

## ZEYTİNYAĞINDA MİNİMAL RAFİNASYON UYGULAMASININ İŞLEM PERFORMANSI VE KALİTE KRİTERLERİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

**Merve Yazılıkaya Parasız, Onur Özdikicierler\*, Fahri Yemişçioğlu**  
Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

Geliş / Received: 23.10.2020; Kabul / Accepted: 20.01.2021; Online baskı / Published online: 12.02.2021

Yazılıkaya-Parasız, M., Özdikicierler, O., Yemişçioğlu, F. (2021). Zeytinyağında minimal rafinasyon uygulamasının işlem performansı ve kalite kriterleri açısından değerlendirilmesi. *GIDA* (2021) 46(2) 311-323 doi: 10.15237/gida. GD20123.

*Yazılıkaya-Parasız, M., Özdikicierler, O., Yemişçioğlu, F. (2021). Evaluation of minimal refining in olive oil in terms of processing performance and quality criteria. GIDA (2021) 46(2) 311-323 doi: 10.15237/gida. GD20123.*

### ÖZ

Bu çalışmada rafinajlık zeytinyağı, sodyum hidroksit (NaOH), magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum hidroksit (Ca(OH)<sub>2</sub>) olacak şekilde farklı kuvvetteki alkaliler ile asitlik giderme işlemine, natürel ve asitle aktifleştirilmiş değişken oranlardaki (%0.1-%0.5-%0.9) ağartma toprakları ile renk açma işlemine tabi tutulmuştur. NaOH ve MgO ile SYA miktarının etkin biçimde azaldığı ve rafinasyon kaybının Ca(OH)<sub>2</sub>'ye göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç TOTOX değeri 152.02 olan rafinajlık yağlarda bu değer NaOH ve MgO ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri sonrasında sırasıyla 47.82 ve 56.9'a düştüğü ancak Ca(OH)<sub>2</sub> ile 123.53 düzeyinde kaldığı görülmektedir. Asitliği giderilen örnekler arasında en yüksek fenolik bileşen içeriği 175.3 mg/kg ile NaOH örneğinde tespit edilmiştir. Natürel ağartma topraklarının kullanılmasının biyoaktif bileşenler açısından önemli bir koruma sağlamadığı ancak artan oranlarda kullanıldığında işlem etkinliği açısından asitle aktifleştirilmiş topraklara göre daha etkin sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** minimal rafinasyon, zeytinyağı, asitlik giderme, renk açma, biyoaktif bileşen, tokoferol, fenolik bileşenler

## EVALUATION OF MINIMAL REFINING IN OLIVE OIL IN TERMS OF PROCESSING PERFORMANCE AND QUALITY CRITERIA

### ABSTRACT

In this study, lampante olive oil was subjected to acidification treatment with alkalis with different strengths namely, sodium hydroxide (NaOH), magnesium oxide (MgO) and calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>) and bleached with natural and acid-activated bleaching earths at variable ratios (0.1% - 0.5% - 0.9%). A decrease in the amount of FFA effectively achieved with NaOH and MgO and the refining loss is lower than Ca(OH)<sub>2</sub>. Initial TOTOX value of 152.02, decreased to 47.82 and 56.9, respectively, after the de-acidification processes performed with NaOH and MgO, but remained at the level of Ca(OH)<sub>2</sub> and 123.53. Among the neutralized samples, the highest phenolic component content was found in the NaOH sample with 175.3 mg/kg. The use of natural bleaching soils in

\* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: onur.ozdikicierler@ege.edu.tr,

☎: (+90) 232 311 3001

☎: (+90) 232 311 4831

Merve Yazılıkaya Parasız; ORCID no: 0000-0003-2051-9750

Onur Özdikicierler; ORCID no: 0000-0002-8959-4794

Fahri Yemişçioğlu; ORCID no: 0000-0003-0860-5779

bleaching processes does not provide significant protection in terms of bioactive components, but when used at increasing rates, it gives more effective results than acid activated soils in terms of processing efficiency.

**Keywords:** minimal refining, olive oil, neutralization, bleaching, bioactive components, tocopherol, phenolic compounds

## GİRİŞ

Türk Gıda Kodeksi (TGK) Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde Natürel zeytinyağı, zeytin ağacı meyvesinden doğal niteliklerinde değişikliğe neden olmayacak bir ısl ortamda, sadece yıkama, dekantasyon, santrifüj ve filtrasyon işlemleri gibi mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen; kendi kategorisindeki ürünlerin fiziksel, kimyasal ve duyuşsal özelliklerini taşıyan yağlar olarak tanımlanmaktadır (Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2017). Natürel zeytinyağının alt kalite sınıfları; natürel sızma zeytinyağı, natürel birinci zeytinyağı ve ham zeytinyağı/rafınajlık zeytinyağıdır. Ham olarak tüketilebilen natürel sızma ve natürel birinci kalite sınıftaki natürel zeytinyağlarının tokoferol ve fenolik maddeler gibi biyoaktif bileşenleri önemli düzeyde içerdiği, bu nedenle özellikle sağlıklı beslenme düzeninde önemli bir yeri olduğu bilinmektedir (Boskou, 2009; Preedy ve Watson, 2010; Sönmez, Özdikicierler ve Gümüşkesen, 2018). Natürel zeytinyağı sınıfındaki ham/rafınajlık zeytinyağları ise rafınasyon işlemi sonrasında tüketime sunulurlar (Cmolik ve Pokorny, 2000). Rafınasyon, hidroliz ve oksidasyon gibi bozulma reaksiyonu ürünleri başta olmak üzere yağlardan istenmeyen tüm bileşenlerin uzaklaştırıldığı veya kabul edilebilir düzeye indirildiği işlemler ağıştır. Rafınajlık zeytinyağlarına uygulanan rafınasyon işlemi genel olarak topraklama ve buhar distilasyonu aşamalarını içermekte ve işlemler sırasında uygulanan yüksek sıcaklık ve vakum koşulları zeytinyağlarında bulunan doğal biyoaktif bileşenlerin yağdan uzaklaşmasına yol açmaktadır. Bunun yanı sıra rafınasyon işlemleri sırasında yağ asitlerinin konjugasyonu gerçekleşebilmektedir (Ghazani ve Marangoni, 2013; Lucci, Bertoz, Pacetti, Moret ve Conte, 2020; Pan ve diğerleri, 2019; Verhé, Verleyen, Van Hoed ve De Greyt, 2008).

Son yıllarda bilimsel çalışmalarda yer bulan “Sağlık için Minimal Rafınasyon” kavramı, bitkisel

yağların daha zayıf alkaliler ile asitliğinin giderilmesi, farklı ağartma toprakları veya teknikler ile renk açma işlemin gerçekleştirilmesi ve böylece yağda doğal olarak bulunan biyoaktif bileşenler mümkün olduğunca korunurken etkin bir rafınasyonun da sağlandığı yenilikçi teknikleri ifade etmektedir (Ghazani, 2012; Ghazani, García-Llatas ve Marangoni, 2013). Bitkisel yağ rafınasyonunda kimyasal asitlik giderme işlemi geleneksel olarak sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) ile gerçekleştirilebilmektedir. Kuvvetli alkaliler olan bu kimyasal maddelerin alternatifleri olarak orta kuvvetli bir alkali olan magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum hidroksit (Ca(OH)<sub>2</sub>), orta ve zayıf kuvvette alkaliler olarak minimal rafınasyon asitlik giderme aşaması için önerilmiştir (De ve Patel, 2011; Ghazani ve diğerleri, 2013).

Bu çalışmanın amacı, farklı kuvvetteki alkalilerin, değişken oranlarda kullanılan farklı ağartma topraklarının, asitlik giderme ve renk açma işlemlerinin performanslarına ve bu işlemler sırasında gerçekleşen biyoaktif bileşen kayıplarına etkilerinin incelenmesidir. Bu amaçla çalışmamızda rafınajlık zeytinyağı, NaOH, MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılarak rafınajlık zeytinyağlarına asitlik giderme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Asitliği giderilen zeytinyağları çalışmanın ikinci aşamasında asitle aktive ve natürel olmak üzere iki farklı ağartma toprağı ile %0.1, %0.5 ve %0.9 olmak üzere üç farklı miktarda renk açma işlemine tabi tutulmuşlardır. İşlem sonrasında farklı alkalilerin işlem performansı üzerine etkisi SYA ve rafınasyon kaybı ile, renk açma işleminin performansı ise toplam karotenoid ve klorofil miktarları üzerinden değerlendirilmiştir. İşlemlerin oksidasyon üzerine etkisi K232, K270, peroksit sayısı, p-anisidin sayısı ve TOTOX değeri ile, biyoaktif bileşen üzerine etkisi ise toplam fenolik madde miktarı ve α-tokoferol miktarı ile incelenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Rafinajlık zeytinyağı örneği, İzmir’de faaliyet gösteren bir rafinasyon tesisinden temin edilmiştir. Rafinajlık zeytinyağı laboratuvara getirildikten sonra 500mL lik amber şişelere paylaştırılmış ve kapak altı boşluklarındaki hava hafif bir azot akımı altında süpürülmüştür. Rafinajlık zeytinyağı örneği, denemelerin gerçekleştirileceği güne kadar -20°C sıcaklıktaki depoda bekletilmiştir. Analizlerde kullanılan tüm kimyasal maddeler uygun saflık derecelerinde temin edilmişlerdir. Renk açma denemeleri için Balıkesir’de faaliyet gösteren bir ağartma toprağı üreticisinden temin edilen bentonit bazlı asitle aktive edilmiş ve natürel olmak üzere iki çeşit ağartma toprağı kullanılmıştır.

### Yöntem

#### Asitlik giderme işlemi

Gerçekleştirilecek alkali nötralizasyon işlemlerinde kullanılacak NaOH, MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub> için uygun miktar; rafinajlık zeytinyağının serbest yağ asidi içeriği baz alınarak stokiyometrik olarak hesaplanmıştır. Denemelerde hesaplanan alkali miktarı kadar kullanılmış, fazla alkali ilavesi (excess) uygulanmamıştır. Stokiyometrik olarak hesaplanan alkali miktarları; NaOH 0.52g, MgO 0.26g, Ca(OH)<sub>2</sub> 0.48g olup, bu miktarlar asitlik giderme denemelerinde kullanılmıştır.

Rafinajlık zeytinyağı örneklerinin asitliğinin giderilmesinde Ghazani vd. (2013) tarafından açıklanmış olan “kanola yağında minimal rafinasyon prensibiyle alkali nötralizasyon işlemi” modifiye edilerek uygulanmıştır. Asitlik giderme işlemi için 100g yağ 60°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Alkaliler ile hazırlanan sulu çözeltiler (saf su oranı yağın %2.5’i olacak şekilde) yağa eklenerek yağ 60°C sıcaklıkta 600 devir/dk hızda 20 dakika karıştırma ile sabunlaşma reaksiyonunun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyon sonrasında 5200g (yerçekimsel güç) kuvvetinde 10 dk santrifüj sonucu oluşan sabun fazı çöktürülmüştür. Sabun fazından ayrılan yağ örneğinde kalıntı sabunun uzaklaştırılması için yağ 80°C sıcaklığa ısıtılarak yağın içerisine %1 trysil (sentetik silika) ile %1 Magnesol R60 (magnezyum silikat)

eklenerek 600 devir/dakika hızda tekrar 20 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında eklenen adsorbantlar; 5200g kuvvetinde 10 dakika santrifüj uygulaması ve filtrasyon ile yağdan uzaklaştırılmıştır (Ghazani ve diğerleri, 2013).

#### Renk açma işlemi

Renk açma işlemi için Ghazani vd. (2013) ve Sabah ve Çelik (2005) tarafından açıklanmış olan laboratuvar ortamında renk açma işlemleri birlikte modifiye edilerek uygulanmıştır. Asitliği giderilmiş olan zeytinyağı bir cam reaktöre alınarak 30mm-Hg (40mbar) basınç altında karıştırma eşliğinde 55°C sıcaklığa kadar ısıtılıp farklı oranlarda (%0.1 - %0.5 - %0.9) ağartma toprağı (asitle aktive edilmiş veya natürel) eklenmiştir. Ağartma toprağının eklenmesinden sonra, 90°C sıcaklıkta, 20 dakika süreyle karıştırma eşliğinde renk açma işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlemler sonrasında rengi açılmış olan zeytinyağları filtre kağıdından süzülerek elde edilmişlerdir (Ghazani ve diğerleri, 2013; Sabah ve Çelik, 2005).

#### Analiz yöntemleri

Serbest yağ asitliği (SYA), IUPAC Metot no:2.201 temel alınarak etanollü potasyum hidroksit çözeltisi titrasyonu ile tayin edilmiş ve sonuçlar % oleik asit cinsinden verilmiştir. Asitlik giderme işleminde gerçekleşen rafinasyon kaybını tespit etmek için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır. Bu eşitliğe göre rafinasyon kaybının sifıra yakın olması rafinasyon kaybının düşük olduğunu göstermektedir.

$$\text{Rafinasyon kaybı} = 1 - \frac{m_{\text{nötr yağ}}}{(m_{\text{ham yağ}} - m_{\text{SYA}})}$$

$m_{\text{ham yağ}}$  = Alkali nötralizasyon öncesinde yağın toplam ağırlığı (g)

$m_{\text{SYA}}$  = Ham yağın içerdiği toplam serbest yağ asitlerinin miktarı (g)

$m_{\text{nötr yağ}}$  = Asitliği giderilmiş olan yağın miktarı (g)

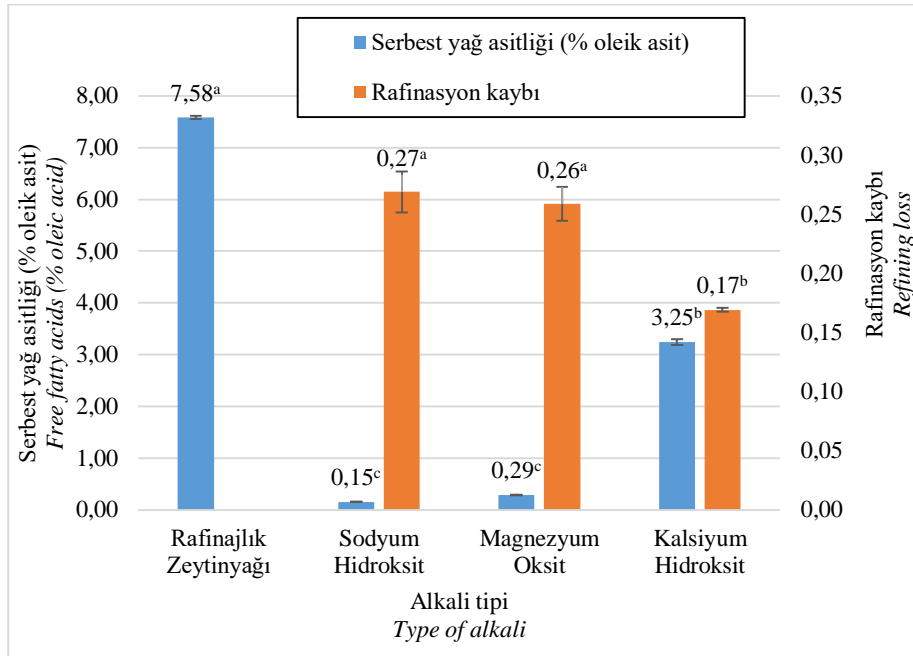
Peroksit değeri (PV) IUPAC Metot no: 2.501 kullanılarak sodyum tiyosülfat titrasyonu ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar meq O<sub>2</sub>/kg yağ cinsinden sunulmuştur. p-anisidin değerinin (p-anV) belirlenmesi için IUPAC Metot no: 2.504’da belirtilen spektrofotometrik yöntem izlenmiş ve sonuçlar mmol/kg yağ cinsinden verilmiştir. Toplam oksidasyon değeri (TOTOX),

Oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin toplamı üzerinden genel bir oksidasyon süreci değerlendirmesi yapmayı mümkün kılan bir değerdir ve TOTOX= p-anV + 2 x PV formülü ile hesaplanır. UV ışığında özgül absorban (K232 ve K270) analizi için Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Analiz Metodları Tebliği (Tebliğ No: 2014/53) kullanılmıştır. Toplam Fenolik Madde Miktarının (mg/kg) belirlenmesi için Uluslararası Zeytinyağı Konseyi Metot No: COI/T.20/Doc No 29 kullanılmıştır ve sonuçlar gallik asit eşdeğeri (GEA) olarak verilmiştir. Zeytinyağı örneklerinde  $\alpha$ -tokoferol miktarlarının tespiti, Uluslararası zeytin konseyinin COI/T.20/Doc No 29 numaralı metodu takip edilerek HPLC ile gerçekleştirilmiştir. Renk açma işlemi sonrasında ve öncesinde zeytinyağı örneklerinin toplam karotenoid ve toplam klorofil miktarları IUPAC Metot no:5.301'da belirtilen spektrofotometrik yöntem ile tespit edilmiştir.

Tüm denemeler iki kez ve analizler en az üç kez tekrarlanarak sonuçların kesinliği varyasyon katsayılarının devamlı kontrolü ile sağlanmıştır. İstatistiksel olarak farkların tespitinde ANOVA ve Tukey post-hoc testi kullanılmıştır. Tüm istatistiksel testler  $\alpha=0.05$  önem düzeyinde gerçekleştirilmiş ve  $P<0.05$  olan tüm farklılıklar "istatistiksel olarak önemli bir fark vardır" şeklinde yorumlanmıştır.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışma öncelikle farklı alkali tipleri (NaOH, MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub>) ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri daha sonra farklı tip ağartma toprakları ile gerçekleştirilen renk açma işlemleri ile devam etmiştir. Öncelikle asitlik giderme işleminin performansı, işlemin temel amacı olan SYA miktarındaki azalma ve işlem sırasında gerçekleşen rafinasyon kaybı üzerinden değerlendirilmiştir (Shahidi, 2005).



Aynı veri serisi boyunca değişen üst indis harfler Tukey testine göre grup farklılıkları ifade etmektedir. *Superscript letters located on same sample group indicate statistical difference according to Tukey's test.*

Şekil 1. Farklı alkaliler ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sonrasında yağların serbest yağ asitliği değerleri ve her alkali için rafinasyon kaybı değerleri

*Figure 1. Free fatty acidity and refining loss for each alkali after the neutralization process performed with different alkalis*

Serbest yağ asitliğindeki azalma ve işlemler sırasında gerçekleşen rafinasyon kayıpları Şekil 1’de verilmiştir. Rafinajlık zeytinyağının başlangıç serbest yağ asidi miktarının %7.58 olduğu görülmektedir. NaOH ve MgO ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri sonrasında serbest yağ asitliğinin sırasıyla %0.15 ve %0.29’a düştüğü tespit edilmiş olup serbest yağ asitliğindeki azalma yönünden bu iki alkalinin istatistiksel bir fark göstermediği tespit edilmiştir. Ancak serbest yağ asitliği miktarında Ca(OH)<sub>2</sub> kullanımı sonrasında etkin bir azalma yaşanmamış ve %3.25 düzeyinde kalmıştır. Gerçekleşen rafinasyon kayıpları karşılaştırıldığında NaOH ve MgO’nun arasında önemli bir farklılık tespit edilmemiştir. Ancak Ca(OH)<sub>2</sub> ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sonrasında rafinasyon kaybının daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, asitlik giderme işleminin temel amacı olan serbest yağ asitliği

miktardaki azalma açısından geleneksel olarak kullanılan NaOH ile orta kuvvetteki alkali olan MgO’nun benzer etkiler gösterdiği ve rafinasyon kaybının da benzer düzeylerde gerçekleştiğini göstermiştir. Ca(OH)<sub>2</sub> nin ise her ne kadar diğer alkalilere göre daha düşük bir rafinasyon kaybına sebep olsa da, serbest asitlik miktarını azaltmada istenilen etkiyi sağlayamadığı görülmüştür. Benzer bir çalışmada ise yapışkan maddelerinden arındırılmış kanola yağının %0.55 düzeyindeki SYA miktarı, NaOH, MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub> ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri sonrasında sırasıyla %0.02, %0.08 ve %0.03 düzeyine inmiş ve Ca(OH)<sub>2</sub>’in asitlik giderme işleminde MgO’dan daha etkin sonuç verdiği ifade edilmiştir. Ancak ulaşılan SYA değerleri çok düşük düzeylerde olduğu için bu miktarlarda istatistiksel bir fark bulgulanmamıştır (Ghazani ve Marangoni, 2013).

Çizelge 1. Farklı alkaliler kullanılarak gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri sonucunda zeytinyağının oksidasyon parametrelerindeki değişimler

Table 1. Changes in the oxidation parameters of olive oil before and after of neutralization processes using different alkalis.

	K232	K270	PV (meq O <sub>2</sub> /kg yağ)	p-anV (mmol/kg yağ)	TOTOX
Rafinajlık Zeytinyağı Lampante olive oil	2.855±0.002 <sup>a</sup>	0.229±0.001 <sup>b</sup>	73.87±0.49 <sup>a</sup>	4.29±0.01 <sup>a</sup>	152.02±0.98 <sup>a</sup>
NaOH	2.468±0.001 <sup>d</sup>	0.200±0.001 <sup>c</sup>	22.64±1.03 <sup>c</sup>	2.55±0.01 <sup>d</sup>	47.82±2.05 <sup>b</sup>
MgO	2.692±0.002 <sup>c</sup>	0.352±0.001 <sup>a</sup>	27.03±0.59 <sup>c</sup>	2.84±0.01 <sup>c</sup>	56.9±1.18 <sup>b</sup>
CaOH <sub>2</sub>	2.751±0.001 <sup>b</sup>	0.188±0.001 <sup>d</sup>	52.27±4.31 <sup>b</sup>	2.96±0.01 <sup>b</sup>	123.53±28.43 <sup>a</sup>

Sütunlar boyunca değişen üst indis harfler, Tukey testine göre grup farklılıklarını ifade etmektedir.

Superscript letters, located along columns, represents statistical groupings according to Tukey’s test.

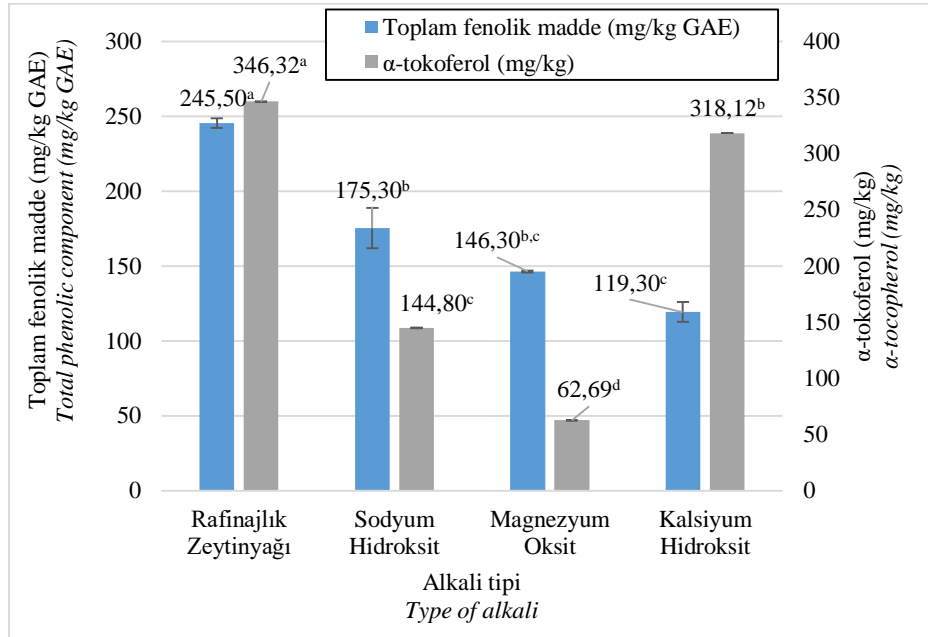
Çizelge 1’de zeytinyağının asitlik giderme işlemi önce ve sonrasında oksidasyon parametrelerindeki değişim görülebilmektedir. Oksidasyonun birincil ürünleri ve iki çift bağ içeren konjuge yağ asidi (konjuge dien) miktarlarının bir göstergesi olan K232 değerinin rafinajlık zeytinyağında başlangıçta 2.855 olduğu tespit edilmiştir. K232 değerlerinde en etkin azalma NaOH ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sonrasında gözlemlenmiştir (2.468). Oksidasyonun ikincil ürünleri ile üçlü çift bağ içeren konjuge yağ asidi (konjuge trien) miktarlarının göstergesi olan K270 değerinin rafinasyon öncesinde 0.229 olarak

ölçüldüğü, NaOH ve CaOH<sub>2</sub> ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sonrasında sırasıyla 0.200 ve 0.188 düzeyine düştüğü, ancak MgO ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sonrasında bu değer 0.352 düzeyine yükseldiği tespit edilmiştir. K232 ve K270 değerlerindeki azalma için genel bir yorum yapıldığında NaOH’ın her iki değerde etkin azalma sağladığı görülmüştür.

Asitlik giderme işlemi öncesinde rafinajlık zeytinyağının PV düzeyinin 73.87 meq O<sub>2</sub>/kg yağ olduğu görülmektedir. TGK’ye göre PV düzeyi 20’nin üzerinde olan natürel zeytinyağları lampant

(rafınlık) olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak rafınlık aşamasının birincil amacı oksidasyon ürünlerinin miktarında azalma sağlanması olmasa da, özellikle rafınlık aşamalarındaki yükün azaltılması için tüm istenmeyen maddelerin miktarında gerçekleşecek azalmanın önemli olduğu düşünülmektedir. PV'nin istatistiksel olarak en etkin biçimde NaOH ve MgO ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri sonrasında azaldığı tespit edilmiştir (sırasıyla 22.64 meq O<sub>2</sub>/kg yağ ve 27.03 meq O<sub>2</sub>/kg yağ). Ca(OH)<sub>2</sub> ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri sırasında ise PV'nin 52.27 meq O<sub>2</sub>/kg yağ seviyesine düştüğü görülmüştür. Peroksit sayısı, kanola yağı ile gerçekleştirilen farklı bir çalışmada ise NaOH, MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub> ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemlerinde yükselmiştir (Ghazani ve Marangoni, 2013). Oksidasyonun ikincil ürünleri olan aldehitlerin miktarının bir ifadesi olarak kullanılan p-anV, işlem öncesinde rafınlık zeytinyağında 4.29 mmol/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Asitlik

giderme işleminin, kullanılan alkali tipinden bağımsız olarak p-anV değerini azalttığı tespit edilmiştir. İstatistiksel olarak p-anV değerinde en fazla düşüş NaOH ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sırasında gerçekleşmiştir (2.55 mmol/kg yağ). Oksidasyonun genel bir ifadesi olan TOTOX değeri, PV ve p-anV değerleri ile hesaplanan bir göstergedir. Asitlik giderme işlemleri öncesinde rafınlık zeytinyağı örneğinin TOTOX değerinin 152.02 olduğu, NaOH ve MgO alkallerinin bu değerini önemli düzeyde azaltmasını sağladığı (NaOH ve MgO için sırasıyla 47.82 ve 56.9), Ca(OH)<sub>2</sub> ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sırasında ise TOTOX değerinde önemli bir azalma gerçekleşmediği (123.53) görülmektedir. Çizelge 1'de verilen tüm oksidasyon göstergelerinin genel bir yorumu yapılmak istendiğinde ise çalışmamızın sonuçlarına göre NaOH ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemlerinde, oksidasyon ürünlerinin diğer alkalilere göre daha etkin biçimde azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 2. Farklı alkaliler kullanılarak gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri sonucunda zeytinyağının biyoaktif bileşenlerindeki değişimler.

Figure 2. Changes in the bioactive components of olive oil as a result of neutralization reactions using different alkalis.

Toplam fenolik madde ve zeytinyağı tokoferollerinden en baskın izomer  $\alpha$ -tokoferolün konsantrasyonlarında, asitlik giderme denemeleri

sırasında kullanılan alkali tipine bağlı olarak gerçekleşen değişimler Şekil 2'de verilmiştir. Rafınlık zeytinyağında asitlik giderme işlemleri

öncesinde toplam fenolik madde ve  $\alpha$ -tokoferol sırasıyla 245.50 mg/kg GAE ve 346 mg/kg olarak bulunmuştur. Toplam fenolik madde miktarındaki en fazla azalma,  $\text{Ca(OH)}_2$  ile asitliği giderilmiş zeytinyağında (119.3 mg/kg GAE) tespit edilmiştir. Her ne kadar Tukey grupları incelendiğinde NaOH ve MgO ile MgO ve  $\text{Ca(OH)}_2$  alkali ikilileri arasında istatistiksel grup farkı tespit edilmemiş olsa da, NaOH ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sonrasında tespit edilen toplam fenolik madde konsantrasyonu (175.3 mg/kg GAE), diğer alkalilere göre daha yüksektir.  $\alpha$ -tokoferol miktarları karşılaştırıldığında ise  $\text{Ca(OH)}_2$  ile

gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sonrasında  $\alpha$ -tokoferol konsantrasyonundaki (318.12 mg/kg) azalmanın çok düşük olduğu, MgO'da ise  $\alpha$ -tokoferol miktarındaki azalmanın (62.69 mg/kg) en fazla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Genel olarak, çalışmamızda kullanılan alkali tiplerinin asitlik giderme işlem performansları dikkate alınmadan sadece biyoaktif bileşenler üzerindeki etkileri karşılaştırılacak olursa, Toplam fenolik madde konsantrasyonunda en az düşüşe neden olan alkalinin NaOH,  $\alpha$ -tokoferol konsantrasyonunda en az düşüşe neden olan alkalinin ise  $\text{Ca(OH)}_2$  olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Farklı alkaliler ile asitliği giderilmiş zeytinyağı örneklerinde toprak tipi ve toprak miktarının zeytinyağının genel kalite kriterleri üzerine etkisi

Table 2. The effect of bleaching earth type and amount on the general quality criteria of olive oil neutralized with different alkalis.

NaOH	SYA (% oleik asit)	K232	K270	PV (meq O <sub>2</sub> /kg yağ)	p-anV (mmol/kg)	TOTOX
Nötr Yağ <i>Neutralized oil</i>	0.09±0 <sup>b</sup>	2.469±0 <sup>c</sup>	0.200±0 <sup>g</sup>	22.64±0.73 <sup>a</sup>	2.55±0 <sup>g</sup>	47.82±1.45 <sup>a</sup>
Asit aktive ağartma toprağı <i>Acid activated bleaching earth</i>						
% 0.1	0.64±0.01 <sup>a</sup>	2.620±0.001 <sup>ab</sup>	0.305±0.01 <sup>d</sup>	22.54±0.34 <sup>a</sup>	8.06±0 <sup>b</sup>	53.15±0.68 <sup>a</sup>
% 0.5	0.66±0.04 <sup>a</sup>	2.136±0 <sup>d</sup>	0.389±0 <sup>b</sup>	19.30±1.46 <sup>a</sup>	5.2±0 <sup>c</sup>	43.78±2.91 <sup>a</sup>
% 0.9	0.68±0.01 <sup>a</sup>	2.549±0.002 <sup>b</sup>	0.503±0 <sup>a</sup>	19.52±0.71 <sup>a</sup>	8.57±0 <sup>a</sup>	47.61±1.41 <sup>a</sup>
Natürel ağartma toprağı <i>Natural bleaching earth</i>						
% 0.1	0.13±0.01 <sup>b</sup>	2.648±0.001 <sup>a</sup>	0.230±0 <sup>f</sup>	24.00±1.57 <sup>a</sup>	5.32±0 <sup>d</sup>	53.3±3.13 <sup>a</sup>
% 0.5	0.15±0.02 <sup>b</sup>	2.646±0.025 <sup>a</sup>	0.255±0 <sup>c</sup>	23.66±1.77 <sup>a</sup>	5.61±0 <sup>c</sup>	52.92±3.54 <sup>a</sup>
% 0.9	0.16±0.01 <sup>b</sup>	2.451±0.001 <sup>c</sup>	0.333±0 <sup>c</sup>	23.01±4.05 <sup>a</sup>	4.16±0 <sup>f</sup>	50.18±8.09 <sup>a</sup>
MgO	SYA	K232	K270	PV (meq O <sub>2</sub> /kg yağ)	p-anV (mmol/kg)	TOTOX
Nötr Yağ <i>Neutralized oil</i>	0.19±0.01 <sup>b</sup>	2.692±0.001 <sup>d</sup>	0.352±0 <sup>ab</sup>	27.03±0.42 <sup>d</sup>	2.84±0 <sup>c</sup>	56.9±0.83 <sup>d</sup>
Asit aktive ağartma toprağı <i>Acid activated bleaching earth</i>						
% 0.1	0.61±0.01 <sup>a</sup>	2.902±0.005 <sup>a</sup>	0.237±0 <sup>cd</sup>	44.84±1.86 <sup>c</sup>	3.49±0 <sup>d</sup>	93.17±3.71 <sup>c</sup>
% 0.5	0.64±0.03 <sup>a</sup>	2.705±0.002 <sup>d</sup>	0.290±0.03 <sup>bc</sup>	66.12±1.80 <sup>a</sup>	7.37±0 <sup>a</sup>	139.6±3.6 <sup>a</sup>
% 0.9	0.66±0 <sup>a</sup>	2.559±0.001 <sup>a</sup>	0.420±0 <sup>a</sup>	52.44±3.05 <sup>bc</sup>	5.88±0 <sup>b</sup>	110.75±6.1 <sup>b,c</sup>
Natürel ağartma toprağı <i>Natural bleaching earth</i>						
% 0.1	0.77±0.01 <sup>a</sup>	2.860±0.003 <sup>b</sup>	0.194±0 <sup>d</sup>	50.32±2.26 <sup>bc</sup>	2.24±0 <sup>f</sup>	102.87±4.52 <sup>b,c</sup>
% 0.5	0.57±0.18 <sup>ab</sup>	2.736±0 <sup>c</sup>	0.205±0 <sup>cd</sup>	58.38±1.78 <sup>ab</sup>	3.49±0 <sup>d</sup>	120.25±3.56 <sup>ab</sup>
% 0.9	0.39±0 <sup>ab</sup>	2.748±0 <sup>c</sup>	0.231±0 <sup>cd</sup>	55.08±0.05 <sup>bc</sup>	3.51±0 <sup>c</sup>	113.65±0.11 <sup>b,c</sup>

Ca(OH) <sub>2</sub>	SYA	K232	K270	PV (meqO <sub>2</sub> /kgyağ)	p-anV (mmol/kg)	TOTOX
Nötr Yağ <i>Neutralized oil</i>	5.69±0.06 <sup>a</sup>	2.750±0.001 <sup>c</sup>	0.188±0 <sup>g</sup>	52.27±3.05 <sup>a</sup>	2.96±0 <sup>e</sup>	123.53±16.42 <sup>a</sup>
Asit aktive ağartma toprağı <i>Acid acitivated bleaching earth</i>						
% 0.1	0.09±0 <sup>c</sup>	2.830±0.005 <sup>c</sup>	0.327±0 <sup>d</sup>	54.49±2.87 <sup>a</sup>	6.92±0 <sup>c</sup>	115.9±5.74 <sup>a</sup>
% 0.5	0.1±0.01 <sup>c</sup>	2.984±0 <sup>a</sup>	0.424±0 <sup>b</sup>	56.17±4.19 <sup>a</sup>	7.07±0 <sup>a</sup>	119.4±8.38 <sup>a</sup>
% 0.9	0.11±0 <sup>c</sup>	2.904±0.005 <sup>b</sup>	0.470±0 <sup>a</sup>	44.06±1.51 <sup>a</sup>	6.71±0.01 <sup>d</sup>	94.82±3.01 <sup>a</sup>
Natürel ağartma toprağı <i>Natural bleaching earth</i>						
% 0.1	0.5±0.01 <sup>b</sup>	2.833±0.005 <sup>c</sup>	0.279±0 <sup>f</sup>	22.64±3.01 <sup>b</sup>	1.63±0 <sup>g</sup>	46.91±6.02 <sup>b</sup>
% 0.5	0.49±0.01 <sup>b</sup>	2.799±0.002 <sup>d</sup>	0.316±0 <sup>e</sup>	50.11±0.75 <sup>a</sup>	2.55±0 <sup>f</sup>	102.75±1.51 <sup>a</sup>
% 0.9	0.5±0 <sup>b</sup>	2.767±0.001 <sup>e</sup>	0.359±0 <sup>c</sup>	27.91±1.58 <sup>b</sup>	7.02±0 <sup>b</sup>	62.83±3.17 <sup>b</sup>

Her farklı alkali ile asitlik giderilmiş zeytinyağı örneği için ayrı ayrı olacak şekilde sütunlar boyunca değişen üst indis harfler, Tukey testine göre iki farklı ağartma toprağı ve üç farklı toprak miktarı için istatistiksel grup farklılıklarını ifade etmektedir.

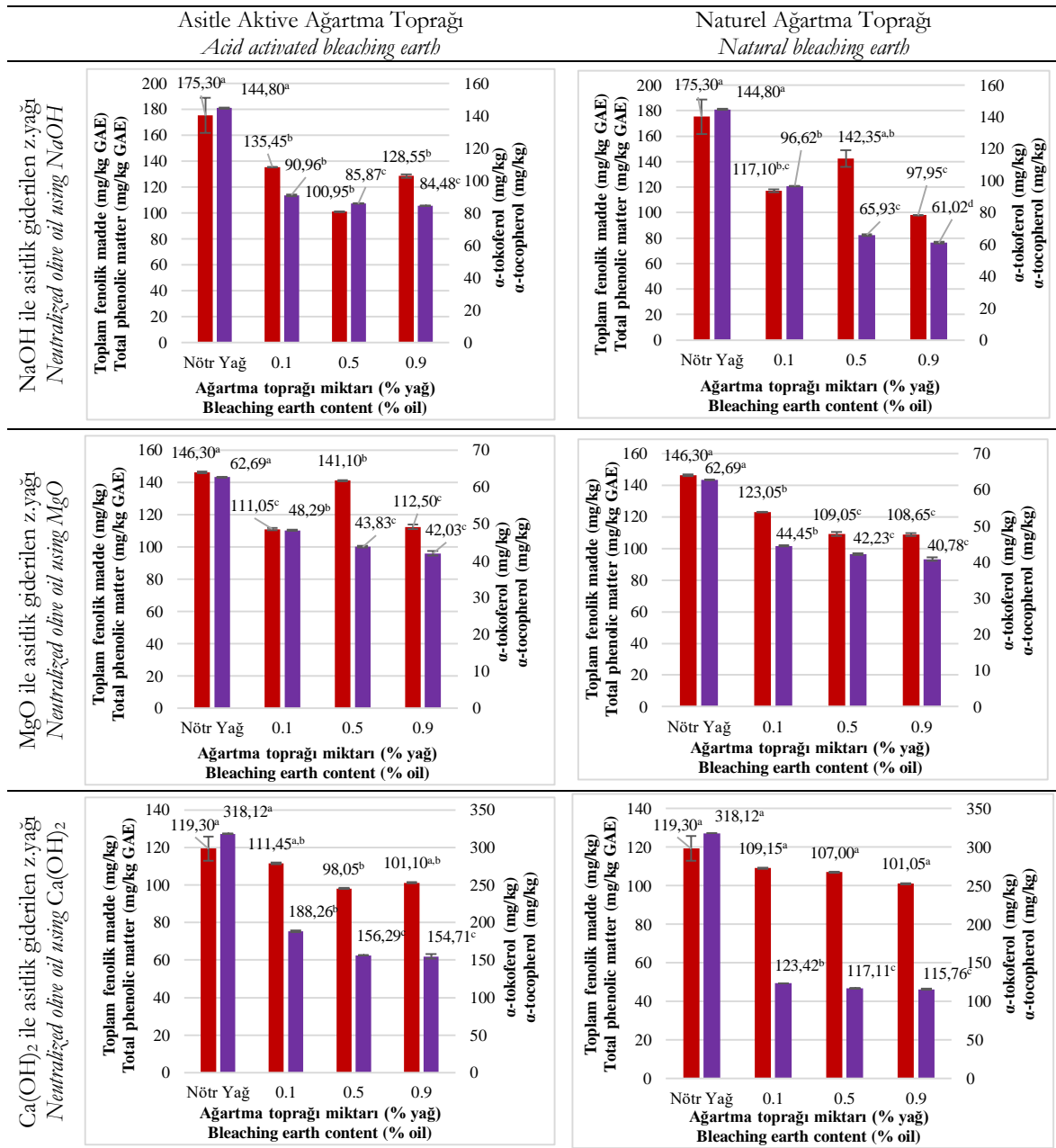
*The superscript letters varying along the columns for each different alkali express the statistical group differences for two different bleaching soils and three different soil amounts according to the Tukey's test.*

Çizelge 2'de NaOH, MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub> ile asitlik giderme işlemi uygulanan rafınajlık zeytinyağlarının ayrı ayrı olacak şekilde asitle aktive ve natürel ağartma topraklarının farklı oranları (%0.1 - %0.5 - %0.9) ile gerçekleştirilen renk açma işlemi sonrasında genel kalite kriterlerinin değişimi sunulmuştur. Öncelikle SYA'da en etkin azalmanın sağlandığı NaOH ile asitliği giderilmiş yağlarda natürel ağartma toprağı ile yapılan renk açma işlemlerinde %0.09 olan SYA'nın toprak miktarının etkisi olmaksızın %0.13-%0.16 aralığında kaldığı, ancak asitle aktive ağartma toprağı kullanıldığında bu değer %0.64-%0.68 aralığına yükseldiği görülmektedir. Bu durum, renk açma aşamasında asitle aktive ağartma toprağı kullanılmasının SYA yükselmesine neden olabileceği ile açıklanabilmektedir. MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub> ile asitliği giderilen örneklerde ise SYA değerinin etkin biçimde azaltılamaması nedeniyle asitle aktive ve natürel ağartma toprakları hakkında benzer bir etkinin tespiti net olarak yapılamamaktadır.

NaOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> ile asitliği giderilmiş yağlarda ağartma toprağı tipi ve miktarından bağımsız olarak K232 ve K270 değerlerinde belirli bir yükselme tespit edilmiştir. MgO ile asitliği giderilmiş zeytinyağında ise K232 değerinde

benzer bir artış gözlemlenirken K270 değerinde azalma söz konusudur. Her ne kadar K232 ve K270 değerlerindeki bu değişimlerin çoğu istatistiksel olarak önemli olarak tespit edilmiş olsa da değişim miktarlarının düşük olduğu söylenebilmektedir. Genel olarak NaOH dışındaki alkaliler ile gerçekleştirilen renk açma işlemlerinde, toprak miktarından bağımsız olarak PV değerlerinde istatistiksel bir artış söz konusudur. NaOH ile asitliği giderilen zeytinyağlarının renk açma denemelerinde PV değerinde istatistiksel bir artış tespit edilmemesi, asitlik giderme aşamasında NaOH kullanımının, renk açma işleminde bu açıdan avantaj sağladığı söylenebilmektedir. Oksidasyonun ikincil ürünlerinin göstergesi olan p-anV değeri, tüm alkali tipleri için incelendiğinde renk açma işlemleri sonrasında belirli oranda yükselmiştir. Ancak, bu yükselişler natürel ağartma topraklarının kullanılması durumunda daha düşük düzeydedir. Örneğin NaOH ile asitliği giderilen zeytinyağlarında 2.55 mmol/kg yağ olan p-anV düzeyi, asitle aktive ağartma toprağı kullanıldığı zaman toprak miktarına bağlı olarak 5.2 mmol/kg yağ - 8.57 mmol/kg yağ aralığına yükselirken, natürel ağartma toprağında bu değer 4.16 mmol/kg yağ - 5.61 mmol/kg yağ aralığında değişmektedir.





Her grafik için ayrı ayrı olacak şekilde kendi veri serisi içinde değişen üst indis harfler (toplam fenolik madde ve  $\alpha$ -tokoferol için ayrı ayrı değerlendirilmelidir), Tukey testine göre grup farklılıklarını ifade etmektedir. Kırmızı barlar ile ifade edilen toplam fenolik madde solda bulunan birincil eksen, eflatan renkli barlar ile ifade edilen  $\alpha$ -tokoferol ise sağda bulunan ikincil eksende gösterilmektedir.

Superscript letters (*which should be evaluated separately for total phenolic content and  $\alpha$ -tocopherol*) represent group differences according to Tukey's test. The total phenolic content represented by red bars and is shown on the primary axis on the left, and  $\alpha$ -tocopherol expressed by the magenta bars on the secondary axis on the right.

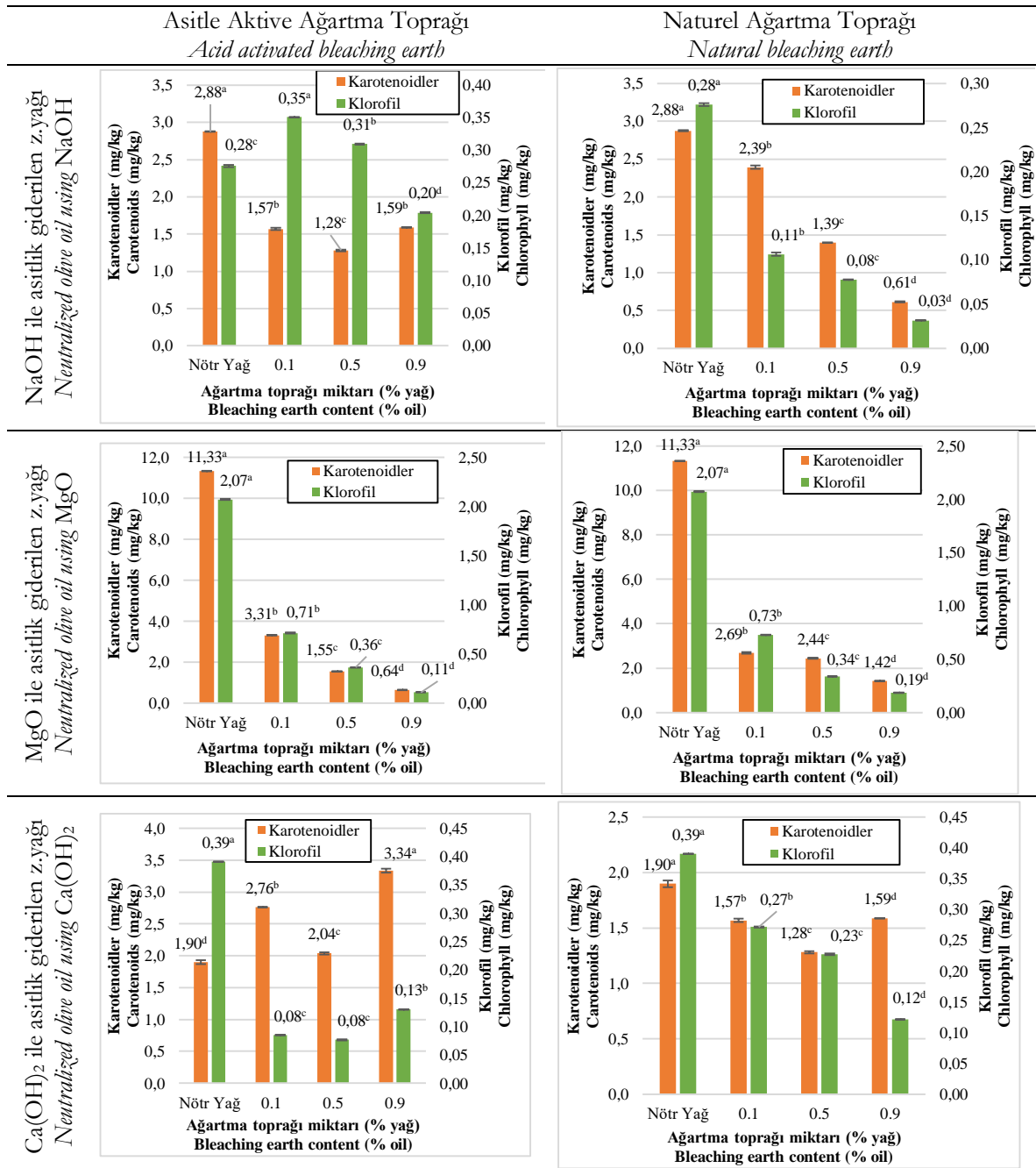
Şekil 3. NaOH, MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub> ile asitlik giderme uygulanmış zeytinyağı örneklerinin değişken miktarlarda farklı ağartma topraklarıyla renk açma işlemine tabi tutulması sonucunda yağların biyoaktif bileşen miktarındaki (toplam fenolik madde ve  $\alpha$ -tokoferol konsantrasyonları) değişimleri.

Figure 3. Changes in the amount of bioactive components (total phenolic and  $\alpha$ -tocopherol concentrations) of olive oil samples, which were neutralized with NaOH, MgO and Ca(OH)<sub>2</sub>, and bleaching with varying amounts of different bleaching earths.

Farklı alkali tipleri ile asitliği giderilen zeytinyağlarında toprak tipi ve miktarının toplam fenolik madde ve  $\alpha$ -tokoferol konsantrasyonları üzerine etkisini gösteren Şekil 3'de verilmiş olan grafikler incelendiğinde, renk açma işlemi sonrasında biyoaktif bileşen miktarlarında bir düşüş yaşandığı görülmektedir. NaOH ile asitliği giderilen zeytinyağlarında toplam fenolik madde konsantrasyonlarının toprak miktarı artışı ile düzenli bir değişiklik göstermediği ancak toprak miktarı arttıkça  $\alpha$ -tokoferol miktarlarının azaldığı görülmektedir. NaOH ile asitliği giderilen zeytinyağlarında %0.9 oranda asitle aktive ağartma toprağı kullanılarak gerçekleştirilen renk açma işlemleri sonrasında  $\alpha$ -tokoferol düzeyi 84.48 mg/kg'e inerken aynı oranda kullanılan natürel ağartma toprağında ise bu değer 61.02 mg/kg'a kadar düşmüştür. Benzer etkiler, MgO ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile elde edilen nötr yağlardaki  $\alpha$ -tokoferol değerlerinde de gözlemlenmektedir. Özellikle  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile asitliği giderilen zeytinyağlarının %0.1 oranda natürel ağartma toprağı ile renk açma işlemine tabi tutulması sonunda  $\alpha$ -tokoferol değerlerinin 318.12 mg/kg seviyesinden 123.42 mg/kg'a indiğı görülmektedir. Yapılan denemeler genel olarak değerlendirildiğinde, artan ağartma toprağı miktarları genel olarak biyoaktif bileşen kaybını arttırdığı görülmektedir. Biyoaktif bileşenler üzerinde benzer bir etki kanola yağının farklı alkaliler ile nötralizasyonu sonrasında da gözlenmiştir. Özellikle  $\alpha$ -tokoferol miktarının asitlik giderme ve renk açma aşamalarında 135 mg/kg düzeyinden önce 107.3 mg/kg seviyesine, oradan da renk açma sonrasında 92.3 mg/kg düzeyine inmesi, rafinasyon işleminin biyoaktif bileşenler üzerine etkisini net biçimde ortaya koymaktadır (Ghazani ve Marangoni, 2013).

Renk açma işleminin temel amacı olan karotenoid ve klorofil gibi yağlarda bulunan renk maddelerinin azaltılmasıdır. Farklı alkali tipleri ile asitliği giderilen zeytinyağlarında toprak tipi ve miktarının toplam karotenoid ve klorofil miktarları üzerine etkisini gösteren grafikler Şekil 4'de verilmiştir. NaOH ile asitlik giderme işlemi yapılan zeytinyağı örneklerinde asit aktive ağartma toprağının %0.1 oranında kullanılması durumunda bile karotenoid miktarı 2.88 mg/kg

seviyesinden 1.57 mg/kg'a azalmıştır. Natürel ağartma toprağında ise benzer karotenoid miktarlarına ulaşmak için %0.5 oranında ağartma toprağı kullanılması gerekmiştir. Ancak natürel ağartma toprağının artan miktarları kullanıldığında karotenoid ve klorofil seviyeleri kademeli biçimde daha fazla azalırken asitle aktive ağartma toprağı için aynı durum söz konusu değildir. MgO ile asitlik giderme uygulanan zeytinyağlarında başlangıç karotenoid (11.33 mg/kg) ve klorofil (2.07 mg/kg) düzeyleri diğer alkaliler ile asitlik giderme işlemi uygulanmış yağlara göre çok daha yüksektir. Bu nedenle, MgO örneklerinde renk açma işlemi sonrasında pigment maddelerindeki düşüşün fazla olduğu görülüyor olsa da her iki toprak tipi için de bu değerlerin NaOH örneklerinden daha yüksek seyrettiğı görülebilmektedir. Renk açma işlemlerinin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile asitliği giderilen zeytinyağlarındaki etkinlikleri incelendiğinde başlangıç karotenoid miktarlarının diğer alkalilere göre daha düşük olduğu (1.9 mg/kg) görülmektedir. Bu örneklerin renk açma denemelerinde asitle aktive toprak kullanıldığında toprak miktarındaki artışın klorofil miktarı üzerine düzenli bir etkisi tespit edilemezken klorofil miktarları 0.39 mg/kg başlangıç seviyesinden %0.1 ve %0.5 toprak miktarlarında 0.08 mg/kg seviyesine indiğı görülmektedir. Buna rağmen, %0.9 natürel ağartma toprağı kullanıldığında bile  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile asitliği giderilen zeytinyağlarında karotenoid ve klorofil seviyesinin sırasıyla 1.59 mg/kg ve 0.12 mg/kg seviyesine geldiğı görülmektedir. Bu değerler aynı oranda asitle aktive ağartma toprağı kullanıldığında sırasıyla 3.34 mg/kg ve 0.13 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Diğer alkali tipleri ile kıyaslandığında  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  örneklerinde renk açma etkinliğinin daha düşük olduğu görülmektedir.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile asitliği giderilen zeytinyağlarında başlangıç SYA, PV düzeylerinin diğer alkali tiplerine ait örneklere kıyasla daha yüksek olması, bu örnekler için eklenen ağartma topraklarında kirletici unsur olarak rol oynadığı, bu nedenle pigment maddelerinin adsorbsiyonunda beklenen azalma miktarlarına ulaşamadığı düşünülmektedir (Brien, Farr ve Wan, 2000).



Her grafik için ayrı ayrı olacak şekilde kendi veri serisi içinde değişen üst indis harfler (karotenoid ve klorofil için ayrı ayrı değerlendirilmelidir), Tukey testine göre grup farklılıklarını ifade etmektedir. Karotenoid miktarı solda bulunan birincil eksen, klorofil miktarı ise sağda bulunan ikincil eksende gösterilmektedir.

*Superscript letters (for carotenoid and chlorophyll must be evaluated separately), represent group differences according to Tukey test. The amount of carotenoid is shown on the primary axis on the left, and the amount of chlorophyll on the secondary axis on the right.*

Şekil 4. NaOH, MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub> ile asitlik giderme uygulanmış zeytinyağı örneklerinin değişen miktarlarda farklı ağartma topraklarıyla renk açma işlemine tabi tutulması sonucunda yağlardaki renk maddelerinin (toplam karotenoid ve klorofil miktarları) değişimi.

Figure 4. The change in the amount of coloring bodies (total carotenoid and chlorophyll amounts) as a result of the bleaching of olive oil samples treated with NaOH, MgO and Ca(OH)<sub>2</sub> at varying amounts of different bleaching soil.

## SONUÇ

Bu çalışmada, bitkisel yağlara uygulanan rafinasyon işlemleri sırasında gerçekleşen biyoaktif bileşen kayıpları üzerinde asitlik giderme işleminde kullanılan alkalinin kuvveti ve renk açma işleminde kullanılan ağartma toprağının tipi ve miktarının etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada ayrıca uygulanan işlemlerin performans kriterleri de izlenerek çift yönlü yorumlama yapılmaya çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar öncelikle asitlik giderme işleminde NaOH ve MgO'nun SYA miktarını %7.58'dan sırasıyla %0.15 ve %0.29'a düşürürken rafinasyon kayıplarının sırasıyla 0.27 ve 0.26 düzeyinde olduğu görülmüştür. Ca(OH)<sub>2</sub> ile asitliği giderilen zeytinyağlarında rafinasyon kaybı değerleri 0.17 olarak daha düşük bulunmuş olsa da SYA ancak 3.25'e düşürülebilmektedir. Ca(OH)<sub>2</sub> ile etkin bir nötralizasyon işleminin gerçekleşmemesi sonucunda özellikle α-tokoferol değerinin diğer alkalilere göre daha yüksek seviyede (318.12mg/kg) kalması dikkat çekicidir. Asitliği giderilmiş örnekler arasında toplam fenolik madde miktarındaki en yüksek değer 175.3 mg/kg ile NaOH ile asitliği giderilmiş olan zeytinyağında tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen asitlik giderme işlemleri rafinajlık zeytinyağının oksidasyon değerlerinde belirli bir azalmayı da sağlamıştır. Alkali tipleri arasında NaOH ve MgO ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemlerinde 152.02 olarak tespit edilen başlangıç TOTOX değeri sırasıyla 47.82 ve 56.9'a düşerken Ca(OH)<sub>2</sub> ile gerçekleştirilen asitlik giderme işlemi sonrasında bu değer 123.53'de kalmıştır. Asitlik giderme deneme sonuçları yorumlandığında, NaOH ve MgO'nun işlem etkinliği ve biyoaktif bileşen kaybını azaltma açısından genel anlamda Ca(OH)<sub>2</sub>'ye göre daha başarılı olduğu görülmüştür. Renk açma işlemleri genel olarak SYA ve TOTOX değerlerinde artışa neden olmuştur. Ancak asitlik giderme işlemi sonrasındaki SYA düzeyi düşük olan NaOH örneklerinde natürel ağartma toprağı kullanımının SYA değerlerinde önemli bir artışa neden olmadığı söylenebilmektedir. Ca(OH)<sub>2</sub> ile asitliği giderilmiş olan zeytinyağlarının renk açma işlemleri sonrasında oksidasyon değerlerinde önemli bir artış gözlenmemesi, başlangıç TOTOX değerinin yüksek olması ile açıklanabilmektedir.

MgO ile asitliği giderilmiş olan zeytinyağlarının renk açma işlemleri sonrasında ise ulaştığı TOTOX değerleri, NaOH örneklerinin yaklaşık iki katı olmuştur. Renk açma işleminin etkinliğini gösteren pigment miktarları incelendiğinde Ca(OH)<sub>2</sub> ile asitliği giderilmiş örneklerde istenilen renk açma etkisinin her iki ağartma toprağı tipinde de gerçekleşmediği, bunun ise Ca(OH)<sub>2</sub>'nin yeterli miktarda asitlik ve oksidasyon ürünlerinde azalma sağlamaması ve muhtemel olarak bu maddelerin ağartma toprağının etkinliğini azaltması ile açıklanabilmektedir. MgO ile asitliği giderilmiş zeytinyağı örneklerinde ise artan miktarlarda ağartma toprağı kullanılması, hem etkin bir pigment maddesi adsorpsiyonu hem de toplam fenolik madde kaybında diğer alkalilere göre daha fazla azalma gerçekleşmesini sağlamıştır. α-tokoferol kaybının en az yaşandığı renk açma denemesi ise NaOH ile asitliği giderilen zeytinyağı örneklerinin asitle aktive ağartma toprağı ile renk açma işlemine tabi tutulması sonrasında elde edildiği söylenebilmektedir. Yapılan çalışma asitlik giderme ve renk açma işlemlerinde alkali ve toprak tiplerinin bir optimizasyon süresi içerisinde değerlendirilmesiyle daha kesin sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu maddelerin reaksiyon sırasında yağ ile karıştırılmasında ultrases gibi mekanik tekniklerden daha etkin yöntemlerin denenmesinin ileriki çalışmalarda araştırılması gerektiği kanısına varılmıştır.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

## YAZAR KATKILARI

Merve Yazılıkaya Parasız: Denemelerin yapılması, sonuçların tablollaştırılması, metin yazımı. İlgili projede "bursiyer" olarak görev almıştır.

Onur Özdikicierler: İstatistiksel analizlerin gerçekleştirilmesi, literatürün derlenmesi, sonuçların yorumlanması, metin yazımı, iletişimdeki yazar olarak yayın sürecinde iletişimin yürütülmesidir. İlgili projede araştırmacı olarak görev almıştır ve "hak sahibi" konumundadır.

Fahri Yemişçioğlu: Çalışmaların koordinasyonu. İlgili projede “yürütücü” olarak görev almıştır.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya 118O183 numaralı proje kapsamında destek sağlayan TÜBİTAK’a teşekkürlerimizi sunarız.

### KAYNAKLAR

Boskou, D. (2009). *Olive Oil: Minor Constituents and Health*. (D. Boskou, Ed.). Boca Raton: CRC Press.

Brien, R. D. O., Farr, W. E., Wan, P. J. (2000). *Introduction to Fats and Oils Technology*. (R. D. O. Brien, W. E. Farr ve P. J. Wan, Ed.). Champaign, Illinois: AOCS Press.

Cmolik, J., Pokorný, J. (2000). Physical refining of edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102:472–486.

De, B. K., Patel, J. D. (2011). Refining of rice bran oil by neutralization with calcium hydroxide. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113(9):1161–1167. doi:10.1002/ejlt.201000343

Ghazani, S. M. (2012). *The Influence of Traditional and Minimal Refining on the Minor Constituents of Canola Oil*. The University of Guelph.

Ghazani, S. M., García-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. doi:10.1007/s11746-013-2215-2

Ghazani, S. M., Marangoni, A. G. (2013). Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: A review. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 90:923–932. doi:10.1007/s11746-013-2254-8

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. (2017). Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği. *Türk Gıda Kodeksi*.

<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/09/20170917-9-1.pdf> adresinden erişildi.

Lucci, P., Bertoz, V., Pacetti, D., Moret, S., Conte, L. (2020). Effect of the refining process on total hydroxytyrosol, tyrosol, and tocopherol contents of olive oil. *Foods*, 9(3):1–11. doi:10.3390/foods9030292

Pan, F., Wen, B., Wang, X., Ma, X., Zhao, J., Liu, C., ... Dang, W. (2019). Effect of the chemical refining process on perilla seed oil composition and oxidative stability. *J. Food Process. Preserv.*, (November 2018):1–10. doi:10.1111/jfpp.14094

Preedy, V., Watson, R. (2010). *Olives and Olive oil in Health and Disease Prevention*. (V. R. Preedy ve R. R. Watson, Ed.). London, UK: Elsevier Academic Press.

Sabah, E., Çelik, M. S. (2005). Sepiolite: An effective bleaching adsorbent for the physical refining of degummed rapeseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 82:911–916. doi:10.1007/s11746-005-1164-4

Shahidi, F. (2005). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. (F. Shahidi, Ed.) (6. Edition.). New York: John Wiley & Sons, Inc.

Sönmez, A., Özdikicierler, O., Gümüşkesen, A. S. (2018). Evaluation of olive oil quality during the ripening of the organic cultivated olives and multivariate discrimination of the variety with a chemometric approach. *La Riv. Ital. Delle Sostanze Grasse*, XCV:173–181.

Verhé, R., Verleyen, T., Van Hoed, V., De Greyt, W. (2008). Influence of refining of vegetable oils on minor components. *Proc. - 2008 Jt. Cent. Eur. Congr. 4th Cent. Eur. Congr. Food, CEFood 2008 6th Croat. Congr. Food Technol. Biotechnol. Nutr.*, 1:55–69.