

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**RAFİNASYON VE MOLEKÜLER DESTİLASYON KOŞULLARININ PİRİNA
YAĞINDAKİ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH)
ÜZERİNE ETKİSİ**

S. Sezer KIRALAN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2017**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

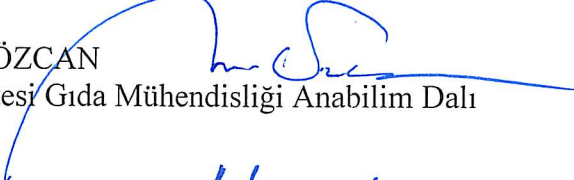
S. Sezer KIRALAN tarafından hazırlanan “**Rafinasyon ve Moleküler Destilasyon Koşullarının Pirina Yağındaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) Üzerine Etkisi**” adlı tez çalışması 05/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aziz TEKİN 
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Ali BAYRAK 
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Aziz TEKİN 
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Musa ÖZCAN 
Selçuk Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ferruh ERDOĞDU 
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Behiç MERT 
Orta Doğu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi sırasında etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

05.01.2017

S. Sezer KIRALAN

ÖZET

Doktora Tezi

RAFİNASYON VE MOLEKÜLER DESTİLASYON KOŞULLARININ PİRİNA YAĞINDAKİ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH) ÜZERİNE ETKİSİ

S. Sezer KIRALAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Bu çalışmada, rafinasyon aşamalarında (degumming, nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon) uygulanan işlem koşullarının ve moleküler destilasyon işleminin pirina yağında bulunan 15 polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) (Piren, krisen, naftalin, antrasen, asenaften, floren, fenantren, floranten, benzo(a)piren, benzo(b)floranten, benzo(a)antrasen, benzo(k)floranten, benzo(g,h,i)perilen, dibenzo(a,h)antrasen, indeno(1,2,3-cd)piren) bileşiklerinin yağdan uzaklaştırılmasına etkisi incelenmiştir. Su ve asit ile yapılan degumming işleminde %1, %2 su ve %0.1, %0.2, %0.3 fosforik asit kullanılırken, nötralizasyon işleminden sonra 3 ayrı yıkama yapılmıştır. Ağartma işleminde %3 ağartma toprağı ile birlikte %0.3, 0.6 ve 0.9 oranlarında aktif kömür kullanılmıştır. Deodorizasyon işlemi ise 230°C sıcaklıkta 0.5, 1 ve 5 mbar basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Damıtma işleminde, farklı sıcaklık (110°, 130°, 150°, 170°, 190°, 210° ve 230°C) ve farklı basınç (0.05, 0.5 ve 5 mbar) işlem değerleri kullanılmıştır. PAH analizleri, HPLC cihazında floresans dedektör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Rafinasyon işleminin etkinliğinin değerlendirilmesi amacıyla, pirina yağlarının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri belirlenmiştir.

Sonuçlar, degumming işleminde en fazla toplam PAH azalışının (%82) %1 su ile yapılan degumming işlemiyle gerçekleştiği bulunmuştur. Nötralizasyon işlemi sonunda toplam PAH miktarı %94 oranında azalmıştır. Ağartma işleminde kullanılan %0.9 aktif kömür PAH'ları %91 oranında azaltmıştır. Deodorizasyonda en etkili PAH azalışı 230°C, 0.5 mbar basınç altında sağlanmıştır. Damıtma uygulamalarının tümü PAH birleşiklerini uzaklaştırmada etkili olurken, en fazla PAH azalışı 230°C sıcaklıkta 0.05 mbar basınç altında yapılan damıtma sonrasında gözlenmiştir. Rafinasyon uygulamaları sonunda, pirina yağı örneklerinde belirlenen serbest yağ asitliği ve peroksit değerleri Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğine uygun bulunmuştur. Ağartma sonunda, pirina yağlarının L* ve b* değerleri önemli oranda artarken a* değerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Ocak 2017, 92 sayfa

Anahtar Kelimeler: Pirina yağı, PAH, rafinasyon, degumming, nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon, moleküler destilasyon

ABSTRACT

Ph. D Thesis

EFFECT OF RAFINATION AND MOLECULAR DISTILLATION CONDITIONS ON POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) OF OLIVE POMACE OIL

S. Sezer KIRALAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

In this study, the effects of process conditions of refining steps (degumming, neutralization, bleaching and deodorization) and molecular distillation on the removal of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) (naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthrene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo[a]pyrene, benzo(k)fluoranthene, benzo(b)fluoranthene; dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1.2.3-cd)pyrene) from olive pomace oil were investigated. During water and acid degumming 1%, 2% water and 0.1%, 0.2%, 0.3% phosphoric acid were used. The oil was subjected to three separate wash after neutralization. In bleaching process, 3% of bleaching earth with 0.3, 0.6 and 0.9% of activated carbon was used. The deodorization was performed at 230°C under 0.5, 1 and 5 mbar pressures. During shorth-path distillation, elevated temprature (110°, 130°, 150°, 170°, 190°, 210° and 230°C) and pressure (0.05, 0.5 and 5 mbar) parameters were used. PAH analyses were carried out by HPLC with fluorescence detector. Free fatty acid contents, color and peroxide values of olive pomace oils were determined to evaluate the oil quality.

Results have shown that during degumming process the highest PAH removal (82%) was observed using 1% of water. The total PAH reduction with neutralization was 94%. Bleaching with 0.9% activated carbon was provided 91% total PAH reduction. During deodorization, 230°C temprature and 0.5 mbar pressure condition was the most effective parameter for total PAH reduction. All shorth-path applications showed a signifcant effect on reducing of PAHs while at 230°C temprature and 0.05 mbar pressure led to the most significant reduction. After refining process, free fatty acid and peroxide value were consistent with Turkish Food Codex Communique of Olive Oil and Olive Pomace Oil. At the end of bleaching, L* and b* values were significantly increased but a* values were decreased.

Jan 2017, 92 pages

Key Words: Olive pomace oil, PAH, rafination, degumming, neutralization, bleaching, deodorization, molecular distillation

TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, saygıdeğer danışmanım Sn. Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı); lisansüstü eğitimim süresince bilgi ve birikimleri ile yol gösteren değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ali BAYRAK'a (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı); çalışmalarımda bilgi ve tecrübesini esirgemeyen Tez İzleme Komitesi değerli üyesi Sn. Prof. Dr. Musa ÖZCAN'a (Selçuk Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı); PAH analizleri konusunda bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Dr. İsra TOPTANCI'ya (İstanbul Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü); doktora çalışmalarım sürecinde desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Dr. Kübra Şahin ÖZKAN'a (Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü); Araş Gör. Güliz HASKARACA'ya (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Dr. Onur KETENOĞLU'na; hayatımın tüm aşamalarında beni destekleyen ve yanımda olan sevgili annem, babam ve kardeşlerime; sadece doktora sürecinde değil her zaman desteği ve hoşgörüsü ile yanımda olan sevgili eşim Mustafa KIRALAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, 15B0443002 nolu ve “Rafinasyon ve destilasyon koşullarının bitkisel yağlardaki polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) üzerine etkisi” konulu Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordiasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

S. Sezer KIRALAN

Ankara, Ocak 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Pirina Yağı	4
2.2 Rafinasyon	6
2.2.1 Degumming.....	7
2.2.2 Nötralizasyon	9
2.2.3 Ağartma	11
2.2.4 Deodorizasyon	13
2.3 Moleküler Destilasyon	17
2.4 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)	21
2.4.1 Sağlık üzerine etkileri	26
2.4.2 Yasal düzenlemeler	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1 Materyal	29
3.1.1 Kimyasallar.....	29
3.2 Yöntem	29
3.2.1 Pirina yağının rafinasyonu	29
3.2.1.1 Degumming.....	30
3.2.1.2 Nötralizasyon	32
3.2.1.3 Ağartma (Renk açma).....	31

3.2.1.4 Deodorizasyon	32
3.2.2 Moleküler Destilasyon	32
3.2.3 PAH Tayini	33
3.2.4 Pirina yağı kalite analizleri	43
3.2.4.1 Peroksit değeri tayini	43
3.2.4.2 Serbest yağ asitliği tayini	43
3.2.4.3 Yağlarda renk tayini	43
3.2.5 İstatistiki analiz	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
4.1 Rafinasyon Basamaklarının Pirina Yağından PAH'ların Uzaklaştırılması Üzerine Etkisi	44
4.1.1 Degumming işleminin ham pirina yağından PAH'ların uzaklaştırılması üzerine etkisi	44
4.1.2 Nötralizasyon işleminin pirina yağından PAH'ların uzaklaştırılması üzerine etkisi.....	49
4.1.3 Ağartma işleminin nötralize pirina yağı PAH'larının uzaklaştırılması üzerine etkisi.....	54
4.1.4 Deodorizasyon işleminin pirina yağından PAH'ların uzaklaştırılması üzerine etkisi.....	59
4.2 Moleküler Destilasyon Uygulamalarının Pirina Yağından PAH'ları Uzaklaştırılması Üzerine Etkisi.....	64
4.3 Rafinasyon Süresince Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler	73
4.3.1 Peroksit değişimine ilişkin bulgular	73
4.3.2 Serbest asitlik değişimine ilişkin bulgular	74
4.3.3 Renk indeksi değişimine ilişkin bulgular	75
5. SONUÇ	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ.....	90

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat
µg/kg	Mikrogram/kilogram
µL	Mikrolitre
mbar	Milibar
mL	Mililitre
nm	Nanometre
NaoH	Sodyumhidroksit
rpm	Dakikada devir
%	Yüzde

Kısaltmalar

dak.	Dakika
EFSA	European Food Safety Authority (Avrupa gıda güvenliği birliği)
EU	Commission Regulation (Avrupa birliği komisyonu)
FLD	Fluorescence Detector (Florasan dedektör)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi)
IARC	International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
TGK	Türk Gıda Kodeksi
US-EPA	United States Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fiziksel ve kimyasal rafinasyon akım şemaları	6
Şekil 2.2 Nötr gliserid ve bazların oluşturduğu sabunlaşma tepkimesi	10
Şekil 2.3 Ağartma ile peroksit parçalanması ve oluşan ürünler	12
Şekil 2.4 İnce film evaporatör (1:Besleme, 2:Distilat, 3:Atık, 4:Isıtma, 5:Soğutma, 6:Vakum).....	18
Şekil 2.5 Kısa yollu (short-path) evaporatör (1:Besleme, 2:Distilat, 3:Atık, 4:Isıtma,5:Soğutma, 6:Vakum).....	19
Şekil 2.6 Polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiklerinin kimyasal yapısı	23
Şekil 3.1 Naftalin standart eğrisi	35
Şekil 3.2 Asenaften standart eğrisi	36
Şekil 3.3 Floren standart eğrisi	36
Şekil 3.4 Fenantren standart eğrisi	37
Şekil 3.5 Antrasen standart eğrisi	37
Şekil 3.6 Floranten standart eğrisi	38
Şekil 3.7 Piren standart eğrisi	38
Şekil 3.8 Benzo(a)antrasen standart eğrisi	39
Şekil 3.9 Krisen standart eğrisi	39
Şekil 3.10 Benzo(b)floranten standart eğrisi	40
Şekil 3.11 Benzo(k)floranten standart eğrisi	40
Şekil 3.12 Benzo(a)piren standart eğrisi	41
Şekil 3.13 Dibenzo(a,h)antrasen standart eğrisi	41
Şekil 3.14 Benzo(g,h,i)perilen standart eğrisi	42
Şekil 3.15 Indeno(1,2,3,cd)piren standart eğrisi	42
Şekil 4.1 Farklı degumming uygulamaları sonrasında hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir).....	46
Şekil 4.2 Farklı degumming uygulamaları sonrasında ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir).....	47
Şekil 4.3 Farklı degumming uygulamaları sonrasında toplam PAH miktarı azalışı (%)	48

Şekil 4.4 Farklı degumming uygulamaları sonrasında toplam 4PAH miktarı azalışı	49
Şekil 4.5 Nötralizasyonun yıkama aşamalarında hafif PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir).....	51
Şekil 4.6 Nötralizasyonun yıkama aşamalarında ağır PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	52
Şekil 4.7 Nötralizasyonun yıkama aşamalarında toplam PAH miktarı azalışı	53
Şekil 4.8 Nötralizasyonun yıkama aşamalarında toplam 4PAH miktarı azalışı	54
Şekil 4.9 Farklı ağartma uygulamaları sonrasındaki hafif PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir).....	56
Şekil 4.10 Farklı ağartma uygulamaları sonrasındaki ağır PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	57
Şekil 4.11 Farklı ağartma uygulamaları sonrasında toplam PAH miktarı azalışı	58
Şekil 4.12 Farklı ağartma uygulamaları sonrasında toplam 4PAH miktarı azalışı	59
Şekil 4.13 Deodorizasyon uygulamaları sonrasındaki hafif PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	61
Şekil 4.14 Deodorizasyon uygulamaları sonrasındaki ağır PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	62
Şekil 4.15 Deodorizasyon sonrasında toplam PAH miktarındaki azalışı	63
Şekil 4.16 Deodorizasyon sonrasında toplam 4PAH miktarı azalışı	64
Şekil 4.17 Ağartılmış pirina yağının farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılması sonrasında toplam PAH miktarı azalışı	70
Şekil 4.18 Ağartılmış pirina yağının farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılması sonrasında toplam 4PAH miktarındaki azalışı	72
Şekil 4.19 Pirina yağının rafinasyonu sırasında farklı rafinasyon aşamalarında uygulanan koşullarda pirina yağının peroksit değerindeki değişim.....	73
Şekil 4.20 Pirina yağının rafinasyonu sırasında farklı rafinasyon aşamalarında uygulanan koşullarda pirina yağının CIE L*a*b* renk değerlerindeki değişim	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Farklı yöntemler kullanılarak yağa işlenen zeytinlerden elde edilen pirinelerin karakteristik özellikleri	4
Çizelge 2.2 Fiziksel ve kimyasal rafinasyon uygulamaları ile yağdan uzaklaştırılan bileşikler	7
Çizelge 2.3 İnce film ve kısa yollu (short-path) evaporatör işlem parametreleri.....	17
Çizelge 2.4 PAH bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	25
Çizelge 2.5 US-EPA tarafından öncelikli kirletici olarak kabul edilen 16 PAH	27
Çizelge 3.1 Deodorizasyon çalışmalarında kullanılan işlem koşulları	32
Çizelge 3.2 Destilasyon çalışmalarında kullanılan işlem koşulları.....	33
Çizelge 3.3 PAH için uygulanan elüsyon profili	34
Çizelge 4.1 Ağartılmış pirina yağının farklı basınç ve sıcaklıklarda damıtılmasının hafif PAH miktarları üzerine etkisi	67
Çizelge 4.2 Ağartılmış pirina yağının farklı basınç ve sıcaklıklarda damıtılmasının ağır PAH miktarları üzerine etkisi	68

1. GİRİŞ

Gıda ürünlerinde, üretim aşamasında uygulanan farklı yöntemler ve çevresel faktörler sebebiyle polisiklik aromatik hidrokarbonlar bulunmaktadır. Bu bileşikler gıdalara çevresel yolla bulaşmalarının yanı sıra, özellikle ısıtılma işlem reaksiyonları sonucunda oluşurlar ve gıdanın güvenliği açısından risk oluşturlar. PAH bileşiklerinin kanserojen etkisi, hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır (Abdel-Shafy ve Mansour 2016). İnsan sağlığı açısından risk oluşturan PAH bileşikleri, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer, IARC) tarafından olası kanserojen bileşikler olarak adlandırılmaktadırlar (Anonymous 2004).

Toksik ve kanserojen etkilere sahip olan PAH bileşikleri apolar özellikte olmaları sebebiyle yağda çözünmektedir (Mangwani vd. 2016). Üretim ve pişirme koşullarına bağlı olarak gıdalarda oluşan bu bileşikler yağda çözünerek günlük diyet ile vücuda alınmaktadır. Kızartma, kavurma ve tutsüleme gibi pişirme teknikleri gıdalarda PAH oluşumuna neden olmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamaları bu bileşiklerin oluşumunda en önemli etkidir (Houessou vd. 2007, Li vd. 2016, Singh vd. 2016).

Yağlar günlük diyetin önemli öğelerinden biridir. Yağlı meyve ve tohumların işlenmesi, ortamdaki suyun uzaklaştırılması ile sağlanabilmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulanarak yağlı tohumlar kurutulur. Pirina yağı da, ekstraksiyon öncesinde uygulanan yüksek sıcaklık ve kurutma işlemi sonucunda PAH bileşikleri oluşabilmektedir. Bu işlem sırasında oluşan PAH bileşikleri ham yağların bu bileşikler ile kontamine olmasına neden olurlar (Kıralan vd. 2017). Bunun yanında, kontamine su, toprak hava (Kipopoulou vd. 1999) ve ekstraksiyon sırasında kullanılan çözücü (Howard vd. 1968) de yağların PAH ile kontaminasyonuna neden olmaktadır. Yağların işlenmesi sırasında oluşan bu bileşikler, yağın rafinasyonu ile yağdan uzaklaştırılabilmektedir. İnsan sağlığı açısından zararlı olan bu bileşiklerin, oluşumunun önlenmesi ve uzaklaştırılma yöntemlerinin araştırılması ürünün kabul edilebilirliği açısından önem taşımaktadır. Tez çalışması kapsamında, rafinasyonun farklı aşamalarında uygulanan proses koşullarının pirina yağının PAH miktarında meydana gelen azalmaya etkisinin belirlenmesine yönelik çalışmalar ortaya konmuştur.

Rafinasyon, ham yağların tüketilebilir hale gelmesi açısından önem taşımaktadır. Farklı aşamaların uygulandığı rafinasyon işleminin her kademesinde işlenen yağın kalitesinin artırılması amaçlanmaktadır. Uygulanan işlemler oluşan tepkimeler açısından farklılık gösterebilir genel anlamda yağın istenilen nitelikte olması açısından önem taşımaktadırlar. Rafinasyon işlemi, kalite kriterlerine uygun yağ üretilmesine olanak sağlamanın yanı sıra yağda bulunmasını istemediğimiz bir çok bileşiğinde yağdan uzaklaştırılmasına yardımcı olmaktadır. Burada, kullanılan adsorban maddeler ve sıcaklık, basınç gibi işlem parametreleri pestisit, PAH ve benzeri kalıntıların yağdan uzaklaştırılmasında önemli rol oynamaktadır. Tez çalışması kapsamında, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) tarafından mutajenik, genotoksik ve öncelikli kanserojen kirleticiler olarak tanımlanan 16 PAH birleşiminden 15 tanesinin rafinasyon ile yağdan uzaklaştırılma işlemi yapılmıştır. Bu amaçla, degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon aşamalarında farklı parametreler uygulanarak pirina yağından PAH'ların uzaklaştırılmasında en etkili parametreler belirlenmiştir.

Moleküler destilasyon yöntemlerinden olan kısa yollu (shorth-path) destilasyon yöntemi de bir çok zararlı birleşenin yağdan uzaklaştırılmasına olanak sağlamaktadır (Pudel vd. 2016). Yüksek sıcaklık, düşük basınç uygulamasına olanak sağlayan bu yöntem ile istenmeyen bileşikler kolaylıkla yağdan uzaklaştırılmaktadır. Bu işlemde uygun sıcaklık ve basınç dengesinin sağlanması önem taşımaktadır (Zou ve Akoh 2012). Burada uzaklatırmak istenilen bileşiğin moleküler özelliklerinin bilinmesi uygulamalar açısından kolaylık sağlamaktadır. Bu yaklaşım göz önünde bulundurularak, ağartılmış pirina yağı farklı sıcaklık ve basınç parametrelerinde damıtılarak PAH miktarında meydana gelen azalma incelenmiştir. Kısa yollu (short-path) destilasyon yöntemi ile elde edilen veriler çalışmanın buhar destilasyon yönteminde kullanılan işlem parametrelerinin belirlenmesinde de değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada, PAH bileşiklerinin rafinasyon ve moleküler destilasyon yöntemleri kullanılarak etkin bir şekilde yağdan uzaklaştırılabileceği ortaya koyulmaya çalışılmıştır. Burada uygulanan işlemler sırasında önemli kalite kriterlerinde meydana

gelen değişimler de incelenerek, yağın TKG Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde (Anonim 2010) belirlenen kalite kriterlerine uygun olduğu belirlenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Pirina Yağı

Pirina yağı, pirina adı verilen zeytin küspesinin çözücü yardımıyla ekstrakte edilmesi sonucu elde edilmektedir. Zeytinlerin yağa işlenmesinde açığa çıkan katı yan ürün pirina veya zeytin küspesi olarak tanımlanmaktadır. Pirina, yaklaşık olarak % 4-8 oranında yağ içerir ve zeytinyağı işletmeleri için iyi bir gelir kaynağı olarak kabul edilmektedir. Pirina bünyesinde su, yağ ve kuru madde bulundurmaktadır. Pirinanın içermiş olduğu yağ miktarı, zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemle göre farklılık göstermektedir (Çizelge 2.1). Pres ile sıkılan zeytinyağından elde edilen pirina küspesinin içermiş olduğu yağ miktarı, santrifüj yöntemi ile elde edilen pirina küspesinden elde edilen yağa göre daha fazladır.

Çizelge 2.1 Farklı yöntemler kullanılarak yağa işlenen zeytinlerden elde edilen pirinaların karakteristik özellikleri (Aparicio ve Harwood 2013a)

Bileşenler	Ekstraksiyon yöntemi		
	Pres	Santrifüj (üç fazlı)	Santrifüj (iki fazlı)
Nem (%)	22-35	45-55	65-75
Yağ (%)	6-8	3.5-5.0	3.0-4.0
Çekirdek (%)	30-45	20-28	12-18

Pirina küspesi zeytin sıkıldıktan sonra bekletilmeden aynı gün içerisinde %10'un altında nem içerene kadar kurutulmaktadır (Aparicio ve Harwood 2013a). Kurutulan pirinadan yağ, çözücü ekstraksiyon yöntemi ile alınmaktadır. Elde edilen ham pirina yağı, serbest yağ asitliğinin yüksek olması nedeniyle düşük kalitededir. Klorofil, antosiyanin gibi renk maddelerinin de yüksek olması ham yağın koyu renkte olmasına neden olmaktadır. Ham pirina yağı, tüketime uygun hale gelmesi amacıyla rafine edilmesi gerekmektedir.

Pirina yağı, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde (Anonim 2010) ham pirina yağı, pirina yağı ve rafine pirina yağı olmak üzere üç guruba ayrılmıştır. Tebliğde yer alan pirina yağlarının tanımlamaları aşağıda verildiği gibi yapılmıştır:

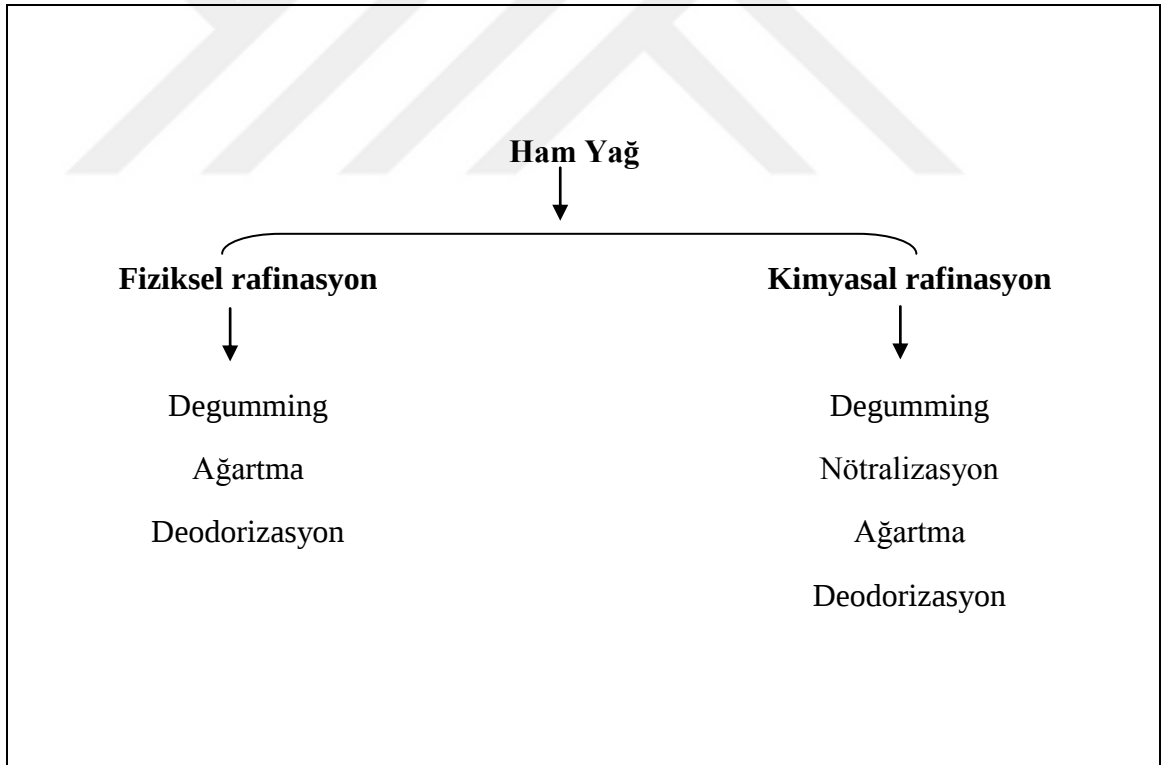
- *Ham pirina yağı:* Pirinanın çözücülerle ekstarksiyonu veya diğer işlemler sonucu elde edilen, reesterefikasyon işleminden geçmemiş, diğer yağlar ve karışımları ile karıştırılmamış, doğrudan tüketime uygun olmayan, rafinasyon ve teknik amaçlı kullanıma uygun yağdır.
- *Pirina yağı:* Rafine pirina yağı ve doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağları karışımından, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1.0 gramdan fazla olmayan yağdır.
- *Rafine pirina yağı:* Ham pirina yağının doğal trigliserit yapısında değişikliğe yol açamayan metotlarla rafine edilmeleri sonucu elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.3 gramdan fazla olmayan yağdır.

Dünya pirina yağı üretiminde söz sahibi olan ülkeler, İspanya, İtalya, Yunanistan, Portekiz ve Tunus gibi zeytinyağı üretiminde de öncü olan ülkelerdir. Yemeklik pirina yağı üretiminde, İspanya % 70 ile en yüksek üretime sahip olan ülkedir. İspanya'ya yemeklik pirina yağı üretiminde sırasıyla İtalya % 15, Yunanistan % 11, Portekiz % 3 ve Tunus % 1 oranı ile takip etmektedir. Türkiye'nin yemeklik pirina yağı üretimi düşük düzeydedir. Yemeklik pirina yağı üretiminin yüksek olması üretici ülkenin zeytinyağı üretim teknolojisinin iyi olmasının yanı sıra pirina yağı üretim teknolojisinin de yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Türkiye'de üretimi yapılan pirina yağının birçoğu klasik sistem adı verilen üretim hattında yapılmaktadır. Bu sistemde pirina, açık düzenekte alev ile temas ederek kurutulmaktadır. Bu üretim tekniği pirinada istenmeyen bileşiklerin oluşmasına yol açtığı için kalitenin düşmesine sebep olmaktadır. Ülkemizde modern sistem ile üretilen, yemeklik kalitede pirina yağı bulunmaktadır ancak miktar olarak az üretilen yüksek kalitedeki pirina yağı dünya yemeklik pirina yağı sıralamasına girememektedir (Tunalıoğlu 2004).

2.2 Rafinasyon

Ham bitkisel yağlar, trigliseritlerin yanı sıra proteinler, serbest yağ asitleri, fosfolipidler, metaller, tokoferoller, renk bileşikleri ve steroller gibi minör bileşenleri de içermektedirler. Yağların insan tüketimine sunulabilmesi, safsızlık oluşturan minör bileşenlerin antioksidan kaybına neden olmadan ve yağın kalitesini bozmadan yağdan uzaklaştırılması etkin rafinasyon işlemi ile mümkün olabilmektedir.

Yağların rafinasyon işlemi kimyasal rafinasyon (alkali rafinasyonu) ve fiziksel rafinasyon (buhar rafinasyonu) olmak üzere iki temel yöntem ile yapılmaktadır (Chen 2012). Rafinasyon işlemi, akım şemasından da (Şekil 2.1) görüldüğü gibi degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon aşamalarından oluşmaktadır (Ye vd. 2016).



Şekil 2.1 Fiziksel ve kimyasal rafinasyon akım şemaları (Chen 2012)

Çizelge 2.2 Fiziksel ve kimyasal rafinasyon uygulamaları ile yağdan uzaklaştırılan bileşikler (Aparicio ve Harwood 2013b)

Kimyasal rafinasyon	Fiziksel rafinasyon	Uzaklaştırılan bileşikler
Degumming	Degumming	Fosfolipit
Nötralizasyon	-	Serbest yağ asitleri
Ağartma	Ağartma	Renk maddeleri/metaller/sabun
Deodorizasyon	Deodorizasyon	Uçucu bileşikler/serbest yağ asitleri

Ham yağlara uygulanan rafinasyon işleminde temel amaç yağın kalitesini olumsuz yönde etkileyen minör bileşenleri (fosfolipitler, iz elementler, pigmentler, oksidasyon ürünleri, aldehitler, ketonlar, alkoller, soapstock) yağdan uzaklaştırmaktır (Çalışkan 2008, Chen 2012). Fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlemleri sonrasında yağdan uzaklaştırılan bileşenler, uygulanan rafinasyon aşamalarına göre farklılık göstermektedir (Çizelge 2.2) (Aparicio ve Harwood 2013b).

2.2.1 Degumming

Rafinasyon, degumming işleminin uygulanması ile başlamaktadır. Bu aşamada, yapışkan madde olarak adlandırılan fosfolipitler yağdan uzaklaştırılmaktadır. Ham yağda süspansiyon halinde bulunan fosfolipitler ve gum maddeleri yağın bulanık bir yapıda olmasına neden olmaktadır. Anhidrat yapıda olan fosfolipit ve gum maddeleri, yağda çözünürler ancak hidratlanmaları sonucu çözünürlükleri kaybolur. Hidratlanan fosfolipitler yağda dibe çökerler, filtrasyon veya santrifüj yardımı ile yağdan ayrılırlar (O'Brien 2008).

Ham yağlar önemli miktarda gum adı verilen fosfolipitleri içermektedirler. Fosfolipitler, güçlü emülsifiye olabilme özellikleri sebebiyle prooksidatif metallerle kolayca bağlanarak yağın bulanık bir yapı kazanmasını sağlarlar. Bu bileşikler çözücü ekstraksiyonu sırasında oluşması nedeniyle sızma zeytinyağında bulunmazlar (Aparicio ve Harwood 2013c).

Fosfolipit miktarı düşük olan yağlarda fosfolipitler nötralizasyon ile ham yağdan uzaklaştırılırlar. Degumming işleminde, musilaj maddelerinin uzaklaştırılmasında farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu uygulamalarda temel esas, uygun reaktif madde kullanılarak asılı halde bulunan bulunan gumsı maddelerin şişirilmesi ve bu bileşiklerin süspansiyon halinde kalmasını sağlayan izoelektrik noktanın bozularak çöktürülmesidir (Kayahan 2008). Degumming işleminde kullanılan yöntem ve esasları aşağıda verilmiştir (Čmolík ve Pokorný 2000).

- *Asit*; kullanılarak yapılan degumming işleminde, sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmaktadır. Fosforik asit, kullanımı en yaygın olan asit degumming yöntemidir.
- *Su*; kullanılarak yapılan degumming işleminde, gum maddelerinin suyu emmesi sağlanarak şişirilir ve yoğunluğu artan maddeler yağ fazından ayrılırlar.
- *Enzimatik*; degumming işlemi son yıllarda kullanılan bir uygulamadır. Fosfolipitlerin hidrotasyon işlemi enzim kullanılarak gerçekleştirilir.
- *Membran*; filtreler kullanılarak ham yağdan fosfolipitler ayrılabilir. Yeni bir yöntem olması sebebiyle endüstriyel anlamda maliyeti yüksek bir uygulamadır.

Klasik degumming yöntemlerine (asit, su) alternatif degumming yöntemleri araştırılmaktadır. Membran filtrasyon uygulaması bu yöntemlerden bir tanesidir. Membran filtrasyon tekniği yağ üretim sanayinde enerji sarfiyatının azaltılması açısından önemli bir tekniktir. Membran yönteminde, membran bileşimi, sıcaklık ve basınç membranın ayırma performansının belirlenmesinde önemli parametrelerdir. Membran filtrasyon tekniğinin bitkisel yağlarda fosfolipitlerin ayrılmasında etkin bir yöntem olduğu belirtilmektedir. Herhangi bir ön işlem uygulamadan 60 °C sıcaklıkta, 0.3 m³/sa besleme hızında ve 5 bar basınç altında fosfolipit miktarının % 77 oranında

azaldığı belirtilmektedir (Koris ve Vatai 2002). Yapılan bir çalışmada, fosfolipaz C ve su ile degumming işlemleri uygulanmış, yağın degumming etkinliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, fosfolipaz C ile yapılan degumming işleminin su ile yapılan degumming işlemine göre daha etkin olduğu, bununla birlikte fosfolipaz C kullanarak yapılan degumming işleminde fosfor miktarının 10 mg/kg altına düştüğü bildirilmektedir (Ye vd. 2016).

2.2.2 Nötralizasyon

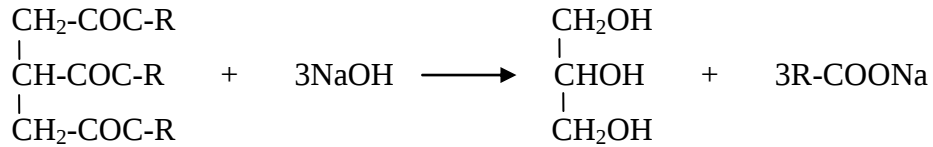
Ham yağda bulunan serbest yağ asitlerinin yağdan uzaklaştırılması nötralizasyon işlemi ile yapılmaktadır. Yağda yüksek oranda serbest yağ asidi bulunması, yağın tat ve kokusunu olumsuz yönde etkileyerek yağın kalitesinin düşmesine neden olmaktadır (Kuleasan ve Tekin 2008). Nötralizasyon işlemi ile serbest yağ asitlerinin yanı sıra toksik bileşikler, okside olmuş bileşikler, renk bileşikleri ve metaller de yağdan uzaklaştırmaktadır (Zeldenrust 2012).

Serbest yağ asitlerinin, nötralizasyon (alkali çözeltisi) ile giderilmesi kimyasal rafinasyon işlemi ile yapılmaktadır. Burada temel amaç, kostik çözeltisi kullanarak serbest yağ asitlerini bağlamak, daha sonra separatör yardımı ile sabun kalıntısını yağdan ayırmaktır. Nötralizasyon işleminde serbest yağ asitleri alkali ile reaksiyona girerek yağdan uzaklaştırılmaktadır. Yağ sanayinde, bu işlem için en çok sud kostik (NaOH) çözeltisi kullanılırken, bazı üreticiler potasyum hidroksiti de nötralizasyon amaçlı kullanmaktadır (Kayahan 2008).

Kimyasal (alkali) nötralizasyon uygulamasında, serbest yağ asitleri baz (NaOH) ile muamele edildiğinde, serbest yağ asidi ile NaOH reaksiyona girerek sabun ($R-COONa$) ve su (H_2O) oluştururlar (2.1 No'lu eşitlik). Serbest yağ asidine asidik karakter H^+ iyonundan gelmektedir. Yağ asidinin H^+ iyonunu NaOH'in OH^- gurubu ile reaksiyona girerek ortamın asitliğini nötrlemektedirler. Reaksiyon sonucunda nötrale yağ elde edilirken sabun ve su oluşmaktadır (Zeldenrust 2012).



Nötralizasyon işleminde, bazlar serbest yağ asitlerinin yanı sıra yağda bulunan nötr gliseritlerle de reaksiyona girerler. Bu tepkimede, nötr gliserit baz ile (NaOH) reaksiyona girerek gliserin ve sabun oluşturur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Nötr gliserit ve bazların oluşturduğu sabunlaşma tepkimesi (Kayahan 2008)

Nötr gliseritlerin, kostik ile reaksiyonu sonucunda nötr yağ kaybı olmaktadır. Nötr yağ kaybı, üretim maliyeti açısından önem taşımaktadır. Nötralizasyon işleminde, serbest yağ asitlerinin yanı sıra pestisitler, metaller, fosforitler, proteinler, gossipol ve renk maddeleri de yağdan uzaklaştırılabildiği ileri sürülmektedir. Böylece istenmeyen birleşikler nötralizasyon ile yağdan uzaklaştırılmaktadır (Antonopoulos vd. 2006).

Ham yağların asitlik giderme işleminde, kostik kullanımının yanı sıra farklı yöntemler geliştirilmiştir. Destek maddelerinin kostik etkinliğini artırması üzerine yapılan bir çalışmada (Tekin ve Kuleaşan 2008), ham soya yağı örnekleri farklı oranlarda destek maddesi içeren kostik çözeltileri ile nötralize edilmiş, serbest yağ asidi oranları incelenmiştir. Destek maddeleri ile yapılan nötralizasyon işlemi sonucu, düşük kostik konsantrasyonu ve kizelgur ile yapılan asitlik giderme işleminin en etkin uygulama olduğu belirlenmiştir. Bu uygulama sonrası elde edilen nötrüalizasyon yağ örneğinin serbest yağ asitliği oranının, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'nde (Anonim 2010) bitkisel rafine yağlar için verilen % 0.3 serbest asitlik değerinden daha düşük olduğu kaydedilmiştir.

Ham yağların nötralizasyonu ile bazı istenmeyen birleşikler yağdan uzaklaştırılabilmektedir. Ham soya yağının rafinasyonu ile yapılan bir çalışmada, rafinasyonun PAH miktarında meydana gelen azalmaya etkisi araştırılmıştır.

Nötralizasyon sonrasında toplam PAH miktarında önemli bir azalış olduğu belirlenmiştir (Camargo vd. 2012).

2.2.3 Ağartma

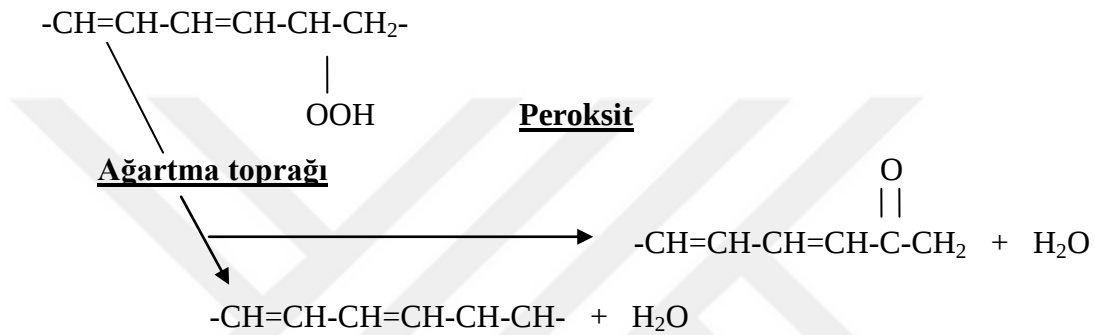
Kimyasal ve fiziksel rafinasyon işlemlerinde ağartma, yağın kalitesi açısından önem taşımaktadır. Ağartma işleminde temel amaç, ham yağın bünyesinde bulunan renk maddelerini (klorofil, karatenoit, ksantofil ve gossipol) uzaklaştırmaktır (Zschau 2001). Yağın depolanması veya işlenmesi sırasında, termik veya oksidatif tepkimeler sonucu oluşan bileşiklerde ağartma işlemi ile yağdan uzaklaştırılmaktadır. Ağartılan yağın raf ömrü uzatılırken, tüketici beğenisi de artırılmış olmaktadır (Jahouach vd. 2006).

Ağartma işleminde, renk maddelerini adsorbe ederek yağdan uzaklaştırılmasını sağlayan ağartma toprakları kullanılmaktadır. Renk açma işleminde kullanılan adsorban maddenin etkinliği açısından yüzey alanı büyük önem taşımaktadır. Kullanılan adsorban madde ayrıştırılmak istenilen bileşiklerle uyumlu olmalıdır (Bonveh vd. 2001). Adsorban madde kapasitesi, mineralojik yapıya ve adsorblama etkinliğine bağlı olarak değişmektedir. Ağartma işleminde, adsorbsiyon farklı kimyasal ve fiziksel mekanizmalara göre değişmektedir. Adsorplama özelliklerinin en önemlileri, yüzey alanı, partikül büyüklüğü dağılımı, gözeneklilik ve yüzey asiditesi olarak kabul edilmektedir (Wiedermann 1981). Bu mekanizmalar yağdan uzaklaştırılmak istenilen bileşiğin özelliğine göre farklılık göstermektedir.

Renk bileşiklerinin yanında ağır metaller, pestisitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve kimyasal ve enzimatik reaksiyonlar sonucu oluşan oksidasyon ve hidroliz ürünleri de ağartma işlemi ile yağdan uzaklaştırılmaktadır. Ağartma ile uzaklaştırılan renk maddelerinin başında klorofil ve karotenoidler gelmektedir (Zschau 2001). Burada ağartma toprağının kimyasal özelliği renk maddelerinin uzaklaştırılmasında büyük öneme sahiptir (Jahouach vd. 2006). Enzimatik oksidasyon ve otooksidasyon sonucu oluşan hidroperoksitler (hidroksi, epoksi, keto) de bu aşamada belirli miktarda uzaklaştırılabilmektedirler. Bu bileşikler genellikle polar yapıda olmaları nedeniyle ağartma toprağı yardımı ile kolayca adsorplanabilirler. Asit ile aktiveleştirilen ağartma

toprakları epoksit ve hidroperoksit gibi oksidasyon ürünlerini uzaklaştırmada etkin rol oynamaktadır.

Ağartma toprakları, ham yağın renginin açılmasını sağlarken oksidatif tepkimeler sonucu yağda oluşan peroksitleri adsorplayarak yağdan uzaklaşmasını sağlarlar. Yağ ağartma toprağı ile uygun koşullar altında muamele edildiğinde, ağartma toprağı peroksitleri adsorplayarak yağdan ayrılmasını sağlamaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Ağartma ile peroksit parçalanması ve oluşan ürünler (Wiedermann 1981)

Bitkisel yağlar çevresel etkenler ve üretim koşullarına bağlı olarak pestisit ve polisiklik aromatik hidrokarbonları içermektedirler. Ağartma işlemi, özellikle organofosfor içeren pestisitleri ve PAH'ları uzaklaştırmada büyük önem taşımaktadır. Bulaşanları yağdan uzaklaştırma da ağartma toprağının kimyasal özelliğı, işlem süresi ve sıcaklık önemli rol oynamaktadır. Ağartmada aktif kömür kullanımı polisiklik aromatik hidrokarbonların uzaklaştırılmasında etkin rol oynamaktadır (Dijkstra 2013). Ağartma toprağı ile birlikte kullanılan aktif kömür önemli oranda ağır PAH bileşiklerini yağdan uzaklaştırmaktadır (Zschau 2001). PAH'ları adsorplama kapasitesi aktif karbonun yüzey alanına bağlı olarak değişmektedir (Gong vd. 2007).

Jahouach vd. (2006), klasik metot kullanılarak laboratuvar ortamında asit ile aktifleştirilen Tunus ağartma toprağı ve ticari olarak asit ile aktifleştirilmiş ağartma toprağının, pirina yağının yağ asidi, trigliserit ve oksidatif stabilitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Tunus ağartma toprakları 70 °C sıcaklıkta, 3 ve 6 saat süre ile

aktifleştirildikten sonra, pirina yağı ticari ve Tunus ağartma topraklar ile ağartılmıştır. Ağartılan yağların yağ asidi, trigliserit ve oksidatif stabilitelerinin incelenmesi sonucu Tunus ağartma toprağının absorpsiyon kapasitesinin ticari ağartma toprağına göre daha etkin olduğu gözlemlenmiştir. Shi vd. (2015) susam yağı ile yaptığı çalışmada, aktif karbonun benzo(a)pireni absorplama etkisini incelemiş ve benzo(a)pireni susam yağından uzaklaştırmada etkili olduğunu belirtmiştir.

2.2.4 Deodorizasyon

Deodorizasyon, rafinasyon işleminin son aşamasıdır. Ham yağa özgü kötü tat ve kokunun oluşmasını sağlayan tepkime ürünlerinin yağdan uzaklaştırılması bu aşamada sağlanmaktadır (Nogala-Kalucka vd. 2004). Bu tepkime ürünlerinden uçucu aldehit ve ketonlar deodorizasyon işlemi ile yağdan uzaklaştırılmaktadır (Kao vd. 1998). Oksidasyon sonucu oluşan serbest yağ asitleri, peroksitler, alkoller ve diğer organik birleşiklerde deodorizasyon ile yağdan ayrılmaktadırlar (Zulkurnain vd. 2013). Diğer taraftan yağın kalitesini olumsuz yönde etkileyen pestisit ve kalıntılar (Dioksin, PCB, PAH, vb.) deodorizasyon işlemi ile yağdan uzaklaştırılmaktadır (De Greyt 2014).

Deodorizasyon vakum-buhar destilasyon sistemi olup, istenmeyen uçucu birleşenlerin yüksek vakum (1.5-5 mbar) ve sıcaklık (160-260 °C) altında buhar yardımıyla yağdan uzaklaştırılması işlemidir. Deodorizasyonun gerçekleştirilmesinde vakum ve sıcaklık dengesi önem taşımaktadır. İşlem koşulları, yağın ağartma koşullarına ve yağa uygulanan rafinasyon şekline (kimyasal veya fiziksel rafinasyon) bağlı olarak değişmektedir. Deodorizasyon işlem parametreleri (sıcaklık, süre, basınç, buhar oranı) yağın özelliğine ve istenmeyen uçucu bileşiklerin özelliğine bağlı olarak belirlenmektedir. Deodorizasyon parametrelerinin belirlenmesinde temel amaç, istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırılması olmasına rağmen günümüz koşullarında deodorizasyon işleminin düşük vakum altında yapılmasına eğilim vardır (De Greyt 2014). Deodorizasyon işlem parametrelerinin belirlenmesine etki eden faktörler aşağıda verilmiştir.

- **Sıcaklık:** 160-260 °C aralığında uygulanmaktadır. Sıcaklık değişimi, tat, renk, koku, serbest yağ asidi ve bulaşanların uzaklaştırılmasında önem taşımaktadır. Sıcaklığa duyarlı yağlar (balık yağı, kakao yağı) < 200 °C sıcaklıkta deodorize edilirken, serbest yağ asitliği yüksek yağların (fiziksel rafinasyon uygulanan palm yağı) asitliğini deodorizasyonla azalmak için yüksek sıcaklık (260 °C) uygulanır. Günümüzde deodorizasyon işleminde düşük sıcaklık (230-240) uygulamasına eğilim vardır.
- **Süre:** 5 dakika ile 4 saat aralığında değişmektedir. Süre değişimi, tat ve trans yağ asidi oluşumunu etkilerken, bulaşanların uzaklaştırılmasında etkisi yoktur. Serbest asitlik 5 dakika uygulama ile giderilmektedir. Soya ve kanola yağı 20-90 dakika aralığında deodorize edilmektedir. Balık yağı gibi ağır kokuya sahip yağlar 2-4 saat aralığında deodorize edilmektedir.
- **Basınç:** 1.5-5 mbar aralığında uygulanmaktadır. Serbest yağ asitleri ve uçucu bulaşanların (pestisit, PAH, vb.) uzaklaştırılmasında düşük basınç uygulanır. Günümüzde deodorizasyon işleminde düşük sıcaklıkta düşük basınç uygulamasına eğilim vardır. Basınç değişimi, bulaşanlar ve serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasında etkin rol oynamaktadır.
- **Buhar:** % 0.5-3 oranında uygulanmaktadır. Yağın özelliğine ve uygulanan diğer parametrelere göre değişiklik göstermektedir. Serbest yağ asitleri ve bulaşanların uzaklaştırılmasında etkinliği azdır.

Deodorizasyon işlem parametrelerinin uygulanmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Gogolewski vd. (2000), kolza yağının rafinasyonu sırasında tokoferol miktarı ve esansiyel yağ asitlerinde meydana gelen kayıp miktarını araştırmışlardır. Bu amaçla, düşük erüsic asitli ham kolza yağı 2 saat süreyle rafine edilmiştir. Rafinasyon sonucunda yağ asidi bileşiminde herhangi bir değişiklik gözlenmezken, tokoferol miktarında % 30 miktarında azalma gözlenmiştir. Tokoferol miktarındaki azalışın üçte ikisinin deodorizasyon destilatında olduğu belirtilmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada

soya yağında bulunan minör bileşenlerin (trans yağ asitleri, tokoferoller, polimerik ve oksidize trigliseritler) deodorizasyonla değişimi, yüzey tepki metodu kullanılarak araştırılmıştır. Deodorizasyon işlemi laboratuvar ölçekli deodorizasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Her bir parametre (buhar, basınç, sıcaklık, süre) için 5 farklı koşul uygulanmıştır. Buna göre, tokoferol kaybını işlem sıcaklığı ve buhar dağılımı etkilerken, trans yağ asidi oluşumunda süre ve sıcaklığın etkili olduğu görülmüştür (De Greyt vd. 1999).

Ćmolik vd. (2007), farklı deodorizasyon sıcaklıklarının (220, 230, 240, 250, 260°C) linoleik ve linolenik asidin trans izomerlerinin oluşumuna etkisini gözlemişlerdir. Kolza yağının 90 dakika süreyle, 220-270°C sıcaklık aralığında deodorize edilmesi sonucunda linoleik asidin izomerizasyonu % 0.33-4.77 oranında gözlenirken, linolenik asidin izomerizasyonunun %4.43-45.22 oranında olduğu belirlenmiştir. Buna göre, teknolojik olarak en uygun deodorizasyon sıcaklığı 235°C olarak belirlenmiştir. Maza vd. (1992) yaptığı çalışmada mısır ve soya yağının deodorizasyon sıcaklıklarının optimize etmişlerdir. Bu amaçla, laboratuvar ölçekli deodorizasyon cihazı kullanılarak, 2 saat süreyle, 0.1 ile 0.5 mm Hg değişen basınç ve 220-260°C arasında değişen sıcaklık parametreleri denemiştir. Buna göre, %82-88 arasında tokoferol içeren rafine yağ elde etmek, 246-256°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen deodorizasyon işlemi ile mümkün olmuştur. Rafinasyon işleminin ayçiçeği yağında bulunan tokoferol miktarına etkisinin araştırıldığı başka bir çalışmada, fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlemi sonrasında yağın bünyesinde kalan tokoferol miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla, ayçiçeği yağı rafinasyon hattından, degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon işlemleri sonrasında örnek alınmış ve tokoferol içeriği belirlenmiştir. En fazla tokoferol kaybının ortalama %24.6 ile deodorizasyon işlemi sonrasında olduğu gözlenmiştir (Tasan ve Demirci 2005).

Petrauskaitė vd. (2000) yaptığı çalışmada, hindistan cevizi yağının fiziksel rafinasyonunda meydana gelen yağ kaybına, ham yağ kalitesinin ve deodorizasyon koşullarının etkisini araştırmıştır. Bu amaçla, hindistan cevizi yağı, laboratuvar ölçekli deodorizasyon sisteminde deodorize edilmiştir. 1 saat süreyle 6 farklı koşulun uygulandığı deodorizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 3 farklı sıcaklık (190,

210, 230 °C), 3 farklı basınç (1.6, 2.3 ve 3 mbar) ve 4 farklı oranda buhar (% 0.6, 0.7, 0.8 ve 1.2) parametrelerinin uygulandığı işlemler gerçekleştirilmiştir. Buna göre, en az yağ kaybı 230 °C sıcaklıkta, 3 mbar basınçta, % 1 buhar basıncının 1 saat boyunca uygulandığı deodorizasyon işlemidir.

Deodorizasyon işlemi yağdan bulaşanların (pestisit, PAH, vb.) uzaklaştırılmasında da etkin bir işlemdir. Deodorizasyon işlemiyle bulaşanların uzaklaştırılması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Duijn (2008) yaptığı çalışmada ham soya, kolza ve ayçiçeği yağında bulunan endosulfanın yağdan uzaklaştırılmasına deodorizasyon işlem parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, ağartılmış yağlar 230 °C sıcaklıkta 45 dakika süreyle 8 m³ buhar/kg yağ buhar uygulaması ile deodorize edilmiştir. Yüksek sıcaklık altında gerçekleşen deodorizasyon işleminde uygulanan buhar ile pestisitler yağdan uzaklaştırılmaktadır. Bazı pestisitler (malatyon, vb.) trigliseritler ile transesterifikasyon reaksiyonuna uğrarlar. Daha sonra etil alkanolite dönüşür ve diasetilgliseritler pestisitle birleşirler. Bu tersinir reaksiyonu oluşturan pestisitler buhar ile yağdan uzaklaşır (Duijn 2008).

Miyahara ve Saito (1993) rafinasyon işleminin 4 farklı diklorvos pestisitinin soya yağından uzaklaştırılmasına ilişkin çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, uygulanan rafinasyon aşamalarında yağdan uzaklaştırılan pestisit miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla, 255 °C sıcaklıkta, 5 Torr basınçta, toplamda 24 g buhar 90 dk boyunca yağa uygulanarak deodorizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 4 pestisitinin tamamının deodorizasyon işlemi ile yağdan uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Larsson vd. (1987) yaptığı çalışmada deodorizasyon işleminin PAH miktarındaki azalışa etkisini araştırmıştır. Bu amaçla, ham hindistan cevizi, soya ve kolza yağlarının PAH içerikleri ve ticari olarak deodorize edilen bu yağların PAH içerikleri karşılaştırılmıştır. Buna göre, deodorizasyon işlemi sonucunda PAH miktarında önemli miktarda azalma görülmüştür ancak ağır molekül ağırlığına sahip PAH bileşikler etkin şekilde uzaklaştırılamamıştır.

2.3 Moleküler Destilasyon

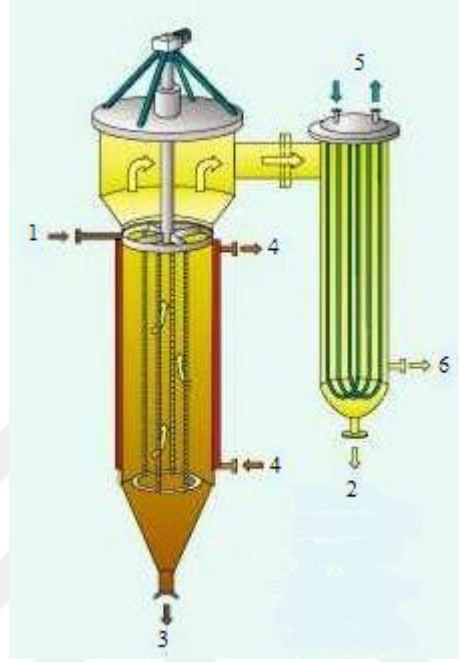
Destilasyon, en az iki farklı bileşen içeren sıvıların kaynama noktası farkından yararlanarak, bu karışımın buhar-sıvı faz oluşturmak şartıyla birbirinden ayrılmasını sağlayan saflaştırma tekniğidir. Bu işlem ile kaynama noktası daha düşük olan birleşen buhar fazına daha çabuk geçer ve sıvı fazdan ayrılır. Destilasyon işleminde sıcaklığa duyarlı bileşenlerin saf bir şekilde ayrılabilmesi sağlanabilmektedir. Saflaştırılacak maddenin molekül özelliğine bağlı olarak destilasyon işlemi farklı şekillerde uygulanabilmektedir. Burada temel prensip, düşük basınç derecelerinde çalışarak, saflaştırmak istediğimiz bileşenin kaynama noktasını düşürmek ve düşük sıcaklıklarda ayrıştırma işlemini gerçekleştirebilmektir (Martinello vd. 2007). Moleküler destilasyon sistemi, yoğunlaştırıcının özelliğine göre ince film destilasyonu ve kısa yollu (short-path) destilasyon sistemi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu iki destilasyon sisteminin evaporasyon çalışma parametreleri oldukça benzer (Çizelge 2.3) olmasına rağmen aralarındaki temel fark yoğunlaştırıcıdan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 2.3 İnce film ve kısa yollu (short-path) evaporatör işlem parametreleri (Anonymous 2016b)

İşlem parametreleri	İnce film evaporatör	Kısa yollu evaporatör
Besleme hızı, kg/sa	20-100000	100-10000
Sıcaklık, °C	<380	200-500
İşlenebilir viskozite, cP	<70000	<50000
Kolonda kalış süresi, dk	<1	<1

İnce film destilasyon sisteminde, yoğunlaştırıcı sistemin dışında bulunmakta ve evaporatöre oldukça yakın tutulmaktadır.(Şekil 2.4). Bu yöntemle, ürün ısıtılmış damıtma kolonuna bir sıvayıcı (rotor vb.) yardımıyla girer. Destile edilecek ürün sıvayıcı kollar vasıtasıyla damıtma kolonunun iç çeperinde film haline getirilir. Kolların hareketiyle oluşan yüksek türbülanslı akış sayesinde ürün ve ısıtıcı yüzey arasındaki ısı transferi hızlanır. Daha sonra uçucu bileşenler buharlaşarak evaporatörün yanında bulunan yoğunlaştırıcı üniteye doğru geçer. Sıvı halde bulunan bileşenler evaporatörün

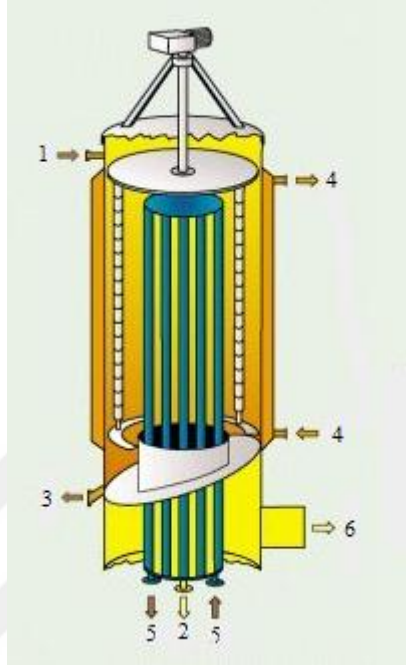
alt kısmına doğru hareket eder ve buradan sistemin dışına atılır. Bu sayede ısıya duyarlı bileşenler ısıtıcı yüzey ile çok kısa süre temas eder ve zarar görmeleri engellenmiş olur (Anonymous 2016b).



Şekil 2.4 İnce film evaporatör (Anonymous 2016a)
(1.Besleme, 2.Destilat, 3.Atık, 4.İsıtma, 5.Soğutma, 6.Vakum)

İkinci tip moleküler destilasyon sistemi kısa yollu (shorth-path) destilasyondur. Kısa yollu (short-path) destilasyon sisteminde yoğunlaştırıcı evaporatörün içinde yer almaktadır (Şekil 2.4). Sistemin iç yüzeyinde ürünün film halinde evaporatörün iç yüzeyine sıvanarak yerçekimi etkisiyle aşağıya doğru inmesini sağlayan sıvayıcı kollar bulunmaktadır. Bu kollar sayesinde ürün evaporatörün iç yüzeyinden aşağıya doğru sıvanırken kaynama noktasına ulaşan uçucu bileşenler buharlaşarak evaporatörün iç kısmında bulunan yoğunlaştırıcıya geçerler. Daha sonra soğuk olan kondenser yüzeyinde yoğunlaşan bileşikler evaporatörün çıkışında bulunan destilat balonunda toplanırken, uçucu olmayan birleşiklerde atık kısmının bağlı bulunduğu balonda toplanmaktadır. Bu sistemde yoğunlaştırıcı ünitenin evaporatörün iç kısmında bulunması buharlaşan bileşenlerin çok kısa bir yol kat ederek yoğunlaştırıcıya ulaşmasını sağlar ve böylece evaporatörün vakum etkinliği artmış olur. Bu durum kısa

yollu evaporatörlerin 0.001 mbar basınç seviyesine kadar çalışabilmesini sağlar (Anonymous 2016a).



Şekil 2.5 Kısa yollu (short-path) evaporatör (Anonymous 2016a)
(1.Besleme, 2.Destilat, 3.Atık, 4.Isıtma,5.Soğutma, 6.Vakum)

Kısa yollu (short-path) destilasyon yöntemi, sağladığı avantajlar nedeniyle geniş kullanım alanına sahiptir. Özellikle kimya, eczacılık ve gıda sanayinde sıcaklığa duyarlı bileşiklerin işlenmesinde kısa yollu (short-path) destilasyon sistemi çok geniş uygulama alanı bulmaktadır (Anonymous 2016a). Özellikle tokoferoller, karotenoidler, skualen, omega-3 yağ asitleri, tri ve digliseritler gibi ticari değeri yüksek olan bileşiklerin saflaştırılmasında, yağın bünyesinde bulunan istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırılması (serbest yağ asitleri, pestisitler, vb.) gibi birçok alanda kısa yollu (short-path) destilasyon sistemi kullanılmaktadır.

Yaygın kullanım alanı olan kısa yollu (short-path) destilasyon sistemiyle ilgili çok fazla bilimsel araştırma yapılmıştır. Wang vd. (2010) yaptığı çalışmada, diaçilgliserolleri moleküler destilasyon yardımıyla soya yağından izole etmişlerdir. Bu amaçla, işlem 220, 230, 240 ve 250°C sıcaklıklarında 0.5-1 paskal basınç altında, 40 ml/sa besleme

hızında ve 110°C besleme sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Diaçilgliserollerin saflaştırılması sırasında destilatta toplanan tokoferol miktarı da göz önünde bulundurulmuştur. Çalışma sonunda 220 ve 240°C sıcaklık aralığında elde edilen diaçilgliserol miktarının %80'den fazla olduğu görülmüştür. Sıcaklığın 160°C'nin üzerine çıkması ile serbest yağ asitlerinin % 90'ından fazlasının uzaklaştırıldığı ayrıca tokoferol içeriğinin büyük bir çoğunluğunun destilatta toplandığı belirlenmiştir. Shi vd. (2007) tokoferol, sterol ve skualen gibi minör bileşenleri palm yağı destilatından moleküler destilasyon yardımıyla ayırmışlardır. Sıcaklık parametreleri, termodinamik denklemleri yardımıyla belirlenmiş ve bu doğrultuda saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, skualenin evaporasyon sıcaklığının tokotrienol, α -tokoferol ve sterole göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Martins vd. (2006a) yaptığı çalışmada, soya yağına ait deodorizasyon destilatından tokoferolü saflaştırmıştır. Araştırmacılar farklı destilasyon sıcaklığı ve besleme hızında denemeler yapmışlardır. Bu amaçla destilasyon sıcaklığı 100, 120, 140, 160 ve 180°C iken besleme hızı 1-12 g min⁻¹ değerleri arasında değişmektedir. Elde edilen verilere göre, 160°C sıcaklık ve 10.4 g min⁻¹ besleme hızı en uygun destilasyon parametreleri olarak belirlenmiştir. Buna göre, elde edilen destilatta bulunan tokoferol oranının uygun parametreler uygulanması sonucunda arttığı belirlenmiştir.

Moleküler destilasyon sistemi, saflaştırma işlemlerinin yanında pestisit gibi zararlı bileşenlerin uzaklaştırılmasında da etkin rol oynamaktadır. Bills ve Sloan (1967) yaptıkları çalışmada, lindane, heptaklor, heptachlor epoxide, aldrin, DDT, DDD, ve DDE'nin süt yağından uzaklaştırılmasında moleküler destilasyon işlem yöntemini kullanmışlardır. Pestisitlerin, 200°C sıcaklık ve 5 x 10⁻⁴ basınç altında uygulanan destilasyon işlemi ile % 94'den fazlasının yağdan uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Kolza yağı deodorizasyon destilatında eser miktarda bulunan pestisitleri uzaklaştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada (Meyer vd. 2011), moleküler destilasyon sistemi kullanılmıştır. Deodorizasyon destilatı polifenoller gibi minör bileşenlerce zengindir. Bu nedenle pestisit gibi zararlı birleşenlerin distilattan ayrılması büyük önem taşımaktadır. Çalışmada, iki farklı kolza deodorizasyon destilatı, tek ve çok kademeli olmak üzere iki farklı kademede, 110, 130, 150 ve 170°C sıcaklıklarında 0.006-0.01 mbar basınç altında damıtılmıştır. Moleküler destilasyon işleminin, pestisitlerin

uzaklaştırılmasında etkin bir yöntem olduğu görülmüştür. Elde edilen destilat örneklerinin tokoferol ve sterol yönünden zengin olduğu görülürken, polifenol kazanımının da %50 oranında olduğu belirtilmiştir.

2.4 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) iki veya daha fazla benzen halkasının bir araya gelmesi sonucu oluşan organik yapıli bileşiklerdir (Şekil 2.6). Bu bileşikler, organik materyalin yüksek sıcaklıkta yanması ile oluşmaktadır. PAH'lar iki şekilde meydana gelirler. Bunlar;

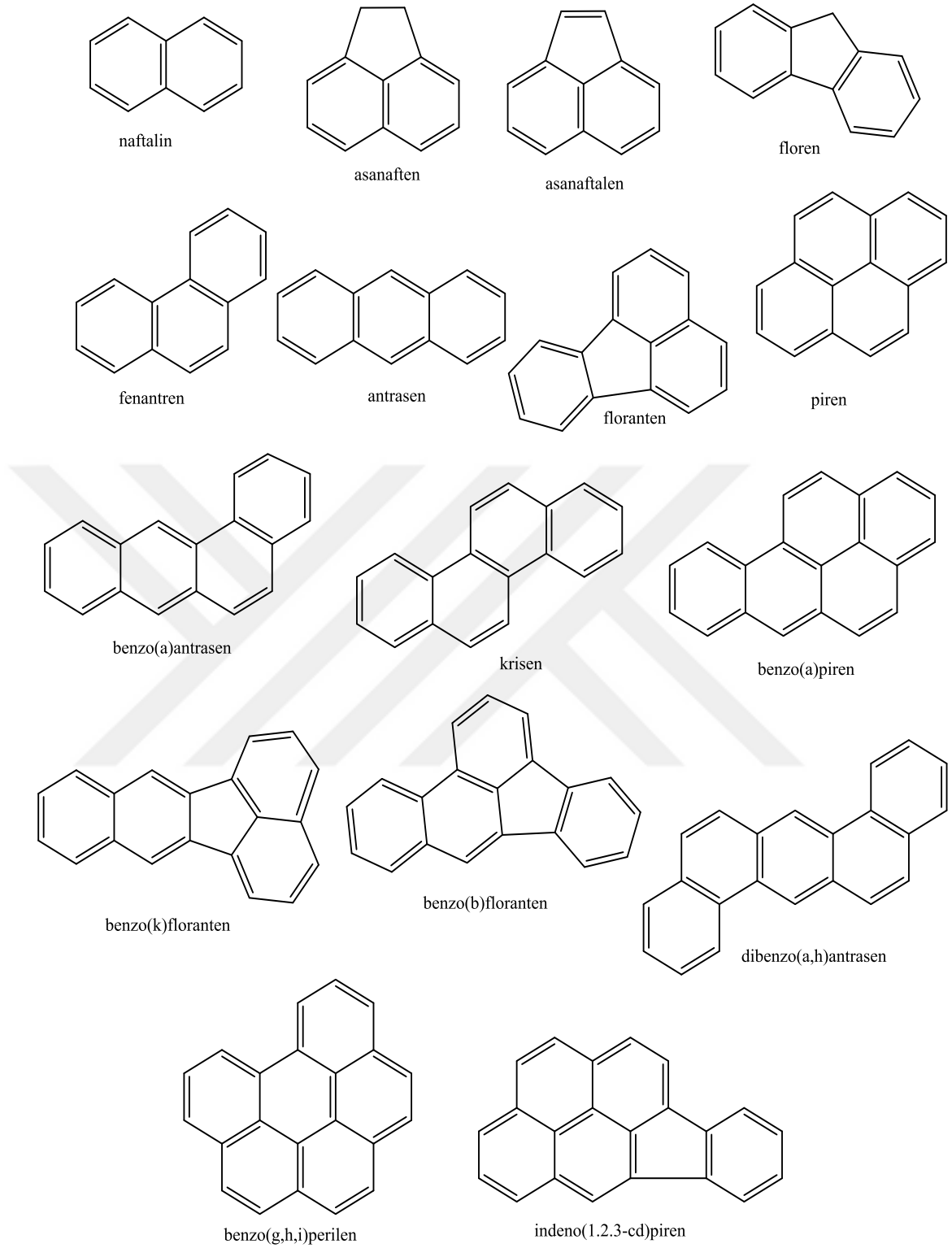
- Doğal kaynaklar (orman yangınları, volkanik patlamalar) (Martorell vd. 2010, Hu vd. 2014, Olsson vd. 2014, Petridis vd. 2014).
- İnsan kaynakları (petrol rafineleri, motorlu taşıtlar, asfalt üretimi, fosil yakıtlar) (Jira 2004).

PAH'ların oluşumunda insan kaynakları büyük öneme sahiptir. Endüstriyel üretim sonucu oluşan PAH miktarı oldukça fazladır. Özellikle yüksek sıcaklıkta yapılan üretim PAH oluşumuna zemin hazırlamaktadır. Oluşan PAH bileşikleri hızla çevreye yayılmaları sonucu, su, hava ve toprakta bulunurlar. Kirlenen doğal kaynaklar canlıların bu maddeler ile temasına olanak sağlar. Gıda maddeleri PAH'ların insan vücuduna alınımında önemli yere sahiptir. Gıdalarda bulunan PAH'lar, bitkilere çevresel kaynaklar yoluyla bulaşırlar veya gıdanın ısıt işlemleri sonucu oluşurlar.

Farklı pişirme yöntemlerine bağılı olarak gıda maddelerinde PAH oluşumu değişmektedir. Kızartma, tıtsüleme ve ızgara gibi ısıt işlemleri uygulamalarının bu bileşiklerin oluşumunda önem taşıdığı yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir (Jira 2004, Viegas vd. 2014). Özellikle yemeklik sıvı yağlar hidrofobik özellikte olan PAH bileşikleri açısından büyük önem taşımaktadır. Yağlarda PAH oluşumuna; tohumların toprak, su ve hava ile kontamine olması, yağ ekstraksiyonu sırasında kullanılan çözücü; yağlı tohumların kurutulması sırasında uygulanan yüksek sıcaklık etkili olmaktadır.

Bazı tohumlardan yağ eldesinde kullanılan sıcak pres yöntemi de PAH oluşumuna neden olmaktadır (Miao vd. 2013). Yağların rafine edilmeleri ile PAH bileşiklerinin uzaklaştırıldığı yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Cejpek vd. 1998, Teixeira vd. 2007). Ağartma sonrasında yağda bulunan PAH'ların ağartma toprağı yardımı ile absorplandığı yapılan çalışmalar ile ortaya koyulmuştur (Camacho vd. 2003).





Şekil 2.6 Polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiklerinin kimyasal yapısı

PAH'lar içermiş oldukları benzen halkasına bağlı olarak ağır ve hafif PAH olarak ikiye ayrılırlar. Yapısında dört ve daha fazla benzen halkası içeren PAH bileşikler ağır PAH olarak adlandırılırken, yapısında dörtten daha az benzen halkası bulunduranlar hafif PAH olarak tanımlanmaktadır (Moret vd. 2005). Düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşikler, yüksek molekül ağırlığına sahip PAH bileşiklerine göre daha uçucu ve sudaki çözünürlükleri daha fazladır. PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça yağda çözünürlükleri artmaktadır. Ayrıca PAH bileşiğinde benzen halkasının artmasına bağlı olarak, moleküler yıkıma karşı direnci ve kanserojenik ve toksik özelliği artmaktadır (Ferrarese vd. 2008).

PAH bileşikler apolar özellikleri nedeniyle suda çözünürlükleri az iken yağlarda çözünürlükleri oldukça fazladır (Olsson vd. 2014, Petridis vd. 2014). Uçuculuk kapasiteleri PAH bileşiğinin büyüklük ve yapısal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Boyut olarak büyük olan PAH bileşiklerinin uçucu özelliği yoktur ve parçacıklı maddeye bağlanmış olarak bulunurlar (Hanshaw vd. 2008). Bu bileşikler saf halde beyaz, renksiz, sarı ve mat sarı renklindedirler. Birçok PAH bileşiği hidrofobik özelliklerinin yanı sıra yüksek kaynama ve erime noktasına sahiptir. Bu bileşikler arasında naftalin (Np) 80.2 °C ile erime noktası en düşük olan PAH bileşiğidir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4 PAH bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Alver vd. 2012)

PAH	Kısaltma	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	Halka Sayısı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Naftalin	Np	C ₁₀ H ₈	128.2	2	80.2	217.9
Asenaftelen	Ane	C ₁₂ H ₈	152.2	2	92-93	265-275
Asenaften	Anp	C ₁₂ H ₁₀	154.2	3	95	96.2
Floren	Flr	C ₁₃ H ₁₀	166.2	3	116-117	295
Fenantren	Phe	C ₁₄ H ₁₀	178.2	3	100	340
Antrasen	Ant	C ₁₄ H ₁₀	178.2	3	218	342
Floranten	Flu	C ₁₆ H ₁₀	202.3	4	109	375
Piren	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202.3	4	156	393-404
Krisen	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228.3	4	255-256	448
Benzo(a)antrasen	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228.3	4	159-162	400
Benzo(b)loranten	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252.3	5	168.3	481
Benzo(k)loranten	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252.3	5	215.7	480
Benzo(a)piren	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252.3	5	179	495
Dibenzo(a,h)antrasen	DahA	C ₂₂ H ₁₄	278.4	6	262	-
Benzo(g,h,i)perilen	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.3	6	273	550
Indeno(1,2,3-cd)piren	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276.3	6	163.6	530

2.4.1 Sağlık üzerine etkileri

PAH bileşiklerinin kanser ile olan ilişkisi ilk kez İngiliz bir cerrah olan Sir Percival Pott'un 1775 yılında yapmış olduğu çalışmalar ile ortaya çıkmıştır. Bu çalışmalarda, baca temizleme işçilerinin kömür isine maruz kalmaları sonucunda deri kanserine yakalandıkları görülmüştür (Boström vd. 2002). Yapılan çalışmalar, PAH bileşiklerinin kanser ile olan ilişkisine çevresel faktörlerin etkili olduğunu göstermiştir. PAH bileşikleri suda çözünebilme ve havada buharlaşabilme özellikleri nedeniyle insan ve hayvan vücuduna kolayca girebilmektedirler. PAH ile bulaşmış olan kirli hava solunum yoluyla akciğerlere taşınmaktadır. Solunum yoluyla vücuda alınan PAH bileşikleri akciğer ve diğer kanser türlerinin (deri, kolon, duodenum, bronş) görölmesine neden olduğu bilinmektedir (Anonymous. 1995).

Doğal çevrede su ve toprakta bulunan PAH bileşikleri sebze, meyve ve gıda maddeleri ile canlı metabolizmasına girebilirler. PAH ile bulaşan gıda maddelerinin vücuda alınmasının tümör oluşumuna neden olduğu insan ve hayvanlar ile yapılan deneysel araştırmalar ile ortaya koyulmuştur. Diyet ve solunum yolu ile benzo(a)pirene maruz bırakılan deney hayvanları incelenmiştir. Çalışma sonunda, diyet ile vücuda alınan benzo(a)pirenin kanser oluşturma riskinin solunum yoluyla alınan benzo(a)pirene göre daha fazla olduğu ortaya koyulmuştur (Xue ve Warshawsky 2005).

Yapılan araştırmalar, insanların kirli hava ve gıdalar ile teması sonucunda PAH birleşiklerine maruz kaldıklarını göstermektedir (Ma ve Harrad 2015). Butler vd. (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, hava ve gıda ile çevreden vücuda alınan benzo(a)piren miktarının toprak ve suya göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Kanser hastaları ile yapılan bir çalışmada da, aynı hastaya ait bronş, kolon ve duodenumda benzo(a)piren varlığı tespit edilmiştir. Benzo(a)pirenin bu organlarda oluşturduğu etkide büyük oranda benzerlik gözlenmiştir (Autrup vd. 1982).

Singh vd. (2016) kuzey Hindistan’da yaşayan mutfak işleri ile yaptığı çalışmada, mutfak kaynaklı PAH içeren kirli havanın çalışanlar üzerine olumsuz etkisini incelemiştir. Mutfak işçilerinin maruz kaldıkları PAH birleşiklerinin etkilerini incelemek amacıyla, akciğer fonksiyonları spirometre ile incelenmiştir. İdrarda bulunan PAH metabolitleri ise GC-MS/MS yardımıyla belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, mutfak çalışanlarının akciğer ve idrar verilerinde gözlenen PAH miktarının mutfak havasına maruz kalmayanlara göre daha fazla olduğunu göstermektedir. İnsan vücuduna PAH bileşiklerinin olası kanserojen etkisi yapılan çalışmalarla araştırılmıştır. Ancak insan ile yapılan çalışmalar, hayvanlar ile yapılan çalışmalara kıyasla kesin sonuçlara ulaşmaya yetecek kadar net değildir.

2.4.2 Yasal düzenlemeler

Yapılan çalışmalar doğada 100’den fazla PAH bileşiğinin olduğunu göstermektedir. Bu bileşiklerin 16 tanesi Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) tarafından mutajenik, genotoksik ve öncelikli kanserojen kirleticiler olarak tanımlanmıştır (Çizelge 2.5) (Van Der Wielen vd. 2006, Alver vd. 2012, Ciecierska ve Obiedziński 2013).

Çizelge 2.5 US-EPA tarafından öncelikli kirletici olarak kabul edilen 16 PAH

▪ Piren	▪ Floren	▪ Benzo[k]floranten
▪ Krisen	▪ Fenantren	▪ Benzo[g,h,i]perilen
▪ Naftalin	▪ Floranten	▪ Dibenzo[a,h]antrasen
▪ Antrasen	▪ Benzo[a]piren	▪ İndeno[1,2,3-cd]piren
▪ Asenaften	▪ Benzo[b]floranten	
▪ Asenaftelen	▪ Benzo[a]antrasen	

Avrupa birliği komisyonu (Commission Regulation (EU) No. 835/2011) 2011 yılında yaptığı düzenlemede 8 PAH bileşiğini (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, BgiP, IcdP) gıdalarda muhtemel kanserojen belirleyicisi olarak kabul etmiştir. Avrupa gıda güvenliği birliği (EFSA) yaptıkları toplantıda 1881/2006 sayılı düzenlemeye göre, 4

PAH (BaP, Chr, BaA and BbF) birleşişinin toplam miktarının yaşlarda 10 µg/kg'ın altında olmasına karar vermişlerdir. Gıda Bilimi Komitesi (Anonymous 2002) benzo(a)piren (BaP)'i gıdalarda kanserojen PAH belirteci olarak kabul etmiştir. Benzo(a)piren'in su ve gıda kaynaklarında bulunması gıdanın PAH ile bulaştığının göstergesi olarak kabul edilmektedir (Van Der Wielen vd. 2006). Uluslararası zeytinyağı konseyi (2001) pirina yağındaki Benzo(a)piren limitini 2 µg/kg olarak kabul etmiştir (Van Der Wielen vd. 2006).

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'ne göre katı ve sıvı yağlar (doğrudan insan tüketimine sunulan) için belirlenen en yüksek benzo(a)piren limiti 2 µg/kg olarak belirlenmiştir. Ayrıca belirtilen yağlar için 4PAH (benzo(a)piren, benzo[a]antrasen, benzo[b]floranten, krisen) toplamının en yüksek limiti 10 µg/kg olarak kabul edilmiştir (Anonim 2011).

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmada araştırma materyali olarak Verde Yağ, Besin Maddeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilen ham ve ağartılmış pirina yağı kullanılmıştır.

3.1.1 Kimyasallar

PAH standartları (asenaftelen, antrasen, benzo[a]antrasen, benzo[a]piren, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[g,h,i]perilen, dibenzo[a,h]antrasen, fenantren, floranten, floren, indeno[1,2,3-cd]piren, krisen, naftalin, piren) Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany) firmasından, HPLC saflığındaki hekzan, diklorometan, asetonitril ve su Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, ABD), firmalarından temin edilmiştir.

NaOH Merck (Darmstadt, Almanya), ağartma toprağı F16 Damla Kimya (Ankara, Türkiye), kloroform Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, ABD), asetik asit Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, ABD), etanol Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, ABD), aktif kömür PACK 1200 SPAH Damla Kimya (Ankara, Türkiye) firmalarından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Pirina Yağının Rafinasyonu

Çalışmada kullanılan ham pirina yağı, degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon aşamalarında farklı parametreler kullanılarak işlenmiş ve bu aşamaların yağda bulunan PAH miktarındaki azalmaya etkileri incelenmiştir.

3.2.1.1 Degumming

Ham pirina yağına degumming işleminin uygulanmasında, Zacchi vd. (2008) tarafından önerilen su ve asit ile degumming yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır.

Asit ile degumming yönteminin pirina yağında bulunan PAH miktarındaki azalışa etkisinin belirlenmesi amacıyla, %85'lik fosforik asit çözeltisi 3 farklı konsantrasyonda (% 0.1, % 0.2, % 0.3) kullanılmıştır. Bu amaçla, 100 gram ham pirina yağı cam behere tartıldıktan sonra 80°C' ye ısıtılmıştır. Sıcaklık sabit hale geldikten sonra istenilen konsantrasyonda fosforik asit yağa ilave edilerek 80°C'de 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Süre sonunda yağın sıcaklığının 25-30°C'ye soğuması için yağ örneği 15 dakika bekletilmiş ve soğuyan yağ örneği 3600 rpm de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Üst faz analizlerde kullanılmak üzere kahve renkli cam şişelere alınmıştır.

Su ile degumming yönteminin pirina yağında bulunan PAH miktarındaki azalışa etkisinin belirlenmesi amacıyla, 2 farklı konsantrasyonda (% 1, % 2) su kullanılmıştır. 100 gram ham pirina yağı cam behere tartıldıktan sonra 80°C' ye ısıtılmış, sıcaklık sabit hale geldikten sonra istenilen konsantrasyondaki su yağa ilave edilerek 80°C'de 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Süre sonunda yağın sıcaklığının 25-30°C'ye soğuması için yağ örneği 15 dakika bekletilmiş ve soğuyan yağ örneği 3600 rpm de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Üst faz analizlerde kullanılmak üzere kahve renkli cam şişelere alınmıştır.

Su ve fosforik asit ile degum edilen pirina yağları analizler süresince -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.1.2 Nötralizasyon

Ham pirina yağına nötralizasyon işleminin uygulanmasında, Zacchi vd. (2008) tarafından önerilen nötralizasyon yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır.

Ham pirina yağı 70°C'a ısıtılmış ve sıcaklık sabitlendikten sonra 24 Bome'lik kostik çözeltisinden hesaplanan miktar ham pirina yağına ilave edilmiştir. Ham yağdaki serbest yağ asitliğini nötralize etmek için gerekli kostik çözeltisinin konsantrasyonu AOCS Official Method Ca 9a-52'ye göre hesaplanmıştır. Kostik yağ karışımı 30 dakika süreyle karıştırılmış ve süre sonunda yağ sabun karışımı 4000 rpm de 30 dakika santrifüj edilmiştir.

Santrifüj işleminden sonra sabun kısmından ayrılan yağ yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi için yağ ayırma hunisine alınmıştır. Birinci yıkama için % 30 oranında 50-60°C su yağa ilave edilmiş ve 30 saniye çok yavaş şekilde çalkalanmıştır. Daha sonra 15 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda alt kısımdan yıkama suyu alınmıştır. Birinci yıkama işlemi biten yağ benzer şekilde ikinci ve üçüncü yıkama işlemlerine tabi tutulmuştur. Üçüncü yıkama işleminin sonunda nötralizasyonu tamamlanan yağda asitlik analizi yapılarak nötralizasyon işleminin etkinliği belirlenmiştir. Yıkama işleminden sonra elde edilen pirina yağları kahve renkli cam şişelere alınmış ve analizler yapılana kadar -18°C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.1.3 Ağartma (Renk açma)

Nötralize pirina yağına ağartma işleminin uygulanmasında, AOCS Official Method Cc 8f-91'de belirtilen yöntem esas alınmıştır.

Ağartma işleminin pirina yağında bulunan PAH miktarındaki azalışa etkisinin belirlenmesi amacıyla %3 ağartma toprağına, 3 farklı konsantrasyonda (% 0.3, % 0.6, % 0.9) aktif kömür ilave edilmiştir. Aktif kömürün yüzey alanı (BET değeri) 1.236×10^3 m²/g'dır. 100 gram nötralize pirina yağı cam behere tartıldıktan sonra 105°C' ye ısıtılmıştır ve belirlenen konsantrasyonda aktif kömür ve %3 oranında ağartma toprağı yağa ilave edilerek 105-110°C'de 15 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Süre sonunda yağ buhner hunisi yardımıyla (Whatman 1 kullanılmıştır) filtre edilmiştir. Ağartılmış pirina yağları analizlerde kullanılmak üzere kahve renkli cam şişelere alınmış ve analizleri yapılınca kadar -18°C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.1.4 Deodorizasyon

Ağartılmış pirina yağında bulunan PAH bileşiklerini yağdan uzaklaştırmak amacıyla laboratuvar ölçekli özel yapım cam deodorizasyon sistemi kullanılmıştır. Deodorizasyon işleminin yapıldığı cam düzenkte, yağın koyulduğu hazne, buhar su haznesi, soğuk tuzak, vakum göstergesi ve su banyosu bulunmaktadır. Yağın sıcaklığı, yağ haznesine bağlı bulunan termokupl yardımıyla belirlenmiştir. Hassas vakum göstergesi ve sıcaklık göstergesine bağlı termokuple basınç ve sıcaklığın hassas olarak belirlenmesine olanak sağlamıştır. Çizelge 3.1’de deodorizasyon işleminin çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deodorizasyon çalışmalarındaki işlem koşulları

İşlem parametreleri	Birim	Basınç (mbar)		
		0.5	1	5
Sıcaklık	°C	230	230	230
Süre	saat	1	1	1
Buhar	%	1	1	1

3.2.2 Moleküler Destilasyon

Ham pirina yağının içermiş olduğu PAH bileşiklerini yağdan uzaklaştırmak amacıyla verilen kısa yollu (short-path) moleküler destilasyon sistemi (KDL 5, UIC, Almanya) kullanılmıştır. Sistem, besleme ünitesi, evaporatör, soğutucu, ısıtıcı yağ tankı, vakum pompası, soğuk tuzak, distilat ve atık bölümlerinden oluşmaktadır. Sisteme bağlı bulunan vakum pompası düşük basınç değerlerinde çalışmaya uygundur.

Analiz süresince, 3 mL/dak. besleme hızı ve 240 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Çizelge 3.2’de moleküler destilasyon işleminin çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.2 Destilasyon çalışmalarındaki işlem koşulları

İşlem parametreleri	Birim	Basınç (mbar)		
		0.05	0.5	5
Sıcaklık	°C	110	110	110
		130	130	130
		150	150	150
		170	170	170
		190	190	190
		210	210	210
		230	230	230
Karıştırıcı hızı	rpm	240	240	240
Besleme hızı	mL/dak	3	3	3

3.2.3 PAH Tayini

Pirina yağında PAH miktarının belirlenmesinde 3 aşamalı (ekstraksiyon, HPLC analizi, tanımlama ve hesaplama) HPLC yöntemi kullanılmıştır.

- ❖ **Ekstraksiyon:** Bu amaçla Moret ve Conte (2002) tarafından yayınlanan yöntem uygulanmış, ancak örnek hazırlama kısmında bazı değişiklikler yapılmıştır. Pirina yağı örneklerinden 0.25 gram 10 mL'lik balona tartılmış, üzerine n-hekzan ilave edilerek işaret çizgisine kadar tamamlanmış ve homojen hale gelene kadar titreşimli karıştırıcıda karıştırılmıştır. Vakum manifoldu kartuş koyularak şartlandırılmıştır. Şartlandırma amacıyla 20 mL n-hekzan ve diklorometan kullanılmış ve çözücünün akış hızı yaklaşık 1 damla/saniye olacak şekilde ayarlanmıştır. Kartuşun şartlanması tamamlandıktan sonra, şartlanan kartuşa 1 mL örnek yüklenmiştir. Kartuşa 70 /30 (v/v) oranında n-hekzan / diklorometan çözeltisinden 6 mL ilave edilerek yine saniyede 1 damla geçirilmiştir. Bu aşamaya kadar biriken çözelti atılarak kartuşun altına yeni bir santrifüj tüpü konulmuştur. PAH bileşiklerini elde etmek için kartuşa 10 mL n-

hekzan / diklorometan çözeltisinden ilave edilmiştir. Santrifüj tüpüne toplanan 10 ml'lik çözelti karışımı azot gazı altında uçurulmuştur. Uçurulan kısım 1 mL asetronitrilde çözülerek HPLC'de analiz edilmiştir.

- ❖ **HPLC analizi:** Hazırlanan örnekler çizelge 3.3'de çalışma koşulları verilen yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazından (HPLC, Shimadzu, Kyoto, Japonya) floresan dedektör (RF-20AXs, fluorescence dedector) kullanılarak analiz edilmiştir.

Çizelge 3.3 PAH için uygulanan elüsyon profili

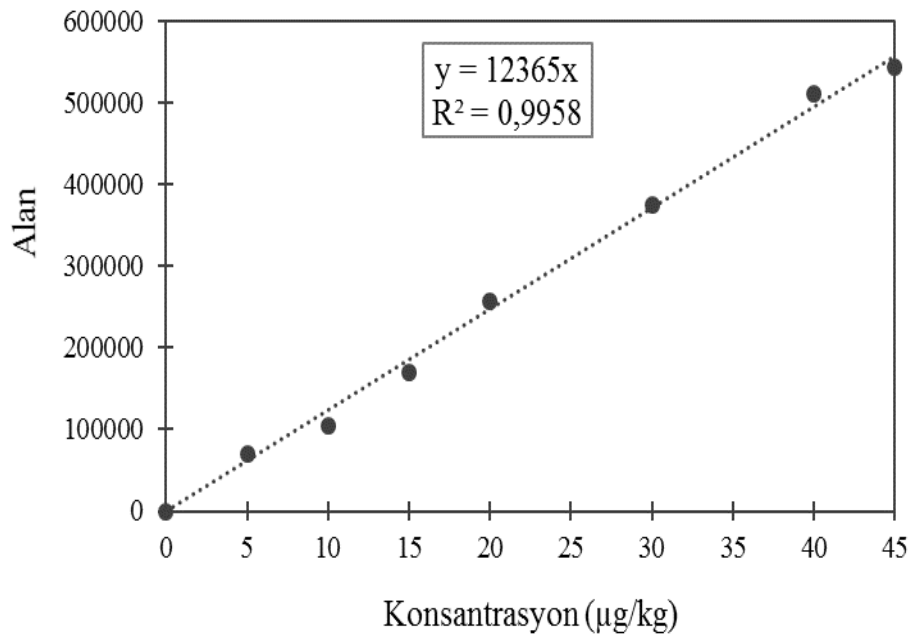
Süre (dak)	Mobil faz A (%)	Mobil faz B (%)
0	60	40
3	60	40
14	90	10
26	100	0
28	60	40
30	60	40
34	60	40

Kromatografi koşulları:

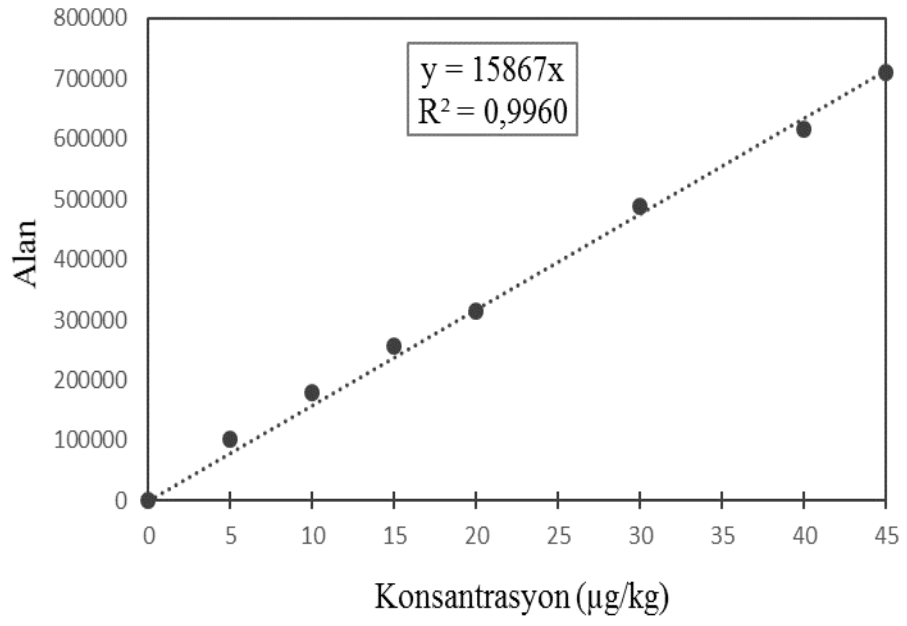
- **Kolon:** Pinnacle II PAH (50mm uzunluğunda, 2.1 mm çapında, film kalınlığı 4µm)
- **Akış hızı:** 0.2 mL dak.⁻¹
- **Elüsyon süresi:** 34 dak.
- **Enjeksiyon hacmi:** 20 µL
- **Dalga boyu 1:** Yayınım (nm): 260
Uyarım (nm): 375
- **Dalga boyu 2:** Yayınım (nm): 260
Uyarım (nm): 460
- **Kolon sıcaklığı:** 18°C

- **Mobil faz:** Asetonitril (A bloğu), su (B bloğu) Gradyent akış olup, Moret and Conte (2002) tarafından önerilen elüsyon profili tarafımızdan modifiye edilerek uygulanmıştır (Çizelge 3.3).

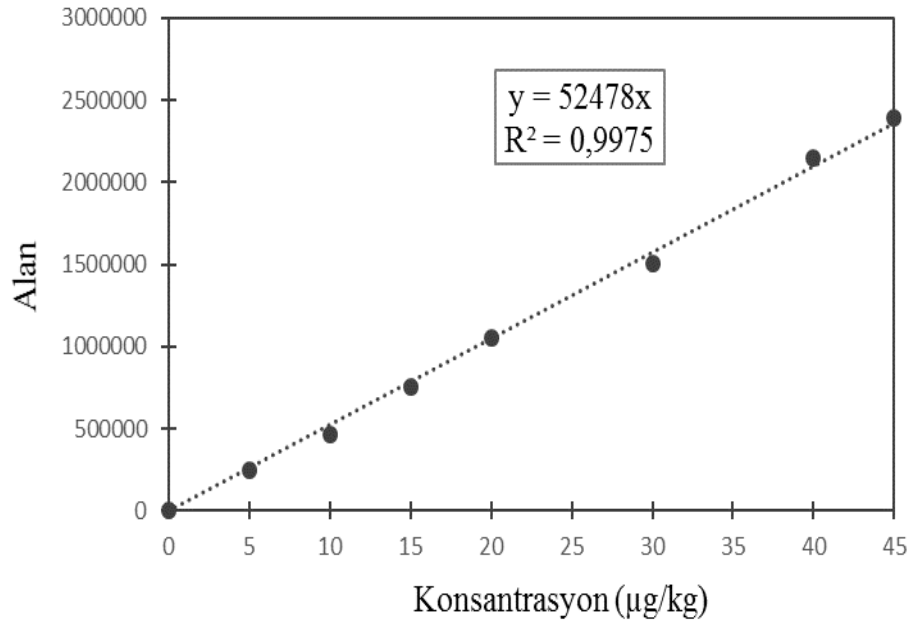
❖ **Tanımlama ve hesaplama:** Kromatogramlarda elde edilen PAH pikleri, standart maddelerin floresan dedektöründe elde edilen geliş sürelerinin karşılaştırılmasıyla tanımlanmıştır. Pirina yağı örneklerindeki PAH miktarları, PAH standartlarının (piren, krisen, naftalin, antrasen, asenaften, floren, fenantren, floranten, benzo(a)piren, benzo(b)loranten, benzo(a)antrasen, benzo(k)loranten, benzo(g,h,i)perilen, dibenzo(a,h)antrasen, indeno(1,2,3-cd)piren) her biriyle hazırlanan, en az 7 noktadan oluşan standart eğrilerden (Şekil 3.1–3.15), örneğin seyreltme faktörü dikkate alınarak hesaplanmıştır.



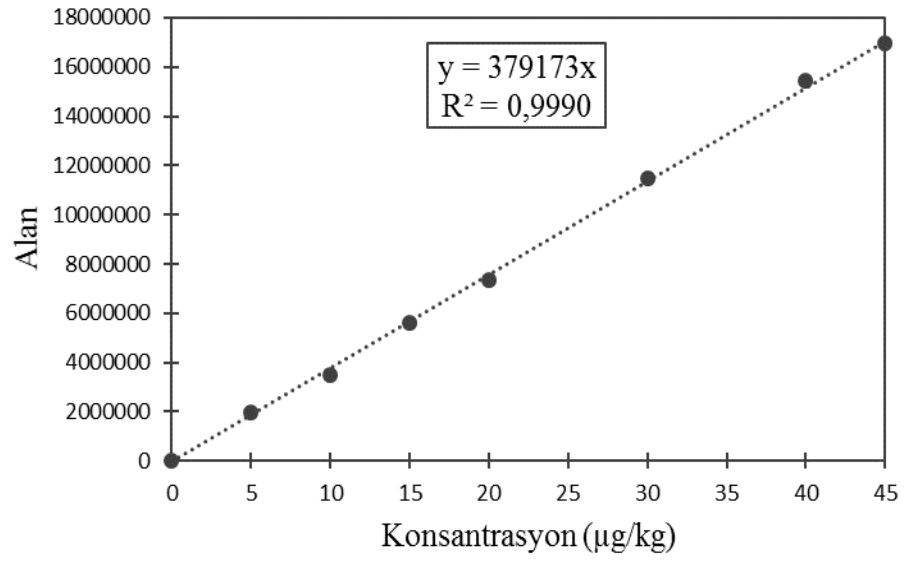
Şekil 3.1 Naftalin standart eğrisi



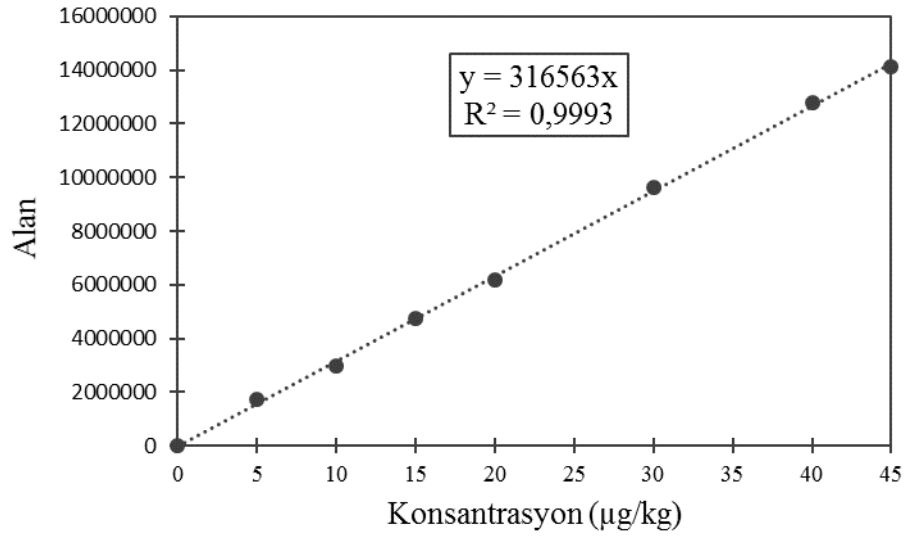
Şekil 3.2 Asenaften standart eğrisi



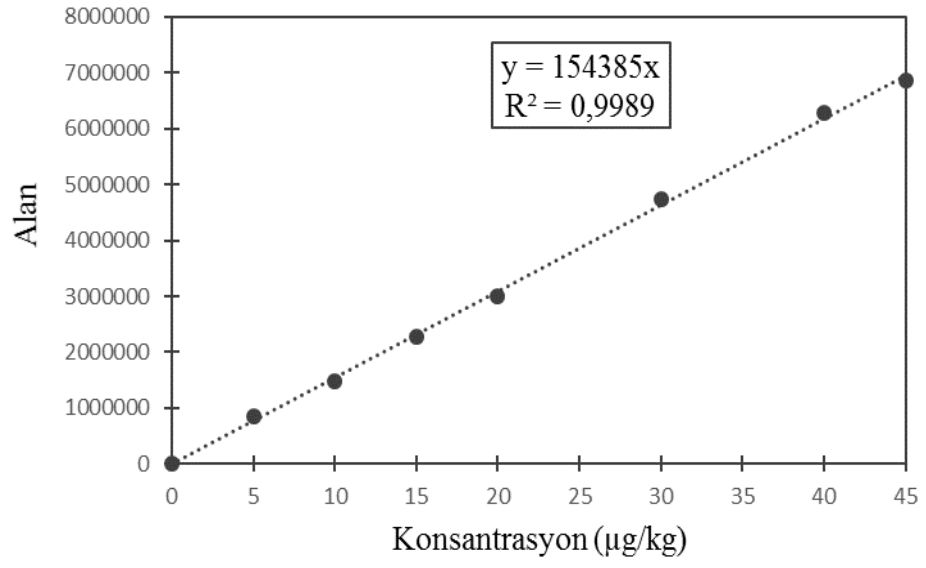
Şekil 3.3 Floren standart eğrisi



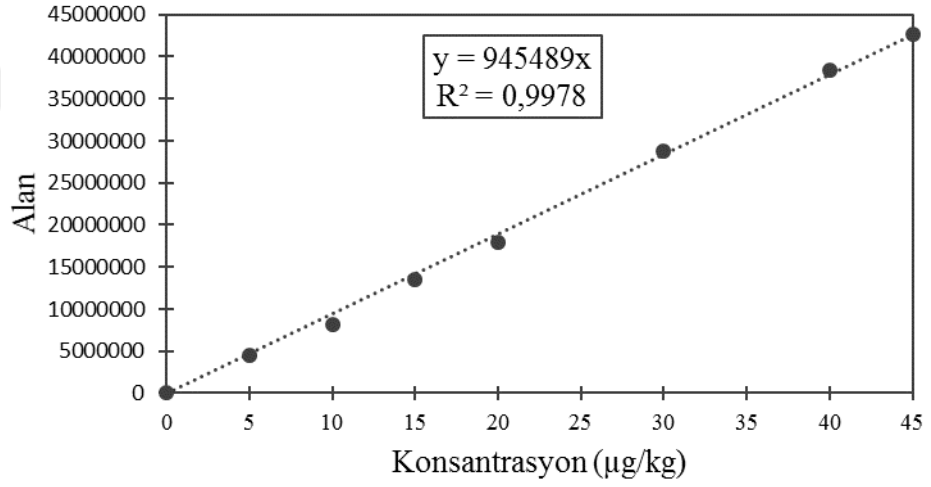
Şekil 3.4 Fenantren standart eğrisi



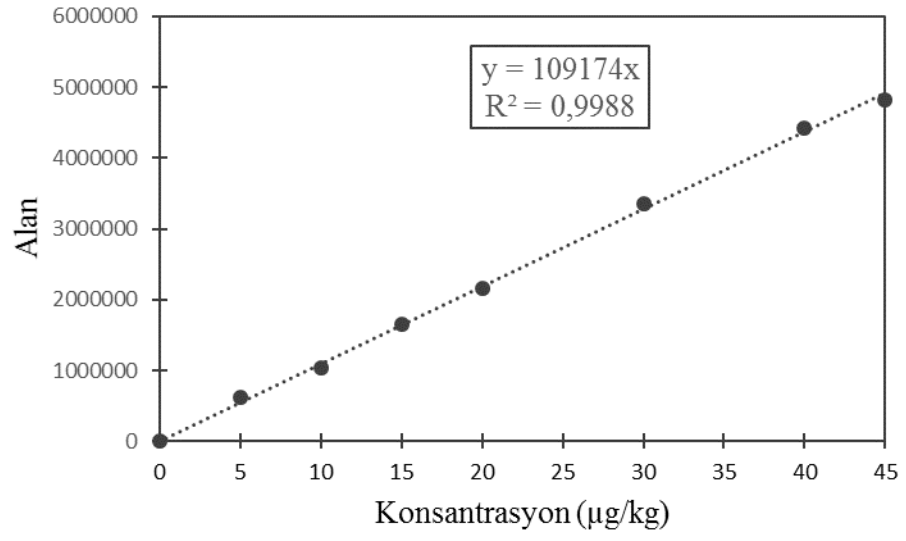
Şekil 3.5 Antrasen standart eğrisi



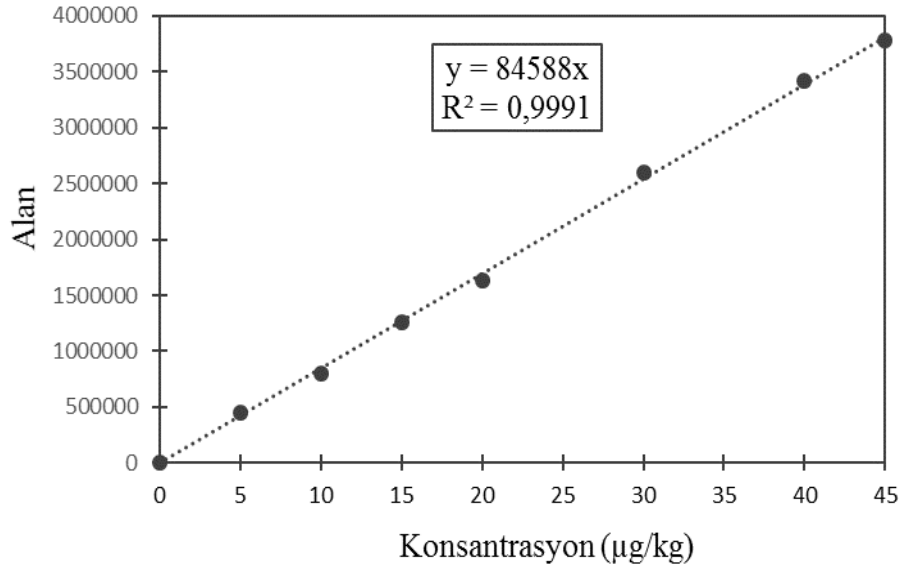
Şekil 3.6 Floranten standart eğrisi



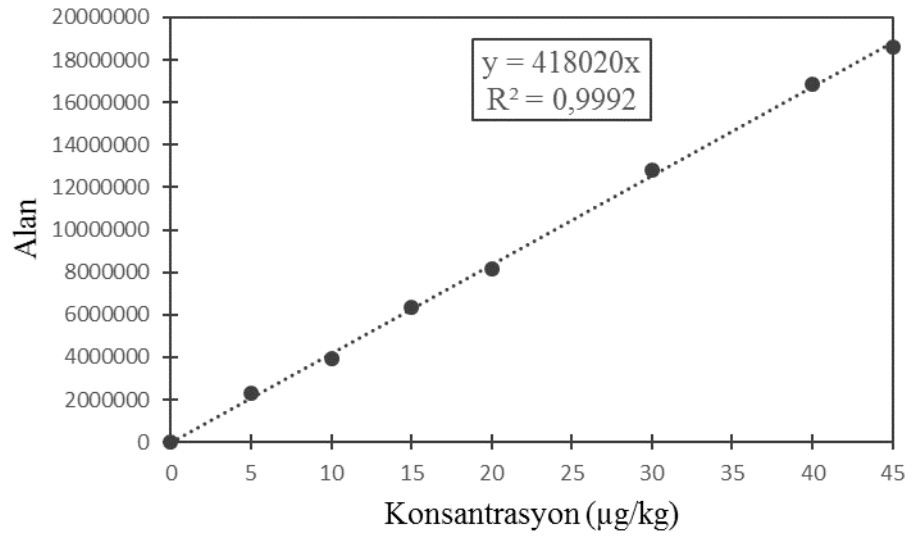
Şekil 3.7 Piren standart eğrisi



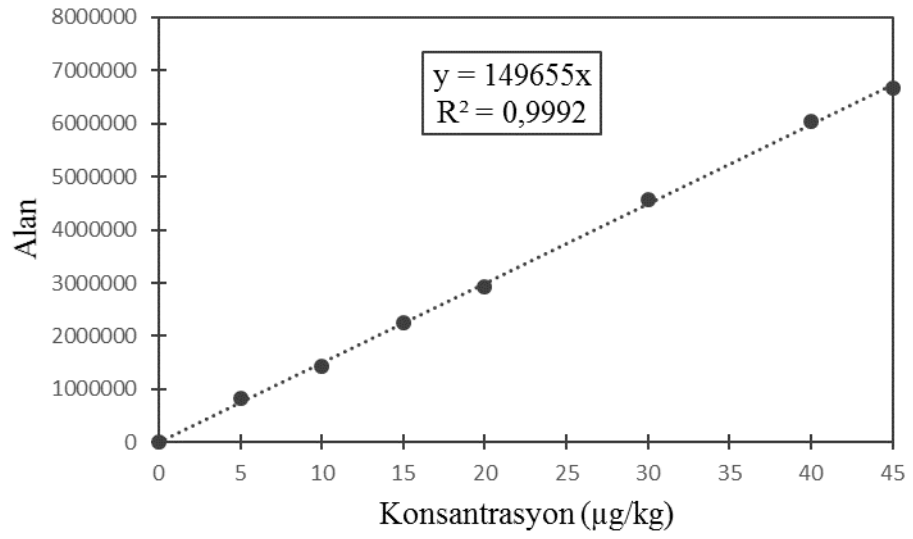
Şekil 3.8 Benzo(a)antrasen standart eğrisi



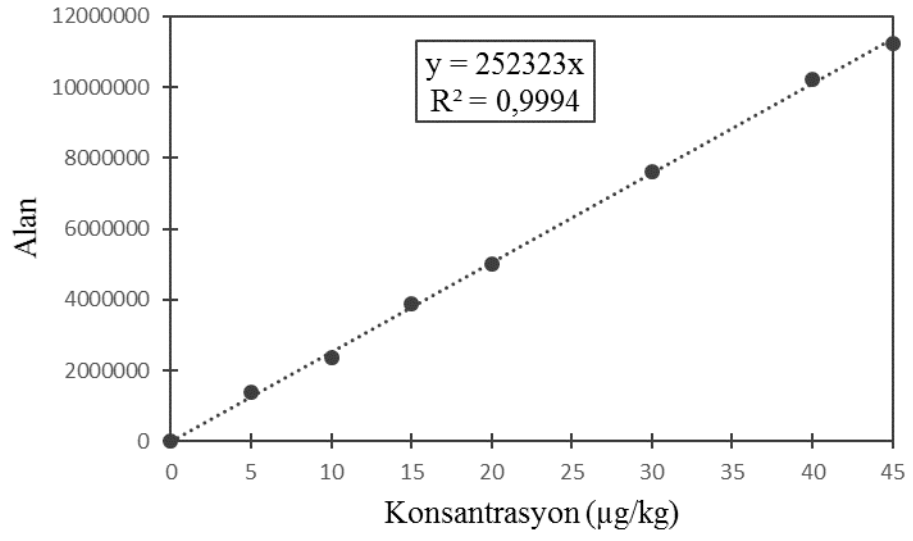
Şekil 3.9 Krişen standart eğrisi



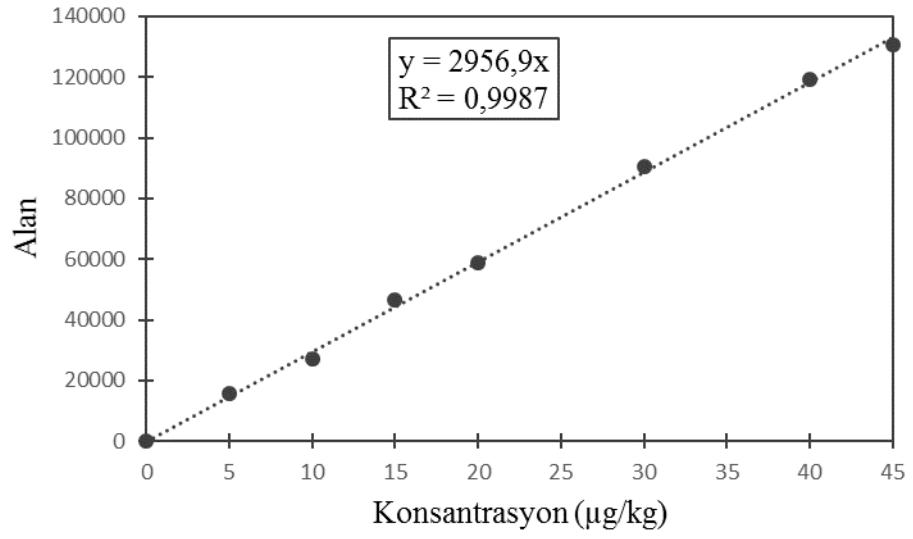
Şekil 3.10 Benzo(b)loranten standart eğrisi



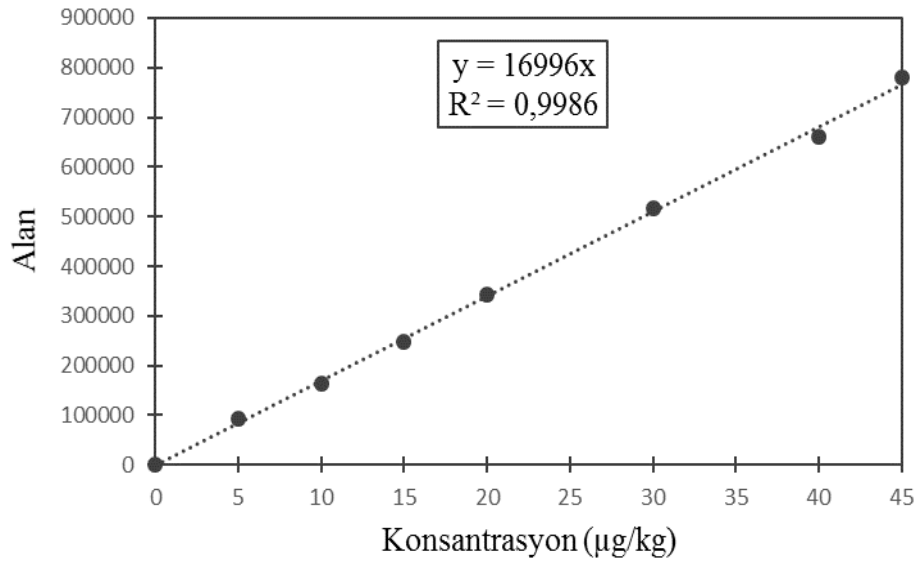
Şekil 3.11 Benzo(k)loranten standart eğrisi



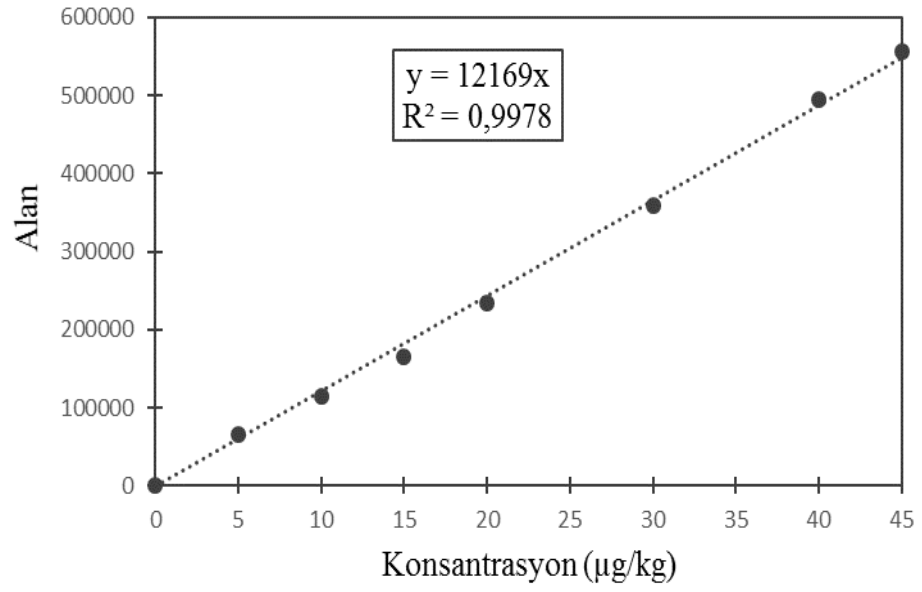
Şekil 3.12 Benzo(a)piren standart eğrisi



Şekil 3.13 Dibenzo(a,h)antrasen standart eğrisi



Şekil 3.14 Benzo(g,h,i)perilen standart eğrisi



Şekil 3.15 Indeno(1,2,3,cd)piren standart eğrisi

3.2.4 Pirina yağı kalite analizleri

Rafınasyon işleminin etkinliğini belirlemek amacıyla peroksit değeri, serbest yağ asitliği tayini ve renk analizleri yapılmıştır.

3.2.4.1 Peroksit değeri tayini

Peroksit değerinin belirlenmesinde AOCS Official Method Cd 8-53 metodu kullanılmıştır (Anonymous 1989c).

3.2.4.2 Serbest yağ asitliği tayini

Yağ örneklerinin % serbest yağ asitliği miktarı, AOCS Official Method Ca 5a-40 metoduna göre belirlenmiştir (Anonymous 1989d).

3.2.4.3 Yağlarda renk tayini

Ağartma işlemleri sırasındaki renk değişimini incelemek amacıyla örneklerde renk analizleri (CIA $L^*a^*b^*$) yapılmıştır. Renk analizleri, Lovibond renk cihazı (Lovibond Tintometer, PFXi -19513, Amesburg, England) yardımıyla 10 mm kuartz küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 İstatistikî analiz

Çalışmada elde edilen veriler SPSS 20.0 paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Varyans analizi (One-way-ANOVA) ile örnekler arasında fark belirlenerek, bu farklılığın önem derecesi Duncan testiyle incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Rafinasyon Basamaklarının Pirina Yağında PAH’ların Uzaklaştırılması Üzerine Etkisi

Rafinasyon uygulamalarının pirina yağında PAH giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla, pirina yağı “3.2.1 Pirina Yağının Rafinasyonu” kısmında açıklandığı gibi laboratuvar ortamında rafine edilmiştir. Bu amaçla, rafinasyon işlem aşamalarından olan degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon aşamaları farklı koşullarda uygulanarak pirina yağı örneklerindeki PAH miktarı değişimi incelenmiştir.

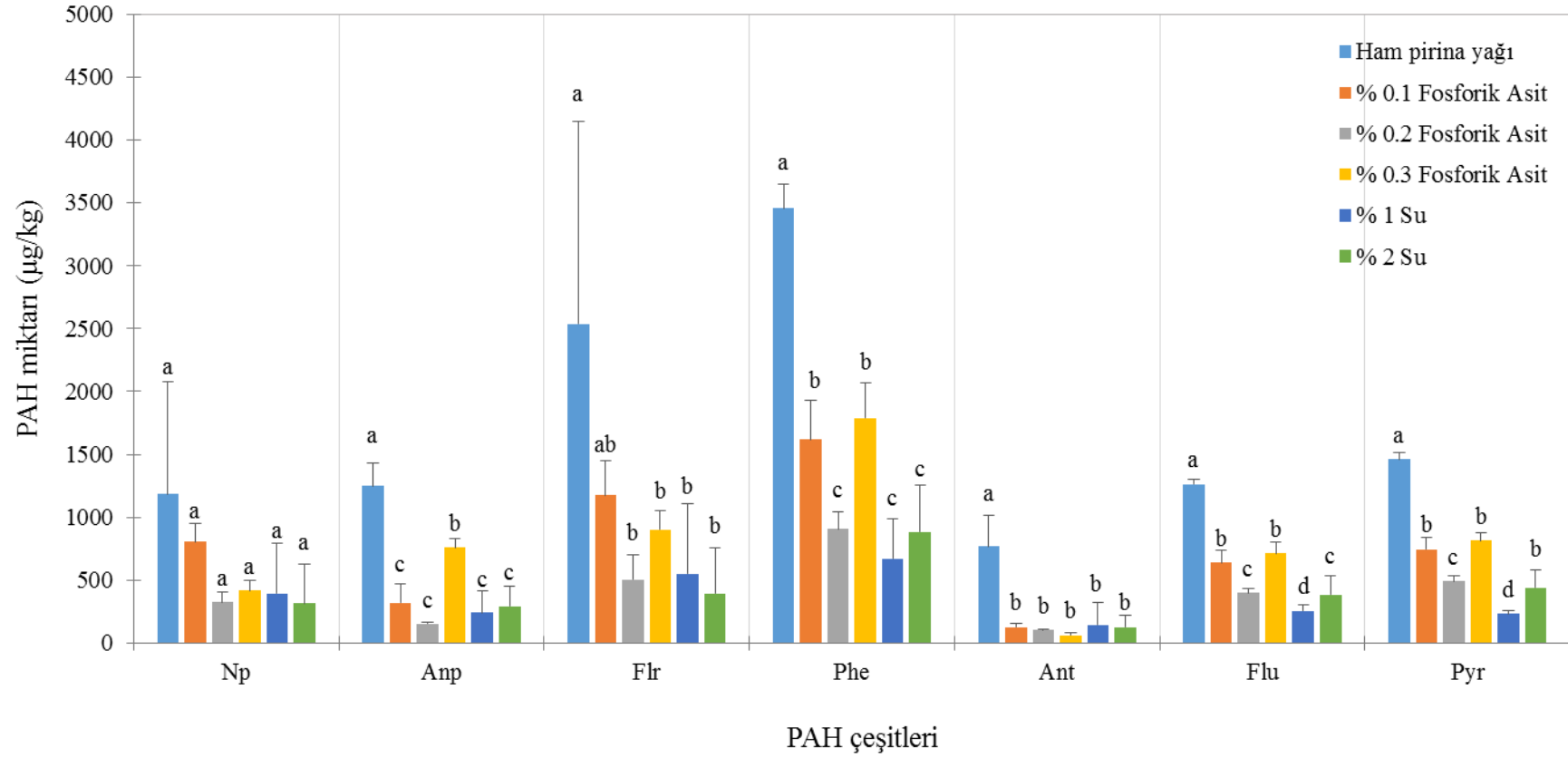
4.1.1 Degumming işleminin ham pirina yağında PAH’ların uzaklaştırılması üzerine etkisi

Su ve fosforik asit ile degumming işlemi uygulanan ham pirina yağlarından, farklı oranlarda su (%1 ve %2) ve fosforik asit (%0.1, %0.2 ve %0.3) kullanımı sonucu PAH miktarlarındaki değişim şekil 4.1 - 4.2’de verilmiştir.

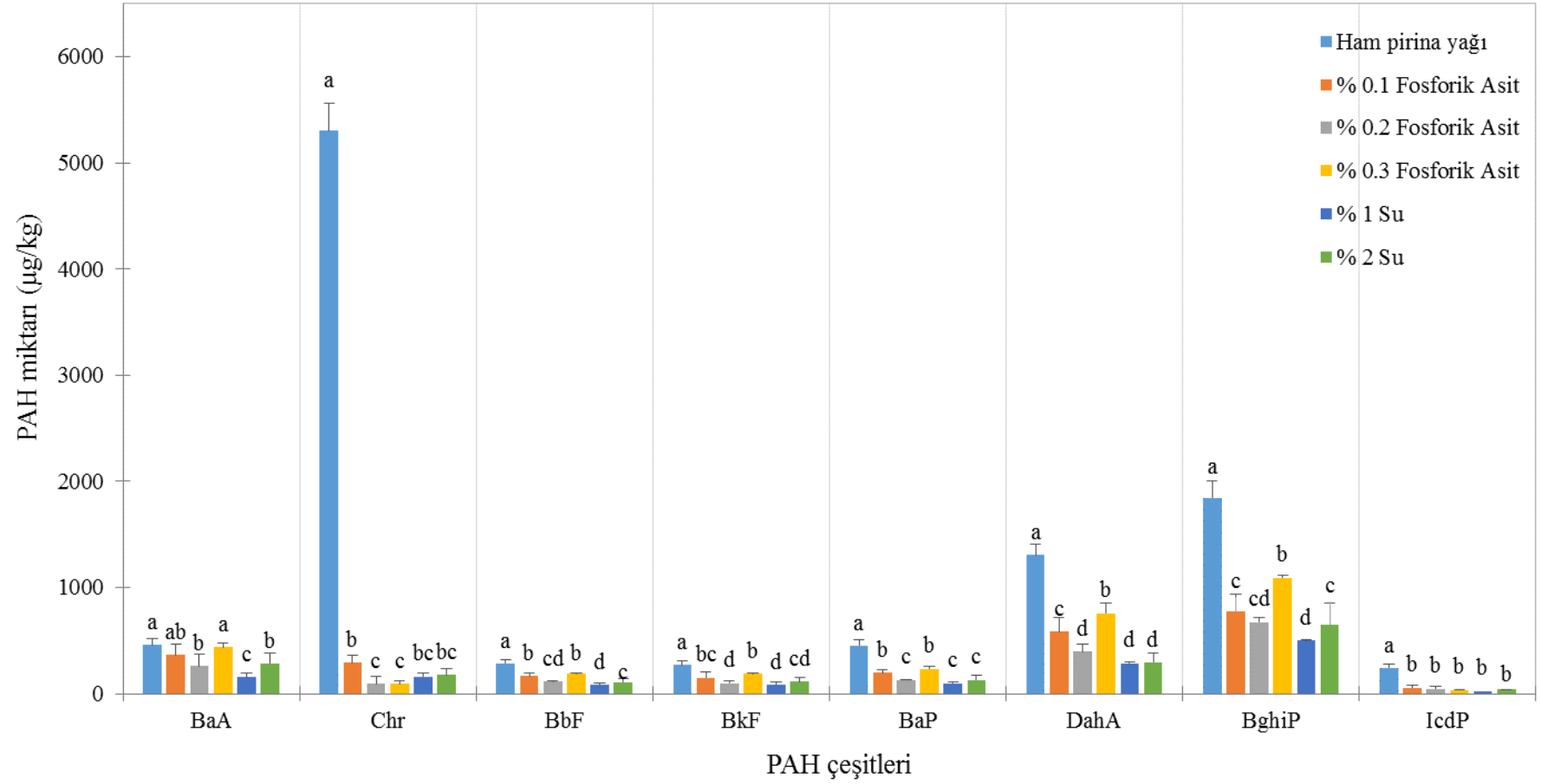
Ham pirina yağına uygulanan iki farklı degumming işlemi de, PAH çeşitlerinin tümünde azalmaya neden olmuştur. Fosforik asit ve su ile yapılan degumming işlemleri sonrasında naftalin dışında tüm hafif PAH çeşitleri miktarındaki azalış önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Şekil 4.1’den de görüleceği gibi Flr ve Ant çeşitlerinde meydana gelen azalma fosforik asit ve su ile yapılan degumming uygulamalarında benzerlik göstermektedir. Ham pirina yağında Flr miktarı 2538 µg/kg değerinden, fosforik asit (%0.1, %0.2 ve %0.3) ve su (%1 ve %2) uygulamaları ile sırasıyla 1175 µg/kg, 507 µg/kg, 902 µg/kg, 551 µg/kg ve 393 µg/kg değerlerine düşmüştür. %1 su ile yapılan degumming işlemi sonrasında Flu ve Pyr değerindeki azalma, diğer degumming uygulamalarına göre istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.05$). Bazı hafif PAH çeşitlerinde meydana gelen azalmanın birbiriyle benzerlik göstermesinin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. PAH bileşiklerinin molekül ağırlıkları yağda çözünürlüklerini etkilemektedir (Çizelge 2.4).

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, ham pirina yağında bulunan ağır PAH çeşitlerinin miktarında farklı degumming uygulamalarının etkisiyle meydana gelen azalma önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Ham pirina yağında en yüksek miktarda bulunan ağır PAH 5299 $\mu\text{g/kg}$ ile Chr’dır. Chr miktarı, fosforik asit (%0.1, %0.2 ve %0.3) uygulamaları sonrasında 288 $\mu\text{g/kg}$, 94 $\mu\text{g/kg}$, 93 $\mu\text{g/kg}$; su (%1 ve %2) ile yapılan degumming uygulamalarında ise 162 $\mu\text{g/kg}$ ve 174 $\mu\text{g/kg}$ değerlerine düşmüştür.

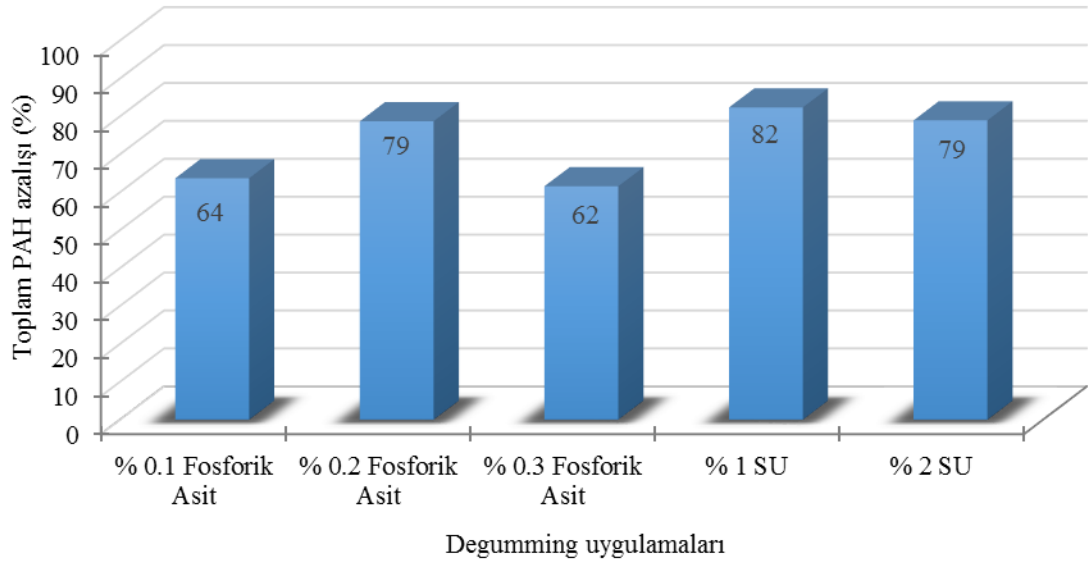




Şekil 4.1 Farklı degumming uygulamaları sonrasında hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)



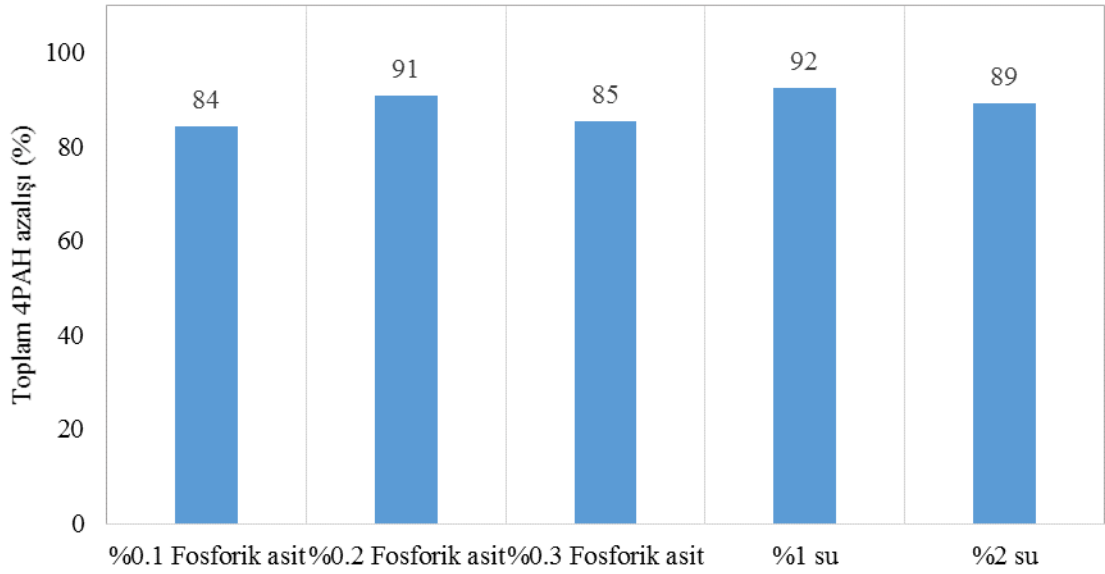
Şekil 4.2 Farklı degumming uygulamaları sonrasında ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)



Şekil 4.3 Farklı degumming uygulamaları sonrasında toplam PAH miktarı azalışı

Tüm degumming uygulamalarının toplam PAH miktarındaki azalışa etkisinin %50'den fazla olduğu şekil 4.3'de görülmektedir. En fazla azalış (%82), %1 su ile yapılan degumming işlemi sonrası elde edilen örneklerde tespit edilmiştir. Fosforik asit ile yapılan degumming uygulamaları sonrasında en fazla toplam PAH azalışı, %0.2 fosforik asit kullanılarak yapılan degumming işlemi sonrası elde edilen örneklerde gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, asit ve su kullanılarak yapılan degumming uygulamalarının PAH miktarında azalmaya yardımcı olduğunu ortaya koymaktadır. Degumming işlemi ile yağda istenmeyen bileşikler uzaklaştırılabilmektedir. Su ve fosforik asit ile birlikte uygulanan işlem koşulları degumming ile istenmeyen birleşiklerin uzaklaştırılmasında etkili olmaktadır. Yapılan çalışmalar insan sağlığı açısından olumsuz etkilere sahip olan 3-MCPD birleşiklerinin de degumming uygulamaları sonrasında yağdan uzaklaştırılabildiğini göstermektedir (Ramli vd. 2011, Zulkurnain vd. 2013). Cejpek vd. (1998) tarafından kolza yağı örnekleri ile yapılan bir çalışmada; rafinasyon işlemi sırasında üç farklı üretim hattından alınan örneklerin PAH miktarları belirlenmiş ve degumming uygulaması ile PAH miktarında azalma olduğu ortaya konulmuştur.



Şekil 4.4 Farklı degumming uygulamaları sonrasında toplam 4PAH miktarı azalışı

Uygulanan tüm degumming işlemleri ile toplam 4PAH (BaP, Chr, BaA and BbF) miktarındaki azalışın %80'den fazla olduğu Şekil 4.4'de görülmektedir. En fazla azalış (%92), %1 su ile yapılan degumming işlemi sonrası elde edilen örneklerde tespit edilmiştir. Fosforik asit ile yapılan degumming uygulamaları sonrasında en fazla toplam 4PAH azalışı, %0.2 fosforik asit kullanılarak yapılan degumming işlemi sonrası elde edilen örneklerde gözlemlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'ne göre katı ve sıvı yağlar (doğrudan insan tüketimine sunulan) için belirlenen en yüksek toplam 4PAH (benzo(a)piren, benzo[a]antrasen, benzo[b]floranten, krisen) limiti 10 µg/kg olarak kabul edilmiştir (Anonim 2011).

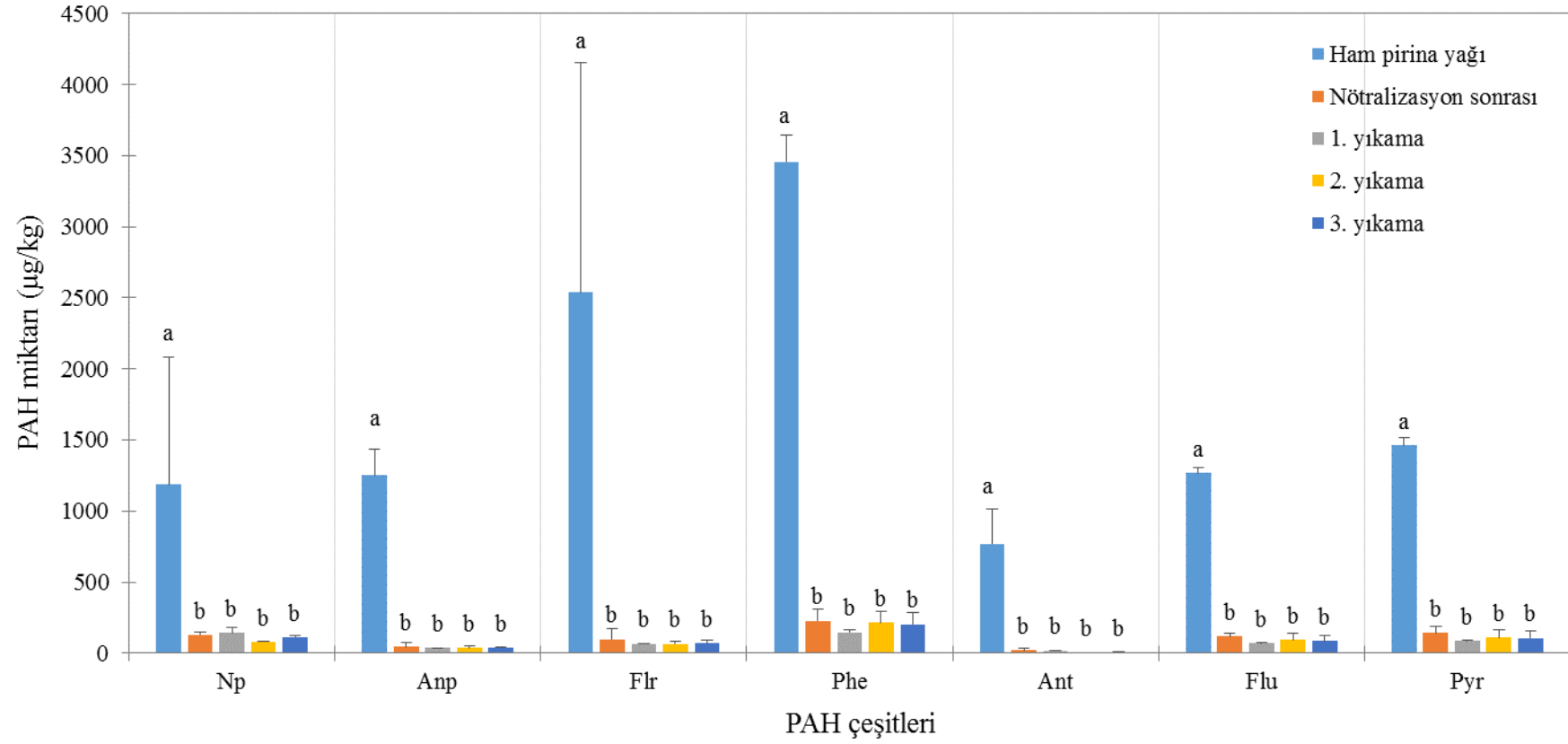
4.1.2 Nötralizasyon işleminin pirina yağından PAH'ların uzaklaştırılması üzerine etkisi

Ham pirina yağının nötralizasyonu ile PAH miktarlarında meydana gelen azalma Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, nötralizasyonun PAH miktarında meydana gelen azalmaya etkisi işlem sonunda yapılan, 1., 2. ve 3. yıkama işlemleri ile farklılık göstermektedir. Bu yıkamalarla PAH bileşiklerinin tümünde önemli oranda azalma gerçekleşmiştir.

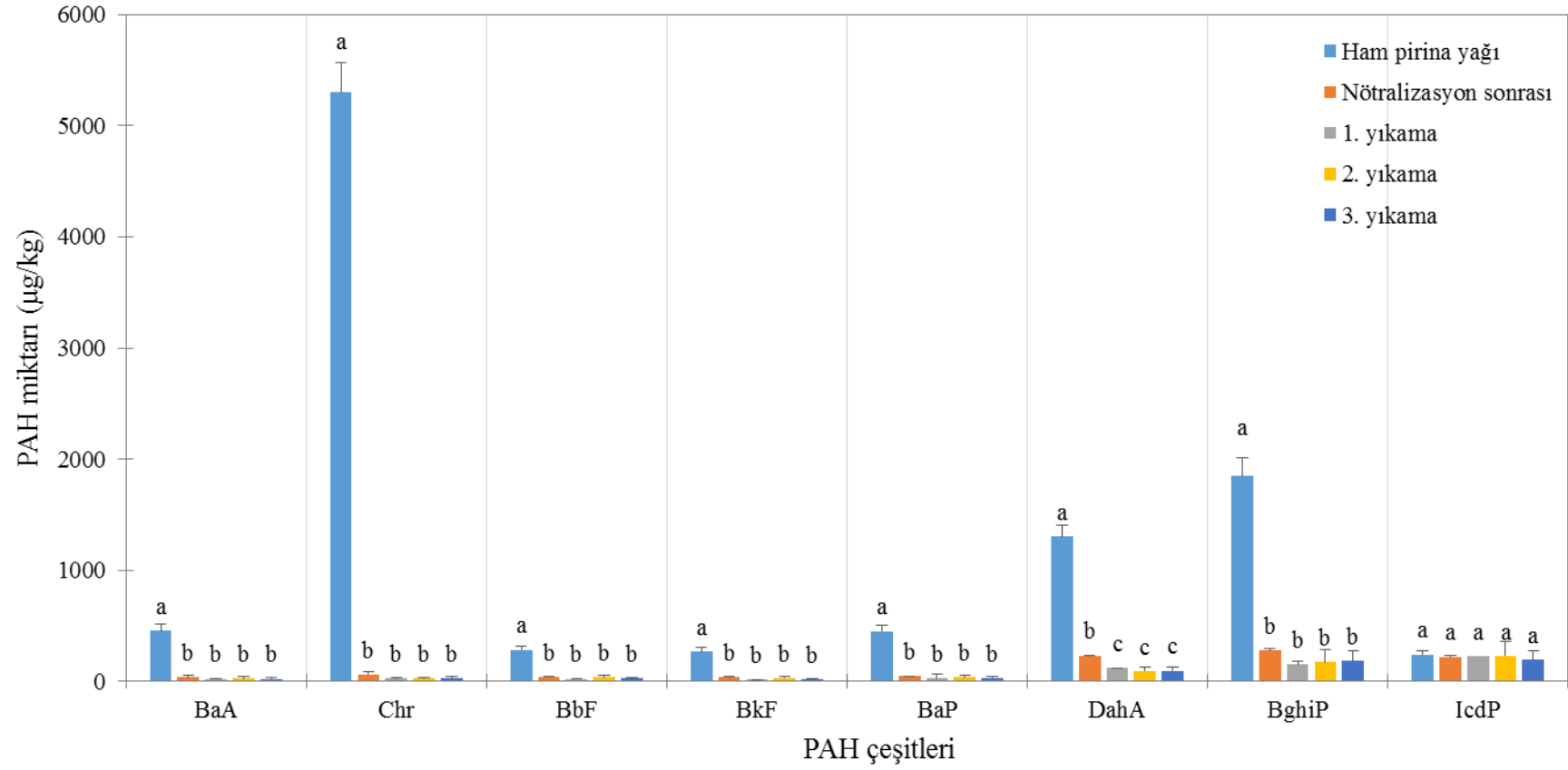
Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, nötralizasyon işleminden sonra gerçekleştirilen 1. yıkama sonrasında hafif PAH çeşitlerinin tümünde (Np, Anp, Flr, Phe, Ant, Flu, Pyr) meydana gelen azalma önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Nötralizasyon öncesinde pirina yağında Np miktarı 1187 $\mu\text{g/kg}$ değerinden 1. yıkama, 2. yıkama ve 3. yıkama sonrasında sırasıyla 130 $\mu\text{g/kg}$, 143 $\mu\text{g/kg}$, 81 $\mu\text{g/kg}$ ve 112 $\mu\text{g/kg}$ değerlerine düşmüştür. Yıkama işlemlerinde, hafif PAH miktarlarında meydana gelen en fazla azalma 1. yıkama işlemi sonrasında görülmüştür.

Yıkama işlemleri ile hafif PAH çeşitlerinde meydana gelen azalmalar farklılık göstermektedir. Hafif PAH (Np, Anp, Flr, Phe, Ant, Flu ve Pyr) çeşitlerinin nötralizasyon ile meydana gelen azalışı önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Np, Anp, Flr, Phe, Ant, Flu ve Pyr PAH çeşitlerinin 1., 2. ve 3. yıkamalar sonrasında miktarlarında meydana gelen azalma yıkamalar arasında önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

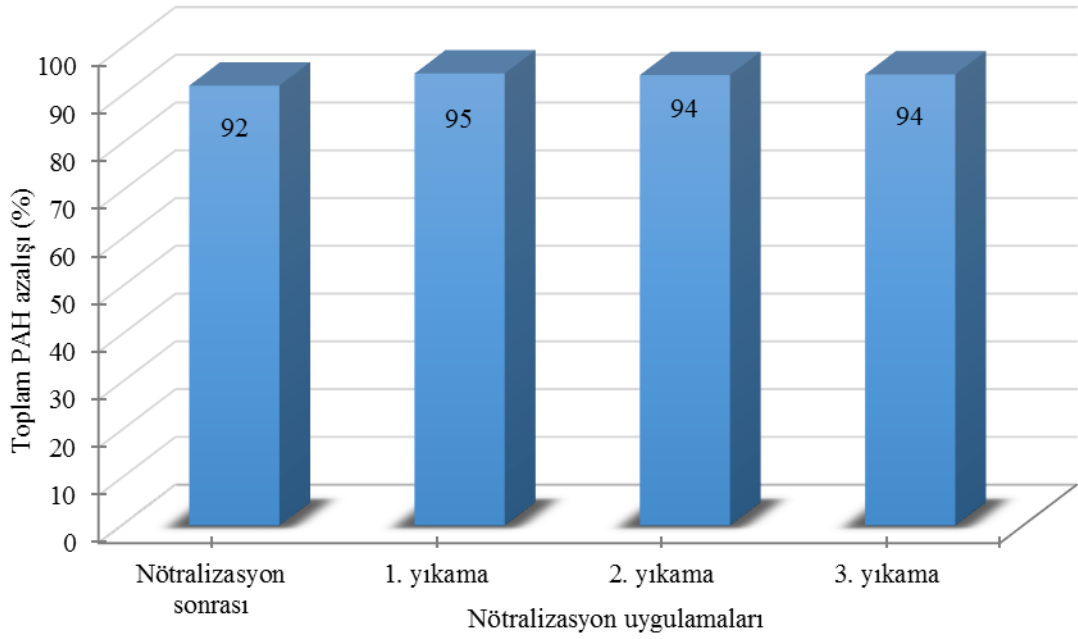
Şekil 4.6’da pirina yağının nötralizasyon uygulaması sürecinde gerçekleştirilen yıkamalar sonrasında ağır PAH miktarlarında meydana gelen değişimler verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi nötralizasyon sonucunda IcdP dışında, tüm ağır PAH çeşitlerinde önemli bir azalış olduğu belirgin şekilde görülmektedir ($p<0.05$). Ham pirina yağında en yüksek miktarda bulunan ağır PAH Krisen(Chr)’dir. Aynı şekilde yıkamalar sonrasında miktar olarak en fazla azalan PAH çeşidi krisendir. İstatistiksel olarak, ham pirina yağının 1., 2. ve 3. yıkama sonrasında IcdP dışında tüm ağır PAH çeşitlerinde meydana gelen azalma önemli bulunmuştur ($p<0.05$).



Şekil 4.5 Nötralizasyonun yıkama aşamalarında hafif PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)



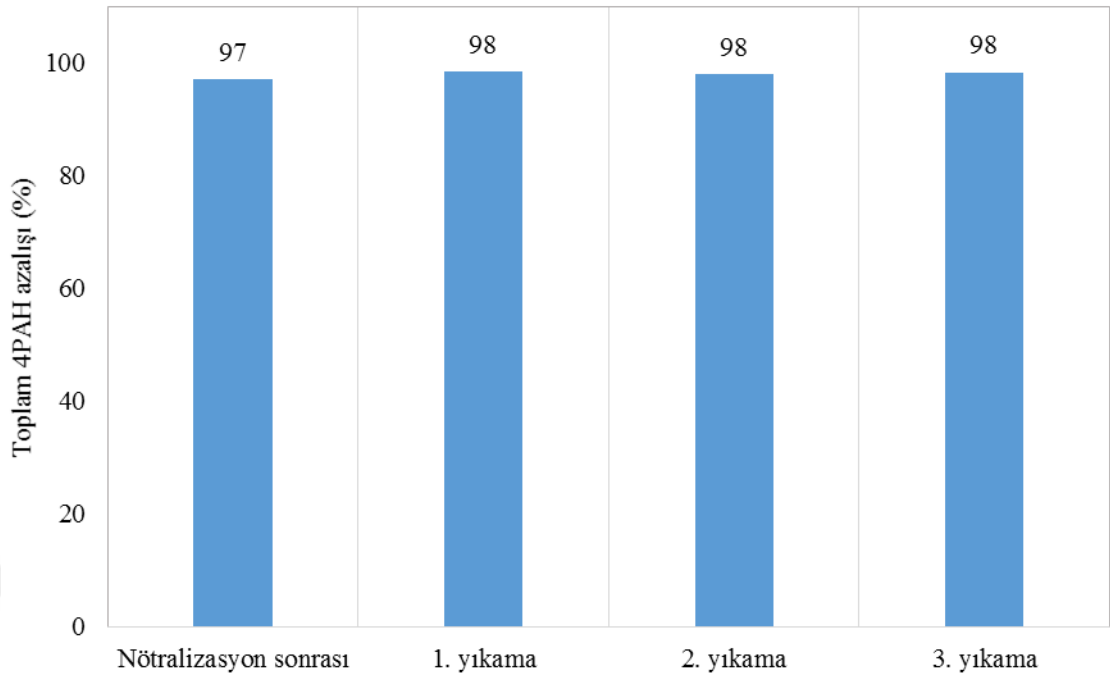
Şekil 4.6 Nötralizasyonun yıkama aşamalarında ağır PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)



Şekil 4.7 Nötralizasyonun yıkama aşamalarında toplam PAH miktarı azalışı

Ham pirina yağının nötralizasyonu sırasında uygulanan yıkamalar sonrasında toplam PAH miktarında meydana gelen azalma oranları şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, ham pirina yağının nötralizasyonu sırasında uygulanan yıkamalar sonrasında toplam PAH miktarında %90’dan fazla azalma olmuştur. Örneğin, nötralizasyon sırasında uygulanan 1. yıkama sonrasında toplam PAH miktarında %95 oranında azalma görülmüştür. Benzer şekilde, 2. ve 3. yıkamalar sonrasında toplam PAH miktarında %94 oranında azalma saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlar, nötralizasyon uygulamasının PAH miktarında azalmaya yardımcı olduğunu ortaya koymaktadır. Literatürde, bulduğumuz sonuçları destekleyecek nitelikte çalışmalar ortaya koyulmuştur. Camargo vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada; ham soya yağının rafinasyonu sırasında üretim hattından alınan örneklerde, ham soya yağının nötralizasyonu sonrasında toplam PAH miktarında önemli oranda (%72-82) azalma olduğu saptanmıştır. Teixeira vd. (2007) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, ayçiçeği, soya ve zeytinyağının rafinasyon işlemleri sırasındaki PAH miktarları incelenmiş ve nötralizasyon işlemi ile PAH miktarlarında sırasıyla %71, 88 ve 85 oranında PAH miktarında azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8 Nötralizasyonun yıkama aşamalarında toplam 4PAH miktarı azalışı

Nötralizasyon sonrası ve yıkama işlemleri ile toplam 4PAH (BaP, Chr, BaA and BbF) miktarındaki azalışın %97'den fazla olduğu Şekil 4.8'de görülmektedir. 1. Yıkama sonrasında toplam 4PAH miktarındaki azalış %98'dir. 2. ve 3. Yıkama işlemleri sonrasında toplam 4PAH miktarındaki azalma değişmemiştir.

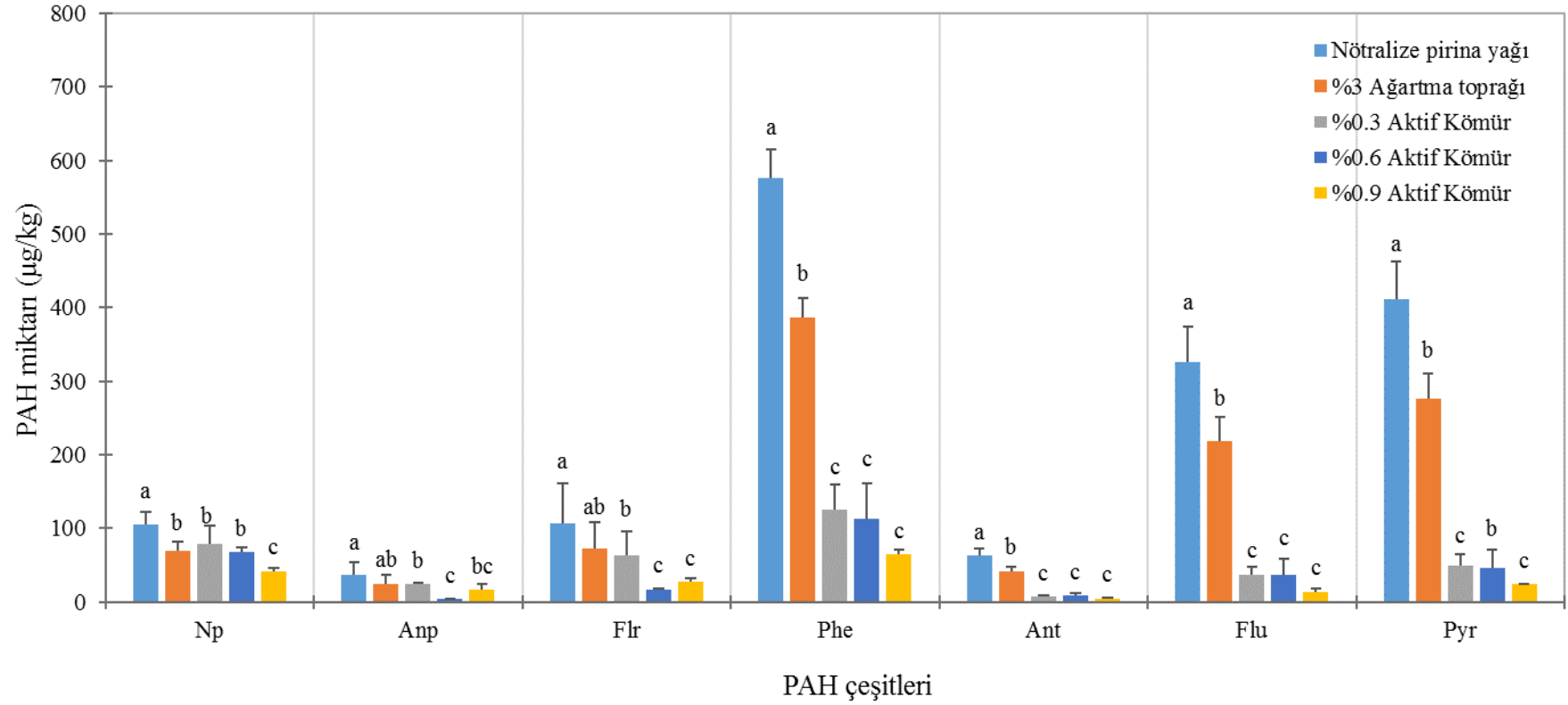
4.1.3 Ağartma işleminin nötralize pirina yağı PAH'larının uzaklaştırılması üzerine etkisi

Farklı oranlarda (%0.3, 0.6 ve 0.9) aktif kömür kullanılarak ağartılan nötralize pirina yağlarının PAH miktarlarındaki değişim, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Pirina yağında bulunan PAH bileşikleri kullanılan aktif kömürün artırılması ile azalmıştır. Farklı oranlarda aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma işlemi ile toplam PAH miktarındaki değişimi gösteren grafik Şekil 4.11'de verilmiştir.

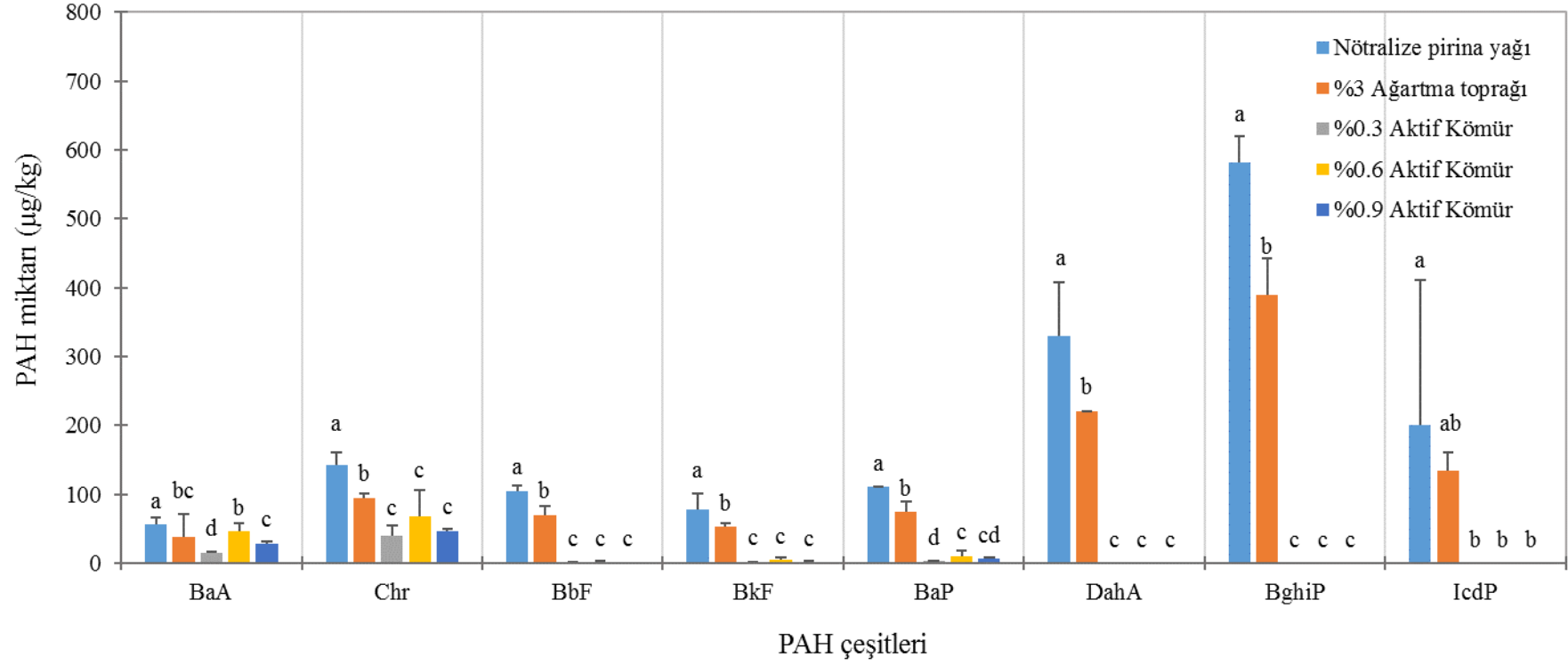
Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, ağartılan pirina yağlarında bulunan hafif PAH bileşikleri farklı miktarda aktif kömür kullanıldığında önemli oranda azalmaktadır ($p < 0.05$). Nötralize pirina yağında yüksek miktarda bulunan hafif PAH bileşiğinin, Phe (576

$\mu\text{g/kg}$) olduğu, bunu sırasıyla, Pyr (412 $\mu\text{g/kg}$), Flu (326 $\mu\text{g/kg}$), Flr (107 $\mu\text{g/kg}$) ve Np'nin (105 $\mu\text{g/kg}$) takip ettiği belirlenmiştir. Ağartma işlemi sonrasında Phe miktarı %0.3, 0.6 ve 0.9 oranında aktif kömür kullanıldığında sırasıyla, 125 $\mu\text{g/kg}$, 114 $\mu\text{g/kg}$ ve 65 $\mu\text{g/kg}$ olarak belirlenmiştir ve kullanılan tüm aktif kömür oranları arasında Phe miktarında belirlenen azalış önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Aktif kömür miktarının artırılması, hafif PAH birleşiklerinin miktarının daha fazla azalmasını sağlamaktadır. Np, Phe, Ant, Flu ve Pyr hafif PAH bileşikleri %0.9 aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında en fazla azalmayı göstermiştir. Aktif kömür miktarının %0.3'den %0.6'ya artırılması sonrasında Anp, Flr ve Phe miktarlarında meydana gelen azalış önemli bulunurken ($p<0.05$), Np, Ant, Flu ve Pyr miktarlarında meydana gelen azalış önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

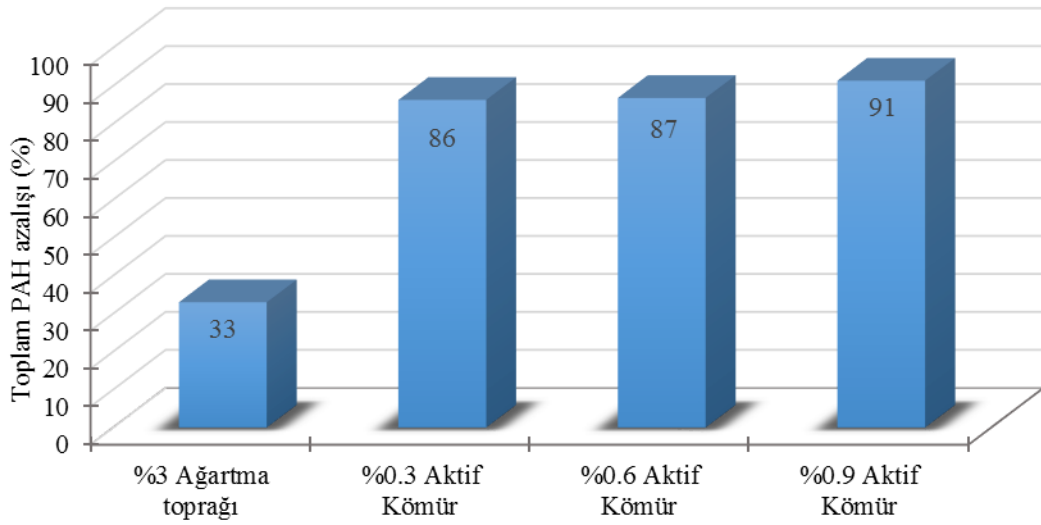
Farklı oranlarda aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında ağır PAH bileşiklerinin miktarında meydana gelen azalma şekil 4.10'de verilmiştir. Nötralize pirina yağında bulunan ağır PAH bileşiklerinin (Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP ve IcdP) miktarı aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında önemli miktarda azalmıştır ($p<0.05$). %0.3, 0.6 ve 0.9 oranında aktif kömür kullanılarak yapılan tüm ağartma işlemleri sonrasında, DahA, BghiP ve IcdP miktarları 0 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde nötralize pirina yağında 105 $\mu\text{g/kg}$ olarak bulunan BbF bileşiği ağartma işlemleri sonrasında 1-2 $\mu\text{g/kg}$ arasında tespit edilmiştir.



Şekil 4.9 Farklı ağartma uygulamaları sonrasında hafif PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)



Şekil 4.10 Farklı ağartma uygulamaları sonrasındaki ağır PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)

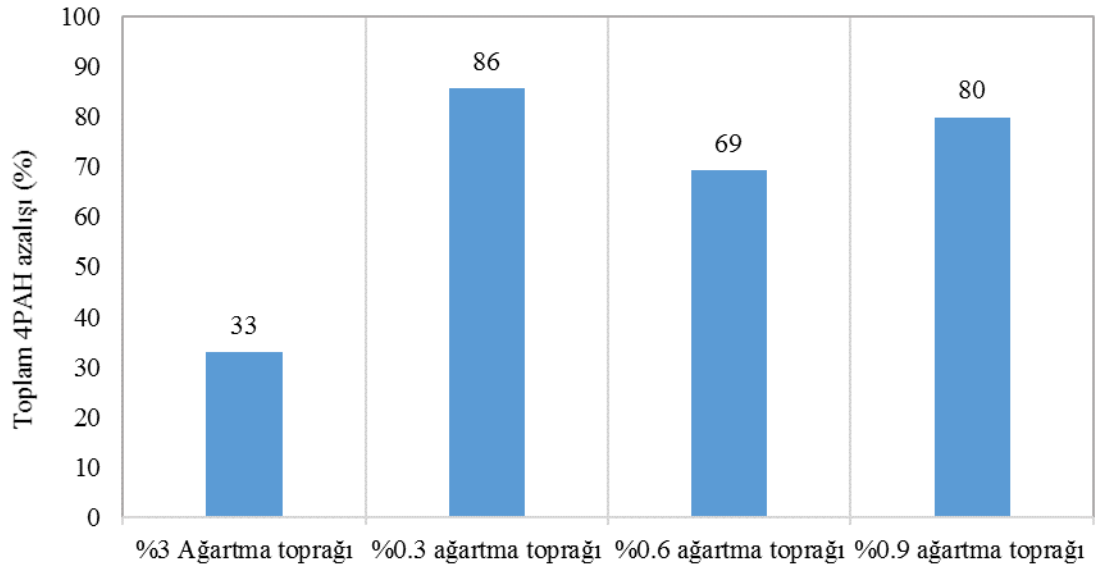


Şekil 4.11 Farklı ağartma uygulamaları sonrasında toplam PAH miktarı azalışı

Şekil 4.11’da farklı oranlarda aktif kömür kullanılarak yapılan ağartmalar sonrasında toplam PAH miktarında meydana gelen azalma görülmektedir. Aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma işlemleri sonrasında toplam PAH miktarında meydana gelen azalma %80 ‘den fazladır. %3 ağartma toprağı kullanılarak yapılan ağartma işlemi ile toplam PAH miktarında %33 azalma görülmüştür. %0.3 ve %0.6 oranında aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma işlemleri sonrasında sırasıyla, %86 ve %87 oranında azalma görülmüştür. En fazla azalma %91 oranıyla en fazla aktif kömür (%0.9) kullanılarak yapılan ağartma işlemi sonrasında görülmektedir.

Ağartma işlemi ile renk birleşiklerinin yanı sıra kalıntılar ve PAH birleşikleri de yağdan uzaklaştırılabilmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, ağartma işleminin yağda bulunan PAH bileşiklerini azaltılabildiği belirtilmiştir (Zschau 2001, Gong vd 2007). PAH’ların uzaklaştırılmasında ağartma toprağına ek olarak kullanılan aktif kömürün etkisi önemlidir. Özellikle molekül ağırlığı büyük olan ağır PAH bileşiklerinin uzaklaştırılmasında aktif kömürün etkili olduğu belirtilmektedir (Zschau 2001). Gong vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, PAH’ların aktif kömür yardımıyla bitkisel yağdan uzaklaştırılabilmek kapasitesi incelenmiştir. Bu amaçla, ayçiçeği yağında bulunan PAH bileşikleri, farklı partikül büyüklüğüne sahip aktif karbonların kolona doldurulması ve yağın kolondan geçirilmesi sonrasında yağdan

uzaklaştırılmıştır. Uygun oranlarda aktif kömür kullanılması sonucunda yaklaşık %90 oranında PAH'ın yağdan uzaklaştırıldığı saptanmıştır.



Şekil 4.12 Farklı ağartma uygulamaları sonrasında toplam 4PAH miktarı azalışı

Şekil 4.12’de %3 ağartma toprağı ve ağartma toprağı ile birlikte %0.3, 0.6, ve 0.9 oranlarında aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma sonrasında toplam 4PAH miktarında meydana gelen azalma görülmektedir. %3 ağartma toprağı kullanıldığında toplam 4PAH miktarı %33 azalmıştır. %0.3, 0.6 ve 0.9 oranlarında aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma işlemleri sonrasında sırasıyla %86, 69 ve 80 oranlarında azalma görülmüştür.

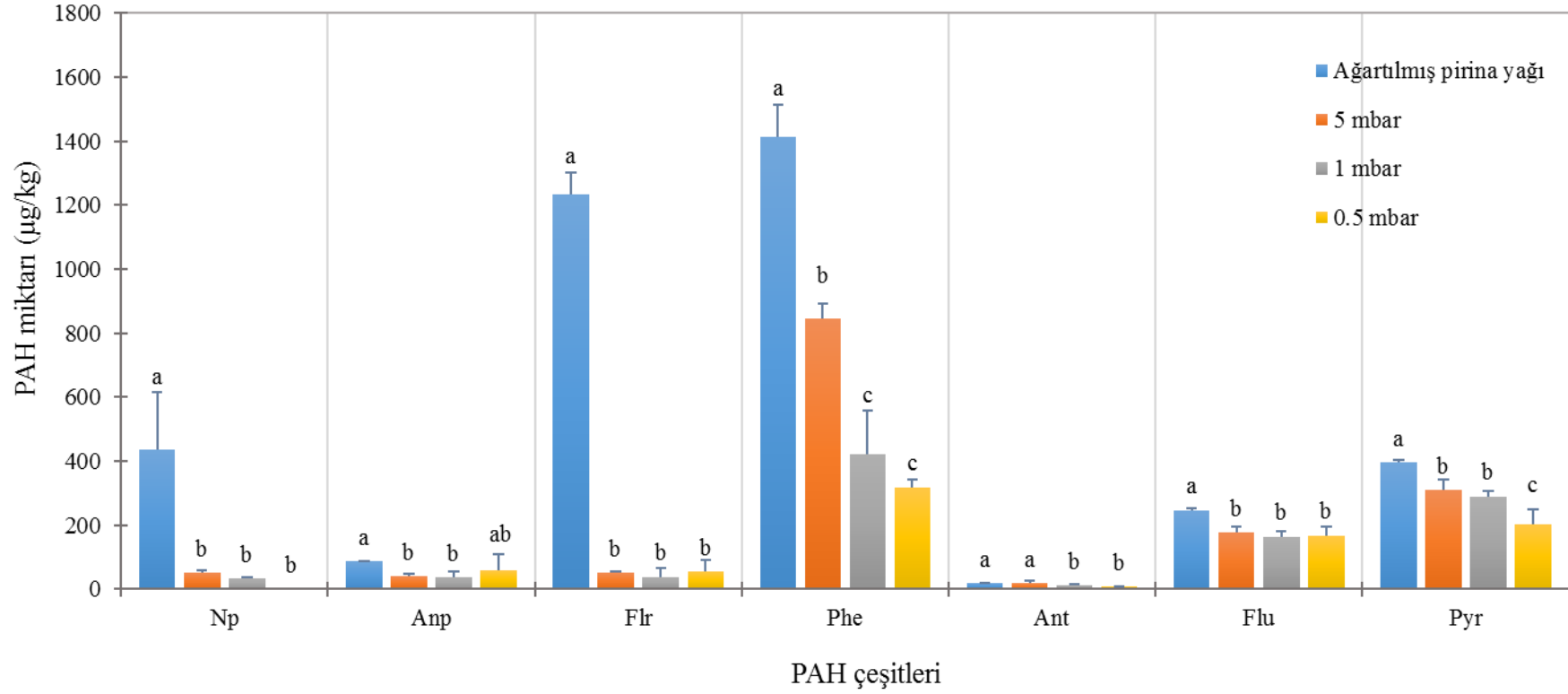
4.1.4 Deodorizasyon işleminin pirina yağdan PAH’ların uzaklaştırılması üzerine etkisi

Ağartılmış pirina yağının farklı basınçlarda (0.5, 1 ve 5 mbar) deodorize edilmesi sonucunda pirina yağında bulunan hafif ve ağır PAH bileşiklerinde meydana gelen azalmalar Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de, deodorizasyon sonrasında pirina yağında bulunan toplam PAH miktarındaki azalmalar ise Şekil 4.15’de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, deodorizasyon işleminin PAH bileşiklerini pirina yağdan

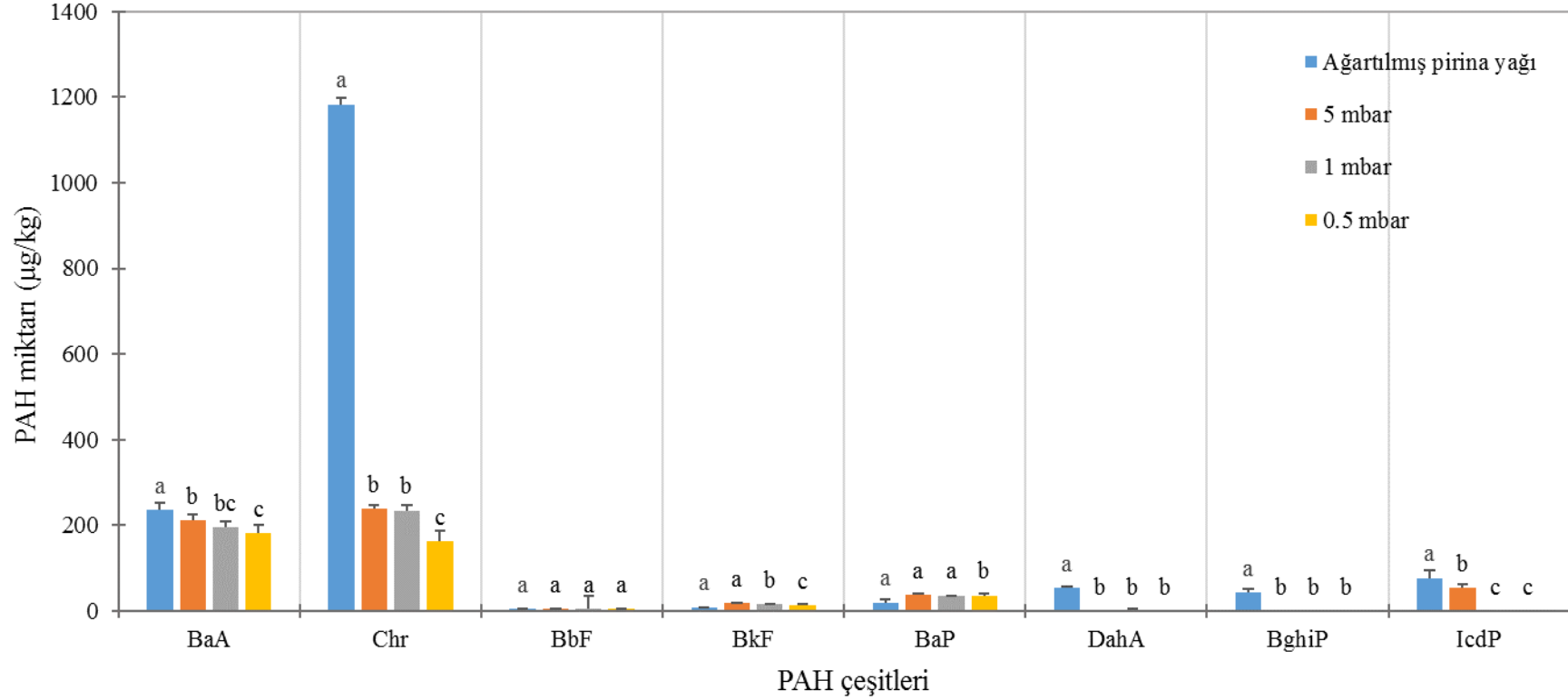
uzaklaştırmada etkili olduğunu görülmektedir. Düşük basınç altında yapılan deodorizasyon işlemlerinin hafif, ağır ve toplam PAH bileşiklerinin pirina yağından uzaklaştırılmasına etkisinin yüksek basınç uygulamalarına göre daha fazla olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.13’da görüldüğü gibi ağartılmış pirina yağının 5 mbar basınç altında deodorize edilmesi ile hafif PAH miktarlarında (Np, Anp, Flr, Phe, Flu ve Pyr) önemli bir azalış görülmektedir ($p<0.05$). Benzer şekilde 1 ve 0.5 mbar basınç altında deodorize edilen yağlarda bulunan hafif PAH’ların (Np, Anp, Flr, Phe, Flu, Ant ve Pyr) miktarları ağartılmış pirina yağında bulunan hafif PAH birleşiklerinin miktarları ile kıyaslandığında aralarındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Ağartılmış pirina yağında bulunan Np miktarı 438 $\mu\text{g/kg}$ olarak belirlenmiş ve 5, 1 ve 0.5 mbar basınçlarda yapılan deodorizasyon işlemleri sonrasında bu değerin sırasıyla 51, 34 ve 0 $\mu\text{g/kg}$ değerlerine düştüğü belirlenmiştir.

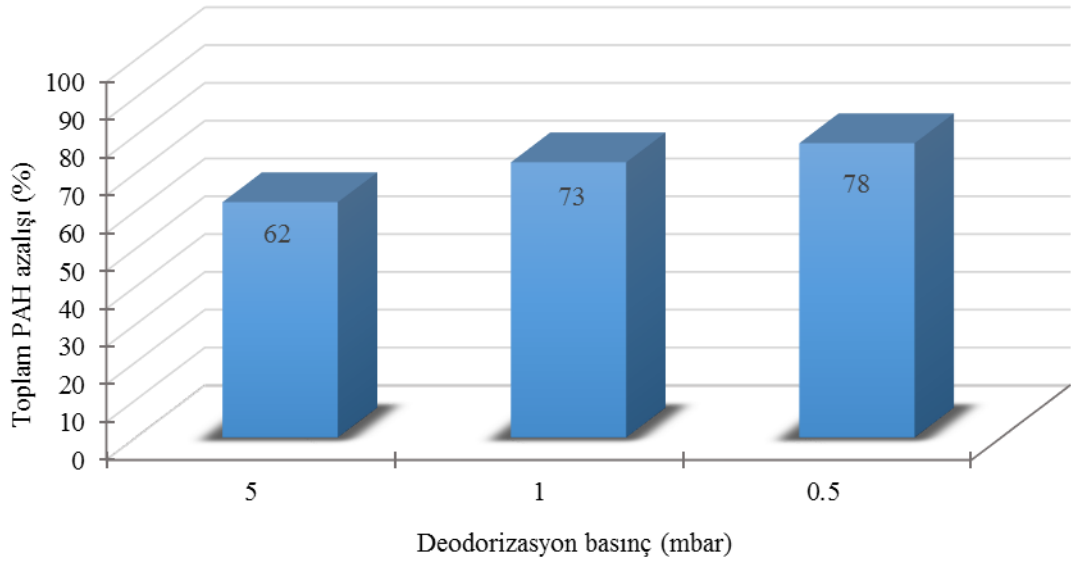
Farklı basınçlar altında yapılan deodorizasyon işlemi sonrası ağır PAH miktarlarındaki değişimler incelendiğinde, ağartılmış pirina yağında bulunan ağır PAH’ların miktarları ile deodorize edilen pirina yağlarında bulunan ağır PAH’ların miktarları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Şekil 4.14’de ağartılmış pirina yağında en yüksek miktarda bulunan ağır PAH bileşiğinin Chr (1183 $\mu\text{g/kg}$) olduğu görülmektedir. Krisen (Chr) miktarı 5 mbar basınç altında yapılan deodorizasyon sonrasında 238 $\mu\text{g/kg}$ iken, basıncın 1 ve 0.5 mbar’a düşürülmesi ile Chr miktarı sırasıyla, 234 ve 162 $\mu\text{g/kg}$ değerlerine düşmüştür. 1 ve 0.5 mbar basınç altında deodorize edilen ağartılmış pirina yağlarında bulunan DahA (53 $\mu\text{g/kg}$), BghiP (44 $\mu\text{g/kg}$) ve IcdP (77 $\mu\text{g/kg}$) ağır PAH bileşikleri 1 ve 0.5 mbar basınç altında deodorize edilmeleri sonrasında miktarları 0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13 Deodorizasyon uygulamaları sonrasındaki hafif PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)



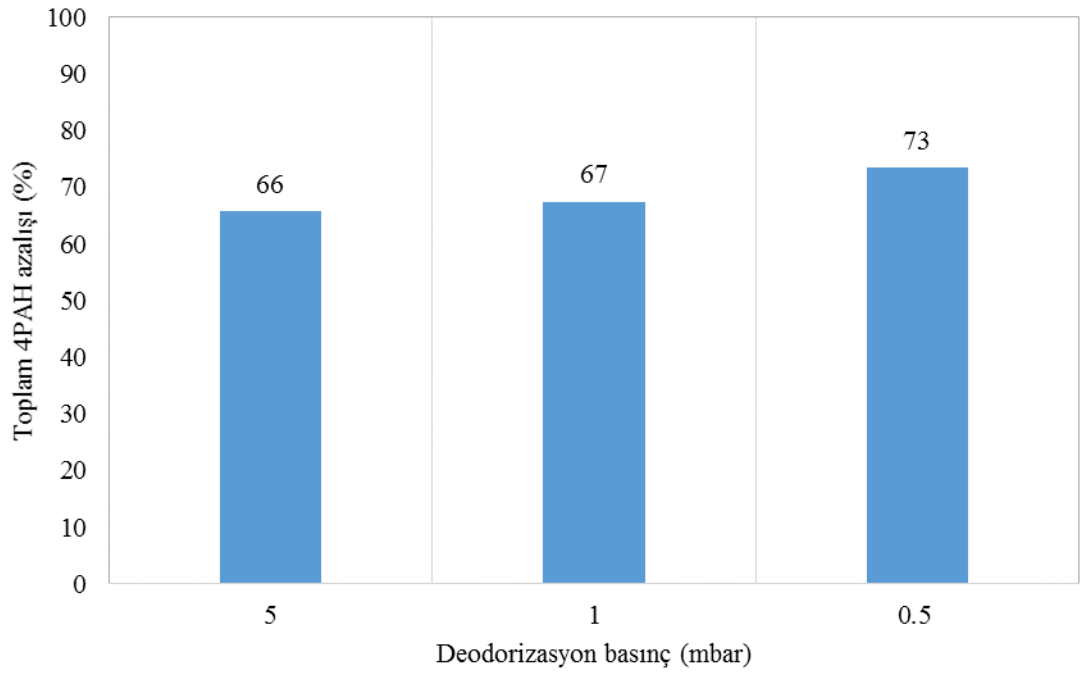
Şekil 4.14 Deodorizasyon uygulamaları sonrasındaki ağır PAH miktarlarının değişimi (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)



Şekil 4.15 Deodorizasyon sonrasında toplam PAH miktarındaki azalışı

Şekil 4.15 incelendiğinde, deodorizasyonun toplam PAH miktarında önemli oranlarda azalmaya neden olduğu görülmektedir. Toplam PAH miktarında azalmaya farklı basınçların etkisi incelendiğinde, basınç miktarının 5 mbar'dan 0.5 mbar'a düşürülmesi ile toplam PAH miktarında meydana gelen azalmanın %62 değerinden %78 değerine yükseldiği görülmüştür.

Deodorizasyon işleminin yağın bünyesinde bulunan istenmeyen kalıntıları giderdiğine dair çalışmalar literatürde yer almaktadır. Mendez vd. (2005) zeytinyağının deodorizasyonu sonrasında pestisit (alfa-endosülfan, beta-endosülfan, endosülfan-sülfat) miktarında meydana gelen azalmayı incelemiş ve 240 °C'de 1, 2 ve 3 saat yapılan deodorizasyonun pestisitlerin miktarındaki azalmaya etkili olduğunu belirtmişlerdir. Soya yağında bulunan pestisitlerin (dichlorvos, malathion, chlorpyrifos, ve captan) deodorizasyon işlemi ile tamamen yağdan uzaklaştırıldığı belirtilmiştir (Miyahara ve Saito 1993). PAH içeriği yüksek olan hindistancevizi, soya ve kolza yağlarının deodorizasyonu sonrasında PAH miktarı incelenmiş ve düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşiklerinin miktarındaki azalmanın ağır molekül ağırlığına sahip PAH'larda meydana gelen azalmaya göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Larsson vd. 1987). Teixeira vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, bitkisel yağların deodorizasyonu sonrasında PAH bileşiklerinin etkin bir şekilde yağdan uzaklaştırıldığı saptanmıştır.



Şekil 4.16 Deodorizasyon sonrasında toplam 4PAH miktarı azalışı

Şekil 4.16 incelendiğinde, toplam 4PAH miktarında %60'dan fazla azalmanın olduğu görülmektedir. 5, 1 ve 0.5 mbar basınçlarında deodorize edilen pirina yağlarının toplam 4PAH miktarındaki azalış sırasıyla %66, 67 ve 73 olduğu görülmektedir.

4.2 Moleküler Destilasyon Uygulamalarının Pirina Yağından PAH'ları Uzaklaştırılması Üzerine Etkisi

Moleküler destilasyon yöntemi kullanılarak, ağartılmış pirina yağının farklı sıcaklık (110, 130, 150, 170, 190, 210 ve 230°C) ve basınçlarda (5, 0.5 ve 0.05 mbar) damıtılması sonucu pirina yağının PAH miktarında meydana gelen değişimler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Pirina yağı PAH miktarları, uygulanan sıcaklık arttıkça ve basınç azaldıkça azalmıştır. Toplam PAH miktarı 5458 µg/kg olan ağartılmış pirina yağının farklı basınç ve farklı sıcaklıklarda damıtılması sonrasında toplam PAH miktarında meydana gelen değişim Şekil 4.17'de verilmiştir.

Ağırtılmış pirina yağının damıtılması sonrasında hafif PAH miktarlarındaki değişim Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde, damıtma basıncı ve sıcaklığının PAH miktarının azalmasına ayrı ayrı etkisi önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Damıtma sıcaklığının 170°C ’ye çıkarılması sonrasında, 5 mbar basınç uygulaması ile hafif PAH miktarında gözlenen azalış önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bilindiği üzere, moleküler destilasyon yönteminde moleküllerin buharlaşması için gerekli sıcaklık ve basınç dengesi kurularak, istenmeyen bileşikler yağdan kolayca ayrılabilir. Farklı basınç uygulamaları kullanılarak yapılan damıtma işlemi sonrasında PAH miktarında meydana gelen azalma istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, 110°C sıcaklıkta, 5 ve 0.05 mbar basınç altında damıtılan örneklerde tespit edilen tüm hafif PAH (Np, Anp, Flr, Phe, Ant, Flu ve Pyr) miktarları arasındaki fark önemli bulunurken ($p<0.05$), 170, 190, 210 ve 230°C sıcaklıkta, yapılan damıtmalarda Flr miktarları arasındaki fark 5, 0.5 ve 0.05 mbar basınçlarına bağlı olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Hafif PAH bileşiklerinin azaltılmasında en etkili sıcaklık Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi 230°C ’dir. Bu sıcaklık değerinde, uygulanan tüm basınçlarda Pyr pirina yağında tespit edilememiştir. Diğer taraftan, 230°C ’de 5, 0.5 ve 0.05 mbar basınç altında yapılan damıtma sonrasında Flr, Phe, Ant ve Flu miktarlarının basınçlara göre değişimi önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Çizelge 4.2 incelendiğinde, yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında yapılan damıtma işleminin, pirina yağından ağır PAH birleşiklerini gidermeye etkisinin fazla olduğu görülmektedir. 110°C ’de yapılan damıtma sonrasında BaA, Chr ve IcdP miktarlarının 5, 0.5 ve 0.05 mbar basınca bağlı değişimi önemli bulunurken ($p<0.05$), BkF, BaP, DahA ve BghiP miktarlarının basınca bağlı değişimi önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Aynı şekilde, 150°C ’de farklı basınç değerlerinde uygulanan damıtma işleminde BbF miktarları arasındaki fark önemli bulunmazken, diğer ağır PAH miktarları arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Damıtmada kullanılan diğer sıcaklıklarda ($130, 170, 190, 210$ ve 230°C) uygulanan farklı basınçlarda ağır PAH miktarları arasında belirlenen fark önemlidir ($p<0.05$).

Sıcaklığın ağır PAH miktarında azalmaya etkisi belirgin şekilde önemlidir. Çizelge 4.2 incelendiğinde, 5, 0.5 ve 0.05 mbar basınç altında 110, 130, 150, 170, 190, 210 ve 230°C’de yapılan damıtma işlemleri sonrasında pirina yağı örneklerinde belirlenen ağır PAH miktarları arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 210°C’de 0.05 mbar basınç altında uygulanan damıtma işlemi sonrasında pirina yağında, BaA 2 µg/kg ve Chr 16 µg/kg olarak belirlenirken, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP ve IcdP bileşikleri ise tespit edilememiştir. 230°C’de uygulanan tüm basınçlarda gerçekleştirilen damıtma sonrası BaA, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP ve IcdP pirina yağında tespit edilemezken, Chr miktarı ise 5, 0.5 ve 0.05 mbar basınçlarda sırasıyla 21, 14 ve 7 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Moleküler destilasyon yöntemi ile istenmeyen birleşiklerin (pestisit, serbest yağ asitliği) azaltılabildiğini bildiren çalışmalar mevcuttur (Bills and Sloan 1967, Martins vd. 2006b, Martinello vd. 2007) ancak PAH ile ilgili çalışma henüz yapılmamıştır. Olli vd. (2013) yaptıkları çalışmada, pestisit içeren balık yağının farklı vakum ve sıcaklık koşullarında damıtmış ve yüksek sıcaklık, düşük basınçta pestisitlerin çok yüksek oranda azaldığını bildirmişlerdir. Aynı çalışmada, oksidatif stabilitede önemli olan peroksit ve paranisidin değerinde damıtma sonrasında önemli oranlarda azalmalar gözlenmiştir.

Oterhals vd. (2010) balık yağında mevcut kalıcı organik kirleticilerin moleküler destilasyon yöntemi ile azaltılabildiğini bildirmektedir. Bunun yanı sıra, oksidatif stabiliteyi etkileyen, vitamin, kolesterol ve çoklu doymamış yağ asitlerinin uygulanan bu işlem sonrasında meydana gelen kayıpları incelenmiştir (Oterhals ve Berntssen 2010). Bills vd. (1967) pestisit içeren süt yağı örneklerinde yaptığı çalışmada, moleküler destilasyon uygulaması ile pestisitlerin %95-99 oranında yağdan uzaklaştırılabildiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.1 Ağartılmış pirina yağının farklı basınç ve sıcaklıklarda damıtılmasının hafif PAH miktarları ($\mu\text{g/kg}$) üzerine etkisi

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Basınç (mbar)	Np	Anp	Flr	Phe	Ant	Flu	Pyr
110	5	57 $\pm$ 4ABb	48 $\pm$ 4Aa	329 $\pm$ 51Aa	801 $\pm$ 275Aa	15 $\pm$ 9ABb	196 $\pm$ 29Aa	298 $\pm$ 46Aa
	0.5	105 $\pm$ 76Aa	35 $\pm$ 16Aa	369 $\pm$ 149Aa	350 $\pm$ 40Ba	17 $\pm$ 5Ab	119 $\pm$ 19Ba	200 $\pm$ 17Ba
	0.05	6 $\pm$ 3Bd	5 $\pm$ 11Ba	43 $\pm$ 50Ba	161 $\pm$ 61Ba	7 $\pm$ 3Bc	42 $\pm$ 9Ca	76 $\pm$ 16Ca
130	5	174 $\pm$ 83Aa	21 $\pm$ 5Ab	11 $\pm$ 2Ab	256 $\pm$ 82Ab	29 $\pm$ 6Aa	111 $\pm$ 24Ab	6 $\pm$ 1Ab
	0.5	143 $\pm$ 39Aa	16 $\pm$ 7Ab	14 $\pm$ 6Ab	169 $\pm$ 23Ab	27 $\pm$ 13Aa	57 $\pm$ 7Bb	4 $\pm$ 0Ab
	0.05	104 $\pm$ 0Aa	19 $\pm$ 16Aa	24 $\pm$ 29Aab	81 $\pm$ 17Bb	18 $\pm$ 20Aa	57 $\pm$ 32Ba	3 $\pm$ 2Bb
150	5	162 $\pm$ 15Aa	12 $\pm$ 5Ac	13 $\pm$ 7Ab	156 $\pm$ 4Abc	25 $\pm$ 1Aa	43 $\pm$ 31Ac	4 $\pm$ 0Ab
	0.5	32 $\pm$ 9Cb	12 $\pm$ 1Ab	16 $\pm$ 6ABb	98 $\pm$ 32Bc	18 $\pm$ 5Bb	24 $\pm$ 6ABc	2 $\pm$ 1Bb
	0.05	85 $\pm$ 11Bb	10 $\pm$ 0Aa	7 $\pm$ 2Cb	65 $\pm$ 5Cbc	14 $\pm$ 1Cab	11 $\pm$ 1Cb	1 $\pm$ 0Cb
170	5	139 $\pm$ 48Aa	10 $\pm$ 3ABc	8 $\pm$ 2Ab	82 $\pm$ 4Abc	14 $\pm$ 5Ab	19 $\pm$ 1Ad	2 $\pm$ 0b
	0.5	30 $\pm$ 1Bb	7 $\pm$ 0Bb	6 $\pm$ 5Ab	45 $\pm$ 13Bd	10 $\pm$ 3Ab	10 $\pm$ 3Bd	1 $\pm$ 0b
	0.05	27 $\pm$ 27Bc	11 $\pm$ 3Aa	4 $\pm$ 1Ab	39 $\pm$ 18Bcd	12 $\pm$ 4Aabc	7 $\pm$ 2Cb	TE
190	5	52 $\pm$ 17Ab	10 $\pm$ 4Ac	6 $\pm$ 0Ab	50 $\pm$ 26Ac	9 $\pm$ 3Ab	12 $\pm$ 4Ad	1 $\pm$ 1b
	0.5	28 $\pm$ 13Ab	9 $\pm$ 5Ab	8 $\pm$ 1Ab	42 $\pm$ 14Ad	10 $\pm$ 4Bb	11 $\pm$ 3Ad	1 $\pm$ 0b
	0.05	9 $\pm$ 4Bd	8 $\pm$ 2Aa	6 $\pm$ 4Ab	33 $\pm$ 10Acd	22 $\pm$ 1Bab	7 $\pm$ 3Ab	TE
210	5	61 $\pm$ 12Ab	8 $\pm$ 3Ac	6 $\pm$ 1Ab	37 $\pm$ 11Ac	13 $\pm$ 3Ab	8 $\pm$ 4Ad	1 $\pm$ 0b
	0.5	18 $\pm$ 7Bb	8 $\pm$ 1Ab	6 $\pm$ 2Ab	24 $\pm$ 8Ad	11 $\pm$ 3Ab	6 $\pm$ 3ABd	TE
	0.05	7 $\pm$ 3Bd	6 $\pm$ 3Aa	4 $\pm$ 3Ab	26 $\pm$ 9Acd	6 $\pm$ 2Bc	4 $\pm$ 0Bb	1 $\pm$ 0
230	5	6 $\pm$ 3b	10 $\pm$ 1Ac	8 $\pm$ 4Ab	25 $\pm$ 5Ac	10 $\pm$ 4Ab	5 $\pm$ 2Ad	TE
	0.5	TE*	7 $\pm$ 1Bb	6 $\pm$ 3Ab	21 $\pm$ 25Ad	10 $\pm$ 4Ab	2 $\pm$ 2Ad	TE
	0.05	TE	4 $\pm$ 1Ca	4 $\pm$ 4Ab	19 $\pm$ 4Acd	8 $\pm$ 4Ac	2 $\pm$ 1Ab	TE

*:tespit edilememiştir PAH değerleri, aritmetik ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir.

A-C : Aynı sütunda, aynı sıcaklıkta farklı basınç değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir ($p<0.05$).

a-d : Aynı sütunda, aynı basınç farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.2 Ağartılmış pirina yağının farklı basınç ve sıcaklıklarda damıtılmasının ağır PAH miktarları (µg/kg) üzerine etkisi

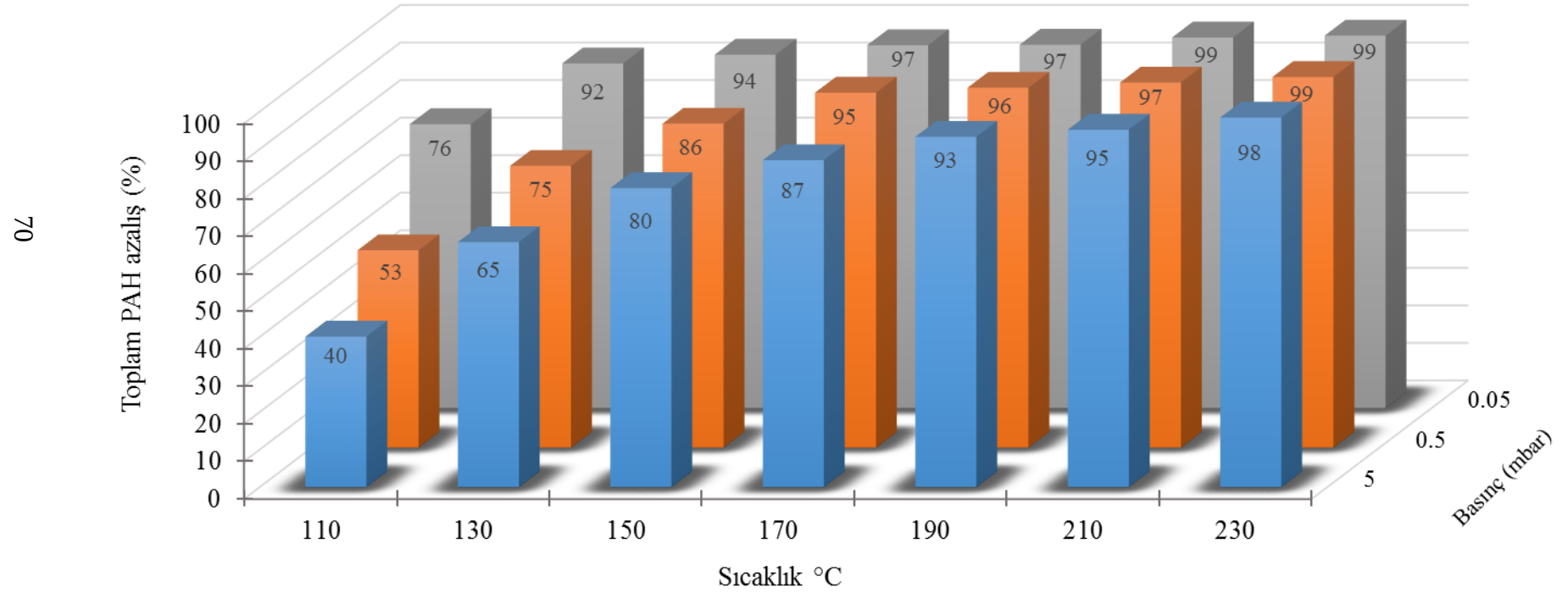
Sıcaklık °C	Basınç mbar	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP
110	5	195±26Aa	1037±71Aa	4±0Ac	7±1Aa	23±3Aa	104±60Aa	55±28Aa	100±12Aa
	0.5	146±10Ba	925±47Ba	4±0Acd	6±1Aab	20±11Aa	179±109Aa	47±20Aa	67±19Ba
	0.05	100±6Ca	580±15Ca	4±0Ab	6±1Aa	14±11Aa	116±75Aa	64±13Aa	106±4Aa
130	5	146±37Ab	838±53Ab	15±2Aa	6±2Aab	3±1Abc	125±3Aa	59±2Aa	98±19Aab
	0.5	101±6Ab	590±91Bb	10±3Aa	4±0ABbc	3±1ABb	108±5Bb	35±3Bab	81±21Aa
	0.05	5±3Bb	96±44Cb	9±0Ca	2±2Cb	1±0Cb	54±12Cb	32±7Bb	15±6Bb
150	5	72±15Ac	603±5Ac	7±5Ab	8±3Aa	3±1Ab	84±28Aa	25±8Ab	63±35b
	0.5	48±3Bc	345±8Bc	7±4Ab	7±3Aa	2±0Bb	77±6Abc	25±8Ab	37±1b
	0.05	10±2Cb	82±6Cb	2±0Ac	1±1Bbc	1±1Bb	24±3Bbc	14±2Bc	TE
170	5	44±7Ac	317±32Ad	7±1Abc	4±2Aab	2±0Abcd	48±11Ab	13±0Abc	TE
	0.5	18±1Bd	154±42Bd	4±2Bbc	3±1Bc	1±0ABb	18±6Bcd	13±1Ac	TE
	0.05	9±20Cb	49±1Cc	1±1Cd	1±0Ccd	1±1Cb	12±1Bc	11±1Bcd	TE
190	5	19±4Ad	152±49Ae	5±1Abc	3±2Ab	1±0cd	35±2Abc	10±5Abc	TE
	0.5	7±4Be	74±2Be	2±1Bcd	4±2ABbc	1±0b	9±3Bd	3±1Bcd	TE
	0.05	7±3Bb	47±7Bc	1±0Bd	1±0Bbcd	TE	7±3Bc	4±1Bde	TE
210	5	4±1Ad	65±16Af	1±0d	5±1ab	1±0cd	9±0c	2±0c	TE
	0.5	1±0Be	34±4Be	1±0cd	3±0c	TE	4±3d	2±1cd	TE
	0.05	2±0Bc	16±3Cd	TE	TE	TE	TE	TE	TE
230	5	TE*	21±2Af	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	0.5	TE	14±2Be	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	0.05	TE	7±2Cd	TE	TE	TE	TE	TE	TE

*:tespit edilememiştir, PAH değerleri, aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir.

A-C : Aynı sütunda, aynı sıcaklıkta farklı basınç değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

a-f : Aynı sütunda, aynı basınç farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05)

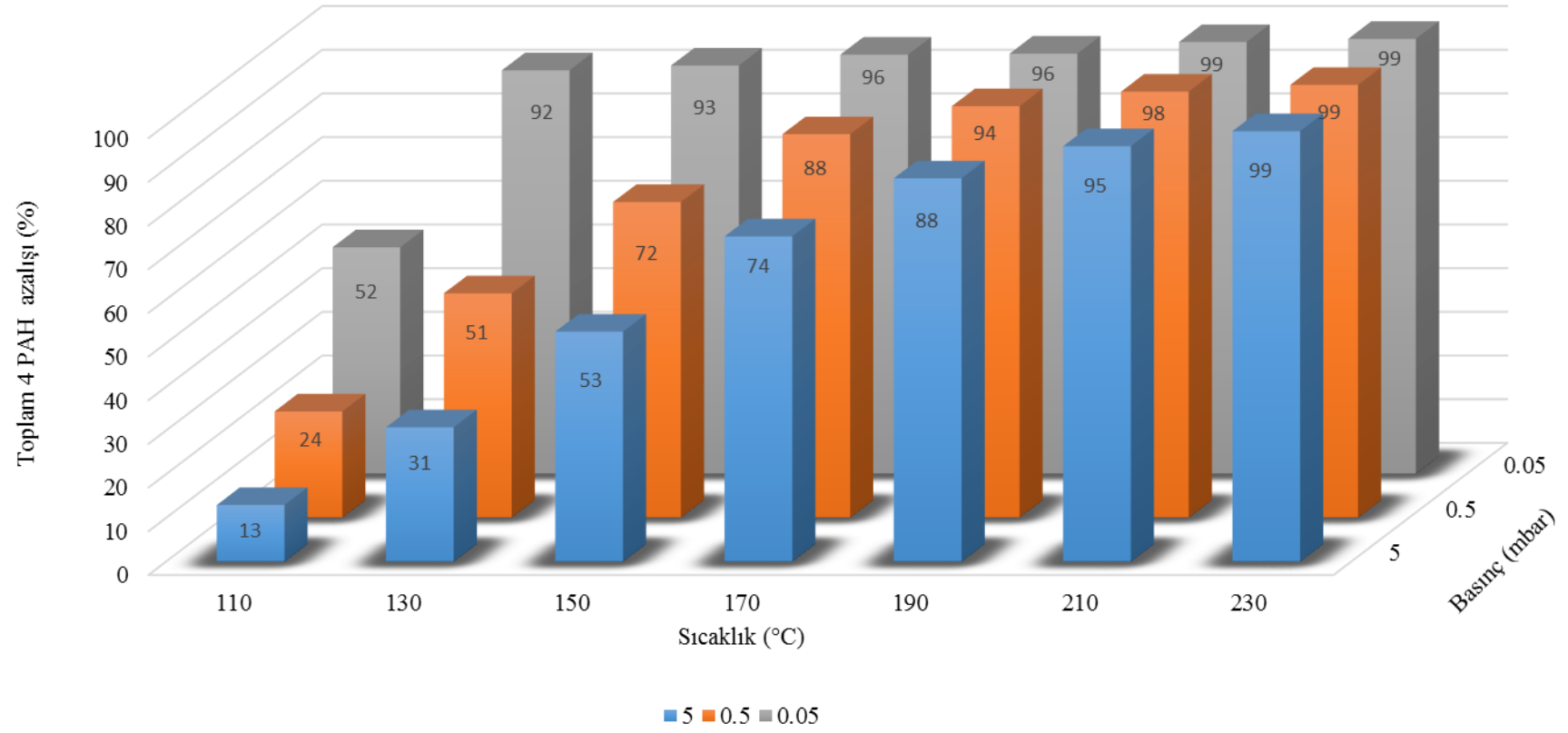
Şekil 4.17’de ağartılmış pirina yağının farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde damıtılması sonrasında toplam PAH miktarında meydana gelen azalma oranları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, 110°C’de 5 mbar basınç altında yapılan damıtma dışında, uygulanan diğer koşullarda damıtılan örneklerde toplam PAH miktarında meydana gelen azalışların %50’den daha fazla olduğu görülmektedir. 190, 210 ve 230 °C sıcaklıklarda uygulanan tüm basınçlarda toplam PAH miktarında meydana gelen azalış %90’dan fazladır. Uygulanan basınç 0.05 mbar olduğunda ise, 130°C ve daha yüksek sıcaklıklarda yapılan damıtmalar sonrasında toplam PAH miktarında meydana gelen azalmanın %90’dan daha fazladır. Diğer taraftan, 230°C’de uygulanan tüm basınçlarda yapılan damıtma işlemlerinde ağartılmış pirina yağında bulunan toplam PAH miktarı %98’in ve üzerinde azalma göstermiştir.



Şekil 4.17 Ağartılmış pirina yağının farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılması sonrasında toplam PAH miktarındaki azalışı

Şekil 4.18’de ağartılmış pirina yağının farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde damıtılması sonrasında toplam 4PAH miktarında meydana gelen azalma oranları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, 5 mbar basınç altında yapılan damıtma işlemlerinde sıcaklığın 170°C’nin üzerine çıkarılmasıyla toplam 4PAH miktarındaki azalış %70’in üzerinde olmuştur. 190°C’nin üzerinde yapılan tüm damıtma işlemlerinde toplam 4PAH miktarı %80’in üzerinde azalmıştır. 230°C’de uygulanan tüm basınçlarda yapılan damıtma işlemlerinde ağartılmış pirina yağında bulunan toplam 4PAH miktarı %99’un üzerinde azalma göstermiştir.



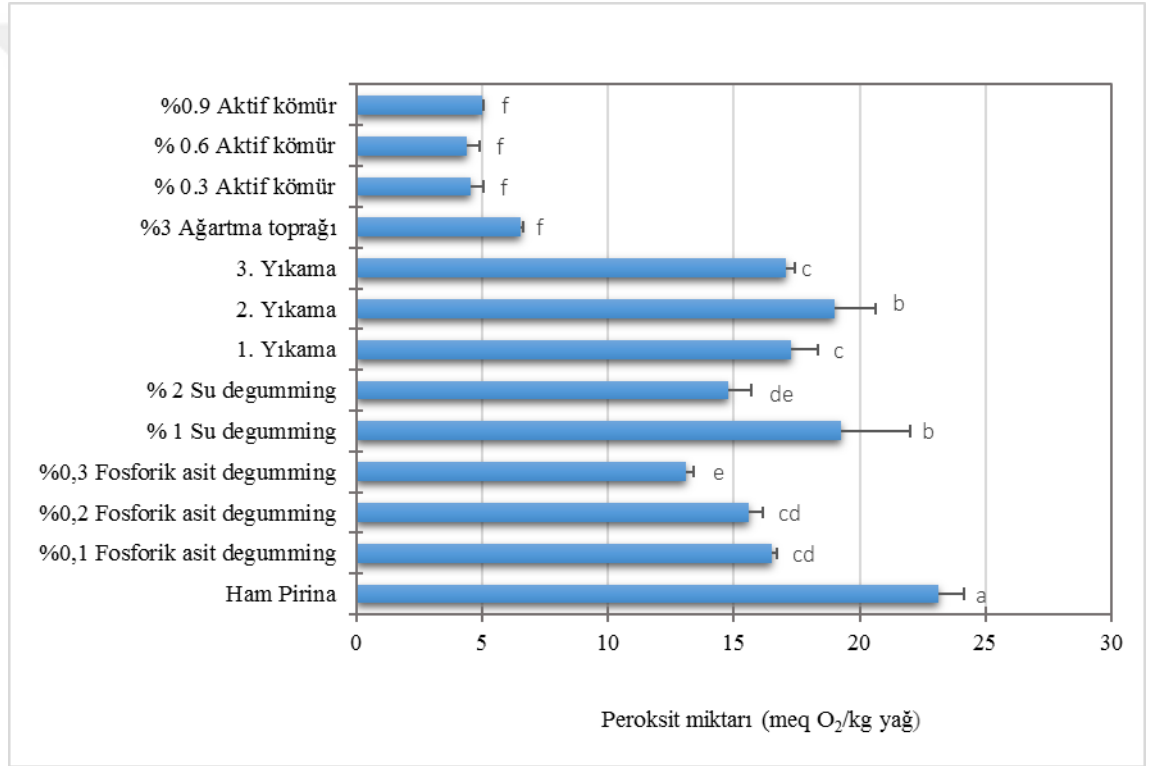


Şekil 4.18 Ağartılmış pirina yağının farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılması sonrasında toplam 4PAH miktarındaki azalışı

4.3. Rafinasyon Süresince Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler

4.3.1 Peroksit değişimine ilişkin bulgular

Peroksit değeri, yağların oksidasyonu sonucunda oluşan birincil oksidasyon ürünlerindendir. Çizelge 4.19’da pirina yağına farklı koşullarda degumming, nötralizasyon ve ağartma işleminin uygulanması sonrasında peroksit değerinde meydana gelen değişimler miktarları verilmiştir.



Şekil 4.19 Pirina yağının farklı rafinasyon aşamalarında peroksit değerindeki değişim

Şekil 4.19’da verilen peroksit değerleri incelendiğinde, ham pirina yağı ve degumming, nötralizasyon, ağartma sonrası elde edilen pirina yağlarının peroksit değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Ağartma işlemi sonrasında pirina yağında elde edilen peroksit değeri ile degumming ve nötralizasyon sonrası elde edilen peroksit değerleri arasındaki farklar önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Ağartma işlemi sonrasında, ham yağlarda yüksek miktarda bulunan peroksit değerinin düştüğü belirtilmektedir. Polar yapıya sahip olan hidrojen peroksit molekülleri, ağartma toprağının adsorblama özelliği sayesinde yağdan uzaklaştırılabilmektedirler (Zschau 2001). Hua vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, ağartma işleminden sonra kolza yağında bulunan peroksit miktarının 6.03 meq O₂/kg'dan, 2.86 meq O₂/kg'a düştüğü belirlenmiştir. Farklı ağartma toprakları kullanılarak yapılan bir çalışmada, palm yağının peroksit değeri ağartma işlemi ile 3.2 meq O₂/kg'dan 0.1 meq O₂/kg değerine düşürülmüştür (Rossi vd. 2003).

Yağlarda peroksit değeri önemli kalite kriterlerinden birisidir. Yağın oksidasyon düzeyi ile raf ömrünün belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Peroksit birleşikleri ham yağda yüksek miktarda bulunmaktadır. Yağların rafinasyonu sırasında uygulanan ağartma işlemi ile peroksitler yağdan uzaklaştırılabilmektedirler. TGK Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde (Anonim 2010) rafine pirina yağında bulunmasına izin verilen en yüksek peroksit değeri 5 meq O₂/kg olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda elde edilen verilere göre, aktif kömür kullanılarak ağartılmış pirina yağlarının peroksit değerleri TGK Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğine (Anonim 2010) uygun bulunmuştur.

4.3.2 Serbest asitlik değişimine ilişkin bulgular

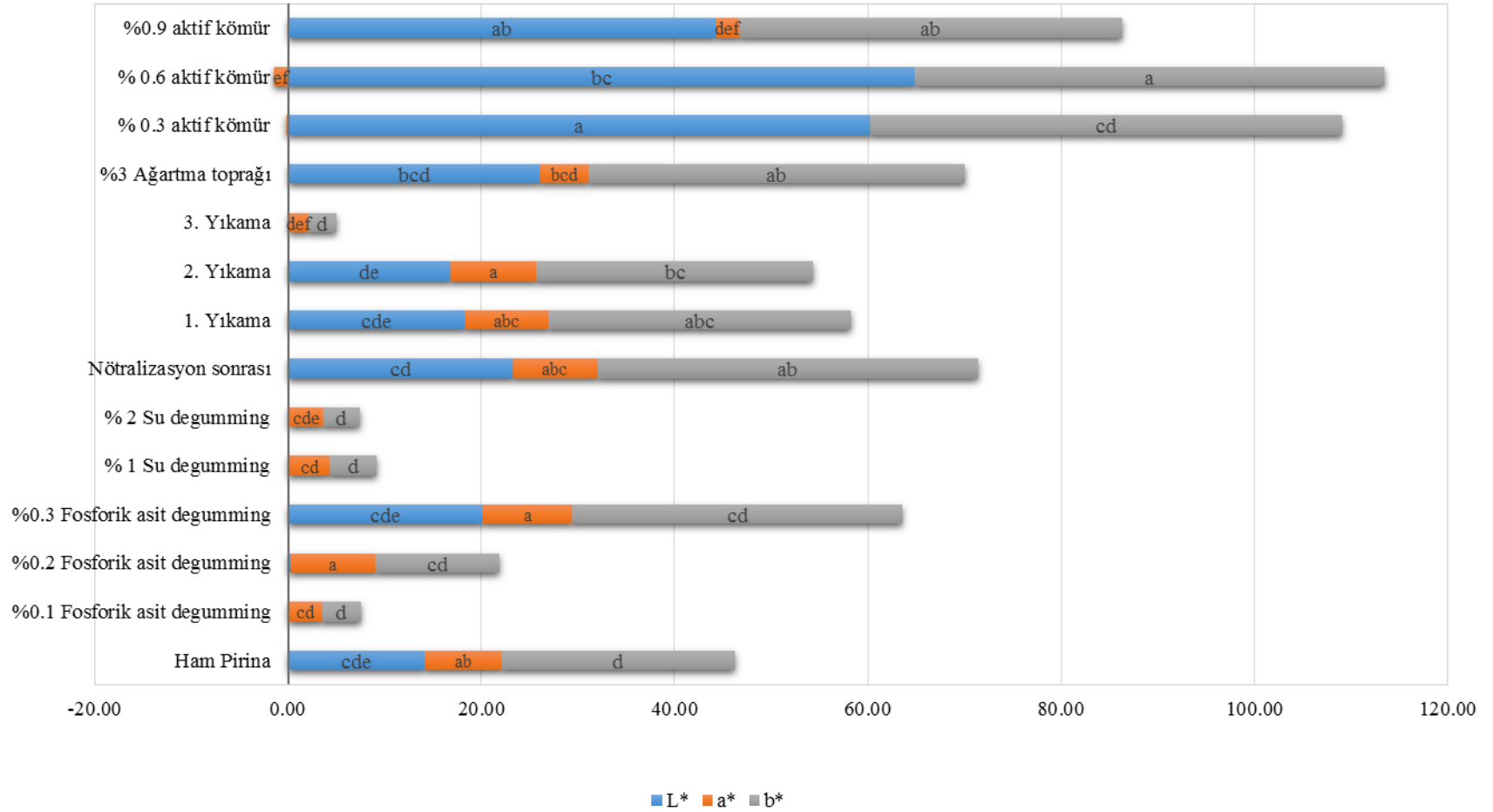
Ham yağlar, çeşitli hidrolitik tepkimeler sonucunda serbest asitlik içermektedirler. Yüksek serbest asitlik, yüksek nötral yağ kaybı anlamına gelmektedir.

Çalışmada PAH uzaklaştırmak amacıyla uygulanan nötralizasyon işleminde ham pirina yağında bulunan %12.58 (oleik asit cinsinden) düzeyindeki serbest asitliğin TGK Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde (Anonim 2010) rafine pirina yağı için sınır değer olarak kabul edilen %0.3 değerinin altına düşürüldüğü görülmüştür.

4.3.3 Renk indeksi değişimine ilişkin bulgular

Renk açma (ağartma), rafinasyon işleminin önemli aşamalarından biridir. Ham yağlarda bulunan pigmentler (klorofil, karatenoit vd.) ağartma işlemi ile yağdan uzaklaştırılarak, yağın tüketicinin beğenisini kazanması sağlanmaktadır. Yağlarda renk değişimlerinin incelenmesi genellikle, Commission Internationale d'Eclairage (CIE) tarafından uluslararası standart olarak kullanılan $L^*a^*b^*$ değerleriyle gerçekleştirilir. Parlaklık L^* ile gösterilir ve 0-100 arasında değişen değerleri ifade eder. a^* (yeşilden kırmızıya) ve b^* (maviden yeşile) parametreleri rengi oluştururken, bu parametreler -120 ve 120 arasında değişen değerler alırlar (Açar 2010).

Şekil 4.20'de pirina yağının degumming, nötralizasyon ve ağartma işlemleri sonrasında yapılan renk analiz sonucunda elde edilen L^*,a^*,b^* değerleri verilmektedir. Ham yağın degumming ve nötralizasyonu sonrasında L^* değeri 0.15 ve 23.21 arasında değişen değerler almıştır. Ağartma işleminde, %0.3 aktif kömür kullanıldığında bu değer 60.24 değerine yükselirken, %0.6 oranında aktif kömür kullanıldığında 64.87 ve %0.9 aktif kömür kullanıldığında ise 44.28 değerlerini almıştır. Ağartma öncesi pirina yağları ile %0.3 ve 0.9 aktif kömür kullanılarak yapılan ağartma sonrası pirina yağlarının L^* değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Benzer şekilde, palm yağı ile yapılan bir çalışmada farklı oranlarda ağartma toprakları kullanılmış ve ağartma sonrasında L^* değerinin 59.74-69.51 arasında değiştii belirtilmiştir (Rossi vd. 2001). a^* değeri, ham pirinanın degumming ve nötralizasyon işlemleri sonrasında 1.92-9.3 arasında değişen değerler almıştır. Ağartma işlemi sonrasında a^* değeri, %0.3, 0.6 ve 0.9 oranlarında aktif kömür kullanılan örneklerde sırasıyla -0.19, -1.52 ve 2.43 olarak belirlenmiştir. Ağartma öncesinde pirina yağı örneklerinin b^* değerleri 2.91-39.42 arasında değişmektedir. Şekil 4.20 incelendiğinde, ağartma sonrasında b^* değeri arttığı görölmektedir. b^* değeri, %0.3, 0.6 ve 0.9 oranlarında aktif kömürün kullanıldığı ağartma işlemleri sonrasında sırasıyla 48.90, 48,63 ve 39.53 olarak tespit edilmiştir. Literatürde yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde ağartma sonrasında b^* değerinin arttığı belirtilmektedir (Rossi vd. 2001).



Şekil 4.20 Pirina yağının rafinasyonu sırasında farklı rafinasyon aşamalarında uygulanan koşullarda pirina yağının CIE L*a*b* renk değerlerindeki değişim

5. SONUÇ

Çalışmamızda insan sağlığına olumsuz etkileri olan PAH birleşiklerinin rafinasyon (degumming, nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon) ve moleküler destilasyon işlemleri kullanılarak pirina yağından uzaklaştırılması incelenmiştir. Bu amaçla, her bir işlem için farklı çalışma koşulları belirlenmiş ve bu koşulların Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) tarafından kanserojenik olarak tanımladığı 15 PAH bileşiğinin pirina yağından uzaklaştırılmasına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca rafinasyonun etkinliğinin belirlenmesi açısından önem taşıyan kalite analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçların kalite kriterlerine uygunluğu incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Degumming işlemleri sonrasında elde edilen veriler incelendiğinde, genel anlamda pirina yağına uygulanan tüm degumming işlemlerinin, PAH bileşiklerini uzaklaştırmada etkili olduğu tespit edilmiştir. Fosforik asit kullanılarak yapılan degumming işlemleri sonrasında toplam PAH miktarında %62'nin üzerinde bir azalış olurken, su ile yapılan degumming sonrasında ise toplam PAH miktarında %79'un üzerinde bir azalış tespit edilmiştir. Fosforik asit ve su ile yapılan degumming uygulamalarının toplam PAH miktarında meydana gelen azalmaya etkisi önemli bulunmuştur.
- Nötralizasyon sırasında uygulanan yıkama işlemleri sonrasında tüm PAH çeşitlerinde en fazla azalışın 1. yıkama sonrasında olduğu görülmektedir. 1. yıkama sonrasında toplam PAH miktarında meydana gelen azalma %95 iken 2. ve 3. yıkamalar sonrasında bu oranın %94 olduğu belirlenmiştir. Ancak 3. yıkama sonrasında bazı PAH çeşitlerinde 2. yıkamaya göre bir azalmanın olmadığı görülmektedir. Bu durum, nötralizasyon sonrasında uygulanan 1., 2. ve 3. yıkama işlemlerinin PAH azalışına etkisinin önemli olmadığını ortaya koymaktadır ($p < 0.05$).

- Ağartma işlemlerinde ağartma toprağına ek olarak aktif kömür kullanımının pirina yağından PAH bileşiklerini uzaklaştırmada etkili olduğu saptanmıştır. %0.3 aktif kömür kullanıldığında toplam PAH miktarının %86 oranında azaldığı belirlenmiştir. Ağartmada kullanılan aktif kömür miktarının %0.6'ya yükseltilmesi ile toplam PAH miktarında meydana gelen azalış, %0.3 aktif kömür kullanılan örneklerdeki azalış ile oldukça benzerdir. Bu oran, %0.9 aktif kömür kullanıldığında %91'e yükselmiştir. Bu durum, ağartmada aktif kömür kullanımının PAH bileşiklerindeki azalmaya etkisinin önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).
- PAH miktarında meydana gelen azalmaya deodorizasyon işleminin etkisinin araştırılması amacıyla, pirina yağı farklı basınçlarda deodorize edilmiştir. Çalışmamızda analiz edilen örneklere ait veriler incelendiğinde, deodorizasyon sonrasında hafif PAH bileşiklerinde önemli bir azalmanın olduğu görülmektedir. Ayrıca uygulamada kullanılan basınç miktarının azaltılmasına bağlı olarak PAH miktarındaki azalış artmıştır. Bu nedenle, deodorizasyon sırasında düşük basınç kullanımının, PAH bileşiklerinin yağdan uzaklaştırılmasında etkili olduğu düşünülmektedir.
- Moleküler destilasyon yönteminde, farklı sıcaklık ve basınç parametrelerinin PAH bileşiklerinin pirina yağından uzaklaştırılmasına etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak PAH bileşiklerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca PAH bileşiklerinin çalışmada kullanılan düşük basınç olan 0.05 mbar basınçta yapılan damıtma işlemi ile yağdan uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir.
- Yapılan uygulamalar sonrasında pirina yağının renk değerlerinin literatürle uyum gösterdiği belirlenmiştir. Kalite kriterleri açısından önem taşıyan serbest yağ asitliğinin nötralizasyon ile peroksit değerlerinin ise ağartma sonrasında TGK Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde verilen limit değerlere uygun olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, pirina yağı yüksek miktarda PAH bileşiklerini içermektedir. Uygulanan rafinasyon işlemi ile bu birleşikler büyük oranda yağdan uzaklaştırılabilmektedir. Özellikle moleküler destilasyon yönteminin PAH birleşiklerini uzaklaştırmada çok etkili bir yöntem olduğu görülmektedir.



KAYNAKLAR

- Açar, Ö.Ç. 2010. Bisküvi benzeri ürünlerde pişirme sırasında termal proses kontaminantlarının oluşumunun incelenmesi. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 140, Ankara.
- Abdel-Shafy, H.I. and Mansour, M. S. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egyptian Journal of Petroleum, 25(1), 107-123.
- Alver, E., Demirci, A. and Özçimder, M. 2012. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3(1), 45-52.
- Anonim. 2010. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği. Tebliğ No: 2010/35 <http://www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks/2010-35.html>. Erişim tarihi: 20.08.2016.
- Anonim. 2011. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği Web adresi: http://www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks/kodeks_yonetmelik/pestisit_maksimu_kalinti_limitleri_yonetmelik.html. Erişim Tarihi: 24.08.2015.
- Anonim. 2016. İnce film destilasyon. Web Sitesi: <http://docplayer.biz.tr/3251089-Madde-ayristirma-ince-film-ve-kisa-yol-destilasyonu-ile-www-vta-process-de.html>. Erişim tarihi: 17.08.2016.
- Anonymous. 1989a. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ca 9a-52.
- Anonymous. 1989b. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cc 8f-91.
- Anonymous. 1989c. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 8-53.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ca 5a-40.
- Anonymous. 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Atlanta (GA), USA. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 49 pp.

- Anonymous. 2002. Opinion of the scientific committee on food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Report SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final (4 Dec 2002).
- Anonymous. 2004. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man: certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds. International Agency for Research on Cancer (IARC). Vol. 3. Lyon, France. p 91-117.
- Anonymous. 2006. Setting maximum levels for certain contaminants in food stuffs. European Food Safety Authority (EFSA). Commission Regulation (EU) No. 1881/2006 of 19 December 2006.
- Anonymous. 2011. Maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. Commission Regulation (EU) No. 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No. 1881/2006. Official Journal of the European Union, L 215/4.
- Anonymous. 2016a. Basics of Vacuum Distillation. Web Sitesi: <http://www.avta-us.com/basics.html>. Erişim tarihi: 11.08.2016.
- Anonymous. 2016b. Short Path Evaporator. Web Sitesi: <http://www.smsvt.com/en/technologies/short-path-evaporator.html>. Erişim tarihi: 17.08.2016.
- Antonopoulos, K., Valet, N., Spiratos, D. and Siragakis, G. 2006. Olive oil and pomace olive oil processing. *Grasas y aceites*, 57(1), 56-67.
- Aparicio, R. and Harwood, J. 2013a. Technological Aspects: By-products of olive processing. In: *Handbook of olive oil: Analysis and Properties*, 2nd ed., s. 89, Springer, New York.
- Aparicio, R. and Harwood, J. 2013b. Olive oil refining process: Settling of olive oil. In: *Handbook of olive oil: Analysis and Properties*, 2nd ed., s.715-733, Springer, New York.
- Aparicio, R. and Harwood, J. 2013c. Olive oil refining process. Refining process: Chemical refining process. In: *Handbook of olive oil: Analysis and Properties*, 2nd ed., s.717, Springer, New York.
- Autrup, H., Grafstrom, R.C., Brugh, M., Lechner, J.F., Haugen, A., Trump, B.F. and Harris, C.C. 1982. Comparison of benzo (a) pyrene metabolism in bronchus, esophagus, colon, and duodenum from the same individual. *Cancer research*, 42(3), 934-938.
- Bills, D.D. and Sloan, J.L. 1967. Removal of chlorinated insecticide residues from milk fat by molecular distillation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 15(4), 676-678.

- Bonveh, J.S., Torrent, M.S. and Coll, F. V. 2001. A laboratory study of the bleaching process in stigmasta-3, 5-diene concentration in olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(3), 305-310.
- Boström, C.E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K. and Westerholm, R. 2002. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. *Environmental Health Perspectives*, 110(3), 451-488.
- Butler, J. P., Post, G. B., Lioy, P. J., Waldman, J. M. and Greenberg, A. 1993. Assessment of carcinogenic risk from personal exposure to benzo (a) pyrene in the Total Human Environmental Exposure Study (THEES). *Air & Waste*, 43(7), 970-977.
- Camargo, M. C. R., Antonioli, P. R. and Vicente, E. 2012. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons content in different stages of soybean oils processing. *Food chemistry*, 135(3), 937-942.
- Ciecierska, M. and Obiedziński, M.W. 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from unconventional sources. *Food Control*, 30(2), 556-562.
- Cejpek, K., Hajšlová, J., Kocourek, V., Tomaniova, M. and Cmolik, J. 1998. Changes in PAH levels during production of rapeseed oil. *Food Additives & Contaminants*, 15(5), 563-574.
- Chen, B. 2012. Minor Components and Their Roles on Lipid Oxidation in Bulk Oil That Contains Association Colloids. *Doktora tezi*, University of Massachusetts Amherst, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 136, Amherst.
- Čmolík, J. and Pokorný, J. 2000. Physical refining of edible oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(7), 472-486.
- Čmolík, J., Pokorný, J., Doležal, M. and Svoboda, Z. 2007. Geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids in physically refined rapeseed oil during plant - scale deodorization. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(7), 656-662.
- Çalışkan, T. 2008. Rafinasyon işlemlerinin bitkisel yağlarda izomeri oluşumu ve oksidatif stabilite üzerine etkisi. *Yüksek lisans tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 40, Ankara.
- De Greyt, W. F., Kellens, M. J. and Huyghebaert, A. D. 1999. Effect of physical refining on selected minor components in vegetable oils. *Lipid/Fett*, 101(11), 428-432.
- De Greyt, W. 2014. Edible oil processing-deodorization. Web sitesi: <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats>. Erişim tarihi: 20.08.2016.

- Dijkstra, A.J. 2013. Bleaching: Synthetic, Silica-Based Adsorbents. In: *Edible Oil Processing from a Patent Perspective*. 1st ed. s 174-180, Springer, New York.
- Farhoosh, R., Einafshar, S., and Sharayei, P. 2009. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry*, 115(3), 933-938.
- Ferrarese, E., Andreottola, G. and Oprea, I. A. 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 128-139.
- Gogolewski, M., Nogala - Kalucka, M. and Szeliga, M. 2000. Changes of the tocopherol and fatty acid contents in rapeseed oil during refining. *European journal of lipid science and technology*, 102(10), 618-623.
- Gomes, T., Caponio, F. and Delcuratolo, D. 2003. Fate of oxidized triglycerides during refining of seed oils. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(16), 4647-4651.
- Gong, Z., Alef, K., Wilke, B. M. and Li, P. 2007. Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation. *Journal of hazardous materials*, 143(1), 372-378.
- Hanshaw, W., Nutt, M. and Chickos, J. S. 2008. Hypothetical thermodynamic properties. Subcooled vaporization enthalpies and vapor pressures of polyaromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(8), 1903-1913.
- Houessou, J. K., Maloug, S., Leveque, A.S., Delteil, C., Heyd, B. and Camel, V. 2007. Effect of roasting conditions on the polycyclic aromatic hydrocarbon content in ground Arabica coffee and coffee brew. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(23), 9719-9726.
- Hu, C., He, M., Chen, B., Zhong, C. and Hu, B. 2014. Sorptive extraction using polydimethylsiloxane/metal-organic framework coated stir bars coupled with high performance liquid chromatography-fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1356, 45-53.
- Hua, H., Zhao, X., Wu, S. and Li, G. 2016. Impact of refining on the levels of 4-hydroxy-trans-alkenals, parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in soybean and rapeseed oils. *Food Control*, 67, 82-89.
- Howard, J. W., Fazio, T. and White, R. H. 1968. Polycyclic aromatic hydrocarbons in solvents used in extraction of edible oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 16(1), 72-76.

- Jahouach, W., Essid, K., Trabelsi, M. and Frikha, M. H. 2006. Alteration of chemical composition and the oxidative stability of bleached pomace-olive oil on activated clays. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(19), 7137-7143.
- Jira, W. 2004. A GC/MS method for the determination of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in smoked meat products and liquid smokes. *European Food Research and Technology*, 218(2), 208-212.
- Kayahan, M. 2008. *Yemeklik Yağ Rafinasyon Teknolojisi*. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, Kitaplar Serisi: 10, 218s, Ankara.
- Kao, J.W., Hammond, E.G. and White, P. J. 1998. Volatile compounds produced during deodorization of soybean oil and their flavor significance. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(12), 1103-1107.
- Kipopoulou, A. M., Manoli, E. and Samara, C. 1999. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environmental pollution*, 106(3), 369-380.
- Kiralan, S. S., Erdogdu, F. and Tekin, A. 2017. Reducing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Formation in Olive Pomace Oil Using Microwave Pre- heating of Olive Pomace. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119, 1600241-1600247.
- Koris, A. and Vatai, G. 2002. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. *Desalination*, 148(1), 149-153.
- Kuleasan, S. and Tekin, A. 2008. Alkaline neutralization of crude soybean oil by various adsorbents. *European journal of lipid science and technology*, 110(3), 261-265.
- Larsson, B.K., Eriksson, A.T. and Cervenka, M. 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude and deodorized vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 64(3), 365-370.
- León - Camacho, M., Viera - Alcaide, I. and Ruiz - Méndez, M. 2003. Elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons by bleaching of olive pomace oil. *European journal of lipid science and technology*, 105(1), 9-16.
- Li, G., Wu, S., Zeng, J., Wang, L. and Yu, W. (2016). Effect of frying and aluminium on the levels and migration of parent and oxygenated PAHs in a popular Chinese fried bread youtiao. *Food chemistry*, 209, 123-130.
- Ma, Y. and Harrad, S. 2015. Spatiotemporal analysis and human exposure assessment on polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air, settled house dust, and diet: a review. *Environment international*, 84, 7-16.

- Martinello, M., Hecker, G. and del Carmen Pramparo, M. 2007. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 60-64.
- Martins, P.F., Batistella, C.B., Maciel-Filho, R. and Wolf-Maciel, M. R. 2006a. Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using a molecular distillation process. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(2), 753-758.
- Martins, P.F., Ito, V.M., Batistella, C.B. and Maciel, M. W. 2006b. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. *Separation and Purification Technology*, 48(1), 78-84.
- Martorell, I., Perelló, G., Martí-Cid, R., Castell, V., Llobet, J.M. and Domingo, J. L. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population of Catalonia, Spain: temporal trend. *Environment international*, 36(5), 424-432.
- Mangwani, N., Shukla, S.K., Kumari, S., Das, S. and Toleti, S. R. 2016. Effect of biofilm parameters and extracellular polymeric substances composition on polycyclic aromatic hydrocarbons degradation. *RSC Advances*, 6, 57540–57551.
- Maza, A., Ormsbee, R.A. and Strecker, L. R. 1992. Effects of deodorization and steam-refining parameters on finished oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(10), 1003-1008.
- Meyer, F., Eggers, R., Oehlke, K., Harbaum - Piayda, B., Schwarz, K. and Siddiqi, M. A. 2011. Application of short path distillation for recovery of polyphenols from deodorizer distillate. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(11), 1363-1374.
- Miao, J., Che, K., Xi, R., He, L., Chen, X., Guan, X., Zhuang, X., Wen, X. and Cao, Y. 2013. Characterization and benzo [a] pyrene content analysis of camellia seed oil extracted by a novel subcritical fluid extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(10), 1503-1508.
- Miyahara, M. and Saito, Y. 1993. Pesticide removal efficiencies of soybean oil refining processes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(5), 731-734.
- Moret, S. and Conte, L. S. 2002. A rapid method for polycyclic aromatic hydrocarbon determination in vegetable oils. *Journal of Separation Science*, 25(1 - 2), 96-100.
- Moret, S., Purcaro, G. and Conte, L. S. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from canned foods. *European journal of lipid science and technology*, 107(7 - 8), 488-496.

- Nogala - Kalucka, M., Korczak, J., Wagner, K.H. and Elmadfa, I. 2004. Tocopherol composition of deodorization distillates and their antioxidative activity. *Food/Nahrung*, 48(1), 34-37.
- O'brien, R.D. 2008. Fats and Oils Processing: Refining pretreatment In: *Fats and oils: formulating and processing for applications*. 3rd ed., s 83, CRC, London.
- Olli, J. J., Breivik, H. and Thorstad, O. 2013. Removal of persistent organic pollutants in fish oils using short-path distillation with a working fluid. *Chemosphere*, 92(3), 273-278.
- Olsson, P., Sadiktsis, I., Holmbäck, J. and Westerholm, R. 2014. Class separation of lipids and polycyclic aromatic hydrocarbons in normal phase high performance liquid chromatography—A prospect for analysis of aromatics in edible vegetable oils and biodiesel exhaust particulates. *Journal of Chromatography A*, 1360, 39-46.
- Oterhals, Å., Kvamme, B. and Berntssen, M.H. 2010. Modeling of a short-path distillation process to remove persistent organic pollutants in fish oil based on process parameters and quantitative structure properties relationships. *Chemosphere*, 80(2), 83-92.
- Oterhals, Å. and Berntssen, M.H. 2010. Effects of refining and removal of persistent organic pollutants by short-path distillation on nutritional quality and oxidative stability of fish oil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(23), 12250-12259.
- Petrauskaitė, V., De Greyt, W. F. and Kellens, M.J. 2000. Physical refining of coconut oil: effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(6), 581-586.
- Petridis, N.P., Sakkas, V.A. and Albanis, T.A. 2014. Chemometric optimization of dispersive suspended microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters. *Journal of Chromatography A*, 1355, 46-52.
- Pudel, F., Benecke, P., Vosmann, K. and Matthäus, B. 2016. 3 - MCPD - and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(3), 396-405.
- Ramli, M.R., Siew, W.L., Ibrahim, N.A., Hussein, R., Kuntom, A., Razak, R.A.A. and Nesaretnam, K. 2011. Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(11), 1839-1844.

- Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C. and Stanga, F. 2001. The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(10), 1051-1055.
- Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C. and Stanga, F. 2003. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chemistry*, 82(2), 291-296.
- Ruiz Méndez, M. V., Pérez De La Rosa, I., Jiménez Márquez, A. and Uceda Ojeda, M. 2005. Elimination of pesticides in olive oil by refining using bleaching and deodorization. *Food additives and contaminants*, 22(1), 23-30.
- Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., Núñez-Gastélum, J.A., de la Mora-López, G. S., López-Hernández, J. and Paseiro-Losada, P. 2015. Effect of the refining process on *Moringa oleifera* seed oil quality. *Food chemistry*, 187, 53-57.
- Shi, J., Posada, L.R., Kakuda, Y. and Xue, S.J. 2007. Molecular distillation of palm oil distillates: evaporation rates, relative volatility, and distribution coefficients of tocotrienols and other minor components. *Separation Science and Technology*, 42(14), 3029-3048.
- Shin, B.R., Yang, S.O., Song, H. W., Chung, M.S. and Kim, Y. S. 2015. Effects of adsorbents on benzo (a) pyrene, sesamol, and sesamol content and volatile component profiles in sesame oil. *Food Science and Biotechnology*, 24(6), 2017-2022.
- Singh, L., Varshney, J. G. and Agarwal, T. 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food. *Food chemistry*, 199, 768-781.
- Singh, A., Nair, K.C., Kamal, R., Bihari, V., Gupta, M.K., Mudiam, M.K.R., Satyanarayana, G.N.V., Raj, A., Haq, I., Shukla, N.K., Khan, A.H. and Srivastava, A.K. (2016). Assessing hazardous risks of indoor airborne polycyclic aromatic hydrocarbons in the kitchen and its association with lung functions and urinary PAH metabolites in kitchen workers. *Clinica Chimica Acta*, 452, 204-213.
- Tasan, M. and Demirci, M. 2005. Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. *European food research and technology*, 220(3-4), 251-254.
- Teixeira, V.H., Casal, S. and Oliveira, M.B.P. 2007. PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. *Food Chemistry*, 104(1), 106-112.
- Tunalıoğlu, R. 2004. Pirina Yağı. Web sitesi: <http://www.tepge.gov.tr>. Erişim tarihi: 23.08.2016.

- Wang, Y., Zhao, M., Song, K., Wang, L., Han, X., Tang, S. and Wang, Y. 2010. Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation. *Separation and Purification Technology*, 75(2), 114-120.
- Wiedermann, L.H. 1981. Degumming, refining and bleaching soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58(3), 159-166.
- Xue, W. and Warshawsky, D. 2005. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: a review. *Toxicology and applied pharmacology*, 206(1), 73-93.
- Van Duijn, G. 2008. Industrial experiences with pesticide removal during edible oil refining. *European journal of lipid science and technology*, 110(11), 982-989.
- Van Der Wielen, J.C.A., Jansen, J.T.A., Martena, M.J., De Groot, H.N. and In't Veld, P. H. 2006. Determination of the level of benzo [a] pyrene in fatty foods and food supplements. *Food additives and contaminants*, 23(7), 709-714.
- Van Hoed, V., Depaemelaere, G., Ayala, J. V., Santiwattana, P., Verhé, R. and De Greyt, W. 2006. Influence of chemical refining on the major and minor components of rice brain oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(4), 315-321.
- Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhé, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A. and De Greyt, W. 2002. Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(10), 947-953.
- Viegas, O., Yebra-Pimentel, I., Martínez-Carballo, E., Simal-Gandara, J. and Ferreira, I. M. 2014. Effect of beer marinades on formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in charcoal-grilled pork. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(12), 2638-2643.
- Ye, Z., Qiao, X., Luo, Z., Hu, C., Liu, L. and He, D. 2016. Optimization and comparison of water degumming and phospholipase C degumming for rapeseed oil. *CYTA-Journal of Food*, 1-9.
- Zacchi, P. and Eggers, R. 2008. High-temperature pre-conditioning of rapeseed: A polyphenol - enriched oil and the effect of refining. *European journal of lipid science and technology*, 110(2), 111-119.
- Zeldenrust, R.S. 2012. Edible oil processing-alkali refining. Web sitesi: <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats>. Erişim tarihi: 27.08.2016.
- Zhu, M., Wen, X., Zhao, J., Liu, F., Ni, Y., Ma, L. and Li, J. 2016. Effect of Industrial Chemical Refining on the Physicochemical Properties and the Bioactive Minor Components of Peanut Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93(2), 285-294.

- Zou, L. and Akoh, C. C. 2012. Identification of tocopherols, tocotrienols, and their fatty acid esters in residues and distillates of structured lipids purified by short-path distillation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(1), 238-246.
- Zschau, W. 2001. Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(8), 505-551.
- Zulkurnain, M., Lai, O. M., Tan, S. C., Abdul Latip, R. and Tan, C. P. 2013. Optimization of palm oil physical refining process for reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) ester formation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(13), 3341-3349.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : S. Sezer Kıralan
Doğum Yeri : Gümüşhane
Doğum Tarihi : 09.10.1984
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu:

Lise : Çubuk Anadolu Lisesi (1997-2003)
Lisans : Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda
Mühendisliği Bölümü (2004–2009)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda
Mühendisliği Anabilim Dalı (2009–2011)

Çalıştığı Kurum

Sakarya Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2011)
Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2012 –2016)

Yayınlar (SCI)

1. **Kıralan S.S.**, Doğu-Baykut E., Kittipongpittaya K., McClements D.J., Decker E.A. 2014. Increased Antioxidant Efficacy of Tocopherols by Surfactant Solubilization in Oil-in-Water Emulsions. *J Agric Food Chem.* 62(43):10561-10566.
2. **Kıralan S.** Yorulmaz A. Simsek A and Tekin A. 2015. Classification of Turkish Hazelnut Oils Based on Their Triacylglycerol Structures by Chemometric Analysis. *European Food Research and Technology*, 240(4):679-688.
3. Kıralan, M., **Kıralan, S.S.** 2015. Changes in Volatile Compounds of Black Cumin Oil and Hazelnut Oil by Microwave Heating Process. *J Am Oil Chem Soc*, 92:1445–1450.
4. **Kıralan, S.S.**, Erdoğan, F., Tekin, A. 2016. Reducing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Formation in Olive Pomace Oil Using Microwave Pre-heating of Olive Pomace. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119, 1600241-1600247.

Ulusal Kongre Sunum

1. **Kıralan, S.**, Tekin, A. 2015. Rafinasyon koşullarının bitkisel yağlardaki polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) üzerine etkisi. **II. YABİTED Bitkisel Yağ Kongresi.** 7-9 Mayıs, Tekirdağ, Türkiye.
2. **Turhan, S.** 2012. Effect of Refining on the Phenolic Composition of Olive Oils. **11st Turkey Food Congress.** 10-12 October, Hatay, Turkey.
3. **Turhan S.**, Tekin A. 2012. Photooxidation of Olive Oil. **III. National Olive Student Congress.** 16-18 May, Aydın, Turkey.
4. **Turhan, S.**, Tekin A. 2012. Hazelnut Oil and Its Components. **YABİTED 1st Edible Oils Congress**, 12-14 April, Adana, Turkey.

Uluslararası Kongre Sunum

1. Inchingolo, R., **Kiralan, S.S**, Rodriguez-Estrada¹, M.T., Decker, E. 2016. Increased antioxidant activity by tocopherol partitioning into the aqueous phase of oil-in-water emulsions. **1st International Symposium on Lipid Oxidation and antioxidants. 5-7 June, Porto, Portugal.**
2. **Kiralan, S. S.**, McClements, D. J., Decker, E. A. 2015. The Role of Surfactant Solubilization on Increasing Antioxidant Efficacy of Tocopherols in Oil-in-Water Emulsions. **13th Euro Fed Lipid Congress**, 26-29 September, Florance, Italy.
3. **Turhan, S.**, Tekin, A. 2012. Fatty Acid Profiles and Melting Properties of Cake and Biscuit Shortenings Marketed in Turkey. **10th Euro Fed Lipid Congress on Fats, Oils and Lipids: from Science and Technology to Health.** 23-26 September, Cracow, Poland.
4. **Turhan, S.**, Şahin, K., Şimşek, A., Yorulmaz, A., Tekin, A., Ketenoğlu, O. 2011. Triacylglycerol Structures of Hazelnut Oils. **International Congress on Oil Seed Processing Fats and Oils Processing, Biofuels and Applications.** 21-23 June, İzmir, Turkey.