

BİTKİSEL YAĞ RAFİNASYON ARTIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Fahri Yemişçioğlu, Onur Özdikicierler*, Aytaç Saygın Gümüşkesen, Ayşegül Ermek Sönmez

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir

Geliş tarihi / *Received*: 13.06.2013

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 23.09.2013

Kabul tarihi / *Accepted*: 24.09.2013

Özet

Bitkisel kaynaklı ham yağların rafinasyonu; kimyasal rafinasyon ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Rafinasyon işlemleri sırasında oluşan ve yan ürün olarak değerlendirilebilen atıklar; degumming işleminde yağdan uzaklaştırılan fosfolipidler (lesitin üretimi), nötralizasyon işlemi sırasında sabunlaşma reaksiyonu sonucu oluşan sabun (sabun, asit yağı üretimi), renk açma işlemi sırasında kullanılan ağartma toprağı (adsorbe edilen yağın ve doğal renk maddelerinin geri kazanılması) ve deodorizasyon işlemi sırasında oluşan destilat (sterol, tokoferol, skualen, yağ asitleri üretimi) olmak üzere dört grup altında özetlenebilir. Bu derlemede; yapışkan maddelerden lesitin saflaştırılması, sabundan yağ asidi üretimi, ağartma toprağından yağın geri kazanılması, deodorizasyon destilatından yağ asitleri, skualen, sterol ve tokoferolün elde edilmesinde kullanılan yöntemler detaylı olarak ele alınarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bitkisel yağ rafinasyonu, lesitin, sabun fazı, ağartma toprağı, deodorizasyon distilatı

RE-ENGINEERING of EDIBLE OIL REFINING WASTES

Abstract

Edible oils can be refined by chemical and physical methods. Chemical refining consists of four steps: degumming, neutralization, bleaching and deodorization. Physical refining consists of three steps: degumming, bleaching, and simultaneous deacidification / deodorization step by using steam distillation. During refining process four groups of by-products are produced: phospholipids (Lecithin) during degumming; soapstock during neutralization; bleached earth/absorbed oil during bleaching and deodorizer distillate (sterol, tocopherol, squalene, fatty acids) during deodorization. In this study, purification of lecithin, production of acid oil from soapstock, recovery of oil from spent bleaching earth, and finally, separation and purification of fatty acids, squalene, sterol, and tocopherol from the deodorization distillate are discussed.

Keywords: Edible oil refining, lecithin, soap-stock, bleaching earth, deodorization distillate

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

onur.ozdikicierler@ege.edu.tr, (+90) 232 311 3026, (+90) 232 342 7592

GİRİŞ

Genellikle natürel olarak tüketime uygun olan zeytinyağı dışındaki bitkisel tohum ve meyve yağları; çeşitli renk ve koku maddeleri, serbest yağ asitleri (SYA), uçucu aldehit ve ketonlar, hidrokarbonlar ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi bazı yabancı bileşenleri içermelerinden dolayı ham olarak tüketilemezler. Rafinasyon işlemi, ham yağın yapısındaki istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması ya da miktarlarının kabul edilebilir düzeye düşürülebilmesi amacıyla uygulanan işlemlerden oluşmaktadır (1).

Yağlarda konvansiyonel rafinasyon işlemi; kimyasal rafinasyon ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır. Rafinasyon işlemleri arasındaki temel farklılık; kimyasal rafinasyonda serbest yağ asitlerinin alkali çözeltileriyle sabun fazı oluşturmak suretiyle ayrılması; fiziksel rafinasyon yönteminde ise su buharı distilasyonu ile uzaklaştırılmalarıdır. Çizelge 1'de ham yağların rafinasyonu sırasında yağdan uzaklaştırılan ve yan ürün olarak değerlendirilebilen maddeler yer almaktadır (1-4).

Degumming İşlemi Sırasında Yağdan Uzaklaştırılan Yapışkan Maddelerden Lesitin Geri Kazanılması

Ham bitkisel yağlarda bulunan başlıca fosfolipidler; fosfotidiletanolamin, fosfotidilkolin, fosfotidilserin, fosfotidilinositol olarak sıralanabilir. Fosfolipidler asit ve/veya su ile yapılan yapışkan maddelerin giderilmesi işlemi ile yağdan uzaklaştırılmaktadır. Genel olarak ham yağdan hidrasyon yöntemi ile uzaklaştırılan fosfolipid karışımı lesitin olarak adlandırılmakta, gıda, yem, kozmetik ve kimya sektöründe emülgatör olarak kullanılmaktadır (1).

Lesitin üretimi için en uygun ham yağ, %2-3 oranında fosfolipit içeriğine sahip olan soya yağıdır. Ham soya yağının su ile yapışkan maddelerinin

giderilmesi sonucu ilk aşamada %40-50 oranında su içeren ham lesitin elde edilmektedir. Ham lesitin yaklaşık olarak; %15 fosfatidilkolin, %13 fosfatidiletanolamin, %9 fosfatidilinositol, %5 fosfatidikasit ve %2 fosfatidilserin içermektedir (5, 6).

Lesitin içerdiği fosfolipidlerin oranı değiştiğçe lesitin yağ içinde su emülsiyonu (su/yağ) veya su içinde yağ emülsiyonu (yağ/su) oluşturmadaki başarısı da değişmektedir. Yüksek oranda fosfatidilkolin gibi hidrate olabilen fosfolipidleri içeren lesitin yağ/su emülsiyonlarında, fosfatidiletanolamin gibi hidrate olma özelliği düşük olan fosfolipidleri içeren lesitin ise su/yağ emülsiyonlarında etkili olmaktadır. Emülgatörlerin hangi emülsiyonlarda daha etkili olacağı Hidrofilik-Lipofilik Denge Değeri (Hydrophilic/Lipophilic Balance-HLB) ile belirlenmektedir (7-9).

Ticari lesitin üretiminde ham lesitin rafinasyon işlemlerine tabi tutulur. Ham lesitin rafinasyonunda amaç, serbest asitlik, heksanda çözünmeyen safsızlıkların miktarı, viskozite ve renk gibi kalite parametrelerinin istenilen düzeye getirilmesidir (9). Bunun yanı sıra lesitin, modifikasyon ve fraksiyonizasyon işlemlerinden de geçirilmekte, farklı HLB değerlerine sahip lesitin üretimi mümkün olabilmektedir. Lesitin modifikasyonu için enzimatik modifikasyon, asetilasyon ve hidroksilasyon yöntemleri uygulanmakta, lesitin fraksiyonizasyonu ise alkol fraksiyonizasyonu ve kromatografik fraksiyonizasyon yöntemleri ile gerçekleştirilebilmektedir (9-13).

Ham lesitine, hidrojen peroksit (H_2O_2) ile renk açma işlemi uygulandıktan sonra lesitin sıvı veya toz halinde elde edilebilmektedir. Toz lesitin eldesinde kurutma işlemi kesikli ya da sürekli kurutucularda, vakum altında gerçekleştirilmektedir. Kurutma işleminin kısa sürede ve düşük sıcaklıkta yapılması, yüksek kalitede lesitin üretebilmek

Çizelge 1. Ham yağın rafinasyonu sırasında yağdan uzaklaştırılan maddeler ve atıklar/yan ürünler
Table 1. Removed compounds from crude oil during refining processes and wastes/by-products

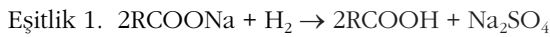
Rafinasyon Kademeleri <i>Refining Steps</i>	Uzaklaştırılan Maddeler <i>Removed Compounds</i>	Atık (Yan Ürünler) <i>Waste (By-products)</i>
Yapışkan maddelerin giderilmesi <i>Degumming</i>	Fosfolipidler, iz metaller <i>Phospholipids, trace metals</i>	Fosfolipidler <i>Phospholipids</i>
Nötralizasyon <i>Neutralization</i>	SYA, fosfolipidler <i>Free fatty acids, phospholipids</i>	Sabun fazı <i>Soap-stock</i>
Renk açma <i>Bleaching</i>	Renk maddeleri, sabun fazı <i>Coloring bodies, soap-stock</i>	Ağartma toprağı <i>Bleaching earth</i>
Deodorizasyon <i>Deodorization</i>	Aldehit, keton, SYA, tokoferol, sterol, pestisit, PAH <i>Aldehydes, ketones, free fatty acids, tocopherols, sterols, pesticides, PAH</i>	Serbest yağ asitleri, squalen, tokoferol, sterol, oksidasyon ürünleri <i>Free fatty acids, squalene, tocopherols, sterols, oxidation products</i>

için önemlidir. Kurutma işlemi sırasında oluşan köpük, vakum düzeyinin ayarlanmasını zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle de kontrollü vakum uygulaması ile kurutma işlemi 3-4 saat sürmektedir. Lesitinin kurutulmasında yatay film buharlaştırıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra lesitin soğutulmuş olarak yaklaşık 20-30 °C sıcaklıkta depolanmaktadır (10, 14).

Nötralizasyon İşlemi Sırasında Oluşan Sabun Fazının Değerlendirilmesi

Kimyasal rafinasyonun ikinci aşamasını oluşturan nötralizasyon işleminde serbest yağ asitleri alkali çözeltileriyle muamele edilmekte ve oluşan sabun fazı yağdan santrifüjleme yöntemiyle ayrılmaktadır. Oluşan sabun yaklaşık olarak %40-45 yağlı madde, %40-45 su ve %10 fosfolipid içermektedir. Çizelge 2'de farklı yağların nötralizasyonu sonucunda oluşan sabunun içeriği görülmektedir (1, 15).

Sabunlaşma tepkimesi sonucu oluşan ve nötr yağdan uzaklaştırılan sabun, asit ile muamele edilerek yağ asitleri (asit yağı) elde edilmektedir (Eşitlik 1). Bu amaçla sabun; %10'luk sülfürik asit çözeltisi ile 2-4 saat süreyle kaynatılmakta ve bu sürenin sonunda karışıma %25-50 oranında su ilave edilerek kaynatma işlemine kısa bir süre daha devam edilmektedir (1, 2).



Yüksek oranda sodyum veya potasyum sülfat içeren çözeltilerdeki asit yağını ayırmak için Braae ya da Crauer yöntemi kullanılmaktadır. Braae yönteminde emülsiyonu kırmak için 50-100 ppm etilhidroksietil selüloz kullanılırken, Crauer yönteminde ise oluşan yağ asitleri santrifüj kullanılarak asitli sudan ayrılmaktadır. Burada amaç, asitli sudaki yağ oranını %0.4 değerinin altına düşürmektir (16).

Asit yağından sabun üretimi için yavaş bir sabunlaşma sonrasında oluşan emülsiyon NaCl ile kırılarak sabun fazı elde edilir. Bu sabun daha

sonra kurutulup kalıplanarak ambalajlanmaktadır. Sert sabun üretimi için asit yağı sodyum hidroksit (NaOH) ile sabunlaştırılırken arap sabunu gibi yumuşak sabunların üretimi için potasyum hidroksit (KOH) ile sabunlaşma gerçekleştirilir (17, 18).

Belirtilen yöntemlerle elde edilen ve asit yağ olarak adlandırılan yan ürün; transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretiminde veya hayvan yemi katkısı olarak kullanılabilir (18).

Renk Açma İşleminde Kullanılmış Ağartma Toprağının Yan Ürün Olarak Değerlendirilmesi

Yapışkan maddeleri giderilen ve asitliği düşürülen yağa, kimyasal rafinasyonun üçüncü kademesinde renk açma işlemi uygulanmaktadır. Ağartma toprağı kullanımı ile gerçekleştirilen bu işlemde toprak; renk maddelerini, bazı oksidasyon ürünlerini, sabun kalıntılarını, fosfolipidleri de adsorbe etmektedir. Renk açma işlemi sonunda kullanılmış ağartma toprağı filtre presler yardımıyla rengi açılan yağdan uzaklaştırılmakta ve filtrasyon işleminden sonra filtre keki olarak ifade edilen ağartma toprağında %20-40 oranında yağ kaldığı bilinmektedir (19). Filtre kekinde kalan yağın geri kazanılmasında farklı yöntemler kullanılmaktadır (20- 27).

Filtre kekindeki yağın buhar püskürtülerek alınması: Bu yöntemde filtre kekine buhar püskürtülerek kekteki yağ oranı %25 oranına düşürülmektedir. Yağın daha düşük oranlara indirilmesi, alınan yağın yüksek oranda yağ dışı safsızlıklar içermesi nedeniyle önerilmemektedir. Elde edilen yağ genel olarak sabun yapımında kullanılmaktadır.

Filtre kekindeki yağın sıcak su sirkülasyonu ile alınması: Filtre sisteminden 95 °C'deki sıcak su 30 dakika süreyle geçirilerek kekteki yağ oranı %20 düzeyine kadar düşürülmektedir. Bu yöntemle elde edilen yağ da sabun yapımında kullanılmaktadır.

Filtre kekindeki yağın hekzan sirkülasyonu ile alınması: Filtrasyon kekinden yaklaşık 20 dakika süreyle hekzan geçirilerek %12 oranında yağ içeren

Çizelge 2. Yağların nötralizasyonu sonucunda oluşan sabunun kompozisyonu
Table 2. Composition of soapstock produced from alkali neutralisation of edible oils

	Mısır yağı Corn oil	Yerfıstığı yağı Peanut oil	Pamuk yağı Cottonseed oil
Nem (%), Moisture (%)	37.9	56.7	32.1 - 67.1
Yağ Asitleri (%), Fatty Acids (%)	67.8	71.4	39.9 - 73.8
Nötr Yağ (%), Neutralized Oil (%)	23.9	33.5	5.6 - 55.7
Fosfor (%), Phosphorus (%)	0.898	0.552	0.464 - 1.74
Sodyum (%), Sodium (%)	4.56	9.86	3.4
Azot (%), Nitrogen (%)	0.587	0.184	0.293 - 1.38

misella (yağ+çözgen) elde edilmektedir. Kekteki hekzan buharla, miselladaki hekzan ise destilasyon kolonu yardımı ile uzaklaştırılır.

Filtre kekinin çözgen ekstraksiyonuna tabi tutulacak tohum pulcuklarıyla karıştırılarak yağının alınması: Bu yöntem elde edilecek ham yağın kalitesini olumsuz etkilediği için önerilmemektedir. Filtre kekindeki yağın mineral ve sabunlaşmayan madde içeriğinin yüksek olması ve önemli düzeyde oksidasyon ürünlerini içermesi, elde edilecek ham yağın kalitesini düşürmekte, rafinasyon kaybının yükselmesine neden olmaktadır.

Filtre kekinin soda ve tuz içeren suda kaynatılarak yağının alınması: Bu yöntemde filtre keki, %3 sodyum karbonat ve %3 tuz içeren suda kaynatılır. Ucuz ve basit bir yöntem olmasına karşılık ancak yem sanayinde kullanılabilir düşük kalitede yağ elde edilmektedir.

Deodorizasyon Distilatının Değerlendirilmesi

Ham yağların rafinasyonunda uygulanan son işlem kademesi deodorizasyon işlemidir. Bu işlem kimyasal rafinasyonda 220-240 °C sıcaklıkta, 3-5mBar basınçta, yağın %0.5 – 1'i kadar su buharı enjeksiyonu ile yaklaşık 20-30 dk süreyle uygulanmaktadır. Bu koşullarda uçucu bileşenler su buharının da sürükleyici etkisi ile yağdan uzaklaşarak deodorizasyon distilatında toplanmaktadır. Fiziksel rafinasyonun son kademesi olan su buharı distilasyonunda ise serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması da amaçlandığı için işlem daha yüksek sıcaklıkta ve daha düşük basınç altında 60 dk süreyle uygulanmaktadır. İşlem koşullarındaki bu farklılık, oluşan distilatların bileşen kompozisyonlarını da değiştirmektedir. Su buharı distilasyonu ve deodorizasyon kademesinde oluşan distilat genel olarak serbest yağ asitleri, tokoferoller, sterol ve sterol esterleri, skualen, terpenik ve alifatik alkoller, mono-, di- ve tri-gliseritler, yağ asitlerinin parçalanma ürünleri,

aldehitler, ketonlar açısından zengindir. Fiziksel ve kimyasal rafinasyon yöntemlerinde elde edilen su buharı distilasyonu ve deodorizasyon kademelerinde oluşan distilatların kompozisyonu Çizelge 3'de görülmektedir (1, 3, 28, 29).

Genel olarak su buharı distilasyonu sonucunda oluşan distilatın, deodorizasyon distilatına göre daha yüksek miktarda serbest yağ asitlerini içerdiği, sterol ve tokoferol miktarının ise daha düşük olduğu bilinmektedir (3). Bu durum, fiziksel rafinasyonun son kademesine gelen yağdaki serbest yağ asitlerinin bir kısmının steroller ve tokoferollerle esterleşmesi ve bu esterlerin distilata geçmemesiyle açıklanmaktadır. Her ne kadar kimyasal rafinasyonun son aşaması olan deodorizasyon işleminde de sıcaklık esterleşme reaksiyonlarının gerçekleşmesi için uygun seviyede olsa da bu aşamadaki yağın serbest yağ asidi içeriğinin düşük olması, esterleşme tepkimesinin oluşumunu yavaşlatmakta, daha uçucu olan serbest haldeki steroller ve tokoferoller kolayca distilata geçmektedir (3, 5).

Fiziksel veya kimyasal rafinasyon işlemleri sonunda oluşan distilat, ekonomik öneme sahip olan tokoferoller, skualen ve sterol gibi biyoaktif bileşenleri içermektedir. Tokoferoller ve skualen ilaç ve kozmetik endüstrisinde kullanılmakta ve doğal bir antioksidan olan tokoferolün α - izomerinin ilaç ve kozmetik sanayinde, α -, β -, γ -, δ - izomerlerinden oluşan karışımın ise gıdaların hazırlanmasında katkı maddesi olarak kullanılabildiği bilinmektedir (28).

Bu biyoaktif bileşenlerin ve serbest yağ asitlerinin deodorizasyon distilatından geri kazanılmasında kullanılan başlıca yöntemler; çözgen ekstraksiyonu ve/veya kristalizasyon yöntemi (30-35), süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu (36-42), moleküler distilasyon (43-47), membran teknolojisi (48) ve enzimatik yöntemlerdir (49-51).

Çizelge 3. Farklı yağlar için fiziksel ve kimyasal rafinasyon yöntemlerinde elde edilen deodorizasyon distilatının kompozisyonu
Table 3. Composition of distillates obtained from physical and chemical refining of different oils.

Bileşen Component	Soya Yağı Soy Oil		Mısır Yağı Corn Oil	Ayçiçeği Yağı Sunflower Oil	
	Kimyasal Chemical	Fiziksel Physical	Fiziksel Physical	Kimyasal Chemical	Fiziksel Physical
Skualen (%), <i>Squalene</i> (%)	1 – 2	0 – 5	0,5 – 1	0,5	0,5
Tokoferoller (%), <i>Tocopherols</i> (%)	16 – 20	5 – 7	2 – 3	5 – 7	1 – 2
Steroller (%), <i>Sterols</i> (%)	19 – 23	11	3 – 6	12 – 14	4 – 5
Trigliseridler (%), <i>Triglycerides</i> (%)	5 – 6	4	1 – 2	2 – 3	1 – 2
Serbest yağ asitleri (%), <i>Free fatty acids</i> (%)	33	75	77 – 81	39	70

Çözgen ekstraksiyonu ile deodorizasyon distilatındaki biyoaktif maddelerin geri kazanılması: Deodorizasyon distilatından sterol ve tokoferolün geri kazanımında kullanılmaktadır. Kristalizasyon yöntemi özellikle sterolün saflaştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla ilk kademede metanol ve hekzan kullanılarak iki kademeli sıvı-sıvı ekstraksiyonu uygulanmakta, son kademede ise çözgen olarak aseton kullanılarak 4 °C sıcaklıkta, 24 saat süreyle uygulanan kristalizasyon işlemi ile yaklaşık %6.5 sterol içeren deodorizasyon distilatından %73 oranında sterol içeren ürün elde edilebilmektedir. Geri kalan distillattaki tokoferol ise çözgen olarak hekzan ve aseton kullanılarak iki kademeli kristalizasyon işlemiyle konsantre edilmektedir. Yapılan diğer bir çalışmada ise, sterolün konsantre edilmesinde kristalizasyon işleminin aseton/metanol karışımı kullanılarak, -20 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle gerçekleştirilmesinin daha iyi sonuç verdiği belirtilmektedir. Bu yöntemle %80 sterol ile %90 tokoferol ve skualen içeren iki farklı ürün elde edilebilmektedir (30, 35).

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu ile deodorizasyon distilatındaki biyoaktif maddelerin geri kazanılması: Deodorizasyon distilatından sterollerin, tokoferollerin, skualenin ve serbest yağ asitlerinin geri kazanılmasında süperkritik sıvı ekstraksiyonu yöntemi de kullanılmaktadır. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunda işlem basıncı ve sıcaklığı değiştirilerek uygulanan çok kademeli ekstraksiyon, deodorizasyon distilatından skualen, yağ asitleri, tokoferoller ve sterollerin farklı fraksiyonlar şeklinde elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır. Bu yöntemin en büyük avantajı ise distillattan serbest yağ asitlerinin tümünün geri kazanılabilmesidir (36- 40).

Enzimatik yöntemle deodorizasyon distilatındaki biyoaktif maddelerin geri kazanılması: Bu yöntemde enzimatik reaksiyonlarla steroller sterol esterlere, açilgliseroller serbest yağ asitlerine, serbest yağ asitleri ise yağ asitleri metil esterlerine dönüştürülmektedir. Bu bileşenlerin molekül ağırlıkları birbirlerine yakın olduğu için distilasyon işlemiyle deodorizasyon distilatından uzaklaştırılarak konsantre tokoferol elde edebilmek mümkün olmaktadır. Özellikle serbest yağ asitleri ile tokoferollerin buharlaşma noktaları birbirlerine yakın olduğu için yağ asitlerinin metil esterlerine dönüştürülmesi, yüksek tokoferol konsantrasyonuna ulaşılmasını sağlamaktadır. Ancak metilasyon

için metanol kullanılması sterol esterifikasyonunu inhibe ettiği için, ilk kademede lipaz kullanılarak steroller sterol esterlere dönüştürülmektedir. Yapılan araştırmalar, soya yağı deodorizasyon distilatından tokoferollerin saflaştırılmasında Candida lipazı kullanılarak %75 tokoferol içeren ürünün %88 ürün verimliliği ile elde edilebildiğini göstermektedir. Bu uygulama ile sterollerin %97 oranında esterleştiği ve bu esterlerin geri kazanma oranlarının %86 olduğu belirtilmektedir (49, 50). Enzimatik yöntemin en önemli avantajları, tokoferollerden serbest yağ asitlerinin tamamen uzaklaştırılmaması, nem, sıcaklık, süre, enzim miktarı, reaktant oranları gibi işlem parametrelerinin işlemin etkinliğini önemli ölçüde etkilemeleri ve pahalı bir uygulama olması olarak sıralanabilir (51).

Moleküler distilasyon yöntemiyle deodorizasyon distilatındaki biyoaktif maddelerin geri kazanılması: Moleküler distilasyon ile bir karışımdaki bileşenler, yüksek sıcaklık ve düşük basınçta birbirlerinden ayrılabilir. Moleküler distilasyonda bileşenler farklı buharlaşma noktalarına sahip oldukları için değil, molekül büyüklükleri arasındaki farklılık nedeniyle birbirlerinden ayrılırlar. Moleküllerin birbirleri ile temas etmeden kat ettikleri en uzun mesafe o molekülün Ortalama Serbest Yol'u (Mean Free Path) olarak adlandırılır ve bileşenlerden düşük molekül ağırlığında olanlar büyük molekül ağırlığında olanlara göre daha yüksek ortalama serbest yola sahiptirler (43). Molekül ağırlığı düşük olan bileşenlerin moleküler düzeyde kinetik enerjilerinin artırılarak soğuk bir yüzey üzerinde toplanması moleküler distilasyon yönteminin prensibini oluşturmaktadır. Bu yöntem ile tokoferollerin geri kazanımının %73.4'ten %85.8 değerine yükselmesinin mümkün olduğu belirtilmektedir. Çok kısa sürede ayırmanın gerçekleştirilebildiği bu yöntem ayrıca ekonomiktir (46).

Soya yağı deodorizasyon distilatı ile gerçekleştirilen bir çalışmada araştırmacılar öncelikle distillatta bulunan gliseridlerdeki yağ asitlerinin tümünü serbest yağ asidi formuna dönüştürmüşlerdir. İşlem vakum altında (10-6 bar) ve 125 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında serbest yağ asitleri distile edilerek kalan fazda tokoferol ve sterollerce zengin bir karışım elde etmişlerdir. Son olarak bu karışıma aseton ile sıvı-sıvı

ekstraksiyonu uygulanmış ve tokoferoller 26.1% saflıkta içeren karışım elde edilebilmiştir (45).

Gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise bitkisel yağların deodorizasyon distilatında yüksek oranda bulunan serbest yağ asitlerinin moleküler distilasyon ile uzaklaştırılmasının, distilatı tokoferollerce zenginleştirilebileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada; 180 °C sıcaklık ve 10.4g/dk besleme hızı ile %18,3 oranında tokoferol içeren faz elde edilmiş, özellikle işlem sıcaklığının moleküler distilasyon için önemli bir parametre olduğu belirtilmiştir (46).

Deodorizasyon distilatında bulunan ve moleküler distilasyon işleminde tokoferoller ile yakın moleküler ağırlıkta oldukları için distilat fazına geçmeden tokoferoller ile kalan sterollerin, lipaz enzimi kullanarak yağ asitleri ile esterleştirilmesi ve moleküler distilasyondan önce yapılan bir moleküler distilasyon işlemi ile bileşenler belirli oranda birbirlerinden ayrılabilir. Uygulanan moleküler distilasyon işlemi ile %65 oranında tokoferol içeren bir faz elde edilmiştir (43).

Membran yöntemiyle deodorizasyon distilatındaki biyoaktif bileşenlerin geri kazanılması: Deodorizasyon destilatından tokoferollerin geri kazanılmasında çözgenli ve çözgensiz ortamda hidrofobik gözeneksiz yoğun polimerik membranlar da kullanılmıştır. Çözünme ve difüzyon mekanizmasına göre gerçekleşen membran ile ayırma işleminin seçiciliğinin deodorizasyon destilatının esterleştirilmesi ile yükseldiği belirtilmektedir (32). Yağ asitlerinin metil esterlerinin oluşturulması distilatın viskozitesini düşürmekte, konvektif akışı yükseltmekte, tokoferollerin seçici olarak ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Deodorizasyon distilatının hekzanla seyreltilerek membrana verilmesi, tokoferollerin hekzandaki çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle seçici olarak distillattan alınmasını kolaylaştırmaktadır (28, 46).

SONUÇ

Günümüzde gerek enerji, gerek işçilik maliyetleri bir ürünün rekabetçi bir ortamda ticari yaşayabilirliğinde en önemli parametrelerdir. Bu maliyetleri ortalamanın çok üzerine çeken çevre baskıları ve çevre kirliliği ile ilgili işlemler de önem taşımaktadır. Üretim aşamasında yapılacak iyileştirme uygulamaları ile yeni yatırımların yanı sıra çıkan atıkların maksimum verimde değerlendirilerek

katma değeri yüksek yan ürünlerin elde edilmesi ve üretim aşamalarında sıfır atığa doğru bir gidişin sağlanması kaçınılmazdır. Bu açıdan konu ele alındığında bitkisel kaynaklı ham yağların rafinasyonu aşamalarında oluşan degumming atıklarından lesitin, nötralizasyon sırasında oluşan sabundan yağ asitleri, renk açma işlemi sırasında oluşan atık ağartma toprağından yağın geri kazanılması, deodorizasyon distilatından biyoaktif bileşenlerin (tokoferoller, steroller, skualen) saflaştırma teknikleri kullanılarak üretilmesi önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

1. Gümüşkesen AS, Yemişçiöğlü F. 2010. Bitkisel Sıvı ve Katı Yağ Üretim Teknolojisi, Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Meta Basım Matbaası, Bornova, İzmir. 224 s.
2. Shahidi, F. 2005. Bailey's Industrial Oil And Fat Products, John Wiley & Sons, Inc. ABD. 3616 s.
3. Greyt W. 2004. Deodorization And Physical Refining, IUPAC-AOCS Workshop on Fats, Oils & Oilseeds Analyses & Production, De Smet Group Belgium.
4. Haslenda H, Jamaludin MZ. 2011. Industry to Industry By-products Exchange Network towards zero waste in palm oil refining processes. *Resour Environ Biotechnol*, 55, 713-718.
5. Vehre R. 2004. Influence of processing on minor components in vegetable oils, University of Ghent, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences, Department of Organic Chemistry., 39 s.
6. Scholfield CR. 1981. Composition of Soybean Lecithin. *J Am Oil Chem Soc*. 58 (10), 889-892.
7. Griffin WC. 1954. Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 5, 249.
8. Davies JT. 1957. A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. *Proceedings of the International Congress of Surface Activity*. 426-438.
9. Zeisel SH. 2003. Choline (a) Properties and Determination. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Benjamin C (Chief ed.). Academic Press, London, pp. 1251-1254.

10. Nieuwenhuyzen W, Tomás MC. 2008, Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110, 472-486.
11. Ghosh M, Bhattacharyya DK. 1997. Soy Lecithin–Monoester Interchange Reaction by Microbial Lipase. *J Am Oil Chem Soc.* 74 (6). 761-763.
12. List GR, King JW, Johnson JH, Warner K, Mounts TL. 1993. Supercritical CO₂ Degumming and Physical Refining of Soybean Oil. Food Quality and Safety Research, National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, United States Department of Agriculture, Peoria, Illinois 61604.
13. Manjula S, Kobayashi I, Subramanian R. 2011, Characterization of phospholipid reverse micelles in nonaqueous systems in relation to their rejection during membrane processing, *Food Research International*, 44, 925–930.
14. FEDIOL, 2011, Flow chart of the production chain of soybean meal and oil products for feed application in the EU, www.fediol.be, Web access: 12.02.2013.
15. Dowd MK. 1998. Gas chromatographic characterization of soapstocks from vegetable oil refining. *J Chromatogr A.* 816, 185-193.
16. Woerfel JB. 1982. Alternatives for Processing of Soapstock. World Conference on Oilseed and Edible Oil Processing, The Hague, Proceedings, 310-313.
17. Fazli Y, Tajdari M, Kermani P. 2013. Soap Stock Separation Process. *Asian Journal Of Chemistry.* 25, 2333-2334.
18. Dumont MJ, Narine SS. 2007. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization. *Food Res Int*, 40, 957-974.
19. Ong JTL. 1982. Oil Recovery from Spent Bleaching Earth and Disposal of the Extracted Material. *Of the World Conferance: On Oilseed and Edible Oil Processing*, October 1982. The Hague, Proceedings, 314-315.
20. Kheang LS, Foon CS, May CY, Ngan, MA. 2006. A Study of Residual Oils Recovered from Spent Bleaching Earth: Their Characteristics and Applications. *American Journal of Applied Sciences* 3(10), 2063-2067.
21. Mana M, Ouali MS, Lindheimer M, Menorval LC. 2008. Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. *J Hazard Mater*, 159. 358-364.
22. Huang YP, Chang JI, 2010. Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth. *Renewable Energy*, 35, 269-274.
23. Suppalakpanya K, Ratanawilai SB, Tongurai C. 2010. Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth. *Applied Energy*, 87, 2356-2359.
24. Suhartini S, Hidayat N, Wijaya S. 2011. Physical properties characterization of fuel briquette made from spent bleaching earth. *Biomass Bioenergy*, 35, 4209-4214.
25. Boey PL, Ganesan S, Maniam GP. 2011. Regeneration and Reutilization of Oil-Laden Spent Bleaching Clay via in Situ Transesterification and Calcination. *J Am Oil Chem Soc*, 88, 1247-1253.
26. Malakootian M, Fatehizadeh A, Yousefi N, Ahmadian M, Moosazadeh M. 2011. Fluoride removal using Regenerated Spent Bleaching Earth (RSBE) from groundwater: Case study on Kuhbonan water. *Desalination*, 277, 244-249.
27. Mana M, Ouali MS, Menorval LC, Zajac JJ, Charnay C. 2011. Regeneration of spent bleaching earth by treatment with cethyltrimethylammonium bromide for application in elimination of acid dye. *Chem Eng J*, 174, 275-280.
28. Nagao T, Watanabe Y, Nakano H, Shimada Y. 2013. Production and Purification of Functional Lipids Through Enzymatic and Microorganism-Mediated Processes. *Current Organic Chemistry*, 17 (8), 776-785.
29. Naz S, Sherazi STH, Talpur FN, Talpur MY, Kara H. 2012. Determination of Unsaponifiable Constituents of Deodorizer Distillates by GC–MS. *J Am Oil Chem Soc*, 89, 973-977.
30. Lin KM, Koseoglu SS. 2003. Separation of sterols from deodorizer distillate by crystallization. *Journal of Food Lipids*, 10:107-127.
31. Buczenko GM, Oliveria JS, Von Meien OF. 2003. Extraction of tocopherols from the deodorized distillate of soybean oil with liquefied petroleum gas. *Eur J Lipid Sci Technol.* 105, 668-671.
32. Chua CLS, Baharin BS, Man YBC, Tan CP. 2007. Separation of squalene from palm fatty acid distillate using adsorption chromatography, *Eur J Lipid Sci Technol*, 109 (11), 1083-1087.

33. Ju YH, Huynh LH, Gunawan S, Chern YT, Kasim NS. 2012. Irresolvable complex mixture of hydrocarbons in soybean oil deodorizer distillate. *J Sep Sci*, 35, 327–333.
34. Yan F, Yang H, Li J, Wang H. 2012. Optimization of Phytosterols Recovery from Soybean Oil Deodorizer Distillate. *J Am Oil Chem Soc*, 89, 1363-1370.
35. Isso B, Ryan D. 2012. Extraction of α -tocopherolquinone from vegetable oil deodorizer distillate waste. *Eur J Lipid Sci Technol*, 114, 927-932.
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. Nagesha GK, Manohar B, Sankar KU. 2003. Enrichment of tocopherols in modified soy deodorizer distillate using supercritical carbon dioxide extraction, *Eur Food Res Technol*, 217, 427-433.
38. Ruivo R, Paiva A, Simões P. 2004. Phase equilibria of the ternary system methyl oleate/squalene/carbon dioxide at high pressure conditions, *J. Supercrit. Fluids*, 29, 77-85.
39. Mendes MF, Pessoa FLP, Coelcho GV, Uller AMC. 2005. Recovery of the high aggregated compound present in the deodorizer distillate of the vegetable oils using supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids*, 34, 157-162.
40. Sugihara N, Kanda A, Nakano T, Nakamura T, Igusa H, Hara S. 2010. Novel Fractionation Method for Squalene and Phytosterols Contained in the Deodorization Distillate of Rice Bran Oil, *Journal of Oleo Science*, 59(2), 65-70.
41. Akgun NA. 2011. Separation of squalene from olive oil deodorizer distillate using supercritical fluids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, 113, 1558-1565.
42. Liang G, Qiao X, Bi Y, Zoua B, Zhenga Z. 2012. Studies on purification of allicin by molecular distillation. *J Sci Food Agric*, 92, 1475-1478.
43. Shimada Y, Nakai S, Suenaga M, Sugihara A, Kitano M, Tominaga Y. 2000. Facile Purification of Tocopherols from Soybean Oil Deodorizer Distillate in High Yield Using Lipase, *J Am Oil Chem Soc*, 77 (10) 1009-1013.
44. Hirota Y, Nagao T, Watanabe Y, Suenaga M, Nakai S, Kitano M, Sugihara A, Shimada Y. 2003. Purification of Steryl Esters from Soybean Oil Deodorizer Distillate, *J Am Oil Chem Soc*, 80 (4) 341-346.
45. Ito T, Nakashimada Y, Senba K, Matsui T, Nishio N. 2005. H₂ and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process, *J Biosci Bioeng*, 100 (3) 260-265.
46. Martins PF, Ito VM, Batistella CB, Maciel MRW. 2006. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. *Separation and Purification Technology*, 48, 78-84.
47. Meyer F, Eggers R, Oehlke K, Harbaum-Piayda B, Schwarz K, Siddiqi MA. 2011. Application of short path distillation for recovery of polyphenols from deodorizer distillate. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113, 1363-1374.
48. Nagesha GK, Subramanian R, Sankar KU. 2003. Processing of Tocopherol and FA Systems Using a Nonporous Denser Polymeric Membrane, *J Am Oil Chem Soc*. 80, 397-402.
49. Teixeira ARS, Santos JLC, Crespo JG. 2012. Lipase-Catalyzed Consecutive Batch Reaction for Production of Steryl Esters from Vegetable Oil Deodorizer Distillates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 5443-5455.
50. Nagao T, Kobayashi T, Hirota Y, Kitano M, Kishimoto C, Fujita T. 2005. Improvement of a process for purification of tocopherols and sterols from soybean oil deodorizer distillate. *J Mol Catal B Enzym*, 37, 56-62.
51. Ramamurthi S, Mc Curdy AR. 1993. Enzymatic Pretreatment of Deodorizer Distillate for Concentration of Sterols and Tocopherols. *J Am Oil Chem Soc*, 70(3), 287-295.