



Araştırma Makalesi

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

Aslı YILDIRIM, Özlem ERDOĞDU, Aslı YORULMAZ*

Özet

Çalışmanın amacı rafinasyon işleminin ayçiçek yağının yağ asidi, sterol ve uçucu bileşen kompozisyonuna etkisinin belirlenmesidir. Bu amaçla ham ayçiçek yağı nötralizasyon, vaksların uzaklaştırılması, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon aşamalarından geçirilerek rafine edilmiştir. Çalışma sonuçları rafinasyon işlemi sonucunda ayçiçek yağının linoleik asit miktarı ile birlikte toplam çoklu doymamış yağ asidi miktarının azaldığını, oleik asit miktarının ise arttığını göstermiştir. Rafinasyon işlemi ile birlikte örneklerin toplam sterollerinde % 43.69 oranında bir kayıp meydana gelmiş, benzer bir düşüş başlıca steroller olan β -sitosterol, kampesterol ve stigmasterol için de kaydedilmiştir. Toplam uçucu bileşen miktarı rafinasyon işlemi ile % 14.51 azalmış, en yüksek uçucu bileşen miktarı ise ağartma aşamasında tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ayçiçek yağı, rafinasyon, sterol, uçucu bileşen, yağ asidi

The Effect of Refining Steps on Fatty Acid, Sterol and Volatile Composition of Sunflower Oil

Abstract

The aim of the study was to determine the effect of refining process on fatty acid, sterol and volatile composition of sunflower oil. For this purpose crude sunflower oil was refined through neutralization, dewaxing, bleaching, winterization and deodorization steps. Results of the study demonstrated that total polyunsaturated fatty acids decreased together with linoleic acid and the content of oleic acid increased. Total sterol content decreased by 43.69 % through refining and a similar reduction was recorded for β -sitosterol, campesterol and stigmasterol, which are the main sterols. Total amount of volatiles decreased by 14.51% during refining and the highest content of total volatile compounds were identified during bleaching step.

Keywords: Fatty acid, refining, sunflower oil, sterol, volatile compound

ORCID ID (Yazar sırasına göre)

0000-0001-5898-1209, 0000-0001-6081-0361, 0000-0003-4446-6585

Yayın Kuruluna Geliş Tarihi: 11.04.2019

Kabul Tarihi: 23.09.2019

*Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Aydın

E-posta: asliyorulmaz@adu.edu.tr

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

Giriş

Ayçiçek, ülkemizde ekimi yapılan yağlı tohumlu bitkiler içerisinde ekim alanı ve üretim bakımından ilk sırayı almaktadır. Ülkemizin bitkisel yağ üretiminin % 69'u, toplam sıvı yağ tüketiminin ise yaklaşık % 84'ü ayçiçek ile karşılanmaktadır (Gül ve ark., 2016). Ayçiçek tohumu yağ asidi bileşimi ve içeriğindeki minör bileşenler ile pek çok araştırmanın konusu olmuştur. Ayçiçek yağı tokoferol (vitamin E), fitosterol, polifenol ve karotenoid gibi önemli minör bileşenleri içermektedir (Gotor ve Rhazi, 2016).

Ham yağlar genellikle arzu edilmeyen bileşikler uzaklaştırmak için fiziksel veya kimyasal yöntemlerle rafine edilir. Rafinasyon işlemi birçok aşamadan oluşur. Bu basamaklar müsilaj giderme, nötralizasyon, renk açma ve koku gidermedir. Her bir basamakta yüksek sıcaklık veya kullanılan kimyasal maddelerin etkisiyle minör bileşiklerin bileşiminde ve miktarında önemli değişiklikler gerçekleşir. Müsilaj giderme aşamasında fosfolipitler büyük ölçüde uzaklaştırılırken, nötralizasyon aşamasında serbest yağ asitleri miktarı azalır. Renk açma işleminde peroksitler, klorofil ve karotenoid gibi bileşikler ayrılırken, son olarak koku giderme aşamasında bazı uçucu maddeler ayrılmaktadır (Ortega-Garcia ve ark., 2006).

Rafinasyon işleminin amacı arzu edilmeyen bileşikler uzaklaştırarak yağın raf ömrünü uzatmak olsa da, bu işlem aynı zamanda yağın bileşimindeki tokoferol ve fenolik bileşikler gibi yararlı pek çok bileşiğin kayba uğramasına neden olur (Alpaslan ve ark., 2001).

Yağ asidi bileşimi yağın besleyici değeri hakkında bilgi veren önemli bir parametredir (Mohdaly ve ark., 2017). Yapılan bazı çalışmalarda rafinasyon işlemi sırasında yağ asidi bileşiminde önemli bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir (Karabulut ve ark., 2005; Aluyor ve ark., 2009). Bununla beraber bazı çalışmalarda rafinasyon işlemi sonucunda toplam tekli doymamış yağ asidi miktarının arttığı, doymuş yağ asidi

miktarının ise yarı yarıya azaldığı bildirilmiştir (Mohdaly ve ark., 2017). Deodorizasyon aşamasında *cis* formda olan yağ asitlerinin *trans* forma dönüştüğü farklı çalışmalarda rapor edilmiştir (Ferrari ve ark., 1996; Taşan ve Demirci, 2003).

Bitkisel steroller (fitosteroller), desmetilsteroller grubunda yer alan bileşikler olup antibakteriyel, antifungal, antiinflamatuvar ve antitümör aktivitelerine sahip bileşiklerdir. Steroller bitkisel sıvı yağlarda saflık kontrolünde kullanılan minör bileşiklerdir ve ekonomik değeri yüksek yağlara daha ucuz yağlar katılarak yapılan taşışların belirlenmesinde sterol bileşiminden yararlanılmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar rafinasyon işleminin bitkisel sıvı yağların sterol bileşimini etkilediğini ortaya koymaktadır. Rafine ayçiçek yağında yapılan bir çalışmada rafinasyon işlemi ile toplam fitosterol miktarının % 60.3 oranında azaldığı ve en fazla düşüşün nötralizasyon aşamasında olduğu bildirilmiştir (Karaali, 1985). Mısır, soya ve kolza yağında yapılan bir çalışmada ise rafinasyon işlemi sonucunda üç yağda da toplam sterol miktarının sırasıyla % 36, % 18 ve % 24 oranında azaldığı gözlemlenmiştir (Ferrari ve ark., 1996).

Rafinasyon işlemi sterollere benzer şekilde yağların uçucu bileşen profilini de etkilemektedir. Lin ve ark. (1990) tarafından yapılan çalışmada ringa balığı yağının uçucu bileşenleri rafinasyon işlemi ile birlikte azalmış, Petrauskaitė ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada fiziksel rafinasyon işlemi ile birlikte hindistan cevizi yağında bulunan bazı uçucu bileşenlerin miktarının azaldığı bildirilmiştir. Kao ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmada soya yağında deodorizasyon sırasında oluşan başlıca kokulu uçucu bileşiklerin karbonilli bileşikler, özellikle de heptanal ve *cis*-4-heptanal olduğu rapor edilmiştir. Grob ve ark. (1994) ise rafinasyon sırasında ayçiçek yağında α -pinene, calarene ve kaur-16-ene bileşiklerinin kayba uğradığını ve bu bileşiklerin uygulanan 'hafif deodorizasyon' işlemiyle korunabileceğini bildirmişlerdir.

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

Bu çalışmanın amacı endüstriyel olarak uygulanan kimyasal rafinasyon aşamalarının ayçiçek yağındaki yağ asidi ve sterol bileşimi ile uçucu bileşen miktar ve kompozisyonuna etkisinin belirlenmesidir. Rafinasyon basamaklarının ayçiçek yağının kimyasal kompozisyonuna etkisini inceleyen çok sayıda çalışma olmasına rağmen, uçucu bileşenlere etkisinin incelendiği çalışma sayısı oldukça sınırlıdır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Ayçiçek yağı örnekleri Elita Gıda San. ve Tic. A.Ş.'ye (Adana, Türkiye) ait rafinasyon fabrikasından temin edilmiştir.

Rafinasyon İşlemi

Ayçiçek yağı nötralizasyon, vaksların uzaklaştırılması, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyondan oluşan işlemlerle rafine edilmiştir. Ayçiçek yağının yüksek vaks içeriği sebebiyle devakslama işlemi nötralizasyon ile birlikte uygulanmıştır. İlk aşamada ham yağ 80°C'ye ısıtılmış, ardından % 85'lik fosforik asit çözeltisi % 0.05 düzeyinde yağa eklenmiştir ve yağ 5-10 dakika süresince karıştırılmıştır. Daha sonra yağ, 15-16°Be' NaOH ile 15-20 dakika boyunca muamele edilmiştir. Nötralize yağ ardından bir sonraki tanka aktarılmış ve burada 3 aşamalı olarak 10-12°C'ye kadar soğutulduktan sonra arka arkaya 2 seperatörden geçirilerek yapısındaki vakslar uzaklaştırılmıştır. Bu aşamada oluşan sabun, soapstock tanklarına alınmıştır. Elde edilen soapstock, yağdan santrifüjleme ile alınmış ve yağ % 2 düzeyinde su ile yıkanarak tekrar santrifüjlenmiştir. Nötralize olan yağda kalan suyun uzaklaştırılması için yağ vakum kurutucularla kurutulmuştur. Ağartma aşamasında nötralize yağ 100-110°C'ye ısıtılmış ve % 0.4-0.8 düzeyinde ağartma toprağı ile karıştırılmıştır. Karışım, 30-45 dakika bekletildikten sonra filtre edilmiştir. Filtrasyon, 100-120°C'de 70 mbar vakum altında gerçekleştirilmiştir. Ardından, sonraki işlem olan vinterizasyon için yağ sıcaklığı 7-10°C'ye düşürülmüştür. Yağ, doymuş fraksiyonun ve mumların uzaklaştırılması için filtre edilmiştir. Son olarak ayçiçek yağı, 155-245°C arasında 2.5-4 mbar vakum

altında deodorize edilmiştir. Ayçiçek yağı örnekleri rafinasyon işleminin her bir basamağından, 100 ml olacak şekilde alınmış ve analizler gerçekleşene kadar -18°C'da azot altında muhafaza edilmiştir. Rafinasyon işlemi 2014 yılında gerçekleştirilmiştir.

Analizler

Yağ asidi bileşimi

Yağ asidi metil esterleri Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) (IUPAC, 1987) göre hazırlanmış ve gaz kromatografi cihazında (GC 2010, Shimadzu, Kyoto/Japan) analiz edilmiştir. Kromatografik ayırım DB-23 kapiler kolon (60 m uzunluk x 0.25 mm iç çap ve 0.25 µm film kalınlığı) (J&W Scientific) ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar yağ asitlerinin tüm yağ asitleri içerisinde yüzde dağılımı olarak belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak azot (1 ml/dakika) kullanılmıştır. Split oranı 80:1'dir. Kolon fırını, enjeksiyon bloğu ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 195, 230 ve 240°C'dir.

Sterol bileşimi

Ayçiçek yağlarının sterol bileşimleri AOCS Official Method Ch 6-91'e (AOCS, 2003) göre belirlenmiştir. Örneklere ilk olarak sabunlaştırma işlemi uygulanmış ve sabunlaşmayan madde kısmı dietil eter ile ekstrakte edilmiştir. Steroller ince tabaka kromatografi tekniği ile sabunlaşmayan madde fraksiyonundan ayrılmıştır. Ardından BSTFA (Bis trimetilsilil triflorasetamid) ile türevlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Trimetilsilillenen örnekler gaz kromatografi cihazında (GC 2010, Shimadzu, Kyoto/Japan) alev iyonlaştırmalı dedektör ile analiz edilmiştir. Sterollerin kromatografik ayırımı HP-5 kapiler kolon (30 m uzunluk, 0.32 mm iç çap, 0.25 µm film kalınlığı) ile gerçekleştirilmiştir. Kolon fırını, enjeksiyon bloğu ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 260, 280 ve 290°C'dir. Enjeksiyon hacmi 2 µL'dir. Split oranı 50:1 olarak ayarlanmıştır. İç standart olarak 5α-kolestan-3β-ol kullanılmıştır. Sterollerin g/kg miktarları aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{Sterol x} = \frac{Ax * ms}{As * m}$$

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

A_x = Sterol x için milimetre kare cinsinden pik alanı

A_s = İç standardın (5-kolestan-3 β -ol) milimetre kare cinsinden pik alanı

m_s = Eklenen iç standart miktarı (mg)

m = Tartılan yağ örneği miktarı (g)

Uçucu bileşiklerin analizi

Uçucu bileşenlerin profili statik tepe boşluğu gaz kromatografi kütle spektrometri yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Yağ örneklerinin tepe boşluğu analizi Agilent 7697A model (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, ABD) tepe boşluğu örnekleyici, Agilent 7820A model (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, ABD) gaz kromatografi cihazı ve Agilent 5975 model (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, ABD) kütle spektrometri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10 ml'lik yağ örneği 20 ml'lik viallere alınarak poli(tetrafloretilen) (PTFE)/silikon septumlarla kapatılmıştır. Ekstraksiyon parametreleri şu şekildedir: Fırın sıcaklığı 120°C; loop sıcaklığı 130°C; transfer hattı sıcaklığı 140°C; viallerin dengeye gelme zamanı 120 dakikadır. Kromatografik ayırma işlemi HP-5 MS kolon (30 m uzunluk, 0.25 mm iç çap ve 0.25 μ m film kalınlığı) (Chrom Tech., Apple Walley, MN, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklık programı ise şu şekildedir: Analitler 40°C sıcaklıkta 5 dakika tutulmuş; ardından sırasıyla 2°C/dakika artış ile 110°C' ye kadar çıkarılarak 1 dakika; 5°C/dakika artış ile 150°C' ye çıkarılarak 1 dakika; 10°C/dakika artış ile 250°C'ye çıkarılarak 20 dakika süresince tutulmuştur. Helyum taşıyıcı gazdır ve akış hızı 1 ml/dakika'dır. Uçucu bileşiklerin tanımlanması için Wiley kütüphanesindeki kütle spektrumları kullanılmıştır.

İstatistiki değerlendirme

Elde edilen veriler, SPSS 15.0 paket programı kullanılarak istatistiki değerlendirmeye tabi tutulmuş ve rafinasyon aşamaları arasındaki fark değerlendirilmiştir. Varyans analizi tekniği ile (ANOVA) grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiş, bu farklılığın önem derecesi ise Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılarak tespit edilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Yağ asidi bileşimi

Farklı rafinasyon basamaklarından elde edilen ayçiçek yağlarının yağ asidi bileşimleri Çizelge 1'de verildiği gibidir.

Ayçiçek yağının temel yağ asidi linoleik asit (C18:2) olup, tüm yağ örneklerinde % 63.81-65.34 değerleri arasında değişen değerler almıştır. Rafinasyon işleminin ilerlemesiyle birlikte yağ örneklerinin linoleik asit içeriklerinde düşüş olduğu tespit edilmiştir. Benzer bir düşüş Taşan ve Demirci (2003) tarafından yapılan çalışmada da bildirilmiş ve ham ayçiçek yağında % 62.09 olan linoleik asit miktarı rafinasyon sonunda % 61.93 değerine düşmüştür. Benzer şekilde Ferrari ve ark. (1996) mısır yağında deodorizasyon işlemi sonrasında linoleik asit miktarının azaldığını kaydetmişlerdir. Ancak Karaali (1985) tarafından yapılan çalışmada başlangıçta ayçiçek yağında % 61.4 olarak belirlenen linoleik asit miktarı, deodorizasyon sonrası % 62.3 değerine yükselmiştir.

Benzer bir düşüş, temel yağ asidinin linoleik asit olması nedeniyle çoklu doymamış yağ asidi miktarlarında da meydana gelmiştir. Gogolewski ve ark. (2000) rafinasyon sırasında düşük erusik asitli kanola yağının esansiyel çoklu doymamış yağ asitlerinde (linoleik ve linolenik asitler) önemli bir değişim meydana gelmediğini bildirmişlerdir.

İkinci baskın yağ asidi olan oleik asit (C18:1), % 24.73-26.52 arasında değişen değerler almıştır. Rafine edilmemiş yağlarda oleik asit miktarı rafine yağlara göre daha düşük bulunmuştur. Taşan ve Demirci (2003) ham ayçiçek yağında % 26.81 olarak belirledikleri oleik asit miktarının rafinasyon işlemi süresince % 26.48-26.84 arasında değiştiğini bildirmişler, rafinasyon sonunda ise % 26.84 değerine ulaştığını rapor etmişlerdir. Ortega-Garcia ve ark. (2006) ise yüksek oleik asitli aspir yağının oleik asit miktarının rafinasyon işlemi sonrasında ham yağa göre daha düşük düzeyde bulunduğunu rapor etmişlerdir. Ojeh (1981) ise rafinasyon

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

Çizelge 1. Farklı rafinasyon basamaklarından elde edilen ayçiçek yağlarının yağ asidi bileşimleri (%)

	C 14:0	C 15:0	C 15:1	C 16:0	C 16:1	C 17:0	C 17:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 20:1	DYA	TDYA	ÇDYA
Ham yağ	0.06 ^b ±0.0	0.01 ^a ±0.0	-	6.18 ^a ±0.1	0.07 ^a ±0.0	0.03 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	3.12 ^a ±0.0	24.73 ^a ±0.1	65.34 ^b ±0.3	0.10 ^a ±0.0	1.05 ^a ±0.0	0.18 ^a ±0.0	9.41 ^a ±0.1	25.01 ^a ±0.1	65.47 ^b ±0.3
Nötralizasyon	0.05 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	-	5.89 ^a ±0.0	0.07 ^a ±0.0	0.03 ^a ±0.0	0.02 ^a ±0.0	2.99 ^a ±0.0	26.52 ^b ±0.0	64.06 ^a ±0.0	0.03 ^a ±0.0	0.08 ^{ab} ±0.0	0.19 ^a ±0.0	8.98 ^a ±0.0	26.81 ^b ±0.0	64.18 ^a ±0.0
Vaksların uzaklaştırılması	0.06 ^b ±0.0	0.01 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	6.00 ^a ±0.3	0.08 ^{ab} ±0.0	0.04 ^a ±0.0	0.02 ^a ±0.0	3.04 ^a ±0.1	26.03 ^b ±0.5	64.29 ^{ab} ±0.9	0.08 ^a ±0.0	0.08 ^{ab} ±0.0	0.19 ^a ±0.0	9.14 ^a ±0.4	26.35 ^b ±0.6	64.42 ^{ab} ±1.0
Ağartma	0.06 ^b ±0.0	0.01 ^a ±0.0	-	6.02 ^a ±0.1	0.08 ^{ab} ±0.0	0.03 ^a ±0.0	0.02 ^a ±0.0	3.00 ^a ±0.1	26.27 ^b ±0.5	64.05 ^a ±0.5	0.09 ^a ±0.0	0.07 ^{ab} ±0.1	0.21 ^a ±0.0	9.12 ^a ±0.2	26.59 ^b ±0.5	64.19 ^a ±0.5
Vinterizasyon	0.05 ^{ab} ±0.0	0.01 ^a ±0.0	-	5.96 ^a ±0.4	0.10 ^b ±0.0	0.04 ^a ±0.0	0.02 ^a ±0.0	3.14 ^a ±0.0	26.28 ^b ±0.2	63.83 ^a ±0.2	0.14 ^a ±0.0	0.06 ^{ab} ±0.0	0.16 ^a ±0.1	9.21 ^a ±0.5	26.58 ^b ±0.3	64.06 ^a ±0.2
Deodorizasyon	0.06 ^b ±0.0	0.01 ^a ±0.0	-	6.13 ^a ±0.1	0.09 ^{ab} ±0.0	0.03 ^a ±0.0	0.02 ^a ±0.0	3.06 ^a ±0.1	26.33 ^b ±0.1	63.81 ^a ±0.1	0.05 ^a ±0.0	0.08 ^b ±0.0	0.16 ^a ±0.1	9.30 ^a ±0.1	26.62 ^b ±0.2	64.03 ^a ±0.0

Farklı simgeler rafinasyon basamakları arasındaki farkı ($p < 0.05$) sembolize etmektedir. (C 14:0 miristik asit, C 15:0 pentadekanik asit, C 15:1 pentadesenoik asit, C 16:0 palmitik asit, C 16:1 palmitoleik asit, C 17:0 heptadekanik asit, C 17:1 heptadesenoik asit, C 18:0 stearik asit, C 18:1 oleik asit, C 18:2 linoleik asit, C 18:3 linolenik asit, C 20:0 araşidik asit, C 20:1 eikosenoik asit, DY A: doymuş yağ asitleri, TDYA: tekli doymamış yağ asitleri, ÇDYA: çoklu doymamış yağ asitleri)

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

işlemi sonucunda kaju yağının oleik asit içeriğinin arttığını bildirmiştir.

Ayçiçek yağında en yüksek miktarda tespit edilen doymuş yağ asitleri palmitik (C16:0) ve stearik (C18:0) asitler olup, sırasıyla % 5.89-6.18 ve % 2.99-3.14 arasında değişen değerler almışlardır. Rafinasyon işlemi palmitik ve stearik asit miktarlarında önemli bir değişime neden olmamıştır. Taşan ve Demirci (2003) ayçiçek yağında rafinasyon işlemi sonucu palmitik ve stearik asit miktarlarının azaldığını bildirmişlerdir. Ancak Wang ve Johnson (2001) buğday ruşeymi yağında deodorizasyon sonucu palmitik ve stearik asit miktarlarının arttığını rapor etmişler, benzer şekilde Karabulut ve ark. (2005) fındık yağının rafinasyonu sırasında palmitik ve stearik asitlerde artış meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Aluyor ve ark. (2009) ise yer fıstığı yağının rafinasyonu sonrasında palmitik asit miktarının % 8.23'ten % 11.74'e yükseldiğini, stearik asit miktarının ise % 2.46'dan % 2.06'ya düştüğünü bildirmişlerdir. Pentadekanoik asit (C15:0), heptadekanoik asit (C17:0), heptadesenoik asit (C17:1), linolenik asit (C18:3), gadoleik asit (C20:1) de ayçiçek yağı örneklerinde düşük miktarlarda tespit edilmiş ve rafinasyon işlemi süresince miktarlarında anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir.

Sterol bileşimi

Farklı rafinasyon basamaklarından elde edilen ayçiçek yağlarının sterol bileşimleri Çizelge 2'de verildiği gibidir. Ayçiçek yağı örneklerinin toplam sterol miktarı 2860.60-5080.69 mg/kg arasında değişmiştir. Rafinasyon sırasında toplam sterol miktarında önemli bir düşüş meydana geldiği belirlenmiş ve rafinasyon işleminden sonra toplam sterollerde % 43.69 kayıp olduğu görülmüştür. Karaali (1985) tarafından yapılan çalışmada da rafinasyon işlemi ile birlikte ayçiçek yağında toplam sterol miktarının azaldığı kaydedilmiştir. Benzer şekilde Ferrari ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmada mısır, soya ve kanola yağlarının toplam sterol miktarları ham yağlarda sırasıyla 1113.9, 359.5, 820.6 mg/100 g olarak belirlenmiş ve rafinasyon

işlemi ile birlikte önemli düzeyde düşüş göstererek, rafinasyon sonrasında sırasıyla 715.3, 295.4, 393.0 mg/100 g olarak tespit edilmiştir. Phillips ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada da ham ayçiçek yağında 340 mg/100 g olarak tespit edilen toplam sterol miktarı rafinasyon işleminden geçmiş ayçiçek yağlarında düşüş göstererek 263 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Ayrıca Karabulut ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada rafinasyon sonrasında fındık yağının toplam sterol miktarının azaldığı, Gutfinger ve Letan (1974) tarafından yapılan çalışmada soya yağının toplam sterol miktarında rafinasyon sonucunda azalma meydana geldiği, Ortega-Garcia ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada ise yüksek oleik asitli aspir yağının rafinasyon öncesi 1513.71 mg/kg olarak tespit edilen toplam sterol miktarının rafinasyon sonrasında azaldığı ve 1227.49 mg/kg olarak saptandığı bildirilmiştir. Verhé ve ark. (2006) da rafinasyon işlemi ile birlikte farklı bitkisel yağlarda toplam sterol miktarının azaldığını bildirmişler ve bu durumun nedeninin steradienlerin ve disteril eterlerin oluşumundan kaynaklanmış olabileceğini rapor etmişlerdir.

Ayçiçek yağlarının temel sterolu β -sitosterol olup, örneklerde 1588.66-3352.84 mg/kg arasında değişen değerler almıştır. Toplam sterollerde olduğu gibi β -sitosterol miktarında da rafinasyon işlemi ile birlikte bir düşüş meydana gelmiştir. Verleyen ve ark. (2002) soya yağında rafinasyon işleminin toplam β -sitosterol miktarında önemli bir düşüşe neden olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer şekilde El-Mallah ve ark. (2011) pamuk yağında, Sawadikiat ve Hongsprabhas (2014) pirinç kepeği yağında rafinasyon sonucu β -sitosterol miktarının önemli düzeyde azaldığını bildirmişlerdir.

Ayçiçek yağı örneklerinde β -sitosterolden sonra en yüksek miktarda bulunan sterollerin kampesterol (295.65-498.82 mg/kg) ve stigmasterol (210.08-457.62 mg/kg) olduğu belirlenmiş ve β -sitosterole benzer şekilde rafinasyon işlemi sonrası miktarlarının azaldığı saptanmıştır. Van Hoed ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada pirinç

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

Çizelge 2. Farklı rafinasyon basamaklarından elde edilen ayçiçek yağlarının sterol bileşimleri (g/kg)

	Brassika sterol	24-metilen-kolesterol	Kampe sterol	Stigma sterol	Δ -7-kampesterol	Klerosterol	β -sitosterol	Sitostanol	Δ -5-avena sterol	Δ -5,24-stigma stadienol	Δ -7-stigma stenol	Δ -7-avena sterol	Toplam Steroller
Ham yağ	0.00 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	0.49 ^a ±0.2	0.46 ^a ±0.2	0.05 ^a ±0.0	0.03 ^a ±0.0	3.35 ^a ±1.4	0.01 ^a ±0.0	0.18 ^a ±0.1	0.03 ^a ±0.0	0.34 ^a ±0.2	0.13 ^a ±0.1	5.08 ^a ±1.5
Nötralizasyon	0.00 ^a ±0.0	0.00 ^a ±0.0	0.31 ^a ±0.0	0.28 ^{ab} ±0.0	0.07 ^a ±0.0	0.02 ^{ab} ±0.0	1.97 ^a ±0.0	0.02 ^b ±0.0	0.13 ^{ab} ±0.0	0.03 ^a ±0.0	0.40 ^a ±0.0	0.14 ^a ±0.0	3.39 ^{ab} ±0.0
Vaksların uzaklaştırılması	0.01 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	0.37 ^a ±0.2	0.32 ^{ab} ±0.1	0.05 ^a ±0.1	0.02 ^{ab} ±0.0	2.38 ^a ±1.1	0.01 ^a ±0.0	0.13 ^{ab} ±0.0	0.04 ^a ±0.0	0.31 ^a ±0.1	0.11 ^a ±0.1	3.76 ^{ab} ±1.2
Ağartma	0.04 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	0.50 ^a ±0.0	0.28 ^{ab} ±0.0	0.07 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	2.32 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	0.14 ^{ab} ±0.0	0.05 ^a ±0.0	0.40 ^a ±0.0	0.15 ^a ±0.0	3.98 ^{ab} ±0.0
Vinterizasyon	0.01 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	0.37 ^a ±0.0	0.28 ^{ab} ±0.0	0.07 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	2.06 ^a ±0.3	0.01 ^a ±0.0	0.13 ^{ab} ±0.0	0.05 ^a ±0.0	0.41 ^a ±0.0	0.15 ^a ±0.0	3.55 ^{ab} ±0.4
Deodorizasyon	0.00 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	0.30 ^a ±0.1	0.21 ^b ±0.1	0.05 ^a ±0.0	0.01 ^a ±0.0	1.59 ^a ±0.5	0.01 ^a ±0.0	0.10 ^b ±0.0	0.03 ^a ±0.0	0.40 ^a ±0.0	0.15 ^a ±0.0	2.86 ^b ±0.7

Farklı simgeler rafinasyon basamakları arasındaki farkı ($p < 0.05$) sembolize etmektedir

Çizelge 3. Farklı rafinasyon basamaklarından elde edilen ayçiçek yağlarının bazı uçucu bileşenleri (GC-MS-HS pik alanı $\times 10^{-6}$)

Uçucu bileşenler	Ham yağ	Nötralizasyon	Vaksların uzaklaştırılması	Ağartma	Vinterizasyon	Deodorizasyon
<i>Trans</i> -2-hekzen-1-al	17.57 ^a	27.74 ^a	14.32 ^a	-	-	25.46 ^a
1,4-pentadien	232.56 ^a	312.81 ^a	382.23 ^{ab}	826.06 ^c	168.15 ^a	783.21 ^{bc}
Bisiklo[2.2.1]heptan, 2-metil-, ekzo-	54.78 ^a	143.65 ^{ab}	36.39 ^a	395.41 ^b	87.46 ^a	187.07 ^{ab}
7-Oksabisiklo[4.1.0]heptan, 2-metilen-	47.09 ^a	98.44 ^{ab}	137.06 ^{ab}	279.40 ^c	98.17 ^{ab}	142.66 ^b
2-oktin	61.06 ^a	187.64 ^{bc}	152.16 ^{ab}	282.58 ^c	54.66 ^a	79.17 ^a

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

kepeği yağının deodorizasyonu sonucu ham pirinç kepeği yağına göre toplam kampesterol ve kampestanol miktarı ile birlikte stigmasterol miktarının da azaldığı kaydedilmiştir.

24-metilen kolesterol, Δ -7-kampesterol, Δ -5,24-stigmastadienol, Δ -7-stigmastenol, Δ -7-avenasterol de örneklerde düşük miktarlarda belirlenmiş ancak rafinasyon işlemi sırasında anlamlı bir değişikliğe uğramamışlardır.

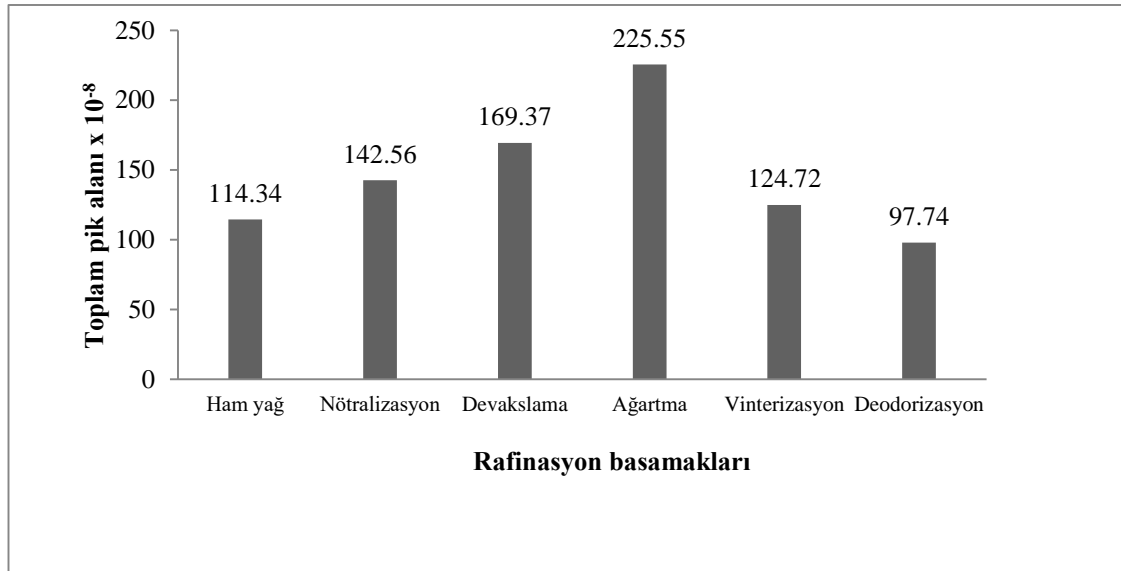
Uçucu bileşikler

Farklı rafinasyon basamaklarından elde edilen ayçiçek yağlarının bazı uçucu bileşenlerine ait toplam pik alanları Şekil 1'de verildiği gibidir. Rafinasyon işlemi süresince en yüksek uçucu bileşen miktarı ağartma aşamasında belirlenmiştir. Rafinasyon işlemi sonrasında ise toplam uçucu bileşen miktarında % 14.51 oranında bir azalma olduğu tespit edilmiştir.

Ayçiçek yağı örneklerinde bulunan bazı uçucu bileşenlerin pik alanları Çizelge 3'te verildiği gibidir. En fazla miktarda tespit edilen uçucu bileşik 1,4-pentadien'dir.

Ayrıca 7-oksabisiklo[4.1.0]heptan, 2-metilen, 2-oktin ve bisiklo[2.2.1]heptan, 2-metil-, ekso- uçucu bileşenleri de önemli miktarda tespit edilmiştir. Bisiklo[2.2.1]heptan, 2-metil-, ekzo-, 7-okzabisiklo[4.1.0]heptan, 2-metilen ve 2-oktin miktarları deodorizasyon sonrasında önemli düzeyde artmıştır. Yorulmaz (2018) tarafından yapılan çalışmada pirina yağının deodorizasyonu sonucu benzer şekilde bisiklo[2.2.1]heptan, 2-metil-, ekzo- miktarının azaldığı, 2-oktin miktarının ise arttığı rapor edilmiştir. Ancak 7-okzabisiklo[4.1.0]heptan miktarı deodorizasyon ile birlikte önemli düzeyde azalmıştır. Oğraş ve ark. (2018) fındık yağında rafinasyon işleminin bazı uçucu bileşenlerin miktar ve sayısını azalttığını bildirmişlerdir.

Toplam uçucu bileşen miktarında olduğu gibi ağartma aşamasında genel olarak her bir uçucu bileşimin miktarı artmıştır ve rafinasyon işleminin bir sonraki aşaması olan vinterizasyon işleminden sonra tekrar azalmıştır.



Şekil 1. Ayçiçek yağlarının bazı uçucu bileşenlerine ait toplam pik alanları

Sonuçlar

Çalışmada rafinasyon işlem basamaklarının ayçiçek yağının yağ asidi, sterol ve uçucu

bileşen profiline etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, ayçiçek yağlarının bazı yağ asitlerinin rafinasyon işleminden

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

etkilendiğini ortaya koymuştur. Örneklerin linoleik asit miktarı ile toplam çoklu doymamış yağ asidi miktarı rafinasyon işlemi ile birlikte azalırken, oleik asit miktarı artış göstermiştir. Bununla birlikte toplam sterol miktarı ile β -sitosterol, kampesterol ve stigmasterollerin miktarlarında rafinasyon işlemi ile birlikte azalma meydana gelmiştir. Benzer şekilde rafinasyon işlemi sonrasında, yağ örneklerinin toplam uçucu bileşen miktarında da azalma meydana geldiği kaydedilmiştir. Örneklerde en fazla miktarda tespit edilen uçucu bileşiğin 1,4-pentadien olduğu belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçların ayçiçek yağında rafinasyon işlemi ile ilgili daha sonra yapılacak olan çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Alpaslan, M., Tepe, S., Şimşek, O. (2001) Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil. *Int J Food Sci Tech* 36: 737-739.
- Aluyor, E. O., Aluyor, P., Ozigagu, C. E. (2009) Effect of refining on the quality and composition of groundnut oil. *African Journal of Food Science* 3: 201-205.
- AOCS. (2003) Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society AOCS Press, Champaign.
- El-Mallah, M. H., El-Shami, S. M., Hassanien, M. M. M., Abdel-Razek, A. G. (2011). Effect of chemical refining steps on the minor and major components of cottonseed oil, *Agric. Biol. JN Am*, 2: 341-349.
- Ferrari, R. A., Schulte, E., Esteves, W., Brühl, L., Mukherjee, K. D. (1996) Minor constituents of vegetable oils during industrial processing, *J Am Oil Chem Soc* 73: 587-592.
- Gogolewski, M., Nogala-Kalucka, M., Szeliga, M. (2000). Changes of the tocopherol and fatty acid contents in rapeseed oil during refining. *Eur Food Res Technol* 102: 618-623.
- Gotor, A. A., Rhazi, L. (2016) Effects of refining process on sunflower oil minor components: a review. *Oilseeds and Fats, Crops and Lipids*, 23: 207.
- Grob, K., Biedermann, M., Bronz, M., Schmid, J. P. (1994). Recognition of mild deodorization of edible oils by the loss of volatile components. *Z Lebensm Unters For* 199: 191-194.
- Gutfinger, T., Letan, A. (1974). Quantitative changes in some unsaponifiable components of soya bean oil due to refining. *J Sci Food Agr* 25: 1143-1147.
- Gül, V., Öztürk, E., Polat T. (2016) Günümüz Türkiye'sinde bitkisel yağ açığını kapatmada ayçiçeğinin önemi. *Alnteri Zirai Bilimler Dergisi*, 30: 70 -76.
- IUPAC. (1987) Standard Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivates, International Union of Pure and Applied Chemistry, 7th edition, IUPAC Method 2.301, Blackwell Scientific Publications.
- Karaali A. (1985) The effects of refining on the chemical composition of Turkish sunflower seed oil. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 87: 112-117.
- Kao, J. W., Hammond, E. G., White, P. J. (1998). Volatile compounds produced during deodorization of soybean oil and their flavor significance. *J Am Oil Chem Soc*, 75: 1103-1107.
- Karabulut, I., Topcu, A., Yorulmaz, A., Tekin. A., Ozay, D. S. (2005) Effects of the industrial refining process on some properties of hazelnut oil. *Eur J Lipid Sci Tech* 107: 476-480.
- Lin, C. F., Hsieh, T. C. Y., Crowther, J. B., Bimbo, A. P. (1990). Efficiency of removing volatiles from menhaden oils by refining, bleaching, and deodorization. *J. Food Sci* 55: 1669-1672.
- Mohdaly A. A. E. R., Seliem, K. A. E. H., Maher, A. E. M., EL-Hassan, A., Mahmoud, A. A. T. (2017) Effect

Rafinasyon İşlem Basamaklarının Ayçiçek Yağının Yağ Asidi, Sterol ve Uçucu Bileşen Kompozisyonuna Etkisi

- of refining process on the quality characteristics of soybean and cotton seed oils. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 6: 207-222.
- Oğraş, Ş. Ş., Kaban, G., Kaya, M. (2018). Volatile compounds and fatty acid composition of crude and refined hazelnut oils *Ziraat Fakültesi Dergisi, Atatürk Üniversitesi* 49: 104-110.
- Ojeh, O. A. (1981). Effect of refining on the physical and chemical properties of cashewkernel oil, *Int J Food Sci Tech* 16: 513-517.
- Ortega-García, J., Gámez-Meza, N., Noriega-Rodríguez, J. A., Dennis-Quiñonez, O., García-Galindo, H. S., Angulo-Guerrero, J. O., Medina-Juárez, L.A. (2006) Refining of high oleic safflower oil: Effect on the sterols and tocopherols content. *Eur Food Res Technol* 223: 775-779.
- Petrauskaitė, V., De Greyt, W. F., Kellens, M. J. (2000). Physical refining of coconut oil: effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss. *J Am Oil Chem Soc* 77: 581-586.
- Phillips, K. M., Ruggio, D. M., Toivo, J. I., Swank, M. A., Simpkins, A. H. (2002). Free and esterified sterol composition of edible oils and fats, *J Food Compos Anal* 15: 123-142.
- Sawadikiat, P., Hongsprabhas, P. (2014). Phytosterols and γ -oryzanol in rice bran oils and distillates from physical refining process, *Int J Food Sci Tech* 49: 2030-2036.
- Taşan, M., Demirci, M. (2003) Trans FA in sunflower oil at different steps of refining. *J Am Oil Chem Soc* 80: 825-828.
- Van Hoed, V., Depaemelaere, G., Ayala, J. V., Santiwattana, P., Verhé, R., De Greyt, W. (2006). Influence of chemical refining on the major and minor components of rice bran oil. *J Am Oil Chem Soc* 83: 315-321.
- Verhé, R., Verleyen, T., Van Hoed, V., De Greyt, W. (2006). Influence of refining of vegetable oils on minor components, *J Oil Palm Res* 4: 168-179.
- Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhé, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W. (2002). Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols, *J Am Oil Chem Soc* 79: 947-953.
- Yorulmaz, A. (2018). Influence of industrial refining on some characteristics of olive pomace oil, *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 95: 167-172.
- Wang, T., Johnson, L. A. (2001). Refining high-free fatty acid wheat germ oil, *J Am Oil Chem Soc* 78: 71-76.