

Bitkisel Yağ Rafinasyonunda Yeni Bir Yaklaşım: Minimal Rafinasyon

Fahri Yemişcioğlu, Onur Özdikicierler ✉, Aytaç Saygın Gümüşkesen

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

Geliş Tarihi (Received): 23.05.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 03.08.2016

✉ *Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): onur.ozdikicierler@ege.edu.tr (O. Özdikicierler)*

☎ 0 232 311 30 26 📠 0 232 342 75 92

ÖZ

Bitkisel yağlar triaçilgliserollerin yanında, miktarı düşük olmakla beraber yağın kalitesini etkileyen minör bileşenleri de içermektedir. Yapışkan maddeler, serbest yağ asitleri, oksidasyon ürünleri, renk maddeleri gibi istenmeyen bileşenlerin yağdan uzaklaştırılmasında, kimyasal ve fiziksel rafinasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak rafinasyon kademelerinde, işlem koşullarına da bağlı olarak tokoller, fenolik maddeler, bitkisel steroller, skualen gibi insan sağlığı açısından önemli olan bazı biyoaktif bileşenlerde de kayıplar meydana gelmektedir. Bu derlemenin ilk bölümünde, bitkisel yağlardaki bazı biyoaktif bileşenlerin yapısal özellikleri ile bu bileşenlerde rafinasyon kademelerinde oluşan nitel/nicel değişimler, ikinci bölümünde ise yağın trigliserit yapısında ve biyoaktif bileşenlerinde en az değişimin amaçlandığı yeni rafinasyon yaklaşımlarından minimal rafinasyon ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal rafinasyon, Fiziksel rafinasyon, Biyoaktif bileşenler, Minimal rafinasyon

A New Approach in Edible Oil Refining: Minimal Refining Method

ABSTRACT

Vegetable oils consist mainly of triacylglycerols but also contain considerable amount of desirable and undesirable minor components. Crude vegetable oils are subjected to chemical or physical refining operations to remove undesirable components such as gums, free fatty acids, oxidative products, and pigments. However, desirable health promoting bioactive compounds are also removed or reduced during refining operations such as tocopherols, phenolic components, plant sterols, and squalene. First part of this review describes chemical composition of bioactive compounds and qualitative/quantitative changes in bioactive components during refining stages. Second part deals with a minimal refining method, a new approach in edible oil refining designed to give less hazard to chemical structure of triglycerides and bioactive compounds.

Keywords: Chemical refining, Physical refining, Bioactive compounds, Minimal refining

GİRİŞ

Bitkisel kaynaklı tohum ve meyvelerden elde edilen ham yağların rafinasyonu, yağın yapısındaki istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması ya da miktarlarının kabul edilebilir düzeye düşürülebilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Rafinasyon işlemi, kimyasal ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır. Kimyasal rafinasyonun ilk kademesinde ham yağdaki hidrate olabilen ve olamayan fosfolipitlerin su ve/veya

fosforik asit ile uzaklaştırıldığı yapışkan maddelerin giderilmesi (degumming) işlemi uygulanmakta, ikinci kademe alkali çözeltilerle gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi ile yağın serbest yağ asidi içeriği istenilen düzeye düşürülmekte, üçüncü kademe ağartma toprakları kullanılarak renk açma işlemi gerçekleştirilmekte, son kademe ise yağdaki istenmeyen tat ve koku maddeleri, kalan serbest yağ asitleri ve diğer safsızlıklar deodorizasyon işlemi ile yağdan uzaklaştırılmaktadır. Fiziksel rafinasyonun ilk iki

kademelerini yapışkan maddelerin giderilmesi ve renk açma işlemi oluşturmaktadır, son kademede ise asitlik giderme ve deodorizasyon işlemleri tek kademede su buharı distilasyonu ile gerçekleştirilmektedir [1]. Serbest yağ asidi içeriği %3.5'in üzerinde olan yağlarda; rafinasyon kayıpları, işletme giderleri ve sabunun oluşturduğu atık sorunu birlikte değerlendirildiğinde fiziksel rafinasyon yöntemi tercih edilmektedir [1-3].

Rafinasyon işlemi sırasında istenmeyen bileşenler yağdan uzaklaştırılırken ya da miktarları kabul edilebilir düzeye düşürülürken; yağda bulunan biyoaktif özellikteki bileşenler (tokoferoller, fenolik maddeler, steroller, skualen vb.) nitel ve nicel olarak kayba uğramakta, konjugasyon ve trans izomerizasyon reaksiyonları meydana gelmekte, bir proses bulaşanı olan 3-MCPD (3-monokloropropan 1,2 diol) oluşabilmektedir.

Bu derlemenin ilk bölümünde yağda bulunan biyoaktif bileşenlerin yapısal özellikleri ile bu bileşenlerde rafinasyon kademelerinde oluşan nitel ve nicel değişimler; ikinci bölümünde ise yağın trigliserit yapısında ve biyoaktif bileşenlerinde en az değişimin amaçlandığı yeni rafinasyon yaklaşımlarından minimal rafinasyon ele alınmıştır.

YAĞDAKİ BİYOAKTİF BİLEŞENLER ve BU BİLEŞENLERDE RAFİNASYON İŞLEMİ SİRASINDA OLUŞAN DEĞİŞİMLER

Bitkisel kaynaklı yağların en önemli bileşeni triaçilgliserollerdir. Yağlar ayrıca serbest yağ asitleri, monoaçilgliseroller, diaçilgliseroller, fosfolipidler, serbest ve esterleşmiş bitkisel steroller, fenolik maddeler, triterpen alkoller, tokoller (tokoferoller, tokotrienoller), hidrokarbonlar (skualen, karotenler vb.), iz metaller (demir, sülfür, bakı vb.), oksidasyon ürünleri, yapışkan maddeler, vakslar, pestisit kalıntıları, tat ve koku bileşenleri gibi minör bileşenleri de içermektedir [4]. Bu bileşenlerden; tokoller, fenolik maddeler, bitkisel steroller, karotenler ve skualen yağda bulunan en önemli biyoaktif bileşenlerdir.

Tokoller

Bitkisel yağların biyoaktif bileşenlerinden tokoller, bitkisel dokularda yaygın olarak bulunan monofenolik ve lipofilik bileşiklerdir. Tokoferoller ve tokotrienollerden oluşan tokoller, E vitamini aktivitesine sahiptir. Tokol bileşiklerinin ana türevleri olan tokoferoller; 5,7 veya 8. kroman halkalarında bir veya daha fazla sayıda metil grubu içerirler. Metil gruplarının sayısı ve pozisyonuna bağlı olarak tokoferoller ve tokotrienoller çeşitli sınıflara ayrılmaktadır. Tokoferollerin α -izomeri; 5,7,8 trimetil, β -izomeri; 5,8 dimetil, γ -izomeri; 7,8 dimetil, δ -izomeri; 8 metil gruplarını içermektedir. Bitkisel yağlarda en çok α -tokoferol ve γ -tokoferol bulunmaktadır. Beslenme açısından E vitamini aktivitesi yüksek olan α -tokoferolün, *in vivo* antioksidan etkinliğinin diğer izomerlerinden daha yüksek olduğu, *in vitro* antioksidan etkinliği daha yüksek olan γ -tokoferol'ü yüksek oranda içeren yağların ise oksidasyona karşı daha dayanıklı olduğu bilinmektedir [4-7]. Tokoferoller; hem vitamin aktivitesi göstermeleri hem antioksidan özellikleri nedeniyle A vitamini, β -

karoten ve esansiyel yağ asitlerini de oksidasyona karşı korumaktadır [8]. Ancak yüksek tokoferol konsantrasyonunda ve demir, bakır gibi metallerin varlığında tokoferollerin prooksidan etki gösterdikleri belirtilmektedir [9].

Yağlı tohumların tokoferol içeriğinin; tohumun genotipine, iklimsel koşullara, yağlı tohumun ve yağın depolanma koşullarına, ham ve rafine yağın üretim yöntemlerine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir [4, 8, 10]. Bitkisel yağların tokoferol bileşimi ise yağ asidi kompozisyonlarından bağımsız olarak farklılık göstermektedir [11]. Bitkisel yağlardan soya yağı, kanola yağı, ayçiçeği yağı ve mısır yağı tokoferoller, palm yağı ise özellikle α -, γ -, ve δ -tokotrienollerini yüksek miktarda içermektedir [12].

Bitkisel yağların tokoferol içeriğinde oluşan kayıp; 240°C'den daha yüksek sıcaklıklarda termal yıkılıma uğramaları ya da oksidatif veya kimyasal tepkimelerle tokoferol esterlerin oluşması ile meydana gelmektedir [13]. Tokoferoller; ışık, sıcaklık, alkali, metal kontaminasyonu gibi etmenlerden, yağ işleme/depolama koşullarından etkilenerek kolaylıkla okside olmakta ve tokokinonlara dönüşmektedir [8].

Yağların tokoferol içeriklerinde kimyasal ve fiziksel rafinasyon kademelerinde oluşan nitel ve nicel değişikliklerin belirlenmesi amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Fındık yağının kimyasal rafinasyonunda toplam tokoferol miktarındaki en büyük kaybın nötralizasyon kademesinde meydana geldiği, rafinasyon sürecindeki toplam kaybın ise %10 olduğu saptanmıştır [14]. Ayrıca tokoferoller uçuculukları yüksek olduğu için rafinasyon işleminin özellikle deodorizasyon kademesinde distilata geçerek rafine yağdaki miktarları azalmaktadır [6, 9, 15]. Deodorizasyon sıcaklığı, süresi, basıncı ve kullanılan buhar miktarı, tokoferollerde oluşan kayıp üzerinde etkili olmaktadır [16-18]. Deodorizasyon sıcaklığının 240°C'den 260°C'ye yükselmesi ile toplam tokoferol kaybının %25'den %84'e yükseldiği belirtilmektedir. Ayçiçeği yağı ile yapılan bir çalışmada toplam tokoferol miktarında oluşan kaybın alkali asitlik giderme aşamasında %16.3, deodorizasyon kademesinde %20.2, tüm rafinasyon kademelerinde de toplam %43.6 olduğu saptanmıştır. Renk açma aşamasında tokoferollerde oluşan kayıp, kullanılan ağartma toprağının çeşidine ve miktarına bağlı olarak adsorplanma ya da okside olma şeklinde meydana gelmektedir [7]. Kolza yağı ile yapılan bir çalışmada, rafinasyon işlemi sırasında tokoferollerin %30 oranında kayba uğradığı belirtilmektedir. Kaybın yaklaşık 2/3'ünün gerek distilasyon gerek termal oksidasyon nedeniyle deodorizasyon kademesinde meydana geldiği, 1/3'lük kaybın ise alkalilerle yapılan asitlik giderme ve renk açma kademelerinde olduğu saptanmıştır [19]. Rafinasyon işlemi ile toplam tokoferol kaybının mısır, soya ve kolza yağları için sırasıyla %57, 14 ve 36 olduğu bildirilmiştir [8]. Ayçiçeği yağının fiziksel rafinasyonu sırasında toplam tokoferol miktarındaki azalma; yapışkan maddelerin giderilmesi aşamasında %6, renk açma işleminde %7.6, vinterezasyonda %1.6, buhar distilasyonu kademesinde ise %24.6 olarak belirlenmiştir [16]. Yer fıstığı yağı ile yapılan bir

çalışmada da rafinasyon işlemi ile toplam tokollerde %90.5 oranında kaybın olduğu, en yüksek kaybın da deodorizasyon kademesinde meydana geldiği belirtilmektedir [20].

Fenolik Maddeler

Bitkilerde fizyolojik ve morfolojik önemi olan ve biyoaktif özellik gösteren fenolik maddeler, yapısal olarak bir veya birden fazla sayıda hidroksil (-OH) grubun bağlandığı aromatik halka içeren, basit fenolik moleküllerden oldukça yüksek polimerize bileşiklere kadar geniş bir aralıkta yer alan bileşiklerdir. Doğal olarak oluşan fenolik maddeler; bir veya daha fazla sayıdaki fenolik grupların monosakkaritler ve polisakkaritler ile oluşturdukları konjuge formunda, ya da ester ve metil ester türevleri şeklinde bulunurlar [21].

Zeytinyağının en önemli biyoaktif bileşeni olan hidrofilik özellikteki fenolik maddelerin miktarı; zeytinin çeşidine, meyvenin olgunlaşma derecesine, iklimsel koşullara, zeytinyağı üretim teknolojisine ve depolama koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [22]. İkincil metabolit ürünler olan fenolik maddeler, zeytinyağının besleyici ve duyuşal özellikleri üzerinde etkili olmaktadır [23]. Aktif hidrofilik grup içeren polifenollerden tirozol, hidroksitirozol, basit fenolik asitler, tirozol ve hidroksitirozölün esterleşmiş türevleri zeytinyağında en yaygın olarak bulunan bileşiklerdir. Polifenollerin özellikle orto-difenollerin, zeytinyağının oksidatif stabilitesinin yüksek olmasında etkili olduğu bilinmektedir. Ayrıca orto-difenol veya türevlerinin bulunduğu bir yağ matrisine α -tokoferol ilave edilmesinin sinerjistik etki gösterdiği belirlenmiştir. Polifenollerin radikal süpürücü etkisi yanında fotoksidasyonu da engellediği bilinmektedir [24]. En önemli polifenol türevlerinin kolza yağında; sinapik asidin dekarboksilasyonu ile oluşan 2,6-dimetoksi-4-vinilfenol (257 μ g/100g) ve ferulik asit (5.6 μ g/100g), kabak çekirdeği yağında; vanilik asit (11.4 μ g/100g), mısır yağında; ferulik asit (5.8 μ g/100g) olduğu belirtilmektedir [25]. Toplam fenolik madde miktarı; soya yağında 79 mg galik asit/kg yağ, kanola yağında 124 mg galik asit/kg yağ [26], palm meyvesinde 8397 mg galik asit/100g [27], kolza yağında ise 20-43 mg sinapik asit/100 g yağ [28] olarak belirlenmiştir.

Bitkisel yağların rafinasyonu sırasında polifenoller önemli ölçüde kayba uğramaktadır. Zacchi ve Eggers [29], hidrate olabilen ve hidrate olamayan fosfolipitlerin kolza yağından uzaklaştırılması amacıyla uygulanan yapışkan maddelerin giderilmesi işleminin, toplam polifenol miktarında çok az bir değişime neden olduğunu saptamışlardır. Kimyasal rafinasyonun alkalilerle gerçekleştirilen asitlik giderme aşamasında ise kolza yağındaki polifenollerin tümüne yakın kısmı yağdan uzaklaşmaktadır. Özellikle orto-difenollerde (hidroksitirozol, kateşol, hidroksitirozol asetat) oluşan kaybın önemli kısmının, alkalilerle gerçekleştirilen asitlik giderme, sabunun nötr yağdan su ile yıkama işlemi ile uzaklaştırılması ve vintilizasyon aşamalarında meydana geldiği saptanmıştır. Hidroksitirozol ve kateşol'ün sudaki çözünürlüklerinin yüksek olması ve alkali ortamda kolayca okside olmaları kayıp miktarını

artırmaktadır. Ancak suda çözünürlükleri düşük olan lignanların da bu aşamada kayba uğradıkları saptanmıştır. Flavonoidlerden luteolin ve apijeninde asitlik giderme işlemiyle oluşan kaybın %100'e ulaştığı belirlenmiştir. Asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı ile gerçekleştirilen renk açma işlemiyle ise kullanılan ağartma toprağının miktarı arttıkça, toplam polifenol içeriğindeki azalmanın yükseldiği ve kaybın %30-40 oranına ulaştığı bulunmuştur. Kimyasal ve fiziksel rafinasyonun son kademesini oluşturan deodorizasyon ve su buharı distilasyonu işlemlerinde ise yüksek sıcaklığın da etkisiyle (>180°C) yağda kalan polifenollerin önemli kısmı kayba uğramaktadır. Yağın sıcaklığının deodorizasyon sıcaklığına ulaşması sürecinde, zeytinyağındaki tirozol ve 4-etilfenol miktarında %50 azalmanın olduğu saptanmıştır. Deodorizasyon süresince bu kayıp devam etmekte, rafine yağda iz miktarda polifenol kalmaktadır [30].

Bitkisel Steroller

Bitkisel steroller, ham yağların sabunlaşmayan kısmının en önemli bileşenidir. Steroller; serbest formda ya da yağ asitleri, ferulik asit, glukosid gibi diğer moleküllerle esterleşmiş formda bulunmaktadır [4, 31, 32]. Serbest ve esterleşmiş formda bulunan sterollerin fiziksel özellikleri ve fizyolojik etkileri farklılık göstermektedir. Serbest sterollerden farklı olarak steril esterler yağ-su karışımlarında kolayca çözünebildikleri için sterol ve stanol esterlerce zenginleştirilmiş margarin formülasyonunda kullanılmaktadır [33].

Bitkisel yağlarda bulunan başlıca steroller; β -sitosterol, kampesterol ve stigmasterol'dür [34]. Özellikle β -sitosterol, toplam sterollerin %38-91'ini oluşturmaktadır. Kolza/kanola yağında brassikasterol de bulunmaktadır. Bitkisel yağlarda iz miktarda kolesterol (<3 mg/100g) ve çok az miktarda Δ^5 -avenasterol, sitostanol ve kampestenol varlığı da saptanmıştır. Sterol kompozisyonu her bitkisel yağ için parmak izi özelliği taşımakta olup yağların başka yağlarla taşımasının saptanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [31].

Bitkisel sterollerin kolesterol düşürücü ve antikarsinojenik etkisi olduğu bilinmektedir. Ayrıca Δ^5 -avenasterol, yüksek sıcaklığa maruz kalan yağlarda anti-polimerizasyon aktivitesi göstermekte ve yağın oksidatif stabilitesini yükseltmektedir [4]. Özellikle soya yağı, ayçiçeği yağı, mısır yağı gibi çoklu doymamış yağ asitlerini yüksek oranda içeren yağların termal stabilitesi ile sterol içeriği arasında ilişki olduğu belirlenmiştir [32].

Rafinasyon işleminin nötralizasyon ve deodorizasyon kademeleri toplam ve serbest formdaki sterol miktarında azalmaya, esterleşmiş formdaki sterol miktarında ise artışa neden olmaktadır. Alkalilerle gerçekleştirilen asitlik giderme işlemiyle oluşan sabunun yağdan yıkanarak uzaklaştırılması aşamasında steroller de kayba uğramaktadır. Yüksek sıcaklığın ve düşük basıncın uygulandığı deodorizasyon kademesinde serbest sterollerde oluşan kayıp, distilasyon, esterifikasyon ve kısmi dehidrasyon ile meydana gelmektedir. Soya yağının fiziksel rafinasyonunda deodorizasyon sıcaklığının 220°C'den 260°C'ye

yükselmesi ile toplam sterol kaybının %67.7'den, %90.4'e ulaştığı saptanmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta sterollerin serbest yağ asitleri ile esterleşmesi sonucu, steril ester fraksiyonu %40 oranında artış göstermektedir. Bu nedenle; sabun ve deodorizasyon distilatı steroller açısından zengindir. Sterollerde oluşan kayıp deodorizasyon aşamasında uygulanan yüksek sıcaklıktan kaynaklanırken, renk açma aşamasında kullanılan ağartma toprağının asitliği sterol kaybı üzerinde etkili olmaktadır [6]. Her iki durumda da sterollerin dehidrasyonu sonucu steradienler ve disteril esterleri meydana gelmekte, bu bileşenler ise yağın renginin açılmasına ve koku oluşumuna neden olmaktadır [7, 13].

Hidrokarbonlar

Bitkisel yağlar; orjinlerine göre nitel ve nicel olarak farklılık gösteren, polaritesi düşük, yağın sabunlaşmayan bileşenlerinden olan hidrokarbon fraksiyonlarını içermektedir. Bitkisel yağlarda bulunan başlıca hidrokarbonlar; alifatik ve terpenik hidrokarbonlar, uçucu hidrokarbonlar, düşük molekül ağırlıklı aromatik hidrokarbonlar, steroidal hidrokarbonlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, skualen ve türevleri ile karotenler olarak sıralanabilir [35].

Skualen (2,6,10,15,19,23-hekzametil-2,6,10,14,18,20-tetrakosahekzaen), balık karaciğeri yağında doğal olarak oluşan terpenoid hidrokarbondur [36]. Zeytinyağı ve kabak çekirdeği yağı da yüksek miktarda skualen içermektedir. Zeytinyağının skualen içeriğinin 500-700 mg/kg yağ olduğu bilinmektedir [37]. Kabak çekirdeği yağı ise yaklaşık 890 mg/kg yağ skualen içermektedir [38]. Polifenoller, tokoferoller gibi skualen de içerdiği aktif gruplar nedeniyle yağın oksidatif stabilitesi üzerinde etkilidir. Aktif antioksidan maddelerin bulunmadığı durumlarda skualenin, düşük sıcaklıkta ve karanlıkta orta düzeyde de olsa antioksidan aktivitesi gösterdiği saptanmıştır [24]. Ayrıca skualen; kanser riskini azaltması, kolesterol düzeyini düşürmesi gibi etkileri nedeniyle insan sağlığı açısından da önemli bir bileşendir [39].

Bitkisel yağlara uygulanan rafinasyon işlemi sırasında skualen de kayba uğramaktadır. Nergiz ve Çelikkale [40], zeytinyağı, ayçiçeği yağı, kolza yağı, mısır yağı ve soya yağının skualen içeriğinde rafinasyon sırasında toplam %19.1-40.9 arasında değişen oranlarda azalma olduğunu belirtmektedir. Skualen kaybının en yüksek olduğu rafinasyon kademesinin deodorizasyon olduğu, bunu alkali asitlik giderme kademesinin takip ettiği saptanmıştır. En az kaybın ise vinterizasyon kademesinde olduğu belirtilmektedir [40]. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen fiziksel rafinasyon işleminde skualen kaybı yükselmektedir. Ayrıca rafinasyon işlemi sırasında sıcaklığın ve ağartma toprağının etkisi ile skualenin izomerleri meydana gelmektedir [41].

Karotenoidler, yağın sabunlaşmayan bileşenlerinden olup karotenler ve ksantofiller olmak üzere iki guruba ayrılmaktadır. Karotenler saf hidrokarbonlar, ksantofiller

ise karotenlerin polar yapıdaki oksijenli türevleri olarak tanımlanmaktadır. Karotenlerden β -karoten; A vitamini aktivitesi göstermekte olup klorofil kaynaklı fotooksidasyonu da engelleyici özelliğindedir [4, 35]. β -karotenin ışık varlığında, kuvvetli bir peroksidasyon inhibitörü olduğu bilinmektedir. Ancak sıcaklığın yükselmesi ile oluşan ısıl bozunma ile bu etki zayıflamaktadır. Ayrıca β -karoten ve α -tokoferol sinerjistik antioksidan etkisi göstermektedir [4].

Karotenoid içeriği en yüksek olan yağın ham palm yağı (500-700 mg/kg yağ) olduğu bilinmektedir. Diğer ham bitkisel yağların karotenoid içeriği ise 100mg/kg yağ değerinin altındadır [9]. Karotenoidlerin %20-50'si renk açma işlemi sırasında, ağartma toprağı çeşidine ve miktarına bağlı olarak yağdan uzaklaştırılmaktadır. Rafinasyonun son kademesini oluşturan deodorizasyon ya da su bu buharı distilasyonu kademelerinde ise uygulanan yüksek sıcaklık nedeniyle karotenoidler termal parçalanmaya uğramaktadır [14, 42]. Karotenoidlerin parçalanma ve oksidasyon mekanizmalarının oldukça karmaşık olduğu bilinmektedir. Rafine zeytinyağının termal oksidasyonunda triaçilgliseroller ve karotenoidler arasında oluşan etkileşimin incelendiği bir araştırmada, termal oksidasyonun ilk aşamasında karotenoidlerin izomerlerinin oluştuğu ve bu oluşumun yağın peroksit sayısını yükselttiği saptanmıştır [43]. Termal parçalanmaya uğrayan karotenoidleri 50 mg/kg yağ düzeyinde içeren soya yağında oksidatif reaksiyonların hızlandığı belirtilmektedir [15, 42].

MINİMAL RAFINASYON YÖNTEMİ

Bitkisel yağların rafinasyonu, ham yağın yapısındaki istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması ya da miktarlarının kabul edilebilir düzeye düşürülebilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Ancak kimyasal ve fiziksel rafinasyon kademelerinde, yağın kimyasal yapısında ve biyoaktif bileşenlerinde istenmeyen nitel ve nicel değişiklikler meydana gelmektedir. Bitkisel yağlardaki biyoaktif bileşenlerin; alkali asitlik giderme işleminde nötr yağdan uzaklaştırılan sabundan, renk açma işlemi sonrasında oluşan kullanılmış ağartma toprağından, deodorizasyon ve su buharı distilasyonu sırasında oluşan distilattan geri kazanılması ve saflaştırılması amacıyla bir çok araştırma yapılmıştır. Farklı prensiplere dayanan bu ayırma ve saflaştırma teknikleri; geri kazanım yüzdeleri, enerji verimlilikleri ve işlem hızları açısından birçok olumsuzluklar içermekte ve henüz sanayi tarafından etkin ve yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır [44]. Bu nedenle; tokoferoller, polifenoller, bitkisel steroller, skualen gibi biyoaktif bileşenlerin rafinasyon sırasında kaybını minimize edecek yeni teknolojik yaklaşımların geliştirilmesi, bu bileşenlerin rafinasyon sonrasında oluşan artıklardan geri kazanılmasına kıyasla endüstriyel açıdan daha pratik, uygulamaya yönelik ve daha gerçekçi bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Rafinasyon kademelerinde oluşan sorunlara çözüm arayışları; *sistem içi çözümler*, *gelişmiş teknik çözümler* ve *yeni teknolojilerin geliştirilmesi* başlıkları altında incelenebilir. Sistem içi çözüm arayışında; yağın kalite kriterleri ve rafinasyon verimliliği göz önünde bulundurularak rafinasyonun her

kademisine ait işlem koşullarının optimize edilmesi hedeflenmektedir. Gelişmiş teknik çözüm arayışları ile ilgili çalışmalar; ürün niteliğine ve niceliğine yönelik daha modern sistemlerin geliştirilmesi (special degumming, soğuk nötralizasyon, misella nötralizasyonu, nano nötralizasyon, deodorizasyon kolonlarının ve vakum sistemlerinin geliştirilmesi vb.) üzerinde yoğunlaşmıştır. Rafinasyon işlemi sırasında özellikle yağın bünyesindeki biyoaktif bileşenlerin en yüksek oranda korunabildiği yeni teknoloji arayışları; enzimatik yöntemlerin ve membran sistemlerin rafinasyon işleminde kullanılması ve minimal rafinasyon ana başlıkları altında incelenmektedir [45-47].

Enzimatik yöntemlerin ham yağdaki yapışkan maddelerin giderilmesinde kullanılması, özellikle son yıllarda önem kazanmıştır. Kimyasal yöntemle karşılaştırıldığında enzimatik degumming yönteminin daha etkili olması ve daha ılıman koşullarda uygulanabilmesi bu yöntemin olumlu yönleri olarak vurgulanmaktadır. Kullanılan enzimlerin fosfolipitlerin diaçilgliserole dönüşümünü katalizleyerek yağ verimini yükselttiği belirtilmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen, termostabilitesi yüksek, yağ asidi seçiciliği gösteren, immobilizasyon tekniğinin uygulanabildiği farklı enzim kombinasyonları kullanılarak işlem süresinin kısaltıldığı, endüstriyel boyutta ve sürekli olan enzimatik degumming sistemlerinin geliştirilmesi amacıyla birçok araştırma yapılmaktadır [48]. Jiang ve ark. [49], mekaniksel karıştırma eşliğinde gerçekleştirilen enzimatik degumming işlemi (pH=5.0, enzim miktarı: 40 mg/kg, su miktarı: %3, sıcaklık 50°C, reaksiyon süresi: 5 saat) ile ultrases ile desteklenmiş mekaniksel karıştırma işleminin kullanıldığı enzimatik degumming işlemi (pH=5.0, enzim miktarı:40 mg/kg, su miktarı: %2.5, sıcaklık 55°C, reaksiyon süresi: 3 saat, ultrases gücü: 0.07W/cm²) yağ kalitesi açısından karşılaştırmışlardır. Ham kolza yağındaki fosfor miktarının; ultrases kullanılmayan yöntemde 252 mg/kg değerinden 7.52 mg/kg, ultrases destekli yöntemde ise 6.49 mg/kg değerine kadar düşürülebildiği belirtilmiştir. İki yöntem arasında, kolza yağının serbest yağ asidi içeriği ve peroksit sayısı açısından istatistiksel açıdan önemli fark olmadığı (P<0.05) belirtilmektedir. Ham kolza yağının 5.38 saat olarak belirlenen oksidatif stabilitesi; mekaniksel karıştırma eşliğinde enzimatik degumming işlemi uygulandığında 4.62 saat, ultrases destekli enzimatik degumming işlemi uygulandığında ise 4.21 saat olarak bulunmuştur. Kolza yağının oksidatif stabilite değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu vurgulanmaktadır (P<0.05). Ultrases destekli degumming işleminde oksidatif stabilitedeki azalma; yağdaki metallerin ultrases kavitasyonu ile kombinasyonu sonucu oksidatif oluşumu ile açıklanmıştır. Dunford [50], yüksek yoğunluklu ses dalgalarına (10-20MHz) maruz bırakılan sıvılarda, ultrasonik veya akustik kavitasyon meydana geldiğini, bu durumun sıvıda hızlı basınç değişimi sonucu buhar kabarcıklarının oluşumuna neden olduğunu belirtmektedir. İç patlamalar sonucu kabarcıklarda oluşan çöküş, bölgesel ısı ve basınç değişimine bağlı olarak, sıvıyı oluşturan bileşenlerin birbirleriyle temasını artırmaktadır. Düşük şiddette ultrases (22W) kullanımı ile oluşturulan ultrasonik kavitasyon sonucu

fosfolipidlerin su ya da zayıf asitlerle oluşturduğu temas yüzeyindeki artışa da bağlı olarak, sürekli degumming işleminde fosfolipidlerin yağdan uzaklaştırılmasının etkili olarak gerçekleştirilebildiği, fosfor içeriğinin %90-99 oranında azaltılabildiği belirtilmektedir.

Membran teknolojisinin ham yağların rafinasyonunda kullanımına yönelik uygulamaların ise ağırlıklı olarak degumming işlemi üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Membran degumming ile ilgili çalışmalar Sen Gupta öncülüğünde ilk olarak 1977'de başlamıştır. Ardından, başlıca soya, ayçiçeği, pamuk, pirinç kepeği gibi ham yağlardan fosfolipitlerin uzaklaştırılması amacıyla gözenekli ve gözeneksiz yapıya sahip farklı tipteki membranların kullanıldığı ve işlem parametrelerinin permeat akısı, fosfolipitlerin reddedilme yüzdesi ve bazı kalite kriterlerine olan etkisinin incelendiği çok sayıda araştırma yapılmıştır. İşlemin endüstriyel ölçüde kullanımının yaygınlaşması ise halen tam olarak çözüm bulunmuş problemlerin aydınlatılmasına bağlıdır. Bu problemlerin başında, yetersiz permeat akısı, membran yapısında çözgen kullanıma bağlı deformasyonlar, membran yüzeyindeki birikinti problemleri ve işlem optimizasyonuna yönelik çalışma yetersizliği gelmektedir [51].

Rafinasyon işlemi sırasında özellikle yağın bünyesindeki biyoaktif bileşenlerin en yüksek oranda korunabildiği yeni teknoloji arayışları arasında yer alan "sağlık için minimal rafinasyon" (minimal refining for health) kavramı tartışılmaya başlanmış olup, biyoaktif bileşenlerin kaybını minimize eden yeni rafinasyon yaklaşımları ile ilgili fikirler, çeşitli sempozyum ve kongrelerin güncel konuları arasında yer almaktadır.

Geleneksel kimyasal ve fiziksel rafinasyonda; asitlik giderme işleminde kuvvetli alkali çözeltilerinin, renk açma işleminde ise asitle aktive edilmiş ağartma topraklarının kullanılması, deodorizasyon ve su buharı distilasyonu sırasında yüksek sıcaklık, çok düşük basınç uygulanması; tokoferoller, fenolik maddeler, bitkisel steroller, skualen, karotenoidler gibi biyoaktif bileşenlerin kaybına ya da bu bileşenlerin yapısal değişikliğe uğramalarına neden olmaktadır. Ghazani ve Marangoni [4], rafinasyon kademelerinde daha ılıman koşulların uygulanması, alternatif yardımcı maddelerin kullanılması ve rafinasyon kademelerinin azaltılması ile sağlık açısından önemli olan biyoaktif bileşenleri daha yüksek miktarda içeren bitkisel rafine yağların üretildiği, işletme masraflarının azaltıldığı ve sürdürülebilirliğin mümkün olduğu bir rafinasyon yönteminin geliştirilmesinin ilgi çekici olacağını belirtmekte ve bu yöntemi "minimal rafinasyon" olarak tanımlamaktadır.

Ghazani ve ark. [52] tarafından yapılan bir çalışmada, geleneksel ve minimal rafinasyon yöntemiyle rafine edilen kanola yağı; kalite kriterleri ve biyoaktif bileşen içeriği açısından karşılaştırılmıştır. Minimal rafinasyon yönteminde asitlik giderme işleminde kuvvetli bir alkali olan sodyum hidroksit yerine, daha zayıf üç farklı alkali (toz kalsiyum hidroksit, toz magnezyum oksit, %38'lik sodyum silikat çözeltisi) kullanılmıştır. Serbest yağ asidi içeriğini <%0.1 değerine düşürmek için hesaplanan miktar kadar alkali kanola yağına ilave edilmiş,

sabunlaşma reaksiyonu 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sabunun nötr yağdan uzaklaştırılmasında sıcak su ile yıkama işlemi uygulanmamış, sentetik silika (Trysil) ve Magnesol R60 kullanılarak kalıntı sabun miktarı 10 mg/kg yağ değerinin altına düşürülmüştür. Ağartma toprağı olarak bentonitin kullanıldığı yaş renk açma işlemi (%0.6 su) uygulanarak rafinasyon işlemi tamamlanmıştır. Araştırma sonuçları minimal rafinasyon yöntemi uygulanarak, ham kanola yağındaki istenmeyen bileşenlerin (serbest yağ asitleri, hidroperoksitler, fosfatidler, klorofiller) etkin olarak yağdan uzaklaştırıldığını ortaya koymaktadır. Ayrıca rafinasyon işlemi sırasında korunması amaçlanan biyoaktif bileşenlerin de (özellikle tokoferoller ve bitkisel steroller) yüksek oranda korunduğu saptanmıştır. Minimal rafinasyon yönteminde alkali asitlik giderme aşamasında toplam tokoferol kaybı alkali çeşidine bağlı olarak %0.9-7.0 arasında değişirken, geleneksel asitlik giderme işleminde kayıp %19.6 değerine yükselmektedir. Geleneksel yöntemde toplam serbest sterol miktarında %23.6 oranında bir kayıp oluşmakta, minimal rafinasyon yönteminde ise kanola yağının toplam serbest sterol içeriği değişmemektedir. Ancak geleneksel ve minimal rafinasyon yöntemleri ile rafine edilen kanola yağındaki polifenollerin tümünün kayba uğradığı belirlenmiştir. Deodorizasyon işleminin uygulanmadığı minimal rafinasyon yöntemiyle elde edilen kanola yağının tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerini de yüksek oranda içerdiği bulgulanmıştır [52].

Pirinç kepeği yağı yüksek miktarda tokoferol, tokotrienol ve orizanol içermektedir. Bu biyoaktif bileşenlerin önemli kısmı kuvvetli alkalilerle yapılan asitlik giderme işleminde kayba uğramaktadır. Bu nedenle asitlik giderme aşamasında farklı alkalilerin kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalarda yüksek asitli pirinç kepeği yağı da kullanılmıştır. De ve Patel [53, 54] tarafından yapılan çalışmalarda; alkali asitlik giderme aşamasında sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, sodyum karbonat ve kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Asitliği giderilen yağın renk değeri, peroksit değeri, sabunlaşmayan madde miktarı ve serbest yağ asidi içeriği açısından kullanılan alkali çözeltilisinin farklılık göstermediği ancak yağ geri kazanım oranı açısından sıralamanın $\text{NaOH} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{Ca}(\text{OH})_2$ şeklinde olduğu belirtilmektedir. Serbest yağ asidi içeriği %8.4 olan pirinç kepeği yağının asitliğinin giderilmesinde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanımı ile rafinasyondaki toplam yağ geri kazanım oranının %88.5 olduğu saptanmıştır [53, 54]. Özellikle kalsiyum hidroksit kullanımının pirinç kepeği yağının biyoaktif bileşenleri üzerindeki etkisinin de araştırılması gerektiği vurgulanmaktadır [54].

Renk açma işleminde farklı adsorbantların kullanımının yağın kalite kriterleri üzerindeki etkisi de araştırma konuları arasında yer almaktadır. Sabah ve Çelik [55], yapışkan maddeleri giderilmiş kolza yağının renk açma işleminde adsorbant olarak sepiyolit kullanımıyla yağın renk değerinin istenilen düzeye düşürülebildiğini, ayrıca serbest yağ asidi içeriği, peroksit değeri, anisidin değeri ve fosfor içeriğinde de azalma sağlandığını saptamışlardır. En uygun sepiyolit miktarının %1.5, en uygun renk açma sıcaklığının ise 100°C olduğu belirtilmiştir. Febrianto ve Yang [56], adsorptif rafinasyon

olarak tanımlanan yöntemle, özellikle balık yağı gibi yüksek sıcaklığa duyarlı olan yağlarda hem renk açma işleminin hem de asitlik giderme işleminin etkin olarak yapılacağını belirtmektedir. Amaca uygun olarak; kitosan, aktif karbon, aktifleştirilmiş kil, soya kabuğundan üretilen karbon, attapulgit ve diğer kil mineralleri, Magnesol XL, alüminyum oksit, magnezyum silikat, silikon dioksit gibi doğal veya sentetik adsorbantlar kullanılarak ham yağdaki istenmeyen maddelerin etkin bir şekilde uzaklaştırılabileceği vurgulanmaktadır [56]. De Greyt [57], yüksek miktarda su içeren (%50-65) silika hidrojenlerin sabun, fosfolipidler ve iz metallerin adsorpsiyonunda etkili olduğunu, bu nedenle de alkali asitlik giderme aşamasında ikinci yıkama işlemine alternatif olarak kullanılabileceğini belirtmektedir. El-Selam ve ark. [58], yüksek asitli zeytinyağının asitliğinin giderilmesi ile ilgili olarak yaptıkları araştırmada, kimyasal yapısı nedeniyle hem polar hem de apolar özellikte olan, partikül çapı küçük olduğu için adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan silika jel (60-120 mesh) kullanarak ikincil oksidasyon ürünlerinin etkili olarak yağdan uzaklaştırılabildiğini belirtmektedir.

SONUÇ

Bitkisel yağların yapısında bulunan tokoller, fenolik bileşikler, bitkisel steroller, skualen gibi biyoaktif maddeler, uygulanan geleneksel rafinasyon işlemleri sırasında nitel ve nicel kayba uğramaktadır. Geleneksel rafinasyon yönteminde alkali asitlik giderme işleminin kuvvetli alkali çözeltiler ile yapılması, renk açma kademesinde asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının kullanılması, deodorizasyon işleminin yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında gerçekleştirilmesi sağlık açısından önemli olan bu maddelerin kaybını artırmaktadır. Ayrıca son yıllarda işlem görmemiş ya da daha az işlem görmüş gıdalara olan eğilimin artması, bitkisel yağların rafinasyonunda da yeni arayışlara neden olmuştur. Biyoaktif özellikteki maddelerde oluşan kayıpların azaltılması için yeni stratejilerin geliştirilmesi, rafinasyon artıklarından biyoaktif bileşenlerin geri kazanılmasından daha ekonomik ve uygulanabilir bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Bu amaçla rafinasyon kademelerinde daha ılıman koşulların uygulanması, zayıf alkalilerin ve alternatif adsorbantların kullanılması, rafinasyon kademelerinin azaltılması ile sağlık açısından önemli bileşenlerin korunması, istenmeyen reaksiyonların engellenmesi hedeflenmektedir. Bu nedenlerden dolayı "Sağlık için Minimal Rafinasyon" konusunda gerçekleştirilen ve gerçekleştirilecek olan çalışmalar önem kazanmış olup, bu yaklaşımının farklı bitkisel yağlarda uygulanabilirliği konusunda birçok bilimsel çalışmanın gerçekleştirileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Tandy, D.C., Mcpherson, W.J., 1984. Physical refining of edible oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61(7): 1253-1258.
- [2] Cmolik, J., Pokorny, J., 2000. Physical refining of edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102: 472-486.
- [3] De Greyt, W., 2004. Deodorization and physical refining, IUPAC-AOCS Workshop on Fats, Oils &

- Oilseeds Analyses & Production, De Smet Group Belgium.
- [4] Ghazani, S.M., Marangoni, A.G., 2013. Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: A review. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 90: 923-932.
- [5] Schwartz, H., Ollilainen, V., Piironen, V., Lampi, A.M., 2008. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. *J. Food Comp. & Anal.* 21: 152-161.
- [6] Naz, S., Sherazi, H., Talpur, F.N., 2011. Changes of total tocopherol and tocopherol species during sunflower oil processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88: 127-132.
- [7] Fine, F., Brochet, C., Gaud, M., Carre, P., Simon, N., Ramli, F., Joffre, F., 2015. Micronutrients in vegetable oils: The impact of crushing and refining processes on vitamins and antioxidants in sunflower, rapeseed, and soybean oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 117: 1-18.
- [8] 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(5): 587-591.
- [9] Kreps, F., Vrbikova, L., Schmidt, S., 2014. Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and beta-carotene content in sunflower and rapeseed oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 116: 1572-1582.
- [10] Ortega-Garcia, J., Gamez-Meza, N., Noriega-Rodriguez, J.A., Garcia-Galindo, H.S., Angulo-Guerrero, J.O., Medina-Juarez, L.A., 2006. Refining of high oleic safflower oil: Effect on the sterol and tocopherols content. *Eur. Food Res. Technol.* 223: 775-779.
- [11] Gotor, A.A., Rhazi, L., 2016. Effects of refining process on sunflower oil minor components: a review. *OCL Journal* 23(2): 1-10.
- [12] Choe, E., Min, D.B., 2006. Mechanism and factors for edible oil oxidation. *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety.* 5: 169-186.
- [13] Verhe, R., Verleyen, T., Hoed, V.V., De Greyt, W., 2006. Influence of refining of vegetable oils on minor components. *J. Oil Palm Res.* (Special Issue-April 2006): 168-179.
- [14] Karabulut, İ., Topcu, A., Yorulmaz, A., Özay, S.D., 2005. Effects of the industrial refining process on some properties of hazelnut oil. *Eur. Food Res. Technol.* 107: 476-480.
- [15] Chen, B., McClements, D.J., Decker, E.A., 2011. Minor components in food oils: A critical review of their roles on lipid oxidation chemistry in bulk oils and emulsions. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 51: 901-916.
- [16] Taşan, M., Demirci, M., 2005. Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. *Eur. Food Res. Technol.* 220: 251-254.
- [17] Suliman, T.E., Meng, Z., Li, J.W., Jiang, J., Liu, Y., 2013. Optimisation of sunflower oil deodorising: balance between oil stability and other quality attributes. *Int. J. Food Sci. Tech.* 48: 1822-1827.
- [18] Ergönül, P., Kösoğlu, O., 2014. Changes in α -, β -, γ - and δ -tocopherol contents of mostly consumed vegetable oils during refining process. *J. Food* 12(2): 199-202.
- [19] Gogolewski, M., Nogala-Kalucka, M., Szeliga, M., 2000. Changes of the tocopherol and fatty acid contents in rapeseed oil during refining. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102: 618-623.
- [20] Zhu, M., Wen, X., Zhao, J., Liu, F., Ni, Y., Ma, L., Li, J., 2016. Effect of industrial chemical refining on the physicochemical properties and the bioactive minor components of peanut oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 93: 285-294.
- [21] Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S., 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chem.* 99: 191-203.
- [22] Visioli, F., Poli, A., Galli, C., 2002. Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Med. Res. Rev.* 22(1): 65-75.
- [23] Servili, M., Montedoro, G.F., 2002. Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 602-613.
- [24] Velasco, J., Dobarganes, C., 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102: 661-676.
- [25] Siger, A., Nogala-Kalucka, M., Lampart-Szczapa, E., 2008. The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold pressed plant oil. *J. Food Lipids* 15: 137-149.
- [26] Farhoosh, R., Einafshar, S., Sharayei, P., 2009. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chem.* 115: 933-938.
- [27] Szydłowska-Czerniak, A., Trokowski, K., Karlovits, G., Szlyk, E., 2011. Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. *Food Chem.* 129: 1187-1192.
- [28] Szydłowska-Czerniak, A., Laszewska, A., 2015. Effect of refining process on antioxidant capacity, total phenolics and prooxidants contents in rapeseed oils. *Food Sci. & Tech.* 64: 853-859.
- [29] Zacchi, P., Eggert, R., 2008. High temperature pre conditioning of rapeseed: A polyphenol enriched oil and the effect of refining. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 111-119.
- [30] Garcia, A., Ruiz-Mendez, V., Romero, C., Brenes, M., 2006. Effect of refining on the phenolic composition of crude olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83(2): 159-164.
- [31] 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 Comp. and Anal.* 15: 123-142.
- [32] Winkler, J.K., Warner, K., 2008. The effect of phytosterol concentration on oxidative stability and thermal polymerization of heated oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 455-464.
- [33] Miettinen, T.A., Gylling, H., 1999. Regulation of cholesterol metabolism by dietary plant sterols. *Curr. Opin. in Lipidol.* 10(1): 9-14.
- [34] Kritchevsky, D., Chen, S.C., 2005. Phytosterols-health benefits and potential concerns: a review. *Nutr. Res.* 25: 413-428.

- [35] Moreda,W., Perez-Camino, M.C., Cert, A., 2001. Gas and liquid chromatography of hydrocarbons in edible vegetable oils. *J. Chromatogr. A* 936: 159-171.
- [36] Bondioli, P., Mariani, C., Lanzani, A., Fedeli, E., Muller, A., 1993. Squalene recovery from olive oil deodorizer distillates. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70(8): 763-766.
- [37] Visioli, F., Galli, C., 2002. Biological properties of olive oil phytochemicals. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 42(3): 209-221.
- [38] Ryan, E., Galvin, K., O'Connor, T.P., Maguire, A.R., 2007. Phytosterol, squalene, tocopherol content and fatty acid profile of selected seeds, grains and legumes. *Plant Foods Hum. Nutr.* 62: 85-91.
- [39] He, H.P., Cai, J.G., Corke, H., 2003. Supercritical carbon dioxide extraction of oil and squalene from Amaranthus grain. *J. Agr. Food Chem.* 51: 7921-7925.
- [40] Nergiz, C., Çelikkale, D., 2011. The effect of consecutive steps of refining on squalene content of vegetable oil. *J. Food Sci. Technol.* 48(3): 382-385.
- [41] Lanzon, A., Albi, T., Cert, A., Gracian, J., 1994. The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71(3): 285-291.
- [42] Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C., Stanga, F., 2001. The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78(10): 1051-1055.
- [43] Zeb, A., Murkovic, M., 2011. Carotenoids and triacylglycerols interactions during thermal oxidation of refined olive oil. *Food Chem.* 127: 1584-1593.
- [44] Yemişcioğlu, F., Özdikicierler, O., Saygın Gümüşkesen, A., Sönmez, A.E., 2013. Bitkisel yağ rafinasyon artıklarının değerlendirilmesi. *Gıda* 38 (6): 367-374.
- [45] Türkay, S., Gürbüz, H., 2014. New approaches for improving edible oil quality. *Oils and Fats International Congress (OFI)*, 13-14 May 2014, İstanbul-Turkey.
- [46] Saygın Gümüşkesen, A., Yemişcioğlu, F., Özdikicierler, O., 2014. Alternative techniques for edible oil refining. *Oils and Fats International Congress (OFI)*, 13-14 May 2014, İstanbul-Turkey.
- [47] Gümüşkesen, A.S., Tekin, A., 2015. Bitkisel yağ sektöründe güncel konular. *9. Gıda Mühendisliği Kongresi*, 12-14 Kasım 2015, Kuşadası-İZMİR.
- [48] Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P.D., Regupathi, I., 2015. Refining of edible oils:a critical appraisal of current and potential technologies. *Int. J. Food Sci. Tech.* 50: 13-23.
- [49] Jiang, X., Chang, M., Wang, X., Jin, Q., Wang, X., 2014. The effect of ultrasound on enzymatic degumming process of rapeseed oil by the use of phospholipase A1. *Ultrason. Sonochem.* 21: 142-148.
- [50] Dunford, N.T., 2012. Advancement in oil and oilseed processing. Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing. Edited by N.T. Dunford, Wiley-Blackwell, USA, 115-143.
- [51] Eren, İ., 2011. Yağlarda Membran Teknolojisiyle Degumming Ve Asitlik Giderme İşlemlerinin Optimizasyonu. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 167s.
- [52] 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(5): 743-756.
- [53] De, B.K., Patel, J.D., 2010. Effect of different degumming processes and some nontraditional neutralizing agent on refining of RBO. *J. Oleo Sci.* 59(3): 121-125.
- [54] De, B.K., Patel, J.D., 2011. Refining of rice bran oil by neutralization with calcium hydroxide. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113: 1161-1167.
- [55] Sabah, E., Çelik, M.S., 2005. Sepiolite: An effective bleaching adsorbent for the physical refining of degummed rapeseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82(12): 911-916.
- [56] Febrianto, N.A., Yang, T.A., 2011. Producing high quality edible oil by using eco-friendly technology: A review. *Adv. J. Food Sci. Technol.* 3(4): 317-326.
- [57] De Greyt, W.F.J., 2012. Current and future technologies for the sustainable and cost-efficient production of high quality food oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114: 1126-1139.
- [58] Abd El-Salam, A.S.M., Doheik, M.A., Sitohy, M.Z., Ramadan, M.F., 2011. Deacidification of high-acidic olive oil. *J. Food Proc. Technol.* 1-7.