

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİTKİSEL YAĞLARA BULAŞAN Dİ-2-ETİL HEKZİL FİTALATIN
(DEHP) DESTİLASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

Beyza GELMEZ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2015**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Beyza GELMEZ tarafından hazırlanan “**Bitkisel Yağlara Bulaşan Di-2-Etil Hekzil Fitalatın (DEHP) Destilasyon Koşullarının Belirlenmesi**” adlı tez çalışması 09/09/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aziz TEKİN

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Aziz TEKİN
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Behiç MERT
Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR

Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

09/09/2015

Beyza GELMEZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİTKİSEL YAĞLARA BULAŞAN Dİ-2-ETİL HEKZİL FİTALATIN (DEHP) DESTİLASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Beyza GELMEZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Plastik gıda ambalajlarında kullanılan ve plastiklere yumuşatıcı olarak katılan fitalatlardan (fitalik asit diesterleri) en bilineni olan DEHP, bitkisel yağlara kolaylıkla bulaşabilmekte ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir.

Metodolojiye yönelik yapılan çalışmalardan farklı olarak DEHP'in yağdan uzaklaştırılması için destilasyon koşullarının belirlenmesinin amaçlandığı bu çalışmada; moleküler destilasyon ünitesi kullanılarak destile edilen fındık zar yağının DEHP ve mineral yağ miktarında gerçekleşen azalma ve bu aşamada fındık zar yağının oksidatif stabilitesinde meydana gelen değişimler gerek tokoferol analizi ile gerekse ransimat testi ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Fındık zar yağının DEHP miktarının 30.41 ± 0.01 ppm'den 1.5 ppm'in altına düşebildiği en yüksek basınç olan 3 mbar'da en düşük sıcaklık olan 220°C 'daki destilasyon işlemi ile; toplam tokoferol miktarı başlangıç değerine göre %46.29 oranında azalma göstererek 419.24 ppm'e kadar muhafaza edilmiştir. Bu koşullarda mineral yağ içeriği de 10 ppm'in altındadır. En uzun oksidasyon da 3 mbar 220°C 'da 18.19 ± 0.77 saatte gerçekleşmiştir. Buna göre DEHP'in yağdan uzaklaştırılması için en uygun destilasyon koşullarının 3 mbar basınç ve 220°C sıcaklıkta yapılan moleküler destilasyon işlemi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Eylül 2015, 39 sayfa

Anahtar Kelimeler: DEHP, mineral yağ, destilasyon, oksidasyon, tokoferol

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF DISTILLATION CONDITIONS OF DI-2-ETHYLHEXYL PHTHALATE (DEHP) CONTAMINANT IN VEGETABLE OILS

Beyza GELMEZ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

The most known phthalate, DEHP (di-2-ethylhexyl phthalate) which is often added as PVC plasticizer in plastic food packaging, could easily contaminate to vegetable oils and negatively affects human health.

Differing from the methodology intended studies, this study aims to determine the distillation conditions required for removal of DEHP and mineral oil from hazelnut skin oil which was distilled by molecular distillation unit, and to determine the variations in oxidative stability of hazelnut skin oil through using both tocopherol analysis and rancimat test.

Through the distillation process of hazelnut skin oil at the highest pressure of 3 mbar and the lowest temperature of 220°C at which DEHP amount would decrease from 30.41±0.01 ppm to less than 1.5 ppm, the total tocopherol amount decreased by 46.29% compared to its initial value and preserved till 419.24 ppm. Under these conditions mineral oil content is less than 10 ppm. The longest oxidation has occurred at 3 mbar 220°C and 18.19±0.77 hour. According to these values, it is concluded that the most appropriate distillation conditions for removal of DEHP and mineral oil from hazelnut skin oil is 3 mbar pressure and 220°C temperature.

September 2015, 39 pages

Key Words: DEHP, mineral oil, distillation, oxidation, tocopherols

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, bilgisini ve desteğini esirgemeyen, çalışmamın gerçekleştirilmesinde büyük katkıları bulunan değerli danışmanım ve çok değerli hocam Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı),

Çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan, analizlerimde yardımcı olan Gıda Yüksek Mühendisi Hüseyin YAVUZ'a, laboratuvarında her türlü yardım ve kolaylığı sağlayan değerli hocalarım Arş. Gör. Kübra Ş. ÖZKAN (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), Arş. Gör. Onur KETENOĞLU (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), Arş. Gör. S. Sezer KIRALAN (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Arş. Gör. Meryem Nur K. ERDOĞAN'a (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı),

Hayatım boyunca yanımda olan ve bu süreçte desteklerini esirgemeyen pek değerli GELMEZ ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beyza GELMEZ

Ankara, Eylül 2015

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------------|
| TEZ ONAY SAYFASI | |
| ETİK..... | i |
| ÖZET..... | ii |
| ABSTRACT | iii |
| TEŞEKKÜR | iv |
| SİMGELER DİZİNİ | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | viii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER..... | 3 |
| 2.1 Plastifiyanlar ve Bir Fitalat Olarak DEHP..... | 3 |
| 2.2 DEHP'in İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri | 7 |
| 2.3 Yağlarda Fitalat Analizleri | 9 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 16 |
| 3.1 Materyal..... | 16 |
| 3.2 Yöntem | 16 |
| 3.2.1 Örnek hazırlama | 16 |
| 3.2.2 Analizler | 17 |
| 3.2.3 İstatistiksel Değerlendirme..... | 18 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA | 19 |
| 4.1 Moleküler Destilasyon Koşullarının DEHP Miktarı Üzerine Etkisi..... | 19 |
| 4.2 Moleküler Destilasyon Koşullarının Mineral Yağ Miktarı Üzerine Etkisi | 21 |
| 4.3 Moleküler Destilasyon Koşullarının Tokoferol Konsantrasyonu Üzerine Etkisi | 23 |
| 4.4 Moleküler Destilasyon Sonuçlarının Oksidatif Stabilite Üzerine Etkisi..... | 29 |
| 5. SONUÇ..... | 33 |
| KAYNAKLAR | 33 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 39 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|---------------|---|
| mbar | Milibar |
| nm | Nanometre |
| ppm | Milyonda bir birim (mg çözünen/kg veya L çözelti) |
| rpm | Devir/dakika |
| α | Alfa |
| β | Beta |
| γ | Gama |
| μm | Mikro metre |

Kısaltmalar

| | |
|--------|--|
| AOCS | Amerikan Yağ Kimyagerleri Birliği |
| DEHP | Di-2-etil heksil fitalat |
| GC-FID | Gaz Kromatografisi – Alev İyonizasyon Dedektör |
| GC-MS | Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi |
| HPLC | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| PET | Polietilen tereftalat |
| PVC | Polivinil klorid |
| USEPA | Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı |
| UV | Ultraviyole |
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 Yağ örneklerinde her bir plastifiyanın bulunma yüzdeleri..... | 12 |
| Şekil 2.2 Temas süresi ve yağ tipine göre PVC//PET'den DEHP'in ekstraksiyonu..... | 13 |
| Şekil 2.3 Ticari ekstraksiyon prosesi sırasında DEHP içeriğindeki değişim..... | 14 |
| Şekil 2.4 Paslanmaz çelik tanklarda depolanan yağların DEHP içeriklerindeki değişim..... | 15 |
| Şekil 4.1 Moleküler destilasyon işlemlerinin DEHP miktarı üzerine etkisi..... | 20 |
| Şekil 4.2 Moleküler destilasyon işlemlerinin mineral yağ miktarı üzerine etkisi..... | 22 |
| Şekil 4.3 1 mbar basıçta ve farklı sıcaklıklarda uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi..... | 25 |
| Şekil 4.4 2 mbar basıçta ve farklı sıcaklıklarda uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi..... | 25 |
| Şekil 4.5 3 mbar basıçta ve farklı sıcaklıklarda uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi..... | 26 |
| Şekil 4.6 Farklı basınç ve sıcaklıklarda uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin toplam tokoferol üzerine etkisi..... | 26 |
| Şekil 4.7 Moleküler destilasyon ile damıtma işlemlerinin Ransimat değeri üzerine etkisi..... | 30 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1 Bazı fitalatların temel fizikokimyasal özellikleri..... | 5 |
| Çizelge 2.2 Fitalat diesterleri ve metabolitleri..... | 6 |
| Çizelge 2.3 Farklı kapasitelerdeki 41 tankın DEHP analizi..... | 14 |
| Çizelge 4.1 Moleküler destilasyon işlemlerinin DEHP miktarı üzerine etkisi..... | 19 |
| Çizelge 4.2 Moleküler destilasyon işlemlerinin mineral yağ miktarı üzerine etkisi..... | 21 |
| Çizelge 4.3 Moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi..... | 23 |
| Çizelge 4.4 Aynı basınç farklı sıcaklıklar altında uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi..... | 27 |
| Çizelge 4.5 Aynı sıcaklık farklı basınçlar altında uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi..... | 28 |
| Çizelge 4.6 Moleküler destilasyon ile damıtma işlemlerinin Ransimat değeri üzerine etkisi..... | 29 |
| Çizelge 4.7 Aynı basınç farklı sıcaklıklar ve farklı basınç aynı sıcaklıklar altında uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin Ransimat değeri üzerine etkisi..... | 31 |

1. GİRİŞ

Di-2-etil hekzil fitalat (DEHP) $C_6H_4(C_8H_{17}COO)^2$ formülüne sahip organik bir bileşiktir. Fitalat plastifianlar sınıfının en bilinen ve en yaygın bileşigidir. Bu renksiz viskoz sıvı yağda çözünebilir; aynı zamanda az oranda da suda çözünebilir. Çeşitli özellikleri ve düşük maliyeti sebebiyle DEHP, polivinil klorid (PVC) üretiminde en yaygın kullanılan plastifiyandır. Bazı plastikler, su ve gıdalar tarafından absorbe edilebilen DEHP bileşimini %1'den %40'a kadar değişen oranlarda içermektedir. Bu oran süt, peynir ve diğer yağlı gıda ürünlerinde daha yüksektir. Ayrıca bu bileşik plastikle temas eden sıvılara da nüfuz edebilmektedir (Guillaume ve Ravetti 2015).

Tez için yapılan literatür taraması sonucunda DEHP'in insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri olduğu; fitalat esterlerinin vücutta birikimi ile sinir sistemi ve salgı sistemi üzerine toksik etkisi olduğu, kanser riskini artırdığı ve doğurganlık oranını düşürdüğü (Wu vd. 2012); ayrıca fareler üzerinde yapılan denemelerde DEHP'in karaciğer kanserine yol açtığı tespit edilmiştir (Anonymous 1992).

Yağda çok iyi çözünen ve gıda maddelerinde belirli konsantrasyonlarda bulunan DEHP ile ilgili olarak bitkisel yağlar için ulusal ya da uluslararası düzeyde henüz yasal bir limit belirtilmemiş olsa da, uluslararası ticarete alıcı ülkeler çok düşük limitler uygulamaktadır. Örnek vermek gerekirse; PVC ambalajlarından veya materyalinden geçebilen ve en önemli fitalat esteri olarak analiz edilen DEHP için Çin'de uygulanan üst limit 1.5 ppm'dir (Anonymous 2008a.). Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü içme sularında DEHP için üst limiti 8 ng/mL olarak belirlemiştir (Anonymous 2008b.). Aynı şekilde Avrupa Birliği kararlarında, bir takım Avrupa ülkelerinde ve Amerika'da içme suları için yapılan çeşitli düzenlemeler bulunmaktadır.

Son yıllarda tüketicilerin plastikler ve gıda kontaminasyonunun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerine karşı artan farkındalığı sonucunda DEHP üzerinde yapılan çalışmaların sayısında artış olduğu, ancak bu çalışmaların büyük bir bölümünün

metodoloji ile ilgili olduğu görülmektedir. Fitalatların yağlardan uzaklaştırılmasına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın temel amacı; yağlara plastiklerden bulaşan fitalatlardan en önemlisi olan DEHP'in yağdan uzaklaştırılması için destilasyon koşullarının belirlenmesidir. Bu aşamada fındık zar yağının oksidatif stabilitesinde meydana gelebilecek azalmalar çeşitli analizler ile belirlenmeye çalışılacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Plastifiyanlar ve Bir Fitalat Olarak DEHP

Plastikler, günlük yaşantımızda gittikçe artan kullanım alanlarıyla büyük bir yer kaplamaktadır. Plastik sözcüğü, Yunanca'da "döküm yapmaya uygun" anlamına gelen plastikos ve "dökülmüş" anlamına gelen plastos'tan gelmektedir. Üretim esnasında şekil verilebilme özelliğı nedeniyle bu ismi almıştır. Plastikler karbonun; hidrojen, oksijen, azot, klorür, kükürt ve diğler organik ya da inorganik elementler ile oluşturduğı monomer adı verilen, basit yapıdaki moleküllu gruplardaki bağı koparılıp, polimer adı verilen uzun ve zincirli bir yapıya dönüştürülmesi ile elde edilen malzemelerdir (Durusoy ve Karababa 2011). Polivinil klorid (PVC); yapı, otomobil, paketlenme ve deniz ulaşımı alanlarında kullanımı ile dünyada en yaygın olarak kullanılan ilk üç plastik arasında yer almaktadır (Sun ve Thom 2010).

Gıda üretiminde tüm dağıtım zincirinin en önemli aşamalarından biri gıda ambalajlamasıdır. Gıda ambalajları gıdayı oksidasyondan, gaz kaybından, nemden, UV radyasyondan, yabancı aroma etkileşiminden, sıcaklık değışimlerinden, mikrobiyolojik aktivitelerden koruyarak kalite kaybını minimize eder, raf ömrünü uzatır ve gıdanın kalitesini, güvenliğini sürdürür. Son yıllarda, plastikler metal ve cam kapların yerini almıştır. Plastik ürünler tabakalar, kalıplar ve yapılar haline dönüştürülebildiklerinden, esnekliğı sayesinde sınırsız şekle sokulabildiğinden diğler paketlenme materyallerinden daha avantajlıdır. Birçok plastik polimer, son ürünün kalitesini geliştiren dayanıklılık, esneklik ve görünüm için gerekli olan; antioksidanlar, plastifiyanlar ve renklendiriciler gibi çeşitli katkıları içermektedir. Plastifiyanlardan fitalatların, yağlı gıda matrislerine ambalajlardan geçmesi gıda kontaminasyonunun bilinen sebeplerindendir (Nazarudin vd. 2014).

Plastifiyanlar genellikle son ürüne kopma direnci ve esneklik gibi istenilen özellikleri veren DEHP gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olabildiğı gibi, özellikle renk ve koku tutucu olarak katılan di-n-bütül fitalat (DBP), bütül benzil fitalat (BBP) gibi düşük

molekül ağırlıklı bileşikler de olabilmektedir (Sun ve Thom 2010, Xu vd. 2010). Esnek vinil ürünlerde plastifiyan olarak en yaygın kullanılan madde olan DEHP, dünyadaki tüm fitalat üretiminin %65'ini oluşturmaktadır. Plastikler ağırlıkça %40'a varan oranlarda DEHP içerebilirler (Durusoy ve Karababa 2011). Endüstride DEHP'in kullanım alanları çok çeşitlidir; kişisel bakım ürünleri (parfümler, losyonlar ve kozmetiklerde boya ve koku tutucu olarak), boyalar (film ya da parlaklık vermek için), endüstriyel plastikler (yer veya duvar kaplama, pencere üretimi, araba iç döşemesi, plastik borular, bakır ve diğer tellerin kaplanması, özel tıbbi aletler ve malzemeler (kan torbası, intravenöz sıvı ve total parenteral beslenme torbaları, infüzyon setleri fitalatlar içermektedir (Durmaz ve Özmert 2010). Polimer zincirlere kimyasal olarak bağlı olmadıklarından plastifiyanlar, temas ettikleri materyallere geçebilir ve kontaminasyona sebep olabilirler. Her ne kadar diğer plastifiyanlar; adipatlar, sitratlar ve aselatlar, fitalatların yerini almaya başlasa da, fitalatlar halen günümüzde en çok kullanılan plastifiyanlardır (Bi vd. 2013).

Fitalatlar, 1,2-dikarboksilik asit – fitalik asit esterleri, 1920'de ortaya çıkan sentetik endüstriyel kimyasal bileşiklerdir. 1933'de di-2-etilhekzil fitalatların (DEHP) sentezinden bu yana fitalatlar en yaygın kullanılan, endokrin sistemini tahrip edici etkisi olan kimyasal bileşiklerdir (Bajkın vd. 2014). Maruz kalımdan sonra insan vücudunda fitalatlar hızla metabolize olurlar ve idrar ve dışkı ile atılırlar (Bi vd. 2013). Bazı fitalatların temel fizikokimyasal özellikleri çizelge 2.1'de yer almaktadır (Holadová vd. 2007).

Fitalat esterleri benzenin orto-dikarboksilik asit türevidir olan fitalik asidin mono- ve diesterleridir. Örneğin; dimetil fitalat (DMP), dietil fitalat (DEP), dipropil fitalat (DPP), diizobütil fitalat (DIBP), dibütil fitalat (DBP), bütil benzil fitalat (BBzP), disiklohekzil fitalat (DCHP), di-n-hekzil fitalat (DHP), di-2-etilhekzil fitalat (DEHP), di-n-oktil fitalat (DOP), diizononil fitalat (DINP), diizodesil fitalat (DIDP), di-2-etilhekzil adipat (DEHA) ve diizononil adipat (DINA) gibi (Sun vd. 2012).

Çizelge 2.1 Bazı fitalatların temel fizikokimyasal özellikleri (Holadová vd. 2007)

| Analit | Kısaltması | Moleküler Ağırlığı | Suda Çözünürlüğü (mg L⁻¹) | log K_{ow}^a | Buhar Basıncı (mPa) [25°C] |
|-------------------------|-------------------|---------------------------|---|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Dimetil fitalat | DMP | 194.19 | 4200 | 1.61 | 267 |
| Dietil fitalat | DEP | 222.24 | 1100 | 2.38 | 133 |
| Di-n-bütil fitalat | DnBP | 278.35 | 11.2 | 4.45 | 3.60 |
| Bütilbenzil fitalat | BBP | 313.39 | 2.7 | 4.59 | 0.67 |
| Di-2-etilhekzil fitalat | DEHP | 390.56 | 0.003 | 7.50 | 0.0013 |
| Di-n-oktil fitalat | DnOP | 390.56 | 0.0005 | 8.06 | 0.0013 |

Vücuda girdikten sonra fitalatlar hidrolize ve konjugasyona uğrarlar. Monoester fitalatlar hidroliz sonucu oluşurlar (Çizelge 2.2). *In vivo* ve *in vitro* çalışmalar, monoester fitalatların diğer diesterlere göre biyolojik olarak daha aktif olduğunu kanıtlamıştır (Bajkín vd. 2014).

Çizelge 2.2 Fitalat Diesterleri ve Metabolitleri (Bajkın vd. 2014)

| Fitalatlar | | Metabolitler | |
|--------------------------|------|--------------------------------------|----------|
| di-metil-fitalat | DMP | mono-metil-fitalat | MMP |
| di-etil-fitalat | DEP | mono-etil-fitalat | MEP |
| di-n-bütil-fitalat | DBP | mono-bütil-fitalat | MBP |
| | | mono-izo-bütil-fitalat | MBP |
| di-izo-bütil fitalat | DiBP | mono-izo-bütil-fitalat | MiBP |
| bütil benzil fitalat | BBzP | mono-bütil benzil fitalat | MBzP |
| di-2-etil hekzil fitalat | DEHP | mono-2-etil hekzil fitalat | MEHP |
| | | mono-2-etil-5 hidroksihekzil fitalat | 5OHMEHP |
| | | mono-2-etil-5 oksohekzil fitalat | 5oxoMEHP |
| | | mono-2-etil-5 karbopentil fitalat | 5chMEHP |
| | | mono-2-karboksi-hekzil fitalat | 2chMMHP |
| di-izo-nonil fitalat | DiNP | mono-izo-nonil fitalat | MiNP |
| | | mono-hidroksi-izo-nonil fitalat | OH-MiNP |
| | | mono-oxo-izo-nonil fitalat | Oxo-MiNP |
| | | mono-karboksi-izo-oktil-fitalat | cx-MiNP |

Asıl kullanım alanı PVC üretimi olan di-(2-etilhekzil) fitalat (DEHP), en sık kullanılan fitalattır. DEHP, plastik maddelerin özellikle PVC'nin esnekliğinin ve dayanıklılığının artırılmasını sağlar (Koyuncu ve Eti Aslan 2014). DEHP, yağda çözünen fakat suda çözünmeyen renksiz viskoz bir sıvıdır (Biermann vd. 2012). 2015 yılında yapılmış bir çalışmada DEHP'in suda az da olsa çözüldüğü belirtilmektedir (Guillaume ve Ravetti 2015).

Plastik ambalaj – gıda interaksyonu raf ömrü esnasında üç fenomen şeklinde gerçekleşmektedir; ambalaj tarafından gıda bileşenlerinin emilimi, ambalajdaki

katkıların gıdaya geçişi ve çözünme olarak da tanımlanan uçucu moleküllerin, organik bileşiklerin, su buharının ve ambalaj içerisindeki gaz ve oksijenin gıdaya difüzyonu. Avrupa Birliği yasaları, gıda ile etkileşim halindeki materyallerin bileşenlerinin gıda maddelerine, insan sağlığını tehdit eden ya da gıdanın organoleptik karakterini yok eden, gıdanın bileşiminde kabul edilemez değişikliklere sebep olan oranlarda geçişinin olmaması gerektiğini belirtmiştir (Maalouly vd. 2013).

Plastik gıda ambalajlarından gıdaya geçebilecek olan kimyasallar, başlangıçtaki polimerizasyon basamağında kullanılan, monomer ya da katalizör gibi başlangıç maddeleri olabileceği gibi, malzemeyi yumuşatmak için eklenen plastifiyanlar gibi malzemeye çeşitli özellikler kazandırmak amacıyla eklenen katkı maddeleri de olabilmektedir. Ambalaj veya gıda kabından kimyasalların gıdaya geçişi; plastiğin ve gıdanın kimyasal özelliklerine, ürünün paketlenmesi, ısıl işlem ve depolanması esnasındaki sıcaklığa, UV ışınına maruz kalmasına ve saklama süresine göre değişebilmektedir (Muncke 2009). Yağlı ve asitli gıdalarla temas, gıdanın plastikte ısıtılması ya da plastik bardağa sıcak içecek konulması, eski, çizilmiş durumdaki plastiklerin kullanımı ve bazı deterjanlar, geçiş riskini arttırmaktadır (Anonymous 2005). Sıcaklık, basınç, pH, solvent varlığı, radyasyon, ilaçlar gibi organik bileşikler vb. faktörler DEHP'in migrasyonunu artırabilmektedir (Sarath Josh vd. 2012).

2.2 DEHP'in İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

DEHP üretim ve kullanım aşamalarının hepsinde insan sağlığı için zararlı etkilere sahip olup, imha edilme aşamasında doğaya da karışmaktadır. İnsanların endokrin bozucu olarak bilinen DEHP'ten en çok etkilenimi besinler aracılığıyla olur. Besinler; üretimi, paketlenmesi ve depolanması esnasında plastik materyal ile kontamine olmaktadır. Birçok besin maddesinde DEHP'in varlığı tespit edilmiş olsa da; zeytin, et, süt ürünleri, balık ve çiçek yağı gibi lipofilik özellikli gıdalara kontaminasyonu daha fazladır (Durmaz ve Özmert 2010). Gıda maddeleri; başta kahvaltılık gevrekler, ekmek, bisküviler, kekler, kuruyemişler, bitkisel ve hayvansal yağlar DEHP içeren plastiklerden yapılmış ambalajlarla temas halinde bulunmaktadırlar (Bajkın vd. 2014).

DEHP'in vücuda alınışı başta besinler aracılığı ile olmaktadır. Bunu takiben ortam havasından etkilenim ve tıbbi tedaviler esnasında kana karışarak etkilenim de olmaktadır (Durmaz ve Özmert 2010). İnsanlar ayrıca DEHP'e ciltten emilim yoluyla da maruz kalmaktadır (Sun ve Thom 2010). Kadın sağlığı üzerine fitalatların olumsuz etkisi anovülasyon, prematüre ve hamilelik süresinde olumsuz değişiklikler şeklinde yansımaktadır. Alerji, astım, testis kanseri oluşumu, karaciğer ve böbrek hasarı, insülin direnci, obezite ve tiroid bozukluğu gibi nörokognitif gelişim üzerine muhtemel etkileri söz konusudur. Bazı çalışmalara göre; DEHP'in kimyasal yapısı ile prostoglandin / tromboksin, interlökin-1 bağlanarak hamilelik süresinin kısalmasına neden olmaktadır (Bajkın vd. 2014). Ancak insan sağlığı üzerine fitalatların olumsuz etki etme ihtimali konusu halen çözümlenmemiş bir konudur (Holadová vd. 2007).

DEHP'in 2000'li yılların başında insan sağlığına olumsuz etkilerinin belirlenmesi ile birlikte özellikle yemek paketi kapları, bebek çingirakları, diş kaşıcıları ve bebek oyuncaklarında kullanımı Avrupa ve Amerika genelinde yasaklanmıştır (Koyuncu ve Eti Aslan 2014). Kanserojen etkiler açısından Grup 2B olarak sınıflandırılmıştır (Anonim 2015). Endokrin bozucu olarak erkek bebeklerde cinsel gelişime zarar verebilmektedir (Durusoy ve Karababa 2011). DEHP, USEPA (US Environmental Protection Agency – Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı) tarafından, kontrol edilmesi gereken birincil kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır. 20 ve 37 $\mu\text{g kg}^{-1}$ vücut ağırlığı gün^{-1} günlük alım limitleri USEPA tarafından belirlenen referans dozlardır ve Avrupa Birliği'nce de tolere edilebilen günlük alım limitidir (Du vd. 2010).

Yenilebilir bitkisel yağlar, beslenme açısından en önemli komponentlerden biridir. Toksik kalıntıların varlığı sebebiyle insan sağlığı üzerinde risk oluşturmaktadır. Bundersverband NaturKost Naturwaren (BNN – Organik gıda üreticilerinin çıkarlarını temsil eden Alman dernek) yenilebilir yağlarda fitalat kalıntıları için bir kılavuz yayınlamıştır; benzil bütül fitalat (BBP), diizononil fitalat (DINP), diizodesil fitalat (DIDP) ve diğerleri için tavsiye edilen değer 5 mg/kg iken, yaygın olarak göze alındığından DEHP için tavsiye edilen değer 3 mg/kg'dır (Sun vd. 2012).

Amerika Birleşik Devletleri'nde National Toxicology Programı'nın yaptığı çalışmalar sonucunda DEHP'in fare ve sıçanlarda karaciğer tümörüne neden olduğu bulunmuş ve bununla ilgili yayını takiben bu madde üzerindeki araştırmalar yoğunlaşmıştır. Dünya Sağlık Örgütü'ne bağlı Kanseri Araştırma Merkezi (IARC)'ne göre bu maddenin fare ve sıçanlarda karsinojenik etkileri ile ilgili yeterli delil olduğunu bildirilmektedir. Çeşitli araştırmalar DEHP' in sıçanlarda testiküler harabiyete neden olabileceğini göstermiştir. Bir karaciğer karsinojeni olarak bilinen ve PVC plastiklerine % 40'a varan oranlarda katılabilen DEHP, ülkemizde de üretilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Karakaya ve Vural 1987).

DEHP yerine kullanılabilir alternatifler geliştirilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı fitalatlardan oluşan plastifiyanlara nazaran, fitalat içermeyen plastifiyanlar daha çok ilgi çekmektedir. Bazı bitkisel yağlardan türetilen siklokarbon trikarboksilik asit triesterleri yenilenebilir hammadde temelli potansiyel plastifiyan olarak kullanımı önerilmektedir. Sikloheksan dikarboksilik asit esterleri, bütadien ve maleik anhidridin reaksiyonundan elde edilip hidrojenasyon ve esterifikasyona uğradıktan sonra oluşmaktadır, ve toksikolojik olarak zararsız olduğu için hassas alanlarda kullanılmaktadır. Özellikle 1,2-sikloheksan dikarboksilik asit diizononil ester (ticari adı Hekzamol DINCH); oyuncak yapımında, medikal ürünlerde ve gıda ambalajlamada kullanılan plastiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Ancak bu plastifiyanlar petrokimyasal fitalatlara kıyasla çok daha pahalıdır (Biermann vd. 2012).

2.3 Yağlarda Fitalat Analizleri

Tüm fitalat formlarını tek bir seferde belirleyebilecek analitik bir prosedüre ihtiyaç vardır. Yayınların büyük çoğunluğunda sulara, biyolojik akışkanlarda, zemin örneklerinde, tortularda ve bazı balık türlerinde fitalatların belirlenmesi konusunda yaşanan güçlükler dile getirilmektedir (Sun vd. 2012).

Yağlarda fitalatların analizi iki ana zorluk içermektedir; ilki ambalajsız lipitlerden plastifiyanların ayrıştırılması ve ekstraksiyonu, ikincisi ise gıda matrislerinde doğal olarak bulunan fitalat konsantrasyonunun düşük olmasıdır (Nazarudin vd. 2014). Bitkisel yağların karmaşık matrislerinden ötürü, analiz edilmeden evvel bir önışleme tabi tutulması gerektiği vurgulanmaktadır (Wu vd. 2012).

Fitalat analizleri genellikle kimyasallardan, materyallerden ve laboratuvar ekipmanlarından yüksek ikincil kontaminasyon riski nedeniyle ciddi bir problem yaratmaktadır. Aynı zamanda lipitler ve pigmentler gibi koekstraktların ayrıştırılmasındaki zorluklar, analitlerin son ayrıştırma ve belirlenmesinde kapiler gaz kromatografi kullanıldığında, bazı gıda matrislerinde düşük seviyede bulunan fitalatların belirlenmesini neredeyse imkansız hale getirmektedir. Bu nedenle plazma ya da süt gibi kompleks matrislerde fitalatların belirlenmesinde HPLC kullanılmaktadır. Yağlı matrislerde fitalatların belirlenmesi için de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Örnek hazırlamada katı faz mikroekstraksiyon kullanılması 1990'ların sonlarında çok popüler olmuştur. Bu uygulama ikincil kontaminasyon riskini önemli ölçüde azalttığı için fitalatların belirlenmesinde ideal yöntem olarak görünmektedir (Holadová vd. 2007). Fitalatların katı faz ekstraksiyonu organik solventleri az tüketmesi, basitliği, yüksek geri kazanımı, otomasyon ve kullanım kolaylığı gibi nedenlerle önerilmektedir. Hedeflenen analitlerden yüksek ekstraksiyon etkinliği sağlayabilmek için uygun adsorbant kullanmak önemlidir. Son yıllarda katı-faz ekstraksiyonunda nanofiber adsorbantlar daha çok ilgi görmektedir (Xu vd. 2010).

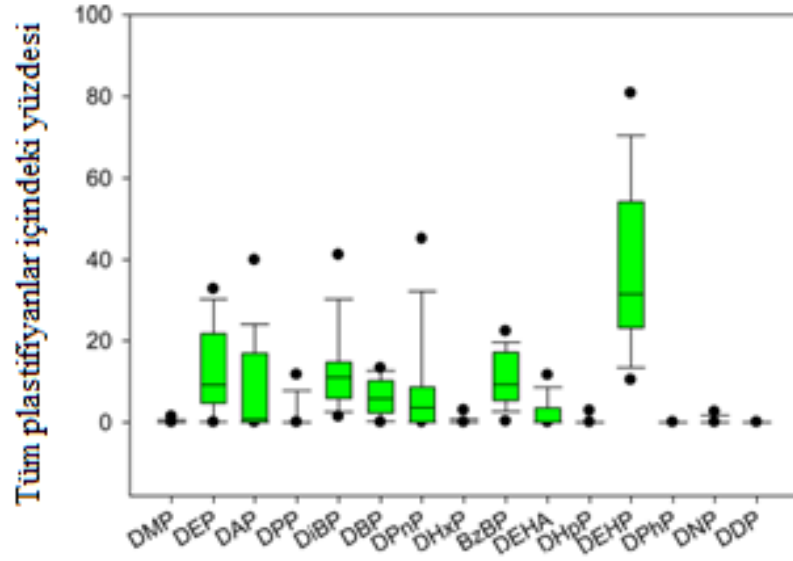
Cao (2010), gıdalarda fitalatların belirlenmesi için geleneksel ve yeni metodolojiler geliştirmiştir. Fitalatlar yarıuçucu ve stabil bileşikler olduğundan belirlenmesinde sıvı kromatografisi (LC) gerekli değildir ve fitalat analizlerinde çok nadir kullanılmaktadır. Gaz kromatografisi (GC) peynir, et, kanatlı etleri, sandviçler, yenilebilir yağlar ve sütte DEHP, DIOP ve DEHA'nın belirlenmesinde kullanılmaktadır; FID dedektör kullanıldığında 30–70 mg/kg belirlenmiştir, elektron yakalama dedektörü kullanıldığında ise sütte DEHP bulunma miktarı 0.05–0.2 mg/L'dir. GC ile yapılan ayrıştırmadan sonra fitalatlar için kütle spektrometrisi günümüzde olağan belirleme metodu olarak kullanılmaktadır. GC-MS metodu, gıdalarda fitalat esterlerinin

belirlenmesinde için Çinli araştırmacılar tarafından standart olarak seçilmiştir, fakat yağ içeren örneklerde belirlenen limit 1.5 mg/kg şeklindeyir. bu metodun hassaslığı yeteri kadar yüksek değildir. Bu nedenle GC-MS metodu solid faz mikroekstraksiyon yöntemi ile kombinlenmektedir (Sun vd. 2012).

Serrano vd. (2014) yaptıkları bir araştırmaya göre tereyağı, margarin, pişirme yağları ve domuz yağı gibi hayvan yağları ile bitkisel yağlarda 404 ile 5591.7 µg/kg arasında değişen konsantrasyonlarda DEHP varlığını tespit etmişlerdir.

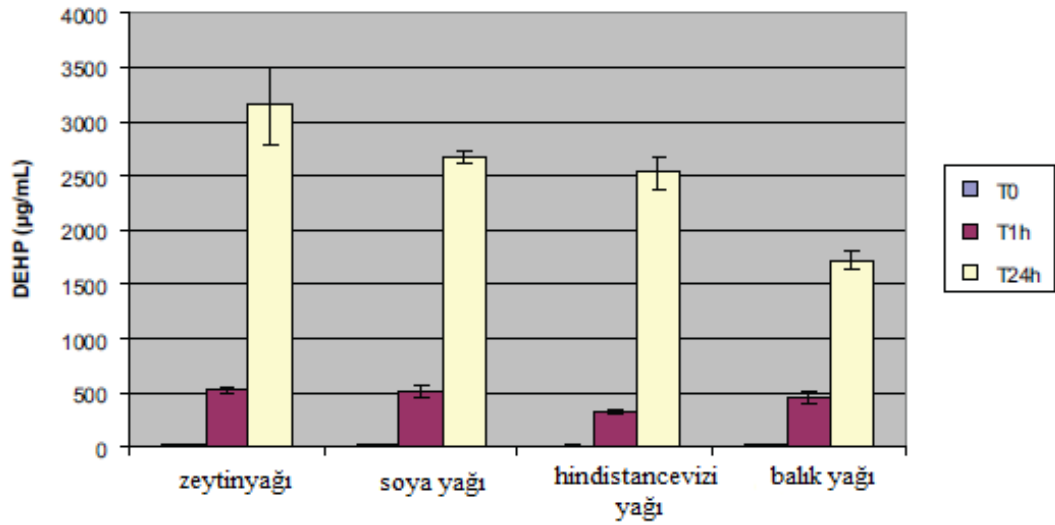
Sun ve Thom (2010) yaptıkları bir çalışmada DEHP'e alternatif olarak epoksidize *Carthamus tinctorius* (aspir) yağı (ECTO)'nun bir PVC plastifiyanı olarak uygunluğunu araştırmışlar ve ECTO'nun DEHP ile kıyaslanabilecek şekilde elastikiyet, esneklik katsayısı ve %30'a kadar sertlik verdiği sonucuna ulaşmışlardır. Yenilenebilir doğal bitkisel yağ türevi olarak ECTO; DEHP ve diğer petrol kökenli plastifiyanlara kıyasla daha çevre dostu olması ve kolay temin edilebilmesi nedenleri ile tercih edilebilir olmaktadır (Sun ve Thom 2010). Son yıllarda, DEHP'in kullanılabildiği başvurulan tüm alanlarda di-nonyl fitalat (DiNP) ve di-desil fitalat (DiDP), DEHP'in yerine artan bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Alternatif olarak düşük moleköl ağırlıklı fitalatlar; di-metil fitalat (DMP), di-etil fitalat (DEP) ve di-bütöl fitalat (DBP) kozmetiklere ve kişisel bakım ürünlerine solvent, sabitleştirici ve yapışkanlaştırıcı olarak katılmaktadırlar (Serrano vd. 2014).

Amerika'da perakende olarak marketlerde satılan yenilebilir bitkisel yağlara plastifiyan bulaşısı olup olmadığını tespit etmek amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada marketlerden alınan 21 yağdaki 15 plastifiyan GC-MS kullanılarak analiz edilmiş ve DEHP diğer tüm plastifiyanlara oranla, tüm yağlarda öncöl kontaminant olarak tespit edilmiştir (şekil 2.1) (Bi vd. 2013).



Şekil 2.1 Yağ örneklerinde her bir plastifiyanın bulunma yüzdeleri (Bi vd. 2013)

Bagel vd. (2011) DEHP ile temasta olan 6 farklı yağ ve emülsiyonlarını sıvı kromatografide ölçerek DEHP migrasyonunun lipit türüne göre değiştiği sonucuna ulaşmışlardır. Saf haldeki yağların lipofilikliği nedeniyle yağlardaki DEHP oranı emülsiyonlarındakine kıyasla daha yüksektir. Zeytinyağı en yüksek DEHP kontaminasyonuna tabidir, ardından soya yağı, hindistan cevizi yağı ve balık yağı gelmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Temas süresi ve yağ tipine göre PVC//PET'den DEHP'in ekstraksiyonu (Bagel vd. 2011)

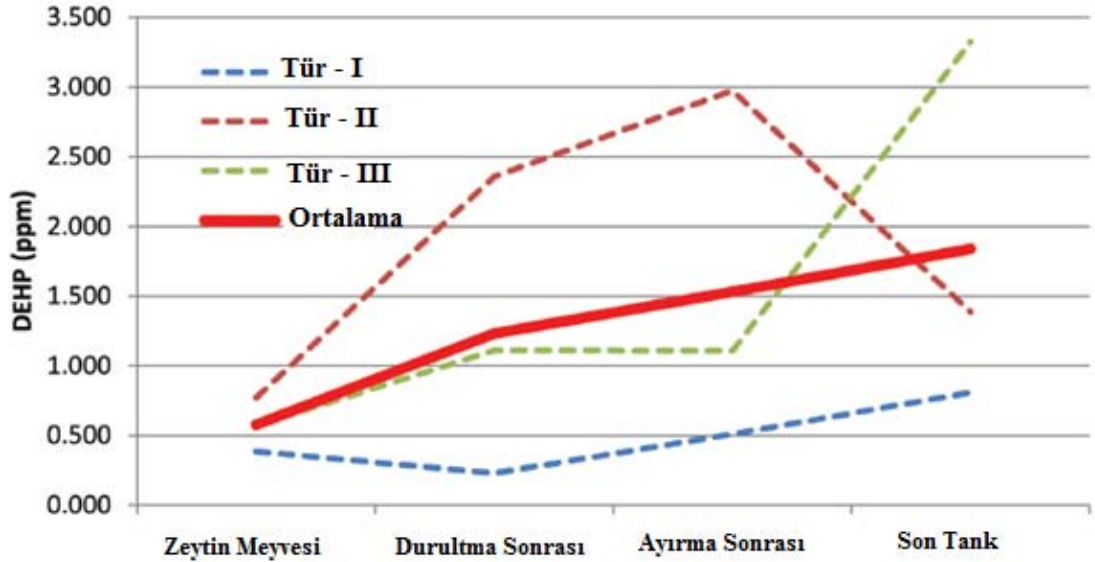
Wu vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışma şu şekildedir; yağlara asetonitril ekstraksiyonu ile önışlem yaparak, silika / N-(n-propil) etilendiamin karışımı SPE kolon kurulu GC-MS kullanılarak yenilebilir bitkisel yağlardan 17 fitalat esterlerinin belirlenmesi için nicel bir metod kullanmışlardır. DEHP'in internal standart miktarına göre, 17 fitalatın lineerlik gösterdiği bulunmuştur. Çin'in bir şehri olan Hangzhou'daki süpermarketlerden aldıkları 30 plastik ambalajlı yenilebilir bitkisel yağ örneklerinde yaptıkları çalışma sonucunda DEHP'in %100 oranında yani örneklerin tümünde yer aldığı görülmüştür. Bu nedendir ki, plastik ambalajlı yağlara fitalatların varlığı sebebiyle daha çok dikkat edilmelidir (Wu vd. 2012).

Guillaume ve Ravetti (2015) zeytinyağına DEHP kontaminasyonunun kaynaklarının belirlenmesi amacıyla yaptıkları çalışmada farklı üretim aşamalarını analiz ederek son DEHP seviyesi üzerine etkilerini ve zeytinyağına DEHP'in geçişi üzerindeki rollerini belirlemişlerdir. 40'dan fazla tank üzerinde yapılan bu çalışma sonucu küçük tankların büyük olanlara kıyasla daha yüksek oranda DEHP içerdiği; örneklerin %61'inde bu oranın 2 ppm'in altında kaldığı, %39'unda ise 2 ppm'den yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 Farklı kapasitelerdeki 41 tankın DEHP analizi (Guillaume. ve Ravetti 2015)

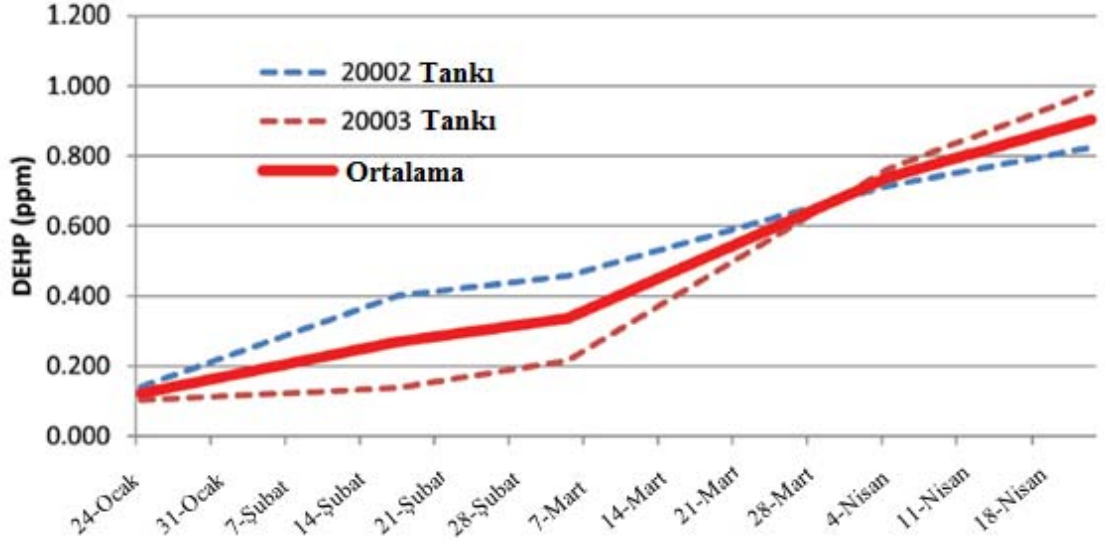
| Tank Tipi | Ortalama | Ortanca Değer | Maksimum | Minimum | Standart Sapma |
|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|----------------|
| <10 kL | 3.673 | 2.291 | 11.547 | 0.000 | 3.839 |
| 50 kL | 1.698 | 1.668 | 3.324 | 0.359 | 1.079 |
| 200 kL | 3.054 | 1.340 | 26.304 | 0.074 | 6.090 |
| Toplam | 2.808 | 1.668 | 26.304 | 0.000 | 2.510 |

İki ayrı bölgede ve üç farklı meyve türü ile yapılan üretimlerin farklı aşamalarında; laboratuvar ortamında zeytin meyvesinden, durultma sonrası (yıkama ve yoğurma işleminden sonra), ayırma sonrası (santrifüj işleminden sonra) ve son olarak da tanktan yağ örnekleri alınarak analiz edilmiş ve zeytin meyvesinde başlangıçta değişken düzeyde DEHP bulunmuş; ayrıca her bir üretim aşamasından sonra da bu oranların adım adım arttığı sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Ticari ekstraksiyon prosesi sırasında DEHP içeriğindeki değişim (Guillaume ve Ravetti 2015)

Ayrıca beş aydan fazla bir süre boyunca depolanan iki farklı tanktan alınan verilere göre DEHP içeriğindeki değişim Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Ticari olarak ambalajlanarak depolanan yağlar için de benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 2.4 Paslanmaz çelik tanklarda depolanan yağların DEHP içeriklerindeki değişim (Guillaume ve Ravetti 2015)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu araştırmada materyal olarak sanayi ölçeğinde pre-presyon – ekstraksiyon yöntemiyle elde edilmiş ham fındık zar yağı kullanılmıştır. Kullanılan ham fındık zar yağı Çiftçiler Yağ Sanayi (Afyonkarahisar) firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Örnek hazırlama

Çalışmada kullanılmak üzere temin edilen ham fındık zar yağı, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yağ Teknolojisi Laboratuvarında mevcut olan moleküler destilasyon ünitesi kullanarak farklı basınçlarda (1 mbar, 2 mbar ve 3 mbar) ve sırası ile 200°C, 210°C, 220°C ve 230°C sıcaklıklarda destile edilmiştir. Çalışmalar iki tekerrürlü olarak yürütülmüş ve destilasyon işlemine tabi tutulmayan ham fındık zar yağı “Kontrol” olarak adlandırılmıştır. Moleküler destilasyon ünitesinin çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

| | |
|---------------------------------|---|
| Moleküler destilasyon ünitesi : | KDL5 Short-path moleküler destilasyon ünitesi (UiC GmbH, Alzenau, Almanya) |
| Besleme hızı : | 3 mL/dak |
| Sıyırıcı kol dönüş hızı : | 240 rpm (dev/dak) |
| Kondenser sıcaklığı : | 20°C |
| Basınç birimi : | mbar |

Hazırlanan örnekler analizler yapılncaya kadar -18°C’da muhafaza edilmiştir.

3.2.2 Analizler

Hammadde olarak kullanılan ham fındık zar yağından moleküler destilasyon ile elde edilen örneklere DEHP, mineral yağ, ransimat ve tokoferol analizleri yapılmıştır.

3.2.2.1 DEHP analizi

Moleküler destilasyon sonucu elde edilen fındık zar yağı örneklerinde fitalat analizi, Wu vd. 2012'ye göre yapılmıştır. Önerilen yöntem şu şekildedir: Yağlara asetonitril ekstraksiyonu ile önışlem yapılarak, silika/N-(n-propil) etilendiamin karışımı SPE kolon kurulu GC-MS elektron impakt modunda çalıştırılarak yenilebilir bitkisel yağlardan 17 fitalat esterlerinin belirlenmesi amacıyla yapılan nicel bir methoddur. Analizde önerilen yöntemden farklı olarak tez çalışmasında GC-FID kullanılmıştır (Wu vd. 2012).

3.2.2.2 Mineral yağ analizi

Yağlardaki doymuş hidrokarbonlar (MOSH) gümüş nitratlı silika kolonda saflaştırıldıktan sonra GC-FID ile analiz edilmiştir (Moret vd. 2011). Doymuş hidrokarbonların saflaştırılması işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 2 mL'lik balon joje içerisine 1.0 g yağ tartılmış ve n-hekzan ile seyreltilerek hacmine tamamlanmıştır. Bu solüsyondan 250 µL alınarak kolona verilmiştir. İlk 1 mL n-hekzan elüatı ölü hacim olarak atılmıştır. Takip eden 1.5 mL'lik kısım doymuş hidrokarbon içermektedir ve viyal bir tüpte toplanarak uzaklaştırılmıştır.

3.2.2.3 Tokoferol analizi

AOCS Official Method Ce 8-89'a göre 1 g yağın 9 g hekzanda çözündürülerek hazırlanan örneklerin Shimadzu SCL-10A HPLC sistemine enjeksiyonu ile yapılmıştır (Anonymous 1997). Eluat 295 nm'de görüntülenmiştir. Tokoferol miktarları; pik alanlarının α , β ve γ -tokoferollerin eksternal standartları ile karşılaştırılmasıyla

belirlenmiştir. Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra elde edilen sonuçlar ppm cinsinden verilmiştir.

Fındık yağı örneklerinin tokoferol içeriğinin tespitinde kullanılan çalışma koşulları aşağıdaki gibidir:

Kolon: Lichrosorb (250x4,6 mm, 5µm partikül büyüklüğü, Hichrom, Reading, İngiltere)

Kolon sıcaklığı: 25°C

Mobil faz: Hekzan-İzopropanol (99:1), izokratik akış

Akış Hızı: 1 mL/dak

3.2.2.4 Ransimat testi

AOCS Official Method Cd 12-57 (Anonymous 1989)'e göre yapılmış ve yağların indüksiyon süreleri saat cinsinden verilmiştir. Analizde 743 Ransimat Metrohm cihazı kullanılmıştır.

3.2.3 İstatistiksel değerlendirme

Tez çalışmasında bütün analizler iki tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Moleküler destilasyon işleminin belirlenen kriterlere etkisi “SPSS 15.0” paket programı kullanılarak istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir. Varyans analizi tekniği ile (ANOVA-One Way) grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiştir. Çoklu karşılaştırmalar için ise Tukey testi kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Moleküler Destilasyon Koşullarının DEHP Miktarı Üzerine Etkisi

Moleküler destilasyon işleminin örneklerdeki DEHP konsantrasyonu üzerine etkisini gösteren veriler çizelge 4.1 ve şekil 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1 Moleküler destilasyon işlemlerinin DEHP miktarı üzerine etkisi

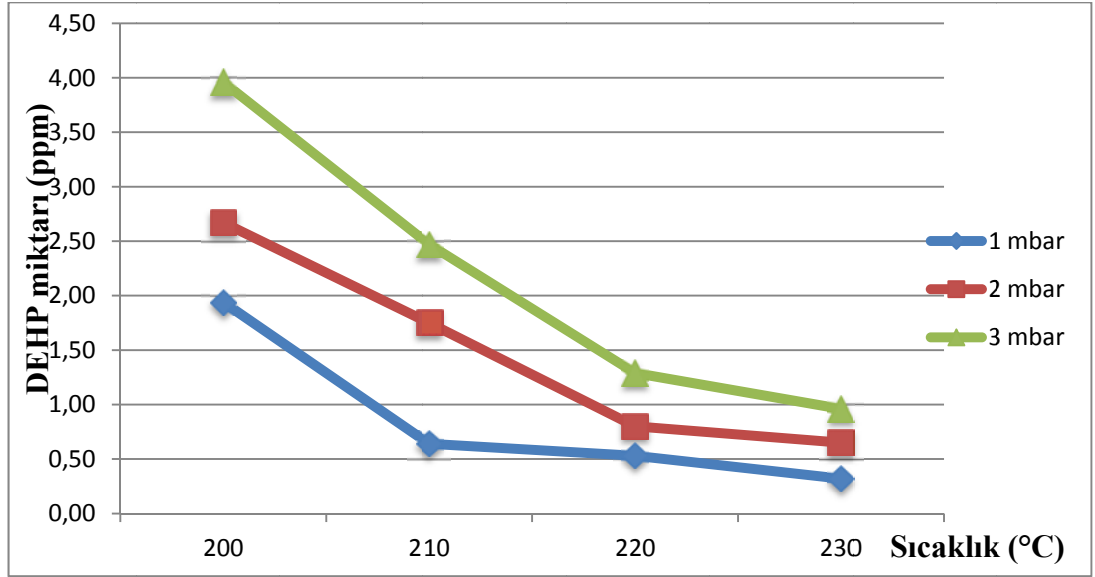
| DEHP (ppm) | | | | |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Kontrol | 30.41±0.01 ^{a,A} | | | |
| Basınç (mbar) | Sıcaklık (°C) | | | |
| | 200 | 210 | 220 | 230 |
| 1 | 1.94±0.01 ^{b,C} | 0.64±0.16 ^{c,D} | 0.53±0.20 ^{c,C} | 0.32±0.09 ^{c,C} |
| 2 | 2.67±0.21 ^{b,BC} | 1.75±0.10 ^{c,CB} | 0.80±0.01 ^{d,C} | 0.65±0.21 ^{d,BC} |
| 3 | 3.96±0.78 ^{b,B} | 2.47±0.02 ^{c,B} | 1.29±0.04 ^{cd,B} | 0.96±0.01 ^{d,B} |

Aynı satırdaki farklı üstel küçük harfler (a,b,c,d) Kontrol değeri ile sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu; aynı sütundaki farklı üstel büyük harfler (A,B,C,D) Kontrol değeri ile sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir (p<0.05).

Çizelge 4.1 ve şekil 4.1 incelendiğinde, ham yağ (Kontrol) için DEHP konsantrasyonunun 30.41±0.01 ppm olarak belirlendiği görülmektedir. Uygulanan destilasyon işlemlerinde en yüksek DEHP miktarı 3 mbar 200°C’da ölçülmüş olup, bu değer 3.96±0.78 ppm’dir. En düşük DEHP miktarı ise 1 mbar 230°C’da yapılan moleküler destilasyon işlemi sonucunda 0.32±0.09 ppm olarak ölçülmüştür. Buna göre moleküler destilasyon işlemlerinde fındık zar yağında bulaşan olarak bulunan DEHP konsantrasyonunun önemli oranlarda azaldığı söylenebilir. Örneğin, 200°C, 3 mbar basınçta DEHP miktarının 3.96 ppm değerine kadar azaldığı ve bu azalmanın %86.98 düzeyinde gerçekleştiği belirlenmiştir. En yüksek sıcaklık (230°C) ve en düşük basınç (1 mbar) değerlerinde ise söz konusu azalma oranı %98.95 olarak hesaplanmıştır.

DEHP miktarının azalmasına sıcaklık ve basınç birlikte etki etmiştir. Sıcaklık yükseldikçe ve basınç düştükçe DEHP konsantrasyonu da düşmüştür.

Ulusal veya uluslararası kodekslerde DEHP miktarının bitkisel yağlar açısından herhangi bir düzenlemesi söz konusu değildir. Ancak uluslararası ticarete ülke bazında bazı uygulamalar bulunmaktadır. Genel olarak mümkün olduğunca düşük DEHP oranı tercih edilmekle birlikte, 1.5 ppm üst limit değeri göz önüne alınmaktadır. İşletmeler, bahsedilen DEHP oranında ürün üretebilmek için bulaşı risklerini (hasat, taşımada plastik malzemeden kaçınılması, ekstraksiyon koşullarının iyileştirilmesi) azaltma çalışmaları yapmaktadır. Tamamlanan çalışmada ise ham fındık zar yağında bulunan DEHP konsantrasyonu moleküler destilasyon işlemleriyle önemli oranlarda azaltılabilmiş, 1 mbar 210°C ile 220°C ve üzerindeki tüm sıcaklık ve basınç değerlerinde 1.5 ppm'in altında değerler elde edilebilmiştir.



Şekil 4.1 Moleküler destilasyon işlemlerinin DEHP miktarı üzerine etkisi

DEHP analizi verileri istatistiksel olarak incelendiğinde sıcaklıklar sabit tutulup basınç artırıldığında örneklerin DEHP miktarları arasındaki farklılığın arttığı ve bu farklılıkların istatistiksel açıdan önemli olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Aynı basınçta sıcaklıklar arttığında DEHP miktarının azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde bu değerler arasındaki farklılık da istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$) (Çizelge 4.1).

4.2 Moleküler Destilasyon Koşullarının Mineral Yağ Miktarı Üzerine Etkisi

Moleküler destilasyon işleminin örneklerdeki toplam mineral yağ konsantrasyonu üzerine etkisini göstermek amacıyla elde edilen verileri içeren çizelge ve bu veriler baz alınarak hazırlanan grafikler aşağıda yer almaktadır (Çizelge 4.2 ile Şekil 4.2).

Çizelge 4.2 Moleküler destilasyon işlemlerinin mineral yağ miktarı üzerine etkisi

| Mineral Yağ (ppm) | | | | |
|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Kontrol | 64±0.01 ^{a,A} | | | |
| Basınç (mbar) | Sıcaklık (°C) | | | |
| | 200 | 210 | 220 | 230 |
| 1 | 11.18±2.48 ^{b,B} | 12.28±1.15 ^{b,B} | 5.57±1.07 ^{b,B} | 7.27±3.06 ^{b,B} |
| 2 | 7.83±1.07 ^{b,B} | 12.69±6.70 ^{b,B} | 12.08±6.17 ^{b,B} | 11.33±4.20 ^{b,B} |
| 3 | 6.93±0.76 ^{b,B} | 8.26±2.85 ^{b,B} | 6.29±1.85 ^{b,B} | 7.67±3.70 ^{b,B} |

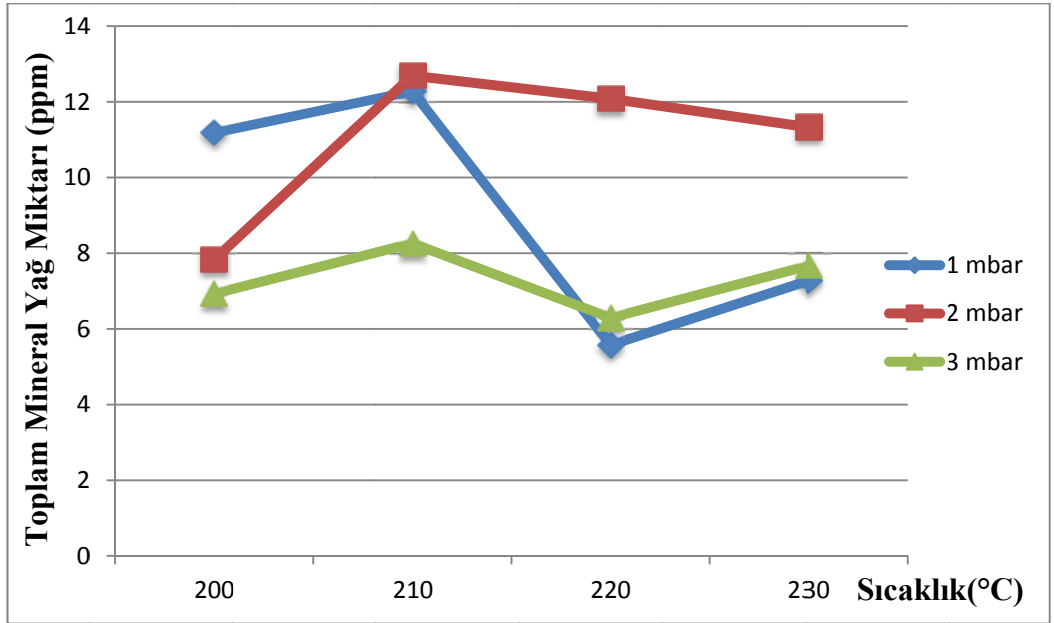
Aynı satırdaki farklı üstel küçük harfler (a,b,c,d) Kontrol değeri ile sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu; aynı sütundaki farklı üstel büyük harfler (A,B,C,D) Kontrol değeri ile sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir ($p<0.05$).

Ham yağın (Kontrol) mineral yağ miktarı 64±0.01 ppm'dir. Mineral yağ miktarında sıcaklığa veya basınca bağlı olarak kontrol örneğine göre önemli azalmalar gözlemlense de bazı azalmaların anlamlı değerler verdiği söylenemez. Bunun nedeni uygulanan mineral yağ analizidir. Analiz sırasında bulaşı riskinden kaçınmak son derece zordur, bu nedenle

mineral yağ analizlerinden elde edilen bulgular arasında görülen sapmalarla sıklıkla rastlanmaktadır.

En yüksek mineral yağ miktarı 12.69 ± 6.70 ppm ile 2 mbar 210°C 'da moleküler destilasyon işlemi sonucunda; en düşük değer ise 5.57 ± 1.07 ppm ile 1 mbar 220°C 'da gerçekleştirilen moleküler destilasyon işlemi sonucunda elde edilmiştir. Ham yağda (kontrol) mineral yağ analizi sonucu ölçülen değer 64 ± 0.01 ppm iken, destilasyon sonucu bu değer en yüksek 12.69 ± 6.70 ppm'e, en düşük ise 5.57 ± 1.07 ppm'e kadar düştüğü görülmüştür. DEHP'in uzaklaştırılmasında olduğu gibi, mineral yağların uzaklaştırılmasında da destilasyon işleminin etkili olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.2).

Ulusal kodekste bitkisel yağlar için mineral yağ üst limit değeri verilmemektedir. Ancak TSE standartlarında bitkisel yağlar için 50 ppm değeri uygulanmaktadır. Tamamlanmış olan çalışmada, uygulanan tüm sıcaklık ve basınç değerlerinden TSE standartlarında bitkisel yağlar için verilen 50 ppm değerinin altına değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.2 Moleküler destilasyon işlemlerinin mineral yağ miktarı üzerine etkisi

Mineral yağ analizi ile ilgili çizelge 4.2 ve şekil 4.2 incelendiğinde sonuçlar arasında herhangi bir orantı görülememiştir; destilasyon işleminin mineral yağları uzaklaştırmaya etkisi üzerine sıcaklığın etkisinin basınçtan fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca sonuçlar istatistiksel açıdan incelendiğinde aynı basınçlara ait grupların ve aynı sıcaklıklara ait grupların ham yağ (Kontrol) değeri ile farklılıklarının önemli olduğu ($p<0.05$), ancak kendi içlerinde bu farklılıkların istatistiksel olarak önemli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

4.3 Moleküler Destilasyon Koşullarının Tokoferol Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

Moleküler destilasyon işlemlerinin örneklerdeki tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi çizelge 4.3’de, karşılaştırma grafikleri de şekil 4.3 - 4.6’da verilmiştir.

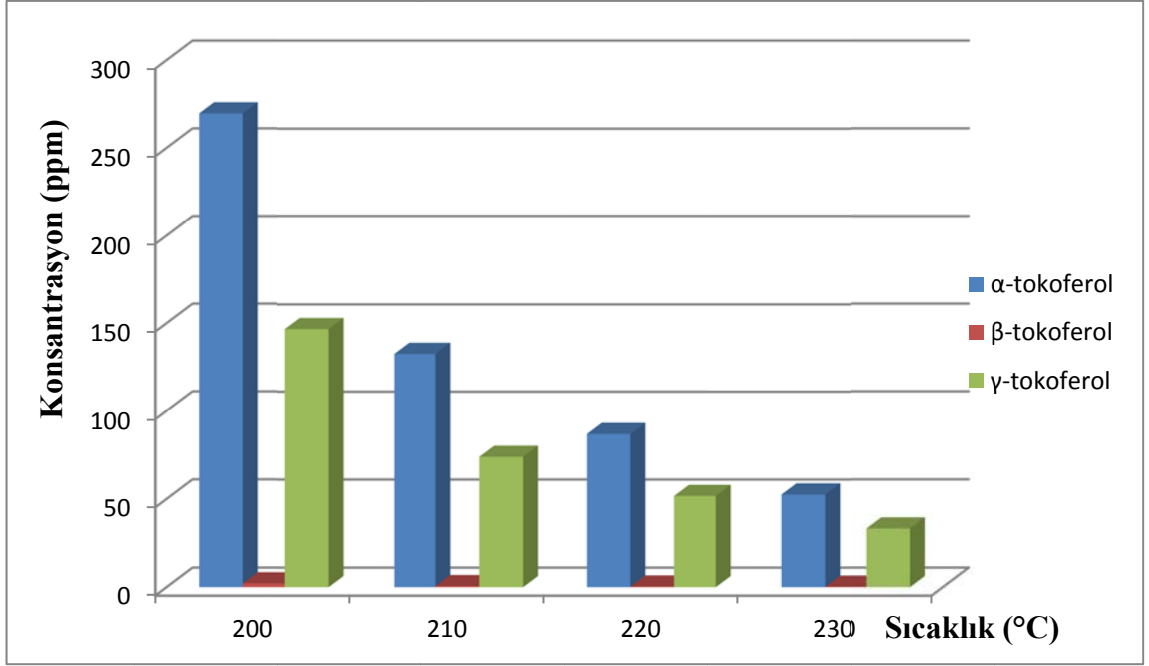
Çizelge 4.3 Moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi

| ÖRNEKLER | KONSANTRASYON (ppm) | | | TOPLAM TOKOFEROL (ppm) |
|--------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|
| | α -Tokoferol | β -Tokoferol | γ -Tokoferol | |
| Kontrol | 461.76±5.28 | 15.25±0.2 | 303.62±8.21 | 780.63±13.68 |
| 1 mbar 200°C | 269.69±47.03 | 2.16±0.83 | 146.7±23.41 | 418.55±71.28 |
| 1 mbar 210°C | 132.62±3.37 | 0.59±0.06 | 74.39±2.10 | 207.6±5.53 |
| 1 mbar 220°C | 87.39±1.91 | 0.37±0.06 | 51.75±1.65 | 139.51±3.63 |
| 1 mbar 230°C | 52.61±2.99 | 0.25±0.05 | 33.26±1.97 | 86.12±4.91 |
| 2 mbar 200°C | 289.62±2.93 | 2.51±0.53 | 154.53±3.31 | 446.66±5.71 |
| 2 mbar 210°C | 277.29±10.82 | 2.41±0.68 | 145.26±9.55 | 424.96±21.04 |
| 2 mbar 220°C | 231.98±46.14 | 2.09±0.21 | 121.46±21.70 | 355.53±67.63 |
| 2 mbar 230°C | 179.73±63.64 | 1.27±0.29 | 88.61±31.50 | 269.61±95.43 |
| 3 mbar 200°C | 359.7±13.02 | 5.05±0.96 | 184.59±2.28 | 549.34±14.35 |
| 3 mbar 210°C | 322.21±22.13 | 3.84±0.21 | 162.04±6.28 | 488.09±16.06 |
| 3 mbar 220°C | 283.47±35.05 | 3.88±1.07 | 131.89±0.95 | 419.24±34.93 |
| 3 mbar 230°C | 121.14±0.89 | 0.95±0.34 | 62.05±2.85 | 184.14±4.08 |

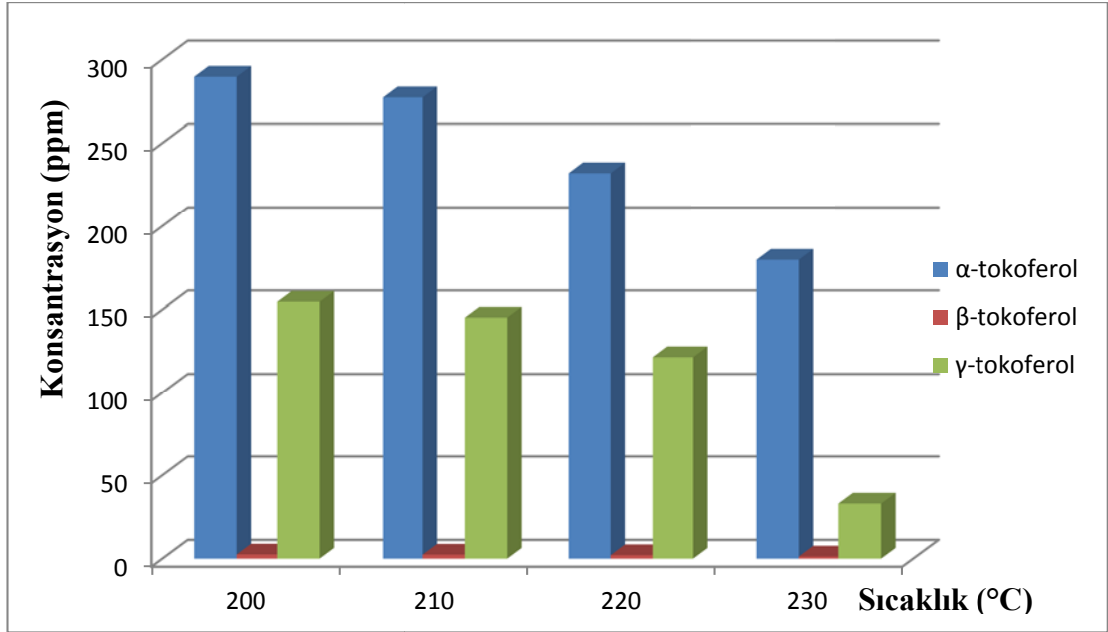
Çizelgeler ve şekillerdeki veriler incelendiğinde, ham fındık zar yağının önemli bir tokoferol kaynağı olduğu görülmektedir; bu yağın toplam tokoferol konsantrasyonu 780.63±13.68 ppm’dir. Ayrıca antioksidatif kapasitesi yüksek olan γ -Tokoferol içeriği de oldukça yüksektir (303.62±8.21 ppm). Çalışmada tokoferol analizlerinin

yapılmasının amacı, bir taraftan yağda bulunan DEHP ve mineral yağ bulaşanlarını moleküler destilasyon işlemleriyle uzaklaştırmak, diğer taraftan da tokoferolleri mümkün olduğu kadar yağda tutabilmektir.

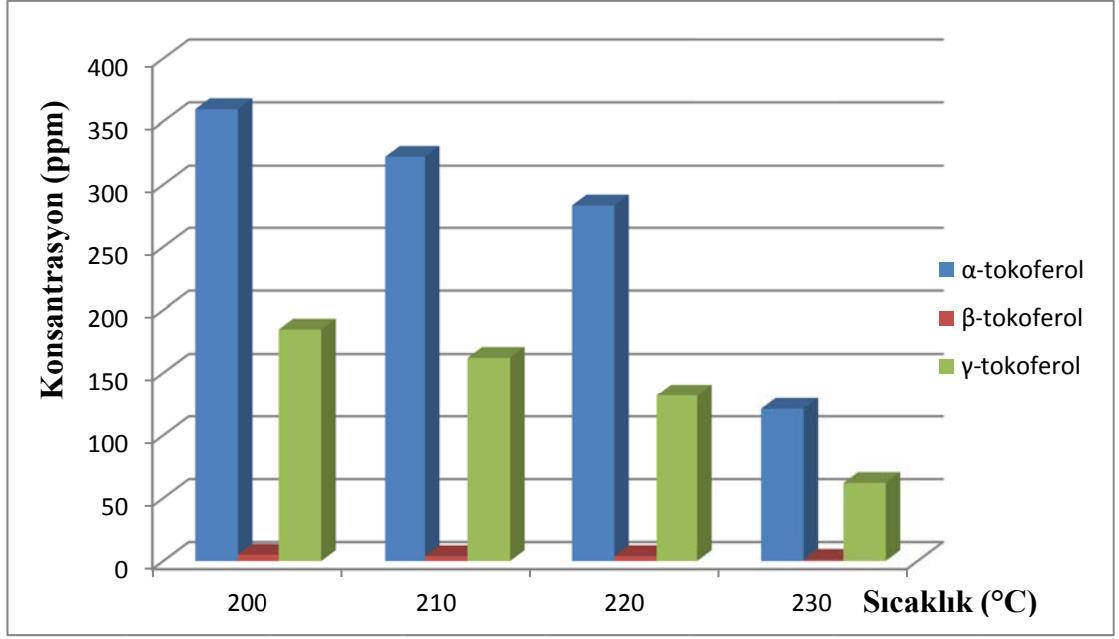
α , β ve γ -tokoferol içeriğinde en düşük oranda azalma 3 mbar basınçta gerçekleştirilen destilasyon işlemi sonucunda görülmektedir. Ancak basınç azaldıkça ve sıcaklık değerleri arttıkça tüm tokoferollerde ve toplam tokoferol değerlerinde önemli azalmalar gözlenmiştir. Mineral yağ içeriğinin tüm sıcaklık ve basınç değerlerinde 50 ppm'in altına düşürüldüğü göz önüne alındığında en yüksek basınç ve en düşük sıcaklık (sırasıyla 3 mbar ve 200°C), uygulamaları yeterli gelebilir ve bu koşullarda toplam tokoferol miktarı 549.34 ppm olarak hesaplanmıştır. Ancak bulgular, DEHP konsantrasyonunun uluslararası ticarete istenilen değer olan 1.5 ppm'in altına düşürüldüğü koşullar (210°C, 1 mbar ile 220°C ve üzerindeki tüm sıcaklık ve basınç değerleri) açısından incelenirse, tokoferol kayıplarının önemli düzeylerde gerçekleştiği söylenebilir. Limit değer olan 210°C ve 1 mbar basınçtaki toplam tokoferol değeri 207.6 ppm'dir ve kontrol örneğine göre %73.41 oranında bir azalma gerçekleşmiştir. Fakat tokoferol azalması üzerine uygulanan vakumun daha etkili olduğu söylenebilir. Yüksek sıcaklıklarda basıncın da yüksek tutulmasıyla tokoferol oranlarının daha fazla korunduğu tespit edilmiştir. Buna göre DEHP'in 1.5 ppm'in altına düşebildiği en yüksek basınç olan 3 mbar'daki en düşük sıcaklık olan 220°C'deki toplam tokoferol miktarı 419.24 ppm'dir ve başlangıca göre azalma %46.29 olarak gerçekleşmiştir. Bu koşullarda mineral yağ içeriği de 10 ppm'in altındadır.



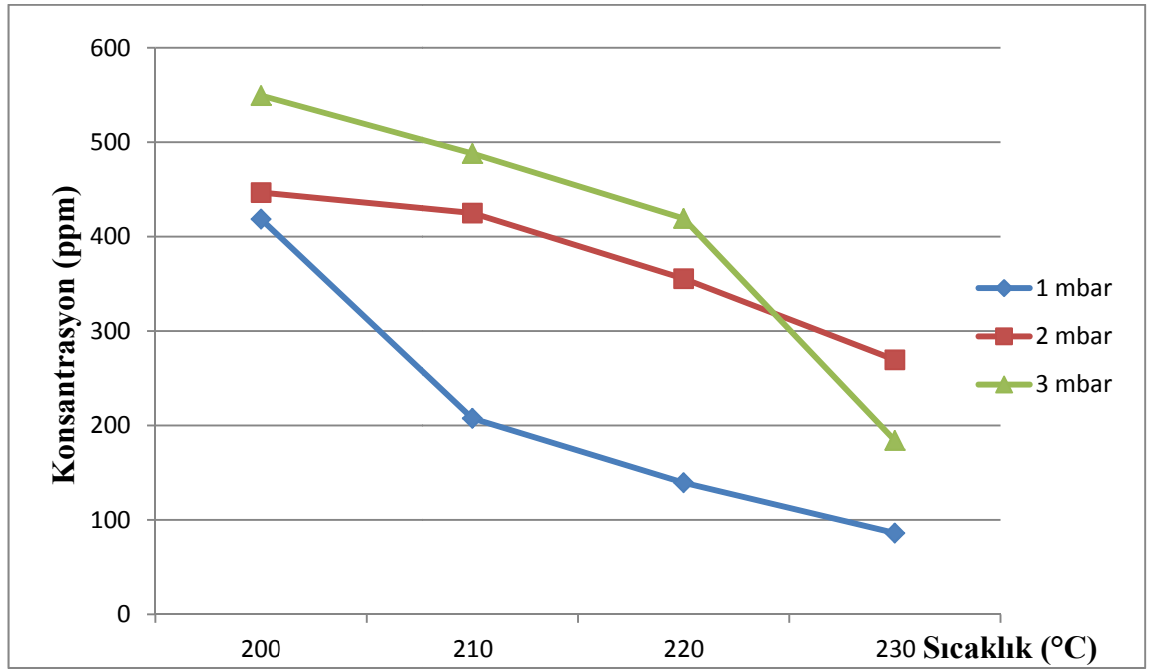
Şekil 4.3 1 mbar basıçta ve farklı sıcaklıklarda uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi



Şekil 4.4 2 mbar basıçta ve farklı sıcaklıklarda uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi



Şekil 4.5 3 mbar basıçta ve farklı sıcaklıklarda uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi



Şekil 4.6 Farklı basınç ve sıcaklıklarda uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin toplam tokoferol üzerine etkisi

Çizelge 4.4 Aynı basınç farklı sıcaklıklar altında uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi

| ÖRNEKLER | | KONSANTRASYON (ppm) | | | TOPLAM TOKOFEROL (ppm) |
|----------|-------|---------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | | α -Tokoferol | β -Tokoferol | γ -Tokoferol | |
| Kontrol | | 461.76±5.28 ^a | 15.25±0.2 ^a | 303.62±8.21 ^a | 780.63±13.68 ^a |
| 1 mbar | 200°C | 269.69±47.03 ^b | 2.16±0.83 ^b | 146.7±23.41 ^b | 418.55±71.28 ^b |
| | 210°C | 132.62±3.37 ^c | 0.59±0.06 ^c | 74.39±2.10 ^c | 207.6±5.53 ^c |
| | 220°C | 87.39±1.91 ^c | 0.37±0.06 ^c | 51.75±1.65 ^c | 139.51±3.63 ^c |
| | 230°C | 52.61±2.99 ^c | 0.25±0.05 ^c | 33.26±1.97 ^c | 86.12±4.91 ^c |
| ÖRNEKLER | | KONSANTRASYON (ppm) | | | TOPLAM TOKOFEROL (ppm) |
| | | α -Tokoferol | β -Tokoferol | γ -Tokoferol | |
| Kontrol | | 461.76±5.28 ^a | 15.25±0.2 ^a | 303.62±8.21 ^a | 780.63±13.68 ^a |
| 2 mbar | 200°C | 289.62±2.93 ^b | 2.51±0.53 ^b | 154.53±3.31 ^b | 446.66±5.71 ^b |
| | 210°C | 277.29±10.82 ^b | 2.41±0.68 ^b | 145.26±9.55 ^b | 424.96±21.04 ^b |
| | 220°C | 231.98±46.14 ^b | 2.09±0.21 ^b | 121.46±21.70 ^b | 355.53±67.63 ^b |
| | 230°C | 179.73±63.64 ^b | 1.27±0.29 ^b | 88.61±31.50 ^b | 269.61±95.43 ^b |
| ÖRNEKLER | | KONSANTRASYON (ppm) | | | TOPLAM TOKOFEROL (ppm) |
| | | α -Tokoferol | β -Tokoferol | γ -Tokoferol | |
| Kontrol | | 461.76±5.28 ^a | 15.25±0.2 ^a | 303.62±8.21 ^a | 780.63±13.68 ^a |
| 3 mbar | 200°C | 359.7±13.02 ^b | 5.05±0.96 ^b | 184.59±2.28 ^b | 549.34±14.35 ^b |
| | 210°C | 322.21±22.13 ^b | 3.84±0.21 ^b | 162.04±6.28 ^c | 488.09±16.06 ^{bc} |
| | 220°C | 283.47±35.05 ^b | 3.88±1.07 ^b | 131.89±0.95 ^d | 419.24±34.93 ^c |
| | 230°C | 121.14±0.89 ^c | 0.95±0.34 ^c | 62.05±2.85 ^e | 184.14±4.08 ^d |

Aynı sütundaki farklı üstel harfler (a,b,c) sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir (p<0.05)

Çizelge 4.5 Aynı sıcaklık farklı basınçlar altında uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferol konsantrasyonu üzerine etkisi

| ÖRNEKLER | | KONSANTRASYON (ppm) | | | TOPLAM TOKOFEROL (ppm) |
|----------|--------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | α -Tokoferol | β -Tokoferol | γ -Tokoferol | |
| Kontrol | | 461.76±5.28 ^a | 15.25±0.2 ^a | 303.62±8.21 ^a | 780.63±13.68 ^a |
| 200°C | 1 mbar | 269.69±47.03 ^b | 2.16±0.83 ^c | 146.7±23.41 ^b | 418.55±71.28 ^b |
| | 2 mbar | 289.62±2.93 ^b | 2.51±0.53 ^{bc} | 154.53±3.31 ^b | 446.66±5.71 ^b |
| | 3 mbar | 359.7±13.02 ^b | 5.05±0.96 ^b | 184.59±2.28 ^b | 549.34±14.35 ^b |
| ÖRNEKLER | | KONSANTRASYON (ppm) | | | TOPLAM TOKOFEROL (ppm) |
| | | α -Tokoferol | β -Tokoferol | γ -Tokoferol | |
| Kontrol | | 461.76±5.28 ^a | 15.25±0.2 ^a | 303.62±8.21 ^a | 780.63±13.68 ^a |
| 210°C | 1 mbar | 132.62±3.37 ^c | 0.59±0.06 ^c | 74.39±2.10 ^c | 207.6±5.53 ^d |
| | 2 mbar | 277.29±10.82 ^b | 2.41±0.68 ^b | 145.26±9.55 ^b | 424.96±21.04 ^c |
| | 3 mbar | 322.21±22.13 ^b | 3.84±0.21 ^b | 162.04±6.28 ^b | 488.09±16.06 ^b |
| ÖRNEKLER | | KONSANTRASYON (ppm) | | | TOPLAM TOKOFEROL (ppm) |
| | | α -Tokoferol | β -Tokoferol | γ -Tokoferol | |
| Kontrol | | 461.76±5.28 ^a | 15.25±0.2 ^a | 303.62±8.21 ^a | 780.63±13.68 ^a |
| 220°C | 1 mbar | 87.39±1.91 ^c | 0.37±0.06 ^c | 51.75±1.65 ^c | 139.51±3.63 ^c |
| | 2 mbar | 231.98±46.14 ^b | 2.09±0.21 ^{bc} | 121.46±21.70 ^b | 355.53±67.63 ^b |
| | 3 mbar | 283.47±35.05 ^b | 3.88±1.07 ^b | 131.89±0.95 ^b | 419.24±34.93 ^b |
| ÖRNEKLER | | KONSANTRASYON (ppm) | | | TOPLAM TOKOFEROL (ppm) |
| | | α -Tokoferol | β -Tokoferol | γ -Tokoferol | |
| Kontrol | | 461.76±5.28 ^a | 15.25±0.2 ^a | 303.62±8.21 ^a | 780.63±13.68 ^a |
| 230°C | 1 mbar | 52.61±2.99 ^b | 0.25±0.05 ^c | 33.26±1.97 ^b | 86.12±4.91 ^b |
| | 2 mbar | 179.73±63.64 ^b | 1.27±0.29 ^b | 88.61±31.50 ^b | 269.61±95.43 ^b |
| | 3 mbar | 121.14±0.89 ^b | 0.95±0.34 ^{bc} | 62.05±2.85 ^b | 184.14±4.08 ^b |

Aynı sütundaki farklı üstel harfler (a,b,c) sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir (p<0.05)

Çizelge 4.4-4.5’de moleküler destilasyon işlemlerinin tokoferoller üzerine etkileri sıcaklık ve basınca göre verilmiştir. Veriler kontrol değeri ile karşılaştırıldığında aralarındaki farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

4.4 Moleküler Destilasyon Sonuçlarının Oksidatif Stabilité Üzerine Etkisi

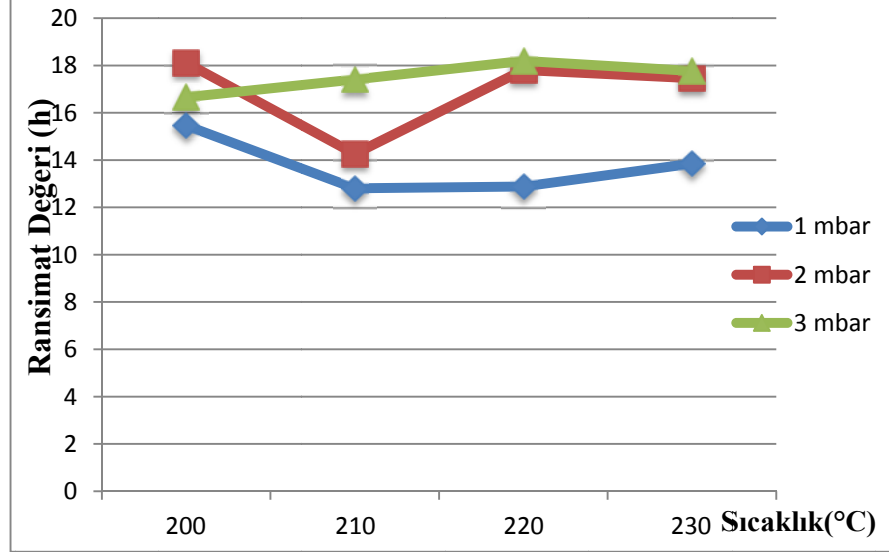
Moleküler destilasyonla farklı sıcaklık ve vakum değerlerinde damıtılan ham fındık zar yağı örneklerine ait Ransimat değerleri çizelge 4.6 ve şekil 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Moleküler destilasyon ile damıtma işlemlerinin Ransimat değeri üzerine etkisi

| Ransimat Değeri (h) | | | | |
|----------------------------|----------------------|------------|------------|------------|
| Kontrol | 15.76±0.82 | | | |
| Basınç (mbar) | Sıcaklık (°C) | | | |
| | 200 | 210 | 220 | 230 |
| 1 | 15.46±2.59 | 12.81±0.85 | 12.88±0.95 | 13.85±0.93 |
| 2 | 18.11±0.56 | 14.26±0.35 | 17.81±1.13 | 17.46±0.22 |
| 3 | 16.66±1.42 | 17.41±0.29 | 18.19±0.77 | 17.77±0.62 |

Destilasyon işlemleri sırasında uygulanan sıcaklıklarda (210, 220 ve 230°C) örneklerin Ransimat değerleri, mutlak basınç arttıkça artmıştır. Sıcaklık yükselmesinin Ransimat değerleri üzerine etkisi basıncın etkisinden daha düşük bulunmuştur. Fakat genel olarak basınç azalması ve sıcaklık artışıyla birlikte Ransimat değerlerinde beklenen azalmalar gözlenmemiştir. Bunun nedeni fındık yağının yüksek oleik asit içeriği ve düşük iyot sayısı olabilir. Diğer taraftan, çizelge 4.6’da verilen değerlerde önemli sapmaların olduğu da bir gerçektir. Çünkü Ransimat cihazıyla oksidatif stabilitesi ölçülen yağlar ham yağlardır ve bileşimlerinde halen 110°C’de ve uzun sayılabilecek bir sürede hava ile sürüklenebilen bileşenler bulunabilmektedir. Bu da Ransimat sonuçlarına az da olsa

etki edebilmektedir. Ham fındık zar yağının işlem görmeden önceki Ransimat değerinin düşük bulunmasının nedeni de bu gerekçe olabilir.



Şekil 4.7 Moleküler destilasyon ile damıtma işlemlerinin Ransimat değeri üzerine etkisi

Çizelge 4.7 Aynı basınç farklı sıcaklıklar ve farklı basınç aynı sıcaklıklar altında uygulanan moleküler destilasyon işlemlerinin Ransimat değeri üzerine etkisi

| ÖRNEKLER | | RANSİMAT DEĞERİ (h) | ÖRNEKLER | | RANSİMAT DEĞERİ (h) |
|-----------|-------|----------------------------|----------|-------------------------|----------------------------|
| Kontrol | | 15.76±0.82 ^{a,AB} | Kontrol | | 15.76±0.82 ^{a,AB} |
| 1 mbar | 200°C | 15.46±2.59 ^a | 200°C | 1 mbar | 15.46±2.59 ^a |
| | 210°C | 12.81±0.85 ^a | | 2 mbar | 18.11±0.56 ^a |
| | 220°C | 12.88±0.95 ^a | | 3 mbar | 16.66±1.42 ^a |
| | 230°C | 13.85±0.93 ^a | | 1 mbar | 12.81±0.85 ^C |
| 2 mbar | 200°C | 18.11±0.56 ^A | 210°C | 2 mbar | 14.26±0.35 ^{BC} |
| | 210°C | 14.26±0.35 ^B | | 3 mbar | 17.41±0.29 ^A |
| | 220°C | 17.81±1.13 ^A | 220°C | 1 mbar | 12.88±0.95 ^B |
| | 230°C | 17.46±0.22 ^A | | 2 mbar | 17.81±1.13 ^A |
| 3 mbar | 200°C | 16.66±1.42 ^a | 230°C | 3 mbar | 18.19±0.77 ^A |
| | 210°C | 17.41±0.29 ^a | | 1 mbar | 13.85±0.93 ^B |
| | 220°C | 18.19±0.77 ^a | 2 mbar | 17.46±0.22 ^A | |
| | 230°C | 17.77±0.62 ^a | 3 mbar | 17.77±0.62 ^A | |

Aynı sütundaki farklı üstel büyük/küçük harfler (A,B,C,a,b,c,) sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir (p<0.05).

Çizelge 4.6’da yer alan sonuçlara göre destilasyon işleminin gerçekleştiği sıcaklığın etkisini anlamak için örneklerin aynı basınçta farklı sıcaklıklardaki değerleri kendi içinde; basıncın etkisini anlamak için de örneklerin aynı sıcaklıkta farklı basınçlardaki değerleri de kendi içinde (Çizelge 4.7) değerlendirilmiştir. Gruplar içi yapılan bu değerlendirmelere kontrol değeri de katılmıştır.

Çizelge 4.7 incelendiğinde, örneklerin 2 mbar basınç altında artan sıcaklıklarla destile edilmesinin Ransimat değerleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli (p<0.05), ancak 1 mbar ve 3 mbar basınçlarda sıcaklıklar arttıkça Ransimat değerleri arasındaki farkın önemli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Aynı şekilde artan basınç ile birlikte Ransimat değerinin de genel olarak arttığı ve destilasyon işlemi ile ayrılan kontaminantların da artarak örneklerin daha geç sürede okside oldukları görülmektedir. Ortalamalar kendi

içlerinde değerlendirildiğinde; 200°C’da örneklerin farklı basınçlarda destilasyonları arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz olup, 210°C, 220°C ve 230°C’larda bu farklılık önemlidir ($p < 0.05$).

5. SONUÇ

Çalışma kapsamında hammadde olarak kullanılan fındık zar yağında bulaşan olarak bulunabilen DEHP ve mineral yağları uzaklaştırmak amacıyla moleküler destilasyon sistemi kullanılarak farklı basınçlar ve sıcaklıklar altında destilasyon işlemleri yapılmış ve bulgular aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

1. Kontrol örneğinde DEHP konsantrasyonu 30.41 ± 0.01 ppm olarak belirlenmiştir. Uygulanan destilasyon işlemlerinde en yüksek DEHP miktarı 3 mbar 200°C 'da 3.96 ± 0.78 ppm, en düşük DEHP miktarı ise 1 mbar 230°C 'da 0.32 ± 0.09 ppm olarak ölçülmüştür. DEHP miktarının azalmasına sıcaklık ve basınç birlikte etki etmiştir. Sıcaklık yükseldikçe ve basınç düştükçe DEHP konsantrasyonu da düşmüştür. DEHP için 1.5 ppm üst limit değeri göz önüne alındığında 1 mbar 210°C ile 220°C ve üzerindeki tüm sıcaklık ve basınç değerlerinde bu limitin altında değerler elde edilebilmiştir.
2. Mineral yağ miktarındaki değişim göz önüne alındığında DEHP'in uzaklaştırılmasında olduğu gibi, mineral yağların uzaklaştırılmasında da destilasyon işleminin etkili olduğu gözlenmiştir. Bütün destilasyon koşullarında mineral yağ miktarları birbirine yakın değerler göstermektedir. Uygulanan tüm sıcaklık ve basınç değerlerinden, TSE standartlarında bitkisel yağlar için verilen 50 ppm değerinin altına değerler elde edilmiştir.
3. Tokoferol analizi ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde basınç azaldıkça ve sıcaklık değerleri arttıkça tüm tokoferollerde ve toplam tokoferol değerlerinde önemli azalmalar gözlenmiştir. 3 mbar ve 200°C 'da gerçekleştirilen destilasyon işleminin mineral yağ içeriği bakımından 50 ppm'in altına düşürüldüğü uygulama ile, DEHP konsantrasyonunun uluslararası ticarete istenilen değer olan 1.5 ppm'in altına düşürüldüğü koşullar (210°C , 1 mbar ile 220°C ve üzerindeki tüm sıcaklık ve basınç değerleri) açısından incelenirse, tokoferol kayıplarının önemli düzeylerde gerçekleştiği söylenebilir. Buna göre

DEHP'in 1.5 ppm'in altına düşebildiği en yüksek basınç olan 3 mbar'daki en düşük sıcaklık olan 220°C'deki toplam tokoferol miktarı 419.24 ppm'dir ve başlangıca göre azalma %46.29 olarak gerçekleşmiştir. Bu koşullarda mineral yağ içeriği de 10 ppm'in altındadır.

4. Moleküler destilasyon işlemleri sırasında uygulanan sıcaklıklarda (210, 220 ve 230°C) örneklerin Ransimat değerleri, mutlak basınç arttıkça artmış; sıcaklık yükselmesinin Ransimat değerleri üzerine etkisi basıncın etkisinden daha düşük bulunmuştur. En uzun oksidasyon 3 mbar 220°C'da 18.19±0.77 saatte gerçekleşmiştir. Fındık yağının yüksek oleik asit içeriği ve düşük iyot sayısı nedeniyle genel olarak basınç azalması ve sıcaklık artışıyla birlikte Ransimat değerlerinde beklenen azalmalar gözlenmemiştir.

Bu kapsamda sonuçlar değerlendirildiğinde DEHP'in uzaklaştırılması için en uygun destilasyon koşulları 1 mbar 230°C olarak belirtilebilir. Mineral yağ için tüm sıcaklık ve basınç değerlerinden, TSE standartlarında bitkisel yağlar için verilen 50 ppm değerinin altına değerler elde edilmiştir, ancak mineral yağın en iyi uzaklaştırıldığı destilasyon koşulları da 1 mbar 220°C'dir. Buna karşın tokoferol miktarı için 1 mbar ile 210°C ve üzerindeki tüm sıcaklık ve basınç değerlerinde kayıpların önemli düzeylerde gerçekleştiği; 3 mbar 220°C'de ise tokoferol oranlarının daha fazla korunduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda mineral yağ içeriği de 10 ppm'in altındadır. Tokoferol konsantrasyonunda önemli düzeyde azalmanın gerçekleştiği 1 mbar basınçta, aynı şekilde Ransimat testi sonucunda da oksidasyonun daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Yağın oksidatif stabilitesinin 1 mbar'da gerçekleştirilen destilasyon işlemleri ile düşmesi sebebiyle, Ransimat değerinin daha yüksek olduğu ve aynı şekilde Tokoferol konsantrasyonunun da daha yüksek olduğu basınç olan 2 mbar tercih edilebilir. Sıcaklık olarak da genellikle 200°C'deki değerler daha uygundur. Yağın oksidatif stabilitesinin daha yüksek olması amaçlanırsa, 3 mbar basınçta da destilasyon işlemi uygulanabilir.

Sonuç olarak, ham findık zar yağına bulaşan DEHP ve mineral yağların uzaklaştırılması amacıyla uygulanan moleküler destilasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ışığında, en uygun destilasyon koşullarının 3 mbar basınç ve 220°C sıcaklık olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Anonim. 2015. Web Sitesi:

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>,

Erişim Tarihi: 08.09.2015.

Anonymous. 1992. Toxicological Profile for DEHP, Draft for Public Comment. US Department of Health & Human Services, February 18.

Anonymous. 1997. Determination of tocopherols and tocotrienols in vegetable oils and fats by HPLC, American Oil Chemists' Society, Official Method Ce 8-89, AOCS Press, Champaign, IL (USA).

Anonymous. 2005. Smart plastics guide: Healthier food uses of plastics. Institute for Agriculture and Trade Policy: IATP Food and Health Program.

Anonymous. 2008a. Hygienic Standards for Uses of Additives in Food Containers and Packaging Materials. National Standards of the People's Republic of China, GB-9685, 308 p., Beijing.

Anonymous. 2008b. World Health Organization (WHO). Di(2-ethylhexyl)phthalate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. 515p., Geneva.

Bagel, S., Bourdeaux, D., Bouteloup, CC. and Chopineau, J. 2011. Influence of Lipid Type on Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) Leaching from Infusion Line Sets in Parenteral Nutrition. *Journal of Parenteral and Enteral Nutrition*, 35(6),770-775.

Bajkin, I., Bjelica, A., Ićin, T., Dobrić, V., Kovačev Zavišić, B. and Medić Stojanoska, M. 2014. Effects of Phthalic Acid Esters on Fetal Health. *Med Pregl*, LXVII (5-6), 172-175.

Bi, X., Pan, X., Shoujun, Y. and Wang, Q. Plasticizer Contamination in Edible Vegetable Oil in U.S. Retail Market. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 9502-9509.

Biermann, U., Jungbauer, A. and Metzger, J. O. 2012. Esters of Maleinized Fatty Compounds as Plasticizers. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114, 49-54.

Du, Q. Z., Wang, J. W., Fu, X.W. and Xia, H. L. Diffusion and Accumulation in Cultivated Vegetable Plants of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from a Plastic Production Factory. *Food Additives and Contaminants*, (8), 1186-1192.

Durmaz, E. ve Özmert, E. N. 2010. Fitalatlar ve Çocuk Sağlığı. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, (53), 305-317.

- Durusoy, R. ve Karababa, A. O. 2011. Plastik Gıda Ambalajları ve Sağlık. TAF Preventive Medicine Bulletin, 10(1), 87-96.
- Guillaume, C. and Ravetti, L. 2015. Pinpointng Sources of DEHP Contamination in Olive Oil. Inform Magazine, 26(7), 462-463.
- Holadová, K., Prokúpková, G., Hajšlová, J. and Poustka, J. Headspace Solid-Phase Microextraction of Pftflaic Acid Esters from Vegetable Oil Employing Solvent Based Matrix Modification, Analytica Chemica Acta, 582, 24-33.
- Karakaya, A. ve Vural, V. 1987. Gıda Ambalajı Olarak Kullanılan PVC Plastik Malzemelerde Ftalatların Gaz-Sıvı Kromatografisi – ECD Yöntemi ile Tayini. Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi, 17-24.
- Koyuncu, A. ve Eti Aslan, F. 2014. Sağlık Bakımında Görünmeyen Tehlike; Plastik Ürünler ve Etkileri. Anadolu Hemşirelik ve Sağlık Bilimleri Dergisi, 17(2),117-124.
- Maalouly, J., Hayeck, N., Kassouf, A. and Rutledge, D. N. 2013. Chemometric Tools to Highlight Possible Migration of Compounds from Packaging to Sunflower Oils. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61, 10565-10573.
- Moret S., Barp L., Grob, K. and Conte L. 2011. Optimised off-line SPE–GC–FID method for the determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in vegetable oils, Food Chemistry, 129, 1898-1903.
- Muncke, J. 2009. Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? Science of the Total Environment, 407(16), 4549-4559.
- Nazarudin, İ., Rozita, O., Azmui, A. and Norashikin, S. 2014. Determination of Phthalate Plasticisers in Palm Oil Using Online Solid Phase Extraction-Liquid Chromatography (SPE-LC). Journal of Chemistry, Vol 2014, Article ID 682975, 9 p.
- Sarath Josh, M. K., Pradeep, S., Balachandran, S., Sudha Devi, R., Vijayalakshmi Amma, K. S. and Benjamin, S. Temperature – and solvent – dependent migrations of di(2-ethylhexyl) phthalate, the Hazardous Plasticizer from Commercial PVC Blood Storage Bag. Journal of Polimer Research, 19: 9915.
- Serrano, S., Braun, J., Trasande, L., Dills, R. and Sathyanarayana, S. 2014. Phthalates and Diet: a Review of the Food Monitoring and Epidemiology Data. Enviromental Health Journal, 13, 43-57.

- Sun, H., Yang, Y., Li, H., Zhang, J. and Sun, N. 2012. Development of Multiresidue Analysis for Twenty Phthalate Esters in Edible Vegetable Oils by Microwave-Assisted Extraction - Gel Permeation Chromatography - Solid Phase Extraction – Gas Chromatography – Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (60), 5532-5539.
- Sun, T. and Thom, R. 2010. The Effect of Epoxidized Safflower Oil on the Properties of Polyvinyl Chloride Films. *Journal of Elastomers and Plastics*, 42, 129-137.
- Wu, P., Yang, D., Zhang, L., Shen, X., Pan, X., Wang, L., Zhang, J., Tan, Y., Feng, L. and Ying, Y. 2012. Simultaneous Determination of 17 Phthalate Esters in Vegetable Oils by GC-MS with Silica/PSA-Mixed Solid-Phase Extraction. *Journal of Separation Science*, (35), 2932-2939.
- Xu, Q., Yin, X., Wang, M., Wang, H., Zhang, N., Shen, Y., Xu, S., Zhang, L. and Gu, Z. 2010. Analyses of Phthalate Migration from Plastic Containers to Packaged Cooking Oil and Mineral Water, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 11311-11317.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Beyza GELMEZ

Doğum Yeri : Isparta

Doğum Tarihi : 15.06.1990

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Keçiören Kanuni Lisesi (2007)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği
Bölümü (2012)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2012- Ekim 2015)

Çalıştığı Kurum ve Yılı:

KOSGEB (Küçük ve Orta Ölçekli İşletmeleri Geliştirme ve Destekleme İdaresi
Başkanlığı)

- Afyonkarahisar Hizmet Merkezi Müdürlüğü (2013 - 2014)
- AB ve Dış İlişkiler Dairesi Başkanlığı AB Koordinasyon Müdürlüğü (2014 -)