

Yerli Killerin Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Ağartma Toprağı Olarak Kullanılması

H. Erturk

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir

ÖZET: Türkiye'de bitkisel yağların ağartılması sanayiinde, yapısında bentonit olan ithal ağartma toprağı kullanılmaktadır. Yerli hammaddelerimizin değerlendirilmesi amacıyla, bu çalışmada Gümüşhane bölgesinden alınan killi toprağın ağartma toprağı olarak değerlendirilmesi ve aktifleştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesi, ithal ağartma toprağının aktivitesiyle karşılaştırılmak suretiyle yapılmıştır. Aktifleştirilmiş Gümüşhane toprağının ayçiçek yağı üzerindeki ağartma potansiyeli ölçülmüştür. Çalışmanın parametreleri toprağın yağ içindeki konsantrasyonu, ağartma zamanı ve ağartma sıcaklığının ağartma kalitesi üzerine etkileridir. Yağın rengi, serbest asit miktarı, peroksit değeri bu karşılaştırma için kalite ölçütleri olarak alınmıştır. Kilin 95 °C de 1 M hidroklorik asit ile 90 dakika aktifleştirilmesi yapılmıştır. Gümüşhane toprağının 90°C de % 1-2.5 toprak konsantrasyonu (ağırlıkça) ve 15-60 dakika ağartma süreleri içerisinde kullanımıyla, çalışmanın kapsamı içerisinde arzulanan renk ve serbest asit değerlerine ulaşılmıştır.

ABSTRACT: In Turkey, an imported bleaching earth which has bentonite in its structure has been used in vegetable oil refining industry. With the purpose of evaluating domestic earths, the evaluation and activation of the earth from Gümüşhane region was studied. The evaluation of the results was done with comparison of the activity of the imported earth. The bleaching performance of the Gümüşhane earth for the sunflowerseed oil was measured. The parameters of this study were, the effects of the concentration of the earth in oil, bleaching time and bleaching temperature on oil quality. The oil color, free fatty acid value and peroxide values were the criteria for oil quality here. The activation of the clay was done at 95 °C and 1 M hydrochloric acid for 90 minutes. By using the Gümüşhane earth at 90 °C bleaching temperature and with % 1-2.5 (by mass) earth concentration and 15-60 minutes of bleaching period, the desired color and free fatty acid values within the scope of the study were achieved.

Bu çalışma OrtaDoğu Teknik Üniversitesi'nin Gıda ve Maden Mühendisliği ortak çalışması olarak gerçekleştirilmiştir.

1. GİRİŞ

Ağartma toprakları bentonite topraklarından oluşur. Bentonite temelinde montmorillonite olan bir çeşit killi topraktır. Bentonitlerin genel karakteristikleri yumuşak, plastik yapısı beyazdan açık yeşile veya açık maviye doğru renginin havayla temas sonucu açık krem, sarı, kırmızı veya kahverengi oluşu ve dokunulduğunda yağlı ve sabunsu yapısıdır

Bentonite, aktifleştirilmiş ağartma toprağı şeklinde, içecek ve şurup endüstrisinde bir arıtma maddesi olarak kullanılmaktadır. Aktifleştirilmiş ağartma toprakları şarabın inceltitmesi (Blade ve

Boulton, 1988), biranın stabilizasyonu ve şurupların arıtılması (O'Driscoll, 1988) ve elma suyunun berraklaştırılması (Dik ve Özlgen, 1994) gibi gıda sanayilerinde kullanılmaktadır.

Pigmentlerin giderilmesi olayı daha çok kimyasal bir olay olarak açıklanmıştır (Rich, 1970) Ağartma topraklarının β -karoten adsorpsiyonunda aktif kısımlarının protonlu kısımlar ve bazı metal iyonları olduğu anlaşılmıştır (Liew ve ark., 1982). Kilin bu kısımlarının asitle yıkanma sonucu oluştuğu bilinmektedir. Asitle yıkama işlemine toprağın aktifleştirilmesi denir.

Yağlarda ağartma, belli bazı safsızlıkların adsorpsiyonu içm şart olduğu gibi tüketicinin göz zevki açısından da önemlidir Bitkisel yağlarda ağartma, basitçe ağartma toprağının ham yağla belli bir sıcaklıkta belli bir süre karıştırılması olarak açıklanabilir Ağartma işleminin performansı ağartmanın yapıldığı sıcaklık, zaman, karıştırma hızı, ve toprağın ağartma sonunda yağdan suzulmesi gibi etkenlere bağlıdır

Bu çalışmada önemli görülen parametreler toprağın yağ içindeki konsantrasyonu, ağartma zamanı ve ağartma sıcaklığıdır Ağartma sonucunda oluşan yağın kalitesinin ölçütleri de yağın rengi, serbest asit miktarı, peroksit değeri olarak alınmıştır Hedeflenen nokta ithal aktif toprağın yağdaki ağartma performansını yerli topraktan elde edilen ürünle yakalayabilmektir Böylece yerli kaynakların değerlendirilmesiyle Türk ekonomisine katkıda bulunulabilir

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Materyaller

Ham ayçiçek yağı Unilever'den (Adana) sağlanmıştır Ticari olarak kullanılan 'Tonsil', ithal aktif toprak, karşılaştırma amaçlı olarak kullanılmak üzere Unileverden sağlanmıştır Bu toprak bu çalışmada 'A' toprağı olarak anılmıştır Kullanılan kıl Gümüşhane bölgesinden hediye edilmiştir Kılın yatağı Kelkit Şıran anayolundan 15 km uzaklıktaki madenlerdir Kılın ana oluşumu sodium montmorillonittir, içindeki diğer maddeleri az miktarda cristobahte, a-quartz ve calcitedir

2.2 Metodlar

2.2.1 Aktifleştirme

Öncelikle ham toprağın dekantasyon işlemiyle kıl hancindeki parçacıkları ayırmıştır Sonra, saflaştırılmış kılı toprak, -100 mesh parça boyutuna öğütülmüştür Asitle aktifleştirme işlemi için, 166 g toprak, 1 L 1 M HCl çözeltisiyle, kondensör, mekanik karıştırıcı ve termometre donanımlı, uç-çıkışlı bir dekantör içerisinde karıştırılmıştır Dekantör sıcaklık kontrollü bir su banyosu içinde 95 ± 2 °C çalıştırılmıştır Karıştırma işlemi için 60, 90 ve 120 dk süreleri tanınmıştır Dekantörün içindekiler vakumla filtre edilerek toprak yağdan ayrılmıştır

Elde edilen toprak distile suyla asitten anndırılana kadar yıkanmıştır Elde edilen çamur 105-110 °C da kurutma fırınında kurutulmuş ve A toprağının parça boyutuna yakın bir parça boyutu elde etmek için öğütülmüştür (Obob ve Aworth, 1988 ve Zakı ve ark, 1986)

2.2.2 Ağartma

Aktifleştirilmiş toprak ve yarı-işlenmiş ham ayçiçek yağı yukarıda açıklanan uç-çıkışlı dekantörde belirli oranlarda karıştırılmıştır Toprağın yağla kütlece oranları 0,5, 1, 0,1, 5, 2, 5 (%) olarak belirlenmiştir Ağartma işlemi toprak yağ karışımının 100 rpm karıştırma hızıyla 20 mm Hg vakum oluşturulmuş ortamda belirli sıcaklıkta tutulması şeklinde yapılmıştır Denenen ağartma sıcaklıkları 90 ve 100 °C olarak alınmıştır Bu koşullarda farklı ağartma zamanları da denenmiştir Bunlar 15, 30 ve 60 dk dir Son olarak ağartılmış yağ toprağından vakum filtresiyle süzmek yoluyla ayrılmıştır

2.3 Analizler

2.3.1 Renk Ölçümü

Renk ölçümü için görsel analiz metodu Lovibond Tintometre kullanılarak yapılmıştır Yağ, renk ölçümü için tintometre içerisinde 10 mml'lik bir ölçüm küvetine konulup ışık kaynağı onüne yerleştirilir Rengin tanımlanması hazne içindeki referans filtreler göre yapılır Rengin tanımlanması kırmızı ve sarı renk filtrelerinin en uygun birleşimini bularak olur Renk ölçümü sonuçları Lovibond sarısı ve kırmızısı olarak belirtilir

2.3.2 Serbest Yağ Asidi Ölçümü

Yağdaki serbest yağ asidi miktarı, etanol-dietileter çözeltisinde çözülmüş yağın 0,1 N alkollü KOH çözeltisine karşı titrasyonu şeklinde yapılır Yüzde serbest yağ asidi olarak bildirilir (Anonim, 1975)

2.3.3 Peroksit Değeri Ölçümü

Yağların peroksit değeri 0,01 N sodyum tiyosulfata karşı titrasyonla bulunur (Anonim, 1981)

2.3.4 Yüzey Alan Ölçümü

Aktifleştirilmiş toprakların yüzey alanı ölçümleri OrtaDoğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği

Bölümünde yapılmıştır. Kullanılan cihaz (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2000 System Micromeritics olup yüzey alanı sonuçların B.E.T. olarak verir.

3. DENEYSONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Asitle aktifleştirme kilin yüzey alanında artış sağlar. Belli bir sıcaklığa kadar yüzey alanında artış olmakla birlikte bir noktadan sonra kilin yapısında fazla asitle yıkanmadan dolayı çökme olduğu için yüzey alanının düştüğü gözlenmiştir (Kolta ve ark. 1976). Ağartma çalışmalarında öncelikle, aktifleştirilmiş toprakların yüzey alanı ölçümleri üzerine toprakların ağartma yetenekleri değerlendirilmiştir. 1 L 1 M HCl ile 60, 90 ve 120 dk. muamele edilmiş toprakların B.E.T. yüzey alanı sonuçları, sırasıyla 42.35,44.03 ve 41.49 m²/ g olarak bulunmuştur (çizelge 1). En yüksek yüzey alanı olan aktif toprak (90 dk. muamele edilmiş olan) çalışmalar için seçilmiştir. Aktifleştirilmiş toprağın parça boyutu çizelge2 de verildiği gibidir.

Çizelge 1 .Aktifleştirilmiş toprağın yüzey alanı sonuçları (B.E.T.)

Aktifleştirme zamanı (dk.)	Yüzey alanı (m ² /g)
0	27.91
60	42.35
90	44.03
120	41.49

Çizelge 2. Aktifleştirilmiş toprağın parça boyutu dağılımı

mesh	micron	% dağılımı
+100		r.2
-100+150	147	2.96
-150+200	104	8.83
-200+270	74	11.52
-270+325	53	5.86
-325+400	44	4.81
-400	38	64.82

Ağartma deneylerinin sonuçlarında yağın rengi, serbest yağ asidi ve peroksit değerlerine bakılmıştır. Yağın ağartmadan önceki özellikleri çizelge3 te verilmiştir. Sonuçlar 90 °C de 1 % 'A' toprağıyla yarım saat muamele sonucu ağartılmış yağın özellikleriyle (çizelge4) karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.Yan-ışınmış yağın ağartmadan önceki özellikleri

Ağartılmış yağın özellikleri	
Serbest yağ asidi (%)	0.035
Peroksit değeri	31
Renk (Lovibond)	0.3 kırmızı& 2.0 san

Çizelge 4. Ağartılmış yağın özellikleri 1 (%) konsantrasyonlu 'A' toprağıyla 90 °C ağartma sıcaklığı ve 30 dk. ağartma işlemi sonucunda

Ağartılmış yağın özellikleri	
Serbest yağ asidi (%)	0.078
Peroksit değeri	12
Renk (Loyibond)	0.2 kırmızı& 1.0 san

1 L 1 M HCl ile 90 dk. süreyle aktifleştirilmiş toprakla yapılan deneylerde çeşitli ağartma sıcaklıkları ve süreleri ile toprak konsantrasyonları •denenmiştir. 90 °C de 15, 30, 60 dk. ağartma zamanları ve 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.5 % toprak konsantrasyonlarının ağartma üzerine etkileri çalışılmıştır.

Ağartma deneyi sonuçlarının gösterildiği şekiller makalenin sonuna eklenmiştir (Şekil 1,2,3). 90 °C de 30 dk. ağartma sonucu elde edilen renkler 0.5 % hariç bütün konsantrasyonlarda A toprağıyla elde edilen renkten açık olmuştur (Sekili). Bu istenilen sonuçlardan biridir. 0.5 % konsantrasyonla ise istenenden koyu renkler elde edilmiştir. Bunun sebebi toprak miktarının gerekli olandan az olarak kullanılmasının göstergesi olabilir. Nitekim, 1% konsantrasyonla 30 dk. ağartma daha iyi sonuç vermiştir. Elde edilmiş rengin A toprağıyla aynı koşullarda elde edilen renkten daha açık olması tatmin edicidir.

Sabit sıcaklıkta 90°C de, sabit toprak konsantrasyonuyla yapılan çalışmalarda, zamanın 30 dakikaya kadar arttırıldığında renk açılmasında minimum (en açık renk) değerler elde edilmiştir (sekili). Bu da ağartma sırasında gerçekleşen pigment adsorpsiyonu olayının artan temas süresiyle artmasındandır. Ama bir noktadan sonra (30 dk.) renk kararması oluşmuştur. Ağartmayı etkileyen bazı negatif faktörler bazı pigmentlerin oksidasyonu ve okside olmuş pigmentlerin stabilizasyonu sonucu rengin kararması olarak bildirilmiştir (Mounts, 1981).

Bu eğilimin peroksit değerleriyle paralel olarak yumduğu de gözlenmiştir yani 30 dk. ağartma suresinden sonra peroksit değerlerinin de arttığı görülmüştür (çizelge 2).

Ağartılmış yağların peroksit değerlerine bakıldığında özetle sabit bir ağartma sıcaklığı ve ağartma zamanı alındığında, toprak konsantrasyonunda artışla birlikte renkteki açılmanın bazı pigmentlerin oksidasyonu ile birlikte oluştuğu söylenebilir. 0.5 % toprak konsantrasyonu oksidasyona yetecek kadar yüksek miktar olmadığından peroksit değerini düşük tutmuş - olabilir ancak 1-2.5 % toprak konsantrasyonları peroksit değerlerini arttırmıştır. Oksidasyon ve renk değişimi reaksiyonları kompleks reaksiyonlardır, oksidasyon ve ısının yağlara sarı-kırmızı rengi veren karotenoid maddelerini açtığını fakat aynı zamanda bu koşulların bazı yeni pigmentleri de oluşturduğu bildirilmiştir (Mounts, 1981).

Ağartılmış yağlardaki serbest yağ asitleri 90 °C ağartma sıcaklığında sabit bir toprak konsantrasyonu alındığında ağartma sıcaklığındaki artışla birlikte artmıştır (şekil 3) Asitle aktifleştirme sonucu oluşan kilin asitliğindeki artışa bağlı olarak serbest yağ asitlerinde artış olması beklendiği gibidir (Richardson, 1978) Toprakla yağın temas süresinin artması yağ asitlerinin oluşumunun artmasına sebep olmuştur. Aynı zamanda toprak konsantrasyonunun artması ile de serbest yağ asitlerinde artış olmuştur. Bu da toprağın asit bölgelerinin miktarının artmasının yağ asitlerinin oluşumunun sonucudur.

Sıcaklık 100 °C ye arttırıldığında 90 °C de aynı toprak konsantrasyonu ile yapılan çalışmaya göre daha az surede daha fazla ağartma sağlanmıştır (çizelgeler 5 ve 6). Yüksek sıcaklıkta topraktaki su miktarının daha hızlı uçmasına bağlı olarak pigmentlerin adsorpsiyonu daha iyi olmuş olabilir (Richardson, 1978). 1% konsantrasyon ve 30 dk. ağartma suresine kadar elde edilen renkler tatminkar olup bu noktada serbest yağ asidi miktarı da kabul edilebilir miktarda olduğu için serbest yağ asidi miktarını daha fazla arttırmamak için deneylere devam edilmemiştir.

Çizelge 5. Ağartılmış yağın özellikleri aktifleştirilmiş toprakla 100 °C ağartma sıcaklığı ve 10 dk. ağartma işlemi sonucunda

Ağartılmış yağ özellikleri	Toprak konsantrasyonu (%)	
	0.5	1.0
Serbest yağ asidi (%)	0.05	0.071
Peroksit değeri	25	24
Renk (Lovibond)	0.2kırmızı & 0.8 san	0.2kırmızı & 0.8 sarı

Çizelge 6. Ağartılmış yağın özellikleri aktifleştirilmiş toprakla 100 °C ağartma sıcaklığı ve 30 dk. ağartma işlemi sonucunda

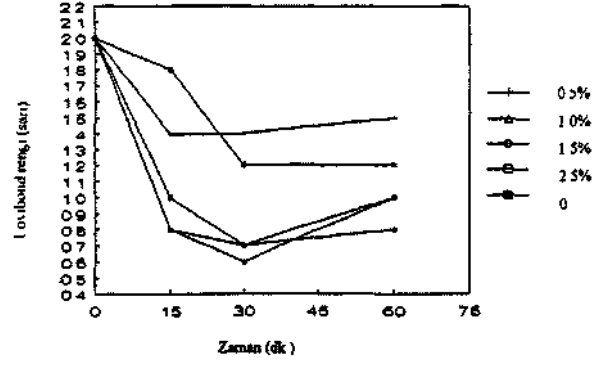
Ağartılmış yağ özellikleri	Toprak konsantrasyonu (%)	
	0.5	1.0
Serbest yağ asidi (%)	0.055	0.078
Peroksit değeri	29	28
Renk (Lovibond)	0.2kırmızı & 0.8 san	0.2kırmızı & 0.7 sarı

Bu çalışmanın sonuçlarını özetlemek gerekirse Türkiye'nin kaynaklarının aktifleştirilmesi yoluyla bitkisel yağların ağartılmasında kullanılması mümkündür denebilir. Deneysel sonuçların sanayiye uygulanmasına çalışılmalıdır. Gümüşhane'den getirilen toprağın 95 °C de 1 M HCl ile aktifleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Bu aktif toprakla 90 °C de 1-2.5% (ağırlıkça) toprak konsantrasyonu ve 15-60 dk ağartma süresiyle, bu çalışmanın çerçevesi içerisinde, kabul edilebilir renk ve serbest yağ asidi miktarlarına ulaşılmıştır.

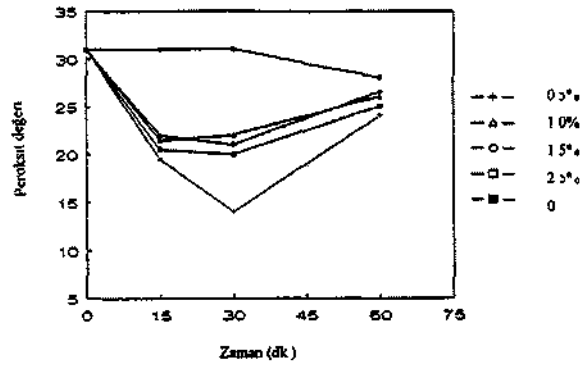
4. KAYNAKLAR

- Anonim, 1975. Bitkisel Yağlar, T.S. 894, UDK. 665.014, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
 Anonim, 1981. Bitkisel Yağlar, T.S. 1065, UDK 665.3, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
 Blade W.H. and Boulton R., 1988. Adsorption of protein by bentonite in a model wine solution. *American Journal of Enology and Viticulture*.

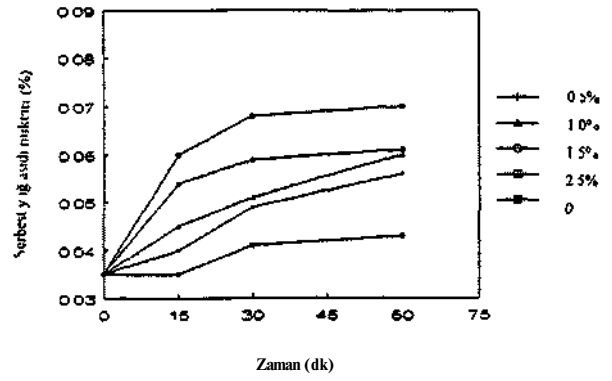
- Dik T. and Özilgen M., 1994. Rheological behavior of bentonite apple juice dispersions. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*.
- Kolta, G.A. et al., 1976. Evaluation of capacity of acid leached egyptian bentonites, *Journal of appliedchemistry and biotechnology*.
- Liew, K.Y. et al., 1982. Adsorption of B-carotene:II On cation exchanged bleaching clays.
- .MOCS.Mounts, T.L., 1981. Chemical and physical effects of processing fats and oils. *JAACS*.
- Oboh, A.O. and Aworth, O.C., 1988. Resarch note: Laboratory trials on bleaching palm oil with selected acid activated nigérian clays. *Food chemistry*.
- O'Driscoll, M. 1988. Bentonite over capacity in need of markets. *Industrial minerals*.
- Rich A.D. 1970. Some fundamental aspects of bleaching. *JAACS*.
- Richardson L.L., 1978. Use of bleaching clays in processing edible oils. *JAACS*
- Zaki M.I., 1986. Acid leaching and consequent pore structure and bleaching capacity modifications of egyptian clays. *Colloids & surfaces*.



Şekil 1 Ağartılmış yağların 90 oC ağartma sıcaklığında renklerinin zamana göre değişimi



Şekil 2 Ağartılmış yağların 90 oC ağartma sıcaklığında peroksit değerinin zamana göre değişimi



Şekil 3 Ağartılmış yağların 90 oC ağartma sıcaklığında serbest yağ asidi miktarının zamana göre değişimi