

Zeytinyağında Triterpenoik Bileşikler ve Fiziksel Rafinaj Yönteminde Getirdiği Problemler

Dr. Aydın SEVERGE

Anadolu Sabun Yağ San. ve Tic. A.Ş.
Kalite-Kontrol ve Araştırma Müdürü

I. GENEL

Fiziksel rafinaj (physical refining) yöntemindeki işlem sırası klasik rafinaj'a göre aşağıdaki gibidir :

Klasik Rafinaj	Fiziksel Rafinaj
NaOH nötralizasyonu	Degumming
Kurutma	Kurutma
Ağartma	Ağartma
Deodorizasyon	Deodorizasyon ve Deasidifikasyon (Serbest yağ asitleri aynı anda düşük baskıda damıtılmakta).

Görüldüğü gibi iki yöntem arasındaki en önemli fark asid'in alınış şekli ve bunun işlem sırasındaki yeridir.

Fiziksel rafinaj'ın uygulandığı işletmemizde 1978/79 kampanyası yağlarını işlerken rafine edilmiş yağımızın belli bir süre sonra bulanık olduğunu ilk kez olarak saptadık. Laboratuardaki ön denemelerimizin sonucu olarak sorunu, literatürde (1) ve ayrıca yabancı yağ uzmanları tarafından belirtildiği gibi, triterpenoik bileşiklerde aramız gerektiğini gördük.

Araştırmayı bir adım daha ileri götürerek, bulanıklığı oluşturan bileşiğin esasında sadece Oleanolik asit (Mono-hidroksi triterpenoik asit) olduğunu (Şekil 1) ve bu asid'in o kampanya esnasında işlediğimiz Çine/Karpuzlu bölgesi yağlarında özellikle yüksek oranda içerilmesi gerektiğini saptadık.

Triterpenoik bileşikler miktarının fazla olduğu önceden bilinen bir hamyağ partisinde

sorunu çözmek için, presyon öncesinden itibaren şu önlemler alınabilir :

1) Her şeyden önce, Oleanolik asid'in yaprakta zeytin danesine oranla çok daha fazla miktarda içerildiği düşünülecek olursa, presyon öncesi zeytin'in yapraktan dikkatlice ayıklanması, yıkanması ve benzeri işlemlerin önemi açıktır.

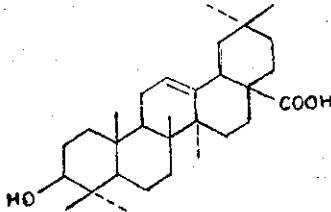
2) Ham yağ, olanaklar el verdiği sürece, stok tankında ısıtılmış olarak bekletilir. Tank'ın dip kısmı klasik (NaOH-nötralizasyonu), üst kısmı ise fiziksel olarak işlenir.

3) Yağ ilk önce hızlı olarak fiziksel işlenir, arkasından Oleanolik asid'in çözünürlüğü'nün artırılması amacı ile rafine yağ % 10 dolayında ham yağ ilâve edilir, kısmi NaOH-nötralizasyonu uygulanır, gerekiyorsa ağartma tekrarlanır ve fiziksel olarak reaktörden bir kez daha geçirilir.

Görüldüğü gibi amaç bulanıklığı oluşturan bileşiği sopstok ile birlikte sürüklemektir.

4) Degumming ve ağartma işlemleri tamamlanmış yağa «vinterizasyon» uygulanır. Ancak bu durumda, süzme işleminin pek basit olmayacağına bilinmelidir.

O andaki işletme durumunun hangisine daha fazla el verdiğine göre seçilerek uygulanabilecek bu çözüm yollarının geçerliliğini basit laboratuvar denemeleriyle de saptamamıza rağmen kendi işletmemizde bunlardan herhangi birini uygulamamız söz konusu olamadı, çünkü bir taraftan rafine yağımızda bulanıklık sadece zaman zaman gözüküyordu, öte taraftan ise ham yağ olarak ne gelirse hemen rafine etmek durumunda idik. Bu iki koşula rağmen, çözümü ısrarla NaOH-nötralizasyonunda aramak ise, hayli pahalı ve kapasite düşürücü bir yol olacaktı.



Şekil 1 : Oleanolik Asit

Bu nedenle sorunu, doğrudan doğruya fiziksel rafianj'ın parametrelerinin (ısı, süre, vakum, sürükleme buharı gibi) optimizasyonu ile çözmeye yoluna gittik ve başarılı olduk. Bu sonucu varırken, laboratuarda kurduğumuz ve işletme ile kombine çalıştırdığımız pilot-tesis'ten bir çok aşamada yararlandık.

Sonuç olarak, çalışmalarımızda şu önemli üç husus ortaya çıkmıştır.

a) Bulanıklığa neden olan bileşik oleanolik asittir.

b) Yüksek Oleanolik asitli ham yağların fiziksel rafinajda getirdiği teknik güçlükler, normal rafinaj seyrini hiç değiştirmeden sadece çalışma parametreleri'nin optimizasyonu ile çözülebilmektedir. Bu konu ile ilgili bulgularımızın, en azından bizim karşımıza çıkan olayda, tam olarak geçerli olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz.

c) Sorun Çine/Karpuzlu bölgesi ham yağlarından kaynaklanmıştır.

II. DENEYSEL BÖLÜM

1) Araştırmayı triterpenoik bileşiklere kaydıran bulgular.

a) Rafine yağdaki bulanıklık ancak 40-45 °C dolaylarında kaybolup 20-22 °C'de tekrar geri gelmektedir. Diğer taraftan gaz kromatografik analiz alışagelmışin üstünde stearik ve palmitik asit oranları göstermediğinden trigliserit kompozisyonu bulanıklığa bir neden oluşturamaz.

b) Bulanık yağ oda ısısında basit süzgeç kâğıdından süzülürken bulanıklık kaybolma-

makta. Böylece «rafine yağa, işletme hatası olarak, bir miktar ağartma toprağı kaçmıştır» olasılığı söz konusu edilemez.

c) Bulanıklık 4-5 gün sonra ilk başta pul pul ortalıkta yüzen, daha sonra ise dip tarafa doğru yol alan bir çökeltiye dönüşmekte.

d) Bulanık yağ ısıtarak % 5 dolayında saf yağ asitleri ilâve edildiğinde, bulanıklık ancak 2-3 gün sonra geri gelmekte (asitli ortamda çözünürlük).

e) Buna karşılık, % 10 ham yağ ilâve edilip serbest yağ asitleri NaOH ile sopsok olarak uzaklaştırıldığında, bulanıklık hiçbir zaman geri gelmemektedir (Oleanolik asid'in sopsok ile beraber sürüklenmesi).

2 Bulanıklığı oluşturan bileşiğin «Oleanolik asit» olduğu ile ilgili bulgu.

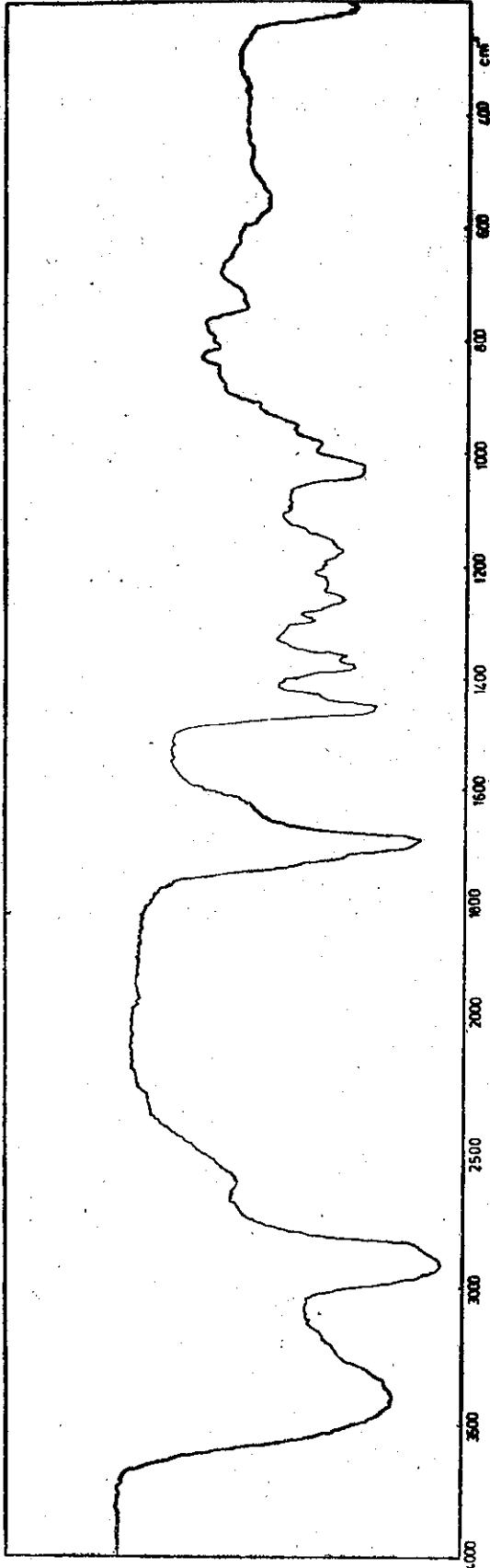
Bulanık yağda zamanla dip tarafta çöken maddeyi santrifüjledik ve bünyesinde tuttuğu rafine yağı hekzan ile birkaç yıkama yaparak uzaklaştırdık. Üç kez metanol/hekzan karşımında geri soğutucu altında eritilip, oda ısısında soğumağa bırakılarak kristallendirilen beyaz bileşikten çekilen Kırmızı ötesi (IR) -spektrumu (Şekil 2) bu bileşiğin saf oleanolik asit olduğunu gösterdi (2).

3) Sorun'un salt Çine/Karpuzlu bölgesi yağlarından kaynaklandığı ile ilgili bulgular

Daha öncede belirttiğimiz gibi rafine yağdaki problemle ilk kez 1978/79 kampanyasının bir devresinde karşılaşmıştık. Ancak, gözümüze çarpan bir başka hakikat ise, Çine/Karpuzlu bölgesi yağlarını ham yağ paçalımızda hem ilk kez ve hemde yoğun bir şekilde o kampan-

Tablo 1 : Ham ve rafine zeytinyağında «triterpenoik alkol» analizi

Yağ türü	Sabunlaşmayan madde (%)	Sabunlaşmayan maddede	
		Triterpenoik alkoller (%)	Yağ'da Triterpenoik alkoller (%)
Karpuzlu, ham yağ	0.80	60.10	0.48
Karpuzlu, ham yağ	0.58	59.20	0.35
Çine, ham yağ	0.69	77.61	0.96
Çine, ham yağ	0.74	58.40	0.54
Milâs, ham yağ	1.20	18.60	0.22
Milâs, ham yağ	0.79	16.18	0.13
Milâs, ham yağ	1.10	21.97	0.24
Aydın, ham yağ	0.92	19.42	0.18
Rafine yağ, bulanık	0.80	44.0	0.31
Rafine yağ, bulanık	0.72	39.3	0.28



Şekil 2 : Bulanıklık gösteren rafine yağ'dan özütlenen Oleanolik asit'in IR. spektrumu

yada işlediğimiz idi. Bu nedenle araştırmamızı özellikle bu bölge yağlarına yönelttik.

Amaç çeşitli bölge yağlarında kanitatif oleanolik asit miktarı tayıni idi. Bunun için, ham yağı 0°C'de 24 saat süre ile kendi ağırlığının 5 katı petroleterinde beklettik ve çözünmeyen kısımda oleanolik asit miktarını araştırdık. Elde ettiğimiz değerlerin «tekrar edilebilirlik» yüzdesi bizi tatmin etmediğinden bu çalışma sonuçlarına güvenmedik.

Bunun üzerine, çeşitli ham yağlarda, sabunlaşmayan madde nin önemli bir bölümünü oluşturan «triterpenoik alkol» ler karışımını kantitatif olarak saptama yoluna giderken düşüncemiz şu idi:

Her ne kadar oleanolik asit «sabunlaşabilen» fraksiyona dahil olsa bile, kimyasal ana yapısı yukarıda değinilen alkoller gibi «triterpen» grubu olduğundan, oleanolik asit ile birlikte bu alkollerin miktarında artması beklenebilir. Nitekim, ayrıntısına burada değinmiyeceğimiz, «preparatif ince tabaka kromatografisi» yöntemi ile yağların sabunlaşmayan kısmındaki triterpenoik alkollerini duyarlı bir şekilde saptadık ve Tablo 1'de gözüken değerleri elde ettik. İncelenen yağlardan sadece 10 tanesine ait olan bu değerlerden şu önemli iki bulgu ortaya çıkmaktadır:

a) Rafine yağdaki bulanıklığın nedeni olarak şüphe ettiğimiz Çine/Karpuzlu yağları'nın triterpenoik alkol oranı diğerlerine göre belirgin oranda daha yüksektir.

b) Bulanık rafine yağımız «ortada» bir değer göstermekte. Bu sonuç son derece doğaldır, çünkü o ara Çine/Karpuzlu ve hiçbir sorun yaratmamış olan Milâs bölgesi yağlarından elde edilen bir hamyağ paçalı işlenmekteydi.

Ancak, bir başka önemli noktayı burada altını çizerek belirtmek isteriz. Zeytin yaprağındaki oleanolik asit miktarı tamamen o yılın iklim koşullarına bağlıdır; hangi bölgede ne oranda bulunacağı önceden söylenemez, Nitekim, 1978/79 kampanyasından sonra Çine/Karpuzlu bölgesi yağlarında hiçbir teknik güçlükle karşılaşmadık.

KAYNAKLAR

- 1) Analysis and Characterization of Oils, Fats and Fat Products; H.A. Bookenoogen, Interscience Publishers.
- 2) Kotakis, G. (1967) Rev. Fran. Corps Gras, 3, 143