



**T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAM ZEYTİNYAĞININ ULTRASES ETKİSİ
ALTINDA ASİTLİĞİNİN GİDERİLMESİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Keziban GÖKALP

BURDUR, 2017

**T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAM ZEYTİNYAĞININ ULTRASES ETKİSİ
ALTINDA ASİTLİĞİNİN GİDERİLMESİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Keziban GÖKALP

Yrd. Doç. Dr. Şükran KULEAŞAN

BURDUR, 2017

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Keziban GÖKALP tarafından **Yrd. Doç. Dr. Şükran KULEAŞAN** yönetiminde hazırlanan “**Ham Zeytinyağının Ultrases Etkisi Altında Asitliğinin Giderilmesinin Araştırılması**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 11 / 12 / 2017

Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

(Başkan)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Mühendislik Mimarlık Fakültesi

Gıda Mühendisliği Bölümü..... (İmza)

Yrd. Doç. Dr. Erkan KARACABEY

(Jüri Üyesi)

Süleyman Demirel Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Gıda Mühendisliği Bölümü..... (İmza)

Yrd. Doç. Dr. Şükran KULEAŞAN

(Jüri Üyesi)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Mühendislik Mimarlık Fakültesi

Gıda Mühendisliği Bölümü..... (İmza)

ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

.....
Prof. Dr. İskender GÜLLE

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi / Doktora Tezi olarak sunduğum **“Ham Zeytinyağının Ultrases Etkisi Altında Asitliğinin Giderilmesinin Araştırılması”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

11 / 12 / 2017

(İmza)

Keziban GÖKALP

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Şükran KULEAŞAN' a teşekkürlerimi sunarım. Deneylemlerimi yapmam için laboratuvarlarını bana açan ve araştırmalarımnda hiçbir yardımını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Yusuf YILMAZ ve Prof. Dr. Oğuz GÜRİSOY 'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda ve istatistik analizlerin yapımında yardımları için Arş. Gör. Kübra ERTAN' a teşekkür ederim.

0299-YL-16No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, sabırla ve hoşgörüyle her zaman yanımda olan canım eşim İbrahim Can GÖKALP' e, eğitim hayatına başladığımız ilk günden beri hayatımın her aşamasında beni maddi ve manevi her anlamda destekleyen, her zaman yanımda olan annem Dudu ŞAHİN, babam İsmail ŞAHİN ve kardeşim Tuğba ŞAHİN' e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Aralık, 2017

Keziban GÖKALP

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL DİZİNİ	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Zeytin ve Zeytinyağının Bileşimi	3
2.2. Ultrases Teknolojisi	6
2.2.1. Ultrases Uygulamasının Gıda İşlemede Kullanım Alanları	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	11
3.1. Materyal	11
3.2. Aletler ve Cihazlar	12
3.3. Yöntem	14
3.3.1. Nötralizasyon İşleminde Kullanılacak Olan Adsorbant ve Alkali Çözeltilerin Konsantrasyonu	14
3.3.2. Nötralizasyonda Kullanılan Karışımın (Kostik Çözeltisi + Adsorbant Karışımı) Hazırlanması	14
3.3.3. Konvansiyonel Yöntem İle Nötralizasyon İşlemi	15
3.3.4. Ultrases Eşliğinde Nötralizasyon İşlemi	16
3.3.5. Analiz Yöntemleri	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	21
4.1. Serbest Yağ Asitliği ve Sabun Değeri Analizlerine Ait Bulgular	21
4.2. Elde Edilen Zeytinyağı Verimine Ait Analiz Bulguları	25
4.3. UV'de Özgül Soğurma ve Peroksit Değeri Analizlerine Ait Bulgular	26
4.4. Fenolik Madde İçeriği Analizine Ait Bulgular	30
5. SONUÇ	33
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	40

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kavitasyonun gelişimi ve çöküşü (Luque de Castro ve Priego Capote, 2007)	7
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan ham zeytinyağı	11
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan ultrasonik su banyosu	12
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan santrifüj cihazı	13
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan manyetik karıştırıcı	13
Şekil 3.5. Konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemi sonrası yağın yıkanması.....	16
Şekil 3.6. Ultrases eşliğinde nötralizasyonun işlem basamakları.....	17
Şekil 3.7. Ultrases uygulaması öncesi hazırlıklar.....	18



ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Taze sofralık zeytinlerin bileşimi (%) (Başoğlu, 2014)	4
Çizelge 2.2. Zeytinyağı yapısında bulunan bileşenler ve ortalama oranları (Gergin, 2008)..	5
Çizelge 2.3. Gıda işlemede ultrases uygulamaları (Chemat vd., 2011.; Moulton ve Mounts, 1990.; Vinatoru, 2001.; Kowalskia ve Wawrzykowski 2009.; Roldàn-Gutiérrez vd., 2008.; Fiametti vd., 2011.; Zheng vd., 2012.; Achat vd., 2012.; Su vd., 2013; Tüfekçi ve Özkal, 2015; Yaman, 2017).....	9
Çizelge 4.1. Zeytinyağı örneklerinin kodları ve açıklamaları	21
Çizelge 4.2. Serbest asitlik değerleri (%).....	22
Çizelge 4.3. Nötr zeytinyağındaki kalıntı sabun miktarı değerleri.....	24
Çizelge 4.4. Nötralizasyon sonrası elde edilen verim (m/m) değerleri.....	25
Çizelge 4.5. Zeytinyağı örneklerine ait 232 nm, 270 nm, deltaE ve peroksit değerleri	28
Çizelge 4.6. Zeytinyağı örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri.....	31

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

atm	: Atmosfer
Bé	: Bome
cal	: Kalori
dk	: Dakika
FBE	: Fen Bilimleri Enstitüsü
g	: Gram
g/L	: Gram/Litre
kg	: Kilogram
kHz	: Kilohertz
MAKÜ	: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
meqO₂/kg	: Peroksit Değeri
mg	: Miligram
mHz	: Milihertz
mg/kg	: Miligram/kilogram
m/m	: Ağırlık/hacim
m/v	: Konsantrasyon Değeri
nm	: Nanometre
ppm	: mg çözünen / Litre çözelti (Sabun Değeri)
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SYA	: Serbest Yağ Asitlik
UV	: Ultraviyole
W	: Watt

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ham Zeytinyağının Ultrases Etkisi Altında Asitliğinin Giderilmesinin Araştırılması

Keziban GÖKALP

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şükran KULEAŞAN

Aralık, 2017

Yapılan bu çalışmada zeytinyağının asitliğinin ultrasonik su banyosunda ve azot atmosferinde, adsorbantlara tutturulmuş alkalilerle giderilmesi amaçlanmıştır. Nötralizasyon sonucunda oluşan sabun ve adsorbant ise santrifüjle ayrılmıştır. Çalışmada adsorbant olarak kizelgur, alkali olarak sodyum hidroksit kullanılarak nötralizasyon işlemi %50 güçte iki farklı konsantrasyon ve sürede gerçekleştirilmiştir. En uygun şartları sağlayan değerler A4 uygulamasına ait %6,57 (%10 eksik) konsantrasyon ve 5 dk'lık işlemlerde gerçekleşmiştir. Mevcut şartlarda yapılan işlemler sonucunda zeytinyağının %3,5 olan serbest yağ asitliği %0,186'ya düşürülmüştür, konvansiyonel yöntemin uygulandığı kontrol grubunda ise bu değer %0,227 olarak hesaplanmıştır. Peroksit değeri ve sabun değeri analizlerindeki sonuçlar sırasıyla 38,532 meqO₂/kg ve 22,224 ppm bulunmuş; kontrol grubundaki değerler ise 30,003 meqO₂/kg ve 42,403 ppm olarak hesaplanmıştır. Ultrases uygulanmış zeytinyağındaki peroksit miktarı kontrol grubuna göre yüksek çıkarken sabun miktarında azalma meydana gelmiştir. Ultraviyole ışıkta özgül soğurma analizinde 232 nm'de ölçülen değer 2,850, 270 nm'de ölçülen değer ise 0,136 olarak tespit edilirken kontrol grubuna ait bu değerler sırasıyla 3,505 ve 0,166 olarak saptanmıştır. Toplam fenolik madde miktarı analizi sonuçlarında ultrases uygulanmış zeytinyağındaki değer 23,679 (mg/kg gallik asit eşdeğeri), kontrol grubunda 4,428 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak bulunmuştur. Ultrases eşliğinde yapılan nötralizasyon sonucu elde edilen verim A4 uygulamasında %78,57 (m/m) olarak, kontrol grubunda ise %56,52 olarak tespit edilmiştir. Ultrases eşliğindeki nötralizasyon sonucunda fazladan alkali kullanımına gerek kalmamıştır; nötralizasyon için gerekli işlem süresi kısalmış, su ve enerji tasarrufu sağlanmıştır. Ayrıca zeytinyağının fenolik madde miktarı daha iyi korunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zeytinyağı, ultrases, kizelgur, adsorbant, diatome toprağı, kil, ultrasonik su banyosu

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Birimi tarafından 0299-YL-16 proje numarası ile desteklenmiştir.

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Investigation of Deacidification of Crude Olive Oil by Ultrasound Effect

Keziban GÖKALP

**Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Şükran KULEAŞAN

December, 2017

In this study, it is aimed to remove the acidity of crude olive oil in an ultrasonic water bath under nitrogen gas atmosphere by alkali attached adsorbents. Adsorbent and the soap which was formed as the result of neutralization reaction separated by centrifugation. In the study, kieselguhr was used as an adsorbent, and sodium hydroxide was used as the alkali; the neutralization was carried out at two different concentrations, times and of 50% power. The values that provided the most favorable conditions were determined for the A4 application with a concentration of 6,57% (10% less than required) and in 5 min. As a result of the current conditions, the free fatty acid content of olive oil was reduced from 3,5% to 0,186% and in the control group where conventional method was applied this value was determined as 0,227%. The results of peroxide value and soap value analysis were determined as 38,532 meqO₂/kg and 22,224 ppm, respectively; the values in the control group were also determined as 30,003 meq O₂/kg and 42,403 ppm, respectively. The peroxide value in the olive oil treated with ultrasound was higher than the control group, while the amount of soap decreased. In the ultraviolet light specific absorption analysis, the value measured at 232 nm was determined as 2,850 and the value measured at 270 nm as 0,136, while the values for the control group were determined as 3,505 and 0,166, respectively. The total phenolic content was 23,679 mg/kg gallic acid equivalent in the ultrasound assisted neutralized olive oil and 4,428 mg/kg gallic acid equivalent in the control group. Yield results obtained with ultrasound treated neutralization were 78,57% (m / m) in the A4 application and 56,52% in the control group. Neutralization in the presence of ultrasound did not require the use of excess alkali; the time required for neutralization has been shortened while the process saved water and energy. In addition, the amount of phenolic compounds in olive oil was better protected.

Keywords: Olive oil, ultrasound, kieselguhr, adsorbent, diatomaceous earth, clay, ultrasound water bath

The present M.Sc. Thesis was supported by Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Coordination Office with project number 0299-YL-16.

1. GİRİŞ

Serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden %2,0'ın üzerinde olan zeytinyağları doğrudan tüketilemediğinden rafinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Rafinasyonun amacı, yağda bulunan safsızlıklardan yağı arındırmak ve besin değerini olabildiğince korumaktır. Rafinasyon işlemi, natürel zeytinyağları (natürel sızma ve natürel birinci zeytinyağları) haricinde tüketime sunulacak tüm bitkisel ham yağlara uygulanan ve ham yağa tüketilebilirlik kazandırmak amacıyla yapılan bir işlemdir. Ancak rafinasyon sırasında insan sağlığı için zararlı olan ve istenmeyen bazı kimyasal bileşenler oluşabilmekte, nutrosötik özellikte olan minör bileşenlerde ise kayıplar meydana gelmektedir. Yapılan çalışmalarda sodyum hidroksit kullanılarak yapılan nötralizasyon işleminde asitliği %15'in üzerinde olan yağların nötralizasyonu esnasında nötr yağın da sabunlaşması sonucu nötr yağ kaybı meydana geldiği, ayrıca tokoferol, sterol gibi oksidatif stabiliteyi sağlayan temel bileşenlerde önemli kayıplar (%9-21) olduğu bildirilmektedir (Verleyen vd., 2002; Essid vd., 2006; Naz vd., 2011; Ghazani vd., 2013).

Gelişmiş ülkelerde nötralizasyon işlemi sonrasında atık yıkama suyunun yasalar gereği işlenmesi zorunludur. Bu işlemin maliyetinin yüksek olması, işletmelere ek bir maliyet getirmektedir. Sabunun uzaklaştırılmasında kullanılan suyun çevresel bir sorun yaratması nedeniyle alkali nötralizasyonunda adsorbantların kullanımı ile sabun katı bir şekilde ve etkin olarak nötr yağdan alınabilmekte ve böylece atık madde şeklinde oluşan yıkama suyu miktarı en aza indirilebilmektedir (Dijkstra, 1999; Drescher vd., 1999; Hernandez, 2000; Kuleasan ve Tekin, 2008).

Besin değerinin en iyi şekilde korunması bakımından gıda ürünlerinin minimal işlenmesine yönelik yeni proseslerin geliştirilmesi öncelikli konular arasında yer almaktadır. Ultrases teknolojisinde akustik enerji gıdanın bütününe hızlı bir şekilde transfer olmakta ve aynı zamanda ortamdaki kütle transferi de hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, moleküllerin titreşimi sonucu da üniform ısı enerjisi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle gıda ürünlerinin asgari düzeyde işlenmesi için uygun bir proses olarak kullanılabilmesi; böylece işlem süresinin kısalması, daha yüksek verim ve daha düşük enerji tüketimi ultrases teknolojisinin sunduğu avantajlar olarak bildirilmektedir (Chemat vd., 2004a; Chemat vd., 2004b; Chemat vd., 2011).

Yapılan tez çalışmasının amacı, yüksek asitli ham zeytinyağının serbest asitliğinin alkali yüklü adsorbantlarla (kizelgur ve silika gibi) ultrases teknolojisi kullanılarak giderilmesi ve işlemin:

- kısa sürede,
- ısıtma işlemi uygulanmadan,
- ilâve alkali kullanmadan,
- nötralizasyon sonrasında yağı yıkama işlemine gerek kalmaksızın yağın kalite özelliklerinin mümkün olduğunca korunarak yapılması;

Elde edilen nötr zeytinyağında uygulanan yöntemin serbest asitlik, kalıntı sabun, peroksit, UV’de özgül soğurma, verim, süre ve toplam fenolik madde içeriğine etkisinin araştırılmasıdır. Yapılan literatür taraması sonucunda ultrases eşliğinde nötralizasyon uygulaması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Tarafımızca yapılan literatür taraması sonucunda alkali yüklü adsorbant kullanılarak ultrases eşliğinde gerçekleştirilen nötralizasyon uygulamasına rastlanmamış olup, tamamlanan çalışma literatüre önemli bir katkı sağlama niteliğine sahiptir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Zeytin ve Zeytinyağının Bileşimi

Zeytinyağı, zeytin (*Olea europaea* L.) ağacının meyvelerinden elde edilen bileşiminde yüksek oranda oleik asit bulunduran yemeklik bir yağdır. Özel aroması, lezzeti, yüksek oksidatif stabilitesi ve sağlık üzerine yaptığı olumlu etkiler nedeniyle zeytinyağına olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Yapılan araştırmalara göre zeytin ağacının anavatanı kabul edilen ülkemizde özellikle Güneydoğu Anadolu bölgemizdeki Şanlıurfa, Kahramanmaraş ve Mardin yöresidir. Daha sonrasında zeytin ağacı Ege bölgesine ilerlemiş, bir taraftan Ege Adalarına, daha sonrasında ise Yunanistan, İtalya, Fransa, Portekiz ve İspanya'ya ilerlerken diğer taraftan Suriye, Lübnan, Ürdün, İran, Irak, Mısır, Cezayir ve Fas'a kadar giderek o bölgelerde de yetiştirilmeye başlamıştır. Zeytinin anavatanı olarak kabul edilen ve Dünya'nın önemli zeytin ve zeytinyağı üreticilerinden olan Ülkemizde ise son yıllarda sağlanan teşvik ve desteklerle zeytin ağacı sayısında önemli artışlar kaydedilmektedir (Aksu, 2009; Yorulmaz, 2009).

Zeytin meyvesi % 1-2 meyve kabuğu (epikarp), %63-86 meyve eti (mesokarp), % 10-30 meyve çekirdeği (endokarp) ve %2-6 çekirdek içermektedir ve içerisinde %40 oranında su bulunurken %20-35 oranında yağ içermektedir. Zeytin ağacı maksimum 40°C ve minimum -7°C'ye kadar dayanıklı olmasının yanında zeytin ağacının çevre şartlarına olan direnci zeytin çeşitliliğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Yaz aylarında yağın yağmur ve bu dönemde verilen su zeytin danelerinin irileşmesini sağlayarak danelerin bünyesindeki yağ miktarını arttırmaktadır. Zeytin genellikle kumlu, derin, nemli ve besin maddelerince zengin toprakları severken don ve kar tehlikesi olan yüksek yerler için uygun değildir (Başoğlu, 2014; Zeytin vd., 2008). Ülkemizde İzmir, Aydın, Muğla, Bursa, Balıkesir, Manisa, Çanakkale ve Mersin zeytin üretiminde önemli yere sahip olan illerimizdir. Son yıllarda dünyada sağlıklı ve dengeli beslenmeyle birlikte uzun yaşama olan ilginin artmasıyla birlikte, zeytin ve zeytinyağı tüketimi artmıştır (Anonim, 2016a). Zeytin, kansere karşı etkili birçok madde içermesinin yanında A, D, E ve K vitaminlerini de içermektedir. Ayrıca sindirim bozuklukları, safra kesesi hastalıkları, özellikle bağırsak kanseri ve kalp rahatsızlıklarında etkili bir meyvedir. Besleyici değerinin yüksek olmasından dolayı, yeterli ve dengeli beslenmede önemli bir yere sahiptir. Zeytinin besleyici değerinin yüksek olması, lif içermesi, protein oranı yüksek bir besin olmasının yanı sıra vücuda alınması zorunlu olan aminoasitleri (özellikle lösin, aspartik asit, glutamik asit), doymamış yağ asitleri, vitaminler ve temel elementleri içermiş olması zeytin ve zeytinyağına olan

ilginin daha fazla artmasına neden olmaktadır (Duran, 2006). Taze sofralık zeytinlerin bileşimi Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Taze sofralık zeytinlerin bileşimi (%) (Başoğlu, 2014)

Bileşim Öğeleri	Yeşil Zeytin	Siyah Zeytin
Su	75,2	71,8
Protein	1,5	1,8
Yağ	13,5	21,0
Toplam karbonhidrat	4,0	2,6
Ham selüloz	1,2	1,5
Kül	5,8	2,8
Vitamin A	30,2	60,0
Ca (mg)	8,7	8,7
Kalori (cal)	13,2	19,1

Ülkemizde zeytin üretimi Ege ve Marmara bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Ege bölgesinde yağlık zeytinler üretilirken Marmara bölgesinde sofralık zeytin üretiminin hâkim olduğu görülmektedir. Zeytin üretimi sağlıklı beslenmede etkin olduğu kadar, kaynakların değerlendirilmesinde, istihdam oluşturmada, diğer sanayi kollarına pazar yaratmada ve yüksek katma değeriyle tarım ekonomisinde ciddi rolü bulunmaktadır (Anonim, 2001). Ülkemiz, hem zeytin ağacı sayısı, hem de zeytin üretimi bakımından önde gelen ülkeler arasında yer almaktadır. Türkiye’nin zeytinlikleri, alan ve ağaç sayısı bakımından, uygulanan çeşitli desteklerle büyük bir hızla büyüme göstermektedir. Ancak ülkemizde ağaç başına ortalama zeytin verimi 9-10 kg iken, bu miktar İspanya’da 25 kg, İtalya’da 30 kg civarındadır. Ülkemizde üretilen zeytinin yaklaşık %30’u sofralık olarak işlenirken, kalan %70’i ise yağlık olarak değerlendirilmektedir (Türkoğlu vd., 2012; Duran, 2006).

Zeytinyağı; sadece zeytin meyvesinden elde edilen, kimyasal hiçbir işlem görmeden doğal haliyle tüketilebilen, oda sıcaklığında sıvı olan bir gıda maddesidir. Zeytinyağlarının yağ asidi bileşiminin temel önemi tekli doymamış yağ asit düzeyinin yüksek olmasıdır, bunlardan biri olan oleik asit zeytinyağında oldukça fazla bulunmaktadır. Zeytinyağının temel yağ asiti oleik asittir. Zeytinyağı yapısında bulunan bileşenler ve oranlar Çizelge 2.2’de verilmiştir (Kayahan ve Tekin, 2006; Gergin, 2008).

Çizelge 2.2. Zeytinyağı yapısında bulunan bileşenler ve ortalama oranları (Gergin, 2008)

Bileşen Adı	Ortalama Miktar
Trigliseritler	%99,8
Doymuş yağ asitleri	%14
Palmitik asit	%7,5-20
Stearik asit	%0,5-5,0
Tekli doymamış yağ asitleri	%72
Oleik asit	%55-83
Palmitoleik asit	%0,3-3,5
Çoklu doymamış yağ asitleri	%12
Linoleik asit	%3,5-21
Linolenik asit	%0,0-1,5
Tokoferoller (E vitamini)	150 mg/kg
Polifenoller	300 mg/kg
Kolesterol	0

Zeytinyağının beslenme açısından önemli olan bir diğer bileşeni de E vitamini olarak bilinen tokoferoldür. Son yıllarda yapılan çalışmalarda E vitaminin yaşlanmayı geciktirdiği ve kanseri önlediği saptanmıştır. Bu maddelerin dışında steroller (180-260 mg/100g), hidrokarbonlar (squalen 136-708), beta karoten (3-36 mg/100g), fosfolipidler (40-135 mg/kg), fenolik bileşenler (30-50 mg/kg), triterpenik alkoller (225 mg/kg), alifatik alkoller (290 mg/100g), renk maddeleri (klorofil: 1-10 mg/kg, feofitinler: 0,2-24 mg/kg), aroma bileşenleri (250-500 mg/kg) zeytinyağında bulunan minör bileşenlerdir (Başoğlu, 2014).

Zeytinyağı zeytinlerden yalnızca mekanik sistemler kullanılarak elde edilen ve bu şekilde tüketilebilen bir gıda maddesi olmasına rağmen tüketime sunulan zeytinyağlarının büyük bir kısmı da tüketilebilir hale getirilmesi için rafine edilmektedir. Bu rafinasyon işlemleri sırasında ham zeytinyağında bulunan fenolik bileşenlerinin önemli derecede kaybolmasına neden olmaktadır. Bu fenolik bileşenler antioksidatif, antimutajenik, anti-kanserojenik ve anti-glisemik özelliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı birçok hastalığa iyi geldiği bilinmektedir (Sözen vd., 2008; Garcia vd., 2006).

Serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden %2,0'ın üzerinde olan zeytinyağları doğrudan tüketilmediğinden dolayı rafinasyon işlemi uygulanmaktadır (Kayahan, 2001; Gergin vd., 2008; Kayahan ve Tekin, 2006). Rafinasyonun amacı, yağda bulunan safsızlıkları yağdan uzaklaştırmak ve besin değerini olabildiğince korumaktır. Rafinasyon işlemi natürel zeytinyağları haricinde tüketime sunulacak tüm bitkisel ham yağlara uygulanan ve ham yağa

tüketilebilirlik kazandırmak amacıyla yapılan işlemdir. Rafinasyon işleminde temel olarak 4 aşama söz konusudur bu aşamalar (O'Brien, 2009);

- Yapışkan maddelerin alınması (Degumming)
- Asitlik giderme (Nötralizasyon)
- Ağartma (Dekolorizasyon)
- Koku giderme (Deodorizasyon)' dir.

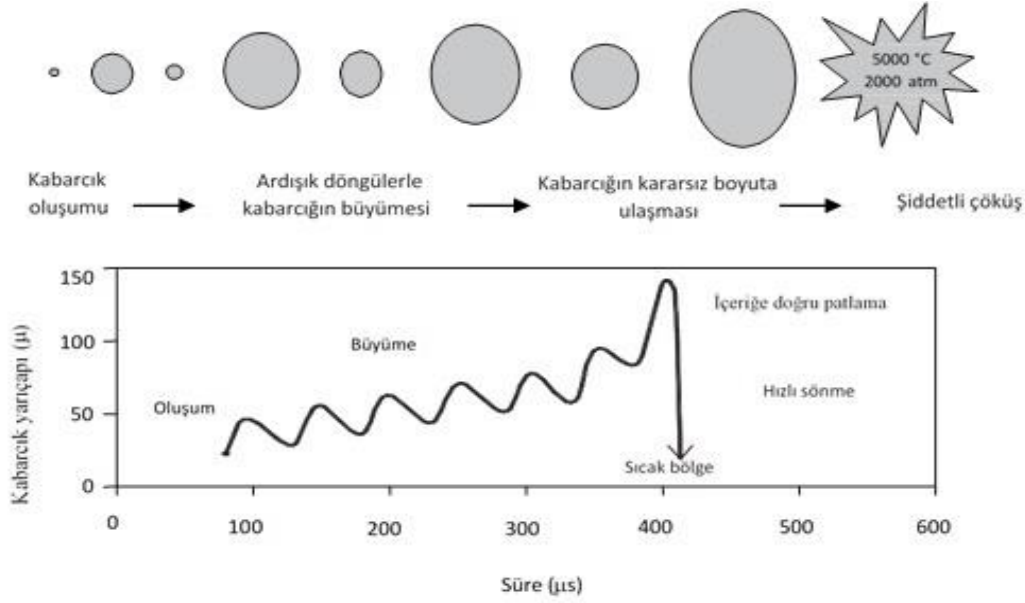
Yapılan tez çalışmasında doğrudan tüketime uygun olmayan yüksek asitli ham zeytinyağının, besin değerinin ve yağın kalite özelliklerinin mümkün olduğunca korunarak, asgari düzeyde nötralizasyonu hedeflenmiştir. Çalışmada konvansiyonel, alkali yüklü adsorbantlarla ve ultrases uygulaması eşliğinde alkali yüklü adsorbantlarla farklı sıcaklıklarda nötralizasyon uygulanmış ve işlem sonrasında nötr zeytinyağının kalite özellikleri ve proses verimi araştırılmıştır. Reaksiyon süresini kısaltmak, kimyasal sarfiyatını ve atık miktarını düşürmek, kütle transfer hızını arttırmak ve besin değerini en iyi şekilde korumak için gıda ürünlerinin işlenmesine yönelik yeni prosesler geliştirilmektedir, bunlardan birisi de ultrases teknolojisidir.

2.2. Ultrases Teknolojisi

Ultrases insan kulağının duyma aralığının (>16-20 kHz) üzerindeki frekansa sahip ses dalgası olup, elastik özelliklere sahip herhangi bir katı, sıvı ya da gaz ortamında bir molekülün diğerini titreştirmesi şeklinde iletilir. Sıvı ve gazlarda, moleküllerin titreşimi uzunlamasına dalga şeklinde dalga hareketi yönündedir (Ince vd., 2001; Luque de Castro ve Priego Capote, 2007).

Ultrases işleminin en temel etki mekanizması ise kavitasyondur. Ultrasonik ortamdaki bir sıvıda, sonik titreşimlerin oluşturduğu basınç dalgaları, sıkışma-gevşeme döngüleriyle oluşan, zaman/frekansa bağımlı bir akustik basınç oluşturur. Uygulanan basınç, dalganın gevşeme döngüsünde oluşan negatif basınca eşitse, sıvı molekülleri arasındaki mesafe onları bir arada tutan kritik moleküler mesafeyi aşar ve sıvıda buhar ve gaz dolu mikro kabarcıklar şeklinde boşluklar oluşur. Oluşan mikro kabarcıklar uygulanan ultrasonik ses dalgasının yoğunluğuna bağlı olarak büyüyerek genişler ve aşırı büyüyen kabarcıklar daha fazla enerjiyi absorbe edemeyecekleri eşiğe geldiğinde şiddetle içe doğru patlarlar. Patlama esnasında basınçla birlikte büyük bir enerji açığa çıkar. Ultrases etkisiyle sıvı

içerisinde mikro kabarcıkların oluşması kavitasyon olarak isimlendirilmektedir (İnce vd., 2001; Luque de Castro ve Priego Capote, 2007; Mason, 1999; Tüfekçi ve Özkal, 2015). Kavitasyonun gelişimi ve çöküşü Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kavitasyonun gelişimi ve çöküşü (Luque de Castro ve Priego Capote, 2007)

Kavitasyon sonokimyasal kökenli olup laboratuvar ekipmanları tarafından üretilen sonokimyasal frekanslar genellikle 20 ile 40 kHz arasında değişir. Sıvılarda akustik kavitasyon bu frekansların üzerinde de oluşturulabilir. Tıbbi tarama, kimyasal analiz vd. uygulamalarda kullanılan 5 mHz ve üzerindeki yüksek frekanslı ultrases (düşük genlik ve güce sahip) uygulamalarında ise kavitasyon oluşmaz (Luque de Castro ve Priego Capote, 2007). Kavitasyon esnasında gazların ve buharların kabarcıklar ve boşluklar içinde hızlı adyabatik sıkışmaları, son derece yüksek enerji ve basınç üretir (5000 °C, 2000 atm). Bu kavitasyon soğuk kaynama olarak tanımlanmaktadır. Bu şekilde tanımlanmasının nedeni, kavitasyon esnasında oluşan baloncukların boyutunun toplam sıvı hacmine göre çok küçük olması ve bu nedenle de ortaya çıkan ısının ortamda kayda değer bir artışa neden olmadan çok hızlı bir şekilde dağılmasıdır. Sıvı içinde gaz moleküllerinin bulunması gerilme mukavemetini azalttığı; uygulamada ise sıvı içinde zayıf noktaların varlığından dolayı çok yüksek basınç değerlerinin oluşmadığı (<20 atm) bildirilmektedir (Luque de Castro ve Priego Capote, 2007).

Ultrasonik gücün kimyasal reaktivite üzerinde oldukça etkili olduğu, 20 kHz'e yakın düşük frekansta ultrases uygulamalarının kavitasyon oluşumunu geliştirdiği bildirilmektedir. Ancak, radikal oluşumunun anahtar olduğu reaksiyonların oluşumunu gerçekleştirmek, kolaylaştırmak veya hızlandırmak hedefleniyorsa yüksek frekansta ultrases uygulamalarının avantaj sağladığı belirtilmektedir (Luque de Castro ve Priego Capote, 2007). Ultrases frekansının yükselmesiyle birlikte genleşme ve sıkışma fazı kısalmıştır bu nedenle kavitasyon oluşumu için yeterli zaman kalmaz ve kavitasyon oluşumu zorlaşır. Bundan dolayı ultrases uygulamalarında genellikle 20 ile 40 kHz arasındaki frekans bölgesi kullanılmaktadır. Radikal oluşumunun etkili olduğu reaksiyonların oluşmasının gerçekleşmesini kolaylaştırmak ve hızlandırmak istendiğinde yüksek frekansta ultrases uygulaması avantaj sağlamaktadır (Luque de Castro ve Priego Capote, 2007).

Ultrases etkisiyle bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi, kavitasyon eşik değerinin aşılmasında yeterli bir akustik enerjinin reaksiyon ortamında mevcut olmasıyla mümkündür. Eşik değerinin aşılmasıyla birlikte oluşan kavitasyon bölgeleri, bir sınır değerine kadar uygulanan ultrasonik enerjinin güç ve yoğunluğunun artmasına paralel olarak artmaktadır. Yüksek ultrasonik güç uygulamalarında çok fazla sayıdaki kabarcığın oluşumu ve bunların kendi içine patlamasının, sıvı faz içerisinde akustik enerjinin iletiminde bir engel oluşturduğu ve bunun sonucunda reaksiyon verimliliğinin düştüğü bildirilmektedir (Luque de Castro ve Priego Capote, 2007).

2.2.1. Ultrases Uygulamasının Gıda İşlemede Kullanım Alanları

İçeriğinin doğala en yakın haliyle en iyi şekilde korunması bakımından gıda ürünlerinin asgari düzeyde işlenmesine yönelik yeni teknolojilerin geliştirilmesi veya mevcut bir teknolojinin bir prosese dahil edilmesi öncelikli konular arasında yer almaktadır. Ultrases teknolojisinde ses enerjisi gıdanın bütününe hızlı bir şekilde yayılmakta ve aynı zamanda ortamdaki kütle transferi de hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, moleküllerin titreşimi sonucunda da homojen bir ısı enerjisi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle gıda ürünlerinin asgari düzeyde işlenmesi için uygun bir proses olarak kullanılabileceği; böylece işlem süresinin kısılması, verimin artırılması ve enerji tüketiminin düşürülmesi; böylece gıda kalitesinin iyileşmesi ve vitaminlerin kısmen korunması nedeniyle gıda ürününde daha az besin kaybı ultrases teknolojisinin sunduğu avantajlar olarak bildirilmektedir (Chemat vd., 2004a., Chemat vd., 2004b., Jahouach-Rabai vd., 2008., Chemat vd., 2011). Ultrases teknolojisinin gıda işleme alanındaki uygulamaları Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Gıda işlemede ultrases uygulamaları (Chemat vd., 2011.; Moulton ve Mounts, 1990.; Vinatoru, 2001.; Kowalskia ve Wawrzykowski 2009.; Roldàn-Gutiérrez vd., 2008.; Fiametti vd., 2011.; Zheng vd., 2012.; Achat vd., 2012.; Su vd., 2013; Tüfekçi ve Özkal, 2015; Yaman, 2017)

Uygulama	İşlemin Prensibi	Avantajı	Uygulandığı Gıda Ürünleri
Piştirme	Tekdüze ısı transferi	İşlem süresinin kısalması, ısı transferinin ve organoleptik kalitenin iyileşmesi	Et, sebzeler
Dondurma/kristalizasyon	Tekdüze ısı transferi	İşlem süresinin kısalması, küçük kristal oluşumu, difüzyonun iyileşmesi, sıcaklıkta hızlı düşme	Et, sebzeler, meyveler, süt ürünleri
Kurutma	Tekdüze ısı transferi	İşlem süresinin kısalması, ısı transferinin ve organoleptik kalitenin iyileşmesi	Kurutulmuş ürünler (meyveler, sebzeler)
Salamura	Artan kütle transferi	İşlem süresinin kısalması, organoleptik kalitenin ve ürün kalitesinin iyileşmesi	Sebzeler, et, balık, peynir
Gaz giderme	Sıkıştırma-gaz basıncını azaltma	İşlem süresinin kısalması, daha iyi hijyen	Çikolata, fermente ürünler
Filtrasyon	Titreşim	İşlem süresinin kısalması, daha iyi filtrasyon	İçecekler
Kalıptan çıkarma	Titreşim	İşlem süresinin kısalması, ürün kaybını azalması	Pişmiş ürünler
Köpük giderme	Kavitasyon	İşlem süresinin kısalması, daha iyi hijyen	Karbonatlı içecekler, fermente ürünler
Emülsiyon oluşturma	Kavitasyon	İşlem süresinin kısalması, emülsiyon stabilitesi	Emülsifiye gıda ürünleri (mayonez)
Oksidasyon	Kavitasyon	İşlem süresinin kısalması	Alkollü içecekler (şarap, viski)
Kesme	Kavitasyon	İşlem süresinin kısalması, ürün kaybının azalması, hassas ve tekrarlanabilir kesme işlemi	Kırılgan ürünler (kek, peynir)
Ekstraksiyon		İşlem süresinin kısalması, ısı ve kütle transferinin iyileşmesi, düşük sıcaklıkta ekstraksiyon	Uçucu yağ, aroma maddeleri, Fenolik bileşiklerin renk maddesi eldesi
Ekstraksiyon		İşlem süresinin kısalması, ısı ve kütle transferinin iyileşmesi, düşük sıcaklıkta ekstraksiyon	Tıbbi aromatik bitkilerden biyoaktif komponentlerin ve uçucu yağların elde edilmesi
Gliserolizis	Kavitasyon	İşlem süresinin kısalması, kütle transferinin iyileşmesi	Mono-digliserit üretimi

Çizelge 2.3. (Devam)

Uygulama	İşlemin Prensibi	Avantajı	Uygulandığı Gıda Ürünleri
Enzimatik esterifikasyon	Kavitasyon	Yüzey temas alanının ve reaksiyon etkinliğinin artırılması, substratın enzimin aktif uçlarına erişiminin artırılması	Fitosterol esterlerinin üretimi
Yapışkan maddelerin giderilmesi	Kavitasyon	İşlem süresinin kısalması, yüzey temas alanının ve reaksiyon etkinliğinin artırılması, yıkama ve kurutma işlemlerinin elimine edilerek su, enerji tüketiminin ve atık miktarının azaltılması	Ham soya yağı
Ağartma	Kavitasyon	Daha iyi absorpsiyon hızı ve kapasitesi	Kolza yağı
Maserasyon	Kavitasyon, artan kütle transferi	İşlem süresinin kısalması, kütle transferinin iyileşmesi, düşük sıcaklıkta maserasyon	Kekik yapraklarından uçucu yağ eldesi
Maserasyon	Kavitasyon, artan kütle transferi	Fenolik maddelerde kütle transferinin iyileşmesi	Sızma zeytinyağının zeytin yaprakları ile maserasyonu sonucu oleuropeince zenginleştirilmesi
Uçucu yağ ekstraksiyonu	Kavitasyon	Uçucu yağın bulunduğu salgı hücrelerinin deformasyonu, işlem süresinin kısalması	Gül uçucu yağının su destilasyonu ile elde edilmesinde destilasyon süresinin kısalması

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Yapılan çalışmada araştırma materyali olarak rafinajlık ham zeytinyağı kullanılmıştır. Ham zeytinyağı S.S. TARIŞ Zeytin ve Zeytinyağı Tarım Satış Kooperatifi Birliği'nden temin edilmiştir. Ham zeytinyağının serbest yağ asidi içeriği %3,500, peroksit değeri ise 36,820 meqO₂/kg olarak saptanmıştır. Hava ve nem almaması için pet şişelere doldurularak üzerine azot gazı verilmiş ve -20°C'de muhafaza edilmiştir. Şekil 3.1'de çalışmada kullanılan ham zeytinyağı görülmektedir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan ham zeytinyağı

Nötralizasyon işleminde adsorbant olarak Mohen Kimyevi Maddeler Tic. Ve San. A.Ş. (Anonim, 2016b)' nin ürünü olan kizelgur (CELİTE Diatome Filtre Pudraları) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasallar yüksek saflıkta olup Sigma-Aldrich Co. LLC. veya Merck Millipore, Merck KGaA ürünüdür.

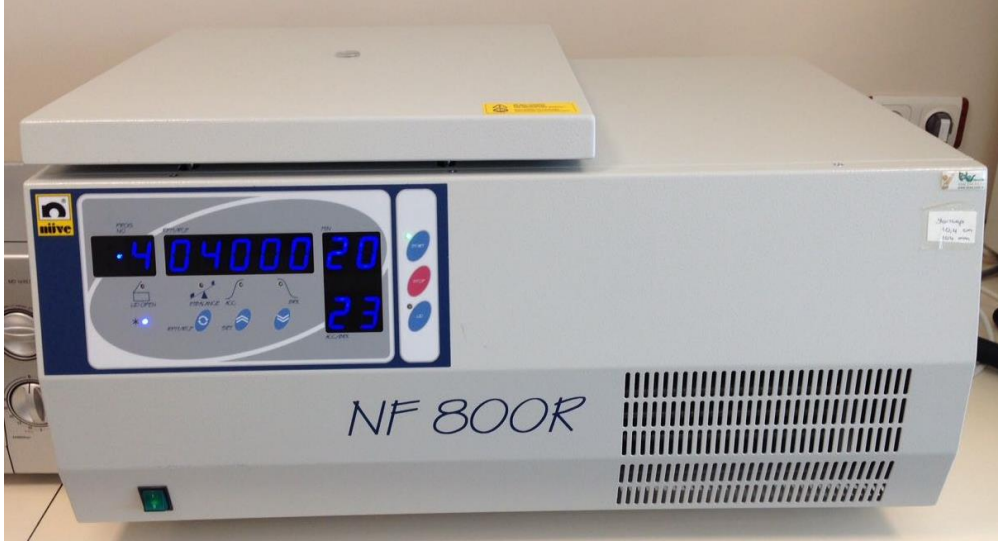
3.2. Aletler ve Cihazlar

Ham zeytinyağının nötralizasyonu azot atmosferinde, cam bir erlende ve 40 kHz 253 watt gücünde olan ultrasonik su banyosunda (WiseClean WUC-D06H, DAIHAN ScientificCo., Ltd., Kore) gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2'de çalışmada kullanılan ultrasonik su banyosu görülmektedir.



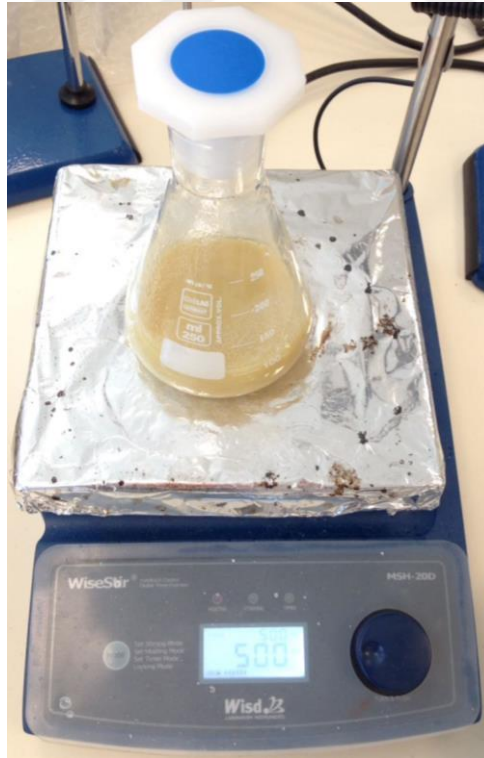
Şekil 3.2.Çalışmada kullanılan ultrasonik su banyosu

Kalıntı sabun ve adsorbantlar santrifüj ile (NF 800R, Nüve Sanayi Malzemeleri İmalat ve Tic. A.Ş., Türkiye) yağdan uzaklaştırılmıştır. Çalışmada kullanılan santrifüj cihazı Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan santrifüj cihazı

Alkali yüklü adsorbant ve ham yağ manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH-20D, DAIHAN ScientificCo., Ltd., Kore) ile karıştırılmıştır. Çalışmada kullanılan manyetik karıştırıcı Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan manyetik karıştırıcı

Toplam fenolik madde tayini ile UV' de özgül soğurma analizleri spektrofotometre (Optizen POP UV/VIS Spectrofotometer, MecasysCo. Ltd., Kore) ile ölçülmüştür.

3.3. Yöntem

3.3.1. Nötralizasyon İşleminde Kullanılacak Olan Adsorbant ve Alkali Çözeltilerin Konsantrasyonu

Yapılan çalışmada adsorbant olarak kizelgur ve silika, alkali olarak ise sodyum hidroksit ve daha zayıf bir alkali olan kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Adsorbantların kostik çözeltisindeki konsantrasyonları, alkali çözeltisiyle oluşturacakları sıvı salınımının olmadığı hidrojel formu dikkate alınarak ön denemelerle saptanmıştır (Kuleasan ve Tekin, 2008).

Nötralizasyonda kullanılan kostik çözeltileri 10, 12 ve 14 Bè derecesindeki sodyum hidroksit miktarına karşılık gelen %6,57, %8 ve %9,5 (m/v) konsantrasyonlarında hazırlanmıştır ve söz konusu adsorbantlarla karıştırılarak nötralizasyonda kullanılacak olan karışım hazırlanmıştır.

3.3.2. Nötralizasyonda Kullanılan Karışımın (Kostik Çözeltisi + Adsorbant Karışımı) Hazırlanması

Nötralize edilecek ham zeytinyağının serbest asitliği %3,5 olarak belirlenmiştir. Deneilerde 100 g ham zeytinyağı kullanılmıştır. Nötralizasyonda kullanılacak olan karışımın miktarı aşağıda açıklandığı şekliyle hesaplanmıştır.

- Sodyum hidroksit (NaOH) için hesaplama;

Serbest asitliği %3,500 olarak belirlenen zeytinyağını nötralize etmek için;

$$3,500 \times 40 / 282 = 0,497 \text{ g NaOH gerekmektedir.}$$

Ultrases eşliğindeki nötralizasyon için kizelgur ve sodyum hidroksit (NaOH) ile hazırlanan karışım hidrojel formun elde edildiği kıvamda ayarlanmıştır. Nötralizasyonda kullanılacak karışımda 30 g (28 mL) kostik çözeltisi ve 15 g kizelgur bulunmaktadır.

- %6,57 (m/v) konsantrasyonundaki NaOH çözeltisi için;

$28 \text{ mL} \times 6,57 / 100 = 1,840 \text{ g NaOH bulunmaktadır.}$ 100 g zeytinyağının nötralizasyonu için gerekli karışım miktarı;

$$0,497 \times 45 / 1,840 = 12,155 \text{ g karışım gereklidir.}$$

- %8 (m/v) konsantrasyonundaki NaOH çözeltisi için;

$28 \text{ mL} \times 8 / 100 = 2,240 \text{ g NaOH}$ bulunmaktadır. 100 g zeytinyağının nötralizasyonu için gerekli karışım miktarı;

$0,497 \times 45 / 2,240 = 9,984 \text{ g karışım}$ gereklidir.

- %9,5 (m/v) konsantrasyonundaki NaOH çözeltisi için;

$28 \text{ mL} \times 9,5 / 100 = 2,66 \text{ g NaOH}$ bulunmaktadır. 100 g zeytinyağının nötralizasyonu için gerekli karışım miktarı;

$0,497 \times 45 / 2,660 = 8,408 \text{ g karışım}$ gereklidir.

Yapılan ön denemeler sonucunda %6,57 ve %8 (m/v) konsantrasyonundaki NaOH çözeltileriyle hazırlanan ve nötralizasyon işlemi yapılan uygulamalarda serbest asitlik %0,3'ün altına indirildiği için %9,5 (m/v) konsantrasyondaki NaOH çözeltisiyle deneylere devam edilmemiştir.

Kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve adsorbant olarak silika ile hazırlanan karışımlarda da ham yağın nötralizasyonu için gerekli karışım miktarı yukarıdaki gibi hesaplanmıştır. Ancak kalsiyum hidroksit ile gerçekleştirilen nötralizasyonda serbest asitlik %0,3'ün altına indirilememiş ve yağ kaybı çok yüksek saptanmıştır. Silika ile hazırlanan karışımda ise kostik silikayı çözdüğü için hidrojel yapı bir süre sonra tamamen sıvı forma dönüşmüş ve kullanılan alkalinin konsantrasyonu düşmüştür. Bu nedenlerle kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve silika ile gerçekleştirilecek deneylere devam edilmemiş ve ilgili hesaplamalara yer verilmemiştir.

Nötralizasyon işlemi konvansiyonel yöntem ve ultrases eşliğinde nötralizasyon olmak üzere iki farklı şekilde 3 tekerrür olarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Konvansiyonel Yöntem İle Nötralizasyon İşlemi

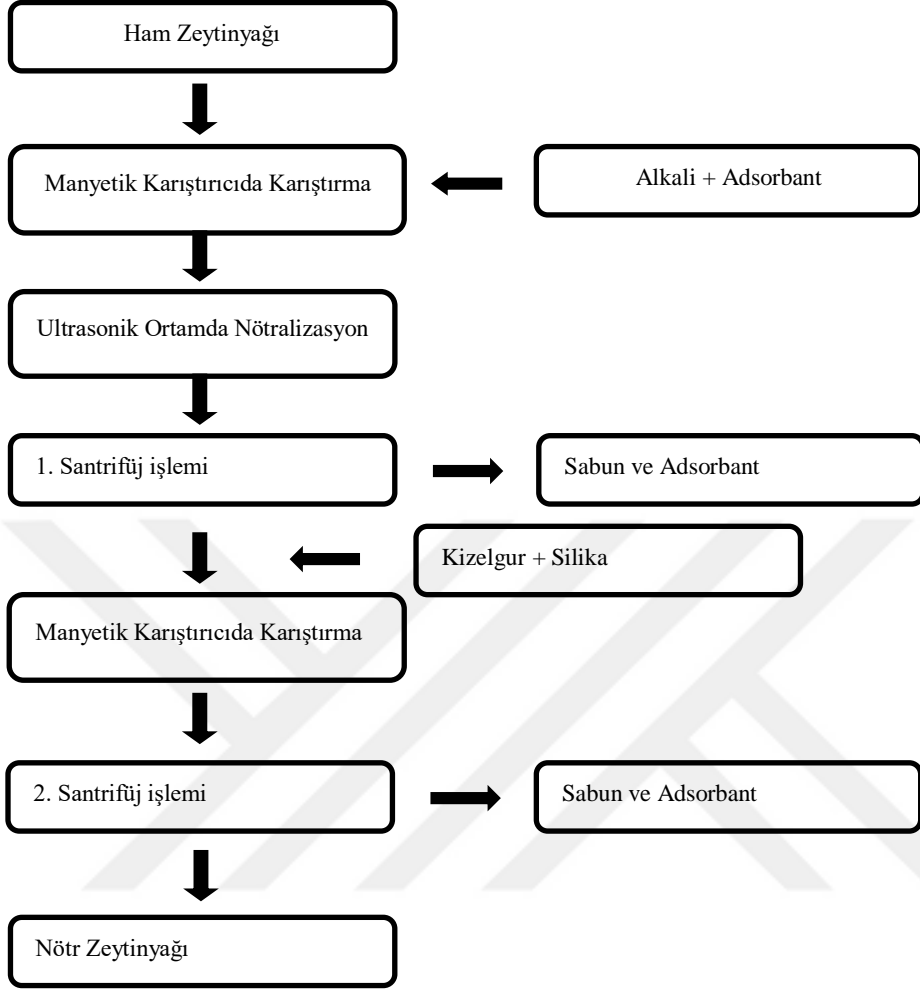
İşlemden önce 100 g ham zeytinyağı rodajlı cam erlene tartılmış ve ardından manyetik karıştırıcıda 250 rpm'de karıştırma işlemi uygulanarak yağ 40°C 'ye ısıtılmıştır. Yağın nötralizasyonu için %11,06 konsantrasyonunda NaOH çözeltisi hazırlanmıştır ve ısıtılan yağın içerisine 5,231 mL hazırlanan çözeltilerden ilave edilerek 250 rpm'de 15 dakika boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Süre sonunda yağın sıcaklığı 70°C 'ye yükseltilerek nötralizasyon işlemi sonlandırılmıştır. Yağa 4000 rpm'de 15 dk boyunca santrifüj işlemi uygulanmıştır. Sonrasında yağ ayırma hunisine alınarak yağın %15'i kadar sıcak saf su ilave ederek yıkanmıştır. Sonrasında 4000 rpm'de 15 dk santrifüj işlemi uygulanarak su fazı iyice ayrılmış ardından vakum altında 85°C 'de yağın kurutulması sağlanmıştır (Ghazani, 2013). Bu işlem 3 sefer tekrarlanmıştır. Konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işleminde yapılan yağın yıkanma işlemi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemi sonrası yağın yıkanması

3.3.4. Ultrases Eşliğinde Nötralizasyon İşlemi

Yapılan çalışmada ham zeytinyağının ultrases eşliğindeki nötralizasyon aşamaları aşağıda Şekil 3.6'da özetlenmiştir. Nötralizasyon işlemi 3 tekerrür olarak yapılmıştır.



Şekil 3.6. Ultrases eşliğinde nötralizasyonun işlem basamakları

Çalışmada ham zeytinyağının asitlik giderme işlemi azot atmosferinde, ultrasonik su banyosunda rodajlı cam bir erlen içerisinde gerçekleştirilmiştir. İşlemde ham zeytinyağındaki serbest yağ asitlerini nötralize edecek şekilde ve gerekenin %10 eksiği kadar hesaplanan miktarda alkali yüklü adsorbant karışımı kullanılmıştır. Asitlik giderme işlemi öncesinde dondurulmuş olan ham zeytinyağı oda sıcaklığına getirilmiştir. Alkali yüklü adsorbant karışımı yağa eklendikten sonra azot gazıyla erlenin tepe boşluğundaki oksijen uzaklaştırılmış ve kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla 500 rpm’de 5 dk boyunca karıştırma uygulanarak alkali yüklü adsorbantın yağ içinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Sonrasında erlen, sıcaklığı 20 °C’ye ayarlanmış ultrasonik su banyosuna alınmıştır. Asitlik giderme işlemi ultrasonik su banyosunda %50 güç uygulanarak

(253 W, 40 kHz) yapılmış, 5 ve 10 dakika olmak üzere iki farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmanın fotoğrafları Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Ultrases uygulaması öncesi hazırlıklar

Bu sürelerin sonunda ham yağın serbest asitliği %0,3’ ün altına indirilmiştir, işlem esnasında yağın daha yüksek sıcaklıklara çıkarak oksidasyona neden olmamak amacıyla tez gerekçesinde belirtilen 15 dakika olan nötralizasyon işlemi yapılmamıştır. Sonrasında ise yağ falkon tüplerine aktarılmış ve 20 dakika boyunca 4000 devir/dakika santrifüj edilmiştir, böylece adsorbantla birlikte yağda bulunan sabunun büyük bir kısmı yağdan uzaklaştırılmıştır.

Yapılan analizler sonucunda işlem sonrasında serbest asitliğin düşürüldüğü ancak kalıntı sabun miktarının yüksek olduğu görüldüğü için yağın içerisine %1 adsorbant karışımı (kizelgur:silika, 1:1, m/m) eklenmiş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 500 rpm'de 5 dk boyunca yağ ve adsorbant karıştırıldıktan sonra ikinci kez santrifüj uygulanmıştır. İşlem sonrasında kalıntı sabunun etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı saptanmıştır.

3.3.5. Analiz Yöntemleri

Asitlik giderme işlemi sonrasında ultrases eşliğinde gerçekleştirilen nötralizasyonun etkinliğini ölçmek amacıyla analizler yapılmıştır. Ultrases eşliğinde yapılan nötralizasyon işlemi sonrasında ilk olarak örneklerin serbest asitliğine bakılmıştır. Bununla birlikte peroksit sayısı, kalıntı sabun miktarı, verim, UV'de özgül soğurma analizi ve toplam fenolik madde içeriği analizleri yapılmıştır.

- Serbest yağ asitlik tayini AOCS Official Method Ca 5a-40 (Anonim, 2004) yöntemine göre yapılmış ve % oleik asit cinsinden hesaplanmıştır.
- Sabun miktarı AOCS Official Method Cc 17-95 (Anonim, 2004) yöntemine göre belirlenmiştir.
- Peroksit sayısı AOCS Official Method Cd 8-53 (Anonim, 2004) yöntemine göre belirlenmiştir.
- UV' de özgül soğurma analizi AOCS Official Method Ch 5-91 (Anonim, 2004) yöntemine göre belirlenmiştir.
- Verim, elde edilen nötralize yağın nötralize edilecek toplam ham yağa oranlanmasıyla hesaplanmış ve % olarak verilmiştir. Nötralizasyon sırasında meydana gelen rafinasyon kaybı (RK), rafinasyon etkinliği (RE) belirlenerek aşağıda gösterildiği şekilde hesaplanmıştır (Erickson, 1995);

$$\%RE = \frac{\text{Rafine Yağ Miktarı}}{\text{Ham Yağ Miktarı}}$$

- Toplam fenolik madde içeriği analizi su ile hazırlanan ekstraktın Folin-Ciocalteu'nun fenol reaksiyonuna göre belirlenmiştir. Toplam fenolik madde içeriği UV spektrofotometre cihazıyla Singleton ve Rossi (1965)'e göre yapılmıştır. Kapalı deney tüpüne 2,5 g yağ örneğinden tartılarak üzerine 2,5 mL metanol ilâve edilmiş ve vorteks ile karıştırılmıştır. Sonrasında 4100 rpm'de 5 dk santrifüj uygulanmış ve

üst faz 10 mL'lik balon jojeye alınarak metanol ile hacim tamamlanmıştır. Standart fenolik bileşik olarak gallik asit kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisini oluşturmak amacıyla gallik asitin saf suda; 0 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 62,5 mg/L ve 100 mg/L olmak üzere 5 farklı konsantrasyonda çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden ve örneklerden boş bir tüpe 1 mL alınmış ve üzerine 5 mL Folin&Ciocalteu reaktifi eklenmiştir. 3-5 dk bekletilmiştir ve ardından 4 mL doymuş sodyum karbonat (Na_2CO_3) (75 g/L) eklenerek vorteks yardımıyla karıştırılmıştır. Karanlıkta, oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiştir ardından 760 nm'de okuma yapılmıştır. Seyreltme faktörü ile çarpılarak fenolik madde içeriği hesaplanmıştır.

- Analizler sonucu elde edilen veriler, SAS University Edition programında GLM prosedürü ile tek yönlü varyans analizi ve Duncan çoklu ortalama karşılaştırma testi ile analiz edilerek sonuçlar standart sapma değerleri ile birlikte verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Konvansiyonel yöntem “K” harfi ile kodlandırılmış olup ultrases eşliğindeki nötralizasyon işlemi sonucunda elde edilen zeytinyağı örneklerine ait kodlar ve uygulanan işlemlerin açıklamaları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Zeytinyağı örneklerinin kodları ve açıklamaları

Süre	Kod adı	Alkali Çözelti Konsantrasyonu	Destek Maddesi	Santrifüj Sonrası Eklenen Adsorbant
- Dk.	H	-	-	-
	E1	-	Kizelgur	%1 kizelgur
	E2	-	Kizelgur	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
5Dk.	A1	%6,57	Kizelgur	%1 kizelgur
	A2	%6,57	Kizelgur	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
	A3	%6,57	-	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
	A4	%6,57 (%10 eksik NaOH)	Kizelgur	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
	A5	%8,0	Kizelgur	%1 kizelgur
	A6	%8,0	Kizelgur	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
	A7	%8,0	-	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
	A8	%8,0 (%10 eksik NaOH)	Kizelgur	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
10Dk.	H1	-	-	-
	D1	-	Kizelgur	%1 kizelgur
	D2	-	Kizelgur	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
	B1	%6,57	Kizelgur	%1 kizelgur
	B2	%6,57	-	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
	B3	%8,0	Kizelgur	%1 kizelgur
	B4	%8,0	-	%0,5 kizelgur + %0,5 silika
	H2	-	-	-
	C1	-	Kizelgur	%1 kizelgur
	C2	-	Kizelgur	%0,5 kizelgur + %0,5 silika

4.1. Serbest Yağ Asitliği ve Sabun Değeri Analizlerine Ait Bulgular

Konvansiyonel yöntem ve ultrases eşliğinde nötralizasyon işlemi sonucunda elde edilen serbest yağ asitliği değerlerine bakıldığı zaman Türk Gıda Kodeksi’nin (Anonim, 2017) belirlediği rafine zeytinyağlarında belirtilen %0,3 serbest yağ asit limit değerinin

altına düşürüldüğü tespit edilmiştir. Nötralize edilen zeytinyağının % serbest yağ asitliği sonuçları aşağıda Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Serbest asitlik değerleri (%)

Uygulama Kodu	Uygulama				% SYA*
	Süre	Alkali Konsantrasyonu	Filtre Toprağı	Destek Maddesi	
A1	5	6,57	K	K	0,213±0,052 ^b
B1	10	6,57	K	K	0,201±0,030 ^b
A2	5	6,57	KS	K	0,177±0,012 ^b
A3	5	6,57	KS	-	0,174±0,019 ^b
B2	10	6,57	KS	-	0,163±0,019 ^b
A4	5	6,57e	KS	K	0,186±0,040 ^b
A5	5	8	K	K	0,192±0,011 ^b
B3	10	8	K	K	0,177±0,011 ^b
A6	5	8	KS	K	0,167±0,000 ^b
A7	5	8	KS	-	0,124±0,011 ^b
B4	10	8	KS	-	0,131±0,012 ^b
A8	5	8e	KS	K	0,155±0,017 ^b
K	-	11,06	-	-	0,227±0,131 ^b
H	-	-	-	-	3,500±0,221 ^a

*Aynı sütunda yer alan değerler P<0,05 önem seviyesinde birbirinden farklıdır. SYA: Serbest Yağ Asiti

Analiz sonuçlarına bakıldığı zaman ham zeytinyağının serbest yağ asitliği %3,500 olarak hesaplanırken, konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon sonucunda %0,227 olarak hesaplanmıştır. Ultrases uygulaması ile nötralizasyon işlemi sonucunda serbest yağ asitliği %0,3’ün altına düşürülmüştür. Ultrases uygulaması sonucunda elde edilen en düşük değer %0,124, en yüksek değer ise %0,213 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2’deki uygulama sonuçları incelendiğinde 5 dk ultrases uygulaması sonucunda serbest asitlik değerlerinin; A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 ve A8 uygulamalarında %0,3’ün altında olduğu ve istatistiki açıdan farklılık olmadığı tespit edilmiştir. 10 dk ultrases uygulamasında ise; B1, B2, B3 ve B4 uygulamalarının birbiri arasında istatistiki açıdan farklılık olmadığı ve %0,3’ün altına düşürüldüğü tespit edilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda ultrases eşliğinde nötralizasyon işlemi ile konvansiyonel yöntemle nötralizasyon işleminin arasında istatistiki açıdan farklılık olmamasına rağmen, ultrases uygulamasının süreyi kısalttığı, daha az enerji harcandığı ve yüksek sıcaklık değerlerine çıkmadığı için sabun değerinin düşük, oksidasyon ürünlerinin

fazla oluşmadığı daha kaliteli bir yağ elde edildiği tespit edilmiştir. Ultrases eşliğinde nötralizasyon uygulamasında daha kısa sürede ve daha az kostik kullanarak istenilen sonuca ulaşılmıştır.

Gelişmiş ülkelerde nötralizasyon işlemi sonrasında atık yıkama suyunun yasalar gereği işlenmesi zorunludur. Bu işlemin maliyetinin yüksek olması, işletmelere ek maliyet oluşturmaktadır. Sabunun uzaklaştırılmasında kullanılan suyun çevresel bir sorun yaratması nedeniyle alkali nötralizasyonunda adsorbantların kullanımı ile sabun katı bir şekilde ve etkin olarak nötr yağdan alınmakta ve böylece atık madde şeklinde oluşan yıkama suyu miktarı en aza indirilmektedir (Dijkstra, 1999; Drescher vd., 1999; Hernandez, 2000; Kuleasan ve Tekin, 2008).

Yapılan bir çalışmada %10 potasyum hidroksit yüklenmiş silikadan %7,5 oranında, yapışkan maddeleri alınmış ve asitliği %0,7 olan ham soya yağına doğrudan katılarak, 70°C'de 18 dakika süren nötralizasyon sonucunda asitlik %0,09'a düşürülmüştür (Arellano vd., 1999).

Yapılan bir diğer çalışmada ise, yapışkan maddeleri alınmış ham soya yağına 82°C, 93°C ve 99°C sıcaklık derecelerinde tamponlanmış silikat çözeltisinde %0,2, %0,5 ve %0,2 fazlası ile hesaplanarak verilmiştir. Nötralizasyon işlemi 10 dk, 20 dk ve 30 dk sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamada serbest asitlik %0,02'nin altına düşürülmüştür (Hossen ve Hernandez, 2001).

Kuleasan ve Tekin (2008), farklı konsantrasyonlardaki (%9,5 m/v, %19 m/v, %28,5 m/v ve %38 m/v) kostik çözeltisi tutturulmuş adsorbantların (selit, kizelgur, bentonit), oda sıcaklığında ve belirlenen reaksiyon sürelerinde (30, 60, 90 ve 120 dakika) asitlik gidermede uygulanabilirliği üzerine ham soya yağı ile yaptıkları çalışmada, kizelgur ile oda sıcaklığında ve 1 saat olarak uygulanan reaksiyon süresinin sonunda asitlik değerinin %0,56'dan %0,14'e düştüğünü belirtmiştir. Yapılan bu çalışmada kostik adsorbantlar üzerine yüklenerek, kostiğin yağın içerisinde daha iyi disperse olması sağlanmış ve nötralizasyonun daha etkin şekilde gerçekleştiğini belirtmiştir.

Ultrases uygulaması ve konvansiyonel yöntem uygulanarak nötralizasyon işlemi uygulanmış zeytinyağında sabun miktarı analiz sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Nötr zeytinyağındaki kalıntı sabun miktarı değerleri

Uygulama Kodu	Uygulama				Kalıntı Sabun, (ppm)*
	Süre	Alkali Konsantrasyonu	Filtre Toprağı	Destek Maddesi	
A1	5	6,57	K	K	29,386±0,043 ^b
B1	10	6,57	K	K	24,979±0,439 ^{bc}
A2	5	6,57	KS	K	21,275±1,642 ^{cde}
A3	5	6,57	KS	-	22,687±0,023 ^{cd}
B2	10	6,57	KS	-	25,032±4,991 ^{cb}
A4	5	6,57e	KS	K	22,224±0,801 ^{cd}
A5	5	8	K	K	26,296±3,849 ^{bc}
B3	10	8	K	K	23,575±0,772 ^{bcd}
A6	5	8	KS	K	22,774±0,091 ^{cd}
A7	5	8	KS	-	15,694±1,266 ^e
B4	10	8	KS	-	18,029±2,971 ^{de}
A8	5	8e	KS	K	24,751±5,974 ^{bc}
K	-	11,06	-	-	42,403±0,544 ^a

*Aynı sütunda yer alan değerler P<0,05 önem seviyesinde birbirinden farklıdır.

Bu sonuçlara göre en yüksek kalıntı sabun miktarı konvansiyonel yöntem uygulanarak nötralizasyon işlemi yapılan zeytinyağında 42,403 ppm olarak hesaplanırken, %8 alkali konsantrasyonu ile destek maddesi kullanılmadan ultrases uygulaması yapılan ve sonrasında kizelgur+silika (1:1) ilavesi ile santrifüj edilen zeytinyağında 15,964 ppm olarak tespit edilmiştir. Sabun miktarı konvansiyonel yöntemde en yüksek değerinde iken ultrases uygulaması ile nötralizasyon işlemlerinde daha düşük değerde tespit edilmiştir (P<0,05). Ultrases uygulamasında su kullanılmaması, sabun ve adsorbantların uzaklaştırılması için filtre maddesi olarak kizelgur ve silikanın kullanılması elde edilen zeytinyağının sabun değerinin düşük çıkmasına neden olmuştur. Filtre toprağına eklenen silikanın, sabunun daha iyi uzaklaştırılmasında etkili olabileceği tespit edilmiştir.

Ultrases eşliğinde nötralizasyon işlemi sonucunda yapılan sabun miktarı analiz bulgularında destek maddesi ve filtre toprağının önemli olduğu görülmüştür. Ultrases eşliğindeki uygulamalarda sabun miktarının Türk Gıda Kodeksi' nin belirlediği 50 ppm değerinin (Anonim, 2012) altında olduğu belirlenmiştir. Uygulanan ultrases süresine, kullanılan alkali konsantrasyonu yüzdesine ve destek maddesine bağlı olarak kalıntı sabun miktarında değişimler olmuş ancak veriler istatistiki olarak benzer bulunmuştur. Destek maddesinin kullanılmadığı ve filtre toprağı olarak kizelgur+silikanın (1:1) kullanıldığı A7 uygulamasında kalıntı sabun miktarı 15,694 ppm olarak tespit edilmiştir. Ancak bu

uygulamaya ait elde edilen yağ verimi %65,200 olarak; en yüksek yağ verimi ise A4 uygulamasında %78,572 olarak tespit edilmiştir.

Kuleasan ve Tekin (2008), farklı konsantrasyonlardaki (%9,5 m/v, %19 m/v, %28,5 m/v ve %38 m/v) kostik çözeltisi tutturulmuş adsorbantların (selit, kizelgur, bentonit), oda sıcaklığında ve belirlenen reaksiyon sürelerinde (30, 60, 90 ve 120 dakika) asitlik gidermede uygulanabilirliği üzerine ham soya yağı ile yaptıkları çalışmada, kizelgur ile oda sıcaklığında ve 1 saat olarak uygulanan reaksiyon süresinin sonunda nötralizasyon işlemi etkin şekilde gerçekleşirken kalıntı sabun miktarı 34 mg/kg olarak saptanmıştır. Nemli adsorbant partiküllerinin gerek adhesive kuvvet, gerekse sürüklenme etkileri nedeniyle nötralizasyon sonrasında oluşan sabun santrifüjle etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı belirtilmiştir.

4.2. Elde Edilen Zeytinyağı Verimine Ait Analiz Bulguları

Konvansiyonel yöntem ve ultrases eşliğinde nötralizasyon işlemi sonrasında elde edilen yağ verimleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Nötralizasyon sonrası elde edilen verim (m/m) değerleri

Uygulama Kodu	Uygulama				Verim (% , m/m) *
	Süre	Alkali Konsantrasyonu	Filtre Toprağı	Destek Maddesi	
A1	5	6,57	K	K	66,941±1,462 ^{cd}
B1	10	6,57	K	K	66,676±1,518 ^{cd}
A2	5	6,57	KS	K	66,534±0,719 ^{cd}
A3	5	6,57	KS	-	66,773±0,489 ^{cd}
B2	10	6,57	KS	-	66,034±0,317 ^{cd}
A4	5	6,57e	KS	K	78,572±0,598 ^a
A5	5	8	K	K	66,080±0,923 ^{cd}
B3	10	8	K	K	67,770±0,550 ^c
A6	5	8	KS	K	69,800±0,597 ^b
A7	5	8	KS	-	65,200±0,407 ^d
B4	10	8	KS	-	64,860±2,342 ^d
A8	5	8e	KS	K	65,890±1,350 ^{cd}
K	-	11,06	-	-	56,516±0,677 ^e

*Aynı sütunda yer alan değerler P<0,05 önem seviyesinde birbirinden farklıdır.

Nötralizasyonda kullanılan alkali konsantrasyonunun değiştirilmesi ve filtrasyonda kullanılan filtre topraklarının kullanımına bağlı olarak uygulamalar sonucu elde edilen verim istatistiki olarak önemli bulunmuştur (P<0,05). En düşük verim değeri konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işleminde %56,516 olarak hesaplanırken, en yüksek değer A4

uygulamasında %6,57 alkali konsantrasyonunda gerekenden %10 eksik NaOH kullanılan, destek madde olarak kizelgur ile hazırlanan ve filtrasyon için kizelgur-silika karışımı (1:1) kullanılarak ultrases eşliğinde nötralizasyon uygulamasında %78,572 olarak hesaplanmıştır.

Ham zeytinyağının nötralizasyon işlemi sonucunda elde edilen verimi maliyet açısından önemlidir. Çalışmada kostik yüklü adsorbantla ultrases uygulaması yağın serbest asitlik değerini düşürürken, elde edilen yağ verimini de olumlu yönde etkilemiştir. Ultrases uygulamalarının 5 dk'lık sürelerine baktığımız zaman; A1, A2, A3, A5, A7 ve A8 uygulamalarının verim ortalamalarında istatistiki açıdan farklılık tespit edilmemiştir ($p>0.05$); 5 dk'lık uygulamalarda en yüksek verim değeri A4 uygulamasında %78,572 olarak hesaplanmıştır. A4 uygulamasının ardından en yüksek verim %69,800 olarak A6 uygulamasına aittir. A4 uygulamasında verimin yüksek çıkmasında işlemin nötralizasyon için gerekenin %10 eksik NaOH ile uygulanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu uygulamada ortama ilâve edilen kizelgur miktarı azaldığından, adsorbantın beraberinde sürüklediği nötr yağ miktarı da daha az olmuştur. 10 dk'lık ultrases uygulamasında ise; en düşük verim değeri %64,860 olarak B4 uygulamasına ait iken en yüksek verim değeri %67,770 olarak B3 uygulamasında tespit edilmiştir.

4.3. UV'de Özgül Soğurma ve Peroksit Değeri Analizlerine Ait Bulgular

Zeytinyağı bazı kimyasal ve fiziksel ölçümlere dayanılarak sınıflandırılmıştır. Bu ölçümlerin başında serbest yağ asitliği gelirken peroksit değeri ve UV' de özgül soğurma değerleri kalite açısından oldukça önemli yere sahiptir. Zeytinyağının kalitesini belirlemede önemli faktörlerden birisi olan peroksit değeri yağların oksidasyonunda oluşan hidroperoksitlerin ölçümüne dayanmaktadır. Natürel zeytinyağları için kabul edilen üst limit diğer işlem görmüş yağlar için oluşturulan üst limitten oldukça yüksektir. Çünkü rafinasyon işlemi sırasında daha önce oluşan hidroperoksitler parçalanmakta ve yağdan vakum ile birlikte uzaklaştırılmaktadır (Sözen vd., 2008; Bıyıklı, 2009).

Ham zeytinyağın peroksit değeri 36,820 meqO₂/kg olarak hesaplanmıştır. Nötralizasyon işlemi sonucunda yapılan peroksit miktarı analizlerine bakıldığı zaman en düşük değer konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemi uygulanmış zeytinyağında 30,003 olarak tespit edildiği görülmüştür. Ultrases uygulaması ile nötralizasyon işlemi sonucunda zeytinyağında elde edilen peroksit değerleri B1 uygulamasında 39,366 meqO₂/kg olarak tespit edilirken B3 uygulamasında 35,810 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir. Ham zeytinyağı ve ultrases uygulaması ile nötralizasyon işlemi uygulanmış yağlar arasında peroksit değerlerinin istatistiki açıdan önemi bulunmamaktadır ($p>0.05$). Ancak

konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemi sonucu elde edilen peroksit değeri diğer uygulamalara göre daha düşük tespit edilmiştir ve istatistiki açıdan önemli bulunmuştur. Konvansiyonel yöntemde nötralizasyon işlemi sonrasında yapılan yıkama ve vakum altında kurutma işlemleri esnasında hidroperoksitlerin parçalanarak yağdan uzaklaştığı, miktarının azaldığı söylenebilir, konvansiyonel yöntemde hidroperoksitler su ile uzaklaşmıştır.

Türk Gıda Kodeksi rafine zeytinyağları için peroksit değerini 5 meqO₂/kg olarak belirlemiştir (Anonim, 2017). Ultrases uygulaması ve konvansiyonel yöntemle nötralizasyon işlemi sonucunda elde edilen yağların peroksit değeri yüksek bulunmuştur. Ancak yapılan çalışmada kullanılan ham zeytinyağının başlangıç peroksit değeri 36,807 meqO₂/kg olduğundan dolayı uygulanan işlemler sonucunda ortaya çıkan peroksit değerleri de yüksek tespit edilmiştir.

Yağın kalitesinin belirlenmesinde diğer parametreler ise UV' de özgül soğurma değerleridir. Ölçümün yapılmasında yararlanılan metot; diyen konjuge bileşiklerinin 232 nm, triyen konjuge bileşiklerinin ise 270 nm dalga boyundaki ışığı absorbe etme prensibine dayanmaktadır (Sözen vd., 2008; Bıyıklı, 2009; Kayahan ve Tekin, 2006).

Türk Gıda Kodeksi ham zeytinyağları için E(232 nm), E(270nm) ve Delta E değeri belirtmemiştir, rafine zeytinyağları için E(232 nm) değeri belirlenmemiştir, E(270nm) değerini 1,25 ve Delta E değerini 0,16 olarak belirlemiştir (Anonim, 2017). Aşağıda analiz sonuçlarının yer aldığı Çizelge 4.5'e bakıldığı zaman 232 nm'deki değerlerin istatistiki açıdan bir farklılığın olmadığı görülmektedir (p>0.05). 232 nm değeri konvansiyonel yöntemle nötralizasyon işleminde 3,505 olarak hesaplanırken, A8 uygulamasında 2,779 olarak tespit edilmiştir. Uygulanan yöntemin, 232 nm değeri üzerinde ayırt edici bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. 270 nm değerinin analiz bulgularında ise A8 ve B3 uygulamasında 0,174, A4 uygulamasında 0,136 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. Zeytinyağı örneklerine ait 232 nm, 270 nm, deltaE ve peroksit değerleri

Uygulama Kodu	Uygulama				Absorbans, 232nm *	Absorbans, 270nm *	deltaE *	Peroksit, (meqO ₂ /kg) *
	Süre	Alkali Konsantrasyonu	Filtre Toprağı	Destek Maddesi				
A1	5	6,57	K	K	3,349±0,270 ^a	0,139±0,013 ^c	0,016±0,022 ^a	37,976±1,547 ^a
B1	10	6,57	K	K	2,811±0,164 ^a	0,167±0,011 ^{ab}	0,012±0,008 ^a	39,366±0,485 ^a
A2	5	6,57	KS	K	3,090±0,296 ^a	0,150±0,010 ^{bc}	0,015±0,019 ^a	37,869±1,816 ^a
A3	5	6,57	KS	-	3,109±0,611 ^a	0,150±0,008 ^{bc}	0,014±0,009 ^a	36,116±3,622 ^a
B2	10	6,57	KS	-	3,173±0,221 ^a	0,151±0,007 ^{bc}	0,004±0,004 ^a	38,091±4,269 ^a
A4	5	6,57e	KS	K	2,850±0,168 ^a	0,136±0,019 ^c	0,002±0,004 ^a	38,532±1,311 ^a
A5	5	8	K	K	3,089±0,470 ^a	0,172±0,027 ^{ab}	0,009±0,007 ^a	36,441±1,975 ^a
B3	10	8	K	K	3,015±0,078 ^a	0,174±0,008 ^a	0,011±0,007 ^a	35,810±0,812 ^a
A6	5	8	KS	K	3,003±0,683 ^a	0,161±0,003 ^{abc}	0,007±0,004 ^a	36,185±0,931 ^a
A7	5	8	KS	K	3,137±0,144 ^a	0,166±0,006 ^{ab}	0,007±0,006 ^a	37,205±1,051 ^a
B4	10	8	KS	K	2,898±0,321 ^a	0,165±0,006 ^{ab}	0,006±0,010 ^a	35,990±1,399 ^a
A8	5	8e	KS	K	2,779±0,113 ^a	0,174±0,010 ^a	0,021±0,006 ^a	37,219±2,426 ^a
K	-	11,06	-	K	3,505±0,618 ^a	0,166±0,012 ^{ab}	0,003±0,017 ^a	30,003±3,809 ^b
H	-	-	-	K	3,187±0,337 ^a	0,167±0,006 ^{ab}	0,012±0,007 ^a	36,820±1,969 ^a

* Aynı sütunda yer alan değerler P<0,05 önem seviyesinde birbirinden farklıdır.

Chemat vd. (2004b) yaptıkları çalışmada, serbest asitlik, toplam polar bileşikler, peroksit değeri, konjuge dien konsantrasyonu ve yağ asidi kompozisyonu gibi kalite değerlerini dikkate alarak rafine ayçiçek yağı örneklerinde yüksek ultrasonik gücün (20 kHz, 0,5-30 dk aralığında değişen sürelerde) etkilerini belirlemişlerdir. Ayrıca ayçiçek yağı örneklerinin uçucu fraksiyonunda duyuşal değışiklikleri değerdendirmişlerdir. Rafine edilmiş ayçiçek yağı örneklerinde işlem öncesinde, ultrases uygulaması sonucunda ve depolama sırasında serbest asitlik, toplam polar bileşikler, peroksit değeri ve konjuge dien konsantrasyonu analizleri yapılmıştır. İşlem görmüş ve görmemiş yağlar arasında sadece peroksit değeri bakımından farklılık tespit edilmiş diğer karakteristikler değışmemiştir. Peroksit değeri, ultrases uygulanmış (20 kHz; 150 W; 2 dk) ayçiçek yağı için 6,33 meqO₂/kg olarak saptanırken, bu değeri ultrases işlem uygulanmamış yağda 5,38 meqO₂/kg olarak saptanmıştır. Gaz kromatografisinde yapılan yağ asidi kompozisyonu tayini sonucunda ultrason uygulaması öncesi ve sonrasında yağ asidi bileşiminde önemli farklılıklar saptanmamıştır. Gaz kromatografisi kütle spektrometrisi ile yapılan uçucu bileşenlerin tayininde oksidatif bozulmadan kaynaklanan hekzanal ve limonen gibi bazı kötü tat ve koku bileşikleri tespit edilmiştir. Yemeklik yağların ultrasonik uygulamayla bozulması muhtemelen lipit oksidasyonu, bozulma noktasına kadar yapısal-fonksiyonel bileşenlerini etkileyen kavitasyon işlemi ve mikro-mekanik şokla ilgili olabileceği bildirilmiştir.

Su vd. (2013) kolza tohumu yağını çeşitli adsorbantlar ile [alümina, zeolit tozu, sepiolit (lüle taşı) ve bentonit; 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 g adsorbant] ultrases eşliğinde (5-10-15-20 dakika, 20 kHz %20-40-60 güç) karıştırarak ağartma işlemi uygulamışlardır. Ağartma işleminin etkinliğini UV-spektrofotometreyle 446 nm'deki absorban okunarak değerdendirmişlerdir. Ultrases uygulamasının yağlarda oksidasyona neden olup olmadığı ise UV-spektrofotometre ile 244 nm ve 282 nm'deki absorbanlar okunarak saptanmıştır. Düşük güçte (\leq %40) uygulanan ultrases eşliğindeki ağartma işleminde ağartma işleminin adsorpsiyon temelli olduğu, ağartmada en etkili adsorbantın ise bentonit olduğu ve ağartma işleminin 10 dakika içinde tamamlandığı bildirilmiştir. Ultrases uygulamasının adsorpsiyon hızından daha çok adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı, ultrases uygulama süresi uzadıkça ortam sıcaklığının arttığı ve buna bağlı olarak da ağartma işleminde daha iyi bir adsorpsiyon gerçekteştiği belirtilmiştir. Yüksek güçte uygulanan ağartma işleminde ise genel olarak ağartma işleminin etkinliğinin arttığı ancak karotenlerin bozulmasından dolayı serbest radikallerden kaynaklanan birincil oksidasyon ürünlerinin arttığı ikincil oksidasyon ürünlerinin ise stabil kaldığı bildirilmiştir. Düşük güçte uygulanan ultrases eşliğindeki ağartma işleminin iyi bir alternatif olabileceği belirtilmiştir.

Ultrases eşliğindeki yağ işleme aşamalarında işlem koşullarına bağlı olarak oluşan kavitasyon sonucunda çeşitli yapısal değişiklikler, serbest radikal oluşumu, tat ve koku bozulması ve metalik tat oluşumu meydana geldiği bildirilmektedir (Pingret vd., 2012). Pingret vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada ise yüksek oleik asitli ayçiçeği yağına 25°C’de 15 dakika boyunca payreks (24 kHz) ve titanyum (20 kHz) uçlar kullanılarak ultrases işlemi uygulanmıştır. İşlem sonrasında oksidasyon ölçüm parametrelerinin (peroksit sayısı, p-anisidin değeri, totox değeri) hepsinde ultrases uygulanmamış örneklerle göre artış gözlenmiştir. Payreks uçla uygulanan ultrases işlemi sonucunda titanyum uçla uygulanan ultrases işlemine göre daha yüksek birincil ve ikincil oksidasyon değerleri saptanmıştır. Ayrıca ikincil oksidasyon ürünlerinden kaynaklanan kötü koku, ransit tat, metalik ve acı tat tespit edilmiştir. Titanyum uçta bozulmayı ortam sıcaklığı indüklerken payreks uçta bozulmayı ortamda bulunan serbest radikallerin varlığının indüklediği bildirilmiştir. Ultrases uygulanmış ve uygulanmamış ayçiçeği yağlarında yağ asidi profilleri bakımından istatistiki olarak önemli bir farklılık tespit edilmemiştir.

4.4. Fenolik Madde İçeriği Analizine Ait Bulgular

Konvansiyonel yöntem ve ultrases uygulaması uygulanarak farklı zeytinyağı örneklerine ait toplam fenolik madde içeriklerinin gösterildiği değerler Çizelge 4.6’da verilmiştir. İşlem görmemiş ham zeytinyağının toplam fenolik madde içeriği 32,291 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak tespit edilirken; alkali desteği, destek maddesi ve filtre maddesi olmadan 5 dk ve 10 dk ultrases uygulaması sonucunda toplam fenolik madde içeriği sırası ile; H1 uygulamasında 31,255 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) ve H2 uygulamasında 30,121 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak tespit edilmiştir. Uygulanan ultrases süresinin artışı ile birlikte toplam fenolik madde içeriğinde düşüş gerçekleşirken bu düşüş istatistiki açıdan önemli bulunmamıştır.

Ultrases uygulaması yapılmadan ve alkali kullanmadan, destek maddesi kizelgur, filtre maddesi olarak ise kizelgur ve kizelgur+silika kullanılarak yapılan denemede ise toplam fenolik madde içerikleri; E1 uygulamasında 25,063 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) E2 uygulamasında 24,663 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak tespit edilmiştir. Ultrases destekli uygulama yapılarak alkali kullanmadan yapılan C1, C2, D1 ve D2 çalışmalarında ise toplam fenolik madde içerikleri sırası ile; 27,383 (mg/kg gallik asit eşdeğeri), 25,572 (mg/kg gallik asit eşdeğeri), 29,263 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) ve 26,263 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarında değerler birbirine benzer olmakla birlikte filtre toprağındaki silika toplam fenolik madde kaybına neden olmuştur.

Çizelge 4.6. Zeytinyağı örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri

Uygulama Kodu	Uygulama				Toplam Fenolik Madde İçeriği (mg/kg gallik asit eşdeğeri)
	Süre	Alkali Konsantrasyonu	Filtre Toprağı	Destek Maddesi	
A1	5	6,57	K	K	5,216±0,459 ^f
B1	10	6,57	K	K	5,703±0,438 ^f
A2	5	6,57	KS	K	6,539±1,365 ^f
A3	5	6,57	KS	-	6,567±0,806 ^f
B2	10	6,57	KS	-	7,556±3,136 ^f
A4	5	6,57e	KS	K	23,679±0,529 ^e
A5	5	8	K	K	4,666±1,442 ^f
B3	10	8	K	K	4,812±0,852 ^f
A6	5	8	KS	K	9,239±2,945 ^f
A7	5	8	KS	-	7,347±2,227 ^f
B4	10	8	KS	-	7,889±0,488 ^f
A8	5	8e	KS	K	23,847±6,728 ^e
C1	10	-	K	K	27,383±3,030 ^{bcde}
C2	10	-	KS	K	25,572±2,123 ^{cde}
D1	5	-	K	K	29,263±2,979 ^{abcd}
D2	5	-	KS	K	26,263±4,223 ^{cde}
E1	-	-	K	K	25,063±2,440 ^{de}
E2	-	-	KS	K	24,663±1,101 ^e
H	-	-	-	-	32,291±1,791 ^a
H1	5	-	-	-	31,255±3,848 ^{ab}
H2	10	-	-	-	30,121±2,341 ^{abc}
K	-	11,06	-	-	4,428±0,356 ^f

*Aynı sütunda yer alan değerler P<0,05 önem seviyesinde birbirinden farklıdır.

Ultrases destekli uygulamalarda 5 dk ultrases eşliğinde normalden daha az alkali kullanarak yapılan işlemlerde toplam fenolik madde içerikleri; %6,57 (m/v) konsantrasyonundan daha az alkali kullanımında 23,679 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak, %8 (m/v) konsantrasyonundan daha az alkali kullanımında ise 23,847 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak tespit edilmiştir. Ultrases destekli diğer uygulamalarda toplam fenolik madde içeriğinde çok yüksek bir düşüş gerçekleşmiştir.

Ultrases destekli ve konvansiyonel nötralizasyon işlemi sonucunda, toplam fenolik madde içeriklerinde önemli ölçüde kayıp gerçekleşmiştir. Elde edilen zeytinyağların toplam fenolik madde içerikleri incelendiğinde en yüksek toplam fenolik madde içeriklerinin 5 dk ultrases uygulanan ve nötralizasyon için gerekenden %10 daha az hesaplanarak yapılan A4 ve A8 uygulamalarında sırasıyla 23,679 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) ve 23,847 (mg/kg gallik

asit eşdeğeri) olarak tespit edildiği görülmüştür. En düşük değer ise konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemi sonrasında elde edilen zeytinyağı örneğinde 4,428 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak tespit edilmiştir. Nötralizasyon işleminde kullanılan kostik zeytinyağındaki toplam fenolik madde içeriğinde önemli kayıplara neden olmuştur.

Fenolik maddeler insan sağlığı açısından, ürün kalitesinin korunması ve raf ömrünün uzaması bakımından önemli yere sahiptir. Zeytinyağında sağlık için yararlı çok sayıda fenol bileşiği bulunmaktadır. Fenolik madde içeriği çevresel büyüme şartları, zeytin çeşidi, yağ üretim yöntemi ve depolama şartlarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Lignanlar zeytinyağında en yüksek oranda bulunan fenolik bileşikler olup, oleuropein, tirozol, hidroksitirozol gibi bileşenler zeytinyağında bulunan önemli fenolik bileşenlerdir. Zeytinyağında bulunan fenolik bileşikler zeytinyağının stabilitesini, rengini, besinsel değerini ve mikroorganizmalara karşı dayanıklılığını etkilemektedir. (Armutcu vd., 2013; Türkoğlu vd., 2012).

Zeytinyağının majör bileşenleri arasında oleik asit, palmitik asit, linoleik asit, palmitoleik asit bulunurken fenolik bileşikler minör bileşenler arasında yer almaktadır. Zeytinyağının majör bileşenleri total yağ ağırlığının %98'ini oluşturmaktadır. Oleik asit, zeytinyağındaki yağ asitlerinin %70-80'ini oluştururken minör bileşenler yaklaşık %2'sini oluşturmaktadır. Lipofilik fenoliklerin miktarı 12-400 mg/kg arasındadır. Tokoferol ve tokotrienol zeytinyağının en önemli lipofilik fenolik maddeleridir. Hidrofilik fenoliklerin miktarı 40-1000 mg/kg arasındadır. Zeytinyağının antioksidan özelliklerinin çoğu hidrofilik fenolik maddelerden oluşmaktadır. Hidrofilik fenoller arasında tirozol, hidroksitirozol, kafeik asit, vanilik asit ve oleuropein gibi fenolik bileşenler antioksidatif özellik göstermektedir. Rafinasyon işlemi bu bileşiklerin kaybına neden olduğu için minör bileşenler daha çok sızma zeytinyağında bulunur (Sevim, 2011; Armutcu vd., 2013).

Uygulama sonuçlarında konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemi sonucunda fenolik madde içeriği çok düşük tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak nötralizasyon işleminde yağın yıkanması aşamasında hidrofilik özellikte olan fenolik bileşenlerin kaybına neden olabileceği tespit edilmiştir. Rafinasyon işleminin minör bileşen kaybına neden olabileceğinden, nötralizasyon aşamasında kullanılan alkali konsantrasyonu ve miktarının, kizelgur ve silikanın fenolik madde içeriğinin azalmasına neden olabileceği tespit edilmiştir.

5. SONUÇ

Ultras ses teknolojisinde akustik enerji, işlemde kullanılan yağın bütününe hızlı bir şekilde transfer olmakta ve aynı zamanda ortamdaki kütle transferi de hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, moleküllerin titreşimi sonucu da homojen bir ısı enerjisi ortaya çıkmaktadır. İşlem süresinin kısalması, daha az kimyasal kullanımı, minör bileşenlerde kaybın az olması, daha yüksek verim ve daha düşük enerji tüketimi ultras ses teknolojisinin sunduğu avantajlar olarak bildirilmektedir. Ekstraksiyon, degumming ve ağartma işlemlerinde ultras ses kullanımının, yemeklik yağların asgari düzeyde işlenmesine uygun bir proses olarak kullanılabilmesi ortaya konmuştur.

Çalışmamızda konvansiyonel yöntem ve ultras ses destekli uygulama kullanılarak yüksek asitli ham zeytinyağının nötralizasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar zeytinyağı standardı ve literatür bulguları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden %2,0' in üzerinde olan zeytinyağları doğrudan tüketilemediğinden rafinasyon işlemi uygulanmaktadır. Çalışmamızda kullanılan ham zeytinyağının serbest yağ asitliği %3,500 ve peroksit değeri 36,820 meqO₂/kg olarak hesaplanmıştır. Rafine edilmiş zeytinyağında; serbest asitliğin %0,3'ün altında, peroksit değeri en çok 5 meqO₂/kg, sabun değeri 50 ppm' in altında bulunması gerekmektedir. Asitliği giderilen zeytinyağı sonraki rafinasyon kademesi olan ağartma işlemine tabi tutulacağından bu yağın toplam fenolik madde içeriğinin yüksek olması oksidatif kararlılığı arttıracığı için bir avantaj olarak görülmektedir.

Yapılan bu çalışmada nötralizasyon işlemi destek maddeleri üzerine farklı konsantrasyonlarda kostik yüklenerek ısıtma işlemi uygulanmadan ve farklı sürelerde ultras ses uygulaması eşliğinde gerçekleştirilmiştir. İşlemler sonucunda zeytinyağının serbest yağ asitliği ve santrifüj işleminden sonra yağda kalan kalıntı sabun değeri, özellikle düşük kostik konsantrasyonlarında yapılan denemelerde, Türk Gıda Kodeksi' nde rafine yağlar için verilen %0,3 serbest asitlik ve 50 ppm (Anonim, 2012; Anonim, 2017) kalıntı sabun değerlerinin altında tespit edilmiştir. Ultras ses destekli nötralizasyon işlemi sonucunda elde edilen en düşük serbest asitlik değeri A7 uygulamasında %0,124 olarak tespit edilirken en yüksek asitlik değeri A1 uygulamasında %0,213 olarak tespit edilmiştir (P>0,05). Konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemi sonucunda ise serbest asitlik değeri %0,227 olarak hesaplanmıştır (P>0,05). Ultras ses destekli nötralizasyon işlemi sonucunda konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemine kıyasla daha kısa sürede ve daha az kostik kullanarak zeytinyağının serbest asitlik değeri %0,3'ün altına indirilmiştir.

Asitliği giderilen zeytinyağı örneklerinin sabun değeri, peroksit değeri, UV' de özgül soğurma değerleri ve toplam fenolik madde içeriklerindeki değişim de incelenmiştir. Ultrases eşliğindeki uygulamalar sonucunda elde edilen en düşük sabun değeri A7 uygulamasında 15,694 ppm, en yüksek sabun değeri ise A1 uygulamasında 29,386 ppm olarak tespit edilmiştir ($P<0,05$). Filtre maddesi olarak kizelgur + silika kullanılması kalıntı sabun miktarının düşürülmesinde etkin bir rol oynamıştır.

Ham zeytinyağının, ultrases destekli uygulamaların ve kontrol grubunun analiz bulgularında 232 nm, 270 nm ve deltaE değerleri karşılaştırıldığı zaman istatistiki açıdan önemli bir farklılık tespit edilmemiştir. Peroksit değerleri arasında karşılaştırma yapıldığı zaman ise ultrases destekli uygulamaların arasında önemli bir farklılık tespit edilmemiştir. Ham zeytinyağının peroksit değeri 36,820 meqO₂/kg olarak hesaplanırken; ultrases destekli uygulamalar sonucunda en düşük peroksit değeri B3 uygulamasında 35,810 meqO₂/kg, en yüksek peroksit değeri B1 uygulamasında 39,366 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir ($P>0,05$). Konvansiyonel yöntem uygulamasında ise peroksit değeri 30,003 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir ($P<0,05$). Peroksit değeri konvansiyonel yöntemde diğer uygulamalara göre düşük çıkarken en yüksek 232 nm değeri ise konvansiyonel yöntemde 3,505 olarak tespit edilmiştir ($P>0,05$). Konvansiyonel yöntemde yıkama ve kurutma işlemlerine bağlı olarak sıcaklığın yüksek derecelere ulaşması birincil oksidasyon ürünlerinin miktarını düşürdüğü düşünölmektedir. Ultrases uygulamasının ise peroksit değeri üzerine olumsuz bir etkisi saptanmamıştır.

Ultrases uygulaması ve destek maddesinin kullanımı ile birlikte toplam fenolik madde içeriğinde önemli değişiklikler olmuştur. Konvansiyonel yöntem ile nötralizasyon işlemleri sonucunda toplam fenolik madde içeriğinde ciddi bir düşüş gerçekleşmiştir. Ham zeytinyağının toplam fenolik madde içeriği 32,291 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak hesaplanmıştır. Sadece ultrases uygulaması olan H1 ve H2 uygulamaları sonucunda toplam fenolik madde miktarları sırası ile; 31,255 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) ve 30,121 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak tespit edilmiştir. Uygulanan ultrases süresinin artışı ile birlikte toplam fenolik madde miktarında düşüş gerçekleşirken bu gerçekleşen düşüş istatistiki açıdan önemli bulunmamıştır. Ultrases eşliğindeki A4 (%6,57 kostik, 5 dk) ve A8 (%8 kostik, 5 dk) nötralizasyon uygulamalarında ise toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 23,679 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) ve 23,847 (mg/kg gallik asit eşdeğeri) olarak tespit edilmiştir. Bu uygulamalardaki nötralizasyon işlemleri nötralizasyon için gerekenden %10 daha az alkali kullanarak yapılmış olup nötr yağdaki serbest asitlik ve elde edilen verim değerleri A4 uygulamasında sırasıyla %0,186 ve %78,572, A8 uygulamasında ise sırasıyla

%0,155 ve %65,890 olarak tespit edilmiştir. Ultrases eşliğindeki diğer nötralizasyon uygulamalarında ise toplam fenolik madde miktarında çok yüksek bir düşüş gerçekleşmiştir ($P<0,05$). Filtre toprağına silikanın eklenmesi ve ultrases uygulama süresinin 10 dk' ya çıkarılması toplam fenolik madde kaybını bir miktar arttırmıştır ($P>0,05$).

Konvansiyonel yöntemde elde edilen yağ verimi %56,516 hesaplanırken, ultrases destekli uygulamalarda elde edilen yağ verimleri en düşük B4 uygulamasında %64,860 en yüksek yağ verimi A4 uygulamasında %78,572 olarak tespit edilmiştir. Ultrases eşliğindeki nötralizasyon işleminde konvansiyonel nötralizasyonuna kıyasla daha yüksek verim elde edildiği tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada nötralizasyon sonrası elde edilen nötr yağa yıkama işlemine gerek kalmaması sonucu hem toplam fenolik maddeler daha iyi korunmuştur hem de kurutma gereksinimi ortadan kalkmıştır. İşlemin, ek ısıtma uygulanmadan 5 dk gibi çok kısa bir sürede tamamlanarak, enerji sarfiyatı açısından ekonomik olması, yağdaki toplam fenolik maddelerin daha iyi korunması ve su sarfiyatının azaltılarak beraberinde doğaya verilen atık miktarının az olması uygulanan prosesin avantajları olarak görülmektedir. Yapılan çalışmanın sanayide kullanılmasının avantaj sağlayacağı, enerji ve su sarfiyatı maliyetini düşüreceği öngörülmektedir. Ayrıca yapılan çalışma ile bir sonraki rafinasyon kademeleri öncesinde oksidatif stabilitesi daha iyi bir yağ elde edileceği saptanmıştır.

Gıdaların muhafazasında, işlenmesinde ve birçok alanda kullanılması için yeni teknolojiler araştırılmaktadır. Bunlardan birisi olan ultrases teknolojisi yapılan çalışmada yüksek asitli zeytinyağının nötralizasyon basamağı için kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Achat, S., Tomao, V., Madani, K., Chibane, M., Elmaataoui, M., Dangles, O., Chemat, F., 2012. Direct enrichment of olive oil in oleuropein by ultrasound-assisted maceration at laboratory and pilot plant scale. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 777-786.
- Aksu, S. Türkiye’de Zeytinyağı Üretimi, Tüketimi ve Dışsatımı. http://www.zmo.org.tr/resimler/ekler/77b02d99dd6c00c_ek.pdf?tipi=14, Erişim Tarihi: 01.11.2017
- Anonim, 2001. Bitkisel Üretim Özel İhtisas Komisyonu Meyvecilik Alt Komisyon Raporu. Ankara
- Anonim, 2004. AOCS: Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society, 5th Edition, 2nd Printing. AOCS Press, Champaign, IL (USA).
- Anonim, 2012. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği (TEBLİĞ NO: 2012/29), <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120412-7-1.pdf>, Erişim Tarihi: 24.10.2017
- Anonim, 2017. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği (TEBLİĞ NO: 2017/26), <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/09/20170917-9-1.pdf>, Erişim Tarihi: 24.10.2017
- Anonim, 2016a. Zeytin ve Zeytinyağı Raporu, file:///C:/Users/HP/Desktop/ENNN%20SON/zeytinyağı/2015%20Zeytinyağı%20Raporu%20(1).pdf
- Anonim, 2016b. CELITE Diatome Filtre Pudrası. <http://www.mohen.com.tr/urunlerimiz/gida-kimyasallari/celite-diatome-filtre-pudrasi-fibra-cel-seluloz-filtre-pudrasi.php> Erişim Tarihi: 06.09.2016.
- Arellano, D.B., Filleti, Jr. W., Grimaldi, R., 1999. Oil neutralization with alkali impregnated silika. 90th AOCS Annual Meeting& Expo Abstracts, Abstracts from Poster Presentations, A special Supplement to inform, 10(5), Florida.
- Armutcu, F., Namuslu, M., Yüksel, R., Kaya, M., 2013. Zeytinyağı ve Sağlık: Biyoaktif Bileşenleri, Antioksidan Özellikleri ve Klinik Etkileri. *Konuralp Tıp Dergisi*, 5(1), 60-68, Ankara.
- Başoğlu, F., 2014. Yemeklik Yağ Teknolojisi. Bursa, 4. seri. Dora Yayın-Basım Ltd. Şti.
- Bıyıklı, K., 2009. Türk Zeytinyağlarının Safılık Derecelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Chemat, F., Grondin, I., Shum Cheong Sing, A., Smadja, J., 2004a. Deterioration of edible oils during food processing by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 13-15.

- Chemat, F., Grondin, I., Costes, P., Moutoussamy, L., Shum Cheong Sing, A., Smadja, J., 2004b. High power ultrasound effects on lipid oxidation of refined sunflower oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 281-285.
- Chemat, F., Huma, Z., Khan, M.K. 2011. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 813-835.
- Duran, M., 2016. Zeytin / Zeytinyağı Sektör Raporu. <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-106.pdf>, Erişim Tarihi: 30.12.2017.
- Dijkstra, A.J., 1999. Integrated pollution control in seed oil refining, *Feet/Lipid*, 101(4), 132-137.
- Drescher, M., Peter, S., Weidner, E., 1999. Investigations on physical refining of animal fats and vegetable oils, *Fett/Lipid*, 101(4), 138-141.
- Erickson, R.D. 1995. "Practical hand book of soybean processing and utilization". Champaign: AOCS Press.
- Essid, K., Trabelsi, M., Frikha, M.H. 2006. Effects of neutralization with lime on the quality of acid olive oil, *JAOCS*, 83, 879-884.
- Fiametti, K.G., Sychoski, M.M., De Cesaro, A., Furigo Jr., A., Bretanha, L.C., Pereira, C.M.P., Treichel, H., De Oliveira, D., Oliveira, J.V. 2011. Ultrasound Irradiation Promoted Efficient Solvent-Free Lipase-Catalyzed Production Of Mono- And Diacylglycerols From Olive Oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 981-987.
- Garcia, A., Ruiz-Mendez, V., Romero, C., Brenes, M., 2006. Effect of Refining on the Phenolic Composition of Crude Olive Oils. Spain.
- Gergin, G., Seven Ü., Güçer, Ş. 2008. Zeytinyağı Kompozisyonunda Yağ Asitlerinin Önemi ve Yağın Bozulmasında Metallerin Etkisi. 1. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 2008, Balıkesir.
- Ghazani, S.M., Garcia-Llatas, G., Marangoni, A.G. 2013. Minor Constituents in Canola Oil Processed by Traditional and Minimal Refining Methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 90, 743-756.
- Hernandez, E., 2000. New method to refine vegetable oils with soluble silicates. 91nd AOCS Annual Meeting & Expo Abstracts, California (USA). Special Supplement, 11, 35.
- Hossen, M., Hernandez, E., 2001. Study of refining vegetable oils with buffered silicate solutions to approach neutrality. 92nd AOCS Annual Meeting & Expo Abstracts, Minnesota (USA). A special Supplement, vol. 12.
- Ince, N.H., Tezcanli, G., Belen, R.K., Apikyan, İ.G. 2001. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 167-176.

- Jahouach-Rabai, W., Trabelsi, M., Van Hoed, V., Adams, A., Verhe', R., De Kimpe, N., Frikha, M.H. 2008. Influence of bleaching by ultrasound on fatty acids and minor compounds of olive oil. Qualitative and quantitative analysis of volatile compounds (by SPME coupled to GC/MS). *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 590-597.
- Kayahan, M. 2001. Yağ Tüketimi ve Sağlık I. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 4(9) 11-16.
- Kayahan, M. ve Tekin, A. 2006. Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, 198, Ankara.
- Kowalskia, R., Wawrzykowski, J., 2009. Effect of ultrasound-assisted maceration on the quality of oil from the leaves of thyme *Thymus vulgaris* L. *Flavour Fragrance Journal* 24, 69-74.
- Kuleasan, S., Tekin, A. 2008. "Alkaline Neutralization of Crude Soybean Oil by Various Adsorbents". *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110, 261-265.
- Luque de Castro, M.D., Priego Capote, F., 2007. Introduction: Fundamentals of ultrasound and Basis of Its Analytical Uses. In: *Analytical Applications of Ultrasound. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* Volume 26. Elsevier, The Netherlands, 350 s.
- Mason, T. J., 1999. *Sonochemistry*. Oxford University, Primer Series. No 70 Oxford science Publications, New York.
- Moulton, K.J.Sr., Mounts, T.L. 1990. Continuous ultrasonic degumming of crude soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67(1), 33-38.
- Naz, S., Sherazi, S.T.H., Talpur, F.N. 2011. Changes of total tocopherol and tocopherol species during sunflower oil processing", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 88, 127-132.
- O'Brien, RD.2009. "Fats and Oils Processing". *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications* (Third Edition). Boca Raton: CRC Press.
- Pingret, D., Durand, G., Fabiano-Tixier, A.S., Rockenbauer, A., Ginies, C., Chemat, F., 2012. Degradation of edible oil during food processing by ultrasound: Electron paramagnetic resonance, physicochemical, and sensory appreciation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 7761-7768.
- Roldàn-Gutiérrez, J.M., Ruiz-Jiménez, J., Luque de Castro, M.D., 2008. Ultrasound-assisted dynamic extraction of valuable compounds from aromatic plants and flowers as compared with steam distillation and superheated liquid extraction. *Talanta* 75, 1369-1375.
- Sevim, D., 2011. Antioksidanlar ve Zeytinyağı. *Zeytin Bilimi*, 1(1) 43-47, İzmir.
- Singleton, V.L., Joseph A. Rossi, J.R., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. University of California.

- Sözen, A., Çöldür, M., Özen, S., Özer, E.T., Güçer, Ş., 2008. Zeytin Yağı Karakterizasyonu İçin Toplam Fenol Düzeylerinin UV/Görünür Spektrometresi İle Belirlenmesi. I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, Balıkesir.
- Su, D., Xiao, T., Gu, D., Cao, Y., Jin, Y., Zhang, W., Wua, T. 2013. Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: Effects of bleaching conditions and underlying mechanisms. *Journal of Food Engineering*, 117, 8-13.
- Tüfekçi, S., Özkal, S.G., 2015. Gıdaların kurutulmasında ultras ses kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi*, 21 (9), 408-413.
- Türkoğlu, H., Kanık, Z., Yakut, A., Güneri, A., Akın, M., 2012. Nizip ve çevresinde satışı sunulan zeytinyağı örneklerinin bazı özellikleri. *HR.Ü.Z.F. Dergisi*, 16(3):1-8.
- Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W. 2002. Influence of the Vegetable Oil Refining Process on Free and Esterified Sterols, *JAOCS*, 79: 947-953.
- Vinatoru, M., 2001. An over view of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 303-313.
- Yaman, T., 2017. Gül Yağı Eldesinde Destilasyon İşlemi Öncesi Ultras ses Uygulamasının İşlem Süresi, Uçucu Yağ Bileşimi ile Proses Verimine Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi.
- Yorulmaz, A., 2009. Türk Zeytinyağlarının Fenolik, Sterol ve Trigliserit Yapılarının Belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara.
- Zeytin, M.A., Arslan, D., Özcan, M., 2008. Domat, Edremit ve Gemlik Zeytin Çeşitlerinin Fizikokimyasal, Mikrobiyolojik ve Duyusal Özellikleri Üzerine Farklı İşleme Metodlarının Etkisi. I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, Balıkesir.
- Zheng, M.M., Wang, L., Huang, F.H., Dong, L., Guo, P.M., Deng, Q.C., Li, W.L., Zheng, C. 2012. Ultrasonic pretreatment for lipase-catalyed synthesis of phytosterol esters with different acyld Donors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 1015-1020.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Keziban GÖKALP
Doğum Yeri ve Yılı : BURDUR- 23.03.1991



<u>Eğitim Durumu</u>	<u>Yıl</u>
Lise : Burdur Anadolu Lisesi	2005- 2009
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi	2009- 2014
Yüksek Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi	2014-

<u>Çalıştığı Kurum / Kurumlar</u>	<u>Yıl</u>
1- Kromiş Soğutma & Paslanmaz	2014-2015
2- Altınkuş Ferah Et Fabrikası	2016-

Yayımları (SCI ve diğer makaleler)

- 1- Şahin, K., Sancı, Ö., Gün, İ., Akarca, G., 2013. Determination of Some Properties of Ice Cream Produces by Various Poppy Paste'', 2nd International Symposium on ''Traditional Foods, Makedonya, s:124.
- 2- Şahin, K., Kuleşan, Ş., 2015. Yemeklik Yağ Rafinasyonunda Çevreci Yaklaşımlar: Ultrason Teknolojisi Uygulamaları. Akademik Gıda Dergisi 13(2), 149-155.
- 3- Kuleşan, Ş., Şahin, K., 2015. Yemeklik Yağ Rafinasyonunda Ultrason Destekli Uygulamalar. Yabited II. Bitkisel Yağ Kongresi, 7-9 Mayıs 2015, s.194, Tekirdağ, Türkiye.
- 4- Kuleşan, Ş., Gökalp, K. 2016. Ham Zeytinyağının Ultrasonik Ortamda Asitliğinin Giderilmesi. Türkiye 12. Gıda Kongresi, s.510, 05-07 Ekim 2016, Edirne.