

Optimum FF Ağartma Toprağının Etkinlik Değeri ve Bu Değere Renk Açma Koşullarının Etkisi Üzerinde Bir Araştırma

Doç. Dr. Muammer KAYAHAN — Araş. Gör. Aytaç SAYGIN

E.Ü. Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü — İZMİR

ÖZET

Yemeklik yağların rafinasyonunda önemli bir aşama olarak yer alan renk açma işlemi, günümüzde sadece ağartma toprakları ile yürütülmektedir. Ancak bunlardan asit çözümleri ile aktifleştirilmiş ağartma toprakları, Ülkemiz'de henüz üretilmediğinden, yemeklik yağ sanayinde kullanılan toprakların hemen tümü dış alım yolu ile sağlanmaktadır.

Bu çalışmada ağartılması sorun yaratan yağlar için Ülkemiz'de yaygın olarak kullanılan ve dış alımı yapılan tonsil çeşidi Optimum FF toprağının etkinlik değerinin ve bu değere renk açmada uygulanan işlem koşullarının etkisinin saptanması amaçlanmıştır.

Değişik koşullarda yapılan toplam 54 örnek yürütülen renk açma işlemi ve rengi açılmış yağlarda yapılan fotometrik ölçüm verilerine göre, optimum FF ağartma toprağında etkinlik değeri birinci derecede işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Ancak bu etkenlerin sabit tutulması halinde ise sözkonusu değer, % 1 toprak oranında 1.040 olurken, % 3.0 toprak oranında 0.757 ye düşmüş ve aynı yağa katılan toprak oranı % 1 - 5 arasında % 0.5 aralıkla incelendiğinde, etkinlik değeri yağa katılan toprak oranına karşı parabolik bir değişim göstermiştir.

1. GİRİŞ

Günümüz yemeklik yağ teknolojisinde, tüketilebilir nitelikler kazandırmak yönünden, ham yağların rafinasyonu zorunlu bir aşama olarak yer almıştır. Yağların rafinasyonunda renklerinin açılması, kalitelerini olumsuz yönde etkileyen kimi doğal renk maddelerinin veya bozulma tepkimeleri sonucu oluşan ürünlerin yağdan alınması yönünden gerekmektedir.

Ham yağların renginin açılması eskiden oksidasyon veya redüksiyon maddeleri yardımı

ile, sözkonusu renk maddelerini parçalayan kimyasal tepkimelere dayalı yöntemler uygulanarak yapıldı (WACHS 1964). Ancak özellikle günümüz yemeklik yağ sanayinde bu kimyasal yöntemlerin tümü bırakılmış ve yağlarda yapılan renk açma işlemi, sadece doğal veya aktifleştirilmiş ağartma toprakları kullanılarak gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Böylece bir yandan yağdaki renk maddeleri yalnızca adsorplama yolu ile ortamdaki uzaklaştırılırken, diğer yandan da yağın yapısını oluşturan bileşiklerdeki muhtemel kimyasal değişiklikler ile ilgili derecede önlenmiş olur.

İleri ülkelerin yemeklik yağ sanayinde rengi açılacak yağların niteliklerine ve işletmelerde mevcut işleme koşullarına bağlı olarak, değişik nitelikli topraklar hamyağların rengini açmak için kullanılmakla birlikte (ANONYMOUS 1959, WACHS 1964), Ülkemiz yemeklik yağ sanayinde yer alan işletmelerin tümünde, rengi güç açılan yağlar için «Optimum FF» adı ile bilinen TONSİL çeşidi bir topraktan yararlanılmaktadır.

Ancak Ülkemiz koşullarında aktifleştirilmiş ağartma topraklarının üretimi konusunda kimi girişimler varsa da, çalışmalar henüz dilenen bir düzeye ulaşmadığından, özellikle ayçiçeği ve soya yağlarına kıyasla daha koyu renkli olan pamuk yağlarının rengini açmada kullanılan toprağın tümüne yakın kısmı dış alım yolu ile sağlanmaktadır. Buna bağlı olarak çizelge 1 de de görüldüğü gibi, her yıl milyonlarca TL karşılığı döviz dış ülkelere ödenmektedir.

Buna karşılık yemeklik yağ sanayinde yaygın olarak kullanılan bu toprağın etkinliği hakkında, toprağın üreticisi durumundaki firma tarafından yayınlanan prospektüslerde dahi, doyurucu veriler bulunmadığı gibi, aynı toprağın aynı nitelikteki yağ çeşidi için kullanılış şekli işletmeden işletmeye farklılık gösterebilmektedir.

Çizelge 1. Türkiye Tarafından Dış Alımı Yapılan Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Niceliği ve Karşılığında Yapılan Ödemelerin Yıllara Göre Durumu.

Yıllar	Dış Alımı Yapılan Toprak (Kg)	Dış Alım Bedeli	
		Türk Lirası	USA Doları
1976	2 347 582	33 294 880	2 043 025
1977	1 790 831	9 129 788	512 875
1978	2 722 946	24 768 285	978 210
1979	3 018 086	41 849 901	1 198 482

Kaynak : T.C. Başbakanlık D.İ.E. Dış Ticaret İstatistikleri.

Tarafımızdan yapılan bu araştırmada bu nedenlere bağlı olarak, optimum FF ağartma toprağında spektrofotometrik ve tintometrik ölçümlere dayalı olarak etkinliğinin belirlenmesi ve bu etkinlik değerinin literatürlerde belirtilen çalışma koşullarına göre değişiminin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAKÇA ÖZETİ

Yağların renginin açılmasında kullanılan ağartma topraklarının etkileri tam olarak açıklanamamaktadır. Nitekim KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968), bir gurup araştırmacının, ağartma toprakları ile renk açmada sadece adsorpsiyona dayalı fiziksel bir olayın varlığını kabul ettiklerini belirtirken, WACHS (1964) bu yolla yapılan ağartmada fiziksel ve kimyasal olayların birlikte oluştuğunu, özellikle ağartma toprakları sözkonusu olduğunda, ileri sürmektedir. Bu nedenle de olayı bir kemiosorpsiyon olarak tanımlamaktadır. Hernekadar renk açmada kullanılan ağartma topraklarında kalan yağ, KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) tarafından bildirildiğine göre, uygun yağ çözücülerini ile geri alınırken tutulan renk maddeleri de çözücüye geçmekte ise de, Diğer kimi araştırmacılar işlem sırasında yağın bileşenlerinde kimyasal dönüşümlerin de oluştuğunu belirtmektedirler.

Nitekim BALTES (1975) daha önce oluşan oksidatif tepkimelerin düzeyine bağlı olarak ağartma topraklarının dehidratize edici etkisi nedeniyle yağda konjuge yapının oluştuğunu belirterek, olayda kimyasal tepkimelerinde yer aldığını ifade etmektedir. Diğer taraftan NEY (1964) ise, aktif topraklarla yapılan renk açma işleminin 200°C - 240°C sıcaklıkta yürütülmesi halinde, bir yandan yağdaki cis konfigürasyondaki asitlerin % 35 - 52 oranında trans

formdaki asitlere dönüştüğünü, diğer yandan da doymamış yağasitlerindeki çift bağların zincir üzerinde yer değiştirdiğini belirtmektedir. Aynı şekilde HADORN ve ZÜRCHER (1966), ağartma toprakları ile yapılan renk açma işleminde, zeytinyağlarında trien konjugasyonunun arttığını ve bu sonuçtan hareketle bir yağın rafine edilip edilmediği hakkında bir fikir edinebileceğini belirtmişlerdir.

Bununla birlikte ağartma toprakları ile yapılan renk açma işlemi, sadece yağdaki istenmeyen renk maddelerinin giderilmesi açısından ele alındığında, PARDUN ve ark. (1968) ve KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) tarafından bildirildiği gibi, sadece adsorpsiyona dayalı fiziksel bir olay olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle de aynı araştırmacılar sabit bir sıcaklıkta oluşması kaydı ile bu yolla yapılacak bir renk açma işleminin bağlı olduğu ilkelerin FREUNDLICH eşitliği ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Sözkonusu eşitliğe göre, toprak tarafından tutulan renk maddesi niceliğinin, katılan toprak niceliğine oranı, toprak etkinliği için bir ölçü olan «K» değeri ve toprağın adsorplama sabitesi olarak belirtilen «n» değerine bağlı olarak artış göstermektedir.

Yağların renginin ağartma toprakları ile açılmasında işlem sıcaklığı ve süresi, işlemin doğal atmosferde veya vakumda yürütülmesi, katılan toprak nitelik ve niceliği ve rengi açılan yağın niteliği gibi değişik koşullar etkili ise de (KAUFMANN ve MUKHERJEE 1968), toprağın partikül büyüklüğü, volüm ağırlığı, içerdiği nem oranı ve aktivasyon şekil ve derecesine bağlı olarak değişim gösteren K etkinlik değeri (PARDUN ve ark. 1968), onun amaç yararlılığını belirlemede en önemli kriterleri oluşturmaktadır. Ayrıca teknolojik açıdan

ele alındığında ise bu K değeri yanında yağın topraktan filtre edilebilme hızı ve toprak tarafından tutulan yağ niceliği önem kazanmaktadır (PARDUN ve ark. 1968).

Aktifleştirilmiş topraklarda etkinlik ölçütü K değerinin saptanmasında KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) tarafından bildirildiğine göre, bu topraklarla işlenmiş yağlardaki renk açılımının fotometrik yolla ölçümünden yararlanılmaktadır. Genellikle değişik nitelikteki topraklarla ve aynı koşullarda rengi açılan yağdaki son rengin kıyaslaması yapılarak veya belirli bir renk değerine kadar renk açılımı sağlamak için nitelikleri farklı topraklardan gerekli niceliklerin saptandığı bu yöntemlere ait detaylı bilgiler PARDUN ve ark. (1968) tarafından belirtilmiştir. Bunun yanında söz konusu araştırıcılar ayrıca, aktifleştirilmiş ağartma topraklarının yağdaki oksijen yağasitleri üzerine yaptığı dehidratize edici etkilerinden yararlanarak, renk açma işlemi sırasında içerdiği yüksek orandaki risinoleik asit nedeniyle hintyağında oluşan dien konjugasyon niceliğini, toprak aktivitesi için bir ölçü olarak değerlendirmeyi önermişlerdir.

3. ÖZDEK ve YÖNTEM

3.1. ÖZDEK

Çalışmanın giriş bölümünde de belirtildiği gibi, araştırmadaki renk açma denemeleri optimum FF ağartma toprağı kullanılarak yürütülmüştür. Ayrıca içerdiği doğal ve oksidasyon ürünü renk maddelerine bağlı olarak yemeklik yağ sanayinde genellikle ağartılması güç bir yağ olarak kabul edildiğinden sözkonusu renk açma işlemleri nötr pamuk yağında denenmiştir.

3.1.1. Optimum FF (Optimum Fast Filtration)

Denemelerde kullanılan optimum FF, İzmir TURYAĞ T.A.Ş.⁽¹⁾ nden sağlanmıştır. Tarafımızdan içerdiği nem oranı % 5 ve serbest asitliği 100 g toprak için 1.9 ml 0.1 N NaOH olarak saptanan optimum FF için üretici firma SÜD CHEMIE tarafından yayınlanan katalogta (ANONYMOUS 1959) diğer nitelikler aşağıdaki gibi belirtilmiştir. Optimum FF, % 72.5 SiO₂, % 13.0 Al₂O₃, % 5.0 Fe₂O₃, % 1.5 MgO, % 0.8

CaO ve % 7.2 yanabilen maddeler yapısında olup palm, pamuk, keten, zeytin ve sülfür yağları gibi ağartılması güç olan yağlar için uygundur.

3.1.2. Nötr Pamuk Yağları

İki aşamalı olarak yürütülen çalışmanın, optimum FF te K etkinlik değerinin saptandığı birinci bölümünde kullanılan nötr pamuk yağı BAĞ YAĞLARI T.A.Ş.⁽²⁾ nden, (No: 1), bu etkinlik değerinin litedatürlerde belirtilen işleme koşullarına göre değişiminin incelendiği ikinci bölümünde kullanılan nötr pamuk yağı ise TARİŞ PAMUK YAĞI KOMBİNASI⁽²⁾ ndan (No: 2) sağlanmıştır. Denemeye alınmadan önce bu yağlarda saptanan başlıca fotometrik değerler çizelge 2 de verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinden de anlaşılacağı üzere, 1 nolu yağın başlangıçtaki rengi, 2 no lu yağinkine kıyasla daha koyudur.

Çizelge 2. Yağ Özdeklerinde Saptanan ve Hesaplanan Renk Değerleri.

Yağ No	% T	Lovibond	
		Kırmızı	Rengi
1	13.1	10.3	10.163
2	14.3	9.9	9.725

Yağların her ikisi de işletmelerde nötralize edilip renk açma için uygun niteliğe değin vakumda kurutma işlemi tamamlandıktan sonra 17 lt lik kapalı teneke ambalajlarda alınmış ve denemeler için her seferinde 200 g yağ alınarak renk açma işlemi uygulanmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Deneme Yöntemleri

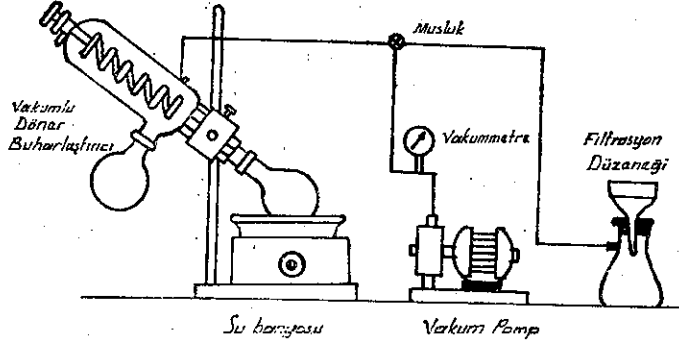
Araştırmada optimum FF ağartma toprağında adsorpsiyon etkinliği için bir ölçüt olan K değerinin saptanmasında izlenen deneme planı çizelge 3 te verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinden de anlaşılacağı üzere toplam 36 farklı koşul denenmiş ve renk açma sırasında 60°C,

- (1) Denemeler süresince gerekli nicelikte toprağın teminindeki değerli yardımları için sözkonusu firma yetkililerine teşekkürü bir borç biliriz.
- (2) Yağ özdeklerinin sağlanmasında yakın ilgilerini gördüğümüz sözkonusu kuruluş yetkililerine teşekkürü bir borç biliriz.

70°C, 80°C ve 90°C şeklinde dört farklı sıcaklık uygulanırken, diğer bir değişken olarak ele alınan toprak oranı, koyu renkli ve güç ağartılabilen bir yağla çalışıldığından, % 2, % 3 ve % 4 şeklinde değiştirilmiştir. Ayrıca bu denemeler sırasındaki işlem süreleride 10, 15 ve 20 dakika olarak uygulanmıştır.

Araştırmanın birinci bölümünde elde edilen verilerden hareketle, renk açmada uygulanan çalışma koşullarının daha geniş sınırlarda araştırıldığı ikinci bölümünde toplam 22 değişik örnek incelenmiş ve katılan toprak oranı % 1.0 - % 5.0 sınırları arasında ve % 0.5 artırılarak uygulanırken, işlem süresi beşer dakika artırılarak 30 dakikaya değin uzatılmıştır. Bu arada sıcaklığın etkisi ise, 5°C lik farklarla 60°C - 90°C sınırları arasında araştırılmıştır.

Laboratuvar koşullarında ve Çizelge 1 de şematize edilen düzenek yardımı ile yapılan tüm denemeler sırasında renk açma işlemleri,



Çizelge 1. Laboratuvarında renk açma denemelerinin yapıldığı düzenek.

Çizelge 3. Optimum FF Ağartma Toprağının K Etkinlik Değerini Saptamada İzlenen Deneme Modeli.

60°C de		70°C de		80°C de		90°C de	
Süre dakika	Top. Or. %	Süre dakika	Top. Or. %	Süre dakika	Top. Or. %	Süre dakika	Top. Or. %
10	2	10	2	10	2	10	2
10	3	10	3	10	3	10	3
10	4	10	4	10	4	10	4
15	2	15	2	15	2	15	2
15	3	15	3	15	3	15	3
15	4	15	4	15	4	15	4
20	2	20	2	20	2	20	2
20	3	20	3	20	3	20	3
20	4	20	4	20	4	20	4

vakumlu döner buharlaştırıcıdan yararlanılarak yürütülmüştür. İşletmelerden sağlandığı şekli ile kullanılan yağdan 200 g alınıp buharlaştırıcının 250 ml lik balonuna konduktan sonra, önce deneme planında seçilen sıcaklık derecesine değin 5 torr luk vakum altında ısıtılmış ve daha sonra vakum kaldırılıp gene deneme planında öngörülen oranda toprak katılarak tekrar vakum uygulanmış ve planda öngörülen sürede renk açma işlemi tamamlanmıştır. Daha sonra vakum kaldırılmaksızın 35°C - 40°C ye değin soğutulmuş ve en son aşama olarak yağ - toprak karışımı rafinasyon işletmelerince kullanılan filtre bezi üzerinden süzülüp berraklaştırılan yağda fotometrik ölçümler yapılmıştır.

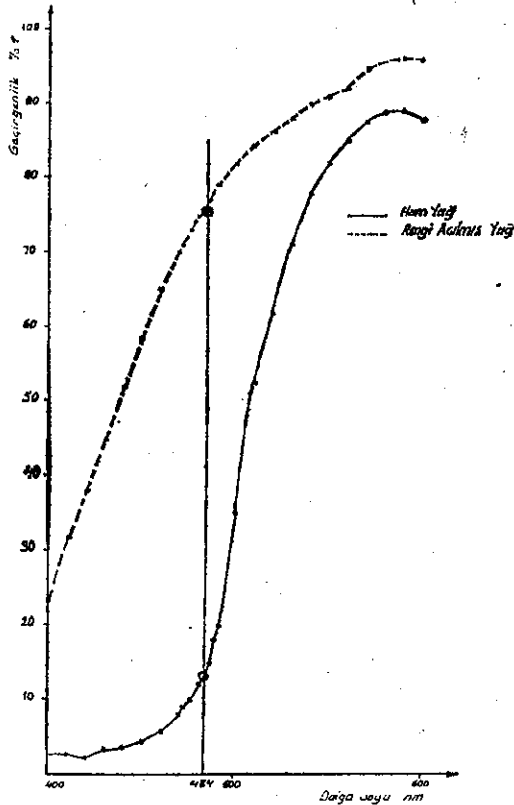
3.2.2. Analiz Yöntemleri

Araştırmada optimum FF e ait K etkinlik değerinin saptanmasında yalnızca spektrofotometrik ölçümlerden yararlanılırken, bu değerinde daha geniş sınırlarda değişen çalışma koşulla-

rındaki durumu hem spektrofotometrik hemde tintometrik ölçümlerle sağlanan verilere göre incelenmiştir.

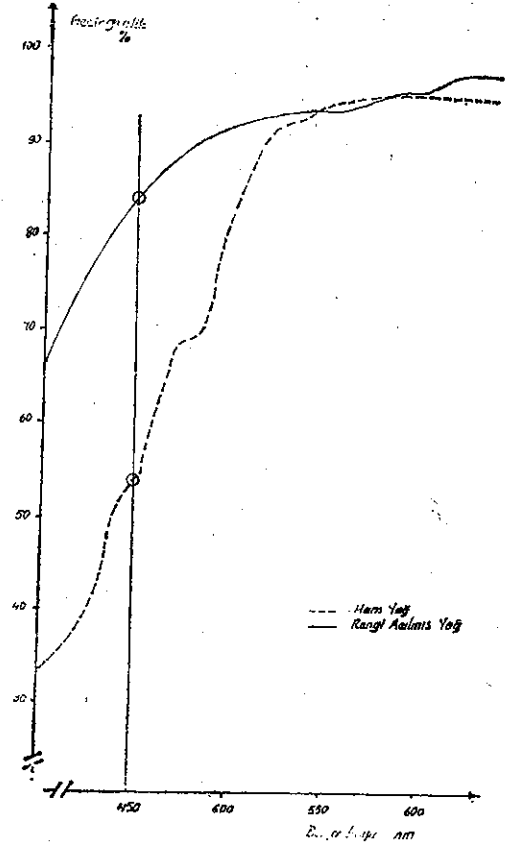
3.2.2.1. Spektrofotometrik Ölçümler

Gerek koyu renkli, gerekse rengi açılmış yağlarda renk değerinin spektrofotometrik yolla saptanmasında K etkinlik değerinin hesaplanması için yapılan ölçümler, UVIDEC - 5 spektrofotometresi, bu değer değişik çalışma koşullarında gösterdiği değişimi saptamak üzere yapılan ölçümlerde ise PYE UNICAM model SP 8 - 100 spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak sözkonusu ölçümlerde KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) tarafından salık verildiği gibi önce araştırmalar süresince ölçümün yapılacağı dalga boyu saptanmıştır. Bunun için denemelerde kullanılan her iki yağ örneğindeki % geçirgenlik değerleri, toprakla rengi açılmadan önce ve sonra 400 - 600 nm dalga boyları arasında taranmış ve % geçirgenlik değerleri farkının en yüksek olduğu dalga boyları tüm çalışmalar süresince ölçümün



Çizge 2. 1 nolu Yağda Yapılacak Spektrofotometrik Ölçümler için Saptanmış Olan Dalga Boyu (484 nm).

yapılacağı dalga boyu olarak seçilmiştir. Çizge 2 ve çizge 3 te görüldüğü gibi, denemelerde kullanılan ağartma toprağının aynı olmasına karşın, çalışmanın ilk aşamasında kullanılan yağ için ölçüm yapılacak dalga boyu 484 nm olarak saptanmışken, ikinci aşamada kullanılan yağda ölçümlerin yapılacağı dalga boyu 450 nm olarak belirlenmiştir.



Çizge 3. 2 No lu Yağda Yapılacak Spektrofotometrik Ölçümler için Saptanmış Olan Dalga Boyu (450 nm).

3.2.2.2. Tintometrik Ölçümler

Gerek hamyağların değerlendirilmesi, gerekse rafine yağların kontrolü açısından renk karakteristiklerinin veya daha pratik bir uygulama olarak lovibond renk değerinin saptanması önem taşır (WACHS 1964). Bu nedenle K etkinlik değerinin daha detaylı araştırıldığı araştırmaların ikinci aşamasında, renk açma denemeleri lovibond değerlerine göre değerlendirilmiştir. Çünkü işletmelerde teknolojik kalite kontrol açısından bu değerlere çok sık başvurulmaktadır. Çalışmalar sırasında tintometrik ölçümler için Lovibond Tintometer, Model

E cihazından yararlanılmış ve AOCS standart renk ölçme yöntemlerinde belirtildiği gibi (ANONYMOUS 1971) 6 inçlik (154 mm) kuvvet kullanılmıştır.

3.2.2.3. Hesaplama Yöntemi

Yağlarda yapılan spektrofotometrik ölçümlerden içerdikleri renk maddesi konsantrasyonu ve toprağın etkinlik değerinin hesaplanmasında KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) tarafından önerildiği gibi, adsorpsiyonda olayın bağlı olduğu ilkeleri içeren ve FREUNDLICH tarafından geliştirilen eşitlikten ve LAMBERT - BEER yasasından yararlanılmıştır. Bunun için önce LAMBERT - BEER yasasına göre geliştirilen, $N = K''$ in $1/T$ eşitliğinden gerek hamyağdaki, gerekse rengi açılan yağdaki renk konsantrasyonu ($N = c$) hesaplanmış, daha sonra elde edilen vergi, FREUNDLICH tarafından geliştirilen $x/m = K.c^n$ eşitliğinde yerine konularak optimum FF e ait K etkinlik değeri hesaplanmıştır. Ancak gene aynı araştırmacılar tarafından salık verildiği gibi, $N = c$ değerinin hesaplanmasında $K'' = 5$ olarak eşitlikte kullanılırken, gerekli n değeri $\log x/m$ ile $\log c$ arasında çizilen izotermdeki linear doğruların eğimleri hesaplanarak bulunmuştur.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Rengi açılmadan önce % geçirgenliği $T = 13.1$ ve buna göre hesaplanan renk konsantrasyonu

yonu $N = c = 10.163$ olan pamuk yağı, araştırmanın özdek ve yöntem bölümünde açıklanan deneme planına uygun olarak renk açma işlemine tabi tutulmuş ve bu örneklerde saptanan geçirgenlik değerleri ile bu değerlerden hesaplanan diğer veriler çizelge 4, çizelge 5 ve çizelge 6 da verilmiştir. Diğer yönden rengi açılmış yağlarda ölçülen % geçirgenlik (T) değerlerinden hareketle toprak tarafından tutulan renk maddesinin (x), katılan toprak niceliğine (m) oranı (x/m) ile, yağda kalan renk konsantrasyonu ($N = c$) arasındaki logaritmik ilişkiye göre çizilen ve eğimleri n olan izotermeler ise çizge 4, çizge 5 ve çizge 6 da 10, 15 ve 20 dakikalık süreler için gösterilmiştir.

Söz konusu çizelgeler (4, 5, 6) ve çizgelelerin (4, 5, 6) incelenmesinden de anlaşılacağı üzere optimum FF için hesaplanan K etkinlik değeri, renk açma işleminde uygulanan çalışma koşullarına bağlı olarak önemli derecede değişim göstermektedir. Netekim, 60°C de 10, 15 ve 20 dakika süre ile renk açma işlemi uygulanan örneklerde hesaplanan K etkinlik değerleri % 2 oranında toprakla çalışıldığında sıra ile 1.34, 2.16 ve 2.06 olarak bulunurken, bu veriler % 3 toprak oranında 1.14, 1.72 ve 1.76, nihayet % 4 toprak katılarak çalışıldığında ise 1.49, 2.11 ve 2.00 şeklinde hesaplanmıştır. Ancak renk açma işleminin 70°C de yürütülmesi halinde gerek katılan toprak oranlarının, gerekse işlem süresinin K etkinlik değeri

Çizelge 4. Optimum FF Ağartma Toprağı ile 10 Dakikalık Renk Açma İşleminin Sonra Pamukyağında Ölçülen Geçirgenlik ve Hesaplanan Diğer Veriler.

Toprak Oranı %	Sıcaklık °C	T	n	N = c	x/m	K	K ort.
2	60	71.0	2.14	1.712	4.225	1.34	
3	60	73.5	2.14	1.539	2.874	1.14	1.32
4	60	78.5	2.14	1.210	2.238	1.49	
2	70	74.0	1.84	1.506	4.329	2.05	
3	70	78.0	1.84	1.242	2.974	1.98	2.03
4	70	80.9	1.84	1.060	2.276	2.06	
2	80	69.9	1.73	1.791	4.186	1.54	
3	80	74.0	1.73	1.506	2.886	1.42	1.50
4	80	78.0	1.73	1.242	2.230	1.53	
2	90	70.0	0.92	1.789	4.190	2.45	
3	90	77.0	0.92	1.307	2.952	2.31	2.33
4	90	81.9	0.92	0.998	2.291	2.23	

rine belirgin bir etkisi söz konusu olmamaktadır. Buna karşın 80°C de yapılan denemelerde K etkinlik değerlerinde bir farklılık gözlenmekle birlikte, bu değişimle işlem süresi veya sıcaklığı arasında bir bağlantı ortaya çıkmamıştır. Gerçekten 10 dakikalık renk açma sonucu toprağın K etkinlik değeri hemen tüm toprak oranlarında yaklaşık 1.50 olarak hesaplanırken, 15 dakikalık işlem süresinde toprak oranına göre 0.87 - 1.16 oranında değişerek ortalama 1.05 bulunmuş, ancak işlem süresi 20 dakika olduğunda artarak ortalama 1.80 olarak hesaplanmıştır.

Optimum FF e ait K etkinlik değerinin 90°C de yapılan renk açma işlemi sırasında süreye bağlı olarak değişimi 10 dakikalık ağartmada ortalama 2.33 olarak hesaplanırken, 15 dakikalık işlem sonunda ortalama 2.28 ve 20 dakikalık işlem sonunda ise, ortalama 2.42 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre toprağın 90°C deki etkinliğinin de 70°C de olduğu gibi ağartma süresine bağlı olarak büyük bir farklılık göstermediği ortaya çıkmaktadır. Bu durumun başlıca nedeni, KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) tarafından belirtildiği gibi söz konusu toprakta, adsorpsiyon karakterini belir-

Çizelge 5. Optimum FF Ağartma Toprağı ile 15 Dakikalık Renk Açma İşleminin Sonra Pamukyağında Ölçülen Geçirgenlik ve Hesaplanan Diğer Veriler.

Toprak Oranı %	Sıcaklık °C	T	n	N = c	x/m	K	K ort.
2	60	72.1	1.38	1.635	4.264	2.16	
3	60	75.0	1.38	1.438	2.908	1.72	2.00
4	60	81.0	1.38	1.054	2.277	2.11	
2	70	76.5	2.60	1.338	4.412	2.07	
3	70	80.0	2.60	1.116	3.016	2.26	2.11
4	70	81.0	2.60	1.054	2.277	1.99	
2	80	76.0	4.33	1.372	4.395	1.12	
3	80	78.0	4.33	1.242	2.974	1.16	1.05
4	80	78.0	4.33	1.242	2.230	0.87	
2	90	72.5	1.38	1.608	4.278	2.22	
3	90	79.0	1.38	1.179	2.995	2.39	2.28
4	90	81.9	1.38	0.998	2.291	2.23	

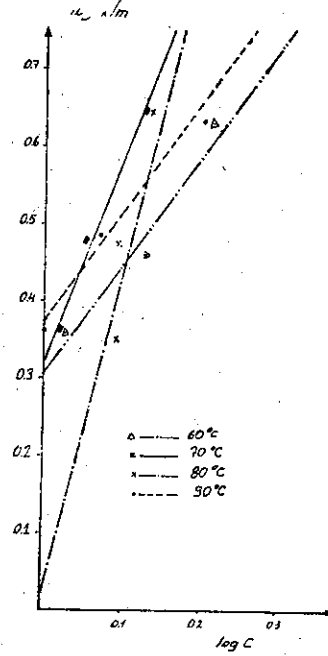
Çizelge 6. Optimum FF Ağartma Toprağı ile 20 Dakikalık Renk Açma İşleminin Sonra Pamukyağında Ölçülen Geçirgenlik ve Hesaplanan Diğer Veriler.

Toprak Oranı %	Sıcaklık °C	T	n	N = c	x/m	K	K ort.
2	60	76.0	2.41	1.372	4.395	2.06	
3	60	78.0	2.41	1.242	2.974	1.76	1.94
4	60	81.0	2.41	1.054	2.277	2.00	
2	70	77.0	2.84	1.307	4.428	2.09	
3	70	80.0	2.84	1.116	3.016	2.20	2.09
4	70	81.0	2.84	1.054	2.770	1.98	
2	80	76.0	2.54	1.372	4.395	1.97	
3	80	78.0	2.54	1.242	2.974	1.71	1.80
4	80	80.0	2.54	1.116	2.262	1.71	
2	90	72.5	1.26	1.608	4.278	2.35	
3	90	80.0	1.26	1.116	3.016	2.62	2.62
4	90	81.9	1.26	0.998	2.291	2.30	

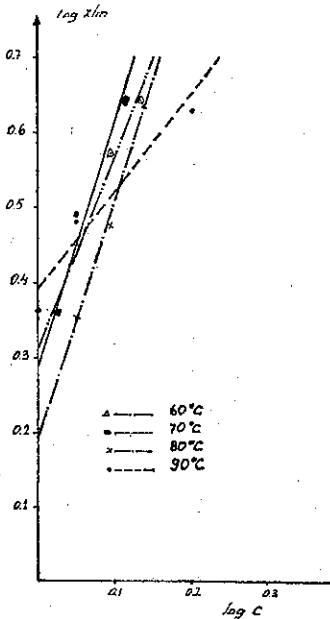
leyen n değerinin yüksek olmasıdır. Çünkü sözkonusu araştırmacılar, yüksek n değerinin renk açma işleminin başlangıcında çok etkili olduğunu, uzun süreli ağartma işlemlerinde bu etkinin kaybolduğunu belirtmektedirler. Verilen çizelgenin (4, 5, 6) ve çizgelerin (4, 5, 6) incelendiğinde de görüleceği gibi, toprak için saptanan n değeri 0.92 - 4.33 arasında değişmekte birlikte genellikle 2.0 - 2.5 civarında olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca BRIMBERG (1981) değişik topraklarla 90°C de yaptığı ağartma çalışmalarında optimum FF ağartma toprağında işlem süresine bağlı olarak etkinliğin % 2 toprak oranında 2.5 dakikaya değin, % 3 toprak oranında ise 1.5 dakikaya değin süratle değiştiğini ve tonsil çeşidi değişik topraklarda ise, bu sürenin 9 dakikaya değin uzadığını saptamıştır.

Optimum FF te saptanan K etkinlik değeri üzerine en belirgin olarak işlem sıcaklığı etkili olmaktadır. Ancak ilgili çizge ve çizelgelerde de açıkça görüldüğü gibi K etkinlik değerinin değişimi ile sıcaklık artışı veya düşüşü arasında düzenli bir ilişki sözkonusu değildir. Gerçekten ağartma işleminin yapıldığı sürelerde 70°C ve 90°C deki K etkinlik değerleri 60°C dekine kıyasla yükselme gösterirken,

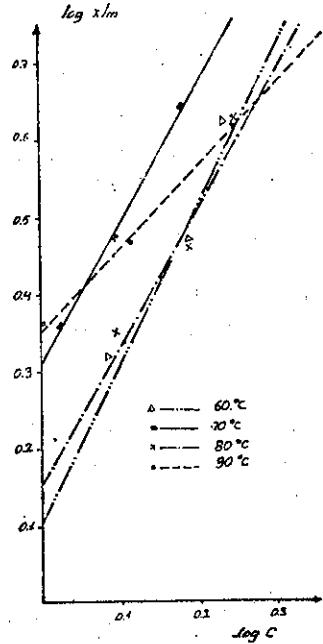
80°C de yürütülen denemeler için hesaplanan değerler 10 dakikalık deneme hariç tümünde 60°C için hesaplananın altına düşmektedir. Bununla birlikte 10 dakika süre ile ve 80°C de



Çizge 5. 15 dakikalık renk açmada saptanan verilere göre çizilen izotermier.



Çizge 4. 10 dakikalık renk açmada saptanan verilere göre çizilen izotermier.



Çizge 6. 20 dakikalık renk açmada saptanan verilere göre çizilen izotermier.

yapılan işlem için saptanan değer diğerlerine kıyasla yüksek görülüyorsa da, aynı sürede ve 70°C ve 90°C de yapılan işlemler için hesaplanandan düşük olduğu çizelge 4 te görülmektedir.

Gerek aktifleştirilmiş, gerekse doğal ağartma topraklarında renk giderici etkinin işlem sıcaklığına bağlı olarak değiştiği ve genellikle aktif topraklarda 100°C - 120°C den sonra, doğal topraklarda ise 10°C - 20°C daha yüksek sıcaklık sınırlarından sonra ağartıcı etkinin azalmaya başladığını KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968), STOUTH ve ark. (1949) nin araştırma sonuçlarına dayalı olarak belirtmektedirler. KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) ayrıca doğal topraklarda en yüksek etkinliğin 118°C - 132°C ler arasında, aktifleştirilmiş topraklarda ise en yüksek etkinliğin 100°C - 106°C ler arasında çalışıldığında sağlanabileceğini ve işlem sıcaklığı bu sınırları geçmesi halinde, aynı derecede renk açılımı sağlamak için iki katı oranda toprakla çalışmak gerektiğini bildirmişlerdir. Tarafımızdan bulunan sonuçlarda 80°C sıcaklıkta çalışıldığında toprağın renk açıcı gücünün düşme göstermesi kanımızca denemelerde kullanılan toprak oranının yüksek tutulması nedeniyle ortaya çıkmıştır. Çünkü KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) aktifleştirilmiş topraklardaki renk açma gücünün azalmaya başladığı sıcaklık sınırının katılan toprak oranı ile ters orantılı olduğunu belirtmişlerdir.

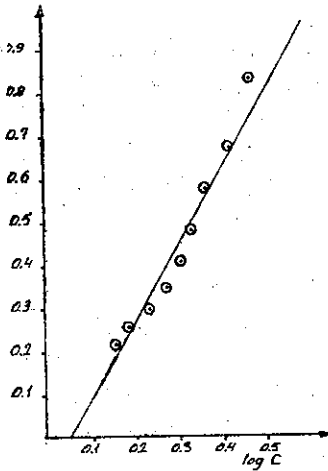
Optimum FF te K etkinlik değerinin işlem sırasında yağa katılan toprak oranına bağlı olarak değişimi hakkında, çizelge 4, 5 ve 6 da görüldüğü gibi, muhtemelen yüksek oranlarda ve sadece üç alternatif için denenmiş olması nedeniyle, kesin bir kanı edinmek mümkün olmamıştır. Bu nedenle araştırmanın ikinci aşamasında, toprak etkinliği ile katılan toprak niceliği arasında kesin bir ilişkinin var olup olmadığını saptamak amacı ile, denemelerde kullanılan toprak oranları % 1.0 - 5.0 arasında ve % 0.5 aralıklarla artırılarak incelenmiştir. Bu denemeye ilişkin olarak saptanan fotometrik ölçümler ve bu ölçümlerden hesaplanan diğer veriler çizelge 7 de, hesaplanan K etkinlik değerlerinin yağa katılan toprak oranına bağlı olarak değişimi çizge 8 de ve aynı örneklerde saptanan % geçirgenlik ve lovibond kırmızı değerlerinin değişimi ise, çizge 9 da verilmiştir.

Çizelge 7 nin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi, toprağa ait K etkinlik değeri en yüksek olarak 1.040 la % 1.0 toprak oranında, en düşük olarak ise 0.757 ile % 3.0 toprak oranında saptanmış ve Çizge 8 de görüldüğü gibi, bu değer katılan toprak oranına göre değişimi parabolik bir eğri şeklinde ortaya çıkmıştır. Ancak değişik toprak oranlarına göre log x/m ile log c değerleri arasında saptanan toplam 9 nokta çizge 7 de görüldüğü gibi, eğmi n 1.732 olan linear bir doğru oluşturmuştur. Buna dayalı olarakta 9 noktada saptanan K

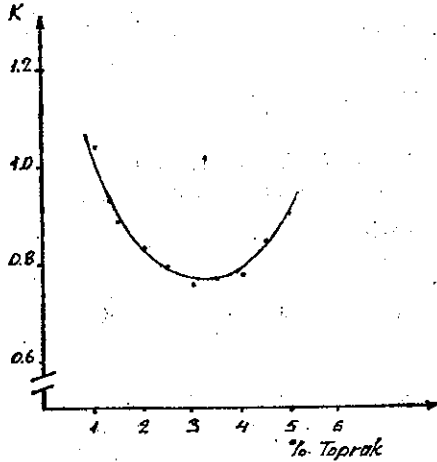
Çizelge 7. Optimum FF Ağartma Toprağından Değişik Oranlarda Kullanılarak 80°C Sıcaklıkta ve 15 Dakika Süre ile Rengi Açılan Yağda Ölçülen Fotometrik Değerler ve Hesaplanan Diğer Veriler.

Toprak Oranı %	Lovibond Kırmızısı	T	n	x/m	N = c	K
Nöt. Y.	9.9	14.3	—	—	9.725	—
1.0	7.6	55.4	1.732	6.772	2.953	1.040
1.5	6.6	59.2	1.732	4.736	2.621	0.889
2.0	5.8	62.3	1.732	3.679	2.366	0.828
2.5	5.2	64.9	1.732	3.025	2.162	0.796
3.0	4.8	66.7	1.732	2.567	2.025	0.757
3.5	4.5	68.9	1.732	2.246	1.863	0.766
4.0	4.2	70.9	1.732	2.001	1.720	0.783
4.5	4.0	73.5	1.732	1.819	1.539	0.863
5.0	3.5	75.2	1.732	1.660	1.425	0.897

etkinlik değerlerinin matematiksel ortalaması $K_{ort} = 0.845$ olarak hesaplanmıştır. BRİMBERG (1981) tarafından, ağartma toprakları ile yapılan renk açmada işlemin kinetiğini araştırmak üzere yapılan araştırmada, tonsil optimum ağartma toprağına ait K etkinlik değerinin, tarafımızdan saptandığı gibi, katılan toprak oranına bağlı olarak değiştiği ve % 0.5, % 0.75 ve % 1.0 oranlarında topraklarla çalışıldığında, K etkinlik değerinin sıra ile 0.44, 0.66 ve 0.99 olarak değiştiği belirtilmiştir.



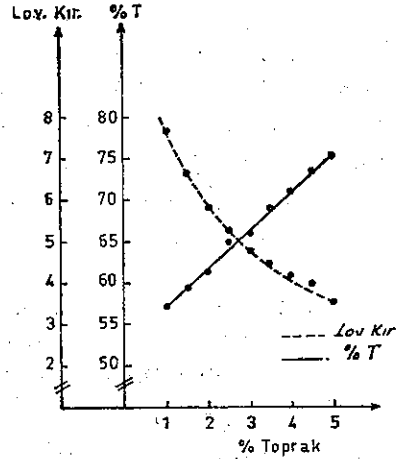
Çizge 7. Optimum FF ağartma toprağından Adsorpsiyon izotermi.



Çizge 8. Optimum FF ağartma toprağında K etkinlik değerinin işlemda kullanılan oranına göre değişimi.

Yemeklik yağların rafinasyonunda işlenen her farklı yağ partisi için gerekli toprak niceliği genellikle işletme laboratuvarlarında yürütülen bir ön deneme ile saptanır (WACHE

1964). ve değerlendirmede birinci derecede rengi açılmış yağda lovibond kırmızısı değerine bakılarak karar verilir. Diğer yönden A.O.C.S. standart yöntemlerinde belirtildiği üzere (ANONYMOUS 1971), rengi açılmış pamuk yağlarında bu değer 35 sarıya karşı 3.5 kırmızı olması gerekmektedir. Bu nedenle daha önce 35 sarıya karşı lovibond kırmızı değeri 9.9 olarak saptanan nötr pamuk yağı 80°C de ve 15 dakika süre ile, çizge 7 de belirtilen oranlarda optimum FF katılarak rengi açıldıktan sonra, toprağın etkinliği yağdaki % geçirgenliğin değişimi yanında lovibond kırmızı değerleri de saptanarak incelenmiştir. Çizge 9 da görüldüğü gibi, yağda 3.5 kırmızı değeri ancak % 5.0 toprak oranı ile çalışıldığında sağlanabilmektedir. Ancak çizge 9 un incelenmesinden de anlaşılacağı üzere, rengi açılan örneklerdeki geçirgenlik değeri toprak oranına bağlı olarak linear bir artış gösterirken, lovibond kırmızısı değerinin toprak oranına göre ters yönde düşüşü doğrusal olmayan bir değişim göstermiştir. Bununla birlikte araştırmanın K etkinlik değerini saptamaya yönelik bölümünde de deği-



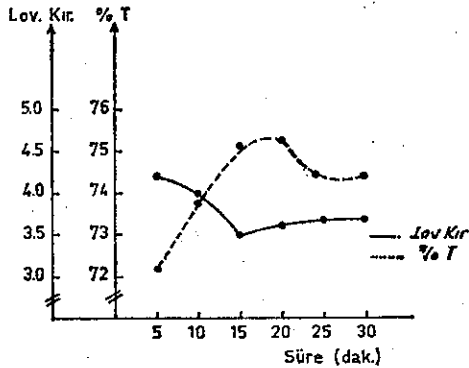
Çizge 9. Değişik oranlarda Optimum FF katılarak 15 dakika süre ile ve 80°C de rengi açılan pamukyağı örneklerinde % geçirgenlik ve lovibond kırmızı değerlerinin değişimi.

nildiği gibi, toprak etkinliğinin işlemsüresi ve sıcaklığına bağlı olarak bir değişim göstermesi, bu faktörleri artırarak toprak oranını azaltmanın mümkün olduğunu ortaya koymaktadır. Nitekim KAUFMANN ve MUKHERJEE (1968) de KING VE WHARTON (1949) tarafından yapılan

araştırmalara dayalı olarak, aktifleştirilmiş topraklar kullanıldığında vakumda çalışmak kaydı ile, pamukyağlarında 3 lovibond kırmızı değerine % 1.0 - 2.0 toprak oranı ile çalışılarak ulaşılabileceğini belirtmişlerdir. Ancak çizelge 8 ve çizge 10 da görüldüğü gibi, toprak oranının % 5.0 ve işlem sıcaklığının 80°C tutularak değişik sürelerde yürütüldüğü renk açma işlemlerinde yağdaki lovibond kırmızı değerinin 15 dakikaya değin düşerek 3.5 sınırına ulaştığı ve bu süreden sonra yükselmeye başladığı saptanmıştır. Ayrıca lovibond kırmızı değerinin artışına paralel olarak örneklerde ölçülen % geçirgenlik ise gene çizge 10 dan izlenebileceği gibi, 20 dakikaya değin yükselip, sürenin daha uzaması ile birlikte azalmaya başlamıştır.

Çizelge 8. % 5.0 Optimum FF Ağartma Toprağı Katılarak 80°C de ve Değişik Sürelerde Rengi Açılan Pamukyağı Örneklerinde % Geçirgenlik ve Lovibond Kırmızı Değerleri.

İşlem Süresi (dak.)	% Geçirgenlik T	Lovibond Kırmızısı D.
5	72.1	4.2
10	73.8	4.0
15	75.2	3.5
20	75.3	3.6
25	74.4	3.7
30	74.4	3.7

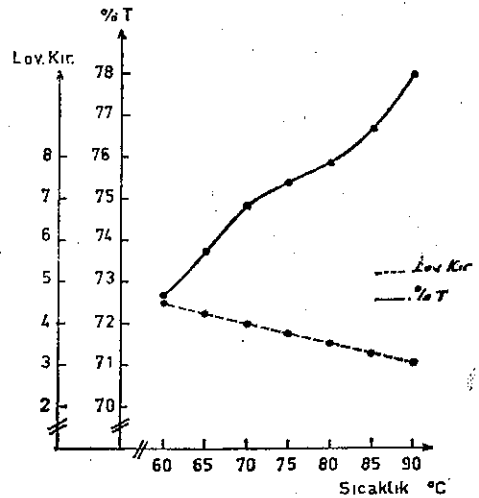


Çizge 10. % 5 Optimum FF katılarak 80°C de ve Değişik sürelerde rengi açılan pamukyağı örneklerinde % geçirgenlik ve Lovibond kırmızı değerlerinin süreye göre değişimi.

Optimum FF ağartma toprağı ile toprak oranı % 5.0 ve işlem süresi 15 dakika tutularak değişik sıcaklık derecelerinde rengi açılan örneklerde saptanan % geçirgenlik ve lovibond kırmızı değerleri Çizelge 9 ve çizge 11 de gösterilmiştir. Söz konusu çizelge ve çizgedeki verilerin incelenmesinden de anlaşılacağı üzere örneklerde saptanan lovibond kırmızı değeri sıcaklık artışı ile ters orantılı olarak düzenli bir azalış göstermekte ve 3.5 sınırına 80°C sıcaklıkta ulaşmaktadır. Sıcaklığın 90°C de ğin yükselmesi halinde, 80°C de 75.8 olan geçirgen-

Çizelge 9. % 5.0 Optimum FF Katılarak 15 Dakika Süre ile ve Değişik İşlem Sıcaklıklarında Rengi Açılan Örneklerde Saptanan % Geçirgenlik ve Lovibond Kırmızı Değerleri.

İşlem Sıcaklığı °C	% Geçirgenlik T	Lovibond Kırmızısı D.
60	72.6	4.5
65	73.5	4.2
70	74.9	4.0
75	75.5	3.7
80	75.8	3.5
85	76.7	3.2
90	78.0	3.0



Çizge 11. % 5 Optimum FF katılarak 15 dakika süreyle ve değişik sıcaklık derecelerinde rengi açılan pamukyağlarında % geçirgenlik ve lovibond kırmızı değerlerinin sıcaklığa göre değişimi.

lik değeri daha artarak 78.0 olurken, lovibond kırmızı değeri de 3.0 e kadar düşmüştür. Bu sonuçta KAUFFMANN ve MUKHERJEE (1968) tarafından belirtildiği gibi, aktifleştirilmiş topraklarla çalışılırken sıcaklık artışının yağ renginde olumsuz bir etki yaratmadığını ve sıcaklığın 100°C - 110°C ye kadar yükselmesinin, katılacak toprak oranını azaltmak yönünden yararlı olacağını ortaya koymaktadır.

Ulaşılan bu veriler ışığında, optimum FF gibi yüksek aktif topraklara ait K etkinlik değerlerinin daha duyarlı bir şekilde saptanabilmesi için, deneme koşullarındaki kıyasla daha küçük oranlarda ve daha küçük farklarla ka-

tilan toprak oranlarının değiştirilerek denemelerin düzenlenmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Çünkü FREUNLICH eşitliğinin incelenmesinden de açıkça anlaşılacağı gibi, sabit bir alınabilecek renk niceliğine karşı toprak oranının gerekenden fazla artırılması, kimi çalışma koşullarında n değerinin düşük çıkmasına da neden olmuştur. Ayrıca toprağın yağda en yüksek geçirgenlik değerini ve en düşük lovibond kırmızı değerini sağladığı işlem süre ve sıcaklığının öncelikle saptanıp, etkinlik değerinin bu koşullar altında araştırılması, K değerinin daha duyarlı olarak saptanabilmesi yönünden gerekli görülmektedir.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen Über Die Bleichaktivitaet Von Optimum FF Und Die Auswirkungen Von Verschiedenen Prozessbedingungen.

Entfaerbung, die beim Raffinieren von Speiseöle eine unentbehrliche Stufe aufweist, wird heute nur mit Hilfe von Bleicherden durchgeführt. Obwohl die türkische Industrie bei der Entfaerbung von schwerbleichbaren Ölen nur mit saeureaktivierten Erden arbeitet, können diese Adsorbentien in der Türkei noch nicht hergestellt werden. Infolgedessen müssen diese aktivierten Bleicherden stets importiert werden.

In dieser Arbeit wurde angestrebt, die Bleichaktivitaet von Tonsil optimum FF und die Faktoren, die bei der Bleichprozesse auf diese Aktivitaet Auswirkungen haben, festzustellen.

Dabei wurde zuerst unter verschiedenen Prozesabedingungen mit Hilfe einer Sorte von

K A Y N A K L A R

1. ANONYMOUS 1959. TONSIL, Highly Activated Bleaching Earths. Süd Chem. Süd-deutscher Verlag, München, 20.
2. ANONYMOUS 1971. AOCs Official and tentative Methods of the American Oil Chemists' Society. Including Additions and Revisions. Cc 13a - 43, Cc 13b - 45, Cc 13c - 50.
3. BALTES, J. 1975. Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. 159 - 163.
4. BRIMBERG, U.I. 1981. Untersuchungen Über die Kinetik des Bleichens mit Bleicherden. Fette Seifen Anstrichmittel. 83, 184 - 190.
5. HADORN, H. und K. ZÜRCHER 1966. Beurteilung von Speisölen auf Grund des

neutralisierten Baumvollsamensöl und optimum FF insgesamt 54 gebleichte Ölprobe hergestellt. Danach wurde die photometrische Werten von gebleichten Ölen ausgemessen und die Bleichaktivitaet von Optimum FF durch diese Werten berechnet.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Bleichaktivitaet von Optimum FF im erstens von der Zeitdauer und der Temperatur des Bleichprozesses beeinflusst wird. Aber veraendert sich diese Aktivitaetswerten zwischen 0.757 - 1.040, wenn die Bleichaktivitaet bei der Erdmenge von 1.0 - 5.0 % untersucht wurde. Inzwischen wurde auch festgestellt, dass die Bleichaktivitaet gegen die verbrauchte Erdmenge eine parabolische Kurve zeigt.

- UV-Differenz-Spektrums. Gebiete Lebensmittel-Untersuchung Hyg. 57, 189-231.
6. KAUFFMANN, H.P. und K.D. MUKHERJEE 1968. Neuzzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte, Die Raffination der Fette. Aschondorffsche Verlagsbuchhandlung, Münster Westf. 737 - 757.
7. PARDUN, H., E. KROLL und O. WERBER 1968. Bestimmung von Aktivitaet von Bleicherden, Insbesondere im Hinblick auf ihre Verwendung zur Qualitätsbeurteilung vegetabilischer Öle, I ve II. Fette Seifen Anstrichmittel, 70, 531 - 536 ve 643 - 648.
8. WACHS, W. 1964. Öle und Fette, II Teil, Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten, Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg, 107 - 109.