



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ



METAL ORGANİK KAFES YAPILARIN YEMEKLİK YAĞLARDAN
KOLESTEROL UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

Ezgi ŞENEL

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

Not: Tez kapağı yüksek lisans tezlerinde “Turkuaz”, doktora tezlerinde “Mavi” dir.

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

METAL ORGANİK KAFES YAPILARIN
YEMEKLİK YAĞLARDAN KOLESTEROL
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

Ezgi ŞENEL

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 07/01/2019

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Emin YILMAZ

ÇANAKKALE

Ezgi ŞENEL tarafından Prof. Dr. Emin YILMAZ yönetiminde hazırlanan ve **07/01/2019** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Metal Organik Kafes Yapıların Yemeklik Yağlardan Kolesterol Uzaklaştırılmasında Kullanılması**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Emin YILMAZ

.....

Başkan

Doç. Dr. Çiğdem UYSAL PALA

.....

Üye

Doç. Dr. Onur GÜNEŞER

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Ezgi ŞENEL

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Emin YILMAZ'a

Tez savunma jüri üyelerim Doç. Dr. Çiğdem UYSAL PALA ve Doç. Dr. Onur GÜNEŞER'e

Çalışma süresince bilgi, tecrübe ve önerilerini paylaşmaktan kaçınmayan Arş. Gör. Selçuk OK'a

Analizlerim boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşım Onur KESKİN'e

Öğrenimim boyunca değerli bilgiler edindiğim Gıda Mühendisliği Bölümü'nün tüm hocalarına,

Manevi destekleriyle bana güç veren canım arkadaşlarım Elif GÖKÇE, Büşra Nur DÜZGEN, İlknur KEÇELİ'ye,

Bütün hayatım boyunca maddi-manevi her türlü desteği esirgemeyen annem Halise ŞENEL, babam Kâmil ŞENEL ve ağabeyim Umut ŞENEL'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ezgi ŞENEL
Çanakkale, Ocak 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
L	Litre
mmol	Milimol
cm	Santimetre
m ²	Metrekare
cm ³	Santimetreküp
%	Yüzde oranı
Å	Angstrom
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
β-CD	Beta-siklodekstrin
γ-CD	Gama siklodekstrin
CO ₂	Karbondioksit
O ₂	Oksijen
°C	Santigrat derece
MOF	Metal Organik Kafes Yapı
dk	Dakika
sa	Saat
rpm	Dakikada Dönüş Hızı
Al	Alüminyum
Ti	Titanyum
Mg	Magnezyum
Cu	Bakır
Zn	Çinko
ZIF-8	Çinko nitrat tetrahidrat-2-metilimidazole
K	Potasyum
H	Hidrojen
H ₂	Hidrojen gazı
Mpa	Megapaskal

R ²	Korelasyon Katsayısı
TGK	Türk Gıda Kodeksi
GC	Gaz Kromatografisi
N	Normal
KOH	Potasyum hidroksit
meq	Miliekivalen



ÖZET

METAL ORGANİK KAFES YAPILARIN YEMEKLİK YAĞLARDAN KOLESTEROL UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

Ezgi ŞENEL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emin YILMAZ

07/01/2019, 43

Bu tezde, laboratuvarında sentezlenen 7 farklı metal-organik çerçeve (MOF), ticari β -siklodekstrin ve aktif karbon, adsorban olarak model bir yağdan kolesterol uzaklaştırmadaki etkenleri araştırılmıştır. Bu amaçla, temizlenmiş ayçiçek yağına 4,0 g kolesterol/kg yağ olarak katılmış ve daha sonra seçilen adsorbanlarla %1,5 katım oranında 50 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırmak suretiyle muamele yapılmıştır. Daha sonra tüm örneklerin kolesterol miktarı ve yağın bazı fiziko-kimyasal özellikleri ölçülmüştür. Model yağın kolesterol içeriğinde sırasıyla %33,07, %27,45 ve %26,27 oranlarında azalmalar β -siklodekstrin, alüminyum-MOF (Ti-MOF) ve titanyum-MOF (Al-MOF) ile sağlanmıştır. Ayrıca yağın diğer özelliklerinde de (serbest asitlik, peroksit sayısı, renk vb.) önemli iyileştirmeler ölçülmüştür. Daha sonra en iyi sonucu veren bu iki MOF ile yapılan çalışmalarda katım oranı %3, sıcaklık 50 °C ve karıştırma süresi 180 dakika olduğunda uzaklaştırılan kolesterolün en fazla düzeyde olduğu bulunmuştur. Bu parametreler ve seçilen iki MOF, aynı şekilde tereyağı ve kuyruk yağına da uygulanarak kolesterol uzaklaşması sağlanmış, fiziko-kimyasal özellikler ölçülerek model yağda belirlenen bulgular desteklenmiştir. Çalışmanın sonucunda MOF'ların yemeklik yağlardan kolesterol uzaklaşmada kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Seçilen MOF'lar beş tekrarlı kullanımla bile aktivitelerinin büyük bir kısmını korumuşlardır. Bu yeni materyallerin kolesterol uzaklaştırmada uygulanabilir olduğu ortaya konulmuş ve bu konuda diğer MOF'lar ile daha fazla çalışma ihtiyacı belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Metal Organik Kafes Yapı (MOF), Adsorpsiyon, Kolesterol, Tereyağı, Kuyruk yağı, Uzaklaştırma.

ABSTRACT

APPLICATION OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS IN REMOVAL OF CHOLESTEROL FROM EDIBLE OILS

Ezgi ŞENEL

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Food Engineering

Advisor: Prof. Dr. Emin YILMAZ

07/01/2019, 43

In this thesis, the effectiveness of 7 metal-organic frameworks (MOF) synthesized in laboratory, β -cyclodextrine and active carbon as adsorbent materials were researched in a model oil for their cholesterol removal capacity. For this purpose, the model oil was prepared by dissolving 4.0 g cholesterol/kg oil, and then adsorbent treatment was applied with 1.5% addition level, 1 h mixing at 50 °C. After the treatments, cholesterol content and some physico-chemical properties of the oils were measured. Cholesterol reductions of 33.07%, 27.45%, and 26.27% were determined for β -cyclodextrine, aluminum-MOF (Al-MOF) and titanium-MOF (Ti-MOF) treated samples. Further improvements in other oil properties (free fatty acidity, peroxide value, color etc.) were recorded. Then, with the selected best performing two MOFs, further studies were completed, and it was shown that the best cholesterol removal activities were achieved with 3.0% addition level, 50 °C treatment temperature and 180 min treatment times. Finally, with the determined best parameters and adsorbents, the same treatment was applied to butter and sheep tail tallow, and the same effects were confirmed. In conclusion, this study proved the potential of MOFs as adsorbent to remove cholesterol from oils. After five recycling of the selected MOFs, most of the activity was protected. Hence, it was proved that these new materials could be utilized in cholesterol removal purpose, and the need for further studies with other MOF structures were determined.

Keywords: Metal Organic Framework (MOF), Adsorption, Cholesterol, Butter, Tail Fat, Removal.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. Kolesterol	1
1.2. Gıdalardan Kolesterol Uzaklaştırma Yöntemleri.....	2
1.2.1. Fiziksel Yöntemler	2
1.2.2. Biyolojik Yöntemler	2
1.2.3. Kimyasal Yöntemler.....	3
1.3. Metal Organik Kafes Yapılar (Metal Orfanic Frameworks) ve Gıdalarda Kullanımları	4
1.4. Çalışmanın Amacı	5
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	6
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	11
3.1. Materyaller	11
3.2. Yöntemler.....	11
3.2.1. Metal Organik Kafes Yapılarının Eldesi	11
3.2.2. Çalışmada Kullanılan Diğer Adsorban Maddeler	12
3.2.3. Model Yağın Hazırlanması.....	12
3.2.4. Model Yağın Adsorbanlarla Muamelesi	12
3.2.5. Optimum Parametrelerin Belirlenmesi.....	13
3.2.6. Seçilmiş Adsorbanlar ve Parametrelerle Tereyağı ve Kuyruk Yağının Muamele Edilmesi.....	13
3.2.7. Adsorbanların Tekrarlı Kullanım Çalışması	13
3.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) Görüntüsü	13

3.2.9. X-ışını Kırınım Deseni (X-RD) Analizi	14
3.2.10. BET (Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon) Analizi.....	14
3.2.11. Sabunlaşmayan Madde Miktarının Belirlenmesi	14
3.2.12. Kolesterol Analizi.....	15
3.2.13. Serbest Yağ Asitliği Analizi.....	16
3.2.14. Peroksit Sayısı Analizi	17
3.2.15. Yağ Asidi Kompozisyonunun Belirlenmesi	17
3.2.16. Aletsel Renk Analizi.....	18
3.2.17. Kırılma İndisi.....	18
3.2.18. İstatistiksel Analizler	18
BÖLÜM 4.....	19
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	19
4.1. Çalışmada Kullanılan Yağların Yağ Asitleri Kompozisyonu	19
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri	20
4.3. X-ışını Kırınım Desenleri (X-RD) Analiz Sonuçları	21
4.4. BET (Azot Adsorpsiyon / Desorpsiyon) Analiz Sonuçları.....	22
4.5. Kontrol ve Muamele Edilmiş Yağ Örneklerinin Kolesterol Miktarları	24
4.6. Optimum Parametrelerin Belirlenmesi	25
4.6.1. Adsorban Katım Oranı	25
4.6.2. Muamele Sıcaklığı.....	26
4.6.3. Muamele Süresi	27
4.7. Tekrarlı Kullanım Sonuçları	28
4.8. Model Yağa Uygulanan Fiziko-Kimyasal Analizler.....	29
4.8.1. Aletsel Renk ve Kırılma İndisi	29
4.8.2. Serbest Yağ Asitliği, Peroksit Sayısı ve Sabunlaşmayan Madde Miktarı.....	30
4.9. Tereyağına Uygulanan Fiziko-Kimyasal Analiz Sonuçları	32
4.10. Kuyruk Yağına Uygulanan Fiziko-Kimyasal Analiz Sonuçları.....	34
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan adsorban maddeler	12
Şekil 4.1. MOF ve doğal killerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri	21
Şekil 4.2. Kullanılan MOF ve doğal killerin X-ışını kırınım (X-RD) desenleri.....	22
Şekil 4.3. Adsorban katım oranının kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi.....	25
Şekil 4.4. Muamele sıcaklığının kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi	26
Şekil 4.5. Muamele süresinin kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi	27
Şekil 4.6. Seçilmiş adsorbanlarda kullanım sayısının adsorbanların aktivitelerine etkisi ...	28



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Ayçiçek yağı, tereyağı ve kuyruk yağının yağ asidi kompozisyonu (%)	19
Çizelge 4.2. Kullanılan adsorbanların yüzey ve por özellikleri.....	23
Çizelge 4.3. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş model yağ örneklerinin kolesterol içeriği	24
Çizelge 4.4. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş (%1,5 katım oranı, 60 dk karıştırma, 50 °C) model yağ örneklerinin fiziksel özellikleri	29
Çizelge 4.5. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş (%1,5 katım oranı, 60 dk karıştırma, 50 °C) örneklerin kimyasal özellikleri.....	31
Çizelge 4.6. Kontrol ve muamele edilmiş (%3,0 katım oranı 50°C , 180 dk karıştırma süresi) tereyağı örneklerinin fiziksel ve kimyasal	33
Çizelge 4.7. Kontrol ve muamele edilmiş (%3,0 katım oranı, 50 °C, 180 dk karıştırma süresi) kuyruk yağı örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	35

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1.Kolesterol

Kolesterol, insan ve hayvanların dokuları ve hücrelerinde bulunan, metabolizmada önemli rolleri olan organik bir madde olarak tanımlanmaktadır (Seçkin ve Metin, 2003). Kolesterol, [(3 β)-kolest-5-en-3-ol], 27 karbonlu balmumu benzeri yapıda bir steroid metabolitidir (Kalburcu ve ark., 2013).

Kolesterol, beyaz renkli, yağlı yapıda bir kristaldir. Su içermeyen çözeltilerde kristal yapıda bulunurken sulu çözeltilerde suyun bir kısmını alarak emülsiyon oluşturmaktadır. Su, asitler ve alkalilerde çözünmezken piridin, kloroform, benzol ve eterde kolayca çözünmektedir (Aloğlu, 2005).

Vücut kolesterolünün yarısı sentez yoluyla meydana gelmektedir. Bunun da yaklaşık 500 mg/gün düzeyinde olduğu saptanmıştır. Geri kalan kısmı ise tüketilen diyetten sağlanmaktadır. Vücuttaki toplam sentezinde %50'si karaciğer, %15'i bağırsaklar ve geri kalanın büyük bir kısmında ise deri rol oynamaktadır. İnsanlarda toplam plazma kolesterolü yaklaşık olarak 5,2 mmol/L olarak belirlenmiştir (Nizamlioğlu ve Akın, 2017).

Kolesterol, D vitamini ve cinsiyet hormonlarının sentezinde, ayrıca kalsiyum ve fosforun kullanımında rol oynarken, sinir hücrelerinin de önemli bir bileşenidir. Hayvansal kaynaklı gıdalarda yer almaktadır. Gıdalardaki kolesterol, serbest halde veya yağ asitleri ile esterleşmiş olarak bulunmaktadır (Seçkin ve Metin, 2003). Birçok dokuda kolesterol, asetil-CoA'dan sentezlenir. Vücuttan atımı ise safra içinde, kolesterol veya safra tuzu şeklinde gerçekleşir (Nizamlioğlu, 2002).

Kolesterolün gıda kaynakları arasında yumurta, yumurta sarısı, beyin, böbrek, sığır eti, karaciğer, dana eti, piliç eti, istakoz, tereyağı, süt ve süt ürünleri bulunmaktadır. Tereyağında 240 mg/100 g düzeyinde kolesterol bulunmuştur. Kolesterol, sütteki toplam lipitlerin %0,25-0,45'ini oluşturur. Kolesterolün %90'ı lipitlerle esterleşmiş olarak, yaklaşık %10'u süt serumunda bulunmakla birlikte çok az bir kısmı ise laktoalbumin ve laktoglobuline bağlı olarak bulunur (Seçkin ve Metin, 2003).

Kandaki kolesterol miktarının artmasıyla bazı rahatsızlıklar meydana gelmektedir. Yüksek kolesterol düzeyinin süt yağı ve hayvansal yağ tüketimine bağlı olduğu düşünülmüştür. Kolesterol düzeyinin yükselmesi ise koroner kalp hastalığına neden olan etmenlerden biri olarak gösterilmiştir. Hastalık riskinin düşük yoğunluklu lipoproteinlerden (LDL-kolesterol) kaynaklanan kolesterol oranına bağlı olarak arttığı,

yüksek yoğunluklu lipoproteinlerden (HDL-kolesterol) kaynaklanan kolesterolün ise kalp rahatsızlığıyla negatif bir ilişki gösterdiği belirlenmiştir (Nizamlioğlu ve Akın, 2017).

Yapılan çalışmalarda kandaki kolesterol seviyesinin diyetle alınan kolesterol miktarına göre değiştiği görülmüştür. Bu çalışmalardan sonra ise kolesterolü gıdalar tüketilmemeye başlanmıştır. Bu nedenden dolayı çeşitli yöntemlerle gıdalardaki kolesterolün azaltılması ile ilgili çalışmalar da yapılmaya başlanmıştır (Aloğlu, 2005).

1.2. Gıdalardan Kolesterol Uzaklaştırma Yöntemleri

Gıdaların daha sağlıklı hale getirilmesi, ayrıca tüketiciler tarafından da ön yargısız olarak tüketilmesinin sağlanabilmesi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile kolesterol uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Kolesterol uzaklaştırmanın en kolay yolu, kolesterol içeren yağ globüllerinin gıda materyalinden ayrılması işlemidir. Ancak bu yöntem ile uzaklaştırma yapıldığında yağda bulunan esansiyel yağ asitleri ve yağda çözünen vitaminler gibi bazı önemli besin ögeleri de uzaklaştırılmış olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı sadece kolesterol uzaklaştırma amacıyla β -siklodekstrin (β -CD) ile çalışmalar yapılmıştır (Yüceer, 2007).

1.2.1. Fiziksel Yöntemler

Distilasyon ve kristalizasyon yönteminde kolesterolün buharda çözülebilir olmasından dolayı yağın buharla muamele edilmesi sonucunda kolesterol büyük oranda uzaklaştırılabilmektedir. Bu yöntemle balık yağı ve tereyağındaki kolesterolün uzaklaştırılmasında %95 başarı sağlanmıştır. Yağ, kristalizasyon ile fraksiyonlarına ayrılmaktadır. Yağ, sıvılaştırılmış fazdan farklı bileşenleri ayırmak için farklı sıcaklık derecelerine soğutularak kristalizasyon işlemi gerçekleştirilir. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu yöntemi gıda endüstrisinde yaygın kullanıma sahiptir. Bu yöntemde, ürün yoğunluğu yüksek, viskozitesi düşük ve yüksek sıcaklık ile yüksek basınç altında yüzey gerilimi azaltılmış bir gazla muamele edilmektedir. Bu teknikte genellikle CO₂ gazı kullanılmaktadır. Gazın sıcaklığı 31 °C, kritik basıncı ise 73,8 bar'dır. Kolesterolü düşük tereyağı üretiminde bu yöntemle %90 başarı elde edilmiştir (Yüceer, 2007).

1.2.2. Biyolojik Yöntemler

Doğada *Nocardia* ve *Rhodococcus* gibi kolesterolü parçalayan bazı bakteri türleri bulunmaktadır. Bunlar enzimleri yardımıyla kolesterolü modifiye edebilmektedirler. Bu enzimlerin başlıcaları kolesterol oksidaz ve redüktazlardır. Kolesterol oksidazlar, *Nocardia*

erythropolis, *Nocardia rhodochrous*, *Rhodococcus equi* ve *Streptomyces* türlerinden izole edilmiştir.

Bakterilerin gıdalarda kullanılması bazı problemleri meydana getirmiştir. Öncelikle akla, tüketicilerin bakteri kullanılmasına şüphe ile bakması durumunu getirmiştir. Bununla birlikte kullanılan bazı türlerin de patojen olduğu belirlenmiştir. Başka bir problem ise biyokonversiyon sonucunda kolesterolün zararlı yan ürünler oluşturduğu ortaya konulmasıdır. Kolesterolün oksitlenmesi nedeniyle de kolesterol, toksik bir niteliğe sahip olabilmektedir.

Juskiewicz ve Panfil-Kuncewicz (2003), %4 ve %8 yağlı yoğurt ve yoğurt benzeri ürünlerde starter kültür olarak termofilik bakterileri inoküle etmiş ve bu bakterilerin de sütteki kolesterolü azaltma aktivitesini izlemiştir. Bu çalışmada farklı kültür kombinasyonları kullanılmış, *Streptococcus salivarius spp. thermophilus* ve *Lactobacillus delbruecki spp. bulgaricus* içeren yağ oranı %4 olan sütlerde kolesterol azalması %22,2 olarak gözlenmiştir (Aloğlu, 2005).

1.2.3. Kimyasal Yöntemler

Kolesterol, sıvı gıdalardan aktif kömür, gözenekli cam, seramik, silika jel gibi adsorbentlerle adsorpsiyon yoluyla uzaklaşabilmektedir. Tereyağı ile yapılan çalışmalarda tereyağı 70-90 °C'ye kadar eritilmiş ve daha sonra tanelenmiş, püskürtülmüş (ağırlıkça yaklaşık 5:1, yağ:adsorban) ya da aktif karbon (8:1, adsorban:yağ) ilave edilmiştir. Sıvı yağ adsorbanla dolu bir kolon içerisinden geçirilmiş ve bir süre burada bekletilmiştir. Renk ve aroma maddeleriyle birlikte kolesterol karbona bağlanarak süttten ayrılmıştır. Bu işlemlerden sonra ise aroma maddeleri ve β-karoten tereyağına katkı maddesi olarak geri katılmıştır. Bu tereyağı yasal olarak diyet tereyağı olarak satılmaktadır (Aloğlu, 2005).

Kolesterolün β-siklodekstrin ile adsorbe edilmesi alternatif bir yaklaşım olarak yer almaktadır. β-Siklodekstrin ile ilgili çalışmalar 1960'ların sonu ve 1970'lerin başına dayanmaktadır (Yüceer, 2007).

Avrupa Sütçülük Enstitüsünde SIDOAK adı verilen bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem diğerlerine göre hem ucuz hem de daha etkindir ve sadece geleneksel sütçülük ekipmanları yeterli olmaktadır. Bu yöntem β-siklodekstrin ile kolesterolün ekstrakte edilmesidir. β-siklodekstrin kolesterol ile kompleks bir yapı meydana getirmektedir. Bu kompleks santrifügasyon veya filtrasyon işlemleri yardımıyla uzaklaştırılabilmektedir. Bu teknik ile esansiyel yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler gibi diğer bileşenler

uzaklaştırılmadan kolesterol ayrılmış ve mikrobiyal kontaminasyon da minimum seviyede olmuştur (Aloğlu, 2005).

1.3. Metal Organik Kafes Yapılar (Metal Organic Frameworks) ve Gıdalarda Kullanımları

Zeolitler, aktif kömür, gözenekli metaller ve gözenekli cam gibi malzemeler günlük yaşamımızda birçok şekilde kullanılmaktadırlar. Özellikleri ve geniş uygulama alanlarından dolayı bu malzemeler son yıllarda hızlı bir gelişme göstermektedir. Son gelişmiş gözenekli yapılar arasında MOF (metal organik çerçeveler) bulunmaktadır. Bu maddeler yüksek gözeneklilik ve termal stabiliteleri nedeniyle diğer gözenekli malzemelerden farklıdır. Bu da birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir (Yap ve ark., 2017).

Metal iyonlarının farklı düzlemlerde organik bileşenlerle bağ oluşturma, yüksek porluluk, yüzey ve iç yüzey alanlarına sahip, farklı geometrik yapıları bulunan toz halinde sentezlenen maddeler metal organik kafes yapılar (MOF) olarak adlandırılırlar. Metal organik kafeslerle ilgili çalışmalar son yıllarda önemli derecede artmıştır. Bu maddeler yüksek yüzey alanları, yüksek termal ve mekanik kararlılıklarından dolayı çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. MOF sentezinde farklı metal iyonları ve bağlayıcılar (ligand) kullanılarak, reaksiyon koşulları (sıcaklık, süre, pH, basınç vb.) değiştirilerek ve sentezleme tekniklerinin farklılık göstermesiyle birçok farklı MOF üretilmektedir (Rowsell ve ark., 2004; Stock ve Biswas, 2012 ; Dey ve ark., 2014; Moussa ve ark., 2016).

MOF'ların gıda alanında kullanılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır.

Yapılan bir çalışmada muzların bozulmasını geciktirmek amacıyla ambalaj içerisine Basisov M050 MOF'u, etilen gaz tutucu olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak kontrol örneğine göre MOF kullanılan örnek, daha uzun bir süre kalitesini korumuştur. Bu çalışmada ayrıca Basisov M050 MOF'unun gıdalarda kullanılacak güvenli bir MOF olduğu da saptanmıştır (Czaja ve ark.,2011).

β -Siklodekstrin kullanılarak yenilebilir MOF sentezi yapılmıştır (Smaldone ve ark., 2010). Yemeklik yağların saflaştırılması için alüminyum, çinko ve titanyum içerikli 3 tane MOF sentezlenmiştir. Elde edilen MOF'ların serbest yağ asitleri ve peroksitleri bağlayabildiği, bununla birlikte bitkisel yağların fizikokimyasal özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir. MOF'ların eklenmesiyle yağlardaki tat ve kokunun da geliştiği görülmüştür (Vlasova ve ark., 2016).

Yağı kirleten maddelerin emilmesi amacıyla kullanılan MOF'ların, asit ile aktive edilen diatom ve bentonit bazlı maddelere göre daha fazla etkili olduğu gözlenmiştir (Vlasova ve ark., 2016).

1.4. Çalışmanın Amacı

Gıdalardan kolesterolün uzaklaştırılmasında farklı teknikler kullanılmıştır. Distilasyon ve kristalizasyonla ayırma, süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ile uzaklaştırma, solvent ekstraksiyonu ile uzaklaştırma, enzimatik tepkime ile yıkıma uğratma ve en yaygın olarak da β -siklodektrin ile kompleks yapıp uzaklaştırma tekniklerine dair çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Kolesterolün gıda matriksinden seçici adsorpsiyon ile ayrılmasına yönelik çalışmalar son derece sınırlıdır. Bu bağlamda en yaygın teknik β -siklodektrin ile adsorpsiyondur. Ancak son yıllarda ortaya çıkan MOF yapıları çok farklı özellikler gösteren adsorban maddelerdir. Bunların kolesterol bağlama ilgilerine dair literatürde hiçbir çalışma bulunmamaktadır. Yemeklik yağlardan serbest yağ asitlerinin ve peroksitlerin MOF'lar tarafından seçici adsorpsiyonla uzaklaştırıldığı bilinmektedir. Dolayısıyla yemeklik yağlardan kolesterolün MOF'lar tarafından seçici adsorpsiyonla ayrıştırılması araştırılması gereken önemli bir konudur. Bu çalışmanın temel amacı literatürdeki bu boşluğu doldurmak ve bu konudaki ilk verileri elde etmektir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

β -Siklodekstrin ve tepki yüzey metodolojisini kullanarak %36 süt yağı içeren -20 °C'de depolanmış kremadan kolesterol uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Diğer faktörlerden bağımsız olarak β -siklodekstrin konsantrasyonu arttıkça ortalama kolesterol uzaklaştırılması artmıştır. β -Siklodekstrin ile kremadan kolesterol alınmasını etkileyebilecek koşulları araştırmak için tepki yüzey metodolojisi (RSM) kullanılmıştır. Örnekler 10 dakika karıştırıldığında hem β -siklodekstrin hem de hızda anlamlı bir etki göstermiştir. Siklodekstrin ile hız arasında da bir etkileşim belirtilmiştir. β -siklodekstrin %5 oranında katıldığında 800 rpm'de kolesterol düşme oranı %77,7, β -siklodekstrin %5 eklenmesiyle 1600 rpm'de oran %83,8 ve %15 β -siklodekstrin eklenmesiyle 1600 rpm'de kolesterol düşme oranı %94,1 olarak gözlenmiştir. β -siklodekstrin ilavesi %10 olduğu zaman sisteme karıştırma hızının etkisi karıştırma süresinden daha fazla olmuştur. Karıştırma hızı 1600 rpm olduğunda 30 dakikada kolesterolün %94,2'si azaltılmıştır. Karıştırma süresi 20 dakika olduğunda %15 β -siklodekstrin kullanıldığında kolesteroldeki azalma %97,99 olmuştur. Karıştırma hızı 1200 rpm olduğunda, β -siklodekstrin ilavesinin etkisi karıştırma süresinin etkisinden daha fazla olduğu gözlenmiştir. Farklı faktör ve koşullar altında kolesterol düşüşünde farklılık gösterilmesine rağmen kolesterolün kremadan yaklaşık %94'ü alınmıştır (Ahn ve Kwak, 1999).

β -Siklodekstrin uygulanarak %3,6 yağ içeriğine sahip homojenize süttten kolesterolün düşürülmesinde bazı faktörlerin (β -siklodekstrin konsantrasyonu, karıştırma sıcaklığı, karıştırma süresi, santrifüj kuvveti ve santrifüj süresi) optimum koşullarını belirlemek için araştırma yapılmıştır. %0,5-1,5 β -siklodekstrin 10 dakika 10 °C'de karıştırıldığında %92,2-95,3 kolesterol uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. Diğer faktörlerin yanı sıra karıştırma süresi (5-20 dak) kolesterolün uzaklaştırılmasını önemli derecede etkilememiştir. Çeşitli santrifüj süreleri (5-20 dak) de önemli etkiye sahip bulunmamıştır. Bu sonuçlara göre işlem için en uygun koşulların %1,5 β -siklodekstrin katımı, 10 °C karıştırma sıcaklığı, 10 dakika karıştırma süresi ve 10 dakika süreyle 166 xg'de santrifüj uygulaması olduğu belirlenmiştir (Lee ve ark., 1999).

Süperkritik etan ekstraksiyonu ve alümina üzerinde adsorpsiyon kullanarak tereyağının kolestrol içeriği azaltılmıştır. Çalışmada kullanılan tereyağının kolesterol içeriği 2,2 mg/g, ve etan %99,9 saflıktadır. Süt üzerinde kolesterol içeriğini azaltmada süperkritik akışkanların kapasitesini değerlendirmek için yarı-sürekli akışlı 40, 55 ve 70

°C'de 8,5 ile 24,1 MPa arasında yüksek basınçlı bir aparat kullanılmıştır. Kolesterol işleminin seçiciliğini arttırmak amacıyla ekstraksiyon işlemi daha sonra alümina üzerinde adsorbsiyona bağlanmıştır. Adsorban olarak iki farklı miktarda alümina kullanılmış 40°C ve 17,2 Mpa'da birleştirilmiş ekstraksiyon / adsorpsiyon prosesinde kolesterol içeriği belirlenmiştir. Kolesterol içeriği 2,2'den 0,1 mg/g'ın altına düşürülmüştür. Alümina miktarını 50-100 g arasında değiştirmek kolesterol giderme verimliliğine az miktarda bir artış sağlamıştır. Kolesterol ve tereyağının süperkritik etandaki çözünürlükleri, süperkritik CO₂'de göre çok daha yüksek bulunmuştur. Kolesterol içeriği %3 ile sınırlandırılmış orijinal yağ ile tereyağı fraksiyonlarında ekstraksiyon / adsorpsiyon birleşimiyle proses sonuçlanmıştır. Bu düşük kolesterol fraksiyonlarının seçici bir şekilde harmanlanması yüksek değerli ürünlerin formülasyonunda birtakım olanaklar sağlayabileceği belirlenmiştir (Mohamed ve ark., 2000).

Rafine domuz yağı içerisindeki kolesterolün %4 β-siklodekstrin kullanarak %90'dan fazlası uzaklaştırılmıştır. β-Siklodekstrin eklenmesi sadece kolesterolü değil aynı zamanda doymuş yağ asitlerini de azalmıştır. β-Siklodekstrin'nin domuz yağında kolesterolü gidermek için en uygun yerin ağartma ve koku giderme arasında eklenmesi gerektiği gözlenmiştir (Yen ve Chen, 2000).

Kaşar peynirinden kolesterol uzaklaştırması yapılan çalışmada Cheddar peynirinde krema ayırma ve %10 β-siklodekstrin uygulaması ile aroma, yağ asidi ve acı amino asit üretiminde kolesterol uzaklaştırma hızı ve meydana gelen değişiklikler belirlenmiştir. Peynirden kolesterol giderimi %92,1 olmuştur. Kısa zincirli serbest yağ asitleri üretimi peynirlerde olgunlaşma süresini arttırmıştır. Azaltılmış kolesterolü örnek, kontrol numuneden daha acı amino asit üretilmesine neden olmuştur (Kwak ve ark., 2002).

Kolesterolün azaltıldığı ve çuha çiçeği yağı ile fitosterollerin eklendiği tereyağının kimyasal ve duyuşal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin belirlendiği çalışmada adipik asitten yapılan çapraz bağlı β-siklodekstrin kullanılmıştır. Kolesterolün %90'ı uzaklaştırılmıştır. Kolesterol uzaklaştırılmasının tereyağında kimyasal ve duyuşal olarak olumsuz etkiye neden olmadığı gözlenmiştir (Kim ve ark., 2006).

Adipik asit ile çapraz bağlanmış β-siklodekstrin kullanılarak kremadan kolesterol uzaklaştırmasında en uygun koşulları bulma amaçlanmıştır. Çapraz bağlı β-siklodekstrin, adipik asit ile hazırlanmıştır. Krema %10 çapraz bağlı β-siklodekstrin ile muamele edildiğinde %90,7 kolesterol uzaklaştırılması sağlanmış, bu uzaklaştırma %15 ve %20 çapraz bağlı β-siklodekstrin ile olan uzaklaştırmalarla önemli derecede farklılık göstermemiştir. Karıştırma sıcaklığı, karıştırma süresi ve karıştırma hızı kolesterol

uzaklaştırmasını önemli derecede etkilemiştir. 40 veya 45°C’de kolesterol uzaklaştırılmasında bir fark gözlenmemiştir. Ancak 50 °C’de uzaklaştırmada bir azalma meydana geldiği belirtilmiştir. Kremada 40 °C’de 30 dakika %10 çapraz bağlanmış β -siklodekstrin ile karıştırıldığında kolesterol uzaklaştırma %85-92,7 aralığında sağlanmıştır. Kremadan kolesterol uzaklaştırmak için optimum koşulların 1400 rpm’de 30 dakika karıştırılan adipik asit ile çapraz bağlanmış %10 β -siklodekstrin olduğunu ortaya koymuştur. 40°C’de %90’dan fazla kolesterol uzaklaştırılması sağlanmıştır (Han ve ark., 2007).

Bir diğer çalışmada çapraz bağlı β -siklodekstrin veya toz β -siklodekstrin kullanılarak kolesterolü uzaklaştırılan krem peynirinin kimyasal ve duyuşsal özellikleri araştırılmıştır. Çapraz β -siklodekstrin ile işlenmiş krem peyniri bileşimi normal krem peynir ile benzer bulunmuştur. Çapraz bağlanmış ve toz haline getirilmiş β -siklodekstrin uygulamaları arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Kısa zincirli serbest yağ asitlerinin toplam miktarında hem β -siklodekstrin ile muamele edilen peynirlerde hem de depolama boyunca kontrol peynirlerinde anlamlı bir düşüşe sebep olmuştur. β -Siklodekstrin işleme geçiren peynirde kontrol grubuna göre daha anlamlı miktarlarda amino asit üretmiştir. Reolojik özellikler ise kolesterolü düşürülen peynirlerde azalmıştır. Duyusal özellikler bakımından β -siklodekstrin ile işlenmiş peynirlerde su emiciliği kontrol grubuna göre anlamlı derecede yüksek çıktığı gözlenmiştir (Han ve ark., 2008).

Sütün kolesterol seviyesini düşürmek için β -siklodekstrin kullanımı ile ilgili çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada partörize edilmiş homojenize edilmemiş süt numunesine (4 °C) β -siklodekstrin özel olarak tasarlanmış hacimli bir karıştırıcı deposuna ilave edilmiştir. Kolesterol azaltılması için optimum koşullar (β -siklodekstrin konsantrasyonu, karıştırma ve muamele süresi) belirlenmiştir. β -Siklodekstrin konsantrasyonları (% 0,4, 0,6, 0,8, 1,0) 20 dakika içerisinde %95,31 kolesterolün %65,42’si uzaklaştırılmıştır. Süte %0,6, 0,8 ve 1,0 β -siklodekstrin ilave edildiğinde kolesterol düşüşünde anlamlı bir fark gözlenmemiştir ($p>0.05$). Yüzde 0,8’den büyük β -siklodekstrin konsantrasyonları kolesterolün uzaklaştırılmasında etkinliği arttırmamıştır. Kolesterol uzaklaştırması 15, 20, 25 dakikalardaki karıştırma sürelerinden anlamlı bir şekilde etkilenmemiştir. 4°C’de %0,6 β -siklodekstrin ile muamele edilmiş sütlerin bekletme süresinde 6 saatten sonra kolesterol düşüşünde herhangi bir iyileşme gözlemlenmemiştir. β -Siklodekstrin ve kolesterol kompleksi 20 dakikada 4°C’de veya daha düşük bir sıcaklıkta çöktürülmüş ve santrifüj ile ayrılmıştır. Ayrılma işlemi gerçekleştirildikten sonra, %0,6 β -siklodekstrin ile muamele edilen süt kremasında %0,1 oranında ve %0,35’i ise yağ fraksiyonunda kalmıştır. Bu

çalışmada bütün pastörize sütlerin β -siklodekstrin ile işlenmesinin süttten kolesterol uzaklaştırması için etkili bir yöntem olduğu ve sütteki yağ asidi ile trigliserit kompozisyonunu etkilemediği gösterilmiştir (Alonso ve ark., 2009).

İlave edilen çapraz bağlı β -siklodekstrinin Cheddar peyniri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. β -Siklodekstrin ile %91-92 oranında kolesterol azaltılmıştır. β -Siklodekstrin ilave edilmiş peynir bileşiminin işlenmemiş peynire benzediği gözlenmiştir. Sonraki incelemede kısa zincirli serbest yağ asitleri ve serbest amino asitlerin çapraz bağlı β -siklodekstrin ile hızlandırılmış bir olgunlaşmaya neden olduğu gözlenmiştir. Dört aylık bir süreçte ise peynirde kokuşma, acılık gibi çoğu tat özelliğinin normalden fazla olduğu gözlenmiştir (Seon ve ark., 2009).

β -Siklodekstrin (safılık %99,5) ile farklı kompleksleştirme yöntemleri kullanarak tereyağındaki (kolesterol safılık oranı %95) kolesterolü uzaklaştırma ve kompleksin değerlendirilmesinde foto-akustik spektroskopinin katkısını belirleme çalışması yapılmıştır. β -siklodekstrin'in üç kompleksleştirme yöntemi ile kolesterol uzaklaştırma işlemi uygulanmıştır. Bunlar; birlikte çökme, yoğurma ve fiziksel karışımdır. Fotoakustik spektroskopi (PAS) β -siklodekstrin'deki yağ damlacıkları (inklüzyon) kompleksi kolesterolünü değerlendirmek için kullanılmıştır. Tereyağı kolesterolün uzaklaştırılması için en uygun yöntem birlikte çökme yöntemidir. PAS tereyağı kolesterolünün ekstraksiyonun değerlendirilmesiyle β -siklodekstrin'in miktarının azaltılabileceği gözlenmiştir. Bu uzaklaştırmanın etkinliği β -siklodekstrin konsantrasyonları, karıştırma süresi ve santrifüj hızı gibi farklı faktörlerin etkilerini değerlendirerek optimize edilmiştir. Kolesterol uzaklaştırma optimizasyonunda β -siklodekstrin konsantrasyonları %10, %15 ve %20; karıştırma süresi 3, 6 ve 12 saat; santrifüj hızları ise 1400, 1600 ve 1800 rpm'dir. Bu çalışmayla birlikte çökeltme işlemi yürütülmüştür. Kolesterol miktarının belirlenmesi karşılaştırma metotlarıyla sağlanmıştır. Kolesterol/ β -siklodekstrin inklüzyon kompleksi için PAS kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar, kolesterol uzaklaştırması için çökeltme yöntemiyle birlikte β -siklodekstrin kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiş, işlemin yağ asidi çıkarmadığı ve kolesterole spesifik olduğu kanıtlanmıştır (Dias ve ark., 2010).

Süttten kolesterol uzaklaştırma yapılan çalışmada β -siklodekstrin kimyasal modifikasyon ile β -siklodekstrin- N_3 'e dönüştürülmüştür. β -Siklodekstrin cam yüzeyine bağlanmıştır. Süttten kolesterol uzaklaştırmak için katı yüzeydeki β -siklodekstrin kullanılmış ve 25 °C'de 170 rpm'de 4 saatte kolesterol %69 \pm 1 azaltılmıştır. Aynı yüzey

sekiz döngü için defalarca kullanılmıştır. Verimlilik 68 ± 2 şeklinde sürdürülmüştür (Tahir ve Lee, 2013).

β -Siklodekstrin ile işlevselleştirilen cam taneleri kullanılarak ghee yağından kolesterol ekstraksiyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. β -Siklodekstrin cam yüzeye kovalent olarak immobilize edilmiştir. İşlevselleştirilmiş cam yüzeyi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Ghee yağındaki kolesterolü uzaklaştırmak için β -siklodekstrin ile fonksiyonelleştirilmiş cam yüzeyi kullanılmıştır. 25 °C’de, 170 rpm ve 2 saatte %78,8 oranında kolesterol azaltılmıştır. Aynı yüzey 10 döngüde kullanılmış ve kolesterol uzaklaştırma işleminde bir azalma gözlenmemiştir. Kolesterol azalması, kolay ve tekrar tekrar kullanım, endüstriyel ölçekte sürekli kullanım imkanı bu yöntemin geleneksel yöntemle göre üstünlüğünü göstermiştir (Tahir ve ark., 2015).

Sürekli akışlı bir adsorpsiyon sütündeki süttten kolesterol uzaklaştırılması yapay sinir ağları (ANN) modeliyle modellenmiştir. Yapay sinir ağları kolesterol uzaklaştırma için kullanılmıştır. Bu model ile farklı koşullar altında kolesterol uzaklaştırma verimi üzerine çalışılmıştır. ANN modeli üç katmanlı ileri beslemeli geri yayılım ağı kullanılarak geliştirilmiştir. ANN modeli oluşturmak için kullanılan veriler, sürekli akışlı bir sütündeki süttten alınan kolesterolün adsorpsiyonu çalışmasından türetilmiştir. Giriş parametreleri; yatak yüksekliği 1-3 cm, temas süresi 0-6 saat ve akış hızı 3-9 mL/dk’dır. Çalışmada kullanılan örnekler inek sütüdür ve yağ içeriği %3-5’tir. Kolesterol uzaklaştırma verimi (%) yapay sinir ağı çıktısı olarak belirlenmiştir. Yüksek korelasyon katsayısı (R^2 ortalama ANN = 0,98), minimum karekök hatası (MSE) ve minimum ortalama karekök hatası (RMSE) ile elde edilen yapay sinirsel ağ modeliyle sütte kolesterol uzaklaştırmasının tahmin edilebilirliğini göstermiştir. Uzaklaştırma verimi %0-67,8 olarak belirlenmiştir. Model sonuçlarının ve deneysel verilerin karşılaştırılmasıyla ANN modelinin, farklı koşullar altında adsorpsiyon yoluyla kolesterol uzaklaştırma işleminin davranışını tahmin edilebilirliğini göstermiştir (Oliveira ve ark., 2015).

Literatürde MOF’ların kolesterol uzaklaştırmada kullanımına dair bir çalışmaya rastlanmamıştır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

Tez çalışmasında kullanılan rafine ayçiçek yağı (Salat, Bunge Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul), tereyağı (Akgıda San. ve Tic. A.Ş., İstanbul) ve Çanakkale’de üretilen küyükbaş hayvanın kuyruk yağı marketlerden satın alınmıştır. Toz aktif karbon (Zag Industrial Chemicals, Bereket Kimya Co., İstanbul, Turkey) ve β -siklodekstrin (Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Germany) yine satın alınmıştır. Kolesterol de (%95, stabilize) Acros Organics Inc. (Geel, Belgium) firmasından satın alınmıştır. Analizlerde kullanılan tüm çözügen ve standartlar Sigma Chem. Co. (St. Louis, USA) veya Merck Co. (Darmstadt, Germany) firmalarından tedarik edilmiştir.

Bu tez çalışmasında kullanılan MOF’lar kendi laboratuvarımızda daha önce gram ölçeğinde sentezlenmiştir. Bu MOF’ların yapısı önceki çalışmalarımızda yayınlanmıştır (Yılmaz ve ark., 2018) ve ayrıca bu MOF’ların kızartma yağının yenilenmesinde kullanılmasına dair bir çalışma da yayınlanmıştır (Yılmaz ve Güner, 2018).

3.2. Yöntemler

3.2.1. Metal Organik Kafes Yapılarının Eldesi

Bu tez çalışmasında laboratuvarında daha önceki çalışmalarla (Yılmaz ve ark., 2018) sentezlenen 7 adet MOF kullanılmıştır. Bunlar;

- 1) Titanyum (IV) butoksite-terephthalat MOF (Ti-MOF),
- 2) Gama-Siklodekstrin-Potasyum tuzu MOF (γ -CD-MOF),
- 3) Crom nitrat- terephthalat MOF (Cr-MOF),
- 4) Alüminyum klorat- terephthalat MOF (Al-MOF),
- 5) Çinko nitrat-furandikarboksilat MOF (Zn-MOF),
- 6) Magnezyum tuzu-format MOF (Mg-MOF),
- 7) Çinko nitrat tetrahidrat-2-metilimidazole MOF (ZIF-8-MOF).

Ti-MOF Vlasova ve ark. (2016) metodundan yararlanılarak, γ -CD-MOF Moussa ve ark. (2016) metodundan yararlanılarak, Cr-MOF Li ve ark. (2014) metodundan yararlanılarak, Al-MOF Ma ve ark. (2014) metodundan yararlanılarak, Zn-MOF, Bu ve ark. (2012) metodundan yararlanılarak, Mg-MOF Spanopoulos ve ark. (2014) metodundan yararlanılarak ve ZIF-8-MOF Park ve ark. (2006) metodundan yararlanılarak sentezlenmiştir.

3.2.2. Çalışmada Kullanılan Diğer Adsorban Maddeler

Çalışmada model yağ, tereyağı ve kuyruk yağındaki kolesterolü uzaklaştırmak amacıyla toz halindeki aktif karbon ve katı formdaki ticari β -siklodekstrin kullanılmıştır. Kullanılan tüm adsorbanlar Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan adsorban maddeler

3.2.3. Model Yağın Hazırlanması

Model yağı oluşturmak amacıyla öncelikle yağın safsızlıklardan arındırılması amaçlanmıştır. Bu nedenle rafine ayçiçek yağı içerisine silika jel 60 ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 30 dk karıştırılmış ve sonra filtelenmiştir. Model yağı hazırlamak için 4,0 g kolesterol 1 kg saflaştırılmış ayçiçek yağına katılıp, karıştırılarak (300 rpm ve 50 °C) tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan model yağ renkli ve kapaklı bir cam şişeye alınarak üzerine azot gazı basılmış ve sıkıca kapatılmıştır. Çalışma süresince bu yağ karanlıkta ve oda sıcaklığında saklanmıştır.

3.2.4. Model Yağın Adsorbanlarla Muamelesi

MOF'lar zor üretildiklerinden ve değerli maddeler olduklarından dolayı adsorban muamelesinde parametrelerin seçiminde ekonomiye dikkat edilmesi öngörülmüştür. Yemeklik yağlardan kolesterol uzaklaştırmada, en iyi adsorbanları belirlemek amacıyla MOF'lar ve diğer adsorban maddeler (β -siklodekstrin ve aktif karbon) model yağa öncelikle ağırlıkça %1,5 katım oranında muamele edilmiştir. Adsorbanların model yağa muamelesini tam olarak sağlamak için 50 °C'de karıştırıcı inkübatörde 1 saat karıştırılmış (350 rpm), sonra filtrelemeyle (Whatman No:4) adsorbanların ayrılması sağlanmıştır. β -Siklodekstrin muamelesi için Yen ve Chen (2000) yönteminden yararlanılmıştır. Bunun

için 50 g model yağ, 0,75 g (%1,5, w/w) β -siklodekstrin ve 100 ml saf su 50 °C'de 350 rpm hız ile 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 6461 xg'de santrifüj edilen karışımdan su fazı ayrıştırılarak atılmış ve yağ fazı renkli şişeye alınmıştır.

3.2.5. Optimum Parametrelerin Belirlenmesi

Muamele edilen yağ örneklerinde kolesterol analizi ve fiziko-kimyasal ölçümler yapılarak, kolesterol uzaklaştırmada en etkili olan adsorban maddeler belirlenmiştir. Ti-MOF ve Al-MOF en iyi sonucu sağladıkları için seçilmişlerdir. Seçilen bu iki adsorban ile en optimum muamele parametrelerini belirlemek amacıyla ileri analizler yapılmıştır. Adsorban katım oranı olarak ağırlıkça %0,5, %1,5 ve %3,0; inkübasyon sıcaklıkları olarak 30 °C, 50 °C, ve 100 °C; ve karıştırma süreleri olarak 30, 60, ve 180 dakika olacak şekilde muameleler yapılmış ve elde edilen örneklerin de yine kolesterol miktarı ölçülmüştür.

3.2.6. Seçilmiş Adsorbanlar ve Parametrelerle Tereyağı ve Kuyruk Yağının Muamele Edilmesi

Çalışmanın bu bölümünde ise seçilen en iyi 2 adsorban (Ti-MOF ve Al-MOF) ve en iyi parametrelerle (%3,0 katım oranı, 50 °C inkübasyon sıcaklığı ve 180 dk inkübasyon süresi) kolesterol uzaklaştırma çalışması tereyağı ve koyun kuyruk yağına uygulanmış ve örneklerde kolesterol ve diğer analizler yapılmıştır.

3.2.7. Adsorbanların Tekrarlı Kullanım Çalışması

Seçilmiş olan 2 adsorban madde (Ti-MOF ve Al-MOF) ve parametrelerle (%3,0 katım oranı, 50 °C karıştırma sıcaklığı ve 180 dk karıştırma süresi), model yağ üzerinden adsorbanların ardışık olarak 5 tekrarlı kullanımları da çalışılmıştır. Yukarıda açıklandığı gibi birinci muameleden sonra, filtre üzerinde toplanan kullanılmış adsorbanlar 3'er kez 10'ar ml'lik hekzan ve 3'er kez de 10'ar ml'lik etanol ile yıkanmış ve 150 °C'de 3 saat kurutulmuşlardır. Daha sonra ikinci kullanım yapılmış ve ardından aynı işlemlerle 5 kez tekrarlı kullanım sağlanmıştır. Her bir muameleden sonra toplanan yağ örneklerinde aynı analizler yapılmıştır.

3.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) Görüntüsü

Adsorbanların görüntü analizi, JEOL JSM-7100F (Japonya) marka taramalı elektron mikroskop (TEM) cihazıyla yapılmıştır. Toz halinde bulunan adsorbanlar, karbon bant üzerine yapıştırılmıştır. Adsorbanların iletkenlik özelliklerini arttırmak amacıyla Quorum

kaplama cihazında 0,8 mbar/Pa vakum uygulanarak 10 mA voltajda Au-Pd (%80-20) kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Görüntüler 10,0 kV'lık voltajla çekilmiştir.

3.2.9. X-ışını Kırınım Deseni (X-RD) Analizi

Adsorbanların kristal yapıları Empyrean model (PANalytical, The Netherland) X-ışını difraksiyon cihazıyla Cu-K α ışını ($\lambda = 0.546$ nm) ile 40 kV voltaj, 40 mA akım 4-40°/0,02° arasında 0,02/0,6 sn hızla analiz edilmiştir.

3.2.10. BET (Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon) Analizi

BET analizi adsorbanların yüzey alanı, por çapları ve hacimlerinin belirlenmesi için yapılmıştır. Analizden önce adsorbanlara 40-150 °C'de 1 saat etüv, 200-300 °C'de 3 saat degas işlemleri gerçekleştirilmiştir. Quantachrome Nova 4000E (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, US) cihazı ve azot gazı ile ölçümler Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduna göre yapılmıştır. Analizde 0,01-2.000 m²/g yüzey alını için ve 3.5-2000 Å por çapı için seçilen aralık değerleridir.

3.2.11. Sabunlaşmayan Madde Miktarının Belirlenmesi

Kontrol ve muamele edilen tüm yağ örneklerinde sabunlaşmayan madde miktarı TSE 894 metoduyla yapılmıştır (TSE, 1970). Öncelikle yağ balonları 103 °C'deki etüve alınarak sabit tartıma getirilmiş ve darası (m₁) alınmıştır. Tereyağı, kuyruk yağı (etüvde sıvı hale gelene kadar bekletilerek) ve model yağdan yaklaşık 5 g numune alarak 2 N etanollü potasyum hidroksitle muamele edilerek geri soğutucuya bağlanmıştır. Yaklaşık 1,5 saat sonra sabunlaşma sağlanmış ve numunenin soğuması beklendikten sonra numune ayırma hunilerine aktarılmıştır. Tek numune için iki ayırma hunisi kullanılmıştır. Birinci huniye numune üzerine öncelikle 100 mL saf su daha sonra 80 mL dietileter eklenmiş ve çalkalanarak faz ayrımının oluşması beklenmiştir. Altta kalan faz (suda çözünen) sabunlaşan, üstte kalan faz (dietileterde çözünen) ise sabunlaşmayan maddeleri barındırmaktadır. Dietileterli kısım ayrıldıktan sonra yıkamanın daha iyi gerçekleşebilmesi için ikinci hunideki 50 mL su bulunan kısma aktarılmış ve aynı işlem iki kez daha tekrar edilmiştir. Dietileterli ekstrakt ikinci ayırma hunisinde toplanmıştır. Tüm sabunlaşmayan maddeleri ayırmak için huniye her seferinde 50'şer mL saf su ilave edilerek çalkalama işlemi gerçekleştirilmiş ve faz ayrımı beklenmiştir. Alt faz atılarak üst faz iyice yıkanmıştır. Yıkamanın tam olarak gerçekleştiğinin belirlenmesi için en son atılan alt fazın içerisine birkaç damla %1'lik fenolftaleyn damlatılarak pembe renk oluşumuna bakılmıştır.

Pembe renk gözlemlendiğinde su fazında çözünen KOH'ın olduğunu ve yıkamanın tam yapılmadığını gösterir. Yıkama pembe renk oluşmayana kadar devam etmiştir. Yıkama sona erdikten sonra yaklaşık 30 dk beklenmiş ve dietileter rotary evaporatöründe uzaklaştırılmıştır. Sabunlaşmayan maddeler bulunan yağ balonları sabit tartıma gelene kadar 103 °C'de etüvde bırakılmış ve desikatöre alınarak soğutulmuştur. Ardından sabit tartım (m_2) gerçekleştirilmiştir. Sabunlaşmayan madde miktarı denklem (3.1) yardımıyla hesaplanarak bulunmuştur.

$$\text{Sabunlaşmayan maddeler (\%)} = [(m_2 - m_1) / m] * 100 \quad (3.1)$$

m = Numune miktarı (g)

m_1 = Yağ balonunun darası (g)

m_2 = Yağ balonu ve sabunlaşmayan madde miktarı (g)

3.2.12. Kolesterol Analizi

Adsorbanlarla muamele edilen model yağ örnekleri, tereyağı ve kuyruk yağındaki kolesterolün belirlenmesi amacıyla, TSE EN ISO 12228 (TSE, 1999) metodundan yararlanılmıştır. Sterol kompozisyonunun ilk aşaması, sabunlaşmayan madde miktarının belirlenmesi analiziyle aynıdır. (3.2.10.) Yalnızca ilk aşamadan önce gaz kromatografi cihazında kolesterol miktarının belirlenmesi için yağ balonları içerisine standart madde olarak %0,2'lik α -kolestanol ilave edilerek işlem gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada elde edilen sabunlaşmayan maddeler, %5'lik etilasetat çözeltisi olacak şekilde çözündürülmüştür. Sterollerini sabunlaşmayan maddeler içerisinden ayırmak amacıyla bazik ortam oluşturulmuştur. Bu nedenle silika kaplı ince tabaka plakalar (TLC) 0,2 N etanollü KOH içerisine 10 saniye boyunca daldırılmıştır. Plakalar önce oda sıcaklığında sonra ise 100 °C'deki etüvde 2 saat boyunca bekletilerek kurumayı sağlanmıştır. Plaka üzerinde küçük delikler açılarak hem α -kolestanol standardı hem de etil asetatta çözülmüş olan numunenin ekimi yapılmıştır. Ekim yapılan plakaların karanlık ortamda oda sıcaklığında kurumayı gerçekleştirilmiştir. Kuruyan plakalar 65:35 (Hekzan:Dietileter) karışımı eklenen yürütme tankının içerisine yerleştirilmiştir. Yürütme tankında bulunan plakalardaki sterollerin basınçla yükselmesinin sağlanması için ortam sıcaklığının 15-20 °C olması gerekmektedir. Sterollerin belirli seviyeye kadar yükseldiği gözlemlendiğinde plakalar tanktan alınarak oda sıcaklığında (25 °C) kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan plakalardaki sterol bantlarının daha iyi gözlemlenebilmesi için üzerine 2,7-diklorofluoresin püskürtülmüştür. Plakalar tekrardan kurumaya bırakılmıştır. Sterol bandının belirlenmesi

için kullanılan α -kolestanolün bandı temel alınmıştır. UV ışık (254 ve 366 nm) altında plaka üzerindeki sterol bandı işaretlenerek kazanmıştır. Whatman No. 4 filtre kağıdı rotary balonları üzerine yerleştirilerek filtre kağıtları 3 kez sıcak etilasetat ile yıkanmıştır. Kazınan parçacıklar Whatman filtre kağıdı üzerine alınarak dietileter ve heksandan geçirilmiştir. Balonda kalan kısmın çözümleri vakumlu döner evaporatörde uçurulmuş ve kalan sterol N₂ gazı altında kurutulmuştur. Sterol örneği gaz kromatografisine verilmek üzere heksanda çözündürülmüştür.

Analize ait çalışma koşulları şöyledir: Kromatografi sistemi: Agilent 7890B Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD). Dedektör: Alev iyonizasyon dedektörü (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD). Otomatik örnekleyici: Agilent G4513A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD). Kolon: DB5, 30 m x 0.25 mm id x 0.10 μ m film kalınlığı (J&W Scientific Co, CA, ABD). Inlet sıcaklığı: 290 °C. Enjektör hacmi: 1 μ L. Split oranı: 1/100. Taşıyıcı gaz: Hidrojen. Akış hızı: 0.8 mL/dk. Fırın sıcaklığı: 60 °C'de 2 dk, 40°C/dk hız ile 220 °C 'de bekleme süresi 1 dk, 5 °C/dk hız ile 310 °C'de bekleme süresi 30 dk. Dedektör sıcaklığı: 300 °C. Dedektör gazları: Hidrojen – 30 mL/dk ; Kuru hava – 400 mL/dk.

3.2.13. Serbest Yağ Asitliği Analizi

Adsorban maddelerle muamele edilen model yağ, tereyağı ve kuyruk yağlarının serbest yağ asitliği değeri AOCSa 5a-40 metodundan yararlanılarak belirlenmiştir (AOCS, 1998). Yağ örneklerinden yaklaşık 2 g erlenlere tartılmıştır. Örneklerin çözünmesi için ayrı bir yerde dietil eter-etanol (1:1, v/v) karışımı eterden gelen asitliği gidermek amacıyla %1'lik fenolftaleyn ve %0,01 N seyreltik etanollü KOH açık pembe renk alana kadar ilave edilmiştir. Bu çözeltilerden 30 mL yağ örneğinin içerisine alınmış, daha rahat sonuç bulmak için seyreltik 0,01 N etanollü KOH ile titre edilmiştir. Serbest yağ asitliği hesaplaması (3.2) eşitliğindeki gibidir.

$$\text{Serbest asitlik (\% linoleik asit cinsinden)} = [(V*0.0282)*100]/m \quad (3.2)$$

$$V = \text{Harcanan } 0.01 \text{ N KOH miktarı (mL)}$$

$$m = \text{Örnek miktarı (g)}$$

$$0,0282 = 1 \text{ mL } 0,1 \text{ N NaOH'ye eşdeğer linoleik asit (g)}$$

3.2.14. Peroksit Sayısı Analizi

Adsorbanlarla muamele edilen model yağ, tereyağı ve kuyruk yağlarının peroksit sayısı değerleri AOCS Cd 8-53 metodundan yararlanılarak analiz edilmiştir (AOCS, 1998). Yaklaşık 1,5 g yağ örneği şilifli bir erlende tartıldıktan sonra çözünmesi için üzerine 10 mL kloroform eklenmiştir. Ardından 15 mL glasiyel asetik asit ve peroksitle reaksiyona girmesi için 1 mL doymuş KI çözeltisi eklenmiştir. Erlenin ağzı kapatılarak 1 dk boyunca çalkalanıp 5 dk karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra ise 75 mL saf su ve 1 mL %1'lik nişasta çözeltisi ilave edilmiştir. 0,01 N sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Titrasyon işlemi renk berrak bir hal alana kadar gerçekleştirilmiş, sarfiyat (harcanan sodyum tiyosülfat miktarı) ile hesaplama işlemi yapılmıştır. Şahit deneme için de aynı basamaklar tekrar edilmiştir. Hesaplama işlemi denklem (3.3) gibidir.

$$\text{Peroksit Sayısı (miliekivalen O}_2\text{/kg)} = (V - V_{\text{Şahit}}) * 10 / m \quad (3.3)$$

$V_{\text{Şahit}}$ = Şahit deney için sarfiyat miktarı (m)

V = Örnek için sarfiyat miktarı (m)

m = Örnek miktarı (g)

3.2.15. Yağ Asidi Kompozisyonunun Belirlenmesi

Rafine ayçiçek yağı, tereyağı ve kuyruk yağında yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesinde David ve ark. (2005)'nin metodundan yararlanılmıştır. Örneklerin önce yağ asitlerinin metil esterleri hazırlanmıştır. Bu bağlamda 100 mg yağ örneği kapaklı test tüpü içerisinde tartılmıştır. Sonrasında yağ içerisine hekzan eklenerek 30 sn boyunca karıştırılması sağlanmıştır. Tüp içerisine 100 mikrolitre 2 N etanollü KOH eklenerek karıştırma işlemi tekrarlanmıştır. Daha sonra santrifüj işlemi (6460 xg, 10dk, Sigma 2-16K, Sartorius, Almanya) uygulanarak berrak kısmı ayrılmış, viallere aktarılmıştır.

Kromatografi sistemi: Agilent 7890B Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD). Dedektör: Alev iyonizasyon dedektörü (FID) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD). Otomatik örnekleyici: Agilent G4513A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD). Kolon: HP-88, 100 m x 0,25 mm çap x 0,2 mikrometre film kalınlığı (J&W Scientific Co, CA, ABD).

Uygulanan analiz koşulları şöyledir: Inlet sıcaklığı: 250 °C. Enjeksiyon hacmi: 1 mikrolitre. Split oranı: 1/50. Taşıyıcı gaz: Hidrojen. Akış hızı: 2 mL/dk. Fırın sıcaklığı: 120 °C'de 1 dk, 10°C/dk hız ile 175 °C 'de bekleme süresi 10 dk, 5 °C/dk hız ile 210

°C’de bekleme süresi 5 dk, 5 °C/dk hız ile 230 °C’de bekleme süresi 5dk. Dedektör sıcaklığı: 280 °C. Dedektör gazları: Hidrojen, 40 mL/dk ; Kuru hava, 450 mL/dk.

Yağ asitlerinin belirlenmesi için aynı koşullar altında gerçekleşen referans yağ asidi metil esterlerinin karışımına (Supelco, Bellefonte, PA, ABD) ait alikonma süreleri göz önünde bulundurularak örneklere ait piklere karşılık gelen yağ asitleri belirlenmiştir.

3.2.16. Aletsel Renk Analizi

Yağ örneklerinin renk ölçümü için Minolta CR-400 Reflektans kolorimetresi (Japonya) kullanılmıştır. CIE sisteminde L değeri için 0 siyah, 100 beyaz; a* değeri için +a* kırmızı, -a* yeşil; b değeri için +b* sarı, -b* mavi ifade etmektedir. Cihaz öncelikle beyaz seramik plakaya sonra ise karşı seramik plaka üzerine yerleştirilmiş boş bir cam petri kutusuna karşı standardize edilmiştir. Yağ numuneleri, petri kutusuna koyulmuş ve beyaz seramik plaka üzerinde cihazın probu yağ örneği içerisine daldırılmış, cihazın okuduğu renk değerleri kaydedilmiştir.

3.2.17. Kırılma İndisi

Model yağ, tereyağı ve kuyruk yağının kırılma indisi değerlerini belirlemek amacıyla Abbe 5 refraktometresi (Bellingham and Stanley, İngiltere) kullanılmıştır. Öncelikle cihaz saf su ile kalibre edilmiştir. Yağ numuneleri prizma yüzeyini kaplayacak şekilde konularak 25 °C’de kırılma indisleri belirlenmiştir.

3.2.18. İstatistiksel Analizler

Bu tez çalışmasında yapılan fiziksel, kimyasal ve bileşim analizlerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde Minitab (2010) paket programı kullanılmıştır. Örnek gruplarında oluşan farklılıkları belirlemek için varyans analizi (ANOVA) ve çoklu karşılaştırma testi (Tukey’s test) kullanılmıştır. Analiz sonuçları; ortalama \pm standart sapma (Ort \pm SD) olarak verilmiştir.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Çalışmada Kullanılan Yağların Yağ Asitleri Kompozisyonu

Bu tezde materyal olarak kullanılan ayçiçek yağı, tereyağı ve kuyruk yağının yağ asitleri bileşimi analiz edilmiş ve sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Ayçiçek yağı, tereyağı ve kuyruk yağının yağ asidi kompozisyonu (%)

Yağ Asidi	Ayçiçek Yağı	Tereyağı	Kuyruk Yağı
Kaproik (C6:0)	-	22,133 ± 0,125 ^{a*}	-
Kaprilik (C8:0)	-	9,157 ± 0,264 ^f	-
Kaprik (C10:0)	-	14,528 ± 0,092 ^d	-
Laurik (C12:0)	-	10,347 ± 0,155 ^e	-
Miristik (C14:0)	-	18,362 ± 0,623 ^c	14,068 ± 0,139 ^b
Miristoleik (C14:1)	-	-	11,749 ± 0,523 ^b
Palmitik (C16:0)	15,471 ± 0,081 ^c	19,816 ± 0,158 ^b	40,084 ± 0,086 ^a
Stearik (C18:0)	3,640 ± 0,045 ^d	-	-
Oleik (C18:1)	28,094 ± 0,120 ^b	5,664 ± 0,094 ^g	-
Linoleik (C18:2)	52,795 ± 0,052 ^a	-	34,121 ± 0,078 ^a

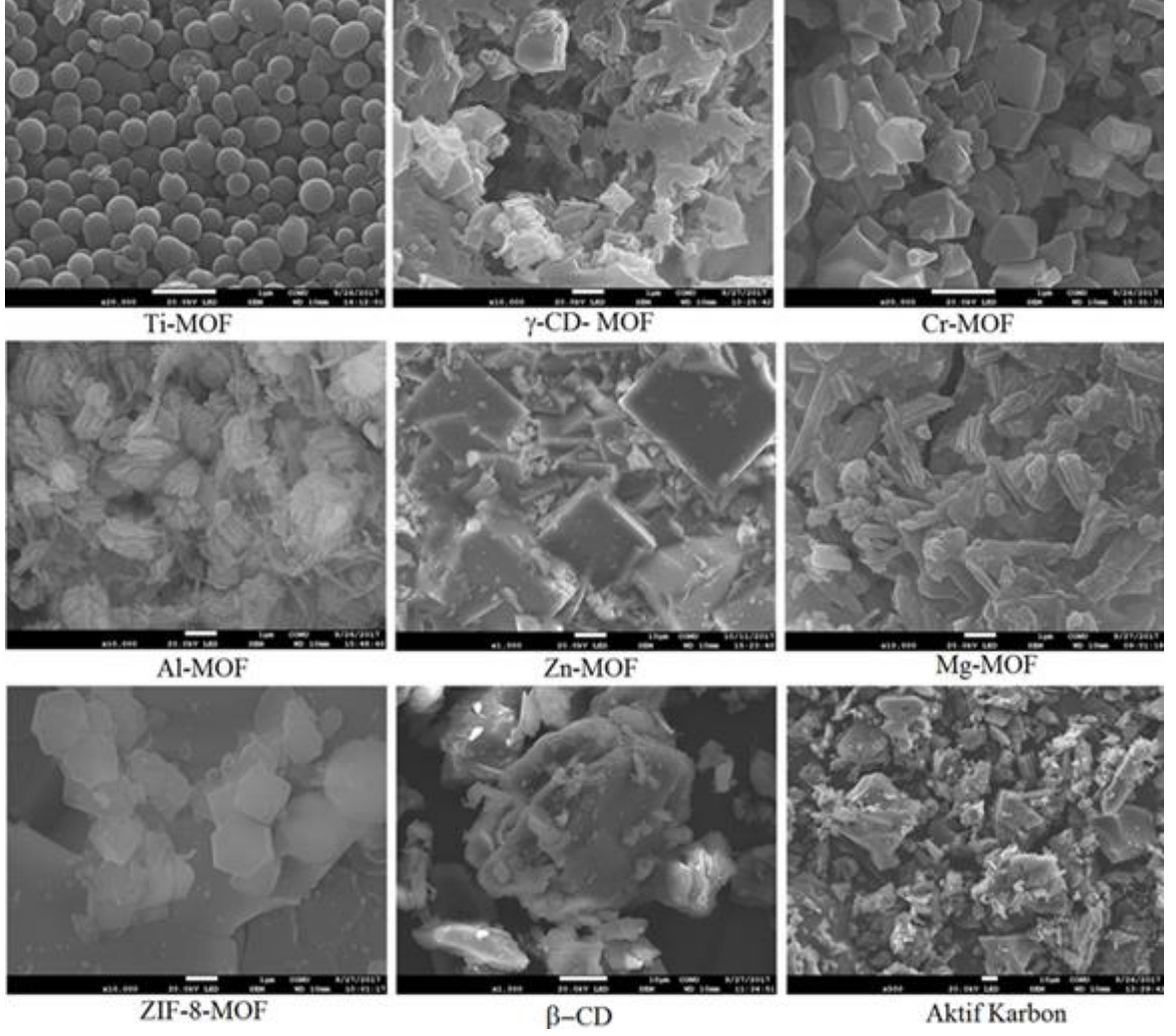
*Her sütunda bulunan küçük harfler incelenen nitelikler bakımından önemli farklılıkları göstermektedir ($p \leq 0,05$)

Verilere göre ayçiçek yağında en yüksek linoleik asit ve onu takiben oleik asit doymamış yağ asitlerinin yaklaşık %80'ini oluştururken doymuş yağ asitlerinden olan palmitik asit, stearik aside oranla daha yüksek bir değere sahip olmuş ve doymuş yağ asitleri yaklaşık %20'lik kısmı oluşturmuştur. Tereyağında yağ asitlerinin yaklaşık %95'lik kısmını doymuş yağ asitleri oluşturmaktadır. En yüksek değerde bulunan doymuş yağ asitleri kaproik asit, miristik ve palmitik asit, doymamış yağ asidi olarak da oleik asit belirlenmiştir. Kuyruk yağında doymuş yağ asitleri yaklaşık %55'lik kısmı oluşturmuştur.

Yağ asitlerinin %40'ı palmitik asite %15'i miristik asite aittir. Doymamış yağ asitlerinden en yüksek değerde linoleik asit, %10-12 oranında ise miristoleik asit belirlenmiştir. Elde edilen bulgular bu yağların bilinen yağ asidi bileşim değerleriyle aynı aralıkta yer almıştır (Nas ve ark., 2001).

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Bu çalışmada daha önce laboratuvarımızda sentezlenen 7 adet MOF'un, ticari olarak satılan β -siklodekstrin ve doğal bir adsorban olan aktif karbonun taramalı elektron mikroskobundaki (SEM) görüntüleri çekilmiştir (Şekil 4.1). Adsorbanların değişik kristal, por ve gözenek yapılarında olduğu gözlenmiştir. Ti-MOF yuvarlak bir araya toplanmış kürecikler şeklinde, γ -CD-MOF düzensiz yığınlar halinde, Cr-MOF daha çok küp kristaller şeklinde, Al-MOF iğne şeklinde kristal yapıda, Zn-MOF kalıplar halinde, aktif karbonun amorf ve gözenekli, β -CD'in amorf yığın yapılı olarak gözlenmiştir. Ma ve ark. (2014) Al-MOF'un, Aydın ve ark. (2015) aktif karbonun taramalı elektron mikroskobundaki görüntüsünü yayınlamışlar ve benzer görüntüler elde etmişlerdir. Küre şeklinden uzun çubuk şekline kadar değişen kristal morfolojileri diğer bazı MOF'lar için yayınlanmıştır (Lee ve ark., 2015).



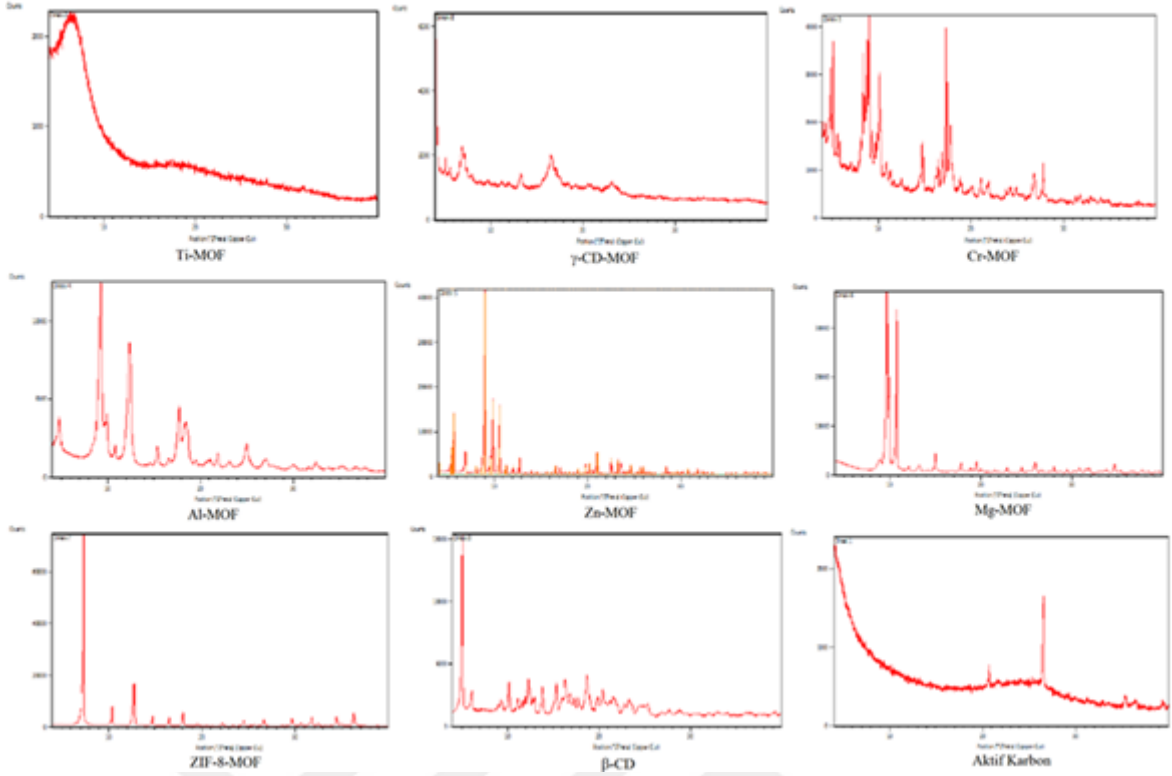
Şekil 4.1. MOF ve doğal killerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

4.3. X-ışını Kırınım Desenleri (X-RD) Analiz Sonuçları

MOF ve doğal killerin X-ışını kırınım desenleri (X-RD) Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Bu analiz katı toz halinde bulunan adsorbanların kristal türlerinin ve yapılarının tanımlanmasını sağlamaktadır.

X-RD verileri metal organik kafes yapıların varlığını doğrular niteliktedir. Ti-MOF'da yaklaşık $4-5^\circ$ de bir ana pik gözlenmiştir. Literatürde daha önce Vlasova ve ark. (2014) tarafından sentezlenen Al ve Ti-MOF'un X-RD analizi yapılmıştır. Bu çalışmada, çalışmamızda kullanılan Al-MOF desenlerine benzer pikler gözlenmiştir. Ti-MOF'daki farklılıkların ise sentez koşulları ve hammaddedeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

γ -CD-MOF deseninde $4-5^\circ$, $12-13^\circ$, $17-18^\circ$ de pikler gözlenmiştir. Literatürde daha önce Smaldone ve ark. (2010) ve Moussa ve ark. (2016) tarafından yapılan X-RD sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Cr-MOF, X-RD deseninde $3, 5, 9, 10, 15, 18^\circ$ de;



Şekil 4.2. Kullanılan MOF ve doğal killerin X-ışını kırınım (X-RD) desenleri

Al-MOF 9, 12, 17-18, 25° de; ZIF-8-MOF deseninde 5, 10, 13° de pikler gözlenmiştir. Yine bu sonuçlar da literatürle benzerlikler göstermektedir. X-RD analiz verileri MOF'lardaki kristal yapının varlığını, bu adsorbanların farklı topografik ve yapısal özellikte olduğunu doğrular niteliktedir. β-Siklodekstrin ve aktif karbonda da kısmi bir kristal yapının varlığı görülmüştür.

4.4. BET (Azot Adsorpsiyon / Desorpsiyon) Analiz Sonuçları

Kullanılan MOF'lar ve doğal adsorbanların yüzey alanı ve por özellikleri belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2.'de gösterilmektedir.

Kullanılan adsorban maddeler arasında yüzey alanı, por hacmi ve por çapı ölçümlerinde yüksek varyasyon gözlenmiştir. Bunun nedeni ise maddelerin birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. En büyük yüzey alanı 1615,52 m²/g ile Al-MOF'da iken, en düşük yüzey alanı 2,14 m²/g ile β-siklodekstrinde ölçülmüştür. En yüksek por hacmi 3,01 cm³/g ile β-siklodekstrinde iken, sadece MOF'lar arasında en yüksek değer 1,50 cm³/g ile γ-CD-MOF'da, en düşük por hacmi 0,17 m³/g ile Ti-MOF'da ölçülmüştür. Por çaplarında en yüksek değer 28147,50 Å ile β-siklodekstrin'de ölçülürken MOF'lar

içerisinde en yüksek değer γ -CD-MOF'de 7051,66 Å olarak ölçülmüştür. En düşük por çapına sahip olan ZIF-8-MOF için 8,84 Å olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Kullanılan adsorbanların yüzey ve por özellikleri

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Pore Çapı (Å)
Ti-MOF	236,43 ± 1,85 ^{d*}	0,17 ± 0,01 ^e	14,45 ± 0,15 ^e
γ -CD-MOF	4,25 ± 0,07 ^g	1,50 ± 0,01 ^b	7051,66 ± 0,05 ^b
Cr-MOF	817,35 ± 14,96 ^c	0,57 ± 0,00 ^d	13,95 ± 0,05 ^e
Al-MOF	1615,52 ± 54,66 ^a	0,76 ± 0,00 ^d	9,38 ± 0,10 ^f
Zn-MOF	29,79 ± 15,12 ^f	1,35 ± 0,01 ^c	903,68 ± 0,05 ^c
Mg-MOF	60,69 ± 5,75 ^e	0,59 ± 0,00 ^d	196,80 ± 0,05 ^d
ZIF-8-MOF	1027,72 ± 49,25 ^b	0,45 ± 0,00 ^d	8,84 ± 0,05 ^f
β -Siklodekstrin	2,14 ± 0,55 ^h	3,01 ± 0,01 ^a	28147,50 ± 0,05 ^a
Aktif Karbon	812,41 ± 2,96 ^c	0,45 ± 0,01 ^d	11,06 ± 0,05 ^f

*Her sütunda bulunan küçük harfler önemli farklılıkları göstermektedir (p≤0.05)

Vaitsis ve ark. (2018) Mg-MOF-74 farklı sentez koşullarına (oda sıcaklığı, solvotermal, mikrodalga, ultrasonik) göre BET yüzey alanlarını sırasıyla 1007, 1564, 1416, 1690 m²/g por hacimleri ise sırasıyla 0,65, 0,76, 0,682, 0,93 cm³/g olarak Zn-MOF-177 için yüzey alanları 4833, 4197, 4898 m²/g; por hacimlerini 1,9, 1,7, 2,3 cm³/g belirtmişlerdir.

Vlasova ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada yüzey alanları Al-MOF için 1196 m²/g, Zn-MOF için 380 m²/g, Ti-MOF için 1310 m²/g; por hacimleri ise 0,76, 0,29, 0,97 cm³/g olarak belirlenmiştir. Kullandığımız MOF'lardan Al-MOF'un yüzey alanı ve por hacimleri benzerlik gösterirken, Ti-MOF ve Zn-MOF'da belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılıkların MOF türüne, sentez metodu ve koşulları, son modifikasyon işlem türlerinde görülen farklılıklardan kaynaklandığı belirtilmiştir (Erden, 2017).

4.5. Kontrol ve Muamele Edilmiş Yağ Örneklerinin Kolesterol Miktarları

Oluşturulan model yağ örneklerine % 1,5 katım oranı, 1 saat karıştıma süresi ve 50 °C muamele sıcaklığı ile yapılan muameleler sonrasında, kolesterol miktarı analizi sonucunda elde edilen bulgular Çizelge 4.3.'de yer almaktadır.

Çizelge 4.3. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş model yağ örneklerinin kolesterol içeriği

	Kolesterol (mg/100 g)	Azalma (%)
Kontrol	382,5 ± 2,1 ^{a*}	-
Ti-MOF	282,0 ± 0,7 ^f	-26,27
γ-CD-MOF	334,5 ± 1,0 ^b	-12,68
Cr-MOF	287,0 ± 0,7 ^e	- 25,00
Al-MOF	277,5 ± 1,0 ^f	-27,45
Zn-MOF	308,0 ± 4,2 ^d	-19,48
Mg-MOF	304,5 ± 0,7 ^d	- 20,39
ZIF-8-MOF	290,0 ± 1,4 ^e	- 24,18
β-Siklodekstrin	256,5 ± 1,4 ^g	- 33,07
Aktif Karbon	319,0 ± 1,4 ^c	- 16,60

*Her sütunda bulunan küçük harfler incelenen nitelikler bakımından önemli farklılıkları göstermektedir ($p \leq 0.05$). Yüzde (%) azalma değerleri kontrol numunesi üzerinden hesaplanmıştır.

Model yağın her bir adsorbanla muamelesi sonucu kontrol numunesine oranla kolesterol miktarında önemli azalmalar gözlenmiştir. Kolesterol uzaklaştırmada en etkili adsorbanlar sırasıyla β-siklodekstrin (%33,07), Al-MOF (%27,45), ve Ti-MOF (%26,27) olarak belirlenirken en az etkili γ-CD-MOF (%12,68) ve aktif karbon (%16,60) olarak belirlenmiştir. β-Siklodekstrin kolesterol uzaklaştırmada literatürde sıkça kullanılan bir adsorban maddesidir. Yen ve Chen (2000) rafine edilmiş domuz yağından, Kwak ve ark. (2002) cheddar peynirinden, Kim ve ark. (2006) tereyağından, Han ve ark. (2008) krem

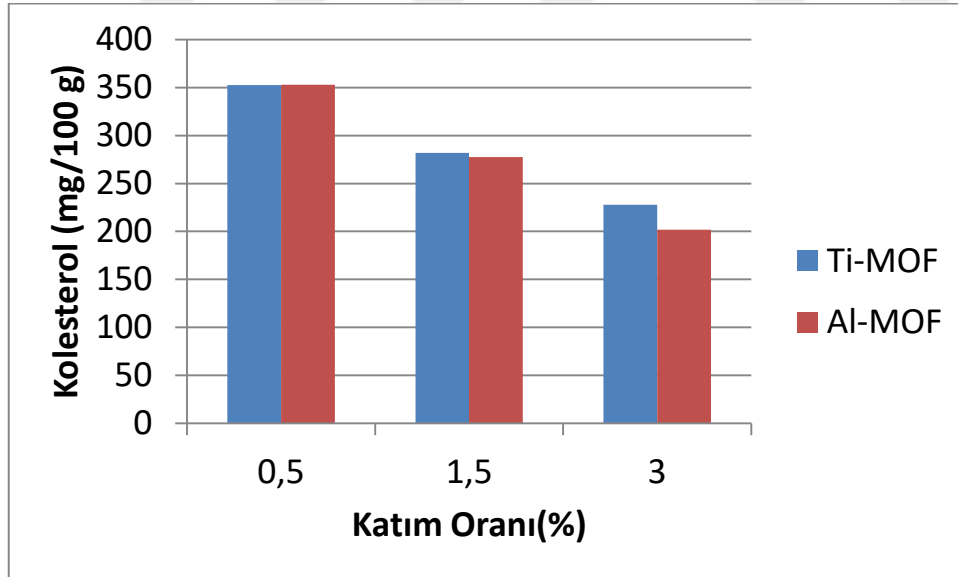
peynirinden, Seon ve ark. (2009) cheddar peynirinden β -siklodekstrin ile yaklaşık %90 oranında kolesterol uzaklaştırılmıştır. Literatürde β -siklodekstrin ile yapılan birçok çalışmada bu değerin yüksek olduğu görülmüştür. Çalışmamızda bu değerin düşük olmasının sebepleri arasında literatüre göre β -siklodekstrin katım oranının düşük olması, ayçiçek yağına dışarıdan kolesterol ilavesiyle çok yüksek konsantrasyona ulaşılması sayılabilir. Ahn ve Kwak (1999) yaptıkları çalışmada bizim çalışmamıza yakın bir oranda %1,6 β -siklodekstrin kullanarak %43,05 oranında kolesterolü uzaklaştırmışlardır. Yaklaşık olarak çalışmamızla benzer sonuç elde edilmiştir.

MOF'ların kolesterol uzaklaştırmada kullanılması ilk olarak bu çalışmada gerçekleştiğinden dolayı karşılaştırma yapılacak başka bir çalışma bulunmamaktadır.

4.6. Optimum Parametrelerin Belirlenmesi

4.6.1. Adsorban Katım Oranı

Model yağda yapılan kolesterol kompozisyonu sonucu seçilen en etkili iki MOF'un (Ti-MOF ve Al-MOF) farklı adsorban katım oranlarında kolesterol adsorplama kapasiteleri, yağda kalan kolesterolün analiziyle Şekil 4.3.'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Adsorban katım oranının kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi

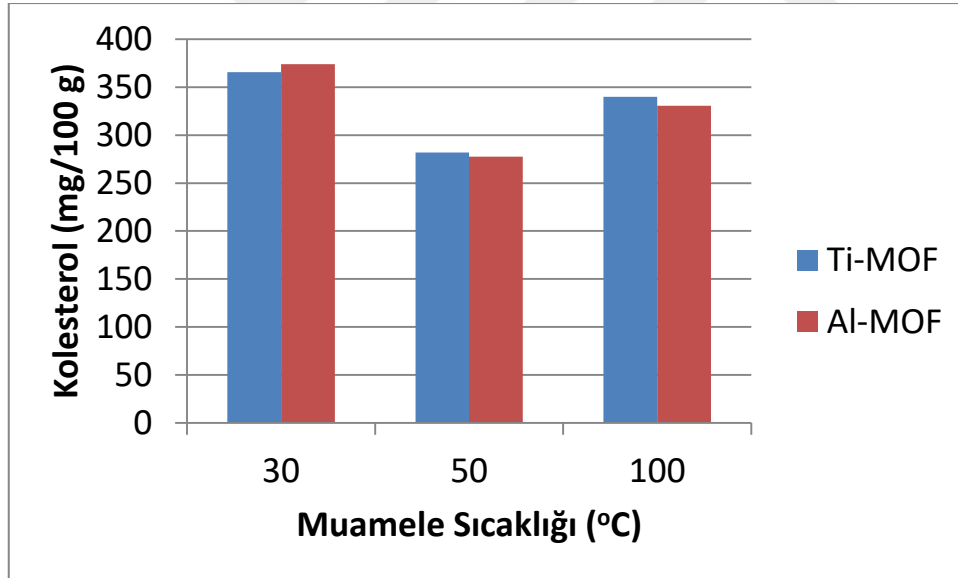
Seçilen Ti-MOF ve Al-MOF'un model yağ üzerinden %0,5 , %1,5 ve %3,0 olmak üzere üç farklı katımı diğer parametreler (60 dk muamele süresi ve 50 °C muamele sıcaklığı) sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Verilere dayanarak katım oranı arttıkça Ti-MOF ve Al-MOF'un adsorplama kapasitesinin arttığı ve kolesterolün uzaklaşmasında daha

etkili olduğu gözlenmektedir. %0,5 katım oranıyla iki MOF arasında önemli bir farklılık gözlenmezken katım oranı arttıkça Al-MOF'un adsorplamada daha etkili olduğu görülmektedir.

Ahn ve Kwak (1999) gerçekleştirdikleri çalışmada, diğer faktörlerden bağımsız olarak ortalama kolesterol miktarındaki azalmanın β -siklodekstrin konsantrasyonu arttıkça arttığını belirlenmişlerdir. Han ve ark. (2007) β -siklodekstrin ile katım oranlarında yaptıkları çalışmada katım oranının arttıkça kolesterol adsorplama kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Çalışmada %10'a kadar olan katımın etkili olduğu daha fazla oranlarda ise farklılık göstermediğini belirlemişlerdir. Bu çalışmalar adsorban katım oranının kolesterolü adsorplama kapasitesinde etkili olduğu bulgusunu desteklemektedir.

4.6.2. Muamele Sıcaklığı

Seçilen en etkili iki MOF'un (Ti-MOF ve Al-MOF) farklı muamele sıcaklıklarının kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi Şekil 4.4.'te gösterilmektedir.



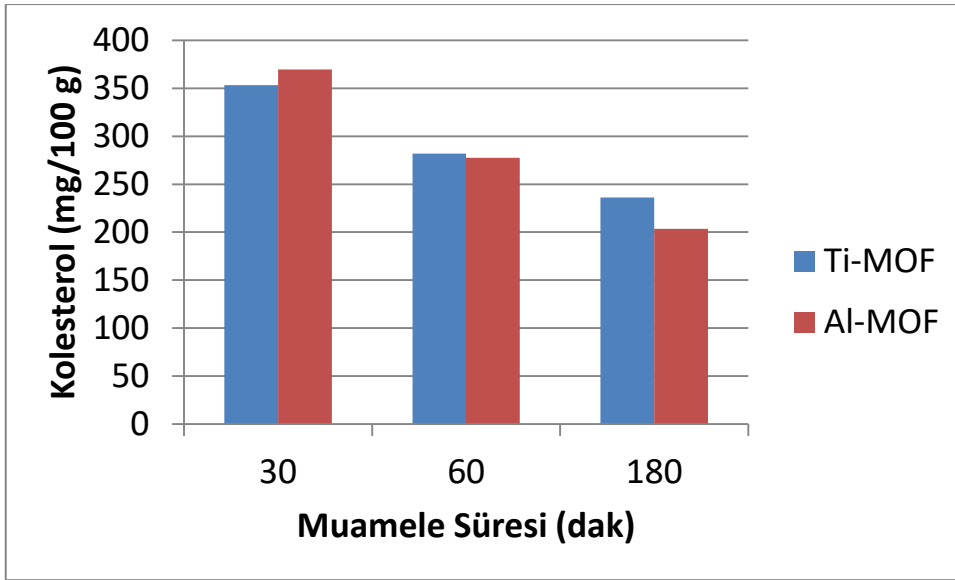
Şekil 4.4. Muamele sıcaklığının kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi

Ti-MOF ve Al-MOF'un muamele sıcaklığının etkisi belirlenirken üç farklı (30, 50, 100 °C) sıcaklık kullanılmış ve diğer parametreler (%1,5 katım oranı ve 60 dk muamele süresi) sabit tutulmuştur. MOF'ların 30 °C'deki muamele sıcaklığına göre 100 °C'nin kolesterol adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak bu adsorbanlar için en uygun sıcaklığın 50 °C olduğu ve bu sıcaklıkta daha yüksek bir etki gösterdiği belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta, adsorban üzerine tutunan kolesterolün kinetik

enerjiden dolayı yeniden çözünerek yağa geçtiği üzerinde durulmuştur. Öte yandan düşük sıcaklıkta ise, kolesterolün adsorban maddelerin por içlerine yeterince nüfuz edemediği düşünülmüştür. Han ve ark. (2007) β -siklodekstrin karıştırma sıcaklığı (40, 45, 50, 55, 60 °C) ile yaptıkları çalışmada 40 ve 45 °C önemli bir değişim görmezken 50 °C'den itibaren kolesterol adsorplama kapasitesinde düşüş gözlemlenmiştir.

4.6.3. Muamele Süresi

Seçilen en etkili iki MOF'un (Ti-MOF ve Al-MOF) belirlenen muamele sürelerinde kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi Şekil 4.5.'te gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Muamele süresinin kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi

MOF'lar model yağ üzerinden 30, 60 ve 180 dk olmak üzere üç farklı sürede muamele edilmiş ve diğer (%1,5 katım oranı ve 50 °C muamele sıcaklığı) parametreler sabit tutulmuştur. Her iki MOF'ta da muamele sürelerinin kontrol grubuna (384 mg/100g) göre kolesterol uzaklaştırmada etkili olduğu gözlenmiştir. MOF'ların kolesterol adsorplama kapasitesine etkisi, muamele süresinin artmasıyla birlikte artmıştır. 30 dk'da Al-MOF'un adsorplama kapasitesi Ti-MOF'a oranla biraz daha etkili olurken 60 ve 180 dk'larda Ti-MOF daha çok etki göstermiştir. Genel olarak muamele süresinin artışı, kolesterol uzaklaştırılmasına olumlu etki sağlamıştır. Alonso ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada süt yağından β -siklodekstrin ile kolesterol uzaklaştırmada 15, 20, 25 dk muamele sürelerinin anlamlı bir değişikliğe neden olmadıklarını belirlemişlerdir. Bu çalışmaya göre adsorbanların düşük muamele süresi ve düşük aralıklı değişimlerden pek

etkilenmedikleri, en etkili muamele süresinin 6 saat olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmamızda kullanılan adsorbanlarla daha yüksek ve geniş aralıklı süreler belirlenip karşılaştırma yapılarak yüksek sıcaklıkta adsorplama kapasitesinin etkili olduğu doğrulanmıştır. Han ve ark (2007) yaptıkları çalışmada β -siklodekstrinin düşük muamele sürelerinin (10, 20 dk) adsorplama kapasitesini pek etkilemediği 30, 40, 50 dk sürelerde giderek artarak etkili olduğunu belirlemişlerdir. Literatürdeki bu çalışmalar da bizim çalışmamızı destekler niteliktedir.

4.7. Tekrarlı Kullanım Sonuçları

Model yağa uygulanan adsorbanların (Ti-MOF ve Al-MOF) tekrarlı kullanımlarındaki kolesterol adsorplama etkenlikleri Şekil 4.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Seçilmiş adsorbanlarda kullanım sayısının adsorbanların aktivitelere etkisi

Seçilmiş adsorbanların beş tekrarlı kullanımı gerçekleştirilmiştir. İlk kullanımda adsorbanların kolesterol adsorplama kapasitesi %100 olarak kabul edilmiştir. Ti-MOF'un ikinci kullanımında aktivitesinde düşüş görülmemiş, ancak kullanım sayısı arttıkça aktivitesi de azalmaya başlamıştır. Al-MOF'da ise adsorbanların kullanım sayısı arttıkça aktivitesinin düştüğü gözlenmiştir. Ancak MOF'ların aktivitesinde düşüş gözlenirse de beşinci kullanıma kadar %80'nin altına inmemiştir. Bu da beş tekrarlı kullanıma kadar aktivitesinin büyük bir kısmını koruduklarını göstermektedir. Çalışmamızda adsorbanların tekrarlı kullanımlarının mümkün olduğu belirlenmiştir. Tahir ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada β -siklodekstrinin on tekrarlı kullanımını gerçekleştirmiş ve etkinliğinde

herhangi bir azalmanın olmadığını belirlemişlerdir. Uygulanan bu çalışma da adsorbanların tekrarlanabilir olduğunu desteklemektedir.

4.8. Model Yağa Uygulanan Fiziko-Kimyasal Analizler

4.8.1. Aletsel Renk ve Kırılma İndisi

Model yağ örneğine adsorbanların (%1,5 katım oranı, 1 saat karıştırma süresi ve 50 °C muamele sıcaklığı) ilave edilmesiyle yapılan renk analizi ve kırılma indisi Çizelge 4.4.'te yer almaktadır.

Çizelge 4.4. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş (%1,5 katım oranı, 60 dk karıştırma, 50 °C) model yağ örneklerinin fiziksel özellikleri

	L	a*	b*	Kırılma indisi (25 °C)
Kontrol	24,20 ± 0,04 ^{a*}	1,06 ± 0,01 ^a	4,62 ± 0,05 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
Ti-MOF	23,55 ± 0,03 ^a	- 0,80 ± 0,04 ^b	4,51 ± 0,04 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
γ-CD-MOF	25,86 ± 0,17 ^a	- 0,99 ± 0,06 ^b	4,04 ± 0,08 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
Cr-MOF	24,57 ± 0,36 ^a	- 1,048 ± 0,03 ^b	3,88 ± 0,03 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
Al-MOF	23,93 ± 0,08 ^a	- 0,94 ± 0,04 ^b	4,35 ± 0,01 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
Zn-MOF	24,59 ± 0,19 ^a	- 1,11 ± 0,02 ^b	4,28 ± 0,02 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
Mg-MOF	24,17 ± 0,45 ^a	- 1,07 ± 0,01 ^b	4,62 ± 0,03 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
ZIF-8-MOF	24,47 ± 0,08 ^a	- 1,07 ± 0,04 ^b	4,41 ± 0,01 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
β-Siklodekstrin	24,89 ± 0,03 ^a	-1,14 ± 0,04 ^b	4,52 ± 0,05 ^a	1,452 ± 0,00 ^a
Aktif Karbon	24,04 ± 0,03 ^a	1,04 ± 0,04 ^a	3,68 ± 0,02 ^a	1,452 ± 0,00 ^a

*Her sütunda bulunan küçük harfler incelenen nitelikler bakımından önemli farklılıkları göstermektedir ($p \leq 0.05$)

Aletsel renk analizinde L; parlaklık, a*; yeşil-kırmızı b*; mavi-sarı renkleri ifade etmektedir. Adsorbanlarla muamele sonrasında numunelerin L değerlerinde istatistiksel olarak bir fark gözlenmemiştir ($p > 0.05$). Örneklerin a* değerlerinde aktif karbon

haricindeki adsorbanlarla muamele sonrasında azalma olduğu, +a (kırmızı) değerinden –a (yeşil) değerine yaklaştığı gözlenmiştir. Örneklerin b* değerinde ise numunelerde renklere bağlı istatistiksel olarak bir değişim gözlenmemiştir ($p>0.05$).

Adsorbanlarla muamele edilmiş model yağ örneklerinin 25 °C’de ölçülen kırılma indisi değerlerinde istatistiksel olarak önemli bir fark gözlenmemiştir ($p>0.05$). Kırılma indisi değeri bütün adsorbanlar için 1,452 olarak kaydedilmiştir. Adsorbanlarla muamele ile kırılma indisinin değişmemesi beklenen bir durumdur. Çünkü adsorban muamelesinin yağın yağ asidi bileşimini değiştirmedığı bilinmektedir.

4.8.2. Serbest Yağ Asitliği, Peroksit Sayısı ve Sabunlaşmayan Madde Miktarı

Model yağ örneğinde adsorbanların muamelesi sonrasında gerçekleştirilen kimyasal analizlerin (serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, sabunlaşmayan madde) sonuçları Çizelge 4.5.’te yer almaktadır.

Adsorbanlarla muamele edilmiş model yağdaki serbest asitlik değerlerinde kontrole göre bir miktar azalma meydana gelmiştir. Ti-MOF, Al-MOF, Zn-MOF, Mg-MOF ile muamele edilen model yağdaki serbest asitlik değeri istatistiksel olarak kontrolden farklı çıkmamıştır ($p>0.05$). γ -CD-MOF, Cr-MOF, ZIF-8-MOF, β -CD, aktif karbon ile muamele edilen model yağdaki serbest asitlik değeri istatistiksel olarak kontrolden farklı çıkmıştır ($p\leq 0.05$). İlave edilen bu adsorbanların serbest asitlik değerlerinin kontrole göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Adsorbanlar arasında en iyi sonucu γ -CD-MOF ve Cr-MOF sağlamıştır. Vlasova ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada Zn-MOF, Ti-MOF ve Al-MOF adsorbanlarının ayçiçek yağı ile muamelesi sonucu serbest asitlik değerlerinin kontrol grubuna göre azalma gösterdiğini belirlemişlerdir.

Adsorbanlar arasında peroksit sayısında istatistiksel olarak farklılıklar oluşmuştur ($p\leq 0.05$). Türk Gıda Kodeksi (2012)’ne göre rafine yağlardaki peroksit sayısının en çok 10 meq O_2/kg yağ olması gerekmektedir. Ancak bizim çalışmamızda kontrol grubundaki elde edilen peroksit sayısı 27,62 meq O_2/kg yağ olarak belirlenmiştir. Bunun sebebinin model yağ oluştururken ayçiçek yağına kolesterol ilavesinde kolesterolün yüksek sıcaklıkta (50 °C) uzun sürede (30 dk) çözündürülmesi olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlarda Ti-MOF, γ -CD-MOF, Cr-MOF, Al-MOF, Mg-MOF ve ZIF-8-MOF kontrolden düşük olarak belirlenmiştir. Aktif karbonla muamele edilen yağdaki peroksit sayısında kontrolden istatistiksel olarak fark gözlenmemiştir. Adsorbanların peroksit sayısını düşürmesi beklenen bir sonuçtur. Ancak Zn-MOF ve β -siklodekstrin adsorbanlarındaki değerler kontrolden yüksek değerde çıkmıştır. Bunun sebepleri ise adsorbanların süzülmesi

aşamasında uzun süre süzme işleminin gerçekleştirilmesi ve bazı adsorbanların bulanıklık yapmasından dolayı birkaç defa süzme işlemi gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.5. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş (%1,5 katım oranı, 60 dk karıştırma, 50 °C) örneklerin kimyasal özellikleri

	Serbest Asitlik (Linoleik Asit %)	Peroksit Sayısı (meqO₂/kg)	Sabunlaşmayan Madde (%)
Kontrol	0,15 ± 0,03 ^{a*}	27,62 ± 0,88 ^b	14,85 ± 2,08 ^a
Ti-MOF	0,13 ± 0,02 ^{ab}	23,50 ± 1,85 ^c	12,47 ± 1,21 ^b
γ-CD-MOF	0,11 ± 0,02 ^b	23,95 ± 2,34 ^c	13,72 ± 1,85 ^{ab}
Cr-MOF	0,11 ± 0,01 ^b	21,97 ± 1,88 ^c	12,65 ± 1,76 ^b
Al-MOF	0,13 ± 0,04 ^{ab}	21,07 ± 1,80 ^c	12,52 ± 2,02 ^b
Zn-MOF	0,14 ± 0,01 ^a	39,81 ± 0,92 ^a	12,40 ± 1,84 ^b
Mg-MOF	0,13 ± 0,01 ^{ab}	20,02 ± 0,93 ^c	12,80 ± 2,15 ^b
ZIF-8-MOF	0,12 ± 0,01 ^b	21,38 ± 0,89 ^c	13,52 ± 1,92 ^{ab}
β-Siklodekstrin	0,12 ± 0,02 ^b	40,31 ± 3,07 ^a	11,20 ± 1,56 ^{bc}
Aktif Karbon	0,12 ± 0,03 ^b	28,29 ± 1,38 ^b	14,08 ± 1,64 ^a

*Her sütunda bulunan küçük harfler incelenen nitelikler bakımından önemli farklılıkları göstermektedir ($p \leq 0,05$)

Muameleler arasında sabunlaşmayan madde miktarında istatistiksel olarak farklılıklar gözlenmiştir. γ-CD-MOF, ZIF-8-MOF, aktif karbon muamelesi sonucu sabunlaşma miktarlarında istatistiksel olarak kontrolden farklılık göstermemiştir ($p > 0,05$). Diğer adsorbanların ilavesi sabunlaşmayan madde miktarında istatistiksel olarak önemli derecede azalma gözlenmiştir ($p \leq 0,05$). En çok azalmayı β-siklodekstrin sağlamıştır. MOF'lar arasında ise en çok azalma Ti-MOF, Cr-MOF, Al-MOF, Mg-MOF olmuş ve bu MOF'lar arasında istatistiksel olarak fark gözlenmemiştir.

4.9. Tereyağına Uygulanan Fiziko-Kimyasal Analiz Sonuçları

Kolesterol adsorplama kapasitesinde en etkili parametreler (%3,0 katım oranı, 50 °C, 180 dk karıştırma süresi) ve seçilen iki MOF (Ti-MOF ve Al-MOF) ile literatürde en fazla kullanılan adsorban maddesi β -siklodekstrin ile muamele edilen tereyağı örneğinin fiziksel ve kimyasal analizlerin sonuçları Çizelge 4.6.'te yer almaktadır.

Adsorbanlarla muamele edilen tereyağı örneğinin L (parlaklık) değerlerinde istatistiksel olarak fark belirlenmemiştir ($p>0.05$). Örneklerin a* değerlerinde β -siklodekstrinin kontrole göre farklılık bulunmazken, Ti-MOF ve Al-MOF kontrol grubuna göre istatistiksel olarak önemli farklılık göstermiş, bu iki MOF'ta -a (yeşil) değerine yaklaştığı gözlenmiştir ($p\leq 0.05$). Örneklerin b* değerlerinde ise istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p>0.05$).

Seçilen adsorbanların tereyağı ile muamelesi sonucu serbest yağ asitliği sonuçları % kaproik asit cinsinden gösterilmektedir. Adsorbanlarla muamele edilen tereyağı örneklerinde kontrol grubuna oranla serbest yağ asitliğinde istatistiksel olarak önemli azalma belirlenmiştir. Ti-MOF, Al-MOF, β -siklodekstrin adsorbanları arasında istatistiksel olarak önemli fark gözlenmemiştir. Han ve ark. (2008) krem peynirinde β -siklodekstrin muamelesiyle yaptıkları çalışmada serbest asitlik değerinin kontrol grubuna göre istatistiksel olarak önemli ölçüde azaldığını belirlemişlerdir.

Adsorbanlarla muamele edilen tereyağının peroksit değerlerinde kontrole göre istatistiksel olarak önemli düşüş gözlenmiştir. En fazla azalma gösteren adsorbanlar Ti-MOF ve β -siklodekstrin olarak belirlenmiş ve bu adsorbanlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır. Vlasova ve ark. (2016) Ti-MOF, Zn-MOF ve Al-MOF ile bitkisel yağlar üzerinde yaptıkları çalışmada serbest asitlik ve peroksit değerlerini düşürdüğünü ve en etkili adsorbanın Ti-MOF olduğunu belirlemişlerdir. Yen ve Chen (2000) domuz yağında yaptıkları çalışmada β -siklodekstrin ilavesiyle oksidasyon stabilitesini arttırdığını ortaya koymuşlardır.

Çizelge 4.6. Kontrol ve muamele edilmiş (%3,0 katım oranı 50°C , 180 dk karıştırma süresi) tereyağı örneklerinin fiziksel ve kimyasal

	L	a*	b*	Serbest Yağ Asitliği (% Kaproik Asit)	Peroksit Sayısı (meq O₂ /kg)	Kolesterol (mg/100 g)
Kontrol	23.48 ± 0.026 ^{a*}	- 0.23 ± 0,070 ^a	8.49 ± 0.046 ^a	0.74 ± 0.03 ^a	11.42 ± 0.46 ^a	281.639 ± 0.90 ^a
Ti-MOF	23.67 ± 0.021 ^a	- 0.40 ± 0.014 ^b	8.62 ± 0.064 ^a	0.57 ± 0.06 ^b	6.62 ± 0.89 ^b	217.181 ± 0.28 ^b
Al-MOF	22.60 ± 0.068 ^a	- 0.35 ± 0.035 ^b	8.14 ± 0.033 ^a	0.48 ± 0.11 ^b	9.04 ± 1.11 ^c	213.581 ± 1.70 ^c
β-Siklodekstrin	21.64 ± 0.125 ^a	- 0.26 ± 0.049 ^a	8.70 ± 0.113 ^a	0.58 ± 0.04 ^b	6.28 ± 0.49 ^b	214.632 ± 2.06 ^c

*Her sütunda bulunan küçük harfler incelenen nitelikler bakımından önemli farklılıkları göstermektedir (p≤0.05)

Adsorbanlarla muamele edilen tereyağı örneğinin kolesterol miktarında en fazla düşüşü Al-MOF (%24,0) ve β -siklodekstrin (%23,8) sağlamıştır. Bu iki adsorban arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmamıştır. Ti-MOF ile de kolesterol miktarında azalma sağlanmış ve kontrol grubundan istatistiksel olarak önemli fark göstermiştir. Kim ve ark. (2006), Dias ve ark. (2010) yaptıkları çalışmalarda tereyağına β -siklodekstrin muamelesiyle kolesterolün yaklaşık %90 oranında uzaklaşmasını sağlamışlardır. Çalışmamızda β -siklodekstrinle kolesterolün daha düşük seviyede azaldığı görülmektedir. Bunun sebepleri çalışmamızda kullanılan adsorban oranının ve karıştırma sürelerinin bu çalışmalara göre daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kim ve ark. (2006) çalışmada katım oranı %10; Dias ve ark. (2010) çalışmada katım oranları %10-15-20, karıştırma süreleri ise 3, 6, 12 saat olarak belirlemişlerdir.

4.10. Kuyruk Yağına Uygulanan Fiziko-Kimyasal Analiz Sonuçları

Seçilen en etkili parametreler (%3,0 katım oranı, 50°C, 180 dk karıştırma süresi) ve Ti-MOF, Al-MOF, β -siklodekstrin ile muamele edilen kuyruk yağının fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 4.7.'da yer almaktadır.

Adsorban maddelerle muamele edilen kuyruk yağı örneklerinde L (parlaklık) ve a* (kırmızı-yeşil) değerlerinde istatistiksel olarak fark belirlenmemiştir. Öte yandan b* değerlerinde ise kontrole göre +b (sarı) değerinde azalma tespit edilmiştir. En fazla azalma Al-MOF'da gözlenmiş, Ti-MOF ve β -siklodekstrin arasında istatistiksel olarak fark belirlenmemiştir.

Serbest asitlik değerlerinde adsorbanlarla muamele sonrası bir miktar azalma gözlenirse de istatistiksel olarak fark oluşturmamıştır. Yen ve Tsai (1995) tarafından yapılan çalışmada domuz yağının β -siklodekstrin ile muamelesi sonucu serbest yağ asitliği değerinin önemli ölçüde azaldığını belirlemişlerdir. Peroksit sayısı değerlerinde adsorbanlarla muamele edilen kuyruk yağında kontrol grubuna göre istatistiksel olarak önemli azalma tespit edilmiştir. Ancak adsorbanlar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmamıştır. Yen ve Tsai (1995) tarafından yapılan çalışmada domuz yağında β -siklodekstrin muamelesiyle peroksit değerinde az oranda bir artış belirlerken, Yen ve Chen (2000) tarafından yapılan çalışmada domuz yağına β -siklodekstrin muamele edilmesi ile peroksit değerinde önemli düzeyde azalma olduğunu tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.7. Kontrol ve muamele edilmiş (%3,0 katım oranı, 50 °C, 180 dk karıştırma süresi) kuyruk yağı örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

	L	a*	b*	Serbest Yağ Asitliği (% Palmitik Asit)	Peroksit Sayısı (meq O₂ /kg)	Kolesterol (mg/100 g)
Kontrol	22,95 ± 0,040 ^{a*}	-1,08 ± 0,065 ^a	5,17 ± 0,031 ^a	0,74 ± 0,01 ^a	13,89 ± 0,07 ^a	90,43 ± 2,01 ^a
Ti-MOF	22,60 ± 0,049 ^a	- 1,04 ± 0,040 ^a	4,54 ± 0,055 ^b	0,75 ± 0,12 ^a	7,48 ± 1,81 ^b	81,95 ± 1,10 ^b
Al-MOF	22,13 ± 0,053 ^a	- 0,60 ± 0,031 ^a	3,80 ± 0,017 ^c	0,59 ± 0,12 ^a	7,65 ± 1,80 ^b	56,71 ± 0,13 ^d
β-Siklodekstrin	23,05 ± 0,096 ^a	-1,22 ± 0,60 ^a	4,54 ± 0,050 ^b	0,68 ± 0,01 ^a	7,42 ± 0,29 ^b	67,21 ± 2,03 ^c

*Her sütunda bulunan küçük harfler incelenen nitelikler bakımından önemli farklılıkları göstermektedir (p ≤ 0,05)

Adsorbanlarla muamele edilen kuyruk yağının kolesterol miktarında kontrol grubuna göre istatistiksel olarak önemli düzeyde bir azalma belirlenmiştir. Kolesterolün adsorpsiyonunda en etkili adsorban Al-MOF (%37,3) olurken diğer adsorbanlar da sırasıyla β -siklodekstrin (%25), Ti-MOF (%9,4) olarak tespit edilmiştir. Yen ve Chen (2000) yaptıkları çalışmada işlem görmemiş domuz yağından %4 β -siklodekstrin adsorbanını kullanarak kolesterol miktarının yaklaşık %80, Yen ve Tsai (1995) domuz yağından β -siklodekstrin ile %90 oranında kolesterolü uzaklaştırdıklarını belirlemişlerdir. Yen ve Tsai (1995) tarafından yapılan çalışmada domuz yağında β -siklodekstrin muamelesiyle peroksit değerinde az oranda bir artış belirlerken, Yen ve Chen (2000) tarafından yapılan çalışmada domuz yağına β -siklodekstrin muamele edilmesi ile peroksit değerinde önemli düzeyde azalma olduğunu tespit etmişlerdir.

Sonuç olarak, MOF'ların adsorban madde olarak kullanılmasıyla sadece hazırlanan model yağda değil, aynı zamanda gerçek örnekler olan tereyağı ve kuyruk yağında da önemli oranlarda kolesterol uzaklaştırılmıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada laboratuvarımızda daha önceki çalışmalarla sentezlenen 7 adet MOF, ticari β -siklodekstrin ve aktif karbon adsorban maddeleri kullanılarak model yağ üzerinden adsorbanların kolesterole olan etkileri belirlemeye çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle temizlenmiş, kolesterolün adsorbe edilmesinde en fazla sırasıyla %33,07, %27,45 ve %26,27 oranlarında β -siklodekstrin, Al-MOF, Ti-MOF ile sağlanmıştır. Kolesterol uzaklaştırmada seçilen en etkili iki MOF ile en uygun parametreleri belirlemek amacıyla MOF katım oranları %0,5, %1,5 ve %3,0; muamele sıcaklıkları olarak 30 °C, 50 °C ve 100 °C; karıştırma süreleri olarak da 30, 60, 180 dk olacak şekilde uygulanmıştır. Seçilen parametrelerin her birinde uzaklaşma gerçekleşmiş ancak kolesterol adsorpsiyonunun en fazla sağlandığı parametreler %3,0 katım oranı, 50 °C sıcaklık ve 180 dk karıştırma süresi olarak belirlenmiştir. Belirlenen parametreler ve en etkili iki MOF seçilerek tereyağı ile kuyruk yağındaki kolesterolü uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Seçilen en etkili MOF tekrarlı kullanım ile aktivitelerinin etkinliği belirlenmiştir. Buna göre beş tekrarlı kullanımda bile aktivitelerinin büyük bir kısmının (%80) korudukları görülmüştür.

MOF ve diğer adsorbanların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsüne göre Ti-MOF küreler halinde, Al-MOF iğne şeklinde kristal yapıda, β -CD-MOF düzensiz yığınlar halinde, Cr-MOF küp kristal şekilli, Zn-MOF kalıplar halinde, β -siklodekstrin amorf yığın halinde, aktif karbon amorf ve kısmen kristal halinde gözlemlenmiştir. Al-MOF ve aktif karbon şekilleri literatürle desteklenmiştir. X-RD analiz sonuçlarına göre Ti-MOF'un yapısında literatüre göre farklılıklar olduğu gözlenmiş, bu farklılıkların hammadde ve sentez şartlarından kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Diğer MOF'ların X-ışını kırınım desenleri için literatürle benzer sonuçlar elde edilmiştir. BET analizi sonuçlarına göre yüzey alanı en büyük Al-MOF (1615,52 m²/g), en küçük yüzey alanı β -siklodekstrin (2,14 m²/g) MOF'lar arasında en küçük yüzey alanı ise β -CD-MOF; en düşük por hacmi Ti-MOF (0,17 cm³/g), en yüksek β -siklodekstrin (3,01 cm³/g); en yüksek por çapı β -siklodekstrin (28147,50 Å), en düşük ise ZIF-8-MOF (8,84 Å) olarak ölçülmüştür.

%1,5 katım oranı 50 °C ve 60 dk karıştırma süresi parametreleri uygulanan MOF ve doğal adsorbanlarla muamele edilen model yağın renk analizinde L ve b* değerlerinde önemli bir farka rastlanmamıştır. Örneklerin a* değerlerinde ise azalma tespit edilmiştir. Adsorbanların kırılma indisine etkisi gözlenmemiştir. γ -CD-MOF, Cr-MOF, ZIF-8-MOF,

β -CD, aktif karbon adsorbanlarının serbest asitliđi dūřurdūđu, Ti-MOF, γ -CD-MOF, Cr-MOF, Al-MOF, Mg-MOF ve ZIF-8-MOF adsorbanlarının ise peroksit sayısını dūřurdūđu belirlenmiřtir. Sabunlařmayan madde miktarında Ti-MOF, Cr-MOF, Al-MOF, Mg-MOF, β -siklodekstrin adsorbanlarının dūřuř sađladıđı, en fazla dūřuřun β -siklodekstrine ait olduđu tespit edilmiřtir.

Tereyağında Ti-MOF, Al-MOF ve β -siklodekstrin (%3,0 katım oranı, 50 °C, 180 dk karıştırma sūresi) muamelesiyle renk analizinde L ve b* değerlerinde önemli farklılık tespit edilmemiştir. Őrneklerin a* değerlerinde β -siklodekstrinde farklılık gözlenmemiş ancak MOF'larda bu değer azaldığı gözlenmiştir. Seçilen adsorbanlarla muamele edilen tereyağının serbest asitlik değerlerinde ve peroksit sayısında önemli derecede azalma tespit edilmiştir. Kolesterol miktarlarında ise Al-MOF %24,0, β -siklodekstrin %23,8 ve Ti-MOF %22,8 azalma tespit edilmiştir.

Kuyruk yağında Ti-MOF, Al-MOF ve β -siklodekstrin (%3,0 katım oranı, 50 °C, 180 dk karıştırma sūresi) muamelesiyle renk analizinde L ve a* değerlerinde önemli farklılık belirlenmemiş, b* değerinde azalma tespit edilmiştir. Serbest asitlik değerlerinde bir miktar azalma gözlenirse de önemli fark oluşturmamıştır. Peroksit sayısında adsorbanlarla muamale sonrası önemli derecede azalma tespit edilmiştir. Kolesterol miktarında ise Al-MOF %37,3, β -siklodekstrin %25, Ti-MOF %9,4 azalma tespit edilmiştir.

Ayçiçek yağı, tereyağı ve kuyruk yağının yağ asitleri belirlenmiştir. Doymamış yağ asitleri olan linoleik ve oleik asit yağ asitlerin %80'ini doymuş yağ asitleri olan palmitik ve stearik asit ise %20'lik kısmını oluşturmuştur. Tereyağında doymuş yağ asitleri %95 olarak belirlenmiş en yüksek değerde kaproik, miristik ve palmitik asit olarak belirlenmiştir. Kuyruk yağında ise en yüksek belirlenen asitler %40 palmitik (doymuş), %34 linoleik (doymamış) olmuştur.

Bu tezde sonuç olarak MOF'ların adsorban maddeler olarak yemeklik yağlardan kolesterol uzaklaştırmada kullanılabileceği, kullanılan adsorbanların herhangi olumsuz bir etkiye sebep olmadığı aksine bazı MOF'ların yağdaki fiziko-kimyasal özelliklere olumlu etkilerde bulunduğu tespit edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda uygulanan çalışmanın yeni bir alana ışık tutması ve geliştirilmesi için bir adım olarak görūlmektedir. Bu alanda diğer MOF'larla daha çok çalışma ihtiyacı da belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahn J., Kwak H.S., 1999. Optimizing Cholesterol Removal in Cream Using β -Cyclodextrin and Response Surface Methodology. *Journal Of Food Science*, 64 (4) : 629-632.
- Aloğlu H., 2005. Bazı Laktik Asit Bakterilerinin Kullanımı İle Kolesterolün Azaltılması. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye.
- Alonso L., Cuesta P., Fontecha J., Juarez M., Gilliland S.E., 2009. Use Of β -Cyclodextrin To Decrease The Level Of Cholesterol İn Milk Fat. *J. Dairy Sci.*, 92 (3) : 863–869.
- AOCS, 1998. Method Ca 5a-40, Free Fatty Acids. *Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist's Society* (5th ed.). Campaign, IL, USA: American Oil Chemist's Society.
- AOCS, 1998. Method Cd 8-53, Peroxide Value: Acwtic Acid-Chloroform Method Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist's Society (5th ed.). Champaign, IL, USA: American Oil Chemist's Society.
- Aydın Y.A., Aksoy N.D., Karataş E., Yeşiladalı B., (2015). Aktif Karbon-Polivinil Alkol Kompozit Kürecikleri ile Sentetik Atıksudan CR(VI) Giderimi, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 16 (2), 97-105.
- Bu F., Lin, Q., Zhai, Q., Wang, L., Wu, T., Zheng, S-T., Bu, X., and Feng, P. 2012. 'Two Zeolite-Type Frameworks in One Metal-Organic Framework With Zn₂₄QZn₁₀₄ Cube-in-Sodalite Architecture', *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 8538-8541.
- Czaja A., Leung, E., Trukhan, N., Müller, U. 2011. Sayfa 339. Industrial MOF synthesis. In: *Metal-Organic Frameworks: Application from Catalysis to Gas Storage*. Editor: D. Farruseng. New York: Wiley-VCH.
- David F., Sandra Pi. Vickers A.K., 2005. Column Selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters Application, Retrieved June 2016, from <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-3760EN.pdf>.

- Dey C., Kundu T., Biswal B.P., Mallick A., Banerjee R. 2014. 'Crystalline Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function', *Acta Crystallographica Section B*, 70, 3-10.
- Dias H.M.A.M., Berbicz F., Pedrochi F., Baesso M.L., Matioli G., 2010. Butter Cholesterol Removal Using Different Complexation Methods With Beta-Cyclodextrin, And The Contribution Of Photoacoustic Spectroscopy To The Evaluation Of The Complex. *Food Research International*, 43 : 1104–1110.
- Erden A., 2017. Metal Organik Kafes Yapıların Yemeklik Ham Yağ Saflaştırmada Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Han E. M., Kim S. H., Ahn J., Kwak H. S., 2007. Optimizing Cholesterol Removal From Cream Using B-Cyclodextrin Cross-Linked With Adipic Acid. *International Journal of Dairy Technology*, 60 (1) : 31-36
- Han E. M., Kim S. H., Ahn J., Kwak H. S., 2008. Comparison of Cholesterol-Reduced Cream Cheese Manufactured Using Crosslinked β -Cyclodextrin to Regular Cream Cheese. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.*, 21 (1) : 131 – 137
- ISO 12228-1:2014, 2014. Animal and Vegetable Fats and Oils, Determination of Individual and Total Sterols Contents, Gas Chromatographic Method.
- Kalburcu T., Tüzmen N., Akgöl S., Denizli A., 2013. Kolesterol Uzaklaştırılması İçin Moleküler Baskılanmış Nanoyapıların Kullanımı. 7. Ulusal Afinitite Teknikleri Kongresi. Ege Üni. 13-15 Eylül. Çeşme, İzmir, Türkiye.
- Kim J. J. , Jung T. H., Ahn J., Kwak H. S., 2006. Properties of Cholesterol-Reduced Butter Made with β -Cyclodextrin and Added Evening Primrose Oil and Phytosterols. *J. Dairy Sci.*, 89 (12) : 4503–4510.
- Kwak H.S., Jung C.S., Shim S. Y., Ahn J., 2002. Removal of Cholesterol from Cheddar Cheese by B-Cyclodextrin. *J. Agric. Food Chem*, 50 (25) : 7293-7298.
- Lee D.K., Ahn J., Kwak H.S., 1999. Cholesterol Removal from Homogenized Milk with β -Cyclodextrin. *Journal of Dairy Science*, 82 (11) : 2327-2330.

- Lee H.J., We J., Kim J.O., Kim D., Cha W., Lee E., Sohn, J., Oh, M., 2015. Morphological And Structural Evolutions of Metal-Organic Framework Particles From Amorphous Spheres to Crystalline Hexagonal Rods. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 10564-10568.
- Li N., Wang, Z., Zhang, L., Nian, L., Lei, L., Ynag, X. 2014. ‘ Liquid-Phase Extraction Coupled With Metal-Organic Frameworks-Based Dispersive Solid Phase Extraction Of Herbicides in Peanuts’ *Talanta*, 128, 345-353.
- Ma Y., Lin, J., Xue, Y., Li, J., Huang, Y., Tang C. 2014. ‘ Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis and Adsorption Properties Of High-Specific-Surface Metal-Organic Frameworks’ , *Materials Letters*, 132, 90-93.
- Mohamed R. S., Saldana M. D. A., Socantaype F. H., Kieckbusch T.G., 2000. Reduction İn The Cholesterol Content Of Butter Oil Using Supercritical Ethane Extraction and Adsorption On Alumina. *Journal Of Supercritical Fluids*, 16 : 225–233.
- Moussa Z., Hmadeh, M., Abiad, M.G., Dib, O.H., Patra, D. 2016 ‘Encaosulation Of Curcumin İn Cycodextrin-Metal Organic Frameworks: Dissociation Of Loaded CD-Mofs Enhances Stability Of Curcumin’ , *Food Chemistry*, 212, 485-494.
- Nas S., Gökalp, H. Y. ve Ünsal, M. 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniv. Müh. Fak. Matbaası, Yayın no:005, 329 s., Denizli, Türkiye.
- Nizamlıoğlu N. M., 2002. Yüksek Kolesterollü Yem ve Fermente Süt Ürünleri ile Beslenen Ratların Kan Serum Kolesterol Seviyelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Türkiye.
- Nizamlıoğlu N. M., Akın N., 2017. Farklı Yoğurt ve Yem Tüketiminin Ratlarda Serum Kolesterol Seviyesine Etkisi. *Akademik Gıda Derg.* 15 (1) : 43-50
- Oliveira G.R., Santos A.V., Lima A.S., Soares C.M.F., 2015. Leite M.S. Neural Modelling İn Adsorption Column Of Cholesterol-Removal Efficiency From Milk. *LWT - Food Science and Technology*, 64 : 632-638.
- Park K.S., Ni, Z., Cote, A.P., Choi, JY., Huang, R., Uribe-Romo, F.J.,Chae, H.K., O’Keeffe, M., and Yaghi, O. 2006. Exceptional Chemical And Thermal Stability Of Zeolitic İmidazolate Frameworks, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 103(27), 10186-10191.

- Rowse J.L.C., Yaghi, O.M. 2004. 'Metal-Organic Frameworks: A New Class Of Porous Materials', *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3-14.
- Seçkin A.K., Metin M., 2003. Kimyasal Yolla Sütten Kolesterol Uzaklaştırılması. *Gıda Mühendisliği Derg.* (14) : 36-40
- Seon K.H., Ahn J., Kwak H. S., 2009. The Accelerated Ripening Of Cholesterol-Reduced Cheddar Cheese By Crosslinked β -Cyclodextrin. *J. Dairy Sci.* 92 (1) : 49–57.
- Smaldone R.A., Forgan, R.S., Furukawa, H., and Gassensmith, J.J. 2010. 'Metal-Organic Frameworks From Edible Natural Products', *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 1-6.
- Spanopoulos I., Bratsos, I., Tampxis, Ch., Kourtellaris, A., Tasiopoulos, A., Charalambopoulou, G., Steriotis, T.A., and Trikalitis, P.N. 2015. 'Enhanced Gas-Sorption Properties Of A High Surface Area, Ultramicroporous Magnesium Formate', *CrystEngComm*, 17, 532-539.
- Stock N., Biswas, S. 2012. 'Synthesis Of Metal-Organic Frameworks (Mofs): Routes To Various MOF Topologies, Morphologies And Composites', *Chemical Reviews*, 112, 933-969.
- Tahir M. N., Bokhari S.A., Adnan A., 2015. Cholesterol Extraction From Ghee Using Glass Beads Functionalized With Beta Cyclodextrin. *J Food Sci Technol* February 52 (2) : 1040–1046.
- Tahir M. N., Lee Y., 2013. Immobilisation Of β -Cyclodextrin On Glass: Characterisation And Application For Cholesterol Reduction From Milk. *Food Chemistry* 139 : 475–481.
- TGK 2012. Türk Gıda Kodeksi-Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği, Tebliğ No: 2012/29. Resmi Gazete, Ankara.
- TSE 894, 1970. Yemelik Bitkisel Yağlar-Muayene Metodları. Ankara: Resmi Gazete.
- TSE EN ISO, 1999. International Standards Official Methods 12228:1999, Animal and Vegetable Fats And Oils- Determination of Individual and Total Sterols Contents- Gas Chromatographic Method. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.

- Vaitsis C., Sourkouni G., Argirusis C. 2018. Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.004>
- Vlasova E.A., Shalunova N.K., Makarova A.S., Kudrik E.V., Makarov S.V. 2014. Metal Organic Frameworks Based On Terephthalic Acid Sorbents Of Organic Dyes. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 87 (8) 1080-1084.
- Vlasova E.A., Yakimov, S.A., Naidenko, E.V., Kudrik, E.V., Makarov, S.V. 2016. 'Application Of Metal-Organic Frameworks For Purification of Vegetable Oils', *Food Chemistry*,190, 103-109.
- Yap M.H., Fow K.L., Chen G.Z. 2017. Synthesis and Applications Of MOF- Derived Porous Nanostructures. *Green Energy & Environment*. 2 (3) 218-245.
- Yen G.C., Tsai L.J., 1995. Cholesterol Removal From A Lard-Water Mixture With B-Cyclodextrin. *J Food Sci* 60:561- 564, 586.
- Yen G. C., Chen C. J., 2000. Effects Of Fractionation and The Refining Process Of Lard On Cholesterol Removal By B-Cyclodextrin. *Journal of Food Science*, 65 (4) : 622-624
- Yilmaz E., Güner M., 2018. Regeneration of Used Frying Oils by Selected Metal-Organic Frameworks as Adsorbents. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 95:1497-1508
- Yilmaz E., Erden A., Güner M., 2018. Structure And Properties of Selected Metal Organic Frameworks as Adsorbent Materials For Edible Oil Purification. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* (Accepted For Publication)
- Yüceer M., 2007. Kolesterolü Azaltılmış Yumurta Sarısı Üretimi ve Düşük Kolesterolü Mayonez Üretiminde Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ezgi ŞENEL

Doğum Yeri: Şişli/İstanbul

Doğum Tarihi: 21.05.1992

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 2015.

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler – Uluslararası- Ulusal

Yılmaz E., Şenel E., 2018. Metal Organik Kafes Yapıların (MOF) Yemelik Yağlardan Kolesterol Uzaklaştırılmasında Kullanılması. Trakya Üniversiteler Birliği III. Lisansüstü Öğrenci Kongresi, 3 Mayıs 2018, Tekirdağ, (Poster).

İLETİŞİM

E-posta Adresi: ezgisenel34@gmail.com