

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

MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİTLERİN
KIZARTMA YAĞI ADSORBANI OLARAK
KULLANILABİLME POTANSİYELLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

Alper DÜLGER

Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 15/06/2011

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Emin YILMAZ

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ALPER DÜLGER tarafından **DOÇ. DR. EMİN YILMAZ** yönetiminde hazırlanan “**MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİTLERİN KIZARTMA YAĞI ADSORBANI OLARAK KULLANILABİLME POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Emin YILMAZ

Danışman

Doç. Dr. Cengiz CANER

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Yusuf DİLGİN

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 15/06/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi tarafından BAP 2010/152 no’lu projeden desteklenmiştir.

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.

Alper DÜLGER

TEŞEKKÜR

Öğrencilik hayatım boyunca maddi-manevi hiçbir desteğini benden esirgemeyen, bu zorlu süreçte fikir ve deneyimi ile bu çalışmanın sonuçlanmasında değerli katkıları olan, akademik duruşu ile her zaman örnek aldığım çok değerli Danışmanım ve Hocam Sayın Doç. Dr. Emin YILMAZ'a;

Bölüm başkanım Sayın Doç. Dr. Cengiz CANER'e;

Çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen değerli Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. N. Barış TUNCEL'e;

NIR cihazında yapılan analizlerde gerekli kolaylığı sağlayan Sayın Doç. Dr. İsmail KAVDIR'a;

Çalışma sürecimde analizler dâhil her konuda yardımcı olan ve desteklerini her daim hissettiren değerli arkadaşlarım araştırma görevlileri Buket AYDENİZ, Onur GÜNEŞER, Mehmet Seçkin ADAY, Neşe YILMAZ ve Burak BÜYÜKCAN'a;

Tezimin analizlerinde gösterdiği katkılardan ötürü değerli arkadaşım Mustafa ÖGÜTÇÜ'ye;

Tezimin bugünkü haline gelmesinde değerli katkıları bulunan ve beni destekleyen Değerli Hocalarıma ve Arkadaşlarıma;

Yüksek lisans tezime sağladığı destekten dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na;

Araştırma kapsamında kullanılan adsorbanın temininde sağladığı kolaylıklardan ötürü Rota Madencilik A.Ş.'ye;

Her daim yanımda olan ve desteklerini benden esirgemeyen Aileme;

Teşekkür Ediyorum.

Alper DÜLGER

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-------------|------------------------------------|
| µg | : Mikrogram |
| A.Ş. | : Anonim Şirketi |
| ABD | : Amerika Birleşik Devletleri |
| AOCS | : Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği |
| BHA | : Bütillenmiş Hidroksianizol |
| BHT | : Bütillenmiş Hidroksitoluen |
| Br | : Brom |
| C | : Karbon |
| Cd | : Kadmiyum |
| Cu | : Bakır |
| Fe | : Demir |
| FOS | : Food Oil Sensor |
| Fr | : Fransiyum |
| g | : Gram |
| H | : Hidrojen |
| HCl | : Hidroklorik Asit |
| KD | : Konjuge Dien |
| L | : Litre |
| M | : Molarite |
| m | : Metre |
| mg | : Miligram |
| ml | : Mililitre |

mm : Milimetre
N : Normalite
NIR : Yakın Kızılötesi
nm : Nanometre
O : Oksijen
Pb : Kurşun
ppm : Milyonda Bir Birim
SD : Siklodekstrin
SYA : Serbest Yağ Asidi
TGK : Türk Gıda Kodeksi
TPM : Toplam Polar Madde

ÖZET

MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİTLERİN KIZARTMA YAĞI ADSORBANI OLARAK KULLANILABİLME POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Alper Dülger

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Emin YILMAZ

Haziran 2011, 84

Kızartma yağlarının ömrünü uzatmak amacıyla kızartma yağlarına adsorban ilavesi yaygın bir uygulamadır. Bu çalışmada, adsorban materyali olan doğal zeolit ile dört farklı modifikasyon işlemine tabi tutulmuş zeolit gruplarının kızartma yağının ömrünü uzatma ve yağ yenileme potansiyeline etkisi araştırılmıştır. Araştırmada kızartma yağı olarak fındık yağı tercih edilmiştir. Doğal zeolit; tween 80, siklodekstrin ve zeytin karasuyu ile oda sıcaklığında, hidroklorik asit ile 120 °C’de modifiye edilmiş ve 6 ardışık gün boyunca hamur kızartma işlemi hem kontrol hem de adsorbanla muameleli olarak yapılmıştır. Kontrole karşı deneme gruplarında yapılan ölçümler ve tüm örnekler arasında bu ölçümler için elde edilen aralıklar şöyledir; toplam polar madde (% 4,09-70,22), toplam polar madde – prob (% 12,12-84,50), serbest asitlik (% 0,16-1,19), dumanlanma noktası (221,50-184,00 °C), konjuge dieonik asitler (% 0,36-2,19), L değeri (35,65-52,15), a* değeri (-0,18-5,98), b* değeri (-3,73-10,40), bulanıklık (0,70-10,40 NTU), viskozite (67,67-825,50 cP) ve hamurların adsorbe ettiği yağ miktarı (% 5,10-8,85) ölçülmüştür. Araştırmanın sonucunda hem doğal zeolit, hem de modifiye edilmiş zeolitlerin kızartma yağı adsorban materyali olarak farklı oranlarda aktiviteye sahip oldukları saptanmıştır. Toplam polar madde, serbest

asitlik, aletsel renk, dumanlanma noktası ve konjuge dieonik asit ölçümlerinde tween 80 ile modifiye edilmiş zeolit en iyi sonucu sağlarken, bulanıklık ölçümünde karasu, viskozite ölçümünde ise hidroklorik asit ile modifiye edilmiş zeolit en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Kızartma yağlarına adsorban ilavesinin hamurların yağ emilimini etkilemediği belirlenmiştir. Ayrıca ölçülen parametrelerden serbest asitlik, toplam polar madde, konjuge dieonik asitler, viskozite ve bulanıklık arasında önemli pozitif korelasyonlar bulunmuştur. Dumanlanma noktası neredeyse tüm diğer parametrelerle negatif korelasyon göstermiştir. Ayrıca NIR spektroskopisi ile yapılan ölçümlerde kızartma yağlarında serbest asitlik % 79 doğruluk derecesiyle ($R^2 = 0,79$), toplam polar madde (TPM) % 90 ve toplam polar madde (TPM) - prob ise % 86 doğruluk derecesiyle ve konjuge dien değeri ise % 87 doğruluk derecesiyle belirlenebilmiştir. Tahminin yapıldığı dalga aralıkları ve regresyon eşitlikleri de belirlenmiştir. Sonuç olarak bu araştırmada değerlendirilen modifiye zeolitlerin kızartma yağları için etken adsorban materyaller olduğu ortaya çıkarılmıştır. Özellikle tween 80 ile modifiye edilen zeolitin bu amaçla çok uygun olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca NIR spektroskopisinin diğer analitik kullanımlarında olduğu gibi kızartma yağlarında da çok hızlı, doğru, örneği tahrip etmeden ve sürekli analiz için başarıyla kullanılabilceği belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Doğal Zeolit, Modifikasyon, Karasu, Tween 80, Adsorpsiyon, Kızartma, Fındık Yağı, Kalite, NIR Spektroskopisi, Karşılaştırma.

ABSTRACT

THE SEARCH OF THE POTENTIAL OF MODIFIED ZEOLITES AS FRYING FAT ADSORBENTS

Alper Dülger

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair of Food Engineering Division

Thesis of Master of Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Emin YILMAZ

June 2011, 84

It is a common practice to add some adsorbent materials into frying oils to extend its life of it. In this research, the potential of natural zeolite and four modified zeolites as frying oil adsorbent materials to extend use life and productivity of frying oils were determined. Hazelnut oil as frying oil was selected in this study. Natural zeolite was modified with tween 80, cyclodextrine and olive mill water at room temperature and hydrochloric acid at 120 °C, and then modified zeolites were used in 6 consecutive days for dough frying. Some parameters in the control and experimental groups were measured and among all samples the ranges were determined as following; total polar materials (4,09-70,22 %), total polar materials-prob (12,12-84,50 %), free acidity (0,16-1,19 %), smoke point (221,50-184,00 °C), conjugated dienoic acids (0,36-2,19 %), L value (35,65-52,15), a* value (-0,18-5,98), b* value (-3,73-10,40), turbidity (0,70-10,40 NTU), viscosity (67,67-825,50 cP) and fat absorbed by the dough (5,10-8,85 %). The results of this study have shown that both natural zeolite and modified zeolites have different level of activities as frying oil adsorbent materials. While the best results were achieved with tween 80 modified zeolite for the total polar materials, free acidity, instrumental color values, smoke

point and conjugated dienoic acid measurements, the best results for turbidity was with oil mill water modified zeolite and best result for viscosity was with hydrochloric acid modified zeolite. It was determined that adsorbent treatment did not affect fat absorption level of dough fried. In addition, there were significant correlations between the parameters of free acidity, total polar materials, conjugated dienoic acids, viscosity and turbidity values. Smoke point was shown negative correlations with almost all other parameters. Also, the NIR spectroscopic measurements of frying oils have revealed that free acidity with 79 % accuracy ($R^2 = 0,79$), TPM with 90 % accuracy, TPM-prob with 86 % accuracy and conjugated dienoic acids with 87 % accuracy be measured. The wavelength ranges and regression equations of the predictions were also determined. In conclusion, the modified zeolites evaluated in this research were found as active adsorbent materials for frying oils. Especially tween 80 modified zeolite was found as the most appropriate for this purpose. In addition, it is determined that NIR spectroscopy is, as in the other analytical uses, a very fast, non-destructive to the sample, and continuous analytical technique for frying oil and be used successfully.

Keywords: Natural zeolite, modification, oil mill water, tween 80, adsorption, frying, hazelnut oil, quality, NIR spectroscopy, comparison.

| İÇERİK | Sayfa |
|--|--------------|
| TEZ SINAVI SONUÇ FORMU | ii |
| İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI | iii |
| TEŞEKKÜR..... | iv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | v |
| ÖZET..... | vii |
| ABSTRACT..... | ix |
| BÖLÜM – 1 GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Bitkisel ve Kızartmalık Yağlara Ait İstatistiksel Veriler | 2 |
| 1.2. Kızartma İşleminin Fiziki ve Kimyası..... | 3 |
| 1.3. Kızartma Sırasında Oluşan Fiziksel ve Kimyasal Değişimler | 4 |
| 1.3.1. Kızartılan Üründe Meydana Gelen Değişimler | 4 |
| 1.3.2. Kızartma Yağında Meydana Gelen Değişimler..... | 5 |
| 1.3.2.1. Yağın Hidrolizi | 8 |
| 1.3.2.2. Yağın Oksidasyonu | 9 |
| 1.3.2.3. Yağın Polimerizasyonu | 9 |
| 1.4. Derin Yağda Kızartma Sırasında Yağın Kalitesini Etkileyen Faktörler..... | 11 |
| 1.4.1. Taze Yağ ile Yenileme..... | 11 |
| 1.4.2. Kızartma Süresi ve Sıcaklığı | 12 |
| 1.4.3. Kızartma Yağının Kalitesi..... | 12 |
| 1.4.4. Gıdanın Bileşimi | 13 |
| 1.4.5. Kızartıcı Tipi | 13 |
| 1.4.6. Antioksidanlar | 13 |
| 1.5. Kızartılan Gıdaların Yağ Absorpsiyonu..... | 14 |
| 1.6. Kızartma Yağlarının Ömrü | 15 |
| 1.7. Kızartma Yağlarıyla İlgili Yasal Düzenlemeler..... | 17 |
| 1.8. Kızartma Yağlarının Adsorbanlarla Muamelesi..... | 18 |
| 1.8.1. Kızartma Yağlarında Kullanılan Adsorbanlar..... | 19 |
| 1.8.1.1. Magnezyum silikat (Magnesol®) | 20 |
| 1.8.1.2. Frypowder (Miroil) | 20 |
| 1.8.1.3. Silika Jel (Britesorb) | 20 |
| 1.8.1.4. OilFresh™ 1000..... | 20 |
| 1.8.1.5. Kalsiyum Silikat (Hubersorb)..... | 21 |

| | |
|--|-----------|
| BÖLÜM – 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... | 22 |
| 2.1. Hidroklorik Asit..... | 25 |
| 2.2. Zeytin Karasuyu | 26 |
| 2.3. Siklodekstrin | 26 |
| 2.4. Tween 80 (Polisorbat 80) | 27 |
| BÖLÜM – 3 MATERYAL ve YÖNTEM..... | 29 |
| 3.1. Materyaller | 29 |
| 3.2. Yöntemler..... | 30 |
| 3.2.1. Modifikasyon İşlemi | 30 |
| 3.2.1.1. Zeytin Karasuyu ile Modifikasyon | 30 |
| 3.2.1.2. Hidroklorik Asit ile Modifikasyon..... | 30 |
| 3.2.1.3. Siklodekstrin ile Modifikasyon..... | 30 |
| 3.2.1.4. Tween 80 ile Modifikasyon..... | 31 |
| 3.2.2. Kızartma İşlemi | 31 |
| 3.2.3. Adsorbsiyon Kapasitesi Ölçümü | 32 |
| 3.2.4. Kimyasal Özellikler | 32 |
| 3.2.4.1. Toplam Polar Madde (Kolon Kromatografisi) | 32 |
| 3.2.4.2. Toplam Polar Madde (Food Oil Sensor) | 33 |
| 3.2.4.3. Serbest Yağ Asitliği | 33 |
| 3.2.4.4. Konjuge Dienoik Asitlerin Spektrofotometrik Tayini | 34 |
| 3.2.5. Fiziksel Özellikler | 35 |
| 3.2.5.1. Viskozite Değeri | 35 |
| 3.2.5.2. Türbidite (Bulanıklık) Değeri | 35 |
| 3.2.5.3. Dumanlanma Noktası..... | 35 |
| 3.2.5.4. Renk Değeri..... | 35 |
| 3.2.6. Hamurların Absorbe Ettiği Yağ Miktarı | 36 |
| 3.2.7. Kızartma Yağlarının Yakın Kızılötesi (NIR) Spektroskopisi ile Analizleri | 36 |
| 3.2.8. İstatistiksel Analizler | 37 |
| BÖLÜM – 4 ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... | 38 |
| 4.1. Kontrol, Doğal Zeolit ve Modifiye Zeolitlerin Kızartma İşlemlerine Ait Veriler | 39 |
| 4.2. Kızartma Yağlarında Ölçülen Parametrelerin Korelasyonları | 59 |
| 4.3. Yakın Kızılötesi (NIR) Spektroskopisi ile Elde Edilen Veriler | 66 |
| BÖLÜM – 5 SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... | 72 |

| | |
|-------------------------|------------|
| KAYNAKLAR | 76 |
| Çizelgeler | I |
| Şekiller | III |
| Özgeçmiş | IV |

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Günümüzde kentleşme ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hayat şartlarının değişmesi, internet ve telefon aracılığıyla hazır gıdalara ulaşılabilme imkânının artması, yoğun iş temposunun beraberinde getirdiği yorgunluk ve benzeri etkenler ile insanlar, beslenmelerine daha az zaman ayırmakta ve sayısı gün geçtikçe artmakta olan “fast - food” zincirlerini tercih ederek beslenmelerini fast-food ürünler ile gerçekleştirmektedirler. Fast-food besinler genellikle kızartılmış ürünler olduğundan kızartma işlemi de gün geçtikçe popülerliğini artırmaktadır (Anonim1, 2011; Rossell, 2001).

Gıda maddelerinin kızartılması, çok uzun zamandan beri yoğun olarak kullanılan, başlıca amacı özel bir renk, tat, doku ve kabuk oluşturarak gıdanın hızlı pişmesini sağlamak ve gıdaların tat ve tüketilebilirlik kalitesini geliştirmek olan bir yöntemdir (Anonim1, 2011). Bu yöntem ilk olarak antik zamanlarda Çinliler tarafından bulunmuş ancak günümüzde tüm dünyadaki ev, restoran ve endüstriyel kuruluşlarda uygulanmasıyla birlikte oldukça yaygınlaşmıştır. Bu popülerlik pişirilen gıdada istenen özelliklerin sağlanma hızıyla alakalı olmaktadır (Rossell, 2001).

Yemeklik yağın ısıtılıp pişirme aracı olarak kullanılmasından dolayı kızartma işlemi, gıdaları pişirmede en hızlı ve en basit yöntemlerden birisidir. Ayrıca kızartma işlemi sırasında uygulanan yüksek sıcaklık nedeniyle, gıda maddesinin yüzeyindeki, hatta dilimlenmiş formda olması hâlinde, tüm kitlesindeki suyun uçurulması söz konusudur. Bunun yanında yine işlem sıcaklığı nedeniyle, mikroorganizma ve enzimlerin inaktivasyonları da önemli ölçüde sağlandığından, kızartılmış gıdaların raf ömrü diğer pişirme teknikleri ile hazırlanan gıdalara kıyasla daha uzun olmaktadır. Ancak balık ve kümes hayvanlarından elde edilen ürünlerde, içerdikleri nem oranının kızartma sonrasında bile yüksek olması, onların raf ömürlerinin diğer kızartılmış ürünlere kıyasla daha kısa olmasına yol açmaktadır. Çünkü bu tür gıdaların depolanmaları sırasında, kendilerine ait yağların sıvı karakterde olması ve daha yüksek nem içermeleri daha kolay kontamine olmalarına neden olmaktadır. Kızartılmış yiyecekler birkaç günlük süre için bile olsa dondurularak saklanabilir. Ancak ön kızartma işlemi yapılarak nem oranı düşürülen patates

cipsleri, uygun sıcaklıkta tutulmaları halinde 12 aya kadar depolanabilmektedir (Kayahan, 2002).

1.1. Bitkisel ve Kızartmalık Yağlara Ait İstatistiksel Veriler

Kızartılmış gıdalar insan diyetinin önemli bir kısmını oluşturur. Yemeklik yağların önemli bir yüzdesi kızartmalık olarak tüketilmektedir. Oldukça eski ve popüler bir gıda işleme şekli olan kızartma ile farklı türlerde çok sayıda hazır gıda, çerez ve yemek üretilmektedir. 1993 yılında ABD’de üretilen yağların % 42’si hazır gıda sektöründe kullanılmıştır ve kullanılan bu yağların da % 57’si kızartmalık yağ ve “shortening” olarak harcanmıştır (McGee, 1993). Kızartmalarda kullanılan yağın yaklaşık yarısı gıda ile tüketilirken, kalan yarısı da atık yağ olarak ortaya çıkmaktadır (Hunter ve Applewhite, 1993). 2005 yılında ABD’de ticari kızartma sektörü 83 milyar \$ değerini aşmıştır ve bu değer dünyanın geri kalan tüm toplamının yaklaşık iki katı kadardır (Choe ve Min, 2007).

Avrupa’da 17 milyon ton bitkisel yağ tüketilmekte ve bu miktar her sene % 2 oranında artmaktadır. Türkiye genelinde ise bu miktar yaklaşık 1,5 milyon ton seviyesindedir (Çanakçı, 2008).

İstatistiklere göre 2010 yılında dünyada bitkisel yağ tüketim miktarı 146,9 milyon tona ulaşmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Dünyadaki bitkisel yağların tüketim miktarları (Anonim2, 2011)

| Bitkisel Yağ | Tüketim (milyon ton) |
|----------------------|-----------------------------|
| Palm Yağı | 48,7 |
| Soya Yağı | 42,1 |
| Kolza Tohumu Yağı | 23,2 |
| Ayçiçeği Yağı | 11,1 |
| Palm Çekirdeği Yağı | 5,2 |
| Fıstık Yağı | 4,9 |
| Pamuk Çekirdeği Yağı | 4,8 |
| Zeytinyağı | 3,9 |

1.2. Kızartma İşleminin Fiziği ve Kimyası

Kızartma işlemi; gıdanın, sıcaklığı yaklaşık 150-180 °C'de olan kızgın yağ içerisinde belli süre tutulmasıyla pişirilmesidir. Burada aynı anda yağ, gıda ve hava arasında ısı ve kütle transferi olayları oluşur. Kızartma yağı hem ısı transferi için pişirme ortamı hem de kızartılmış gıdanın bir bileşeni olarak lezzet ve doku gelişimine katkıda bulunur. Kızartılmış gıdaların popülerliği, yüzey dokusu ve çıtırlığı ile lezzetinden dolayıdır. Ortamdaki sıcaklık gıdanın yüzeyindeki nemi %3'ün altına düşürür ve ortamdaki buhar halinde uzaklaşan suyun bıraktığı boşluklara yağ girer. Absorbe edilen bu yağ, kabuğun gevrekliğini sağlar ve hoş giden yeme kalitesi ve lezzetini verir. Ürün türüne göre absorbe edilen yağ %15-40 arasında değişir (Smith ve ark, 1985; Choe ve Min, 2007).

Kızartma, esas olarak bir dehidrasyon işlemi olup 3 temel karakteristik içerir:

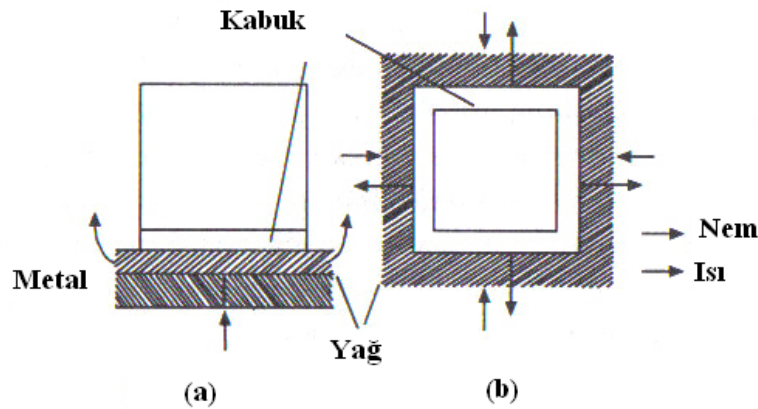
- 1 – Yüksek yağ sıcaklığı (~180 °C); hızlı ısı iletimi ve kısa pişme süresi sağlar.
- 2 – Ürün sıcaklığı (kabuk bölgesi hariç); 100 °C'yi geçmez.
- 3 – Suda çözünen madde kaybı minimumdur (Stauffer, 1996).

Kızartma işleminin mekanizması kısmen basittir. Sıcak yağ, gıda maddesinin pişmesi için ısı transfer ortamı olarak işlev görür. Kızartılacak gıda sıcak yağın içine daldırıldığında, yüzey sıcaklığı hızla yükselir ve içerdiği su buharlaşarak gıdadan uzaklaşmaya, katı yağlar da ergimeye başlar. Oluşan buhar ve ergimiş yağ gıdanın iç kısımlarından yüzeye ve yüzeyden de kızartma yağının içine geçer. Gıdadan uzaklaşan su buharı öncelikle geniş çaplı gözeneklerden uzaklaşırken oluşan boşluklar yağ tarafından doldurulur. Ancak buhar öncelikle gıda yüzeyinde yağdan oluşan ince film tabakasını aşmak zorundadır. Bu film tabakasının kalınlığı yağın viskozitesi veya akıcılığına bağlı olup ısı transfer hızını belirlemektedir. Bu arada gıda maddesi içinde oluşan su buharı basıncı, oluşacak nem kaybının ardındaki en önemli güçtür. Su gıdadan uzaklaşırken oluşan kapiler boşluklara da kızartma yağı girmeye başlar. Gıdanın merkezine ulaşan ısı enerjisiyle de pişme hadisesi yani nişasta jelatinizasyonu ve protein denatürasyonu gerçekleşir. Kısa bir süre sonra, gıdanın yüzeyinde oluşan kuruma sonucu, içe doğru ilerleyen bir kabuklaşma meydana gelir. Bundan sonraki aşamada ise, gıdanın yüzey sıcaklığı içinde bulunduğu yağın sıcaklığına kadar yükselir. İşlem süresince oldukça karmaşık kütle ve ısı transfer olayları oluşmaktadır. Aynı zamanda da özel çıtır gevrek doku ve lezzet meydana gelmiş olur (Blumenthal, 1991).

Isı transferindeki farklılıklar esas alınarak kızartma işlemi 2 ana gruba ayrılmaktadır;

a. Temaslı (Sığ) Kızartma: Bu yöntemde, birim hacme düşen yüzey alanı büyük olan kızartma sistemlerinden yararlanır. Bu tip kızartmada kullanılan yağ tabakasının kalınlığı, kızartılacak materyal yüzeyinin ısıtıcı yüzeye yapabildiği temas oranına bağlı olarak değişir. Bu yöntemle ısıtma sathından gıda yüzeyine olması gereken ısı transferi, ince bir yağ tabakası aracılığı ile sağlanacak ortamdaki ısı transferinin hemen tümü konveksiyon yolu ile oluşmaktadır (Kayahan, 2002).

b. Derin Kızartma: Derin kızartma, ısı transferinin yağ içinde konveksiyon ve gıda maddesinde kondüksiyon yolu ile oluştuğu bir yöntemdir. Bu yöntemde gıda yüzeyi yağ tarafından tümüyle sarıldığı için her noktada ısı transferi eşittir ve kızartma tek düze olur. Bu yöntem her türlü gıdaya uygulanabilmesine karşın düzensiz yüzeye sahip olan gıdalarda oluşan taşmalardan dolayı yağ kaybı artabilmektedir. Bu teknikte başlangıçtaki ısı transfer katsayısı gıda yüzeyinde kabuk oluşumundan sonra su buharının neden olduğu türbülans sonucu yükselmektedir. Ancak buharlaşma hızı çok yüksek olduğunda bu katsayı değeri tekrar düşmektedir (Kayahan, 2002).



Şekil 1. Sığ ve derin kızartma işlemlerinde ısı ve kütle transferi (Kayahan, 2002).

1.3. Kızartma Sırasında Oluşan Fiziksel ve Kimyasal Değişimler

1.3.1. Kızartılan Üründe Meydana Gelen Değişimler

Kızartma sırasındaki renk dönüşümü üzerinde birinci derecede Maillard tepkimesi etkili olmakla birlikte ortamda oluşan uçucu bileşiklerin gıda tarafından emilmesi koku, tat ve renk oluşumu üzerine etkili olmaktadır. Bununla birlikte kızartılan gıdada renk ve aroma oluşumu üzerine etkili olan başlıca kızartma koşulları şunlardır (Kayahan, 2002);

- Kullanılan yağın niteliği,
- Kullanılan yağın üretim tarihi,
- Uygulanan sıcaklık derecesi ve süresi,
- Kullanılan yağın daha önce ısıl işlem görmüşlüğü ve düzeyi,
- Kızartılan gıdanın bileşimi,
- Gıda maddesinin kalınlığı ve yüzey özellikleri,
- Kızartmadan sonra uygulanan işlemler,

Gıdadan suyun uzaklaşması ile birlikte, katı gıda yüzeyinde boşluklar meydana gelir ve bu da ısı transferini artırır. İşlem sonunda bu boşluklarda kalan yağ, son ürünün önemli bir kısmını oluşturmaktadır ve ürünün görünüşünde, yumuşaklığında, yenme kalitesinde, lezzetinde vs. önemli rol oynar. Örneğin adsorplanan yağ, vücut sıcaklığından daha yüksek sıcaklık derecelerinde erime özelliğine sahipse, gıda yendikten sonra ağızda mumsuluk hissedilebilmekte ve buna karşıt olarak adsorplanan yağ, oda sıcaklığından çok daha düşük sıcaklıklarda erime kabiliyetine sahipse, bu durumda da son ürün kaygan ve yağlı bir görünüşe sahip olmaktadır (Stauffer, 1996).

Optimum sıcaklıkta ve sürede kızartılan gıdalarda altın sarısı veya açık parlak renk, gevrek yapı ve çıtırtılı yüzey oluşumuyla hoşta giden lezzet olmalıdır. Öte yandan az kızartılmış ürünler, beyaz veya çok açık sarı renkli ve çiğ tattadır. Fazla kızartılmış ürünler ise aksine koyu renkli, gres yağlımsı gibi dokulu, ağır kokulu ve hoşta gitmeyen lezzettedir (Blumenthal, 1991; Choe ve Min, 2007).

Yağ stabilitesinin yeterli olmaması veya yağın çok uzun süre kızartma işleminde kullanılması sonucu ürün kabuğunun rengi zarar görebilmekte ve lezzet kaybı, kötü koku oluşumu gibi bazı problemler de ortaya çıkabilmektedir (Stauffer, 1996).

1.3.2. Kızartma Yağında Meydana Gelen Değişimler

Kızartma sırasında yürüyen reaksiyonlar nedeniyle, yağda bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olur (Keskinler, 2008; Türkay, 2008).

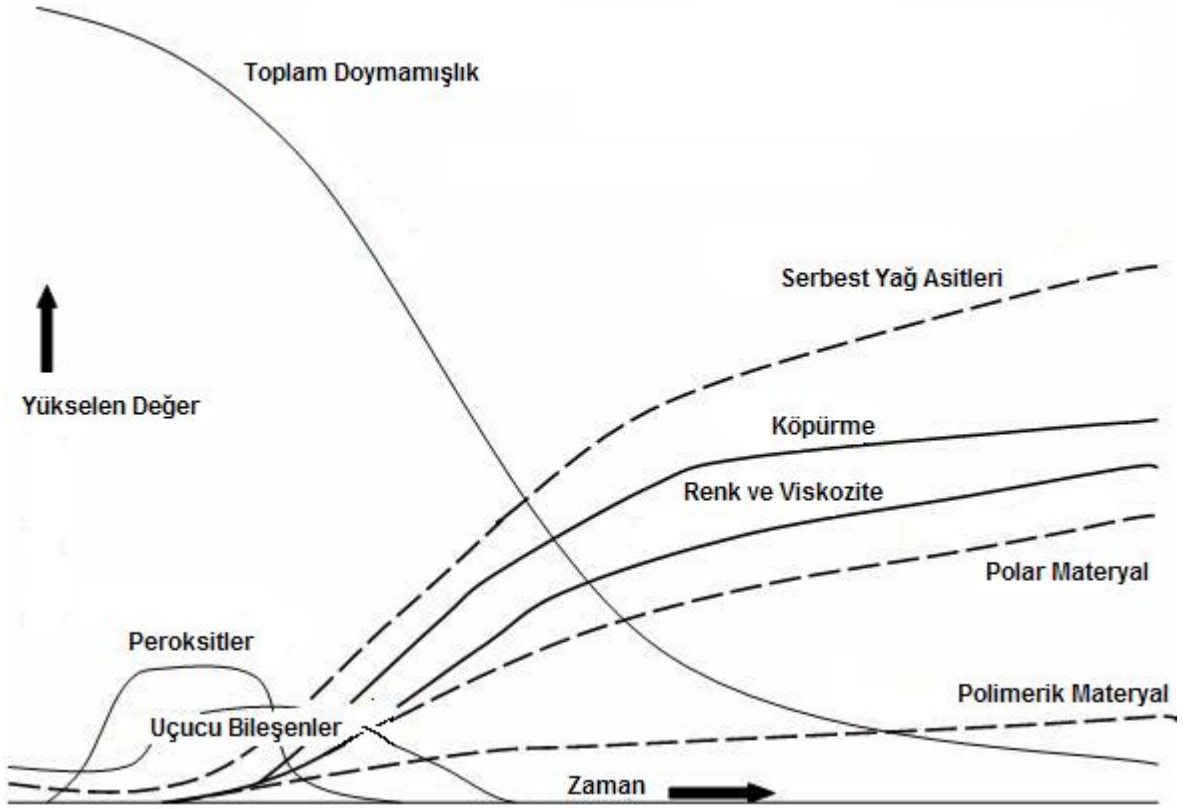
Fiziksel değişimler;

- Viskozitenin artması,
- Özgül ısının artması,
- Yüzey geriliminde değişme,
- Renkte koyulaşma,
- Yağın köpük oluşturma eğiliminin artması,
- Yağın dumanlanma noktasının azalması.

Kimyasal değişimler;

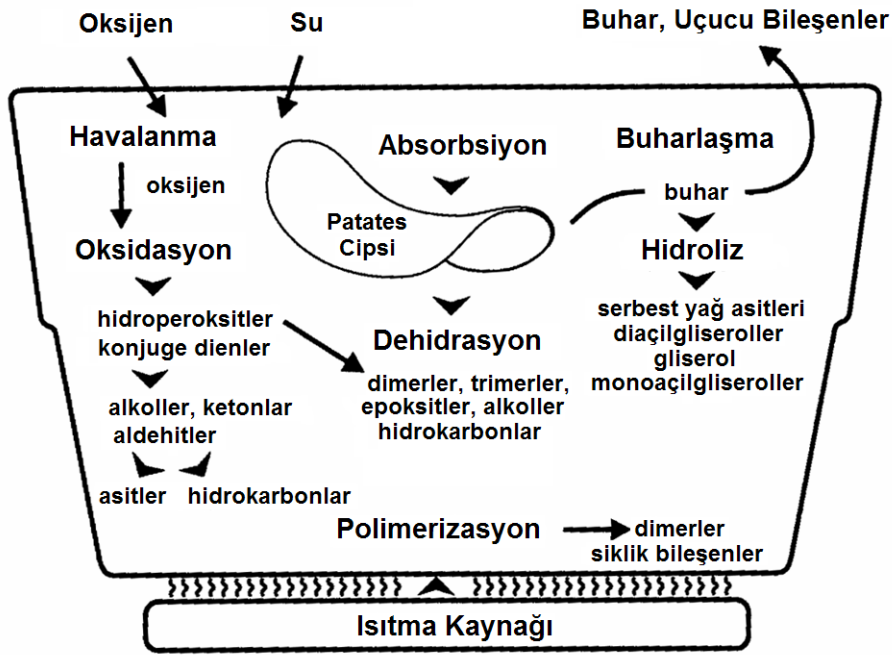
- Serbest yağ asidi içeriği artar (FFA),
- Karbonil bileşikler oluşur,
- Yüksek molekül ağırlıklı maddeler artar,
- Doymamışlık ve lezzet kalitesi azalır,
- Esansiyel yağ asiti içeriği (besleyici değeri) azalır (Türkay, 2008).

Kızartma işlemi sırasında meydana gelen birçok reaksiyon ile çok sayıda uçucu ve uçucu olmayan lezzet maddesi meydana gelmektedir. Tekrarlı kızartmalarda zaman içinde yağda bu reaksiyonlar artarak ve çeşitlenerek devam eder ve yağ bazı fazları aştıktan sonra kullanılamaz duruma gelir. Genel olarak kızartma işleminde yağda doymamışlık azalır, renkte değişimler oluşur, köpüklenme gelişir, yağın viskozitesi ve yoğunluğu değişir, özgül ısı ve diğer termal özellikleri değişir, serbest yağ asitleri ve polar madde miktarları da artar. Derin-yagda kızartma sürecinde yağda meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler Şekil 2’de gösterilmiştir (Blumenthal, 1991; Choe ve Min, 2007).



Şekil 2. Derin-yağda kızartma işleminde yağda görülen fiziksel ve kimyasal değişimler (Choe ve Min, 2007).

Kızartma işlemi sürecinde yağda bazı kimyasal reaksiyonlar oluşur. Bunların doğal bir sonucu olarak da yağda hidroliz, oksidasyon, polimerizasyon, uçucu ve toksik madde oluşumu gibi olaylar meydana gelir (Şekil 3). Isı, su, hava ve bulaşan bazı maddelerin varlığı (mesela metal kalıntıları) ile beraber kızartma periyodu bu yıkım reaksiyonlarını üretir. Sonuç olarak yağın kütleli özellikleri de değişir. Yapılan çalışmalarda kızartma yağlarının belli bir sırada yıkıma uğradığı gösterilmiştir. Genel olarak bir başlangıç aşamasından sonra, bir optimum kızartma periyodu oluşur ve bundan sonra da yıkım veya bozulma süreci devam eder. Buna bağlı olarak bir “kızartma yağı kalite çan eğrisi”nden bahsedilmiştir. Bu eğrinin dağılımı kızartılmış ürün için de geçerlidir. Taze yağda kızartılan ürünün rengi ve aroması tam gelişmezken, birkaç kullanımdan sonra en iyi kalitede ürünler alınır. Sürekli kullanımla yağdaki yıkım reaksiyonları belli bir seviyeyi aştıktan sonra da daha düşük kaliteli ürünler elde edilmeye başlanır. Yağın daha ileri aşamalarda kullanımı bazı sağlık riskleri taşıyabilmektedir (Blumenthal, 1988).



Şekil 3. Kızartma işlemi süresince yağda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar (Blumenthal, 1988).

Kızartma sırasında yağ uzun süre yüksek sıcaklıklarda bekletildiğinde gliseroller yanarak bir aldehit türevi olan akrolein maddesine dönüşürler. Bu madde ciddi kanserojenik etkiye sahip toksik bir bileşendir. Kızartma sırasında mavi bir duman oluşturarak kendini belli etmektedir. Örneğin 80 °C’de 20 saat boyunca ısıtılmış bir kızartma yağındaki akrolein konsantrasyonu ortalama 28,5 µg/g olmaktadır. Bir başka çalışmada 180 °C’de 15 saat kızartılmış kanola yağındaki akrolein miktarı aynı sıcaklık ve sürede kızartılmış zeytinyağındaki miktardan 5,5 kat fazla bulunmuştur (Fritsch, 1981). Kızartma yağlarında görülen başlıca kimyasal yıkım reaksiyonları aşağıda açıklanmıştır;

1.3.2.1. Yağın Hidrolizi

Gıda kızgın yağın içerisinde kızartıldığında gıdanın nemi kabarcık oluşumu ile buhar haline gelir ve bu durum gıda kızardıkça kademeli olarak azalır. Su, buhar ve oksijen kızartma yağında ve gıdada bazı kimyasal reaksiyonlar oluşturur. Zayıf bir nükleofil olan su triaçilgliserollerin ester bağına müdahale ederek di- ve mono- açilgliserollerin, gliserollerin ve serbest yağ asitlerinin oluşmasını sağlar. Kızartma yağındaki serbest yağ asidi içeriği, kızartma sayısı ile beraber artmaktadır. Termal hidroliz, su-yağ arayüzü yerine genelde yağ fazı dâhilinde gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonunun kısa ve doymamış yağ asitli yağlarda gerçekleşmesi daha uygundur çünkü bu tür yağ asitleri uzun ve doymuş

olanlara göre suda daha iyi çözünmektedir. Gıdadan gelen su, kısa zincirli yağlara daha kolay ulaşarak hidrolizi başlatmaktadır (Lascaray, 1949; Nawar, 1969; Chung ve ark., 2004; Choe ve Min, 2007).

Hidrolize etki eden etmenler şöyle özetlenebilir;

- Su miktarı ne kadar fazla olursa yağın hidrolizi de o denli hızlı olur. Su, yağ buhardan daha hızlı hidroliz etmektedir. Yağ ile su fazının geniş bir şekilde teması yağdaki hidrolizi arttırır. 155-195 °C'deki yağda patates cipsi kızartılması sırasında mono- ve diaçilgliserollerin miktarı aniden artmış ve bir süre sonra artması durmuştur (Choe ve Min, 2007).
- Kullanılan kızartma yağının taze yağ ile sık sık değiştirilmesi yağ hidrolizini yavaşlatacaktır (Choe ve Min, 2007).
- Bazik karakterli materyaller de hidroliz olayını katalizlemektedir (Stauffer, 1996). Kızartıcıyı temizlemek için kullanılan sodyum hidroksit ve diğer alkaliler yağ hidrolizini arttırmaktadır (Choe ve Min, 2007). Bu nedenle kızartıcı sistemin önce bazik karakterli maddeleri uzaklaştıracak yardımcı maddelerle temizlenmesi ve ardından asit (sirke) ve su ile tamamen temizlenmesi önerilir (Stauffer, 1996).
- Kızartma süresi ise yağın hidrolizini daha az etkilemektedir (Choe ve Min, 2007).

1.3.2.2. Yağın Oksidasyonu

Kızartma yağındaki oksijen yağ ile reaksiyon vermektedir (Peers ve Swoboda 1982; Cuesta ve ark., 1993; Sanchez-Muniz ve ark., 1993a; Houhoula ve ark., 2003). Hava oksijeninin etkisiyle, doymamış yağ asitlerinin çift bağlarında meydana gelen oksidasyon olayı sonucunda, aldehit, keton, asit, peroksit, v.b polar maddeler oluşmaktadır. Yüzey aktif özellikte olan bu maddeler, kızartma performansı üzerinde etkilidirler. Ayrıca aldehit ve ketonlar, gıdadaki proteinler ile reaksiyona girerek, kabuk rengi oluşumuna etki etmektedirler (Stauffer, 1996).

1.3.2.3. Yağın Polimerizasyonu

Birçok uçucu bileşen, kızartma sırasında buhar ile beraber yağdan ayrılmaktadır. Kızartma sistemine su eklenmesi yağdaki uçucu bileşenleri azaltır. Yağda bulunan uçucu bileşenlerin miktarı yağa, gıdaya ve kızartma koşullarına göre değişiklik gösterir. Kızartma yağındaki uçucu bileşenlerin kaybı, buharlaşma ve parçalanmanın yanı sıra bu uçucuların

diğer gıda bileşenleriyle de reaksiyonunun bir sonucudur. Kızartma yağındaki uçucu bileşenler ayrıca oksidasyon, dimerizasyon ve polimerizasyon gibi reaksiyonlara da maruz kalmaktadır (Choe ve Min, 2007).

Derin yağda kızartmada oluşan polimerler oksijen bakımından zengindirler. Oksidize polimer bileşenleri yağın oksidasyonunu hızlandırırlar. Polimerler yağın bozulmasını hızlandırır, yağın viskozitesini arttırır, ısı transferini düşürür, kızartma sırasında köpük oluşturur ve gıdada istenmeyen rengi geliştirirler. Polimerler ayrıca gıdaların daha fazla yağ absorbe etmesine neden olurlar. Polimerler yüksek oranda konjuge dienlerdir ve kızartıcının kenarlarında kahverengi, reçinemsî bir kalıntı üretirler. Burada yağ ve metal havadaki oksijenle temas ederler. Reçinemsî kalıntı yağın nemi dışarı atamadığı durumlarda üretilmektedir (Yoon ve ark., 1988; Lawson, 1995; Tseng ve ark., 1996; Moreira ve ark., 1999; Choe ve Min, 2007).

Kızartma işlemi sırasında yağda oluşan reaksiyonlar, bunlara etki eden etmenler ve kızartma sırasında oluşan ürünlere ait bilgiler sırasıyla çizelge 2, çizelge 3 ve çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 2. Yağda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar (Stauffer, 1996)

| Reaksiyon | Neden Olan Etmen | Reaksiyon Ürünleri |
|------------------|-------------------------|---|
| Hidroliz | Gıdanın içerdiği su | Yağ asitleri Monogliseritler Digliseritler |
| Oksidasyon | Hava | Oksitlenmiş monomerik, dimerik ve oligomerik trigliseritler Uçucu maddeler (aldehit, keton, alkol, vb) |
| Isıl Bozunma | Sıcaklık | Halkalı yapıdaki dimerik, oligomer trigliseritler |

Çizelge 3. Kızartma sırasında oluşan ürünler (Stauffer, 1996)

| Uçucu olmayan | Uçucu olan |
|-------------------------------------|----------------|
| Mono ve diglisaritler | Hidrokarbonlar |
| Oksitlenmiş triglisaritler | Ketonlar |
| Triglisarit dimerleri ve trimerleri | Aldehitler |
| Triglisarit polimerleri | Alkoller |
| Serbest yağ asitleri | Esterler |
| Akrilamidler | Laktonlar |

Çizelge 4. Kızartma işlemi sırasında yağda oluşan reaksiyonlara etki eden etmenler (Stauffer, 1996)

| Yağ/ Gıda/ Katkı | İşlem |
|---|--|
| Yağ asitlerinin doymamışlığı | Yağ sıcaklığı ve ısıl stabilitesi |
| Yağın cinsi | Kızartma süresi |
| Gıdanın cinsi, bileşimi, miktarı (kg/h) | Havalandırma/oksijen teması |
| Yağ/gıdadaki metaller | Kızartma ekipmanının kapasitesi, yüzey genişliği ve ısı transfer şekli |
| Taze yağ kalitesi | Sürekli veya kesikli kızartma |
| Yağdaki bozunma ürünleri | Kızartma hızı |
| Antioksidanlar | Taze yağ ilavesi |
| Köpük önleyici katkıları | Süzme veya kızartıcı temizliği |

1.4. Derin Yağda Kızartma Sırasında Yağın Kalitesini Etkileyen Faktörler

Yağın tazelenme oranı, kızartma süresi ve sıcaklığı, ısıtma şekli, kızartma yağı bileşimi, ilk yağın kalitesi, kızartılacak gıdanın bileşimi, kızartıcı tipi, antioksidanlar ve oksijen içeriği derin yağda kızartma sırasında yağın bozunmasını etkilerler. Bu faktörlerin etkileri farklı analitik metotların kullanımı sebebiyle bazen farklı şekillerde ifade edilmişlerdir (Choe ve Min, 2007).

1.4.1. Taze Yağ ile Yenileme

Toplam yağdaki yüksek oranda taze yağ kızartma yağının kalitesini daha iyi sağlamaktadır. Düzenli olarak taze yağla yenileme işlemi polar bileşenlerin, diaçilgliserollerin ve serbest yağ asitlerinin oluşumunu azaltırken yağların kızartma

ömrünü ve kalitesini arttırmaktadır. Tavsiye edilen günlük tazeleme miktarı kızartıcı kapasitesinin %15 ile %25'i arasındadır (Paul ve Mittal, 1997; Romero ve ark., 1998; Choe ve Min, 2007).

1.4.2. Kızartma Süresi ve Sıcaklığı

Kızartma süresi serbest yağ asidi, polar bileşeni (triacilgliserol dimerleri, oksidize triacilgliseroller vb.), dimer ve polimer miktarını arttırmaktadır. İlk 20 kızartma ile polar bileşenlerin oluşumu hızlanır. Otuzuncu kızartmadan sonra polar bileşenlerin miktarında gözle görülür bir artma gerçekleşmemektedir (Mazza ve Qi, 1992; Romero ve ark., 1998; Xu ve ark., 1999; Gordon ve Kourimski, 1995; Tompkins ve Perkins, 2000; Cuesta ve ark., 1993; Choe ve Min, 2007).

Yüksek kızartma sıcaklığı yağların termal oksidasyonunu ve polimerizasyonunu hızlandırmaktadır. Yağların kesikli olarak ısıtılması ve soğutulması bunların sürekli olarak ısıtılmasından daha fazla bozulmasına neden olur. Bunun nedeni yağın kızartma sıcaklığından daha soğuk hale getirilmesiyle oksijenin yağ içindeki çözünürlüğünün artmasıdır. Kesikli olarak kızartmada ayçiçeği yağındaki linoleik asidin %25'i parçalanırken sürekli kızartmada bu oran %5 olmaktadır (Peers ve Swoboda, 1982; Fedeli, 1988; Blumenthal, 1991; Clark ve Serbia, 1991; Tyagi ve Vasishtha, 1996; Choe ve Min, 2007).

1.4.3. Kızartma Yağının Kalitesi

Kızartma için kullanılacak yağların, serbest yağ asitleri ve iz metalleri miktarı düşük, sürekli kullanım sırasında bozunmaya dayanıklı olmaları bakımından da oksidatif stabiliteyi yüksek olmalıdır. Serbest yağ asitleri yağların termal oksidasyonlarını artırır ve bunların zincir uzunluklarına rağmen doymamışlıkları termooksidatif bozunmalar üzerinde önemli etkilerde bulunur. Buna göre yağın oksidasyon oranı yağdaki doymamış yağ asitlerinin miktarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Linolenik asit içeriği kızartma performansı, yağın stabilitesi ve yağın kalitesi için kritik olmaktadır. Düşük linolenik asitli yağlar (en fazla %0,2) kızartma sırasında daha az serbest yağ asidi ve polar bileşen üretmektedirler (Stevenson ve ark., 1984; Choe ve Min, 2007).

Demir, bakır, manganez gibi metal iyonları yağ tarafından absorbe edilmekte olup, bunların yağda iz miktarda bulunması bile oksidasyon reaksiyonlarının katalizlenmesine sebep olmaktadır. Bunlar arasında en etkili olanı bakırdır ve kızartma ekipmanlarında asla

kullanılmaması gerekmektedir. Ayrıca ekipman yüzeylerindeki çizilmelere de dikkat edilmelidir (Stauffer, 1996).

1.4.4. Gıdanın Bileşimi

Gıdalardaki nem, kızartıcı üzerinde bir buhar örtüsü oluşturur ve havayla temasını azaltır. Gıdalarda yüksek oranda bulunan nem, kızartma sırasında yağın hidrolizini hızlandırır. Kızartılan gıdalardan gelen lesitin, kızartmanın başlangıcında köpük oluşumuna sebep olur. Nişasta yağın bozunmasını artırırken aminoasitler de yağın kızartma sırasında bozunmasını önlerler. Demir gibi geçiş metalleri kızartma sırasında yağda birikerek yağın oksidasyon ve termal bozunma oranını artırırlar (Landers ve Rathmann, 1981; Peers ve Swoboda, 1982; Stevenson ve ark., 1984; Fedeli, 1988; Dana ve ark., 2003; Kochhar ve Gertz, 2004; Artz ve ark., 2005a; Artz ve ark., 2005b; Choe ve Min, 2007).

1.4.5. Kızartıcı Tipi

Kızartıcının tipi kızartma yağının bozunmasına etki etmektedir. Yağa eşit ve hızlı ısı transferi sıcak noktaların oluşmasını ve yağın yanmasını engelleyebilmektedir. Kızartıcıda biriken polimerize yağ, kızartma yağında zatk oluşumuna, köpük oluşumuna, rengin kararmasına ve başka bozulmalara neden olmaktadır. Yağın havayla daha az temas etmesi için küçük bir yüzey/hacim oranına sahip bir kızartıcıyla derin yağda kızartma yapılması önerilmektedir. Bakır veya demirden yapılmış bir kızartıcı, yağın oksidasyonunu hızlandırmaktadır (Choe ve Min, 2007).

1.4.6. Antioksidanlar

Yağda ve gıdada doğal olarak bulunan veya sonradan eklenen antioksidanlar kızartma sırasında yağın kalitesine etki etmektedirler. Tokoferoller, bütillenmiş hidroksianizol (BHA) ve bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) oda sıcaklığında yağın oksidasyonunu yavaşlatırlar. Ne var ki bunlar kızartma sıcaklığında buharlaşma ve parçalanma ile gerçekleşen kayıplardan dolayı daha az etkili olmaktadır. Karotenler diğer antioksidanların olmadığı ortamlarda yağı termal oksidasyondan koruyamazlar. Ancak tokotrienollerle birleşerek yağın oksidasyonunu önemli derecede azaltırlar (Boskou, 1988; Choe ve Lee, 1998; Schroeder ve ark., 2006; Choe ve Min, 2007).

1.5. Kızartılan Gıdaların Yağ Absorpsiyonu

Pyler (1972)'a göre yağ absorpsiyonunun lezzeti zenginleştirmede, ağızdaki his ile yeme kalitesini geliştirmede ve ürünün dayanıklılığını arttırmada önemli bir rolü vardır. Gıda yenirken yağ nemli olarak algılanır, dolayısıyla nem kaybını maskeleyebilir. Yetersiz miktarda yağ absorbe etmiş olan lokmalar hamurumsu bir yeme karakterine sahip olurken aşırı miktarda yağ absorbe ettiklerinde de ağızda bir yağ filmi bırakırlar (Gil, 1993).

Guillaumin (1988) birçok patatesi kızartarak yağın gıdaya geçmesi üzerinde çalışmıştır. Bozulmuş kızartma yağıyla pişirme işleminin daha uzun sürdüğünü ve daha fazla yağın gıdanın içine nüfuz ettiğini fark etmiştir. İlk 20 kızartmada patateslerin yağ absorpsiyonu (%8,5) hemen hemen sabit olmuştur. Ne var ki kızartma işlemi sayısı 40'a çıkartıldığında bu oran %15'e kadar yükselmiştir. Hussain ve Morton (1974), kızartılan gıdalar tarafından absorbe edilen yağlardaki değişimleri kızartma ortamında meydana gelenlerle karşılaştırmıştır. Gıdalar tarafından absorbe edilen yağın yaklaşık yarısı okside materyal olurken ısıtılan yağ ortamında bu oran %10 olarak bulunmuştur (Gil, 1993).

Kızartılmış gıdaların yağ absorpsiyonu üzerinde birçok parametre sorumlu olmaktadır. Guillaumin (1988)'e göre yağın absorpsiyonu, gıdanın özgül ağırlığının veya su içeriğinin artışına göre azalmaktadır. Ne var ki yüzeyin nem içeriği farklı bir sonuca neden olmaktadır. Lamberg ve ark. (1990) patates kızartmalarının farklı kurutma koşullarına göre yağı absorbe etmelerini araştırmışlardır. Kurutulmamış patates dilimlerinde, %2'lik bağıl neme kurutulmuşlardan daha yüksek bir yağ absorpsiyonu gözlenmiştir yani yüzey nemindeki artış yağ absorpsiyonunun yükselmesiyle sonuçlanmıştır. Robertson (1967)'in yaptığı çalışmada gıdaların absorbe ettiği yağ miktarının yüzey-hacim oranına göre değiştiği gözlenmiştir. Bu nedenle yüksek yüzey-hacim oranına sahip olan patates kızartmaları %30-40 oranında yağ absorbe ederken daha küçük yüzey-hacim oranına sahip patates kızartmaları %7-10 oranında yağ absorbe etmektedir. Lantz ve Carlin (1938) ile Arenson ve Heyl (1943), yağın çeşidinin ve bunların kaynağının yağ absorpsiyonundaki birincil faktörler olmadığını belirtmiştir. Morton ve Chidley (1988) bozunma ürünlerinin oluşumunun, yağın viskozitesindeki artışa neden olacağını ve bunun da daha fazla yağ absorpsiyonuna yol açacağını belirtmiştir. Viskozitenin, kızartma ortamından ayrıldığı anda kızartılan ürünü kaplayan yağın miktarını belirlemesinden dolayı kızartılan ürünün yağ absorpsiyonunda önemli bir rolü olduğuna dikkat çekmişlerdir. Ne var ki kızartma yağının viskozitesinin artmasının yağ

absorbsiyonunun büyük bir nedensel faktörü olduğunu kanıtlayan deneysel bir sonuç yoktur. Varela (1977), florometrik bir metot kullanarak kızartılan gıdada yağın nereden absorbe edildiğini belirlemiştir. Zeytinyağının ince ve çıtır bir form oluşturduğunu ve diğer kızartma ortamlarının daha kalın ve daha az çıtır yaptığını bulmuştur. Ayrıca kızartma ortamının sıcaklığının (150-180 °C) yağ absorpsiyonunda önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Ancak 220 °C'ye kadar çıkıldığında daha az yağın absorbe edildiği tespit edilmiştir. Burada zaman faktörü yağ absorpsiyonunda önemlidir. Guillaumin (1988)'e göre gıdalar kızartma ortamında ne kadar uzun süre dururlarsa absorbe ettikleri yağ miktarı da o derece artmaktadır. Alim ve Morton (1974) ürünün kızartma aracından ayrılıp soğumaya başlamasında yağ absorpsiyonunun meydana geldiğini rapor etmişlerdir.

1.6. Kızartma Yağlarının Ömrü

Belli porsiyonlardaki gıda ürünlerinin, belli sıcaklık ve sürede derin-yığda kızartılmasıyla yağlar bozunmaktadır. Kızartma yağları içerdikleri bozunma ürünleri bakımından kullanılamaz hale geldiğinde de atılması gerekmektedir. Her bir yağın özellikleri farklı olduğundan kızartma performansları da farklılık gösterecektir. Farklı yağların kızartma ömürlerini belirlemek amacıyla yapılmış çalışmalar bulunmaktadır.

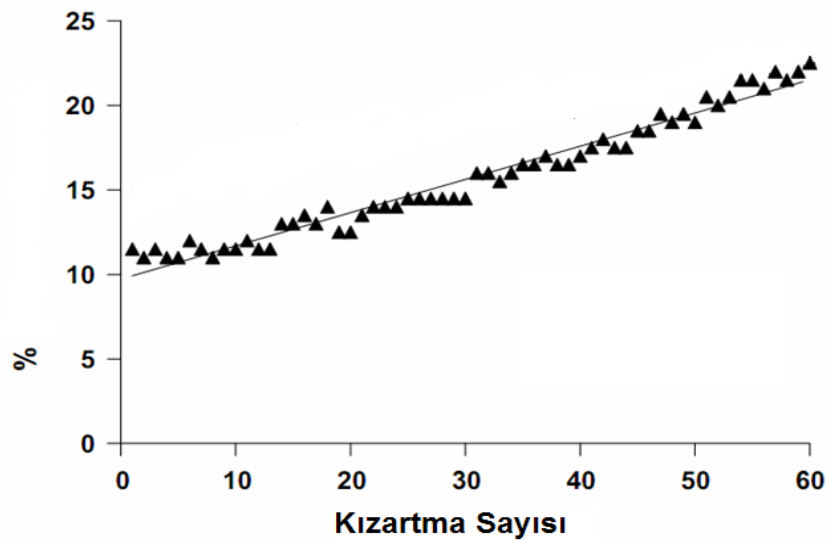
Bir çalışmada, farklı yağlar kullanılarak belli porsiyonda patatesler kızartılmıştır. Yer fıstığı yağı ve yüksek oleikli ayçiçeği yağı kullanılarak yapılan bu çalışmaya göre, her 100 g patates dilimi 170 °C'de 3 dakika kızartılmış ve bu işlem her gün 5 saat kızartma olacak şekilde devam ettirilmiştir. Yer fıstığı yağı 20 saat, ayçiçeği yağı ise 35 saat kızartmadan sonra atılacak seviyeye (TPM içeriği %21,1-23,4) yaklaşmışlardır. Ayrıca bu sürenin sonunda yer fıstığı yağında kızartılan patateslerin formu sadece yağlı olarak ifade edilirken, ayçiçeği yağında kızartılan patatesler ise hem yağlı hem de koyu renkli olarak ifade edilmiştir (Rossell, 2001).

Stauffer (1996)'a göre kızartma işleminde kullanılan yağın kalite aşaması, yağın kimyasal kompozisyonunu değiştirmektedir (Çizelge 5).

Çizelge 5. Kızartma yağının farklı aşamalarındaki bileşimi (Stauffer, 1996)

| Yağın Aşaması | Trigliserid (%) | Polar Madde (%) | Polimer (%) | Serbest Yağ Asiti (%) |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------------|
| İlk kez kullanılan yağ | > 98 | < 2 | 0,5 | 0,03 |
| Az kullanılmış yağ | 90 | 10 | 2 | 0,5 |
| Taze yağ | 85 | 15 | 5 | 1 |
| Optimum yağ | 80 | 20 | 12 | 3 |
| İndirgenmiş yağ | 75 | 25 | 17 | 5 |
| Çok fazla indirgenmiş yağ | 65 | 35 | 25 | 8 |

Natürel sızma zeytinyağıyla yapılan bir çalışmada ise, dondurulmuş patates dilimleri 170 °C’de gıda-yağ oranı 4 L’de 200 g olacak şekilde 3 dakika boyunca kızartılmışlardır. Bu şekilde 60 defa kızartılan yağ kullanılamaz duruma gelmiştir çünkü toplam polar madde içeriği kritik seviye olan %25 seviyesine dayanmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Kızartma sayısı ile beraber artan toplam polar madde yüzdesi (Rossell, 2001).

1.7. Kızartma Yağlarıyla İlgili Yasal Düzenlemeler

Farklı ülkelerde kızartma yağlarıyla ilgili bazı yasal düzenlemeler yapılmıştır. Avusturya'daki düzenleme, taze kızartma yağlarının kalitesini serbest yağ asitleri ve dumanlanma noktası yönünden ele almıştır. Buna karşın İngiltere'de, balık ve patates kızartırken yüksek miktarlarda palm ve domuz yağı kullanılmakta, okul yemekhanelerinde de kızartma için ayçiçeği yağı kullanılması tavsiye edilmektedir. Avusturya'da zeytinyağının kızartma yağı olarak tanımlanması yasadışı olurken, derin yağda kızartma olarak kullanılması yasadışı sayılmamaktadır. İspanya'nın 1983 yılına ait "yenilebilir bitkisel yağlar üzerinde teknik ve hijyenik düzenleme"si çok değişik bir yaklaşımı benimsemektedir. Bu düzenleme bütün bir yağ serisinin kompozisyonunu, bunların Lovibond renk skorlarını, iyot sayılarını, sabunlaşma değerlerini ve 2. pozisyonadaki doygunluklarını ortaya koymaktadır. Sadece bu yağların kızartma için kullanılmasına izin verilmektedir. Fransa bir şekilde linolenik asit içeriği bakımından kendisini ayrı tutmuştur. Günümüzde bu limitin ticarete bir engel olduğu tartışılabilir çünkü bu limit için güvenli bir doğrulama yoktur ve çoğu Avrupa ülkesi de kolza tohumu yağını, ister doğal ister hidrojene formunda olsun kızartmalık olarak kullanmaktan memnundurlar. Aynı şekilde Amerika'nın çoğu, Fransa'nın %2 linolenik eşik değerini aşan soya yağında kızartma yapmaktadır. Danimarka trans yağ asitlerini bir kanun tasarısında sınırlandırmaktadır. Yazılmaya başlanırken %15 olan limit en sonunda %10'a düşürülmüştür (Rossell, 2001).

Her bir ülkenin, kabul edilebilir kızartma yağı kalitesinin limiti üzerinde yönetmeliği bulunmaktadır. Birçok ülke maksimum bir kızartma sıcaklığı belirlediği halde Fransa, 200 °C sıcaklıkta özellikle stabil yağlara ilişkin bir ayrıcalıkta bulunmuştur. İngiliz yağ üreticileri bazı Avrupa ülkelerinde yasadışı sayılacak 190 °C kızartma sıcaklığını çoğu kez tavsiye etmektedirler. Ayrıca Avusturya'nın 180 °C kızartma sıcaklığına izin verip dumanlanma noktası limitini 170 °C ile sınırlandırması alışılmadık dışında bir görüntü sergilemektedir (Rossell, 2001).

Türkiye'de Tarım ve Köyişleri bakanlığı tarafından 26627 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan 'Kızartma Amacıyla Kullanılan Katı ve Sıvı Yağların Kontrol Kriterleri Tebliği' (Tebliğ No:2007/41) yürürlüktedir (TGK, 2007). Tebliğe göre kızartma amacıyla kullanılmakta olan yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri şöyledir;

| <u>Özellik</u> | <u>Limit</u> |
|--------------------|--------------|
| Polar Madde | ≤ %25 |
| Dumanlanma Noktası | > 170 °C |

1.8. Kızartma Yağlarının Adsorbanlarla Muamelesi

Wu ve Nawar (1986)'a göre kızartma yağının kalitesini korumak için çoğu kez kullanılan bir metot, periyodik olarak taze yağ eklemektir. Abd-el Aal ve Youssef (1990)'e göre ise kızartma yağlarının ömrünü kontrol etmek ve sürdürmek için kullanılan bir diğer yol, yağın bozulma oranını arttırabilecek gıda partiküllerini günlük veya sürekli olarak yağdan uzaklaştırmak için kullanılan filtrasyon işlemidir. Bu yöntem restoran sahipleri arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çelik/plastik filtreler veya filtre kâğıtlarının ve diatom topraklı filtre yardımcılarının kullanıldığı bu tür filtrasyonlar pasif filtrasyon olarak adlandırılmaktadır. Yağın ömrünü ve kalitesini geliştiren filtrasyonların mekanizması, ısıtıcı yüzeyi üzerinde tamamen kömürleşen ısı bozunma ürünlerinin birikmesini azaltan 5 mm'den daha büyük çaptaki partiküllerin uzaklaştırılmasıyla alakalıdır. Kalın, dokumasız kumaş boyunca yapılan derin filtrasyon, 1 mm'den küçük çaptaki partikülleri ayırarak yağın tamamen temiz görünmesini sağlayabilir. Derin filtrasyon belki de mikro emülsiyon halindeki suyu absorbe ederek bazı degradasyon reaksiyonlarını yavaşlatabilmektedir (Zhang ve Addis, 1992). Bununla birlikte pasif ve derin filtrasyonlar yağda çözünen degradasyon ürünlerini uzaklaştırmazlar. Bir diğer çeşit filtrasyon olan aktif filtrasyon da hızlı bir şekilde kabul görmektedir. Blumenthal ve Stier (1991)'a göre aktif filtrasyonda adsorban materyaller (dağınık toz veya filtre matrisi içine yerleştirilmiş toz halinde) kullanılarak, yağın ve gıdanın kalitesine zarar veren çözünür partiküllerin uzaklaştırılması amaçlanmaktadır.

Filtre yardımcı maddeleri veya kısaca adsorban maddeler denen bazı yüzey-aktif, porlu, yağda çözünmeyen ve filtrasyon ile yağdan kolayca uzaklaştırılan maddeler, kızartma işlemi bittiğinde sıcak yağa belli oranlarda karıştırılıp, daha sonra yağ süzülmemektedir. Çok farklı maddeler bu işlem için denenmiştir. Sıklıkla kullanılan adsorban materyaller; α -selüloz, silika jel, alümin, alüminyum ve magnezyum oksit, magnezyum ve kalsiyum silikat, aktif karbon ve su, sitrik asit ve gözenekli riyolit taşıyıcıdan oluşan karışık bir toz (kızartma tozu)'dur. Boki ve ark. (1989)'na göre sabunlar, serbest yağ asitleri, toplam polar maddeler, konjuge dienler, renkli bileşenler ve diğer yüzey aktif

maddeler bu adsorbanlar tarafından seçici olarak uzaklaştırılabilir ve böylece kızartma basketi ile kızartıcı yüzeyinde birikebilen polimerlerin oluşumu engellenir. Genellikle çalışmaların çoğunluğunda bu adsorbanlar veya bunların belli oranlardaki karışımları kızartma yağına %1-10 oranında katılıp, 10-30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülmemektedir.

Uygun adsorbanlarla filtreleme çeşitli önemlilikte yararlar sağlayan çok etkili bir prosestir. Bunlar; (1) Kızartma işleminin üretkenliği gelişir. Her bir ton yağ kullanımında %25-40 kadar daha fazla gıda üretilir. Bu da gıdanın adsorbe ettiği yağın ve atılan yağ miktarının azalmasıyla olmaktadır. (2) Üretilen gıdanın daha iyi bir raf ömrü vardır çünkü acılaşmayı hızlandıran daha az yüzey aktif madde ortamda bulunmaktadır. (3) Hem gıdanın daha az yağ adsorbe etmesi hem de yağdaki polimerik ve besinsel olmayan materyallerin gıdada daha az birikmesi, daha sağlıklı kızartma ürünlerinin üretilmesini sağlamaktadır. (4) Daha düşük enerji maliyeti ve daha yüksek ürün verimi oluşur çünkü gıdadan daha az su buhar olarak dışarı çıkar. (5) Taşıyıcılarda ve diğer kızartıcı yüzeylerdeki yapışkan yağın polimer birikiminin azalması temizlik işçiliğini de azaltır. Polimer, gıda materyalinin sıcak yüzeylere yapışarak kömürleşip karbon tabakası oluşturmasına neden olmaktadır (Gil, 1993).

Jacobson (1991)'a göre aktif filtrasyonun bazı dezavantajları da olmaktadır. Aktif karbon bazı durumlarda kullanışlıdır fakat kötü olanların yanında iyi bileşenleri (örneğin tokoferoller) de rastgele uzaklaştırdığı için kullanımı sınırlı olmaktadır. McNeill ve ark. (1986)'na göre de adsorbanla muamele edilmiş yağın verimi, adsorbanların seviyesinin %50-80'e kadar yükseltilmesiyle azalmaktadır. %50'lik verim pratik kullanımlar için ekonomik olmayabilmektedir.

1.8.1. Kızartma Yağlarında Kullanılan Adsorbanlar

Magnezyum silikat, kalsiyum silikat, aktif karbon, silika jel, magnezyum fosfat ve alkali toprak metal hidroksitleri, alkali toprak metal oksitleri, alkali metal karbonatları, alkali metal bikarbonatları, sodyum seskikarbonat, alkali toprak metal karbonatları ve alkali metal silikatları gibi alkali materyaller kullanılmaktadır (Bulut, 2009). En yaygınları şunlardır;

1.8.1.1. Magnezyum silikat (Magnesol®)

Sentetik magnezyum silikat adsorbanı, yapay, amorf formda, güvenli, gözenekli yapıda ve oldukça geniş yüzey aktivitesine sahip saf ince beyaz toz görünümünde bir bileşendir. Bu maddelerin adsorban, anti-statik akışkan ajan, kabarmayı önleyici ajan, katalizör desteği, taşıyıcı ve sağlamlaştırıcı dolgu maddesi olarak kullanımı idealdir. Bu madde yağlardan gliserini, serbest gliserini, metalleri, sabunları, klorofilleri, artık serbest yağ asitlerini, kokuları, rengi, metanolü ve suyu adsorbe etmek için kullanılmaktadır (Bulut, 2009).

1.8.1.2. Frypowder (Miroil)

Daha sağlıklı ve kaliteli kızartma yapma, daha az kızartma yağı kullanma amaçlı %100 doğal yollardan elde edilmiş bir antioksidandır. Frypowder bir kızartma yağı filtre yardımcısı ve absorbandır. Sıcak kızartma yağına 2g/L olarak ilave edilir ve minimum 30 dakika (tüm gece bekletilmesi tavsiye edilir) beklenerek yağ filtre edilir. Kızartma esnasında oluşan (1 mikrondan küçük) sabunlaşma ve zararlı maddeleri bağlar, topaklar ve bunların kaçaksız filtre edilmesini sağlar. Yağın kızartma özelliklerini korur, kirliliklerden arındırır. Fritözün daima temiz kalmasını sağlar (Anonim3, 2011)

1.8.1.3. Silika Jel (Britesorb)

Saf ve beyaz toz formunda olan bu madde yağın bozunma ürünleri olan polar materyalleri, renk maddelerini, serbest yağ asitlerini, sabunları ve polimerleri adsorbe etmekte ya da tekrardan oluşumunu engellemektedir. Sonuçta görünüm ve tat iyileşmekte, toksisite azalmakta, köpüklenme ve dumanlanma düşmektedir. Böylece yağ daha uzun süre kullanılabilir (Bulut, 2009).

1.8.1.4. OilFresh™ 1000

OilFresh™ 1000, kızartma yağını uzun süre taze tutmak için kullanılmaktadır. Endüstri tipi için geliştirilen bu düzenekler fritözün içine yerleştirilmektedirler. Diğer filtrasyon sistemlerine nazaran kızartma yağının ilk andaki bozunmasını önler ve ürünleri düşük sıcaklıklarda bile daha hızlı pişirmesini sağlarlar. Buradaki asıl görevleri, kızartma sırasında meydana gelen termal polimerizasyonu katalitik olarak önleyerek yağın bozunmasını geciktirmek ve viskozitenin artmasını yavaşlatmaktır. Nanoteknolojik olarak geliştirilmiş bu sistem sayesinde daha çıtır ve sağlıklı formda ürünler elde edilebilmektedir.

Kısaca bu sistem sayesinde; kızartma yağı ömrü %100 arttırılır, pişirme sıcaklığı 5-10°C düşürülür, pişirme süresi de %20 azaltılmaktadır (Bulut, 2009).

1.8.1.5. Kalsiyum Silikat (Hubersorb)

Hubersorb iyi bir çöktürülmüş, amorf kalsiyum silikat tozudur. Hubersorb yüksek adsorblama kapasitesine sahiptir, katı ve sıvı olmak üzere 2 faza sahip gıdalarda topaklanmayı önleyici ajan olarak da kullanılmaktadır (Anonim4, 2011).

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kızartma yağlarıyla birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmaların bazılarında adsorban materyaller kullanılarak bunların etkenlikleri araştırılmıştır. Genellikle çalışmaların çoğunluğunda daha önce bahsedilen ticari adsorbanlar veya bunların belli oranlardaki karışımları kızartma yağına %1-10 oranında katılıp, 10-30 dak. karıştırıldıktan sonra süzülmemektedir. Genel olarak bu tedavi ile yağlarda serbest asitlik, peroksit sayısı, konjuge dien, toplam polar madde gibi analitik değerlerde önemli iyileştirmeler saptanmıştır. Yani tekniğin etkenliği ispatlanmış ve ticari kullanıma yönelik ürünler üretilmiştir.

Maskan ve Bağcı (2003)'nin yaptığı bir çalışmada, patatesler (her biri 100 g) 170 °C'deki ayçiçeği yağında peş peşe 50 defa kızartılmışlardır. Kızartma sırasında ayçiçeği yağında önemli bazı kimyasal ve fiziksel değişimler olmuştur. Adsorban materyallerinin adsorbsiyon yeteneklerini değerlendirmek için serbest yağ asitlerinin, peroksit değerinin, 233 nm'deki konjuge dienlerin, 270 nm'deki ikincil oksidasyon ürünlerinin ve özgül ısı değerinin belirlenmesini kapsayan bazı resmi metotlardan yararlanılmıştır. Bundan başka fiziksel olarak yağın viskozitesi ve Hunter renk parametresindeki değişimler gözlenmiştir. Bu parametreler, her 10 kızartma sonunda, adsorban tedavisinden önce ve sonra alınan yağ örneklerinde belirlenmişlerdir. %2 pekmez toprağı, %3 bentonit ve %3 magnezyum silikat karışımı adsorban olarak kullanılmıştır. Kızartma sırasında serbest yağ asitleri içeriği %0,17'den %0,29'a yükselmiştir. Adsorbanların kullanımı serbest yağ asidi içeriğini %0,13'e kadar düşürmüştür. Kızartma sırasındaki peroksitler yüksek sıcaklıklardan dolayı parçalandığı için peroksit değeri azalmıştır. Peroksit ve konjuge dien (K_{232} değeri) değerlerinde, adsorban kullanımından ötürü önemli bir indirgenme elde edilmiştir. Ne var ki adsorban muamelesi ikincil oksidasyon ürünlerinin (K_{270} değeri) miktarını arttırmıştır. Bütün kızartma işlemi sonunda adsorban tedavisi görmemiş kızartma yağının özgül ısısı adsorban tedavisi görmüş kızartma yağının özgül ısısından daha yüksek bulunmuştur. Adsorban ile tedavi gören ve görmeyen kızartma yağları "newtonian" akış göstermişlerdir. Kızartma sırasında yağın viskozitesinde de önemli bir artış gözlenmiştir. Kızartma işlemi, yağ örneklerinin Hunter L değerlerinde azalmaya ve a, b ve TCD (toplam renk farkı) değerlerinde de artmaya neden olmuştur. Adsorbanlar, Hunter L, a ve b değerlerinde TCD değerinde olduğu gibi önemli bir iyileştirme gösterirken yağın viskozitesinde bir gelişme

gösterememişlerdir. Tüm Hunter parametreleri ve TCD'deki değişim, sıfır derece reaksiyon kinetiklerini izlemişlerdir.

Akoh ve ark. (2001) kullanılmış kızartma yağlarının iyileştirilmesi için yaygın olarak kullanılan dört filtre yardımcısı (Britesorb, Hubersorb, Frypowder ve Magnesol) ile oluşturulmuş iki farklı kombinasyon kullanmışlardır. Çalışmada sekiz gün boyunca günde dört saat tavuk eti kızartılmış ve her günün sonunda yağa toplam ağırlığının %8'i kadar adsorban kombinasyonları ilave edilmiş, 3-6 ve 6-9 dakika ile karıştırılmıştır. Bunların adsorbsiyon yeteneklerini değerlendirmek için serbest yağ asitlerinin, konjuge dien değerinin, toplam polar bileşenlerinin, oksidatif stabilite indeksinin ve 420 nm'deki absorbansın belirlenmesini kapsayan Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği'nin (AOCS) resmi metotlarından yararlanılmıştır. Seçilen birleşimler HB+Ma+Fr ve HB+Ma+Br, değişik kızartma yağı örneklerinde tutarlı yükseklikte iyileştirme yetenekleri sergilemişlerdir. Sırasıyla %3, 3 ve 2'lik HB, Ma ve Fr birleşimiyle, %2, 3 ve 2'lik HB, Ma ve Br birleşimi en etkilisi olarak bulunmuştur. Bunların serbest yağ asitlerini düşürme oranları %61,9-59,7; absorbansları düşürme oranları %26,8-32,6, FOS (Food Oil Sensor) okumalarını düşürme oranları %25,2-19,5 ve toplam polar madde düşürme oranları ise %38-11,5 olmaktadır. Antioksidan olarak 50 ppm bütillenmiş hidroksitoluen ve 50 ppm propil galat eklenmesi oksidatif stabilite indeksi değerini %48,9-80,8 oranında yükseltmektedir. Buna göre kızartma yağlarının kızartma ömrünü uzatmak ve kullanılmış yağların sağlığa yararlı yönlerini geliştirmek için pratik operasyonlarda bazı adsorban birleşimleri kullanılabilir.

Subramanian ve ark. (2000), kullanılmış yağlarda oluşan bozunma ürünlerini azaltmak için beş farklı tipte polimerik membran kullanmışlardır. Membrandan geçirme sırasında trigliseritler, polar bileşenlerin büyüklüğüne kıyasla membrandan tercihi olarak geçmişlerdir. Silikon tabanlı NTGS-AX (polimit) ve NTGS-2200 (polisülfon) membranları seçici olarak polar bileşenlerin ve oksidasyon ürünlerinin geçmesini sırasıyla %25-48 ve %24-44 oranında engellemişlerdir. Lovibond renk değerlerindeki azalma %83-93, kullanılmış yağın viskozitesindeki düşüş ise %22 olmuştur. Kompozit membranlar, yağda herhangi bir istenmeyen değişime neden olmadan çözünür safsızlıkları azaltmada etkili olmaktadır. Membran prosesinin, kullanılmış kızartma yağlarının ömrünü iyileştirdiği ve aktif filtre sistemleriyle beraber bir dezavantajının olmadığı görülmüştür. Son yıllarda yapılan bir çalışmada yine aynı adsorban maddeler kullanılarak çok aşırı derecede

kullanılmış kızartma yağlarının tedavisi yapılmış ve %10 adsorban katım seviyesinde bu yağların yeniden kullanılabilir duruma getirilebildiği gösterilmiştir (Singhal ve ark, 2008).

Diğer bir çalışmada kullanılmış kızartma yağı olarak ayçiçeği yağı ve rafine prina yağı seçilmiş ve 5 ardışık gün boyunca hamur kızartma işlemi hem kontrol hem de adsorbanla muameleli olarak yapılmıştır. Diatom toprağı, zeolit ve kireç 1:1:1 oranında katılarak etkenlikleri ölçülmüş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Ölçülen parametrelerden serbest asitlik, toplam polar madde, konjuge dienoik asitler, viskozite ve bulanıklık arasında önemli pozitif korelasyonlar bulunmuştur. Dumanlanma noktası neredeyse tüm diğer parametrelerle negatif korelasyon göstermiştir (Bulut, 2009).

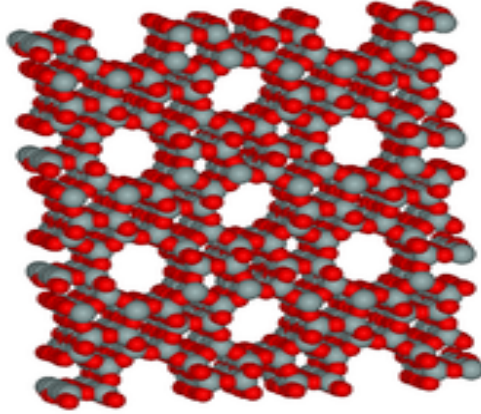
Singhal ve ark. (2008) aşırı derecede kullanılmış kızartma yağlarını; alüminyum oksit, alüminyum dioksit, aktif çamur, celite, silica jel, aktif karbon, frypowder, britesorb ve magnesol ile rejenere ederek etkinliklerini değerlendirilmiş ve %10 adsorban katım seviyesinde bu yağların yeniden kullanılabilir duruma getirilebildiğini gösterilmiştir.

Farag ve ark. (2009) Magnesol XL, diatomit, buğday, arpa ve pirinç kavuzu külü ile ayçiçeği yağını muamele ederek, yağın oksidasyon ürünlerini adsorbe etme potansiyelini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda söz konusu maddeler ile muamele edilmiş ayçiçeği yağlarının kalitesinde büyük ölçüde artış gözlenmiştir.

Bu araştırmada, doğal zeolit adsorbanının modifiye edilmesiyle hazırlanmış modifiye zeolit adsorbanları kullanılacaktır. Modifiye işlemi doğal zeolit ile zeytin karasuyu, hidroklorik asit, siklodekstrin ve tween 80 ile ayrı ayrı gerçekleştirilmiş ve kızartma yağlarının kullanım ömrünü ve verimliliğini artırma etkenlikleri araştırılmıştır.

Zeolit ısıtıldığında patlayarak parçalara ayrılması sebebiyle kaynayan taş olarak da bilinen çok küçük gözenekli yapısıyla amonyak ve sülfürü tutabilen iyi bir filtrasyon malzemesidir. Mikro gözenekli olmasından dolayı genellikle ticari adsorban olarak kullanılmaktadır (Şekil 5). Zeolitlerin kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar için geniş iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. İçindeki gözenekler hacminin %50'sini kaplar. Doğal olarak negatif yüklüdür ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Birçok çeşit gazı, kokuyu ve nemi, petrokimyasal maddeleri, düşük düzeyde radyoaktif elementleri, ağır metalleri ve pek çok solüsyonu soğurma özelliğine sahiptir. Volkanik kayalıklarda ve kül tabakalarında bulunur. Bilinen 48 doğal türünden üretilmiş 150 tür zeolit 'su arıtma-petrol kimya endüstri-nükleer endüstri-tarım-insan ve hayvan

sağlığı-ısıtma ve soğutma-temizlik malzemeleri sanayi-inşaat sanayi-değerli taş alanında-akvaryum filtrasyonunda' kullanılmaktadır (Bulut, 2009). Şehirlerin ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedir. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örn. Pb^{+2}), zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır (Bulut, 2009). Tespit edilmiş zeolit yataklardan yalnızca Balıkesir-Bigadiç yöresindeki sahada yapılan çalışmalar sonunda, kolaylıkla işletilebilir nitelikte ve yaklaşık 500 milyon tonluk bir potansiyelin olduğu saptanmıştır. Bugüne kadar yapılan son derece kısıtlı gözlemlere göre Türkiye toplam rezervinin 50 milyar ton civarında olabileceği belirtilmektedir (Ayvaz, 2004). Doğal zeolitler, yaygın kullanım alanlarının varlığı ve büyük pazar potansiyeline rağmen birçok pazar alanında daha yeni yeni kabul görmeye başlamıştır. Doğal zeolitlerin, tabiatta büyük rezervler halinde bulunup işletilmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuz olmasının yanı sıra, sentetik zeolitlerden daha ucuz olmasına rağmen, doğal zeolit madenciliği dünyada son yıllarda gelişmeye başlamış ve doğal zeolitlere olan rağbet biraz artış göstermiştir (Bulut, 2009).



Şekil 5. Zeolit molekülünün mikro gözenekli yapısı (Anonim5, 2011).

2.1. Hidroklorik Asit

Hidrojen klorür, güçlü bir asittir. Moleküler yapısı oldukça basit olan hidroklorik asit, bir klor atomu ile bir hidrojen atomundan meydana gelir ve formülü “HCl”dir. Hidroklorik asit, kütlece %38 oranında HCl içeren çözeltiler içinde elde edilir. Hidroklorik

asit, gıda sektöründe katkı maddelerinin yapımında kullanılmaktadır. Özellikle yapay gıdalarda ve vitaminlerde üretim aşamasında hidroklorik asitten yararlanılmaktadır (Anonim6, 2011).

2.2. Zeytin Karasuyu

Zeytinden yağ çıkarma işlemi sırasında açığa çıkan sulu atık kısma karasu adı verilir. Miktarı uygulanan yönteme göre değişmektedir. Geleneksel presleme yöntemiyle 100 kg zeytinden 50 kg karasu elde edilirken bu miktar sürekli üretim prosesinde santrifüj yönteminin kullanılmasıyla 110 kg' a kadar çıkabilmektedir (Vitolo ve ark, 1999). Tüm dünya genelinde $1,8 \times 10^6$ ton zeytinyağı üretimi ile birlikte $5,4 \times 10^6$ m³ karasu elde edildiği tahmin edilmektedir (Khatib ve ark, 2009).

Karasuyun bileşimi, üretim prosesi ve işletim koşullarına bağlı olarak büyük değişim göstermektedir. Karasuyun yapısında bulunan organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller ve taninler bulunmaktadır (Rozzi ve Malpei, 1996). Çizelge 6'da karasuyun kimyasal bileşimi verilmiştir.

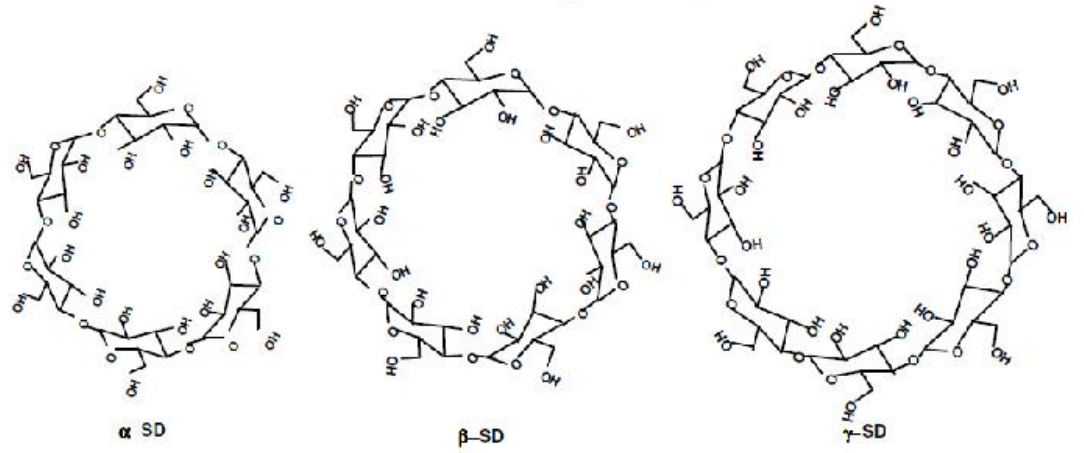
Çizelge 6. Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi (%) (Sansoucy, 1985)

| Su | Organik Madde | Ham Protein | Ham Yağ | Polifenoller |
|-------|---------------|-------------|---------|--------------|
| 83-88 | 10,5-15 | 1,25-8 | 0,03-1 | 1-1,5 |

Zeytin karasuyu, toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma-lagünlerde buharlaştırma-çekirdeği ayrılmış ve yağı alınmış prina ile karıştırılarak yakacak ve briket yapımında kullanma-tek hücre proteini elde etmek için yem sanayinde hammadde sağlanması ve biyogaz elde edilmesi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

2.3. Siklodekstrin

Siklodekstrinler (SD), nişasta ve türevlerinden siklodekstrin glikozil transferaz enziminin etkisi ile üretilen $\alpha(1-4)$ glikozidik bağlı, indirgen olmayan, siklik yapıdaki maltooligosakkaritlerdir. SD'ler bileşimindeki glikoz ünitelerinin sayısına göre α , β ve γ -SD'ler olarak 3'e ayrılır ve yapılarında sırasıyla 6,7 ve 8 glikoz içerirler (Avcı ve Dönmez, 2008). Şekil 6'da α , β ve γ -siklodekstrinlerin kimyasal yapısı verilmiştir.



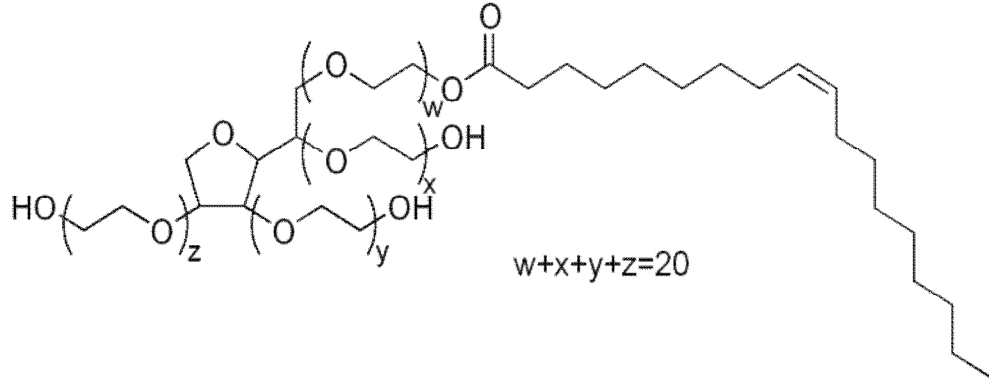
Şekil 6. α , β ve γ -siklodekstrinlerin kimyasal yapısı (Szejtli, 2004).

Siklodekstrinler polar hidrofilik bir dış yüzeye ve hidrofilik ortamda hidrofob bileşiklere ev sahipliği yapmalarını sağlayan hidrofobik bir iç yüzeye sahiptir. Siklodekstrin molekülünün içindeki boşluğun başka bir molekül tarafından doldurulmasıyla oluşan komplekse inklüzyon kompleksi adı verilmektedir. Bu komplekslerde misafir molekül, siklodekstrin (ev sahibi) tarafından tutulmaktadır. Kompleks oluşum sonrası misafir molekülün bazı fiziksel özellikleri değişebilmektedir. Örneğin oksidasyon, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlara karşı dayanımı artabilmekte, uçucu maddelerin buharlaşma hızları önemli ölçüde azalabilmekte ve bunların daha kontrollü ve kademeli olarak serbest bırakılması sağlanabilmektedir. Ayrıca düşük çözünürlüğe sahip maddelerin, kompleks formundayken çözünürlüğü artmaktadır. Sahip oldukları bu özellikler nedeniyle siklodekstrinler gıda, ecza, kozmetik, çevre koruma, tekstil vb. birçok alanda değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan β -siklodekstrin; 1998'de aroma taşıyıcısı ve koruyucusu olarak, birçok gıda ürününde %2 oranında kullanılmaya başlanmıştır (Akçakoca ve Atav, 2006).

2.4. Tween 80 (Polisorbat 80)

Tween 80, polietoksillenmiş sorbitan ve oleik asitten elde edilen, iyonik olmayan yüzey aktif madde ve emülgatördür. Şekil 7'de tween 80'in kimyasal yapısı verilmiştir. Bu madde viskoz, suda eriyen, sarı bir sıvıdır ve genellikle gıdalarda kullanılır. Tween 80 gıdalarda, özellikle dondurmalarda emülgatör olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Dondurmalara %0,5 (v/v) konsantrasyonda eklenirse, dondurma daha pürüzsüzleşir ve erimeye olan direnci artar. Tween 80'in eklenmesi ile süt proteinlerinin yağ damlacıkları

tarafından tamamen kaplanmasının önüne geçilir. Bu şekilde dondurma, erimeye karşı daha dayanıklı bir yapı kazanmış olur (Anonim7, 2011).



Şekil 7. Tween 80'in kimyasal yapısı (Anonim10, 2011).

Bu araştırmada kullanılan doğal zeolitin modifikasyonunda kullanılmış maddeler hakkında temel ve genel bilgiler yukarıdaki gibi özetlenmiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

Bu çalışmada kızartma yağı olarak rafine fındık yağı (Helvacızade A.Ş., Konya) kullanılmıştır. 5 L'lik teneke kutularda bulunan yağ örnekleri kızartma işlemine kadar 20 °C'yi geçmeyecek şekilde serin ve ışık görmeyen bir ortamda muhafaza edilmiştir. Her bir kızartma sonucunda alınan örnekler ise ağzı kapalı amber renkli şişelerde buzdolabında saklanmıştır. Hamur hazırlamak için Kepez Un (Çanakkale), Dr.Oetker Instant Maya ve sofr tuzu kullanılmıştır. Hamurların hazırlanması için, 5 birim un ile 3 birim su karıştırılıp, az miktarda maya ve tuz (her biri hamur ağırlığının %0,4'ü oranında) ilave edildikten sonra iyice yoğrulmuştur (Çizelge 7). Mayalanması için 30 dakika boyunca oda sıcaklığında bekletilen hamur, her bir hamurun ağırlığı 28-35 g olacak şekilde yuvarlak parçalar halinde hazırlanmıştır.

Çizelge 7. Kızartma çalışmasında kullanılan hamurun bileşimi

| | Un | Su | Maya | Tuz |
|----------------------|-------|-------|------|------|
| Hamurun Bileşimi (%) | 62,18 | 37,31 | 0,24 | 0,24 |

Araştırmada kullanılan doğal zeolit, Balıkesir ve Biga'daki yataklarda üretilmiş olup parçacık büyüklüğü 50-200 µm'dir ve Rota Madencilik A.Ş. (İstanbul) tarafından tedarik edilmiştir. Analizlerde kullanılan dietil eter, etanol, petrol eteri, izooktan, n-hekzan, kloroform, asetik asit, hidroklorik asit, sodyum tiyosülfat, potasyum iyodür, sodyum hidroksit, fenol fitaleyn ve silika jel 60 Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından, doğal zeolitin modifikasyonunda kullanılan zeytin karasuyu Tariş Zeytin ve Zeytinyağı Tarım Satış Kooperatifleri Birliği'nin Çanakkale Ezine'deki fabrikasının 2009 hasat döneminden temin edilmiştir. Tween 80 ve β-siklodekstrin ise Sigma-Aldrich (St. Louis, ABD) firmasından satın alınmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Modifikasyon İşlemi

Adsorban materyal olarak seçilen doğal zeolitın yanı sıra, doğal zeolite bazı yüzey aktif maddeler eklenerek doğal zeolitın kızartma yağı adsorbanı olarak etkinliğinin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla doğal zeolit ayrı ayrı zeytin karasuyu, hidroklorik asit, tween 80 (Polisorbat 80) ve siklodekstrin ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemlerinin seçiminde ve optimizasyonunda adı geçen kimyasal maddelere ait temel kimyasal bilgilerden ve ön-denemelerden faydalanılmıştır.

3.2.1.1. Zeytin Karasuyu ile Modifikasyon

Zeytin karasuyu, önce gözenek çapı 53 mikron olan elekten geçirilerek süzölmüş ve askıdaki parçacıklardan arındırılmıştır. Elek altında kalan karasu, zeolit ile ağırlıkça 1:2 oranında karıştırılmış ve karışım oda sıcaklığında 4 saat manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Modifiye zeolit adı filtre kağıdından süzölmüş ve saf su ile 2 kere yıkanmış ve tekrar süzölmüştür. Daha sonra etüvde 90-110 °C’de nem miktarı yaklaşık %10 olacak şekilde kurutulmuştur. Elde edilen ‘karasu ile modifiye edilmiş zeolit’ ağzı sıkıca kapalı bir kaba alınmış ve kızartma yağı adsorbanı olarak kullanılmıştır.

3.2.1.2. Hidroklorik Asit ile Modifikasyon

Bu işlem için 0,02 M hidroklorik asit çözeltisi hazırlanmıştır. HCl çözeltisi zeolit ile ağırlıkça 1:2 oranında karıştırılmış ve karışım 100-110 °C’de 4 saat manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Daha sonra süzölen zeolit saf su ile 2 kere yıkanmış ve etüvde 90-110 °C’de nem miktarı yaklaşık %10 olacak şekilde kurutulmuştur. Elde edilen ‘hidroklorik asit ile modifiye edilmiş zeolit’ ağzı sıkıca kapalı bir kaba alınmış ve kızartma yağı adsorbanı olarak kullanılmıştır.

3.2.1.3. Siklodekstrin ile Modifikasyon

0,006 M β-siklodekstrin çözeltisi, zeolit ile ağırlıkça 1:2 oranında karıştırılmış ve karışım oda sıcaklığında 4 saat manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Daha sonra süzölen zeolit saf su ile 2 kere yıkanmış ve etüvde 90-110 °C’de nem miktarı yaklaşık %10 olacak şekilde kurutulmuştur. Elde edilen ‘siklodekstrin ile modifiye edilmiş zeolit’ ağzı sıkıca kapalı bir kaba alınmış ve kızartma yağı adsorbanı olarak kullanılmıştır.

3.2.1.4. Tween 80 ile Modifikasyon

0,06 milimolar Tween 80 çözeltisi zeolit ile ağırlıkça 1:2 oranında karıştırılmış ve karışım oda sıcaklığında 4 saat manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Daha sonra süzülen zeolit saf su ile 2 kere yıkanmış ve etüvde 90-110 °C’de nem miktarı yaklaşık %10 olacak şekilde kurutulmuştur. Elde edilen ‘tween 80 ile modifiye edilmiş zeolit’ ağzı sıkıca kapalı bir kaba alınmış ve kızartma yağı adsorbanı olarak kullanılmıştır.

3.2.2. Kızartma İşlemi

Kızartma işlemi için Fakir-Hausgeräte Nista (Enz, Almanya) fritözleri (2 L) kullanılmıştır. Kızartma işlemi her bir deneme grubu için 6 gün boyunca sürdürülmüştür. Gün boyunca fritöz 5-5,5 saat boyunca 180 °C’de açık tutulmuştur. Her bir fritöz için gün boyunca yarım saatte bir batch olacak şekilde toplam 10 hamur kızartılmıştır. Hamurların her biri 10 dakika kızartılmıştır. Her bir yağ ‘Kontrol’, ‘Doğal zeolit’, ‘Karasu ile modifiye edilmiş zeolit’, ‘Hidroklorik asit ile modifiye edilmiş zeolit’, ‘Siklodekstrin ile modifiye edilmiş zeolit’ ve ‘ Tween 80 ile modifiye edilmiş zeolit’ olarak altı ayrı grupta ikişer tekerrürlü olarak kızartılmıştır. Kontrol kızartmada yağlara adsorban uygulanmazken, muamele edilmiş kızartmada her günün sonunda yağa adsorban uygulanmıştır.

Kızartma işleminin başlangıcında fritöz haznesi 1500 gram yağ ile doldurulmuştur. Ardından fritöz fişe takılarak yağın yarım saat içinde ayarlanmış sıcaklık olan 180 °C’ye ulaşması sağlanmıştır. Yarım saatin sonunda ilk hamur atılarak kızartma işlemine başlanmıştır. Her yarım saatte bir olmak üzere 10 hamur toplam 5-5,5 saat içinde kızartılmıştır. Gün sonunda 200 ml yağ örneği alınarak kapaklı amber renkli cam şişelere konulmuş ve etiketlenmiştir. Örnekler ışık geçirmeyen bir kutuya konularak analizlere kadar buzdolabında (+4 °C) saklanmıştır. Kızartma işlemi bu şekilde ardışık 6 gün boyunca devam etmiştir. Adsorbanla muamele edilmiş kızartma için, her gün sonunda yağa adsorban karışımı (yağ miktarının %10’u kadar) ilave edilmiş (100-150 °C’de) ve 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Adsorban uygulanmış yağ daha sonra adi filtre kâğıdından geçirilmiş ve toplanan yağ ertesi gün kızartılmak üzere fritöze geri dökülmeden önce yine aynı şekilde örnekler alınmıştır. Her gün içerisinde kızartılan hamurlar soğuduktan sonra buzdolabı poşetlerine konularak etiketlenmiş ve analizlere kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

3.2.3. Adsorbsiyon Kapasitesi Ölçümü

Adsorbsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin, bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Adsorbsiyon işleminin ilerleyişi, adsorban ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler, farklı adsorbsiyon özellikleri gösterirler (Kora ve Karataş, 2005).

Bu çalışmada kullanılan adsorbanların adsorbsiyon kapasiteleri Taşpınar ve Özgül-Yücel (2008)'e göre ölçülmüştür. Oleik asit hekzan içerisinde çözüldürülmüş ve 0,05 M çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra 0,5 g adsorban, 25ml'lik 0,05 M oleik asit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Karışım oda sıcaklığında, 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Daha sonra karışım oda sıcaklığında 20 dakika bekletilmiş ve adi filtre kağıdıyla süzölmüştür. Filtrattan 10 ml alınmış ve 10 ml etanol ilave edilmiştir. Ardından karışıma 2-3 damla fenol fitaleyn katılmış ve 0,05 N NaOH ile titrasyon işlemi uygulanmıştır.

Hesaplama;

$$C = N \times M_{\text{oleik asit}} \times (V_0 - V_1) \times G / 1000$$

C= Adsorbsiyon kapasitesi (mg Oleik asit/ g Adsorban)

N= Normalite

M= Oleik asidin moleküler ağırlığı, 282.4614 g/mol

V₀= Kör için harcanan NaOH (ml)

V₁=Titrasyon için harcanan NaOH (ml)

G= Adsorban miktarı (g)

3.2.4. Kimyasal Özellikler

3.2.4.1. Toplam Polar Madde (Kolon Kromatografisi)

Bu yöntemin esası kolon kromatografisiyle yağlardaki polar ve non-polar bileşenlerin birbirinden ayrılmasının sağlanmasıdır. Bunun için non-polar maddeler uygun bir çözgenle yağlardan ayrıştırılmaktadır. Polar bileşenlerin miktarı, kolona eklenen yağ

numunesinin ağırlığı ile ayrıştırılan non-polar bileşenlerin ağırlıkları farkı hesaplanarak tespit edilmektedir. Toplam polar maddelerin analizi için AOCS'nin Cd 20-91 resmi metodu kullanılmıştır (AOCS, 1998a). Buna göre kromatografik bir kolon (21 mm çapında, 450 mm uzunluğunda ve kesme musluğuna sahip) yaklaşık 15 ml petrol ve dietil eter (87:13 v/v) karışımıyla doldurulmuştur. Pamuk topağı cam çubuk yardımıyla kolonun dibine yerleştirildikten sonra 12,5 g silika jel (Silica Gel 60: 0,063-0,200 mm partikül büyüklüğünde, Merck Ltd., Darmstad, Almanya), 40 ml çözgen karışımıyla bulamaç haline getirilmiş ve kolona dökülmüştür. Elüsyon sıvısı, silika jelin 10 cm yukarısında hizaya gelinceye kadar musluktan boşaltılmıştır. Yaklaşık 2 g deniz kumu kolona eklenmiş ve elüsyon sıvısı kum seviyesine gelinceye kadar musluktan boşaltılmıştır. Toplam polar maddelerin tespiti için 1,25 g yağ örneği 20 ml elüsyon sıvısı içerisinde çözündürülmüş ve ardından 50 ml balon joje içerisine aktararak çizgisine kadar elüsyon sıvısı ile tamamlanmıştır. Çözeltiden 20 ml alınıp kolona aktarılmış ve kumun hizasına kadar musluk ile bir balona boşaltılmıştır. Daha sonra 75 ml elüsyon çözeltisi kolondan belli bir akış hızı ile geçirilerek 60-70 dakikada boşalması sağlanmıştır.

Hesaplama;

$$\%TPM = (m-m_1)/m \times 100$$

m = 20 ml çözgen içerisindeki numune miktarı

m₁ = Polar olmayan kısmın ağırlığı

3.2.4.2. Toplam Polar Madde (Food Oil Sensor)

'Food oil sensor' (FOS) yağdaki toplam polar madde miktarını oransal olarak ölçmek için yağdaki dielektrik sabiti değişiminden yararlanılan bir tekniktir (Nhil, 2008). Testo 265 (Lenzkirch, Almanya) adlı cihaz bu amaç için kullanılmıştır. Cihaz kullanma talimatlarına göre kendi kutusu içinde gelen yağ ile kalibre edilmiştir. Ölçümler her bir yağ örneği için 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda talimatnameye uygun olarak yapılmıştır.

3.2.4.3. Serbest Yağ Asitliği

Serbest asitlik, yağlarda serbest halde bulunan toplam yağ asitlerinin % miktarlarının bir ifadesidir. Yağlarda serbest yağ asitlerinin yüzdesi oleik asit cinsinden belirtilir. Yağlardaki asitlik durumu, asit yüzdesi olarak belirtildiği gibi 1 g yağın nötrleşmesi için gerekli potasyum hidroksit (KOH)'in mg olarak ağırlığı şeklinde de belirtilir. Buna asit

sayısı denilir. Yağların kızartılması sonucu yağda oluşan ve miktarı artan serbest yağ asitleri yağların bozulması hakkında fikir vermesi açısından önemlidir (Nas ve ark, 2001; Salvador ve ark, 1998). Örneklerin serbest asitlik yüzdesi oleik asit cinsinden, %95'lik etanol ve dietil eter ile çözünen örneklerin titre edilmesiyle bulunmuştur. AOCS'nin Ca 5a-40 resmi metodu kullanılmıştır (AOCS, 1998b). Bu metoda ek olarak yağın daha iyi çözünebilmesi için dietil eter kullanılmıştır. Buna göre; 5 g örnek 0,01 g duyarlılıkta tartılmış ve üzerine 50 ml etil alkol-dietil eter karışımı eklenmiştir. Çözelti üzerine birkaç damla fenol fitaleyin indikatörü eklendikten sonra 0,1 N sodyum hidroksit (NaOH) ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Harcanan 0,1 N NaOH kaydedilmiştir.

Hesaplama;

$$\text{Serbest asitlik (\% oleik asit olarak)} = (V/m) \times 2,8$$

V = Harcanan 0,1 N NaOH miktarı

m = Örnek miktarı

3.2.4.4. Konjuge Dienoik Asitlerin Spektrofotometrik Tayini

Konjuge dienoik asitlerin tayini, Agilent 8453 UV-Visible Spektrofotometrede (Waldbrann, Germany) ölçülmüştür. AOCS'nin Ti 1a-64 resmi metodu kullanılmıştır (AOCS, 1998c). Buna göre saf izooktan 233 nm dalga boyunda suya karşı sıfırlanmıştır. 40-70 mg örnek bir erlenmayerde tartıldıktan sonra üzerine 75 ml saf izooktan ilave edilmiş ve yağın iyice çözünmesi için çalkalanmıştır. Daha sonra hazırlanan çözeltinin absorbansı 233 nm'de ölçülerek formülde yerine yerleştirilmiştir. 0,100-0,900 arasında okunmayan absorbans değerleri için çözelti uygun oranlarda seyreltilmiştir.

Hesaplama;

$$\% \text{ Konjuge Dienoik Asit} = 0,84 \times (A/b \times c^{-1} - 0,03)$$

A = 233 nm'deki absorbans değeri

b = küvetin genişliği (cm)

c = Çözeltinin konsantrasyonu (mg/L)

3.2.5. Fiziksel Özellikler

3.2.5.1. Viskozite Değeri

Belirli miktarda yağ (7,5 ml) Brookfield DV-II+Pro (Massachusetts, ABD) viskozimetre cihazı ile 18 numaralı standart mil (spindle) ve 30 rpm (dakikada dönüş) sabit hız kullanılmak suretiyle viskozite değerleri 25 °C'de Centipoise cinsinden (cP) ölçülmüştür (Bozdoğan, 2002).

3.2.5.2. Türbidite (Bulanıklık) Değeri

Yağ örneklerinin bulanıklığı Micro T100 Laboratuvar Tipi Türbidometre (HF Scientific Inc., ABD) ile ölçülmüştür. Ölçümler cihazın kullanım talimatına göre yapılmıştır. Cihazın kalibrasyonu için 1000, 10 ve 0,2 NTU (Nephelometric Turbidity Units)'luk referans sıvıları kullanılmıştır. Bütün okumalar sabit bir oda sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır.

3.2.5.3. Dumanlanma Noktası

Yağ örneklerinin dumanlanma noktası AOCS'nin Cc 9a-48 metodu esas alınarak ölçülmüştür (AOCS, 1998d). Buna göre yaklaşık 30 ml yağ örneği çelik bir petri kabına döküldükten sonra 300 °C'ye ısıtılmış yüzey üzerine yerleştirilmiştir. Kabın yüzeyinden gözlem yaparak bir termometre yardımıyla ilk mavi renkli dumanın belirdiği sıcaklık tespit edilmiştir. Ayrıca açığa çıkan dumanın rahat bir şekilde gözlemlenmesi için kabın arkasına bir levha veya karton yerleştirilmiştir.

3.2.5.4. Renk Değeri

Minolta CR-300 Reflektans kolorimetresi (Osaka, Japonya) kullanılmış ve renk ölçümünde CIE'in sistemi kullanılarak L, a* ve b* değerleri belirlenmiştir. Bu ölçüm sisteminde L = 0 (siyah), L = 100 (beyaz), a* değeri (+a* = kırmızı, -a* = yeşil) ve b* değeri (+b* = sarı, -b* = mavi) olarak ölçülmektedir. Kolorimetre, her kullanımdan önce beyaz seramik plakaya karşı standardize edilmiştir. Daha sonra boş bir cam petri kutusu seramik plaka üzerine konulmuş ve cihaz buna karşı sıfırlanmıştır. Yağ örnekleri daha sonra bu petri kutusuna boşaltılmış ve petri de beyaz seramik plaka üzerine yerleştirilerek cihazın probu yağ örneğinin içine daldırılmış ve direkt olarak okuma değerleri alınmıştır (Pagliarini ve Rastelli, 1994).

3.2.6. Hamurların Absorbe Ettiği Yağ Miktarı

Kızartma sırasında hamurların ne kadar yağı absorbe ettiklerini bulmak için Soxhlet ekstraktöründen yararlanılmıştır. AOAC (1984)'nin 920.39 resmi metodu kullanılmıştır. Buna göre kızartılmış hamur numuneleri 10-15 g kadar tartıldıktan sonra filtre kâğıdı yardımıyla kartuş haline getirilerek ekstraktöre yerleştirilmiştir. Ekstraktöre, darası alınmış şilifli bir cam balon ve yoğunlaştırıcı takıldıktan sonra, cam balonlara çözgen olarak hekzan ilave edilmiş ve çözgenler ısıtıcı tabla yardımıyla ısıtılarak buharlaştırılmaları sağlanmıştır. Sıcak çözgen buharı yoğunlaştırıcıya ilerler, yoğunlaşarak hamur numunesinin üzerine düşer. Ekstraktör haznesinin içine dolan çözgen bypass kolunun seviyesine ulaşır ve sifon oluşarak çözücü tekrar cam balona boşalır. Bu yoğunlaşma, yükselme ve sifon döngüsü, 'reflux' olarak adlandırılır ve sürekli tekrar edilir. Her döngü sırasında, hamurun içerdiği bir miktar yağ çözgende çözünür. Hekzanın içinde çözünmüş olan yağ cam balonda kalır ve tekrardan döngüye katılmaz. 4 saatlik ekstraksiyon sonunda cam balonun içinde arta kalan çözgen, rotary evaporatörü (Heidolph Laborota 4001, Almanya) ile uzaklaştırılmıştır. Ekstrakte edilen yağı ihtiva eden cam balon etüvde kurutulup desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. İlk tartım ile son tartım arasındaki fark, tartılan numunenin yağ miktarını vermektedir. Buna göre hamurun % ne kadar yağ absorbe ettiği belirlenmiştir (AOAC, 1984).

Hesaplama;

$$\text{Absorbe edilen yağ miktarı (\%)} = (a-b)/m \times 100$$

$$a = \text{Son tartım (g)}$$

$$b = \text{İlk tartım (g)}$$

$$m = \text{Hamur numunesinin miktarı (g)}$$

3.2.7. Kızartma Yağlarının Yakın Kızılötesi (NIR) Spektroskopisi ile Analizleri

Her bir yağ örneği Yakın Kızılötesi (NIR) cihazının silindirik küvetine (0.5x4 cm) konulmuş, ağzı kapatılmış ve oda sıcaklığında transmittans modunda spektral okuma yapılmıştır. Kullanılan cihaz bir çok-amaçlı Bruker FT-NIR tip cihazdır (Bruker Optik, GmbH, Ettlingen, Germany) ve InGaAs dedektörüyle (reflaktans için TE-InGaAs girişli ve transmittans için RT-InGaAs çıkışlı) donatılmıştır. Işın kaynağı olarak 20-watt yüksek

intensiteli tungsten – halojen NIR ışık kaynağı bulunmaktadır. Aletsel kontrol ve spektral analizler için OPUS 5.5 yazılımı (Bruker Optik, Ettlingen, Germany) kullanılmıştır.

3.2.8. İstatistiksel Analizler

Yapılan tüm istatistik analizlerinde güvenlik sınırı en az %95 seviyesinde tutulmuştur. Yağ örneklerinin grup içi ve gruplar arası karşılaştırılmalarında varyans analizi tekniğinden (Tukey testi) yararlanılmıştır. Ayrıca yağ örneklerinde ölçülen parametreler arasındaki ilişki korelasyon analiziyle değerlendirilmiştir. İstatistik analizlerin yapılmasında MINITAB (Ver 13.1) paket programından yararlanılmıştır. NIR cihazında ölçülen spektrumdan veri olarak cihaza girilen ölçülmüş parametrelerin tahmininde en küçük kareler yöntemi (PLS) kullanılmıştır. Bu istatistik analizler cihaz üzerindeki OPUS yazılım programıyla gerçekleştirilmiştir. Kızartma yağı örneklerinden analiz sonucu elde edilen serbest yağ asitliği, toplam polar madde (kolon ve prob) ve konjuge dien miktarları NIR spektrumunun belli dalga boyları kullanılarak PLS regresyonu ile tahminlenmiştir. PLS regresyonuna ait model $y = xb + b_0$ olarak tanımlanmıştır.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA**

Bu araştırmanın amacı, doğal zeolit ile modifiye edilmiş zeolitlerin kızartma yağında adsorban olarak etkenliklerinin kontrole karşı belirlenmesidir. Araştırmada kızartma yağı olarak fındık yağı seçilmiştir. Fındık yağı, bir önceki bölümde tanımlanmış olan “kontrol” kızartma ve “adsorbanlarla muamele edilmiş” kızartma işlemlerine tabi tutulmuştur. Her bir yağ için ikişer tekerrür olarak gerçekleştirilen kızartma işlemi sonunda elde edilen örneklerle ait fiziksel ve kimyasal ölçümler 2 paralel olarak yapılmıştır. Daha önce yapılan bir çalışmada yağa ağırlıkça %10 adsorban ilavesinin olumlu sonuçlar verdiği gözlemlenmiş ve bu katım oranı daha fazla arttırıldığında adsorban madde ile yağ kaybının arttığı sonucuna varılmıştır (Bulut, 2009). Bu nedenden dolayı “adsorbanla muamele edilmiş” kızartma işlemlerinde adsorban ilavesi, yağın ağırlıkça %10’u kadar gerçekleştirilmiştir.

Bu araştırmada kullanılan doğal zeolit ve modifiye zeolitlerin önce adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüş (Taşpınar ve Özgül-Yücel, 2008) ve sonuçlar Çizelge 8’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi modifikasyonlar ile adsorpsiyon kapasiteleri istatistik olarak önemli ölçüde artmıştır. Bağlama kapasitesindeki en yüksek artış ise Tween 80 ile modifiye edilmiş zeolitte gözlenmiştir.

Çizelge 8. Doğal zeolit ve modifiye zeolitlerin adsorbsiyon kapasiteleri

| Adsorban | Adsorbsiyon Kapasitesi (μg oleik asit/g adsorban) |
|---|--|
| Doğal zeolit | 0,302347 \pm 0,000103 D |
| Karasu ile modifiye edilmiş zeolit | 2,399926 \pm 0,005009 B |
| HCl ile modifiye edilmiş zeolit | 2,106171 \pm 0,015121 B |
| Siklodekstrin ile modifiye edilmiş zeolit | 1,795827 \pm 0,011973 C |
| Tween 80 ile modifiye edilmiş zeolit | 4,502934 \pm 0,031910 A |

Araştırmada fındık yağı tercih edilmiştir. Bu yağ ülkemizin son yıllarda önemi artan bir ürünü olup, bilinen yağ asidi ve tokoferol bileşimiyle çok iyi bir kızartma yağı olması beklenmektedir. Bu çalışma ile ayrıca fındık yağının kızartma yağı olarak performansı da

değerlendirilmiş olacaktır. Taze fındık yağının bazı parametreleri ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 9’da gösterilmiştir. Bu sonuçlar 6 günlük kızartma işlemi sonundaki değişimleri görmek açısından da faydalı olacaktır.

Çizelge 9. İşlem görmemiş fındık yağına ait fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

| Özellik | | Değer |
|-------------------------------|----|------------|
| Serbest asitlik | | 0,14±0,01 |
| Toplam Polar Madde (%) | | 2,69±0,01 |
| Toplam Polar Madde – Prob (%) | | 10,75±0,25 |
| Konjuge Dieonik Asit (%) | | 0,20±0,01 |
| Viskozite (cP, 25 °C) | | 67,85±0,25 |
| Bulanıklık (NTU) | | 0,97±0,03 |
| Dumanlanma Noktası (°C) | | 239±0,01 |
| Renk | L | 36,61±0,18 |
| | a* | 2,12±0,05 |
| | b* | -3,75±0,41 |

4.1. Kontrol, Doğal Zeolit ve Modifiye Zeolitlerin Kızartma İşlemlerine Ait Veriler

Materyal ve yöntem bölümünde tanımlanan kızartma protokolüne göre “Kontrol” ve “Adsorbanlarla Muamele Edilmiş” kızartma işlemleri fındık yağı için iki tekerrürlü olarak uygulanmış ve her bir tekerrürde ölçümler iki paralel olarak yapılmıştır. Hiçbir işlem görmemiş fındık yağına ait fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 9’da verilmiştir. Çizelge 10-19’de ise kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş 6 günlük kızartma çalışmasına ait fiziksel ve kimyasal sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu amaçla Tukey çoklu karşılaştırma testinden yararlanılmıştır. Bu çizelgelerde, aynı sütundaki büyük harfler Tukey testiyle o analiz için o yağda günleri karşılaştırırken, aynı satırdaki küçük harfler aynı günde altı yağ örneğini (kontrol, doğal zeolit, karasu modifikasyon, asit modifikasyon, siklodekstrin modifikasyon ve tween 80 modifikasyon) birbiriyle karşılaştırmaktadır.

Çizelge 10-11’de kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartma yağlarına ait toplam polar madde (%) ve toplam polar madde – prob (%) sonuçları karşılaştırılmıştır. Görüldüğü üzere toplam polar madde değerleri, altı farklı adsorbanla muamele edilen

yağda da kızartma süresince artış göstermiştir. Polar madde ölçümünde tween 80 modifikasyonu en iyi sonucu sağlarken, kontrol grubu ise polar madde miktarı en yüksek olan grup olarak göze çarpmıştır. Ayrıca modifiye edilmiş zeolit gruplarının tamamı, kontrol ve doğal zeolit gruplarına göre daha olumlu sonuçlar vermiştir. Bilinen kızartma araştırmaları literatürünün hemen hemen tamamında, toplam polar madde miktarının kızartma zamanıyla artış gösterdiği rapor edilmiştir. Yağın kullanım ömrünün hızla azalmasında ve kızartılan gıdanın daha fazla yağ absorbe etmesinde toplam polar maddelerin çok önemli etken olduğu daha önce de açıklanmıştır (Choe ve Min, 2007). Görüldüğü gibi özellikle karasu ve asit modifiye zeolitlerle muamele edilen kızartma yağlarında altı gün kızartma sonunda biriken TPM diğer gruplardan çok daha düşük seviyededir. Yani zeolit modifikasyonu ile yağdan TPM'lerin adsorpsiyonunda önemli başarı sağlanmıştır. Yine Çizelge 10 ve 11 birlikte incelendiğinde genel olarak prob ile yapılan ölçümün kolon kromatografisiyle yapılan ölçümlerden daha yüksek değerler verdiği görülecektir. Ancak her bir ölçüm kendi içinde değerlendirildiği için karşılaştırmalarda bir sorun oluşturmamaktadır. Türk gıda kodeksine göre (TGK, 2007), bir kızartma yağının toplam polar madde içeriği %25'i aştığında yasal olarak kullanılması engellenmiştir. Buna göre kontrol, doğal zeolit ve karasu modifiye grupları 3. gün sonunda yasal limiti aşmıştır. Benzer şekilde fındık yağının tanımlanan koşullarda yaklaşık 15-20 saat arasında kızartma ömrü olduğu da ortaya çıkmıştır.

Çizelge 10. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait toplam polar madde (%) sonuçları

| Gün | Toplam Polar Madde (%) | | | | | |
|-----|------------------------|---------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|
| | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 12,13±0,03 Ea | 10,73±1,04 Ea | 6,80±0,06 Db | 7,56±0,16 Eb | 7,54±0,39 Eb | 4,09±0,06 Ec |
| 2 | 14,90±0,07 Eab | 18,99±0,15 Da | 11,83±0,94 Db | 14,34±1,04 Dab | 10,63±0,48 Eb | 10,33±1,96 Db |
| 3 | 29,01±1,03 Da | 23,53±0,71 Db | 18,38±1,15 Ccd | 21,66±0,08 Cbc | 16,05±0,41 Dd | 12,80±0,64 Dd |
| 4 | 42,42±0,51 Ca | 33,03±0,19 Cb | 32,55±0,28 Bb | 24,11±1,09 Cc | 23,04±0,34 Cc | 21,91±1,07 Cc |
| 5 | 55,09±1,45 Ba | 50,45±1,00 Ba | 38,12±1,80 Bb | 33,87±0,39 Bb | 36,45±0,89 Bb | 31,97±0,75 Bb |
| 6 | 67,06±1,75 Aab | 70,22±1,48 Aa | 58,17±1,15 Acd | 44,60±0,78 Ae | 61,58±1,30 Abc | 51,72±1,47 Ade |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 11. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait toplam polar madde – prob (%) sonuçları

| Toplam Polar Madde - Prob (%) | | | | | | |
|-------------------------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|--------------------|---------------|
| Gün | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 13,00±0,20 Fa | 12,12±0,12 Fb | 13,37±0,12 Fa | 13,50±0,20 Fa | 13,50±0,00 Fa | 12,87±0,12 Fa |
| 2 | 17,50±0,29 Ea | 15,87±0,31 Eb | 16,75±0,14 Ea | 17,50±0,20 Ea | 15,87±0,12 Eb | 15,50±0,20 Eb |
| 3 | 23,50±0,20 Da | 22,00±0,41 Dbc | 22,12±0,43 Dabc | 20,12±0,24 Dde | 20,87±0,12 Dcde | 20,25±0,32 De |
| 4 | 30,37±0,12 Ca | 29,62±0,24 Cab | 29,12±0,12 Cb | 26,37±0,31 Cc | 29,75±0,32 Cab | 26,25±0,14 Cc |
| 5 | 53,62±0,12 Ba | 45,75±0,14 Bb | 41,87±0,12 Bd | 37,00±0,41 Be | 43,75±0,14 Bc | 33,62±0,55 Bf |
| 6 | 84,50±0,20 Aa | 77,25±0,32 Ab | 64,50±0,20 Ad | 54,37±0,24 Af | 73,62±0,12 Ac | 60,37±0,12 Ae |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 12’de kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartma yağlarına ait serbest asitlik (% Oleik asit) sonuçları karşılaştırılmıştır. Altı farklı yağ örneğinde de, kızartma süresince serbest asitlik miktarında artış gözlemlenmiştir. Sonuçlar yayınlanmış literatürle tamamen uyumludur. Kızartma yağlarında yüksek sıcaklıkta, kızartılan gıdadan çıkan su buharının da etkisiyle yağ hidrolizi oluşmaktadır (Choe ve Min, 2007). Toplam polar madde (%TPM)’de olduğu gibi serbest asitlik ölçümünde de en olumlu sonucu tween 80 modifikasyonu vermiştir. Oleik asitle ölçülen adsorpsiyon kapasitesinde de (Çizelge 8) en yüksek değeri tween 80 ile modifiye edilmiş zeolit göstermiştir. Bu modifikasyonun serbest asitlik giderimi için çok etkili olduğu sonucu çıkarılabilir. Ayrıca zeytin karasuyu ile yapılan modifikasyonda kızartmanın ilk günlerinde serbest asitlik miktarının diğer gruplara oranla daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun sebebinin, zeytin karasuyundan fındık yağına bir miktar asitliğin geçmesi olarak tahmin edilmektedir. Kızartma yağları için serbest asitlik değerinde herhangi bir yasal limit belirtilmemiştir. Ancak çalışmalarda %2’nin üzerine çıkmaması önerilmiştir. Burada hiçbir grupta bu değere ulaşılmamıştır.

Çizelge 12. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait serbest asitlik sonuçları

| Serbest Asitlik (%Oleik Asit) | | | | | | |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|---------------|
| Gün | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 0,25±0,01 Fb | 0,25±0,01 Eb | 0,33±0,01 Ea | 0,20±0,01 Fc | 0,16±0,01 Fd | 0,17±0,01 Ed |
| 2 | 0,36±0,01 Ea | 0,24±0,01 Ec | 0,34±0,01 Ea | 0,30±0,01 Eb | 0,21±0,01 Ec | 0,25±0,01 Dc |
| 3 | 0,48±0,01 Da | 0,34±0,01 Dc | 0,46±0,01 Da | 0,39±0,01 Db | 0,29±0,01 Dd | 0,29±0,01 Cd |
| 4 | 0,75±0,01 Ca | 0,41±0,01 Cd | 0,63±0,01 Cb | 0,47±0,01 Cc | 0,41±0,01 Cd | 0,31±0,01 Ce |
| 5 | 0,99±0,02 Ba | 0,61±0,01 Bc | 0,78±0,02 Bb | 0,78±0,02 Bb | 0,61±0,01 Bc | 0,42±0,02 Bd |
| 6 | 1,17±0,01 Aa | 0,71±0,01 Ac | 1,05±0,02 Ab | 1,19±0,01 Aa | 1,19±0,01 Aa | 0,76±0,01 Ac |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 13’de kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartma yağlarına ait konjuge dieonik asit sonuçları karşılaştırılmıştır. Konjuge dieonik asit değerleri, tüm gruplarda kızartma süresince artmıştır. Bu bulgu da mevcut literatürle benzerlik göstermektedir. Bir araştırmada, ayçiçeği yağında yapılan patates kızartmasıyla % konjuge asit miktarı 0,183’ten 1,121’e kadar yükselmiştir (Anonim8, 2009). Bu araştırmada ise, konjuge dieonik asit sonuçlarında, tıpkı polar madde ve serbest asitlik ölçümlerinde olduğu gibi en olumlu sonucu tween 80 modifikasyonu vermiş olup, kontrol grubuna ait yağlarda ise bu değer diğer gruplara oranla daha yüksek tespit edilmiştir. Konjuge dienler yağda ikincil oksidasyonun seviyesi bildiren oksidasyon ürünleridir. Kızartma sırasında oluşan primer oksidasyon ürünleri uygulanan yüksek sıcaklığın etkisiyle parçalanmaktadır. Dolayısıyla peroksit sayısı değerinin kızartma yağlarında oksidasyonun seviyesinin belirlenmesi için uygun olmadığı ve konjuge dien ölçümünün daha iyi sonuç vereceği bildirilmiştir (Choe ve Min, 2007).

Çizelge 13. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait konjuge dieonik asit sonuçları

| Konjuge Dieonik Asit (%) | | | | | | |
|--------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|
| Gün | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 0,36±0,01 Fb | 0,41±0,01 Fab | 0,40±0,01 Fab | 0,42±0,01 Fa | 0,37±0,01 Fb | 0,39±0,01 Eab |
| 2 | 0,79±0,01 Eb | 0,75±0,01 Eb | 0,59±0,01 Ecd | 0,91±0,01 Ea | 0,55±0,01 Ed | 0,61±0,01 Dc |
| 3 | 1,10±0,03 Da | 1,08±0,01 Da | 0,89±0,01 Db | 1,02±0,02 Da | 0,91±0,01 Db | 0,80±0,02 Cc |
| 4 | 1,47±0,03 Ca | 1,23±0,01 Cd | 1,23±0,01 Cd | 1,31±0,02 Cbc | 1,35±0,01 Cb | 1,27±0,01 Bcd |
| 5 | 1,75±0,01 Ba | 1,76±0,01 Ba | 1,28±0,02 Bd | 1,62±0,01 Bb | 1,44±0,01 Bc | 1,30±0,01 Bd |
| 6 | 2,19±0,03 Aa | 1,99±0,02 Ab | 1,83±0,01 Acd | 1,87±0,02 Ac | 1,76±0,01 Ad | 1,63±0,01 Ae |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 14’de kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartma yağlarına ait viskozite ölçümü sonuçları karşılaştırılmıştır. Fındık yağına adsorban muamelesinin, kızartma işleminin ilk 4 gününde viskozite değerini düşürmediği gözlemlenmiştir. Ancak 5. ve 6. günlerdeki yağ örneklerini kıyasladığımızda, kontrol grubuna ait yağ örneklerinin viskozite değerinin diğer gruplardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, HCl modifikasyonu ile muamele edilen yağda, viskozitede kızartma süresince oluşan farklılığın büyüklüğünün en az olduğu belirlenmiştir. Al-Harbi ve Al-Kabtani (1993)’ye göre viskozitenin artması, oksidasyon ve polimerizasyonun oldukça yüksek bozucu etkilerinden dolayı gerçekleşmektedir. Yağlarda viskozitenin artması, yağ asitleri arasında yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin (karbon-karbon ve/veya karbon-oksijen-karbon köprüleri) meydana gelmesine neden olan polimerizasyonun bir sonucu olmaktadır. Kızartma yağının viskozitesi kızartma süresinin uzunluğuyla beraber artmaktadır (Chatzilazarou ve ark., 2006).

Çizelge 14. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait viskozite ölçümü sonuçları

| Viskozite (cP, 25°C) | | | | | | |
|----------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|--------------------|-----------------|
| Gün | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 67,67±0,28 Db | 70,60±1,65 Eb | 72,42±0,81 Db | 71,25±1,56 Eb | 88,60±1,79 Da | 85,20±0,64 Da |
| 2 | 73,08±1,03 Dc | 75,82±0,94 Dbc | 78,17±0,35 CDb | 76,72±1,05 Dbc | 92,95±1,48 Da | 89,62±0,69 Da |
| 3 | 86,62±0,54 Db | 86,30±1,53 Db | 85,18±1,46 CDb | 83,07±0,33 Db | 103,20±2,70 Da | 97,15±0,31 Da |
| 4 | 113,93±1,30 Cb | 103,55±2,49 Cc | 99,10±0,64 Cc | 97,32±1,13 Cc | 130,75±4,27 Ca | 115,05±0,72 Cb |
| 5 | 226,90±4,88 Ba | 157,88±1,29 Bc | 131,67±3,79 Bde | 118,08±1,87 Be | 187,58±3,31 Bb | 144,15±2,79 Bcd |
| 6 | 825,50±13,50 Aa | 386,78±6,04 Ac | 247,20±10,70 Ad | 185,28±5,68 Ae | 471,38± 6,32 Ab | 282,75±9,21 Ad |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 15’de kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartma yağlarına ait bulanıklık ölçümü sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, gruplar arasındaki bulanıklık değerleri değişkenlik göstermektedir. Kontrol, doğal zeolit ve HCl modifikasyon gruplarında başlangıçtaki bulanıklık değeri kızartma süresince yükselmiş olup, diğer gruplara ait yağlarda ise başlangıçtaki bulanıklık değeri kızartma süresince önce düşmüş daha sonra yükselmiştir. Bulanıklık ölçümlerinde, zeytin karasuyu modifikasyonu ile diğer gruplar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmaktadır. Zeytin karasuyu muamelesinin, kızartma süresince yağın daha berrak kalmasına yardımcı olduğu belirlenmiştir. Asit modifiye zeolitle muamele edilen yağlarda bulanıklık istatistik olarak önemli ölçüde yüksek bulunmuştur. Yapılan gözlemler, bu modifikasyon işleminin zeolitin parçacık büyüklüğünü iyice küçülttüğünü ortaya koymuştur. Adsorban madde yağdan adi filtre ile ayrıldığı için, iyice parçalanmış ve boyutu oldukça küçülmüş bazı zeolit partiküllerinin filtreden geçmesi olası durumlardan birisidir. Ancak bunun tespitine dair bir çalışma yapılmamıştır. Kızartma yağının bulanıklığının genel olarak kızartma süresinin uzunluğuyla beraber arttığı bildirilmiştir. Bulanıklığın artması yağda bozunma ürünlerinin ve polimerizasyonun arttığı anlamında yorumlanmıştır (Mittal ve Paul, 1996).

Çizelge 15. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait bulanıklık ölçümü sonuçları

| Gün | Bulanıklık (NTU) | | | | | |
|-----|------------------|--------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|
| | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 0,70±0,02 Eb | 0,72±0,02 Db | 0,73±0,01 Cb | 1,00±0,03 Ea | 1,07±0,07 Ca | 1,09±0,10 Ca |
| 2 | 0,79±0,02 Ed | 0,83±0,02 Dd | 0,69±0,01 CDe | 1,31±0,02 DEa | 1,16±0,01 Cb | 1,01±0,04 Cc |
| 3 | 1,03±0,03 Db | 0,88±0,01 Dc | 0,66±0,02 Dd | 1,74±0,03 Da | 1,09±0,06 Cb | 1,00±0,03 Cbc |
| 4 | 1,37±0,02 Cc | 1,63±0,04 Cb | 0,54±0,02 Ee | 2,81±0,06 Ca | 1,09±0,01 Cd | 1,13±0,02 Cd |
| 5 | 1,72±0,01 Bbc | 1,91±0,05 Bb | 0,95±0,01 Bd | 4,22±0,05 Ba | 1,56±0,05 Bc | 1,62±0,15 Bbc |
| 6 | 3,31±0,09 Ab | 2,66±0,05 Ac | 1,20±0,01 Ad | 10,40±0,23 Aa | 2,79±0,06 Ac | 2,86±0,06 Abc |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 16’da kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartma yağlarına ait dumanlanma noktası sonuçları karşılaştırılmıştır. Literatürde fındık yağının dumanlanma noktası 221 °C olarak belirtilmiştir (Anonim9, 2011). Bu çalışmada ise, hiçbir işlem görmemiş fındık yağının dumanlanma noktası 239 °C olarak ölçülmüştür. Dumanlanma noktaları, tüm gruplardaki yağ örneklerinde kızartma süresince azalma göstermiştir. Dumanlanma noktasının korunmasında en olumlu sonuçları, siklodekstrin ve tween 80 modifikasyonu vermiştir. HCl modifikasyonu, bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerde iyileştirme sağlasa da, dumanlanma noktası açısından kontrol yağlarına ait örneklerle arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır. Dumanlanma noktası bir yağın kızartma yağı olarak seçilebilmesi ve kullanım ömrünün belirlenmesi açısından son derece önemli bir parametredir. Kodekse göre (TGK, 2007) bir yağın kızartmalık olarak kullanılabilmesi için dumanlanma noktasının 170°C’nin üzerinde olması gerekmektedir. Bu çalışmada tüm gruplarda dumanlanma noktası altı günlük kızartma sonunda bile halen bu değerin üstünde bulunduğu için yasal olarak herhangi bir sorun oluşmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 16. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait dumanlanma noktası sonuçları

| Gün | Dumanlanma Noktası (°C) | | | | | |
|-----|-------------------------|-----------------|------------------|----------------|--------------------|-----------------|
| | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 221,50±0,50 Acd | 224,00±1,00 Abc | 226,50±0,50 Ab | 219,50±0,50 Ad | 235,00±1,00 Aa | 236,50±0,50 Aa |
| 2 | 214,50±0,50 Bbc | 219,00±3,00 ABb | 211,50±0,50 Bbc | 206,50±0,50 Bc | 233,00±1,00 Aa | 232,50±2,50 Aba |
| 3 | 211,00±5,00 Bbc | 214,50±2,50 ABb | 204,00±1,00 CDc | 204,00±1,00 Bc | 230,50±1,50 Aa | 230,50±2,50 Aba |
| 4 | 208,50±0,50 Bbc | 211,00±0,00 BCb | 202,00±1,00 CDcd | 196,00±0,50 Cd | 224,50±2,50 Aa | 227,00±2,00 Aba |
| 5 | 195,50±2,00 Cb | 202,50±0,50 CDb | 195,50±4,00 Db | 186,00±0,50 Dc | 213,50±7,50 Ba | 222,50±0,50 Ba |
| 6 | 186,50±1,00 Db | 191,50±2,50 Db | 190,50±4,00 Db | 184,00±0,50 Db | 207,00±5,00 Ba | 210,50±2,50 Ca |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 17-19'de kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait renk ölçüm değerleri verilmiştir. L değeri berraklığın bir ölçüsüdür ve düşmesi berraklıkta azalmaya işaret eder. L değeri 0 (siyah) ile 100 (beyaz) arasında okunmaktadır (Bulut, 2009). L değeri baz alındığında, siklodekstrin ve tween 80 modifikasyonu ile muamele edilen yağlar ile diğer yağ örnekleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark vardır. L değerinde en olumlu sonuçlar, bu iki adsorbanla muamele edilen örneklerde görülmüştür. Diğer adsorbanlar ile kontrol grubu arasında ise istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır (Çizelge 17). Öte yandan aletsel rengin a^* ($+a^*$ = kırmızı, $-a^*$ = yeşil) ve b^* ($+b^*$ = sarı, $-b^*$ = mavi) değerlerinde istatistik olarak önemli değişimler daha azdır. Ölçülen a^* değerinde ilk 4 günde tüm adsorban gruplarında önemli bir düşüş tespit edilmiştir. Ancak 5. ve 6. kızartma günlerinde adsorban grupları ile kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır (Çizelge 18). Diğer aletsel renk değeri olan b^* değerinde ise, genel olarak 4. ve 5. günlerde yükselme gözlenmiş, yani yağlarda sarı renk miktarında artış meydana gelmiştir (Çizelge 19).

Çizelge 17. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait L değeri sonuçları

| L | | | | | | |
|-----|---------------|---------------|----------------|---------------|--------------------|----------------|
| Gün | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 43,57±0,64 Ab | 44,23±0,50 Ab | 43,86±0,09 Ab | 43,98±0,26 Ab | 51,86±0,25 Aa | 51,67±0,13 Aa |
| 2 | 43,64±0,42 Ab | 44,12±0,11 Ab | 43,68±0,71 Ab | 43,34±0,10 Ab | 50,75±0,28 Aa | 51,30±0,26 ABa |
| 3 | 43,15±0,57 Ab | 43,80±0,62 Ab | 43,21±0,69 ABb | 42,52±0,13 Ab | 51,53±0,23 Aa | 52,15±0,31 Aa |
| 4 | 42,29±0,21 Ab | 42,95±0,72 Ab | 42,04±1,40 ABb | 36,62±0,34 Bc | 50,49±0,32 Aa | 51,12±0,40 ABa |
| 5 | 39,99±0,08 Bb | 42,10±0,37 Ab | 40,18±0,99 BCb | 36,07±0,48 Cc | 48,68±0,24 Ba | 50,33±0,18 Ba |
| 6 | 36,68±0,68 Cb | 38,03±0,36 Bb | 38,14±0,82 Cb | 35,65±0,56 Cb | 43,93±0,75 Ca | 46,30±0,18 Ca |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 18. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait a* değeri sonuçları

| a* | | | | | | |
|-----|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|
| Gün | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 0,53±0,02 Ca | 0,26±0,01 Dc | 0,34±0,02 Cc | 0,36±0,02 Dbc | 0,33±0,03 Cc | 0,45±0,03 Cab |
| 2 | 0,47±0,01 Cb | 0,01±0,00 Ed | 0,27±0,03 CDc | 1,29±0,01 Ca | 0,09±0,01 CDd | 0,03±0,01 Dd |
| 3 | 0,52±0,01 Cb | -0,03±0,01 Ed | 0,11±0,03 Dc | 2,04±0,01 Ba | -0,06±0,01 Dde | -0,12±0,01 De |
| 4 | 2,18±0,05 Bb | 0,63±0,04 Cc | 0,27±0,02 CDd | 4,67±0,10 Aa | 0,28±0,01 Cd | -0,18±0,02 De |
| 5 | 5,41±0,17 Aa | 3,34±0,06 Bc | 2,41±0,03 Bd | 4,99±0,11 Ab | 2,95±0,04 Bc | 0,77±0,03 Be |
| 6 | 2,49±0,02 Bc | 5,45±0,09 Ab | 5,15±0,07 Ab | 2,12±0,03 Bd | 5,98±0,12 Aa | 5,93±0,11 Aa |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 19. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait b* değeri sonuçları

| b* | | | | | | |
|-----|---------------|----------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|
| Gün | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 1 | 0,69±0,04 Cb | 1,15±0,08 Ca | -0,54±0,06 De | 0,38±0,04 Ccd | 0,46±0,05 Cbc | 0,17±0,01 Ed |
| 2 | 2,22±0,06 Ba | 2,33±0,03 Ba | 1,05±0,03 Cc | 0,99±0,02 Bc | 1,63±0,11 Bb | 1,96±0,06 CDa |
| 3 | 3,52±0,05 Aa | 2,41±0,03 Bb | 1,62±0,05 Bc | 1,49±0,06 Ac | 1,60±0,07 Bc | 2,27±0,07 Cb |
| 4 | 3,65±0,13 Aab | 3,16±0,04 Ab | 2,31±0,12 Ac | -0,59±0,06 Dd | 3,96±0,19 Aa | 3,48±0,03 Bab |
| 5 | 2,04±0,09 Bd | 2,82±0,08 Ac | 1,82±0,03 Bd | -3,73±0,14 Ee | 4,24±0,12 Ab | 5,30±0,24 Aa |
| 6 | 0,36±0,04 Cb | -1,08±0,04 EDd | -0,81±0,05 Dd | -3,56±0,21 Ee | -0,22±0,01 Dc | 1,61±0,04 Da |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

Çizelge 20’de kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş gruptaki kızartılmış hamurların absorbe ettiği yağ miktarları verilmiştir. Görüldüğü üzere hem gruplar arasında hem de başlangıçtan 6. güne kadar günler arasında hamurların emdiği yağ miktarları arasında istatistik olarak önemli farklılıklar bulunmamıştır. Bir araştırmada, kızartma yağlarına adsorban muamelesinin hamurların yağ emilimini azalttığı saptanmıştır (Bulut, 2009). Ancak bu çalışmada elde edilen bulgular literatürde verilen olumlu sonuçlarla örtüşmemektedir. Yani adsorben muamelesinin hamurun yağ emilimine herhangi bir etkisi saptanmamıştır.

Çizelge 20. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait hamurların absorbe ettiği yağ miktarı

| Gün | Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) | | | | | |
|-----|--------------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------------|----------------|
| | Kontrol | Doğal Zeolit | Karasu Mod. | Asit Mod. | Siklodekstrin Mod. | Tween 80 Mod. |
| 2 | 6,09±0,07 Bc | 5,10±0,06 Bd | 7,63±0,02 Bb | 7,59±0,10 Ab | 8,85±0,05 Aa | 6,21±0,22 Bc |
| 3 | 6,72±0,18 Acd | 6,09±0,02 Ad | 8,47±0,02 Aa | 7,96±0,16 Aab | 7,26±0,32 Bbc | 4,99±0,01 Ce |
| 4 | 6,26±0,05 Abd | 5,47±0,01 Be | 7,44±0,01 Bb | 7,46±0,09 Ab | 8,19±0,02 ABa | 7,17±0,03 Ac |
| 5 | 5,12±0,03 Cd | 5,35±0,16 Bcd | 7,60±0,04 Ba | 6,31±0,14 Bbc | 7,43±0,37 Bab | 5,21±0,29 Ccd |
| 6 | 5,92±0,04 Bcd | 5,50±0,02 Bd | 7,63±0,08 Ba | 6,78±0,20 Abb | 6,05±0,04 Cc | 5,71±0,02 BCcd |

*Aynı sütunda büyük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin kızartma günlerinde karşılaştırılmalarını göstermektedir.

**Aynı satırda küçük harflerle gösterilen harfler her bir yağ örneğinde ölçülen değerlerin aynı kızartma günlerinde farklı gruplar arasındaki karşılaştırılmalarını göstermektedir.

4.2. Kızartma Yağlarında Ölçülen Parametrelerin Korelasyonları

Bu araştırmada kızartma yağlarında 3 farklı fiziksel özellik ve 3 farklı kimyasal özellik ile kızartılan hamurların absorbe ettiği yağ miktarları ölçülmüştür. Kimyasal özelliklerden toplam polar madde iki ayrı teknikle (prob ve kolon kromatografisi) ölçülmüştür. Ölçülen 3 fiziksel, 4 kimyasal özellik ve absorbe edilen yağ miktarları arasındaki korelasyon, kontrol ve her bir adsorban grubu için (doğal zeolit, karasu mod., HCl mod., siklodekstrin mod. ve tween 80 mod.) ayrı ayrı analiz edilmiştir.

Çizelge 21-26'da kontrol ve adsorban gruplarına ait örneklerde ölçülen analizlere ait korelasyon verileri bulunmaktadır. Kızartma yağlarında bozulmanın iyi indikatörleri olan serbest asitlik, konjuge dienoik asit miktarı ve toplam polar madde miktarları kuvvetli pozitif korelasyon göstermişlerdir. Ayrıca dumanlanma noktası hemen hemen ölçülen diğer tüm parametrelerle negatif korelasyon vermiştir. Bu durum şunu göstermektedir ki, yağda kızartma sürecinde oluşan bozunmalar yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile pozitif, dumanlanma noktası ile de negatif bir korelasyon içerisindedir. Dumanlanma noktasının pozitif korelasyon gösterdiği tek parametre ise hamurların absorbe ettiği yağ miktarı olarak belirlenmiştir. Gerçekten de yapılan çalışmalar şunu göstermiştir ki, yağda bozunma ürünleri biriktikçe, dumanlanma kolaylaşmaktadır. Benzer şekilde yağda çoğunluğu polar olan bozunma ürünleri arttıkça yağın kızartılan gıdayla teması artmakta ve gıdanın yağ emilimi dolayısıyla artmaktadır (Blumenthal, 1991; Choe ve Min, 2007). Fiziksel özellikler olan bulanıklık ve viskozite ise kendi aralarında pozitif korelasyon göstermiştir. Yağda biriken bozunma ürünleriyle (polar maddeler, oksidasyon ürünleri, dimerler ve polimerler) yağın viskozitesinin yükseldiği daha önce rapor edilmiştir (Paul ve Mittal, 1997). Bu iki parametre ayrıca serbest asitlik, toplam polar madde ve konjuge dienoik asit gibi parametreler ile pozitif korelasyon göstermiş olmasına rağmen dumanlanma noktası ve hamurların absorbe ettiği yağ miktarı ile negatif korelasyon göstermiştir. Burada belirlenen korelasyonlar laboratuvarımızda daha önce yapılmış çalışmalarla ve yayınlanmış literatürle uyumlu bulunmuştur (Bulut, 2009).

Çizelge 21. Kontrol grubuna ait analiz sonuçlarının korelasyonu

| | Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | Toplam Polar Madde (%) | Toplam Polar Madde- Prob (%) | Konjuge Dienoik Asit (%) | Bulanıklık (NTU) | Viskozite (cP, 25°C) | Dumanlanma Noktası (°C) | Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|--|
| Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | 1 | ,991* ,000** | ,948 ,000 | ,981 ,000 | ,907 ,000 | ,796 ,000 | -,969 ,000 | -,714 ,000 |
| Toplam Polar Madde (%) | ,991 ,000 | 1 | ,940 ,000 | ,981 ,000 | ,900 ,000 | ,792 ,000 | -,965 ,000 | -,677 ,000 |
| Toplam Polar Madde- Prob (%) | ,948 ,000 | ,940 ,000 | 1 | ,926 ,000 | ,979 ,000 | ,937 ,000 | -,975 ,000 | -,579 ,000 |
| Konjuge Dienoik Asit (%) | ,981 ,000 | ,981 ,000 | ,926 ,000 | 1 | ,894 ,000 | ,781 ,000 | -,964 ,000 | -,759 ,000 |
| Bulanıklık (NTU) | ,907 ,000 | ,900 ,000 | ,979 ,000 | ,894 ,000 | 1 | ,967 ,000 | -,926 ,000 | -,486 ,016 |
| Viskozite (cP, 25 °C) | ,796 ,000 | ,792 ,000 | ,937 ,000 | ,781 ,000 | ,967 ,000 | 1 | -,856 ,000 | -,350 ,094 |
| Dumanlanma Noktası (°C) | -,969 ,000 | -,965 ,000 | -,975 ,000 | -,964 ,000 | -,926 ,000 | -,856 ,000 | 1 | ,720 ,000 |
| Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) | -,714 ,000 | -,677 ,000 | -,579 ,000 | -,759 ,000 | -,486 ,016 | -,350 ,094 | ,720 ,000 | 1 |

* Korelasyon katsayısı

** p-değeri

Çizelge 22. Doğal zeolit ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu

| | Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | Toplam Polar Madde (%) | Toplam Polar Madde- Prob (%) | Konjuge Dienoik Asit (%) | Bulanıklık (NTU) | Viskozite (cP, 25°C) | Dumanlanma Noktası (°C) | Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) |
|--------------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|--|
| Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | 1 | ,974 ,000 | ,957 ,000 | ,964 ,000 | ,958 ,000 | ,866 ,000 | -,966 ,000 | -,427 ,037 |
| Toplam Polar Madde (%) | ,974 ,000 | 1 | ,986 ,000 | ,967 ,000 | ,973 ,000 | ,916 ,000 | -,982 ,000 | -,524 ,009 |
| Toplam Polar Madde-Prob (%) | ,957 ,000 | ,986 ,000 | 1 | ,975 ,000 | ,966 ,000 | ,966 ,000 | -,971 ,000 | -,427 ,037 |
| Konjuge Dienoik Asit (%) | ,964 ,000 | ,967 ,000 | ,975 ,000 | 1 | ,931 ,000 | ,806 ,000 | -,968 ,000 | -,625 ,001 |
| Bulanıklık (NTU) | ,958 ,000 | ,973 ,000 | ,966 ,000 | ,931 ,000 | 1 | ,899 ,000 | -,961 ,000 | -,470 ,021 |
| Viskozite (cP, 25°C) | ,866 ,000 | ,916 ,000 | ,966 ,000 | ,806 ,000 | ,899 ,000 | 1 | -,898 ,000 | -,304 ,149 |
| Dumanlanma Noktası (°C) | -,966 ,000 | -,982 ,000 | -,971 ,000 | -,968 ,000 | -,961 ,000 | -,898 ,000 | 1 | ,544 ,006 |
| Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) | -,427 ,037 | -,524 ,009 | -,427 ,037 | -,625 ,001 | -,470 ,021 | -,304 ,149 | ,544 ,006 | 1 |

Çizelge 23. Zeytin karasuyu modifikasyonu ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu

| | Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | Toplam Polar Madde (%) | Toplam Polar Madde-Prob (%) | Konjuge Dienoik Asit (%) | Bulanıklık (NTU) | Viskozite (cP, 25°C) | Dumanlanma Noktası (°C) | Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | 1 | ,989 ,000 | ,985 ,000 | ,973 ,000 | ,783 ,000 | ,925 ,000 | -,856 ,000 | -,559 ,005 |
| Toplam Polar Madde (%) | ,989 ,000 | 1 | ,980 ,000 | ,989 ,000 | ,733 ,000 | ,915 ,000 | -,879 ,000 | -,619 ,001 |
| Toplam Polar Madde-Prob (%) | ,985 ,000 | ,980 ,000 | 1 | ,958 ,000 | ,847 ,000 | ,964 ,000 | -,838 ,000 | -,527 ,008 |
| Konjuge Dienoik Asit (%) | ,973 ,000 | ,989 ,000 | ,958 ,000 | 1 | ,669 ,000 | ,887 ,000 | -,910 ,000 | -,615 ,001 |
| Bulanıklık (NTU) | ,783 ,000 | ,733 ,000 | ,847 ,000 | ,669 ,000 | 1 | ,885 ,000 | -,551 ,005 | -,215 ,314 |
| Viskozite (cP, 25°C) | ,925 ,000 | ,915 ,000 | ,964 ,000 | ,887 ,000 | ,885 ,000 | 1 | -,746 ,000 | -,418 ,042 |
| Dumanlanma Noktası (°C) | -,856 ,000 | -,879 ,000 | -,838 ,000 | -,910 ,000 | -,551 ,005 | -,746 ,000 | 1 | ,671 ,000 |
| Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) | -,559 ,005 | -,619 ,001 | -,527 ,008 | -,615 ,001 | -,215 ,314 | -,418 ,042 | ,671 ,000 | 1 |

Çizelge 24. Hidroklorik asit modifikasyonu ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu

| | Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | Toplam Polar Madde (%) | Toplam Polar Madde- Prob (%) | Konjuge Dienoik Asit (%) | Bulanıklık (NTU) | Viskozite (cP, 25°C) | Dumanlanma Noktası (°C) | Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) |
|--------------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|--|
| Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | 1 ,000 | ,971 ,000 | ,996 ,000 | ,921 ,000 | ,971 ,000 | ,979 ,000 | -,888 ,000 | -,780 ,000 |
| Toplam Polar Madde (%) | ,971 ,000 | 1 | ,972 ,000 | ,971 ,000 | ,909 ,000 | ,925 ,000 | -,953 ,000 | -,844 ,000 |
| Toplam Polar Madde-Prob (%) | ,996 ,000 | ,972 ,000 | 1 | ,929 ,000 | ,972 ,000 | ,981 ,000 | -,899 ,000 | -,786 ,000 |
| Konjuge Dienoik Asit (%) | ,921 ,000 | ,971 ,000 | ,929 ,000 | 1 | ,837 ,000 | ,865 ,000 | -,992 ,000 | -,904 ,000 |
| Bulanıklık (NTU) | ,971 ,000 | ,909 ,000 | ,972 ,000 | ,837 ,000 | 1 | ,995 ,000 | -,785 ,000 | -,638 ,001 |
| Viskozite (cP, 25°C) | ,979 ,000 | ,925 ,000 | ,981 ,000 | ,865 ,000 | ,995 ,000 | 1 | -,820 ,000 | -,673 ,000 |
| Dumanlanma Noktası (°C) | -,888 ,000 | -,953 ,000 | -,899 ,000 | -,992 ,000 | -,785 ,000 | -,820 ,000 | 1 | ,933 ,000 |
| Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) | -,780 ,000 | -,844 ,000 | -,786 ,000 | -,904 ,000 | -,638 ,001 | -,673 ,000 | ,933 ,000 | 1 |

Çizelge 25. Siklodekstrin modifikasyonu ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu

| | Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | Toplam Polar Madde (%) | Toplam Polar Madde- Prob (%) | Konjuge Dienoik Asit (%) | Bulanıklık (NTU) | Viskozite (cP, 25°C) | Dumanlanma Noktası (°C) | Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|---|
| Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | 1 | ,993 ,000 | ,996 ,000 | ,875 ,000 | ,958 ,000 | ,978 ,000 | -,897 ,000 | -,864 ,000 |
| Toplam Polar Madde (%) | ,993 ,000 | 1 | ,998 ,000 | ,906 ,000 | ,940 ,000 | ,955 ,000 | -,907 ,000 | -,864 ,000 |
| Toplam Polar Madde-Prob (%) | ,996 ,000 | ,998 ,000 | 1 | ,896 ,000 | ,944 ,000 | ,965 ,000 | -,912 ,000 | -,859 ,000 |
| Konjuge Dienoik Asit (%) | ,875 ,000 | ,906 ,000 | ,896 ,000 | 1 | ,721 ,000 | ,772 ,000 | -,885 ,000 | -,796 ,000 |
| Bulanıklık (NTU) | ,958 ,000 | ,940 ,000 | ,944 ,000 | ,721 ,000 | 1 | ,982 ,000 | -,784 ,000 | -,796 ,000 |
| Viskozite (cP, 25°C) | ,978 ,000 | ,955 ,000 | ,965 ,000 | ,772 ,000 | ,982 ,000 | 1 | -,827 ,000 | -,834 ,000 |
| Dumanlanma Noktası (°C) | -,897 ,000 | -,907 ,000 | -,912 ,000 | -,885 ,000 | -,784 ,000 | -,827 ,000 | 1 | ,805 ,000 |
| Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) | -,864 ,000 | -,864 ,000 | -,859 ,000 | -,796 ,000 | -,796 ,000 | -,834 ,000 | ,805 ,000 | 1 |

Çizelge 26. Tween 80 modifikasyonu ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu

| | Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | Toplam Polar Madde (%) | Toplam Polar Madde- Prob (%) | Konjuge Dienoik Asit (%) | Bulanıklık (NTU) | Viskozite (cP, 25°C) | Dumanlanma Noktası (°C) | Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) |
|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|---|
| Serbest Asitlik (% Oleik Asit) | 1 ,000 | ,965 ,000 | ,983 ,000 | ,850 ,000 | ,938 ,000 | ,980 ,000 | -,949 ,000 | -,481 ,017 |
| Toplam Polar Madde (%) | ,965 ,000 | 1 ,000 | ,984 ,000 | ,939 ,000 | ,910 ,000 | ,949 ,000 | -,970 ,000 | -,462 ,023 |
| Toplam Polar Madde-Prob (%) | ,983 ,000 | ,984 ,000 | 1 ,000 | ,897 ,000 | ,951 ,000 | ,980 ,000 | -,965 ,000 | -,417 ,043 |
| Konjuge Dienoik Asit (%) | ,850 ,000 | ,939 ,000 | ,897 ,000 | 1 ,000 | ,755 ,000 | ,815 ,000 | -,904 ,000 | -,481 ,017 |
| Bulanıklık (NTU) | ,938 ,000 | ,910 ,000 | ,951 ,000 | ,755 ,000 | 1 ,000 | ,969 ,000 | -,893 ,000 | -,310 ,140 |
| Viskozite (cP, 25°C) | ,980 ,000 | ,949 ,000 | ,980 ,000 | ,815 ,000 | ,969 ,000 | 1 ,000 | -,941 ,000 | -,331 ,114 |
| Dumanlanma Noktası (°C) | -,949 ,000 | -,970 ,000 | -,965 ,000 | -,904 ,000 | -,893 ,000 | -,941 ,000 | 1 ,000 | ,472 ,020 |
| Absorbe Edilen Yağ Miktarı (%) | -,481 ,017 | -,462 ,023 | -,417 ,043 | -,481 ,017 | -,310 ,140 | -,331 ,114 | ,472 ,020 | 1 |

4.3. Yakın Kızılötesi (NIR) Spektroskopisi ile Elde Edilen Veriler

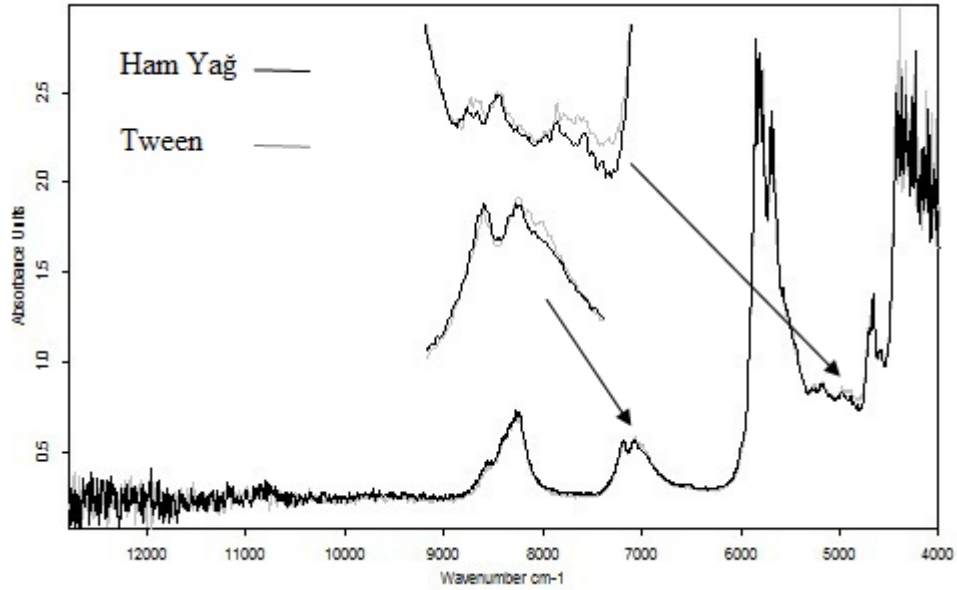
Yakın kızılötesi spektroskopisi son yıllarda gıda analizlerinde çok hızlı sonuç veren ve on-line monitör işlemleri için de kullanılan bir analiz tekniğidir. Yakın kızılötesi spektroskopisi (NIR), geleneksel metotlardan farklı olarak kimyasal maddelere ihtiyaç duymayan, ön hazırlık aşamaları çok az olan, kalibrasyonu uzun süre analizler yapılabilen, çok hızlı ve sürekli analiz imkanı veren bir analiz yöntemidir. Bu teknikte örneği tahrip etmeden ve NIR spektroskopisi ile 780-2500 nm dalga boyu aralığındaki elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu temel alınmıştır. Bu dalga aralığındaki elektromanyetik spektrumun absorpsiyonu ile gıda örneklerindeki kalite parametrelerinin korelasyonlu olması NIR cihazının uygun yazılımlarla beraber rutin kullanımını olanaklı kılmıştır. Ayrıca ekipman temini ve kurulumu da nisbeten kolay olduğu için endüstriyel kullanımlar için de son derece uygun olmaktadır. Gıda endüstrisinde kullanılan endüstriyel tip cihazlara kalibrasyon modelleri hazır olarak yüklenmektedir. Laboratuvar tiplerde ise uygun yazılım ile ve geniş veri girişleriyle istenilen kalibrasyon modelleri kolayca oluşturulmaktadır. Temel gıda bileşenleri olan kuru madde, yağ, protein, laktoz gibi bileşenler örnekte 15-60 saniye gibi çok kısa zamanda doğru bir şekilde ölçülebilmektedir. NIR spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun 780 ile 2500 nm dalga boyu aralığındaki bölgesini kapsamakta ve yapı içerisindeki O-H, C-H, C-O ve N-H gibi moleküler bağların titreşimleri ile ilgili olarak absorpsiyon bantları oluşturmaktadır. Söz konusu bölgede analiz edilecek olan örnek yakın kızılötesi ışınları ile karşılaştığı zaman, bu bağlar titreşimsel enerji değişikliklerine maruz kalmakta ve bunun sonucu olarak da moleküller titreştiği zaman NIR bölgesindeki organik moleküllerin enerji absorpsiyonu meydana gelmektedir (Ertugay ve Başlar, 2011). Bu çalışmada kullanılan cihazın analiz parametreleri Çizelge 27'de gösterilmiştir.

Çizelge 27. Kızartma yağı örneklerinin NIR analizinde kullanılan parametreler

| Özellik | NIR Bölgesi (cm ⁻¹) | İşlem | RMSEC | R ² |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------|----------------|
| Serbest Yağ Asitliği (SYA) | 7502-6098 ve 5025.8-4597.6 | Spektral veri işlemi yok | 0,133 | 0,7951 |
| Konjuge Dien (KD) | 7502-6098 ve 5450-4597.6 | Vektör normalizasyonu | 0,179 | 0,8754 |
| Toplam Polar Madde (TPM)(kolon) | 7502-6800 | Spektral veri işlemi yok | 5,32 | 0,9124 |
| Toplam Polar Madde (TPM)(prob) | 7502-6098 | Düz çizgi eksiltme | 7,09 | 0,863 |

RMSEC: Root mean square calibration error (Kalibrasyon hatasının ortalama karekökü). R²: doğruluk derecesi

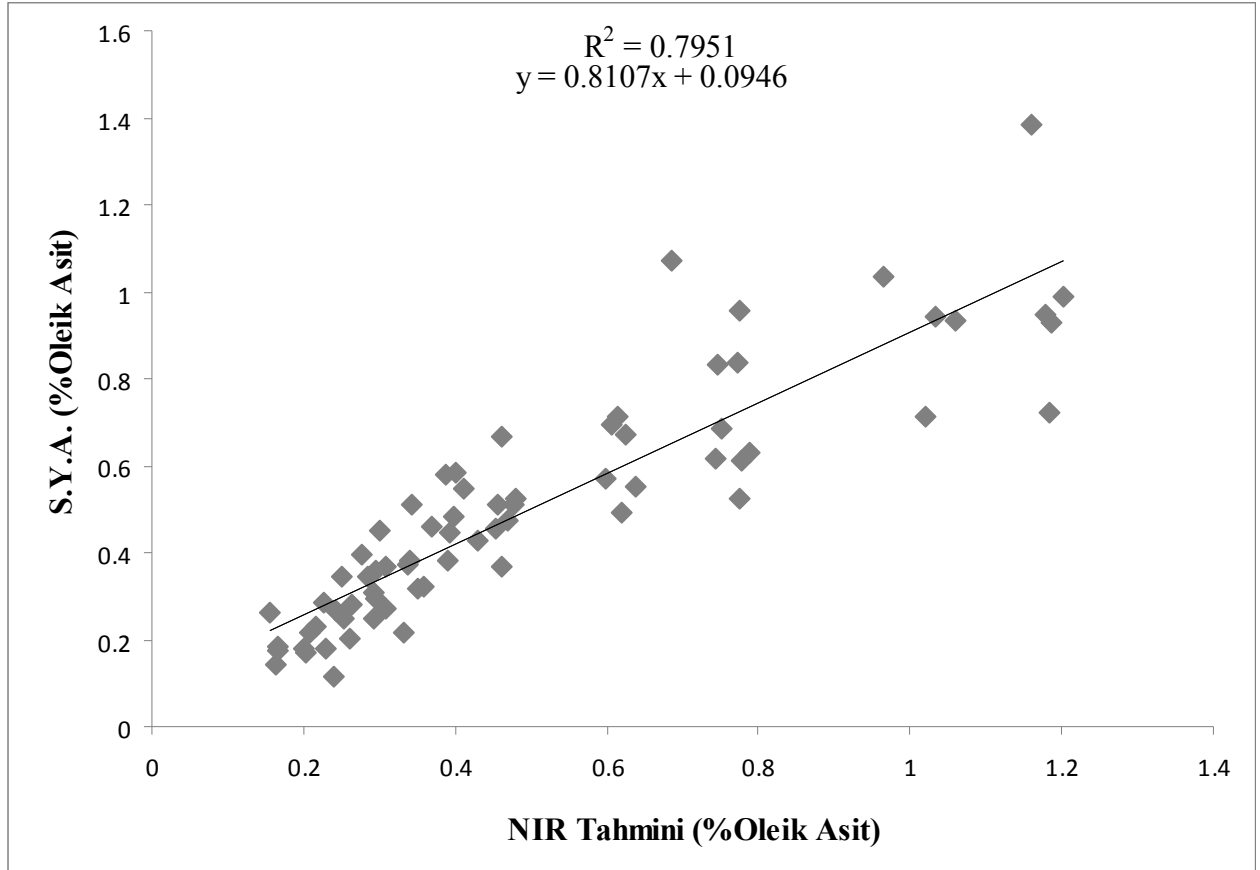
Bu cihazda kızartma yağlarıyla yapılan spektral taramalardan iki tanesi örnek olarak seçilmiş ve spektrumun görüntüsü Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 8. Taze findık yağı ve tween80 ile modifiye zeolitle muamele edilmiş ve altı gün kızartma işlemi yapılmış kızartma yağının NIR spektrumları.

Bu araştırmada elde edilen tüm yağ örneklerinin (her iki tekerrürden ve 6 deneme grubundan gelen) NIR ile spektral taramaları yapılmış ve veriler yazılımda depolanmıştır. Aynı örneklerden her tekerrürde ve paralelleriyle birlikte ölçülen kimyasal analiz değerleri de aynı şekilde cihazın yazılımına kaydedilmiştir. Daha sonra en uygun istatistik model olan PLS (partial least squares = kısmi minimum kareler regresyonu) seçilerek ölçülen

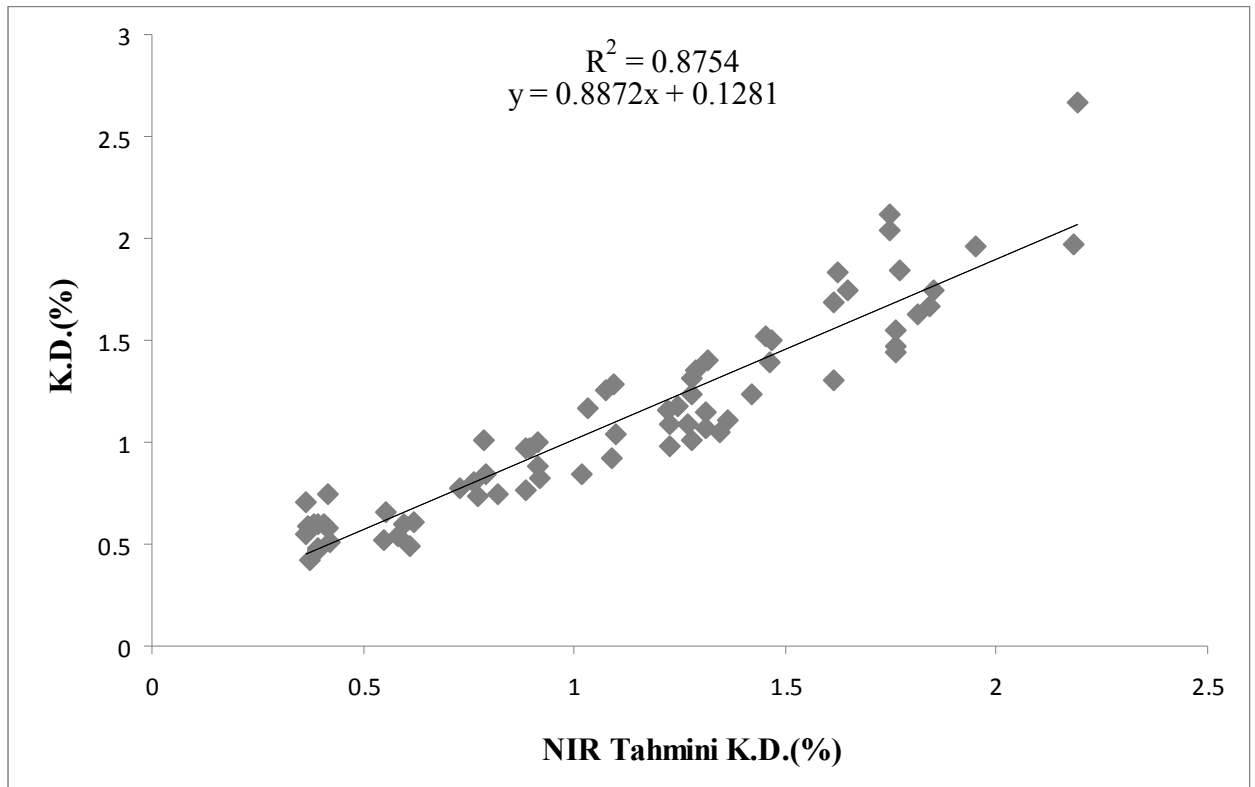
veriler ve NIR spektraları arasındaki korelasyon ilişkileri belirlenmiştir. Böylece hangi dalga aralığının kızartma yağlarında hangi tür verilerin analizinde kullanılabileceği tahmin edilmiştir. Aşağıda Şekil 9-12’de serbest yağ asitliği, konjuge dien değeri, toplam polar madde (kolon) ve (prob) ölçümleri için analitik verilerle NIR spektrası arasındaki korelasyon eğrileri, tahminin yapıldığı regresyon eşitlikleriyle beraber gösterilmiştir. Literatürde yemeklik yağlarda çok farklı analitik parametrelerin tahmini ve ölçümü için NIR spektroskopisinin kullanıldığına dair çalışmalar bulunmaktadır. Serbest asitlik, peroksit sayısı, oleik asit miktarı, doymamışlık seviyesi, trans asit miktarı, polifenol içeriği gibi parametreler uygun kemometrik istatistik tekniklerin eşliğinde NIR ile başarılı bir şekilde analiz edilebilmiştir (Christy ve Egeberg, 2006; Guardia et al, 2007).



Şekil 9. Kızartma yağı örneklerinde laboratuvarında ölçülen ve NIR ile tahmin edilen serbest yağ asitliği (% SYA) değerlerinin ilişkisi.

Görüldüğü gibi NIR modeliyle kızartma yağlarında serbest asitlik (SYA) neredeyse %80’lik kesinlikle doğru olarak tahmin edilebilmiştir. Kullanılan OPUS yazılımı ve PLS

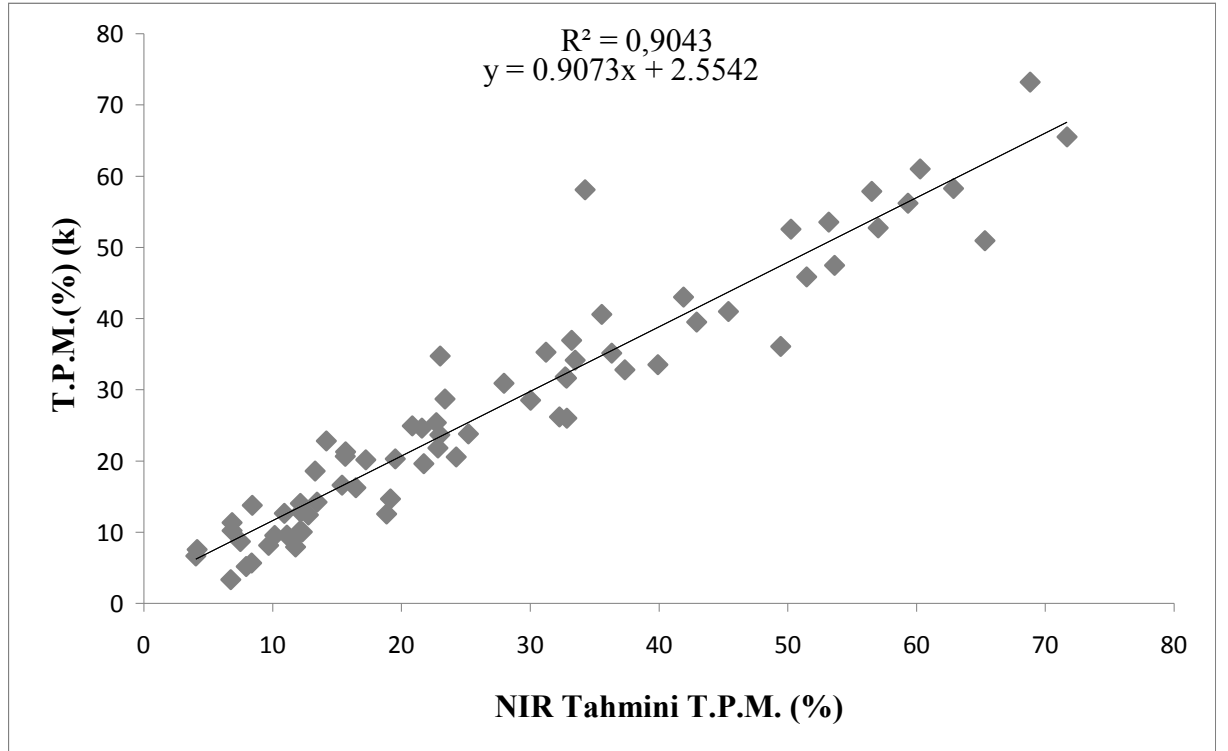
istatistik modeliyle NIR spektrumunun 7502-6098 ve 5025.8-4597.6 cm^{-1} aralığı kullanılarak bu tahmin yapılmıştır. Literatürde yemeklik yağlarda farklı modellerle serbest asitlik tahminleri %99'a varan kesinliklerle tahmin edilebilmiştir (Christy ve Egeberg, 2006). Ancak kızartma yağlarında yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. Yapılan ilk çalışmada (Büning-Pfaune ve Kehraus, 2001) restoranlardan toplanan kızartma yağlarında reflaktans spektroskopisi ile ve PLS modeliyle yapılan analizde SYA %0.03-2.67 (oleik asit) aralığında ve 5.5 RPD (relative predictive determinants = bağımlı tahmin faktörü) kalibrasyon değeriyle ve toplam polar madde de %7.6-48.1 aralığında ve 5.0 RPD kalibrasyon değeriyle tahmin edilmiştir. Ancak bu çalışmada örnek sayısı en fazla 33 olduğu için validasyonu yeterli bulunmamıştır. Kızartma yağlarında yakın zamanda yapılan bir çalışmada (White ve ark, 2007), yağdaki serbest asitlik %97 gibi bir doğrulukla ve spektrumun 1,141-1,675 nm aralığı kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada PLS modeli ve dışarı-bir çarpaz validasyon kalibrasyonu kullanılmıştır. Kızartma yağ örneklerinde ölçülen konjuge dien değerlerine ait veriler Şekil 10'da gösterilmiştir.



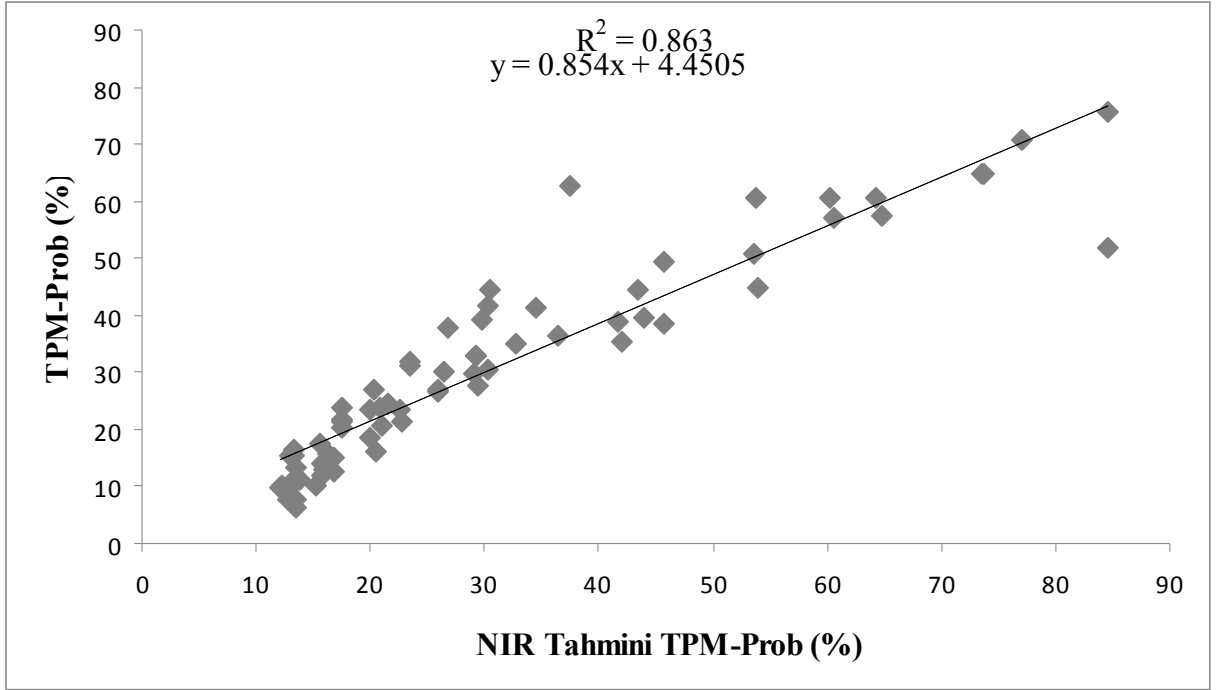
Şekil 10. Kızartma yağı örneklerinde laboratuvarında ölçülen ve NIR ile tahmin edilen konjuge dien (% KD) değerlerinin ilişkisi.

Görüldüğü gibi fındık yağı için tanımlanan kızartma koşullarında elde edilen yağ örneklerinde ölçülen konjuge dien değerleri NIR spektroskopisi ile %87 oranındaki bir doğrulukla tahmin edilebilmiştir. Bu tahmin için kullanılan dalga boyu aralığı 7502-6098 ve 5450-4597.6 cm^{-1} dir. Daha önce yapılan bir çalışmada (White ve ark, 2007) kızartma yağı olarak soya yağı kullanılmış ve %KD değeri NIR ile %90 oranında tahmin edilebilmiştir. Burada şu hususlar unutulmamalıdır ki, geliştirilen her tahmin modeli, kullanılan örneğin cinsine, hatta kullanılan cihazın markasına, örnek sayısına, örnek saflığına, seçilen en iyi istatistik modeline göre farklılıklar gösterebilmektedir.

Aynı örneklerde kolon kromatografisi ve Testo 265 probuyla ölçülen toplam polar madde değerlerine karşı NIR ile tahmin edilen değerlerin ilişkileri Şekil 11 ve 12’de gösterilmiştir.



Şekil 11. Kızartma yağı örneklerinde laboratuvarında ölçülen ve NIR ile tahmin edilen toplam polar madde-kromatografi (TPM) değerlerinin ilişkisi.



Şekil 12. Kızartma yağı örneklerinde laboratuvarında ölçülen ve NIR ile tahmin edilen toplam polar madde-prob (TPM) değerlerinin ilişkisi.

Şekil 11 ve 12'den de görüleceği üzere kızartma yağlarındaki TPM değerleri NIR spektroskopisiyle yaklaşık %90 ve %86 gibi oranlarla tahmin edilebilmiştir. Kromatografik ölçüm verileri için spektrumun 7502-6800 cm^{-1} dalga aralığı veri işlemi yapılmadan kullanılırken, prob ile yapılan TPM ölçümü verileri için spektrumun 7502-6098 cm^{-1} dalga boyu aralığı ve düz çizgi eksiltme modeli kullanılmıştır. Kızartma yağlarında en önemli kalite kriterlerinden birisi TPM ölçümüdür. Türk Gıda Kodeksinde (TGK, 2007) bu parametre \leq %25 olarak belirlenmiştir. İster endüstriyel boyuttaki kızartmalarda ister catering ve fast-food sektöründeki kızartma işlemlerinde yağın TPM değeri bu limiti aştığında yağın kullanılmaması gerekmektedir. Dolayısıyla hızlı bir ölçüm oldukça faydalı ve pratik olabilmektedir. Yukarıda gösterilen verilerden şu sonuç çıkarılabilir ki, NIR kızartma yağlarında SYA, KD ve TPM ölçümü için çok hızlı, doğru, güvenilir ve sürekli-izleme imkanı veren bir analiz tekniği olabilir. Analizler için örnek hazırlama aşaması gerekmediği, kimyasal madde gerekmediği ve analiz süresi çok hızlı olduğu için gerçek-zamanlı kalite kontrol amaçları için bu sistemin kızartma endüstrisinde kullanılması mümkündür. Çok daha fazla örnek veri girişi ile kullanılan modelin tahmin kapasitesinin artacağı ve %90'ın üzerine çıkacağı oldukça olasıdır. Dolayısıyla hem rutin analizler ve kontroller hem de endüstriyel on-line monitör sistemleri için NIR analizi önerilebilir.

BÖLÜM 5**SONUÇLAR ve ÖNERİLER**

Laboratuvarımızda daha önce yapılan bir çalışmada (Bulut, 2009) doğal zeolit ilk defa kızartma yağı adsorban materyali olarak kullanılmıştır. O çalışmadan elde edilen olumlu sonuçlar bu araştırmanın yapılmasını teşvik etmiştir. Bu çalışmada doğal zeolit tek başına kızartma adsorbanı olarak kullanılmıştır, ancak yağdaki bozunma ürünü maddeleri daha iyi adsorplayacağı düşüncesiyle doğal zeolite bazı yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Çalışmada kontrol (adsorban muamelesi yok), doğal zeolit, karasu ile modifiye zeolit, asit ile modifiye zeolit, siklodekstrin ile modifiye zeolit ve tween 80 ile modifiye zeolit olmak üzere 6 deneme grubu bulunmaktadır. Yöntem kısmında tanımlanan koşullarda altı ardışık gün boyunca kızartma işlemi yapılmış ve yağlarda ve kızartılan hamurda bazı analizler gerçekleştirilmiştir.

En başta modifiye zeolitlerin ve doğal zeolit adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüş ve en yüksekten düşüğe doğru şöyle sıralandığı belirlenmiştir; tween 80 > asit > karasu > siklodekstrin > doğal. Bağlama kapasitesi, serbest oleik asiti bağlama cinsinden ölçülmüştür. Çalışmada kullanılan rafine fındık yağının da kızartma işlemi öncesinde bazı parametreleri ölçülmüştür. Taze fındık yağının dumanlanma noktasının 239 °C, viskozitesinin 67,8 cP, toplam polar madde içeriğinin % 2,69 ve serbest asitliğinin de % 0,14 olduğu belirlenmiştir. Bu değerler ile fındık yağının çok iyi bir kızartma yağı olabileceği değerlendirilmiştir.

Kızartma yağlarında yapılan analizlerde, TPM değerinin en iyi karasu ve asit modifiye zeolit gruplarında korunduğu gözlenmiştir. Tüm gruplarda, beklendiği gibi kızartma süresince artan TPM değeri asit, siklodekstrin ve tween 80 modifiye gruplarda 4. gün sonunda, diğer gruplarda ise 3. gün sonunda TGK'inde belirlenen limit değer olan %25 seviyesini aşmıştır. Dikkat çeken bir diğer husus şudur; prob ile ölçülen TPM değerleri kolon kromatografisiyle ölçülenden biraz daha yüksek bulunmuştur, ancak sonuçlar tamamen benzer değişimleri göstermiştir. Serbest asitlik değerinde de kızartma süresince olağan artış oluşmuştur, ancak modifiye zeolitlerle muamele edilen gruplardaki artış kontrolden çok daha az gerçekleşmiştir. Burada en iyi sonucu tween 80 ile modifiye zeolit göstermiştir. Hiçbir deneme grubunda altı gün kızartma sonunda serbest asitlik

%2'yi aşmamıştır. Konjuge dien ölçümlerinde de benzer sonuçlarla karşılaşmıştır. En iyi netice tween 80 modifiye zeolitle alınmış ve kontrol grubu hariç diğerlerinde işlem sonunda %2 değeri aşılmamıştır. Kızartma yağlarının ölçülen viskozite değerlerinde en az artış asit modifiye grupta, en fazla artış ise kontrol grubunda olmuştur. Diğer tüm deneme gruplarındaki ölçüm kontrolden daha düşük bulunmuştur. Bulanıklık ölçümünde ise asit modifiye grup hepsinden yüksek değer vermiştir. Öte yandan karasu modifiye grup ise en düşük bulanıklık değerini göstermiştir. Diğer deneme gruplarında kontrolden daha düşük değerler, kızartma süresince artış göstermiştir. Asit modifiye zeolitin partikül büyüklüğünün çok küçüldüğü ve kullandığımız adi filtre kağıdından bazı parçacıkların yağa geçmiş olabileceği değerlendirilmiştir. Dumanlanma noktası ölçümlerinde ilgi çekici sonuçlar çıkmıştır. En iyi değerler siklodekstrin ve tween 80 modifiye zeolitlerle alınırken, asit modifiye zeolit ve kontrol birbirine denk sonuçlar vermiştir. Tüm deneme gruplarında dumanlanma noktası kızartma süresince düşmüştür, ancak hiçbir grupta kritik değer olan 170 °C'nin altına inmemiştir. Parlaklığın bir ölçüsü olan aletsel renk değerlerinden L değerinde kızartma süresince düşüş olmakla beraber en iyi sonuçlar siklodekstrin ve tween 80 modifiye gruplarda görülmüştür. Benzer şekilde kızartma süresince a* değerinde genelde artış ve b* değerinde ise düşüşler gözlenmiştir. Kızartılan hamurların emdiği yağ miktarları arasında hem deneme grupları hem de günler arasında bir fark bulunmamıştır. Genelde %5-8,8 arasında yağ absorpsiyonu belirlenmiştir.

Kızartma yağı örneklerinde ölçülen fiziksel ve kimyasal parametreler arasındaki korelasyon analizleri sonucunda genel olarak toplam polar madde ile serbest asitlik, viskozite, konjuge dienoik asit ve bulanıklık arasında önemli korelasyonlar belirlenmiştir. Önemli bir sonuç olarak dumanlanma noktası diğer parametrelerin hemen tamamıyla negatif korelasyon göstermiştir. Ayrıca hamurun absorbe ettiği yağ diğer parametrelerle önemli korelasyonlar göstermemiştir. Sonuç olarak kızartma yağında TPM, serbest asitlik, viskozite gibi ölçümlerle bozunma oranı doğru bir şekilde belirlenebilir.

Bu çalışmada elde edilen 72 kızartma yağ örneği NIR spektroskopisi ile de ölçülmüştür. Diğer analizlerden elde edilen veriler cihazın yazılımına yüklenmiş ve taranan spektrum ile PLS analizi yapılarak ölçülen parametreleri en iyi tahmin eden dalga aralıkları ve veri işleme yöntemleri belirlenmiştir. Buna göre serbest asitlik %79 doğruluk derecesiyle ($R^2 = 0,79$), TPM %90 ve TPM-prob ise %86 doğruluk derecesiyle ve konjuge dien değeri ise %87 doğruluk derecesiyle belirlenebilmiştir.

Yukarıda özetlenen genel bulgulara dayanılarak bu çalışmadan aşağıdaki genel sonuçlar ve öneriler çıkarılabilir;

1. Kızartma yağı adsorban maddesi olma potansiyeli bulunan doğal zeolitin 4 farklı teknikle modifikasyonu, zeolitin bu özelliğinin gelişmesine neden olmuştur. Özellikle tween 80 ile modifiye edilmiş zeolitin oldukça başarılı sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Ülkemizde oldukça geniş doğal yatakları bulunan zeolitin farklı amaçlar için kullanımının ülke ekonomisine fayda sağlayacağı beklenebilir,
2. Kızartma yağı adsorbanı olarak kullanılmak üzere doğal zeolit yeni gelişen tekniklerle de (nanoteknoloji) modifiye edilebilir. Özellikle yüzey afinitesi ve porluluk durumu, bağlanacak hedef maddelere göre geliştirilebilir. Bu öncü çalışma bu konuda önemli başarılar sağlanacağını zaten ispatlamıştır,
3. Kuvvetli asitle (HCl) kaynatılarak yapılan asit modifikasyonunda zeolitin doğal yapısı bozulmuş ve partikül büyüklüğü önemli oranda küçülmüştür. Ancak bu modifikasyonda da çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sadece filtrasyonda sorun yaşanmıştır. Buradan bu tarzda hazırlanan zeolitin mikroskobik ve yapısal özelliklerinin araştırılma ihtiyacı belirlenmiştir,
4. Önceki çalışmalarla benzer şekilde TPM ölçümünü çok hızlı yapan prob tekniğinin (Testo 265 veya benzerleri) resmi ölçüm tekniği olan kolon kromatografisiyle çok yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Yani oldukça zaman alan, zahmetli ve kimyasal madde sarfıyatı fazla olan kolon kromatografisi tekniği yerine başarıyla ikame edilebilir,
5. Bu çalışmada rafine fındık yağının 3-4 gün (yaklaşık 15-20 saat) kızartma işlemine dayandığı görülmüştür. Bu kızartma koşullarında fındık yağının iyi bir kızartma yağı olduğu değerlendirilebilir. Laboratuvarımızda daha önce yapılan ve aynı koşullarda gerçekleştirilen kızartma çalışmalarında rafine pirina yağının ve ayçiçeği yağının biraz daha fazla kullanım ömrü olduğu belirlenmiştir,
6. Bu çalışmada yapılan ölçümlerde kızartılan hamurların yağ emiliminin deneme grupları arasında ve günler arasında istatistik olarak farksız olduğu ve %5-8,8 arasında olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde daha önce ayçiçek yağı ve rafine pirina yağıyla benzer koşullarda yapılan çalışmada, hamur yağ emiliminin %15-25 arasında olduğu bulunmuştur. Bu konuda kontrollü bir karşılaştırma çalışması

yapılacaktır. Ancak genel olarak fındık yağında kızartılan hamurun daha az yağ emdiği görülmüştür,

7. Yapılan NIR ölçümü ilgi çekici sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Kızartma yağlarının önemli parametreleri olan SYA, TPM ve KD değerleri oldukça doğru olarak tahmin edilmiştir. NIR saniyeler içinde ve sürekli (on-line) ölçüm yapabilen bir cihazdır. Cihazın yazılımına gerçek analiz sonuçları yüklenirse uygun istatistik modeller ve yazılım kullanılarak, daha sonra yüzlerce ölçüm dakikalar içinde çok doğru sonuç verecek şekilde gerçekleştirilebilir. Elde ettiğimiz sonuçlar endüstriyel kızartma işlemlerinin kurulacak NIR sistemiyle sürekli ölçüm yapma imkânı verdiğini göstermiştir. NIR ile ölçüm çok az örnek gerektirmesi, kimyasal madde ihtiyacı bulunmaması, sürekli analiz imkanı sağlaması, doğruluk oranının yüksek olması, örnekte deformasyon yapmaması gibi avantajlara da sahiptir.

KAYNAKLAR

- AOAC 1984. AOAC-Methods 920.39, Crude Fat & Oil. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists* (14th ed.). Arlington, Virginia.
- AOCS 1998a. AOCS-Methods Cd 20-91, Determination of Polar Compounds in Frying Fats. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (5th ed). Champaign, IL.
- AOCS 1998b. AOCS-Methods Ca 5a-40, Free Fatty Acids. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (5th ed). Champaign, IL.
- AOCS 1998c. AOCS-Methods Ti 1a-64, Spectrophotometric Determination of Conjugated Dienoic Acid. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (5th ed). Champaign, IL.
- AOCS 1998d. AOCS-Methods Cc 9a-48, Smoke, Flash, and Fire Point–Cleveland Open Cup Method. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (5th ed). Champaign, IL.
- Abd-el Aal M.H. ve Youssef M.M., 1990. Role of Some Adsorbents in Improving Quality Attributes of Oils Used in Deep Frying of Falafel. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 67: 139-143.
- Akçakoca E.P. ve Atav R., 2006. Siklodekstrinlerin İnklüzyon Kompleksleri. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2: 94-99.
- Akoh C.C., Lin S. ve Reynolds A.E., 2001. Recovery of Used Frying Oils with Adsorbent Combinations: Refrying and Frequent Oil Replenishment. *Food Research International*, 34: 159-166.
- Al-Harbi M.M. ve Al-Kabtani H.A., 1993. Chemical and Biologic Evaluation of Discarded Frying Palm Oil Commercial Restaurants. *Food Chemistry*, 48: 395-401.
- Alim H. ve Morton, I.D., 1974. Deep Fat Frying Oil and Absorption by a Fried Product. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25: 1041-1042.
- Anonim1, 2011. *Bitkisel Yağların Gıdada Kullanım Süreleri ve İnsan Sağlığına Etkileri*. 24 Nisan 2011, <http://www.atikbitkiselyag.com/icerikler/cevre01.htm>.

- Anonim2, 2011. *World Statistics - Vegetable Oil Consumption*. Retrieved April 11, 2011, from <http://www.soystats.com/2011/Default-frames.htm>.
- Anonim3, 2011. *Frypowder*. 27 Mart 2011, http://www.spimpex.com/?sayfa=miroil_frypowder
- Anonim4, 2011. *Hubersorb*. 3 Nisan 2011, <http://www.akrochem.com/pdfs/minerals/X-hubersorb.pdf>
- Anonim5, 2011. *Mikro Gözenekli Yapısıyla Zeolit Molekülü*. 2 Şubat 2011, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Zeolit>
- Anonim6, 2011. *Hidroklorik Asit*. 8 Şubat 2011, http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidroklorik_asit
- Anonim7, 2011. *Polysorbate 80*. 17 Şubat 2011, http://en.wikipedia.org/wiki/Tween_80
- Anonim8, 2009. *SPME Volatiles, Viscosity and Degradation Measurements of Cottonseed Oil, Sunflower Oil, and 20 and 40% Palm Olein Oil Blends with Sunflower Oil During Frying of Potato Slices*. Retrieved April 20, 2009, from http://ift.confex.com/ift/2000/techprogram/paper_3600.htm
- Anonim9, 2011. *Smoke Point*. 21 Şubat 2011, http://en.wikipedia.org/wiki/Smoke_point
- Arenson S.W. ve Heyl E.G., 1943. A Comparative Study of the Influence of Various Liquid and Solid Vegetable Shortenings Upon Doughnut Physical Characteristics. *Oil and Soap*, 20: 149-151.
- Artz W.E., Osidacz P.C. ve Coscione A.R., 2005a. Acceleration of the Thermooxidation of Oil by Heme Iron *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82: 579-584.
- Artz W.E, Osidacz P.C. ve Coscione A.R., 2005b. Iron Accumulation in Oil During the Deep-Fat Frying of Meat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82: 249-254.
- Avcı A. ve Dönmez S., 2010. *Siklodekstrinler ve Gıda Endüstrisinde Kullanımları*. *Gıda*, 35(4): 305-312
- Ayvaz Z., 2004. *21. Yüzyılın Hammaddesi: Zeolit*. 10 Ekim 2008, <http://www.ekolojimagazin.com/?s=magazin&id=172>.

- Blumenthal M.M., 1988. Rapid Test for the Determination of Frying Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65: 482 p.
- Blumenthal M.M., 1991. A New Look at the Chemistry and Physics of Deep-Fat Frying. *Food Technology*, 45(2): 68-71, 94.
- Blumenthal M.M. ve Stier R.F., 1991. Optimization of Deep-Fat Frying Operations. *Trends in Food Science & Technology*, 2: 144-148.
- Boki K., Shinoda S. ve Ohno S., 1989. Effects of Filtering Through Bleaching Media on Decrease of Peroxide Value of Autoxidized Soybean Fat. *Journal of Food Science*, 54: 1601-1603.
- Boskou D., 1988. Stability of Frying Oils. In: Varela G., Bender A.E. ve Morton I.D, Eds. *Frying of Food: Principles, Changes, New Approaches*. New York: VCH Publishers. 174-182.
- Bozdoğan D., 2002. *Hatay'da Üretilen Natürel Zeytinyağlarının Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Özelliklerinin İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antakya.
- Bulut E., 2009. *Kızartma Yağlarına Uygulanan Yeni Adsorben Karışımının Etkenliğinin Araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Büning-Pfaue H. ve Kehraus, S. 2001. Application of near infrared spectroscopy (NIRS) in the analysis of frying fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103:793-797.
- Chatzilazarou A., Gortzi O., Lalas S., Zoidis E. ve Tsaknis J., 2006. Physicochemical Changes of Olive Oil and Selected Vegetable Oils During Frying. *Journal of Food Lipids*, 13: 27-35.
- Choe E. ve Lee J., 1998. Thermooxidative Stability of Soybean Oil, Beef Tallow, and Palm Oil During Frying of Steamed Noodles. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 30: 288-292.
- Choe E. ve Min D.B., 2007. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science*, 72(5): 77-84.

- Christy A.A. ve Egeberg, P.K. 2006. Quantitative determination of saturated and unsaturated fatty acids in edible oils by infrared spectroscopy and chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 82: 130 – 136.
- Chung J., Lee J. ve Choe E., 2004. Oxidative Stability of Soybean and Sesame Oil Mixture During Frying of Flour Dough. *Journal of Food Science*, 69: 574-578.
- Clark W.L. ve Serbia G.W., 1991. Safety Aspects of Frying Fats and Oils. *Food Technology*, 45: 84-89, 94.
- Cuesta C., Sanchez-Muniz F.J., Garrido-Polonio C., Lopez-Varela S. ve Arroyo R., 1993. Thermooxidative and Hydrolytic Changes in Sunflower Oil Used in Frying with a Fast Turnover of Fresh Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70: 1069-1073.
- Çanakçı M., 2008. Kullanılmış Kızartmalık Yağlar ve Dünyadaki Uygulamalar. *AYARGEBA, Atık Bitkisel Yağların İnsan Sağlığı ve Çevreye Etkileri, Biyodizelin Önemi*, İstanbul-10 Ocak 2008.
- Dana D., Blumenthal M.M. ve Saguy I.S., 2003. The Protective Role of Water Injection on Oil Quality in Deep-Fat Frying Conditions. *European Food Research and Technology*, 217: 104-109.
- Ertugay M.F. ve Başar, M. 2011. Gıdaların kalite özelliklerinin belirlenmesinde yakın kızılötesi (NIR) spektroskopisi. *Gıda*, 36(1):49-54.
- Farag R. S., Basuny A. M. M., Arafat S. M. ve Arafa S. A., 2009. Use of Some Agricultural Waste Hull Ashes for the Regeneration of Fried Sunflower Oil. *International Journal of Food Science and Technology*, 2009, 44, 1850-1856.
- Fedeli E., 1988. The Behaviour of Olive Oil During Cooking and Frying. In: Varela G., Bender A.E. ve Morton I.D., Eds. *Frying of Food: Principles, Changes, New approaches*. NewYork: VCH Publishers. 52-81.
- Fritsch C.W., 1981. Measurements of Frying Fat Deterioration: A Brief Review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58: 272-274.

- Gil B., 1993. *Correlation of Interfacial Tension with Frying Fat Usage and Absorption by Cake Donuts*, (PhD Thesis), Drexel University, Philadelphia, PA, United States. 6-20, 22-24.
- Gordon M.H. ve Kourimski L., 1995. The Effects of Antioxidants on Changes in Oils During Heating and Deep Frying. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 68: 347-353.
- Guardia M., Garrigues, S. Ve Armenta, S. 2007. Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 596: 330–337.
- Guillaumin R., 1988. Kinetics of Fat Penetration in Food. In: Varela ve ark., Eds. *Frying of Food*. Ellis Horwood Ltd., Chichester, England: 82-92.
- Houhoula D.P., Oreopoulou V. ve Tzia C., 2003. The Effect of Process Time and Temperature on the Accumulation of Polar Compounds in Cottonseed Oil During Deep-Fat Frying. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83: 314-319.
- Hunter J.E. ve Applewhite J.H., 1993. Correction of Dietary Fat Availability Estimates for Wastage of Food Service Deep-Frying Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70: 613-617.
- Hussain S.S. ve Morton I.D., 1974. Characteristics of Oil Absorbed by Fried Products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25: 1042-1043.
- Jacobson G.A., 1991. Quality Control in Deep-Fat Frying Operations. *Food Technology*, 45(2): 72-74.
- Kayahan M., 2002. *Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri*. Ankara–2002. 227-246.
- Keskinler B., 2008. *Atık Bitkisel Yağların Çevresel Etkileri*.
- Khatib A., Aqra, F., Yaghi, N., Subuh, Y., Hayeek, B., Musa, M., Basheer, S., Sabah, I. 2009. Reducing the Environmental Impact of Olive Mill Wastewater. *Am. J. Environ. Sci.* 5(1): 1-6.
- Kochhar S.P. ve Gertz C., 2004. New Theoretical and Practical Aspects of the Frying Process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 722-727.

- Kora, M. P., Karataş M. O., 2005. *Adsorbent Nedir? Hangi Özelliklere Sahiptir? Endüstride Kullanılan Adsorbentler ve Bunların Özellikleri Nelerdir?*
- Lamberg I., Hallstrom B. ve Olsson H., 1990. Fat Uptake in a Potato Drying/Frying Process. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 23(4): 295-300.
- Landers R.E. ve Rathmann D.M., 1981. Vegetable-Oils—Effects of Processing, Storage and Use on Nutritional Values. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58: 255-259.
- Lantz C.W. ve Carlin G.T., 1938. Stability of Fats Used for Deep Fat Frying. *Oil and Soap*, 15: 38-41.
- Lascaray L., 1949. Mechanism of Fat Splitting. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41: 786-790.
- Lawson H., 1995. Deep Fat Frying, Chap. 7. In: *Food Oils and Fats*. New York: Chapman & Hall. 66-115.
- Maskan M. ve Bağcı H.İ., 2003. The Recovery of Used Sunflower Seed Oil Utilized in Repeated Deep-Fat Frying Process. *European Food Research and Technology*, 218(1): 26-31.
- Mazza G. ve Qi H., 1992. Effect of After-Cooking Darkening Inhibitors on Stability of Frying Oil and Quality of French Fries. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69: 847-853.
- McGee M., 1993. Commercial Outlets Use 42% of U.S. oil. *Inform*, 4: 596.
- McNeill J., Kakuda Y. ve Kamel B., 1986. Improving the Quality of Used Frying Oils by Treatment with Activated Carbon and Silica. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63: 1564-1567.
- Mittal G.S. ve Paul S., 1996. Dynamics of Fat/Oil Degradation During Frying Based on Optical Properties. *Journal of Food Engineering*, 30: 389-403.
- Moreira R.G., Castell-Perez M.E. ve Barrufet M.A., 1999. Frying Oil Characteristics. In: *Deep-Fat Frying; Fundamentals and Applications*. Gaithersburg, Md.: Chapman & Hall Food Science Book. 33-74.

- Morton I.D. ve Chidley J.E., 1988. Methods and Equipment in Frying. In: Varela ve ark., Eds. *Frying of Food*. Ellis Horwood Ltd., Chichester, England. 37-51.
- Nas S., Gökalp H.Y. ve Ünsal M., 2001. *Bitkisel Yağ Teknolojisi*. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayın No: 005, Denizli. 21, 291, 302, 303 s.
- Nawar W.W., 1969. Thermal Degradation of Lipids. A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 17: 18-21.
- Nhil S., 2008. *Testing Cooking Oil Freshness*. *Food Magazine*. Retrieved January 9, 2008, from <http://www.foodmag.com.au/Article/Testing-cooking-oil-freshness/139016.aspx>.
- Pagliarini E. ve Rastelli C., 1994. Sensory and Instrumental Assessment of Olive Oil Appearance, *Grasas Y Aceites*, 45: 1-2.
- Paul S. ve Mittal G.S., 1997. Regulating the Use of Degraded Oil/Fat in Deep-Fat/Oil Food Frying. *Critical Rev. in Food Sci. and Nutr.*, 37(7): 635-662.
- Peers K.E. ve Swoboda P.A.T., 1982. Deterioration of Sunflower Seed Oil Under Simulated Frying Conditions and During Small-Scale Frying of Potato Chips. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 33: 389-395.
- Pylar E.J., 1972. General Aspects of Doughnut Production. *Baker's Digest* 46(6): 40-44.
- Robertson C.J., 1967. The Practice of Deep-Fat Frying. *Food Technology*, 21: 34-36.
- Romero A., Cuesta C. ve Sanchez-Muniz F.J., 1998. Effect of Oil Replenishment During Deep-Fat Frying of Frozen Foods in Sunflower Oil and High-Oleic Acid Sunflower Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75: 161-167.
- Rossell J.B., 2001. *Frying - Improving Quality*. Woodhead Publishing Limited. 1,20-21, 28-34, 49, 52, 72-73.
- Rozzi A., Malpei, F. 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 38: 135-144.
- Salvador M.D., Aranda F. ve Fregapane G., 1998. Chemical Composition of Commercial Cornicabra Virgin Olive Oil From 1995/96 and 1996/97 Crops. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 10: 1305-1318.

- Sanchez-Muniz F.J., Cuesta C., Lopez-Varela M.C., Garrido-Polonio M.C. ve Arroyo R. 1993a. Evaluation of the Thermal Oxidation Rate of Sunflower Oil Using Various Frying Methods. In: Applewhite T.H., Ed. *Proceedings of World Conference on Oilseed and Technology and Utilization*. Champaign, Ill.: American Oil Chemists' Society. 448-452.
- Sansoucy R. 1985. Olive by-products for animal feed. *FAO Animal Production and Health Paper* 43. Pp 32.
- Schroeder M.T., Becker E.M. ve Skibsted L.H., 2006. Molecular Mechanism of Antioxidant Synergism of Tocotrienols and Carotenoids in Palm Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 3445-3453.
- Singhal R.S., Bhattacharya A.B., Sajilata M.G. ve Tiwari R.S., 2008. Regeneration of Thermally Polymerized Frying Oils with Adsorbents. *Food Chemistry*, 110: 562-570.
- Smith L.M., Clifford A.J., Creveling R.K. ve Hamblin C.L., 1985. Lipid Content and Fatty Acids Profiles of Various Deep Fried Foods. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 62: 992-996.
- Stauffer C., 1996. Fats and Oils. *Practical Guides For the Food Industry*.
- Stevenson S.G., Vaisey-Genser M. ve Eskin N.A.M., 1984. Quality Control in the Use of Deep Frying Oils. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 61: 1102-1108.
- Subramanian R., Nandini K.E., Sheila P.M., Gopalakrishna A.G., Raghavarao K.S.M.S., Nakajima M., Kimura T. ve Maekawa T., 2000. Membrane Processing of Used Frying Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3): 323 p.
- Szejtli J. 2004. Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure Appl Chem*, 76, 1825-1845.
- Taşpınar Ö. O. ve Özgül-Yücel S, 2008. Lipid Adsorption Capacities of Magnesium Silicate and Activated Carbon Prepared From the Same Rice Hull. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110: 742-746.
- TGK, 2007. Kızartma Amacıyla Kullanılan Katı ve Sıvı Yağların Kontrol Kriterleri Tebliği. Tebliğ No:2007/41. Resmi Gazete sayı: 26627, Ankara.

- Tompkins C. ve Perkins E.G., 2000. Frying Performance of Low-Linolenic Acid Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77: 223-229.
- Tseng Y-C., Moreira RG. ve Sun X., 1996. Total Frying—Use Time Effects on Soybean Oil Deterioration and on Tortilla Chip Quality. *International Journal of Food Science and Technology*, 31: 287-294.
- Tyagi V.K. ve Vasishtha A.K., 1996. Changes in the Characteristics and Composition of Oils During Deep-Fat Frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 499-506.
- Türkay, S., 2008. *Atık Bitkisel Yağların İnsan Sağlığına Etkileri*.
- Varela G., 1977. Heated Fats: A Contribution to the Study of the Food Frying Process. *Nutr. Dieta*, 25: 112-121.
- White P.A., Gerde, J.A., Hardy, C.L. ve Hurburgh, C.R. 2007. Rapid determination of degradation in frying oils with near-infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists's Society*, 84:519-522.
- Wu Pei-fen ve Nawar W.W., 1986. A Technique for Monitoring the Quality of Used Frying Oils. *Journal of the American Oil Chemists's Society*, 63: 1363-1367.
- Xu X-Q., Tran V.H., Palmer M., White K. ve Salisbury P., 1999. Chemical and Physical Analyses and Sensory Evaluation of Six Deep-Frying Oils. *Journal of the American Oil Chemists's Society*, 76: 1091-1099.
- Yoon S.H., Jung M.Y. ve Min D.B., 1988. Effects of Thermally Oxidized Triglycerides on the Oxidative Stability of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65(10): 1652-1656.
- Zhang W.B. ve Addis P.B., 1992. Evaluation of Frying Fat Filtration Systems. *Journal of Food Science*, 57: 651-654.

| | |
|--|----|
| Çizelge 1. Dünyadaki bitkisel yağların tüketim miktarları..... | 2 |
| Çizelge 2. Yağda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar | 10 |
| Çizelge 3. Kızartma sırasında oluşan ürünler | 11 |
| Çizelge 4. Kızartma işlemi sırasında yağda oluşan reaksiyonlara etki eden etmenler.. | 11 |
| Çizelge 5. Kızartma yağının farklı aşamalarındaki bileşimi | 16 |
| Çizelge 6. Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi | 26 |
| Çizelge 7. Kızartma çalışmasında kullanılan hamurun bileşimi..... | 29 |
| Çizelge 8. Doğal zeolit ve modifiye zeolitlerin adsorbsiyon kapasiteleri | 38 |
| Çizelge 9. İşlem görmemiş fındık yağına ait fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları | 39 |
| Çizelge 10. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait toplam polar madde (%) sonuçları..... | 41 |
| Çizelge 11. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait toplam polar madde – prob (%) sonuçları..... | 42 |
| Çizelge 12. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait serbest asitlik sonuçları..... | 44 |
| Çizelge 13. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait konjuge dieonik asit sonuçları | 46 |
| Çizelge 14. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait viskozite ölçümü sonuçları | 48 |
| Çizelge 15. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait bulanıklık ölçümü sonuçları | 50 |
| Çizelge 16. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait dumanlanma noktası sonuçları..... | 52 |
| Çizelge 17. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait L değeri sonuçları..... | 54 |
| Çizelge 18. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait a* değeri sonuçları..... | 55 |

| | |
|---|----|
| Çizelge 19. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait b^* değeri sonuçları | 56 |
| Çizelge 20. Kontrol ve adsorbanlarla muamele edilmiş kızartmalara ait hamurların absorbe ettiği yağ miktarı | 58 |
| Çizelge 21. Kontrol grubuna ait analiz sonuçlarının korelasyonu | 60 |
| Çizelge 22. Doğal zeolit ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu | 61 |
| Çizelge 23. Zeytin karasuyu modifikasyonu ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu | 62 |
| Çizelge 24. Hidroklorik asit modifikasyonu ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu | 63 |
| Çizelge 25. Siklodekstrin modifikasyonu ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu | 64 |
| Çizelge 26. Tween 80 modifikasyonu ile muamele edilen yağlara ait analiz sonuçlarının korelasyonu | 65 |
| Çizelge 27. Kızartma yağı örneklerinin NIR analizinde kullanılan parametreler | 67 |

ŞEKİLLER

Sayfa No

| | |
|---|----|
| Şekil 1. Sığ ve derin kızartma işlemlerinde ısı ve kütle transferi | 4 |
| Şekil 2. Derin-yağda kızartma işleminde yağda görülen fiziksel ve kimyasal değişmeler | 7 |
| Şekil 3. Kızartma işlemi süresince yağda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar | 8 |
| Şekil 4. Kızartma sayısı ile beraber artan toplam polar madde yüzdesi..... | 16 |
| Şekil 5. Zeolit molekülünün mikro gözenekli yapısı | 25 |
| Şekil 6. α , β ve γ -siklodekstrinlerin kimyasal yapısı..... | 27 |
| Şekil 7. Tween 80'in kimyasal yapısı | 28 |
| Şekil 8. Taze fındık yağı ve tween80 ile modifiye zeolitle muamele edilmiş ve altı gün kızartma işlemi yapılmış kızartma yağının NIR spektrumları..... | 67 |
| Şekil 9. Kızartma yağı örneklerinde laboratuvar ortamında ölçülen ve NIR ile tahmin edilen serbest yağ asitliği (% SYA) değerlerinin ilişkisi..... | 68 |
| Şekil 10. Kızartma yağı örneklerinde laboratuvar ortamında ölçülen ve NIR ile tahmin edilen konjuge dien (% KD) değerlerinin ilişkisi..... | 70 |
| Şekil 11. Kızartma yağı örneklerinde laboratuvar ortamında ölçülen ve NIR ile tahmin edilen toplam polar madde-kromatografi (TPM) değerlerinin ilişkisi. | 71 |
| Şekil 12. Kızartma yağı örneklerinde laboratuvar ortamında ölçülen ve NIR ile tahmin edilen toplam polar madde-prob (TPM) değerlerinin ilişkisi. | 71 |

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Alper DÜLGER
Doğum Yeri : Fatih/İSTANBUL
Doğum Tarihi : 24.11.1986

EĞİTİM DURUMU

2004-2009 : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik-
Mimarlık Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Lisans
Öğrencisi
2009- : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek
Lisans Öğrencisi

İŞ DENEYİMİ

Şubat '10 – Haziran '10 : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yemekhanesi,
Üretim ve Kalite Kontrol Sorumlusu

İLETİŞİM BİLGİLERİ

alperdulger@gmail.com