

## Doğal Killerin Model Yağın Renk ve Fiziko-kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

Didem Demir , Zeynep Gün , Emin Yılmaz  

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 17020, Çanakkale

Geliş Tarihi (Received): 30.11.2021, Kabul Tarihi (Accepted): 25.04.2022

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): [eyilmaz@comu.edu.tr](mailto:eyilmaz@comu.edu.tr) (E. Yılmaz)

☎ 0286 218 00 18 / 20054 📠 0286 218 05 41

### ÖZ

Bu çalışmanın amacı, beta karoten ve klorofil katılarak hazırlanan model yağdan bu pigmentlerin verdiği rengin uzaklaştırılma kapasitelerinin 9 doğal kil ve 2 ticari ağartma toprağı (T.A.T.) açısından karşılaştırılmasıdır. Halloysit, zeolit, bentonit, sepiyolit, diatom toprağı, Magnesol XL, kaolin, montmorillonit ve perlit model yağa ağırlıkça %0.5 oranında katılmış ve 80°C'de 30 dakika karıştırmayı takiben yağ filtre edilerek, aletsel renk, yağ kaybı, serbest yağ asitliği (SYA), asit sayısı ve peroksit sayısı (PS) tespit edilmiştir. Beta karoten rengi için kontrole göre toplam renk farkı ( $\Delta E$ ) en yüksek örnekler 2.3, 2.1 ve 1.8 değerleriyle T.A.T.-1, T.A.T.-2 ve halloysit ile muamele edilmiş örneklerde ölçülmüştür. Bu grup örneklerde ağırlık kaybı en az %22.1 ile bentonit ve en fazla %45.3 ile perlit muamelelerinde görülmüştür. Ayrıca serbest yağ asitliğini en fazla düşüren (%7.7) Magnesol XL kili olmuştur. Benzer şekilde T.A.T.-1 ve sepiyolit ile muamele edilmiş örneklerde PS değeri sıfır iken kaolin ile muamelede 79.1 meqO<sub>2</sub>/kg yağ olarak ölçülmüştür. Bu grupta sepiyolit ve Magnesol XL en başarılı sonuçları sağlamıştır. Klorofil katılan örneklerde yeşil renk en başarılı olarak sepiyolit tarafından ( $\Delta E=6.2$ ) uzaklaştırılmıştır. Bu grup örneklerde ağırlık kaybı en fazla perlit (%52.9), en az bentonit (%23.5) ile muamele edilmiş örneklerde ölçülmüştür. SYA en fazla Magnesol XL (%5.9), ve PS en fazla T.A.T.-2 ve zeolit (0 meqO<sub>2</sub>/kg yağ) tarafından azaltılmış olup bentonit ve Magnesol XL örnekleri bu grupta öne çıkmıştır. Daha önce bu amaçla çalışılmamış olan halloysit ile genelde iyi sonuçlar sağlamıştır. Tüm killer için asit aktivasyonu, boyut küçültme, nano boyutta kil olarak hazırlama ve sonikasyon gibi modifikasyon teknikleri önerilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Doğal kil, Model yağ, Beta karoten, Klorofil, Adsorpsiyon

### Effect of Natural Clays on Color and Physico-Chemical Properties of Model Oil

#### ABSTRACT

The objective of this study was to compare the color removal capacities of 9 natural clays and 2 commercial bleaching earths (C.B.E.) for beta carotene and chlorophyll pigments added model oil. Halloysite, zeolite, bentonite, sepiolite, diatom earth, Magnesol XL, kaolin, montmorillonite and perlite were added at 0.5% weight ratio into model oil and mixed for 30 min at 80°C, before filtering and analyzing for instrumental color, oil loss, free fatty acidity, acid number and peroxide values. The total color difference ( $\Delta E$ ) for beta carotene were highest with 2.3, 2.1, and 1.8 for C.B.E.-1, C.B.E.-2 and halloysite treated samples. In this group, weight loss was minimum at 22.1% for bentonite, and maximum at 45.3% for perlite treatments. Also, free fatty acidity (FFA) was reduced at most (7.7%) with Magnesol XL treatment. Similarly, C.B.E.-1 and sepiolite treated samples yielded 0, and kaolin treated sample yielded 79.1 meqO<sub>2</sub>/kg oil peroxide values (PV). In this group, sepiolite and Magnesol XL were the most successful clays. In chlorophyll added samples, the color was most successfully removed by sepiolite ( $\Delta E=6.2$ ). The maximum weight loss (52.9%) was with perlite, and the minimum was (23.5%) with bentonite treated samples. FFA was reduced at most (5.9%) with Magnesol XL, and PV was lowered at most (0 meqO<sub>2</sub>/kg oil) with C.B.E.-2 and zeolite clays. In this group,

bentonite and Magnesol XL were most successful. Halloysite, which was not studied for this purpose, had generally good results. For all clays, acid activation, grinding, preparing as nano clays, and sonication were suggested as modification techniques.

**Keywords:** Natural clay, Model oil, Beta carotene, Chlorophyll, Adsorption

## GİRİŞ

Yemelik bitkisel yağlar renklerini bitki yapısında doğal olarak bulunan ve yağa geçen lipokromlar olarak gruplandırılan yağda çözünen pigmentlerden almaktadırlar. Lipokrom grubu içinde en yaygın olanlar karotenoitler ve klorofildir. Bunların dışında, pamuk yağında bulunan gossipol, bazı yağlarda bulunabilen antosiyaninler ve ayrıca yağda oluşan bazı kimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan koyu renkli bileşenler de renk oluşumuna katkıda bulunurlar. Ayrıca yağda bulunan veya bulaşan bakır, demir, mangan ve bu metallerin türevleri de renk değişimlerine neden olmaktadır [1].

Yemelik ham yağlardaki koyu ve istenmeyen renkler yağ rafinasyonunun bir işlemi olan 'ağartma veya dekolorizasyon' ile yağdan uzaklaştırılmaktadır. Ağartmanın esası renk veren pigmentlerin yağa katılan killere adsorbe edilmesi ve süzme ile yağdan uzaklaştırılmasıdır. Ağartma işlemi ile istenmeyen renk düzeltilirken, ayrıca yağda bulunan diğer bozunma ürünleri de (serbest yağ asitleri, sabunlar, oksidasyon ürünleri, vb.) kısmen uzaklaştırılmaktadır. Ağartma işlemi böylece yağın duyuşal özelliklerinin iyileşmesine ve daha dayanıklı hale gelmesine de yardımcı olmaktadır [1, 2].

Yemelik yağların ağartılması için uzun zamandan beri ağartma killeri kullanılmaktadır. Genellikle doğal olarak üretilen killer, belli tanecik boyutuna indirgenip, asitle yıkanarak organik kalıntıları uzaklaştırılmakta ve tek olarak veya birkaç kilin karışımı olarak kullanılmaktadırlar. Bunlardan doğal aktif ve belirli bir renk açma gücünde olan killer, Atapulgit, Montmorillonit, Baydellit, Nontronit, Hektorit ya da benzeri mineral yapısına sahip killer olarak tanımlanmaktadır [1, 3].

Daha etkili killeri bulmak veya teknolojik olarak oluşturmak için birçok çalışma yapılmaktadır. Özellikle yeni kil kaynaklarının denenmesi, bilinen killerin belli modifikasyonlara (nano boyuta indirgeme, yüzey kimyasal grupların değiştirilmesi, kombinasyonların bulunması, vb.) uğratıldıktan sonra denenmesi ilgiyle karşılanan araştırma konularıdır. Önen ve Gökay [4] tarafında yapılan bir çalışmada sepiyolit ayçiçeği yağının ağartılmasında kullanılmıştır. İki farklı ağartma sıcaklığının (90-100°C), dört farklı ağartma süresinin (15, 30, 45 ve 60 dakika) ve 7 farklı yağ/kil oranının (%0.5; 0.65; 0.8; 0.95; 1.1; 1.25 ve 1.4) denendiği çalışmada, Tonsil optimum 210 FF kili kontrol grubu olarak tercih edilmiştir. Deneysel çalışmalar, ham sepiyolit ve Tonsilin birbirine yakın ağartma verimi sağladığı, ancak sepiyolit ile adsorpsiyon hızının daha yavaş olduğunu göstermiştir. Gürpınar tarafından yapılan çalışmada, Trakya bölgesinden elde edilen doğal bentonitin ayçiçeği yağının ağartma prosesinde etkisi araştırılmıştır

[5]. Bu çalışmada ham bentonit killerin uygun asit aktivasyon koşullarını belirlemek amacıyla 2N, 4N ve 8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak 1 saat, 3 saat ve 5 saat sürelerinde aktivasyon işlemi yapılmıştır. Asitle aktivasyon işleminde en yüksek ağartma verimleri, 4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 5 saat, 4N HCl ile 3 saat ve 8N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile 5 saat aktivasyon uygulanan killerde elde edilmiş ve ağartma verimleri sırasıyla %68.65, %62.41 ve %49.35 olarak bulunmuştur. Bir diğer çalışmada, aktifleştirilmiş bentonit kanola yağının ağartma işleminde kullanılmıştır. Ayrıca aktifleştirilen bentonit; alüminyum, demir, mangan ve kobalt ile 500°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutularak tabakalandırılmıştır. Sonuçlar tabakalandırılmış bentonitin diğerinden daha etkili bir ağartma kili olduğunu göstermiştir [6].

Bu çalışmada bazıları daha önce hiç çalışılmamış dokuz farklı doğal kil ve iki adet ticari ağartma toprağı hazırlanan model bir yağdan beta karoten ve klorofilin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Çalışma hem bazı killeri bu amaçla ilk defa test ettiği hem de çalışmanın bir model yağ sisteminde yapılması nedeniyle yenilik içermektedir. Bu çalışmanın amacı model yağda çözüldürülen beta karoten ve klorofil pigmentlerinin adsorpsiyon etkinliğinin renk değişimlerinin ölçülmesiyle doğal killer ve ticari ağartma toprakları için karşılaştırılmasıdır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyaller

Bu çalışmada kullanılan soğuk pres fındık yağı (Tito marka) piyasadan satın alınmıştır. Kullanılan yağın serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden %8.1±0.7 olarak ve peroksit sayısı da 11.1±0.8 meqO<sub>2</sub>/kg yağ olarak ölçülmüştür. Model yağı hazırlamak için kullanılan β-Karoten (%30'lük, Yağda çözünür, Tito marka) ve Klorofil (%3'lük, Yağda çözünür, Tito marka) piyasadan satın alınmıştır. Ticari ağartma toprağı-1 (T.A.T.-1) (Pure-Flo Supreme B-81 marka), Ata Endüstriyel Ürünler Ltd. (İstanbul) firması tarafından, ticari ağartma toprağı-2 (T.A.T.-2) (Amcol 930 marka), Trakya Birlik Yağ fabrikası (Çorlu, Tekirdağ) tarafından sağlanmıştır. Kullanılan doğal killer olan Halloysit (Esan A.Ş., Eskişehir), Zeolit (Türkzeolit Madencilik, Balıkesir), Bentonit (Rota Madencilik A.Ş., İstanbul), Sepiyolit (Madkim Maden ve Kimya Ltd. Şti., İstanbul), Diatom Toprağı (CMM Kimyevi Maddeler, Mineraller Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul), Magnesol XL (The Dallas Group of America, Inc., Jeffersonville, IN, ABD), Kaolin (Kaolin Endüstriyel Mineraller San. ve Tic. A.Ş., İstanbul), Montmorillonit (Rota Madencilik A.Ş., İstanbul), ve Perlit (Genper A.Ş., İstanbul) piyasadan temin edilmiştir. Tüm doğal killer 100 mikron elekten geçirilmiş ve elek altı kısım (parçacık boyutu 100 mikrondan küçük olan)

kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan killer Şekil 1'de gösterilmiştir. Analizler sırasında kullanılan tüm solventler, standartlar ve kimyasal maddeler Sigma Kimyasallar Şti. (St. Louis, ABD) ve Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından satın alınmıştır.

### Model Yağın Hazırlanması

Satın alınan soğuk pres fındık yağı önce adi filtre kağıdından süzülerek içerisinde bulunması muhtemel olan tüm safsızlıklardan arındırılmıştır. Oldukça berrak ve nerdeyse renksiz olan bu yağ model yağları hazırlamak için kullanılmıştır. Soğuk pres fındık yağına, 100 g yağa 0.092 g klorofil veya 100 g yağa 0.035 g beta karoten olacak şekilde pigmentler katılmış, daha sonra yağ 50°C'de ısıtılarak 15 dakika karıştırılmış ve pigmentlerin tam olarak çözünmesi ve dağılması sağlanmıştır. Model yağa katılacak pigment miktarlarını belirlemek için ön denemeler yapılmış ve yemeklik yağlarda görülen renk tonlarına benzer rengi veren pigment konsantrasyonları seçilmiştir. Bunun için elimizde bulunan natürel zeytinyağının yeşil tonuna yakın değer sağlayan klorofil ve ham mısırozü yağının

sarı-turuncu tonuna yakın renk veren beta karoten katım oranı seçilmiştir. Model yağ her tekerrür çalışmasında 250 g olarak hazırlanmış ve bekletilmeden muamelelerde kullanılmıştır.

### Model Yağın Adsorban Killer İle Muamelesi

Model yağdan 10'ar g örnek 12 adet behere tartılmıştır. Her yağ örneğinin üzerine yağ ağırlığının %5'i kadar (0.5 g) kil eklenmiştir. Beherler ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde 80°C'de 0.5 saat karıştırılmıştır. Muamelelerden sonra yağ:adsorban karışımı Whatman no. 40 filtre kağıdından yer çekim ivmesi altında süzümüştür. Ticari ağartma topraklarıyla da aynı katım oranında ve aynı koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Tüpler içerisine toplanan örneklerin analizleri hemen yapılmıştır. Analizler süresince tüpler buzdolabında tutulmuştur. Muamele edilen yağ örnekleri Şekil 2 ve 3'de gösterilmiştir. Kontrol örneği, adsorban kil katımı hariç diğer tüm işlemlere benzer şekilde tabi tutulmuş (ısıtma, karıştırma, süzme) ve onun da tüm analizleri yapılmıştır.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan ticari ağartma toprakları ve doğal killer (1-T.A.T.-1, 2-T.A.T.-2, 3-Halloysit, 4-Zeolit, 5-Bentonit, 6-Sepiyolit, 7-Diatom Toprağı, 8-Magnesol XL, 9-Kaolin, 10-Montmorillonit, 11-Perlit)

*Figure 1. The commercial bleaching earths and natural clays used in this study (1-C.B.E.-1, 2-C.B.E.-2, 3-Halloysite, 4-Zeolite, 5-Bentonite, 6-Sepiyolite, 7-Diatom Earth, 8-Magnesol XL, 9-Kaolin, 10-Montmorillonit, 11-Perlit)*

### Yağda Ağırlık Kaybı Ölçümü

Muameleler sonunda yağda oluşan toplam ağırlık kaybını bulmak için, filtrasyon sonrası tüpte toplanan yağ tekrar tartılmıştır. Başlangıçta tüm muameleler için 10 g yağ tartıldığı için son tartım ve ilk tartım değerleri kullanılarak, ağırlık kaybı yüzde değer olarak hesaplanmıştır.

### Yağda Aletsel Renk Ölçümü

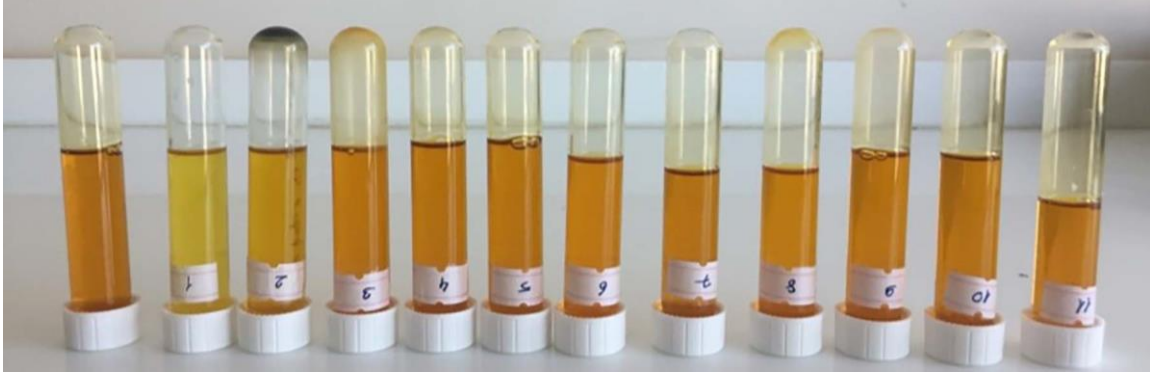
Kontrol ve muamele edilmiş yağ örneklerinin aletsel renk değerleri Minolta CR-400 Reflektans kolorimetresi (Japonya) ile belirlenmiştir. Cihaz önce kendi beyaz seramiğine karşı kalibre edilmiş ve ölçümler cihazın sıvı örnek kabı kullanılarak yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda, aletsel rengin

L, a\* ve b\* değerleri kaydedilmiştir. L değeri, parlaklığı ifade etmekte olup, tam koyuluk (L=0) ile tam berraklık (L=100) arasındaki değeri göstermektedir. Aletsel rengin a\* değeri, kırmızılık (+a\*) ile yeşillik (-a\*) miktarını ifade etmektedir. Benzer şekilde b\* değeri ise sarılık (+b\*) ile mavilik (-b\*) değerini göstermektedir. Ölçümler her yağ örneği için rastgele birçok noktada yapılmış olup, ortalama değerler rapor edilmiştir. Ayrıca kontrol örneğine göre toplam renk farkı ( $\Delta E$ ) değerleri de hesaplanmıştır. Toplam renk farkı her bir örneğin kontrol örneğinden

renk açısından bir farkının olup olmadığının bir ölçütüdür. Hesaplama kullanılan Denklem 1 aşağıda verilmiştir;

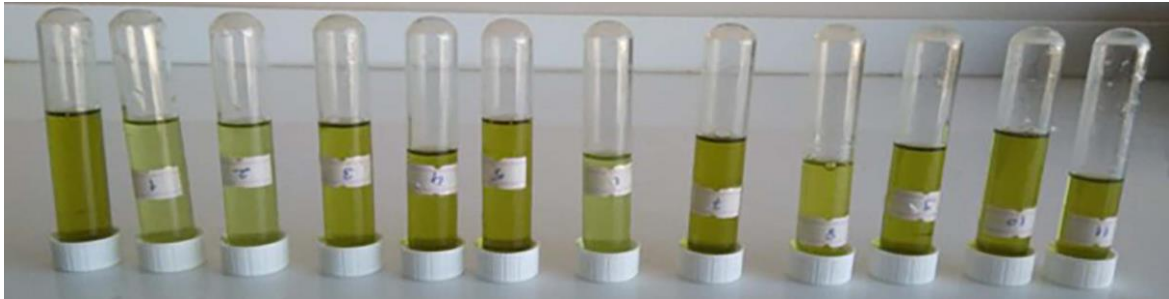
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Denklem 1})$$

Eğer  $\Delta E=1$  ise renk farkı önemli,  
Eğer  $\Delta E>1$  ise renk farkı çok önemli,  
Eğer  $\Delta E<1$  ise renk farkı önemsiz olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 2. Beta karoten içeren kontrol ve muamele edilmiş yağ örnekleri (Kontrol, 1-T.A.T.-1, 2-T.A.T.-2, 3-Halloysit, 4-Zeolit, 5-Bentonit, 6-Sepiyolit, 7-Diatom Toprağı, 8-Magnesol XL, 9-Kaolin, 10-Montmorillonit, 11-Perlit)

*Figure 2. Control and treated oil samples containing beta carotene (Control, 1-C.B.E.-1, 2-C.B.E.-2, 3-Halloysite, 4-Zeolite, 5-Bentonite, 6-Sepiyolite, 7-Diatom Earth, 8-Magnesol XL, 9-Kaolin, 10-Montmorillonit, 11-Perlit)*



Şekil 3. Klorofil içeren kontrol ve muamele edilmiş yağ örnekleri (Kontrol, 1-T.A.T.-1, 2-T.A.T.-2, 3-Halloysit, 4-Zeolit, 5-Bentonit, 6-Sepiyolit, 7-Diatom Toprağı, 8-Magnesol XL, 9-Kaolin, 10-Montmorillonit, 11-Perlit)

*Figure 3. Control and treated oil samples containing chlorophyll (Control, 1-C.B.E.-1, 2-C.B.E.-2, 3-Halloysite, 4-Zeolite, 5-Bentonite, 6-Sepiyolite, 7-Diatom Earth, 8-Magnesol XL, 9-Kaolin, 10-Montmorillonit, 11-Perlit)*

### Yağda Serbest Yağ Asitliği ve Asit Sayısı Analizi

Kontrol ve muamele edilmiş yağ örneklerinin serbest yağ asitliği değerleri AOCS'nin Ca 5a-40 metodu takip edilerek, oleik asit cinsinden belirlenmiştir [7]. Benzer şekilde asit sayısı analizi de AOCS'nin Cd 3d-63 metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiştir [7].

### Yağda Peroksit Sayısı Analizi

Yağ örneklerinin peroksit sayısı değerleri AOCS Cd 8-53 metodu esas alınarak belirlenmiştir [7].

### İstatistiksel Analizler

Bu çalışmadaki yağların killerle ağartma muamele işlemleri 2 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Her bir tekerrür için ölçümler 3 paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla ortalama değer olarak sunulan her bir veri 6 ölçümün ortalamasını ve standart hatasını ifade etmektedir. Örnekleri karşılaştırmak için tek-yönlü ANOVA ve Tukey testi kullanılmıştır. Analizlerdeki güvenlik seviyesi en az %95 olup, Minitab bilgisayar paket programıyla gerçekleştirilmiştir [8].

## BULGULAR ve TARTIŞMA

### Beta Karoten Renginin Uzaklaştırılması

Araştırma kapsamında 9 doğal kil ve 2 ticari ağartma toprağıyla muamele edilen ve aynı koşullarda hiçbir kille muamele edilmeyen (kontrol) beta karoten ile hazırlanmış model yağ örneklerinin (Şekil 2) aletsel renk değerleri Tablo 1'de sunulmuştur.

Renk ölçümünde L değeri parlaklığın bir ölçütü olup 100 (tam parlak, berrak, beyaz) ile 0 (tam mat, koyu, siyah) değerleri arasında değişmektedir. Örnekler arasında küçük farklılıklar oluşmuştur. En yüksek L değeri (29.8) kaolin ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. Kaolinin berraklaştırmada daha etkili olduğu görülmüştür. En düşük L değeri (27.5) T.A.T.-2 ağartma toprağı ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. T.A.T.-2, halloysit ve bentonit ile muamele edilmiş yağlar dışında tüm muamelelerde kontrol örneğine göre bir miktar artış, yani renkte bir miktar berraklaşma sağlanmıştır. Bazı örneklerin artış göstermemesi ağartma işleminde etkili olan bazı olumsuz etmenlerin varlığını göstermiştir. Bazı örneklerde kontrol örneğinden daha düşük L değerlerinin gözlenmesi pigmentlerin oksidasyonu veya muameleden sonra yağda bir miktar bulanıklığın oluşması ile açıklanabilir. Ayrıca muameleden sonra

yapılan filtrelemenin de basit bir işlem olduğu ve endüstride uygulanan filtrelemeden farklı olduğu unutulmamalıdır. Ancak tüm muameleler eş koşullarda yapıldığı için killeri kıyaslamak mümkündür.

Tablo 1'de verilen a\* ve b\* değerleri renk ölçümünde sırasıyla kırmızı/yeşil ve sarı/mavi koordinat değerlerini göstermektedir. Değerlerde +a\* kırmızıyı, -a\* ise yeşili ve +b\* sarıyı, -b\* ise maviyi belirtmektedir [9, 10]. Muamele edilen killere yağdaki kırmızı renk pigmentinin azalması ve a\* değerinin kontrol değerinden daha düşük değere gelmesi amaçlanmıştır. Kontrol örneği a\* değeri (1.5) muamele edilen örneklerin değerleri ile kıyaslandığında, a\* değerinin en düşük olarak elde edildiği değer (-1.4) ile T.A.T.-1 ağartma toprağı ile muamele edilen örnek olduğu görülmüştür. Ticari ağartma toprakları hariç tutulduğunda ise, halloysit kilinin en düşük a\* değerini sağladığı, yani beta karoteni en etkili şekilde adsorbe ettiği görülmektedir. Tabloda en düşük ölçülen b\* değeri (4.5) halloysit ile muamele edilen örnekte ölçülmüştür. Yani halloysit kili sarı renkli pigmentleri de daha etkili bir şekilde uzaklaştırmıştır. En yüksek değer (8.3) ise T.A.T.-1 ağartma toprağında ölçülmüştür. Bu kilin sarı renk veren pigmentlerin uzaklaştırılmasında yeterince etkili olmadığı anlaşılmıştır.

Tablo 1. Ticari ağartma toprakları ve doğal killer ile muamele edilmiş beta karoten ile hazırlanmış model yağ örneklerinin renk değerleri

*Table 1. Color values of model oils prepared with beta carotene and treated with commercial bleaching earths and natural clays*

Örnek	L Değeri <sup>1</sup>	a* Değeri	b* Değeri	Toplam Renk Farkı (ΔE)
Kontrol	28.9±0.5 <sup>a</sup>	1.5±0.2 <sup>c</sup>	6.3±0.0 <sup>d</sup>	-
T.A.T.-1	29.5±0.3 <sup>a</sup>	-1.4±0.0 <sup>g</sup>	8.3±0.2 <sup>a</sup>	2.1 <sup>b</sup>
T.A.T.-2	27.5±0.5 <sup>c</sup>	-0.03±0.0 <sup>f</sup>	6.7±0.1 <sup>d</sup>	2.3 <sup>a</sup>
Halloysit	28.6±0.4 <sup>b</sup>	0.7±0.2 <sup>e</sup>	4.5±0.1 <sup>e</sup>	1.8 <sup>b</sup>
Zeolit	29.2±0.5 <sup>a</sup>	1.6±0.2 <sup>c</sup>	6.4±0.0 <sup>d</sup>	0.3 <sup>g</sup>
Bentonit	28.9±0.2 <sup>a</sup>	1.6±0.1 <sup>c</sup>	6.6±0.0 <sup>d</sup>	0.4 <sup>f</sup>
Sepiyolit	29.1±0.4 <sup>a</sup>	1.8±0.0 <sup>b</sup>	7.6±0.1 <sup>b</sup>	1.6 <sup>c</sup>
Diatom Toprağı	29.2±0.4 <sup>a</sup>	1.4±0.1 <sup>c</sup>	6.9±0.2 <sup>c</sup>	0.7 <sup>e</sup>
Magnesol XL	29.3±0.5 <sup>a</sup>	2.6±0.2 <sup>a</sup>	7.5±0.0 <sup>b</sup>	1.6 <sup>c</sup>
Kaolin	29.8±0.5 <sup>a</sup>	1.5±0.0 <sup>c</sup>	6.7±0.0 <sup>d</sup>	0.9 <sup>d</sup>
Montmorillonit	29.5±0.2 <sup>a</sup>	1.5±0.1 <sup>c</sup>	6.5±0.1 <sup>d</sup>	0.6 <sup>e</sup>
Perlit	29.6±0.3 <sup>a</sup>	1.1±0.0 <sup>d</sup>	7.1±0.0 <sup>c</sup>	1.1 <sup>d</sup>

<sup>1</sup>Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır (p<0.05)

<sup>1</sup>Samples with different superscripts in the same column indicate statistically significant differences (p<0.05)

Toplam renk farkı (ΔE) renk metodunun boyutunu gösteren sayısal bir değerdir. İki maddenin rengini kıyaslamak için kullanılır. Tablo 1'de verilen toplam renk farkı değerleri kontrol örneği ile ağartma toprağı ve killere muamele edilen örnekler arasındaki karşılaşmayı vermektedir. Ölçülen en düşük toplam renk farkı değeri (0.3) zeolit ile muamele edilen örnektir. En yüksek değer (2.3) T.A.T.-2 ağartma toprağı ile muamele edilen örnekte ölçülmüştür. T.A.T.-2 ağartma toprağının renk açma işleminde daha etkili olduğu anlaşılmaktadır. Doğal killere ise halloysitin ve sepiyolit diğerlerinden daha etkili olduğu görülmektedir.

Genel olarak, model yağdan beta karoten pigmentinin uzaklaştırılmasında ticari ağartma topraklarının (T.A.T.-1

ve T.A.T.-2) diğer doğal killere göre daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Doğal killer arasında ise halloysitin belli bir kapasiteye sahip olduğu ve bazı modifikasyonlarla (ince öğütme, asitle yıkama vb.) kapasitesinin geliştirilebileceği değerlendirilmiştir.

Kontrol ve muamele edilmiş yağ örneklerindeki ağırlık kaybı ve bazı önemli fiziko-kimyasal özellikleri ölçülmüş ve Tablo 2'de verilmiştir. Örneklerdeki ağırlık kaybı, ne kadar yağın kile tutularak veya bağlanarak ana kitleden uzaklaştırıldığına bir ölçütüdür. Genel olarak ağırlık kaybının kullanılabilecek kilin toplam por alanı, yüzey alanı ve nötral yağa karşı bağlama affinitesinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir [9]. Kontrol örneği kille muamele edilmesi dışında aynı işlemlere (ısıtma ve filtre

kâğıdından süzme) tabi tutulmuştur. Dolayısıyla kontrol örneğinde hesaplanan ağırlık kaybı aslında sadece filtre kâğıdı tarafından tutulan yağ miktarını belirlemektedir. Muamele edilen örneklerdeki rakam ise ayrıca 0 kil tarafından bağlanan yağ miktarını göstermektedir. Endüstriyel uygulamalarda yağ kaybının en az olması istenmektedir. Bunun için adsorban kil katım oranı mümkün olduğunca düşürülmekte ve etkili süzme işlemi yapılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmada tüm örnekler standart ve aynı muamele uygulandığı için oluşan yağ kaybı kullanılan kil farklılığından kaynaklanmaktadır. Tablo 2'den de görüleceği gibi en fazla ağırlık kaybı perlit (%45.3) ile muamele edilen örnekte, en az ağırlık kaybı ise bentonit (%22.1) ile muamele edilen örnekte ölçülmüştür. Kontrol örneğinde sadece filtrenin %22'lik yağ kaybına neden olduğu anlaşılmaktadır.

Yağ kaybının minimum düzeyde tutulmasını sağladığı için bentonit ağartma işleminde kullanılabilir verimli bir kildir. Perlit işlem maliyeti ve kazancı için verimli olmayacaktır. Bentonit, zeolit ve halloysit ticari ağartma topraklarından daha düşük yağ kaybı verdiği için ümit verici olarak değerlendirilmişlerdir. Ağartma muamele işlemi yapılırken belli sıcaklık (80°C), süre (0.5 saat) ve basınç (atmosfer basıncı) kullanılmış olup, filtreleme işlemi de doğal yer çekimi ivmesi altında 6-8 saat kadar

sürmüştür. Bu koşulların yağda bazı istenmeyen hidrolitik ve oksidatif reaksiyonları katalizleyebileceği değerlendirildiği için, örneklerde serbest yağ asitliği ve asit sayısı ile peroksit sayısı değerleri de ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Serbest yağ asitliği ve asit sayısı, yemeklik yağların tüketici kabulü için oldukça önemlidir. Asitliği belli değerlerin üstüne çıkan yağın tadı ekşi olacağı için tüketilmesi zorlaşmaktadır [1, 2]. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliğine [11] göre fındık yağının yağ asitleri kompozisyonunda oleik asit baskın konumdadır ve toplam yağ asidi yüzdesinin %74.2-86.7'sini oluşturmaktadır. Tebliğe göre asit sayısı rafine yağlarda en çok 0.6 mg KOH/g yağ, soğuk preslenmiş ve natürel yağlarda en çok 4.0 mg KOH/g yağ olarak belirlenmiştir. Tablo 2'deki değerlere bakıldığında ağartma muamelesi uygulanan ham fındık yağının kontrol örneğinin asit sayısı değerlerinin bile tebliğde belirtilen değerlerden yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum dikkate alınarak nisbi azalma ve artış değerleri belirlenmiştir. Kontrol örneğinin asit sayısı değerine (17 mg KOH/g yağ) bakılarak en düşük asit sayısı değeri (15.3 mg KOH/g yağ) Magnesol XL ile muamele edilen örnekte ölçülmüştür. Perlit, sepiyolit ve zeolit killeri de diğerlerinden biraz daha düşük asit sayısı değerleri vermişlerdir.

Tablo 2. Ticari ağartma toprakları ve doğal killer ile muamele edilmiş beta karoten ile hazırlanmış model yağ örneklerinin ağırlık kaybı ve bazı kimyasal ölçüm değerleri

*Table 2. Weight loss and some chemical properties of model oils prepared with beta carotene and treated with commercial bleaching earths and natural clays*

Örnek	Ağırlık Kaybı <sup>1</sup> (%)	Serbest Yağ Asitliği (% oleik)	Asit Sayısı (mg KOH/g yağ)	Peroksit Sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg yağ)
Kontrol	22.0±0.5 <sup>g</sup>	8.4±0.1 <sup>b</sup>	17.0±0.1 <sup>a</sup>	21.8±0.8 <sup>d</sup>
T.A.T.-1	26.7±0.2 <sup>e</sup>	8.0±0.0 <sup>f</sup>	16.0±0.2 <sup>b</sup>	0.0±0.0 <sup>i</sup>
T.A.T.-2	26.0±0.3 <sup>e</sup>	8.6±0.0 <sup>a</sup>	17.2±0.0 <sup>a</sup>	3.3±0.1 <sup>g</sup>
Halloysit	25.4±0.2 <sup>f</sup>	8.4±0.2 <sup>b</sup>	16.8±0.1 <sup>b</sup>	2.7±1.0 <sup>g</sup>
Zeolit	23.6±0.2 <sup>f</sup>	8.1±0.0 <sup>e</sup>	16.2±0.0 <sup>b</sup>	11.2±0.3 <sup>f</sup>
Bentonit	22.1±0.0 <sup>g</sup>	8.6±0.1 <sup>a</sup>	17.3±0.0 <sup>a</sup>	0.6±0.3 <sup>i</sup>
Sepiyolit	28.3±0.0 <sup>d</sup>	8.1±0.2 <sup>e</sup>	16.2±0.2 <sup>b</sup>	0.0±0.0 <sup>i</sup>
Diatom Toprağı	33.7±0.5 <sup>b</sup>	8.6±0.0 <sup>a</sup>	17.2±0.2 <sup>a</sup>	17.1±0.2 <sup>e</sup>
Magnesol XL	30.9±0.0 <sup>c</sup>	7.7±0.3 <sup>g</sup>	15.3±0.3 <sup>c</sup>	23.1±0.3 <sup>c</sup>
Kaolin	26.8±0.2 <sup>e</sup>	8.3±0.0 <sup>c</sup>	16.7±0.1 <sup>a</sup>	79.1±1.3 <sup>a</sup>
Montmorillonit	26.0±0.0 <sup>e</sup>	8.2±0.0 <sup>d</sup>	16.4±0.2 <sup>b</sup>	33.0±0.1 <sup>b</sup>
Perlit	45.3±0.0 <sup>a</sup>	8.0±0.1 <sup>f</sup>	16.0±0.3 <sup>b</sup>	1.3±0.1 <sup>h</sup>

<sup>1</sup>Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p<0.05$ )

<sup>1</sup>Samples with different superscripts in the same column indicate statistically significant differences ( $p<0.05$ )

Serbest yağ asitliği değerleri incelendiğinde (Tablo 2), en düşük değerin (%7.7) Magnesol XL ile muamele edilmiş örnekte olduğu görülmüştür. Bundan sonraki düşük değerler sırasıyla T.A.T.-1, perlit, zeolit ve sepiyolit ile muamele edilmiş örneklerde ölçülmüştür. Şüphesiz yağın ağartılması esnasında serbest yağ asitlerinin de uzaklaştırılması bir avantaj sağlamaktadır. Ancak bu durumun toplam ağırlık kaybıyla birlikte değerlendirilmesinde fayda vardır.

Yemeklik yağlarda oksidasyonun en geçerli ölçütlerinden birisi peroksit sayısıdır. Kontrol ve muamele edilmiş örneklerin peroksit sayısı değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur. Peroksitler yağların birincil oksidasyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Yağların bozulmuşluğu ile doğru orantılı bir

ilişkisi vardır [1, 2, 9]. Yağların peroksit içerikleri Türk Gıda Kodeksinde belli değerler ile sınırlandırılmıştır. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği'nde rafine yağlarda en çok 10 meqO<sub>2</sub>/kg yağ, soğuk preslenmiş ve natürel yağlarda en çok 15 meqO<sub>2</sub>/kg yağ olarak peroksit sayısı değerleri belirlenmiştir [11]. Kontrol örneğinde ölçülen peroksit değeri (21.8 meqO<sub>2</sub>/kg) standardın üzerindedir. Bu durumun yüksek ısıda karıştırma ve uzun süren filtreleme işlemi sırasında yağ örneklerinin havaya maruz kalmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Laboratuvar ortamında uygulanamamış olmakla birlikte, endüstriyel ağartma işlemleri tam vakum altında ve hermetik ortamda hava teması olmadan yapılmakta ve oksidasyonun önüne geçilmektedir. Bu çalışmada karşılaştırma amaçlı eş koşullar altında ağartma kapasitesi araştırılmıştır.

T.A.T.-1 toprağı ve sepiyolit ile muamele edilen örneklerde peroksit saptanmamıştır. Bu killerin oluşan peroksitlerin tamamını adsorbe ettiği veya oluşan peroksitlerin parçalandığı anlaşılmaktadır. Bu durum avantajlı bir sonuç olarak değerlendirilebilir, ancak oksidasyonun ikincil ürünleri ölçülmediği için, peroksit ve parçalanma ürünlerinin adsorpsiyonla ne kadarının uzaklaştırıldığı bilinmemektedir. Bentonit ile muamele edilen örnekteki değer (0.6 meqO<sub>2</sub>/kg yağ) de düşük olup, bu kilin de peroksit bağlamada etkili olduğu görülmüştür. Ölçülen en yüksek değer (79.1 meqO<sub>2</sub>/kg yağ) kaolin ile muamele edilen örnekte görülmüştür. Bu kilin yağ oksidasyonunu katalizleyen iz metal kalıntısı içermesi olasılığı düşünülmüştür. Peroksit değerlerindeki azalma adsorban killerin yağdaki peroksitleri adsorplayıp yağdan uzaklaştırması ile açıklanmıştır. Ancak oluşan birincil oksitlerin kendiliğinden parçalanma ihtimali de bulunmaktadır. Serbest yağ asitliği ve peroksit sayısı ölçümleri birlikte değerlendirildiğinde, ticari ağartma topraklarıyla kıyaslama yapılırsa, halloysit, sepiyolit ve bentonitin umut verici olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu çalışmada killer doğal formlarıyla araştırılmış olup, asitle yıkama, yakma, kalsinasyon vb. modifikasyon işlemleri yapılmamıştır. Killerin doğal formlarında birbirleriyle karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bir çalışmada [12], okzalik ve sülfirik asitle modifiye edilmiş kaolin kilinin pirinç kepeği yağını

ağartmada doğal formuna göre daha etkili olduğu ve dekolorizasyon kapasitesinin yaklaşık %80-90 arttığı belirlenmiştir. Bizim çalışmamızda kaolin modifiye edilmemiştir, ancak belli seviyede dekolorizasyon etkenliğinin olduğu ve yağda oksidasyonu artırdığı belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada [13] asitle aktifleştirilmiş sepiyolit beta-karoten adsorplama mekanizması çalışılmıştır. Çalışma sonunda, beta-karotenin, sepiyolit kilinin dışındaki mezo-yüzeyle ve kristaller-arası kanal ve tünellere geçerek adsorbe olduğu ortaya konulmuştur. Bizim çalışmamızda da sepiyolit beta-karoten rengini uzaklaştırmada etkili olduğu ve daha da önemlisi peroksitleri de oldukça etkili bir şekilde adsorbe ettiği ortaya konulmuştur.

### Klorofil Renginin Uzaklaştırılması

Klorofil pigmenti ile hazırlanmış model yağda da aynı işlemler yapılmış ve sonuçlar Tablo 3 ve Tablo 4'de sunulmuştur. Genel olarak beta karoten ve klorofilin kimyasal yapıları birbirlerinden farklı lipokromlar olduğu bilindiği için, bunların killer tarafından farklı şekillerde adsorplanacağı hipotez edilmiştir. Her iki lipokrom da farklı bitkisel ham yağlarda bulunabilmektedir. Dolayısıyla araştırmaya konu olmaları olağan bir beklentidir.

Tablo 3. Ticari ağartma toprakları ve doğal killer ile muamele edilmiş klorofil ile hazırlanmış model yağ örneklerinin renk değerleri

*Table 3. Color values of model oils prepared with chlorophyll and treated with commercial bleaching earths and natural clays*

Örnek	L Değeri <sup>1</sup>	a* Değeri	b* Değeri	Toplam Renk Farkı (ΔE)
Kontrol	27.5±0.0 <sup>e</sup>	-1.9±0.0 <sup>e</sup>	5.0±0.1 <sup>g</sup>	-
T.A.T.-1	29.9±0.0 <sup>b</sup>	-1.5±0.1 <sup>g</sup>	3.3±0.0 <sup>i</sup>	2.9 <sup>c</sup>
T.A.T.-2	29.2±0.0 <sup>c</sup>	-1.8±0.0 <sup>f</sup>	4.0±0.1 <sup>h</sup>	1.9 <sup>f</sup>
Halloysit	29.3±0.1 <sup>c</sup>	-2.2±0.0 <sup>c</sup>	5.2±0.0 <sup>f</sup>	1.8 <sup>g</sup>
Zeolit	29.9±0.0 <sup>b</sup>	-2.3±0.1 <sup>b</sup>	5.6±0.1 <sup>c</sup>	2.5 <sup>d</sup>
Bentonit	29.1±0.1 <sup>c</sup>	-2.2±0.0 <sup>c</sup>	5.5±0.1 <sup>d</sup>	1.6 <sup>h</sup>
Sepiyolit	32.6±0.0 <sup>a</sup>	-1.5±0.0 <sup>g</sup>	1.4±0.0 <sup>j</sup>	6.2 <sup>a</sup>
Diatom Toprağı	29.5±0.0 <sup>b</sup>	-2.3±0.1 <sup>b</sup>	5.7±0.0 <sup>b</sup>	2.1 <sup>e</sup>
Magnesol XL	29.4±0.0 <sup>bc</sup>	-2.0±0.0 <sup>d</sup>	2.4±0.0 <sup>i</sup>	3.1 <sup>b</sup>
Kaolin	29.2±0.0 <sup>c</sup>	-2.4±0.1 <sup>a</sup>	5.8±0.1 <sup>a</sup>	1.9 <sup>f</sup>
Montmorillonit	28.5±0.1 <sup>d</sup>	-2.3±0.1 <sup>b</sup>	5.7±0.0 <sup>b</sup>	1.2 <sup>i</sup>
Perlit	29.5±0.1 <sup>b</sup>	-2.2±0.0 <sup>c</sup>	5.4±0.1 <sup>e</sup>	2.1 <sup>e</sup>

<sup>1</sup>Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır (p<0.05)

<sup>1</sup>Samples with different superscripts in the same column indicate statistically significant differences (p<0.05)

Tüm örneklerde, kontrolle karşılaştırıldığında toplamda bir renk farkının meydana geldiği görülmektedir (ΔE > 1). Oluşan toplam renk farkının sepiyolit ile muamelede en fazla (6.2) ve montmorillonit ile muamelede ise en az (1.2) olduğu anlaşılmaktadır (Tablo 3). En yüksek L değeri (32.6) sepiyolit ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. Sepiyolit kilinin klorofil pigmentinin rengini açmada oldukça etkili olduğu görülmüştür. En düşük L değeri ise (28.5) montmorillonit ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. Tüm muamelelerde L değerinde kontrol örneğine göre bir miktar artış, yani renkte bir miktar berraklaşma sağlanmıştır (Tablo 3).

Örneklerin a\* değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Renk ölçüm sisteminde +a\* değeri kırmızı renk miktarı olup, -a\* ise

yeşil renk miktarını ifade etmektedir. Örnekler arasında istatistik farklılıklar meydana gelmiş olup en yüksek -a\* değeri (-2.4) kaolin ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. Bu örnekte kontrole göre yeşillik değeri yükselmiştir. Bunun nedeni diğer pigmentlerin kaolin tarafından adsorplanması ve klorofilin ise adsorplanamaması olabilir. Böylece nisbi bir artış gerçekleşmiş olabilir. Kontrolle kıyaslandığında T.A.T.-1 ve sepiyolit yeşilliği düşürdüğü anlaşılmaktadır. Sepiyolit model yağda bulunan yeşil rengin açılmasında ve -a\* değerinin azalması daha etkili olduğu görülmüştür. Çoğunlukla tüm muamelelerde kontrol örneğine göre -a\* değerinde artış sağlanıp yeşil renk korunurken birkaç örnekte -a\* değerinde azalma olup renk açılması görülmüştür. Genel olarak kullanılan

killerin önemli çoğunluğunun klorofil bağlamada çok etkili olmadıkları anlaşılmaktadır.

Benzer şekilde örneklerde ölçülen  $b^*$  değerleri de tabloda verilmiştir. Renk ölçüm sistemindeki  $+b^*$  sarı renk miktarını,  $-b^*$  ise mavi renk miktarını ifade etmektedir. Kontrolle karşılaştırıldığında bazı örneklerin  $b^*$  değerleri azalırken yani sarı renkli pigmentler azalırken, bazılarında ise artış oluşmuştur. Artışın aslında klorofilin bağlanışına bağlı nisbi bir olgu olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek  $b^*$  değeri (5.8) kaolin ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. En düşük  $b^*$  değeri ise (1.4) sepiyolit ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. Bu deneme grubunda model yağ klorofil ile hazırlandığı için, rengin yeşil dışındaki tonlarında meydana gelen değişimler killerin diğer pigmentleri bağlamasının bir sonucudur [5, 9]. Genel olarak yeşil rengi azaltmada sepiyolit kilinin ticari ağartma toprakları kadar etkili olduğu anlaşılmıştır. Bir araştırmada, asitle aktifleştirilmiş sepiyolit, kolza yağından klorofil-a uzaklaştırmadaki etkinliği test edilmiştir. Çalışma sonunda klorofil-a'nın hem kilin dış yüzeyine adsorbe olduğu hem de oktahedral tabakalarda  $Mg^{+2}$  iyonunun yerine geçerek iç kanallara ve tüplere yapıştığı belirlenmiştir [14]. Bizim çalışmamızda da klorofil uzaklaştırmada ve yeşil rengi açmada en başarılı kilin sepiyolit olduğu doğrulanmıştır.

Kontrol ve muamele edilmiş yağ örneklerindeki ağırlık kaybı değerleri hesaplanmış ve Tablo 4'de sunulmuştur. Yağ kaybı hem muamele esnasında killere yapışmadan hem de süzme işlemi sırasında filtre kâğıdında tutulmadan kaynaklanmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda da yağ kaybının en az olması istenmektedir. Bunun için adsorban kil katım oranı mümkün olduğunca düşürülmekte ve etkili süzme işlemi yapılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmada tüm örnekler standart ve aynı muamele uygulandığı için oluşan yağ kaybı kullanılan kil farklılığından kaynaklanmaktadır. Yapılan ölçümler sonucunda kontrol örneğinin ağırlık kaybı %26.6 olarak belirlenmiştir. Kontrol örneğinde gözlenen bu kaybın filtre kâğıdından kaynaklandığı açıktır, çünkü bu örnekte zaten bir adsorban muamelesi bulunmamaktadır. Diğer örnekler incelendiğinde kontrol örneğine göre en fazla ağırlık kaybı perlit (%52.9) ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. Kontrol örneğine göre en az ağırlık kaybı bentonit (%23.5) ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüştür. Hatta bentonit ile muamele edilen örnekte kontrol örneğinden de daha az ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bu durum ise oldukça ilginç bir sonuçtur. Bu muamele sonrasında yağın hiç adsorbe olmadığı veya filtreden daha etkili süzülmesi anlamına gelmektedir. Bir miktar pigmentin adsorbe olduğu bilindiğine göre, bu muamele yağın filtre kâğıdına tutunmasını azaltan bir etki göstermiştir. Bu durumun mekanizması bilinmemesine rağmen, sonuç yağ verimi açısından oldukça olumludur. Verilere bakıldığında perlit ile muamele edilen örnekte bu kadar fazla ağırlık kaybı olmasının nedeni perlitin yağı oldukça fazla tutmasından kaynaklanmaktadır. Bentonitin yağ tutma özelliği daha az olduğundan süzme işleminde yağ bentonitten kolayca ayrılarak ağırlık kaybını en aza indirmiştir. Killerin yağı tutma dereceleri farklı olduğundan ağırlık kayıplarında da gözle görülür (Şekil 2) farklılıklar meydana gelmiştir.

Kontrol ve muamele edilen yağ örneklerinin en önemli kalite kriterlerinden olan serbest yağ asitliği ve asit sayısı değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir. Serbest asitlik ve asit sayısı, yemeklik yağlarda tüketici kabulü açısından oldukça önemlidir. Asitliği belli değerlerin üstüne çıkan yağın duyu tat beğeni değeri azalmaktadır [1, 2]. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliğine [11] göre soğuk preslenmiş ve natürel yağlarda serbest yağ asitliği en fazla %0.6 olarak belirlenmiştir. Asit sayısı ise en çok 4.0 mgKOH/g yağ olarak verilmiştir. Yapılan analizlerde kontrol örneğinin serbest yağ asitliği  $8.3 \pm 0.3$  oleik asit olarak ölçülmüştür. Kontrol örneğinin asit sayısı ise  $16.6 \pm 0.1$  mgKOH/g yağ olarak ölçülmüştür. Kontrol örneği de dâhil olmak üzere muamele edilen tüm yağ örneklerinde kodekse uygunluk derecesine rastlanmamıştır. Buna sebep olarak model yağ yapılan muamele koşullarının olduğu düşünülmüştür. Özellikle yüksek ısıda karıştırma ve süzme işleminin uzun sürmesi bu analitik değerlerin yükselmesine neden olmuştur. Farklı killerle muamele edilen yağ örnekleri kontrol örneği ile karşılaştırıldığında serbest yağ asitliği ve asit sayısında en iyi azalma sonucunu Magnesol XL ile muamele edilen örnek vermiş ve serbest yağ asitliği (% oleik asit) 5.9 iken asit sayısı 11.9 mgKOH/g yağ olarak ölçülmüştür. Kontrol örneğine göre en fazla artış ise diatom toprağı ile muamele edilmiş örnekte serbest yağ asitliği (% oleik asit) 10.1 ve asit sayısı 20.2 mgKOH/g yağ olarak ölçülmüştür. Bu kilde yağ hidrolizini artıran bir bileşenin bulunabileceği değerlendirilmesi yapılmıştır. Magnesol XL'in çok iyi bir serbest yağ asidi giderici adsorban olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca halloysit de bu konuda belli bir potansiyel taşımaktadır ve ileride daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

Yemeklik yağlarda oksidasyonun en geçerli ölçütlerinden birisi peroksit sayısıdır. Kontrol ve muamele edilmiş örneklerin peroksit sayısı değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4'te sunulmuştur. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliğine [11] göre soğuk preslenmiş ve natürel yağlarda en çok 15 meqO<sub>2</sub>/kg yağ olarak peroksit sayısına izin verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kontrol örneğinin peroksit sayısı 11.1 meqO<sub>2</sub>/kg yağ olarak ölçülmüştür. Kontrol örneği ile kıyaslandığında peroksit sayısında en fazla artış zeolit ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüş ve peroksit sayısı 24.3 meqO<sub>2</sub>/kg yağ olarak belirlenmiştir. Kontrol örneğine göre peroksit sayısında en fazla azalma sonucu ise T.A.T.-2 ile muamele edilmiş örnekte ölçülmüş ve peroksit sayısı 0.0 olarak belirlenmiştir. T.A.T.-2 kilinin çok etkili bir peroksit adsorplayıcısı olduğu anlaşılmaktadır. Peroksit sayısı oksidasyon derecesini gösteren önemli bir parametredir. Zeolitin yağdaki peroksitleri adsorplayıp yağdan uzaklaştırma etkisinin az olduğu analiz sonucu ile belirlenmiştir. Ayrıca, yağ katılan klorofilin pro-oksidan özellik gösterebileceği ve zeolitin bununla birlikte oksidasyonu katalizleyebileceği düşünülmüştür [1, 2, 9]. T.A.T.-2 ise yağda bulunan peroksitleri uzaklaştırdığı için peroksit değerinde ciddi bir azalma görülmüştür. Kodeksle karşılaştırıldığında ise perlit ve zeolit ile muamele edilen örnekler belirlenen değere uymazken diğer muamele edilen örnekler kontrol örneğinin de peroksit sayısında



azalma sağlayıp kodekse uygunluk göstermektedirler. Ayrıca yağdan oksidasyon ürünlerini uzaklaştırmada

halloysitin de oldukça etkili olduğu görülmüştür.

Tablo 4. Ticari ağartma toprakları ve doğal killer ile muamele edilmiş klorofil ile hazırlanmış model yağ örneklerinin ağırlık kaybı ve bazı kimyasal ölçüm değerleri

*Table 4. Weight loss and some chemical properties of model oils prepared with chlorophyll and treated with commercial bleaching earths and natural clays*

Örnek	Ağırlık Kaybı <sup>1</sup> (%)	Serbest Yağ Asitliği (% oleik)	Asit Sayısı (mg KOH/g yağ)	Peroksit Sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg yağ)
Kontrol	26.6±0.5 <sup>h</sup>	8.3±0.3 <sup>d</sup>	16.6±0.1 <sup>bc</sup>	11.1±0.5 <sup>c</sup>
T.A.T.-1	30.1±0.1 <sup>f</sup>	8.8±0.1 <sup>b</sup>	17.7±0.2 <sup>b</sup>	4.0±0.1 <sup>h</sup>
T.A.T.-2	32.0±0.2 <sup>e</sup>	8.3±0.2 <sup>c</sup>	16.7±0.0 <sup>bc</sup>	0.0±0.0 <sup>i</sup>
Halloysit	28.7±0.0 <sup>g</sup>	7.6±0.1 <sup>e</sup>	16.1±0.0 <sup>c</sup>	2.7±0.0 <sup>i</sup>
Zeolit	43.9±0.1 <sup>c</sup>	8.1±0.0 <sup>d</sup>	16.2±0.1 <sup>c</sup>	24.3±0.1 <sup>a</sup>
Bentonit	23.5±0.1 <sup>i</sup>	8.0±0.2 <sup>d</sup>	16.1±0.5 <sup>c</sup>	5.3±0.0 <sup>g</sup>
Sepiyolit	45.8±0.3 <sup>b</sup>	8.0±0.2 <sup>d</sup>	16.1±0.2 <sup>c</sup>	6.0±0.1 <sup>e</sup>
Diatom Toprağı	33.8±0.5 <sup>e</sup>	10.1±0.5 <sup>a</sup>	20.2±0.5 <sup>a</sup>	5.1±0.2 <sup>g</sup>
Magnesol XL	46.6±0.0 <sup>b</sup>	5.9±0.1 <sup>f</sup>	11.9±0.0 <sup>e</sup>	4.0±0.0 <sup>h</sup>
Kaolin	38.4±0.0 <sup>d</sup>	8.5±0.0 <sup>c</sup>	17.1±0.0 <sup>b</sup>	9.1±0.1 <sup>d</sup>
Montmorillonit	29.3±0.1 <sup>f</sup>	8.4±0.2 <sup>c</sup>	16.8±0.1 <sup>b</sup>	5.8±0.0 <sup>f</sup>
Perlit	52.9±0.2 <sup>a</sup>	7.7±0.1 <sup>e</sup>	15.5±0.1 <sup>d</sup>	15.8±0.2 <sup>b</sup>

<sup>1</sup>Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p<0.05$ )

<sup>1</sup>Samples with different superscripts in the same column indicate statistically significant differences ( $p<0.05$ )

## SONUÇ

Bu çalışmada soğuk preslenmiş ve filtrelenmiş fındık yağına belli miktarlarda beta karoten ve klorofil katılarak model yağlar hazırlanmış ve hazırlanan bu yağlara iki ticari ağartma toprağı ve dokuz adet doğal kil ile ağartma işlemi uygulanmıştır. Muamele edilen örneklerde aletsel renk, toplam ağırlık kaybı, serbest yağ asitliği ve asit sayısı ile peroksit sayısı ölçülmüştür. Genel olarak model yağın renginin açılmasında ticari ağartma topraklarının başarılı olduğu görülmüştür. Ancak toplam yağ kaybı, serbest asitlik ve peroksit sayısı değerleri de dikkate alındığında, doğal killerden bentonit, halloysit ve sepiyolit de belli kapasitelere sahip olduğu görülmüştür. Özellikle daha önce bu amaçla pek çalışılmamış olan halloysit kilinin önemli bir alternatif olma potansiyeli taşıdığı belirlenmiştir. Ülkemizde de üretilen bu kilin asitle yıkama, ince öğütme, nano öğütme işlemlerinden sonra bu veya benzer amaçlar için araştırılması önerilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kayahan, M. (2005). Yemeklik Yağ Rafinasyon Teknolojisi. Gıda Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara.
- [2] Nas, S., Gökalp, H.Y. (2017). Bitkisel Yağ Teknolojisi. Sidas Medya Ltd. Şti., İzmir.
- [3] Serin, S., Öner Z. (2011). Yağ sanayiinde kullanılan aktif toprağın yeniden kullanılabilir özelliğe getirilmesi. <https://ikmib.org.tr/tr/faaliyetlerimiz-ar-ge-proje-pazari-temel-kimyasallar-ve-diger-sektor-projeleri-2011-yili-projeleri-yag-sanayiinde-kullanilan-aktif-topragin-yeniden-kullanilabilir-ozellige-getirilmesi.html> [Erişim tarihi: Temmuz 2011].
- [4] Önen, V.Ç., Gökay, M.K. (2005). Sepiyolit ayçiçek yağının ağartılmasında ağartma toprağı olarak

kullanılması. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 21, 1-2.

- [5] Gürpınar, G.Ç. (2011). Trakya Bölgesinden Elde Edilen Bentonitin Ayçiçek Yağının Ağartma Prosesinde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [6] Abak, O. (2016). Doğal ve İşlenmiş Killerin Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- [7] AOCS. (1998). Official Methods and Recommended Practices Vol I and II. American Oil Chemists' Society, Urbana-Champaign, IL, USA.
- [8] Minitab. (2010). Minitab Statistical Software (Version 16.1.1). Minitab Inc., State College, PA.
- [9] Yılmaz, E., Erden, A., Güner, M. (2019). Structure and properties of selected metal organic frameworks as adsorbent materials for edible oil purification. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 96(3): 25-38.
- [10] Pomeranz, Y., Meloan, C.E. (1994). Food Analysis: Theory and Practice. Chapman & Hall, New York, ABD.
- [11] TKG. (2012). Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliğı (Tebliğ No: 2012/29). T.C. Resmi Gazete, 28262, 12 Nisan 2012, Ankara.
- [12] Worasith, N., Goodman, B.A., Jeyashoke, N., Thiravetyan, P. (2011). Decolorization of rice bran oil using modified kaolin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88, 2005-2014.
- [13] Sabah, E., Çınar, M., Çelik, M.S. (2007). Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of  $\beta$ -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, 100, 1661-1668.
- [14] Sabah, E. (2007). Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-a adsorption by acid-activated sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 1-7.