Oluşturulması	51
3.1.2 Kanola Yağı için Optimum Noktanın Belirlenmesi	54
3.1.3 Kanola Yağı için Renk Açma İşlemine Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi.....	55
3.1.3.1 Sıcaklık ile Ultrasonik Şiddetin Ağartma İşleminde Etkileşimlerinin İncelenmesi.....	55
3.1.3.2 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin Ağartma Toprağı ile Etkileşiminin A ₄₄₆ Değerine Etkisi	58
3.1.3.3 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin İşlem Süresi ile Etkileşiminin A ₄₄₆ Etkisi.....	59
3.1.4 Soya Yağı için Deneysel Tasarımın Oluşturulması.....	60
3.1.5 Soya Yağı için Optimum Noktanın Belirlenmesi.....	63
3.1.6 Soya Yağı için Renk Açma İşlemine Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi.....	63
3.1.6.1 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin Ağartma Toprağı ile Etkileşiminin A ₄₄₆ Etkisi.....	63
3.1.7 Pamuk Yağı için Deneysel Tasarımın Oluşturulması	65
3.1.8 Pamuk Yağı için Optimum Noktanın Belirlenmesi.....	68
3.1.9 Pamuk Yağı için Renk Açma İşlemine Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi.....	68
3.1.9.1 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin Ağartma Toprağı ile Etkileşiminin A ₄₄₆ Etkisi.....	68
3.1.9.2 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin İşlem Süresi ile Etkileşiminin A ₄₄₆ Etkisi.....	69

3.2	Karşılaştırma Analizleri ile Deneysel Tasarımların Doğrulanması.....	70
3.2.1	Kanola Yağı için Ultrasonik Yöntemin Konvansiyonel Yöntem ile Karşılaştırılması.....	70
3.2.2	Soya Yağı için Ultrasonik Yöntemin Konvansiyonel Yöntem ile Karşılaştırılması.....	74
3.2.3	Pamuk Yağı için Ultrasonik Yöntemin Konvansiyonel Yöntem ile Karşılaştırılması.....	79
3.3	Ultrasonik ve Konvansiyonel Ağartma İşlemlerinin Oksidatif Etkilerinin Karşılaştırılması.....	83
3.3.1.1	Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin Serbest Yağ Asitliği Üzerine Etkisi.....	83
3.3.1.1	Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin Peroksit Değeri Üzerine Etkisi.....	88
3.3.1.1	Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin p-Anisidin Değeri Üzerine Etkisi.....	93
3.3.1.1	Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin TOTOX Değeri Üzerine Etkisi.....	98
3.3.1.1	Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin Konjuge Dien ve Trien Miktarları Üzerine Etkisi.....	102
3.3.1.1	Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin Yağ Asidi Bileşimi Üzerine Etkisi.....	109

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	118
KAYNAKLAR.....	123
ÖZGEÇMİŞ.....	128

SİMGE LİSTESİ

α	alfa
μm	mikrometre
β	beta
g	gram
kHz	Kilohertz
L	litre
mL	mililitre
mmHg	milimetre cıva
mHz	megahertz
m/s	metre/saniye
s	Saniye
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
CO ₂	Karbondiyoksit
KOH	Potasyum hidroksit
M.Ö.	Milattan önce
M.S.	Milattan sonra
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
vd.	Ve diğeri
yy.	Yüzyıl

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1 Yağ yapısının kimyasal gösterimi	6
Şekil 1. 2 Kolza bitkisinin ve kolza tohumunun görünümü	12
Şekil 1. 3 Soya bitkisinin ve soya fasulyesinin görünümü	13
Şekil 1. 4 Pamuk bitkisinin ve pamuk tohumunun görünümü	15
Şekil 1. 5 Adsorbsiyon ve absorpsiyon kavramları ile fiziksel–kimyasal adsorbsiyon arasındaki farklar	22
Şekil 1. 6 Bentonit ağartma toprağının görüntüsü	26
Şekil 1. 7 Ses dalgalarının spektrumu [2].....	34
Şekil 1. 8 Ultrasonik kavitasyonun oluş biçimi [2]	35
Şekil 2. 1 Ultrasonik ağartma işleminin gerçekleştirildiği akış şeması	42
Şekil 2. 2 Konvansiyonel ağartma işleminin gerçekleştirildiği akış şeması	43
Şekil 2. 3 Box Behnken deneme tasarımı grafiksel gösterimi.....	46
Şekil 2. 4 Merkezi kompozit deneme tasarımı grafiksel gösterimi	47
Şekil 2. 5 Farklı ultrasonik şiddetin uygulanması ile sıcaklık dengesinin zamanla değişimi	49
Şekil 3. 1 Ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre farklı ağartma toprağı miktarı kullanılarak sarı renk azalmasının karşılaştırılması.....	56
Şekil 3. 2 Kanola yağının ağartılması işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre farklı ağartma toprağı miktarı kullanılarak kırmızı renk azalmasının karşılaştırılması	58
Şekil 3. 3 Kanola yağı için uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri	59
Şekil 3. 4 Kanola yağında uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri	60
Şekil 3. 5 Soya yağında uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modelin 3 boyutlu grafiğı.....	64
Şekil 3. 6 Pamuk yağında uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri	69
Şekil 3. 7 Pamuk yağında uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri	70
Şekil 3. 8 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk azalmasının karşılaştırılması.....	72
Şekil 3. 9 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk azalmasının karşılaştırılması.....	73

Şekil 3. 10	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması	76
Şekil 3. 11	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması	78
Şekil 3. 12	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması	80
Şekil 3. 13	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması	82
Şekil 3. 14	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi	85
Şekil 3. 15	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi	86
Şekil 3. 16	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi	88
Şekil 3. 17	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit değerine etkisi	89
Şekil 3. 18	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit miktarına etkisi	91
Şekil 3. 19	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit değerine etkisi	92
Şekil 3. 20	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin değerine etkisi	94
Şekil 3. 21	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin miktarına etkisi	96
Şekil 3. 22	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin miktarına etkisi	97
Şekil 3. 23	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değerine etkisi	99
Şekil 3. 24	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değeri üzerine etkisi	100
Şekil 3. 25	Pamuk yağı için ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değerine etkisi	101
Şekil 3. 26	Kanola Yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dien değerine etkisi	103
Şekil 3. 27	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge triene değerine etkisi	104
Şekil 3. 28	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dienler miktarı üzerine etkisi	105
Şekil 3. 29	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge triene değerine etkisi	106
Şekil 3. 30	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dien değerine etkisi	108
Şekil 3. 31	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge trien değerine etkisi	109
Şekil 3. 32	Ağartılmamış kanola yağının yağ asidi profili pik alanları	110
Şekil 3. 33	Ultrasonik işlem (75 °C) uygulanarak ağartılan kanola yağının yağ asidi profili pik alanları	111
Şekil 3. 34	Konvansiyonel işlem (100 °C) uygulanarak ağartılan kanola yağının yağ asidi profili pik alanları	111

Şekil 3. 35	Ağartılmamış soya yağı asidi profili.....	112
Şekil 3. 36	Ultrasonik işlem (87,5 °C) uygulanarak ağartılan soya yağının yağ asidi profili pik alanları	113
Şekil 3. 37	100 °C Ultrasonik işlem uygulanarak ağartılan soya yağının yağ asidi profili pik alanları	113
Şekil 3. 38	100 °C Konvansiyonel işlem uygulanarak ağartılan soya yağının yağ asidi profili pik alanları	114
Şekil 3. 39	Ağartılmamış pamuk yağı asidi profili	115
Şekil 3. 40	75 °C Ultrasonik işlem uygulanarak ağartılan pamuk yağının yağ asidi profili pik alanları.....	115
Şekil 3. 41	90 °C Ultrasonik işlem uygulanarak ağartılan pamuk yağının yağ asidi profili pik alanları	116
Şekil 3. 42	100 °C Konvansiyonel işlem uygulanarak ağartılan pamuk yağının yağ asidi profili pik alanları	116

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 1 Bitkisel Yağların yağ içerikleri, verim ve üretim alanları [18]	9
Çizelge 1. 2 Yemelik bitkisel yağların dünyadaki üretim istatistikleri (milyon ton) [17]	10
Çizelge 1. 3 Ülkelerin yemelik bitkisel yağ üretim istatistikleri (milyon ton) [17]..	10
Çizelge 1. 4 Çeşitli yağlarda bulunan fosfatidlerin ağırlık olarak % bileşimi [28]	17
Çizelge 1. 5 Fosfatidlerin hidrasyon oranları (%) [28]	18
Çizelge 2. 1 Ağartılmamış yağ örneklerinin başlangıç ölçüm değerleri.....	38
Çizelge 2. 2 Üç parametrelili örnek bir Box–Behnken deneme tasarımı.....	45
Çizelge 2. 3 Üç parametrelili örnek bir yüzey merkezli Merkezi Kompozit Deneme Tasarımı.....	47
Çizelge 2. 4 Farklı ultrasonik şiddetin uygulanması ile sıcaklık dengesinin zamanla değişimi.....	48
Çizelge 3. 1 Kanola yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarımına göre alınan faktörler ve seviyeleri.....	51
Çizelge 3. 2 Oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım ile ağartılan kanola yağındaki tepki değerleri.....	52
Çizelge 3. 3 Yanıt Yüzey optimizasyon metodu kompozit tasarım deneme planında faktörler için kuadratik model varyans analizi (Renk giderim oranı %) 53	
Çizelge 3. 4 Kanola yağının ağartılması işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması. 56	
Çizelge 3. 5 Ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması	57
Çizelge 3. 6 Soya yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım planına göre alınan faktörler ve seviyeleri.....	61
Çizelge 3. 7 Oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım ile ağartılan soya yağındaki tepki değerleri.....	61
Çizelge 3. 8 Yanıt Yüzey optimizasyon metodu kompozit tasarım deneme planında faktörler için kuadratik model varyans analizi (Renk giderim oranı %) 62	
Çizelge 3. 9 Pamuk yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım Tasarım planına göre alınan faktörler ve seviyeleri	65

Çizelge 3. 10	Oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Optimizasyon Metodu Merkezli Kompozit Tasarım ile ağartılan pamuk yağındaki tepki değerleri	66
Çizelge 3. 11	Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Optimizasyon Metodu Merkezli Kompozit Tasarım deneme planında faktörler için kuadratik model varyans analizi (% Renk giderim oranı).....	67
Çizelge 3. 12	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması	71
Çizelge 3. 13	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması	73
Çizelge 3. 14	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması	75
Çizelge 3. 15	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması	77
Çizelge 3. 16	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması.	80
Çizelge 3. 17	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması	81
Çizelge 3. 18	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi.....	85
Çizelge 3. 19	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi	86
Çizelge 3. 20	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi.....	87
Çizelge 3. 21	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit değerine etkisi.....	89
Çizelge 3. 22	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit miktarına etkisi	90
Çizelge 3. 23	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit değerine etkisi.....	92
Çizelge 3. 24	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin değerine etkisi.....	94
Çizelge 3. 25	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin miktarına etkisi	95
Çizelge 3. 26	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin miktarına etkisi	97
Çizelge 3. 27	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değerine etkisi.....	99
Çizelge 3. 28	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değeri üzerine etkisi	100
Çizelge 3. 29	Pamuk yağı için ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değerine etkisi.....	101
Çizelge 3. 30	Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dien değerine etkisi.....	103
Çizelge 3. 31	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dienler miktarı üzerine etkisi	105

Çizelge 3. 32	Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge trien değerine etkisi.....	106
Çizelge 3. 33	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dien değerine etkisi.....	107
Çizelge 3. 34	Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge trien değerine etkisi	108
Çizelge 3. 35	Ağartılmamış kanola yağı ile ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle ağartılmış kanola yağının yağ asidi profillerinin karşılaştırılması	110
Çizelge 3. 36	Ağartılmamış soya yağı ile ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle ağartılmış soya yağının yağ asidi profillerinin karşılaştırılması.....	112
Çizelge 3. 37	Ağartılmamış pamuk yağı ile ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle ağartılmış pamuk yağının yağ asidi profillerinin karşılaştırılması	114

BİTKİSEL YAĞLARDA AĞARTMA PROSESİNİN ULTRASONİK SİSTEMİN ENTEGRASYONU İLE GELİŞTİRİLMESİ

Necattin Cihat İÇYER

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Zeki DURAK

Geçmişten günümüze gelişen teknolojiyle bağlantılı olarak tüketicilerin sağlıklı ve güvenli gıda talebi gün be gün artmaktadır. Bu amaçla gıdaların işlenmesi sürecinde biyoyararlılığı yüksek bileşenlerin olumsuz etkilenmesini en aza indirmek, kaliteyi arttırmak ve gıda güvenliğini korumak için tasarlanan hızlı gelişen tekniklerden birisi de ultrasonik sistemlerdir. İnsan beslenmesinde önemli bir yere sahip temel besin maddelerinden olan yağlar arasında, zeytinyağı gibi yalnızca presleme ve süzme işlemlerinden geçirilerek doğrudan tüketilebilir niteliğe sahip çok az yağ bulunmaktadır. Diğer yağlar içerdikleri yağ benzeri maddelerden dolayı yoğun, istenmeyen renk, koku ve tatlı olduklarından dolayı rafinasyon işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Bu rafinasyon işlemleri arasında en önemli adımlardan birisi de ağartma (dekolorizasyon) aşamasıdır.

Bu tezin amacı; ağartma işleminde ultrasonik işlemin entegrasyonu sağlanarak yağa uygulanan sıcaklık değeri ile işlem süresinin azaltılabilme ve ağartma toprağının renk giderim kapasitesinin arttırabilme potansiyelinin belirlenmesidir. Bunun yanında ağartma işlemini etkileyen parametreler arasında etkileşimin olup olmadığı, eğer istatistiksel olarak anlamlı bir etkileşim varsa hangi etkileşimin daha baskın olduğu,

prosesin hangi bağımsız değişkene daha duyarlı olduğunun tespit edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca oluşturulan deneme tasarımında tek faktör olan sıcaklıktan bağımsız ultrasonik işlemin ne düzeyde etkin olduğunun tespit edilmesi, konvansiyonel ve ultrasonik ağartma işlemleri benzer şartlarda uygulanarak renk giderim kapasitelerinin yanı sıra oksidatif etkilerinin de karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasında kanola, soya ve pamuk yağları ayrı ayrı kullanılmış, ağartma işlemi için sıcaklık/ultrasonik güç, işlem süresi, ağartma toprağı miktarı gibi parametreler göz önünde bulundurularak merkezi kompozit tasarım ile optimizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Optimum noktada elde edilen veriler ile ağartma işlemleri yapılmış ve renk giderim değerleri, oksidatif etkilerindeki (serbest yağ asitliği, peroksit, p-Anisidin, TOTOX, konjuge dien ve trien değerleri ve yağ asidi profili) değişim incelenmiştir.

Çalışma sonucunda görülmüştür ki ultrasonik yöntemin en önemli avantajlarından birisi ağartma toprağının adsorbsiyon kapasitesini arttırarak renk giderimini hızlandırmasıdır. Her yağın farklı özelliklere sahip olduğunu ve sonuçların uygulanan yöntemlere göre değişebileceğı göz önünde bulundurulmalıdır. Yağların türüne, yapısına, ön işlem koşullarına bağlı olarak ultrasonik yöntemin konvansiyonel yöntemle göre sıcaklık derecesini % 10–25 aralığında düşürebildiğı, işlem süresini % 17–50 aralığında kısaltabildiğı ve işlem süresinin uzamasına bağlı olarak % 3–34 aralığında daha fazla renk giderimi yapabildiğı belirlenmiştir. Ultrasonik ve konvansiyonel işlemlerin yağa olan oksidatif etkileri incelendiğinde, serbest yağ asitliği miktarı ile yağ asidi profili analizlerinde istatistiksel bir fark olmadığı, birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunda uygulanan işlem koşullarına bağlı olarak istatistiksel olarak önemli farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Ultrasonik işlemin uygulanma şiddeti ve uygulama süresinin artmasının yağın oksidatif kararlılığını olumsuz etkilediğı belirlenmiş ve ultrasonik işlemin gereğinden fazla uzatılmaması gerektiğı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları ultrasonik yöntemin yağ ağartma işlemlerinde sağladığı katkı ile endüstriyel yağ üretiminde işletmelere birçok avantaj sunduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ultrasonik sistem, ağartma işlemi, rafinasyon, yağ teknolojisi, merkezi kompozit tasarım

ABSTRACT

IMPROVEMENT OF BLEACHING PROCESS OF VEGETABLE OILS BY INTEGRATION WITH ULTRASONIC SYSTEM

Necattin Cihat İÇYER

Department of Food Engineering

PhD. Thesis

Thesis Advisor: Assoc. Dr. M. Zeki DURAK

The healthy, safe food demand of consumers is increasing day by day in connection with the developing technology. For this purpose, ultrasonic systems are one of the fast developing techniques designed to minimize the negative effects of high bioavailability components, improve quality and protect food safety. Among the essential nutrients that have an important place in human nutrition, there are very few oils which can be consumed directly by being pressed and filtered like olive oil. Other oils must be refined due to the fat-like substances they contain because of their intense, unwanted color, odor and taste. One of the most important steps among these refining processes is the bleaching stage.

The aim of this study is to integrate the ultrasonic process in the bleaching process and to determine the potential of reducing the processing time with the temperature applied to the oil and increasing the color removal capacity of the bleaching earth. Besides, it is aimed to determine whether there is interaction between the parameters affecting the bleaching process, if there is a statistically significant interaction, which interaction is more dominant and which process is more sensitive to the independent variable. In addition, it was aimed to determine how effective the temperature independent of the single factor which is the design of the experimental design. The conventional and

ultrasonic bleaching processes are applied in similar conditions and the color removal capacities as well as the oxidative effects are aimed to be compared.

In this thesis, canola, soybean and cotton oils were used separately, central composite design and optimization processes were performed by considering parameters such as temperature / ultrasonic power, processing time and bleaching earth for bleaching. Bleaching operations were performed with the data obtained at the optimum point and the color removal values, oxidative effects (free fatty acid, peroxide, p-Anisidine, TOTOX, conjugated diene and triene values and fatty acid profile) were investigated.

As a result of the study, it has been seen that one of the most important advantages of the ultrasonic method is that it increases the adsorption capacity of the bleaching earth and accelerates the color removal. It should be noted that each oil has different properties and the results may vary according to the methods applied. Depending on the type, structure and pretreatment conditions of the oils, it can be determined that the ultrasonic method can reduce the temperature in the range of 10–25% according to the conventional method, shorten the processing time in the range of 17–50% and more color removal within the range of 3% to 34% depending on the processing time. When the oxidative effects of the applied processes on the oil were examined, it was determined that there was no statistical difference in free fatty acid content and fatty acid profile analyzes and statistically significant differences were found in the formation of primary and secondary oxidation products. It has been determined that the application of ultrasonic treatment has a negative effect on the oxidative stability of the oil and increase in the application time of ultrasonic process. The results of this study showed that the ultrasonic method has many advantages in oil bleaching processes and offers many advantages to enterprises in industrial oil production.

Keywords: Ultrasonic system, bleaching process, refining, oil technology, central composite design

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İnsanların beslenmesinde olduğu kadar birçok gıdanın üretiminin gerçekleştirilmesinde de yağ vazgeçilmez temel bileşenlerden birisidir. Yağlar, gıda bileşenleri arasında enerji bakımından en değerli kaynağını teşkil ederler. Ayrıca yağlar çeşidine, yetiştiği coğrafyaya, iklim koşullarına bağlı olarak değişen ve genellikle düşük miktarlarda olmasına karşın metabolizmaya dahil olması ile düzenleyici birçok etkiye sahip olan yağda çözünen vitaminler, fosfatitler, antioksidanlar, renk maddeleri ve steroller gibi önemli bileşikler içermektedirler.

Bitkisel yağ teknolojisi tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de ekonomik boyutuna bağlı olarak gıda sanayinin önde gelen sektörlerinden birisi konumundadır. Ham yağlar farklı kimyasal özelliklere sahip yağ benzeri maddelerle karışım halinde olduğu için bu bileşenler az miktarda dahi bulunması trigliseridlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemesine neden olabilmektedir. Yapıda bulunan bu yağ benzeri bileşenler ham yağın işlenmesi sırasında oksidasyon, hidroliz gibi bozulma tepkimeleri gösterebilmektedir ve bunun sonucunda yağların gıda olarak tüketilebilirliğini olumsuz etkileyebilmektedir. Bitkisel yağların işlenmesi sürecinde bu bileşenlerin uzaklaştırılması için çeşitli rafinasyon aşamaları söz konusudur. Ham yağların birçoğunun tüketilebilir hale gelebilmesi için bu aşamaların uygulanmasının gerekli olup olmadığı hala tartışılmaktadır. Rafinasyon adımlarında yağın maruz kaldığı işlem şartları besinsel içeriğini olumsuz etkilediği kadar yağ kayıplarına da neden olabilmektedir. Bu da yağ işleyen firmalar için büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bitkisel yağ işleme teknolojinin bu anlamda teknolojik ve bilimsel gelişmelerden beklentisi, yağın biyoyararlılığı yüksek bileşenlerinin mümkün olduğunca muhafaza edilerek düşük işlem koşullarında, daha düşük maliyet gerektiren yöntemler kullanılarak bitkisel yağ üretiminin iyileştirilmesi yönündedir.

Gıda endüstrisinde ısıtım işlem uygulamaları mikroorganizma ve enzim inaktivasyonu üzerine oldukça etkili bir yöntem olduğundan dolayı geçmişten günümüze çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bunun yanında bu uygulamaların gıdalardaki biyoyararlılığı yüksek bileşenleri olumsuz etkilenmesi, tat ve aroma kayıplarına neden olması gibi çeşitli dezavantajları da söz konusudur. Günümüzde tüketicilerin daha taze ve daha hafif işlem koşullarına maruz kalmış gıda ürünlerini tercih etme eğiliminin artması ısıtım olmayan gıda işleme tekniklerine ilgiyi arttırmaktadır. Ultrasonik sistem ise son zamanlarda gıda sektöründe kullanılan hızlı, çok yönlü, gelişmekte olan ve gelecek vadeden yeşil teknolojilerden birisidir.

Ultrasonik sistem, gıda teknolojisinde proteinlerin işlenmesinde jelleşme, köpüklenebilirlik, emülsifikasyon, çözünürlük, enzimatik hidralizasyon gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca süt, meyve suyu gibi gıdalarda başta olmak üzere birçok gıdada mikrobiyal ve enzimatik inaktivasyon işlemlerinde, homojenizasyon işlemlerinde, etlerde sertliğin azaltılmasında, meyve sebzelerin etkili temizlenmesinde kullanımı yaygındır. Bunun yanında ekstraksiyon işlemlerinde, emülsifikasyon yeteneğinden yararlanılarak viskozitenin, partikül boyutunun düşürülmesi, içme sularının klorlanması, ozonlama işlemlerinde, enzimatik bir çok uygulamada ve filtreleme işlemlerinde kullanılmaktadır [1], [2]. Yağ işleme teknolojisi için ultrasonik sistemin kullanımı henüz sınırlıdır. Mevcut çalışmalar çoğunlukla yağ ekstraksiyonu işlemleri için denenmiştir ve ekstraksiyon verimini oldukça iyileştirdiği birçok raporda belirtilmiştir. Ultrasonik sistemler yağların rafinasyonunda kullanımı ile ilgili çalışmalar ise başlangıç aşamasındadır. Bu sistemler rafinasyon adımlarından birisi olan ağartma aşaması için mevcut teknolojik uygulamaları geliştirebilecek potansiyelindedir [3].

1.1 Literatür Özeti

Literatürde son zamanlarda ultrasonik sistemlerin yağların rafinasyonu aşamalarında kullanımı ile ilgili çalışmalar sınırlıdır ve bu çalışmalarda düşük kapasiteli laboratuvar ölçekli ultrasonik sistemler kullanılmıştır. Genel olarak çalışmalara bakıldığında ultrasonik sistem ile oluşturulan kavitasyon etkisi ile ağartma işleminde kullanılan ağartma topraklarının adsorbsiyon kapasitesi arttırılabildiği rapor edilmiştir. Adsorbsiyon kapasitesinin artmasıyla kullanılan ağartma toprağının miktarı ve oranı azaltılabilmektedir. Ağartma toprağının miktarının oranının azaltılması maliyeti

düşürdüğü gibi filtreleme aşamasında beraberinde sürüklediği yağ miktarını da (yağ kaybını da) azaltmaktadır. Bunun yanında daha az ağartma toprağı ile filtrelerin tıkanma süresi de gecikmektedir. Ultrasonik sistemin uygulanmasıyla ağartma işleminde uygulanan sıcaklık ile birlikte işlem süresi de düşürülebilmektedir. Böylece enerji tasarrufu sağlanarak maliyet azaltılabilmektedir [3], [4], [5], [6], [7], [8].

Endüstriyel uygulamalara uygun bir ultrasonik sistemle herhangi bir ağartma çalışması olmadığı gibi soya dışında diğer yağlar için tüm faktörlerin dahil olduğu bir optimizasyon işlemine literatürde rastlanmamıştır. Yapılan çalışmalarda ultrasonik güç oranının yüksek olmasının yağda olumsuzluklara neden olduğu (oksidasyon oluşumu, biyoaktif bileşiklerin azalması gibi) bildirilmiştir. Bunun yanında ağartma toprağı olarak çeşitli adsorbantlar incelenmiş ve aktive edilmiş bentonitin en uygun ağartma toprağı olarak kullanımı rapor edilmiştir [9].

Abbasi vd. yapmış oldukları çalışmada zeytinyağı ve ayçiçeğı yağını ultrasonik sistem kullanarak ağartma işlemi uygulamışlardır. Yapmış oldukları çalışmada ultrasonik su banyosu kullanarak şiddetini 40 kHz'de, ağartma toprağını % 1'de sabit tutmuşlardır. 45–60°C olmak üzere iki farklı sıcaklık, 10–20–30 dk olmak üzere 3 farklı süreyi uygulayarak yağlardaki renk bileşenlerindeki azalma oranlarını belirlemişlerdir. Bu çalışmada farklı ultrasonik şiddetin ve ağartma toprağı miktarının sisteme etkisi incelenmemiştir [10].

Su vd. yapmış oldukları çalışmada yaptığı çalışmada kolza tohumu yağını ultrasonik sistem ile ağartmak üzere bir çalışma yapmıştır. Laboratuvar ölçekli ultrasonik sistemin kullanıldığı çalışmada 25 °C, % 40 ultrasonik güç ve 20 dk süre ile yağın rafinasyonunda ağartma işlemi 1'er g spiyolit, zeolit, alimünyum zeolit, aktive edilmiş bentonit gibi adsorbantlar ile yapmış ve bu denemelerde aktive edilmiş bentonitin en fazla etkinliğe sahip olduğunu bildirmiştir. Sonrasında ağartma toprağını 1 g, 20 dk süre olarak sabit tutarak % 40–60 ultrasonik güç ile 5–25–45–65–85 °C sıcaklık değerlerinde çalışmayı sürdürmüştür. Ultrasonik sistemle yaptığı ağartma çalışmasında ultrasonik şiddeti, işlem süresi ve uygulanan sıcaklığında ağartma işlemin etkisini inceleyen araştırmacılar uygun koşullarda uygulanan ultrasonik sistemin adsorbsiyon kapasitesini arttırdığını bunun yanında ultrasonik ağartma işleminin yağ bileşenlerine etkisinin ve yağın kavitasyon davranışının gelecek çalışmalarda incelenmesi gerektiğini raporlamışlardır [9].

Abedi vd. yapmış oldukları çalışmada soya fasülyesi yağını ultrasonik sistemle ağartma işlemine maruz bırakmışlardır. Ultrasonik güç (% 0–45–90 olmak üzere 3 faktör),

adsorbant miktarı (% 0,5–1–1,5–2 olmak üzere 4 faktör), sıcaklık (35–45–55–65 °C olmak üzere 4 faktör) ve süre (15–20–25–30 dakika olmak üzere 4 faktör) parametreleri kullanılarak fonksiyonel tasarım oluşturulmuştur. Yapılan çalışmada deneme noktalarında elde edilen sarı–kırmızı renk değerlerine göre optimizasyon yapılmıştır. Farklı şartlarda yağda bulunan renk bileşenlerini azaltmak üzere yaptıkları çalışmada % 35 oranında ağartma toprağının, % 35 oranında sıcaklığın ve % 10 oranında sürenin azaltılabildiğini bildirmişlerdir. Ultrasonik şiddetin % 45'ten % 90'a çıkmasıyla biyoaktif bileşenlerde bozulmaların arttığını belirtmişlerdir. Laboratuvar ölçekli ultrasonik sistemin kullanıldığı çalışmada sıcaklık dengesinin nasıl kurulduğu ile ilgili bilgi verilmemiştir [6].

Aachary vd. yapmış oldukları çalışmada soğuk pres kenevir yağında ultrasonik sistem kullanılarak solventle ekstraksiyonu ve ağartma toprağı ile klorofil miktarını azaltmak üzere karşılaştırma yapmışlardır. Methanol ve dietileter ile ultrasonik sistem kullanılarak klorofil ekstraksiyonu yapılmış bunun yanında ağartma toprağının klorofil miktarını azaltma miktarı ile karşılaştırılmıştır. Aktive edilmiş ve edilmemiş bentonit, sepiolit, kanola yağı rafinasyon toprağı olmak üzere 4 farklı adsorbant % 4 kullanılarak 20 dk süresince % 20–40–60 ultrasonik güç ile klorofil miktarındaki azalma incelenmiştir. Bu çalışma sonunda elde edilen verilere göre uygulama süresinin, ağartma toprağı miktarının, peroksit miktarının ve klorofil miktarının azaltılabildiği raporlanmıştır [5].

Hosseini vd. yapmış oldukları çalışmada zeytinyağı, ayçiçeği yağı, susam yağı, don yağına uygulanan ultrasonik sistemin fizikokimyasal etkilerini (serbest yağ asidi, peroksit değeri, viskozite, iyot sayısı, renk değerleri, erime noktası gibi parametreler) incelemişlerdir. Laboratuvar tipi ultrasonik sistemin kullanıldığı çalışmada ultrasonik şiddetin ve işlem süresinin artmasıyla C18:3 ve C18:2 yağ asitlerinin istatistiksel olarak etkilendiği, serbest yağ asidi ve iyot sayısı değerlerinin istatistiksel olarak etkilenmediği, peroksit miktarının kısmen arttığı, indüksiyon periyodunun kısmen azaldığı, viskozitenin değişmediği, karotenin ve klorofil miktarının azaldığı raporlanmıştır. Çalışmada ultrasonik şiddetin ve uygulama süresinin artmasının yağlarda polimerizasyonu hızlandırdığı belirtilmiştir [11].

Rabai vd. yapmış oldukları çalışmada ultrasonik sistemin zeytinyağının yağ asidi profiline etkisini incelemişlerdir. 30–70 °C sıcaklık, 13–45 dk süre ve % 1 ağartma toprağı kullanarak 4 farklı deneme noktasında ağartma işlemi gerçekleştirilmiş ve

uygulama süresinin artmasıyla sadece C18:2 yağ asidinde istatistiksel olarak önemli olumsuz etki gözlemlenmiştir [3].

1.2 Tezin Amacı

‘Bitkisel yağlarda ağartma prosesinin ultrasonik sistemin entegrasyonu ile geliştirilmesi’ başlıklı tez çalışması ile ağartma aşamasında;

- ✓ Yağa uygulanan sıcaklık değerinin azaltılma potansiyelinin belirlenmesi
- ✓ Yağa uygulanan işlem süresinin azaltılma potansiyelinin belirlenmesi
- ✓ Ağartma toprağının renk giderim kapasitesinin artırılma potansiyelinin belirlenmesi
- ✓ Prosesi etkileyen parametreler arasında etkileşimin olup olmadığı, eğer istatistiksel olarak anlamlı bir etkileşim varsa hangi etkileşimin daha baskın olduğu, prosesin hangi bağımsız değişkene daha duyarlı olduğunun belirlenmesi
- ✓ Deneme tasarımında tek faktör olan sıcaklıktan bağımsız ultrasonik işlemin ne düzeyde etkin olduğunun belirlenmesi
- ✓ Ağartma aşamasında konvansiyonel ve ultrasonik işlemlerinin benzer şartlarda uygulanması ile renk giderim kapasitelerinin karşılaştırılması
- ✓ Kanola ve soya yağları için 30 dakika boyunca 5 dakikada bir, pamuk yağı için 24 dakika boyunca 3 dakikada bir yağ numuneleri alınarak sarılık ve kırmızılık renk değerlerindeki değişimin karşılaştırılması
- ✓ Konvansiyonel ve ultrasonik ağartma işlemleri benzer şartlarda uygulanarak oksidatif etkilerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

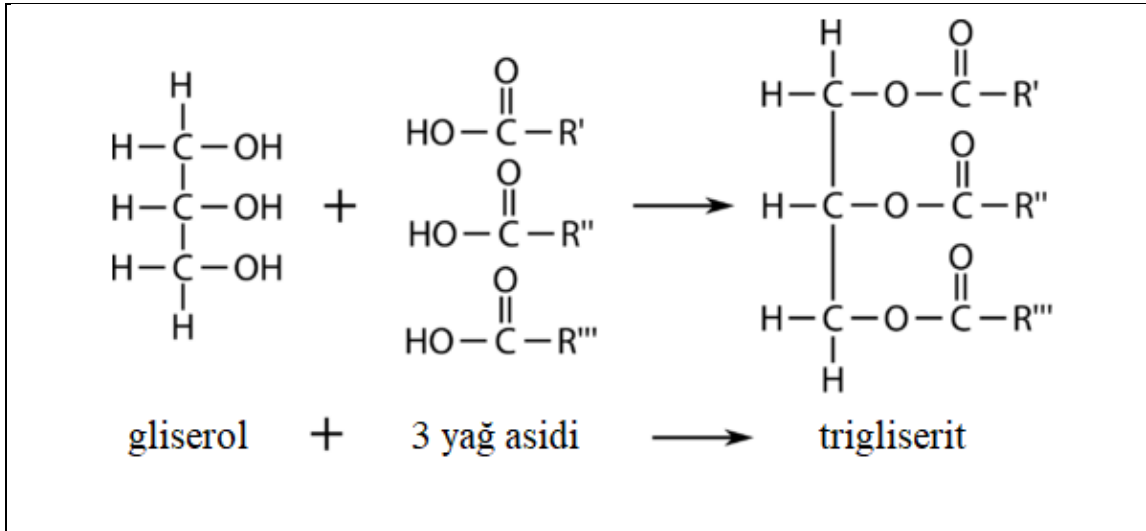
1.3 Hipotez

Ultrasonik sistemin uygulanması ile oluşturulan kavitasyon etkisi ile ağartma prosesinde kullanılan ağartma topraklarının adsorbsiyon kapasitesi artırılabilir potansiyele sahiptir. Bu etkisinden yola çıkılarak bitkisel yağların işlenmesinde daha düşük sıcaklık uygulaması, işlem süresinin kısaltılması ve gıdaya dışarıdan bir girdi kabul edilen ağartma toprağı miktarının azaltılması gibi kazanımlar söz konusudur.

1.4 Yağın Tanımı

İnsan beslenmesinde önemli bir yere sahip temel besin maddelerinden olan yağlar, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli bir enerji kaynağıdır. Yağlar, hücre, doku ve organların yapılarında yer aldıklarından vücudun yaşamsal faaliyetlerini sağlıklı bir şekilde yerine getirebilmesi için, mutlaka alınması gereken besin öğeleridir. Ayrıca, hücrelerin oluşturulmasına ve vücuttaki birçok biyokimyasal işleme enerji sağlamanın yanı sıra beyin ve diğer önemli iç organlar da dahil olmak üzere dokularda yapısal bütünlüklerini muhafaza etmek için gerekli bileşenleri sağlamaya yardımcı olmaktadır [12].

Yağlar, hidrofobik (suda çözünmeyen) karakterli, bitkisel veya hayvansal kökenli maddelerdir, bu yağlar ağırlıklı olarak yağ asitlerinin gliserol esterlerinden oluşur ve trigliseritler olarak adlandırılırlar. Yapısal olarak bir trigliserid molekülü, bir mol gliserol ve 3 mol yağ asidinin esterleşmesiyle oluşmaktadır (Şekil 1.1). Yağ molekülünün oluşumunda yağ asitlerinin karboksil uçları ve gliserolün üç hidroksil grubunun esterleşmesiyle trigliserid yapıları apolar özellik kazanmaktadır. Bu apolar özelliklerinden dolayı hidrofobik karaktere sahip olurlar ve organik çözücülerde çözünebilirler [13].



Şekil 1. 1 Yağ yapısının kimyasal gösterimi

Bir trigliserid molekülünün gliserol kısmının moleküler ağırlığı 92'dir. Molekülün kalanını içeren yağ asidi köklerinin tüm moleküler ağırlığı yaklaşık 650 ila 970 arası değişmektedir. Bu büyük ağırlık farkından ötürü yağ asitleri gliserollerin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir.

Yağ asitleri genellikle kısa sembollerle ifade edilmektedir. Bitkisel yağ kaynaklarında doymamış yağ asidi miktarı doymuş yağ asitlerine oranla daha fazladır. En sık rastlanan yağ asitleri çift karbonlu olup 14 ile 22 karbon atomuna sahip olanlardır. Doymuş yağ asitleri içerisinde en yaygın olanı 16 karbonlu (C:16) palmitik asit, 18 karbonlu (C:18) stearik asit ve doymamış yağ asitlerinin bir üyesi olan 18 karbonlu (C18:1) oleik asit, (C18:2) linoleik asit, (C18:3) linolenik asittir.

1.5 Yağın Tarihi

İnsanlar dünya üzerindeki bilinen varlıklarının büyük bir kısmı için avcılık ve toplayıcılık yaparak hayatta kalmışlar ve son 10.000 yıl boyunca bitkileri ve hayvanları evcilleştirmeyi öğrenmişlerdir. Tarım öncesi dönemde yağ gereksinimlerini yaşadıkları coğrafyanın şartlarına göre çevrelerinden elde ettikleri bitkisel veya hayvansal gıdalardan elde etmişlerdir. M.Ö. 6000 yıllarında Filistin bölgesindeki kanıtlara göre zeytinyağı, tohumlardan ve meyvelerden hazırlanan ilk bitkisel yağlardan birisidir. Mısır piramitlerinde, yaklaşık M.Ö. 4000'de toprak altında bulunan bazı eserlerde palm ve hindistancevizi yağı kalıntıları tespit edilmiştir [14]. Arkeolojik ve belgesel kanıtlar, susam yağının, Akdeniz havzasında ve Hindistan'da MÖ 1137'de zeytinyağı ile rekabet ettiğini göstermektedir. Mançurya ve Çin'de soya fasulyesi yağı M.S. 1000 yıllarında mutfak ürünlerinde kullanılmak üzere elde edilmiş olduğu görülmüştür [15]. Aztekler Güney Amerika'da 15. Yüzyılda Avrupalı yerleşimcilerin gelmesinden çok önce yer fıstığı yağı üretmişlerdir. Palm yağı, Batı Afrika'da doğmuştur ve 16. Yüzyılda Amerika kıtasına, Endonezya'ya, Güneydoğu Asya bölgesine yayılmıştır. Özellikle zeytin, hindistancevizi ve palm meyvelerinin yağları geçmişten günümüze farklı coğrafyalarda sürekli olarak hem ticaret hem de iç tüketim için kullanılan bitkisel yağlar arasına girmiştir. Palm yağı, Güneydoğu Asya'daki tarlalarda yetiştirilmeye başladığı sırada zamanla önemli bir küresel kaynak haline gelmiştir. Bu yıllarda A.B.D.'de soya yağı, Rusya'da ayçiçeği yağı, Kanada, Çin ve Kuzey Avrupa'da kanola yağı üretimleri artmıştır [16].

Fransa ve Almanya'da 1800'lü yılların sonlarında yağlar ve yağların kimyasal yapıları hakkındaki bilginin artması ile gelişen teknolojilerin yağ ve sıvı yağların endüstriyel üretimine olanak sağlamıştır. Bu dönemde yağ üretim teknolojisi üç önemli ilerleme kaydedilmiştir. Bunlardan ilki yağ çıkarma işleminden mekanik ezme yoluyla ve kimyasal çözücüler kullanarak ekstraksiyon işlemlerinin gelişmesidir. İkinci olarak,

antioksidan özellikli bileşenlerin ilavesi ve soğuk muhafaza ile yağ ekstraktlarının depolama ömürlerinin iyileştirilmesidir. Üçüncüsü ise hidrojenasyon tekniğinin keşfi ile sıvı yağların yapısını çoklu doymamış yağlara dönüştürülerek margarin benzeri ürünlerin üretilmesidir. 19. Yüzyılın sonlarında ve 20. Yüzyılın başlarında yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyon tekniklerinin gelişmesi sonucu hidrojenasyon tekniği kullanılarak üretilen margarinler ile yeni bir yenilebilir katı yağ endüstrisi açığa çıkmıştır. Margarinlerin erime derecesinin, kıvamının ve tadının tereyağı ile benzerliği endüstriyel üretimin hızla artmasına neden olmuştur. 1800'lerin sonlarında 1900'lerin başlarına kadar, yeni rafine etme, ağartma ve koku giderme teknikleri ve yüksek ısıyla yağ çıkarma yöntemleri çeşitli amaçlar için kullanılabilen nötr bir tada sahip yağların üretilmesi sağlanmıştır. Üretim teknolojilerinin gelişmesi ile farklı tohumlardan elde edilen yeni yağlar, oldukça ucuz bir şekilde üretilerek evsel ve ticari kızartma ve pişirme endüstrilerinde kullanım için oldukça kolay adapte olmuştur. Ayrıca tohumlardan elde edilen yağlar, tereyağı ve donyağı gibi kullanımı yaygın olan yağların yerini hidrojenasyon tekniği ile çok ucuz üretilen margarinler almıştır. Uygulanan pazarlama politikaları ile hidrojenize yağlar çekici hale getirilmiş ve tüketim miktarları yıldan yıla artış göstermiştir. 1980'lerden sonra dünya pazarlarındaki baskın bitkisel yağlar soya, palm, ayçiçeği ve kolza yağı olmuştur [15], [16], [17].

1.6 Yağ Kaynakları ve Günümüz

Nispeten ılıman iklimlerde yetişen yıllık bitkilerin tohumları bitkisel yağların en büyük kaynağıdır. Diğer bitkisel yağ kaynakları ise yağ içeren meyvelerdir. Zeytin, hindistancevizi, palmiye yağları meyvenin tohumundan çok meyve posasından çıkarılır. Palm ayrıca yüksek yağ oranına sahip tohumlara da sahip olduğundan yağ verimi bakımından benzersizdir. Palmiye meyvesi ve tohumu, soya fasulyesi yağına göre dönüm başına verimi neredeyse 10 kat fazladır (Çizelge 1.1). Yağ içeren meyveler genellikle ılık, tropikal bir iklime ihtiyaç duyarlar. Yağlı tohumlardan elde edilen yağlar her yıl tekrarlanması gereken yıllık bitkilerden elde edilirken, meyve yağları uzun ömürlü ağaçlardan hasat edilir. Diğer yağ kaynağı olan hayvansal yağlar ise hayvanların et ve sütlerinden elde edilmektedir [18].

Çizelge 1. 1 Bitkisel Yağların yağ içerikleri, verim ve üretim alanları [18]

Yağlar	Yağ içeriği (%)	Yağ verimi (kg/dönüm)	Üretim Alanları
Kanola	40–45	57–67	Kanada, Çin, Hindistan, Fransa, Avusturya
Mısır	3,1–5,7	24–44	A.B.D., Meksika, Kanada, Japonya, Çin
Pamuk	18–20	21–23	Çin, Rusya, A.B.D., Hindistan, Pakistan
Soya	18–20	45–50	A.B.D., Brezilya, Arjantin, Çin, Hindistan
Ayçiçek	35–45	52–66	Rusya, Arjantin, Avusturya, Fransa, İtalya
Hindistan cevizi	65–68	73–98	Filipinler, Endonezya, Hindistan, Meksika
Zeytinyağı	15–35	13–29	İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye, Fas
Palm	45–50	300–500	Malezya, Endonezya, Çin, Filipinler, Pakistan
Palm kernel	44–53	30–50	Malezya, Endonezya, Çin, Filipinler, Pakistan

Katı ve sıvı yağların üretim oranlarını dış faktörler etkileyebilmektedir. Örneğin daha çok nişasta ve ürünlerinin üretimi gibi bir amaçla işlenen mısırdan yağ oranı oldukça düşük mısır yağı ile tekstil ürünleri için üretilen pamuğun artakalan tohumunun işlenmesi ile üretilen pamuk yağı yan ürünlerdir. Bunun yanında soya fasulyesi özellikle günlük öğünün bir parçası olarak yiyecek taleplerini karşılamak üzere, biyodizel üretimi amacıyla üretilmektedir. Bu yüzden bu yağların üretim oranları endüstriyel dış faktörlerden ötürü değişkenlik gösterebilmektedir. Zeytin, hindistancevizi ve palmye yağları uzun ömürlü yaşam alanlarına sahip ağaçların meyvesinden üretildikleri için üretimleri yıldan yıla büyük değişimler göstermemektedir. Sadece yağ üretimi için ekilen ayçiçeği, kanola ve yerfıstığı gibi tohumlar için ise üretici ülkelerin hükümetleri tarafından desteklenerek üretim oranları kontrol edilebilmektedir. Hayvansal yağlar et tüketimine, tereyağı üretimi ise süt üretimine bağlı olduğu için üretim oranları dış faktörlere bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir [18].

Çizelge 1.2’de görüldüğü gibi dünyadaki yemeklik ham yağ üretiminin yaklaşık % 35’ini palm yağı, % 28’ini soya yağı oluşturmaktadır. Bu yağları sırasıyla % 14 ile kanola yağı, % 9 ile ayçiçeği yağı izlemektedir. Yemeklik bitkisel yağın dünya genelinde en büyük üreticileri (% 33) en büyük palm meyvesi üreticileri olan Endonezya ve Malezya’dır (Çizelge 1.3). Bu ülkeler küresel yemeklik yağ ihracatının % 50’sine sahiptir. İthalatta ise Hindistan % 20 oranında liderken Türkiye ise yemeklik bitkisel yağ ihracatında % 2 ile dünyada 8. Sırada yer almaktadır [17].

Çizelge 1. 2 Yemelik bitkisel yağların dünyadaki üretim istatistikleri (milyon ton) [17]

Yağlar	2013/2014	2014/2015	2015/2016	2016/2017	2017/2018 Mart
Kanola	27,28	27,62	27,86	28,33	28,76
Yer fıstığı	5,72	5,43	5,44	5,90	5,97
Pamuk	5,16	5,12	4,29	4,42	5,06
Soya	45,24	49,32	51,60	53,92	56,16
Ayçiçek	15,45	14,92	15,38	18,22	17,79
Hindistan cevizi	3,38	3,37	3,32	3,35	3,44
Zeytinyağı	3,20	2,40	3,12	2,50	2,70
Palm	59,36	61,87	58,90	64,87	69,77
Palm kernel	7,07	7,31	7,01	7,59	8,12

Not: Palm kernel, palm meyvesi tohumundan elde edilen yağı ifade etmektedir.

Çizelge 1. 3 Ülkelerin yemelik bitkisel yağ üretim istatistikleri (milyon ton) [17]

Ülkeler	2013/2014	2014/2015	2015/2016	2016/2017	2017/2018 Mart
Endonezya	35,02	37,78	36,68	41,10	43,91
Çin	24,31	25,04	26,27	27,45	29,29
Malezya	22,59	22,27	19,85	21,13	22,93
Avrupa Birliği Üyeleri	18,27	18,08	18,41	18,07	18,61
A.B.D.	10,43	10,94	11,21	11,43	11,64
Arjantin	7,84	8,98	9,69	9,88	10,00
Brezilya	8,00	8,65	8,45	8,73	9,19
Diğer	45,44	5,63	46,36	51,31	52,20

Not: Bu Çizelgedeki verilerde Çizelge 1.2’de belirtilen yağların üretim miktarları dikkate alınmıştır.

1.6.1 Kanola Yağı ve Özellikleri

Kolza tohumunun ana vatanının Akdeniz havzası olduğu düşünülmektedir, Avrupada 13. Yüzyılda geniş ölçekli ekimin yapıldığı bilinmektedir. Bu tohumun yağ içeriği % 40–45 civarı gibi yüksek bir orandadır. Fakat canlılarda özellikle kalp kaslarının zayıflaması, yağlanma gibi olumsuz etkileri bulunan bir yağ asidi olan erüsik asit ve karaciğer rahatsızlıklarına katkıda bulunan, iyot alımının azalmasına neden olan tohumundaki glikozinolat içeriğinin yüksek olması nedeniyle Dünya Sağlık Örgütünün tavsiyesiyle kullanımı birçok ülkede yasaklanmıştır [18]. 1979 yılında 15 yıl süreyle Türkiye’de de kolza tarımı engellenmiştir [19]. Sonraki yıllarda Kolza tohumu yağındaki bu yüksek erüsik asit ve tohumun işlenmesi ile açığa çıkan glikozinolat

içeriğinin oranı bitki ıslahı yöntemleri düşürülmüştür ve erüsik asitin oranı % 2'nin altına indirilmiştir. İlk olarak Kanada'da tohumların ıslah edilmesi ile tüm dünyada üretimi hızla artmış olmasına rağmen linolenik asit içeriğinin düşmesi nedeniyle oksidatif kararlılığında zayıflamalar olmuştur. Erüsik asit miktarı ve glikozinolat miktarı düşürülmüş tüketilebilir hale getirilmiş olan kolza tohumu yağı için kanola yağı terimi kullanılmaktadır [13], [20].

Kanola yağı, *Brassica napus* bitkisinin tohumundan elde edilir. Ham kanola yağı oldukça hafif, yumuşak bir tada sahip olmasına rağmen rengindeki kahverengine varan koyuluk direkt tüketimini engellemektedir [20]. Dünyadaki yemeklik yağ üretiminin yaklaşık % 14,5'ini kanola yağı oluşturmaktadır. Dünyada 2018 Mart ayı itibariyle yıllık 74 milyon ton üretimi yapılan kanola bitkisinden yıllık 28 milyon ton kanola yağı üretilmiştir. Dünyada kanola bitkisinin üretiminin % 78'ini, kanola yağı üretiminin % 75'ini Kanada, Çin ve Avrupa Birliği üyesi ülkeler yapmaktadır [17]. TÜİK'in verilerine göre Türkiye'de kanola bitkisi üretimi 2017 yılı sonu baz alındığında son 5 yılın ortalaması olarak 103 bin tondur. Ülkemizde 1990'lı yıllarda tarımının yasak olması nedeniyle 2000'li yıllarda başlamak kaydıyla üretim oranları yıldan yıla artmaktadır. Türkiye'deki üretim oranlarına bakıldığında yağlı tohum üretiminde kanola tohumunun oranı % 2,6 düzeyindedir. Bu düşük oranın sebebi ülkemizde genel olarak ayçiçeği ve pamuk yağı üretiminin yapılması söylenebilir [19], [20], [21]. Kanola yağı doğal salata yağıdır, düşük doymuş yağ oranına ve düşük linolenik asit içeriğine sahiptir, tohumun yetiştirilme koşulları nedeniyle yüksek erime noktalı bileşenlerin izlerinin olabileceği durumlar haricinde venterizasyona gerek duyulmadan tüketilebilir. Yumuşak–sert margarin olarak işlenebilir özelliğindedir, pastacılık gibi unlu mamullerde kullanılabilir bunun yanında doymamış yağ asidi içeriği yüksek olduğu için tava kızartmalarına uygundur [13].



Şekil 1. 2 Kolza bitkisinin ve kolza tohumunun görünümü

1.6.2 Soya Yağı ve Özellikleri

Soya bitkisinin anavatanı Çin bölgesidir. Soya yağı, *Glycina maxima* bitkisinden elde edilir. Soya tohumunun yağ içeriği % 20 civarı gibi yüksek bir oranda olup bir yağ bitkisi gibi görünse de daha yüksek oranda protein içeriğine sahip olmasından ötürü (% 40 civarı) öncelikle protein içeriği için işlenmektedir. Dünyadaki yemeklik yağ üretiminin yaklaşık % 28'ini soya yağı oluşturmaktadır. Dünyada 2018 Mart ayı itibariyle yıllık 340 milyon ton üretimi yapılan soya bitkisinden 56 milyon ton soya yağı üretilmiştir. Bu oranın düşüklüğü soya fasulyesinin başta öğün olarak tüketilmesi ve farklı endüstrilerde değerlendirilmesidir. Dünyada soya bitkisinin üretiminin % 80'ini, soya yağı üretiminin % 48'ini A.B.D., Brezilya, Arjantin yapmaktadır. Ayrıca soya yağı üretiminin % 30'unu da Çin gerçekleştirmektedir [17]. TÜİK'in verilerine göre Türkiye'de soya fasulyesi üretimi 2017 yılı sonu baz alındığında son 5 yılın ortalaması olarak 160 bin tondur. Ülkemizde 1980'li yıllarda da 160 bin ton civarı soya fasulyesi üretimi söz konusu olmasına rağmen 90'lı yılların sonuna kadar üretim oranının 40 bin ton'a kadar düştüğü gözlemlenmektedir. 2010 yılı itibariyle üretim yıldan yıla artmış ve özellikle 2017 yılı sonunda 2010 yılına göre üretim oranında % 100'lük bir artış olmuştur. Türkiye'deki üretim oranlarına bakıldığında yağlı tohum üretiminde soya

tohumunun oranı % 3 düzeyindedir. Bu düşük oranın sebebi ülkemizde genel olarak ayçiçeği ve pamuk yağı üretiminin yapılması söylenebilir [20], [21].

Ham soya yağının rengi maruz kaldığı işlem koşullarına bağlı olarak açık sarıdan koyu sarıya doğru farklılıklar göstermektedir. % 2 civarında fosfatidler içermesinden ötürü depolama sırasında dibe tortu vermemesi için gamlarının giderilmesi gerekir. Bu yüzden ham soya yağının ticareti gamları giderilmiş olarak yapılır. Soya yağının yapısal kompozisyonu salata yağı olarak kullanıma uygundur. Bunun yanında genel olarak hidrojenize margarin olarak, unlu mamullerde, mayonez benzeri ürünlerin üretiminde ve antioksidanlar ile desteklenerek kızartma yağı olarak kullanılmaktadır [13], [18], [20].



Şekil 1. 3 Soya bitkisinin ve soya fasulyesinin görünümü

1.6.3 Pamuk Yağı ve Özellikleri

Pamuk yetiştirilen en eski tarım ürünlerinden birisidir. M.Ö. 2000’lerde Hindistan’da pamuk tarımı yapılmakta olduğu bilinmektedir. Asırlar öncesinden farklı coğrafyalarda üretimi yapılan pamuk aslında bir lif bitkisi olduğundan 19.yy’a kadar yağ üretimi için kullanılmamıştır. Bu yıllarda ilk olarak pamuktan yağ üretimi Amerika’da başlamıştır ve çeşitli kaynaklarda zeytinyağına ilave edilerek seyreltilmiş zeytinyağları piyasaya sunan girişimlerden (hilelerden) bahsedilmektedir. Son 60–70 yıldır yağ endüstrisinin

gelişmesiyle açık renkli, kokusuz, yumuşak tatlı pamuk yağı üretilebilmektedir. Ham pamuk tohumu yağı birçok çeşidi olmasına rağmen esas olarak *Gossypium hirsutum* (Amerikan) veya *Gossypium barbadense* (Mısır) pamuk çeşitlerinin tohumlarından elde edilmektedir. Tekstil endüstrisi için kullanılan pamuk kısmı ayrıldığında ortalama % 18–20 yağ içeren tohumlar elde edilir. Kabuğu ayrılmış pamuk yağında gossipol denilen toksik etkiye polifenolik yapıda bir antioksidan bulunmaktadır. Bu maddenin toksik etkisi nedeniyle tohumun yağa işlenmesi sürecinde proteinlerle etkileşime girerek hazmedilemeyen kompleks bir yapıya dönüşmektedir [18] [20]. Elde edilen ham yağın rengi bu bileşenden dolayı oldukça koyudur ve yağ hoşta gitmeyen tat ve kokuya sahiptir. 1960’larda, ön işlem yapılmadan tüketilen soğuk preslenmiş pamuk çekirdeği yağı Çinli erkeklerde kısırlığa neden olmuştur. Gossipol’ün yağdaki miktarı alkali rafinasyon ve ağartma toprağı ile renginin açılması sırasında 1 ppm’den aşağıya düşürülebilmektedir [13]. Pamuk yağının yağ asidi bileşimi incelendiğinde iki doymuş yağ asidi içermektedir ve rafinasyon aşamasında vinterizasyon işleminden geçmesi gerekmektedir [20].

Dünyadaki yemeklik yağ üretiminin yaklaşık % 2,5’ini pamuk yağı oluşturmaktadır. Dünyada 2018 Mart ayı itibariyle yıllık 5 milyon ton pamuk yağı üretilmiştir. Bu oranın % 5’i (yaklaşık 250 bin ton) pamuk yağı Türkiye’de üretilmektedir. Pamuk yağı üretiminin % 50’ini Çin ve Hindistan yapmaktadır [17]. TÜİK’in verilerine göre Türkiye’de pamuk tohumu üretimi 2017 yılı sonu baz alındığında son 5 yılın ortalaması olarak 1,35 milyon tondur. Türkiye’deki üretim oranlarına bakıldığında yağlı tohum üretiminde pamuk tohumunun oranı % 37 düzeyindedir. Ayçiçek yağının oranı % 50 olduğu göz önünde bulundurulduğunda Türkiye’nin yemeklik yağ üretiminin % 87’sinin pamuk ve ayçiçeği yağı olduğu görülmektedir. Pamuk yağı, salata ve yemeklik yağlarda, unlu mamullerde, margarinlerde kullanım için oldukça uygundur [13], [20], [21].



Şekil 1. 4 Pamuk bitkisinin ve pamuk tohumunun görünümü

1.7 Yağların Rafinasyonu

Yağlı tohum ve meyvelerden presleme veya ekstraksiyon yoluyla yada hayvansal doku ve organlardan çoğunlukla ergiterek elde edilen tüm ham yağlar nötr gliseridlerden oluşmaktadır. Bu ham yağlar nötr gliseridlerin yanında farklı kimyasal özelliklere sahip yağ benzeri maddelerle karışım halindedir. Bu bileşenler trigliseridlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyen değişken miktarlardaki küçük bileşenlerdir. Serbest yağ asitlerinden ayrı olarak, ham bitkisel yağlar genellikle % 2 veya daha fazla gliserid olmayan bileşenler içermektedir. Bu küçük bileşenler, aynı zamanda sabunlaşmayan kısım olarak da bilinir ve fosfolipitler, tokoferoller, steroller, reçineler, karbohidratlar, pestisitler, proteinler, iz miktardaki metaller ve gossipol, karoten ve klorofil gibi pigmentlerden oluşur [3], [22]. Yapıda bulunan bu yağ benzeri bileşenler ham yağın işlenmesi sırasında oksidasyon, hidroliz gibi bozulma tepkimeleri gösterebilmektedir ve bunun sonucunda yağların gıda olarak tüketilebilirliğini olumsuz etkileyebilmektedir. Ancak bu bileşenlerin tamamı istenmeyen bileşenler olarak tanımlanamamaktadır. Zeytinyağı gibi yalnızca presleme ve süzme işlemlerinden geçirilen doğal hali ile doğrudan tüketilebilen niteliğe sahip çok az yağ bulunmaktadır.

Diğer yağlar içerdikleri yağ benzeri maddelerden dolayı yoğun, istenmeyen renk, koku ve tatta olduklarından dolayı rafine edilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle, tüm yenilebilir yağların rafinasyonundaki amaç, istenmeyen bileşenlerin arzu edilen bileşenlere mümkün olduğunca en az zararla giderilmesidir. Yağlara nötr bir tat ve koku kazandırarak tüketilebilir hale getirmek, yağın işlenmesinde, depolanmasında olumsuz bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla ham yağlara uygulanan arıtma, saflaştırma gibi işlemlere rafinasyon denir [4], [18].

Ham yağlardan uzaklaştırılması gereken bileşenlerin farklı karakterlerde olmasından ötürü tek bir işlem süreci ile rafinasyon tamamlanamamaktadır. Yağda çözünebilir özellikleri esas alındığında yağda çözünenler, yağa kıyasla önemli bir yoğunluk farkı göstermeyip askıda kalarak süspansiyon oluşturanlar ve çözünmeyenler olarak sınıflandırılabiliriz yağ yapısındaki safsızlıklar temel olarak 5 aşamada işlem uygulanarak rafine edilmektedirler.

Rafinasyon aşamasında esas olarak yağın bileşiminde yer alan ve yağın oksidatif stabilitesini olumsuz etkileyen bunun yanında tüketilebilirliğini zorlaştıran bileşenlerin uzaklaştırılması amaçlansa da bu işlemlerin gerekliliği konusunda bir görüş birliğine varılamamıştır. Yağların rafinasyonu ile ham yağın yapısında bulunan istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılmasının yanında yağda bulunan beslenme açısından kıymetli minör bileşenler de uzaklaşmaktadır. Miktarları çok düşük olsa da metabolizma üzerinde düzenleyici etkisi olan yağda çözünen vitaminler, fosfatidler, antioksidan özellikli biyoaktif bileşenler, renk maddeleri gibi bileşenler de rafinasyon işlemleri ile tamamen ya da kısmen yağdan uzaklaştırılmaktadır. Özellikle hidrojenizasyon ve interesterifikasyon gibi işlemler uygulanarak üretilen sıvı yağ ürünlerinde bu işlevsel bileşenlerin kaybı neredeyse %100 olmaktadır.

Rafinasyon aşamaları temel olarak yapışkan maddelerin giderilmesi (degamming), serbest asitliğin giderilmesi (nötrleştirme), renk bileşenlerinin giderilmesi (ağartma), koku ve uçucu bileşenlerin giderilmesi (deoderizasyon) ve bulanıklığın giderilmesi (vinterizasyon) işlemleridir [3], [23], [24], [25], [26].

1.7.1 Degamming (Fosfatitlerin Giderilmesi)

Ham yağlarda süspansiyon halinde bulunan maddelerin tamamına yakın kısmı genel olarak 'yapışkan maddeler' olarak adlandırılan fosfatitlerden meydana gelmektedir.

Özellikle soya, mısır, ayçiçeği gibi ham yağların fosfatit içeriğinin yüksek olması yağın rafinasyonunu olumsuz etkilemektedir. Fosfatitler yüksek yüzey gerilimine ve emülgatör özelliğine sahiptir ve bu maddeler yağdan uzaklaştırılmadıkları takdirde nötralizasyon aşamasında yağ ile sabun fazı ve/veya kullanılan yıkama suyu arasında kuvvetli emülsiyon oluşturarak nötr yağ kaybını arttırmaktadır. Bunun yanında ham yağların fosfatit içeriğinin düşürülmemesi yağın diğer rafinasyon aşamalarında maruz kalacağı yüksek sıcaklıklarda renk koyulaşmasına neden olmaktadır. Bu nedenlerden ötürü ham yağların rafinasyonu bu yapışkan maddelerin ayrıştırılması ile başlanmaktadır. Degamming aşaması esas olarak, ham yağdaki yapışkan maddelerin uygun işlem yada reaktiflerden yararlanılarak izoelektrik noktası dengesinin bozulması ile koagüle edilmeleri ve santrifüj sistemi kullanılarak yağ fazından ayrılması şeklinde yapılmaktadır.

Çizelge 1.4 ve 1.5'te görüldüğü üzere farklı yağlar farklı fosfatid içeriğine sahiptir. Bu fosfatidlerin hidrasyon oranları da farklı olduğundan degamming işlemi 2 aşamada tamamlanabilmektedir. Fosfatitler büyük oranda suda çözünebilir yapıdadır. Bu yüzden degamming işlemi öncelikle hidrasyonla yapışkan maddelerin giderilmesi, sonrasında ise asitlendirme ile yapışkan maddelerin giderilme işlemleri ile tamamlanır. Hidrasyon ile gamların giderilmesi işlemi, ham yağa su verilerek hidrate olabilen fosfatitlerin suyu bünyelerine alarak şişmeleri ve yoğunluklarının artması ile santrifüj işlemi uygulanarak ayrılması şeklinde gerçekleşir. Değişik işlem koşulları bulunan hidrasyonla degaming işlemi genel olarak ham yağa 50–70 °C'ye ısıtılır ve % 1–3 civarı su ilavesiyle 15–30 dakikalık karıştırma ve santrifüj işlemi ile tamamlanır. Fosfatitlerin bir kısmı su ile hidrate edilerek yağdan ayrılması sonucu elde edilen yapıdan lesitin saflaştırılır ve emülgatör olarak gıda sanayinde kullanılmak üzere katkı maddesi olarak değerlendirilmektedir [27], [24].

Çizelge 1. 4 Çeşitli yağlarda bulunan fosfatidlerin ağırlık olarak % bileşimi [28]

Fosfatidler	Soya Fasulyesi	Ayçiçeği Tohumu	Kolza Tohumu
PC (fosfatidilkolin)	32	34	37
PE (fosfatidiletanolamin)	23	17	20
PI (fosfatidilinositol)	21	30	22
PA (fosfatidik asit)	8	6	8
Diğer	15	13	13

Çizelge 1. 5 Fosfatidlerin hidratasyon oranları (%) [28]

Fosfatidler	Hidratasyon oranı (%)
PC (fosfatidilkolin)	100
PE (fosfatidiletanolamin)	16
PI (fosfatidilinositol)	44
PA (fosfatidik asit)	8,5
PI Kalsiyum tuzu	24
PE Kalsiyum tuzu	0,9
PA Kalsiyum tuzu	0,6

Hidratasyon ile gamların büyük kısmı giderildikten sonra geriye kalan fosfatitler asidik özellikli çözeltiler kullanılarak izoelektrik nokta dengesinin bozulması ve yoğunluklarının değişmesi ile ham yağdan arındırılır. Bu işlem için en çok fosforik asit ve sitrik asit gibi zayıf asidik özelliğe sahip çözeltilerinden yararlanılmaktadır. Hidrate olmayan fosfatitler, fosfatitlerin kalsiyum ve magnezyum tuzları bu yöntem ile ayrıştırılmaktadır. Değişik uygulama şekilleri olmasına rağmen genel olarak %85'lik fosforik asit çözeltisi % 0,02–1 oranlarında 70–90°C' de ki ham yağa ilave edilip santrifüj işlemi ile gerçekleştirilir. Bu iki işlemin dışında enzimatik degamming, asetik anhidrit ile degamming, çeşitli degamming ajanları ihtiva eden (sodyum klorür, amonyum hidroksit, asetik, oksalik, borik, nitrik asit karışımları) süper degamming yöntemi, sürekli ultrasonik degamming, süperkritik CO₂ degamming, membran degamming gibi yöntemler de mevcuttur [13], [24], [29], [30].

1.7.2 Nötralizasyon (Serbest Asitliğin Giderilmesi)

Ham maddenin hasadı, depolanması, taşınması gibi şartların yanında, farklı ekstraksiyon işlemleri sonucu elde edilmiş olan ham yağlar meydana gelen hidroliz ya da oksidatif tepkimeler sonucunda değişik oranlarda serbest asitlik içerebilirler. Ham yağlardaki serbest asitlik yüksek moleküllü doymuş yağ asitlerinde meydana gelirse yemeklik yağlarda önemli bir kalite düşüşüne neden olmamaktadır. Bunun yanında küçük moleküllü yağ asitlerinde meydana geldiğinde tat, koku ve aroma da ciddi kayıplar oluşmaktadır. Ham yağların rafine edilmesinde ürün kalitesi ve verimi açısından serbest asitliğin mevzuatta belirtilen oranlara düşürülmesi gerekmektedir. Günümüzde birçok teknik olmasına rağmen serbest asitliğin giderilmesinde genel olarak bazik karakterli çözeltiler ile yapılan nötralizasyon tekniği ve su buharı distilasyonu tekniğinden yararlanılmaktadır. Nötralizasyon işlemi yağdan ekstrakte edilen serbest

yağ asitlerinin su fazına doğru bir kütle aktarımı reaksiyonudur. Ham yağların serbest asitliğinin baz çözeltileri ile giderilmesinde sodyum hidroksitin farklı konsantrasyonlarındaki çözeltilerinden yararlanılmaktadır. Bu yöntem kimyasal rafinasyon da denmektedir. Ham yağda bulunan asit ile ilave edilen bazın tepkimesi ile sabun oluşturulması bu sabununda santrifüj yardımıyla ayrılması prensibine dayanmaktadır. Yağda az miktarda bulunabilecek sabunda yağın su ile yıkanması ile uzaklaştırılmaktadır. Yağdaki serbest asitliğin giderilmesindeki en önemli nokta, nötralizasyon işleminde kullanılan bazların serbest asitliği giderdiği gibi bunun yanında nötr gliseritlerin bağ yapısını etkileyerek nötr yağ kaybına neden olmasıdır. Ham yağda bulunabilecek fosfatlarla emülgatör özelliklerinden ötürü bu aşamada açığa çıkan sabunun yağdan ayrılmasını güçleştireceği için yağ kaybını arttıracaktır. Aslında yüksek saflıkta ve açık renkli yağ elde etmek için baz çözeltilerinin fazla katılması olumlu sonuçlar verebileceği gibi nötr yağ kaybını da büyük ölçüde arttıracaktır. Serbest yağ asitleri ile baz çözeltilerinin temas yüzeyi mekanik karıştırma yapılarak artırılır. Baz çözeltilerinin ham yağa ilavesi ile karışım, yağ ile sabun arasındaki etkileşimi minimum düzeyde tutacak şekilde düşük devirde gerçekleştirilmelidir. Bu işlem nötr yağ kaybını düşürecektir. Serbest asitliğin giderilmesinde en yaygın kullanılan diğer yöntem kimyasal rafinasyon ile entegre olarak kullanılabilen su buharı distilasyonu tekniğidir. Fiziksel rafinasyon olarak ta tanımlanır. Bu işlemde ham yağ oldukça yüksek vakum altında tutulmakta ve 220–280°C'ye kadar ısıtılmış kızgın buharı homojen bir şekilde 15 torr'luk vakum altında yağa enjekte edilmektedir. Yüksek vakum ortamındaki su zerrecikleri yağda bulunan serbest yağ asitleri ile uçucu diğer maddeleri birlikte sürükleyerek sistemi terk etmektedir. Bu şekilde ham yağın serbest yağ asitliği miktarı düşmektedir. Sonrasında uçucu yağ bileşenlerini sürükleyen buharın ısısı düşürülerek içerdiği serbest yağ asitleri yoğunlaştırılıp ayrı bir tankta toplanmaktadır. Fiziksel rafinasyon işlemi % 1'den düşük serbest asitlik oranına sahip ham yağlarda uygulanmamaktadır. Yüksek serbest asitlik miktarına sahip yağın asitliği % 1–2 düzeyine düşürüldükten sonra kimyasal rafinasyon işlemi ile nötrlenmektedir. Tüm bu işlemler yüksek sıcaklık ve vakum şartlarına dayanıklı korozyon dayanımı yüksek yatay kazanlarda gerçekleştirilmektedir [31], [24], [32].

1.7.3 Deoderizasyon (Uçucu Bileşenlerin Giderilmesi)

Yağlardaki tat ve koku maddeleri, elde edildiği hammaddeye bağlı olarak doğal bileşenler olarak görülmektedir. Bu bileşenler tüketim yönünden bir sakınca oluşturmadığı gibi özellikle soğuk sıkım yağlarda tüketici tarafından da arzu edilebilmektedir. Bunun yanında yağın yapısındaki bileşenlerin hidroliz veya oksidasyon yoluyla bozulması sonucu yağ asitlerinden doymuş ve doymamış yapıdaki aldehitler, ketonlar ve hidrokarbonların oluşması yağda istenmeyen tat ve kokunun oluşmasına neden olmaktadır. Bu tat ve koku bileşenleri arasında bulunan düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin aksine yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar, kaynama noktaları yüksek olmasından dolayı daha önce uygulanan rafinasyon aşamalarında uzaklaştırılmamaktadır. Bu bileşenler koku giderme aşamasında yağın içeriğinde bulunan uçucu tat ve koku maddelerinin yüksek sıcaklık ve düşük vakum altında doymuş kızgın buhar ile sürüklendiği distilasyon işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlemde inert gazlarda kullanılabilir fakat ucuz, kolay temin edilmesi, kolayca yoğunlaştırılabilmesi, istenen hacmi sağlaması gibi nedenlerden ötürü su buharı tercih edilmektedir. Deoderizasyon işlemi sırasında uzaklaştırılan toplam tat ve koku bileşenlerinin oranı ortalama % 0,1 civarındadır fakat bu işlemin uygulanması ile yağda da bir miktar kayıp olabilmektedir. İşlem sıcaklığının artışına bağlı olarak yağ kaybı miktarı artacağından genel olarak koku giderme işlemi 180–190°C civarı yürütülmektedir.

1.7.4 Dekolorizasyon (Renk Bileşenlerinin Giderilmesi)

Yağlara uygulanan rafinasyon aşamalarından ağartma işlemi (dekolorizasyon) ham yağlarda farklı tip ve konsantrasyonlarda bulunan renk maddelerinin istenen düzeye kadar azaltıldığı işlemidir. Renk açma işleminde temel ilke; yağda bulunan pigmentlerin adsorbantlar tarafından tutulması ve bunu takiben adsorbantın santrifüj ve filtreleme yoluyla yağdan uzaklaştırılmasıdır. Tüm yağlara doğal rengini veren maddelerin büyük çoğunluğu yağda çözünen renk maddeleridir. Yağlara sarı, turuncu renk veren karotenoid grubu α -, β -karoten ve ksantofiller, yeşil renk veren klorofiller, pamuk yağında olduğu gibi kırmızı renk veren gossipoller ile bazı yağlarda rastlanan antosiyaninler yağda çözünen renk maddeleridir. Ham yağlarda bulunan doğal renk maddelerinin yanında yağlı tohumun veya meyvenin işlenmesi, depolanması gibi süreçlerde oksidasyona maruz kalması durumunda bazı renkli bileşikler de açığa

çıkabilmektedir. Örneğin γ -tokoferol ve gossipolün okside olmasıyla yağın rengi kırmızı kahverengine dönüşebilmektedir. Yağlarda bulunan yapışkan maddelerde bulunan karbonhidratlar ile aminoasitler arasında maillard reaksiyonları sonucunda melanoidin denilen bileşikler açığa çıkmakta ve rengin esmerleşmesine neden olabilmektedir. Yağda bulunan metallerinde yağın renginin değişmesinde etkili olduğu bilinmektedir [24], [26], [33].

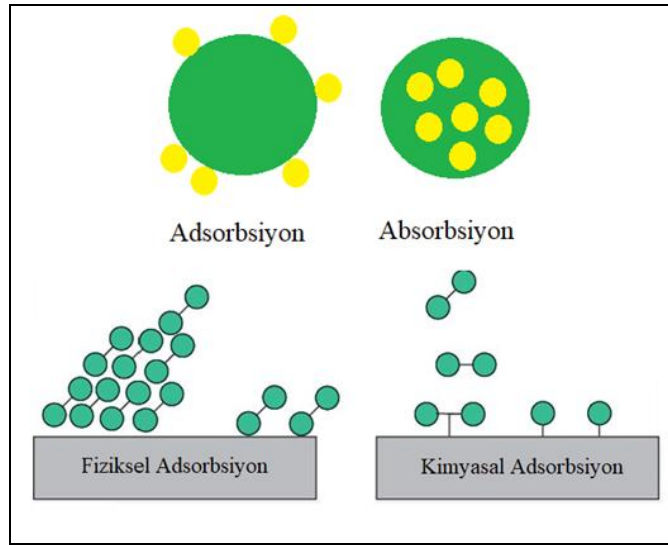
Genel olarak ağartma işlemi, renk pigmentlerinin ağartma toprağı kullanılarak adsorpsiyon yoluyla yağlardan uzaklaştırıldığı prosese denir. Ağartma topraklarının sabunların, serbest yağ asitlerinin, fosfolipitlerin, iz miktardaki metallerin ve oksidasyon ile oluşan peroksitlerin uzaklaştırılmasında oynadıkları rol, en az rengin giderilmesinde oynadıkları rol kadar önemlidir. Ağartma amacının amacı sadece daha açık renkli bir yağ sağlamak değil, aynı zamanda sonraki işlemler için yağın hazırlanmasıdır [4], [5], [18], [34], [35], [36].

1.7.5 Vinterizasyon (Bulanıklığın Giderilmesi)

Vinterizasyon işlemi, ön rafinasyon işlemlerinden geçirilmiş bitkisel yağların düşük sıcaklık koşullarında bulanıklaşmayı önlemek üzere uygulanan bir çeşit kristalizasyon işlemidir. Bu işlem ile tüketime sunulacak bitkisel yağların düşük sıcaklık koşullarında bile bulanıklık oluşmaksızın berrak bir görünüm kazanması sağlanmaktadır. Bu amaçla sıfır ya da birkaç derece daha yüksek sıcaklık değerlerine getirilen yağlardaki bulanıklığa neden olabilecek tüm bileşiklerin ayırım gözetilmeksizin ayrıştırılması söz konusudur. Birçok bitkisel yağın üretiminde tohumdan gelen veya işlem koşullarının etkisi ile oluşan yüksek sıcaklık derecelerinde ergiyen bitkisel mumlar, trigliserit fraksiyonları bu işlem ile uzaklaştırılmaktadır. Yağın çeşidine ve özelliklerine bağlı olarak her yağın farklı koşulları söz konusudur. Pamuk yağı için 0°C'lik vinterizasyon şartları uygunken, ayçiçek yağı için 5–10°C'lik sıcaklık yeterli gelmektedir. Zeytinyağı bu işlemde istisnadır. Zeytinyağının yağ asidi bileşimi, trigliserit yapısı vinterizasyon işlemine gerek bırakmamaktadır. Çünkü genellikle 8°C'lik bir sıcaklıkta tamamen katı hale gelmektedir ve faz ayırımının olmadığı bir kristalleşme özelliğine sahiptir. Vinterizasyon işleminin son basamağı kristalize olarak sıvı fazda çözünürlüğünü kaybederek oluşan katı fazın sıvı yağ fazından filtreler aracılığı ile uzaklaştırılması aşamasıdır. Katı unsurların yağa karışmaması için bu işlemin yüksek basınç uygulamaları gibi yöntemler kullanılmadan yürütülmesi gerekmektedir [37].

1.8 Yağların İşlenmesinde Adsorbsiyon Kavramı

Ağartma işlemi sırasında ortaya çıkan renk yoğunluğundaki azalma renk pigmentleri ile kil yüzeyler arasında adsorbsiyon etkileşimini ile olmaktadır. Genellikle adsorbsiyon ile adsorbsiyon terimleri birbirine karıştırılmaktadır. Adsorpsiyon, bir maddenin moleküllerinin çözeltiler veya bileşikler oluşturmak için bir katı veya sıvı malzemenin kütlesine nüfuz ettiği bir işlemi ifade eder. Basit bir dilde, bir maddenin bir diğerine difüzyon yoluyla nüfuzunu ifade eder. Adsorpsiyonda ise maddeler yüzey üzerinde birikir, yüzeyde konsantrasyon artar fakat adsorbent yığınının içine nüfuz etmez. İki tip adsorpsiyon vardır, fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzeye zayıf Vander Walls bağları ile bağlanır. Bu bağ, yağ molekülündeki renk pigmentlerinin sahip olduğu elektronca zengin ya da elektronca zayıf bölgeler ile adsorbant yüzeyindeki alıcı bölgeler arasındaki elektronik ve/veya elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanır. Diğer taraftan kimyasal adsorpsiyonda ise moleküller ile yüzey arasında kimyasal bir bağ (genellikle kovalent bağ) oluşur (Şekil 1.5) [4], [8], [38].



Şekil 1. 5 Adsorbsiyon ve absorpsiyon kavramları ile fiziksel-kimyasal adsorbsiyon arasındaki farklar

1.8.1 Adsorbantlarla Renk Açmanın Kuramsal İlkeleri

Adsorbantlar ile yağlarda renk açmanın temel mekanizması yağa katılan adsorbantların renk maddelerini yüzeyine çekmesi ve daha sonra yağın filtre edilmesi ile renk bileşenlerinin ağartma toprağı ile ayrılması şeklinde ifade edilebilir. Adsorpsiyon teorisinin ve adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin anlaşılması ağartma işleminin kontrol edilebilmesi için gereklidir. Yenilebilir yağların ağartılması için endüstriyel ölçekte

adsorpsiyon işlemi uygulanmasına rağmen termodinamik temelini anlaşılmaması hala oldukça sınırlıdır. Bu zorluğun nedeni uygulanan adsorpsiyon işleminde renk bileşenlerinin farklılıkları, fosfolipitler ve metallerin uzaklaştırılmasını içeren çok bileşenli bir işlem olmasıdır. Ayrıca, incelenen bitkisel yağ doğru bir şekilde ifade edebilen model sistemlerin kullanımı elde edilen yağların çeşitli nedenlerle (iklim şartları, bitkinin yetişme şartları, yağın eldesi aşamaları vs) farklı özellikler içermesinden ötürü zordur. Bu nedenlerden ötürü model sistemlerin kullanımı gerçek sistemde meydana gelen tüm olayları doğru bir şekilde temsil etmesi beklenemez. Fakat model sistem işlem hakkında büyük ölçüde fikir verir [5], [38], [39], [40].

En genel kullanım gören izotermiler Langmuir ve Freundlich denklemleridir. İzotermiler, adsorbe ve adsorbe olmayan moleküller arasındaki ilişkiyi tanımlamak için matematiksel modeller olarak kullanılmaktadır. Kısaca, bir izoterm belirli bir bileşenin ne kadarının adsorbantın birim miktarınca etkili bir şekilde ayrıldığına bir grafik gösterimidir yani teorik bilgisidir. İzoterm ifadesi, yağın ağartılması işlemi için değerlendirilecek olursa bir adsorbantın yağdaki renk pigmentlerini adsorbe etmesi işlemini matematiksel olarak tanımlamasıdır [9], [13], [38], [39], [40], [41]. Adsorpsiyon, adsorbant yüzeyinde biriken renk pigmentlerinin konsantrasyonu ile yağda kalan renk pigmentlerinin konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Genel olarak adsorpsiyon izotermi yağların ağartılmasında kullanılan adsorbantların renk bileşenleri ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve optimizasyon işlemlerinde kullanılır [24], [42].

1.8.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, 1916 yılında gazların adsorpsiyonundan yola çıkarak Irving Langmuir tarafından tanımlanmıştır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbant başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artış gösterir. Maksimum doyma noktasında, adsorbantın yüzeyi film tabakası misali kaplanır ve konsantrasyon sabitlenir. Langmuir izotermi için geçerli varsayımlar şunlardır;

- ⇒ adsorpsiyonda bütün yüzey homojendir ve eşit aktiviteye sahiptir,
- ⇒ adsorplanan moleküller arasında etkileşim bulunmaz ve tüm adsorpsiyon süreci aynı mekanizma ile gerçekleşir,

⇒ adsorpsiyon başlangıcında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutunabilir fakat adsorpsiyon işlemi sürdükçe yüzeyin boş kısımlarına çarpan moleküller adsorbe edilebilir,

⇒ desorpsiyon hızı sadece adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek bir tabakada olduğunu ve kabul etmektedir. Bu denklem, adsorpsiyon sabitlerine dayanan çeşitli yağ sisteminde kullanılabilen adsorbantların adsorpsiyon davranışlarını karşılaştırmak için yararlı bir araçtır ve aktive edilmiş ağartma toprağından β -karotenin adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları denge durumunda birbirine eşit olacağından adsorpsiyon denge sabiti (Langmuir sabiti) K olmak üzere Langmuir izotermi aşağıdaki gibi tanımlanır [38], [39], [40], [42].

$Q = \frac{x}{m}$ olmak üzere

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C}{q_m} \text{ veya } \frac{q}{q_m} = \frac{K C}{1 + K C}$$

C; denge konsantrasyonu, adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L).

Q: Birim miktardaki adsorbantın adsorbladığı madde miktarı (mg/L).

Q_m : Adsorbantın maksimum adsorblama kapasitesi

x; Adsorbe edilen renk maddesi miktarı

m; Kullanılan Adsorbant miktarı

C/q oranı, bütün yüzeyin kaplandığı adsorplanmış maddeye karşılık gelen bir sınır değeri gösterir.

1.8.3 Freundlich İzotermi

Freundlich tarafından 1924 yılında geliştirilen bu izoterm ile yağ işleme teknolojisi alanında sıkça kullanılmaktadır. Freundlich İzotermi'ne göre bir adsorbentın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı adsorpsiyon alanlarından oluşmaktadır. Bu model Langmuir izoterminin aksine adsorbantın yüzeyinin homojen olmamasından ötürü adsorplanacak iyonlar/moleküller arttıkça prosesin daha da kompleksleştiğini savunmaktadır. Bu izoterm adsorbant yüzeyi tamamen kaplanıp film tabakası misali bir yapı oluşsa da adsorpsiyon işleminin devam edeceğini söyler. Ayrıca

Langmuir modelindeki enerji ile ilgili bir sabit olan K'nın, birim miktardaki adsorbantın adsorbladığı madde miktarı olan q'in bir fonksiyonu olarak değiştiğini öne sürerek heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir. Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey alanı ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmektedir. Özellikle yemeklik yağlardaki renk maddelerinin giderilmesinde ve ağartma topraklarının renk açma güçlerinin belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. [33], [38], [39], [40], [42].

$$Q = \frac{x}{m} = KC^n \text{ bu eşitliğin logaritması } \log \frac{x}{m} = \log K + n \cdot \log C$$

q; Birim miktardaki adsorbantın adsorbladığı madde miktarı (mg/L).

X; Adsorbe edilen renk maddesi miktarı

m; Kullanılan adsorbant miktarı

C; denge konsantrasyonu, adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L).

K; Adsorbsiyonun kapasitesi sabiti

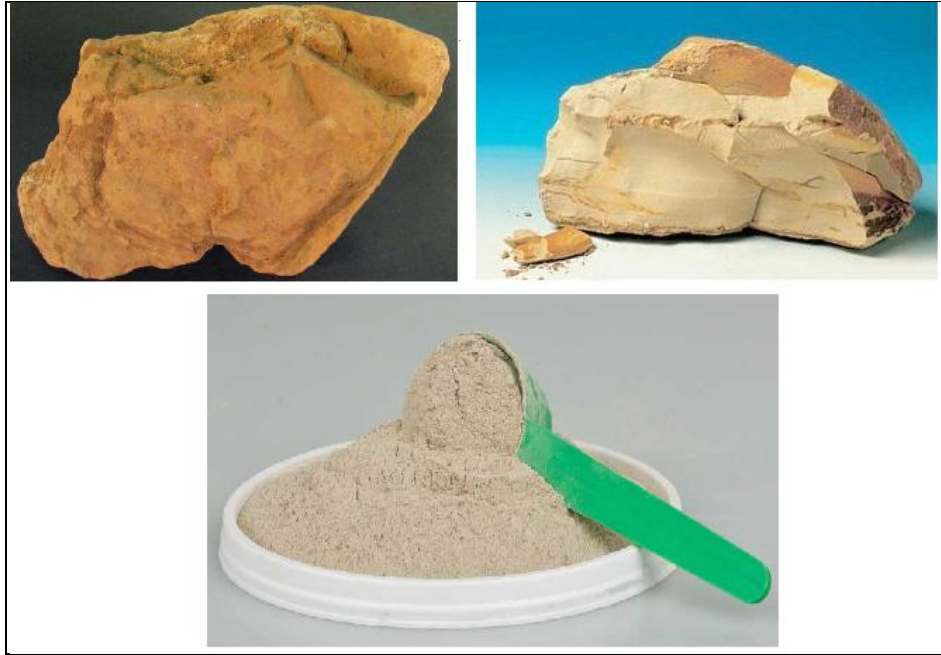
n; Adsorbsiyon oluşum şekline ait sabiteyi ifade etmektedir, 1'den küçüktür.

1.9 Renk Açmada Kullanılan Ağartma Toprakları

İlk ticari asitle aktive edilmiş ağartma toprakları 1905–1909 yıllarında Almanya'da üretilmiştir [23]. Adsorbant olarak kullanılacak olan toprakların adsorpsiyon kapasiteleri, mineralojik yapılarına, yüzey alanı, partikül büyüklüğü dağılımı, gözeneklilik ve yüzey asiditesi gibi özelliklerine bağlıdır. Ağartma toprakları genellikle kalsiyum montmorillonit, attapulgit ve sepiolit gibi üç tür kil mineralinin bir veya daha fazlasının bir araya gelmesiyle oluşur. En yaygın olanı % 60–90 oranında kalsiyum montmorillonit'ten oluşan bentonit olarak bilinen ağartma toprağıdır. Bentonitler çok yüksek yüzey alanına sahip ince plakalar halinde yayılabilen özelliklerinden dolayı tercih edilir. Attapulgit ve sepiolit topraklarının aksine bentonit toprakları doğal halde sınırlı adsorbsiyon özelliğine sahiptir ve bitkisel yağların ağartılması için gerekli aktif yüzey alanını ve gözenekliliği oluşturmak için asitlendirilmesi gerekir. Asitlendirilerek aktive edilmiş ağartma topraklarının sahip olduğu özellikler benzer olmasına rağmen Tonsil, Zakuro, Mak serisi, EP minerals, Taiko, AMC, Galleon, Pure–flo serisi gibi

marka ve patentler altında satışları yapılmaktadır (Şekil 1.6) [3], [5], [12], [13], [22], [24], [33], [43].

Asya Pasifik'in gelişmekte olan Malezya, Endonezya, Çin ve Hindistan gibi ülkelerde bitkisel yağ üretiminin artması nedeniyle aktif ağartma toprağına olan talebin artacağı tahmin edilmektedir. Bitkisel yağdan türetilen biyoyakıtlara karşı artan duyarlılığın da Pazar büyümesine katkı sağlaması beklenmektedir. Yağların renginin açılmasında kullanılan aktive edilmiş ağartma toprağının dünya pazarında üretim miktarı 2014 yılında 5.98 milyon tondur ve 2022 yılına kadar 8.65 milyon tona ulaşması beklenmektedir. Aktive edilmiş ağartma toprağı endüstrisi, dünya genelinde çok sayıda şirketten oluşmaktadır. Küresel pazarda faaliyet gösteren bazı lider şirketler arasında BASF SE, Clariant International AG, Taiko Group of Companies, AMC (UK) Limited, Shenzhen Aoheng Science and Technology Co., Ltd., Ashapura Perfoclay Limited, Korvi Activated Earth, Musim Mas Holdings, and Oil-Dri Corporation of America gibi firmalar bulunmaktadır.



Şekil 1. 6 Bentonit ağartma toprağının görüntüsü

1.9.1 Ağartma Toprağının Asitlendirilerek Aktive Edilmesi

Montmorillonit'ten oluşan bentonit ağartma toprakları Antartika dışında tüm kıtalarda bulunmaktadır. Volkanik hareketler sonucu oluşan lavların hafif alkali su kütlelerine (göller, sığ denizler gibi) dökülmesi veya süzülmesi ile lavların hızlıca donuklaşması ve ayrışmasıyla bentonit oluşur. Ek bilgi olarak, bentonitin oluşması için volkanik lavda

veya alkali su kütlelerinde mutlaka magnezyum bulunmalıdır. Montmorillonit ile attapulğitin karışımı olan Hormit, bentonite göre kısmen daha iyi renk giderimi yapabilme özelliğine sahiptir ve A.B.D.'nin güney Georgia ve Florida eyaletlerinde küçük bir alandan çıkarılmaktadır [13].

Ağartma toprakları farklı konsantrasyonlardaki asitlerle muamele edilerek çeşitli derecelerde aktive edilir. Asitlendirme işlemi, adsorpsiyon kapasitesininin, yüzey alanının ve gözenekliliğinin artması ile renk pigmentlerinin, safsızlıkların, artık fosfolipitlerin, iz miktardaki metallerin ve sabunların giderimini kolaylaştırması amacıyla yapılmaktadır. Ağartma toprağının asitliği arttıkça (pH 2'ye yaklaştıkça) adsorbsiyon yeteneği artar ve yağlarda uzaklaştırılmak istenen bileşenlerin giderilmesinde yani ağartma etkinliğinde olumlu sonuçlar gözlemlenir. Bunun yanında ağartma toprağının asitliğinin artırılması ile serbest asitliğin artması, hidroperoksitlerin oluşumu gibi yağın yapısında olumsuz etkiler de artmaya başlar [4], [23], [33], [44].

1.10 Renk Açma İşlemini Etkileyen Faktörler

Yağlarda renk gideriminin başarılı bir şekilde yapılabilmesi için ağartma prosesini etkileyen faktörlerin ayrıntılı bir şekilde bilinmesi gerekir. Başta rengi giderilecek olan yağın özellikleri olmak üzere, renk giderim işleminde uygulanan sıcaklık, işlem süresi, işlemin vakum ya da atmosfer ortamında yürütülmesi, kullanılan ağartma toprağının özellikleri gibi faktörler ağartma işlemini etkileyen faktörlerdir. Bu faktörlerin bir veya birkaçında olabilecek küçük değişiklik diğer faktörlerinde etkinliğini değiştirmektedir.

1.10.1 Kullanılan Ağartma Toprağının Etkisi

Bir renk giderimi işleminde kullanılan adsorbantın çeşidi (ağartma gücü, adsorbantın yüzey alanı, gözeneklilik, yüzey asitliği ve gözenek boyutu dağılımı, nem miktarı vb.) ve miktarı işlemin etkinliği açısından önemli faktörlerdir [9], [23]. Freundlich izoterminde belirtildiği gibi K adsorbsiyon sabiti fazla olan ağartma toprakları seçildiğinde kullanılan ağartma toprağı miktarı azalmaktadır. n sabitinin yüksek olması ise renk açılımının etkinliğini arttırsa da zamanla etkinliğin yitirilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda K sabitinin yüksek n sabitininse düşük olduğu ağartma toprakları tercih edilmektedir. K ve n değerleri oldukça geniş sınırlar içerisinde değişebilmektedir ve her adsorbant ta aynı renk giderimini her yağda sağlayamamaktadır. Çünkü her yağın kendine has renk bileşenleri yoğunlukta

ayrıca bu renk bileşenlerinin konsantrasyonları da farklıdır (1.5.3 Freundlich izoterminde detaylı anlatılmıştır) [33].

Renk açma işleminde ağartma toprağının pH derecesi de oldukça önem taşımaktadır. Ağartma toprağının pH derecesi asidik yönde azaldığında renk giderim yeteneği artmasına rağmen yağ molekülünün olumsuz etkilenmesine de neden olabilmektedir. Asitle aktifleşen ağartma toprakları yağa ilave edildiklerinde, asidik etkilerinden ötürü sağlam yağ molekülleri parçalanarak serbest radikaller oluşabilmekte ve yağın serbest yağ asitliği miktarı artabilmektedir. Bunun yanında adsorbe edilmemiş karotenoid grubu renk bileşenlerinin oksidasyonunu başlatabilmekte, oluşmuş olan peroksitlerin parçalanarak ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşmesine neden olabilmektedirler. Ayrıca ağartma toprakları asiditesinin artmasına bağlı olarak gerçekleştirilen ağartma işlemleri sonucu konjuge die ve trien oluşumu üzerine etkili olduğu bilinmektedir. Asitliği arttırılmış ağartma toprakları yağ işleyen firmalar için ekstra maliyet oluşturmaktadır [33], [44], [45], [46]. Ağartma toprakları yağın bünyesinde bulunan fakat oksidatif kararlılığı önemli ölçüde etkileyen iz miktardaki metallerin uzaklaştırılmasında da görev almaktadır. Kamboh vd. yapmış oldukları çalışmada ağartma topraklarının kurşun, kadmiyum, nikel, kobalt gibi elementlerin uzaklaştırılmasında kullanıldığını rapor etmişlerdir [47].

1.10.2 İşlem Süresinin Etkisi

Yağların renginin giderilmesinde uygulanan işlem süresi önemli parametrelerden birisidir. İşlem süresi, ağartma toprağının yağ ile temas ettiği başlangıçta başlayan ve yağ filtrelendiğinde sona eren işlemin kapsadığı toplam süreyi ifade etmektedir. Optimal ağartma süresi hem ağartma sıcaklığına hem de ağartma toprağının özelliklerine bağlıdır. Laboratuvar testleri ve endüstriyel uygulamalar, ağartma işleminin klasik sıcaklık aralıkları içinde yapılması durumunda çoğu yenilebilir yağ için ortalama 30 dakika olması gerektiğini göstermektedir. Ağartma işlemlerinde temas süresinin uzaması renk gideriminde bir yarar sağlamamasının yanına zaman geçtikçe renk salınımına ve koyulaşmasına neden olabilmektedir. Uygulanan sıcaklık derecesinin artması süreyi kısaltabilmesine rağmen yüksek sıcaklık uygulamasının da oksidatif etkiler nedeniyle yağın kalitesini olumsuz etkilemektedir. Ağartma işlem süresinin kısalması enerji tüketiminin düşük tutulması başta olmak üzere endüstriyel işlem

koşullarında her zaman avantajlıdır. Ayrıca, ağartma işleminden sonra filtrasyon adımları hızlı bir şekilde yapılmalıdır [4], [5], [33], [46].

1.10.3 İşlem Sıcaklığının Etkisi

Yağın ağartılmasında en önemli parametrelerden biri adsorpsiyon kinetiğini etkilemesinden dolayı sıcaklık parametresidir. Yağa uygulanacak sıcaklık seviyesi yağın türüne, niteliğine, renk pigmentlerinin yoğunluğuna bağlıdır. Yenilebilir yağların çoğuna 100°C'ye yakın aralıkta sıcaklık uygulanırken, ağartılması güç olan yağlar için 120–130°C'ye kadar sıcaklık seviyesi yükseltilebilmektedir. Ağartma işleminde uygulanan sıcaklık derecesinin yükseltilmesi renk pigmentlerinin giderilmesini kolaylaştırmasına rağmen yağın oksidatif kararlılıklarını olumsuz etkileyebilir. Bu aşamada yağların uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalması, oksidasyon, hidroliz ve polimerizasyon gibi karmaşık kimyasal reaksiyonlar oluşturarak bozulmaya neden olabilir [48]. Dahası, yağlarda faydalı biyoaktif bileşikler, uygulanan yüksek sıcaklıklar nedeniyle rafine etme işlemleri sırasında kolaylıkla parçalanabilir [4]. Yağ arıtma işlemlerinde düşük sıcaklıklarda çalışmak her zaman avantajlıdır, bu da trigliseritlerin yapısında değişikliklerin olma olasılığını en aza indirir. Ayrıca, daha yüksek sıcaklıkların uygulanması doğal olarak enerji tüketimini artıracığı için düşük sıcaklık uygulamaları daha çok tercih edilir. Son zamanlarda, araştırmacılar rafine etme işlemleri sırasında yağlara düşük sıcaklık uygulamasının olduğu yeni teknikler üzerinde çalışmaktadır [33], [36].

1.10.4 Vakumun Etkisi

Sıcaklık derecesi, işlem süresi gibi işlem koşullarına bağlı olarak, ağartma toprağı yüksek yüzey alanı ve yüksek asidik aktiviteye bağlı olarak oksidasyonu hızlandırır. Oksidasyon tepkimeleri sonucu geri dönüşü olmayan renk koyulaşmaları görülebilir. Ağartma, bu nedenle, oksidasyonu önemli ölçüde azaltan, vakum altında yapılmalıdır. Ağartma işlemi vakum altında gerçekleştirildiği takdirde ağartma performansı artar ve genel olarak 50 ila 125 mmHg arasında çalışılır. Asitlendirilerek aktive edilmiş ağartma toprakları yerine doğal toprakların kullanılması durumunda atmosfer şartlarında ağartma işlemi gerçekleştirilebilir. Azaltılmış vakum, renk pigmentlerinin giderilmesi için artan verim ile sonuçlanan düzenli bir buharlaşma oranına izin verir. Yağ ve hava etkileşimi en aza indirildiği için oksidatif bozulmayı da yavaşlatır [12], [22], [33], [46].

1.10.5 İşlemin Uygulanış Şeklinin Etkisi

Ağartma işlemi sırasında adsorbantların yağın ısıtılması sürecinde kısmen dahil edilmesi renk gidermede daha başarılı sonuçlar vermektedir. Adsorbantların sıcak yağa katılması ile adsorbantın sahip olduğu nem yapıdan hızlıca ayrılarak yüzey alanını düşürebilmektedir. Bu durumda ağartma toprağının adsorbsiyon kapasitesi düşürebilmektedir. Kuramsal olarak Freundlich eşitliğine göre bu durum değerlendirildiğinde tamamen havanın etkisinin minimize edilmesiyle ağartma toprağının miktarının kısım kısım verilmesi tek seferde verilmesine göre daha etkili olabilmektedir. Çünkü ağartma toprağının kısım kısım verilmesi özellikle n değeri yüksek olan topraklarda K değerini yani adsorbantın etkinliğini yükseltmektedir. Ağartma etkinliğinin arttırılmasında diğer etkenler olarak vakum altında çalışılması ve ağartma toprağı ilavesinden sonra düşük devirde karıştırılması söylenebilir. Ultrasonik işlemin uygulanması yoluyla gerçekleştirilen ağartma işleminin gerçekleştiği kabın özellikleri de ağartma işleminin etkinliğini etkilemektedir. Sıvı yüksekliğinin fazla olduğu şartlarda ultrasonik dalgaların güç yoğunluğu azalmaktadır buda ultrasonik işlem sonucu oluşan kavitasyon etkisini düşürebilmektedir. Ultrasonik dalgaların düşük hacimli kaptan uygulanması yüzey alanını arttırarak yağ ve ağartma toprağı etkileşimini arttırabilmektedir [34].

1.11 Yağlarda Bulunan Renk Bileşenleri ve Adsorbsiyon Özellikleri

Bitkisel yağlarda bulunan ana renk bileşenleri karotenoidler ve klorofillerdir. Karotenoidler sarı–turuncu–kırmızı renk pigmentleridir, A vitamininin öncüsüdür ve antioksidan aktiviteye sahiptirler. En çok bilinen karotenler, α -karoten, β -karoten, γ -karoten ve likopendir. β -karoten bitkisel yağlarda en bol miktarda bulunan karotenoiddir. Klorofil molekülleri ise bitkilerin gelişmesinde ve metabolizmasında önemli rolleri olan bir bileşiktir ve yağlı tohumlarda her zaman belli bir seviyede bulunmaktadır. Klorofiller merkezinde Mg atomu bulunan 4 tane pirok halkası tarafından çevrelenen yapılardır.

Ağartma aşamasında karotenoid grubu renk bileşenlerinin yağdan uzaklaştırılması, sadece tüketici açısından yağın görsel görünümünün iyileştirilmesi için önemlidir, çünkü antioksidan özellik gösterdiğinden yağın oksidatif stabilitesine yardımcı olur ve sağlıklı beslenme açısından yararları bulunmaktadır. Bununla birlikte, ağartma aşamasında karotenoidlerin uzaklaştırılmasından daha önemli olan durum, sıcaklık ve

işlem süresine maruz kalmasına bağlı olarak feofitinlere (pheophytin) parçalanan ve yağa opak ve koyu bir renk veren klorofilin yağdan uzaklaştırılması işlemidir. Yapılan çalışmalarda ağartma aşamasında gerçekleşen adsorbsiyon sürecinde klorofil gruplarının karotenoid gruplarına göre daha kolay adsorbe oldukları raporlanmıştır. Klorofil gruplarının adsorbsiyon işlemi süresince iyon değişimine daha yatkın olması sayesinde ağartma toprakları ile elektrostatik etkileşimler daha kolay olmuştur. Karotenoid gruplarının ise ağartma toprakları ile olan afinitesi daha sınırlı kalmıştır. Bunun nedenlerinden birisi adsorbsiyon işlemi sırasında karotenoidler ile rekabet eden klorofil gibi diğer renk bileşenlerinin fazla miktarda olması olabilir [24], [36], [39], [49], [41].

Literatür çalışmalarında bakıldığında ağartma işleminde adsorbsiyon mekanizmasının açıklanması ile ilgili tam bir mutabakata varılamamıştır. Bazı çalışmalarda karotenoid ve klorofil renk bileşenlerinin fiziksel, bazı çalışmalarda ise kimyasal adsorbsiyon yoluyla gerçekleştiği öne sürülmüştür. Ribeiro vd. yapmış oldukları bir çalışmada adsorbsiyon işlemlerinde mevcut bileşenlerin afinitelerini klorofiller ve feofitinler > karotenoidler > hidroperoksitler > son oksidasyon ürünleri şeklinde sıralamıştır [41]. Ağartma işleminde klorofil ve karotenoidlerin farklı adsorbsiyon izotermine sahip oldukları görülmektedir. Karotenoid grubu renk bileşenlerinin adsorpsiyonu Langmuir izotermi tarafından daha iyi tanımlanırken, klorofillerin adsorpsiyonu Freundlich izotermi ile daha iyi tanımlanabilmektedir [39]. Sarier vd. yapmış oldukları bir çalışmada karotenoid grubu renk bileşenlerinin ağartma toprağı ile kimyasal bir etkileşime girdiği ve bu etkileşim sonucunda ağartma toprağının yağa ilave edilir edilmez yeşil–kahverengi forma dönüştüğü raporlanmıştır. Bu ağartma topraklarına çeşitli çözücüler ile muamelede bulunulmuş fakat rengin giderilemediği görülmüştür. Bu durumu karotenoid grubu renk bileşenlerinin yedinci karbon atomu vasıtasıyla aktive edilmiş ağartma toprağı yüzeyi ile reaksiyone girdiği şeklinde açıklamışlardır. Oluşturulan bu kimyasal bağın oldukça güçlü olduğu ve 120–140 °C'lik sıcaklık uygulmasının ancak bu bağı kırabildiği raporlanmıştır [50]. Yağın türüne ve özelliklerine bağlı olarak değişmekle birlikte 100°C'den düşük sıcaklıklarda adsorbsiyon mekanizması genel olarak Vander Walls bağları oluşarak gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak karotenoid grubu renk bileşenlerinin adsorban yüzeyiyle etkileşime girmesi daha kolay olmaktadır [24]. Silva vd. raporladığı bilgilere göre karotenoid grubu bileşenlerin antioksidan özelliğine sahip olmasına

rağmen elimine ettikleri aktif radikallerden daha fazla prooksidan özellik gösterecek etkiye sahip olduklarını bildirmişlerdir. Oksidasyon sürecinde karotenoid gruplarının anyon ve katyon oluşumu sonucu daha kararlı aktif radikaller meydana getirdiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca sıcaklık artışına bağlı olarak karotenoid grubu renk bileşenlerinin yapısındaki bir çift bağın oksidatif olarak kırılması, biri renksiz olabilen iki karbonil fraksiyonun oluşmasına neden olduğunu raporlamışlardır. Asitle aktive edilmiş ağartma topraklarının kullanımı adsorbe edilmemiş karotenoid gruplarının oksidasyonunu başlattığı bildirilmiştir [44]. Chew vd. karotenoid gruplarının yağın oksidatif bir etkiye maruz kalması ile oluşan aktif radikalle reaksiyone girdiğini ve bu radikalın oksijenle tepkimeye girmesi durumunda prooksidan özellik gösterecek daha aktif bir radikal oluşturduğunu öne sürmektedir. Bu durumda bu aktivitesi artmış karotenoid grubu radikal kararlı hale geçebilmek için yeni hidrojen peroksitler ürettiği belirtilmiştir [4].

Genel olarak bakıldığında ağartma işlem koşullarına, işlenen yağın türüne ve mevcut özelliklerine bağlı olarak klorofil grubu renk bileşenlerinin büyük oranda fiziksel adsorbsiyon yoluyla ağartma toprağına bağlanarak yağdan uzaklaştırıldıkları söylenebilir. Bunun yanında karotenoid grubu renk bileşenlerinin yağdan uzaklaştırılmasında yüksek sıcaklık uygulaması ile ağartma toprağı ile kimyasal bir reaksiyon sonucu bir adsorbsiyon tabakası oluşturabildiği sonucuna varılabilmektedir. Karotenoid ve klorofil renk bileşenlerinin ağartma toprağı üzerindeki adsorbsiyon mekanizmasının açıklanmasında henüz tam bir fikir birliği sağlanamamıştır.

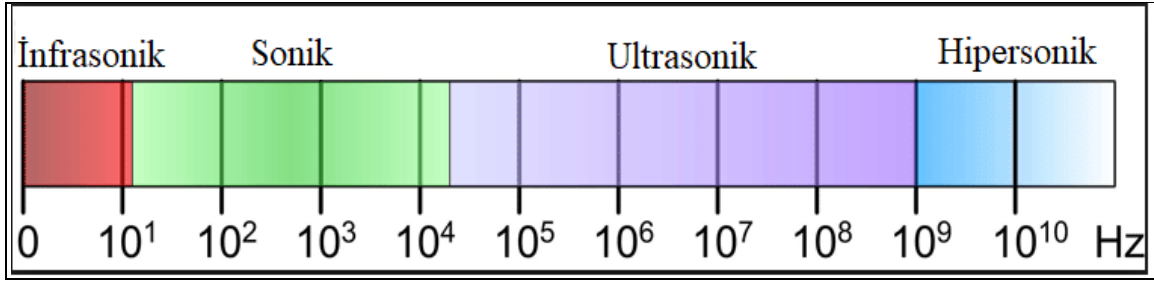
1.12 Ultrasonik İşlem

Geçmişten günümüze tüketicilerin sağlıklı gıda talebi ve gelişen teknoloji gıda işleme koşullarında önemli değişikliklere yol açmaktadır. Çünkü kritik koşullar altında uygulanan bazı işleme teknikleri, fiziksel ve kimyasal değişimleri tetikleyerek besin düzeyini ve biyoyararlılığı düşürmektedir. Bu tür gıda işleme tekniklerin yerine besin bileşenlerini, biyoaktif bileşenleri ve duyuşal özellikleri korumak için yeni hafif işleme yöntemleri geliştirilmiştir. Ultrasonik yöntem ise gıda işlemenin olumsuz etkilerini en aza indirmek, kaliteyi arttırmak ve gıda ürünlerinin güvenliğini korumak için tasarlanan hızlı gelişen tekniklerden birisidir [3], [5], [6], [2].

Ultrasonik sistemin ilk ticari uygulaması 1900 yılında sualtı tespiti alanındadır. Birinci Dünya savaşında denizaltıların tespitinde kullanılmıştır. Ultrasonik sistemin

mikroorganizmalar üzerindeki ölümcül etkilerini 1929 yılında Harvey ve Loomis ilk olarak bildirmişlerdir. 1950'ler itibariyle ultrasonik işlemin temizlik, emülsifikasyon, işleme, enzim ve mikroorganizmaların inhibasyonu ve benzeri uygulamalarda kullanımı yaygınlaşmıştır [51]. Non-termal teknolojilerden birisi olan ultrasonik sistemin ısıya duyarlı gıdaların duyuşal özellikleri, besleyici ve fonksiyonel karakteri, raf ömrü, mikrobiyal stabilitesi bakımından avantajlara sahip olduğundan kullanımı yaygınlaşmaktadır [2]. Geçtiğimiz birkaç on yıl içerisinde ultrasonik uygulamalar, emülsifikasyon, köpük giderme, dekontaminasyon, ekstraksiyon, atık su arıtımı, ekstrüzyon ve etin yumuşatılması gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ek olarak, ultrasonik işlem; gaz giderme, kristalizasyon, çökeltme, süzme, temizleme, ekstraksiyon gibi işlemleri geliştirmek için büyük ölçüde kullanılmaktadır [3], [9], [11], [2], [52].

Ses dalgaları hava, katı, sıvı veya gaz gibi ortamlarda moleküllerin mekanik titreşimi sonucunda oluşan bir enerji türüdür. Ultrasonik ses dalgaları tarafından insan işitme aralığının (20Hz–20kHz) üzerinde frekanslarla dalga formunda üretilen akustik enerjidir (Şekil 1.7) [8], [9], [11], [1], [53]. Ayrıca ultrases sistemi saniyede 20000 ve üstü ses dalgası oluşturan mekanik bir enerji olarak tanımlanabilir. Ultrasonik sistem gıda, çevre, elektronik, madencilik, güvenlik, nanoteknoloji ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kimya alanında 20 kHz ile yaklaşık 2 MHz arasındaki aralık kullanılırken, 5 MHz'nin üzerindeki frekanslar medikal ve tıp alanlarında kullanılmaktadır. Ultrason sisteminin üst limiti kesin bir şekilde tanımlanmamıştır, ancak genellikle gazlarda 5 MHz ve sıvılarda ve katılarda 500 MHz olarak kabul edilmektedir. Ses dalgaları moleküllerin etkileşimi ile iletildiğinden boşlukta iletilemez. Sesin yayılabilirliği moleküllerin birbiri ile temas aralığının kısalığı ile artmaktadır. Bu yüzden sesin moleküler düzeni sıkışık olan katılarda iletimi en yüksek iken moleküller arası uzaklığın fazla olduğu gazlarda ise en yavaştır. Ayrıca sesin hızı sıcaklığın artmasıyla sıvılarda ve gazlarda artmaktadır. Ses hızı havada 21 °C sıcaklıkta ortalama 343 m/s' dir.

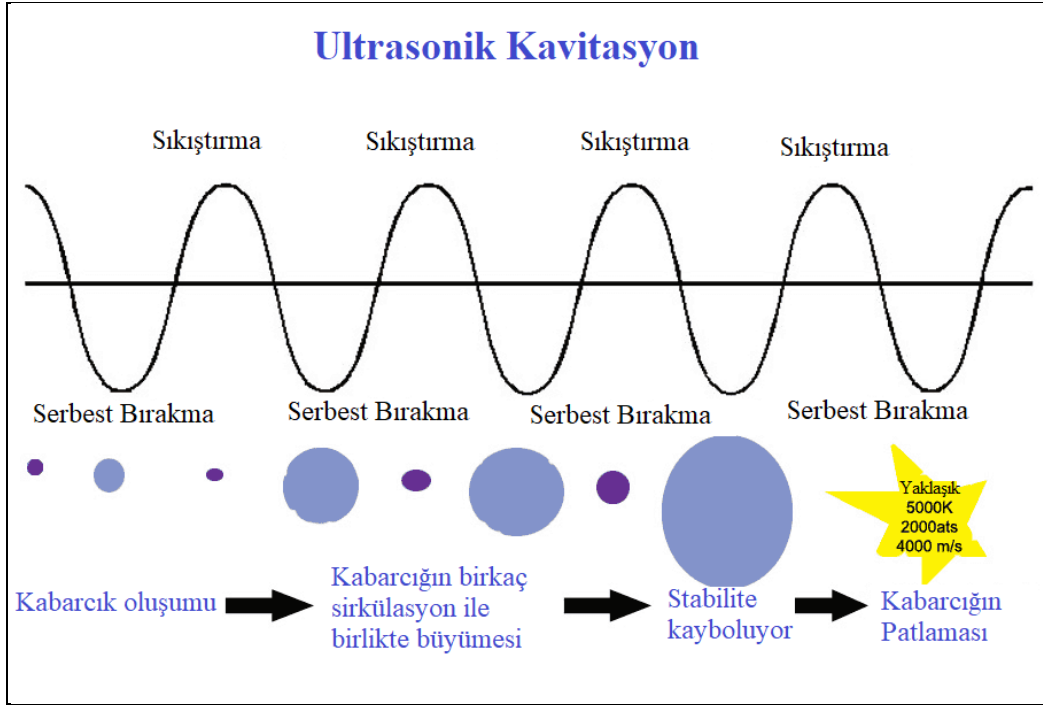


Şekil 1. 7 Ses dalgalarının spektrumu [2]

Belli bir şiddetteki ses dalgaları fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal etkiler göstermektedir. Bu etkiler tam anlamıyla anlaşılmasına rağmen kavitasyon denen bir olgu ile ifade edilmektedir. Kavitasyon olgusu, sıvı bir ortamda ultrasonik işlemin uygulanması ile mikro kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve patlaması olarak tarif edilmektedir. Ultrasonik dalgaların sıvı içinde iletilmesi sürecinde ardışık sıkıştırma ve serbest bırakma sirkülasyonu oluşturarak gösterdiği etkidir şekilde kavitasyon tanımlanabilmektedir. Bu sirkülasyon sırasında sıvı içinde büyüyen kabarcıklar oluşur ve bu kabarcıklar belli bir hacme ulaşarak mevcut enerjiyi yeterince tutamadıkları için şiddetle basınç boşalması şeklinde patlarlar. Bu yüksek basınç dönüşümleri sırasında sıcaklığın arttığı gözlemlenir. Tüm bu süreç kavitasyon olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1.8) [3], [9], [26], [39], [2], [51], [1].

1.12.1 Kavitasyonu Etkileyen Parametreler

Ultrasonik sistemin oluşturduğu kavitasyonun oluşumunda frekans, ultrasonik şiddet, sıcaklık ve gıdanın özellikleri oldukça önemlidir. Yüksek frekansta kavitasyon oluşabilmesi için yüksek ultrasonik şiddete ihtiyaç duymaktadır. Moleküller ultrasonik ses dalgalarından etkilenecek kabarcık oluşabilmesi için belli bir süreye ihtiyaç duymaktadır. Yüksek frekanslı ses dalgalarının uygulanması kavitasyon oluşumunu durdurmaktadır. Bu yüzden genellikle 20 kHz gibi düşük frekansta yüksek şiddete sahip ultrasonik sistem ekipmanları kullanılmaktadır. Sıcaklık ultrasonik işlemin etkinliğini arttırmaktadır. Enzim ve mikrobiyal inaktivasyon işlemleri başta olmak üzere birçok alanda kullanılan ultrasonik işlemin etkinliği sıcaklığın artması ile artırılabilir. Gıdanın buhar basıncı, viskozitesi kavitasyon etkisinin oluşumunda oldukça önemlidir.



Şekil 1. 8 Ultrasonik kaviteasyonun oluş biçimi [2]

Gıda endüstrisinde ekstraksiyon işlemlerinde, emülsiyon oluşturulmasında, kurutmada, kristalizasyon, homojenizasyon, enzim ve mikroorganizma aktivitelerinin azaltılması gibi birçok işlemde ultrasonik sistemlerden faydalanılmaktadır [52].

Ultrason uygulamaları, aşağıdaki gibi listelenen gıda endüstrisinde çok sayıda avantaj sunmaktadır [39], [2], [1];

- ✓ Ultrasonik dalgaları toksik olmayan, güvenli ve çevre dostudur.
- ✓ Diğer termal olmayan yöntemlerle kombinasyon halinde mikrobiyal inaktivasyon için kullanılabilir.
- ✓ Ultrasonik işlem, düşük işletme maliyeti, kullanım kolaylığı ve verimli güç çıkışı içerir.
- ✓ Ultrasonik işlem, sofistike makineler ve çok çeşitli teknolojilere ihtiyaç duymaz.
- ✓ Ultrasonik sistemin kullanımı diğer geleneksel ekstraksiyon yöntemleriyle kıyaslandığında daha fazla verim ve ekstraksiyon oranı sağlar.
- ✓ Ultrasonik sistem, tat, minimum kıvamda (viskozite, homojenizasyon) minimum kayıp ve enerji harcamasında önemli tasarruflar içerir.

Birçok avantajı olmasına rağmen, ultrasonikasyon kullanımı da aşağıdaki gibi dezavantajlara da sahiptir [2], [1]:

- ✓ Ultrasonik sistemin oluşturduğu kavitasyon etkisiyle kesme geriliminin gelişmesine neden olur.
- ✓ Ultrasonik uygulamalar daha fazla enerji girdisine ihtiyacı vardır, bu da sanayicinin ticari ölçekte bu tekniği kullanırken düşünmesini sağlar.
- ✓ Ultrasonik sistemler gıda ürünlerinin kalitesinin bozulmasından, istenmeyen tatların gelişmesinden, fiziksel özelliklerdeki değişikliklerden ve bileşenlerin bozulmasından sorumlu olabilecek fizikokimyasal etkilere neden olur.
- ✓ Ultrasonik sistemler, gıda bileşiklerindeki değişikliklerden sorumlu olan kritik sıcaklık ve basınç koşullarının bir sonucu olarak radikallerin oluşumuna yol açar. Ortamda üretilen radikaller (OH ve H), bozunma ürünlerinin oluşumunu içeren ve böylece ürünlerde önemli kalite kusurlarına neden olan radikal zincir reaksiyonlarını uyaran kavitasyon kabarcığının yüzeyinde birikmektedir.

Gıda teknolojisinde ultrasonik uygulamalar konusunda geniş bir dizi çalışma olmasına rağmen, yenilebilir yağda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu tür uygulamalar çoğunlukla yağ ekstraksiyonu işlemleri için denenmiştir. Geleneksel yöntemlere göre ultrasonik uygulamalar kullanılarak yağ ekstraksiyon işlemleri ile işlem süresi kısaltılmış, daha az enerji tüketimi sağlanmış ve daha yüksek geri dönüş gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Ağartma topraklarının kullanımını ve daha sonraki problemlerini azaltmak için geleneksel ağartma teknikleriyle birlikte yeni ağartma yöntemleri üzerinde çalışmaktadır. Literatürde, yenilebilir yağın ultrasonikasyon ile ağartılması ile ilgili son raporların sayısı sınırlıdır. Ultrasonik uygulamaların kavitasyon etkisi aynı zamanda yağ ağartma işlemindeki işlem koşullarını iyileştirmek için büyük bir potansiyele sahiptir [6], [7], [9], [10], [11], [34], [2], [1].

BÖLÜM 2

MATERYAL–METOD

Gamları giderilmiş nötr kanola yağı, yerel bir yağ işleme şirketi olan Besler Gıda A.Ş.'den (İstanbul, Türkiye), gamları giderilmiş nötr soya yağı Altın Yağ Kominaları A.Ş.'den (İzmir, Türkiye) (ham yağ olarak ithal edilerek bu işletmede işlenmektedir), gamları giderilmiş nötr pamuk yağı Emin Tarım San. Ve Tic. A.Ş. (Edirne, Türkiye) yağ firmasından temin edilmiştir. Çizelge 1.2'de görüldüğü gibi dünyadaki yemeklik ham yağ üretiminin en fazla olduğu yağlar palm yağı, soya yağı, kanola yağı ve ayçiçeği yağı olarak sıralanabilmektedir. Gamları giderilmiş nötr palm yağı temin edilemediği için dünyadaki yağ üretiminin % 28'ini oluşturan soya yağı ile % 14'ünü oluşturan kanola yağı ile çalışılmasına karar verilmiştir. Dünyada % 9 oranında tüketimi olan ayçiçeği yağı ile yapılan ön deneme çalışmalarında renk yoğunluğu diğer yağlara göre oldukça düşük olmasından ötürü ultrasonik işlemin etkinliği sınırlı kalmış ve çalışma tamamlanamamıştır. Türkiye'deki üretim oranlarına bakıldığında yağlı tohum üretiminde pamuk yağının oranı % 37 düzeyindedir. Bu yüksek üretim oranından ötürü pamuk yağı ile çalışılmasına karar verilmiştir. Bu yağların başlangıç ölçüm değerleri Çizelge 2.1'de görülmektedir. Yapılan tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik bir dereceye sahiptir ve Merck (Darmstadt, Almanya) ürünleri temin edilmiştir.

Bütün tez çalışmasında kullanılan asitle aktive edilmiş ağartma toprağı olarak Tonsil OPT 210 FF (Süd Chemie A.G., Almanya) markası kullanılmıştır. Tonsil OPT 210 FF'nin karakteristik özellikleri; pH: 4,4 (% 10 süspansiyon halinde filtrelenmiş), asitlik: 4,5 (mg KOH / g), yüzey alanı: 200 (BET) (m²/g) ve nem: % 10 (2 s, 110°C) şeklindedir.

Çizelge 2. 1 Ağartılmamış yağ örneklerinin başlangıç ölçüm değerleri

	Ağartılmamış Kanola Yağı	Ağartılmamış Soya Yağı	Ağartılmamış Pamuk Yağı
A ₄₄₆	1,066±0,0	1,237±0,0	1,043±0,0
Sarılık	70±0,0	70±0,0	70±0,0
Kırmızılık	3,4±0,0	4,3±0,0	3,2±0,0
Serbest yağ asitliği (%)	0,267±0,0	0,313±0,0	0,121±0,0
Peroksit Değeri	12,6±0,8	21±0,4	14,2±0,0
p-Anisidin Değeri	5,5±0,0	0,53±0,0	2,11±0,1
TOTOX Değeri	30,61	42,5	30,5
Konjuge dien değeri	5,82±0,1	6,08±0,0	4,18±0,0
Konjuge trien değeri	0,004±0,0	0,006±0,0	0,003±0,0
Yağ Asidi Bileşimleri (%)			
Miristik asit (C14:0)	0,08±0,0	0,09±0,0	0,84±0,0
Palmitik asit (C16:0)	7,18±0,0	12,75±0,0	22,29±0,0
Stearik asit (C18:0)	2,75±0,0	6±0,0	4,1±0,0
Oleik asit (C18:1)	47,92±0,0	26,48±0,0	19,98±0,0
Linoleik asit (C18:2)	21,86±0,0	42,47±0,0	48,11±0,0
Linolenik asit (C18:3)	10,39±0,0	7,85±0,0	0,26±0,0
Dokosenoik asid (cis-13), Erusic asit (C22:1)	0,28±0,0	0,6±0,0	0,22±0,0

2.1 Kimyasal Analizler

2.1.1 Serbest Yağ Asitliği (%)

Yağ numunelerindeki serbest yağ asitliği analizi, AOCS yöntemi Ca5a-40'da tarif edildiği gibi 0,01 N KOH kullanılarak titrasyon yöntemi ile % oleik asit cinsinden belirlenmiştir. 5-10 g numune 0,01 g hassasiyetle tartılmış ve hacimce % 50'şer hazırlanmış etil alkol-dietileter çözeltisinden 30 mL ilave edilerek kuvvetlice çalkalanmıştır. Numune üzerine etanolle hazırlanmış %95'lik fenolftalein indikatöründen 2-3 damla damlatılarak çözelti 0,01 N etanolle hazırlanmış KOH çözeltisi ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Harcanan KOH sarfiyatı ile aşağıdaki formülden yağda bulunan serbest yağ asitlerinin yüzde değerleri hesaplanmıştır [54].

$$\text{Serbest yağ asitliği değeri} = \frac{V \times N \times 282 \times f}{10 \times m}$$

V: Harcanan 0,01 N etanollü KOH çözeltisi, mL

N: 0,1 N etanollü NaOH normalitesi

f: 0,1 N etanollü KOH faktörü

m: Alınan numune miktarı, g

282: Oleik asidin molekül ağırlığı

2.1.2 Peroksit Analizi (meq O₂/ kg)

Peroksit değeri (PV), asetik asit ve kloroformda yağın çözülmesiyle belirlenir ve nişasta göstergeleri kullanılarak, yağın birincil oksidasyon ürünlerini gösteren AOCS standart yöntemi Cd 8–53'e göre bir sodyum tiyosülfat çözeltisi kullanılarak titrasyon gerçekleştirilir [10], [33], [54]. Bu amaçla, 1–2 gram yağ 250 mL'lik erlenlere tartılmış ve 10 mL kloroform ve 15 mL buzlu asetik asit içinde çözülmüştür. Sonrasında 1 mL doymuş potasyum iyodür (taze hazırlanmalı, karanlıkta muhafaza edilmelidir) ilave edilmiş, 1 dk çalkalanmış ve ağızları kapalı bir şekilde 5 dk karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda 50mL destile su ve 1 mL % 1'lik 4°C'de bekletilen nişasta çözeltisi eklenerek oluşan renk kayboluncaya kadar 0,01 N sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Peroksit sayısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmış ve mili eşdeğer gram oksijen / kg yağ olarak ifade edilmiştir.

$$\text{Peroksit değeri (PV)} = \frac{V \times N}{m} \times 1000$$

V: Örnek için harcanan tiyosülfat, mL

N: Sodyum tiyosülfatın normalitesi

m: Alınan numune miktarı, g

2.1.3 p–Anisidin Değeri

Yağ numunelerindeki p–Anisidin değeri (AV), spektrofotometrik yöntemle belirlenir ve yağın ikincil oksidasyon ürünlerini gösteren AOCS Cd 18–90 metodunda tarif edildiği gibi 350 nm'de ölçülür [33], [55], [56]. Bu analizde mevcut aldehitler p–Anisidin ile reaksiyona girerler ve absorbansta azalma meydana gelir. Bu azalmanın tespiti ile p–Anisidin miktarı belirlenir. Analiz için 0,5 g civarında yağ örnekleri tartılır ve balonjojede hacmi 25ml çizgisine kadar izooktanla tamamlanır. Çözeltilerin absorbansı izooktan kör olarak kullanılarak 350 nm'de spektrofotometrede okunur (A1). Daha

sonra yine bu yağ çözeltilerinden 5 mL tüplere aktarılarak ve üzerlerine 1 mL % 0,25'lik p-Anisidin reaktifi (asetik asit ile hazırlanır) eklenerek karıştırılır ve 10 dk karanlık bir yerde bekletilir (A2). Kör örnek için, 1 mL % 0,25'lik p-Anisidin reaktifinin üzerine 5 mL izooktan ilave edilerek karıştırılır ve 10 dk karanlıkta bekletilir. Sürenin sonunda 2. çözelti kör olarak kullanılarak 350 nm'de ölçüm yapılır. p-Anisidin değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$P - \text{Anisidin değeri (AV)} = \frac{25 \times (1,2A2 - A1)}{m}$$

m: Alınan numune miktarı, g

A2: p-Anisinin reaktifi konduktan sonra okunan absorbans

A1: yağın izooktandaki çözeltilisinin absorbansı

2.1.4 TOTOX Değeri

Totoks değeri peroksit değeri ve p-Anisidin değerinden hesaplanan bir oksidasyon parametresidir [4] [33] [46] [55]. TOTOX değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{TOTOX değeri} = 2PV + AV$$

2.1.5 Konjuge Dien ve Trien Değerleri

Konjuge hidroperoksitler, çoklu doymamış yağ asitlerince zengin lipitlerin oksidasyonu sonucu meydana gelir. Bir yapının konjuge pozisyonda 2 çift veya 3 çift bağ olması durumunda, sırasıyla “dien” veya “trien” olarak adlandırılırlar. Konjuge çift bağlar ultraviyole ışığı güçlü bir şekilde 232 nm'de absorbe ederken, trien bağlar maksimum 268 nm'de absorbe etmektedir. Yağ numuneleri 0,05 g tartılır ve 10 mL izo-oktan (2,2,4-Trimetilpentan) içinde seyreltilir ve IOC (COI / T20 / Doc no 19) 'da tarif edildiği gibi spektrofotometrik yöntemle 232, 264, 268, 270 nm'de yapılan ölçümle belirlenir [54], [56], [57]. Konjuge dien ve trien değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{Konjuge dienler } \Delta K = \frac{K232}{2 * m} \quad (m = \text{tartım miktarı})$$

$$\text{Konjuge trienler } \Delta K = K268 - \frac{K264 + K272}{2}$$

2.1.6 Renk Analizi

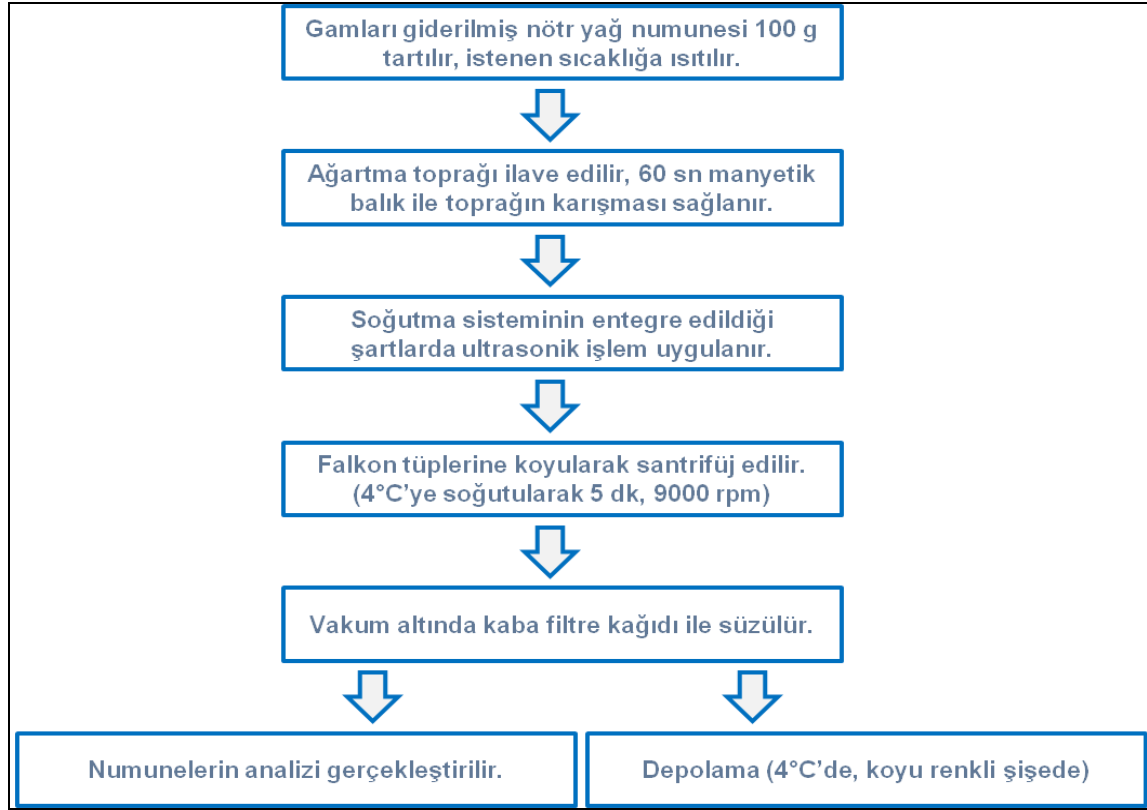
Yağ numuneleri için kırmızı ve sarı renkleri AOCS Resmi Metot Cc 13e-92'ye göre 1 inçlik bir küvet kullanılarak Lovibond Tintometre (PFXi 880/L, Tintometer Ltd., Amesbury, İngiltere) cihazı ile manuel olarak belirlenmiştir [33], [46]. Oluşturulan deneme tasarımındaki parametrelerin ve ağartma işleminde renk gideriminin etkileri, kantitatif analiz için belirlenen 446 nm dalga boyunda hesaplanmıştır [9]. Renk indirgeme yüzdesi aşağıdaki gibi belirlenir. A_0 ; ağartılmamış kontrol yağ numunesinin 446 nm'de vermiş olduğu absorbansı ve A ; ağartma işlemi uygulanmış yağ örneğinin 446 nm 'de vermiş olduğu absorbansı ifade etmektedir.

$$\text{Renk giderimi (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100$$

2.1.7 Yağ Asidi Bileşimi (%)

Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi, AOCS Ce 1-62 yöntemi ile tarif edilen analitik yöntem izlenerek gerçekleştirilmiştir. Alev iyonizasyon detektörü ile donatılmış GC-MS kromatografisi Shimadzu QP-2010 cihazı kullanılmıştır. Yağ asitlerinin metil esterleri bir TRCN-100 kapiler kolonunda (100 m, 0,25 mm iç çap, 0,2 µm film kalınlığı) (Teknokroma, İspanya) analiz edilmiştir. Fırın sıcaklığı 4°C/dak'da artışla 140°C'den 240°C'ye artacak şekilde programlanmıştır ve daha sonra 10 dakika boyunca 240°C'de tutulmuştur. Helyum (30 mL/dk akış hızında) başlatıcı gaz olarak kullanılmış ve 1:30 split modu seçilmiştir. Ticari yağ asidi metil esterleri karışımı sisteme verilerek her bir yağ asidi metil esterinin kolondan çıkış zamanını belirlemek için kullanılmıştır. Her bir yağ asidinin % oranı, o yağ asidine ait pikin alanının, toplam pik alanına bölünmesi ile elde edilmiştir.

2.2 Ultrasonik Ağartma İşlemi

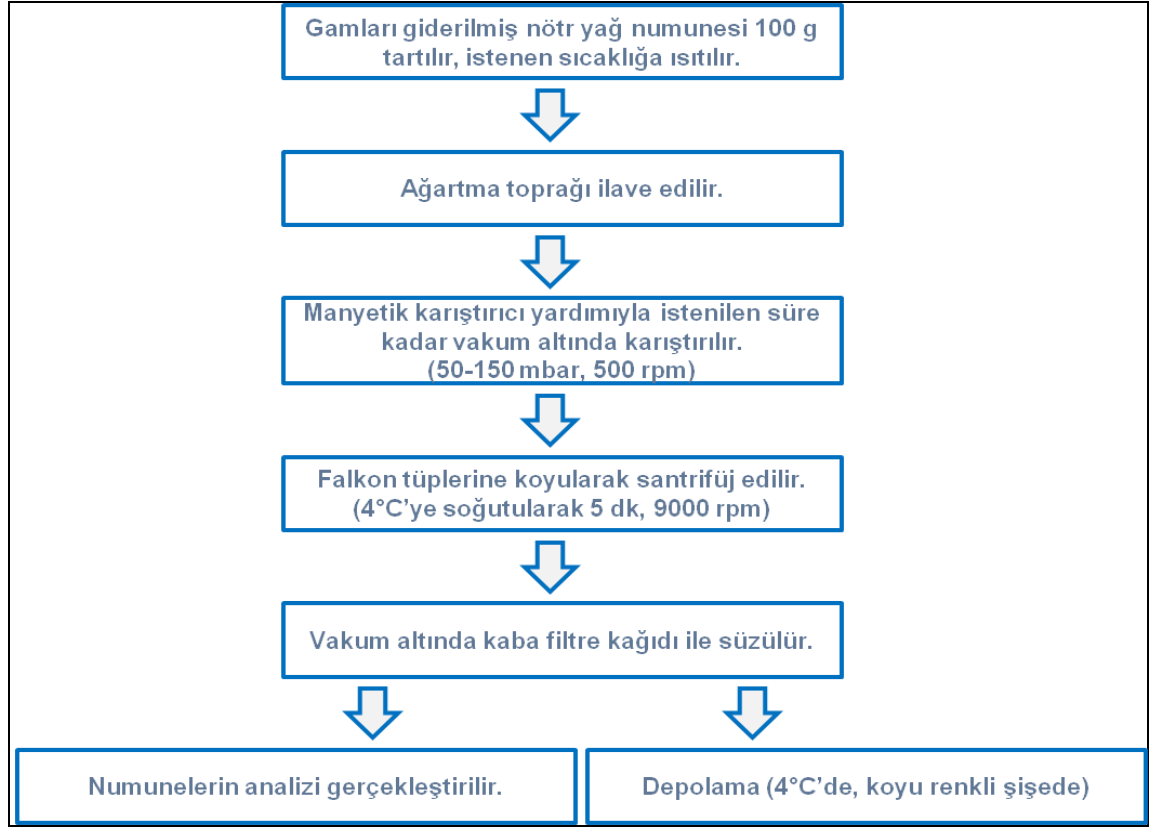


Şekil 2. 1 Ultrasonik ağartma işleminin gerçekleştirildiği akış şeması

Yüz gram gamları giderilmiş nötr yağ 250 ml'lik beherde tartılır (Radwag AS 220 r2, Torunska, Polonya) ve bir ısıtıcı (Heidolph MR 3001, Almanya) ile istenen sıcaklığa kadar ısıtılır. Ultrasonik uygulamadan önce, istenen sıcaklığa ulaşmadan 5–10°C civarı önce ağartma toprağı ilave edilir ve istenen sıcaklığa gelene kadar 500 rpm'de karıştırılır (Heidolph MR 3001, Almanya). Bir yağ numunesi hızla 250 mL çift ceketli silindirik cam kaba aktarılır. Daha sonra, yağ numunesi bir akış hücresi (Hielscher FC100L1K–1S) ile birleştirilmiş 22 mm çaplı bir proba (Hielscher sonotrode BS4D22) ultrasonik işleme tabi tutulur (Hielscher UIP1000–1000W–20kHz, Teltow, Almanya). Sıcaklık bir termometre (Fluke 52–II, WA, ABD) ile kontrol altında tutulur. Soğutma suyunun sıcaklık derecesi (Daihan WCR–P22, Gangwon–do, KOREA) yağın dengelenmek istenen sıcaklığına bağlı olarak 4–10°C'ye ayarlanır ve soğutma suyu dakikada 2,1 L'lik bir hızda devir yapacak şekilde çift ceketli silindirik camdan geçişi sağlanır. Ön çalışmalar sonucu, % 100–80–60–40–20 ultrasonik şiddete maruz kalan yağın sırasıyla yağın sıcaklığını 100–87,5–75–60–45°C değerlerinde sabitlenebilmektedir. Uygulanan bu ultrasonik şiddet değerlerinde uygulanan güç değerleri sırasıyla 340–280–200–140–85 W olduğunu belirlemiştir. Her çalışma için temas süresinin tamamlanmasından

sonra, yağ numunesi 50 mL'lik falcon tüplerine yerleştirilir ve ağartma toprağı yağdan santrifüj sistemi (9000 rpm, 5 dk) kullanılarak uzaklaştırılır (Hettich uni 320R, Tuttlingen, Almanya). Son olarak, 100 mL koyu cam şişelere yerleştirilen ağartılmış yağ örnekleri 4 °C'de saklanır (Şekil 2.1 ve 2.2).

2.3 Konvansiyonel Ağartma İşlemi



Şekil 2. 2 Konvansiyonel ağartma işleminin gerçekleştirildiği akış şeması

Yüz gram gamları giderilmiş nötr yağ 250 mL'lik nuçe erleninde tartılır (Radwag AS 220 r2, Torunska, Polonya) ve bir ısıtıcı (Heidolph MR 3001, Almanya) ile 100°C sıcaklığa kadar ısıtılır. Ağartma işlemine başlamadan önce 90°C civarı iken ağartma toprağı ilave edilir. 100°C'ye ulaşıldığında 500 rpm'de, kısmi vakum altında (70 mmHg vakum basıncı, yaklaşık 100 mbar) (KNF Lab N958.50, Freiburg, Almanya) manyetik bir karıştırıcı (Heidolph MR 3001, Almanya) kullanılarak ile karıştırılır. Sıcaklık bir termometre (Fluke 52-II, WA, ABD) ile kontrol altında tutulur. Ağartma işlemi 30 dakika süresince gerçekleştirilir ve her 5 dakikada bir pastör pipeti yardımıyla yağdan 10 mL kadar numune alınarak 50 mL'lik falcon tüplerinde (9000 rpm, 5 dk) santrifüj edilir (Hettich uni 320R, Tuttlingen, Almanya). Böylelikle ağartma toprağı

santrifüjleme işlemi ile yağdan ayrılır. Daha sonra, 100 mL koyu renkli cam şişelere yerleştirilen ağartılmış yağ örnekleri 4 °C’de saklanır (Şekil 2.3).

2.4 Ağartma İşlemi Deneysel Tasarımı

Deneme tasarımları bilimsel araştırmalarda ve endüstride çok çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Deneme tasarımı oluşturmanın temel amacı bağımlı değişkene etki edebilecek tüm faktörlerin incelenerek yapılan denemenin hata katsayısını en düşük seviyeye çekmektir. Aynı zamanda bilimsel araştırmalarda bağımlı değişkene etki edebilecek faktörlerin bu etkisinin istatistikî manada önemli olup olmadığı tespit edilmeye çalışılır. Endüstrideki uygulamalarında ise bu yöntem kullanılarak maliyetin düşürülmesi, sistemlerin performanslarının iyileştirilmesi, proseslerin verimliliklerinin artırılması amaçlanmaktadır.

Deneme tasarımları ilk olarak 1951 yılında kimya endüstrisinde optimizasyon çalışmaları amacıyla Box ve Wilson tarafından tanımlanmış ve geliştirilmiştir. Bu istatistiksel deneme tasarımı çalışmaları endüstriyel proseslerin gelişiminde büyük bir yenilik sağlamıştır. Deneme tasarım yöntemlerinden birisi olan yanıt yüzey yöntemi, prosesi etkileyen parametreler arasında etkileşimin olup olmadığını, eğer istatistiksel olarak anlamlı bir etkileşim varsa hangi etkileşimin daha baskın olduğunu, prosesin hangi bağımsız değişkene daha duyarlı olduğunu saptayabilen bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntem gibi en az sayıda deneme noktası oluşturularak aranan yanıt değerine ulaşılabilen tasarımlar geliştirilmiştir.

Cevap yüzey yöntemi, gıda bilimi ve teknolojisini alanlarında kurutma, ekstraksiyon, pişirme, ekstrüzyon, pastörizasyon ve biyoteknolojik işlemler, enzim aktiviteleri, fermantasyon gibi birçok alanda araştırmacılar tarafından sıkça tercih edilmektedir. Gıda maddelerinin fizikokimyasal karakteristik özelliklerinin karmaşık olması ve bu özelliklerin modellenmesinde etkili olabilecek parametrelerin fazlalığı çalışmaları diğer alanlara göre zorlaştırmaktadır. Cevap yüzey yöntemi ile oluşturulan deneme tasarımında bağımlı değişkene herhangi bir parametrenin etkisinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığı ya da parametrelerin birbirleri ile etkileşimlerinin istatistiksel olarak etkisinin ne düzeyde önemli olduğu regresyon katsayılarına bakılarak anlaşılır. Klasik deneme tasarımlarında varolan parametrelerin etkisinin incelenmesi için diğer parametreler sabit tutulacak şekilde bir parametrede değişim yapılarak o parametrenin sistem üzerindeki etkisi incelenir. Gıda teknolojisinde uygulanan

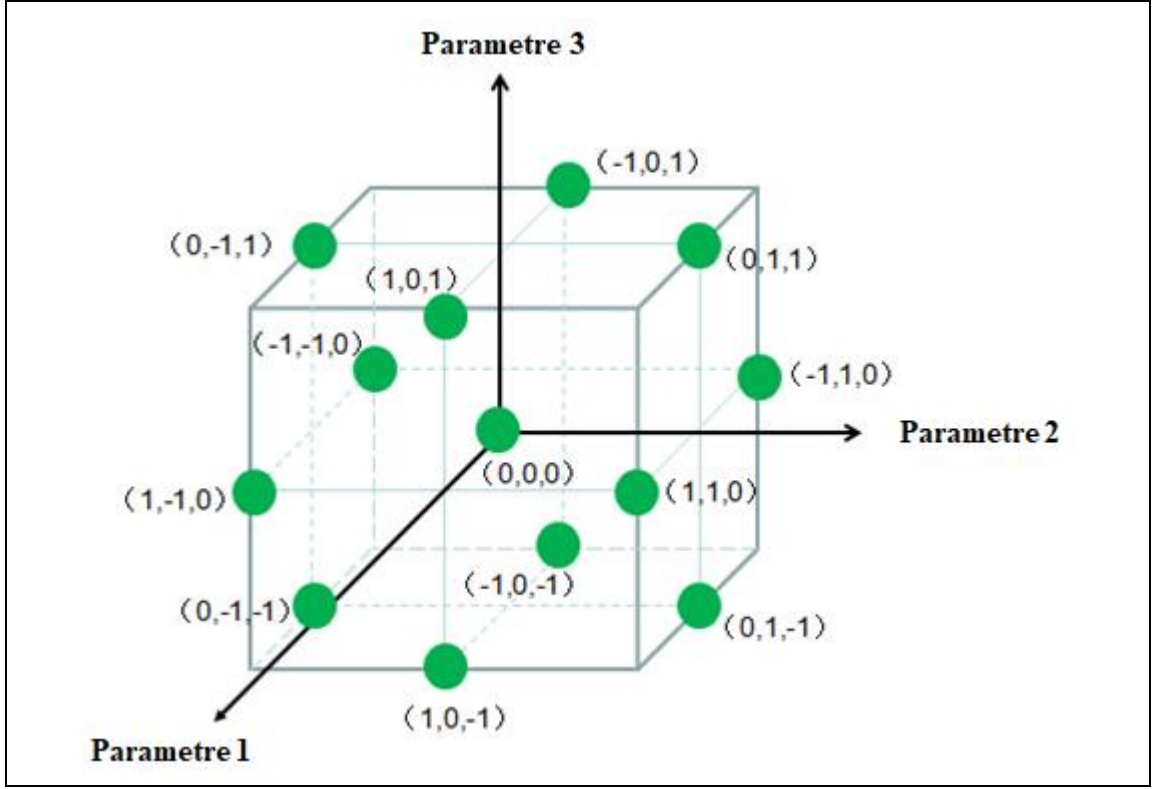
proseslerde fazla sayıda parametre olduğundan dolayı bu parametrelerden önemsiz olanlar matematiksel modellerin yardımıyla ön denemelerle elenmesi sağlanır. Bu şekilde önemli parametreler ayrıştırılır ve araştırmanın sonraki aşamalarını kolaylaştırılır. Deneme tasarımındaki bir deneme noktası tekrarlandıkça modelin doğruluğu arttırılacaktır. Regresyon analizinin sonuçlarına bakılarak istatistiksel olarak önemli olan parametreler belirlendikten sonra bu parametrelerin modelle uyumunun, çalışma aralığının belirlenmesi gerekir. Bu tasarımlarda faktörlerin alt (-1) ve üst (1) olmak üzere 2 seviye kullanılır. Cevap yüzey metodunun çeşitli deneme dizaynı çeşitleri bulunmaktadır. En çok kullanılan dizaynlar Box–Behnken deneme dizaynı ve Merkezi Kompozit deneme dizaynlarıdır [58], [59].

2.4.1 Box–Behnken Deneme Planı

Oluşturulan Box–Behnken deneme planında en az 3 parametre bulunması gerekir. Her bir faktörün üç seviyesi kullanılır ve -1 düşük, 1 yüksek seviyeyi ve 0 orta seviyeyi ifade etmektedir. Parametrelerden birisi sabit tutularak, diğer parametrelerinin kombinasyonları ile deneme noktaları oluşturulur. Aynı işlemler başka bir parametrenin sabit tutulup diğer parametrelerin kombinasyonlarının uygulanması ile devam eder. Bu şekilde bir deneme tasarımı oluşturularak çalışma yürütülür (Çizelge 2.2 ve Şekil 2.3) [58], [59], [60].

Çizelge 2. 2 Üç parametrelili örnek bir Box–Behnken deneme tasarımı

Deneme noktaları	Parametre 1	Parametre 2	Parametre 3
1	-1	0	-1
2	1	0	-1
3	0	1	1
4	0	1	-1
5	-1	-1	0
6	0	-1	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9 (kontrol)	0	0	0
10	-1	1	0
11	1	-1	0
12	1	1	0
13	0	-1	1



Şekil 2. 3 Box Behnken deneme tasarımı grafiksel gösterimi

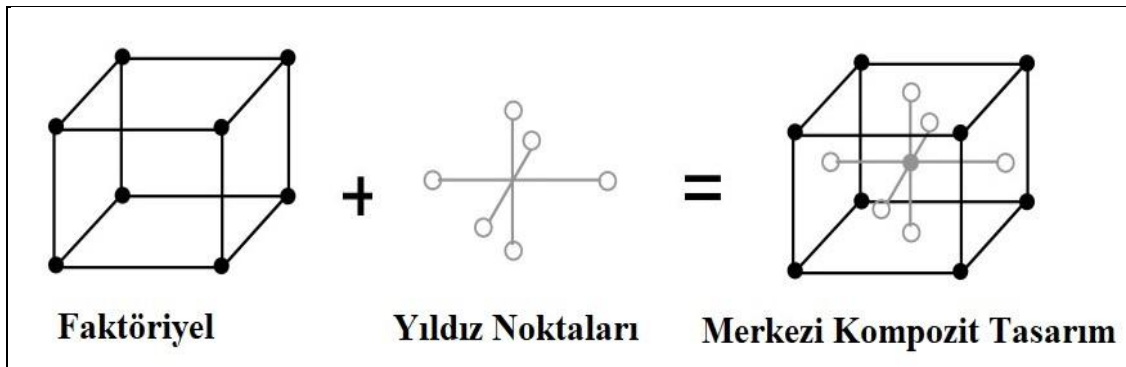
2.4.2 Merkezi Kompozit Dizayn Deneme Planı

Box–Behnken dizaynı her bir parametrenin üç seviyesini kullanmakta iken Merkezi Kompozit Tasarım her bir parametrenin beş seviyesini kullanmaktadır. Bir faktörün beş seviyesi kullanıldığında bu seviyeler $-\alpha$, -1 , 0 , 1 ve α olarak kodlanmakta ve $-\alpha$ ve α minimum ve maksimum noktaları, -1 düşük, 1 yüksek seviyeyi ve 0 orta seviyeyi ifade etmektedir. α değeri, incelenen faktörlere bağlı olarak deneme tasarımının bazı özelliklerine bağlı olmaktadır. Bu dizaynın uygulanması ile ana tasarım noktalarının dışında yıldız noktalarını da içeren deneysel tasarıma imkân sağlanmaktadır. Ayrıca matematiksel model ikinci dereceden bir polinom formunda olduğundan alınan yanıtlar doğrusal ve ikinci dereceden modeller aracılığıyla faktörlere bağlı olarak belirlenir. Bu tasarım ile daha az deneme noktası olmasına rağmen daha çok veriye ulaşılabilir, bağımlı ve bağımsız değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri gözlemlenebilir, optimum koşullar tespit edilebilmektedir [58], [59], [60].

Eğer iki bağımsız değişken ile oluşturulursa bir daire çevresinde eşit uzaklıktaki sekiz nokta ile merkezinde bir veya daha fazla noktalardan oluşur. Üç bağımsız değişken olması durumunda ise bir kürenin çevresinde eşit uzaklıkta 14 nokta ve merkezde de bir veya daha fazla noktalardan oluşur (Çizelge 2.3 ve Şekil 2.4).

Çizelge 2. 3 Üç parametrelili örnek bir yüzey merkezli Merkezi Kompozit Deneme Tasarımı

Deneme noktaları	Parametre 1	Parametre 2	Parametre 3
1	-1	-1	1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	0	0	-1
5	1	1	1
6	-1	0	0
7	1	1	-1
8	0	0	0
9	-1	-1	-1
10	1	0	0
11	-1	1	1
12	0	-1	0
13	0	1	0
14	1	-1	1
15	0	0	1



Şekil 2. 4 Merkezi kompozit deneme tasarımı grafiksel gösterimi

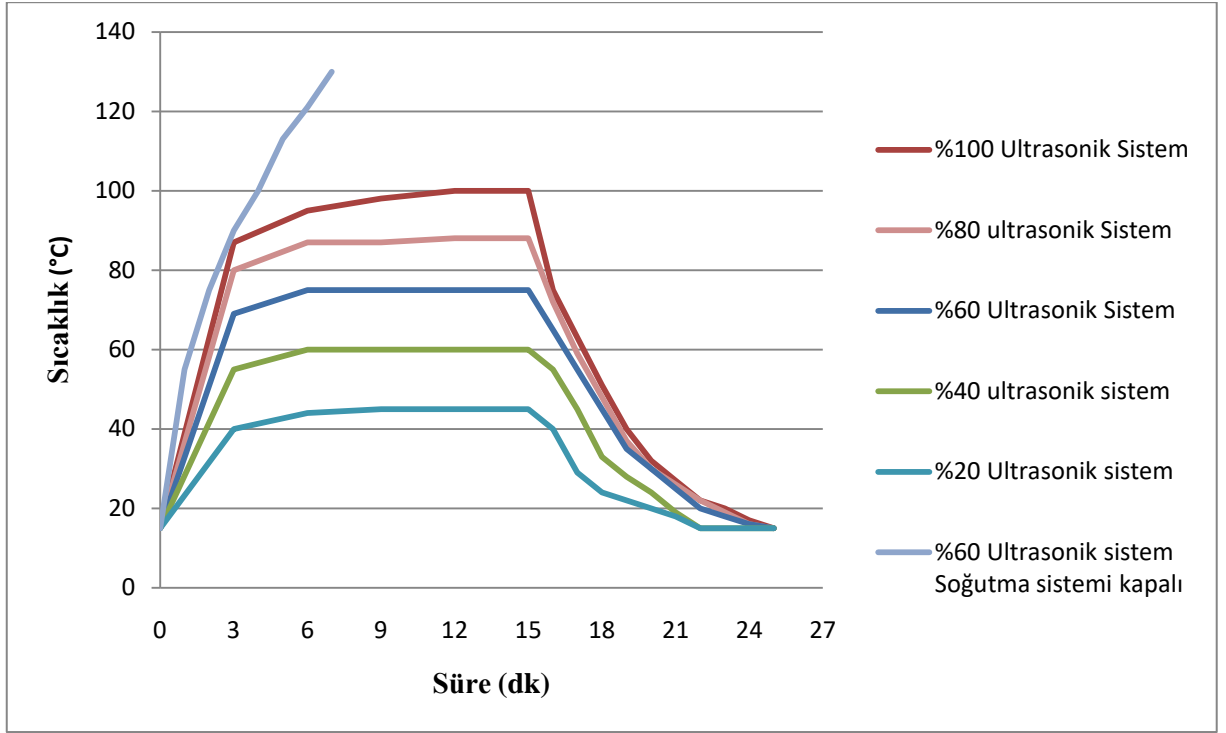
2.5 Soğutma Sisteminin Ayarlanması

Soğutma suyunun sıcaklık derecesi yağın dengelenmek istenen sıcaklığına bağlı olarak 4°C ile 10°C aralığına ayarlanır ve soğutma suyunun dakikada 2,1 L'lik bir hızda devir yapacak şekilde çift ceketli silindirik camdan geçişi sağlanır. Ön denemeler sonucunda çift ceketli silindirik cam kaptaki (4°C, 10°C soğutma suyu ile) 100 g yağa sırasıyla % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 şiddetinde ultrasonik işlem uygulandığında sıcaklık sırasıyla 45°C, 60°C, 75°C, 88°C ve 100°C'de sabitlenebilmektedir. Bu ultrasonik işlem için, cihaz tarafından sağlanan güç ise sırasıyla 85W, 140W, 200W, 280W ve 340W'dır. Ortalama 5 dk uygulanan ultrasonik işlem ile istenen sıcaklığa ulaşılabilir.

Ultrasonik sistem kapatıldığında ilk sıcaklığa 10 dakika içinde geri dönülebilmektedir (Çizelge 2.4 ve Şekil 2.5).

Çizelge 2. 4 Farklı ultrasonik şiddetin uygulanması ile sıcaklık dengesinin zamanla değişimi

		Süre (dk)	Denge sıcaklığı (°C)				
			Ultrasonik şiddet (%)				
			%20	%40	%60	%80	%100
Soğutma suyu AÇIK	Ultrasonik sistem AÇIK	0	15	15	15	15	15
		3	40	55	69	80	87
		6	44	60	75	87	95
		9	45	60	75	87	98
		12	45	60	75	88	100
		15	45	60	75	88	100
	Ultrasonik sistem KAPALI	16	40	55	65	72	75
		17	29	45	55	59	63
		18	24	33	45	48	51
		19	22	28	35	37	40
		20	20	24	30	30	32
		21	18	19	25	26	27
		22	15	15	20	22	22
		23	15	15	18	19	20
		24	15	15	16	16	17
25	15	15	15	15	15		



Şekil 2. 5 Farklı ultrasonik şiddetin uygulanması ile sıcaklık dengesinin zamanla değişimi

2.6 İstatistiksel Analizler

Çalışmadaki regresyon modelleri, modellerin uyumu ve optimizasyon işlemleri bazı programlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarımın oluşturulmasında Design Expert 7.0.0 (State-Ease Inc., A.B.D.) programı kullanılmıştır. Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA) ve Duncan testi SPSS 16.0 istatistik programı (SPSS Inc., A.B.D.) ile yapılmıştır. Üç boyutlu grafikler SigmaPlot 10.0 yazılımı (Dundas Software Inc. Almanya) ile elde edilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1 Ağartma İşlemi Deneysel Tasarımlarının Oluşturulması

Deney tasarımından önce, bağımsız değişkenleri tanımlamak için her bir yağ için ayrı ayrı ön denemeler yapılmıştır. Klasik ağartma işlemleri yağın cinsine, mevcut özelliklerine göre 95–125 °C sıcaklık uygulanarak, 50–125 mbar vakum altında, % 0,5–2,5 g ağartma toprağı kullanılarak, 20–40 dakikalık işlem süresi ile gerçekleştirilmektedir [42]. Yapılan literatür taraması ve yemeklik yağların ağartma tekniklerinin incelenmesi sonucunda etkili olması muhtemel üç adet faktör göz önüne alınmış bu faktörleri içeren deneme noktaları Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım (Face Centered Response Surface Methodology Central Composite Design) oluşturulmuştur. Bu deneme tasarımı metodu ile deneme sayısı azalmakta, faktörlerin etkileri belirlenebilmektedir. Bu üç bağımsız değişken;

- Sıcaklık/ultrasonik şiddet (X_1),
- Ağartma toprağı miktarı (X_2),
- İşlem süresi (X_3)'dir.

Ön denemeler sonucunda, çift ceketli silindirik cam kapta (4–10 °C arası ayarlanan soğutma suyu ile) 100 g yağa sırasıyla % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 şiddetinde ultrasonik işlem uygulandığında sıcaklık sırasıyla 45 °C, 60 °C, 75 °C, 88 °C ve 100 °C'de sabitlenebilmektedir. Bu ultrasonik işlem için, cihaz tarafından sağlanan güç ise sırasıyla 85 W, 140 W, 200 W, 280 W ve 340 W'dır.

Yapılan literatür çalışmasında yağa uygulanacak ultrasonik işlemin şiddetinin yükselmesi uygulama süresi ile bağlantılı olarak yağa bazı zararlar verebildiğini

göstermektedir [9]. Her bir yağ için ön denemelerde 15 dakikalık ultrasonik işlemin yeterli olduğu görülmüştür. Bu süre baz alınarak farklı ultrasonik güç, sıcaklık değerleri uygulanarak ön denemeler yapılmıştır. Ultrasonik gücün yüksek şiddette kullanımının yağa kalıcı zararlar verdiği göz önünde bulundurularak ön denemeler sonucu oluşturulan deneme tasarımlarında her bir yağ için mümkün olduğunca düşük ultrasonik şiddet değer aralıkları uygulanmaya çalışılmıştır. Ayrıca yüksek şiddette ultrasonik güç kullanmak, enerji tüketimini artırdığı gibi ve soğutma suyu için de ekstra kapasite gerektirmektedir.

3.1.1 Kanola Yağı için Deneysel Tasarımın Oluşturulması

Tezin genel olarak amaçlarından birisi ağartma işleminde yağa uygulanan sıcaklık değerinin azaltılması olduğundan kanola yağı için deneme tasarımının oluşturulmasında ultrasonik şiddetin % 20–% 40–% 60 aralığında kullanılmasına karar verilmiştir. Bu ultrasonik şiddet değerlerinin sıcaklık olarak karşılığı soğutma suyunun kapasitesi göz önünde bulundurularak 45 °C, 60 °C ve 75 °C olarak tanımlanmıştır. Tezin diğer amacı ağartma toprağı miktarının azaltılması olduğundan kanola yağı için deneme tasarımında ağartma toprağı miktarı aralığı % 0,1–% 2 g olarak belirlenmiştir. Bu aralık ağartma etkinliğinin belirlenebilmesi için geniş tutulmuştur. Tezin amaçlarından bir diğeri olan uygulama süresinin düşürülmesi için uygulama süresi 2–15 dakika olarak belirlenmiştir. Ön denemelerde 15 dakikalık ultrasonik işlemin yeterli olduğu görülmesine rağmen 2 dakikalık uygulamalar ile de ultrasonik işlemin kısa süreli etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kanola yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım planına göre alınan faktörler ve seviyeleri Çizelge 3.1’dedir.

Çizelge 3. 1 Kanola yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarımlanına göre alınan faktörler ve seviyeleri

Semboller	Bağımsız Değişkenler	Seviyeler		
		-1	0	1
X ₁	Sıcaklık (°C)/ Ultrasonik Güç (%) (Nümerik faktör)	45/20	60/40	75/60
X ₂	Ağartma Toprağı Miktarı (g) (Nümerik faktör)	0,1	1,05	2
X ₃	İşlem Süresi (dk) (Kategorik faktör)	2		15

Ağartma işlemi için belirlenen işlem aralıkları göz önünde bulundurularak kanola yağı için 20 deneme noktalı ‘Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit

Tasarım' oluşturulmuştur. Response olarak ağartma aşaması göstergesi olan A_{446} 'da absorbans değerlerine bakılarak hesaplanan renk giderim oranı belirlenmiş ve Lovibond sarı ile kırmızı renk değerleri incelenmiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3. 2 Oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım ile ağartılan kanola yağındaki tepki değerleri

Deneme noktaları	X_1	X_2	X_3	A_{446}	Sarılık	Kırmızılık	Renk Giderim oranı %
1	75	1,05	15	0,182	13	1,4	83,0
2	75	1,05	2	0,268	25	2,8	74,9
3	45	2	15	0,301	15	1,9	71,8
4	75	0,1	2	0,875	70	3,4	17,9
5	45	0,1	2	0,905	70	3,4	15,1
6	60	0,1	15	0,835	70	3,4	21,7
7	75	2	15	0,072	4,4	1	93,3
8	60	1,05	2	0,434	51	3	59,3
9	60	2	15	0,121	5,5	1	88,6
10	75	0,1	15	0,781	70	3,4	26,7
11	60	0,1	2	0,888	70	3,4	16,7
12	60	2	2	0,207	24	2,3	80,6
13	75	2	2	0,139	7,3	1	87,0
14	60	1,05	15	0,308	21	1,8	71,1
15	60	1,05	15	0,311	21	1,8	70,8
16	45	2	2	0,398	28	2,5	62,7
17	60	1,05	2	0,431	51	3	59,6
18	45	1,05	2	0,589	70	3,2	44,7
19	45	1,05	15	0,512	70	3,1	52,0
20	45	0,1	15	0,849	70	3,4	20,4

X_1 (Sıcaklık, °C), X_2 (Ağartma toprağı miktarı, g) ve X_3 (İşlem süresi, dakika), A_{446} ; 446 nm'de absorbans, sarı ve kırmızı renkler lovibond tintometer ile belirlenmiştir.

Gamları giderilmiş nötr kanola yağının 446 nm dalga boyunda alınan absorbansı, sarı ve kırmızı lovibond renkleri sırasıyla 1,066, 70 ve 3,4'tür. Deneme tasarımında farklı şartlar altında ağartılmış kanola yağının 446 nm dalga boyunda absorpsiyonu 0,071–0,905 arasında değiştiği ve en yüksek renk gideriminin % 93,3 olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan ağartma işlemleri sonucu sarı renk 4,4 ila 70 arasında ve kırmızı renk 1,0 ila 3,4 arasında değişmiştir. Çizelge 3.2'de Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım ile oluşturulan deneme noktalarında spektrofotometrik olarak yapılan A_{446} analizi ile renk azalma oranı ve lovibond sarı ile kırmızı renk

analizleri sonucu elde edilen değerler görülmektedir. A₄₄₆ ağartma etkinliği ve lovibond renk değerleri ölçülerek ile elde edilen cevaplar ayrı ayrı varyans analizine tabi tutulmuş ve ağartma işleminde sıcaklık/ultrasonik güç, ağartma toprağı miktarı ve süre faktörlerinin istatistiksel anlamda önemli oldukları bulunmuştur. Renk değerleri ölçümü sonrası deneme noktalarının bir kısmı cihazın ölçüm kapasitesi olan 70 sarı renk değerini almıştır. Ayrıca kırmızı renk değerleri arasındaki aralık çok az olmasından ötürü yapılan varyans analizlerinde bu durum hatalara sebep olduğundan A₄₄₆ değerine göre hesaplanan renk giderim oranına göre deneme tasarımındaki faktörlerin etkinlikleri belirlenmiştir (izelge 3.3).

Çizelge 3. 3 Yanıt Yüzey optimizasyon metodu kompozit tasarım deneme planında faktörler için kuadratik model varyans analizi (Renk giderim oranı %)

Kaynak	Kareler Toplamı	Karelerin Ortalaması	F değeri	p değeri
Model	1,56	0,195	78,15	< 0,0001
X ₁	0,13	0,128	51,14	< 0,0001
X ₂	1,26	1,265	506,4	< 0,0001
X ₃	0,04	0,037	14,91	0,0026
X ₁ X ₂	0,02	0,019	7,63	0,0185
X ₁ X ₃	0,00	0,000	0,01	0,9191
X ₂ X ₃	0,00	0,000	0,07	0,7932
X ₁ ²	0,00	0,002	0,97	0,3454
X ₂ ²	0,10	0,102	40,75	< 0,0001
Kalıntı	0,03	0,002		
Uyumsuzluk	0,03	0,003	678,02	0,0015
Saf Hata	0,00	0,000		
Düzeltme Toplamı	1,59			
R ² =0,9827; Düzeltilmiş R ² =0,9701				

X₁ (Sıcaklık), X₂ (Ağartma toprağı miktarı) ve X₃ (İşlem süresi), p < 0,05 istatistiksel önemi gösterir, Anova varyans analizini ifade etmektedir.

Düzeltilmiş-R² değerleri, modeldeki önemsiz terimlerin ortadan kaldırılmasından sonra elde edilen değerlerdir. A₄₄₆'nın ağartılmış kanola yağındaki cevapları için düzeltilmiş-R² değeri 0,9701'dir. Yanıtlar için R² değeri (0,9827) 1'e oldukça yakındır, bu da bağımsız parametreler ve yanıtlar arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermektedir.

A₄₄₆ değerine göre hesaplanan renk giderim oranına göre elde edilen cevaplar üzerinde 'uyumsuzluk' testi için istatistiksel olarak (P <0,05) anlamlıdır. 'Uyumsuzluk' testinin istatistiksel olarak anlamlı olması oluşturulan regresyon modelinin uygun olmadığının

bir göstergesidir. Öte yandan Box ve Draper (1987) deneysel tasarımların çok sayıda faktör ve veri seti dahilinde yapıldığında istatistiksel olarak önemli bir uyumsuzluğa sahip regresyon modelinin kabul edilebileceğini bildirmişlerdir [61]. Yüksek R^2 değeri, tahmin edilen ve deneysel değerlerin afinitesini belirten bir model için başarı olarak yorumlanabilir [62]. Bağımsız parametrelerin ve bu parametrelerin ikinci dereceden (kuadratik) etkilerinin göz önüne alınmasıyla, parametreler arası etkileşimler Çizelge 3.3’de gösterildiği gibi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Yanıt yüzeyi, uygun ikinci dereceden bir polinom denklemi uygulanarak elde edilmiştir ve Düzeltilmiş- R^2 ve R^2 değerleri arasındaki fark çok küçük olduğundan istatistiksel olarak önemsiz değerler modelden çıkarılmamıştır. Oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ Renk azalma oranı} = 65,49 + 9,68 * X_1 + 30,45 * X_2 + 4,05 * X_3 + 4,58 * X_1X_2 + 0,1 * X_1X_3 + 0,36 * X_2X_3 - 2,14 * X_1^2 - 13,85 * X_2^2$$

3.1.2 Kanola Yağı için Optimum Noktanın Belirlenmesi

Optimizasyon işlemi için elde edilen model denklemlerine bakıldığında spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen A_{446} değeri ile hesaplanan renk giderim oranının, lovibond sarı ve kırmızı renk gideriminin en yüksek olduğu nokta $75\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık/% 60 ultrasonik şiddet, % 0,8 g ağartma toprağı ve 15 dakika uygulama süresi olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar için “desirability fonksiyonu” değeri 0,934 olarak bulunmuştur. Oluşturulan optimizasyon işleminde, $75\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık/% 60 ultrasonik şiddet ile 15 dakika işlem süresi uygulandığında optimum ağartma toprağı miktarının 0,6 ila 0,8 g aralığında en yüksek ‘desirability’ orana sahip aralık olduğu görülmüştür. Bu nedenle, ultrasonik ve konvansiyonel yöntemin daha kapsamlı karşılaştırmaları için 0,6 g ve 0,8 g ağartma toprağı kullanılarak doğrulama çalışmaları ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar için “desirability fonksiyonu” 1’e oldukça yakındır, bu da parametreler ve yanıtlar arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermektedir.

3.1.3 Kanola Yağı için Renk Açma İşlemini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi

3.1.3.1 Sıcaklık ile Ultrasonik Şiddetin Ağartma İşleminde Etkileşimlerinin İncelenmesi

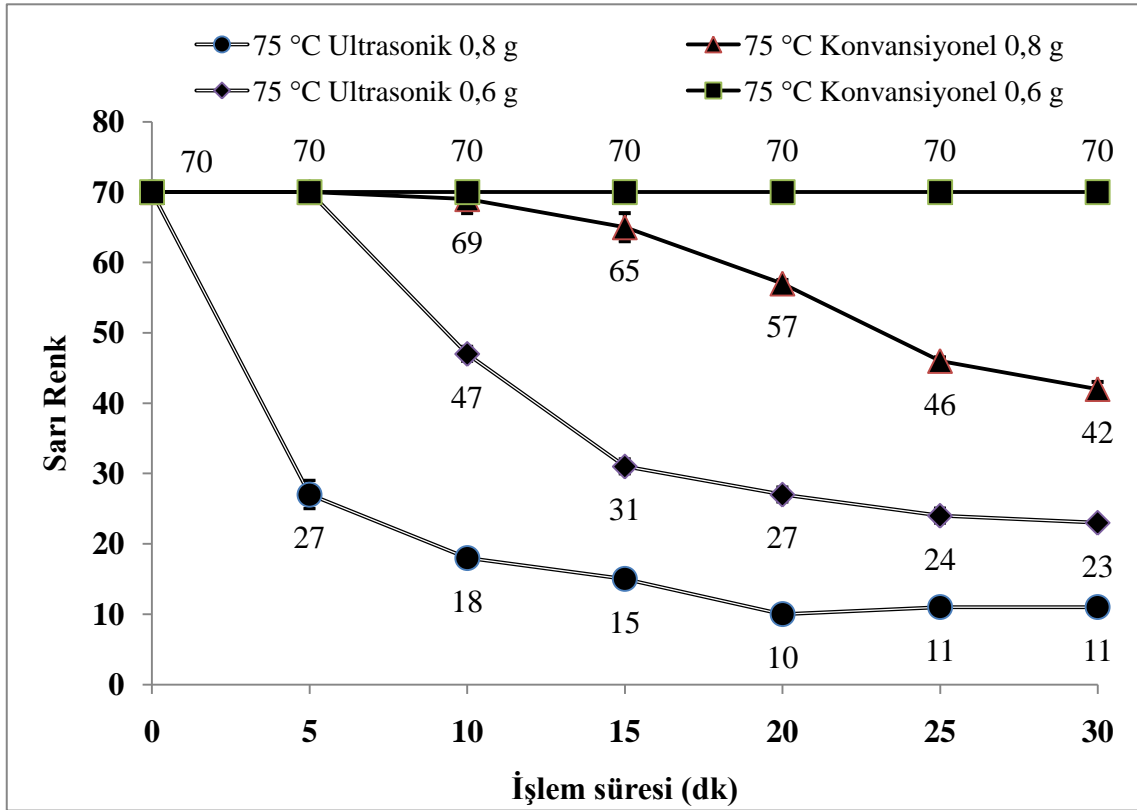
Deneme tasarımında sıcaklık ile ultrasonik gücün tek faktör olarak belirlenmesi ağartma etkinliğindeki iyileşmelerde sıcaklıktan bağımsız ultrasonik işlemin ne düzeyde etkin olduğunun belirgin olmamasına neden olmaktadır. Bu yüzden kanola yağı için optimizasyon sonucu elde edilen optimum şartlara uyarlanarak konvansiyonel ağartma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için ultrasonik yöntem olarak 75 °C sıcaklık/% 60 ultrasonik şiddet, % 0,6 ve % 0,8 g ağartma toprağı ile 30 dakika boyunca 5 dakikada bir alınan yağ numuneleri alınmıştır. Konvansiyonel yöntem olarak 75 °C sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı, % 0,6 ve % 0,8 g ağartma toprağı, 100 mbar vakum kuvveti ile 30 dakika boyunca 5 dakikada bir alınan yağ numuneleri ultrasonik yöntemle elde edilen yağ numuneleri ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.4 ve 3.5, Şekil 3.1 ve 3.2’de görüldüğü üzere ultrasonik ve konvansiyonel ağartma yöntemleri aynı sıcaklık şartlarında karşılaştırıldığında renk gideriminde ultrasonik yöntemin avantajları görülmektedir.

Konvansiyonel yöntem ile 0,6 g ağartma toprağı kullanılarak 75 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işleminde 30 dakika sonunda sarı renk değeri 70 değerinin altına düşmezken aynı sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika sonunda sarı renk değeri 31 değerine, 30 dakika sonunda 23’e kadar düşmüştür. Benzer şekilde 0,8 g ağartma toprağı kullanıldığında konvansiyonel yöntem ile 75 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işlemi sonucu 30 dakika sonunda 42 sarı değerine ulaşılırken, benzer şartlarda ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika sonunda sarı renk değeri 15 değerine, 30 dakika sonunda 11 kadar düşmüştür (Çizelge 3.4 ve Şekil 3.1). Benzer bir çalışmada da ağartma işleminin 15 dakikada hemen hemen tamamlandığı, bir süre ciddi renk değeri değişimi olmadığı vurgulanmıştır [9]. Çizelge 3.4’de görüleceği üzere konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk giderim oranları ile ultrasonik işlemin entegre edilmesi ile elde edilen renk değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmaktadır.

Çizelge 3. 4 Kanola yağının ağartılması işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması

Sarı Renk				
İşlem süresi (dk)	0,8 g		0,6 g	
	75 °C Ultrasonik	75 °C Konvansiyonel	75 °C Ultrasonik	75 °C Konvansiyonel
0	70±0,0 aA	70±0,0 aA	70±0,0 aA	70±0,0 aA
5	27±2,0 bA	70±0,0 aB	70±0,0 aB	70±0,0 aB
10	18±0,5 cA	69±1,0 bC	47±2,0 bB	70±0,0 aD
15	15±0,5 dA	65±1,0 cC	31±2,0 cB	70±0,0 aD
20	10±1,0 eA	57±1,0 dC	27±0,5 dB	70±0,0 aD
25	11±0,5 eA	46±1,0 eC	24±0,5 eB	70±0,0 aD
30	11±0,5 eA	42±0,0 fC	23±1,0 eB	70±0,0 aD

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2). Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 1 Ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre farklı ağartma toprağı miktarı kullanılarak sarı renk azalmasının karşılaştırılması

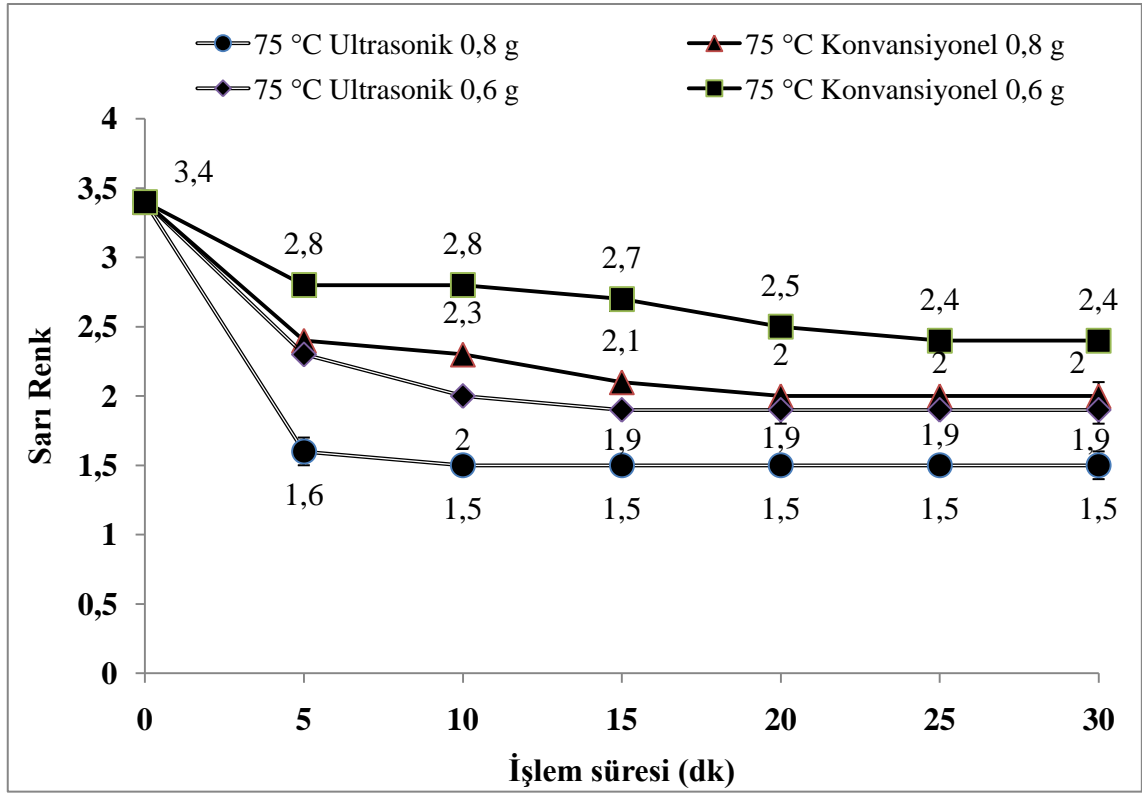
Benzer değerlendirme kırmızı renk için yapılacak olursa görülecektir ki konvansiyonel yöntem ile 0,6 g ağartma toprağı kullanılarak 75 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işleminde 30 dakika sonunda kırmızı renk değeri 2,4 değerinde sabitlenmiştir. Aynı

sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika sonunda kırmızı renk değeri 1,9 değerine sabitlenmiştir. Benzer şekilde 0,8 g ağartma toprağı kullanıldığında kovansiyonel yöntem ile 75 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işlemi sonucu 30 dakika sonunda 2,0 kırmızı değerine ulaşılırken, benzer şartlarda ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika itibariyle kırmızı renk değeri 1,5 değerinde sabitlenmiştir (Çizelge 3.5 ve Şekil 3.2). Çizelge 3.5’de görüleceği üzere konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk giderim oranları ile ultrasonik işlemin entegre edilmesi ile elde edilen renk değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak ta anlamlı bulunmuştur.

Çizelge 3. 5 Ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması

Kırmızı Renk				
İşlem süresi (dk)	0,8 g		0,6 g	
	75 °C Ultrasonik	75 °C Konvansiyonel	75 °C Ultrasonik	75 °C Konvansiyonel
0	3,4±0,0 aA	3,4±0,0 aA	3,4±0,0 aA	3,4±0,0 aA
5	1,6±0,1 bA	2,4±0,0 bB	2,3±0,0 bB	2,8±0,0 bC
10	1,5±0,0 bA	2,3±0,0 bC	2,0±0,0 cB	2,8±0,0 bD
15	1,5±0,0 bA	2,1±0,0 bC	1,9±0,0 dB	2,7±0,0 bD
20	1,5±0,0 bA	2,0±0,1 bC	1,9±0,0 dB	2,5±0,0 bD
25	1,5±0,0 bA	2,0±0,0 bC	1,9±0,0 dB	2,4±0,0 bD
30	1,5±0,1 bA	2,0±0,1 bC	1,9±0,1 dB	2,4±0,0 bD

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2). Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi ‘0’ ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



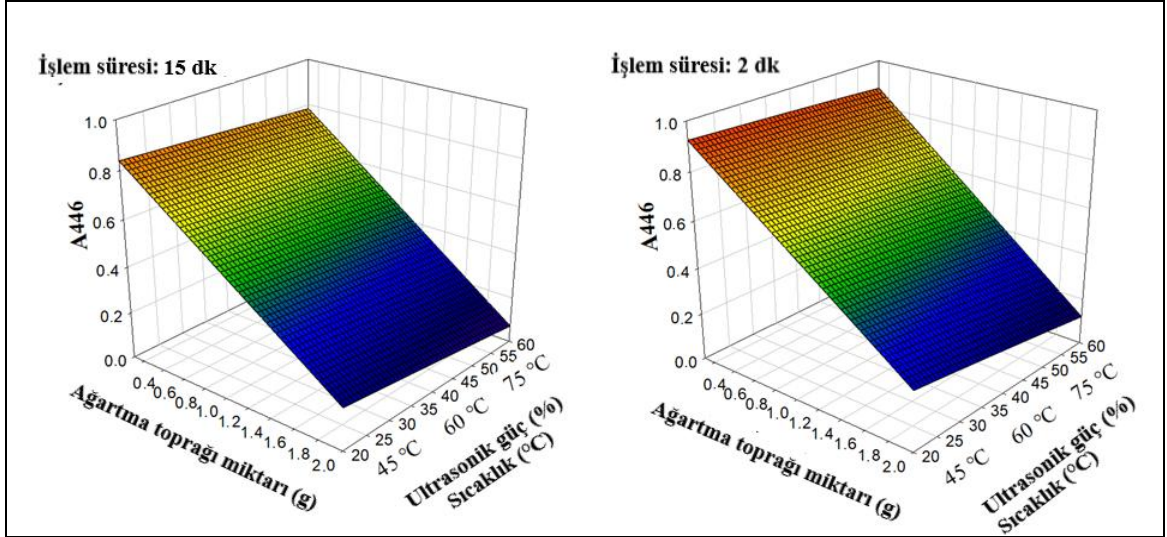
Şekil 3. 2 Kanola yağının ağartılması işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre farklı ağartma toprağı miktarı kullanılarak kırmızı renk azalmasının karşılaştırılması

Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda konvansiyonel ağartma işlemi ile renk giderimi belli bir düzeyde iken bu işleme ultrasonik sistemin entegre edilmesi ile renk giderim oranında ve işlem süresinde büyük kazanımlar elde edilmiştir. Bu kazanımlar ise istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Tez çalışmasının bundan sonraki bölümlerinde diğer yağlar ile yapılacak çalışmalarda bu veriler dikkate alınarak benzer şartlarda yapılacak ağartma işlemleri için sıcaklık ile ultrasonik güç faktörlerinin tek faktör olarak kullanımına devam edilecektir.

3.1.3.2 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin Ağartma Toprağı ile Etkileşiminin A_{446} Değerine Etkisi

Ağartma aşamasında sıcaklık değeri oldukça önemlidir. Uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 3.3'de görülmektedir. Sabit uygulama süresi göz önünde bulundurularak ultrasonik işlem gücünün % 20'den % 60'a doğru artmasına paralel olarak sıcaklığın 45 °C 'den 75 °C 'ye doğru yükselmesi ile A_{446} değerinde düşüş gözlemlenmektedir. Buda benzer çalışmalarda vurgulandığı gibi [9]

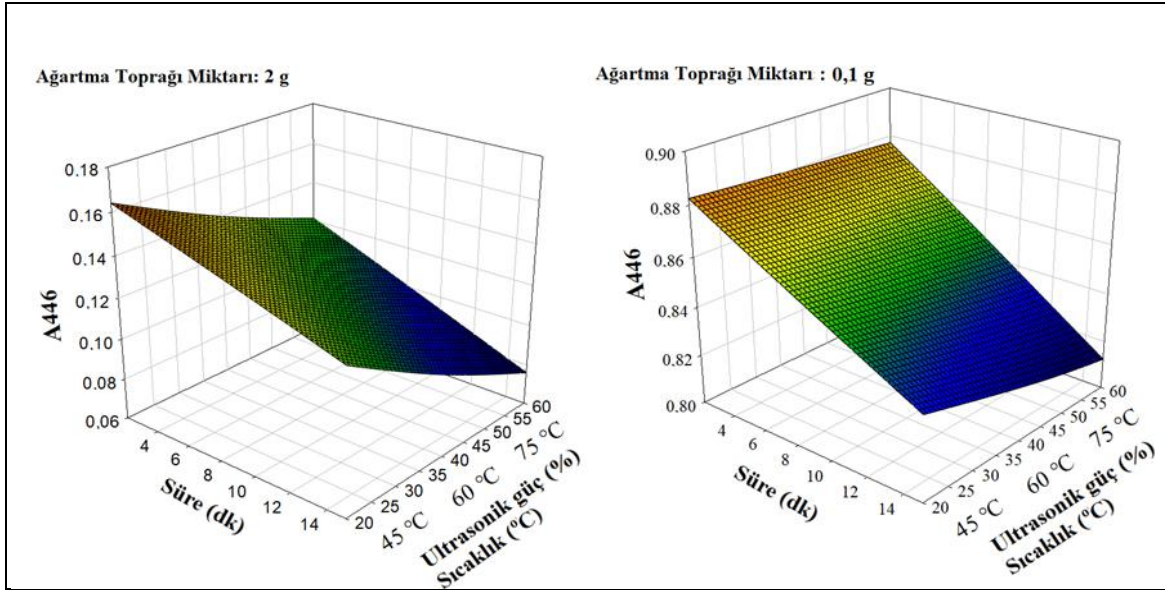
sıcaklık etkisinin yanında ultrasonik işlemin etkinliğini göstermektedir. Ağartma toprağının artmasıyla renk gideriminin artması beklenen bir durumken ağartma toprağının sabit kalması durumunda sıcaklık/ultrasonik şiddetin etkisiyle A_{446} düşüşüne paralel olarak renk giderimi de artmıştır [6]. Yapılan Anova testinde görülmektedir ki bu artış istatistiksel olarak anlamlıdır (Çizelge 3.3).



Şekil 3. 3 Kanola yağı için uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri

3.1.3.3 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin İşlem Süresi ile Etkileşiminin A_{446} Etkisi

Ağartma aşamasında işlem süresi de oldukça önemlidir. Uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 3.4'de görülmektedir. Sabit ağartma toprağı miktarı göz önünde bulundurularak ultrasonik işlem gücünün % 20'den % 60'a doğru artmasına paralel olarak sıcaklığın 45 °C 'den 75 °C 'ye doğru yükselmesi ile A_{446} değerinde düşüş gözlemlenmektedir. Uygulama süresinin artmasıyla renk gideriminin kısmen artması sonradan sabitlenmesi beklenen bir durumken işlem süresinin sabit kalması durumunda sıcaklık/ultrasonik güç faktörünün artmasıyla A_{446} değeri de düşüşe geçmiştir. Yapılan Anova testinde görülmektedir ki bu düşüş istatistiksel olarak anlamlıdır (Çizelge 3.3).



Şekil 3. 4 Kanola yağında uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri

3.1.4 Soya Yağı için Deneysel Tasarımın Oluşturulması

Deney tasarımının oluşturulmasında bağımsız değişkenlerin seviyelerini tanımlamak için ön denemeler yapılmıştır. Kanola yağı için oluşturulan deneme tasarımlarındaki faktörlerin seviyeleri denendiğinde soya yağının renk bileşenleri içeriğinin ve fiziksel özelliklerinin farklı olması nedeniyle beklenen renk giderimi elde edilememiştir. Bu yüzden soya yağı için oluşturulan deneme tasarımında farklı seviyeler kullanılmıştır. Ön denemeler sonucu soya yağı için ultrasonik şiddetin % 60–% 80–% 100 seviyelerine artırılmasına karar verilmiştir. Oluşturulan deneme tasarımında bu şiddetteki ultrasonik güç sistemin soğutma suyu kapasitesine bağlı olarak 75 °C, 87,5 °C ve 100 °C sıcaklık değerlerine denk gelmektedir. Optimum ağartma toprağı miktarının belirlenebilmesi için tasarımda kullanılacak ağartma toprağı miktarı aralığı 0,4–1,2 g olarak belirlenmiştir. Kanola yağının ağartılmasında oluşturulan deneme tasarımında üçüncü faktör olan işlem süresi, soya yağının ağartılması için yapılan ön denemeler sonucu 2 dakika işlem süresi uygulamasının etkisizliği gözlemlendiğinden 15 dakika olarak sabit tutulmuştur. Soya yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım planına göre alınan faktörler ve seviyeleri Çizelge 3.6’dadır.

Çizelge 3. 6 Soya yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım planına göre alınan faktörler ve seviyeleri

Semboller	Bağımsız Değişkenler	Seviyeler		
		-1	0	1
X ₁	Sıcaklık (°C)/ Ultrasonik Güç (%) (Nümerik faktör)	75/60	87,5/80	100/100
X ₂	Ağartma toprağı miktarı (g) (Nümerik faktör)	0,4	0,8	1,2

Ağartma işlemi için belirlenen işlem aralıkları göz önünde bulundurularak soya yağı için 10 deneme noktalı ‘Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım’ oluşturulmuştur. Response olarak ağartma aşaması göstergesi olan A₄₄₆’da absorbans değerlerine bakılarak hesaplanan renk giderim oranı belirlenmiş ve Lovibond sarı ile kırmızı renk değerleri incelenmiştir (Çizelge 3.7).

Çizelge 3. 7 Oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım ile ağartılan soya yağındaki tepki değerleri

Deneme noktaları	X ₁	X ₂	A ₄₄₆	Sarılık	Kırmızılık	Renk Giderim oranı (%)
1	75	0,4	0,905	3,5	70	26,9
2	75	1,2	0,569	1,9	63	54,0
3	75	0,8	0,621	2,5	70	49,8
4	87,5	1,2	0,378	1,6	46	69,5
5	100	1,2	0,356	1,4	26	71,2
6	87,5	0,8	0,503	2,5	70	59,4
7	87,5	0,8	0,501	2,5	70	59,5
8	100	0,8	0,472	2,1	70	61,9
9	87,5	0,4	0,802	3,5	70	35,2
10	100	0,4	0,750	3,4	70	39,4

X₁ (Sıcaklık, °C) ve X₂ (ağartma toprağı miktarı, g), A₄₄₆; 446 nm’de absorbans, sarı ve kırmızı renkler lovibond tintometer ile belirlenmiştir.

Gamları giderilmiş nötr soya yağının 446 nm dalga boyunda alınan absorbansı sarı ve kırmızı lovibond renkleri sırasıyla 1,237, 70 ve 4,3’tür. Deneme tasarımında farklı şartlar altında ağartılmış soya yağının 446 nm dalga boyunda absorpsiyonu 0,356–0,905 arasında değiştiği ve en yüksek renk giderim oranının % 71,2 olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan ağartma işlemleri sonucu sarı renk 26 ila 70 arasında ve kırmızı renk 1,4 ila 3,5 arasında değişmiştir. Çizelge 3.7’de Yanıt Yüzey Optimizasyon Metodu Kompozit Tasarım ile oluşturulan deneme noktalarında spektrofotometrik olarak

yapılan A_{446} analizi ile renk azalma oranı ve lovibond sarı ile kırmızı renk analizleri sonucu elde edilen değerler görülmektedir. A_{446} ağartma etkinliği ve lovibond renk değerleri ölçülerek elde edilen cevaplar ayrı ayrı varyans analizine tabi tutulmuş ve ağartma işleminde sıcaklık/ultrasonik güç, ağartma toprağı miktarı faktörlerinin istatistiksel anlamda önemli oldukları bulunmuştur. Renk değerleri ölçümü sonrası deneme noktalarının bir kısmı cihazın ölçüm kapasitesi olan 70 sarı renk değerini almıştır. Ayrıca kırmızı renk değerleri arasındaki aralık çok az olmasından ötürü yapılan varyans analizlerinde bu durum hatalara sebep olduğundan A_{446} değerine göre hesaplanan renk giderim oranına göre deneme tasarımındaki faktörlerin etkinlikleri belirlenmiştir (Çizelge 3.8).

Çizelge 3. 8 Yanıt Yüzey optimizasyon metodu kompozit tasarım deneme planında faktörler için kuadratik model varyans analizi (Renk giderim oranı %)

Kaynak	Kareler Toplamı	Karelerin Ortalaması	F değeri	p değeri
Model	1948,33	389,666	144,265	0,0001
X ₁	291,21	291,207	107,813	0,0005
X ₂	1447,71	1447,707	535,981	< 0,0001
X ₁ X ₂	5,52	5,523	2,045	0,2260
X ₁ ²	39,22	39,223	14,522	0,0189
X ₂ ²	134,77	134,773	49,897	0,0021
Kalıntı	10,80	2,701		
Uyumsuzluk	10,80	3,600	719,944	0,0274
Saf Hata	0,01	0,005		
Düzeltilme Toplamı	1959,14			
$R^2=0,9945$; Düzeltilmiş $R^2=0,9876$				

X₁ (Sıcaklık), X₂ (Ağartma toprağı miktarı), $p < 0,05$ istatistiksel önemi gösterir. Anova varyans analizini ifade etmektedir.

Düzeltilmiş- R^2 değerleri modeldeki önemsiz terimlerin ortadan kaldırılmasından sonra elde edilen değerlerdir. A_{446} 'nın ağartılmış soya yağındaki cevapları için düzeltilmiş- R^2 değeri 0,9876 idi. Yanıtlar için R^2 değeri (0,9945) 1'e oldukça yakındır. Buda bağımsız parametreler ve yanıtlar arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermektedir.

A_{446} 'nın ölçümüyle elde edilen cevaplar üzerinde 'uyumsuzluk' testi için istatistiksel olarak önemsizdir. 'Uyumsuzluk' testinin istatistiksel olarak anlamsız olması oluşturulan regresyon modelinin uygun olduğunun bir göstergesidir. Öte yandan Box ve Draper (1987) deneysel tasarımların çok sayıda faktör ve veri seti dahilinde yapıldığında istatistiksel olarak önemli bir uyumsuzluğa sahip regresyon modelinin

kabul edilebileceğini bildirmişlerdir [61]. Yüksek R^2 değeri, tahmin edilen ve deneysel değerlerin afinitesini belirten bir model için başarı olarak yorumlanabilir [62]. Bağımsız parametrelerin ve bu parametrelerin ikinci dereceden (kuadratik) etkilerinin göz önüne alınmasıyla parametreler arası etkileşimler Çizelge 3.8'de gösterildiği gibi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Yanıt yüzeyi uygun ikinci dereceden bir polinom denklemi uygulanarak elde edilmiştir ve Düzeltilmiş- R^2 ve R^2 değerleri arasındaki fark çok küçük olduğundan istatistiksel olarak önemsiz değerler modelden çıkarılmamıştır. Oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ Renk azalma oranı} = 59,7 + 6,97 * X_1 + 15,53 * X_2 + 1,17 * X_1X_2 - 4,1 * X_1^2 - 7,6 * X_2^2$$

3.1.5 Soya Yağı için Optimum Noktanın Belirlenmesi

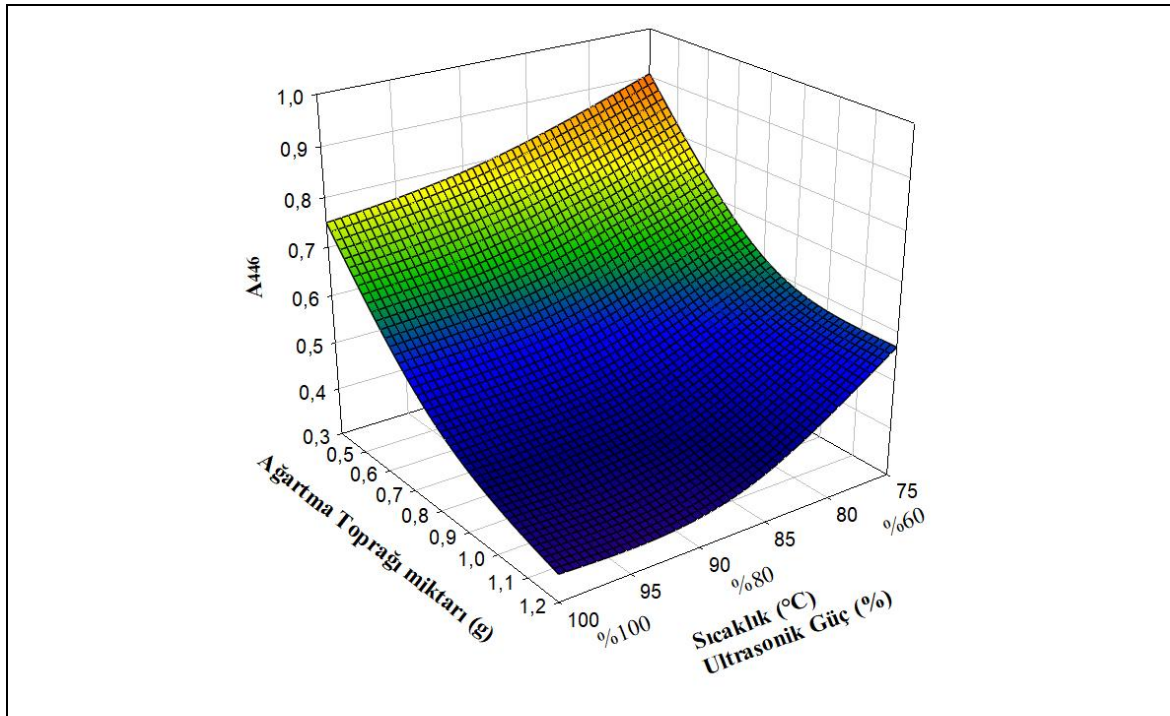
Optimizasyon işlemi için elde edilen model denklemlerine bakıldığında spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen A_{446} değerinin en düşük lovibond sarı ve kırmızı renk gideriminin en yüksek olduğu nokta 100 °C sıcaklık/% 100 ultrasonik şiddet % 1,06 g ağartma toprağı ve 15 dakika uygulama süresi olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar için “desirability fonksiyonu” değeri 0,992 olarak bulunmuştur. Optimum koşullar için “desirability fonksiyonu” 1'e oldukça yakındır, bu da parametreler ve yanıtlar arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Oluşturulan optimizasyon işleminde en yüksek ‘desirability’ orana sahip % 1,06 g ağartma toprağı miktarı sabit tutularak 100 °C sıcaklık/% 100 ultrasonik şiddet, 87,5 °C sıcaklık/%80 ultrasonik şiddet ve 75 °C sıcaklık/% 60 ultrasonik şiddet şartlarında konvansiyonel yöntemle karşılaştırma analizleri yapılmıştır. Ultrasonik ve konvansiyonel yöntemin daha kapsamlı karşılaştırmaları için doğrulama çalışmaları bu koşullarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

3.1.6 Soya Yağı için Renk Açma İşlemini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi

3.1.6.1 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin Ağartma Toprağı ile Etkileşiminin A_{446} Etkisi

Deneme tasarımında sıcaklık ile ultrasonik gücün tek faktör olarak belirlenmesi ağartma etkinliğindeki iyileşmelerde sıcaklıktan bağımsız ultrasonik işlemin ne düzeyde etkin olduğunun belirgin olmamasına neden olmaktadır. Bu iki faktörün ayrı ayrı etkinlikleri kanola yağının ağartılması çalışmalarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerde

konvansiyonel yöntemle göre benzer şartlarda yapılan ağartma işleminde ultrasonik işlemin renk giderimine olan olumlu katkıları tespit edilmiştir. Uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modelin 3 boyutlu grafiği Şekil 3.15’de görülmektedir. Sabit uygulama süresi (15 dk) göz önünde bulundurularak ultrasonik işlem gücünün % 60’den % 100’a doğru artmasına paralel olarak sıcaklığın 75 °C ’den 100 °C ‘ye doğru yükselmesi ile A_{446} değerinde düşüş gözlemlenmektedir. Ağartma toprağının artmasıyla renk gideriminin artması beklenen bir durumken ağartma toprağının sabit kalması durumunda sıcaklık/ultrasonik şiddetin etkisiyle A_{446} düşüşüne paralel olarak renk giderimi de artmıştır. Yapılan Anova testinde görülmektedir ki bu artış istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$) (Çizelge 3.8). 3 boyutlu grafik incelendiğinde ağartma toprağı az miktarlarda iken ultrasonik işleme bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla A_{446} değerinde azalma görülürken ağartma toprağı miktarı 1,2’ye doğru yaklaşırken 87,5 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet ile 100 °C sıcaklık/% 100 ultrasonik şiddet şartlarında A_{446} değerinde sabitleme görülmektedir. Düşük ağartma toprağı miktarında sıcaklığın ve ultrasonik gücün yüksek olması ile renk giderimi yüksekken ağartma toprağı miktarı arttıkça renk giderimi için düşük sıcaklık ve ultrasonik güç yeterli olmaktadır. Ağartma toprağının daha da artması daha düşük işlem koşullarında renk giderimi yapılabileceğini göstermektedir.



Şekil 3. 5 Soya yağında uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modelin 3 boyutlu grafiği

3.1.7 Pamuk Yağı için Deneysel Tasarımın Oluşturulması

Deney tasarımından önce, bağımsız değişkenleri tanımlamak için ön denemeler yapılmıştır. Kanola yağı ve soya yağı için oluşturulan deneme tasarımlarındaki faktörlerin seviyeleri pamuk için de uygulanmış fakat pamuk yağının renk bileşenleri içeriğinin ve fiziksel özelliklerinin farklı olması nedeniyle aynı faktörlerin farklı seviyeleri denenmiştir. Pamuk yağı için ultrasonik şiddetin % 40–% 60–% 80 olarak uygulanmasına ön denemeler sonucu karar verilmiştir. Oluşturulan deneme tasarımında bu şiddetteki ultrasonik güç 60 °C–75 °C ve 90 °C sıcaklık değerlerine denk getirilmiştir. Optimum ağartma toprağı miktarının belirlenebilmesi için tasarımda kullanılacak ağartma toprağı miktarı aralığı 0,5–1,5 g olarak belirlenmiştir. Ön denemelerde en fazla 15 dakikalık ultrasonik işlemin yeterli olduğu görülmüştür ve 2 dakikalık uygulamalar ile de ultrasonik işlemin kısa süreli etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Pamuk yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım Tasarım planına göre alınan faktörler ve seviyeleri Çizelge 3.9’dadır.

Çizelge 3. 9 Pamuk yağının ağartılması için oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım Tasarım planına göre alınan faktörler ve seviyeleri

Semboller	Bağımsız Değişkenler	Seviyeler		
		-1	0	1
X ₁	Sıcaklık (°C)/ Ultrasonik güç (%) (Nümerik faktör)	60/40	75/60	90/80
X ₂	Ağartma toprağı miktarı (g) (Nümerik faktör)	0,5	1	1,5
X ₃	İşlem süresi (dk) (Nümerik faktör)	2	8,5	15

Kanola ve soya yağı için oluşturulan deneme tasarımları göz önünde bulundurularak pamuk yağının ağartılması işlemi için 15 deneme noktalı ‘Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım Tasarım’ oluşturulmuştur. Response olarak ağartma aşaması göstergesi olan A₄₄₆ ‘da absorbans değerlerine bakılarak hesaplanan renk giderim oranı belirlenmiş ve Lovibond sarı ile kırmızı renk değerleri incelenmiştir (Çizelge 3.10).

Çizelge 3. 10 Oluşturulan Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Optimizasyon Metodu Merkezi Kompozit Tasarım ile ağartılan pamuk yağındaki tepki değerleri

Deneme noktaları	X ₁	X ₂	X ₃	A ₄₄₆	Sarılık	Kırmızılık	Renk giderim oranı %
1	90	1	8,5	0,297	1,4	34	71,52
2	75	1,5	8,5	0,267	1,5	20,5	74,40
3	75	1	15	0,342	1,5	39	67,21
4	90	0,5	15	0,587	2,6	70	43,72
5	60	0,5	2	0,708	3	70	32,12
6	60	1	8,5	0,482	1,8	63	53,79
7	75	1	8,5	0,405	1,7	57	61,17
8	90	1,5	2	0,179	1,1	21	82,84
9	60	1,5	2	0,499	1,9	70	52,16
10	75	0,5	8,5	0,621	2,8	70	40,46
11	90	0,5	2	0,613	2,8	70	41,23
12	75	1	2	0,541	2,2	70	48,13
13	60	0,5	15	0,679	3	70	34,90
14	90	1,5	15	0,112	0,9	18	89,26
15	60	1,5	15	0,288	1,5	21	72,39

X₁ (Sıcaklık °C), X₂ (Ağartma toprağı miktarı, g) ve X₃ (İşlem süresi, dakika), A₄₄₆; 446 nm'de absorbans, sarı ve kırmızı renkler Lovibond tintometer ile belirlenmiştir.

Gamları giderilmiş nötr pamuk yağının 446 nm dalga boyunda alınan absorbansı, sarı ve kırmızı lovibond renkleri sırasıyla 1,043, 70 ve 3,2'dir. Deneme tasarımında farklı şartlar altında ağartılmış kanola yağının 446 nm dalga boyunda absorpsiyonu 0,112–0,708 arasında değiştiği ve en yüksek renk gideriminin % 89,26 olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan ağartma işlemleri sonucu sarı renk 18 ila 70 arasında ve kırmızı renk 0,9 ila 3,0 arasında değişmiştir. Çizelge 3.10'da Yanıt Yüzey Optimizasyon Metodu Kompozit Tasarım ile oluşturulan deneme noktalarında spektrofotometrik olarak yapılan A₄₄₆ analizi ile renk giderim oranı ve lovibond sarı ile kırmızı renk analizleri sonucu elde edilen değerler görülmektedir. A₄₄₆ ağartma etkinliği ve lovibond renk değerleri ölçülerek elde edilen cevaplar ayrı ayrı varyans analizine tabi tutulmuş ve ağartma işleminde sıcaklık/ultrasonik güç ve ağartma toprağı miktarı faktörlerinin istatistiksel anlamda önemli oldukları bulunmuştur. Renk değerleri ölçümü sonrası deneme noktalarının bir kısmı cihazın en yüksek ölçüm kapasitesi olan 70 sarı renk değerini almıştır. Ayrıca kırmızı renk değerleri arasındaki aralık çok az olduğundan ötürü yapılan varyans analizlerinde bu durum hatalara sebep olduğundan A₄₄₆ değerine

göre hesaplanan renk giderim oranına (%) göre deneme tasarımındaki faktörlerin etkinlikleri belirlenmiştir (Çizelge 3.11).

Çizelge 3. 11 Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Optimizasyon Metodu Merkezi Kompozit Tasarım deneme planında faktörler için kuadratik model varyans analizi (% Renk giderim oranı)

Kaynak	Kareler Toplamı	Karelerin Ortalaması	F değeri	p değeri
Model	4415,71	490,63	32,61	0,0006
X ₁	688,90	688,90	45,76	0,0011
X ₂	3204,10	3204,10	212,97	< 0,0001
X ₃	250,00	250,00	16,62	0,0096
X ₁ X ₂	105,13	105,13	6,99	0,0458
X ₁ X ₃	21,13	21,13	1,40	0,2893
X ₂ X ₃	66,13	66,13	4,40	0,0902
X ₁ ²	5,79	5,79	0,38	0,5623
X ₂ ²	31,50	31,50	2,09	0,2076
X ₃ ²	23,14	23,14	1,54	0,2699
Kalıntı	75,23	15,05		
Düzeltilme Toplamı	4415,71			
R ² =0,9832; Düzeltmiş R ² =0,9531				

X₁ (Sıcaklık), X₂ (Ağartma toprağı miktarı) ve X₃ (İşlem süresi), p < 0,05 istatistiksel önemi gösterir. Anova varyans analizini ifade etmektedir.

Düzeltilmiş-R² değerleri modeldeki önemsiz terimlerin ortadan kaldırılmasından sonra elde edilen değerlerdir. A₄₄₆'nın ağartılmış pamuk yağındaki cevapları için düzeltilmiş-R² değeri 0,9531'tür. Yanıtlar için R² değeri 0,9832'dir ve 1'e oldukça yakındır, bu da bağımsız parametreler ve yanıtlar arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermektedir. 'Uyumsuzluk' testinin istatistiksel olarak anlamlı olması oluşturulan regresyon modelinin uygun olmadığını bir göstergesidir. Öte yandan Box ve Draper (1987) deneysel tasarımların çok sayıda faktör ve veri seti dahilinde yapıldığında istatistiksel olarak önemli bir uyumsuzluğa sahip regresyon modelinin kabul edilebileceğini bildirmişlerdir [61]. Yüksek R² değeri, tahmin edilen ve deneysel değerlerin afinitesini belirten bir model için başarı olarak yorumlanabilir [62]. Bağımsız parametrelerin ve bu parametrelerin ikinci dereceden (kuadratik) etkilerinin göz önüne alınmasıyla parametreler arası etkileşimler Çizelge 3.11'de gösterildiği gibi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Yanıt yüzeyi uygun ikinci dereceden bir polinom denklemi uygulanarak elde edilmiştir. Oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ Renk azalma oranı} = 60,60 + 8,30 * X_1 + 17,90 * X_2 + 5,00 * X_3 + 3,63 * X_1X_2 - 1,62 * X_1X_3 + 2,88 * X_2X_3 + 1,50 * X_1^2 - 3,50 * X_2^2 - 3,00 * X_3^2$$

3.1.8 Pamuk Yağı için Optimum Noktanın Belirlenmesi

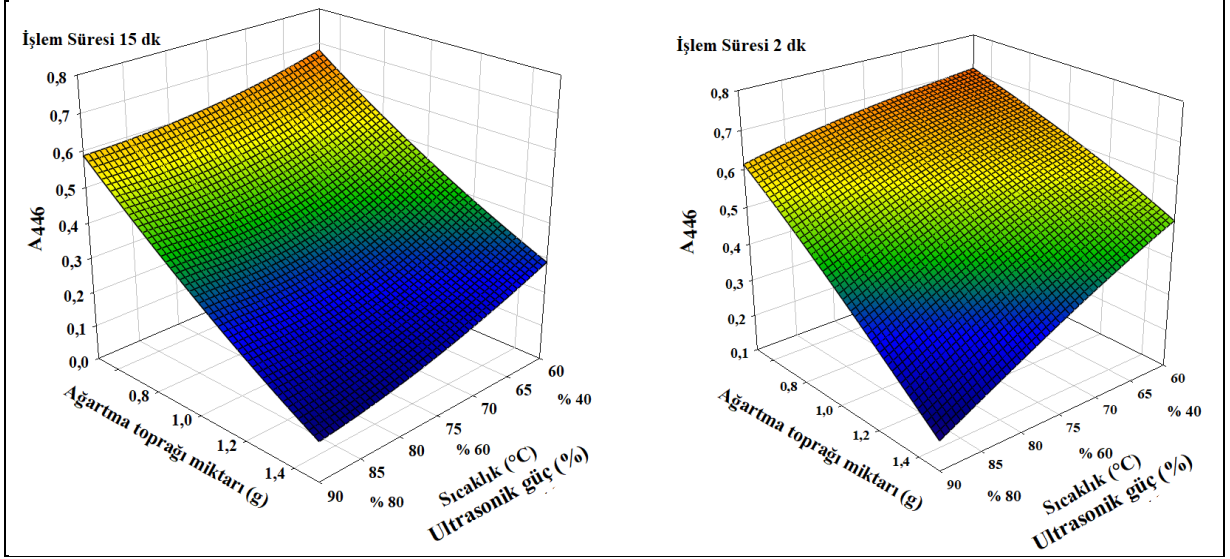
Optimizasyon işlemi için elde edilen model denklemlerine bakıldığında spektrofotometrik analiz sonucu elde edilen A_{446} değerinin en düşük, lovibond sarı ve kırmızı renk gideriminin en yüksek olduğu nokta 90 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet, % 0,98 g ağartma toprağı ve 12 dakika uygulama süresi olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar için “desirability fonksiyonu” değeri 0,877 olarak bulunmuştur. Oluşturulan optimizasyon işleminde en yüksek ‘desirability’ orana sahip % 0,98 g ağartma toprağı miktarı sabit tutularak farklı sıcaklık/ultrasonik şiddet faktörleri denenerek konvansiyonel yöntemle karşılaştırma analizleri gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan optimizasyon işleminde en yüksek ‘desirability’ orana sahip % 0,98 g ağartma toprağı miktarı sabit tutularak 90 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet, 75 °C sıcaklık/% 60 ultrasonik şiddet ve 60 °C sıcaklık/% 40 ultrasonik şiddet şartlarının renk giderimleri konvansiyonel yöntem ile karşılaştırılarak doğrulama çalışmaları yapılmıştır.

3.1.9 Pamuk Yağı için Renk Açma İşlemini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi

3.1.9.1 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin Ağartma Toprağı ile Etkileşiminin A_{446} Etkisi

Deneme tasarımında sıcaklık ile ultrasonik gücün tek faktör olarak belirlenmesi ağartma etkinliğindeki iyileşmelerde sıcaklıktan bağımsız ultrasonik işlemin ne düzeyde etkin olduğunun belirgin olmamasına neden olmaktadır. Bu iki faktörün ayrı ayrı etkinlikleri kanola yağının ağartılması çalışmalarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerde konvansiyonel yöntemle göre benzer şartlarda yapılan ağartma işleminde ultrasonik işlemin renk giderimine olan olumlu katkıları tespit edilmiştir. Ağartma aşamasında sıcaklık değeri oldukça önemlidir. Uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 3.6’da görülmektedir. Sabit uygulama süresi göz önünde bulundurularak ultrasonik işlem gücünün % 40’dan % 80’e doğru artmasına paralel olarak sıcaklığın 60 °C ’den 90 °C ‘ye doğru yükselmesi ile A_{446} değerinde düşüş gözlemlenmektedir. Ağartma toprağının artmasıyla renk gideriminin artması beklenen bir durumken ağartma toprağının sabit kalması durumunda sıcaklık/ultrasonik şiddetin etkisiyle A_{446} düşüşüne paralel olarak renk giderimi de artmıştır. Yapılan

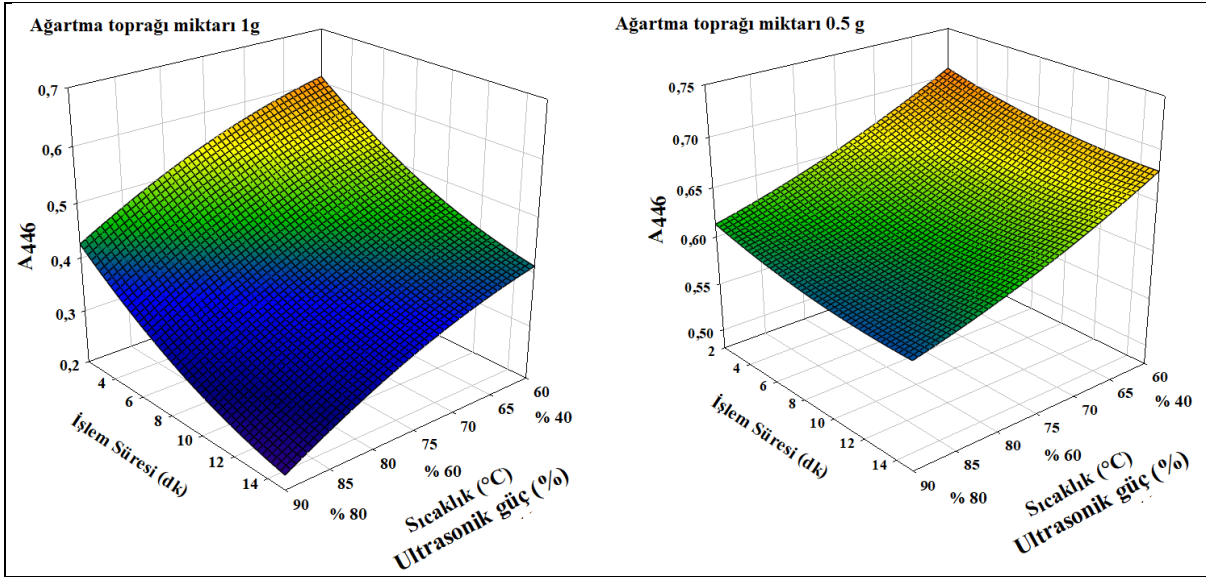
Anova testinde görülmektedir ki bu A_{446} absorbans değerindeki düşüş istatistiksel ta olarak anlamlıdır ($p<0,05$) (Çizelge 3.11).



Şekil 3. 6 Pamuk yağında uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri

3.1.9.2 Sıcaklık/Ultrasonik Şiddetin İşlem Süresi ile Etkileşiminin A_{446} Etkisi

Ağartma aşamasında işlem süresi de oldukça önemlidir. Uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 3.7'de görülmektedir. Sabit ağartma toprağı miktarı göz önünde bulundurularak ultrasonik işlem gücünün % 40'den % 80'a doğru artmasına paralel olarak sıcaklığın 60 °C'den 90 °C'ye doğru yükselmesi ile A_{446} değerinde düşüş gözlemlenmektedir. Uygulama süresinin artmasıyla renk gideriminin kısmen artması sonradan sabitlenmesi beklenen bir durumken işlem süresinin sabit kalması durumunda A_{446} düşüşüne paralel olarak renk giderimi de artmıştır. Yapılan Anova testinde görülmektedir ki bu artış istatistiksel ta olarak anlamlıdır ($p<0,05$) (Çizelge 3.11).



Şekil 3. 7 Pamuk yağında uygulanan deneme tasarımında oluşturulan modellerin 3 boyutlu grafikleri

3.2 Karşılaştırma Analizleri ile Deneysel Tasarımların Doğrulaması

3.2.1 Kanola Yağı için Ultrasonik Yöntemin Konvansiyonel Yöntem ile Karşılaştırılması

Kanola yağı için optimizasyon sonucunda desirability fonksiyonunun en yüksek olduğu aralık 0,6 g ve 0,8 g ağartma toprağı kullanımında elde edilmiştir. Ultrasonik ve konvansiyonel yöntemin daha kapsamlı karşılaştırmaları için doğrulama çalışmaları bu kullanım miktarlarında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Bu aşamada yağların renginin giderilmesinde uygulanan konvansiyonel yöntem ile optimum noktada elde edilen şartlarda ultrasonik işlemin entegre edildiği ağartma yöntemi karşılaştırılmıştır. 100 °C sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı, 30 dakika süre, 100 mbar vakum kuvveti ile 0,8 g ve 0,6 g ağartma toprağı kullanılarak konvansiyonel renk giderimi yapılmış ve 5 dakikada bir numuneler alınarak yağın renk giderim özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda oluşturulan model ile optimum noktada belirlenen şartlarda 75 °C sıcaklık, % 60 ultrasonik şiddet, 0,8 g ve 0,6 g ağartma toprağı kullanılarak 30 dakika uygulama süresi ile ağartma işlemi yapılmış ve 5 dakikada bir numuneler alınarak yağın renk giderim özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler ile konvansiyonel ile ultrasonik ağartma yönteminin yağa olan etkileri karşılaştırılmıştır.

Farklı faktörlerin bir arada kullanımı ile gerçekleştirilen ağartma işlemlerinde sarı renk bileşenlerinin miktarının azaltılmasının kırmızı renk bileşenlerine göre daha kolay

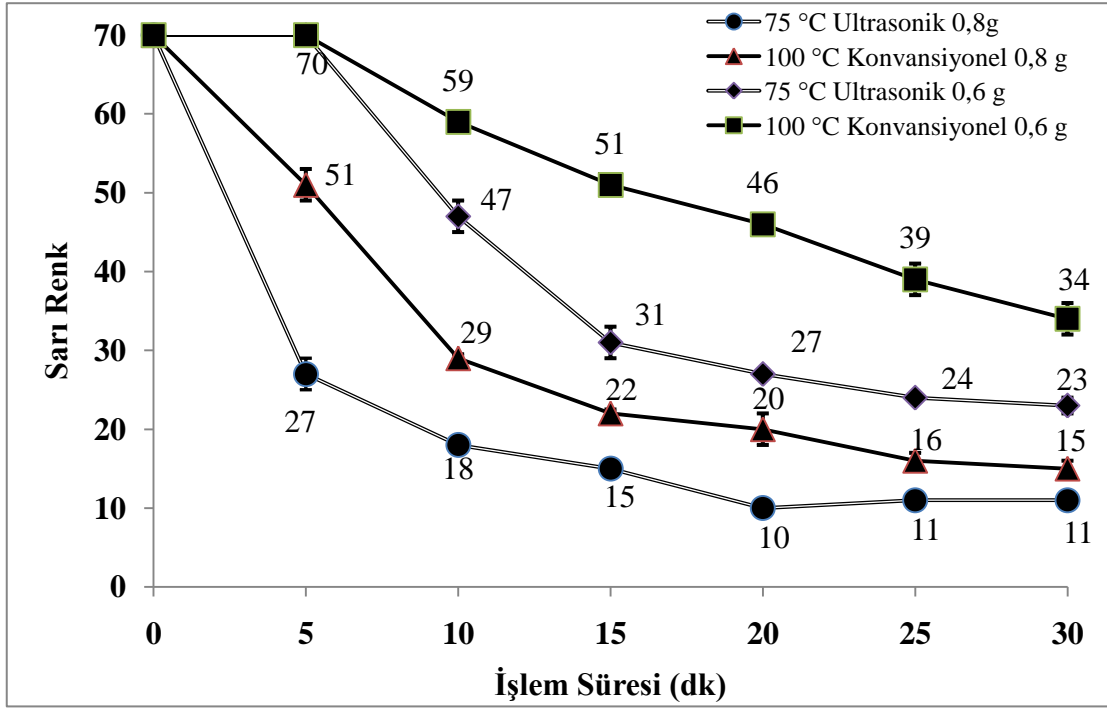
olduğu bilinmektedir [63]. Konvansiyonel yöntem ile 0,6 g ağartma toprağı kullanılarak 100 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işleminde 30 dakika sonunda sarı renk değeri 34 değerine düşmüşken, 75 °C sıcaklıkta ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika sonunda sarı renk değeri 31 değerine, 30 dakika sonunda 23'e kadar düşmüştür. Benzer şekilde 0,8 g ağartma toprağı kullanıldığında konvansiyonel yöntem ile 100 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işlemi sonucu 30 dakika sonunda 15 sarı değerine ulaşılrken, 75 °C sıcaklıkta ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika sonunda sarı renk değeri 15 değerine, 30 dakika sonunda 11'e kadar düşmüştür (Çizelge 3.12 ve Şekil 3.8). Benzer bir çalışmada da ağartma işleminin 15 dakikada hemen hemen tamamlandığı, bir süre ciddi renk değeri değişimi olmadığı vurgulanmıştır [9]. Çizelge 3.12'de görüleceği üzere 100 °C sıcaklıkta konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk giderim oranları ile 75 °C sıcaklıkta yapılan ultrasonik işlemin uygulanması ile elde edilen renk değerleri arasında istatistiksel olarak ta anlamlı bir fark bulunmaktadır.

Çizelge 3. 12 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması

İşlem Süresi (dk)	Sarı Renk			
	0,8 g		0,6 g	
	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	70±0,0 aA	70±0,0 aA	70±0,0 aA	70±0,0 aA
5	27±2,0 bA	51±2,0 bB	70±0,0 aC	70±0,0 aC
10	18±0,5 cA	29±0,5 cB	47±2,0 bC	59±1,0 bD
15	15±0,5 dA	22±0,5 dB	31±2,0 cC	51±0,5 cD
20	10±1,0 eA	20±2,0 eB	27±0,5 dC	46±0,5 dD
25	11±0,5 eA	16±1,0 fB	24±0,5 eC	39±2,0 eD
30	11±0,5 eA	15±1,0 fB	23±1,0 eC	34±2,0 fD

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p < 0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p < 0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 8 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk azalmasının karşılaştırılması

Farklı faktörlerin bir arada kullanımı ile gerçekleştirilen ağartma işlemlerinde sarı renge göre kırmızı renk bileşenlerinin miktarının azaltılmasının daha zor olduğu ve termal bozunmaya dirençli oldukları bilinmektedir. Ağartma performansının kontrol edilmesi ve tahmin edilmesinde ağartılmış yağda kırmızı rengin tek başına izlenmesi uygun bir yol değildir [63]. Bu nedenle, ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerin karşılaştırılmasında sarı ve kırmızı renk giderimleri birlikte değerlendirilmiştir.

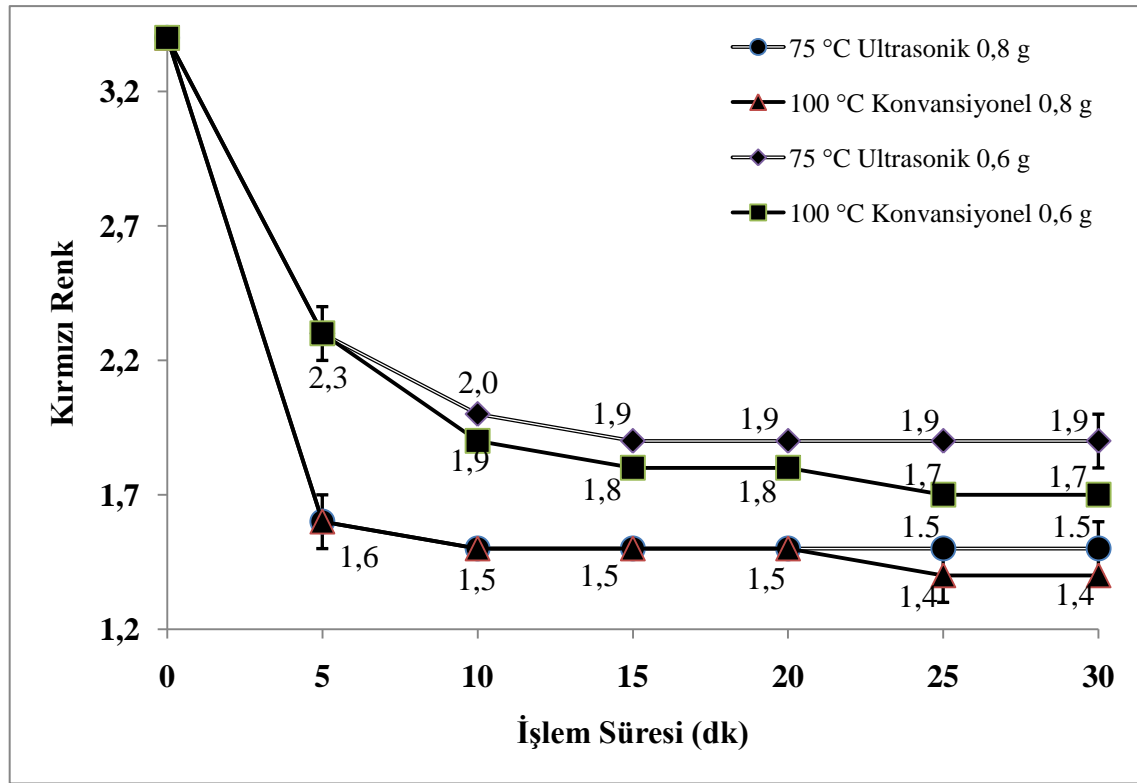
Kırmızı renk giderimi karşılaştırıldığında görülecektir ki konvansiyonel yöntem ile 0,6 g ağartma toprağı kullanılarak 100 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işleminde 30 dakika sonunda kırmızı renk değeri 1,7 değerinde sabitlenirken, 75 °C sıcaklıkta ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika itibariyle kırmızı renk değeri 1,9 değerine sabitlenmiştir. Benzer şekilde 0,8 g ağartma toprağı kullanıldığında konvansiyonel yöntem ile 100 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işlemi sonucu 30 dakika sonunda 1,4 kırmızı değerine ulaşılırken, 75 °C sıcaklıkta ultrasonik işlemin uygulanması ile 10. dakika itibariyle kırmızı renk değeri 1,5 değerinde sabitlenmiştir (Çizelge 3.13 ve Şekil 3.9). Çizelge 3.13’de görüleceği üzere konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk giderim oranları ile ultrasonik işlemin entegre edilmesi ile elde edilen renk değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

Çizelge 3. 13 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması

Kırmızı Renk				
İşlem Süresi (dk)	0,8 g		0,6 g	
	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	3,4±0,0 aA	3,4±0,0 aA	3,4±0,0 aA	3,4±0,0 aA
5	1,6±0,1 bA	1,6±0,0 bA	2,3±0,0 bB	2,3±0,1 bB
10	1,5±0,0 bA	1,5±0,0 cA	2,0±0,0 cC	1,9±0,0 cB
15	1,5±0,0 bA	1,5±0,0 cA	1,9±0,0 dC	1,8±0,0 dB
20	1,5±0,0 bA	1,5±0,0 cA	1,9±0,0 dC	1,8±0,0 dB
25	1,5±0,0 bB	1,4±0,1 dA	1,9±0,0 dD	1,7±0,0 eC
30	1,5±0,1 bB	1,4±0,0 dA	1,9±0,1 dD	1,7±0,0 eC

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 9 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk azalmasının karşılaştırılması

Ultrasonik yöntemin en önemli avantajlarından biri, ağartma toprağının adsorbsiyon kapasitesini arttırarak renk giderim hızını arttırmasıdır. İki yöntemin değerlendirilmesinde sarı ve kırmızı renk giderimleri incelendiğinde görülecektir ki,

ultrasonik yöntemin yaklaşık % 50 daha kısa işlem süresinde ve % 6–34 aralığında daha fazla sarı renk giderimi sağladığı sonucuna varılabilir. Her iki yöntem için temas süresi artışına 30 dakikaya kadar izin verildiğinde, renk indirgeme yüzdesindeki fark % 6'ya düşmektedir. Bu veriler değerlendirilirken sıcaklık değerinin % 25 daha az uygulandığı da dikkate alınmalıdır. Elde edilen veriler dikkate alındığında, ultrasonik ve konvansiyonel yöntemin karşılaştırılması için yapılacak olan oksidatif etki analizleri renk giderim oranının istenen düzeyde olmasından ötürü 0,8 g ağartma toprağı kullanılarak gerçekleştirilen ağartılmış yağ numuneleri kullanılarak yapılmıştır.

3.2.2 Soya Yağı için Ultrasonik Yöntemin Konvansiyonel Yöntem ile Karşılaştırılması

Bu aşamada yağların renginin giderilmesinde uygulanan konvansiyonel yöntem ile optimum noktada elde edilen şartlarda ultrasonik işlemin entegre edildiği ağartma yöntemi karşılaştırılmıştır. 100 °C sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı, 30 dakika süre, 100 mbar vakum kuvveti ile 1,06 g ağartma toprağı kullanılarak konvansiyonel renk giderimi yapılmış ve 5 dakikada bir numuneler alınarak yağın renk giderim özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda oluşturulan model ile optimum noktada belirlenen şartlarda % 1,06 g ağartma toprağı miktarının sabit olduğu şekilde 100 °C sıcaklık/% 100 ultrasonik şiddet, 87,5 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet ve 75 °C sıcaklık/% 60 ultrasonik şiddet şartları altında 30 dakika işlem süresi ile ağartma işlemi yapılmış ve 5 dakikada bir numuneler alınarak yağın renk giderim özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler ile konvansiyonel ile ultrasonik ağartma yönteminin yağa olan etkileri karşılaştırılmıştır.

Soya yağı için optimizasyon işlemleri sonucu belirlenen şartlarda farklı sıcaklık/ultrasonik güç değerleri denenerek bu faktörün renk giderimine olan etkisi incelenmiştir. Belirtilen şartlarda 1,06 g ağartma toprağı kullanılarak konvansiyonel yöntem ile 100 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işleminde 30 dakika sonunda sarı renk değeri 35 değerine düşmüştür. 75 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 30. dakika sonunda sarı renk değeri pek değişmemiş ve 69 değerine düşmüştür. 87,5 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 30. dakika sonunda sarı renk değeri 39 değerine düşmüştür. 100 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 30. dakika sonunda sarı renk değeri 33 değerine düşmüştür (Çizelge 3.14 ve Şekil 3.10). Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk giderim

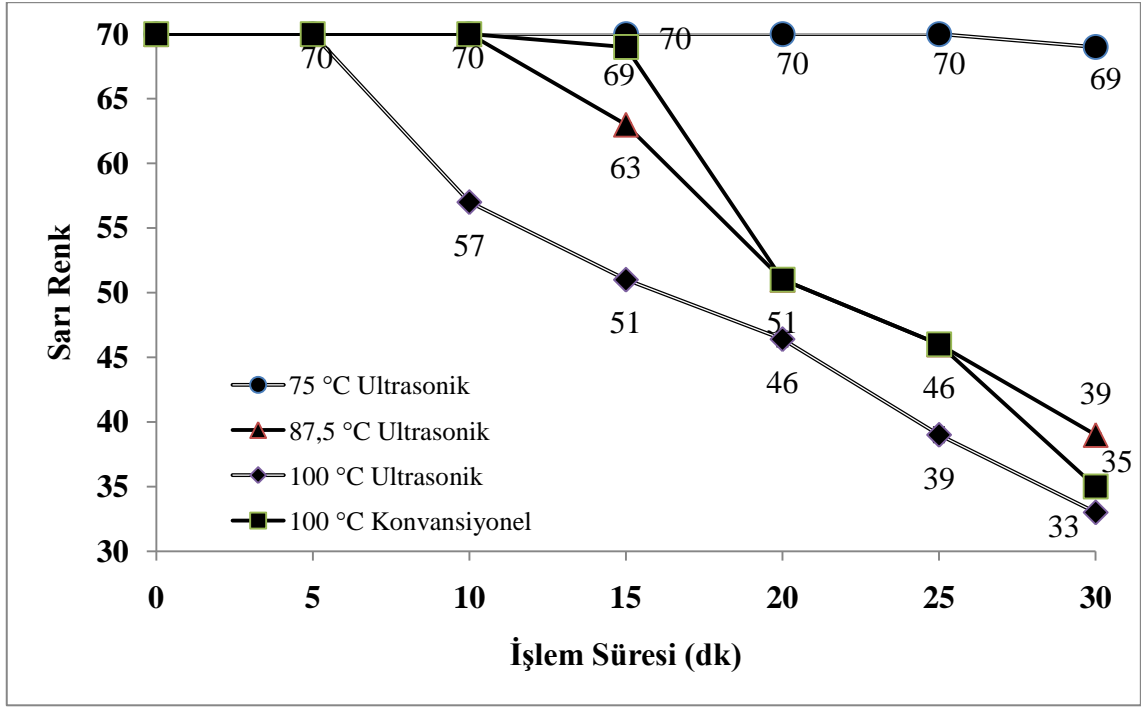
oranları ile ultrasonik işlemin entegre edilmesi ile elde edilen renk değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmaktadır. Renk giderimleri incelendiğinde ultrasonik yöntemin renk gideriminin konvansiyonel yöntemle göre daha hızlı olduğu görülmektedir. Soya yağının ağartılmasında 100 °C sıcaklık/% 100 ultrasonik şiddet uygulandığında sarı gideriminde ilk 15 dakikalık süreçte konvansiyonel yöntemle göre 13 puanlık fazla renk giderimi söz konusu iken 30 dk sonunda renk giderim oranları arasındaki fark azalmıştır. 100 °C konvansiyonel yöntem ve 87,5 °C ultrasonik yöntemle yapılan ağartma işlemlerinin sarı renk gideriminde birbirine paralel sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu durum Şekil 28’de belirtilen grafikte doğrulanmaktadır.

Çizelge 3. 14 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması

Sarı Renk				
İşlem Süresi (dk)	75 °C	87,5 °C	100 °C	100 °C
	Ultrasonik	Ultrasonik	Ultrasonik	Konvansiyonel
0	70±0,0 bA	70±0,0 eA	70±0,0 eA	70±0,0 eA
5	70±0,0 bA	70±0,0 eA	70±0,0 eA	70±0,0 eA
10	70±0,0 bB	70±0,0 eB	57±0,0 eA	70±0,0 eB
15	70±0,0 bD	63±0,0 dB	51±0,0 dA	69±0,0 dC
20	70±0,0 bC	51±0,0 cB	46±0,5 cA	51±0,0 cB
25	70±0,0 bC	46±0,0 bB	39±0,5 bA	46±1,0 bB
30	69±0,0 aD	39±0,0 aC	33±0,0 aA	35±0,0 aB

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 10 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması

Farklı faktörlerin bir arada kullanımı ile gerçekleştirilen ağartma işleminde kırmızı renk bileşenlerinin miktarının azaltılmasının daha zor olduğu ve termal bozunmaya dirençli oldukları bilinmektedir. Ağartma performansının kontrol edilmesi ve tahmin edilmesinde ağartılmış yağda kırmızı rengin tek başına izlenmesi uygun bir yol değildir [63]. Bu nedenle ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerin karşılaştırılmasında sarı ve kırmızı renk giderimleri birlikte değerlendirilmiştir.

Optimum noktada belirlenen 1,06 g ağartma toprağı kullanılarak konvansiyonel yöntem ile 100 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işleminde 30 dakika sonunda kırmızı renk değeri 30. dakika sonunda 1,1 değerine düşmüştür. 75 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 30. dakika sonunda kırmızı renk değeri 1,2 değerine düşmüştür. 87,5 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika sonunda kırmızı renk 1,1 değerine düşmüştür. 100 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 15. dakika sonunda kırmızı renk değeri 1,1 değerine düşmüştür (Çizelge 3.15 ve Şekil 3.11). 15. dakika sonunda konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk giderim oranları ile ultrasonik işlemin entegre edilmesi ile elde edilen renk değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmaktadır. Kırmızı renk giderimleri incelendiğinde ultrasonik yöntemin konvansiyonel yöntemle göre daha hızlı sonuç verdiği görülmektedir. 100 °C sıcaklık/% 100 ultrasonik şiddet, 87,5 °C

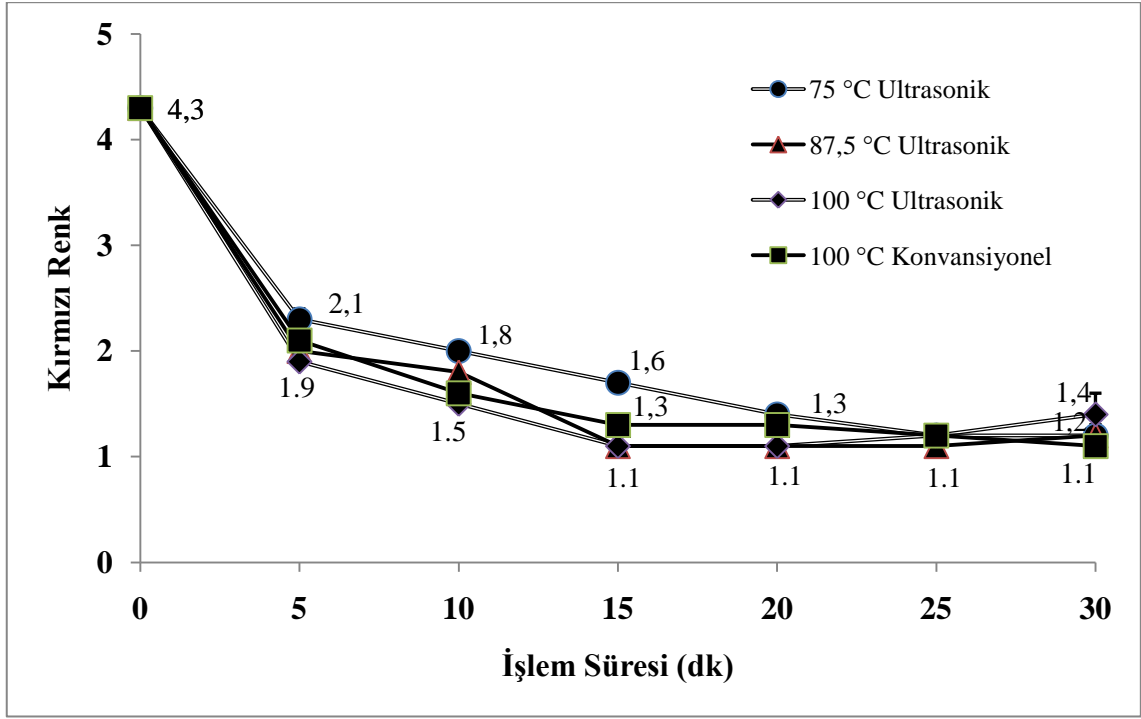
sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet ile yapılan ağartma işlemlerinin sarı renk gideriminde birbirine paralel sonuçlar verdiği görülmektedir. Çizelge 3.15 incelendiğinde görülecektir ki özellikle 100 °C sıcaklık/% 100 ultrasonik şiddet, 87,5 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet ile yapılan ağartma işlemleri sonucu 25. dakika itibariyle kırmızı renk değerlerinde yükseliş meydana gelmektedir. Achary vd. yapmış oldukları çalışmada ultrasonik sistemin uzun süre uygulanması durumunda, ağartma toprağının adsorbsiyon etkinliğini yitirdiği ve renk pigmentlerinin bir kısmının tekrar yağa sızdığı sonucuna varıldığını rapor etmişlerdir [5]. Bu nedenle, ultrasonik işlemin işlem süresi aşırı uzatılmamalıdır.

Çizelge 3. 15 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması

Kırmızı Renk				
İşlem Süresi (dk)	75 °C	87,5 °C	100 °C	100 °C
	Ultrasonik	Ultrasonik	Ultrasonik	Konvansiyonel
0	4,3±0,0 fA	4,3±0,0 eA	4,3±0,0 fA	4,3±0,0 fA
5	2,3±0,1 eD	2,0±0,0 dB	1,9±0,0 eA	2,1±0,1 eC
10	2,0±0,0 dD	1,8±0,0 cC	1,5±0,0 dA	1,6±0,0 dB
15	1,7±0,0 cC	1,1±0,0 aA	1,1±0,0 aA	1,3±0,0 cB
20	1,4±0,0 bC	1,1±0,0 aA	1,1±0,0 aA	1,3±0,0 cB
25	1,2±0,0 aB	1,1±0,1 aA	1,2±0,1 bB	1,2±0,0 bB
30	1,2±0,1 aB	1,2±0,1 bB	1,4±0,2 cC	1,1±0,0 aA

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 11 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması

Ultrasonik yöntemin en önemli avantajlarından biri, ağartma toprağının adsorbsiyon kapasitesini artırarak renk giderim hızını arttırmasıdır. Bu verilere dayanarak ultrasonik yöntemin ilk 15 dk'da % 25 daha fazla renk giderimi söz konusudur. Her iki yöntem için temas süresi artışına 30 dakikaya kadar izin verildiğinde renk indirgeme yüzdesindeki fark % 3'e kadar düşmektedir. Soya yağının renk bileşenleri içeriğinin ve fiziksel özelliklerinin kanola yağından farklı olması nedeniyle sarı renk gideriminde kanola yağında işlem süresi bakımından % 50'lik avantaj soya yağında % 17 değerinde elde edilmiştir. Soya yağı için konvansiyonel yöntemle göre kırmızı renk gideriminde işlem süresi bakımından % 50'lik avantaj söz konusu olmasına rağmen işlem süresinin artmasıyla 20 dk sonrasında ultrasonik yöntemin yağın kırmızı renk değerlerini arttıran etkiler göstermiş olduğu gözlemlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda da ultrasonik işlemin ağartma prosesinde işlem süresini kısalttığı teyit edilirken işlem süresinin uzatılmasının yağın yapısında istenmeyen değişikliklere neden olabileceği belirtilmektedir [4], [33], [46]. Bu verilerin dikkate alınmasıyla ultrasonik ve konvansiyonel yöntemin karşılaştırılması için yapılan oksidatif etki analizleri renk gideriminin 75°C sıcaklık/% 60 ultrasonik şiddet şartlarının istenen düzeyde olmamasından ötürü 100 °C sıcaklık/% 100 ultrasonik şiddet ve 87,5 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet şartları altında ağartılmış yağ numuneleri kullanılarak yapılmıştır.

3.2.3 Pamuk Yağı için Ultrasonik Yöntemin Konvansiyonel Yöntem ile Karşılaştırılması

Bu aşamada yağların renginin giderilmesinde uygulanan konvansiyonel yöntem ile optimum noktada elde edilen şartlarda ultrasonik işlemin entegre edildiği ağartma yöntemi karşılaştırılmıştır. 100 °C sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı, 24 dakika süre, 100 mbar vakum kuvveti ile % 0,98 g ağartma toprağı kullanılarak konvansiyonel metotla renk giderimi yapılmış ve 3 dakikada bir numuneler alınarak yağın renk giderim özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda oluşturulan model ile optimum noktada belirlenen şartlarda 90 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet, 75 °C sıcaklık/% 60 ultrasonik şiddet ve 60 °C sıcaklık/% 40 ultrasonik şiddet şartları altında % 0,98 g ağartma toprağı kullanılarak 24 dakika uygulama süresi ile ağartma işlemi yapılmış ve 3 dakikada bir numuneler alınarak yağın renk giderim özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler ile konvansiyonel ile ultrasonik ağartma yönteminin yağa olan etkileri karşılaştırılmıştır.

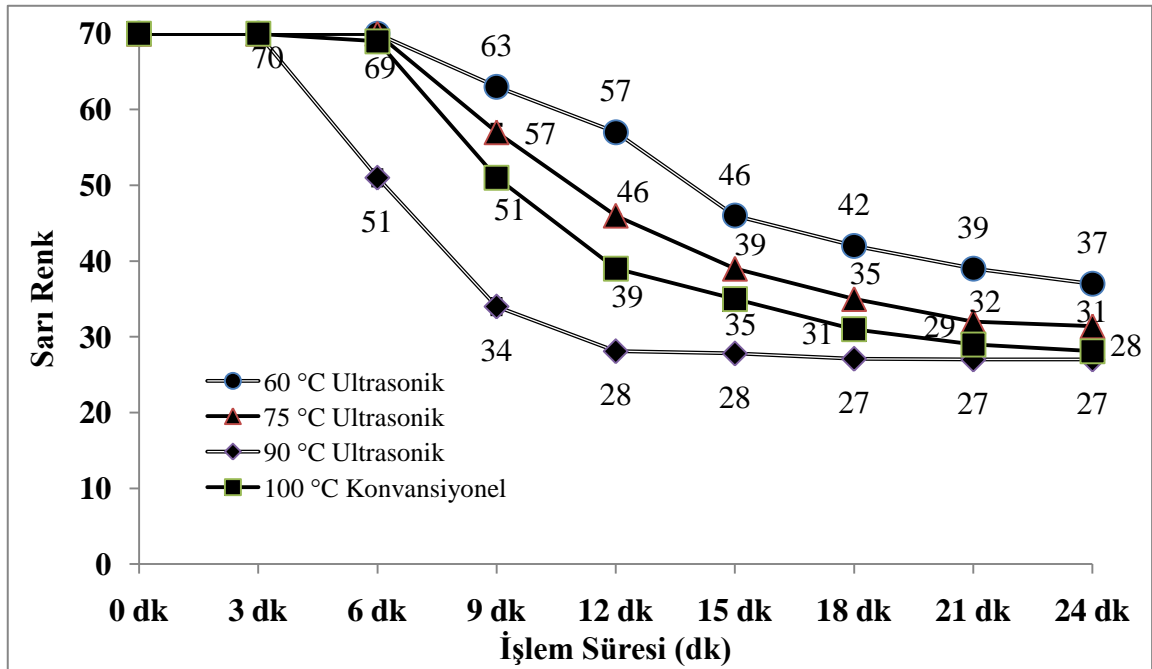
Pamuk yağı için optimizasyon işlemleri sonucu belirlenen şartlarda farklı sıcaklık/ultrasonik güç değerleri denenerek bu faktörün renk giderimine olan etkisi incelenmiştir. Belirtilen şartlarda 0,98 g ağartma toprağı kullanılarak konvansiyonel yöntem ile 100 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işleminde 24 dakika sonunda sarı renk değeri 28,1 değerine düşmüştür. 60 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 24. dakika sonunda sarı renk değeri 37 değerine, 75 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 24. dakika sonunda sarı renk değeri 31,4'e düşmüştür. 90 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 24. dakika sonunda sarı renk değeri 27 değerine düşmüştür (Çizelge 3.16 ve Şekil 3.12). Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk giderim oranları ile ultrasonik işlemin entegre edilmesi ile elde edilen renk değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmaktadır. Renk giderimleri incelendiğinde 90 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin renk gideriminin konvansiyonel yöntemle göre daha hızlı olduğu görülmektedir. Pamuk yağının ağartılmasında 90 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet uygulandığında sarı gideriminde ilk 12 dakikalık süreçte konvansiyonel yöntemle göre 11 puanlık fazla renk giderimi söz konusu iken 30 dk sonunda renk giderim oranları arasındaki fark azalmıştır. 100 °C konvansiyonel yöntem ve 75 °C ultrasonik yöntem ile yapılan ağartma işlemlerinin sarı renk gideriminde birbirine paralel sonuçlar verdiği görülmektedir.

Çizelge 3. 16 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması

Sarı Renk				
İşlem Süresi (dk)	60 °C		90 °C	100 °C
	Ultrasonik	75 °C Ultrasonik	Ultrasonik	Konvansiyonel
0	70±0,0 gA	70±0,0 eA	70±0,0 dA	70±0,0 gA
3	70±0,0 gA	70±0,0 eA	70±0,0 dA	70±0,0 gA
6	70±0,0 gB	70±0,0 eB	51±1,0 cA	69±0,0 gB
9	63±0,0 fD	57±1,0 dC	34±1,0 bA	51±1,0 fB
12	57±0,0 eD	46±0,0 cC	28,1±0,0 aA	39±1,0 eB
15	46±1,0 dB	39±0,0 bAB	27,8±0,0 aA	35±1,0 dAB
18	42±0,0 cD	35±0,0 aC	27,1±0,0 aA	31±0,0 cB
21	39±0,0 bD	32±0,0 aC	27±0,0 aA	29±0,0 bB
24	37±0,0 aD	31,4±0,0 aC	27±0,0 aA	28,1±0,0 aB

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p < 0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p < 0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 12 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre sarı renk gideriminin karşılaştırılması

Farklı faktörlerin bir arada kullanımı ile gerçekleştirilen ağartma işleminde kırmızı renk bileşenlerinin daha fazla olduğu yağlarda renk gideriminin daha zor olduğu bilinmektedir. Ağartma performansının kontrol edilmesi ve tahmin edilmesinde ağartılmış yağda kırmızı rengin tek başına izlenmesi uygun bir yol değildir [63]. Bu

nedenle, ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerin karşılaştırılmasında sarı ve kırmızı renk giderimleri birlikte değerlendirilmiştir.

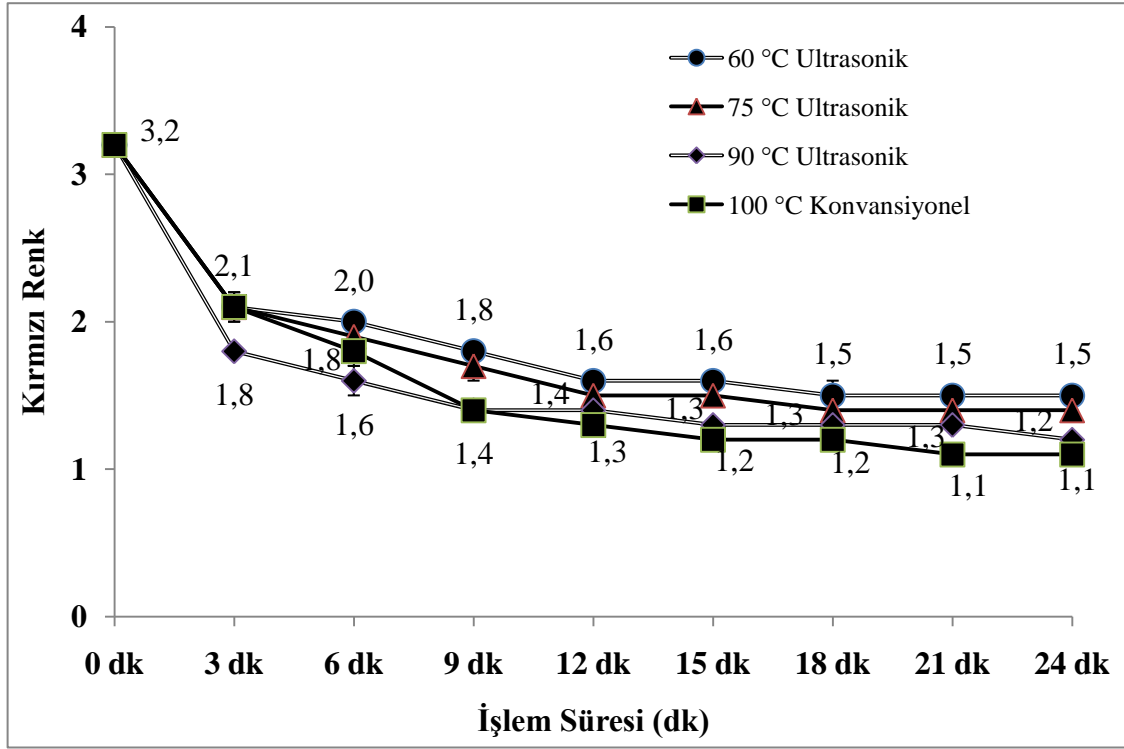
Pamuk yağı için optimizasyon işlemleri sonucu belirlenen şartlarda farklı sıcaklık/ultrasonik güç değerleri denenerek bu faktörün renk giderimine olan etkisi incelenmiştir. Belirtilen şartlarda 0,98 g ağartma toprağı kullanılarak konvansiyonel yöntem ile 100 °C sıcaklıkta yapılan ağartma işleminde 24 dakika sonunda kırmızı renk değeri 1,1 değerine düşmüştür. 60 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 24. dakika sonunda kırmızı renk değeri 1,5 değerine, 75 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 24. dakika sonunda kırmızı renk değeri 1,4'e düşmüştür. 90 °C sıcaklık altında ultrasonik işlemin uygulanması ile 24. dakika sonunda kırmızı renk değeri 1,2 değerine düşmüştür (Çizelge 3.17 ve Şekil 3.13). Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk giderim oranları ile ultrasonik işlemin entegre edilmesi ile elde edilen renk değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmaktadır. Renk giderimleri incelendiğinde hem ultrasonik yöntemin hem konvansiyonel yöntemin renk gideriminin 12. dakika itibariyle hemen hemen tamamlandığı görülmüştür. 100 °C konvansiyonel yöntem ve 90 °C ultrasonik yöntem ile yapılan ağartma işlemlerinin kırmızı renk gideriminde birbirine paralel sonuçlar verdiği görülmektedir.

Çizelge 3. 17 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması

Kırmızı Renk				
İşlem Süresi (dk)	60 °C		90 °C	100 °C
	Ultrasonik	75 °C Ultrasonik	Ultrasonik	Konvansiyonel
0	3,2±0,0 dA	3,2±0,0 fA	3,2±0,0 fA	3,2±0,0 gA
3	2,1±0,1 cB	2,1±0,0 eB	1,8±0,0 eA	2,1±0,1 fB
6	2,0±0,0 cB	1,9±0,0 dB	1,6±0,1 dA	1,8±0,1 eB
9	1,8±0,0 bD	1,7±0,1 cC	1,4±0,0 cdA	1,4±0,0 dB
12	1,6±0,0 aD	1,5±0,0 bC	1,4±0,1 bcA	1,3±0,0 cB
15	1,6±0,0 aB	1,5±0,0 bAB	1,3±0,1 abA	1,2±0,0 bAB
18	1,5±0,1 aD	1,4±0,0 aC	1,3±0,1 abA	1,2±0,0 bB
21	1,5±0,0 aD	1,4±0,1 aC	1,3±0,0 abA	1,1±0,0 aB
24	1,5±0,0 aD	1,4±0,0 aC	1,2±0,0 aA	1,1±0,0 aB

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 13 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre kırmızı renk gideriminin karşılaştırılması

Ultrasonik yöntemin en önemli avantajlarından biri, ağartma toprağının adsorbsiyon kapasitesini artırarak renk giderim hızını arttırmasıdır. Bu verilere dayanarak ultrasonik yöntemin ilk 12 dk'da % 15 daha fazla renk giderimi söz konusudur. Her iki yöntem için temas süresi artışına 24 dakikaya kadar izin verildiğinde renk indirgeme yüzdesindeki fark % 1,5'e kadar düşmektedir. Pamuk yağının renk bileşenleri içeriğinin ve fiziksel özelliklerinin Kanola ve soya yağlarından farklı olması nedeniyle sarı renk gideriminde kanola yağında işlem süresi bakımından % 50'lik avantaj soya yağında % 17 değerinde iken pamuk yağı için 90°C ultrasonik yöntem durumunda yine % 50 seviyesinde elde edilmiştir. Pamuk yağı için konvansiyonel yönteme göre kırmızı renk gideriminde işlem süresi bakımından ilk 12 dakikada birbirine yakın kırmızı renk değerlerine ulaşılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda da ultrasonik işlemin ağartma prosesinde işlem süresini kısalttığı teyit edilirken işlem süresinin uzatılmasının yağın yapısında istenmeyen değişikliklere neden olabileceği belirtilmektedir [4], [33], [46]. Bu verilerin dikkate alınmasıyla ultrasonik ve konvansiyonel yöntemin karşılaştırılması için yapılan oksidatif etki analizleri renk gideriminin 60 °C sıcaklık/% 40 ultrasonik şiddet şartlarının istenen düzeyde olmamasından ötürü 75 °C sıcaklık/% 60 ultrasonik

şiddet ve 90 °C sıcaklık/% 80 ultrasonik şiddet şartları altında ağartılmış yağ numuneleri kullanılarak yapılmıştır.

3.3 Ultrasonik ve Konvansiyonel Ağartma İşlemlerinin Oksidatif Etkilerinin Karşılaştırılması

Ultrasonik işlemin yağların ağartılmasında yağın kalitesi üzerindeki etkisini değerlendirmek için yedi parametre belirlenmiştir. Bunlar serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, p-Anisidin, TOTOX değeri, konjuge dien-trien miktarları ve yağ asidi bileşimindeki değişimdir. Oksidasyon analizlerinin sonuçları ağartılmamış ve ağartılmış yağlar arasındaki ultrasonik veya konvansiyonel yöntemlerle istatistiksel karşılaştırmalar listelenmiştir. Kanola ve soya yağı için işlem süresi 30 dakika olacak şekilde 5 dakikada bir numuneler alınırken pamuk yağı için süresi 24 dakika olacak şekilde 3 dakikada bir numuneler alınarak her iki yöntemin uzun işlem süresinde oksidatif etkileri incelenmiştir. Oksidasyon testlerinde görüldüğü üzere ultrasonik yöntemin oluşturduğu kavitasyon etkisi ile konvansiyonel yöntemle göre hızlı renk azaltma sonuçları, bu yöntemin oksidatif etkisiyle paralel sonuçlar vermektedir. Bunun yanında yüksek ultrasonik güç uzun süre uygulanması durumunda, ağartma toprağının adsorbsiyon etkinliğini yitirildiği ve renk pigmentlerinin bir kısmının tekrar yağa sızdığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, ultrasonik işlemin işlem süresi aşırı uzatılmamalıdır [5].

Ağartma işleminde ağartma toprağının pH derecesine bağlı olarak yağ molekülünün olumsuz etkilenmesine neden olabilmektedir. Ağartma topraklarının asidik etkilerinden dolayı sağlam yağ molekülleri parçalanarak serbest radikaller oluşabilmekte ve yağın serbest yağ asitliği miktarı artabilmektedir. Serbest radikallerin oluşması ile bağlantılı olarak oluşan hidroperoksitler parçalanarak ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşebilmektedir. Bunun yanında adsorbe edilmemiş karotenoid grubu renk bileşenlerinin oksidasyonunu başlatabilmekte ve konjuge die ve trien oluşumuna neden olabilmektedir.

3.3.1.1 Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin Serbest Yağ Asitliği Üzerine Etkisi

Kimyasal olarak, tüm yağlar gliserol ve yağ asitleri esterleridir. Yağ ısı, ışık, oksijen, metalle etkileşim gibi elverişsiz koşullara maruz kaldığında ester bağları parçalanır ve

serbest yağ asitleri oluşur. Bu serbest yağ asitlerinin varlığı yağın oksidasyonunun bir göstergesidir. Çizelge 3.18 ve Şekil 3.14'de gösterildiği gibi, ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerin uygulandığı kanola yağı örnekleri arasında açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. Çizelge 3.19, Şekil 3.15'de gösterildiği gibi soya yağı örnekleri arasında, Çizelge 3.20, Şekil 3.16'da gösterildiği gibi pamuk yağı örnekleri arasında da serbest yağ asitliği oluşumu açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. Bunun yanında, temas süresi artmasına bağlı olarak her iki yöntemde de açığa çıkan serbest yağ asitliği miktarları arasında da istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde palm yağı için yapılan bir çalışmada 110 °C ve üzeri sıcaklıklara çıkıldığında serbest yağ asitliği miktarında artışlar tespit edilmiştir 150 °C ve üzeri sıcaklıklar uygulandığında ise serbest yağ asitliği miktarında ciddi artış görülmüştür. Bu veriden yola çıkarak ultrasonik işlemin uygulama sıcaklığına bağlı olarak ester bağları üzerinde doğrudan bir etkisi olmadığı sonucuna varılabilir. Benzer şekilde ultrasonik ağartma işlemi yapılan bazı araştırmalarda da ultrasonik uygulamanın serbest yağ asitliği miktarındaki artış üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olmadığını bildirilmişlerdir. [3], [6], [7], [10], [11], [36], [52].

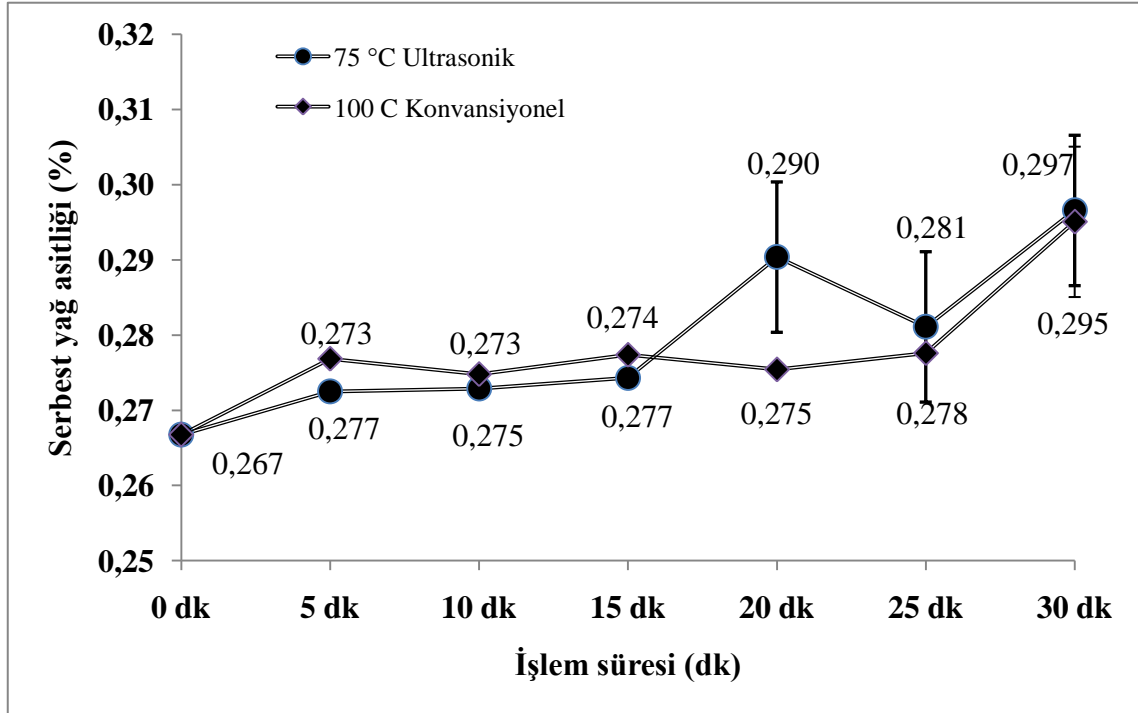
Gamları giderilmiş nötr kanola yağının serbest yağ asitliği değeri % 0,267 olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 30 dakika sonunda % 0,295 civarına artmışken, ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer % 0,297 civarına kadar yükselmiştir. İşlem süresinin artmasıyla konvansiyonel yöntem ile ultrasonik yöntem arasında 30 dakika sonunda serbest yağ asitliği miktarında istatistiksel olarak önemli bir fark görülmemiştir (Çizelge 3.18 ve Şekil 3.14).

Çizelge 3. 18 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi

Serbest yağ asitliği (%)		
İşlem Süresi (dk)	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	0,267±0,0 aA	0,267±0,0 aA
5	0,273±0,0 abA	0,277±0,0 abA
10	0,273±0,0 abA	0,275±0,0 abA
15	0,274±0,0 abA	0,277±0,0 abA
20	0,290±0,0 abA	0,275±0,0 abA
25	0,281±0,0 abA	0,278±0,0 abA
30	0,297±0,0 bA	0,295±0,0 bA

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 14 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi

Gamları giderilmiş nötr soya yağının serbest yağ asitliği değeri % 0,313 olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 30 dakika sonunda % 0,336 civarına artmışken, ultrasonik yöntemin 87,5 °C'de uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer % 0,324 civarına, 100 °C'de uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer % 0,339 civarına kadar

yükselmiştir. İşlem süresinin artmasıyla konvansiyonel yöntem ile ultrasonik yöntem arasında 30 dakika süresince serbest yağ asitliği miktarında istatistiksel olarak önemli bir fark görülmemiştir (Çizelge 3.19 ve Şekil 3.15).

Çizelge 3. 19 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi

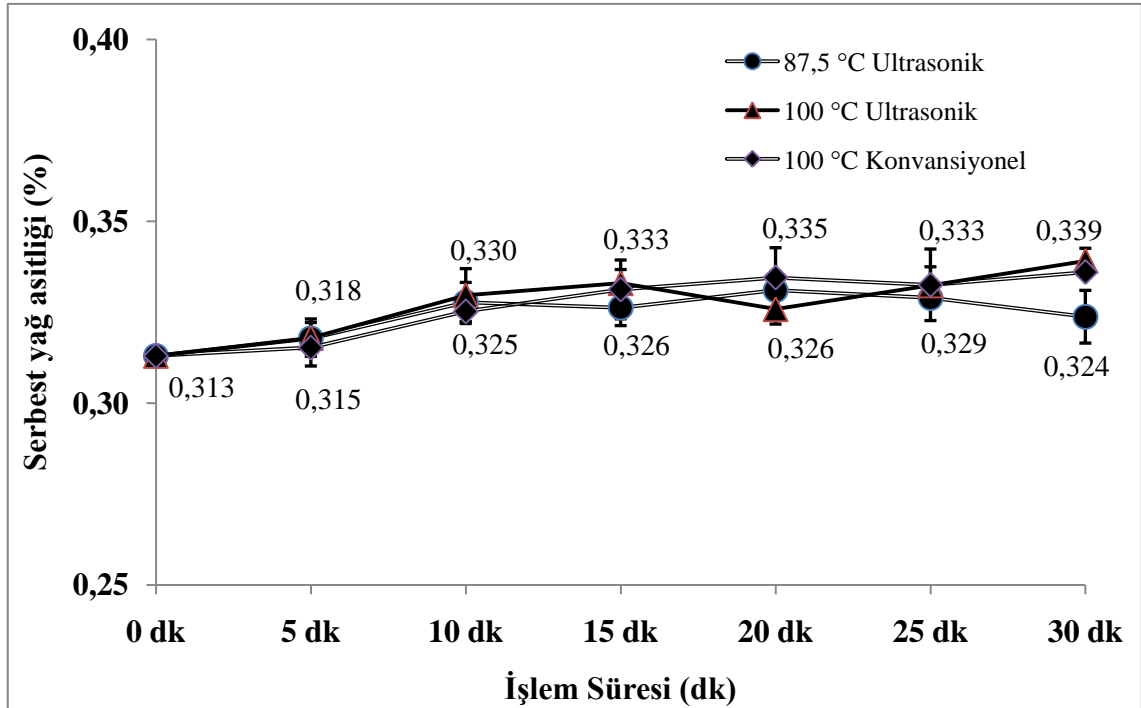
Serbest yağ asitliği (%)			
İşlem Süresi (dk)	87,5 °C Ultrasonik	100 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	0,313±0,0 aA	0,313±0,0 aA	0,313±0,0 aA
5	0,318±0,0 abA	0,318±0,0 bA	0,315±0,0 aA
10	0,328±0,0 cA	0,330±0,0 dA	0,325±0,0 bA
15	0,326±0,0 cA	0,333±0,0 dA	0,331±0,0 cA
20	0,331±0,0 cB	0,326±0,0 cA	0,335±0,0 dB
25	0,329±0,0 cA	0,332±0,0 dA	0,333±0,0 dA
30	0,324±0,0 bcA	0,339±0,0 eB	0,336±0,0 deB

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).

Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).

İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 15 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi

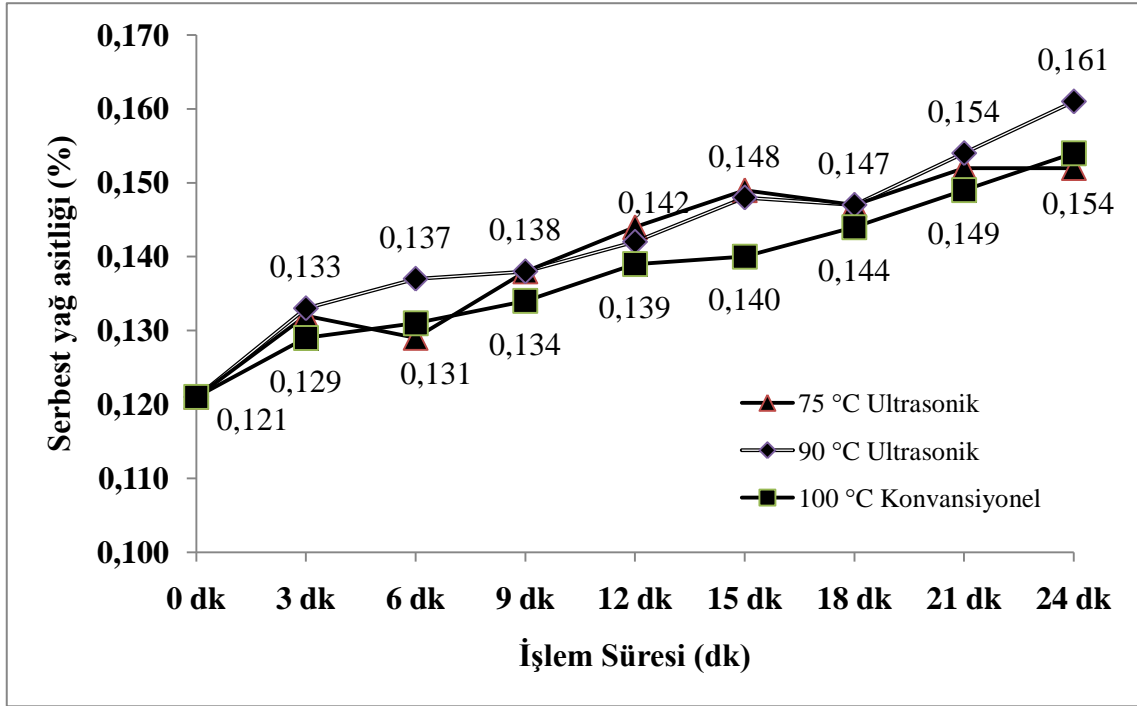
Gamları giderilmiş nötr pamuk yağının serbest yağ asitliği değeri % 0,121 olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 24 dakika sonunda % 0,154 civarına artmışken, ultrasonik yöntemin 75 °C’de uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer % 0,152 civarına, 90 °C’de uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer % 0,161 civarına kadar yükselmiştir. İşlem süresinin artmasıyla konvansiyonel yöntem ile ultrasonik yöntem arasında 24 dakika süresince serbest yağ asitliği miktarında istatistiksel olarak önemli bir fark görülmemiştir (Çizelge 3.20 ve Şekil 3.16).

Çizelge 3. 20 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi

Serbest yağ asitliği (%)			
İşlem Süresi (dk)	75 °C Ultrasonik	90 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	0,121±0,0 aA	0,121±0,0 aA	0,121±0,0 aA
3	0,132±0,0 aA	0,133±0,0 abA	0,129±0,0 aA
6	0,129±0,0 bcA	0,137±0,0 cdA	0,131±0,0 bcA
9	0,135±0,0 bA	0,138±0,0 bcdA	0,134±0,0 cdA
12	0,138±0,0 bA	0,142±0,0 bA	0,139±0,0 dA
15	0,144±0,0 cA	0,148±0,0 bcA	0,140±0,0 bA
18	0,149±0,0 cA	0,147±0,0 dA	0,144±0,0 bcA
21	0,147±0,0 cA	0,154±0,0 bcA	0,149±0,0 bA
24	0,152±0,0 cA	0,161±0,0 dA	0,154±0,0 bcA

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 16 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre serbest yağ asitliğine etkisi

3.3.1.1 Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin Peroksit Değeri Üzerine Etkisi

Peroksit miktarındaki artış, yağlı tohumların ya da meyvelerin ilk işlenmeye başlandığı an itibariyle maruz kaldıkları ısı, ışık, oksijen, metal gibi oksidatif etkiler sonucu hidroperoksit oluşumlarını göstermektedir. Ağartma işlemlerinde yağa uygulanan hem konvansiyonel, hem de ultrasonik işlemlerin yağ numunelerindeki peroksit miktarını azaltması beklenmektedir. Ultrasonik ve konvansiyonel ağartma sonrası peroksit miktarındaki azalma; ağartma toprağının bu bileşenleri adsorpsiyonu ve bunun yanında ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanmaları ile ifade edilebilir.

Gamları giderilmiş nötr kanola yağının peroksit değeri 12,6 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 30 dakika sonunda 6,2 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) civarında dengelenmişken, ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 7,0 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) civarına kadar düşmüştür. İşlem süresinin artmasıyla konvansiyonel yöntem için 15 dakika sonrasında istatistiksel olarak önemli düşüş gözlemlenmemişken ultrasonik işlem için 30 dakika sonuna kadar peroksit miktarında düşüş devam etmiştir (Çizelge 3.21 ve Şekil 3.17). Kanola yağının ağartılması işleminde peroksit miktarının düşüşünü 30 dakika boyunca sürdürmesi

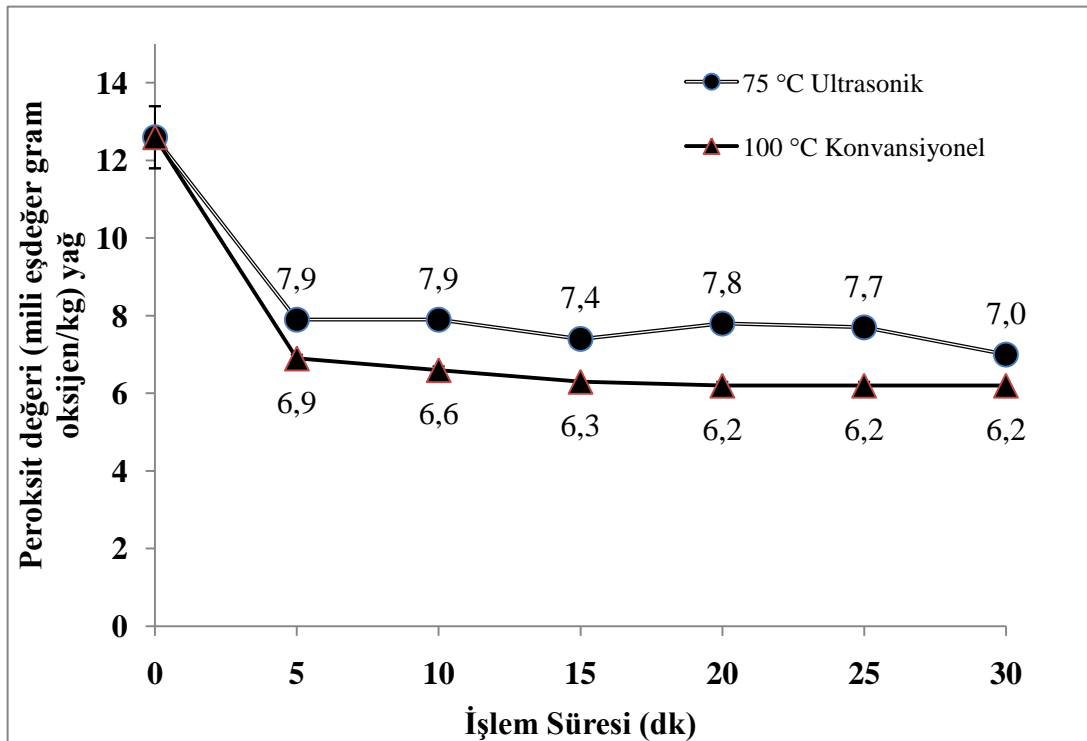
ikincil oksidasyon ürünlerine hızlı bir parçalanma göstergesi olarak ta değerlendirilebilir. Çünkü p-Anisidin oluşum miktarları incelendiğinde kanola yağı için p-Anisidin oluşumu diğer yağlara göre oldukça yüksek miktarda olmuştur (Çizelge 3.24 ve Şekil 3.20).

Çizelge 3. 21 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit değerine etkisi

Peroksit (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) Değeri		
İşlem Süresi (dk)	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	12,6±0,8 aA	12,6±0,8 aA
5	7,9±0,1 bA	6,9±0,1 bB
10	7,9±0,1 bA	6,6±0,1 cB
15	7,4±0,1 dA	6,3±0,0 dB
20	7,8±0,1 cA	6,2±0,1 dB
25	7,7±0,1 cA	6,2±0,1 dB
30	7,0±0,1 eA	6,2±0,0 dB

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 17 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit değerine etkisi

Gamları giderilmiş nötr soya yağının peroksit değeri 21 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 30 dakika sonunda 14 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) civarında dengelenmiştir. 87,5 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 13,1 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ), 100 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 15,7 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) civarında dengelenmiştir. İşlem süresinin artmasıyla konvansiyonel ve ultrasonik yöntem için 5 dakika itibariyle peroksit değeri düşmüşken sonraki dakikalarda 30. dakika sonuna kadar ortalama 0,9 puan artış olmuştur. 100 °C ultrasonik metodun peroksit oluşumuna etkisi incelendiğinde sıcaklık uygulamasının yanı sıra ultrasonik işlemin de etkisiyle peroksit miktarında istatistiksel olarak önemli artış olmuştur (Çizelge 3.22, Şekil 3.18). Soya yağı için diğer yağlarla karşılaştırıldığında peroksit miktarındaki zamana bağlı olarak kısmi artış ile birlikte ikincil oksidasyonun bir göstergesi olan p-Anisidin miktarında da zamana bağlı artış gözlemlenmesi soya yağının oksidatif dayanımının oldukça zayıf olduğu sonucuna varılabilir (Çizelge 3.25, Şekil 3.21).

Çizelge 3. 22 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit miktarına etkisi

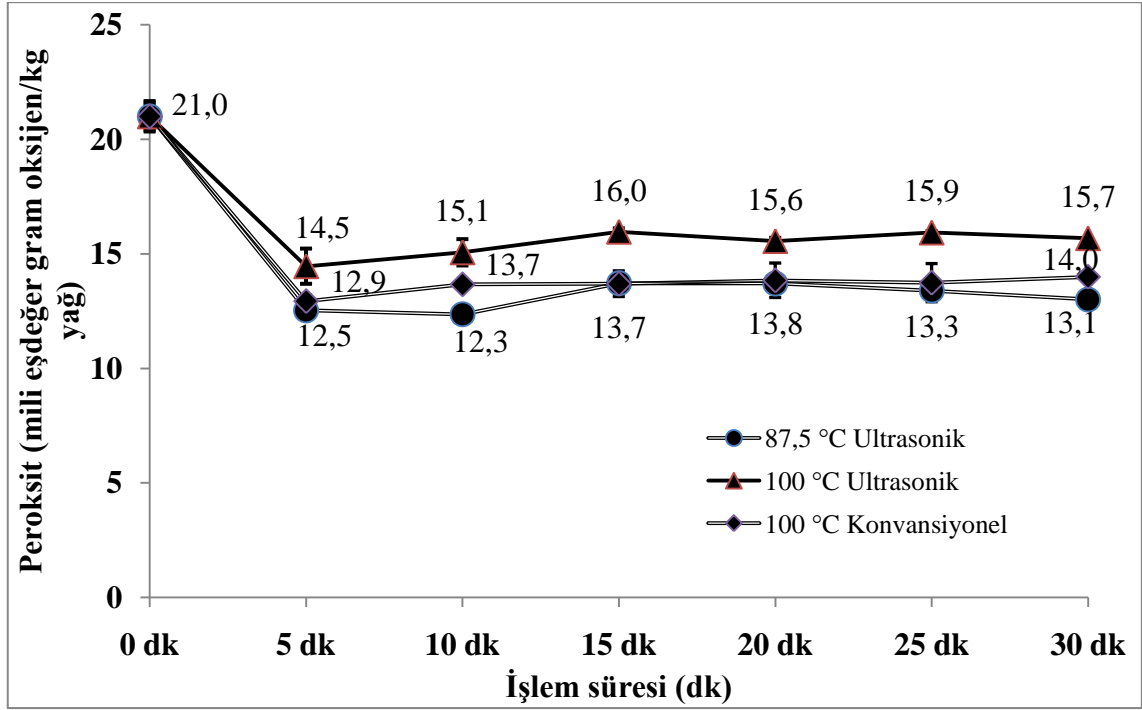
İşlem Süresi (dk)	Peroksit (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ)		
	87,5 °C Ultrasonik	100 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	21±0,4 cA	21±0,4 cA	21±0,4 cA
5	12,5±0,5 aA	14,5±0,6 aA	12,9±0,6 aA
10	12,3±0,3 aA	15,1±0,7 abC	13,7±0,2 bB
15	13,7±0,0 bA	16,0±0,6 bB	13,7±0,1 bA
20	13,3±0,4 abA	15,6±0,1 abB	13,8±0,5 bA
25	13,3±0,3 abA	15,9±0,1 bB	13,7±0,7 bA
30	13,1±0,2 abA	15,7±0,0 abC	14,0±0,8 bB

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p<0,05).

Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p<0,05).

İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 18 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit miktarına etkisi

Gamları giderilmiş nötr pamuk yağının peroksit değeri 14,2 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 24 dakika sonunda 6,28 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) değerine düşmüştür. 75 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 7,04 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ), 90 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 6,77 (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ) değerine düşmüştür. İşlem süresinin artmasıyla konvansiyonel ve ultrasonik yöntem için 3. dakika itibariyle peroksit değeri düşmüşken sonraki dakikalarda 24. dakikaya kadar yaklaşık bir puan düşüş olmuştur (Çizelge 3.23 ve Şekil 3.19). Pamuk yağının ağartılması işleminde peroksit miktarının düşüşünü 24 dakika boyunca sürdürmesi ikincil oksidasyon ürünlerine hızlı bir parçalanma göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Çizelge 3. 23 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit değerine etkisi

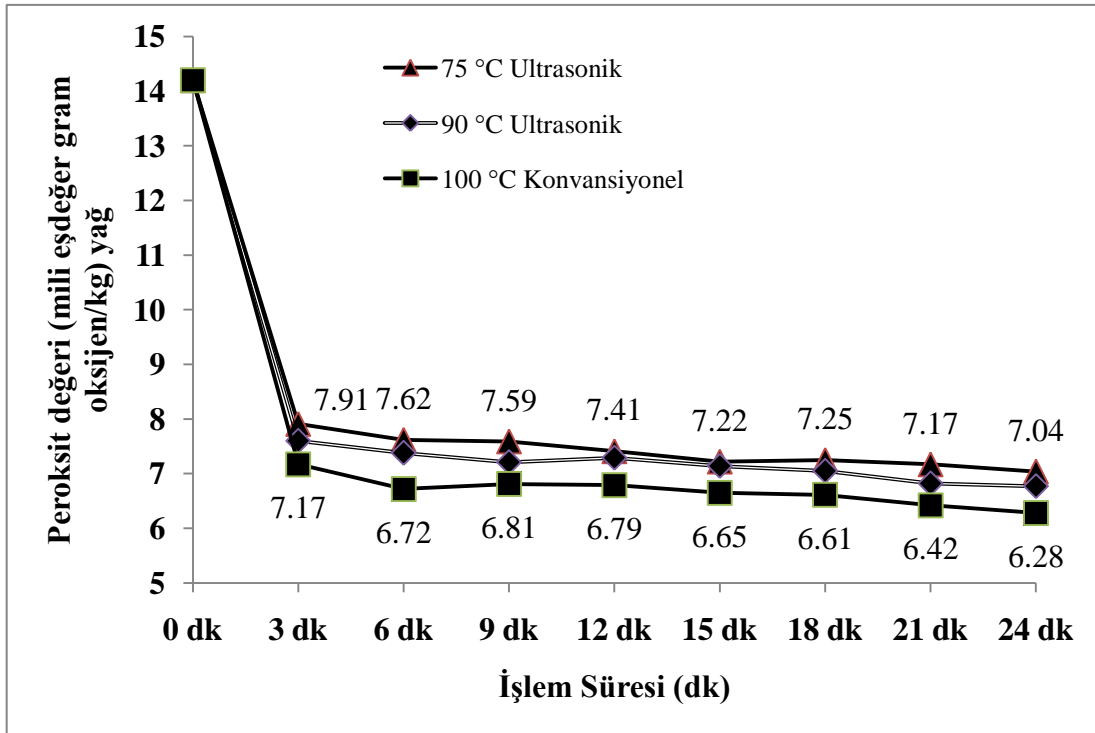
Peroksit (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ)			
İşlem Süresi (dk)	100 °C		
	75 °C Ultrasonik	90 °C Ultrasonik	Konvansiyonel
0	14,20±0,0 fA	14,20±0,0fA	14,20±0,0 fA
3	7,91±0,0 eB	7,60±0,1 eAB	7,17±0,1 eA
6	7,62±0,0 dB	7,38±0,0 dAB	6,72±0,1 cdA
9	7,59±0,0 dB	7,21±0,0 bcAB	6,81±0,0 cdA
12	7,41±0,0 cB	7,29±0,1 cdAB	6,79±0,0 dA
15	7,22±0,0 bC	7,14±0,0 bcB	6,65±0,1 bcA
18	7,25±0,1 bB	7,05±0,0 bAB	6,61±0,1 bcA
21	7,17±0,0 bB	6,82±0,0 aAB	6,42±0,0 abA
24	7,04±0,0 aB	6,77±0,1 aAB	6,28±0,0 aA

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).

Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).

İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 19 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre peroksit değerine etkisi

Kanola yağı çalışmasında işlem süresi 5 dakikada bir arttıkça ultrasonik sistem ve konvansiyonel sistem için ortalama 0,8 birim peroksit değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Pamuk yağın içinde 0,9 birim düşüş görülmüştür. Soya yağında ise renk bileşenleri

içeriğinin ve fiziksel özelliklerinin farklı olması ve daha yüksek bir sıcaklık uygulanmasından ötürü ultrasonik sistem ve konvansiyonel sistem için ortalama 0,9 birim artış gözlemlenmiştir. Bu artış oksidatif olarak soya yağının kanola ve pamuk yağına göre farklı uygulama şartları göz önünde bulundurularak daha kararsız olduğunu gösterebilir. Benzer şekilde kanola yağı ve pamuk yağı için p-Anisidin değeri incelendiğinde konvansiyonel yöntem ile ultrasonik yöntemin benzer artış değerleri gözlemlenirken soya yağı için özellikle ultrasonik yöntemin 15. dakika itibariyle hızlı bir artış olmuştur. Bu da yüksek sıcaklık uygulamasından ötürü peroksit oluşumunun artmasına bağlı olarak ikincil oksidasyon ürünleri oluşumunun da hızlandığı anlamına gelmektedir. Literatür çalışmalarında da görülecektir ki ağartma aşamasında ağartma topraklarının adsorbsiyon etkisi sonucu peroksit miktarında hızlı bir düşüş görülmekte ve işlem süresinin artmasına bağlı olarak hidroperoksit miktarı önce sabitlenme sonra kademeli olarak artış eğilimi beklenmektedir. Peroksit miktarının giderilmesinde konvansiyonel ve ultraosnik yöntemler arasında istatistiksel fark bulunmaktadır ve benzer çalışmalarda da peroksit miktarı ile ilgili farklılıklar raporlanmıştır [4], [5], [9], [10], [36], [52], [55].

3.3.1.1 Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin p-Anisidin Değeri Üzerine Etkisi

Yağın türü, mevcut özellikleri ve uygulanan işlem koşullarına bağlı olarak yağın oksidasyona maruz kalması ile hidroperoksitler ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanmaktadır. Asitle aktive edilmiş ağartma toprağının katalitik özelliklerinin de etkisiyle bu bileşenlerin miktarı artabilmektedir. Hidroperoksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanarak düşük molekül ağırlıklı bileşiklere ayrılmasıyla aldehitler, ketonlar ve türevleri oluşur [4], [55]. Bu ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşum miktarının tespitinde kullanılan yöntemlerden birisi de p-Anisidin (p-AV) analizdir.

Kanola yağı için Çizelge 3.21 ve Şekil 3.17'de ve Çizelge 3.24 ve Şekil 3.20'de görüldüğü gibi, bir yandan peroksit miktarı azalırken, diğer taraftan p-Anisidin değeri artmaktadır. Gamları giderilmiş nötr kanola yağında p-Anisidin değeri 5,5 olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 30 dakika sonunda 18,6 değerinde dengelenmişken, ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 19,6 civarına kadar artmıştır. P-Anisidin değerlerine bakıldığında ultrasonik ve konvansiyonel yöntemler arasında istatistiksel

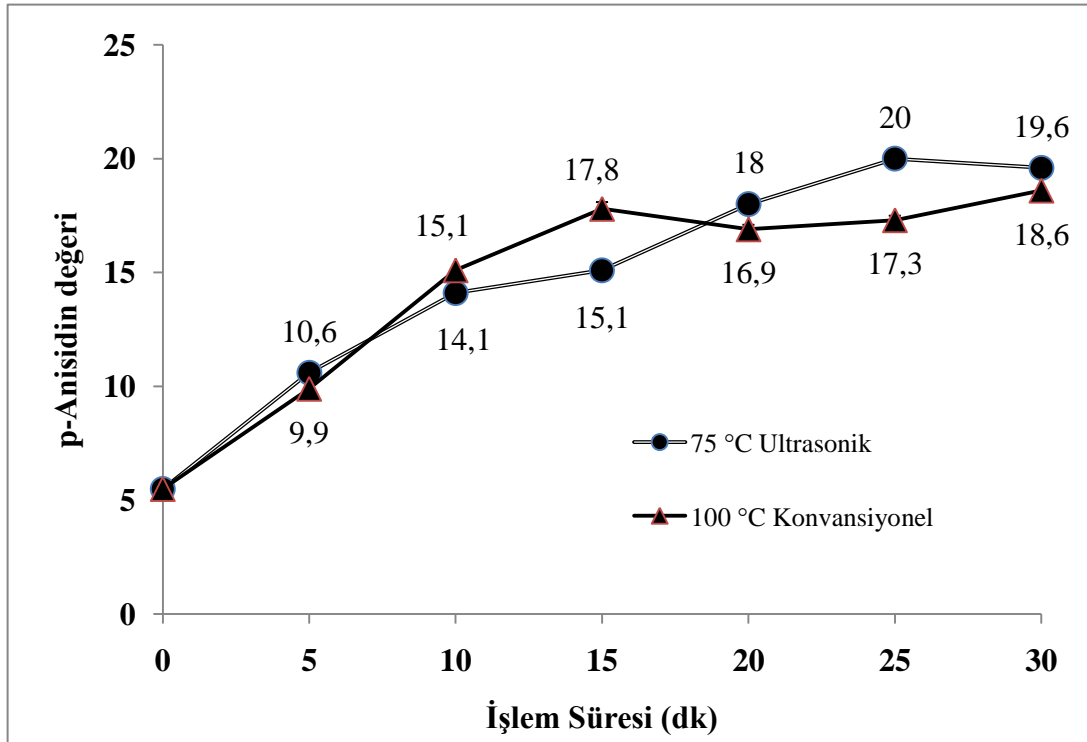
olarak anlamlı bir fark vardır. İşlem süresinin artmasıyla her iki yöntem için p-Anisidin miktarında istatistiksel olarak önemli artışlar görülmekteyken konvansiyonel yöntemle göre ultrasonik işlemin 15 dakika sonrasında daha fazla ikincil oksidasyon ürünü açığa çıkardığı görülmektedir.

Çizelge 3. 24 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin değerine etkisi

p-Anisidin Değeri		
İşlem Süresi (dk)	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	5,5±0,0 aA	5,5±0,0 aA
5	10,6±0,1 bA	9,9±0,0 bB
10	14,1±0,1 cA	15,1±0,0 cB
15	15,1±0,0 dA	17,8±0,3 fB
20	18±0,0 eA	16,9±0,2 dB
25	20±0,3 gA	17,3±0,2 eB
30	19,6±0,1 fA	18,6±0,0 gB

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



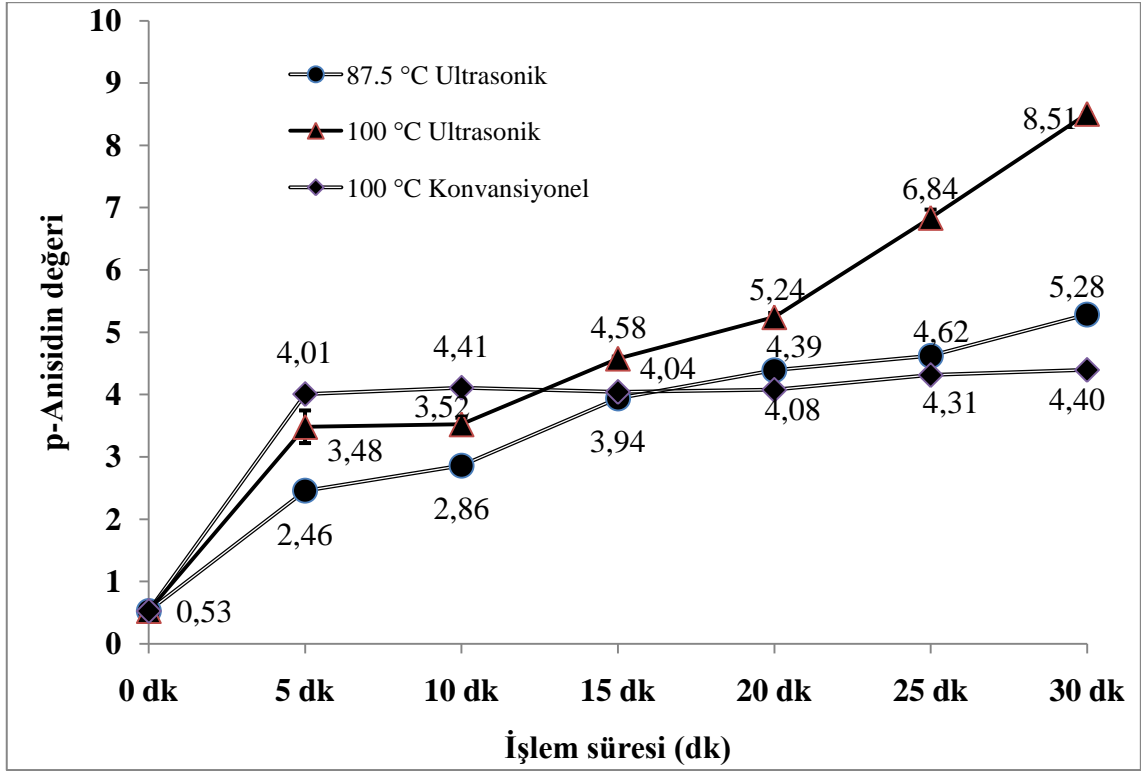
Şekil 3. 20 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin değerine etkisi

Soya yağı için Çizelge 3.22 ve Şekil 3.18'de ve Çizelge 3.25 ve Şekil 3.21 görüldüğü gibi bir yandan peroksit miktarı artarken diğer taraftan p-Anisidin değeri de artmaktadır. Gamları giderilmiş nötr soya yağının p-Anisidin 0,53 olarak bulunmuştur. 87,5 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 30 dakika sonunda 5,28, 100 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 30 dakika sonunda 8,51 civarına kadar artmıştır. p-Anisidin değerlerine bakıldığında ultrasonik ve konvansiyonel yöntemler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. Özellikle 15. dakika sonrasında bu fark daha da artmıştır. İşlem süresinin artmasıyla her iki yöntem için p-Anisidin miktarında istatistiksel olarak önemli artışlar görülmekteyken, konvansiyonel yöntemle göre ultrasonik işlemin 30 dakika sonunda daha fazla ikincil oksidasyon ürünü açığa çıkardığı görülmektedir. Ultrasonik sistemin uzun işlem süresinde bu etkisi ön görülmektedir ve çalışmanın genelinde işlem süresi 15 dakika ile sınırlı tutulmalıdır. Bu veriler ışığında soya yağının oksidatif kararlılığının diğer yağlara göre zayıf olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 3. 25 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin miktarına etkisi

p-Anisidin			
İşlem Süresi (dk)	87,5 °C	100 °C	100 °C
	Ultrasonik	Ultrasonik	Konvansiyonel
0	0,53±0,0 aA	0,53±0,0 aA	0,53±0,0 aA
5	2,46±0,1 bA	3,48±0,3 bA	4,01±0,6 bB
10	2,86±0,1 bcA	3,52±0,1 bB	4,11±0,2 bC
15	3,94±0,0 cA	4,58±0,0 cB	4,04±0,1 bA
20	4,39±0,1 cdAB	5,24±0,1 dB	4,08±0,5 bA
25	4,62±0,1 dA	6,84±0,1 eB	4,31±0,7 cA
30	5,28±0,1 eB	8,51±0,0 fC	4,4±0,8 cdA

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2). Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 21 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin miktarına etkisi

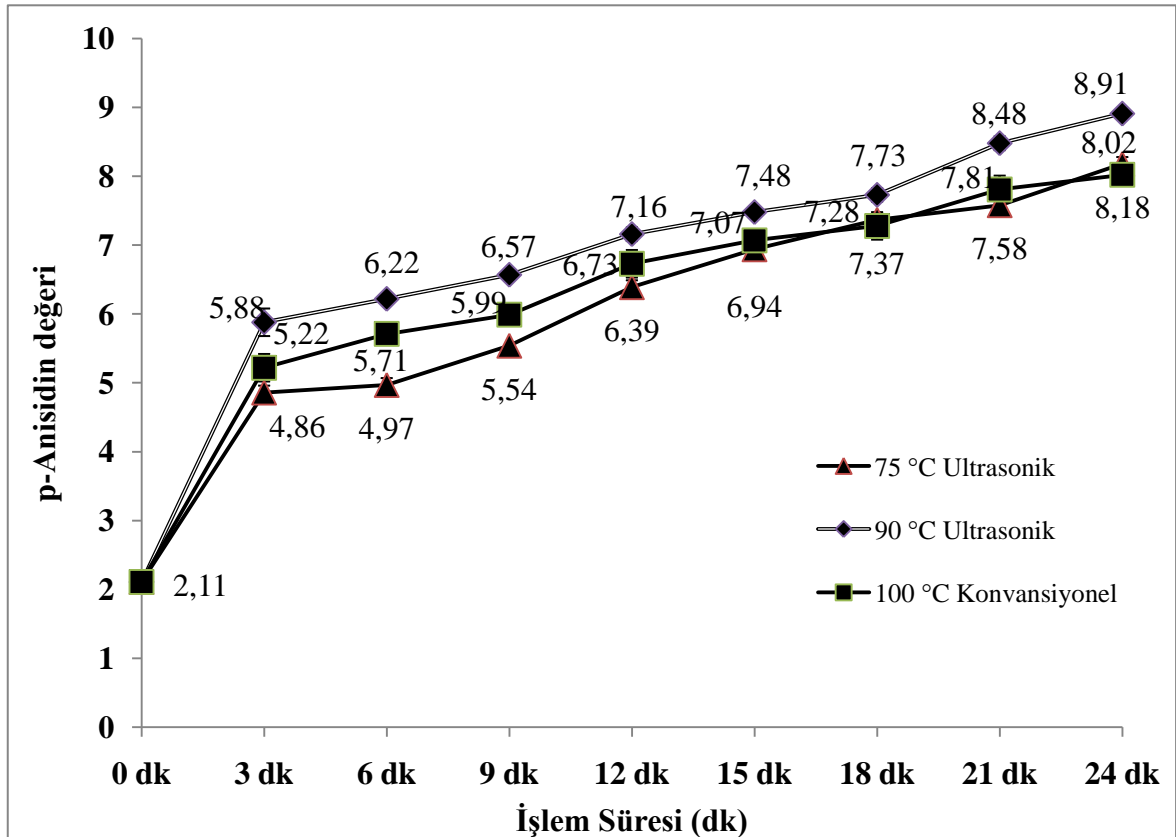
Pamuk yağı için Çizelge 3.23 ve Çizelge 3.19'da görüldüğü gibi bir yandan peroksit miktarı azalırken diğer taraftan p-Anisidin değeri artmaktadır. Gamları giderilmiş nötr pamuk yağının p-Anisidin 2,11 olarak bulunmuştur. 75 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 24 dakika sonunda 8,18, 90 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 24 dakika sonunda 8,91 civarına kadar artmıştır. 90 °C ultrasonik metodun uygulandığı şartlarda p-Anisidin değerlerine bakıldığında ultrasonik ve konvansiyonel yöntemler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. 75 °C ultrasonik metodun uygulandığı şartlarda p-Anisidin değerlerine bakıldığında ultrasonik ve konvansiyonel yöntemler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Ultrasonik sistemin 24 dakika sonunda konvansiyonel yöntemle göre istatistiksel olarak önemli p-Anisidin oluşumu söz konusudur (Çizelge 3.26 ve Çizelge 3.22).

Çizelge 3. 26 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin miktarına etkisi

p-Anisidin			
İşlem Süresi (dk)	100 °C		
	75 °C Ultrasonik	90 °C Ultrasonik	Konvansiyonel
0	2,11±0,1 aA	2,11±0,1 aA	2,11±0,1 aA
3	4,86±0,1 bA	5,88±0,2 bA	5,22±0,2 bB
6	4,97±0,1 bcA	6,22±0,0 bB	5,71±0,1 bC
9	5,54±0,0 cA	6,57±0,0 cB	5,99±0,1 bA
12	6,39±0,1 cdAB	7,16±0,1 dB	6,73±0,2 bA
15	6,94±0,0 cA	7,48±0,0 cB	7,07±0,1 bA
18	7,37±0,0 cdAB	7,73±0,1 dB	7,28±0,2 bA
21	7,58±0,1 dA	8,48±0,1 eB	7,81±0,2 cA
24	8,18±0,1 eA	8,91±0,0 fB	8,02±0,0 cdA

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 22 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre p-Anisidin miktarına etkisi

Kanola, soya ve pamuk yağları için işlem süresinin artmasına bağlı olarak her iki yöntemde de p-Anisidin miktarında istatistiksel olarak önemli artışlar görülmektedir. Uzun işlem süresinde ve yüksek ultrasonik güç uygulandığında p-Anisidin miktarındaki artış ön görülmemekte olduğundan çalışmanın genelinde işlem süresi kısa tutulmalıdır. İkincil oksidasyon ürünleri büyük ölçüde uçucu bileşikler olduğu için ölçülen miktarlarında değişiklikler gözlemlenebilmektedir ve konvansiyonel yöntemde vakum uygulaması olmasından ötürü ultrasonik yöntemde göre düşük miktarda ölçülmesi beklenmektedir [3], [9], [36], [44].

3.3.1.1 Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin TOTOX Değeri Üzerine Etkisi

Yağların maruz kaldığı şartlara bağlı olarak meydana gelen oksidatif etkinin gözlemlenmesi için TOTOX değeri hesaplanmaktadır. TOTOX değeri yağların tüm oksidasyon durumunu ifade eden peroksit ve p-Anisidin değerlerini içerdiği için tercih edilmektedir [4].

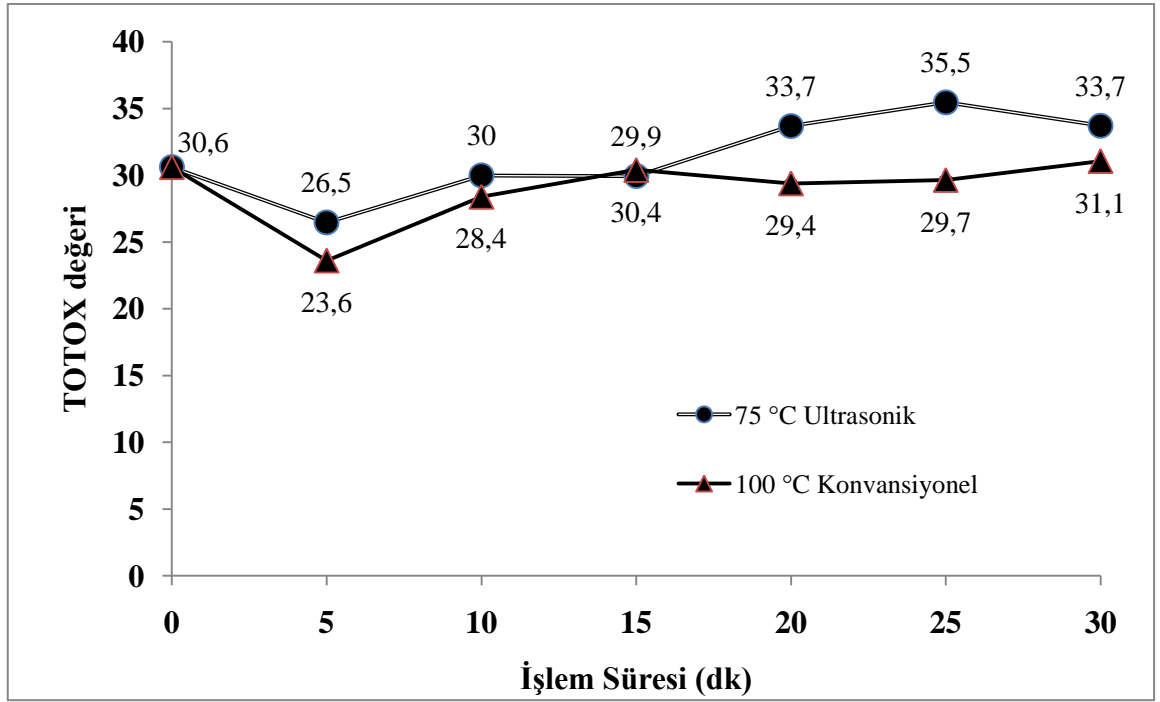
Gamları giderilmiş nötr kanola yağının TOTOX değeri 30,61 olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 30 dakika sonunda 31,07 civarında dengelenmişken, ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 33,71 civarına kadar düşmüştür (Çizelge 3.27 ve Şekil 3.23). Gamları giderilmiş nötr soya yağının TOTOX değeri 42,5 olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 30 dakika sonunda 32,4 civarında dengelenmiştir. 87,5 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 33,31, 100 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 39,9 civarına kadar düşmüştür (Çizelge 3.28, Şekil 3.24). Gamları giderilmiş nötr pamuk yağının TOTOX değeri 30,5 olarak bulunmuştur. Konvansiyonel yöntem ile yapılan ağartma işlemi sonrasında bu değer 30 dakika sonunda 20,6 civarında dengelenmiştir. 75 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 22,3, 90 °C ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işlemi sonucu bu değer 22,5 civarına kadar düşmüştür (Çizelge 3.29, Şekil 3.25).

Çizelge 3. 27 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değerine etkisi

TOTOX Değeri		
İşlem Süresi (dk)	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	30,61 cA	30,61 fA
5	26,46 aA	23,61 aB
10	29,99 bA	28,39 bA
15	29,94 bA	30,40 eB
20	33,69 dA	29,39 cB
,25	35,46 eA	29,65 dB
30	33,71 dA	31,07 gB

Değerler, ortalama \pm standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.

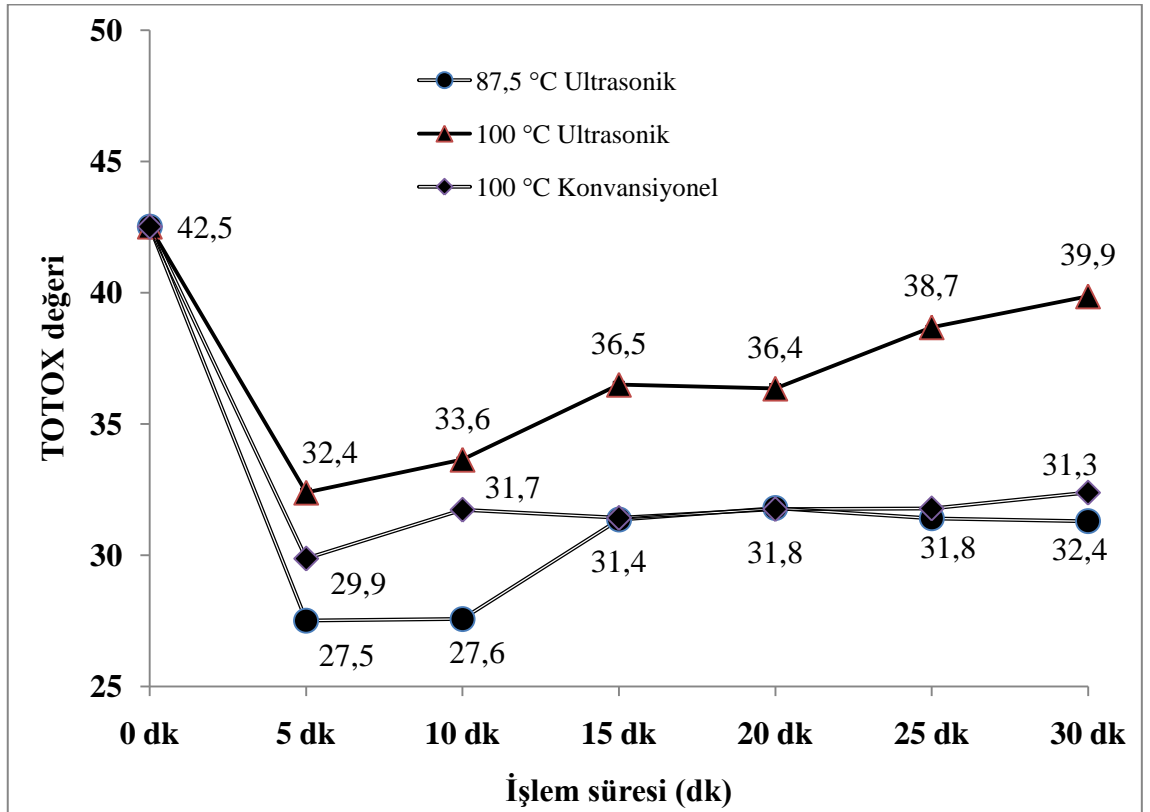


Şekil 3. 23 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değerine etkisi

Çizelge 3. 28 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değeri üzerine etkisi

TOTOX değeri			
İşlem Süresi (dk)	87,5 °C	100 °C	100 °C
	Ultrasonik	Ultrasonik	Konvansiyonel
0	42,5cA	42,5cA	42,5cA
5	27,5aA	32,4aC	29,9aB
10	27,6aA	33,6aC	31,4abB
15	31,4bA	36,5abB	31,4abA
20	31,8bA	36,4abB	31,8abA
25	31,4bA	38,7bB	31,8abA
30	31,3bA	39,9bB	32,4abA

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2). Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



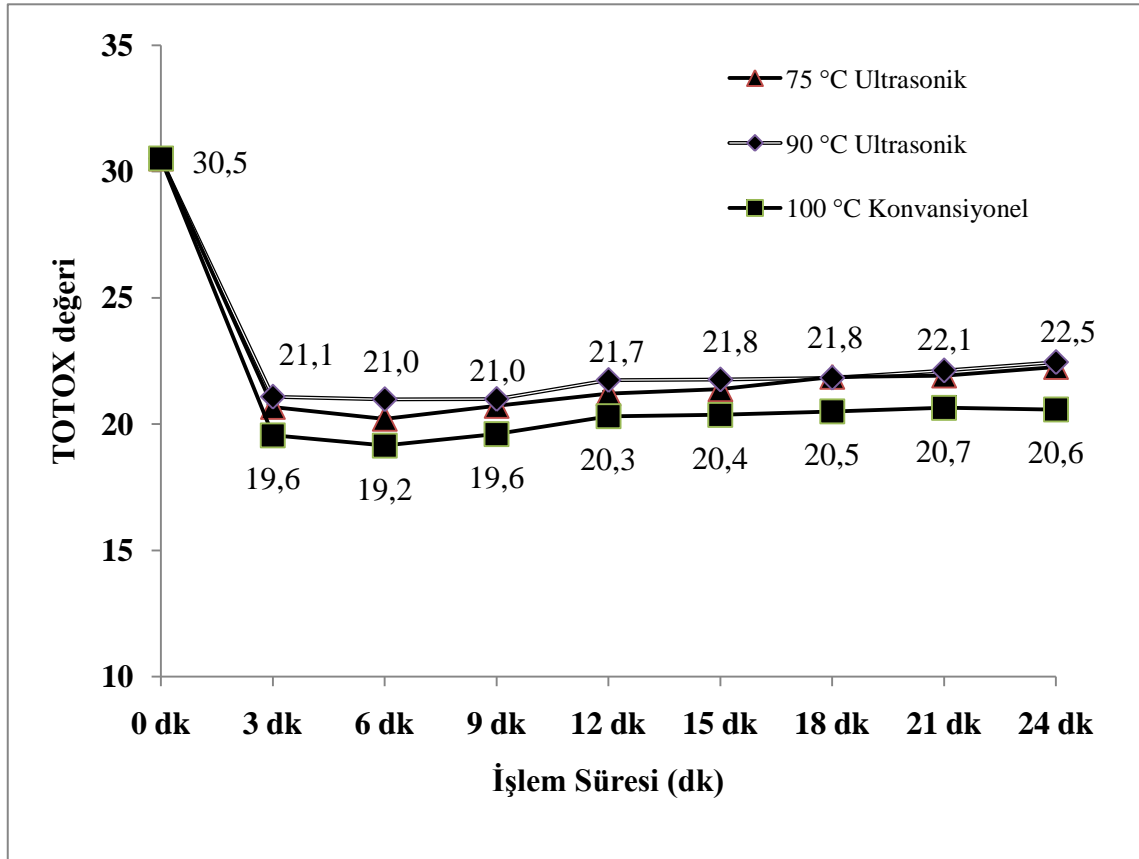
Şekil 3. 24 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değeri üzerine etkisi

Çizelge 3. 29 Pamuk yağı için ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değerine etkisi

İşlem Süresi (dk)	TOTOX değeri		
	75 °C Ultrasonik	90 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	30,5gA	30,5fA	30,5gA
3	20,7bB	21,1aC	19,6bA
6	20,2aB	21,0aC	19,2aA
9	20,7bB	21,0aC	19,6bA
12	21,2cB	21,7bC	20,3cA
15	21,4dB	21,8bcC	20,4dA
18	21,9eB	21,8cB	20,5eA
21	21,9eB	22,1dC	20,7fA
24	22,3fC	22,5eB	20,6fA

Değerler ortalama \pm standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 25 Pamuk yağı için ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre TOTOX değerine etkisi

İşlem süresinin artmasıyla başlangıçta beklenen düşüşün ardından uygulanan işlem koşullarına bağlı olarak TOTOX miktarında artış görülmektedir. Ultrasonik yöntemle üretilen kavitasyon etkisine bağlı olarak, konvansiyonel yöntemle göre hızlı renk azaltma sonuçları, bu yöntemin oksidatif etkisiyle paralel sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, ultrasonik işlemin işlem süresi aşırı uzatılmamalıdır [4], [52], [55].

3.3.1.1 Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin Konjuge Dien ve Trien Miktarları Üzerine Etkisi

Konjuge dienler ve trienler, lipitlerde çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu ile oluşur ve oksidasyon göstergelerinden birisidir. Yağa uygulanan işlem koşulları, yağın türü ve mevcut özellikleri konjuge dien ve trien oluşumunu etkilemektedir. Ağartma toprağının asiditesinin artması ile (pH değerinin düşmesi ile) birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri olan konjuge dien ve trien oluşumunda artış olmaktadır.

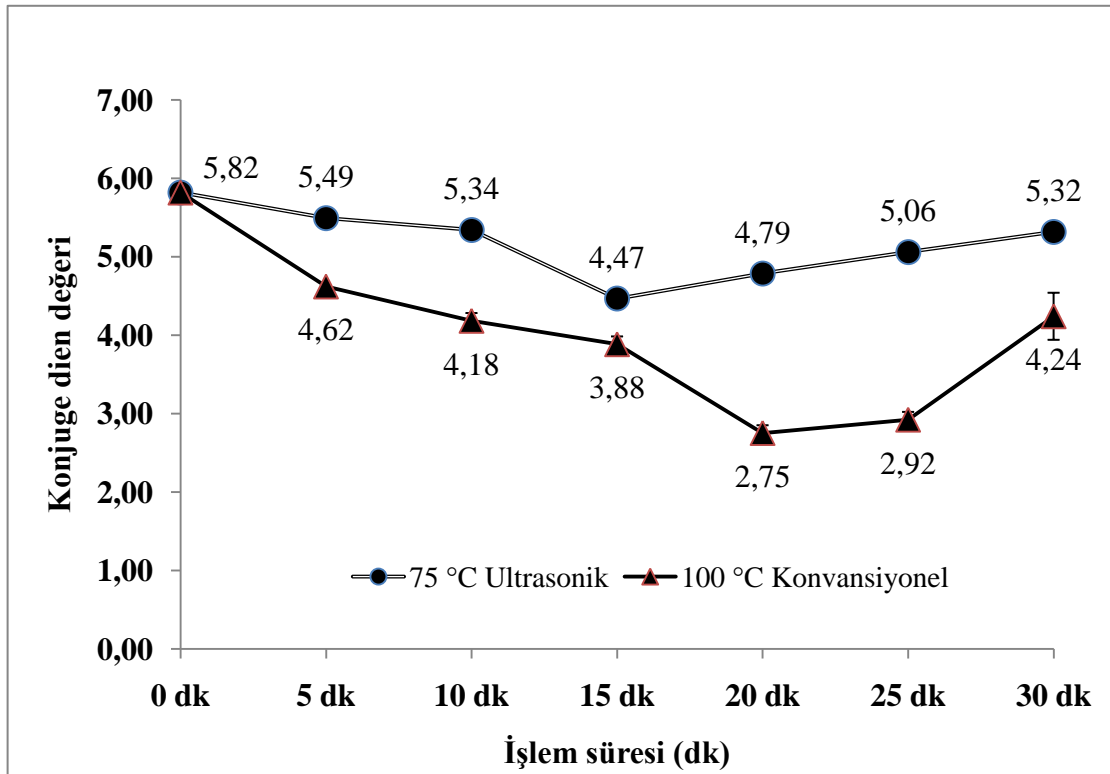
Kanola yağı için Çizelge 3.30 ve Şekil 3.26, 3.27’de görüldüğü gibi, konjuge dien miktarı başlangıçta 5,82’dir. 75 °C ultrasonik işlem için hidroperoksitler ile ilişkili olan konjuge dienlerin miktarı 15. dakikaya kadar 4,47 değerine kadar düşüş gözlemlenirken bu dakika sonrasında konjuge dien miktarı 5,32 değerine kadar artmaktadır. Konvansiyonel yöntem için 25. dakikaya kadar 2,92 değerine düşüş görülmekteyken 30 dakika sonunda 4,24 değerine artış olmuştur. Hidroperoksitlerin ayrışması, üç konjuge çift bağa sahip konjuge trienlerin oluşumuna yol açabilmektedir. Aldehitler ve ketonlar ile ilişkili konjuge trienlerin miktarı, işlem süresinin artmasıyla artış göstermiştir [33]. Kanola yağında konjuge dien miktarı başlangıçta 0,004 olarak bulunmuştur. 75 °C ultrasonik işlem için 30. dakika sonunda kadar artış devam etmiş ve konjuge dien miktarı 0,007 değerini almıştır. Konvansiyonel yöntemde ise 30. dakika itibarıyla 0,013 değerine artış söz konusudur. Konjuge dien miktarının işlem koşullarına göre oluşumu ultrasonik işlemde daha fazla iken konjuge dien oluşumu konvansiyonel yöntemde daha fazladır. Ağartma işlemlerinde bu değerler için benzer sonuçlar çeşitli çalışmalarda da rapor edilmiştir [7], [11], [41], [52].

Çizelge 3. 30 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dien değerine etkisi

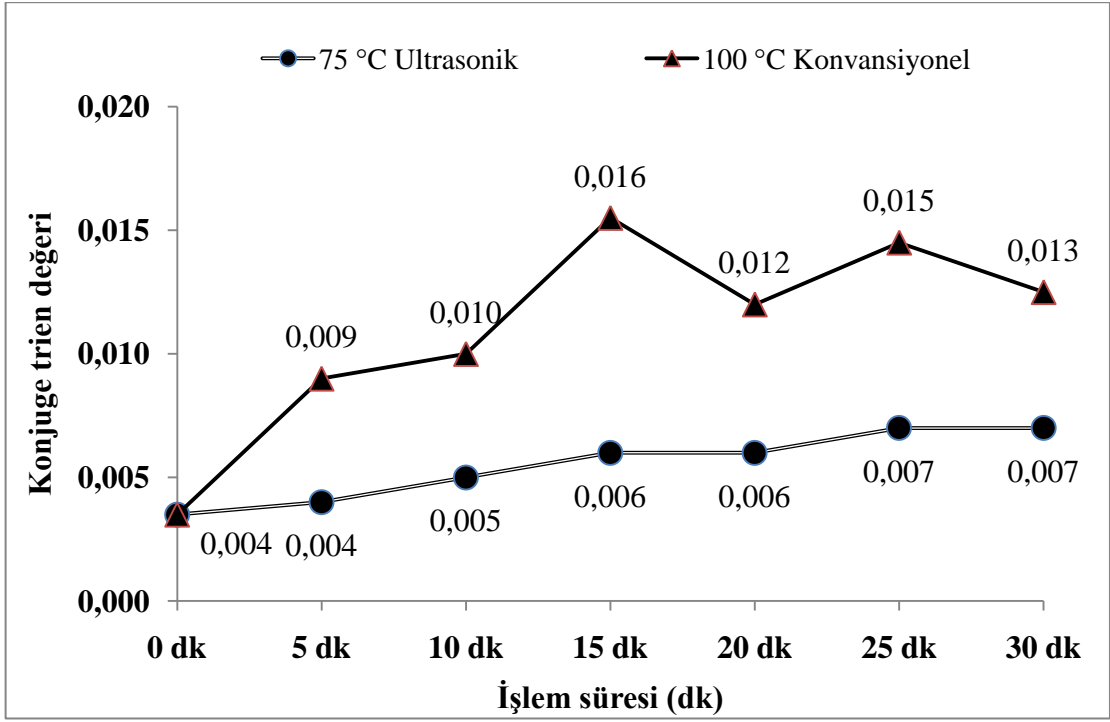
İşlem Süresi (dk)	Konjuge dien değeri		Konjuge trien değeri	
	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	5,82±0,1 aA	5,82±0,1 aA	0,004±0,0 aA	0,004±0,0 aA
5	5,49±0,1 bA	4,62±0,0 bA	0,004±0,0 bA	0,009±0,0 bB
10	5,34±0,0 cA	4,18±0,1 dB	0,005±0,0 cA	0,010±0,0 cB
15	4,47±0,1 fA	3,88±0,1 eB	0,006±0,0 dA	0,016±0,0 dB
20	4,79±0,1 eA	2,75±0,1 gB	0,006±0,0 dA	0,012±0,0 dB
25	5,06±0,1 dA	2,92±0,1 fB	0,007±0,0 eA	0,015±0,0 eB
30	5,32±0,1 cA	4,24±0,3 cB	0,007±0,0 fA	0,013±0,0 deB

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 3).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 26 Kanola Yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dien değerine etkisi



Şekil 3. 27 Kanola yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge triene değerine etkisi

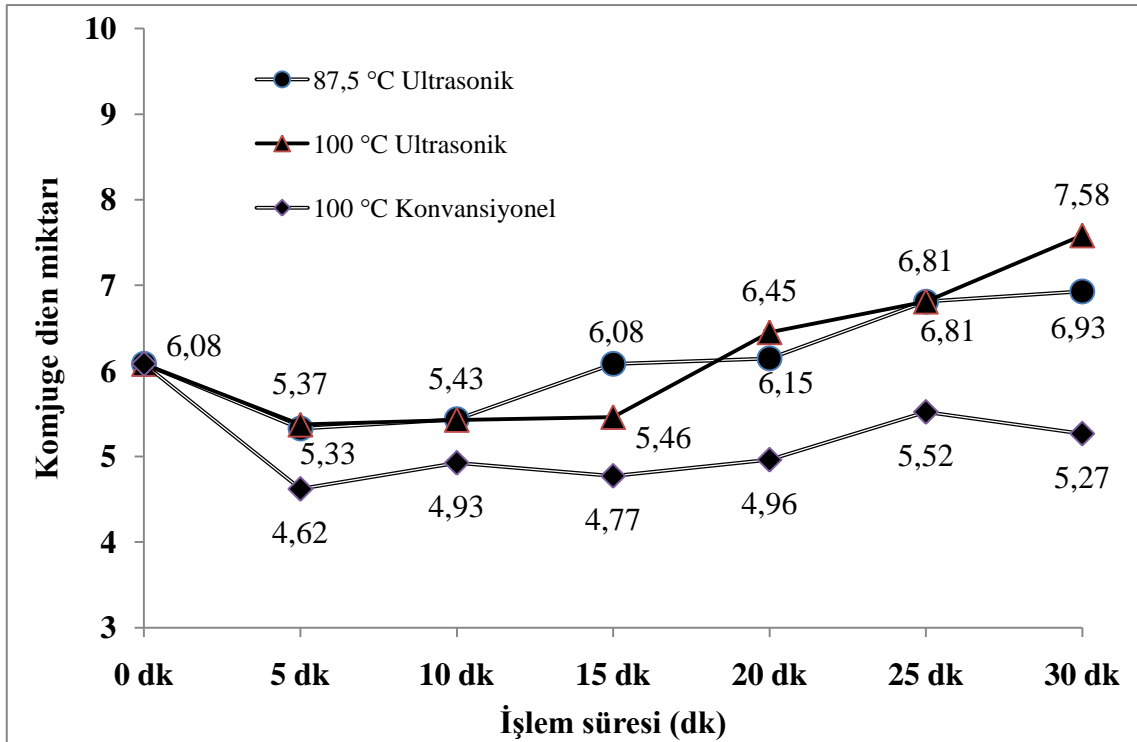
Soya yağı için Çizelge 3.31 ve Şekil 3.28’de görüldüğü gibi, konjuge dien miktarı başlangıçta 6,08’dir, 87,5 °C ultrasonik işlem ve 100 °C ultrasonik işlem için hidroperoksitler ile ilişkili olan konjuge dienlerin miktarı kısmen düşüş gözlemlenirken 5. dakika itibariyle konjuge dien miktarı değeri artmaktadır. Konvansiyonel yöntem için başlangıçtaki kısmi düşüş 15. dakika itibariyle artışa geçmiştir. Hidroperoksitlerin ayrışması, üç konjuge çift bağa sahip konjuge trienlerin oluşumuna yol açabilmektedir. Aldehitler ve ketonlar ile ilişkili konjuge trienlerin miktarı, işlem süresinin artmasıyla artış göstermiştir [33]. Soya yağında konjuge trien miktarı başlangıçta 0.006 olarak bulunmuştur. 87,5 °C ultrasonik işlem için 30. dakika sonunda konjuge trien miktarı 0,011, 100 °C ultrasonik işlem için 30. dakika sonunda konjuge trien miktarı 0,008 değerini almıştır. Konvansiyonel yöntemde ise 30. dakika itibariyle 0,012 değerine artış söz konusudur (Çizelge 3.32 ve Şekil 3.29). Ağartma işlemlerinde bu değerler için benzer sonuçlar çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir [7], [11], [41], [52].

Çizelge 3. 31 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dienler miktarı üzerine etkisi

İşlem Süresi (dk)	Konjuge dien değeri		
	87,5 °C Ultrasonik	100 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	6,08±0,0 bA	6,08±0,0 bA	6,08±0,0 cA
5	5,33±0,0 aA	5,37±0,0 aA	4,62±0,0 aB
10	5,43±0,0 aB	5,43±0,0 aB	4,93±0,0 aA
15	6,08±0,0 bC	5,46±0,0 aB	4,77±0,0 aA
20	6,15±0,0 bB	6,45±0,0 cC	4,96±0,0 aA
25	6,81±0,0 cB	6,81±0,0 cdB	5,52±0,0 bA
30	6,93±0,0 cB	7,58±0,0 eC	5,27±0,0 bA

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.

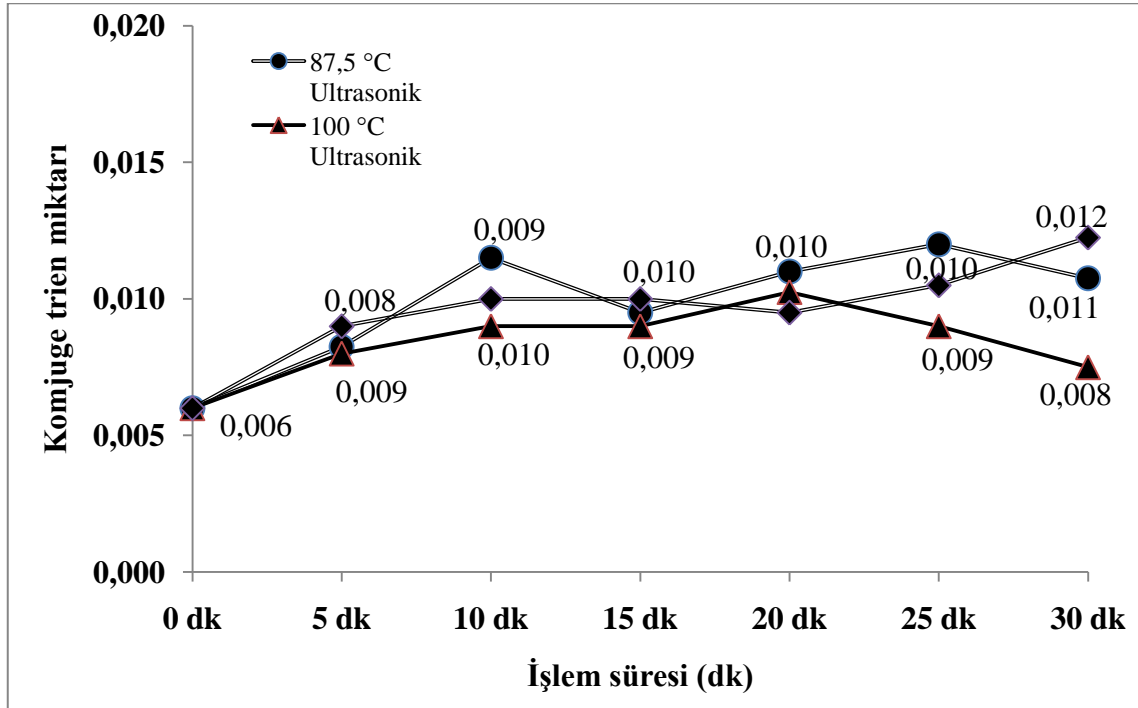


Şekil 3. 28 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dienler miktarı üzerine etkisi

Çizelge 3. 32 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge trien değerine etkisi

Konjuge trien miktarı			
İşlem Süresi (dk)	87,5 °C		100 °C
	Ultrasonik	100 °C Ultrasonik	Konvansiyonel
0	0,006±0,0 aA	0,006±0,0 aA	0,006±0,0 aA
5	0,008±0,0 bA	0,008±0,0 aA	0,009±0,0 aA
10	0,012±0,0 cB	0,009±0,0 aA	0,010±0,0 aAB
15	0,010±0,0 cA	0,009±0,0 aA	0,010±0,0 aA
20	0,011±0,0 cA	0,010±0,0 aA	0,010±0,0 aA
25	0,012±0,0 cB	0,009±0,0 aA	0,011±0,0 aAB
30	0,011±0,0 cAB	0,008±0,0 aA	0,012±0,0 aB

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2). Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05), Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05). İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 29 Soya yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge triene değerine etkisi

Pamuk yağı için Çizelge 3.33 ve Şekil 3.30'da görüldüğü gibi, konjuge dien miktarı başlangıçta 4,18'dir. 75 °C ultrasonik işlem, 90 °C ultrasonik işlem, konvansiyonel yöntem için hidroperoksitler ile ilişkili olan konjuge dienlerin miktarı kısmen düşüş

gözlemlenirken 9–12. dakika itibariyle artmaktadır. Hidroperoksitlerin ayrışması, üç konjuge çift bağa sahip konjuge trienlerin oluşumuna yol açabilmektedir. Aldehitler ve ketonlar ile ilişkili konjuge trienlerin miktarı, işlem süresinin artmasıyla artış göstermiştir [33]. Pamuk yağında konjuge trien miktarı başlangıçta 0,003 olarak bulunmuştur. 75 °C ultrasonik işlem için 24. dakika sonunda konjuge trien miktarı 0,011, 90 °C ultrasonik işlem için 30. dakika sonunda konjuge trien miktarı 0,011 değerini almıştır. Konvansiyonel yöntemde ise 30. dakika itibariyle 0,012 değerine artış söz konusudur (Çizelge 3.34 ve Şekil 3.31). Ağartma işlemlerinde bu değerler için benzer sonuçlar çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir [7], [11], [41], [52].

Çizelge 3. 33 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dien değerine etkisi

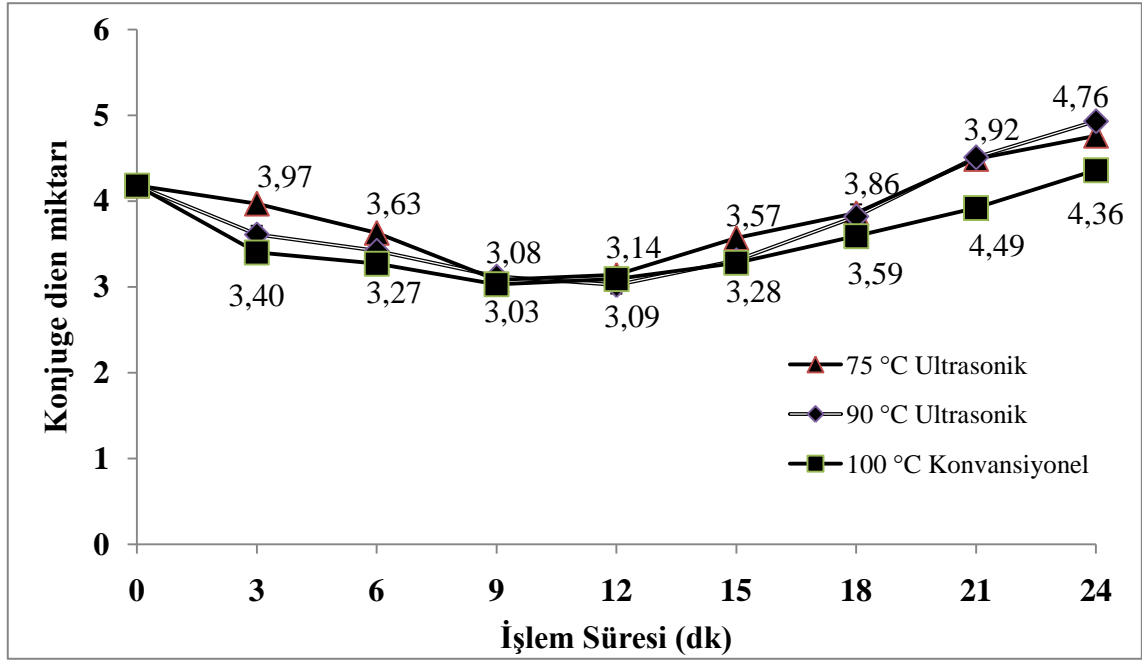
Konjuge dien değeri			
İşlem Süresi (dk)	75 °C Ultrasonik	90 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	4,18±0,0 cA	4,18±0,0 cA	4,18±0,0 cA
3	3,97±0,0 aA	3,61±0,1 aA	3,40±0,0 aB
6	3,63±0,0 bC	3,42±0,0 bA	3,27±0,0 cB
9	3,08±0,0 cC	3,12±0,0 bA	3,03±0,0 bB
12	3,14±0,0 dB	3,02±0,1 dC	3,09±0,0 cA
15	3,57±0,0 eB	3,31±0,0 eB	3,28±0,0 dA
18	3,86±0,1 dB	3,82±0,0 dC	3,59±0,0 cA
21	4,49±0,0 eB	4,51±0,0 eB	3,92±0,1 dA
24	4,76±0,0 fB	4,93±0,0 fC	4,36±0,1 eA

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).

Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).

İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 30 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge dien değerine etkisi

Çizelge 3. 34 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge trien değerine etkisi

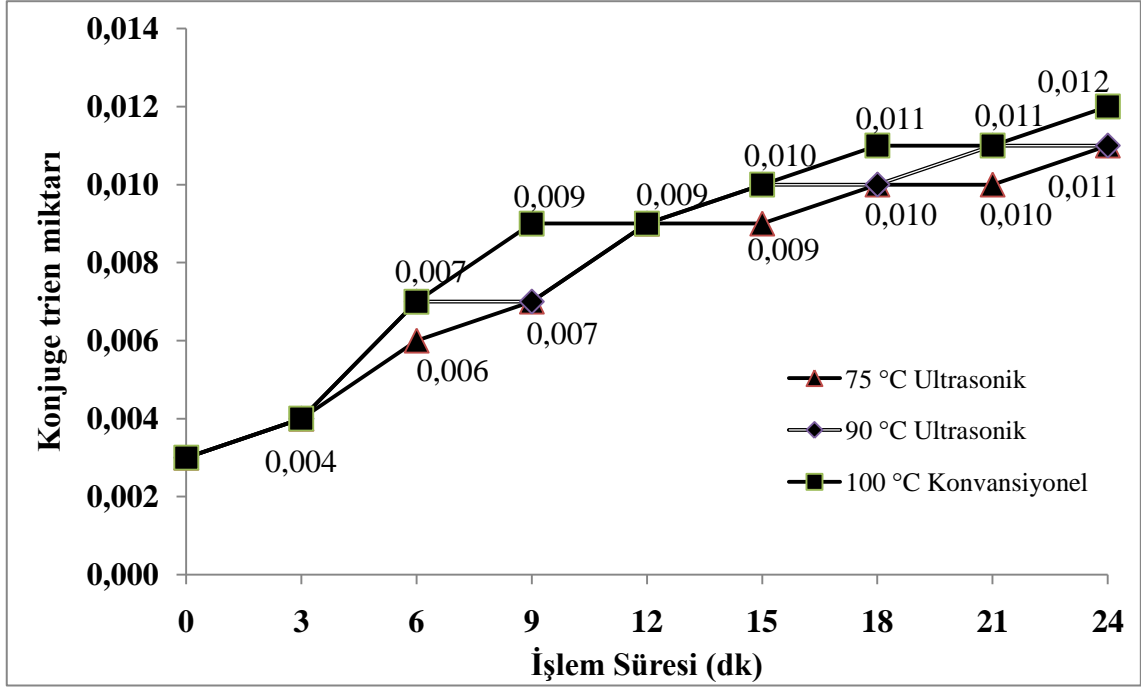
İşlem Süresi (dk)	Konjuge trien miktarı		
	75 °C Ultrasonik	90 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
0	0,003±0,0 aA	0,003±0,0 aA	0,003±0,0 aA
3	0,004±0,0 bA	0,004±0,0 bA	0,004±0,0 bA
6	0,006±0,0 cB	0,007±0,0 cA	0,007±0,0 cA
9	0,007±0,0 dA	0,007±0,0 cA	0,009±0,0 dB
12	0,009±0,0 eA	0,009±0,0 dA	0,009±0,0 dA
15	0,009±0,0 eA	0,010±0,0 eB	0,010±0,0 eB
18	0,010±0,0 fA	0,010±0,0 eA	0,011±0,0 fB
21	0,010±0,0 fA	0,011±0,0 fB	0,011±0,0 fB
24	0,011±0,0 gA	0,011±0,0 fA	0,012±0,0 gB

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir (tekerrür = 2).

Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p < 0,05).

Aynı sütunlardaki farklı küçük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p < 0,05).

İşlem süresi '0' ağartılmamış yağı ifade etmektedir.



Şekil 3. 31 Pamuk yağı ağartma işlemleri için uygulanan ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlere göre konjuge trien değerine etkisi

3.3.1.1 Ultrasonik ve Konvansiyonel Yöntemlerin Yağ Asidi Bileşimi Üzerine Etkisi

Yağ asitlerinin özellikleri, kimyasal yapısındaki karbon sayısı, karbon atomları arasında çift bağ sayısı ve bu çift bağların yeri bakımından birbirinden ayrılırlar. Vücutta sentezlenebilen Laurik asit (C12:0), Miristik asit (C14:0), Palmitik asit (C16:0), Stearik asit (C18:0), Araşidik asit (C20:0) doymuş yağ asitlerine örnektir. Palmitoleik asit (C16:1), Oleik asit (C18:1), Linoleik asit (C18:2), Linolenik (C18:3) doymamış yağ asitlerine örnektir. Çoklu doymamış yağ asitleri esansiyel yağ asitleridir ve vücut metabolizmasında önemli görevleri vardır. Yağlar meyvenin ve/veya tohumun türlerine, ekim zamanına, yetiştirilme koşullarına, genetik faktörlere, toprak yapısına ve işleme koşullarına göre farklı yağ asidi bileşimlerine sahiptir. Örneğin yağlı tohumun yetiştirildiği iklim ve coğrafyaya bağlı olarak sıcak bölgelerde, yüksek oranda yağış alması linoleik ve linolenik asit oranını düşürebilmekte, oleik asit oranını arttırabilmektedir.

Kanola yağı oleik asitce zengin bir yağ türüdür ve genel olarak % 50–55 civarı oleik asit içermektedir. Linoleik asit ise ortalama % 20 oranında, linolenik asit % 10 civarında, palmitik asit % 5 civarında, stearik asit ise % 3 civarında bulunmaktadır. Bu yağ % 10 civarı doymuş yağ, geri kalan % 90 civarı doymamış yağ asidi içeriğine sahiptir

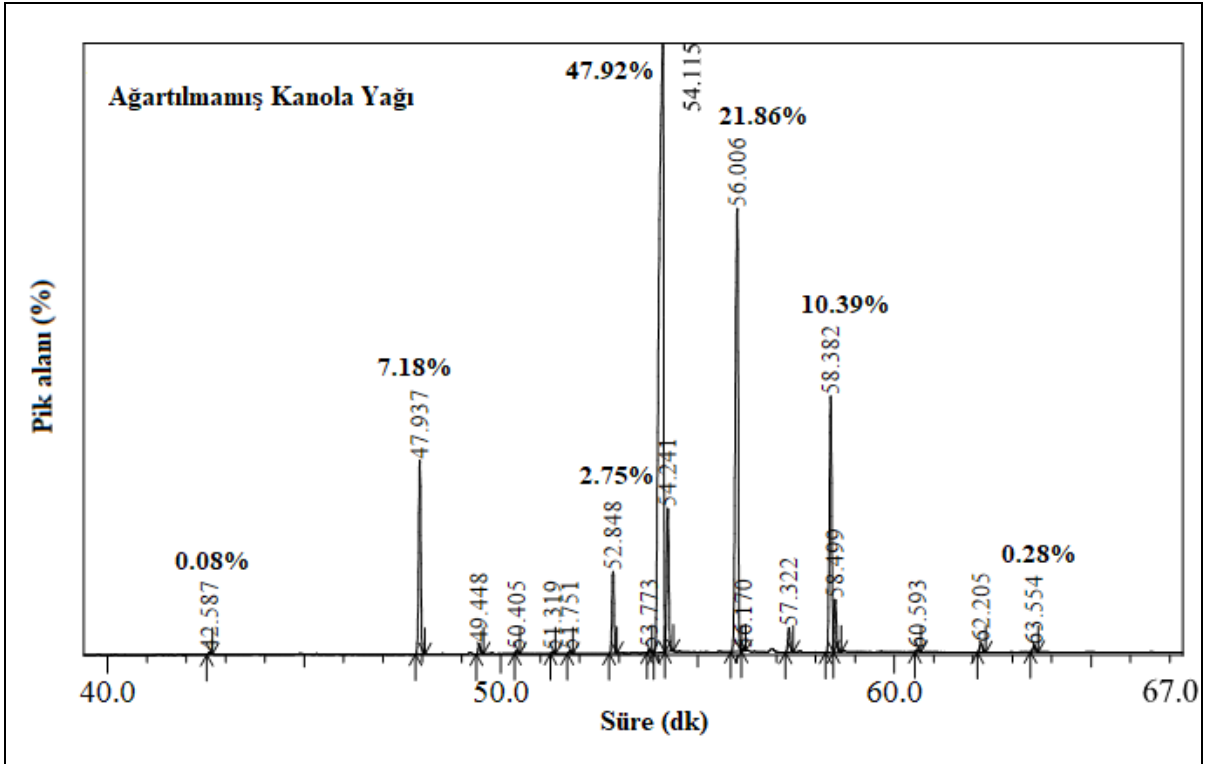
[18]. Çizelge 3.35 ve Şekil 3.32, 3.33 ve 3.34'de gösterildiği gibi, ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle kanola yağının ağartılması sonucu yağ asidi kompozisyonunda istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşmamıştır.

Çizelge 3. 35 Ağartılmamış kanola yağı ile ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle ağartılmış kanola yağının yağ asidi profillerinin karşılaştırılması

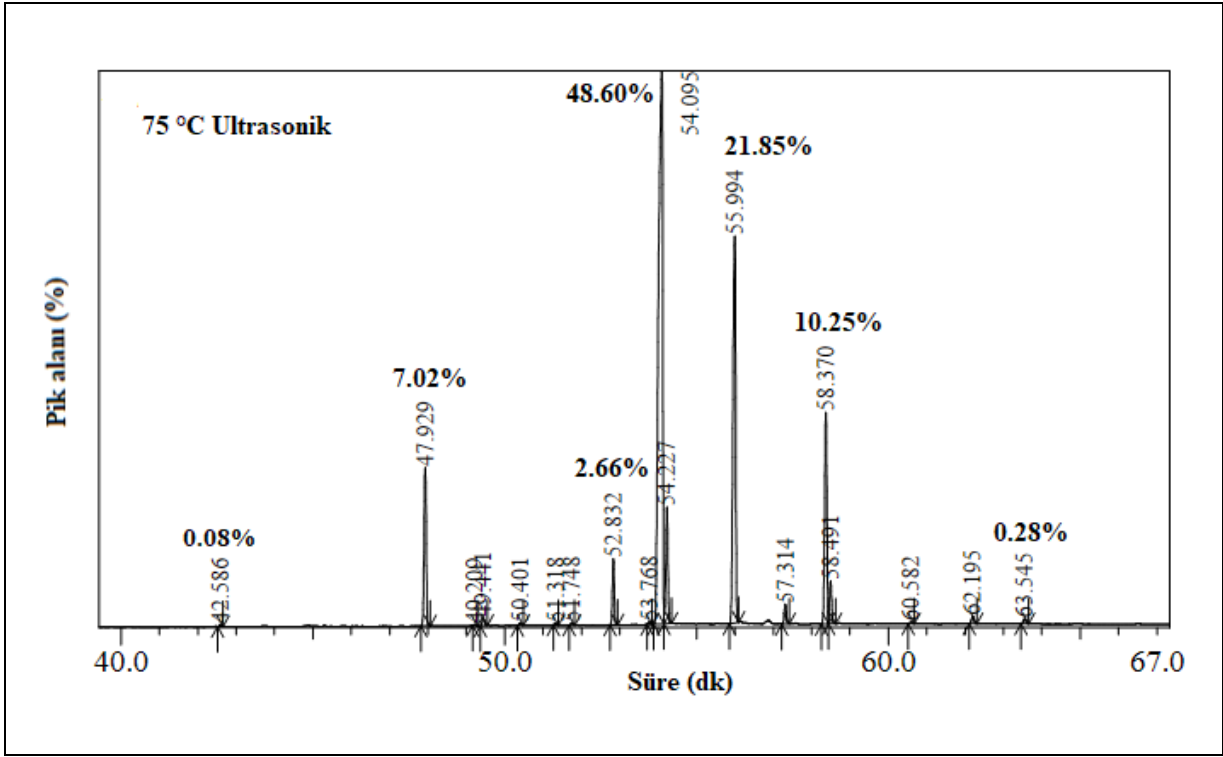
Yağ Asidi (%)	Ağartılmamış Kanola yağı	75 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
Miristik asit (C14:0)	0,08±0,0 aA	0,08±0,0 aA	0,08±0,0 aA
Palmitik asit (C16:0)	7,18±0,0 dA	7,02±0,1 cA	7,45±0,0 dA
Stearik asit (C18:0)	2,75±0,0 cA	2,66±0,1 bA	2,96±0,0 cA
Oleik asit (C18:1)	47,92±0,0 fA	48,60±0,1 fA	46,54±0,0 gA
Linoleik asit (C18:2)	21,86±0,02 fA	21,85±0,1 eA	21,68±0,1 fA
Linolenik asit (C18:3)	10,39±0,01 eA	10,25±0,1 dA	10,67±0,1 eA
Dokosenoik asit (cis-13), Erusik asit (C22:1)	0,28±0,01 bA	0,28±0,1 aA	0,32±0,1 bA

Değerler, ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir.

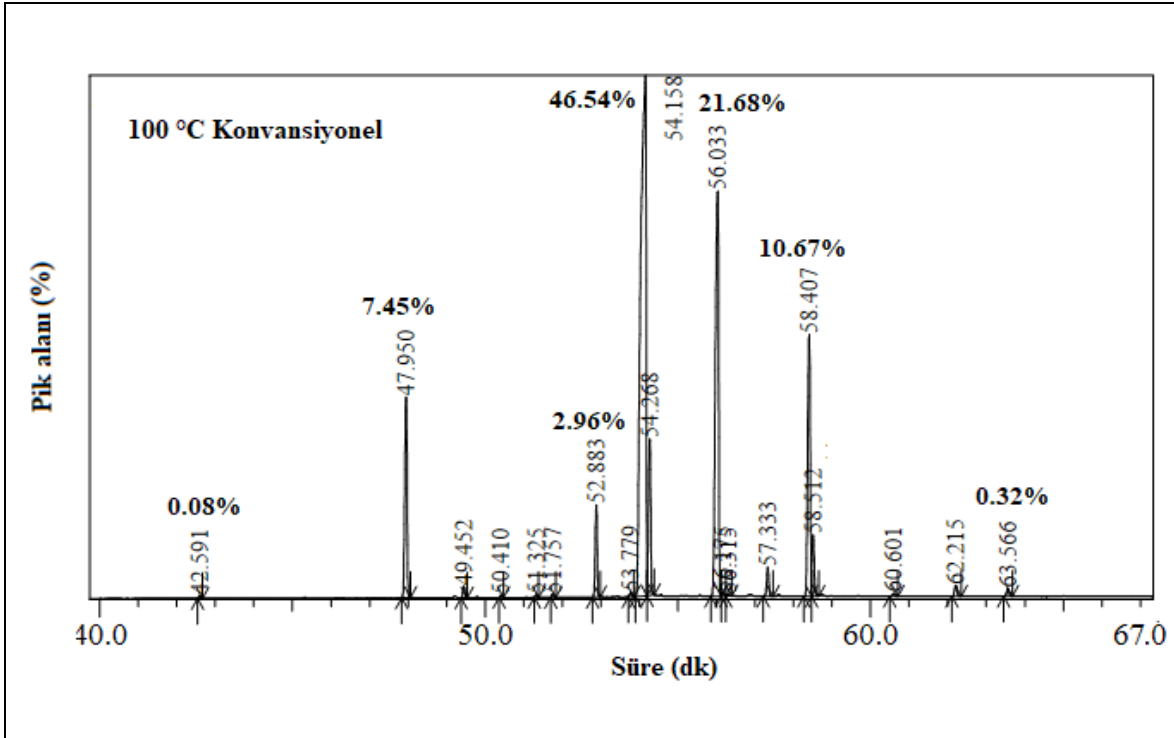
Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).



Şekil 3. 32 Ağartılmamış kanola yağının yağ asidi profili pik alanları



Şekil 3. 33 Ultrasonik işlem (75 °C) uygulanarak ağartılan kanola yağının yağ asidi profili pik alanları



Şekil 3. 34 Konvansiyonel işlem (100 °C) uygulanarak ağartılan kanola yağının yağ asidi profili pik alanları

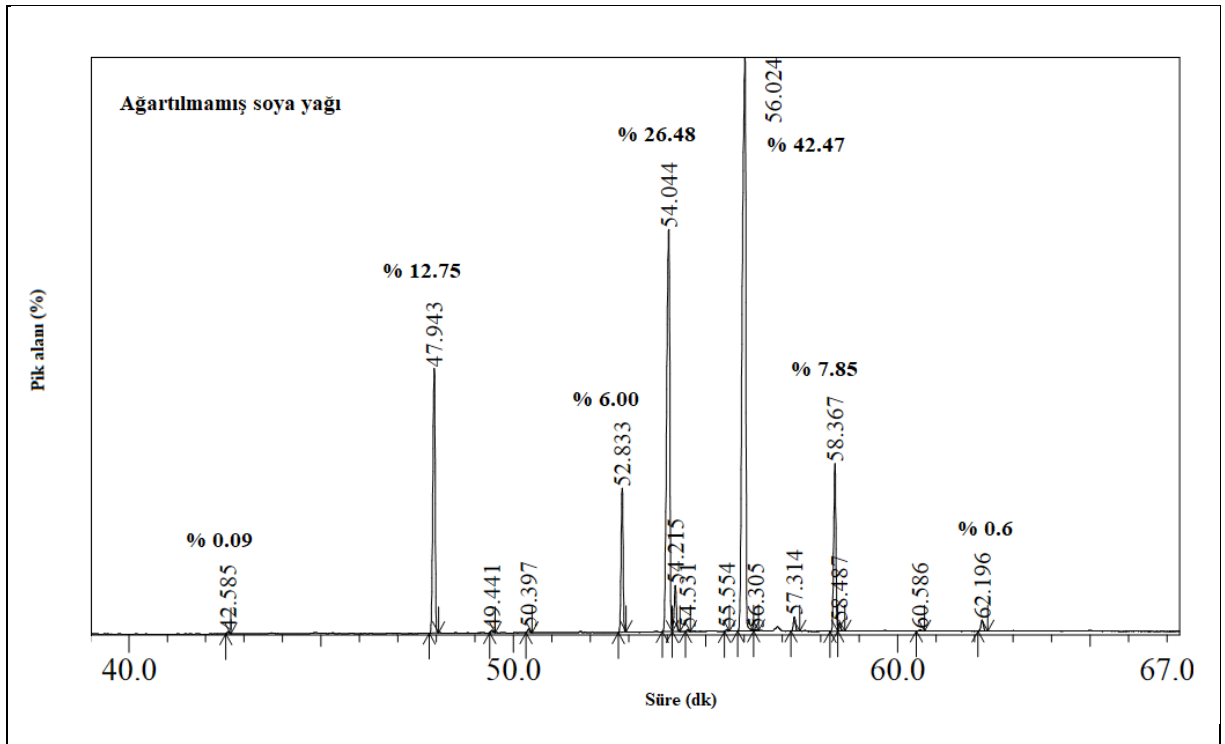
Soya yağı linoleik asitce zengin bir yağ türüdür ve genel olarak % 50 civarı linoleik asit bulunur. Oleik asit ise ortalama % 25 oranında bulunan yağ asididir. Linolenik asit % 6 civarında ve palmitik asit % 10 civarında soya yağında bulunmaktadır. % 15 civarı doymuş yağ asidi içeriğine sahiptir ve geri kalan % 85 civarı doymamış yağ asidi içermektedir [18]. Çizelge 3.36 ve Şekil 3.35, 3.36, 3.37 ve 3.38'de gösterildiği gibi, ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle soya yağının ağartılması sonucu yağ asidi kompozisyonunda istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşmamıştır.

Çizelge 3. 36 Ağartılmamış soya yağı ile ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle ağartılmış soya yağının yağ asidi profillerinin karşılaştırılması

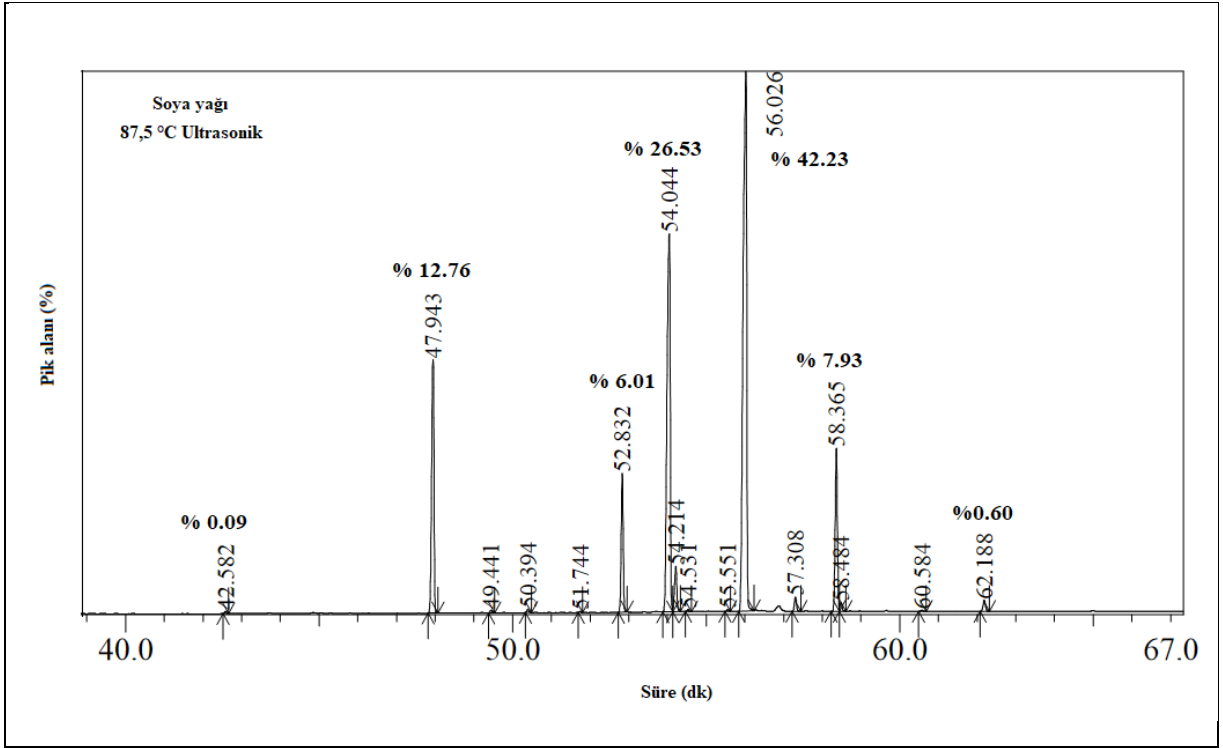
Yağ asitleri (%)	Ağartılmamış soya yağı	87,5 °C Ultrasonik	100 °C Ultrasonik	100 °C Konvansiyonel
Miristik asit (C14:0)	0,09±0,0 A	0,09±0,0 A	0,09±0,0 A	0,08±0,0 A
Palmitik asit (C16:0)	12,75±0,0 A	12,76±0,0 A	12,72±0,0 A	12,76±0,0 A
Stearik asit (C18:0)	6,00±0,0 A	6,01±0,0 A	5,98±0,0 A	6,01±0,0 A
Oleik asit (C18:1)	26,48±0,0 A	26,53±0,0 A	26,21±0,0 A	26,32±0,0 A
Linoleik asit (C18:2)	42,47±0,0 A	42,23±0,0 A	42,79±0,0 A	42,64±0,0 A
Linolenik asit (C18:3)	7,85±0,0 A	7,93±0,0 A	7,86±0,0 A	7,81±0,0 A
Erusik asit (C22:1)	0,60±0,0 A	0,60±0,0 A	0,59±0,0 A	0,61±0,0 A

Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir.

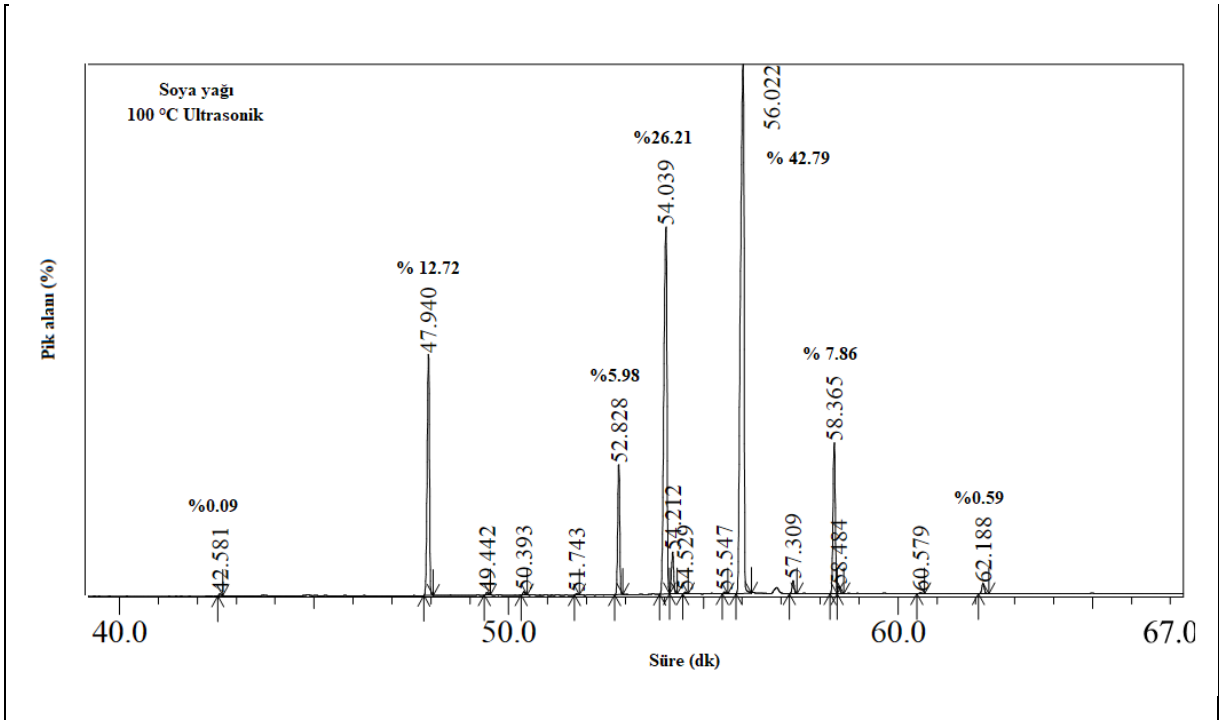
Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).



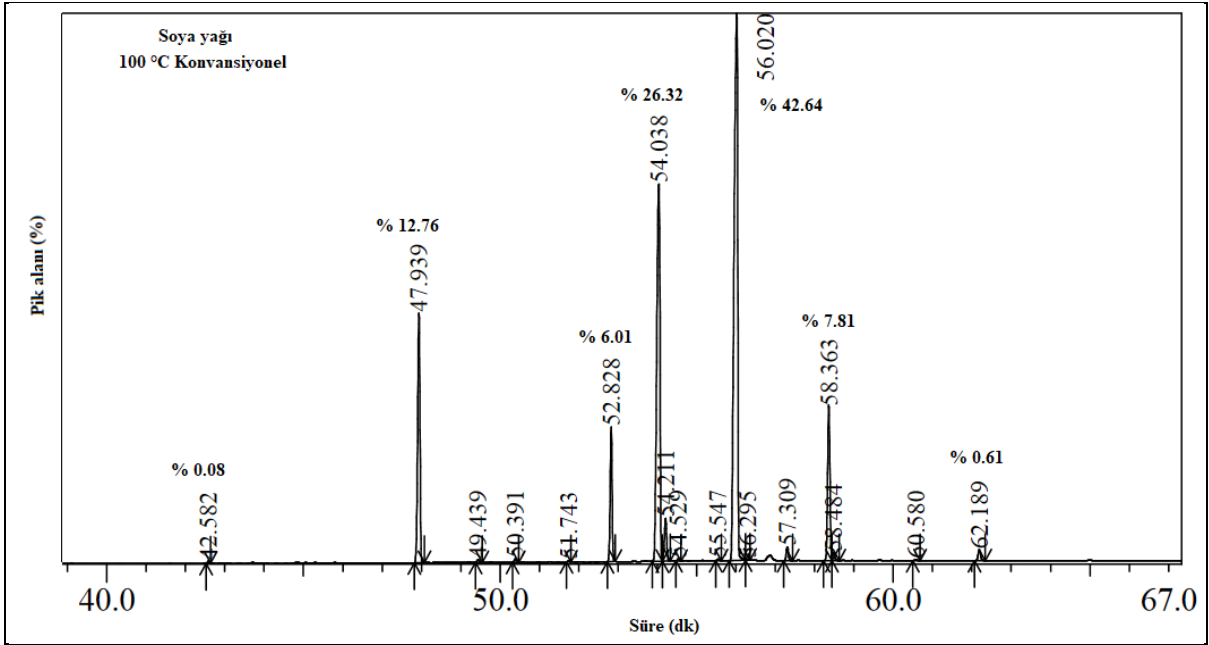
Şekil 3. 35 Ağartılmamış soya yağı asidi profili



Şekil 3. 36 Ultrasonik işlem (87,5 °C) uygulanarak ağartılan soya yağının yağ asidi profili pik alanları



Şekil 3. 37 100 °C Ultrasonik işlem uygulanarak ağartılan soya yağının yağ asidi profili pik alanları



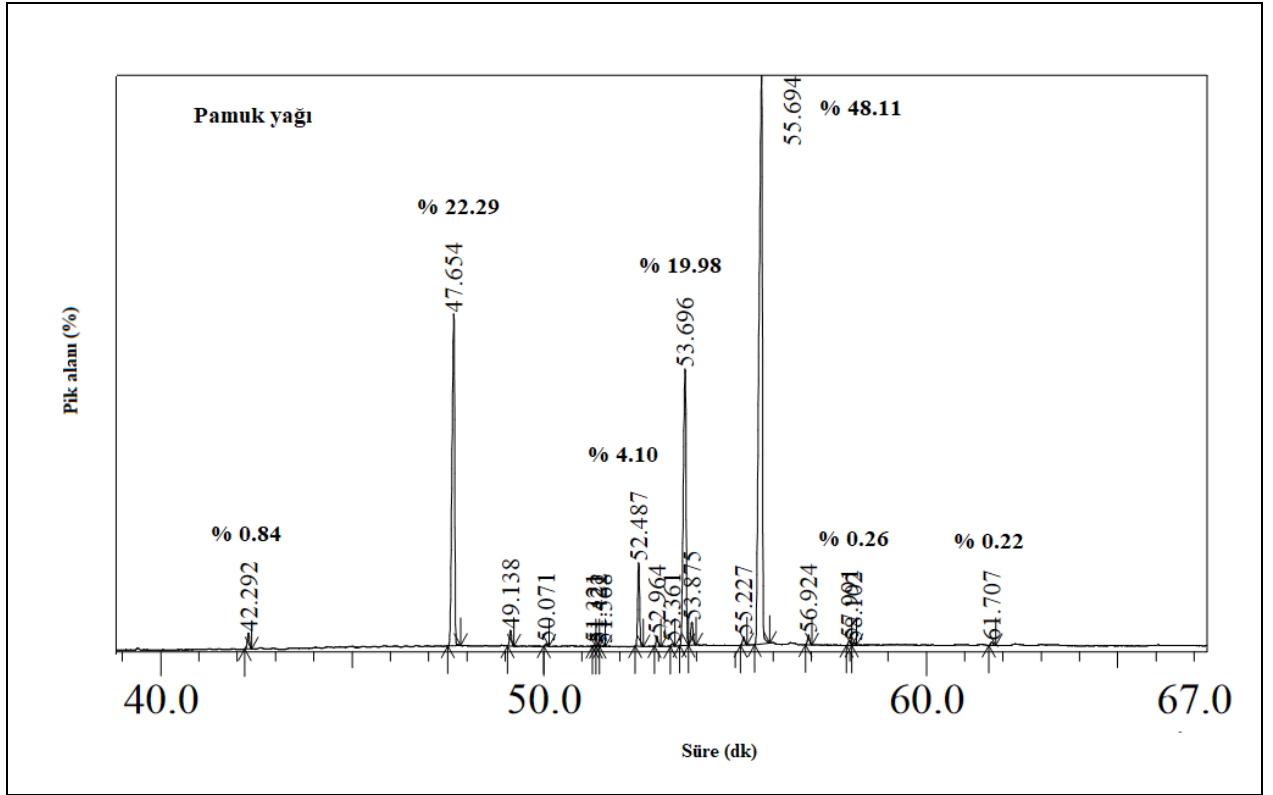
Şekil 3. 38 100 °C Konvansiyonel işlem uygulanarak ağartılan soya yağının yağ asidi profili pik alanları

Pamuk yağı linoleik asitce zengin bir yağ türüdür ve genel olarak % 50 civarı linoleik asit bulundurur. Oleik asit ise ortalama % 20 oranında bulunan yağ asididir. Pamuk yağında palmitik asit % 25 civarında yüksek bir oranda bulunmaktadır. Linolenik asit % 1 civarında, stearik asit ise % 3 civarında bulunmaktadır. % 25 civarı doymuş yağ asidi içeriğine sahiptir ve geri kalan % 75 civarı doymamış yağ asidi içermektedir [18]. Çizelge 3.37 ve Şekil 3.39, 3.40, 3.41, 3.42'de gösterildiği gibi, ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle pamuk yağının ağartılması sonucu yağ asidi kompozisyonunda istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşmamıştır.

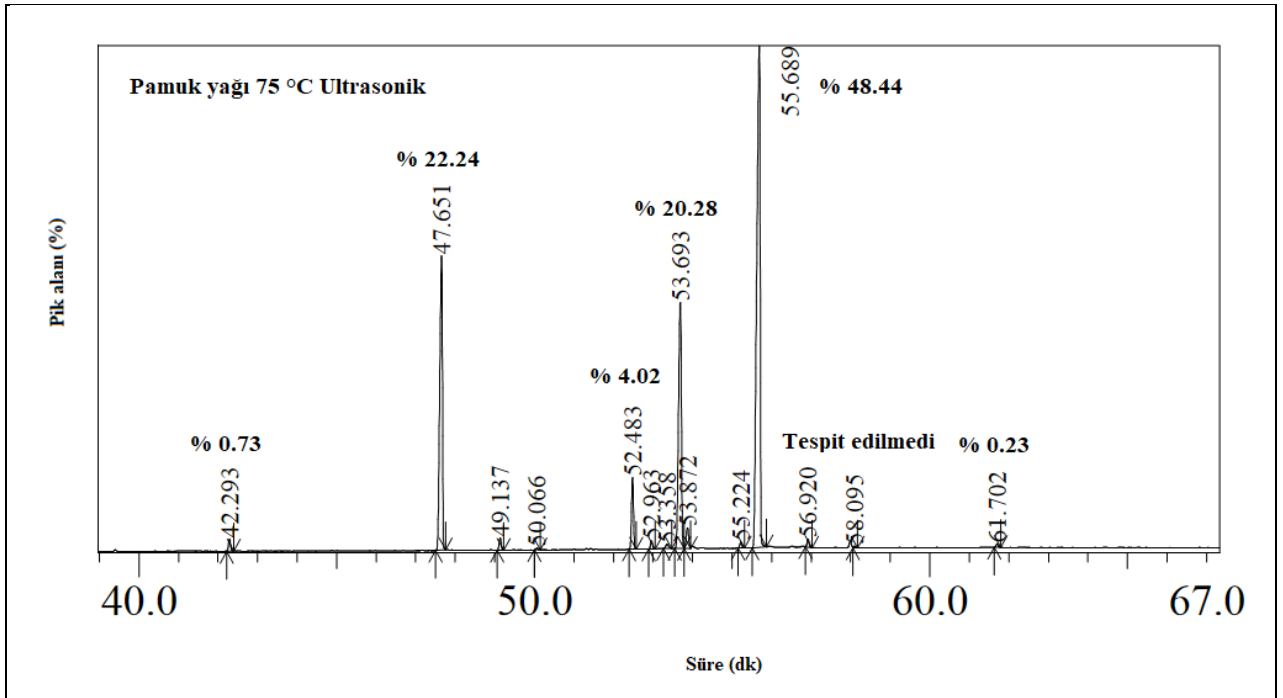
Çizelge 3. 37 Ağartılmamış pamuk yağı ile ultrasonik ve konvansiyonel yöntemlerle ağartılmış pamuk yağının yağ asidi profillerinin karşılaştırılması

Yağ asitleri (%)	Ağartılmamış pamuk yağı	75 °C		100 °C
		Ultrasonik	Ultrasonik	Konvansiyonel
Miristik asit (C14:0)	0,84±0,0 A	0,73±0,0 A	0,78±0,0 A	0,75±0,0 A
Palmitik asit (C16:0)	22,29±0,0 A	22,24±0,0 A	22,44±0,0 A	22,51±0,0 A
Stearik asit (C18:0)	4,10±0,0 A	4,02±0,0 A	4,06±0,0 A	4,11±0,0 A
Oleik asit (C18:1)	19,98±0,0 A	20,28±0,0 A	20,06±0,0 A	20,11±0,0 A
Linoleik asit (C18:2)	48,11±0,0 A	48,44±0,0 A	48,05±0,0 A	48,37±0,0 A
Linolenik asit (C18:3)	0,26±0,0 A	TE B	0,28±0,0 A	TE B
Erusik asit (C22:1)	0,22±0,0 A	0,23±0,0 A	0,24±0,0 A	0,22±0,0 A

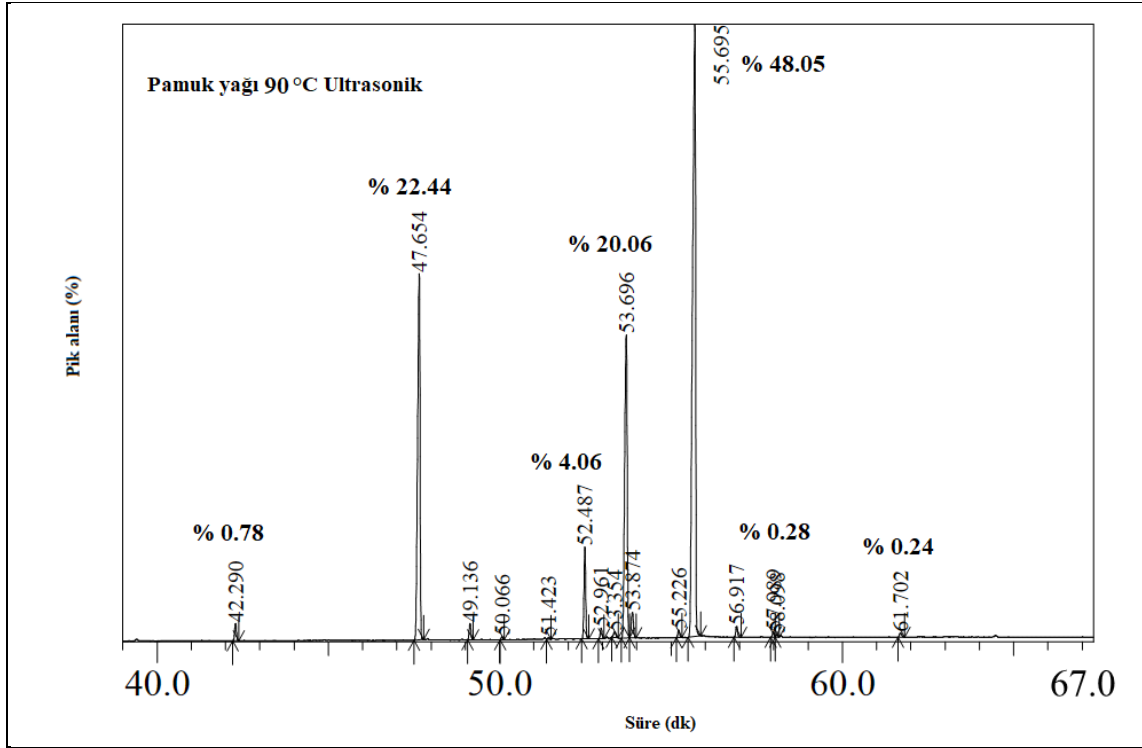
Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmektedir. 'TE' tespit edilmediyi ifade etmektedir. Aynı satırlardaki farklı büyük harfler Duncan testi ile istatistiksel olarak anlamlıdır (p <0,05).



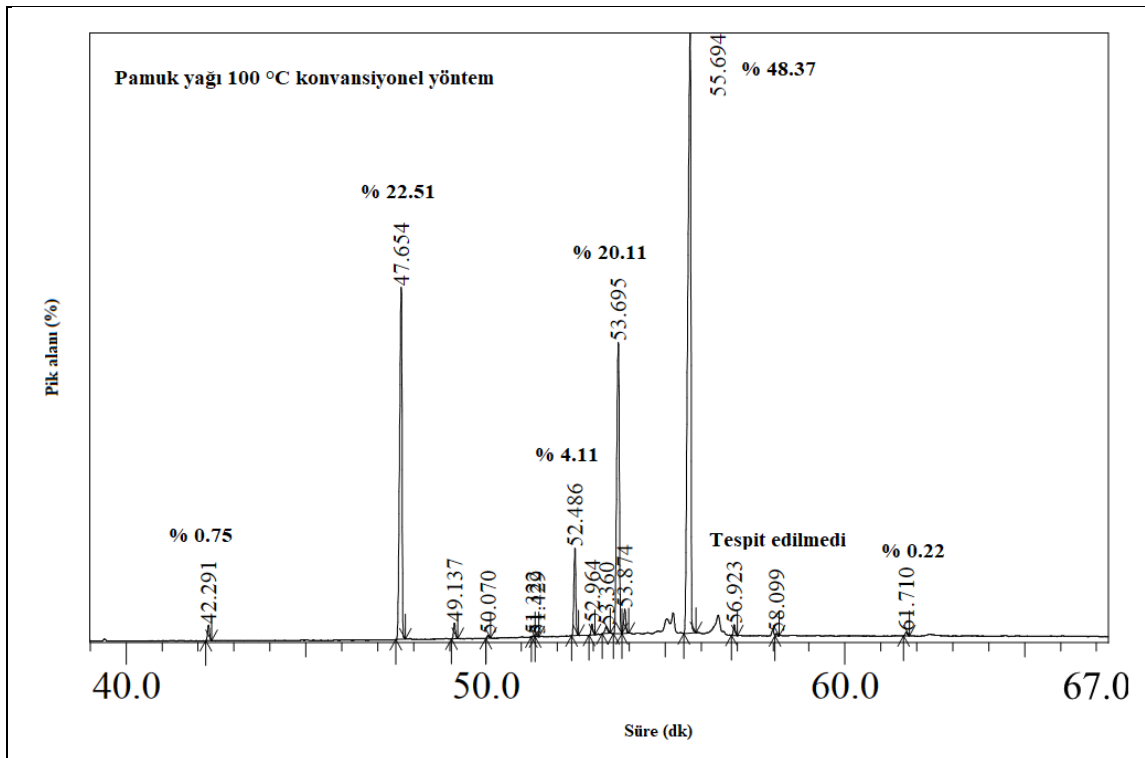
Şekil 3. 39 Ağartılmamış pamuk yağı asidi profili



Şekil 3. 40 75 °C Ultrasonik işlem uygulanarak ağartılan pamuk yağının yağ asidi profili pik alanları



Şekil 3. 41 90 °C Ultrasonik işlem uygulanarak ağartılan pamuk yağının yağ asidi profili pik alanları



Şekil 3. 42 100 °C Konvansiyonel işlem uygulanarak ağartılan pamuk yağının yağ asidi profili pik alanları

Benzer çalışmalarda da ultrasonik ağartma işlemlerinde yağ asidi bileşiminin istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde etkilenmediğini bildirmişlerdir [6], [7], [9], [26], [52]. Hosseini vd. yapmış oldukları çalışmada yapmış oldukları çalışmada ultrasonik işlemin şiddetinin ve uygulama süresinin artmasının özellikle C18:3 ve C18:2 yağ asitlerinin azalmasına neden olduğunu bildirmiştir [6]. Bunun nedenini ise kavitasyon etkisi sonucu yüksek sıcaklık ile oluşan serbest radikaller olarak tanımlamıştır. Bir başka çalışmada linoleik asidin oleik aside göre oksidasyona daha duyarlı olduğu ve bu nedenle oleik asitten önce oksitleneceği raporlanmıştır [3].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yüzyıldaki teknolojik yenilikler sayesinde tüm disiplinlerde olduğu gibi gıda teknolojisinde de gün be gün gelişmeler yaşanmaktadır. Verimlilik, kalite, sürdürülebilirlik temelinde gıda teknolojisi alanındaki yenilikler hem tüketici tarafından hemde endüstriyel üretim yapan firmalar tarafından yakından takip edilmektedir. Klasik gıda işleme yöntemlerine alternatif olarak gıdanın besinsel değerinin daha az etkileneceği işlem koşullarına maruz kalması, daha az katkı maddesi ile hijyenik olarak tüketiciye ulaşması, üretim maliyetlerinin azalması, çevreye zarar vermemesi gıda teknolojisinin gelişmesindeki genel beklentiler arasındadır. Son zamanlarda kullanım alanı genişleyen alternatif işleme yöntemlerinden birisi ultrasonik yöntemlerdir. Günümüze kadarki çalışmalarda görülecektir ki bu yöntemin gıda teknolojisinde kullanımı ile çeşitli teknolojik yenilikler, gelişmeler elde edilebilmektedir. Ultrasonik yöntemin yemeklik yağ işleme teknolojisinde kullanımı henüz sınırlıdır. Ultrasonik ses dalgaları, oluşturduğu kavitasyon etkisi ile yemeklik yağların rafinasyon basamaklarından birisi olan ağartma aşamasında ağartma topraklarının adsorbsiyon kapasitesi arttırabilecek potansiyele sahiptir. Bu etkisinden yola çıkılarak yemeklik yağların işlenmesinde daha düşük sıcaklık uygulaması, işlem süresinin kısaltılması ve gıdaya dışarıdan bir girdi kabul edilen ağartma toprağı miktarının azaltılması gibi kazanımlar söz konusudur.

Bu çalışmada yemeklik yağların rafinasyon adımlarından birisi olan ağartma aşamasının teknolojik olarak geliştirilebilmesi için ultrasonik yöntem uygulanarak renk giderimleri başta olmak üzere çeşitli oksidatif etkileri incelenmiştir. Bu işlemler için gıdaları giderilmiş ve nötrleştirilmiş kanola, soya ve pamuk yağları kullanılmıştır. Yapılan literatür taraması ve yemeklik yağların ağartma tekniklerinin incelenmesi sonucunda

etkili olması muhtemel faktörler göz önüne alınarak bu faktörleri içeren deneme noktaları Yüzey Merkezli Yanıt Yüzey Metodu Merkezi Kompozit Tasarım oluşturulmuştur. Konvensiyonel ağartma yöntemine alternatif olarak ultrasonik yöntemin kullanılabilmesi için etkili olması muhtemel faktörler farklı sıcaklık aralığı, işlem süresi aralığı, ağartma toprağı miktarı aralığı olarak belirlenmiştir. Bu tasarım sonucunda yapılan optimizasyon işlemi sonucu ağartma işlemindeki renk giderim yüzdeleri dikkate alınarak optimum noktadaki sıcaklık, işlem süresi, ağartma toprağı değerleri belirlenmiştir. Optimum nokta olarak belirlenen bu değerler baz alınarak yapılan ultrasonik ağartma işlemi ile aynı ağartma toprağı miktarının kullanıldığı konvensiyonel ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu ağartma işlemleri sırasında 30 dakika boyunca 5 dakikada bir (pamuk yağı için 24 dakika boyunca 3 dakikada bir) numunler alınmış ve renk giderimleri ile oksidatif etkiler incelenmiştir. Her iki yöntem için sarı-kırmızı renk giderim oranları, serbest yağ asitliği oluşumu, peroksit, p-Anisidin, konjuge dien-trienler miktarlarındaki değişimler ve yağ asidi profillerindeki değişimler incelenmiş bunun yanında bu faktörler Anova testine tabi tutularak istatistiksel olarak karşılaştırma testleri yapılmıştır.

Yapılan testler sonucunda, yağların türüne, yapısına, uygulanan ön işlem koşullarına bağlı olarak ultrasonik yöntemin konvensiyonel yöntemle göre sıcaklık derecesini % 10–25 aralığında düşürebildiği, işlem süresini % 17–50 aralığında kısaltabildiği ve işlem süresinin uzamasına bağlı olarak % 3–34 aralığında daha fazla renk giderimi yapabildiği belirlenmiştir.

Kanola yağı ile yapılan çalışmalarda 100 °C’de konvensiyonel yöntemin 30 dakikada ulaştığı 15 sarı renk değerine 75 °C’de ultrasonik yöntem 15 dakikada ulaşmıştır. Benzer şekilde 100 °C’de konvensiyonel yöntemin 10 dakikada ulaştığı 1,5 kırmızı renk değerine 75 °C’de ultrasonik yöntem de 10 dakikada ulaşmıştır. İşlem süresinin artması yüksek sıcaklık uygulaması ile 30 dakika sonunda 100 °C’de konvensiyonel yöntem 1,4 kırmızı renk değerine 75 °C’de ultrasonik yöntem 1,5 kırmızılık değerine ulaşmıştır.

Soya yağı için yapılan çalışmalarda 100 °C’de konvensiyonel yöntemin 30 dakika boyunca renk giderim değerleri incelendiğinde 87,5 °C’de ultrasonik yöntemin sağladığı renk giderim oranları ile paralel sonuçlar verdiği görülmüştür. Benzer şekilde 100 °C’de konvensiyonel yöntemin 30 dakikada ulaştığı 1,5 kırmızı renk değerine 87,5 °C ve 100 °C’de ultrasonik yöntem ile 15 dakikada ulaşılmıştır. İşlem süresinin artması artmasına

bağlı olarak 30 dakika sonunda 100 °C’de konvansiyonel yöntem 1,1 kırmızı renk değerine ulaşmışken ultrasonik yöntemde ise kırmızılık değerinin arttığı görülmüştür.

Pamuk yağı ile yapılan çalışmalarda 100 °C’de konvansiyonel yöntemin 24 dakikada ulaştığı 28 sarı renk değerine 90 °C’de ultrasonik yöntem 12 dakikada ulaşmıştır. Benzer şekilde 100 °C’de konvansiyonel yöntemin 9 dakikada ulaştığı 1,4 kırmızı renk değerine 90 °C’de ultrasonik yöntemde de 9 dakikada ulaşmıştır. İşlem süresinin artması yüksek sıcaklık uygulaması ile 24 dakika sonunda 100 °C’de konvansiyonel yöntem 1,1 kırmızı renk değerine 90 °C’de ultrasonik yöntem 1,2 kırmızılık değerine ulaşmıştır.

Bu kazanımlar dikkate alındığında ayrıca ultrasonik yöntemin uygulanması ile yapılan ağartma işleminde konvansiyonel yönteme göre serbest yağ asitliği oluşumunda istatistiksel olarak bir fark olmadığı görülmüştür. Yağların türüne, yapısına, uygulanan ön işlem koşullarına bağlı olarak birincil oksidasyon ürünü olan peroksit miktarının belli bir seviyeye kadar düşürülebildiği fakat işlem süresinin artmasıyla bu miktarın ikincil oksidasyon ürünü p-Anisidin, konjuge dien ve trienlerin miktarlarında artışa neden olduğu da belirlenmiştir. Uygulanan ultrasonik şiddetin ve sürenin artışına bağlı olarak yükselen sıcaklık değerinin artışı birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerindeki artışı hızlandırdığı görülmüştür. İkincil oksidasyon ürünleri büyük ölçüde uçucu bileşikler olduğu için ölçülen miktarlarında değişiklikler gözlemlenebilmektedir ve konvansiyonel yöntemde vakum uygulaması olmasından ötürü ultrasonik yönteme göre düşük miktarda ölçülmesi beklenmektedir. Bu yüzden literatürdeki çalışmalarda da belirtildiği gibi ağartma aşamasında ultrasonik işlemin uygulanması durumunda işlem süresi uzatılmamalıdır. Ayrıca ultrasonik yöntemin konvansiyonel yönteme göre yağ asidi profiline istatistiksel olarak bir etkisi bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgular ile aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Ultrasonik ses dalgalarının etkisi ile oluşan kavitasyon etkisi ile ağartma işleminde ağartma topraklarının adsorbsiyon kapasitesi arttırılabilmektedir.
- Yağların türüne, yapısına, uygulanan ön işlem koşullarına bağlı olarak ağartma işleminde ultrasonik yöntem konvansiyonel yönteme göre sıcaklık derecesini % 10–25 aralığında düşürebilmektedir.

- Yağların türüne, yapısına, uygulanan ön işlem koşullarına bağlı olarak ağartma işleminde ultrasonik yöntem konvansiyonel yöntemle göre işlem süresini % 17–50 aralığında kısaltabilmektedir.
- Yağların türüne, yapısına, uygulanan ön işlem koşullarına bağlı olarak ağartma işleminde ultrasonik yöntem konvansiyonel yöntemle göre işlem süresine bağlı olarak % 3–34 aralığında daha fazla renk giderimi yapabildiği belirlenmiştir.
- Ağartma işleminde ultrasonik yöntemin uygulanması ile konvansiyonel yöntemle göre yağ örneklerinde serbest yağ asitliği oluşumunda istatistiksel olarak bir fark olmadığı görülmüştür.
- Yağların türüne, yapısına, uygulanan ön işlem koşullarına bağlı olarak ultrasonik yöntem ile birincil oksidasyon ürünü olan peroksit miktarının belli bir seviyeye kadar düşürülebilmektedir fakat işlem süresinin artmasıyla bu miktarın ikincil oksidasyon ürünü miktarlarında artışı hızlandırdığı belirlenmiştir.
- Ağartma işleminde ultrasonik yöntemin uygulanması ile konvansiyonel yöntemle göre yağ örneklerinde yağ asidi profillerinde istatistiksel olarak önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür.
- Diğer yağ örneklerine göre soya yağında kırmızı renk miktarının fazla olması ağartma işlemini güçleştirmiştir. Diğer yağlarda yeterli olan 100 °C'lik sıcaklık uygulaması soya yağı için yeterli olmamıştır.
- Tezde yansıtılmayan verilere göre ayçiçeği yağının renk yoğunluğunun oldukça düşük olmasından ötürü ultrasonik işlem uygulamasının bu yağ için konvansiyonel yöntemle göre renk giderimini pek etkilemediği belirlenmiştir.

Bu çalışma verileri ışığında gelecek çalışmalar için aşağıdaki öneriler sıralanabilir.

- Ultrasonik ağartma işlemine vakum uygulaması entegre edilerek ağartma etkinliğinin geliştirilmesi incelenebilir. Oksidasyon ürünleri miktarının azaltılmasına yönelik çalışma yapılabilir.
- Benzer yöntem ile asiditesi artmış farklı ağartma toprakları kullanılarak ağartma işlemleri gerçekleştirilerek ağartma etkinliği, oksidatif etkiler incelenebilir.

- Kanola, soya, pamuk, ayçiçek yağları dışındaki diğer endüstriyel yemeklik yağlar için benzer çalışma dizayn edilebilir.
- Ağartma işlemleri sonrası yağdan uzaklaştırılan ağartma topraklarının birlikte sürüklediği yağın ekstraksiyonu ve bu yağın değerlendirilmesine yönelik çalışmalar ultrasonik yöntem kullanılarak geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Chandrapala J., Oliver C., Kentish S. ve Ashokkumar M., (2012). “Ultrasonics in food processing”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(5):975–983.
- [2] Majid, I., Nayik, G. A. ve Nanda, V., (2015). “Ultrasonication and Food Technology : A Review”, *Cogent Food & Agriculture*, 20(1):1–11.
- [3] Jahouach-Rabai, W., Trabelsi, M., Van Hoed, V., Adams, A., Verhé, R., De Kimpe, N. ve Frikha, M. H., (2008). “Influence of Bleaching by Ultrasound on Fatty Acids and Minor Compounds of Olive Oil. Qualitative and Quantitative Analysis of Volatile Compounds (by SPME Coupled to GC/MS)”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (4):590–597.
- [4] Chew, S. C., Tan, C. P. ve Nyam, K. L., (2017). “Optimization of Bleaching Parameters in Refining Process of Kenaf Seed Oil with a Central Composite Design Model”, *Journal of Food Science*, 82(7):1622-1630.
- [5] Aachary, A. A., Liang, J., Hydamaka, A., Eskin, N. A. M. ve Thiyam-Holländer, U., (2016). “A New Ultrasound-assisted Bleaching Technique for Impacting Chlorophyll Content of Cold-pressed Hempseed Oil”, *LWT - Food Science and Technology*, 72:439–446.
- [6] Abedi, E., Sahari, M. A., Barzegar, M. ve Azizi, M. H., (2015). “Optimisation of Soya Bean Oil Bleaching by Ultrasonic Processing and Investigate the Physico-chemical Properties of Bleached Soya Bean Oil”, *International Journal of Food Science and Technology*, 50(4):857–863.
- [7] Chemat, F., Grondin, I., Sing, A. S. C. ve Smadja, J., (2004). “Deterioration of Edible Oils During Food Processing by Ultrasound”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(1):13–15.
- [8] Hamdaoui, O. ve Naffrechoux, E., (2009). “Ultrasonics Sonochemistry Adsorption Kinetics of 4-chlorophenol Onto Granular Activated Carbon in the Presence of High Frequency Ultrasound”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16:15–22.
- [9] Su, D., Xiao, T., Gu, D., Cao, Y. Jin, Y., Zhang, W. ve Wu, T., (2013). “Ultrasonic Bleaching of Rapeseed oil: Effects of Bleaching Conditions and Underlying Mechanisms”, *Journal of Food Engineering*, 117(1):8–13.
- [10] Abbasi, R., Gharachorloo, M., Ghavami, M., Mahmood-Fashandi, H. ve Mousavi Khaneghah, A., (2017). “The Effect of Ultrasonic Waves in Bleaching of Olive and Sunflower Oils and Comparison with Conventional Bleaching”, *Journal of*

Food Processing and Preservation, 41(4):1–7.

- [11] Hosseini, S., Gharachorloo, M., Tarzi, B. G., Ghavami M. ve Bakhoda, H., (2015). “Effects of Ultrasound Amplitude on the Physicochemical Properties of Some Edible Oils”, *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists Society*, 92(11–12):1717–1724.
- [12] Nassar, M. Y., Abdelrahman, E. A., Aly, A. A. ve Mohamed, T. Y., (2017). “A Facile Synthesis Of Mordenite Zeolite Nanostructures For Efficient Bleaching Of Crude Soybean Oil and Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Media”, *Journal of Molecular Liquids*, 248:302–313.
- [13] Fereidoon S., (2005). “Bailey’s Industrial Oil and Fat Products”, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [14] Roccisano, D., Kumaratilake, J., Saniotis, A. ve Henneberg M., (2016). “Dietary Fats and Oils : Some Evolutionary and Historical Perspectives Concerning Edible Lipids for Human Consumption”, *Food and Nutrition Sciences*, 7(8): 689–702.
- [15] Shurtleff, W. ve Aoyagi, A., (2016). History of Soybean Crushing Soy Oil and Soybean Meal 980-2016, http://www.soyinfocenter.com/HSS/soybean_crushing1.php, 31 Eylül 2018.
- [16] Pitts, M., Dorling, D. ve Pattie, C., (2007). “Oil for Food: The Global Story of Edible Lipids”, *Journal of World-Systems Research* 13(1):12–32.
- [17] USDA Foreign Agriculture Services, (2018). “Oil Seeds World Markets and Trade”, <https://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>, 31 Eylül 2018.
- [18] O’Brien, R. D., (2004). “Fats and oils: Formulating and Processing for Applications“, CRC press, New York.
- [19] Tıraş M., (2006) “Türkiye’de Kanola Tarımı”, *Doğu Coğrafya Dergisi*, 21:159–172.
- [20] Kayahan, M., (2004). “Yağlı Tohumlarda Ham Yağ Üretim Teknolojisi“, Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi no:7.
- [21] TÜİK, Yağlı Tohumlar 1988-2017 İstatistiksel Verileri, <http://www.tuik.gov.tr/Start.do>, 31 Eylül 2018.
- [22] Didi, M. A., Makhoukhi, B., Azzouz, A. ve Villemin, D., (2009). “Colza Oil Bleaching Through Optimized Acid Activation of Bentonite. A Comparative Study”, *Applied Clay Science*, 42(3–4):336–344.
- [23] Hussin, F., Aroua, M. K. ve Daud W. M. A. W., (2011). “Textural Characteristics, Surface Chemistry and Activation of Bleaching Earth: A Review”, *Chemical Engineering Journal*, 170(1):90–106.
- [24] Pohndorf, R. S., Jr, T. R. S. C. ve Pinto, L. A. A., (2016). “Kinetics and Thermodynamics Adsorption of Carotenoids and Chlorophylls in Rice Bran Oil Bleaching”, *Journal of Food Engineering*, 185:9–16.
- [25] Ortega-García, J., Medina-Juárez, L. A., Gámez-Meza, N. ve Noriega-Rodríguez, J. A., (2005). “Optimisation of Bleaching Conditions for Soybean Oil Using Response Surface Methodology”, *Food Science and Technology International*, 11(6):443-449.

- [26] Asgari, S., Sahari, M. A. ve Barzegar, M., (2017). "Practical Modeling and Optimization of Ultrasound-Assisted Bleaching of Olive Oil Using Hybrid Artificial Neural Network-Genetic Algorithm Technique", *Computers and Electronics in Agriculture*, 140:422–432.
- [27] Mahmood-Fashandi, H., Ghavami, M., Gharachorloo, M., Abbasi, R. ve Mousavi Khaneghah, A., (2017). "Using of Ultrasonic in Degumming of Soybean and Sunflower Seed Oils: Comparison with the Conventional Degumming", *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(1):1–7.
- [28] Van Nieuwenhuyzen, W. ve Tomás, M. C., (2008). "Review Article Update on vegetable Lecithin and Phospholipid Technologies", *The European Journal of Lipid Science and Technology*, 110:472–486.
- [29] Fan, X., Burton, R. ve Austic, G., (2010). "Conversion of Degummed Soybean Oil to Biodiesel: Optimization of Degumming Methods and Evaluation of Fuel Properties", *International Journal of Green Energy*, 7(6):593–599.
- [30] Dijkstra, A. J. ve Martin, V., (1989). "The Total Degumming Process," *JAOCs*, 66:7.
- [31] Kuleasan, S. ve Tekin, A., (2008). "Alkaline Neutralization of Crude Soybean Oil by Various Adsorbents", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(3):261–265.
- [32] Wei, J., Chen, L., Qui, X., Wenjun H., Hua, S., Xiaolong, C., Bai, Y., Gu, X., Wang, C., Chen, H., Hu, R., Zhang, H. ve Shen, G., (2015). "Food and Bioproducts Processing Optimizing Refining Temperatures to Reduce the Loss of Essential Fatty Acids and Bioactive Compounds in Tea Seed Oil", *Food and Bioproducts Processing*, 94:136–146.
- [33] Society, G. ve Science, F., (2001). "Bleaching of Edible Fats and Oils," *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103:505–508.
- [34] Abedi, E., Sahari, M. A. ve Hashemi, S. M. B., (2017). "Accelerating Bleaching of Soybean Oil by Ultrasonic Horn and Bath Under Sparge of Helium, Air, Argon and Nitrogen Gas", *Journal of Food Processing and Preservation*, 41: 3.
- [35] Abedi, E., Sahari, M. A., Barzegar, M. ve Azizi, M. H., (2016). "Designing of High Voltage Electric Field for Soybean and Sunflower Oil Bleaching", *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 36:173–180.
- [36] Morad, N. A., Aziz, M. k. A. ve Zin, M., (2006). "Process Design in Degumming and Bleaching of Palm Oil", *Centre of Lipids Engineering and Applied Research, Universiti Teknologi Malaysia, Research Vote No: 74198*.
- [37] Kayahan, M., (2004). "Yağlı Tohumlarda Ham Yağ Üretim Teknolojisi", *Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi no:7*.
- [38] Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R. V., Roland, S., Christian, G., Wim, D. M., Antonio, J. A., (2013). "Adsorption of Carotenes and Phosphorus from Palm Oil Onto Acid Activated Bleaching Earth: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", *Journal of Food Engineering*, 118(4):341–349.
- [39] Asgari, S., Sahari, M. A. ve Barzegar, M., (2018). "Ultrasound-Assisted Bleaching of Olive Oil: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics", *Journal of Food Engineering*, 224:37–44.

- [40] Adataş A., (2005). Çeşitli Küller Üzerinde Yağ Asidlerinin Adsorpsiyonu / The Adsorption of Fatty Acids on the Various Ashes, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [41] Ribeiro, M. H. L., Lourenço, P. A. S., Monteiro, J. P. ve Ferreira-Dias, S., (2001). “Kinetics of Selective Adsorption of Impurities From A Crude Vegetable Oil In Hexane to Activated Earths and Carbons”, *European Food Research and Technology*, 213(2):132–138.
- [42] Topkafa, M., Ayyildiz, H. F., Arslan, F. N., Kucukkolbasi, S., Durmaz, F., Sen, S. ve Kara, H., (2013). “Role of Different Bleaching Earths for Sunflower Oil in a Pilot Plant Bleaching System”, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 63(3):147–154.
- [43] Junmao, T., Zhansheng, W. U., Xifang, S. U. N. ve Xiaolin, X. U., (2008). “Adsorption Kinetics of Carotene and Chlorophyll onto Acid-Activated Bentonite in Model Oil”, 16(2):270–276.
- [44] Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R., Verhe, R., Stevens, C., De Greyt, W. ve Meirelles, A. J. A., (2014). “Effect of Type of Bleaching Earth on the Final Color of Refined Palm Oil”, *LWT - Food Science and Technology*, 59(2P2): 1258–1264.
- [45] Çalışkan T., Rafinasyon İşlemlerinin Bitkisel Yağlarda İzomeri Oluşumu ve Oksidatif Stabilité Üzerine Etkisi, (2008). Ankara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [46] Škevin, D., Domijan, T., Kraljić, K., Kljusurić, J. G., Nederal, S. ve Obranović, M., (2012). “Optimization of bleaching parameters for soybean oil”, *Food Technology and Biotechnology*, 50:(2)199–207.
- [47] Kamboh M. A., Memon S., Zardari L. A., Nodeh H. R., Sherazi S. T. H., ve Yilmaz M., (2018). “Removal of toxic metals from canola oil by newly synthesized calixarene-based resin”, *Turkish Journal of Chemistry*, 42(3):918–928.
- [48] Santos C. S. P., Cruz R., Cunha S.C. ve Casal S., (2013). “Effect of cooking on olive oil quality attributes”, *Food Research International*, 54(2):2016–2024.
- [49] Sabah E., (2007). “Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-a adsorption by acid-activated sepiolite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1):1–7.
- [50] Sarier N. ve Guler C., (1989). “The mechanism of β - Carotene adsorption on activated montmorillonite”, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 66(7): 917–923.
- [51] Güzel B. H., (2013). Inactivation of Foodborne Pathogens and Enzymes by Ultrasound under Pressure at Non-Lethal and Lethal Temperatures in Apple and Orange Juices, pHD Thesis, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.
- [52] Chemat F., Grondin I., Costes P., Moutoussamy L., Sing A. C. S. ve Smadja J., (2004). “High power ultrasound effects on lipid oxidation of refined sunflower oil”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(5):281–285.
- [53] Ngo T. H. D. ve Ngo D. N., (2017). “Effects of low-frequency ultrasound on heterogenous deacetylation of chitin”, *International Journal of Biological*

Macromolecules, 104:1604–1610.

- [54] Topkaya, M., (2013). “Yenilebilir Nar Çekirdeği Yağının Rafinasyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [55] García-Moreno, P. J., Guadix, A., Gómez-Robledo, L., Melgosa, M. ve Guadix E. M., (2013). “Optimization of bleaching conditions for sardine oil”, *Journal of Food Engineering*, 116(2):606–612.
- [56] Durmaz, G., (2008). “Kayısı Çekirdeği Yağının Oksidatif Stabilitesi ve Antioksidan Özelliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [57] Head J. T. M. ve Kinyanjui J., (2014). “Evaluating the Purity of Olive Oil using the Shimadzu UV-1800 Spectrophotometer”, 19:19–21.
- [58] İçyer N. C., (2012). “Nar Kabuğu Fenolik Bileşiklerinin Su ile Ekstraksiyonu ve Bu Ekstraktların Mikroenkapsülasyonu“, Yüksek Lisans Tezi , Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [59] G. Gürbüz, (2015). “Deri Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Elektro- Fenton Yöntemleri İle Arıtımında Rsm Kullanılarak Proses Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] Nwabanne, J.T. ve Ekwu, F. C., (2013). “Experimental Design Methodology Applied to Bleaching of Palm Oil Using Local Clay“, *International Journal of Applied Science and Technology*, 3(4):69–77.
- [61] Box G. E. P. ve Draper N. R., 1987. *Empirical model-building and response surfaces*, c. 424., Wiley, New York.
- [62] Martínez K. D. ve Pilosof A. M. R., (2012). “Food Hydrocolloids Relative viscoelasticity of soy protein hydrolysate and polysaccharides mixtures at cooling conditions analyzed by response surface methodology”, *Food hydrocolloids*, 26(1):318–322.
- [63] Brooks D. D., Berbesi R., ve Hodgson A. S., “Optimization of Bleaching Process”, *AOCS Lipid Library*. <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats/content.cfm?ItemNumber=40321>, 31 Eylül 2018.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Necattin Cihat İÇYER
Doğum Tarihi ve Yeri : 1987, Ankara
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ncicyer@yildiz.edu.tr, ncihaticyer@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Gıda Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013–2018
Yüksek Lisans	Gıda Mühendisliği	Erciyes Üniversitesi	2010–2012
Lisans	Gıda Mühendisliği	İnönü Üniversitesi	2005–2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014–2018	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2013–2014	Muş Alparslan Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2011–2012	Erciyes Üniversitesi	TÜBİTAK Proje Asistanı
2011	Tarhanacıoğlu Süt ve Süt Ürünleri	Üretim Sorumlusu

YAYINLARI

Makale

1. İçyer N.C., Durak M.Z., "Ultrasound–assisted bleaching of canola oil: Improve the bleaching process by central composite design", *LWT–Food Science and Technology*, Vol.97, Pp.640–647, 2018
2. Çırak O., İçyer N.C., Durak M.Z., "Rapid detection of adulteration of milks from different species using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)", *Journal of Dairy Research*, vol.85, pp.222–225, 2018
3. İçyer N.C., Törnük F., Arici M., Toker Ö.S., Karasu S., "Microencapsulation of fig seed oil rich in polyunsaturated fatty acids by spray drying", *Journal of Food Measurement And Characterization*, vol.11, pp.50-57, 2017
4. İçyer N.C., Toker Ö.S., Karasu S., Törnük F., Bozkurt F., Arici M., et al., "Combined design as a useful statistical approach to extract maximum amount of phenolic compounds from virgin olive oil waste", *LWT–Food Science and Technology*, vol.70, pp.24–32, 2016
5. Cam M., İçyer N.C., "Phenolics of pomegranate peels: extraction optimization by central composite design and alpha glucosidase inhibition potentials", *Journal of Food Science and Technology–Mysore*, vol.52, pp.1489–1497, 2015
6. Cam M., İçyer N.C., Erdogan F., "Pomegranate peel phenolics: Microencapsulation, storage stability and potential ingredient for functional food development", *LWT–Food Science and Technology*, vol.55, pp.117–123, 2014
7. Dinç M., Aslan D., İçyer N.C., Çam M., "Gilaburu Suyunun Mikroenkapsülasyonu", *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, cilt.7, no.2, ss.1–11, 2012

Bildiri

1. Olive paste powder: Potential Ingredient for increasing functionality of many traditional foods., Sarajevo, Ekim 2015
2. Nar Çekirdeği Yağı Ekstraksiyonunun Optimizasyonu Ve Çekirdek Yağının Özellikleri., Hatay, Ekim 2012
3. Microencapsulation Of Pomegranate Peel Phenolics., Toronto, Ekim 2012
4. Gilaburu Suyunun Mikroenkapsülasyonu, Hatay, Ekim 2012
5. Optimization Of Polyphenol Extraction From Pomegranate Peel By Response Surface Methodology, İstanbul, Ekim 2011

Proje

1. "Kıyma ve Kıyma Ürünlerinde Yağ Oranının Standardizasyonu için Pratik Cihaz Geliştirilmesi" TÜBİTAK Projesi, 2170445, Yürütücü, 2018
2. "Fındık ve Ayçekirdeği Yağı Rafinasyonunda Ultrasonik Uygulamalar ile Ağartma Prosesinin İyileştirilmesi", BAP Doktora, FDK–2017–3131, Araştırmacı, 2018
3. "Nar Kabuğu Fenolik Bileşiklerinin Su ile Ekstraksiyonu ve Mikroenkapsülasyonu", BAP Y.Lisans, FBY–11–3733, Araştırmacı, 2012
4. "Nar Kabuğu Ve Çekirdeği Fonksiyonel Bileşikleri İle Zenginleştirilmiş Dondurma Üretimi", TÜBİTAK Projesi, 110O594, Bursiyer, 2013