

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AYÇİÇEK YAĞININ FARKLI AĞARTMA TOPRAKLARI İLE
ULTRASES DESTEKLİ AĞARTMA İŞLEM KOŞULLARININ
OPTİMİZASYONU**

Sedef AYDIN

**Danışman
Prof. Dr. Gülcan ÖZKAN**

**II. Danışman
Dr. Öğretim Üyesi Halime PEHLİVANOĞLU**

**DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA- 2024**



© 2024 [Sedef AYDIN]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Ayçiçek Yağı ve Özellikleri	4
2.2. Dünya ve Türkiye’de Ayçiçeği Bitkisinin ve Yağının Yeri	5
2.3. Ayçiçek Yağının Bileşimi	7
2.4. Yağların Rafinasyonu	9
2.4.1. Zamksı maddelerin giderilmesi (gam giderme)	11
2.4.2. Nötralizasyon	13
2.4.3. Renk açma işlemi (dekolorizasyon)	14
2.4.4. Vinterizasyon (soğuklatma)	15
2.4.5. Deodorizasyon.....	15
2.5. Ağartmayı Etkileyen Faktörler	16
2.5.1. Kullanılan ağartma toprağı ve özellikleri.....	16
2.5.1.1. Bentonit ağartma toprağının yapısı	18
2.5.1.2. Ağartma topraklarının dünya ve Türkiye’deki yeri	21
2.5.1.3. Ağartma topraklarının aktifleştirilmesi.....	22
2.5.1.4. Ağartma işleminde adsorpsiyon.....	23
2.5.1.5. Adsorpsiyon izotermi.....	24
2.5.2. Sıcaklık.....	28
2.5.3. İşlem Süresi.....	28
2.5.4. Ağartma yönteminin etkisi	29
2.6. Kaynak Özetleri	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1. Materyal	45
3.2. Yöntem.....	45
3.2.1. Serbest Yağ Asitliği (%)	45
3.2.2. Peroksit Analizi	46
3.2.3. <i>p</i> -Anisidin Değeri.....	47
3.2.4. TOTOX değeri.....	47
3.2.5. Renk Analizi.....	48
3.2.6. Renk Giderim Oranı	49
3.2.7. %Yağ Verimi.....	49
3.2.8. Ağartma İşleminin Optimizasyonu	49
3.2.9. Konvansiyonel Ağartma İşlemi	53
3.2.10. Ultrasonik Ağartma İşlemi	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	56
4.1. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılmış yağ örneklerinin fizikokimyasal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi..	57
4.1.1. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği (%) değerlerinin incelenmesi.....	58

4.1.2. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağlarının peroksit değerlerinin incelenmesi	61
4.1.3. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağlarının <i>p</i> -anisidin değerlerinin incelenmesi	63
4.1.4. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağlarının TOTOX değerlerinin incelenmesi	65
4.2. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılmış yağların renk ve yağ verimi analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	67
4.2.1. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin sarılık renk değerlerinin ve sarılık renk giderim oranlarının incelenmesi	68
4.2.2. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağlarının kırmızılık renk değerlerinin ve kırmızılık renk giderim oranlarının incelenmesi	70
4.2.3. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin yağ verim oranlarının incelenmesi.....	73
4.2.4. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin A446 değerlerinin RGO'nun incelenmesi	75
4.3. Ayçiçek Yağının Madur CP 312 ile Ağartma Koşullarının Optimizasyonu ve Model Doğrulanması.....	77
4.3.1. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin renk giderim oranı üzerine etkisi.....	79
4.3.2. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin verim oranı üzerine etkisi	80
4.3.3. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin KRGÖ üzerine etkisi	83
4.3.4. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin SRGO üzerine etkisi.....	85
4.4. Tonsil OPT 210 FF Ağartma Toprağı ile Ağartılmış Yağların Fizikokimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	88
4.4.1. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği (%) değerlerinin incelenmesi.....	90
4.4.1. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin peroksit değerlerinin incelenmesi	92
4.4.2. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin <i>p</i> -anisidin değerlerinin incelenmesi.....	94
4.4.3. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin <i>p</i> -anisidin değerlerinin incelenmesi.....	90
4.4.4. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin TOTOX değerlerinin incelenmesi	90
4.5. Tonsil OPT 210 FF Ağartma Toprağı ile Ağartılmış Yağların Renk ve Yağ Verimi Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	99
4.5.1. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık renk değerlerinin ve sarılık renk giderim oranlarının incelenmesi	100
4.5.2. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin sarılık renk değerlerinin ve sarılık renk giderim oranlarının incelenmesi	102

4.5.3. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin A ₄₄₆ değerlerinin RGO'nun incelenmesi	106
4.6. Ayçiçek Yağının Tonsil OPT 210 FF ile Ağartma Koşullarının Optimizasyonu ve Model Doğrulanması.....	108
4.6.1. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan yağlarda işlem parametrelerinin renk giderim oranı üzerine etkisi	110
4.6.2. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan yağlarda işlem parametrelerinin yağ verim oranı üzerine etkisi.....	111
4.6.3. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan yağlarda işlem parametrelerinin KRGÖ üzerine etkisi	114
4.6.4. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan yağlarda işlem parametrelerinin SRGO üzerine etkisi.....	115
4.7. Ultrasonik Ağartma Yönteminin Konvansiyonel Yöntem ile Karşılaştırılması	116
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	119
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ.....	131

ÖZET

Doktora Tezi

AYÇİÇEK YAĞININ FARKLI AĞARTMA TOPRAKLARI İLE ULTRASES DESTEKLİ AĞARTMA İŞLEM KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Sedef AYDIN

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülcan ÖZKAN

II. Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Halime PEHLİVANOĞLU

Bitkisel yağ sektörünün en önemli bitkilerinden biri olan ayçiçeği, dünyada ve ülkemizde önemli bir pazar payına sahiptir. Ekstraksiyonla elde edilen ham ayçiçek yağı safsızlık içeriğinden dolayı tüketiciler tarafından doğrudan kullanılamamaktadır. Bu nedenle, ham yağların mümkün olan en az biyo-aktif bileşen ve yağ kaybıyla safsızlıkların giderilmesi için rafinasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Rafinasyonun en önemli aşamalarından biri olan renk açma (ağartma) işlemi, sabun kalıntılarının, fosfatitlerin, pigmentlerin, iz miktardaki metallerin adsorbanlar ile yağdan uzaklaştırılmasıdır. Son yıllarda geleneksel ağartma yönteminin sıcaklık ve süre gibi proses parametrelerinin optimizasyonu ile sürecin iyileştirilmesine yönelik yenilikçi yöntemler uygulanmaktadır. Bu yenilikçi yöntemlerden biri olan ultrases teknolojisi ile ağartma süresi kısalırken, proseste minimum yağ kaybı sağlanabilmektedir.

Bu kapsamda mevcut tez çalışmasında, ayçiçek yağının ağartılmasında farklı fizikokimyasal özellikte iki farklı ağartma toprağı kullanılarak (Madur CP 312 ve Tonsil 210 FF) ultrasonik ve konvansiyonel ağartma işlemi gerçekleştirilmiş ve farklı ağartma topraklarının ve ultrasonik yöntemin etkinliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Konvansiyonel ağartmaya alternatif olarak uygulanan ultrasonik ağartma yönteminde ön denemeler ile sıcaklık (50°C ve 90°C), işlem süresi (5-20 dk), ağartma toprağı miktarı (0.5-2.5 g/100 g yağ) proses koşulları olarak belirlenmiş ve Box-Behnken tasarımı kullanılarak deneme deseni oluşturulmuştur. Konvansiyonel ve ultrases destekli ağartma işlemi ile elde edilen yağ örneklerinin; serbest yağ asitliği (SYA), peroksit değeri (PD), *p*-anisidin ve TOTOX değerlerinin yanısıra kırmızılık ve sarılık renk değerleri, renk giderim oranı (RGO) ve yağ verimi (%) belirlenmiştir. Yanıt Yüzey Metodu (RSM) ile yapılan optimizasyon işlemi için yanıt değerler kırmızılık renk giderim oranı (KRGO), sarılık renk giderim oranı (SRGO), yağ verimi (%) ve RGO olarak belirlenmiş ve optimum ağartma toprağı miktarı (TM), ultrases gücü (UG), ağartma süresi (US), sıcaklık (T) değerleri tespit edilmiştir.

Ultrasonik ve konvansiyonel ağartma yöntemleri karşılaştırıldığında hem Madur CP 312 hem de Tonsil 210 FF ile ağartılan örneklerde KRGÖ, SRGÖ, RGO ile yağ verimi ultrases destekli ağartma uygulamalarında daha yüksek bulunmuştur ($p \leq 0.05$). KRGÖ değerleri; ultrases destekli ağartma uygulanan yağlarda Madur CP 312 ile Tonsil OPT 210 FF için sırasıyla %60 ve ise %77.14 için bulunurken, kontrol grubunda %31.43 ve %62.86 olarak saptanmıştır. Madur CP 312 için optimum işlem koşulları; 2.4 g toprak, 60P ultrases genliği, 5.5 dk süre ile 50°C sıcaklık ve Tonsil OPT 210 FF için ise 1.95 g toprak, 60P ultrases genliği, 13.35 dk süre ile 50°C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Ultrases destekli ağartmada Tonsil OPT 210 FF kullanılan örneklerde süre bakımından %55.5, Madur CP 312 ağartma toprağı için ise %81.67 oranında avantaj sağlanmıştır. Ağartma sıcaklığı bakımından ise, 90°C'de gerçekleştirilen konvansiyonel ağartma sıcaklığı, ultrases uygulaması ile 50°C'ye düşürülerek, sıcaklıkta %44.4 oranında kazanım elde edilmiştir.

Tez sonuçlarına göre ultrases destekli ağartma işleminin konvansiyonel yönteme kıyasla, ayçiçek yağının rengini iyileştirdiğı, işlem süresi ve sıcaklığını düşürerek enerji tüketimini azaltabileceğı tespit edilmiştir. Ayçiçek yağının ağartılmasında çevre dostu ultrases teknolojisi kullanımı, endüstride uygulanan ağartma prosesinin iyileştirilmesine önemli oranda katkı sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Ayçiçek yağı, ağartma, ultrases, konvansiyonel, Box-Behnken, Yanıt Yüzey Metodu.

2024, 133 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

OPTIMIZATION OF ULTRASOUND-ASSISTED BLEACHING PROCESS CONDITIONS OF SUNFLOWER OIL WITH DIFFERENT BLEACHING EARTHS

Sedef AYDIN

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Gülcan ÖZKAN

Co-Supervisor: Asst. Dr. Halime PEHLİVANOĞLU

Sunflower, one of the most important crops in the vegetable oil industry, holds a significant market share both globally and in our country. The crude sunflower oil obtained by extraction cannot be directly consumed due to its impurity content. Therefore, crude oils must undergo refining to remove impurities with minimal loss of bioactive components and oil. One of the most crucial stages in refining, the bleaching process, involves the removal of soap residues, phosphatides, pigments, and trace amounts of metals from the oil using adsorbents. In recent years, innovative methods have been introduced to enhance the bleaching process by optimizing parameters such as temperature and time in the conventional method. One of these methods, ultrasound technology, shortens the bleaching time and minimizes oil loss during the process.

In this context, in the current thesis study, ultrasonic and conventional bleaching processes were performed using two different bleaching clays with distinct physicochemical properties (Madur CP 312 and Tonsil 210 FF) for the bleaching of sunflower oil. The study aimed to evaluate the effectiveness of different bleaching clays and the ultrasonic method. In the ultrasonic bleaching method, applied as an alternative to conventional bleaching, process conditions such as temperature (50°C and 90°C), process time (5-20 minutes), and bleaching clay amount (0.5-2.5 g/100 g oil) were determined through preliminary trials, and an experimental design was created using the Box-Behnken design. Free fatty acidity (FFA), peroxide value (PV), *p*-Anisidine and TOTOX values, along with the redness and yellowness color values, color removal rate (RGO), and oil yield (%) of the oil samples obtained from the ultrasound-assisted bleaching process were measured. For the optimization process conducted using the Response Surface Method (RSM), the response variables were defined as the redness color removal ratio (KRGO), yellowness color removal ratio (SRGO), oil yield (%), and total color removal ratio (RGO). The optimum values for bleaching clay amount (TM), ultrasound power (UG), bleaching time (US), and temperature (T) were determined.

When ultrasonic and conventional bleaching methods were compared, the oil yields and KRG0, SRGO, and RGO values were significantly higher in ultrasound-assisted bleaching applications for samples bleached with both Madur CP 312 and Tonsil 210 FF ($p \leq 0.05$). KRG0 values were 60% and 77.14% for Madur CP 312 and Tonsil OPT 210 FF oils bleached with ultrasound, respectively, whereas in the control group, they were 31.43% and 62.86%. The optimum process conditions for Madur CP 312 were determined as 2.4 g of bleaching clay, 60% ultrasound amplitude, 50°C temperature for 5.5 minutes. For Tonsil OPT 210 FF, the optimum conditions were 1.95 g of bleaching clay, 60% ultrasound amplitude, 50°C temperature for 13.35 minutes. In ultrasound-assisted bleaching, a 55.5% reduction in processing time was achieved for samples using Tonsil OPT 210 FF, and an 81.67% reduction was achieved for Madur CP 312 bleaching clay. Regarding bleaching temperature, the conventional temperature of 90°C was reduced to 50°C with ultrasound application, resulting in a 44.4% decrease in temperature.

According to the thesis results, the ultrasound-assisted bleaching process improves the color of sunflower oil compared to the conventional method and reduces energy consumption by decreasing both process time and temperature. The application of environmentally friendly ultrasound technology in the bleaching of sunflower oil is expected to significantly enhance the industrial bleaching process.

Keywords: Sunflower oil, bleaching, ultrasound, conventional, Box-Behnken, Response Surface Method.

2024, 133 pages

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca sürecin başından sonuna kadar bilgi ve tecrübesi ile yardımcı olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli hocam Prof. Dr. Gülcan ÖZKAN'a teşekkür ederim. Tez çalışmamın planlanmasından, materyal teminine kadar her aşamasında yardımlarını, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli eş danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Halime PEHLİVANOĞLU'na teşekkür ederim.

Araştırmanın yürütülmesinde, laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Dr. Merve Seçil BARDAKÇI'ya, Dr. Mustafa ÖZÇELİK'e, Arş. Gör. Dr. Salih EROĞLU'ya, Dr. Öğretim Üyesi Şerife ÇEVİK'e, Dr. Mehmet AKSU'ya ve Arş. Gör. Ayşe BIYIKLI ÖZÇELİK'e teşekkür ederim. Ayrıca, laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan, her zaman destekleyici tavrını hissettiğim çok değerli hocam Prof. Dr. Erkan KARACABEY'e teşekkür ederim.

Doktora sürecim boyunca 100/2000 YÖK Doktora Bursu ile maddi destek almamı sağlayan YÖK'e ve bu desteğin uygulanmasına vesile olanlara teşekkür ederim.

Tez çalışmamı FDK-2020-7447 No'lu proje kapsamında destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Çalışma kapsamında veri üretimi ve analizleri ile ilgili konularda bilgilerinden yararlandığım "TÜBİTAK-2237 Doğa Bilimlerinde İstatistiksel Modelleme Teknikleri ve Uygulamaları" (Etkinlik no: 1129B37192201222) isimli etkinliği düzenleyen Prof. Dr. Kürşad ÖZKAN ve Prof. Dr. Gamze ÖZEL KADILAR başta olmak üzere emeği geçenlere teşekkür ederim.

Yine tez çalışmasında verilerin değerlendirilmesi için yararlandığım "TÜBİTAK-2237-A Fen Bilimleri ve Mühendislik Uygulamaları İçin Excel" (Etkinlik no: 1129B3729100408) isimli eğitim etkinliğini düzenleyen Prof. Dr. Erkan KARACABEY ve Prof. Dr. Sencer BUZRUL olmak üzere emeği geçenlere teşekkür ederim.

Ayrıca; beni bu günlere getiren, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme, sabır ve iyi niyetiyle her zaman desteğini arkamda hissettiğim aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sedef AYDIN
ISPARTA, 2024

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Ayçiçeği Bitkisinin Görüntüsü	5
Şekil 2.2. 2023/2024 yılına ait ülkelere göre Ayçiçek yağı ihracat dağılımı	6
Şekil 2.3. 2011-2022 yılları arasında Türkiye’de ayçiçek üretiminin dağılımı (FAO, 2023)	7
Şekil 2.4. Montmorillonitin kimyasal yapısı (Ceramic Recipes, 2024)	18
Şekil 2.5. Ham bentonit ve bentonit ağartma toprağının görüntüsü	19
Şekil 2.6. Bentonitin yapısal geometrisi (Pourhakkak vd., 2021)	19
Şekil 3.1. Lovibond Tintometre PFXi 880/L modeline ait görüntü	48
Şekil 3.2. Konvansiyonel ağartma işlemine ait akış şeması	54
Şekil 3.3. Ultrases destekli ağartma işlemine ait akış şeması	55
Şekil 4.1. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SYA (%) pareto diyagramı	61
Şekil 4.2. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin peroksit değerlerine ait pareto diyagramı	63
Şekil 4.3. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin <i>p</i> -anisidin değerlerine ait pareto diyagramı	65
Şekil 4.4. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin TOTOX değerlerine ait pareto diyagramı	67
Şekil 4.5. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO değerlerine ait pareto diyagramı	70
Şekil 4.6. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGÖ değerlerine ait pareto diyagramı	72
Şekil 4.7. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranlarına ait pareto diyagramı	74
Şekil 4.8. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin renk giderim oranlarına ait pareto diyagramı	77
Şekil 4.9. Ayçiçek yağı ağartma koşullarının optimizasyon grafiği (Madur CP 312)	78
Şekil 4.10. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin RGO üzerine işlem parametrelerinin etkisi	80
Şekil 4.11. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases süresi ve toprak miktarının etkisi	81
Şekil 4.12. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisi	82
Şekil 4.13. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases genliği ve toprak miktarının etkisi	83
Şekil 4.14. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGÖ üzerine toprak miktarı ve ultrases genliğinin etkisi	84
Şekil 4.15. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGÖ üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi	84
Şekil 4.16. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGÖ üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisi	85
Şekil 4.17. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO üzerine toprak miktarı ve ultrases genliğinin etkisi	86
Şekil 4.18. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi	87

Şekil 4.19. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisi.....	88
Şekil 4.20. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin SYA (%) pareto diyagramı.....	92
Şekil 4.21. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin peroksit değerlerine ait pareto diyagramı.....	94
Şekil 4.22. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin <i>p</i> -anisidin değerlerine ait pareto diyagramı.....	96
Şekil 4.23. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin TOTOX değerlerine ait pareto diyagramı.....	98
Şekil 4.24. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGO değerlerine ait pareto diyagramı	102
Şekil 4.25. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO değerlerine ait pareto diyagramı	104
Şekil 4.26. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranlarına ait pareto diyagramı	106
Şekil 4.27. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin RGO değerlerinin pareto diyagramı.....	108
Şekil 4.28. Tonsil 210 FF ağartma toprağının kullanıldığı ultrases destekli ağartma yöntemi deneme noktalarının optimizasyon grafiği.....	110
Şekil 4.29. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin RGO üzerine ultrases süresi ve toprak miktarının etkisi.....	111
Şekil 4.30. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases süresi ve toprak miktarının etkisi	112
Şekil 4.31. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisi	113
Şekil 4.32. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases genliği ve toprak miktarının etkisi	114
Şekil 4.33. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGO üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi.....	115
Şekil 4.34. Tonsil 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi.....	116

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Üç farklı ayçiçeği türünün tipik yağ asidi bileşimi (%)	8
Çizelge 2.2. Ham yağlarda rafinasyon aşamaları ve uzaklaştırılan safsızlıklar	10
Çizelge 2.3. Bentonitin 2023 yılına ait dünya rezervleri	20
Çizelge 2.4. Ayçiçek yağının ağartılması ile ilgili yapılan çalışmalar	31
Çizelge 2.5. Bitkisel yağlarda ultrasonik ağartma işleminin uygulandığı bazı çalışmalar	41
Çizelge 3.1. Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210'un fizikokimyasal özellikleri	46
Çizelge 3.2. Box-Behnken bağımsız değişkenlerin (faktörlerin) düzeyleri...	52
Çizelge 3.3. Ayçiçek Yağının Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF ile ultrases destekli ağartma koşullarının deneme planı	52
Çizelge 4.1. Ağartılmamış nötr ayçiçek yağı örneklerinin başlangıç ölçüm değerleri	56
Çizelge 4.2. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit, <i>p</i> -anisidin ve TOTOX değerleri	58
Çizelge 4.3. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin SYA (%) değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	60
Çizelge 4.4. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağlarının peroksit değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	62
Çizelge 4.5. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağlarının <i>p</i> -anisidin değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	64
Çizelge 4.6. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin TOTOX değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	66
Çizelge 4.7. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık, sarılık renk değerleri, A_{446} , KRGO, SRGO, RGO ve yağ verim (%) değerleri.....	68
Çizelge 4.8. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin SRGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	69
Çizelge 4.9. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin KRGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	71
Çizelge 4.10. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin yağ verim değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	74
Çizelge 4.11. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin RGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	76
Çizelge 4.12. Ayçiçek yağı ağartma koşullarının optimizasyonunda yanıtlar için model tahmini, güven ve tahmin aralıkları (Madur CP 312 için).....	79

Çizelge 4.13. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit değeri, <i>p</i> -Anisidin ve TOTOX değerleri	89
Çizelge 4.14. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin SYA değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri.....	91
Çizelge 4.15. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin peroksit değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	93
Çizelge 4.16. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin <i>p</i> -anisidin değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	95
Çizelge 4.17. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin TOTOX değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	97
Çizelge 4.18. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık, sarılık renk değerleri, A_{446} , KRGO, SRGO, RGO ve yağ verim (%) değerleri	99
Çizelge 4.19. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin KRGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	100
Çizelge 4.20. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin SRGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	103
Çizelge 4.21. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin yağ verim değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri.....	105
Çizelge 4.22. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin RGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri	107
Çizelge 4.23. Ayçiçek yağı ağartma koşullarının optimizasyonunda yanıtlar için model tahmini, güven ve tahmin aralıkları (Tonsil OPT 210 FF)	109
Çizelge 4.24. Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF ağartma toprakları için ultrasonik ve konvansiyonel ağartma yönteminin renk ve yağ verim değerleri	117

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
Adj- R ²	Düzenlenmiş çoklu regresyon katsayısı
BET	Yüzey Alanı
Ca	Kalsiyum
dk	Dakika
g	Gram
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
kg	Kilogram
kHz	KiloHertz
KOH	Potasyum Hidroksit
KRGO	Kırmızılık Renk Giderim Oranı
L	Litre
LF	Langmuir-Freundlich
mbar	Milibar
mL	Mililitre
mmHg	Milimetre civa
Na	Sodyum
OH-	Hidroksil
PD	Peroksit Değeri
Pre-R ²	Tahminlenmiş çoklu regresyon katsayısı
R ²	Belirleme katsayısı
RGO	Renk Giderim Oranı
RSM	Yanıt Yüzey Metodu
SBET	Özgül Yüzey Alan
SRGO	Sarılık Renk Giderim Oranı
SYA	Serbest Yağ Asitliği
T	Sıcaklık
TM	Toprak Miktarı
UG	Ultrases Genliği
US	Ultrases Süresi
USDA	United States Department Of Agriculture
W	Watt
p-	para-
°C	Santigrat derece
s	Saniye
α	Alfa
β	Beta
m ²	Metrekare

1. GİRİŞ

Küresel ölçekte yağ bitkileri arasında öne çıkan ayçiçeği, ülkemizde en fazla ekim alanına ve üretimine sahip bir yağlı tohum bitkisidir. Türkiye'nin bitkisel yağ üretiminin büyük bir çoğunluğunu (%69), toplam sıvı yağ tüketiminin ise yaklaşık %84'ünü ayçiçeği karşılamaktadır (Gül vd., 2016). Ayçiçek tohumu, yüksek yağ içeriğiyle (%40-55) kaliteli yağ eldesine olanak tanımaktadır. Ayrıca, yağ asidi kompozisyonu, tokoferol, fitosterol, polifenol ve karotenoid gibi önemli minör bileşenleri içermesi, ayçiçek yağını sadece enerji yoğunluğu yüksek bir yağ kaynağı olmaktan öte, besleyici ve sağlıklı bir tercih haline getirmektedir. Bu özellikleri, ayçiçek yağına olan talebin artmasına ve ayçiçek üretiminin tarım ekonomisinde önemli bir oyuncu haline gelmesine neden olmaktadır (Binboğa Meral, 2019).

Ham ayçiçek yağı, ekstraksiyon yoluyla elde edildiğinde, hoş tat ve aromada bir ürün elde etmek için uzaklaştırılması gereken serbest yağ asitleri, renk maddeleri, sakızlar, mumlar ve fosfatidler gibi bir dizi istenmeyen madde içermesinden dolayı tüketilebilir değildir. Bu istenmeyen safsızlıkları gidermek ve yağa tüketilebilir özellikler kazandırmak amacıyla rafinasyon işlemi uygulanır (Verhe vd., 2006). Rafinasyon işlemi, yağın trigliserit yapısına ve tokoferollere mümkün olduğunca az zarar vererek belirtilen safsızlıklardan arındırılması ve yağa tüketilebilir özellikler kazandırılması amacıyla uygulanmaktadır (Gümüşkesen ve Yemişçioğlu, 2004). Yağlarda rafinasyon işlemi genellikle fiziksel ve kimyasal rafinasyon olarak iki kategoriye ayrılır. Kimyasal rafinasyon işlemi, gam giderme, nötralizasyon, ağartma, vintilizasyon ve deodorizasyon gibi çeşitli aşamalar içerir (Dijkstra, 2016). Ağartma işlemi, gam giderme ve nötralizasyondan sonra, yağ ile adsorbanların belli koşullar altında karıştırılarak, renk maddeleri, sabun kalıntıları gibi istenmeyen bileşenlerin adsorbana tutularak uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır (Erten, 2004; Abedi vd., 2015).

Ağartma, yağ rafinasyonunda kritik bir aşama olarak kabul edilmekte olup; etkinliği, ham yağın ve ağartma topraklarının kalitesi, çeşidi ve ağartma işlem

parametreleri gibi faktörlere bağlıdır. Ağartmanın temel amacı, karotenoitler ve klorofiller gibi bazı renk maddelerinin seviyelerini azaltmakla birlikte, yağdan fosfolipit kalıntıları, lipit peroksidasyon ürünleri ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmayı içermektedir (Kondal Reddy vd., 2001; Abedi vd., 2015). Ancak, ağartma toprağının yüksek miktarda kullanılmasının, daha fazla yağ kaybına neden olabileceği belirtilmiştir (Hussin vd., 2011). Ayrıca, toprak tarafından adsorbe edilen artık yağ asitlerinin, triaçilgliserollerini serbest yağ asitlerine dönüştürme kapasitesi, yağların asit içeriğinin artmasına yol açabilir (Taylor ve Ungermann, 1991). Bu nedenle, ağartma toprağının yağlardan ayrılması için ince tanecikli ve kompakt yapısı nedeniyle uzun süreli işlemler gereklidir; bu durumda filtrasyon adımının süresinin uzaması, yağın kalitesinde bazı olumsuz etkilere neden olabilir (Abedi vd., 2015). Son yıllarda, kullanılan toprak miktarını azaltmak ve ağartma işlemini iyileştirmek için ağartmada ısı olmayan, yenilikçi ve çevre dostu yöntemlerin tek başına veya geleneksel yöntemle birlikte kullanımına yönelik çalışmalar ön plana çıkmıştır (Hussin vd., 2011; Su vd., 2013). Bitkisel yağların ağartılmasında kullanılan yenilikçi teknolojiler, sürecin verimliliğini, kalitesini ve sürdürülebilirliğini artırarak maliyetleri düşürebilir. Gıda sektöründe son zamanlarda artan kullanımıyla öne çıkan ultrasonik sistem, hızlı, çok yönlü, gelişmekte olan ve gelecek vaat eden yeşil teknolojilerden biridir (Knorr vd., 2003). Ultrason, sıvıların özelliklerine, havanın varlığına ve ultrasonik sistemin akustik gücüne bağlı olarak çözeltielerde kavitasyon üreten yüksek enerjili dalgalanmalar meydana getirir. Ultrason basıncındaki hızlı değişimler, mikroskobik boyutlarda oluşan boşluğun hızla çökmesiyle kavitasyona neden olur (Su vd., 2013). Ultrasesin yağ işleme teknolojisi için yağ ekstraksiyonunda sıkça kullanılan bir yöntem olduğu bilinmektedir (Jahouach-Rabai vd. 2008; Zhang vd. 2008; Ablay ve Gümüşkesen vd., 2020). Son yıllarda ultrases uygulaması yağ rafinasyonunda renk açmada kullanılan bir yöntem olarak öne çıkmıştır (Su vd., 2013; Aachary vd., 2016; İçyer, 2018; Ferfua vd., 2023; Jesús-Hernandez vd., 2023; Zhang vd., 2024). Ayçiçek yağının ağartılması ile ilgili yapılan çalışmalarda ultrases destekli yöntemin (Hosseini vd., 2015; Abbasi vd., 2016; Abedi vd., 2020; İçyer, 2023; Abedi vd., 2024), mikrodalga destekli ve yüksek voltaj elektrik uygulamalarının (Abedi vd., 2016; Göğüş, 2019; Seçilmiş vd., 2021) ve konvansiyonel yöntemin (Erten, 2004; Kaynak, 2004; Önen ve

Gökay, 2006; Larouci vd., 2013; Dölger ve Geçgel, 2014; Abbasi vd., 2017; Sedaghat Boroujeni vd., 2019; Yıldırım vd., 2019, Deniz vd., 2020; García-González vd., 2021) kullanıldığı çalışmalar mevcutken, geleneksel ağartma yöntem koşullarının optimize edildiği çalışma Sedaghat Boroujeni vd. (2019) tarafından gerçekleştirilmiştir. Ancak, farklı türde ağartma toprakları kullanılarak ayçiçek yağının ultrases destekli ağartma koşullarının optimize edildiği bir herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu bilgiler ışığında mevcut tez çalışmasında, ayçiçek yağının ağartılmasında, farklı fizikokimyasal özelliklere sahip iki ağartma toprağının (Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF) ağartma etkinliklerinin belirlenmesi ve yüksek yağ verimi ve renk giderim oranına sahip yağ eldesi için ultrases destekli yöntemle ağartma koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, RSM kullanılarak değerlendirilmiş ve işlem koşulları optimize edilmiştir. Bu bilimsel bulguların, literatüre ve gıda sektörüne özgün bir katkı sağlaması beklenmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Ayçiçek Yağı ve Özellikleri

Yunanca helios (güneş) ve anthos (çiçek) sözcüklerinden türeyen *Helianthus*, Compositae (Asteraceae) familyasının bir üyesidir. *Helianthus* cinsi içerisinde çok yıllık ve yıllık çeşitlerden oluşan 50'den fazla tür bulunmaktadır. Bu türler arasında en önemlisi, ülkemizde de yetiştiriciliği yapılan ve halk arasında ayçiçeği bitkisi olarak bilinen *H. annuus* L.'dir (Şekil 1). Ekonomik öneme sahip olan bu türe günebakan, gündoğdu ve çiğdem adları da verilmektedir. *Helianthus annuus* L., aynı zamanda tohumlarından sabit yağ çıkarılması nedeniyle önemli bir kültür bitkisi olarak öne çıkmıştır (Tosun vd., 2000; Karayığit, 2018; Binboğa, 2019).

Günümüzün en önemli yağ bitkilerinden biri olan ayçiçeğinin (*Helianthus annuus* L.) anavatanı Kuzey Amerika olarak bilinmektedir. Ayçiçeği ekimi, ABD'de Arizona eyaletinin kuzeyinde, bir zamanlar Hopi Kızılderililerinin yaşadığı bölgelerde elde edilen arkeolojik kanıtların gösterdiği gibi, M.Ö. 3000'den daha eski bir tarihe dayanmaktadır. Diğer arkeolojik bulgulara ve geleneksel hikayelere göre ayçiçeği, Orta Kuzey Amerika'da (New Meksika'dan Dakota'ya kadar) ve doğuda (Pensilvanya ve Ontario) yerli halk tarafından yetiştiriliyordu (Grompone, 2011). 1500'lü yıllarda İspanya'ya, ardından da tüm Avrupa ülkelerine yayılmıştır. İlk olarak dekoratif amaçla kullanılmış ve 1700'lü yıllarda, Avrupa'da tercih edilen bir yağ bitkisi haline gelmiştir. Ayçiçeğinin Birinci Dünya Savaşı'ndan sonra Romanya ve Bulgaristan'dan gelen göçmenler tarafından Türkiye'ye getirildiği düşünülmektedir ve ilk olarak Trakya'da başlayan üretimi zamanla tüm Türkiye'ye yayılmıştır.

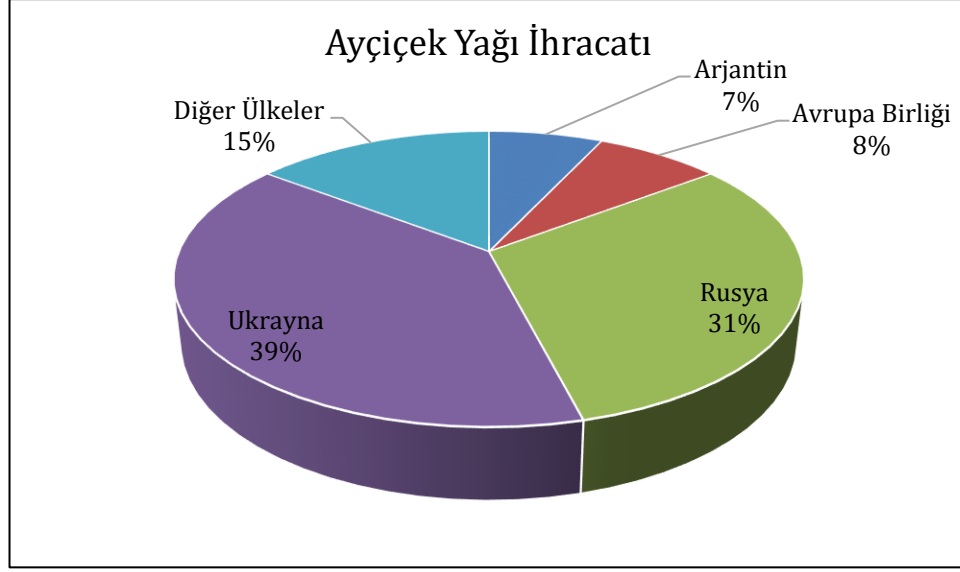


Şekil 2.1. Ayçiçeği Bitkisinin Görüntüsü

2.2. Dünya ve Türkiye’de Ayçiçeği Bitkisinin ve Yağının Yeri

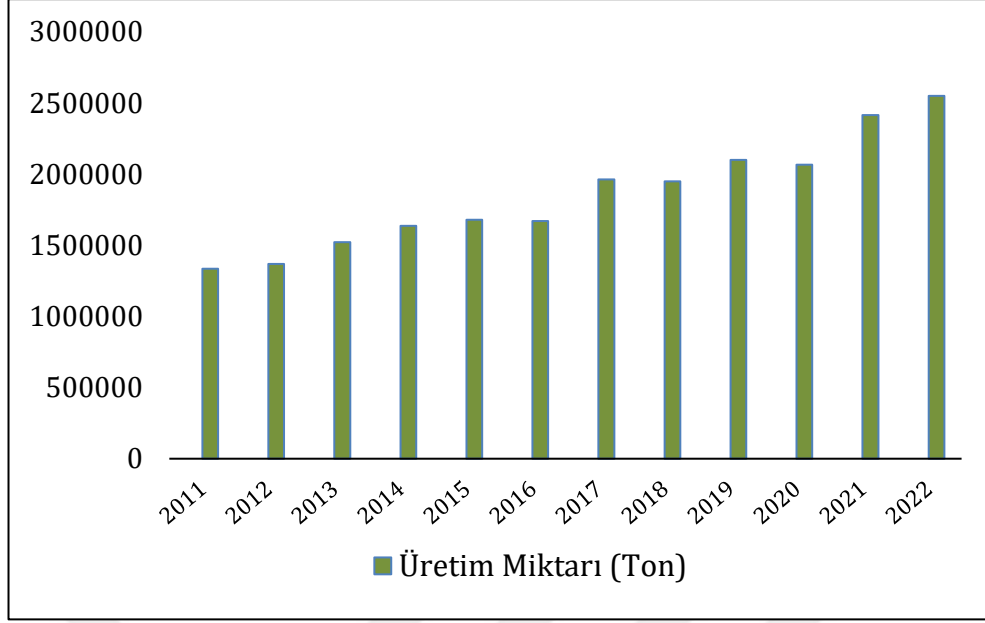
Dünya genelinde yağlı tohumlu bitkiler; kolza, aspir, susam, yer fıstığı, zeytin, mısır, hindistan cevizi, soya fasulyesi, zeytin ve hint yağı bitkileri olarak bilinmektedir. Ayçiçeği; soya fasulyesi, palmiye ve kanoladan sonra dünyanın dördüncü büyük yağ kaynağı olarak yerini almıştır. Başlıca ayçiçeği üreticisi ülkeler eski Sovyetler Birliği (eski SSCB), Avrupa Birliği (AB-15), Arjantin, Orta Avrupa, Türkiye, ABD, Güney Afrika, Hindistan, Çin, Myanmar (Burma), Avustralya ve Pakistan olarak bilinmektedir.

2022/2023 pazarlama yılında dünya genelinde ayçiçeği üretiminin gerçekleştiği alan ve ayçiçek üretiminin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedenlerinden biri, Rusya/Ukrayna savaşından en fazla etkilenen ürün olmasıdır. USDA (United States Department of Agriculture) verilerine göre Dünya’da 2023/24 pazarlama yılında üretimde %5’lik artış beklenmektedir. Dünya çapında ayçiçeği üretiminin %71’ini Rusya, Ukrayna, Avrupa Birliği (AB) ve Arjantin oluşturmaktadır. AB en fazla ithal eden ülke olurken, Ukrayna ise en fazla ihracatı gerçekleştiren ülke olmuştur (Bozer, 2024).



Şekil 2.2. 2023/2024 yılına ait ülkelere göre ayçiçek yağı ihracat dağılımı

Ülkemizde üretimi yapılan yağlı tohumlu bitkilerden %50.8 oranı ile ayçiçeği ilk sırada yer almaktadır. Ardından %38 oranla yer fıstığı, susam, çigit, aspir ve soya gelmektedir (Semerci ve Durmuş, 2021). Yağlık ayçiçeği, bitkisel yağ tüketiminde %80-85 gibi yüksek bir paya sahip olması ve %40-55 yağ içeriği ile Türkiye'nin en önemli yağlı tohum bitkilerinden biridir (Bozer, 2024). Ayçiçeği üretim oranının yüksek olmasında, yağ içeriğinin yüksek olması, kuraklığa dayanıklılığı, geniş alanlarda ekilebilirliği ve çevreye uyum kabiliyetinin yüksek olması gibi faktörler rol oynamıştır. Ayrıca tohumunda bulunan yüksek orandaki yağ (%40-55) birim alandan elde edilen yağ miktarının fazla olmasına ve yağ maliyetinin düşük olmasına neden olmaktadır. Ayçiçek yağının yemeklik kalitesinin yüksek olması da tüketimin artmasını sağlamaktadır (Yurtvermez ve Gıdık, 2021).



Şekil 2.3. 2011-2022 yılları arasında Türkiye’de ayçiçek üretiminin dağılımı (FAO, 2023).

Tarım Ürünleri Piyasaları Raporu’na (2023) göre Türkiye’de ayçiçek üretimi 2021/2022 yılları arasında 2.4 milyon ton, ekim alanı ise 901 bin da olarak rapor edilmiştir. Ayçiçek üretiminin en fazla gerçekleştiği iller ise Tekirdağ, Edirne, Konya, Kırklareli ve Adana olarak belirtilmiştir. 2022/2023 dönemine bakıldığında ayçiçeği üretiminin ise 2.6 milyon ton olduğu bildirilmiştir. Türkiye, dünya genelinde ayçiçeği üretiminde 6. sırada yerini almıştır. Ayçiçeği ithalatında ise, Türkiye 2022/23 yılında en fazla ithal eden 2. ülke konumunu almıştır. (Bozer, 2024).

2.3. Ayçiçek Yağının Bileşimi

Ayçiçeği; yağ, sabun ve boya sanayinde değerlendirilmekte, sapları da yakacak olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca ayçiçeği üretiminin %2.6’sı çerezlik olarak tüketilir, %40-45 oranında elde edilen küspesi de yüksek protein içeriği (%22-40) nedeniyle değerli bir yem olarak hayvan beslenmesinde kullanılmaktadır. Yağı açık renkte olup hoş bir kokusu vardır.

Ayçiçeği, insan vücudunun ihtiyaç duyduğu temel yağ asitlerinden biri olan linoleik asidin mükemmel bir kaynağıdır. Geleneksel ayçiçek yağı olarak bilinen

yağ çeşidi yüksek oranda linoleik asit (%48.3-74.0) içeriğine sahiptir (TGK, 2012). Linoleik asit, yağın doymunluğunu azaltmakta, hazmını ve kana geçmeyi kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, linoleik asit hücre zarının yapısına katılmakta ve kolesterolü düşürmektedir. Yağlarda linoleik asit miktarının fazla olması kaliteyi artırmaktadır (Akkaya, 2018). Geleneksel ayçiçek yağıyla beraber, yüksek oleik (>%80 oleik asit ve yalnızca %5-9 linoleik asit) ve orta oleik içeren çeşitler (%55-75 oleik asit ve %15-35 linoleik asit) de mevcuttur. Çizelge 2.1 bu üç tip ayçiçek yağının tipik yağ asidi bileşimini göstermektedir (TGK,2012).

Çizelge 2.1. Üç farklı ayçiçeği türünün tipik yağ asidi bileşimi

Yağ asidi	Geleneksel (%)	Yüksek oleik asitli (%)	Düşük oleik asitli (%)
Oleik asit	14.0-39.4	75-90.7	43.1-71.8
Linoleik asit	48.3-74.0	2.1-5	18.7-45.3
Palmitik asit	5-7.6	2.6-5.0	4.0-5.5
Stearik asit	2.7-6.5	2.9-6.2	2.1-5.0
Linolenik asit	<1	<1	<1

Ayçiçek yağı; sekonder metabolitler olarak %0.025-0.31 hidrokarbonlar, %0.542- 0.584 steroller ve %0.008-0.044 vakslar gibi sabunlaşmayan maddeler içermektedir. Bu maddeler, böcek öldürme, mikrop ve iltihap oluşumunu önleme gibi biyolojik özelliklere sahiptirler ve tıbbi açıdan önem taşımaktadırlar. Ayçiçek yağının besin değerinin zeytinyağına eşit olduğu ifade edilmektedir. Donma derecesinin düşük olması (-17 ile -18°) ayçiçek yağına bir avantaj sağlamaktadır.

Ayçiçek yağı, soya fasulyesi ve yer fıstığı gibi diğer yağlardan daha yüksek olan yüksek tokoferol içeriği (935 ppm'ye kadar) ile karakterize edilir. Ayçiçek yağı, bitkisel yağlar arasında en yüksek düzeyde E vitamini (α -tokoferol) içermektedir ve bu da yağın foto-oksidasyona karşı dirençli kılınmasına sebep olmaktadır (Breck ve Bhatia, 2008). Yüksek doğal antioksidan içeriğinden dolayı stabilitesi yüksek bir yağ olarak kabul edilir. Ekstraksiyonla elde edilen ham ayçiçek yağı, serbest yağ asitleri, renk pigmentleri, mineraller, zamklar, mumlar, fosfatlar ve koku verici maddeler gibi birçok istenmeyen madde içerdiğinden yenilebilir değildir; tüm bu maddelerin uzaklaştırılması gerekir. Dolayısıyla ham yağlar, kabul edilemez renk ve koku nedeniyle uygun işlem görmeden tüketiciler

tarafından doğrudan kullanılamamaktadır. Bu, istenmeyen bileşenler (tokoferoller, fenoller ve steroller) üzerinde mümkün olan en az etkiyle ve minimum yağ kaybıyla bu hoş olmayan safsızlıkların giderilmesini içeren verimli endüstriyel işlemeye yol açmıştır (Verhe vd., 2006; Suliman vd., 2013).

2.4. Yağların Rafinasyonu

Bitkisel sıvı ve katı yağlar günlük beslenmemizin temel kaynağını oluşturmaktadır. Bitkisel yağlar, yağlı tohumların (soya fasulyesi, kolza tohumu, ayçiçeği vb.) veya palmiye ve zeytin gibi yağlı meyvelerin mekanik olarak veya solvent ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Trigliseritler, bitkisel yağların yaklaşık %98'ini oluşturan majör bileşenlerdir. Yağların yapısında vitaminler, fitosteroller, tokoferoller ve polifenoller gibi sağlık açısından önemli yararları olan ve işleme sırasında uzaklaştırılmamaları gereken biyoaktif bileşenlerin yanı sıra yağların kalitesi ve stabilitesi üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinen serbest yağ asitleri, fosfolipitler, renk ve koku veren maddeler, iz metaller gibi bileşikler de yer almaktadır. Bu istenmeyen bileşikler yağın kokusunu, görünüşünü, duyu kabul edilebilirliğini ve stabilitesini etkilemektedir. Yağların kokusuz, tadı nötr, berrak ve renksiz olması ve kirletici maddelerden arınmış olması istenmektedir. Bitkisel yağlarda istenmeyen tüm bileşenlerin uzaklaştırılması ile ham yağların tüketilebilir ve ticari olarak değerlendirilebilir hale getirilmesi ve niteliğinin yükseltilmesi için uygulanan işlemlere rafinasyon denilmektedir (Keskin; 1981; Čmolík ve Pokorný, 2000; O'Brien, 2004; Kayahan, 2003; Chew ve Nyam, 2020). Türk Gıda Kodeksi 2012/29 nolu tebliğde, rafine yağ; doğal trigliserit yapısında değişikliğe yol açmadan rafine edilen yağ olarak tanımlanmaktadır (TGG, 2012).

Yüksek kalitede kaliteli yenilebilir yağlar üretmek için uygulanan rafinasyon işlemi kimyasal (alkali) ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki farklı şekilde uygulanmaktadır. Rafinasyon sırasında yüksek sıcaklığın uygulanması ham yağdan istenmeyen bileşiklerin yanı sıra biyoaktif bileşiklerin de uzaklaşmasına neden olmaktadır. İki rafinasyon çeşidi arasındaki farklardan biri kimyasal rafinasyonda serbest yağ asitleri, alkali ile nötralizasyon yoluyla

uzaklaştırılırken, fiziksel rafinasyonda koku giderme sırasında damıtma yoluyla uzaklaştırılmaktadır. Kimyasal ve fiziksel rafinasyon yöntemlerinden hangisinin uygulanacağı ham yağın özelliklerine ve nihai ürünün istenen kalitesine bağlı olarak değişmektedir. Yağ endüstrisinde genellikle kimyasal rafinasyon tercih edilmektedir. Serbest yağ asitliği değeri yüksek olan yağlarda (%3.5'in üzerinde olan) yüksek rafinasyon kaybı, ekonomik zarar ve atık sorunu gibi problemlerin önüne geçmek amacıyla fiziksel rafinasyon tercih edilmektedir (Yemişçioğlu vd., 2016). Ancak her iki yöntemde de amaç, safsızlıkları gidermek ve istenen kalite özelliklerinde yağ eldesi sağlamaktır (Čmolík ve Pokorný, 2000; Sonawane ve Waghmode, 2023).

Günümüzde kimyasal rafinasyondaki yeni gelişmeler bu prosesin getirdiği dezavantajları azaltmaya yöneliktir. Kimyasal rafinasyon aşağıda belirtilen işlem basamaklarından oluşmakta olup, bu aşamalarda uzaklaştırılan maddeler Çizelge 2.2'de verilmiştir:

- 1) Zamksı maddelerin giderilmesi (gam giderme)
- 2) Nötralizasyon
- 3) Ağartma
- 4) Vinterizasyon
- 5) Deodorizasyon (koku giderme)

Çizelge 2.2. Ham yağlarda rafinasyon aşamaları ve uzaklaştırılan safsızlıklar

Rafinasyon aşaması	Uzaklaştırılan maddeler
Gam giderme	Fosfalipitler, zamksı maddeler, iz metaller
Nötralizasyon	Serbest yağ asitleri, iz metaller
Ağartma	Renk maddeleri, iz metaller, sabun kalıntıları
Vinterizasyon	Stearinler, mumlar ve doymuş yağ asitleri
Deodorizasyon	Serbest yağ asitleri, steroller, uçucu bileşenler

2.4.1. Zamksı maddelerin giderilmesi (gam giderme)

Gam giderme işlemi, ham yağlardan fosfolipitlerin, eser metallerin ve zamksı maddelerin uzaklaştırıldığı rafinasyon sürecinin ilk adımıdır. Fosfolipitler veya fosfatitler doğal olarak yağlarda bulunan, güçlü emülsifiye edici maddeler olarak bilinmektedir. Soya, mısır, ayçiçeği gibi ham yağların fosfatit içeriğinin yüksek olması yağın rafinasyonunu olumsuz etkilemektedir. Fosfatitlerin, su ile emülsiyon oluşturarak rafinasyonda zorluklara yol açması, pro-oksidanla ilişkili metalleri taşıma özelliği nedeniyle oksidasyona ve rafinasyon kaybına sebep olması gibi dezavantajları vardır. Gam giderme aşamasından bir sonraki aşama olan ağartma işlemi sırasında filtre ortamının zamksı maddeler tarafından tıkanması ve ağartmanın etkinliğini azaltacak problemin önlenmesi için de ağartma işleminden önce fosfolipitlerin ve diğer zamksı maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Aslında, zamk giderme aşaması ile, hidrasyon yoluyla çözünmez hale gelmeye duyarlı tüm bileşiklerin (fosfolipitler, glikolipitler, proteinler vb.) elimine edilmesi amaçlanır (Sonawane ve Waghmode, 2020).

Fosfatitler yağlarda doğal olarak bulunan biyokimyasal maddelerdir. Fosfatidilkolin (PC), fosfatidiletanolamin (PE), fosfatidilserin (PS) ve fosfatidilinositol (PI), fosfolipitlerin başlıca türleridir (Dijkstra, 2017; Gharby, 2022). Genellikle bitkisel yağlarda hidratlanabilen ve hidratlanamayan olmak üzere iki tür fosfolipit vardır. Hidratlanamayan fosfatitler magnezyum, kalsiyum veya demir gibi katyonlarla beraber yer alır.

Gam giderme işleminde suyla, asitle, kuru ve enzimatik gibi farklı yöntemler mevcuttur. Suyla gam giderme ve asitle gam giderme, günümüzde yağ endüstrisinde en yaygın kullanılan gam giderme yöntemleridir. Ham yağın hidratlanabilen ve hidratlanamayan fosfolipitleri ayrıştırmak için asit ön işlemiyle birlikte su ile gam giderme prosesinden geçmesi gerekir. Fosfolipitler yağda çözünen maddelerdir ancak hidrasyondan sonra yağda çözünmez hale gelir. Suyla gam giderme, hidratlanabilen fosfolipitleri çıkarmak için kullanılırken, asitle gam giderme, hidratlanamayan fosfolipitleri çıkarmak için

kullanılan yöntemlerdir. Hidratlanamayan fosfolipitleri hidratlanabilir hale dönüştürmek için genellikle %0.1 (a/a) oranında fosforik asit veya sitrik asit ilave edilir. Fosforik asit ile sitrik asit karşılaştırıldığında fosforik asidin sitrik aside göre klorofil içeriğinin uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Karıştırma işleminden sonra yağ örneğinin santrifüj edilmesiyle gam giderme işlemi tamamlanır. Su ile hidrasyona uğratılan fosfolipitlerin bir kısmı yağdan ayrılarak meydana gelen yapıdan lesitin saflaştırılır ve emülgatör olarak gıda sanayiinde kullanılır (Farr, 2000; İçyer, 2018; Chew ve Nyam, 2020).

Kuru gam giderme yöntemi, düşük fosfolipit içeren hurma, hindistan cevizi yağı gibi yağ çeşitlerinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde, konsantre asit (fosforik veya sitrik asit) ağartma toprağıyla (1-3 g/100g) 80°C'de muamele edilerek yağa bırakılır. Gam giderme işleminin etkili bir şekilde gerçekleşmesi için uygulanan sıcaklık tüm yöntemlerde 65-100°C aralığındadır. Daha yüksek sıcaklıklar, ham yağdaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasının yanında biyoaktif bileşenlerin de bozulmasına neden olabilir (Abbasi vd., 2017; İçyer, 2018; Gharby, 2022).

Enzimatik gam giderme, kimyasal işlemlerle karşılaştırıldığında yüksek verimi ve daha uygun reaksiyon koşulları nedeniyle son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Enzimatik gam giderme işleminde yağdaki fosfolipit miktarının kritik sınıra (≤ 10 ppm) düşürülmesi amaçlanmaktadır. Fosfolipitlerin emülsifikasyon özelliklerini azaltmanın bir diğer yolu, polar ve polar olmayan kısımlarını seçici olarak birbirinden ayırmaktır ve bu reaksiyonlar, enzimler aracılığıyla etkili bir şekilde gerçekleştirilebilir. Fosfolipazlar fosfolipitler üzerinde aktif olan enzimlerdir. EnzyMax işlemi, endüstride benimsenen ilk enzimatik zamlık giderme işlemi olarak bilinmektedir. İşlemde, hidratlanamayan fosfolipit açısından zengin yağın zamlıkının giderilmesi için domuz pankreasından elde edilen fosfolipaz A₂ kullanılmıştır (Aalrust vd., 1993). Reaksiyon 50-75°C'de 3-4 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda yağda 3 ppm'lik fosfor kalıntısı meydana gelmiştir (Sonawane ve Waghmode, 2023).

2.4.2. Nötralizasyon

Nötralizasyon, kimyasal rafinasyon prosesinde, serbest yağ asitlerini gideren ve zamkı giderilmiş yağdaki artık fosfolipitler, pigmentler ve mumlar gibi, istenmeyen renk ve koku üretebilecek ve nihai yağlarda oksidatif reaksiyonları teşvik edebilecek istenmeyen bileşikleri ortadan kaldıran bir aşamadır. Serbest yağ asitleri uzaklaştırılmazsa yağlarda kökü tat ve koku meydana gelmesi, yağın stabilitesinin ve raf ömrünün azalması, depolama ve işleme sırasında diğer bileşenlerle reaksiyona girerek istenmeyen yan ürünlerin oluşumu gibi problemlere yol açar. Nötralizasyon, yağın tüketime ve daha sonraki işlemlere uygun olmasını sağlar (Sonawane ve Waghmode, 2020).

Nötralizasyon, ham yağa alkali bir çözeltinin eklenmesiyle başlar. Alkalilerle gerçekleştirilen asitlik giderme işleminde yaygın olarak, sodyum karbonat, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi çözeltiler kullanılmaktadır. Alkali çözelti serbest yağ asitleriyle (SYA) reaksiyona girerek sabun oluşturur (sabunlaşma). Artık SYA, santrifüjleme yoluyla ayrılabilen çözünmeyen sabunlara dönüştürülmüş olur. Nötralize edilmiş yağ santrifüjlendikten sonra kalan sabun ve alkaliyi gidermek için %10-%20 su (90-95°C) ile yıkanır. Yabancı maddelerin tamamen uzaklaştırılmasını sağlamak için birden fazla yıkama adımı gerekebilir. Kalan suyu uzaklaştırmak için yağ kurutularak yağın nemsiz olması sağlanır (Ablay vd., 2020; Chew ve Nyam, 2020).

Geleneksel alkali nötrleştirme bazı dezavantajlara sahiptir:

- Alkali hidrolizi ve sabun fazının tıkanması nedeniyle yağ kayıpları
- Ayrıştırılan sabun kısmının ticari değerinin düşük olması
- Alkali nötrleştirme sonrasında yağı yıkamak için kullanılan suyun arıtılmasının gerekmesi

Bununla birlikte, kabul edilebilir kalitede rafine yağ ürettiğinden, yağ endüstrisinde kimyasal rafinasyon işlemi hala yaygın olarak kullanılmaktadır. SYA'yı uzaklaştırmak için geleneksel nötralizasyon işlemleri dışında

esterifikasyon, nano-nötralizasyon ve membran teknolojisi gibi başka yöntemler de kullanılabilir (Chew ve Nyam, 2020).

2.4.3. Renk Açma İşlemi (Dekolorizasyon)

Renk açma işlemi, bir diğer adıyla ağartma, yağların rafinasyonu sırasında kostik nötrleştirme ve su ile yıkamadan sonra kalan ve filtrasyonu engelleyen, yağı koyulaştıran ve yağın lezzetini olumsuz etkileyen sabun kalıntılarının, fosfatitlerin, pigmentlerin, safsızlıkların, iz miktardaki metallerin ve istenmeyen bileşiklerin adsorbanlara tutulup daha sonra adsorbanların filtrasyon yardımı ile yağdan uzaklaştırılmasıdır. Ağartma ile peroksitlerin ve ikincil oksidasyon ürünlerinin uzaklaştırılması da sağlanmaktadır (O'Brien, 2004; Shahidi, 2005; Hamm vd., 2013; Tuncer, 2019).

Ağartma işlemi ile;

- Nötrleştirilmiş yağlardan kalıntı metaller, fosfolipitler, oksidasyon ürünleri ve renk pigmentleri gibi maddelerin giderilmesi
- Yağın organoleptik özelliklerinin (renk, koku, tat) geliştirilmesine yardımcı olarak yağın tüketiciler için daha cazip hale gelmesi
- Nihai ürünün kalitesinin, görünümünün ve raf ömrü stabilitesinin iyileştirilmesi
- Depolama ve pişirme sırasında oksidasyona ya da bozulmaya yol açabilecek kontaminantların düzeylerinin azaltılması amaçlanmaktadır.

Geleneksel ağartma işlemlerinde, nötr yağa ön ısıtma uygulanarak belli sıcaklığa (65-90°C) kadar ısıtılır. Daha sonra yağa %0.15-3 ağırlık aralığında bentonit, aktif karbon, alüminyum silikat gibi adsorbanlar eklenir ve yağ-toprak karışımının homojen hale gelmesi için sürekli karıştırma işlemi uygulanarak homojen bir yağ-toprak eldesi sağlanır. Bitkisel yağların ağartılması genellikle 85-110°C'de kısmi vakum altında 20-40 dk boyunca gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıklarda yağın okside olmasını engellemek amacıyla, ağartma işlemi boyunca vakum uygulanır. İşlem sonrası ağartma toprağı ve yağ karışımı filtreden geçirilir ve adsorban

maddenin yağdan ayrılması sağlanır (Garcia vd., 2006; Arslan, 2009; Hamm vd., 2013; İçyer, 2018; Chew ve Ali, 2021; Haydaroğlu, 2022; Chen ve Sun, 2023).

2.4.4. Vinterizasyon (Soğuklatma)

Ağartma işleminden sonra gelen vinterizasyon işleminde yağların düşük sıcaklarda soğutulmasıyla katı fazlar (stearinler, mumlar ve doymuş yağ asitleri) uzaklaştırılmaktadır. Bitkisel yağların bazılarında (mısır yağı, ayçiçek yağı gibi) bulunan mum ve benzeri maddeler yağın bulanık görünmesine neden olmaktadır. Yağın bulanıklığını azaltmak ve yağın görünümünü iyileştirmek için bu katı maddelerin uzaklaştırıldığı vinterizasyon işlemi ile yağın hem görsel hem de organoleptik (tat, koku) özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır (Chew vd., 2020).

Vinterizasyon, yağ asitlerinin zincir uzunluğu ve doymamışlık derecesine bağlı olarak erime noktalarının farklılığından yararlanılarak doymuş yağ asitleri doymamış yağ asitlerinden ayrılması prensibine dayanmaktadır. En az 6 saat boyunca 0–19°C'ye kadar soğutulan yağlar bir süre soğukta bekletildikten sonra, içindeki katı maddelerin kristallenmesi sağlanır. Soğutma işleminin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir, ani soğutma kristallerin boyutlarının büyük olmasına ve ayrışmasının zor olmasına neden olabilir. Kristalleşmenin tamamlanması için yağ belli bir süre soğukta dinlendirilir. Dinlendirme aşamasından sonra, yağlar filtreden geçirilerek erime sıcaklığı yüksek olan kristalleşmiş fraksiyonların (doymuş ve tekli doymamış yağ asitleri, mumsu maddeler) ayrılması sağlanır. Böylece istenmeyen katı maddeler uzaklaştırılır ve yağ berrak hale gelir (O'brien, 2008; Karayığit, 2018; Chew vd., 2020).

2.4.5. Deodorizasyon

Koku giderme, yenilebilir yağların rafinasyon sürecinde, yağın tadını, kokusunu ve genel kalitesini etkileyen uçucu bileşiklerin uzaklaştırılmasını amaçlayan son adımdır.

Deodorizasyon ile;

- 1) Serbest yağ asitleri, aldehitler, ketonlar gibi uçucu bileşenler giderilir.
- 2) Oksidasyon ürünleri ve diğer yabancı maddeler giderilerek yağın stabilitesi ve raf ömrü artırılır.
- 3) Yağın tat ve koku açısından kalite standartları karşılanmış olur.

Deodorizasyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir vakumlu buhar damıtma işlemidir. Koku giderme işlemi dört farklı işlem parametresinden etkilenmektedir: buhar miktarı, süre, sıcaklık, basınç. Sürekli bir sistemde koku giderici için vakum, sıcaklık ve süre sırasıyla, 2–4 mbar, 200–260°C ve 15–150 dk aralığındadır. Deodorizasyon işlemi için öncelikle yağ, vakum altında yüksek sıcaklıklara ısıtılır. Yağın içine buhar enjeksiyonu ile uçucu bileşiklerin buharlaşması ve buhar tarafından taşınması sağlanır. Vakum, bu uçucu maddelerin kaynama noktalarının düşürülmesine yardımcı olarak prosesi daha verimli hale getirir ve yağın termal bozunma riskini azaltır. Koku giderildikten sonra yağ, daha fazla bozulmayı önlemek için hızla soğutulur. Eser metalleri şelatlamak ve depolama sırasında yağın stabilitesini arttırmak için sitrik asit eklenebilir (Gharby, 2022; Sonawane ve Waghmode, 2023).

2.5. Ağartmayı Etkileyen Faktörler

Ağartma işleminin verimliliğini ve etkinliğini etkileyen faktörler; ağartma toprağının türü ve dozajı, sıcaklık, süre, nem, filtreleme ve işlemin uygulanış şekli olarak sıralanabilir. Bu parametreler, istenen bileşenlerin kaybını en aza indirmek, yağın kalitesi üzerindeki olumsuz etkilerden kaçınmak ve istenen safsızlık giderme seviyesini elde etmek için optimize edilmektedir.

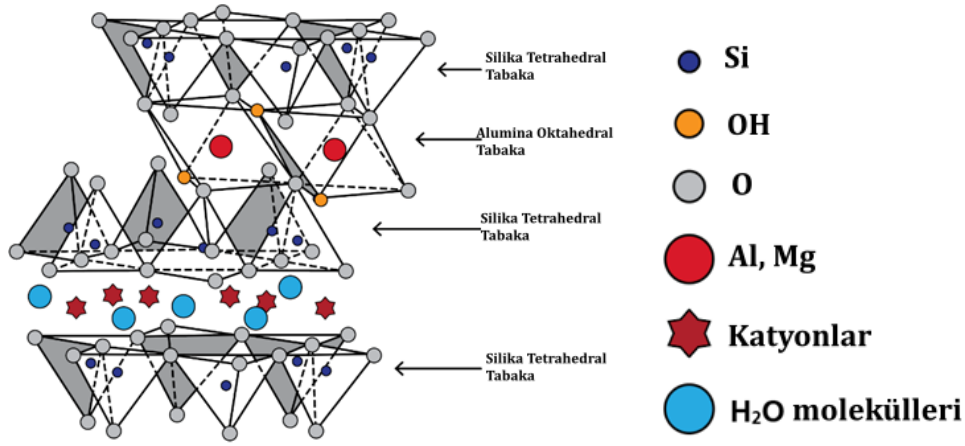
2.5.1 Kullanılan ağartma toprağı ve özellikleri

Doğal kil, katı maddeler ve kara yüzeyleri, deniz yatakları, alkali göl yatakları ve jeotermal yataklar gibi çeşitli ortamlarda bulunur. Kil malzemeleri, düşük maliyetleri, dünyanın birçok kıtasında bol miktarda bulunmaları, yüksek adsorpsiyon özellikleri, asidik çözeltilerde yüksek çözünürlükleri ve iyon

değiştirme potansiyelleri nedeniyle adsorban kaynağı olarak uygun maddelerdir (Mustafa ve Abusabah, 2019). Ağartma toprakları tipik olarak minerallerin yüzey alanı ve aktivitesi, gözeneklilik ve parçacık boyutu dağılımı gibi mikro yapılarına bağlı olarak değişen kapasitelerde adsorpsiyon görevi gören kil minerallerinden oluşur (Rokiah vd., 2019). Aktif kil veya dolgu toprağı olarak da bilinen ağartma toprağı, çeşitli endüstriyel uygulamalarda, özellikle yenilebilir sıvı ve katı yağların ağartılmasında kullanılan bir kil türüdür. Ağartma toprağı, sıvı veya katı yağda bulunan safsızlıkların ve renk pigmentlerinin kil parçacıklarının yüzeyine çekilip orada tutulduğu adsorpsiyon yoluyla çalışır.

Yağ rafinasyonunda kullanılan birincil ağartma maddesi, aktifleştirilmiş kil veya bentonit olarak da bilinen ağartma toprağıdır. Aktif karbon, silika jel ve sentetik adsorbanlar gibi diğer ağartma maddeleri de belirli uygulamalarda ağartma toprağıyla kombinasyon halinde veya alternatif olarak kullanılabilir.

Ağartma toprağı Şekil 2.4'te gösterildiğı gibi $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ formülüne sahip hidratlanmış alüminyum silikat olan sepiyolit, atapulgit veya montmorillonit minerallerinden oluşan doğal bir kildir. Montmorillonit $(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, smektit grubuna sahip, suda önemli ölçüde şiştiğı için "şişen kil" olarak bilinen bir tür kil mineralidir. İki tetrahedral silika (SiO_4) tabakası ve bu iki tabakanın arasında da oktahedral tabaka bulunan kümülatif katmanlı levhalardan oluşur. Oktahedral tabaka, alüminyum (Al^{3+}) veya magnezyum (Mg^{2+}) atomlarının altı oksijen veya hidroksil (OH^-) grubu ile koordinasyonunu içerir. Bu üç katmanlı yapı (tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) birimler halinde tekrarlanır ve her bir birim, diğer birimlerle Van der Waals kuvvetleri ile bağlanarak su ve katyonların katmanlar arasına girmesini sağlar. Adsorpsiyon kapasitesi, hacminin 2-7 katıdır. Asit aktivasyonu yüzey alanını arttırırken, alkali işlemleri şişme özelliklerini arttırır ve değiştirilebilir katyonların uzun zincirli bazlarla değiştirilmesi, su yerine yağda şişmesine olanak tanır (Rokiah vd., 2019).



Şekil 2.4. Montmorillonitin kimyasal yapısı (Ceramic Recipes, 2024).

2.5.1.1. Bentonit ağartma toprağının yapısı

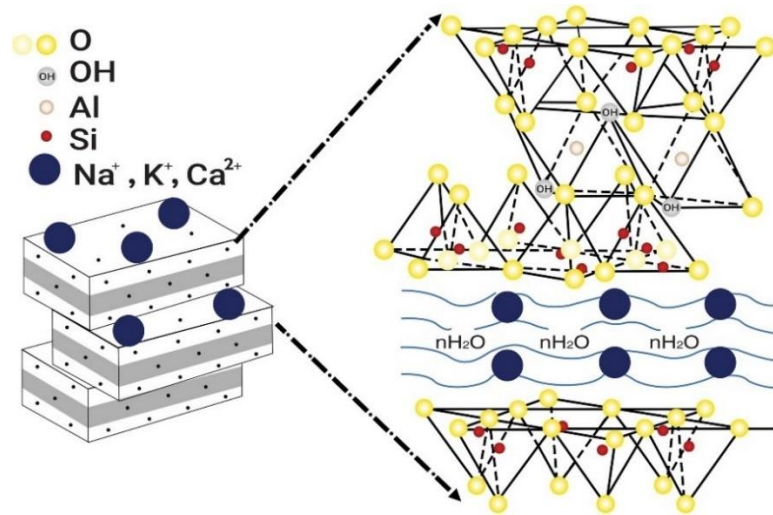
En yaygın kullanılan ağartma topraklarından biri olan bentonit, adını 1888'de ilk bulunduğu yer olan Wyoming eyaletinin Fort-Benton kasabasından almıştır. Bentonit terimi ilk olarak Knight (1898) tarafından önerilmiş, ardından Ross ve Shannon (1926) bentonitin alüminyum ve magnezyum bakımından zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıcası montmorillonit) oluşan bir kil grubu olduğunu öne sürmüştür.

Bentonit, ağırlıklı olarak kolloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir açık renkli bir kaya olarak tanımlanır. Yumuşak, plastik, poroz, açık renkli yapıdadır. Şekil 2.5' te ham bentonite ve bentonit toprağına ait görüntü mevcuttur.



Şekil 2.5. Ham bentonit ve bentonit ağartma toprağının görüntüsü

Bentonitin kimyasal formülü $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ’dur. Formülde yer alan $n\text{H}_2\text{O}$ tabakalar arası suyu göstermektedir. Bu formüle göre smektit grubundaki mineraller yaklaşık olarak %65-67 SiO_2 , %23-29 Al_2O_3 ve %3-5 H_2O ’dan oluşur. Montmorillonitin yapısındaki değişiklikler nedeniyle farklı değerli kil atomları montmorillonit içinde yer değiştirmektedir. Bentoniti oluşturan montmorillonit minerali katyon değiştirme işlemlerine en elverişli kil minerali olması nedeni ile birçok endüstri dalında kullanılmaktadır. Şekil 3’te bentonit kilinin yapısal geometrisi gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Bentonitin yapısal geometrisi (Pourhakkak vd., 2021).

Bentonitler, içerdikleri sodyum ve kalsiyum iyonlarına göre üç gruba ayrılmaktadır: sodyum bentonit (Na-Bentonit), kalsiyum bentonit (Ca-Bentonit) ve karışık bentonit (hem sodyum hem de kalsiyum içeren).

- a) Na-Bentonitler; Yüksek şişme özelliğine sahip sodyum bentonitler Wyoming tipi olarak bilinirler. Na- bentonitler bünyelerine yaklaşık 1-15 kat su alabilme özelliğine sahiptirler. Su ile karıştırıldıklarında kolloidal özellik gösterirler ve su ile bazı organik sıvı ortamlarda hacimce genişlerler, bu da killerin geniş bir kullanım alanı bulmasını sağlar.
- b) Ca-Bentonitler veya sub-bentonit denilen ve şişme kapasiteleri pek az olan bentonitlerdir ve hidroklorik asit (HCl) veya sülfürik asit (H₂SO₄) gibi mineral asitlerle muameleden sonra aktifleştirilmiş toprak olarak kullanılan da bu tip bentonitlerdir. Yaygın olarak Fuller's Earth olarak adlandırılırlar. Şişmeyen killer olarak adlandırılan Ca-bentonitlerde tabakalar arasında değişebilen iyonlarda kalsiyum mevcuttur (İpekoğlu vd., 1997; Çinku, 2008).

Ticari amaçlarla kullanılacak bentonitlerin değerlendirilmesinde kimyasal bileşimlerinden ziyade fiziksel özellikleri ön plandadır. Bentonitlerin şişme kapasitesi, viskozite, ağartma kapasitesi, katyon değiştirme kapasitesi, aktive edilebilirliği gibi özellikleri kullanım alanlarını belirlemektedir. Bentonitler bu özelliklere göre, sondaj çamurları katkı maddesinde, dökümhane kumları yapımında, ilaç, kâğıt ve plastik sanayiinde katkı maddesi olarak, yağ endüstrisinde ağartma işlemlerinde, kedi kumu ve çevresel iyileştirme gibi çok farklı kimyasal ve endüstriyel kullanım alanlarına sahiptir (Akbulut, 1996; Güngör, 1981; Çinku, 1999; Ayari vd., 2005; Christidis vd., 2012).

Bentonitin bazı kimyasal işlemler sonucu çeşitli özellikleri değiştirilerek, yağların rengini gidermede ve ağartma toprağı olarak kullanılabilmektedir. Bitkisel ve hayvansal yağların ağartılmasında bentonitin, renk verici pigmentleri (ksantofil, klorofil, α - ve β - karoten, gossipol ve antosiyanin) ve uygunsuz depolama ve üretim sonucunda oluşan oksidatif bileşenleri (hidroksi ya da polikatenatik asitleri) adsorbe etme özelliğinden yararlanılmaktadır.

2.5.1.2. Ağartma topraklarının dünya ve Türkiye'deki yeri

Bentonit rezervleri dünyada geniş bir alanda bulunmaktadır. Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere'de bulunmaktadır. Bu ülkeler bol miktarda kil minerali rezervine ve ağartma topraklarının madenciliği, işlenmesi ve rafine edilmesi için köklü bir altyapıya sahiptir. Dünya Bentonit üretiminin ülkelere göre dağılımına bakıldığında ise Dünya bentonit rezervlerinin yaklaşık %45'i Çin'de, %15'i Amerika Birleşik Devletleri'nde ve %7'si Türkiye'de bulunmaktadır. Bentonit rezervleri açısından ilk sırada yer alan ABD'nin üretimde de ilk sıraya yerleştiği (ağartma toprağı üretiminde de olduğu gibi), Çin, Yunanistan, Hindistan ve Türkiye'nin ABD'yi takip ettiği görülmektedir (Çizelge 2.3). Dünya'nın en önemli ve kaliteli bentonit yatakları; ABD (Wyoming), Türkiye (Tokat-Reşadiye), İtalya (Ponza-Sardunya), Yunanistan (Milos), Almanya (Bavyera), İspanya (Almeria) ve Azerbaycan (Dash-Salahlinskoe)'da bulunmaktadır (Beluzov ve Krupskaya, 2019; United States Geological Survey, 2024).

USGS (2024) verilerine göre 2023 yılında yerli üreticiler tarafından satılan veya kullanılan toplam kil tonajı 2022 yılına göre artış göstermiştir. Dünyadaki toplam bentonit rezervinin 1.870 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Çizelge 2.3'te 2023 yılına ait bentonit rezervinin ülkelere göre dağılımı gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Dünya bentonit rezervlerinin 2022 yılında ülkelere göre dağılımı (USGS, 2024)

	2022	2023 ^t
ABD	4.580	4.700
Brezilya	220	220
Çin	2.100	2.100
Çek Cumhuriyeti	230	230
Danimarka	908	900
Yunanistan	1.420	1.400
Hindistan	3.700	3.700
İran	850	850
Meksika	79	80
Rusya	36	40
Senegal	-	-
İspanya	170	170
Türkiye	2.380	2.400
Özbekistan	50	50
Diğer Ülkeler	3.630	3.600
Toplam	20.400	20.000

t: tahmin edilen

Türkiye bentonit talebini büyük ölçüde öz kaynakları ile karşılayan bir ülkedir ve yaklaşık 281.000.000 ton potansiyel bentonit rezervine sahiptir (Çinku, 2008). Bunun yanında üretimin yaklaşık %35-40'nı ihraç etmektedir. Bentonit yataklarına sahip bölgeler ise; Edirne/Enez, Çankırı, Çanakkale, Kütahya-Demirli, Manisa-Osmançalı, Tokat-Reşadiye, Ankara-Kalecik, Ordu-Ünye-Fatsa ve Giresun-Tirebolu olarak bilinmektedir (İMİB, 2024).

2.5.1.3. Ağartma topraklarının aktifleştirilmesi

Son yıllarda yenilebilir yağların ağartılmasında kullanılan ağartma toprağı olarak doğal killerin yerine asit aktivasyonlu killer kullanılmaktadır. Bunun nedeni, asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağının, doğal ağartma toprağına göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, kimyasal olarak daha aktif olması, koyu renkli yağlarda kullanılabilmesi ve yüksek oranda klorofilleri tutabilmesidir.

Ağartma topraklarının aktivasyonu asitle, termal ya da buharla gerçekleşmektedir. En yaygın ve etkili yöntemlerden biri olan asit aktivasyonu ile ağartma toprağının yüzey alanı ve gözenekliliğı arttırılarak adsorpsiyon

kapasitesi yükseltilir. Asit ile aktifleştirme işlemi, kuru ve yaş yöntem olmak üzere iki şekilde uygulanır. Yaş yöntemde bentonit, çeşitli konsantrasyonlardaki seyreltilmiş asit çözeltilerine eklenir. Kuru yöntemde ise bentonitin asit ve su karışımı ile hamur kıvamına getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem, özellikle Ca-bentonit üzerinde uygulanır ve bentonitin hidroklorik asit (HCl) veya sülfürik asit (H₂SO₄) gibi kuvvetli asitlerle ısıtılmasına dayanır (Zschau, 2001; Rossi vd., 2003; Tsai vd., 2004; Foletto vd., 2011; Mustafa ve Abusabah, 2019). Oktahedral tabakadaki alüminyum, magnezyum ve varsa demir iyonları, aktifleştirme sırasında kullanılan asitle reaksiyona girerek tuz formunda solüsyona geçer. Aynı zamanda, kristal tabakalar arasında bulunan değişebilir Ca⁺⁺ iyonları bu iyonlarla yer değiştirir. Özellikle Al³⁺ ve H⁺ iyonları Ca²⁺ ile yer değiştirir ve açığa çıkan Ca²⁺ iyonları sülfat iyonları ile birleşerek çözünmeyen CaSO₄ formunu alır. Yıkama işlemi ile çözünmüş tuzlar uzaklaştırılır ve kurutma sonrası düşük yığın yoğunluğuna sahip aktif kil elde edilir. Asit, ağartma toprağının yapısında bulunan değiştirilebilir katyonları (kalsiyum, magnezyum, demir gibi) uzaklaştırır ve kilin yapısında boş alan oluşmasına (yüzey alanının artmasına) neden olur. Yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artar bu da renk açmadaki verimliliğini artırır. Asitle muamele aynı zamanda ağartma toprağının asitliğinin artması anlamına gelir, bu da asitliğin arttıkça adsorpsiyon yeteneğinin artmasını sağlar. Asitle aktifleştirme ile kilin tabakalı kristal yapısını değiştirmeden mevcut özelliklerini arttırmayı amaçlar (Chew vd., 2007; Çinku, 2008; Hussin vd., 2011).

2. 5.1.4. Ağartma işleminde adsorpsiyon:

Adsorpsiyon, yağların işlenmesinde, özellikle de nihai ürünün kalitesini ve stabilitesini arttırmak için safsızlıkların giderildiği rafinasyon aşamasında çok önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon mekanizması, adsorbanın yüzeyi ile yağda bulunan yabancı madde molekülleri arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimi içerir. Bu etkileşimler elektrostatik kuvvetleri, Van Der Waals kuvvetlerini, hidrojen bağlarını ve kimyasal reaksiyonları içermektedir. Metal iyonlarının izleri ağartma toprağının yüzeyindeki iyonik bağlar aracılığıyla giderilebilirken,

renk pigmentleri ağartma toprağı ile Van Der Waals kuvvetleri aracılığıyla giderilebilir (Medina-Jua´rez ve Ga´mez-Meza, 2011).

Etkili bir ağartma işlemi için, adsorpsiyon geniş bir yüzeyde gerçekleşmesi istenir ve bu sebeple çok gözenekli bir adsorban dolayısıyla daha fazla yüzey alanına (m^2/g) sahip bir adsorban tercih edilir (Patterson, 2009). Ağartma toprağının karakterizasyonu için temel kriter, verilen ürünler için adsorpsiyon kapasitesidir. Teknik uygulamalarda adsorpsiyon kapasitesi ifadesi yerine “yükleme kapasitesi” ifadesi kullanılmaktadır. Yükleme kapasitesi, adsorban miktarına göre adsorplanan madde miktarının ($g/100 g$) oranı olarak hesaplanır.

2.5.1.5. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon, bir adsorbatın çözelti fazından adsorpsiyonun meydana geldiğı gözenekli adsorbanın iç yüzeyine kütsel taşınmasını içeren fiziksel ve kimyasal bir işlemdir (Zschau, 2001; Proctor ve Brooks, 2005; Murad vd., 2006). Çözelti ile adsorban arasında adsorban konsantrasyonunun termodinamik dengesinin sağlanmasıyla adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorpsiyon dengesi, adsorban-adsorban etkileşiminin en temel özelliğidir. Bu denge, sistemdeki adsorban ve adsorban konsantrasyonu ile sıcaklık, viskozite ve pH koşulları tarafından belirlenmektedir. Sıcaklık, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. İzotermi sayesinde, sabit sıcaklıkta adsorplanan çözünen madde miktarı ile denge çözeltisindeki konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi sağlanabilir (Proctor ve Toro-Vazquez, 1996; Yousef vd., 2011; Silva vd., 2013). Adsorpsiyon denge bilgisi, prosesin anlaşılması, tasarlanması ve uygulanması açısından önemlidir (Zschau, 2001).

Langmuir İzotermi

Langmuir modeli tutarlı bir adsorpsiyon teorisi sunan ilk modeldir. Adsorban yüzeyinin homojen olduğunu, adsorpsiyonun belirli bölgelerde lokalize olduğunu ve yalnızca bir adsorban molekülünü adsorbe edebildiğini varsayar (Do, 1998). Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde

adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin oluştuğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir (2.1) (Aygün, 2002):

$$q_e = \frac{q_{\max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2.1)$$

q_e (mg/kg) : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorban miktarı

C_e (mg/kg) : Solüsyondaki adsorbandın denge konsantrasyonu

$q_{\max}$ (mg/kg): Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Langmuir sabiti

K_L (mg/kg) : Adsorpsiyon hızı ile ilgili Langmuir sabiti

Freundlich modeli

Freundlich modeli ampirik bir modeldir, heterojen bir yüzey enerjisi olduğunu varsayar; yani daha güçlü bağlanma bölgeleri ilk önce işgal edilir ve bağlanma kuvveti artan bölge işgal derecesi ile azalır (Aygün, 2002; Yousef ve diğerleri, 2011). Aşağıdaki denklemdeki gibi ifade edilir:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2.2)$$

Burada K_F ((mg/kg) *(mg/kg)ⁿ) adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanır. n değerleri sıfırdan bire kadar değişir ve adsorpsiyon yoğunluğunu veya yüzey heterojenliğini yansıtır.

Freundlich denklemi deneysel bir model olmasına rağmen, bitkisel yağ adsorpsiyon ağartmasını tanımlamak için yaygın olarak kullanılır. Freundlich (1924), tek bir adsorbatın sulu bir çözeltide adsorpsiyonunu, sabit bir sıcaklıkta birkaç saniye veya dakika içinde denge kurulduğunda geri dönüşümlü bir denge olarak tanımlamıştır (Proctor ve Toro-Vazquez, 1996).

Matematiksel olarak ağartma veya saflaştırma işleminde genel olarak Freundlich adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Sıvı ve katı yağların ağartma işleminde,

Langmuir-Freundlich (LF) izotermi de yabancı maddelerin ağartma toprağının yüzeyine adsorpsiyon davranışını tanımlamak için kullanılan izotermelerden biridir. Bu izoterm, adsorban yüzeyinin çok katmanlı adsorpsiyonunu ve heterojenliğini açıklamak için hem Langmuir hem de Freundlich modellerinin özelliklerini birleştirir.

2.5.1.6. Ağartma toprağının özellikleri

Renk açma işlemi sırasında kullanılan ağartma toprağının belirli özelliklere sahip olması gereklidir. Bu özellikler, ağartma toprağının etkinliğini ve verimliliğini belirler. Aşağıda, renk açma işleminde kullanılan ağartma toprağının sahip olması gereken ana özellikler sıralanmıştır:

1. Ağartma toprağı yüksek adsorpsiyon kapasitesi için geniş yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır. Geniş yüzey alanına sahip olması daha fazla safsızlık ve renk pigmenti adsorbe edebilmesi için gereklidir. Gözenekli yapıda olması ise, yağın içindeki büyük moleküllerin ve renk pigmentlerinin daha etkili bir şekilde adsorbe edilmesini sağlar.
2. Asitle aktive edilmiş ağartma topraklarının kullanılması uygundur. Daha yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olmaları nedeniyle daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Asitle aktive edilen kil, klorofil, karotenoidler ve diğer renk cisimlerinin uzaklaştırılmasında daha etkilidir.
3. Aktive edilen ağartma topraklarında, kil minerallerinin içindeki kalsiyum, magnezyum gibi katyonları uzaklaştırarak daha fazla adsorpsiyon alanı meydana gelir.
4. Renk açma işlemi genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, ağartma toprağı ısıtma işlemi sırasında yapısını ve adsorpsiyon kapasitesini koruyabilmelidir.
5. Ağartma toprağı, yağ ile kimyasal reaksiyona girmemelidir. Bu, yağın bileşimini ve özelliklerini olumsuz yönde etkilememesi açısından önemlidir.
6. Ağartma toprağı, yağda çözünmemelidir. Çözünür bileşenlerin yağda kalması, rafine yağın kalitesini düşürebilir.

7. Ağartma toprağının yüksek katyon değişim kapasitesine sahip olması, renk pigmentlerini ve diğer safsızlıkları etkili bir şekilde adsorbe etmesine yardımcı olur.
8. Partikül boyutu, yağın viskozitesine ve filtrasyon sürecine uygun olmalıdır. Çok büyük partiküller yetersiz adsorpsiyona neden olabilirken, çok küçük partiküller ise filtrasyon sürecini zorlaştırabilir.
9. Ağartma toprağının nem içeriği düşük olmalıdır, çünkü yüksek nem içeriği, ağartma verimliliğini azaltabilir ve yağın nem içeriğini artırabilir. İyi bir adsorbsiyon ve ağartma işlemi için bir miktar nem bulunması önemlidir. Ağartma toprakları kullanılmadan önce tam kurudur ve aktif değildir. Ağartma toprakları normal olarak %10-18 düzeyinde nem içerirler ve içerdikleri nem montmorillonit tabakaları ayrı tutabilmek için yapısal destek görevi yapmaktadır. Ağartmada kullanılacak toprağın bir miktar nem içermesi ve sıcak yağla karşılaştığı zaman dehidrate olması etkili bir ağartma için gereklidir. Yağa katılmadan dehidrate edilmiş toprakların ağartma etkisi çok az olur.
10. Ağartma toprağı, demir oksitler gibi renk verici maddeler veya diğer kirlilikler içermemelidir. Bu tür kirlilikler, renk açma işleminin verimliliğini düşürebilir.

Ağartma toprağının pH'ı, etkinliğinin ve rafine yağın kalitesinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Ağartma toprağının pH'ı rafine yağın oksidatif stabilitesini etkileyebilir. Ağartma toprağının asiditesi arttığında (pH derecesi asidik yönde azaldığında) ağartma etkinliği artmasına rağmen, yağ moleküllerini olumsuz etkileyebilir. Asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları, yağ ile muamele edildikten sonra yağ molekülleri parçalanarak serbest radikallerin oluşmasına yol açabilir, bu da yağın serbest yağ asitliği miktarını arttırmaktadır. Asidik ağartma toprağı, uygun şekilde nötrleştirilmediği takdirde bazen oksidasyon reaksiyonlarını katalize eder ve bu da potansiyel olarak yağın raf ömrünün kışalmasına yol açabilir (Silva vd., 2013; İçyer, 2018).

Renk açma işlemi için doğru ağartma toprağının seçilmesi, nihai ürünün kalitesini önemli ölçüde etkiler. Yukarıda belirtilen özellikler, bu seçimde göz önünde

bulundurulması gereken temel kriterlerdir. Bu özelliklere sahip bir ağartma toprağı, bitkisel yağların renk ve safsızlıklardan arındırılmasında etkin bir şekilde kullanılabilir.

2.5.2. Sıcaklık

Oksidatif stabiliteye sahip bir yağın üretiminde proses sıcaklıklarının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Oksidasyon stabilitesinin göstergesi olan *p*-Anisidin değerleri, 110°C üzerindeki ağartma sıcaklıklarıyla yükselmeye başlar ve bu da oksidasyon stabilitesinin düştüğünü gösterir. Genellikle tüm bitkisel yağlar için optimum ağartma sıcaklıkları 70 ila 110°C arasındadır (Zschau, 2001). Sentetik silika ve ağartma toprağı gibi maddelerle ağartma işlemi yapılırken, bu maddeler nispeten düşük sıcaklıklarda (70 °C) yağ ile bulamaç haline getirilir. Sıcaklığın artmasıyla yağın viskozitesi azalır ve ağartma toprağının aktivitesi artar, ancak optimum sıcaklığa ulaşıldıktan ve renk sabitlenmesi meydana geldikten sonra renk giderme azalır. Optimum toprak-yağ temas sıcaklığı, yağ tipine ve ağartma sisteminin tipine bağlıdır. Optimum renk giderimi sağlamak amacıyla, vakumlu ağartma sistemleri için sıcaklık gereklilikleri normal olarak atmosferik ağartma için olanlardan daha düşüktür. Sıcaklık aynı zamanda yağın diğer özelliklerini de etkiler, bu nedenle ürün hasarını en aza indirmek için mümkün olduğu kadar düşük, ancak yabancı maddelerin ve renk pigmentlerinin adsorbansı için de yeterince yüksek tutulmalıdır (Zschau, 2001; O'Brien, 2004; Tekin, 2018).

2.5.3. İşlem Süresi

Teorik olarak adsorpsiyonun anlık olması gerekir; ancak pratikte durum böyle değildir. Adsorbanın yağla temas ettiği ilk birkaç dakika boyunca renk giderme hızı çok hızlıdır, ancak dengeye ulaşınca kadar azalmaya başlar. Adsorbanın bağlı nemin tamamını serbest bırakması ve renk pigmentlerini ve yabancı maddeleri uzaklaştırması için belli bir süre gerekir. Genellikle 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 15 ila 20 dakikalık bir temas süresi yeterlidir. Yapılan hata, ağartma süresinin optimum süreden daha fazla devam ettirilmesidir.

Endüstriyel ağartmanın yanı sıra laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen ağartma yöntemlerinde de çoğu yağ çeşidi için ağartma süresinin 20 ila 30 dakika olması gerektiği tespit edilmiştir. Uygulamada ağartma sonrasındaki filtreleme süresinin de dikkate alınması gerekir (Zschau, 2001).

2.5.4. Ağartma yönteminin etkisi

Ağartma işlemi genellikle 90-120°C arasındaki sıcaklıklarda, %0.5-2.0 oranında ağartma toprağı kullanılarak, 20-30 dakikalık sürelerde gerçekleştirilir (Zschau, 2001). Günümüz yemeklik yağ endüstrisinde ağartma işlemi, partiler halinde, uzun işlem süreleri ve yüksek sıcaklıklarda, bol miktarda kil kullanılarak uygulanmaktadır. Mevcut geleneksel yöntemde kil miktarının arttırılmasıyla istenilen yağlı renk kalitesi elde edilmekte, bu da yağ kayıplarının artmasına ve çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle bitkisel yağ endüstrisi için proste karşılaşılan sorunların üstesinden gelebilecek yeni ağartma yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Seçilmiş vd., 2021). En çok dile getirilen dezavantajlarından biri de ağartma toprağının ince boyutları ve kompakt yapıları nedeniyle yağlardan ayrıştırılmasında uzun süren bir işlem uygulanmasının gerekmesidir; dolayısıyla filtreleme aşamasının süresi artacak ve bu da yağın kalitesinde birtakım hasarlara neden olabilecektir (Abedi vd., 2015). Ayrıca yüksek miktarda ağartma toprağı tüketimi daha fazla yağ kaybına neden olabilir (Hussin vd., 2011). Son olarak, toprak tarafından yakalanan artık yağ asitleri, triağılgliceroller serbest yağ asitlerine parçalayabilir ve yağların asitliğinde artışa neden olabilir (Taylor, 2005). Bu nedenle, kullanılan ağartma toprağı miktarını azaltmak ve bundan kaynaklanan sorunları önlemek için tek başına ultrases destekli, mikrodalga destekli, vurgulu elektrik alan ağartma yöntemleri veya geleneksel ağartma teknikleriyle kombinasyon halinde yeni ağartma yöntemleri bulmak için birçok çalışma yapılmıştır (Hussin vd., 2011; Su vd., 2013; Achary vd., 2016; Abedi vd., 2016; İcyer, 2018; Göğüş, 2019; Seçilmiş vd., 2021; Almoselhy vd., 2023; Ferfuia vd., 2023; Abedi vd., 2024; Zhang vd., 2024).

Ultrasonik İşlem

Gelişmiş teknolojilerden biri olan ultrason, işlenmiş gıdaların kalitesini ve güvenliğini artırmak için hassas ve özel süreçler geliştirmek amacıyla uygulanmaktadır. Bu teknoloji, mevcut süreçlerin iyileştirilmesinin yanı sıra yeni süreç seçeneklerinin geliştirilmesi için de kullanılmaktadır (Knorr vd., 2004).

Sonokimya bilim dalı, ultrases ile oluşan ultrasonik kavitasyon enerjisinin materyaller üzerindeki fiziksel ve kimyasal etkilerini konu alan bir bilim dalıdır. Ultrases enerjisinin etkinliği, kavitasyon kavramı ile ortaya çıkmaktadır. Kavitasyon, sıvıya bir negatif basıncın uygulanması sonucunda, sıvı içinde mikro baloncukların oluşması olayıdır. Bu baloncuklar, birbirleriyle sürekli olarak çarpışmakta, böylece kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkmaktadır. Oluşan ultrasonik kavitasyon kuvvetleri, kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken kimyasal aktivasyon enerjisini de sağlayabilmektedir (Tiwari, 2001; Öner, 2002; Shirsath vd., 2012).

Ultrasonik mekanizma, sıvıların özelliklerine, havanın varlığına ve ultrasonik sistemin akustik gücüne bağlı olarak sıvı çözeltilerde kavitasyon oluşturan yüksek enerjili dalgalanmalar üretir. Ultrason basıncındaki hızlı değişimlere bağlı olarak mikroskobik boyutlarda oluşan boşluğun hızla çökmesi ile kavitasyonlar meydana gelir (Su vd., 2013). Ultrason uygulaması, ürün kalitesinin iyileştirilmesi ve işlem maliyetlerinin düşürülmesi yoluyla reaksiyon koşullarının iyileştirilmesine (sıcaklığın düşürülmesi, işlem süresinin kısaltılması ve daha az dış girdi gibi) olanak sağlar.

Ultrases dalgaları, sıvı içinde kavitasyon baloncukları oluşturur. Bu baloncuklar patladığında, yerel olarak yüksek sıcaklık ve basınç noktaları oluşur. Bu durum, yağ moleküllerinin adsorban yüzeyine daha hızlı ve etkin bir şekilde taşınmasını sağlar. Ultrasonik dalgalar, sıvıda mikro karıştırma etkisi yaratarak yağın ve adsorbanın homojen bir şekilde karışmasını sağlar. Bu da adsorpsiyon yüzeyine daha fazla renkli bileşiğin ulaşmasını ve adsorbe edilmesini kolaylaştırır (Su vd., 2013).

Sürdürülebilir ve çevre dostu bir teknoloji olan ultrases uygulaması, gıda endüstrilerinde, özellikle polifenoller ve karotenoitler gibi biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda halihazırda yaygın olarak uygulanmaktadır (Knorr, 2006). Ultrasonun düşük frekanslı enerjisi (20 kHz), bir kavitasyon kuvvetine ve bunun sonucunda bitki hücre duvarını bozan lokalize basınca neden olur, böylece biyoaktif bileşenlerin salınmasını arttırır ve ekstraksiyon işleminde biyoaktif bileşenler ile solventler arasındaki etkileşimi kolaylaştırır (Su vd., 2013). Yağların ağartılmasında ultrasonun kullanılması, ultrasonun yeni bir uygulamasıdır ve ağartma verimliliğinin arttırılması, işlem süresinin, ağartma sıcaklığının ve kil miktarının azaltılması, bunlara bağlı olarak da ağartma maliyetlerinin ve kayıplarının azaltılması gibi avantajlara sahip olması nedeniyle ticari ağartmaya alternatif bir ağartma yöntemi olarak değerlendirilmektedir. Ultrason dalgasının ve üretilen ısının sadece pigmentleri azaltmakla kalmayıp aynı zamanda biyoaktif bileşiklere ve dolayısıyla yağın kalitesine de zarar vermesi ise, ultrason kullanımıyla ilgili genel bir endişedir.

2.6. Kaynak Özetleri

Ayçiçek yağına ağartma işleminin uygulandığı çalışmalar Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Ayçiçek yağının ağartılması ile ilgili yapılan çalışmalar

Toprak Çeşidi	Toprak Miktarı	Ağartma Yöntemi	Ağartma Koşulları	Kaynaklar
Asitle aktifleştirilmiş Eskişehir ve Ankara killeri, Tonsil	%0, %0.5, %1 ve %1.5	Konvansiyonel Yöntem	100°C, 15 ve 30 dk	Erten, 2004
4 farklı ağartma toprağı	%0.1–0.9	Konvansiyonel Yöntem	80–125°C, 25 ve 35 dk	Kaynak, 2004
Sepiyolit ve Tonsil	%0.5, 0.65, 0.8, 0.95, 1.1, 1.25 ve 1.4	Konvansiyonel Yöntem	90 ve 100 °C 15, 30, 45 ve 60 dk)	Önen ve Gökay, 2006
-	-	Ultrases destekli ağartma	24 kHz,400W %25, 60 ve 100 genlik, 59-92°C	Hosseini vd., 2015
Ham diomit ve aktifleştirilmiş diomit toprakları	100 gr örnek için 1 g yağ	Konvansiyonel Yöntem (Ham diyomitin asit aktivasyonunun modellenmesi)	400 mmHg basınça altında 200±10 rpm 80±3 °C 20 dk	Larouci vd., 2015
Asitle aktive edilmiş ağartma toprağı	%1	Ultrases destekli ağartma ve konvansiyonel ağartma	Konv., 110 °C, 30 dk, %1 Ultrasonik; 45 ve 60°C 10, 20, 30 dk, 20 kHz,150W	Abbasi vd.,2016
Bentonit	%0.5-2	Yüksek voltaj elektrik alan (HVEF) uygulaması ile ağartma Konvansiyonel	Voltaj; 0-24 v Aralık (8- 12 mm) İnert lektrolit (HCl;0-50 m)	Abedi vd., 2016
Bentonit kilinin aktivasyonu ile elde edilen aktifleştirilmiş ağartma toprağı	%1 (a/a)	Konvansiyonel ağartma	70°C 20 dk	Dülger ve Geçgel, 2014
Tonsil	%1 (a/a) (Her iki ağartma yöntemi için ağartma toprağı miktarı)	Konvansiyonel ağartma	9 mm [°] Hg basınç, 110°C, 30 dk Ultrases dest ağartma; 150W,20 kHz 45 ve 60°C, 10, 20, 30 dk	Abbasi vd., 2017
Asitle aktifleştirilmiş ağartma kili	%4, 0.6, 0.8, ve 1, 1.2	Konvansiyonel ağartma	80, 90, 100, 110 ve120 °C 15, 25, 35, 45 ve 55 dk.	Sedaghat Boroujeni vd., 2019
-	%0.4-0.8	Konvansiyonel ağartma	100-120°C'de 30-45dk,70 mbar	Yıldırım vd., 2019

Çizelge 2.4. Ayçiçek yağının ağartılması ile ilgili yapılan çalışmalar (devam)				
Suprefast M1FF	%0.01-0,5 g (mikrodalga destekli)	Mikrodalga destekli ağartma yöntemi	Mikrodalga gücü, ağartma süresi ve toprak miktarı sırasıyla 70-120 W, 2-15 dk, %0.01-0,5 g	Göğüş, 2019
Rafinol 900 FF	%0.8 g (konvansiyonel)	Konvansiyonel ağartma yöntemi		
Asitle aktive edilmiş bentonit kili	%1	Ultrases destekli ağartma	35 ve 65 °C, 180 ve 360 W, 25 ve 40 kHz, 15 ve 30 dk	Abedi vd., 2020
Engelhard F160 ağartma toprağı	%2	Konvansiyonel Yöntem	100°C sıcaklık 20 dk	Almoselhy vd., 2020.
2 farklı ağartma toprağı	%0.5-4 ağartma toprağı miktarı	Konvansiyonel Yöntem	30-120 dk ağartma süresi, 110 °C sıcaklık	Deniz vd., 2020
Diyatomik toprak türleri	%2	Konvansiyonel Yöntem	15-30 dk ağartma süresi	Duman vd., 2021
Tonsil 220 FF				
Tonsil Optimum 278 FF ve Tonsil Supreme 114 FF	-	Konvansiyonel Yöntem	95°C 10 dk	García-González vd., 2021
Asitle aktive edilmiş kil	%0.01-0.5 (w/w)	Mikrodalga Destekli Ağartma	70-120 Watt mikrodalga gücü 2-10 dk ağartma süresi	Seçilmiş vd., 2021
Tonsil OPT 210 FF	100 gr numune için 0,2 g ağartma toprağı	Ultrases destekli ağartma	100–87,5–75°C ağartma sıcaklığı, %100–80 ve 60 ultrasonik genlik,	İçyer, 2023
Asitle aktive edilmiş bentonit	%0.5, %1 ve %1.5	Ultrases destekli ağartma (Ultrasonik banyo ve ultrasonik prob)	Ultrasonik banyo için, %20 ve %80 Ultrasonik prob için, %50 ve 100 35, 45, 55 ve 65°C 5, 10, 15, 20, 25, 30 dk	Abedi vd., 2024

Kaynak vd. (2004), 4 farklı ağartma toprağı kullanarak ağartma süresinin (25 ve 35 dk), sıcaklığın 80–125°C ve ağartma toprağı miktarının %0.1–0.9 aralığında olduğı ağartma koşullarında, ağartılmış yağ örneklerindeki renk, klorofil ve karoten konsantrasyonları ve oksidasyon derecesi değişimlerini incelemişlerdir. Renk değişimlerinin Langmuir ve Freundlich izotermine göre yorumlandığı çalışmada ağartma toprağı dozajının artmasıyla renk giderim oranının arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklık artışının ikincil oksidasyon ürünlerini arttırdığı, klorofil ve karoten adsorpsiyonlarını ise azalttığı tespit edilmiştir.

Asitle aktifleştirilmiş Eskişehir ve Ankara bölgelerinden seçilen farklı kil çeşitlerinin ve ticari ağartma toprağı olan tonsilin ayçiçek yağındaki renk giderme kapasitelerinin kıyaslandığı bir başka çalışmada, ağartma işlemi, farklı asit konsantrasyon ve aktivasyon zamanlarında gerçekleştirilmiştir. Ağartma 100°C ağartma sıcaklığında, 15 ve 30 dk ağartma sürelerinde ve %0, %0.5, %1 ve %1.5'lik ağartma toprağı dozajlarında yapılmıştır. Renk, peroksit değeri, serbest yağ asitliği ve ağartma sonrası kalan yağ miktarı ölçülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde, toprak dozajının artmasıyla Ankara kili ile ağartılmış yağların adsorbans değeri azalmıştır. En düşük adsorbans değeri asitle aktifleştirilmiş Eskişehir kiliyle 0.084 bulunurken aynı koşullarda tonsil ile 0.083 değerine ulaşılmıştır. Bu iki kil ve asitle aktivasyonu gerçekleştirilen Ankara killerinin ağartma verimleri sırasıyla %80, %81 ve %73 olarak tespit edilmiştir. Renk değerleri açısından tonsille ağartılan yağların kırmızı ve sarı renk değerlerine yakın olarak aktivasyonu gerçekleştirilen Eskişehir killeriyle ağartılan yağların renk değerlerinde ulaşılmıştır (Erten, 2004).

Sepiyolit ile ticari ağartma toprağı tonsilin Ayçiçek yağının ağartılmasında kullanımının kıyaslandığı çalışmada, ağartılmış yağların renk ve serbest asitlik değerleri incelenmiştir. Ağartma işlemi farklı ağartma sıcaklıkları (90 ve 100 °C), süreleri (15, 30, 45 ve 60 dk) ve toprak miktarları (%) 0.5, 0.65, 0.8, 0.95, 1.1, 1.25 ve 1.4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum değerler 30 dk ağartma süresi ve %1.4 ağartma toprağı miktarı olarak belirlenmiştir. Ağartma süresinin ve toprak oranının serbest asitlik değeri, sepiyolitle ağartılan yağlarda ağartma

süresi ve toprak oranının artmasıyla, azalış gösterirken, tonsil kullanılan yağlarda %1.1'lik toprak oranından itibaren artış göstermiştir. Ağartma verimi açısından ham sepiyolit tona yakın ağartma verimine sahip olduğu, ancak adsorpsiyon hızının daha yavaş olduğu tespit edilmiştir (Önen ve Gökay, 2006). Bir başka araştırmada, Trakya bölgesindeki nötr bentonit kili için uygun asit aktivasyon koşullarını belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 , HCl ve H_3PO_4 çözeltileri kullanılarak farklı zamanlarda aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ham ayçiçek yağının ağartılmasında asit aktif kil kullanılmıştır. Ayçiçek yağının ağartma işlemi öncesinde ve sonrasında adsorbans değerleri not edilmiş ve bu bilgiler yardımıyla adsorbanların ağartma verimleri hesaplanarak ticari kil ile karşılaştırılmıştır. Ham ayçiçek yağının aktifleştirilmiş kil ve ticari kil ile ağartılması sürecinde adsorban konsantrasyonu, ısı işlem ve zamanın ağartma verimine etkisi analiz edilmiştir. Optimum adsorban konsantrasyonu, sıcaklık ve süre sırasıyla %1, 80°C, 20 dakika olarak bulunmuştur. Termodinamik, kinetik ve izoterm çalışmalarından elde edilen, Trakya bölgesinden H_2SO_4 ve HCl ile aktive edilen nötr bentonit kili, ağartma işleminde uygun bir ağartma toprağı olarak kullanılabilir (Dülger ve Geçgel, 2014).

Ultrases destekli ağartma yönteminin kullanıldığı bir başka çalışmada (Hosseini vd., 2015) zeytinyağı, susam yağı, ayçiçeği tohumu yağı ve donyağı oleinin kalite özellikleri üzerine ağartma koşullarının etkileri incelenmiştir. Ayçiçek yağı dışındaki tüm numunelerde, ultrases yoğunluğunun artmasıyla birincil oksidasyon ürünlerinin (peroksit ve konjuge dien) oluşumunun arttığı, iyot değerinin ise azaldığı bildirilmiştir. Serbest yağ asitliği değeri, kontrol ve ultrases uygulamaları arasında belirgin bir farklılık göstermemiştir. Ultrases uygulamasıyla peroksit ve konjuge dien değerlerinin arttığını raporlamışlardır. β -karoten içeriğı ve Hunter değerleri incelendiğinde yine kontrol grubuna göre bir azalış tespit edilmiştir.

Larouci vd. (2015) yapmış oldukları çalışmalarında ayçiçek yağının ağartılmasında, ağartma verimliliğini arttırmak amacıyla diatomitin asit aktivasyonu koşullarını optimize etmişlerdir. Deneysel tasarım ve analiz

kullanılarak ideal koşullar, 8.963 N asit konsantrasyonu, 11.9878 saat aktivasyon süresi ve 221.2113 g/l katı/sıvı oranı olarak belirlenmiş ve %99 ağartma verimliliği elde edilmiştir.

Abedi vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada, soya fasulyesi ve ayçiçek yağının ağartılmasında yüksek gerilim elektrik alanı (HVEF) kullanmışlardır. Optimize edilmiş koşullar altında, ultrasonla ağartılmış soya fasulyesi yağındaki kırmızı ve sarı renk indeksleri, %85 ve %65 genliklerde sırasıyla %74,44 ve %75,55 ve %54.18 ve %58.85'e düşürülmüştür. Karotenoit ve klorofil konsantrasyonları da %85 ve %65 ultrasonik genlikte sırasıyla %81,19 ve %83,62 ve %94,66 ve %95,26'ya düşmüştür. Sterol ve tokoferol içeriği, nötr soya yağı ile karşılaştırıldığında ultrasonik ağartma işleminin azaltıcı etkisi olduğu tespit edilmiştir. HVEF ağartma yöntemi, soya fasulyesi ve ayçiçek yağı için sıcaklığı %28, işlem süresini %35 oranında, azaltırken toprak oranı için ise sırasıyla %50 ve %60 oranında azalmaya sebep olmuştur. HVEF tekniği ağartma etkinliği kontrol grubuna göre her iki yağ için de daha yüksek bulunmuştur (%85.80 ve %58.14).

Abbasi vd. (2016), konvansiyonel ve ultrasonik yöntemleri kullandıkları çalışmalarında ağartılan zeytin ve ayçiçek yağlarının nitel ve nicel özelliklerini karşılaştırmışlardır. Geleneksel ağartma 110°C ve 30 dk'da, ultrasonik ağartma 45 ve 60°C, 10, 20, 30 dk ağartma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Geleneksel ağartma yönteminin uygulanmasıyla zeytin ve ayçiçeği yağlarının klorofil ve karotenoit içeriğinde önemli bir azalma gözlenirken, 45 ve 60°C'de 20 ve 30 dakika ultrasonik işlem uygulanarak pigmentlerin daha iyi uzaklaştırılması sağlanmış ve yağ asidi kompozisyonunda önemli bir olumsuz etki görülmemiştir.

Farklı ağartma tekniklerinden biri olan mikrodalga ile ağartma yöntemi ile ayçiçek yağının ağartıldığı bir araştırmada (Göğüş, 2019), üç faktörlü beş seviyeli bir deneme tasarımı kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler; mikrodalga gücü (70-120 W), ağartma süresi (2-15 dk) ve ağartma toprağı miktarı (%0.01-0,5 g) olarak belirlenirken, bağımlı değişkenler; toplam oksidasyon değeri, renk doygunluğu ve renk açısı olarak belirlenmiştir. Renk açısı maksimize edilirken,

toplam oksidasyon değeri ve renk doygunluğu minimize edilerek optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Optimum sonuçlar ise; 80 W, 8 dk ve %0.4 toprak miktarı olarak bildirilmiştir. Mikrodalga ağartma koşulları endüstriyel olanlarla karşılaştırıldığında TOTOX değerleri daha yüksek tespit edilirken, tokoferol kaybı %0.21 daha az gerçekleşmiştir. Sterol kompozisyonu incelendiğinde ise endüstriyel ağartma ve mikrodalga ağartma koşullarında önemli bir farklılık tespit edilmemiştir. Sonuç olarak, mikrodalga ağartmanın, endüstriyel yöntemlere kıyasla toprak kullanımını %50, ağartma süresini de %73 azalttığı bildirilmiştir.

Asitle aktifleştirilmiş ağartma kili kullanılarak, zatkı giderilmiş ve nötralize edilmiş ayçiçek yağı için ağartma koşullarının optimize edildiği bir çalışmada ağartma koşulları farklı sıcaklıklar (80-120°C), ağartma kili konsantrasyonları (%0.4-1,2) ve farklı süreler (15-55 dk boyunca) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Peroksit, anisidin, totok, serbest yağ asitliği, ransimat, 232 ve 270 nm'de UV özgül absorbans değerleri RSM kullanılarak analiz edilmiştir. Optimum koşullar 37.31 dk, 92.7°C ve %1.18 kil konsantrasyonu olarak belirlendiği ve ağartma sırasında oksidasyon faktörlerini azaltmada %86.7 etkinliğe ulaşıldığı bildirilmiştir (Sedaghat Boroujeni vd., 2019).

Abedi vd. (2020), ultrasonik reaktör kullanılarak soya fasulyesi, kanola, zeytin, ayçiçeği ve palmye yağlarının ağartılması ile viskozite, genlik (180 ve 360 W), frekans (25 ve 40 kHz) ve sıcaklığın (35 ve 65 °C) etkisini belirlemek amacıyla hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) ile simüle etmişlerdir. Σ PUFA/(Σ MUFA + Σ SFA) içeriği soya fasulyesinde en yüksek (1.39) ve palmye yağında en düşük (0,07) bulundu. Ağartılmış yağın rengi ile ultrases frekansı ve viskozitesi arasında pozitif ilişki bulunduğunu bildirmişlerdir. Sonikasyon gücü ve sıcaklığı azaldıkça akış kesme hızının arttığı sonucuna varmışlardır. Yüksek hız eğimine sahip bölgelerin ve dolayısıyla yüksek kayma hızlarının (özellikle reaktör uçlarına yakın veya köşelerde) oluşması, yağın viskozitesi üzerinde etkili olmuştur. Ayçiçek yağının Newtonian akışkan özellikleri gösterdiği orta düzeydeki kayma hızları haricinde Newtonian olmayan sıvı özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Uyguladıkları yeşil ağartma uygulaması için, yağın kayma hızına bağlı olarak

viskozitesini belirlemek amacıyla yarı-ampirik korelasyonları önerdiklerini bildirmişlerdir.

Mısır yağlarının (soya fasulyesi, mısır ve ayçiçeği) ağartılmasında nanoteknolojinin etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada ağartmada kullanılan ağartma toprağının (Engelhard F160) morfolojisini, boyutunu, kafes gerginliğini ve parçacık boyutunu araştırmak için X-ışını kırınımı analizi (XRD) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Ağartma toprağı, mekanik alaşımlama işlemi ile 10 saat boyunca öğütülmüş ve nano boyutta, morfolojik olarak 46.6 nm uzunluğunda ve 4.46 nm çapında çubuk görünümüne sahip ağartma tozları elde edilmiştir. 20 g yağ örneğine 0.4 g ağartma toprağı ilave edilerek 100°C'de 20 dk boyunca ağartma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ağartılmış yağların, ham ağartma toprağı ile ağartılan, ağartılmamış ve kontrol yağları ile 232, 270 nm'deki renk indeksleri, peroksit değerleri ve spektral absorbanları karşılaştırıldığında, nano boyutlu ağartma toprağının 232, 270 nm'deki renk indekslerini, peroksit değerlerini ve spektral absorbanlarını azaltmada yüksek ağartma etkinliğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Almoselhy vd., 2020).

Nötr soya ve ayçiçek yağlarının ağartma prosesinin modellemesinin yapıldığı çalışmada, optimum ağartma koşullarının tahmin etmek için enterpolasyon ve thin-plate spline yöntemi kullanılmıştır (Deniz vd., 2020). Ağartma koşulları; %0.5-4 ağartma toprağı miktarı, 30-120 dk ağartma süresi, 110 °C sıcaklık olacak şekilde belirlenmiştir. Ağartma süresinin renk değişimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, sürenin artışıyla renk gideriminin orantısız olarak artmadığı raporlanmıştır. Ağartma işlemi sonrasında peroksit ve asit sayıları düşük değişkenlik gösterirken, renk değerleri ağartma süresine ve ağartma toprağı miktarına göre değişiklik göstermiştir. Optimum değerler %2-2.5 ağartma toprağı miktarı ve 60-80 dakika ağartma süreleri olarak bildirilmiştir.

García-González vd. (2021), sterolce zengin ayçiçek yağına fiziksel ve kimyasal rafinasyon uygulayarak yemeklik yağ elde etmeyi amaçlamışlardır. Ağartma prosesi 95° C, 10 dk'da gerçekleşirken, ağartma toprağı olarak Tonsil optimum

278 FF ve Tonsil supreme 114 FF kullanmışlardır. Ağartma işlemi sonunda, yağ örneklerindeki Ca, Mg ve Fe gibi metal izlerinin önemli oranda azaldığı tespit edilmiştir. Ağartma koşullarının, fitosterol bileşimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığını bildirmişlerdir.

Seçilmiş vd. (2021), mikrodalga destekli ve endüstriyel yöntemlerle ağartılan ayçiçek yağlarının kalite özelliklerini karşılaştırmışlardır. Mikrodalga ve endüstriyel ağartma yöntemlerinin ağartma verimleri sırasıyla %83.76 ve %85.68 olarak bulunmuştur. Serbest yağ asidi içeriğinin mikrodalga ağartma ile önemli bir değişim göstermediğini, endüstriyel ağartma ile azaldığını bildirmişlerdir. Mikrodalga ağartmanın endüstriyel ağartmaya göre daha avantajlı olduğu, kullanılan kil miktarını %50, ağartma süresini ise %73 oranında azalttığını tespit etmişlerdir. Ağartma toprağının tekrar kullanılma olasılığı da değerlendirilmiş ve mikrodalga ağartmada kullanılan ağartma toprağının ayçiçek yağının ağartılmasında en az iki kat daha etkili olduğu bulunmuştur.

İçyer (2023) yapmış olduğu çalışmada ayçiçek yağının ağartılmasında belirli sıcaklık (100–87.5–75°C) ve ultrasonik genlik değerlerinin (%100, 80 ve 60) uygulandığı ultrasonik ağartma ve konvansiyonel ağartma sistemlerini karşılaştırmıştır. Belirlenen proses koşullarında 10 dakika süre ile 2 dakikalık aralıklarla Lovibond sarılık ve kırmızılık renk azalma değerleri belirlenerek karşılaştırmalar yapılmıştır. Çalışma sonucunda yağın kırmızılık renk değerinin düşük olması nedeniyle ultrasonik işlemin ayçiçek yağının ağartma işlemine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak sarılık değerinde 100°C'de %100 ultrasonik genlik uygulandığında beklendiği gibi hızlı adsorpsiyon sağlanmış ve geleneksel ağartma işlemine göre zaten kısa olan işlem süresi daha da azalmıştır.

Ayçiçek ve soya yağlarına ultrases destekli ağartma uygulanan bir başka çalışmada, yüksek güçte ultrasonik banyo ve farklı güçlerdeki ultrasonik probun, ağartma kilinin özgül yüzey alanı (SBET), toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek hacmi üzerine etkisi incelenmiştir. Ağartma kili sonikasyona tabi tutulduktan sonra tüm ağartma toprakları için özgül yüzey alanlarının arttığı,

toplam gözenek hacimlerinin ise azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, ağartma parametreleri arasındaki ilişkiyi kurmak için Beslemeli Sinir Ağı (FNN), Rastgele Orman (RF), Destek Vektör Regresyonu (SVR), MultiTask Lasso, Ridge Regresyonu, XGBoost ve Gradyan Artırma olmak üzere yedi farklı çok çıktılı ML regresyon modeli kullanılmış ve yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, XGBoost'un hem soya hem de ayçiçeği için renk giderme sürecini doğru bir şekilde tahmin etmedeki güçlü yönlerini ortaya koymaktadır (Abedi vd., 2024).

Bitkisel yağların ağartılmasında ultrasonik işlemin uygulandığı bazı çalışmalar Çizelge 2.5'te özetlenmiştir.



Çizelge 2.5. Bitkisel yağlarda ultrasonik ağartma işleminin uygulandığı bazı çalışmalar

Materyal	Ultrasonik Cihaz Koşulları	İşlem koşulları	Ağartma Toprağı	Kaynak
Kolza tohumu yağı		0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, ya da 5 g %20,40 ve 60 ultrasonik güç 5,10, 15, 20 dk, 20 kHz %20-40-60 güç	Alümina, zeolit tozu, sepiyolit	Su vd., 2013
Kenevir yağı	20 kHz $\pm$ 500 Hz	%20, %40 ve %60 ultrasonik güç 35 ve 65 °C 15 ve 30 dk %4 ağartma toprağı ilavesi	Sepiyolit, aktive edilmemiş bentonit, asitle aktive edilmiş bentonit ve kanola yağı rafinasyon endüstrisinden elde edilen kil	Aachary vd., 2016
Ayçiçek ve zeytinyağı	Ultrasonik banyo (150 W, 20 kHz)	45°C ve 60°C	Tonsil	Abbasi vd., 2016
Soğuk pres kenevir yağı	20 kHz, ultrasonik prob	%20 genlik, 20 dk	Sepiyolit, aktif bentonit ve endüstriyel ağartma toprağı	Liang vd., 2018
Kanola, pamuk ve soya yağı	1000 W, 20kHz, su banyolu ultrasonik sistem	95-125C, 0.5-2.5 gr, 20-40 dk	Tonsil OPT 210 FF	İçyer, 2018
Keten tohumu yağı	20 kHz $\pm$ 500 Hz, Ultrasonik prob	%2 ve %4 ağartma toprağı ilavesi, 60°C ve 80°C	Asitle aktive edilmiş ve doğal	Ferfuia vd., 2022
Kenevir yağı				
Kanola yağı	40 kHz, 600 W	60, 75, 90 dk %1, %2 ve %3 ağartma toprağı ilavesi 60°C ve 80°C		De Jesús-Hernández vd., 2023
Pirinç kepeğı yağı	Ultrasonik banyo 25 kHz-40 kHz	0, 25, 50, 75, ve 100 W 2, 6.5, 11, 15.5, ve 20 dk	Florisil (FL), magnezyum trislikat, aktive edilmiş ağartma toprağı	Zhang vd., 2024

Su vd. (2013) kolza tohumu yağının ağartılmasında ultrases destekli ağartma yöntemini kullanmışlardır. Ağartma işlemi için, farklı ağartma süreleri (5,10,15 ve 20 dk), ultrases güçleri (%20, 40 ve 60) ve ağartma toprağı miktarları (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 2.5 g) uyguladıkları çalışmalarında 20 kHz frekansa sahip ultrases banyosu kullanarak ağartma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Ağartma işlemi sonucunda meydana gelen renk giderimini, spektrofotometrik olarak 446 nm'deki absorbans değerlerine göre belirlemişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre, düşük güçte ultrases destekli ağartma işlemi sonucu, renk gideriminin adsorbanlar tarafından gerçekleştiğı, en etkili ağartma toprağının ise bentonit olduğu ve A_{446} değerini 1.82'den 0.65'e azalttığı tespit edilmiştir. Su vd. (2013) ultrases uygulaması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını bildirmişlerdir. Genel olarak ultrases gücünün, sonikasyon süresinin ve işlem sıcaklığının artırılmasıyla ağartma etkinliğinin arttığı belirtilmiştir. Birincil oksidasyon ürünlerinin sonikasyondan sonra arttığı, ikincil oksidasyon ürünlerinin ise değişmediğı saptanmıştır. Bunun nedeninin, karotenlerin sonikasyonla parçalanması sonucu oksidasyonla serbest radikallerin meydana gelmesi ve birincil oksidasyon ürünlerinin artışına yol açması olarak bildirilmiştir.

Ultrasonik ağartma işlemi ile ilgili yapılan bir başka çalışmada (Aachary vd., 2016), soğuk pres kenevir yağında klorofil miktarını düşürmek için aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş bentonit, sepiyolit ve endüstriyel kil olmak üzere 4 farklı ağartma toprağı kullanmışlardır. Ultrasonik ağartma işlemi koşulları; sıcaklık (35 ve 65 °C), genlik (180 ve 360 W), frekans (25 ve 40 kHz), süre (15 ve 30 dk) ve ağartma toprağı miktarı (%4) olacak şekilde bildirilmiştir. Ultrasonik işlemle ağartılan kenevir yağlarının klorofil miktarını azaltma etkinliği, sırasıyla endüstriyel kil, aktifleştirilmiş bentonit, sepiyolit ve aktifleştirilmemiş bentonit olacak şekilde bildirilmiştir.

Abbasi vd. (2016) çalışmalarında zeytinyağı ve ayçiçek yağlarının ağartılmasında geleneksel ve ultrasonik ağartma yöntemleri karşılaştırmışlardır. Klorofil ve karotenoit, renk, peroksit değeri, asitlik ölçümleri ve serbest yağ asidi (FFA) analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan ultrasonik su banyosu 20 kHz, 150 kW kapasitesinde olup, iki farklı sıcaklık (45°C ve 60°C) ve farklı

ağartma sürelerinde (10,20 ve 30 dk) ultrasonik ağartma işlemi, 110°C sıcaklık ve 30 dk süre ile ise geleneksel ağartma uygulamasını gerçekleştirmişlerdir. Abbasi vd. (2016) çalışmalarında her iki yöntem için %1 oranında ağartma toprağı kullanmışlardır. Ultrasonik ağartma yöntemi, geleneksel ağartma ile karşılaştırıldığında, daha etkin bir pigment giderimi gösterirken, yağ asidi kompozisyonu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı bildirmişlerdir.

Liang vd. (2018) yapmış oldukları çalışmalarında soğuk preslenmiş kenevir tohumu yağının sepiyolit, aktive edilmiş bentonit ve endüstriyel kil olmak üzere üç farklı kil kullanılarak uygulanan ultrasonik ağartma uygulamasının klorofil indirgenmesi ve oksidatif kararlılığı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ağartma sonunda nötr kenevir tohumu yağının klorofil içeriğinin $56.5 \mu\text{g g}^{-1}$ 'den, sepiyolit, aktive edilmiş bentonit ve endüstriyel kil ile işlenen yağlarda sırasıyla $14.8 \mu\text{g kg}^{-1}$, $9.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve $7.8 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'e düştüğünü bildirmişlerdir. Ultrasonik işlem görmüş tüm yağlarda peroksit değerinde düşüş gözlenmiştir, en yüksek azalmanın (%97) endüstriyel kilin kullanıldığı ağartma uygulamalarında olduğu tespit edilmiştir.

İçyer (2018), yapmış olduğu tez çalışmasında 3 farklı bitkisel yağ (kanola, soya, pamuk) için ayrı ayrı deneme tasarımları oluşturarak ultrases destekli ağartma koşulları için optimizasyon gerçekleştirmiştir. Optimum koşullarda elde edilen yağ örneklerinin renk giderim değerleri ve oksidatif etkilerindeki değişimler incelenmiştir. Çalışma sonucunda, yağların türüne bağlı olarak ultrases destekli ağartma yönteminin geleneksel ağartma yöntemine göre sıcaklığı %10-25, işlem süresini %17-50 aralığında azalttığı, %3-34 aralığında daha fazla renk giderimi sağladığı bildirilmiştir.

Geleneksel ve ultrasonik destekli ağartma yöntemlerinin kanola yağının kalite özellikleri üzerindeki etkilerinin analiz edildiği bir çalışmada ATR-FTIR ve Raman spektroskopisi gibi spektroskopi teknikleri kullanılmıştır. Ultrasonik ağartma, farklı işlem süreleri (60, 75 ve 90 dk), toprak miktarları (%1, 2 ve 3) ve ağartma sıcaklıkları (60 ve 80 ° C) uygulanarak, geleneksel ağartma işlemi ise 100°C'de, 180 dk boyunca %3 oranında toprak ilavesiyle gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar, 60° C'de 60 ve 90 dakika boyunca %2 ağartma toprağı ilavesi ile yapılan ultrases uygulamalarının klorofil bileşiklerinin %98'ininde, karotenler için ise yaklaşık %30 azalma sağladığını bildirmişlerdir. Bunun yanı sıra ultrases destekli ağartma uygulanan örneklerin, geleneksel yöntemler ağartılan örneklerle göre daha parlak renkte sarılığa sahip olduğu raporlanmıştır (De Jesús-Hernández vd., 2023).

Ferfua vd. (2022), soğuk preslenmiş kenendir tohumu ve keten tohumu yağlarının ağartılmasında farklı ağartma yöntemlerini karşılaştırmayı ve farklı özellikte (asitle aktive edilmiş ve doğal) ve oranlarda (%2 ve %4) ağartma topraklarının, iki farklı sıcaklıkta (60 ve 80°C) kenendir tohumu yağı üzerindeki etkilerini görmeyi amaçlamışlardır. Çalışma sonucuna göre, kenendir yağı için doğal toprakların kullanılması gerektiği bildirilmiştir. Bunun nedeninin, en düşük ağartma sıcaklığı (60°C) uygulandığında bile % 4 oranında kullanılan ağartma toprağı ile, yağın stabilitesinde ve besin değerinde iyileşme gözlenmesinden kaynaklandığı raporlanmıştır. Bunun yanında, asitle aktive edilmiş toprakların en yüksek konsantrasyon ve sıcaklıkta uygulanması, karotenoit içeriğinin önemli oranda azalmasına neden olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Pirinç kepeğı yağına ultrases destekli ağartmanın uygulandığı bir çalışmada, florisil (FL), magnezyum trisilikat (MAT) ve aktifleştirilmiş karışım toprağı (ABE) olmak üzere 3 farklı adsorban formüle edilerek 6 türde adsorban kullanılmıştır. Adsorban formülasyonu ve ultrases destekli ağartma işlem parametrelerinin optimizasyonu için merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler ultrases gücü (0, 25, 50, 75 ve 100 W) ve ağartma süresi (2, 6, 5, 11, 15, 5 ve 20 dk), yanıt değerler ise L^* ve a^* değerleri seçilerek ağartma işlemi için en uygun koşullar araştırılmıştır. Sonuçlar, optimum formülün %66 FL, %10 MAT ve %24 ABE olduğunu, en yüksek L^* ve en düşük a^* değerinin 50W, 9 dk ultrasonik ağartma koşullarında ulaşıldığını göstermiştir. Ultrases destekli ağartma yönteminin geleneksel yöntemle göre %70 daha kısa sürede renk giderimine yol açtığı tespit edilmiştir (Zhang vd., 2024).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Tez çalışmasında materyal olarak kullanılan gamları giderilmiş nötr ayçiçek yağı Bunge Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş. (Lüleburgaz/Kırklareli)'den temin edilmiştir. Nötr ayçiçek yağı örnekleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Yağ Analizi Laboratuvarı'nda ağartma işlemi uygulandıktan sonra analizleri gerçekleştirilene kadar -4°C'de muhafaza edilmiştir.

Ağartma işleminde kullanılan ağartma toprakları Madur CP 312 (Madur ve Tonsil OPT 210 FF Trakya bölgesinde bulunan CATCHEM Madencilik (Esenyurt/İstanbul) firmasından temin edilmiştir. Ağartma topraklarına ait fiziksel özellikler Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210'un fizikokimyasal özellikleri

	Madur CP 312	Tonsil OPT 210
Serbest nem (2 saat, 110 °C) (%)	%25	%10
Ph	6-8	4.4
Yüzey alanı (B.E.T.) (m ² /g)	170-195	200-230

*B.E.T.: Brunauer-Emmett-Teller yöntemi

3.2. Yöntem

3.2.1. Serbest yağ asitliği

Serbest yağ asitliği (%), AOCS Official Method Ca 5a-40'a (AOCS, 1998) göre yapılmış ve sonuçlar % oleik cinsinden hesaplanmıştır. 5 g yağ örneği 0.01 g hassasiyetle tartılmış ve üzerine 50 mL 1:1 (v/v) oranında etil alkol-dietil eter karışımı ilave edilmiştir. Yağın iyice çözünmesi için çalkalandıktan sonra, üzerine etanol ile hazırlanan %95'lik fenolftalein indikatör çözeltisinden birkaç damla ilave edilmiştir. Çözelti 0.01 N etanollü potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile pembe renk meydana gelene kadar titre edilmiştir. Titrasyon sonunda harcanan KOH sarfiyatı ile aşağıda belirtilen denklemden yağda bulunan serbest yağ

asitlerinin yüzde değerleri hesaplanmıştır. Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

$$\text{Serbest yağ asitliği (\%Oleik)} = \left(\frac{V}{m}\right) * 2.8 \quad (3.1)$$

V= Harcanan KOH miktarı (mL)

m= Örnek miktarı (g)

3.2.2. Peroksit analizi

Peroksit değeri (meq O₂/ kg yağ), yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının bir ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin miliekivalan gram olarak miktarıdır. Yağın birincil oksidasyon ürünlerini gösteren peroksit değeri AOCS Cd 8-53 metoduna göre belirlenmiştir (AOCS, 1998). 2 g yağ örneği 0.001 g hassasiyetle bir erlenmayer içine tartılarak üzerine 15 mL asetik asit-kloroform (3V:2V) karışımı ilave edilir. 1 mL doymuş potasyum iyodür (KI) çözeltisi ilave edildikten sonra iyice çalkalanarak karanlık bir ortamda ağzı kapalı bir şekilde 5 dk bekletilmiştir. Süre sonunda 75 mL saf su ve indikatör olarak 1 mL nişasta çözeltisi (%1'lik) eklenerek meydana gelen koyu renk berraklaşınca kadar 0.01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (Na₂S₂O₃) ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Analizler 3 paralel halinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıdaki denkleme göre hesaplanarak miliekivolan oksijen/kg yağ olarak hesaplanmıştır:

$$\text{Peroksit Değeri (PD)} = \left(\frac{V*N}{m}\right) * 1000 \quad (3.2)$$

V: Titrasyonda örnek için harcanan Na₂S₂O₃ miktarı (mL)

N: Na₂S₂O₃'ün normalitesi (N)

m: Alınan örnek miktarı (g)

3.2.3. *p*-Anisidin değeri

Yağlarda ikincil oksidasyon ürünlerini (aldehit ve ketonlar) gösteren *p*-anisidin değeri (AD), spektrofotometrik bir yöntem olan AOCS Cd 18-90 metoduna göre belirlenmiştir (AOCS, 1998). Bu analiz, aldehitlerin *p*-anisidinle reaksiyona girerek absorbansın azalması prensibine dayanır. *p*-Anisidin analizi için öncelikle 25 mL'lik balonjojelere 0.5 g civarında yağ örnekleri tartılmış ve izooktanla hacim çizgisine kadar tamamlanarak karıştırılmıştır. Çözeltiler 350 nm absorbans değerinde izooktana karşı okutulmuştur. Ardından bu çözeltilerden 5 mL kadar alınarak, üzerine 1 mL asetik asitle hazırlanmış *p*-anisidin (%0.25'lik) çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Şahit örnek için ise, 1 mL *p*-anisidin çözeltisi ile 5 mL izooktan karıştırılmıştır. *p*-anisidin ile reaksiyonun tamamlanması için 10 dk bekleme süresinin ardından 350 nm dalga boyunda kör çözeltiliye karşı okuma yapılmıştır. Örneklerin *p*-anisidin değeri aşağıdaki formüller aracılığıyla hesaplanmıştır.

$$p - \text{Anisidin değeri (AD)} = \frac{25*((1.2*A2)-A1)}{m} \quad (3.3)$$

m : Alınan numune miktarı (g)

A2: *p*-Anisidin reaktifi konduktan sonra okunan absorbans

A1: Yağın izooktandaki çözeltisinin absorbansı

3.2.4. TOTOX değeri

TOTOX değeri, yağların oksidasyonunda birincil (peroksit değeri) ve ikincil oksidasyon ürünlerinin (*p*-anisidin) birlikte değerlendirildiği bir parametredir (Shadidi ve Wanasundara, 2002). TOTOX değeri aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{Totox değeri} = 2 \text{ PD} + \text{AD} \quad (3.4)$$

PD = Peroksit değeri

AD= *p*-Anisidin değeri

3.2.5. Renk analizi

Nötr ayçiçek yağının ağartma öncesi ve ağartma sonrası için kırmızı ve sarı renk değerleri AOCS Cc 13e-92 metoduna göre belirlenmiştir (AOCS, 2002). 1 inçlik bir küvet kullanılarak Lovibond Tintometre (PFXi 880/L, Tintometer Ltd., Amesbury, İngiltere) cihazı ile manuel olarak renk değerleri tespit edilmiştir. Kırmızılık Renk Giderim Oranı (KRGÖ) ve Sarılık Renk Giderim Oranı (SRGO) aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır:

$$\text{Kırmızılık Renk Giderim Oranı (KRGÖ)}(\%) = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \times 100 \quad (3.5)$$

K1: Nötr yağın kırmızılık renk değeri

K2: Ağartılmış yağın kırmızılık renk değeri

$$\text{Sarılık Renk Giderim Oranı (SRGO)}(\%) = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100 \quad (3.6)$$

S1: Nötr yağın sarılık renk değeri

S2: Ağartılmış yağın sarılık renk değeri



Şekil 3.1. Lovibond Tintometre PFXi 880/L modeline ait görüntü

3.2.6. Renk giderim oranı

Deneme tasarımına göre faktörlerin ağartma etkinliğini bir başka deyişle renk giderimi etkisini belirlemek amacıyla UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır ve ağartma parametrelerinin ağartma üzerindeki etkilerinin kantitatif analizi ve adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanması için 446 nm'deki absorbans değerleri ölçülmüştür (Su vd., 2013). Renk giderim oranı (%) aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir.

$$\text{Renk giderim oranı (\%)} = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) * 100 \quad (3.7)$$

A_0 ; Ağartılmamış yağ örneğinin 446 nm'de ölçülen absorbansı

A ; Ağartma uygulanmış yağ örneğinin 446 nm'de ölçülen absorbansı ifade etmektedir.

3.2.7. % Yağ verimi

Verim, elde edilen ağartılmış yağın ağartma işlemi uygulanacak nötr yağa oranlanmasıyla hesaplanmış ve % olarak verilmiştir ve aşağıda gösterildiği şekilde hesaplanmıştır (% m/m):

$$\% \text{Verim} = \frac{\text{Nötr yağ miktarı} - \text{Ağartılmış Yağ Miktarı}}{\text{Ağartılmış yağ miktarı}} \times 100 \quad (3.8)$$

3.2.8. Ağartma işleminin optimizasyonu

Bu çalışmada Box-Behnken Deneme Tasarımı ve Yanıt Yüzey Metodu (RSM) kullanılarak nötr ayçiçek yağının ultrases destekli ağartma koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır. RSM, gıda üretim prosesini etkileyen parametreleri modelleyen istatistiki bir tekniktir. Bu metodoloji, prosesi etkileyen parametreleri bağımsız değişkenler olarak kabul ederken, yanıtları bağımlı değişkenler olarak ele alır. RSM, prosesin yanıtını etkileyen faktörleri eş zamanlı ve birlikte inceleyerek, aynı zamanda daha az sayıda deneme yaparak en

uygun koşullara ulaşmayı sağlayan yararlı bir model sunar (Koç, 2010; Ajemba vd., 2012).

Box-Behnken deneme tasarımı oluşturulmadan önce, ön denemelerde ağartma proses parametreleri olan ağartma sıcaklığı, işlem süresi, ağartma toprak miktarı ve ultrases genliği ayçiçek ve diğer bitkisel yağların ağartılmasında kullanılan parametrelerden faydalanarak belirlenmiştir. Literatürlere göre seçilen ağartma toprak miktarı (0.5-2 g/100 g yağ), ultrases genliği (60-100P) ve ağartma süresi (5-20 dk) parametreleri ile Box-Behnken Deneme Tasarımı ve Yanıt Yüzey Metodu (RSM) kullanılarak 15 uygulamadan oluşan ön deneme deseni planlanmıştır. Yanıt olarak; A₄₄₆, sarılık ve kırmızılık renk değerleri kullanılmıştır. Ön deneme sonuçlarına göre, ultrases destekli ağartma koşullarının optimizasyonunda optimum süre 5.45 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle ağartma süresi maksimum 20dk olacak şekilde ağartma işleminin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Kullanılan ultrases cihazının (Comecta Optic Ivymen System Cy-500) genliği 60-100P aralığında olmasından dolayı, ön denemelerde de 60-100P aralıkta ağartma yapılmıştır. Ön deneme ile yapılan ağartma optimizasyonu sonucu optimum ultrases genliği 96.6 P olarak tespit edilmiştir. Düşük ultrases genliğinin de etkisini görmek amacıyla tez kapsamında gerçekleştirilecek deneme planı için ultrases genliği aralığı 60-100 P olarak belirlenmiştir. Ağartma sıcaklığı için ön denemelerde 50°C, 70°C ve 90°C sıcaklık uygulamalarında ağartma gerçekleştirilmiş ancak düşük ve yüksek sıcaklık uygulamalarında (50°C ve 90°C) konvansiyonel yöntemle göre farklılık gözlenmiştir. Bu nedenle deneme tasarımı oluşturulurken bağımsız değişkenlerden sıcaklık, kategorik faktör olarak değerlendirilmiş, 50°C ve 90°C sıcaklıklarda ultrases destekli ağartma gerçekleşmiştir. Bağımsız değişkenlerden bir diğeri olan toprak miktarı için aralık ön deneme sonuçlarına göre 0.5-2.5 g olarak belirlenmiştir.

Konvansiyonel ve ultrases destekli ağartma işlemleri kısmi vakum (70 mmHg) altında basınçla gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda atmosferik basınç altında ağartma sırasında peroksit değerinin aynı kaldığı ya da artış gösterdiği tespit edilmiştir. Hidroperoksitlerin ayrışması sırasında büyük miktarda konjuge

dien, trien ve tetraen de oluşmaktadır. Bu nedenle yağların oksidasyonundan her durumda kaçınılması gerektiği açıktır ve ağartma işlemlerinde kısmi basınç altında vakum uygulanması oksidasyonun önlenmesi açısından fayda sağlayacaktır (Zschau, 2001).

Yukarıda verilen ön deneme sonuçlarından yola çıkarak Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılacak bağımsız değişkenler ve aralıkları X1, 60-100 P; X2, 5-20 dk.; X3, %0.5-2.5 g aktiveleştirilmiş toprak miktarı/g yağ miktarı, X4, 50°C ve 90°C olarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin minimum ve maksimum faktör seviyeleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Her değişken, -1, 0 ve 1 arasında üç seviyede kodlanmıştır. Bu kodlamalar düşük, orta ve yüksek seviyeleri temsil etmektedir.

Çizelge 3.2. Box-Behnken bağımsız değişkenlerin (faktörlerin) düzeyleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlar	Düzeyler		
		-1	0	1
Ultras ses genliği (P)	X1	60	80	100
Ağartma süresi (dk)	X2	5	12.5	20
Toprak miktarı (g)	X3	0.5	1	2.5
Sıcaklık (°C)	X4	50	-	90

Nötr ayçiçek yağının ultras ses destekli ağartma koşullarının optimizasyonu için 6 adet merkezi nokta içeren 30 farklı uygulamadan Box- Behnken deney tasarımı ise Çizelge 3.3’ te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Ayçiçek yağının Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF ile ultrases destekli ağartma koşullarının deneme planı

Uygulama No ^a	A	B	C	D	Toprak Miktarı	Ultrases genliği	Ultrases Süresi	Sıcaklık
1	-	0	1	1	2.5	100	12.5	90
2	0	-	-	2	1.5	60	5	90
3	1	1	0	2	0.5	60	12.5	90
4	1	0	-	1	0.5	80	5	90
5	0	1	-	2	1.5	60	5	50
6	0	1	1	2	2.5	80	5	90
7	0	-	1	1	0.5	100	12.5	50
8	-	0	-	1	0.5	80	20	50
9	-	-	0	1	1.5	100	5	50
10	1	0	1	2	1.5	60	20	50
11	0	0	0	2	0.5	100	12.5	90
12	0	0	0	1	2.5	80	20	90
13	-	1	0	1	2.5	60	12.5	90
14	-	-	0	2	0.5	80	5	50
15	0	1	-	1	2.5	100	12.5	50
16	1	1	0	1	1.5	100	20	50
17	0	-	-	1	1.5	80	12.5	50
18	1	0	-	2	2.5	80	5	50
19	-	0	-	2	1.5	80	12.5	90
20	-	1	0	2	1.5	100	20	90
21	0	1	1	1	2.5	60	12.5	50
22	0	0	0	1	1.5	80	12.5	50
23	0	0	0	2	2.5	80	20	50
24	0	0	0	1	1.5	80	12.5	50
25	-	0	1	2	1.5	80	12.5	90
26	1	0	1	1	1.5	60	20	90
27	0	-	1	2	1.5	100	5	90
28	1	-	0	2	0.5	80	20	90
29	1	-	0	1	0.5	60	12.5	50
30	0	0	0	2	1.5	80	12.5	90

^a, rasgele sıralanmış, A: Toprak Miktarı (g), B: Ultrases Genliği (P), C: Ultrases Süresi (dk), D: Sıcaklık (°C)

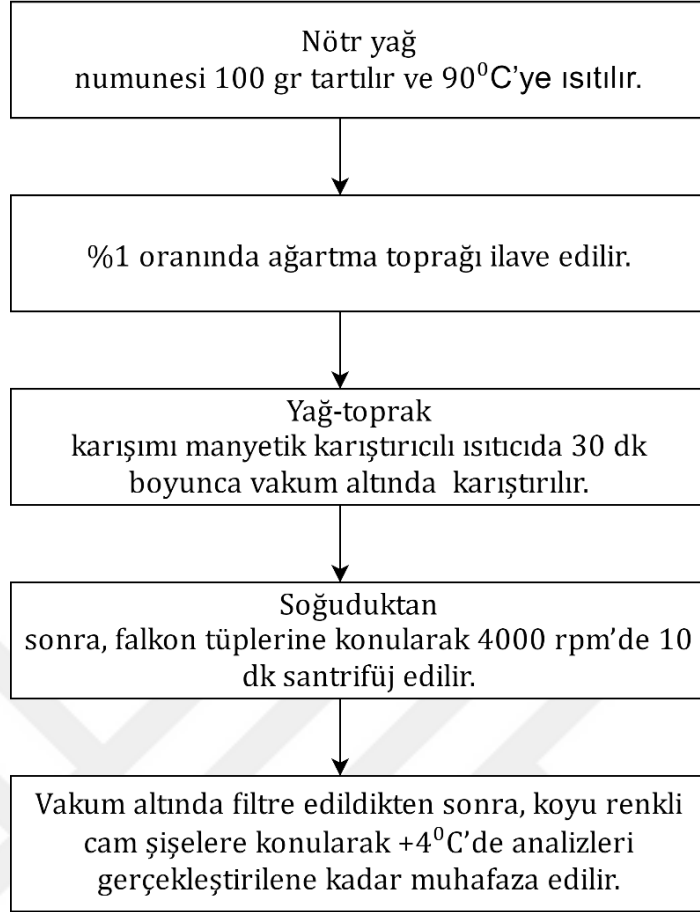
Tez çalışmasında işlem parametrelerinin yanıtlar üzerine etkisinin istatistiksel analizi ve optimum koşulların belirlenmesi için Minitab paket programı (Minitab 17.1.1) yardımıyla RSM uygulanmıştır. Deneysel verilerin analiz edilmesiyle model regresyon katsayısı (R^2), düzenlenmiş çoklu regresyon katsayısı (Adj- R^2) tahminlenmiş çoklu regresyon katsayısı (Pre- R^2) değerleri değerlendirilmiştir. Modeller iki değişkenli ikinci dereceden eşitliğe göre belirlenmiştir (3.9). Yanıt olarak ağartılan yağların SRGO, KRGO, RGO ve yağ verim (%) değerleri kullanılmıştır.

$$Z = \beta_0 + \sum_{i=1}^2 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=i+1}^2 \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.9)$$

Eşitlikte Z bağımlı değişken, X bağımsız değişken, β_0 sabit katsayı, β_i birinci dereceden (doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır.

3.2.9. Konvansiyonel ağartma işlemi

Konvansiyonel ağartma işlemi için ilk olarak, gamları giderilmiş nötr ayçiçek yağı 100 g olacak şekilde 250 mL'lik nüçe erleninde tartılır. Ağartma toprağı ilavesinden önce yağ örneğı, manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı (IKA RCT Basic, Almanya) ile 90°C'ye kadar ısıtılır ve ısıtıldıktan sonra ön deneme sonuçlarına göre belirlenen oranda (%1) ağartma toprağı yağı ilave edilir. Ağartma toprağının ilavesiyle 100-110°C'ye ulaşan toprak-yağ karışımı 500 rpm'de ve kısmi vakum altında (70 mmHg vakum basıncı, yaklaşık 100 mbar) (vakum pompası, Rocker 300 DC, Tayvan) manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile 30 dk boyunca karıştırılır ve ağartma işlemine devam edilir. Ağartma işlemi sonunda yağ örnekleri 50 mL'lik falkon tüplerine alınarak 4000 rpm'de 10 dk santrifüj edilir (Sigma 2-6 santrifüj cihazı, Almanya). Santrifüj edilen toprak-yağ karışımının üst fazı olan yağ alınarak filtre edilir. Daha sonra, analizleri gerçekleştirilinceye kadar 100 mL'lik koyu renkli cam şişelere konularak +4°C'de muhafaza edilir. Konvansiyonel yöntemler gerçekleştirilen ağartma işlemine ait akış şeması Şekil 2'de verilmiştir.

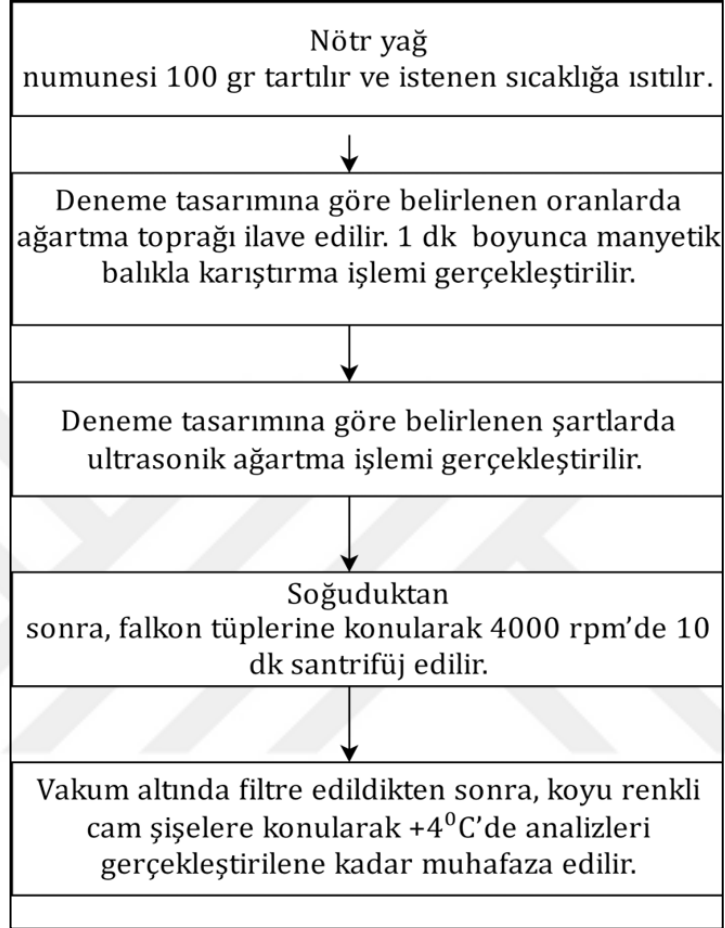


Şekil 3.2. Konvansiyonel ağartma işleminin gerçekleştirildiği akış şeması

3.2.10. Ultrasonik ağartma işlemi

Gam giderme ve nötralizasyon işlemlerinden geçirilmiş nötr ayçiçek yağı 250 mL'lik beherde tartılır ve ağartma toprağı ilavesi öncesi istenen sıcaklığa (50°C ve 90°C) ısıtılır. Isıtılan yağ örneği soğumadan çift ceketli silindirik cam kaba aktarılır. Ultrasonik sistemde ağartma işleminden önce, yağ numunesine deneme tasarımına göre belirlenen oranlarda ağartma toprağı ilave edilir. Yağ ve toprak karışımı bir akış hücresi ile birleştirilmiş 22 mm çaplı bir probun olduğu ultrasonik bir cihazla (Comecta Optic Ivymen System Cy-500, Ultrasonic Homogenizer, 50 kHz, 220 V, İspanya) ultrasonik ağartma işlemi gerçekleştirilir. Ultrases destekli ağartma işlemi sonucu yağ örnekleri 50 mL'lik falkonlara aktarılır ve santrifüj işlemine tabi tutulur. Santrifüj edildikten sonra filtrasyona tabi tutularak yağ ve ağartma toprağı birbirinden ayrılır. Daha sonra analizler gerçekleştirinceye kadar +4°C'de kahverengi şişelerde muhafaza edilir. Ultrasonik

dalgalarla ağartma işleminin etkinliğini belirlemek için dikkate alınan parametreler: sıcaklık (50 ve 90°C), ağartma süresi (5-20 dk), toprak miktarı (%0.5-2.5 g) ve ultrases genliği (60-100P)'dir.



Şekil 3.3. Ultrases destekli ağartma işleminin gerçekleştirildiği akış şeması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Ağartma işlemleri öncesi ağartma uygulanacak gamları giderilmiş ve nötrleştirilmiş ayçiçek yağının A_{446} değeri, sarılık, kırmızılık renk değerleri, serbest yağ asitliği (%), peroksit, *p*-anisidin ve TOTOX değerleri ölçülmüştür. Nötr ayçiçek yağına ait başlangıç ölçüm değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ağartılmamış nötr ayçiçek yağı örneklerinin başlangıç ölçüm değerleri

A_{446}	0.649±0.00
Sarılık renk değeri	70±0.00
Kırmızılık renk değeri	3.51±0.01
Serbest Yağ Asitliği (%)	0.25±0.01
Peroksit Değeri (meq O ₂ / kg)	9.48±0.03
<i>p</i> -Anisidin değeri	1.00±0.01
TOTOX değeri	19.96±0.02

Mevcut tez çalışmasında, gamları giderilmiş ve nötrleştirilmiş ayçiçek yağı, farklı fizikokimyasal özellikte ağartma toprakları (Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF) kullanılarak ağartma etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Her iki toprak çeşidinde de ultrases destekli ağartma yöntemi ağartma koşulları optimize edilmiş ve ultrases destekli ağartma işlemi Çizelge 3.3'te verilen deneme planına göre gerçekleştirilmiştir. Ayçiçek yağının ultrases destekli ağartma koşullarının optimizasyonu için RSM kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler, toprak miktarı (TM: 0.5-2.5 g), ultrases genliği (UG: 60-100P), ultrases süresi (US: 5-20 dk) ve sıcaklık (T: 50 ve 90°C) olarak belirlenmiştir. Ağartma işlemi uygulanan yağların serbest asitlik, peroksit, *p*-anisidin, TOTOX, kırmızılık, sarılık, A_{446} değerleri ve KRGÖ, SRGÖ, RGO ve yağ verim değerleri incelenmiştir. Yapılan her bir analizin sonucu %95 güven aralığında varyans analizi (ANOVA) kullanılarak ağartma işlem parametrelerinin etkileri ayrı ayrı istatistik olarak değerlendirilmiş ve çıkan sonuçlar incelenerek model optimizasyonuna dahil edilip edilmemesine karar verilmiştir. Regresyon analizi gerçekleştirilirken “backward elimination” geriye dönük eleme yöntemi kullanılarak yanıtlar üzerine önemsiz derecede ($p \leq 0.05$) etki eden parametreler modelden çıkartılmıştır. Modelin açıklama gücünü gösteren R^2 değeri (belirleme katsayısı) doğrusal bir ilişki olup olmadığını

verilerdeki noktalara en yakın geçen eğimi gösterdiğinden dolayı R^2 değeri >70 olan analizler yanıt değer olarak alınmıştır. Yüksek R^2 değeri modelin yanıtla olan uyumunun iyi olduğunu gösterir. Bunun yanında, ağartma işlem parametrelerinin analiz sonuçlarına etki derecesini görebilmek amacıyla pareto diyagramları çizilmiştir. Pareto diyagramları, işlem parametrelerinin etkisini sıralı bir şekilde gösterir ve hangi parametrelerin daha çok etki ettiğini vurgulamaktadır (Başaran, 2010). R^2 değeri >70 olan ve yanıt değer olarak belirlenen değerler; kırmızılık renk giderim oranı (KRGO, %), sarılık renk giderim oranı (SRGO, %), renk giderim oranı (RGO, %) ve yağ verim (%) değerleridir. Optimum şartların belirlenmesi için Merkezi Kompozit Dizayn (Central Composite Design, CCD) kullanılmıştır. Yanıtlar için öncelikle uygun model belirlenmiştir. Model belirlenirken değişkenlerin yanıtlara doğrusal, ikinci dereceden ve interaksiyon etkileri hesaba katılmıştır.

4.1. Madur CP 312 Ağartma Toprağı ile Ağartılmış Yağların Fizikokimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Box-Behnken deneme tasarımı ile oluşturulan deneme planına göre gerçekleştirilen 30 farklı ultrases destekli ağartma uygulaması sonucu elde edilen ağartılmış yağ örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit, *p*-anisidin ve TOTOX değerleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit, *p*-Anisidin ve TOTOX ortalama değerleri

Uyg	TM	UG	US	T	SYA	PD	<i>p</i> -A	TOTOX
U1	2.5	100	12.5	90	0.24	10.37	7.64	28.38
U2	1.5	60	5	90	0.24	13.25	6.92	33.41
U3	0.5	60	12.5	90	0.22	10.98	1.46	23.41
U4	0.5	80	5	90	0.25	10.20	6.18	26.59
U5	1.5	60	5	50	0.22	9.87	1.01	20.74
U6	2.5	80	5	90	0.21	8.35	2.22	18.92
U7	0.5	100	12.5	50	0.22	10.11	0.92	21.13
U8	0.5	80	20	50	0.22	10.57	1.10	22.23
U9	1.5	100	5	50	0.23	11.10	7.97	30.16
U10	1.5	60	20	50	0.22	10.03	2.19	22.26
U11	0.5	100	12.5	90	0.22	12.37	4.87	29.61
U12	2.5	80	20	90	0.24	11.22	8.63	31.07
U13	2.5	60	12.5	90	0.22	11.31	8.01	30.62
U14	0.5	80	5	50	0.20	12.36	6.87	31.60
U15	2.5	100	12.5	50	0.21	11.71	7.51	30.93
U16	1.5	100	20	50	0.26	11.49	8.25	31.22
U17	1.5	80	12.5	50	0.21	11.28	8.10	30.66
U18	2.5	80	5	50	0.20	9.25	7.84	26.33
U19	1.5	80	12.5	90	0.21	11.68	8.36	31.72
U20	1.5	100	20	90	0.21	11.95	7.91	31.82
U21	2.5	60	12.5	50	0.20	11.17	7.72	30.07
U22	1.5	80	12.5	50	0.21	11.25	8.00	30.50
U23	2.5	80	20	50	0.21	10.74	8.09	29.57
U24	1.5	80	12.5	50	0.22	11.21	8.08	30.50
U25	1.5	80	12.5	90	0.21	11.75	8.22	31.72
U26	1.5	60	20	90	0.21	9.15	8.33	26.62
U27	1.5	100	5	90	0.22	9.72	7.95	27.39
U28	0.5	80	20	90	0.18	10.48	7.53	28.48
U29	0.5	60	12.5	50	0.22	11.18	7.33	29.68
U30	1.5	80	12.5	90	0.21	11.66	8.31	31.63

Uyg: Uygulama, TM: Toprak Miktarı (g), UG: Ultrases Genliği (P), US: Ultrases Süresi (dk), T: Sıcaklık (°C), SYA: Serbest yağ asitliği (%), PD: Peroksit Değeri (meq O₂/kg yağ), *p*-A: *p*-Anisidin

4.1.1. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği (%) değerlerinin incelenmesi

Serbest yağ asitliği, yağın hidroliz veya oksidasyon sonucu parçalanmasıyla ortaya çıkan, yağın kalitesini ve stabilitesini belirleyen önemli bir parametredir. Box-Behnken deneme tasarımına göre ağartılan ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Tespit edilen SYA değerleri (%) 0.18-0.26 arasında değişmektedir. Nötr yağın serbest yağ asitlik değerine

(%0.25) göre, ultrases destekli ağartma uygulamalarının serbest asitlik değerlerinin genel olarak azaldığı görülmüştür. Ayçiçek yağının ağartma sonrası SYA değerlerindeki azalışın, nötralizasyon işleminde kullanılan yağ asitlerinin sabunlaştırma işlemi sırasında büyük oranda azalmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Benzer şekilde ultrasonik ağartma işlemi yapılan bazı araştırmalarda da ultrasonik uygulamanın serbest yağ asitliğinin artışı üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olmadığını bildirilmişlerdir (Rabai vd., 2008; Chemat ve Khan, 2011; Abedi vd., 2015; Hosseini vd., 2015; Abbasi vd., 2017; İçyer, 2018).

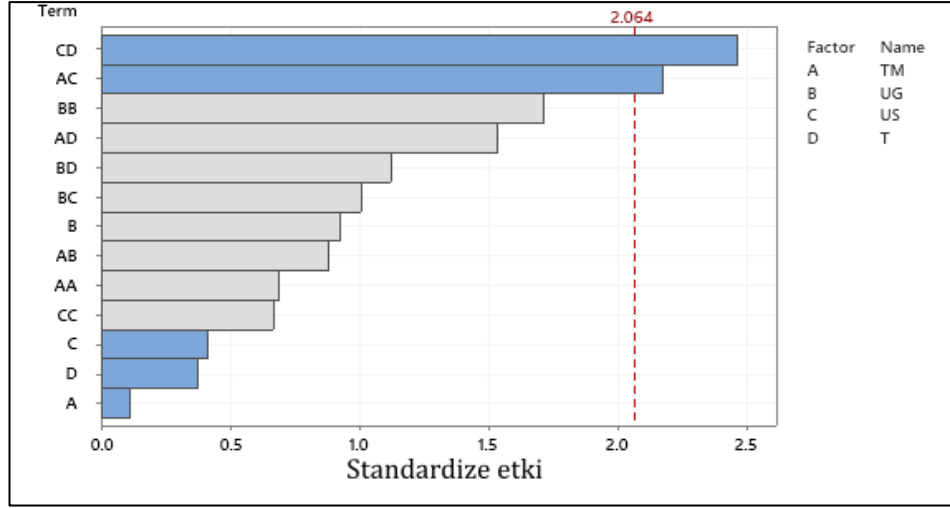
Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin ağartma koşullarına bağlı olarak değişen SYA değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çoklu regresyon analizi için geriye dönük eleme yöntemi ile $\alpha=0.05$ seçilmiş ve bu değerden büyük olan faktörler varyans tablosundan çıkarılmıştır. Çizelge 4.3 incelendiğinde, Madur CP 312 ile ağartılan yağ örneklerinin SYA değerleri üzerine istatistiksel olarak etkili olan tek faktörün TM×US etkileşimi olduğu belirlenmiştir ($p \leq 0.05$). Model performansları incelendiğinde ise R^2 değerinin yüksek olmaması ($R^2 < 70$) ve modelden elde edilecek denklemden yararlanılarak yapılacak tahminlerde tahmini R^2 değerinin oldukça düşük olması sebebi ile SYA yanıtına model optimizasyonunda yer verilmemiştir.

Çizelge 4.3. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin SYA (%) değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a		
	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	0.2331 ^{ns}	0.2630 ^{ns}
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	- 0.01788 ^{ns}	- 0.01788 ^{ns}
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	-	-
β_3 : Ultrases Süresi (US)	- 0.00117 ^{ns}	- 0.00117 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	-	-
β_{11} : TM $\times$ TM	-	-
β_{22} : UG $\times$ UG	-	-
β_{33} : US $\times$ US	-	-
β_{44} : T $\times$ T	-	-
β_{12} : TM $\times$ UG	-	-
β_{13} : TM $\times$ US	0.001399*	0.001399*
β_{14} : TM $\times$ T	-	-
β_{23} : UG $\times$ US	-	-
β_{24} : UG $\times$ T	-	-
β_{34} : US $\times$ T	-	-
R ₂	31.71	
Adj-R ₂	17.48	
Pre- R ₂	0.00	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Şekil 4.1’de verilen pareto kartı incelendiğinde US $\times$ T ve TM $\times$ US etkileşimlerinin SYA üzerine etkili olduğu ($p \leq 0.05$) görülmektedir. Tüm parametre terimlerinin modelde kullanılmasıyla tahminlenmiş çoklu regresyon katsayısı (Pre-R₂) %70 değerinin altında çıkmıştır. Bu nedenle deneysel verilerle model arasındaki uyumun artırılması amacıyla alfa değeri 0.05 ($\alpha=0.05$) seçilerek “backward elimination” (geriye dönük eleme yöntemi) kullanılarak SYA üzerine önemsiz parametreler modelden çıkartılmıştır.



Şekil 4.1. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SYA (%) pareto diyagramı

4.1.2. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağlarının peroksit değerlerinin incelenmesi

Peroksit değeri, yağların oksidatif bozulmasını gösteren bir parametredir ve yağın ağartılması sürecinde değişebilir. Peroksit değeri, yağda serbest radikallerin ve peroksit bileşiklerinin miktarını ölçen bir kalite kriteridir. Box-Behnken deneme tasarımına göre ağartılan ayçiçek yağı örneklerinin peroksit değerlerine ilişkin analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Tespit edilen peroksit değerleri 8.35-13.25 (meq O₂/ kg yağ) arasında değişmektedir. Hosseini vd. (2015) zeytinyağı, ayçiçeği yağı, susam yağı, don yağına uygulanan ultrasonik sistemin fizikokimyasal etkilerini (serbest yağ asidi, peroksit değeri, viskozite, iyot sayısı, renk değerleri, erime noktası gibi parametreler) inceledikleri çalışmalarında bulgularımızla uyumlu şekilde nötr yağa göre peroksit değerinin kısmen arttığını bildirmişlerdir.

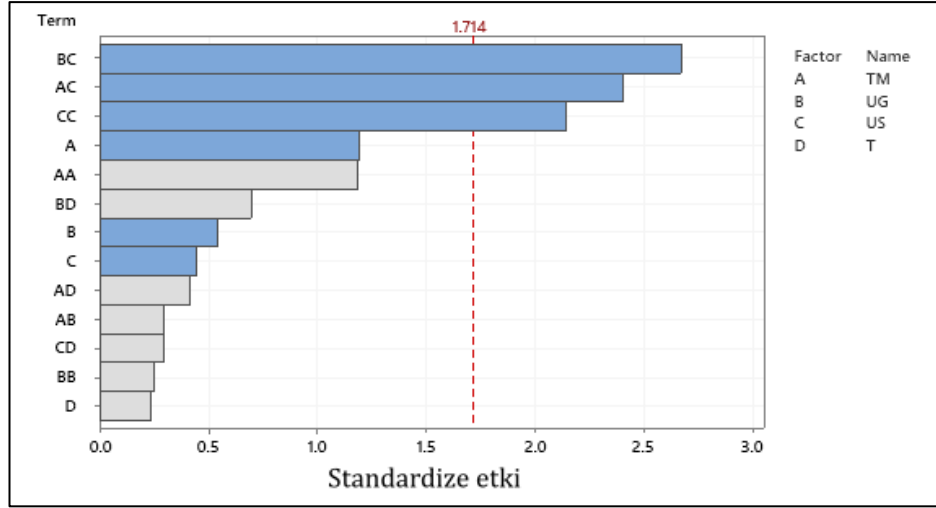
Farklı ağartma koşullarına bağlı olarak Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin PD’ye ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri Çizelge 4.4’te verilmiştir. Ağartma işlem parametrelerinin etkisini incelemek için yapılan çoklu regresyon analizi için geriye dönük eleme yöntemi ile $\alpha=0.05$ seçilmiş ve bu değerden büyük olan faktörler varyans tablosundan çıkarılmıştır. Madur CP 312 ile ağartılan yağ örneklerinin PD üzerine US’nin karesel etkileşimi ve TM×US interaksiyonu istatistiksel olarak %95 önem seviyesinde, UG×US

interaksiyonu %99 önem seviyesinde etkili bulunmuştur. Peroksit değeri analizinin sonuçları modele dahil edildiğinde R^2 değeri, düzenlenmiş R^2 ve tahmini R^2 değerlerinin oldukça düşük olması modeldeki tahmin gücünün zayıf olmasına neden olduğu için model optimizasyonunda PD'ye yer verilmemiştir.

Çizelge 4.4. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin PD (meq O₂/kg yağ) değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a	
β_0 : Sabit terim	16.46*
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	- 1.487 ^{ns}
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	- 0.0624 ^{ns}
β_3 : Ultrases Süresi (US)	- 0.269 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	-
β_{11} : TM $\times$ TM	-
β_{22} : UG $\times$ UG	-
β_{33} : US $\times$ US	- 0.01208*
β_{44} : T $\times$ T	-
β_{12} : TM $\times$ UG	-
β_{13} : TM $\times$ US	+ 0.0983*
β_{14} : TM $\times$ T	-
β_{23} : UG $\times$ US	+ 0.00546**
β_{24} : UG $\times$ T	-
β_{34} : US $\times$ T	-
R_2	45.78
Adj- R_2	31.64
Pre- R_2	0.00

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).



Şekil 4.2. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin peroksit değerlerine ait pareto diyagramı

Şekil 4.2’de verilen pareto kartı incelendiğinde modelde peroksit değerine etki eden işlem parametreleri, regresyon analizi tablosuyla uyumlu şekilde UG×US, TM×US ve US×US etkileşimleri PD üzerine istatistiksel olarak önemli derecede etki etmişlerdir ($p \leq 0.05$).

4.1.3. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağlarının *p*-Anisidin değerlerinin incelenmesi

p-Anisidin, yağlarda oksidatif bozulmanın bir göstergesi olarak kullanılan bir parametredir. *p*-Anisidin değeri, ikincil oksidasyon ürünleri olan aldehitlerin ve diğer oksidatif ürünlerin miktarını ölçer ve yağın kalitesi hakkında bilgi verir. Box-Behnken deneme tasarımına göre Madur CP 312 ağartma toprağı ile yapılan ultrases destekli ağartma işlemi sonucu elde edilen ayçiçek yağı örneklerinin *p*-anisidin değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Madur CP 312 ile ağartılan ayçiçek yağlarının *p*-anisidin değerleri 0.92-8.63 arasında değişmektedir. Sonuçlar incelendiğinde nötr yağın *p*-Anisidin değerine göre ultrases destekli ağartılan yağların *p*-anisidin değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Peroksit değerlerine kıyasla *p*-anisidin değerlerinin daha fazla yükselmesinin nedeni peroksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanması şeklinde yorumlanabilir (İçyer, 2018).

Yapılan regresyon analiziyle işlem değişkenlerinin birinci derece, ikinci derece ve interaksiyon terimlerinin katsayıları belirlenmiştir. *p*-Anisidin değerlerinin çoklu regresyon analiz sonucuna göre model performansı değerlendirildiğinde kullanılacak olan modelin açıklama derecesinin ve tahminlenmiş R² değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.5). Bu nedenle farklı parametre değerlerinin *p*-anisidin değerleri üzerine etkilerinin açıklanması bakımından yeterli doğrulukta olmadığı sonucuna varılmıştır ve *p*-anisidin değerlerine model optimizasyonunda yer verilmemiştir.

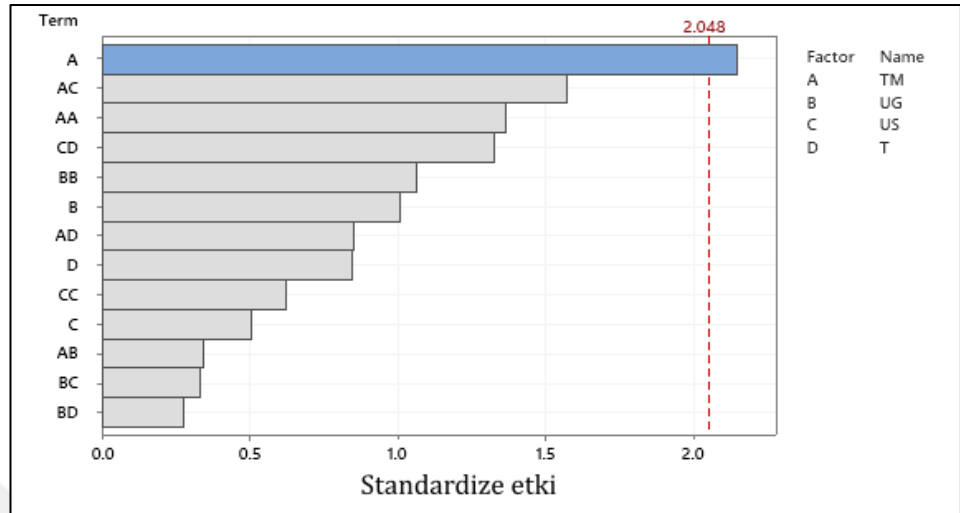
Çizelge 4.5. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin *p*-anisidin değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a	
β_0 : Sabit terim	4.44*
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	1.338*
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	-
β_3 : Ultrases Süresi (US)	-
β_4 : Sıcaklık (T)	-
β_{11} : TM $\times$ TM	-
β_{22} : UG $\times$ UG	-
β_{33} : US $\times$ US	-
β_{44} : T $\times$ T	-
β_{12} : TM $\times$ UG	-
β_{13} : TM $\times$ US	-
β_{14} : TM $\times$ T	-
β_{23} : UG $\times$ US	-
β_{24} : UG $\times$ T	-
β_{34} : US $\times$ T	-
R ₂	14.17
Adj-R ₂	11.10
Pre- R ₂	1.03

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ij} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Çizelge 4.5'te verilen varyans analiz tablosu incelendiğinde, yalnızca birinci dereceden ilişki bakımından toprak miktarının *p*-anisidin üzerine etkisi bulunmuştur ($p \leq 0.05$). Geriye dönük eleme yöntemi ile $\alpha=0.05$ seçilmiş ve bu değerden büyük olan faktörler varyans tablosundan çıkarılmıştır. 2.dereceden

interaksiyonlar ve karesel ilişkilerin *p*-anisinin üzerine istatistiksel olarak önemli etkisinin olmadığı görülmektedir ($p \geq 0.05$).



Şekil 4.3. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin *p*-anisinin değerlerine ait pareto diyagramı

Şekil 4.3'te pareto diyagramında işlem parametrelerinin *p*-anisinin değerleri üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önem derecesi %95 güven aralığında gösterilmiştir. *p*-Anisinin değerlerine ilişkin pareto kartı incelendiğinde Çizelge 4.5'te verilen varyans analiz tablosunda da belirtildiği gibi yalnızca toprak miktarının önemli etkisi olduğu görülmektedir ($p \leq 0.05$).

4.1.4. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağlarının TOTOX değerlerinin incelenmesi

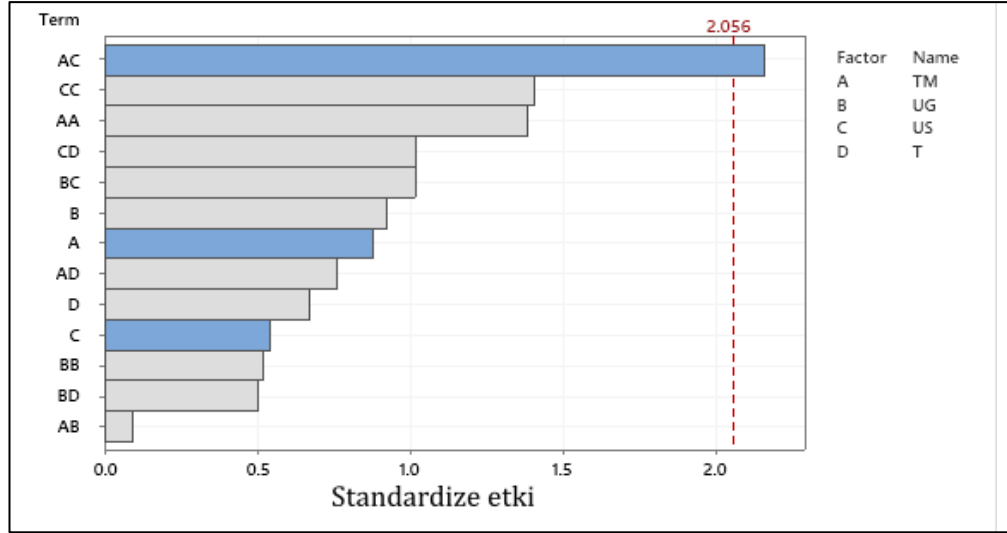
Yağların ağartılması sırasında TOTOX değerindeki değişim, yağın oksidasyon seviyesinin nasıl değiştiğini anlamak için önemli göstergelerden biridir (Chew vd., 2017). *P*-Anisinin ve peroksit değerlerine göre hesaplanan TOTOX değişimi Çizelge 4.2'de verilmiştir. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin TOTOX değerleri 20.74-33.41 arasında değişmektedir. Çizelge 4.6'da verilen TOTOX değerlerine ait varyans analiz tablosuna göre işlem parametrelerinin etkisi incelendiğinde TM*US etkileşiminin TOTOX değerleri üzerinde etkisi istatistiksel olarak önemli ($p \leq 0.05$), TM ve US'nin lineer etkileri önemsiz bulunmuştur ($p \geq 0.05$). Farklı deneme koşullarında ağartılmış nötr ayçiçeği yağı örneklerinin TOTOX değerlerinin model özeti incelendiğinde R^2 değeri,

düzenlenmiş R^2 ve tahmini R^2 değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı model optimizasyonunda yağ örneklerinin TOTOX değerlerine yer verilmemiştir.

Çizelge 4.6. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin TOTOX değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a	
β_0 : Sabit terim	33.37 ^{ns}
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	- 3.94 ^{ns}
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	-
β_3 : Ultrases Süresi (US)	- 0.504 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	-
β_{11} : TM $\times$ TM	-
β_{22} : UG $\times$ UG	-
β_{33} : US $\times$ US	-
β_{44} : T $\times$ T	-
β_{12} : TM $\times$ UG	-
β_{13} : TM $\times$ US	+ 0.381*
β_{14} : TM $\times$ T	-
β_{23} : UG $\times$ US	-
β_{24} : UG $\times$ T	-
β_{34} : US $\times$ T	-
R_2	18.11
Adj- R_2	8.66
Pre- R_2	0.00

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); **İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).



Şekil 4.4. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin TOTOX değerlerine ilişkin pareto diyagramı

Şekil 4.4'te verilen deneme tasarımına göre ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin TOTOX değerlerine ait pareto diyagramı incelendiğinde modelde TOTOX değeri üzerine tek etkili faktörün toprak miktarı ve sıcaklık etkileşiminin olduğu görülmektedir ($p \leq 0.05$).

4.2. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılmış yağların renk ve yağ verimi analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Deneme desenine göre gerçekleştirilen Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin kırmızılık, sarılık renk değerleri, renk giderim (%) ve yağ verim oranları (%) Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge 4.7. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık, sarılık renk değerleri, A446, KRGÖ, SRGO, RGO ve Yağ Verim (%) değerleri

Uyg	TM	UG	US	T	K	KRG	S	SRGO	A446	RGO	V
U1	2.5	100	12.5	90	1.9	45.71	30.97	55.75	0.231	64.36	82.84
U2	1.5	60	5	90	2.8	20.00	42.00	40.00	0.312	51.93	93.34
U3	0.5	60	12.5	90	3.08	12.00	45.39	35.16	0.428	34.10	91.77
U4	0.5	80	5	90	3	14.29	45.24	35.37	0.427	34.21	88.30
U5	1.5	60	5	50	2.3	34.29	31.77	54.61	0.231	64.36	91.98
U6	2.5	80	5	90	1.6	54.29	25.53	63.52	0.161	75.24	86.20
U7	0.5	100	12.5	50	3	14.29	45.60	34.86	0.420	35.23	94.40
U8	0.5	80	20	50	3	14.29	44.63	36.25	0.412	36.47	90.93
U9	1.5	100	5	50	2.9	17.14	39.70	43.28	0.304	53.21	88.09
U10	1.5	60	20	50	2.7	22.86	36.50	47.86	0.189	70.88	86.73
U11	0.5	100	12.5	90	3.02	13.71	50.79	27.44	0.396	38.98	88.62
U12	2.5	80	20	90	2.1	40.00	27.67	60.47	0.230	64.56	81.90
U13	2.5	60	12.5	90	2	42.86	27.32	60.98	0.238	63.28	92.82
U14	0.5	80	5	50	3.04	13.14	45.24	35.37	0.403	37.96	85.78
U15	2.5	100	12.5	50	2	42.86	36.44	47.94	0.237	63.48	86.31
U16	1.5	100	20	50	3	14.29	42.62	39.11	0.292	55.01	88.41
U17	1.5	80	12.5	50	3	14.29	40.75	41.79	0.292	54.96	83.79
U18	2.5	80	5	50	2.1	40.00	29.56	57.77	0.227	64.97	88.41
U19	1.5	80	12.5	90	3	14.29	38.75	44.65	0.293	54.90	89.56
U20	1.5	100	20	90	1.8	48.57	35.42	49.40	0.283	56.45	85.47
U21	2.5	60	12.5	50	2	42.86	28.29	59.59	0.222	65.74	83.37
U22	1.5	80	12.5	50	3	14.29	40.90	41.57	0.281	56.75	83.47
U23	2.5	80	20	50	2.1	40.00	29.30	58.14	0.222	65.74	77.17
U24	1.5	80	12.5	50	3	14.29	40.23	42.53	0.289	55.42	84.10
U25	1.5	80	12.5	90	3	14.29	38.60	44.85	0.290	55.32	89.78
U26	1.5	60	20	90	2.9	17.14	34.61	50.56	0.291	55.16	89.15
U27	1.5	100	5	90	3.03	13.43	41.14	41.24	0.325	49.97	87.15
U28	0.5	80	20	90	3.08	12.00	46.76	33.20	0.405	37.54	88.94
U29	0.5	60	12.5	50	3.09	11.71	46.99	32.87	0.412	36.57	91.56
U30	1.5	80	12.5	90	3	14.29	38.68	44.74	0.315	51.46	89.35

Uyg: Uygulama, TM: Toprak Miktarı (g), UG: Ultrases Genliği (P), US: Ultrases Süresi (dk), T: Sıcaklık (°C), K: Kırmızılık, KRGÖ: Kırmızılık Renk Giderim Oranı, S: Sarılık, SRGO: Sarılık Renk Giderim Oranı, RGO: Renk Giderim Oranı (%), V: Verim (%).

4.2.1. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin sarılık renk değerlerinin ve sarılık renk giderim oranlarının incelenmesi

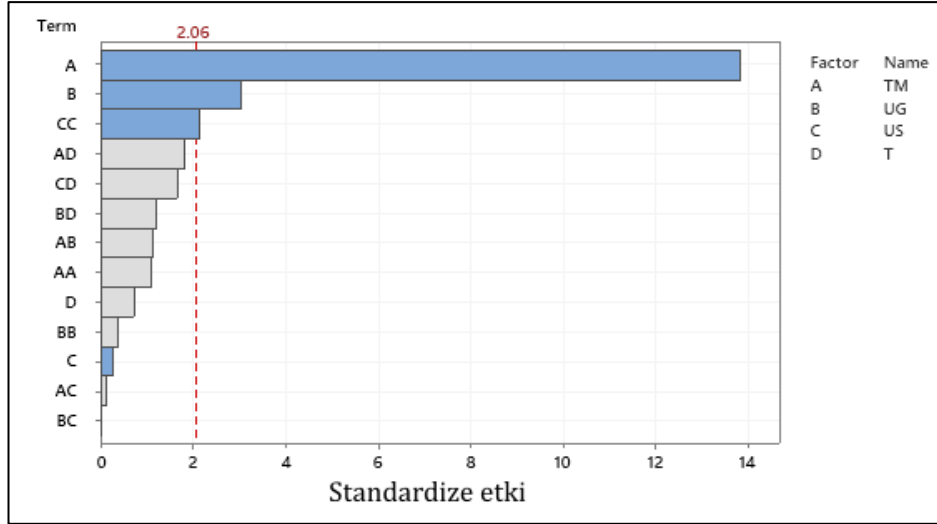
Bitkisel yağlarda karotenoidler (beta-karoten gibi) ve klorofiller gibi pigmentler yağlara sarı ve yeşil renk vermektedir. Bu pigmentlerin varlığı, yağın renk tonunu etkilemektedir. Box-Benkhen deneme desenine göre yapılan ağartma işlemleri sonucunda Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin sarılık renk değerleri 25.54-50.79 arasında tespit edilmiştir. Sarılık renk giderim oranları (SRGO) ise nötr yağın sarılık renk değeri (70) ve farklı ağartma koşullarına göre Madur CP 312 ile ağartılan yağ örneklerinin sarılık renk değerlerine göre hesaplanmış olup %27.44-63.52 aralığında bulunmuştur (Çizelge 4.7). Ağartılmış nötr yağ örneklerinin sarılık renk değerlerine, aynı zamanda sarılık renk giderim oranlarına ait çoklu regresyon analizi sonucu işlem parametrelerine ait model katsayıları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde doğrusal ilişki bakımından TM istatistiksel olarak %99 önem seviyesinde, UG ise %95 önem seviyesinde SRGO üzerine etkili tespit edilirken, US önemsiz olarak bulunmuştur ($p \geq 0.05$). US’nin karesel etkisi de sarılık renk değerleri ve SRGO üzerine istatistiksel olarak anlamlı tespit edilmiştir ($p \leq 0.05$). Modelin açıklama oranı, düzenlenmiş R^2 ve tahminlenmiş R^2 değerleri istatistiksel olarak oldukça önemli çıkmış ve sırasıyla %89.16, 87.43 ve 83.66 olarak bulunmuştur. Bundan dolayı model optimizasyonunda yağ örneklerinin sarılık renk giderim oranlarına yer verilmiş ve bu değerin maksimizasyonu hedeflenmiştir.

Çizelge 4.8. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin SRGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a	
β_0 : Sabit terim	43.57***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	12.103***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	- 0.1331*
β_3 : Ultrases Süresi (US)	-1.179ns
β_4 : Sıcaklık (T)	-
β_{11} : TM $\times$ TM	-
β_{22} : UG $\times$ UG	-
β_{33} : US $\times$ US	0.0484*
β_{44} : T $\times$ T	-
β_{12} : TM $\times$ UG	-
β_{13} : TM $\times$ US	-
β_{14} : TM $\times$ T	-
β_{23} : UG $\times$ US	-
β_{24} : UG $\times$ T	-
β_{34} : US $\times$ T	-
R ²	89.16
Adj-R ²	87.43
Pre- R ²	83.66

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Şekil 4.5'te sarılık renk giderim oranlarına ilişkin pareto diyagramı incelendiğinde TM'nin doğrusal olarak önemli derecede etkili bir parametre olduğu görülmektedir ($p \leq 0.001$). Pareto diyagramına göre UG'nin de lineer etki bakımından SRGO üzerinde etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p \leq 0.05$).



Şekil 4.5. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO değerlerine ait pareto diyagramı

4.2.2. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık renk değerlerinin ve kırmızılık renk giderim oranlarının incelenmesi

Kırmızılık renk değeri, bitkisel yağlarda, yağın kalite ve kabul edilebilirliğini belirlemede önemli bir gösterge olarak kabul edilmektedir. Oksidasyon sonucu oluşan bazı bileşikler (örneğin, oksitlenmiş karotenoitler ve klorofiller) yağın kırmızımsı renk almasına neden olabilir. Bu nedenle, kırmızılık renk değerinin fazla olması, yağın oksidasyon seviyesinin bir göstergesi olabilir. Bu, yağın oksidasyon ürünlerinin arttığını ve dolayısıyla kalitesinin düştüğünü gösterebilir. Deneme desenine göre Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık renk değerleri ve kırmızılık renk giderim oranları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Tespit edilen kırmızılık renk değerleri 1.6 ile 3.09 arasında değişmektedir. Kırmızılık renk giderim oranları ise nötr yağın kırmızılık renk değeri (3.5) ve farklı ağartma koşulları ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık renk değerlerine göre hesaplanmış olup %11.71-54.29 aralığında bulunmuştur. KRGÖ değerleri üzerine işlem parametrelerinin doğrusal, kuadratik ve ikinci derece interaksiyon bakımından etkilerini tespit etmek amacıyla regresyon analizi yapılmıştır. Yapılan regresyon analiziyle işlem parametrelerine ait model katsayıları ve R_2 , Adj. R_2 ve Pre- R_2 değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde birinci dereceden faktörlerden TM istatistiksel olarak önemli ($p \leq 0.001$), diğer faktörler önemsiz tespit edilmiştir.

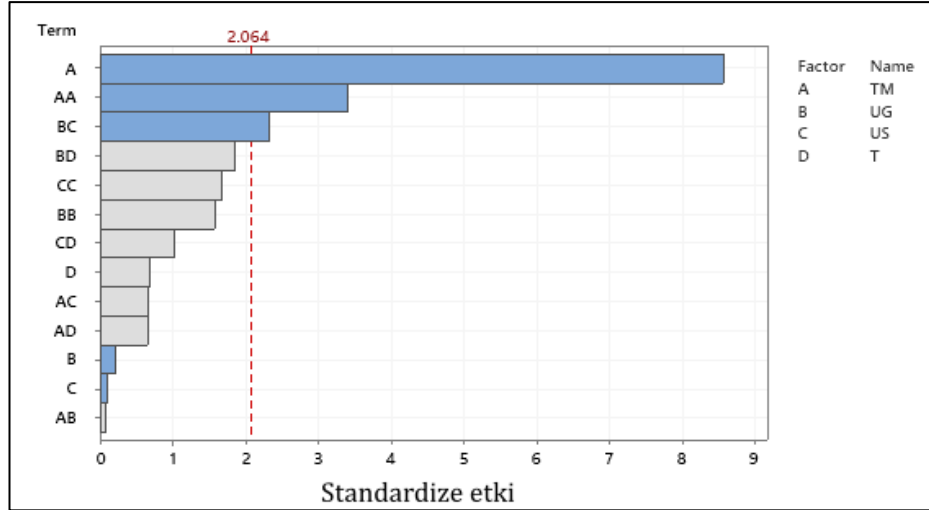
($p \geq 0.05$). Karesel ilişki bakımından TM*TM, ikinci derece interaksiyonlardan UG*US etkileşimlerinin de istatistiksel olarak kırmızılık renk değerleri ve KRGO üzerinde önemli etkileri olduğu bulunmuştur ($p \leq 0.05$). Geriye dönük eleme yöntemi ile $\alpha=0.05$ seçilmiş ve bu değerden büyük olan faktörler varyans analiz tablosundan çıkarılmıştır.

Çizelge 4.9. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin KRGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a	
β_0 : Sabit terim	53.6***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	-11.34***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	-0.465 ^{ns}
β_3 : Ultrases Süresi (US)	-3.08 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	
β_{11} : TM $\times$ TM	8.84*
β_{22} : UG $\times$ UG	
β_{33} : US $\times$ US	
β_{44} : T $\times$ T	
β_{12} : TM $\times$ UG	
β_{13} : TM $\times$ US	
β_{14} : TM $\times$ T	
β_{23} : UG $\times$ US	0.0388*
β_{24} : UG $\times$ T	
β_{34} : US $\times$ T	
R ₂	87.45
Adj-R ₂	81.81
Pre- R ₂	61.19

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Farklı deneme koşullarında Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin kırmızılık renk değerleri ve KRGO istatistiksel açıdan incelendiğinde açıklama oranı %87.45, düzeltilmiş R² değerinin %81.81 ve tahmini R² değeri de %61.19 olduğu görülmektedir (Çizelge 4.9). Bu değerlere göre Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin ultrases destekli ağartma optimizasyonunda KRGO değerlerinin modelde maksimum olacak şekilde dahil edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.6. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin KRG0 değerlerine ait pareto diyagramı

Şekil 4.6'da verilen pareto kartı incelendiğinde toprak miktarının hem doğrusal hem de karesel olarak modelde kırmızılık renk değeri üzerine en çok etkisi olan faktör olduğu görülmektedir ($p \leq 0.001$). UG*US interaksiyonun KRG0 ve kırmızılık renk değerleri üzerine etkisi %95 önem seviyesinde tespit edilmiştir.

4.2.3. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin yağ verim oranlarının incelenmesi

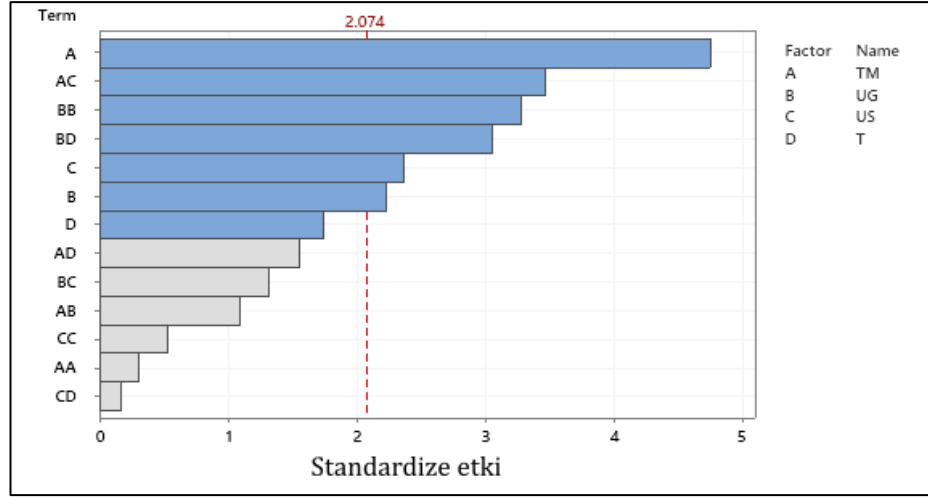
Box-Behnken deneme desenine göre yapılan ağartma işlemleri sonucunda elde edilen ayçiçek yağı örneklerinin yağ verimi değerleri (%) Çizelge 4.7'de verilmiştir. Tespit edilen verim oranları %77.18 ile %94.40 arasında değişmektedir. Yapılan regresyon analiziyle işlem değişkenlerinin model katsayıları belirlenmiştir (Çizelge 4.10). Geriye dönük eleme yöntemi ile $\alpha=0.05$ seçilmiş ve bu değerden büyük olan faktörler varyans tablosundan çıkarılmıştır. Çizelge 4.10 incelendiğinde birinci dereceden ilişki bakımından sıcaklık dışındaki tüm faktörlerin önemli etki gösterdiği tespit edilmiştir. Doğrusal ilişki bakımından TM'nin yağ verim değerleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli tespit edilmiştir ($p \leq 0.001$). Yağ verim değerleri üzerine UG×UG ve TM×US etkileşimleri %99 önem seviyesinde etkili, US'nin lineer etkisi ise %95 önem seviyesinde etkili bulunmuştur.

Yağ verim (%) sonuçlarının model performansı değerlendirildiğinde kullanılacak olan modelin açıklama derecesi (R^2) ve düzenlenmiş R^2 (Adj- R^2) değerlerinin sırasıyla %75.64 ve %67.89 olduğu, tahminlenmiş R^2 değeri yani Pre- R^2 değerinin de %55.49 olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.10). Bu nedenle geliştirilen regresyon modelinin farklı parametre değerlerinde yağ verim oranlarının değişimini açıklaması bakımından yeterli doğrulukta olduğu belirlenmiştir ($R^2 > \%70$). Verim oranları (%) model optimizasyonunda önemli cevap olarak alınmıştır.

Çizelge 4.10. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin yağ verim oranlarına ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

	Model Katsayıları ^a	
	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	124.9***	139.6***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	1.86***	1.86***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	-1.022*	-1.188*
β_3 : Ultrases Süresi (US)	0.361*	0.361*
β_4 : Sıcaklık (T)		
β_{11} : TM $\times$ TM		
β_{22} : UG $\times$ UG	0.00653**	0.00653**
β_{33} : US $\times$ US		
β_{44} : T $\times$ T		
β_{12} : TM $\times$ UG		
β_{13} : TM $\times$ US	-0.355**	-0.355**
β_{14} : TM $\times$ T		
β_{23} : UG $\times$ US		
β_{24} : UG $\times$ T		
β_{34} : US $\times$ T		
R_2	75.64	
Adj- R_2	67.89	
Pre- R_2	55.49	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).



Şekil 4.7. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranlarına (%) ait pareto diyagramı

Şekil 4.7’de verilen işlem parametrelerinin %95 güven aralığında verim oranları üzerine etkisinin gösterildiği pareto diyagramı incelendiğinde, modelde % verim üzerine en etkili olan faktörün TM olduğu görülmektedir. TM× US, UG×UG ve UG×T etkileşimlerinin verim oranları üzerine etkili olduğu görülmektedir.

4.2.4. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin A_{446} değerlerinin ve RGO’nun (%) incelenmesi

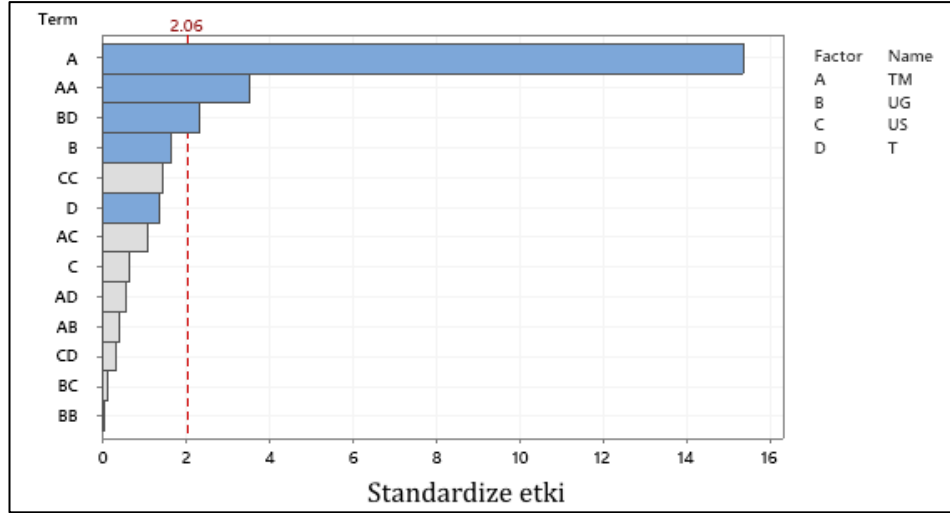
A_{446} absorbans değeri, bitkisel yağlarda pigmentlerin analizinde kullanılan, yağların kalitesi, renk değişimi ve ağartma etkinliği hakkında bilgi veren önemli ölçütlerden biridir. Deneme desenine göre Madur CP 312 ağartma toprağı ile yapılan ağartma uygulamalarına ait A_{446} değişimi 0.161-0.428 aralığında tespit edilmiştir. A_{446} değerine göre hesaplanan renk giderim oranları ise %34.10 ile %75.24 arasında değişmektedir (Çizelge 4.7). Farklı deneme koşullarında Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeğı yağı örneklerinin renk giderim oranlarının istatistiksel analizinin sonuçları Çizelge 4.11’de sunulmuştur. Çizelge 4.11 incelendiğinde işlem parametrelerinden ağartma toprak miktarının hem lineer hem de karesel ilişki bakımından renk giderim oranları üzerine önemli etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Ultrases süresi ve sıcaklık interaksyonu da RGO üzerine etki eden bir diğer faktördür ($p<0.05$). Ancak ultrases süresinin ultrases genliği ile birlikte etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir ($p>0.05$).

Çizelge 4.11. Madur CP 312 ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin RGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	39.06***	19.16***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	29.69***	29.69***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	- 0.1913ns	0.0331ns
β_3 : Ultrases Süresi (US)		
β_4 : Sıcaklık (T)		
β_{11} : TM $\times$ TM	- 4.97*	- 4.97*
β_{22} : UG $\times$ UG		
β_{33} : US $\times$ US		
β_{44} : T $\times$ T		
β_{12} : TM $\times$ UG		
β_{13} : TM $\times$ US		
β_{14} : TM $\times$ T		
β_{23} : UG $\times$ US		
β_{24} : UG $\times$ T	*	*
β_{34} : US $\times$ T		
R ²	91.49	
Adj-R ²	89.72	
Pre- R ²	86.28	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ns İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Çizelge 4.11’de model özeti incelendiğinde açıklama oranı (91.49) ve düzeltilmiş R² değerinin (89.72) yüksek olduğu gözlenmektedir. Tahmini R² değerinin (85.46) de oldukça yüksek olması modeldeki regresyon eşitliğinin kullanılarak tahmin yapılması için yeterlidir. Bundan dolayı model optimizasyonunda yağ örneklerinin renk giderim oranlarına yer verilmiş ve bu değer maksimize edilmiştir.



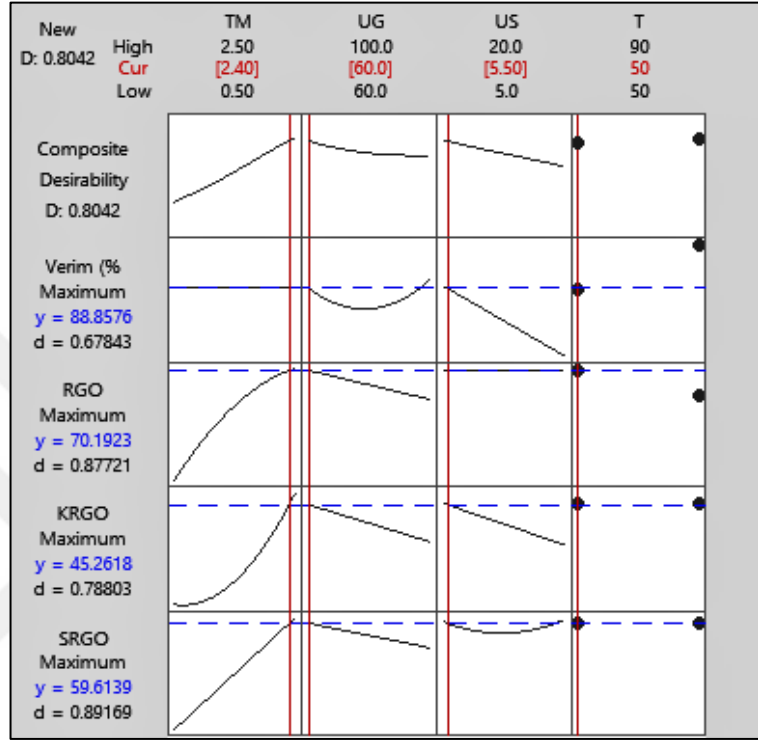
Şekil 4.8. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin renk giderim oranlarına (%) ait pareto diyagramı

Şekil 4.8’de verilen pareto diyagramı incelendiğinde, renk giderim oranları üzerine etki eden en önemli faktörün ağartma toprağı miktarı olduğu görülmektedir. Toprak miktarı en fazla doğrusal olarak etki gösterirken, karesel ilişkisi de etkili olmuştur. US*Sıcaklık interaksyonu da etkili olan bir diğer faktördür. Çizelge 4.11’deki varyans analiz tablosu incelendiğinde de RGO üzerine etkili olan faktörlerden TM ve TM*TM ile US*T interaksyonlarının istatistiksel olarak önemli çıktığı tespit edilmiştir.

4.3. Ayçiçek Yağının Madur CP 312 ile Ağartma Koşullarının Optimizasyonu ve Model Doğrulanması

Ayçiçek yağının ultrases destekli ağartılmasında işlem koşullarının optimizasyonu amacıyla yanıt yüzey metodu kullanılmıştır. Ağartma işlem koşullarının Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan ayçiçek yağı örneklerinin ağartma koşulları optimizasyonunda, istatistiksel olarak önemli tespit edilen ve model performansı yüksek olan yanıtlara yer verilmiştir. Optimum noktayı belirlemek için kullanılan yanıtlar; SRGO, KRGO, yağ verimi ve RGO olarak belirlenmiştir. Bahsedilen yanıtların maksimizasyonu gerçekleştirilerek optimum sonuç elde edilmiştir.

Optimizasyon sonucunda, sarılık ve kırmızılık renk giderim oranları, renk giderim oranı ve yağ verim oranının en yüksek elde edilebilmesi için optimum ağartma koşulları (Madur CP 312 için) ağartma toprağı miktarı 2.4 g, ultrases gücü 60P, ultrases süresi 5.5 dk ve sıcaklık 50°C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9).



*TM: Toprak miktarı, UG: Ultrases Genliği, US: Ultrases süresi, KRGO: Kırmızılık renk giderim oranı, SRGO: Sarılık renk giderim oranı, RGO: Renk giderim oranı

Şekil 4.9. Ayçiçek yağı ağartma koşullarının optimizasyon grafiği (Madur CP 312)

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere optimum koşullar için “desirability fonksiyonu” değeri 0.8076 olarak bulunmuştur. Oluşturulan optimizasyon işleminde, 2.4 gr ağartma toprağı, 60P ultrasonik şiddet, 5. 5 dk işlem süresi ve 50°C ağartma sıcaklığı uygulandığında yüksek ‘desirability’ oranına sahip olduğu görülmüştür.

Optimizasyon sonucunda yanıtlar için model tahmini, güven aralığı ve tahmin aralığı Çizelge 4.12’de verilmiştir. Çizelge 4.12 incelendiğinde, optimum koşullara göre yapılan ağartma işlemi sonucunda yanıt değerlerine ait tahmin aralıklarının, kırmızılık renk giderim oranı için (%) 31.67-66.01 arasında, sarılık renk giderim oranı için (%) 53.11-69.21 aralığında, renk giderim oranı için (%) 55.29-73.28 arasında ve yağ verim oranı için (%) 88.35 ile 99.28 arasında olduğu sonucuna varılmıştır.

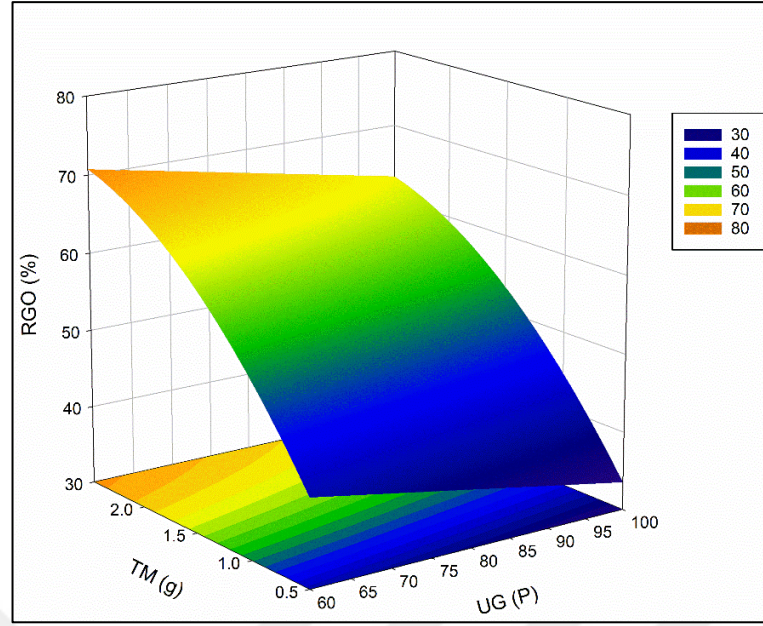
Çizelge 4.12. Ayçiçek yağı ağartma koşullarının optimizasyonunda yanıtlar için model tahmini, güven ve tahmin aralıkları (Madur CP 312 için)

	Model Tahmini	Güven Aralığı (%95)	Tahmin Aralığı (%95)
KRGO	51.02	(39.87; 57.60)	(31.67; 66.01)
SRGO	61.76	(57.56; 64.76)	(53.11; 69.21)
RGO (%)	64.28	(60.06; 68.51)	(55.29; 73.28)
Verim (%)	93.81	(90.72; 96.90)	(88.35; 99.28)

Çizelge 4.12'ye göre modelin sunduğu tahmin aralığı ile verilerin uyuşup uyuşmadığını kontrol etmek amacıyla optimum koşullarda 3 tekerrürlü ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar altında ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinde yapılan analizler sonucunda kırmızılık renk giderim oranı (KRGO) %60, sarılık renk giderim oranı %62.86, renk giderim oranı %66.10 ve verim oranı %90.04 olarak tespit edilmiştir. Optimum ağartma işlemi uygulanan yağ örneklerinin analiz sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, bulunan değerlerin modelin %95 tahmin aralığında olduğu sonucuna varılmıştır ($p \leq 0.05$). Optimizasyon işlemi için gerçekleştirilen validasyon yani doğrulama işlemi başarılı olmuştur.

4.3.1. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin renk giderim oranı üzerine etkisi

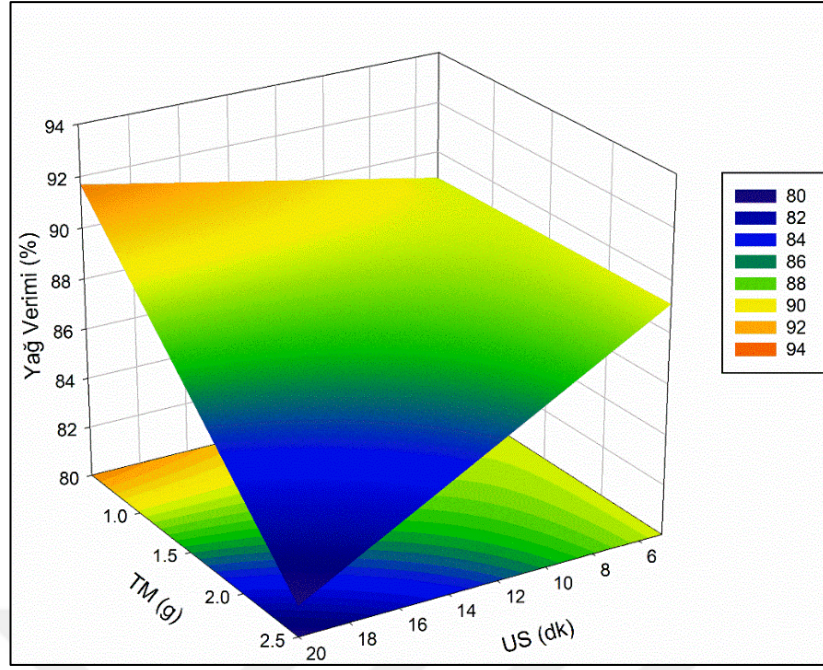
Model açıklama oranı yüksek çıkan ve optimizasyonda yer alan yanıtlardan renk giderim oranı üzerine işlem parametrelerinin etkisi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Deneme tasarımına göre oluşturulan 3 boyutlu grafik incelendiğinde, Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin RGO, TM'nin artmasıyla lineer bir artış gösterirken, UG'nin artışıyla RGO hafif bir artış göstermiştir. Madur CP 312 ile ağartılan yağlarda renk giderim oranı, TM'nin üst seviyede uygulanmasıyla maksimuma ulaşmıştır (Şekil 4.10). TM'nin artışıyla RGO'nun artması, ultrases enerjisinin toprağın yüzey alanını artırarak adsorpsiyon etkinliğini arttırmasıyla ilişkilendirilebilir. Yapılan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Abbasi vd., 2017; İçyer ve Durak, 2018; İçyer, 2023).



Şekil 4.10. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin RGO üzerine işlem parametrelerinin etkisi

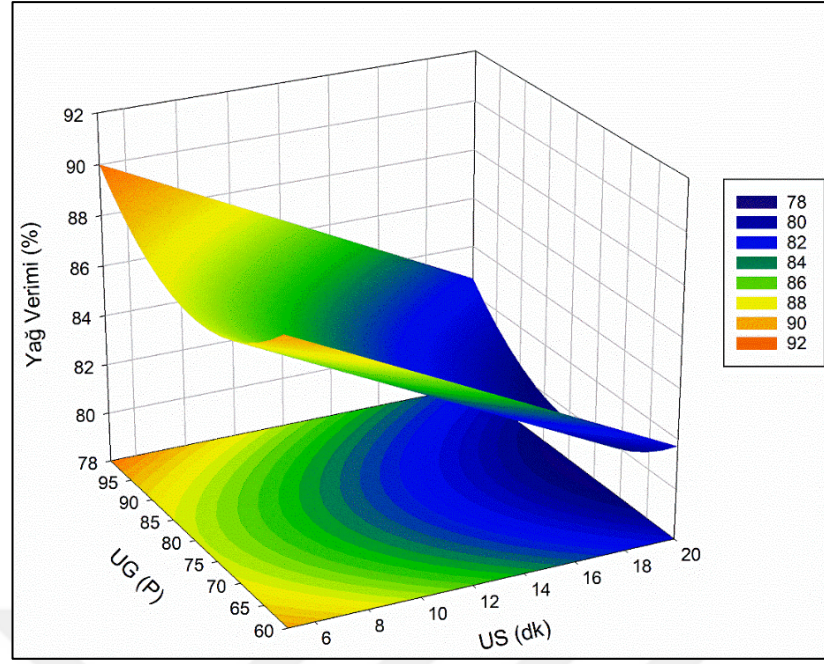
4.3.2. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin verim oranı üzerine etkisi

Yağ verim oranları, ağartma etkinliğini gösteren ve model performansı yüksek çıkan yanıtlardan biridir. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin verim değerleri üzerine US ve TM'nin etkisi Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Ultrasonik ağartma süresinin artmasıyla ve ağartma toprak miktarının azalmasıyla yağ veriminde doğrusal bir artış gözlenmiştir. Yüksek ultrases sürelerinde toprak miktarının artmasıyla yağ veriminin azaldığı, ancak yüksek US ve düşük TM uygulamasıyla yağ verim oranının maksimum seviyeye ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Bu durum, Madur CP 312 ile ağartılan yağ örneklerinde ultrases etkisi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını, böylelikle düşük toprak miktarlarıyla yüksek yağ verim oranının elde edilebileceğini göstermektedir.



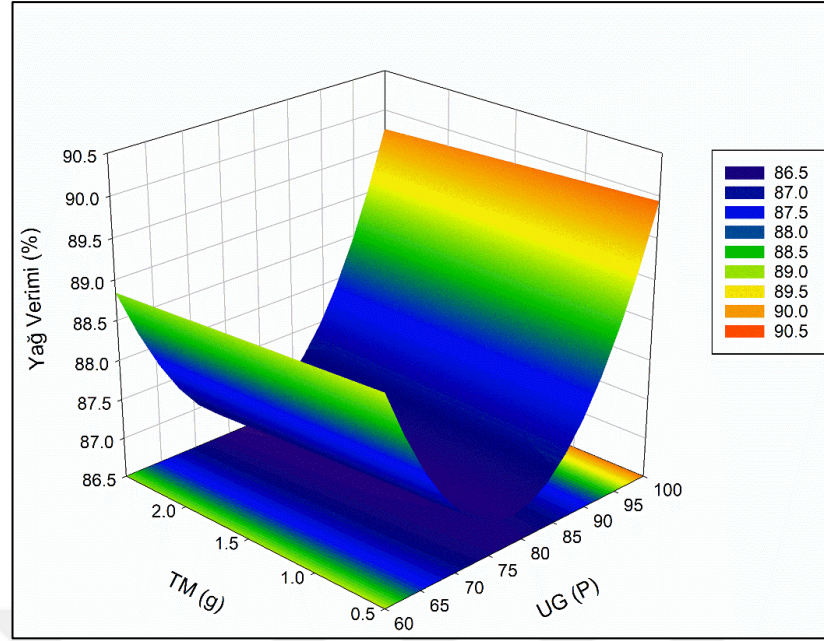
Şekil 4.11. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases süresi ve toprak miktarının etkisi

Yağ verim oranları üzerine ultrases süresi ve ultrases genliğinin etkisi Şekil 4.12’de 3 boyutlu grafik üzerinde gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, ultrases genliğinin yağ verimini 60P’den 75P’ye kadar düşürdüğü, 75P’den itibaren ise yükselttiği görülmektedir. Ultrases süresinin Madur CP 312 ile ağartılan yağların verimi üzerine etkisi incelendiğinde, US artışı yağ verimi üzerinde doğrusal bir artışa neden olmuştur. Madur CP 312 ile ağartma uygulamalarında düşük UG ve yüksek US şartlarında yüksek yağ verimine ulaşıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin verim oranı üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisi

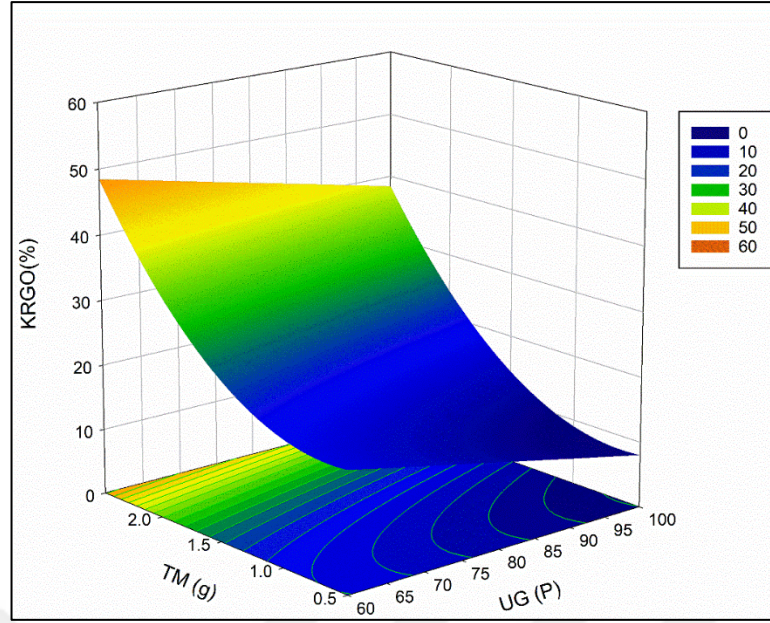
Ayçiçek yağlarının Madur CP 312 ile ağartılmasında kullanılan ağartma toprağı miktarının ve ultrases gücünün etkisi Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Şekil 4.13'te görüldüğü üzere verim oranları toprak miktarındaki artıştan önemli oranda etkilenmemiştir. Ultrases genliğinin etkisi ise kavis şeklinde görülmektedir. Ultrases genliğinin yağ verimi üzerine doğrusal etkisi değerlendirildiğinde, orta seviye ultrases genliği uygulamalarına kadar yağ veriminin azaldığı, yüksek ultrases genliği uygulamalarında ise keskin bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Ultrases genliği arttıkça yağ içinde oluşan kavitasyon kabarcıklarının enerjisi artar, dolayısıyla kavitasyon kabarcıklarının patlamasıyla ortaya çıkan enerjinin, yağın içindeki hücre duvarlarını daha etkin parçalamasına neden olur. Bu da yağın, ağartma toprağından daha verimli şekilde ayrılmasını sağlar. Chemat vd. (2017) ultrases genliği artışının, yağın hücresel yapısından daha fazla yağ salınımına neden olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.13. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases genliği ve toprak miktarının etkisi

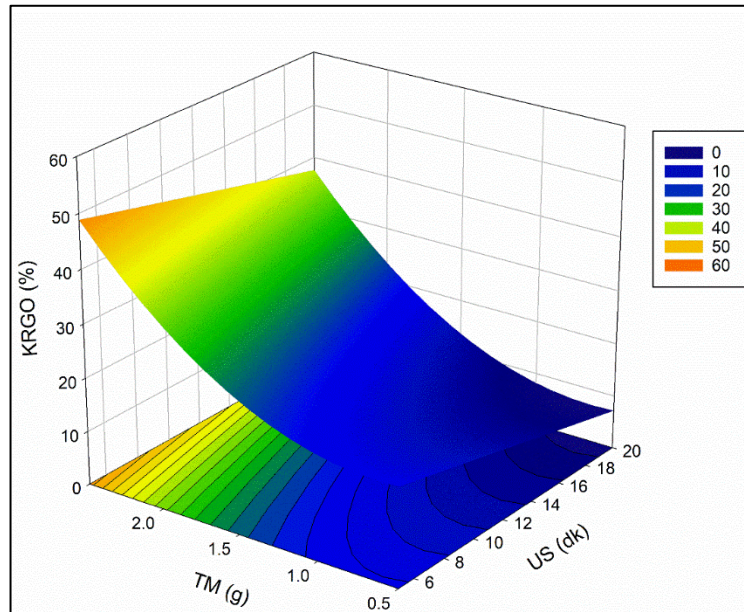
4.3.3. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin kırmızılık renk giderim oranı (KRGÖ) üzerine etkisi

Ağartma etkinliğini gösteren önemli parametrelerden biri olan kırmızılık renk giderimi, mevcut tez çalışmasında model performansı yüksek çıkan yanıtlardan biri olması nedeniyle optimizasyonda yer almıştır. Madur CP 312 ile ağartılan yağ örneklerinin kırmızılık renk giderim oranları üzerine toprak miktarı ve ultrases gücünün etkisi 3 boyutlu grafikte Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, özellikle 1.2 gramdan daha yüksek miktarlarda uygulanan ağartma toprağı miktarlarının kırmızılık renk giderim oranında belirgin bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Yüksek ultrases genliği uygulamalarının KRGÖ üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Ancak yüksek ağartma toprağı ve düşük ultrases genliği uygulamaları, KRGÖ'nün maksimum değere ulaşması için uygun olacaktır. Yağlarda kırmızılık tonları, genellikle karoteonit gibi renk verici bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Bu bileşikler polar özellik gösterir ve ağartma toprağının yüzeyinde yer alan aktif bölgelerle iletişime girer. Ağartma toprak miktarının artışıyla, bu renk verici pigmentlerin adsorpsiyonu da artar.



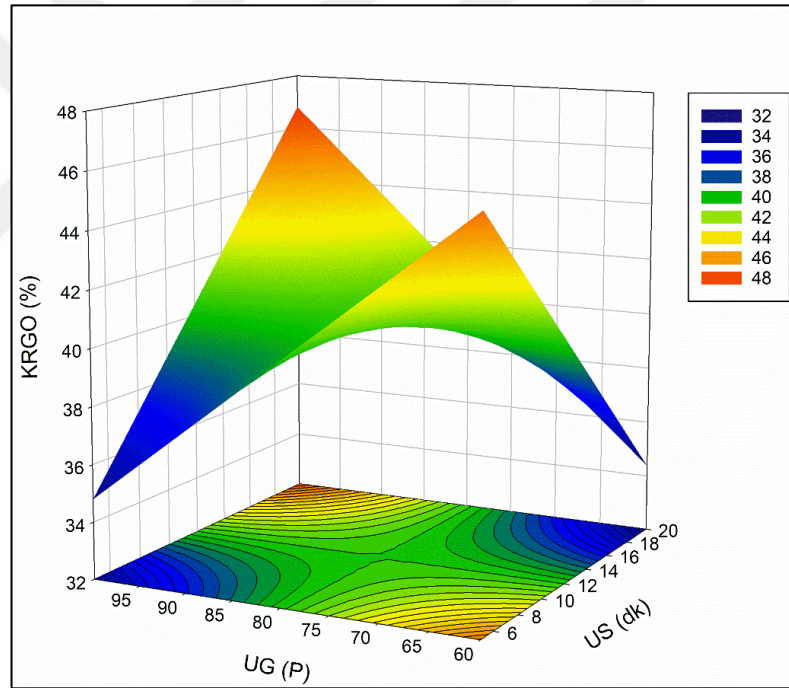
Şekil 4.14. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin KRG0 üzerine toprak miktarı ve ultrases genliğinin etkisi

Şekil 4.15 incelendiğinde, ağartma toprak miktarı ve ultrases süresinin kırmızılık renk giderim oranı üzerinde Şekil 4.13’le benzer etki gösterdiği görülmektedir. Ağartma toprak miktarının belli noktadan sonra artmasıyla kırmızılık renk giderim oranı belirgin bir artış göstermiştir. Yüksek ağartma toprağı ve düşük ultrases süresi uygulamasıyla KRG0 en yüksek değere ulaşmıştır.



Şekil 4.15. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin KRG0 üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi

Kırmızılık renk giderim oranı üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisinin 3 boyutlu grafik üzerinde gösterimi Şekil 4.16'da yer almaktadır. Bu grafik incelendiğinde, ultrases genliğinin azalmasıyla belirgin bir şekilde kırmızılık renk giderim oranı artmıştır. Ultrases süresinin artışı, ultrases genliğinin etkisi kadar keskin bir artışa neden olmasa da KRGÖ'nün artmasını sağlamıştır. Soya yağı ve ayçiçek yağının ultrasonik su banyosuyla ağartıldığı bir çalışmada (Abedi vd., 2024), ağartma süresinin 15 dk'dan 30 dk'ya çıkarılmasıyla kırmızılık renk gideriminin arttığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde İçyer (2023) de süre artışının renk giderimini arttırdığını raporlamıştır. Bulgularımız mevcut çalışmalarla uyum göstermektedir. Düşük ultrases genliğinde ve yüksek ultrases süresinde uygulanan ultrases destekli ağartma ile ağartılan ayçiçek yağı örneklerinin KRGÖ değerleri de yüksek elde edilmiştir.

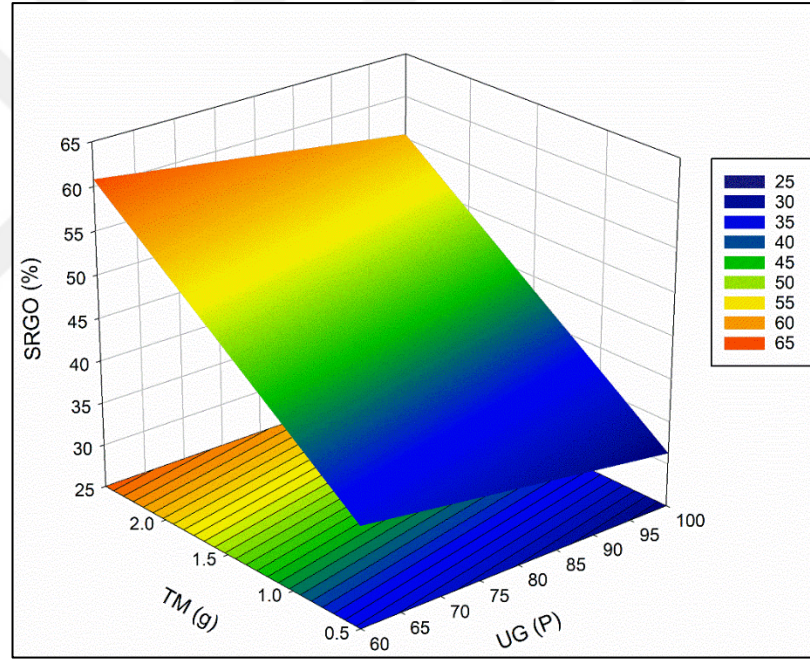


Şekil 4.16. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGÖ oranları üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisi

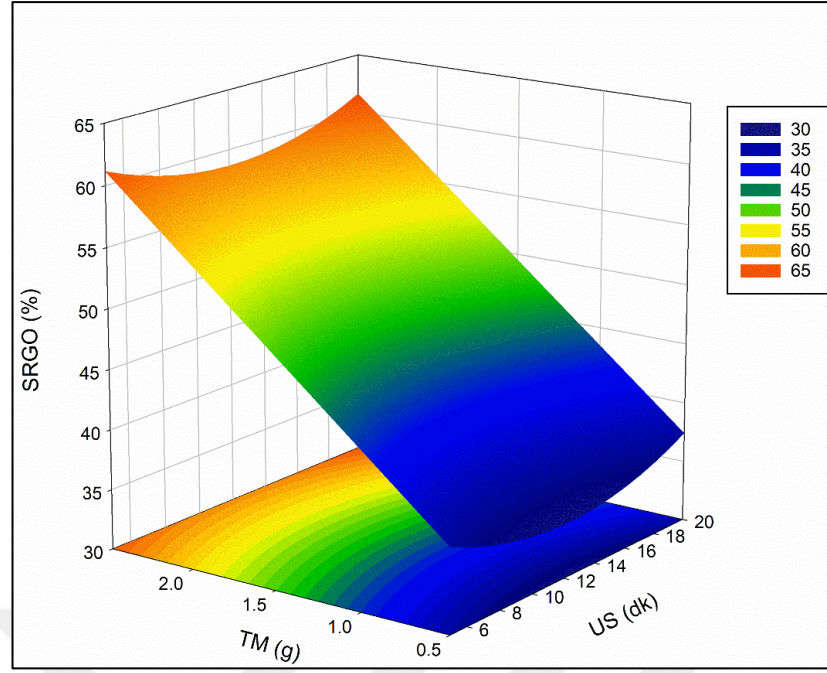
4.3.4. Madur CP 312 ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin sarılık renk giderim oranı (SRGO) üzerine etkisi

Model açıklama oranı ve tahmin gücü yüksek çıkan yanıtlardan bir diğeri olan sarılık renk değerleri üzerine işlem parametrelerinin etkisi 3 boyutlu yanıt

grafikleriyle değerlendirilmiştir. İşlem parametrelerinden toprak miktarı ile ultrases genliğinin ve ultrases süresinin sarılık renk giderim oranı üzerine etkileri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Benzer eğilim gösteren her iki grafikte de toprak miktarının SRGO üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Ultrases genliğinin ve ultrases süresinin sarılık renk giderim oranı üzerindeki etkilerinin toprak miktarı kadar yüksek olmadığı sonucuna varılmıştır. Yüksek ağartma toprağı miktarı uygulanan yağlarda sarılık renk giderim oranı da yüksek bulunmuştur. Bu durum, yüksek miktarda ağartma toprağı kullanımının yağ içindeki sarı renk verici bileşiklerin ağartma toprağına kütle transferinin hızlanmasıyla daha fazla karotenoidin adsorbe edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

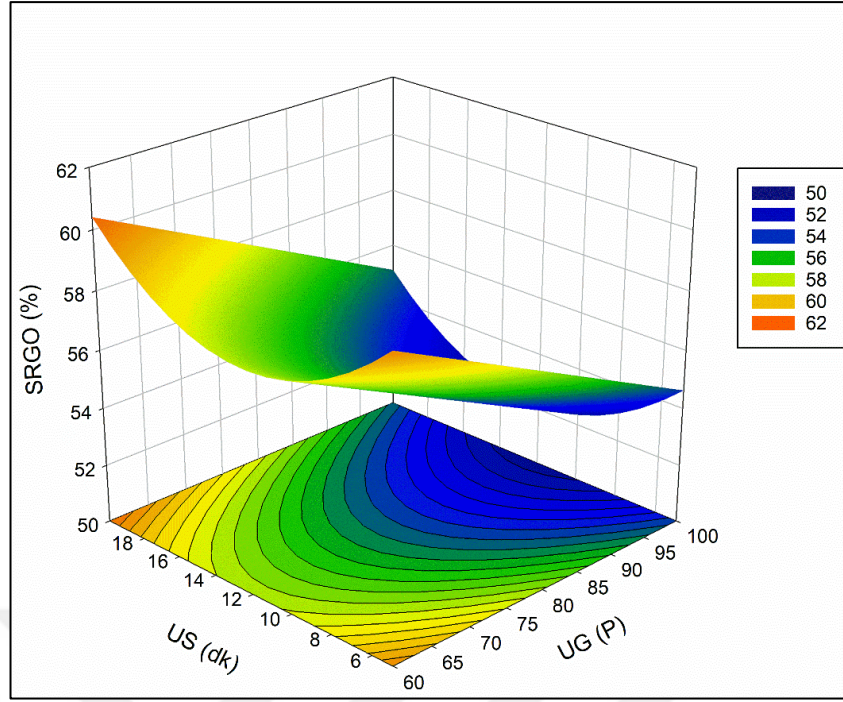


Şekil 4.17. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO üzerine toprak miktarı ve ultrases genliğinin etkisi



Şekil 4.18. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi

Ultrases genliği ve ultrases süresinin SRGO üzerine etkileri Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Mevcut grafik incelendiğinde, ultrases genliğinin azalmasıyla SRGO üzerinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Ultrases süresi ise SRGO üzerinde kavis etkisi göstermektedir. Yani, 10. dk’ya kadar olan ultrasonik ağartma uygulamasına kadar SRGO azalış gösterirken, 10. dk’dan sonra artışa geçmiştir. Düşük ultrases genliğinin ve ultrases süresinin uygulanmasıyla SRGO da yükselmiştir. Bitkisel yağların ağartılmasında ultrases destekli yöntemin uygulandığı diğer çalışmalarda da bulgularımızla uyumlu şekilde, uzun süreli ultrases uygulamasının yağın moleküler yapısını bozabileceği ve ağartma verimliliği üzerinde olumsuz etkileri olabileceği bildirilmiştir (Şkevin vd., 2012; Achary vd., 2016; Chew vd., 2017; İçyer, 2018).



Şekil 4.19. Madur CP 312 ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisi

4.4. Tonsil 210 FF Ağartma Toprağı ile Ağartılmış Yağların Fizikokimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Box-Behnken deneme tasarımı ile oluşturulan deneme planına göre gerçekleştirilen 6 merkezi nokta olmak üzere Tonsil OPT 210 FF ile 30 farklı ultrases destekli ağartma işlemi sonucu elde edilen ağartılmış yağ örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit, *p*-anisidin ve TOTOX değerleri Çizelge 4.13'te sunulmuştur.

Çizelge 4.13. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit, *p*-Anisidin ve TOTOX ortalama değerleri

Uyg	TM	UG	US	T	SYA	PD	<i>p</i> -A	TOTOX
U1	2.5	100	12.5	90	0.22	9.54	5.97	25.06
U2	1.5	60	5	90	0.20	10.89	6.00	27.78
U3	0.5	60	12.5	90	0.19	11.43	2.27	25.13
U4	0.5	80	5	90	0.24	18.13	2.22	38.48
U5	1.5	60	5	50	0.20	10.86	3.80	25.52
U6	2.5	80	5	90	0.24	9.59	6.33	25.52
U7	0.5	100	12.5	50	0.18	10.35	3.13	23.83
U8	0.5	80	20	50	0.21	10.56	3.61	24.73
U9	1.5	100	5	50	0.21	13.24	5.64	32.13
U10	1.5	60	20	50	0.21	11.65	7.50	30.80
U11	0.5	100	12.5	90	0.19	13.26	3.49	30.01
U12	2.5	80	20	90	0.23	8.03	4.85	20.90
U13	2.5	60	12.5	90	0.21	9.24	5.27	23.76
U14	0.5	80	5	50	0.20	12.81	3.83	29.45
U15	2.5	100	12.5	50	0.20	11.85	5.26	28.96
U16	1.5	100	20	50	0.20	14.35	7.80	36.50
U17	1.5	80	12.5	50	0.20	13.76	4.40	31.92
U18	2.5	80	5	50	0.20	10.69	5.85	27.23
U19	1.5	80	12.5	90	0.21	10.04	8.22	28.29
U20	1.5	100	20	90	0.20	10.34	7.88	28.56
U21	2.5	60	12.5	50	0.20	12.26	6.96	31.47
U22	1.5	80	12.5	50	0.20	14.28	3.92	32.48
U23	2.5	80	20	50	0.20	13.68	6.39	33.76
U24	1.5	80	12.5	50	0.21	13.58	4.89	32.05
U25	1.5	80	12.5	90	0.20	11.12	8.67	30.90
U26	1.5	60	20	90	0.20	14.45	7.87	36.77
U27	1.5	100	5	90	0.22	16.19	6.92	39.30
U28	0.5	80	20	90	0.21	10.84	4.86	26.54
U29	0.5	60	12.5	50	0.21	11.69	3.70	27.08
U30	1.5	80	12.5	90	0.20	10.58	7.78	28.94

Uyg: Uygulama, TM: Toprak Miktarı (g), UG: Ultrases Genliği (P), US: Ultrases Süresi (dk), T: Sıcaklık (°C), Sya: Serbest yağ asitliği (%), PD: Peroksit Değeri (meq O₂/kg), *p*-A: *p*- Anisidin

4.4.1. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği (%) değerlerinin incelenmesi

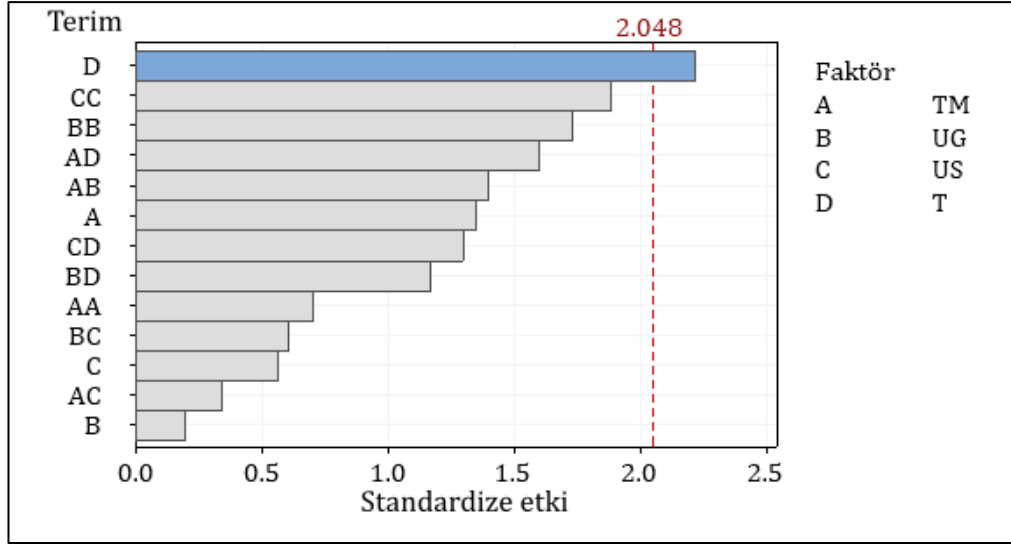
Deneme tasarımına göre Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan ayçiçek yağı örneklerinin serbest yağ asitliği analiz sonuçları Çizelge 4.13'te verilmiştir. Tespit edilen serbest yağ asitliği değerleri (%) 0.18-0.24 arasında değişmektedir. Ultrases destekli ağartma uygulanan yağ örneklerinin SYA (%) değerleri, nötr yağın SYA değerine göre genel olarak bir azalış göstermiştir. Abbasi vd. (2016), yapmış oldukları çalışmalarında ultrasonik ağartma sonrası serbest yağ asitliği değerlerinin hafif bir artış gösterdiğini, ancak konvansiyonel ve ultrasonik ağartma ile edilen yağların SYA (%) değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmadığını bildirmişlerdir. Sonuçlardaki farklılıkların kullanılan yağın çeşidi, ağartma toprağının özellikleri, ağartma koşulları gibi faktörlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yapılan çoklu regresyon analiziyle işlem değişkenlerinin birinci derece, ikinci derece ve interaksiyon terimlerinin Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin SYA değerleri üzerine etkileri incelenmiştir. Geriye dönük eleme yöntemi ile $\alpha=0.05$ seçilmiş ve bu değerden büyük olan faktörler varyans tablosundan çıkarılmıştır. Çizelge 4.14'te verilen işlem parametrelerinin model katsayıları incelendiğinde birinci dereceden ilişki bakımından sıcaklığın %95 önem seviyesinde önemli, diğer faktörlerin istatistiksel olarak önemsiz çıktığı tespit edilmiştir ($p \geq 0.05$). Çizelge 4.14'te verilen model özetinde de açıklandığı üzere R^2 değerinin yüksek olmaması ve modelden elde edilecek denklemden yararlanılarak yapılacak tahminlerde tahmini R^2 değerinin oldukça düşük olması sebebi ile model optimizasyonunda yer verilmemiştir.

Çizelge 4.14. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin SYA (%) değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a	
β_0 : Sabit terim	0.20645*
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	
β_3 : Ultrases Süresi (US)	
β_4 : Sıcaklık (T)	0.0458*
β_{11} : TM $\times$ TM	
β_{22} : UG $\times$ UG	
β_{33} : US $\times$ US	
β_{44} : T $\times$ T	
β_{12} : TM $\times$ UG	
β_{13} : TM $\times$ US	
β_{14} : TM $\times$ T	
β_{23} : UG $\times$ US	
β_{24} : UG $\times$ T	
β_{34} : US $\times$ T	
R ₂	45.78
Adj-R ₂	31.64
Pre- R ₂	0.00

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiki olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiki olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiki olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiki olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Şekil 4.20’de verilen pareto kartı incelendiğinde modelde SYA üzerine etkili olan tek faktörün sınır değer olan 2.048’ten büyük bar değerine sahip olması nedeniyle sıcaklık olduğu görülmemektedir. Çizelge 4.14’te verilen çoklu regresyon analizi tablosu incelendiğinde de sıcaklığın serbest yağ asitliği üzerinde istatistiksel olarak önemli etkisinin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin SYA (%) pareto diyagramı

4.4.2. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin peroksit değerlerinin incelenmesi

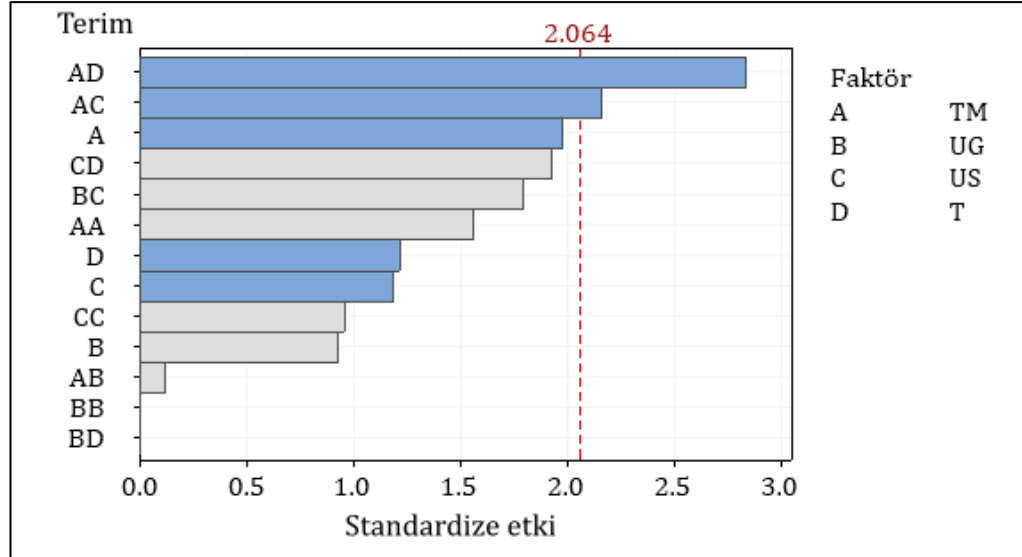
Box-Behnken deneme tasarımına göre Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan ayçiçek yağı örneklerinin peroksit değerlerine ilişkin analiz sonuçları Çizelge 4.13'te verilmiştir. Tespit edilen peroksit değerleri 8.03-18.13 (meq O₂/ kg) arasında değişmektedir. Peroksit değerleri genel olarak ultrasonik ağartma sonrası azalış göstermiştir. Bulgularımızla uyumlu şekilde, Abbasi vd. (2016) yapmış oldukları çalışmalarında ultrasonik banyo ile ağartma uyguladıkları ayçiçek yağı örneklerinin ağartma sonrası peroksit değerlerinde düşüş olduğunu bildirmişlerdir. Bunun nedeni, birincil oksidasyon ürünleri olan peroksit değerlerinin parçalanarak ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşmesinden kaynaklanabilir. Çizelge 4.15'te işlem parametrelerinin doğrusal, kuadratik ve interaksiyonlarının etkilerinin belirlendiği ve model katsayılarının verildiği regresyon analizi tablosu incelendiğinde, TM×US etkileşiminin %95 önem seviyesinde, TM×T etkileşiminin %99 önem seviyesinde etki ettiği tespit edilmiştir. Birinci dereceden ilişki bakımından TM ve US'nin peroksit değerleri üzerine etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p \geq 0.05$).

Çizelge 4.15. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin PD (meq O₂/ kg yağ) değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a		
	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	16.11**	19.12**
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	-1.90 ^{ns}	-4.44 ^{ns}
β_2 : Ultrases Genliği (UG)		
β_3 : Ultrases Süresi (US)	-0.345 ^{ns}	-0.345 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)		
β_{11} : TM $\times$ TM		
β_{22} : UG $\times$ UG		
β_{33} : US $\times$ US		
β_{44} : T $\times$ T		
β_{12} : TM $\times$ UG		
β_{13} : TM $\times$ US	0.1827*	0.1827*
β_{14} : TM $\times$ T	**	**
β_{23} : UG $\times$ US		
β_{24} : UG $\times$ T		
β_{34} : US $\times$ T		
R ₂	44.86	
Adj-R ₂	33.37	
Pre- R ₂	12.43	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

PD analizinin sonuçları modele konulduğunda R² değeri (R²<70), düzenlenmiş R² ve tahmini R² değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.15). Model performanslarının düşük olması modeldeki tahmin gücünün zayıf olmasına neden olduğu için model optimizasyonunda PD'ye yer verilmemiştir.



Şekil 4.21. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin peroksit değerlerine ait pareto diyagramı

Şekil 4.21’de verilen pareto diyagramı incelendiğinde TM×T interaksyonu, bar sınır değerden yüksek bir bar değerine sahip olması nedeniyle, modelde peroksit değeri üzerine en etkili faktör olmuştur. TM×US etkileşimine ait pareto bar değeri (2.16) de sınır değeri aşan bir diğer bar değeri olmakla birlikte, TM×T interaksyonu kadar PD üzerine etki göstermemiştir.

4.4.3. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin *p*-Anisidin değerlerinin incelenmesi

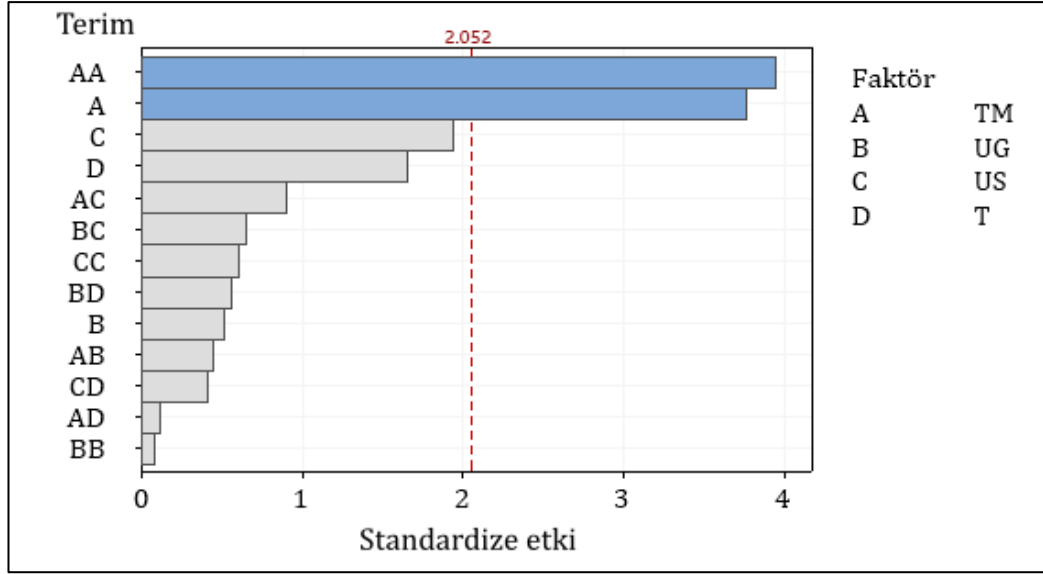
Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan ayçiçek yağı örneklerinin *p*-anisidin değerleri Çizelge 4.13’te verilmiştir. Ağartılmış ayçiçek yağlarının *p*-anisidin değerleri 2.22-8.67 arasında değişmektedir. Çizelge 4.16’da Tonsil OPT 210 FF toprağı ile yapılan ağartma uygulamalarına ait *p*-anisidin değerleri üzerine işlem parametrelerinin doğrusal, kuadratik ve ikinci dereceden etkileşimlerinin etkisinin belirlendiği varyans analiz sonuçları verilmiştir. Geriye dönük eleme yöntemi ile $\alpha=0.05$ seçilmiş ve bu değerden büyük olan faktörler varyans tablosundan çıkarılmıştır. Çizelge 4.16 incelendiğinde, TM’nin hem birinci dereceden hem de karesel ilişki bakımından *p*-anisidin değerleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p \leq 0.001$).

Çizelge 4.16. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin *p*-anisidin değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a	
β_0 : Sabit terim	0.400***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	6.92***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	
β_3 : Ultrases Süresi (US)	
β_4 : Sıcaklık (T)	
β_{11} : TM $\times$ TM	-1.896***
β_{22} : UG $\times$ UG	
β_{33} : US $\times$ US	
β_{44} : T $\times$ T	
β_{12} : TM $\times$ UG	
β_{13} : TM $\times$ US	
β_{14} : TM $\times$ T	
β_{23} : UG $\times$ US	
β_{24} : UG $\times$ T	
β_{34} : US $\times$ T	
R ₂	52.39
Adj-R ₂	48.87
Pre- R ₂	43.49

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiki olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiki olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiki olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiki olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

p-Anisidin değerlerinin model performansı değerlendirildiğinde modelin açıklama derecesinin ve tahminlenmiş R² değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.16). Bu nedenle farklı parametre değerlerinin *p*-anisidin değerleri üzerine etkilerinin açıklanması bakımından yeterli doğrulukta olmadığı sonucuna varılmıştır ve *p*-anisidin değerlerine model optimizasyonunda yer verilmemiştir.



Şekil 4.22.Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin p-Anisidin değerlerine ait pareto diyagramı

Şekil 4.22’de pareto diyagramında işlem parametrelerinin *p*-anisidin değerleri üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önem derecesi %95 güven aralığında gösterilmiştir. *p*-anisidin değerine ilişkin pareto kartı incelendiğinde Çizelge 4.16’da verilen regresyon analiz tablosunda da belirtildiği üzere en fazla etki toprak miktarında görülmektedir. Toprak miktarı hem doğrusal hem de karesel etki bakımından önemli bulunmuştur.

4.4.4. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin TOTOX değerlerinin incelenmesi

p-Anisidin ve peroksit değerlerine göre hesaplanan TOTOX değişimi Çizelge 4.13’te verilmiştir. TOTOX değerleri 20.90-39.30 arasında değişmektedir. Çizelge 4.17’de verilen Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin TOTOX değerlerinin çoklu regresyon analiz tablosuna göre işlem parametrelerinin etkisi incelendiğinde birinci dereceden etkilerin tüm parametreler için önemsiz olduğu ($p \geq 0.05$) tespit edilmiştir. TM×TM, TM×US, US×T etkileşimleri Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan yağların TOTOX değerleri üzerine istatistiksel olarak %95 önem seviyesinde etki ederken, TM×T etkileşimi ise %99 önem seviyesinde etki etmiştir. Farklı deneme koşullarında ağartılmış nötr ayçiçeği yağı örneklerinin TOTOX değerlerinin model özeti incelendiğinde R^2 değeri, düzenlenmiş R^2 ve

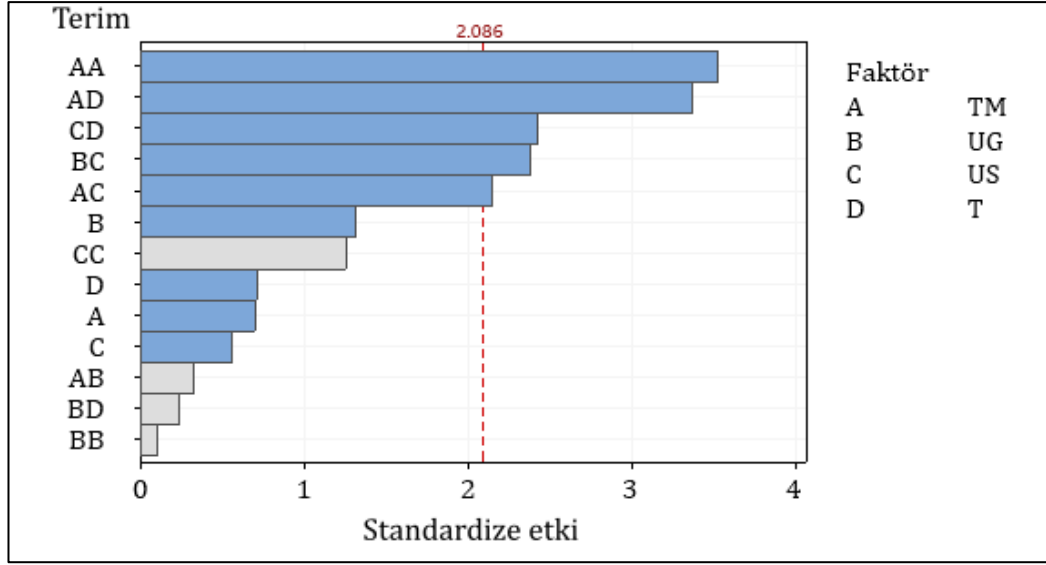
tahmini R^2 değerlerinin ise düşük olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı model optimizasyonunda yağ örneklerinin TOTOX değerlerine yer verilmemiştir.

Çizelge 4.17. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin *p*-anisidin değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

	Model Katsayıları ^a	
	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	2.21*	15.35*
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	10.02 ^{ns}	4.86 ^{ns}
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	0.2652 ^{ns}	0.2652 ^{ns}
β_3 : Ultrases Süresi (US)	1.103 ^{ns}	0.607 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	ns	ns
β_{11} : TM × TM	-3.95*	-3.95*
β_{22} : UG × UG		
β_{33} : US × US		
β_{44} : T × T		
β_{12} : TM × UG		
β_{13} : TM × US	0.309*	0.309*
β_{14} : TM × T	**	**
β_{23} : UG × US	-0.01720*	-0.01720*
β_{24} : UG × T		
β_{34} : US × T	*	*
R_2	68.22	
Adj- R_2	53.92	
Pre- R_2	14.29	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Şekil 4.23'te verilen deneme tasarımına göre ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin TOTOX değerlerine ait pareto diyagramı incelediğinde modelde TOTOX değeri üzerinde TM'nin karesel ilişkisi ve TM×T etkileşimi en fazla etki eden faktörler olmuştur. Pareto diyagramına göre US×T etkileşimi de kritik değeri aşan bir diğer faktördür. TM×US etkileşimi TOTOX değeri üzerine etkili olmuştur, ancak sınır değeri aşan diğer önemli çıkan faktörlere göre daha az aştığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.23. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin TOTOX değerlerine ilişkin pareto diyagramı

4.5. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağların renk ve yağ verimi analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Tonsil OPT 210 FF ile ultrases destekli ağartma uygulanan ayçiçek yağı örneklerine ait renk değerleri, renk giderim oranları ve yağ verimi değerleri Çizelge 4.18’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık, sarılık renk değerleri, renk giderim oranları ve yağ verim değerleri

Uyg	TM	UG	US	T	K	KRGO	S	SRGO	A ₄₄₆	RGÖ	V
U1	2.5	100	12.5	90	0.8	77.14	9	87.14	0.123	81.05	84.5
U2	1.5	60	5	90	0.9	74.29	11	84.29	0.145	77.66	84.4
U3	0.5	60	12.5	90	2	42.86	51	27.14	0.240	63.07	87.1
U4	0.5	80	5	90	2.1	40.00	56	20.00	0.274	57.78	85.2
U5	1.5	60	5	50	1.2	65.71	15	78.57	0.165	74.58	85.7
U6	2.5	80	5	90	0.9	74.29	7.8	88.86	0.114	82.38	84.1
U7	0.5	100	12.5	50	2.1	40.00	51	27.14	0.233	64.10	82.3
U8	0.5	80	20	50	2.8	20.00	52.6	24.86	0.225	65.33	85.9
U9	1.5	100	5	50	1.6	54.29	15	78.57	0.166	74.42	86.1
U10	1.5	60	20	50	2.2	37.14	26	62.86	0.209	67.80	87.8
U11	0.5	100	12.5	90	2.1	40.00	55	21.43	0.260	59.89	87.1
U12	2.5	80	20	90	0.9	74.29	7.5	89.29	0.115	82.28	82.1
U13	2.5	60	12.5	90	0.8	77.14	7.4	89.43	0.115	82.23	84.3
U14	0.5	80	5	50	2.1	40.00	57	18.57	0.250	61.53	86.5
U15	2.5	100	12.5	50	0.9	74.29	9.5	86.43	0.120	81.51	82.1
U16	1.5	100	20	50	2.4	31.43	24	65.71	0.209	67.80	82.7
U17	1.5	80	12.5	50	1	71.43	14	80.00	0.156	75.96	85.7
U18	2.5	80	5	50	2	42.86	21	70.00	0.188	71.08	86.5
U19	1.5	80	12.5	90	1	71.43	9.7	86.14	0.132	79.66	85.2
U20	1.5	100	20	90	1	71.43	11	84.29	0.134	79.30	84.3
U21	2.5	60	12.5	50	1.8	48.57	14	80.00	0.161	75.24	84.9
U22	1.5	80	12.5	50	1	71.43	14	80.00	0.155	76.07	86.1
U23	2.5	80	20	50	0.9	74.29	11	84.29	0.142	78.17	83.6
U24	1.5	80	12.5	50	1	71.43	14	80.00	0.156	75.96	86.1
U25	1.5	80	12.5	90	0.9	74.29	9.8	86.00	0.131	79.82	85.8
U26	1.5	60	20	90	1.1	68.57	12	82.86	0.144	77.81	88.3
U27	1.5	100	5	90	1.4	60.00	16	77.14	0.177	72.78	85.9
U28	0.5	80	20	90	2.1	40.00	54	22.86	0.250	61.53	88
U29	0.5	60	12.5	50	2	42.86	56	20.00	0.229	64.66	87.9
U30	1.5	80	12.5	90	0.9	74.29	9.7	86.14	0.131	79.89	85.1

Uyg: Uygulama, TM: Toprak Miktarı (g), ug: Ultrases Genliği (P), US: Ultrases Süresi (dk), T: Sıcaklık (°C), K: Kırmızılık renk değeri, S: Sarılık renk değeri, RGÖ: Renk Giderim Oranı, V: Verim

4.5.1. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık renk değerlerinin ve kırmızılık renk giderim oranlarının (KRGÖ) incelenmesi

Box-Behnken deneme tasarımına göre Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile yapılan ultrases destekli ağartma işlemi sonucu elde edilen ayçiçek yağı örneklerinin kırmızılık renk değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir. Nötr ayçiçek yağının Lovibond Tintometre ile ölçülen kırmızılık renk değerlerinin 0.8-2.8 arasında değiştiğı tespit edilmiştir. Nötr yağın kırmızılık renk değeri referans alınarak ultrases destekli ağartma uygulanmış yağların KRGÖ %20- 77.14 aralığında bulunmuştur. Yapılan çoklu regresyon analiziyle işlem parametrelerinin birinci derece, ikinci derece ve interaksiyon terimlerinin model katsayıları belirlenmiştir (Çizelge 4.19). Kırmızılık renk değerlerinin ve KRGÖ değerlerinin varyans analizi gerçekleştirilirken geriye dönük eleme yöntemi uygulanmış ve $\alpha=0.05$ seçilerek bu değerden yüksek olan faktörlerin varyans analizi tablosundan çıkarılması sağlanmıştır. Bu sonuçlara göre, Çizelge 4.19’da verilen çoklu regresyon analiz tablosu incelendiğinde, birinci dereceden ilişki bakımından TM %99.9 önem seviyesinde, T %95 önem seviyesinde etki gösterirken, US’nin etkisi önemsiz bulunmuştur ($p \geq 0.05$). Karesel ilişki bakımından parametrelerin etkisi incelendiğinde $TM \times TM$ ve $US \times US$ etkileşimleri istatistiksel olarak önemli oranda etki ettiğı tespit edilmiştir ($p \leq 0.05$).

Çizelge 4.19. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin KRGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

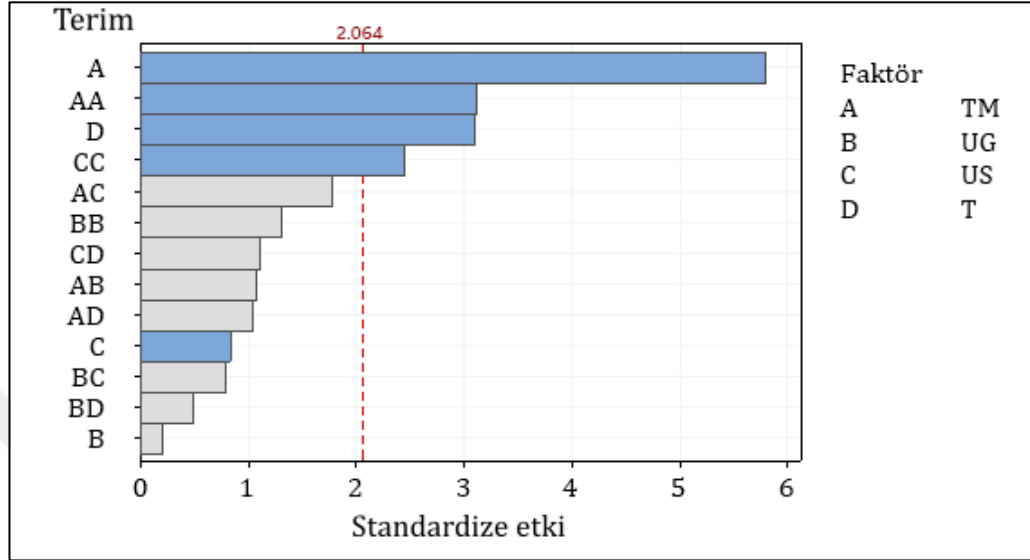
Model Katsayıları ^a		
	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	-7.0***	4.6***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	49.9***	49.9***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)		
β_3 : Ultrases Süresi (US)	3.8 ^{ns}	3.8 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	*	*
β_{11} : TM $\times$ TM	-11.7*	-11.7*
β_{22} : UG $\times$ UG		
β_{33} : US $\times$ US	-0.1636*	-0.1636*
β_{44} : T $\times$ T		
β_{12} : TM $\times$ UG		
β_{13} : TM $\times$ US		
β_{14} : TM $\times$ T		
β_{23} : UG $\times$ US		
β_{24} : UG $\times$ T		
β_{34} : US $\times$ T		
R ₂	70.90	
Adj-R ₂	64.84	
Pre- R ₂	53.17	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ij} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Kırmızılık renk değerine ve KRGO değerlerine ait çoklu regresyon analiz sonucuna göre model performansı değerlendirildiğinde, modelin açıklama derecesinin yani R² ve Adj-R² değerlerinin sırasıyla %70.90 ve %64.84 olduğu, tahminlenmiş çoklu regresyon değerinin de %53.17 olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.19). Geliştirilen regresyon modelinin farklı parametre değerlerinde kırmızılık renk giderim oranlarının değişimini açıklaması bakımından yeterli doğrulukta olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle KRGO değerleri model optimizasyonunda önemli cevap olarak alınmıştır.

Şekil 4.24'te pareto diyagramında Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan yağların KRGO değerleri üzerine işlem parametrelerinin etkilerinin istatistiksel olarak önem derecesi %95 güven aralığında gösterilmiştir. KRGO değerlerine ilişkin pareto kartı incelendiğinde en yüksek bar değerine sahip dolayısıyla en yüksek etki gösteren faktörün TM olduğu görülmektedir. TM $\times$ TM etkileşimi ve T'nin tek

başına olan etkisi yaklaşık aynı oranlarda KRGO değerleri üzerine etki etmiştir. US×US etkileşimi ise KRGO pareto diyagramına göre KRGO üzerinde en az etki gösteren faktör olmuştur.



Şekil 4.24. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGO değerlerinin pareto diyagramı

4.5.2. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin sarılık renk değerlerinin ve sarılık renk giderim oranlarının (SRGO) incelenmesi

Deneme desenine göre yapılan ağartma uygulamalarındaki sarılık renk değerlerinin değişimi Çizelge 4.18’de verilmiştir. Lovibond sarılık renk değerleri 7.4-56 arasında değişmektedir. Nötr ayçiçek yağının sarılık renk değeri (70= referans alınarak ve deneme planına göre Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan yağların sarılık renk değerlerine göre hesaplanan sarılık giderim oranları %18.57-89.43 aralığın da tespit edilmiştir. Geriye dönük eleme yönteminin uygulandığı çoklu regresyon işlemi sonucu işlem parametrelerinin birinci derece, ikinci derece ve interaksiyon terimlerinin sarılık renk değerleri ve SRGO üzerine etkileri incelenmiştir (Çizelge 4.20). Farklı deneme koşullarında ağartılmış nötr ayçiçeği yağı örneklerinin sarılık değerlerinin ve SRGO’nun model özeti incelendiğinde R^2 değerinin %97.15, düzenlenmiş R^2 değerinin %96.55 ve tahmini R^2 değerinin de %95.38 olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen regresyon modelinin farklı işlem parametrelerinde sarılık renk değerleri ve SRGO değişimini açıklaması

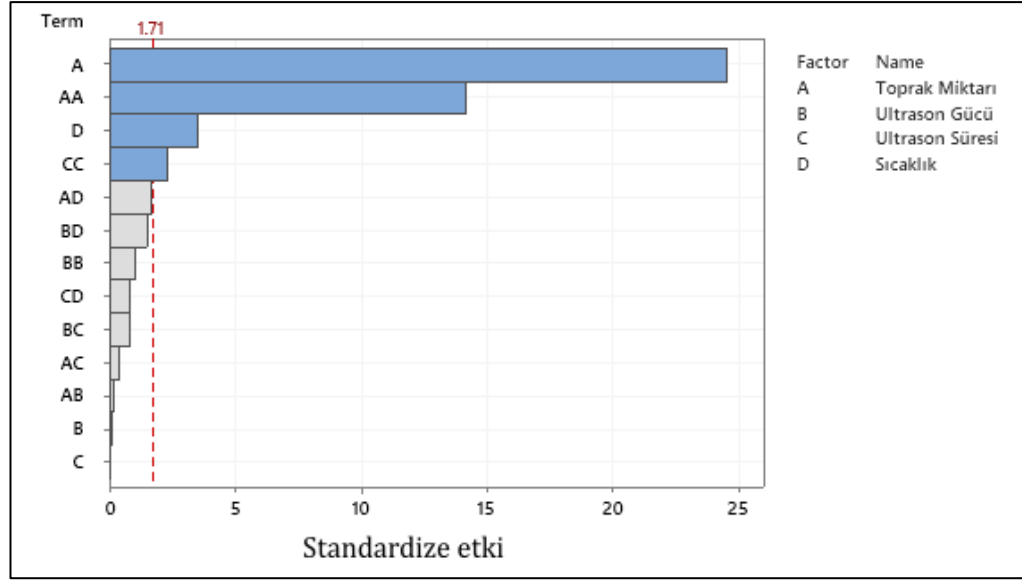
bakımından yeterli doğrulukta olduğu bulunmuştur. Bu nedenle model optimizasyonu için SRGO değerleri maksimize edilerek optimum sonuca ulaşılması sağlanmıştır.

Çizelge 4.20. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin SRGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

	Model Katsayıları ^a	
	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	-38.35***	-31.95***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	109.39***	109.39***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)		
β_3 : Ultrases Süresi (US)	1.891 ^{ns}	1.89 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	*	*
β_{11} : TM $\times$ TM	-26.18***	-26.18***
β_{22} : UG $\times$ UG		
β_{33} : US $\times$ US	-0.0753*	-0.0753*
β_{44} : T $\times$ T		
β_{12} : TM $\times$ UG		
β_{13} : TM $\times$ US		
β_{14} : TM $\times$ T		
β_{23} : UG $\times$ US		
β_{24} : UG $\times$ T		
β_{34} : US $\times$ T		
R ₂	97.15	
Adj-R ₂	96.55	
Pre- R ₂	95.38	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ij} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Şekil 4.25'te verilen deneme tasarımına göre Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin SRGO değerlerine ait pareto diyagramı incelendiğinde modelde en etkili faktörün birinci dereceden TM olduğu görülmektedir. Diğer faktörler incelendiğinde TM $\times$ TM, TM'nin lineer etkisine yakın değerlerde etki gösterirken, T'nin tek başına etkisi ve US'nin karesel etkileşimi daha az etki gösteren faktörle olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin SRGO değerlerine ait pareto diyagramı

4.5.3 Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin yağ verim oranlarının incelenmesi

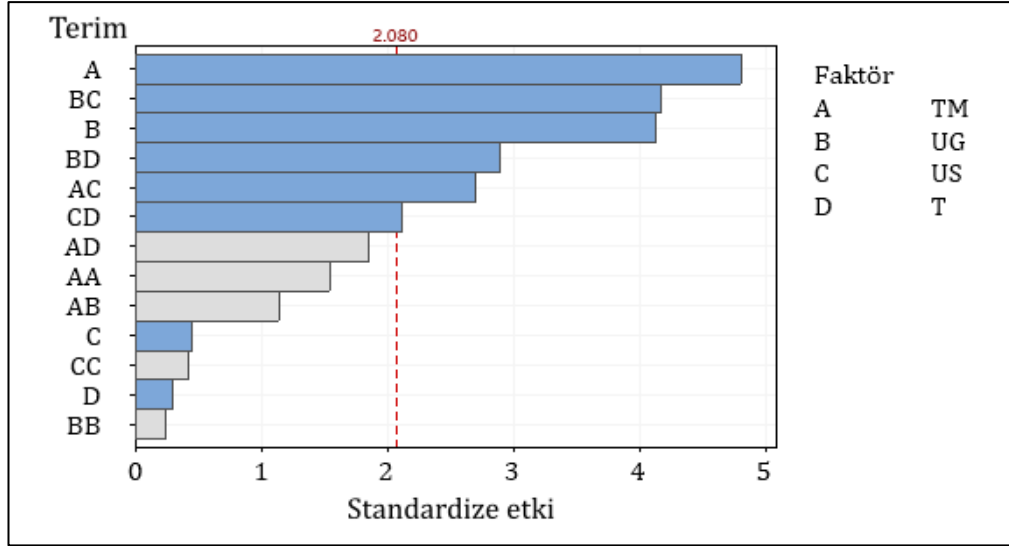
Deneme desenine göre yapılan kurutma işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin verim değerleri (%) Çizelge 4.18’de verilmiştir. Tespit edilen verim oranları %82.10 ile %88.3 arasında değişmektedir. Çizelge 4.21’de yapılan çoklu regresyon analiziyle işlem değişkenlerinin birinci derece, ikinci derece ve interaksiyon terimlerinin model katsayıları belirlenmiştir. Geriye dönük eleme yöntemi sonucu karesel ilişki bakımından faktörlerin istatistiksel olarak etki etmemesi nedeniyle işlem parametreleri tabloda yer almamaktadır ($\alpha=0.05$). İşlem parametrelerinin KRGÖ üzerine etkileri incelendiğinde, TM ve UG’nin lineer etkisi ile UG×US etkileşimi %99.9 önem seviyesinde, UG×T etkileşimi %99 önem seviyesinde, TM×US ve US×T etkileşimleri ise %95 önem seviyesinde etkili bulundukları tespit edilmiştir. T’nin doğrusal etkisi ise istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p \geq 0.05$).

Çizelge 4.21. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin yağ verim oranlarına ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları ^a		
	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	83.17***	76.22***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	0.360***	0.360***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	0.0327***	0.1002***
β_3 : Ultrases Süresi (US)	0.0831 ^{ns}	0.962 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	Ns	Ns
β_{11} : TM $\times$ TM		
β_{22} : UG $\times$ UG		
β_{33} : US $\times$ US		
β_{44} : T $\times$ T		
β_{12} : TM $\times$ UG		
β_{13} : TM $\times$ US	-0.1183*	-0.1183*
β_{14} : TM $\times$ T		
β_{23} : UG $\times$ US	-0.00917***	-0.00917***
β_{24} : UG $\times$ T	**	**
β_{34} : US $\times$ T	*	*
R ₂	78.81	
Adj-R ₂	70.73	
Pre- R ₂	53.99	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Yağ verim (%) sonuçları değerlendirildiğinde kullanılacak olan modelin R², Adj-R² ve pre-R² değerlerinin sırasıyla %78.81, %70.73 ve %53.99 olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.21). Bu nedenle geliştirilen regresyon modelinin farklı parametre değerlerinde yağ verim oranlarının değişimini açıklaması bakımından yeterli doğrulukta olmasından dolayı model optimizasyonunda önemli cevap olarak yer almıştır.



Şekil 4.26. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranlarına ait pareto diyagramı

Şekil 4.26'da verilen pareto kartı incelendiğinde modelde yağ verimi üzerine en etkili olan faktör, en yüksek bar değerine sahip olan TM olarak görülmektedir. UG×US interaksyonu ve UG'nin doğrusal etkisi yakın oranlarda etkili bulunmuştur. UG×T ve TM×US etkileşimlerinin de Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan yağların verim oranları üzerinde etkisi görülmektedir. US×T interaksyonu da kritik değerin çok az üzerinde bir bar değeri göstermiştir.

4.5.3. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağı örneklerinin A_{446} değerlerinin ve renk giderim oranlarının incelenmesi

Deneme desenine göre yapılan ultrases destekli ağartma işlemleri sonucunda elde edilen yağların ağartma etkinliğini gösteren A_{446} değerleri ve A_{446} değerlerine göre hesaplanan RGO (%) Çizelge 4.18'de verilmiştir. Deneme tasarımı farklı koşullar altında Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçek yağlarının 446 nm dalga boyunda absorpsiyonunu gösteren A_{446} değerleri 0.114–0.274 arasında değişirken, RGO değerleri ise %57.78 ile %82.38 arasında değişmektedir. Çizelge 4.22'de farklı işlem parametrelerinin çoklu regresyon analizi sonucu belirlenen model katsayıları sunulmuştur. Çizelge 4.22 incelendiğinde doğrusal ilişki olarak TM ve T, RGO değerleri üzerinde istatistiksel olarak önemli etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir ($p \leq 0.001$). TM'nin lineer

etkisi, US'nin karesel ilişkisi ve TM×T interaksiyonları RGO üzerine %95 önem seviyesinde etkili bulunmuşlardır. US'nin lineer etkisi ise istatistiksel olarak önemsiz tespit edilmiştir ($p \geq 0.05$).

Çizelge 4.22. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış ayçiçeği yağı örneklerinin RGO değerlerine ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

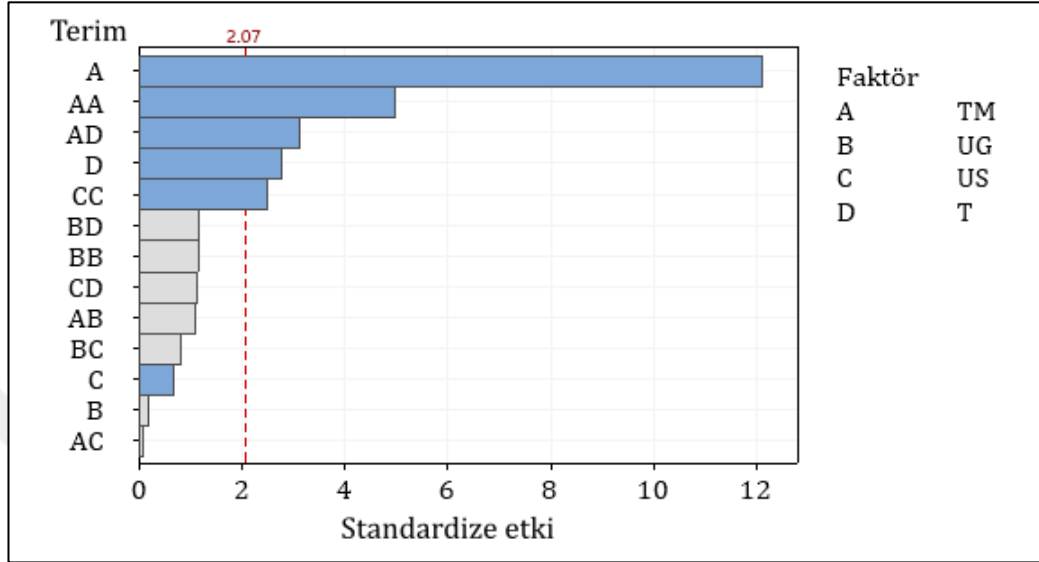
Model Katsayıları^a		
	50°C	90°C
β_0 : Sabit terim	46.78***	43.03***
β_1 : Toprak Miktarı (TM)	21.66***	26.09***
β_2 : Ultrases Genliği (UG)	-	-
β_3 : Ultrases Süresi (US)	1.209 ^{ns}	1.209 ^{ns}
β_4 : Sıcaklık (T)	*	*
β_{11} : TM × TM	-5.12***	-5.12***
β_{22} : UG × UG	-	-
β_{33} : US × US	-0.0458*	-0.0458*
β_{44} : T × T	-	-
β_{12} : TM × UG	-	-
β_{13} : TM × US	-	-
β_{14} : TM × T	*	*
β_{23} : UG × US	-	-
β_{24} : UG × T	-	-
β_{34} : US × T	-	-
R ₂	89.38	
Adj-R ₂	86.61	
Pre- R ₂	81.81	

^a β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ij} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns} İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); * İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); ** İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); *** İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Deneme tasarımındaki faktörlerin renk giderim oranı üzerindeki etkinliklerinin belirlendiği varyans analizine göre kullanılacak olan modelin R², Adj-R² ve pre-R² değerlerinin sırasıyla %89.38, %86.61 ve %81.81 olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.22). Bu nedenle geliştirilen regresyon modelinin farklı parametre değerlerindeki değişimin RGO etkisini açıklaması bakımından yeterli doğrulukta olduğu belirlenmiştir. Renk giderim oranları (%) model optimizasyonunda önemli yanıt olarak alınmıştır.

Ağartma işlem parametrelerinin RGO üzerine etki derecelerinin gösterildiği pareto diyagramı incelendiğinde modelde en fazla etkili olan faktörün TM olduğu

görülmektedir. TM'nin karesel etkisi de RGO üzerinde etkili bulunmuştur. TM×T, T ve US×US'nin etkileri de kritik değerin üzerinde değer göstererek etkili bulunan diğer faktörlerdir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin renk giderim oranlarına ait pareto diyagramı

4.6. Tonsil OPT 210 FF ile Ağartılmış Ayçiçek Yağı Örneklerinin Ultrases Destekli Ağartma Optimizasyonu

Yanıt yüzey yöntemi, proseslerin geliştirilmesini amaçlayan ve proseslerin optimizasyonunu gerçekleştiren istatistiksel bir yöntem olarak bilinmektedir (Myers ve Montgomery, 1995). Prosesi etkileyen parametreler arasında etkileşim olup olmadığını, hangi parametrenin daha etkili olduğunu saptayabilen bir yöntemdir.

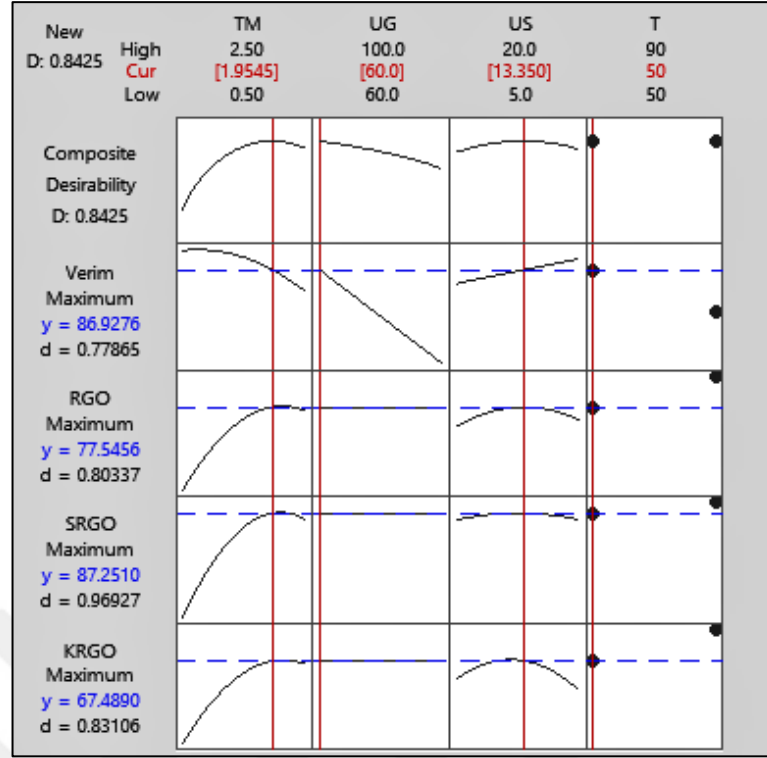
Ayçiçek yağı örneklerinin Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmasının yanıt yüzey optimizasyonu için yapılan analizlerden model üzerinde istatistiksel olarak önemli çıkanlar belirlenmiştir. İstatistiksel olarak önemli ve tahmin gücü yüksek model oluşumunu sağlayan ve ağartma optimizasyonunda yer alan yanıtlar; kırmızılık ve sarılık renk giderim oranları, renk giderim oranı ile yağ verim oranı olarak belirlenmiştir. Yağ örneklerinin yüksek verim ve renk giderim oranına sahip olması hedeflenerek, optimum model bu değerler maksimum olacak

şekilde oluşturulmuştur. Kırmızılık ve sarılık renk giderim oranlarının da olabildiğince yüksek çıkmasının yüksek ağartma performansını işaret etmesi sebebiyle bu değerler de optimizasyonda maksimize edilmiştir. Bu şartlar altında Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile optimum ağartma koşulları; toprak miktarı 1.95 g, ultrases genliği 60 P, ultrases süresi 13.35 dk ve ağartma sıcaklığı 50°C olarak tespit edilmiştir. Hedeflenen değerlere ulaşmanın bir ölçüsü olan istenilebilirlik (desirability), elde edilen yanıt yüzey optimizasyonunda %0.8425 olarak bulunmuştur. 'Desirability' değeri 1'e ne kadar yakın olursa optimizasyon işleminin o kadar başarılı olduğu sonucuna varılmaktadır.

Şekil 4.28'de verilen grafikte ayçiçek yağı örneklerinin ultrases destekli ağartma prosesinin yanıt-yüzey optimizasyonu gösterilmektedir. Yanıt yüzey optimizasyonu sonucuna göre modelin tahmin aralıkları KRGO için %67.19-81.96, SRGO için %86.86-94.27, RGO için %78.690-82.87 ve %verim için %85.15-87.23 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.23). Model doğrulaması için gerçekleştirilen optimum şartlardaki ağartma işlemi sonucu yanıt değerleri, %77.14 KRGO, %84 SRGO, %82.28 RGO ve %87.9 verim oranlarının model tahmin aralığında kalması, yapılan optimizasyonun validasyonunu sağlamıştır.

Çizelge 4.23. Ayçiçek yağı ağartma koşullarının optimizasyonunda yanıtlar için model tahmini, güven ve tahmin aralıkları (Tonsil OPT 210 FF)

	Model Tahmini	Güven Aralığı (%95)	Tahmin Aralığı (%95)
KRGO	74.58	(67.19; 81.96)	(53.08;94.07)
SRGO	85.43	(86.86; 94.27)	(79.54;91.58)
RGO (%)	80.73	(78.60; 82.87)	(74.53;86.93)
Verim (%)	86.20	(85.15; 87.23)	(84.01;88.29)

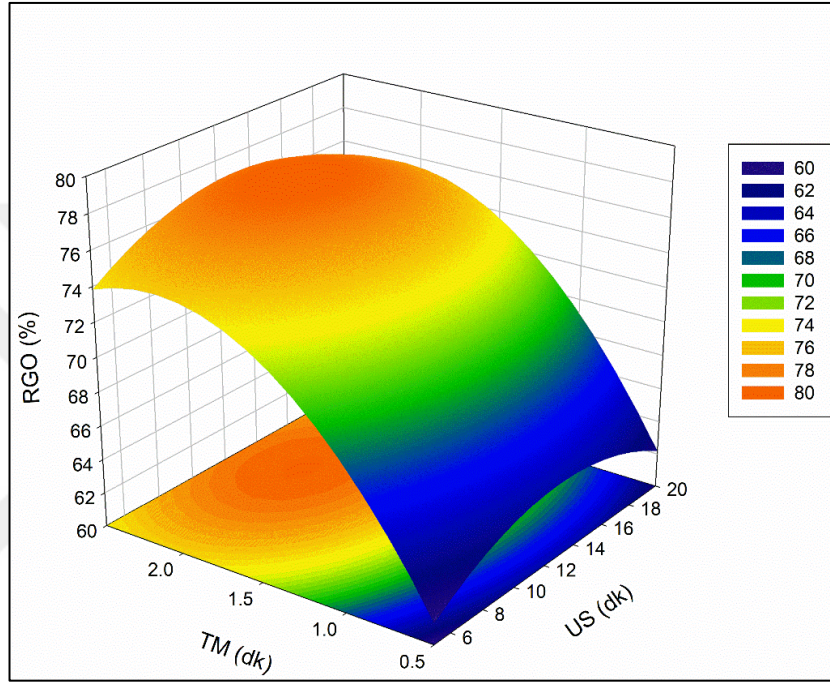


Şekil 4.28. Tonsil 210 FF Ağartma Toğrağının Kullanıldığı Ultrases Destekli Ağartma Yöntemi Deneme Noktalarının Optimizasyon Grafiği

4.6.1. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin renk giderim oranı üzerine etkisi

Model açıklama oranı yüksek çıkan ve optimizasyonda yer alan yanıtlardan renk giderim oranı üzerine işlem parametrelerinden ultrases süresi ve toprak miktarının etkisi Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Deneme tasarımına göre oluşturulan 3 boyutlu grafik incelendiğinde, Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin renk giderim oranı ağartma toprağı miktarının yaklaşık 2 gr'a kadar artmasıyla artış göstermiştir. Ultrases süresinin etkisi incelendiğinde, merkezi nokta değeri olan 12.5 dakikaya kadar arttığı gözlenmiş, ancak 12.5. dakikadan sonra azalışa geçmiştir. Toprak miktarının yüksek oranda, ultrases süresinin de 5-10 dk aralığında uygulandığı ağartma uygulamalarında renk giderim oranının yüksek olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.29). Madur CP 312 ile ağartılan yağ örneklerinin RGO üzerine TM ve US'nin etkisi benzer etki göstermekte olup, TM'nin artışı RGO'yu artırmıştır. TM'nin yüksek, US'nin düşük olduğu ağartma uygulamalarında RGO'nun yüksek olmasının nedeninin, yüksek toprak miktarının sağladığı geniş adsorpsiyon kapasitesi ve kısa süreli ultrasesin

kavitasyon etkisiyle adsorpsiyonun hızlandırılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. İçyer (2018), kanola, pamuk ve soya yağlarına ultrases destekli ağartma uyguladığı çalışmasında, düşük süreli ağartma uygulamalarının renk giderimi açısından daha etkili sonuçlar verdiğini, Škevin vd. (2012) daha uzun süreli ağartmanın renk azaltma etkinliğini azalttığını ve yenilebilir yağın oksidatif kararlılığını olumsuz etkilediğini bildirmişlerdir.

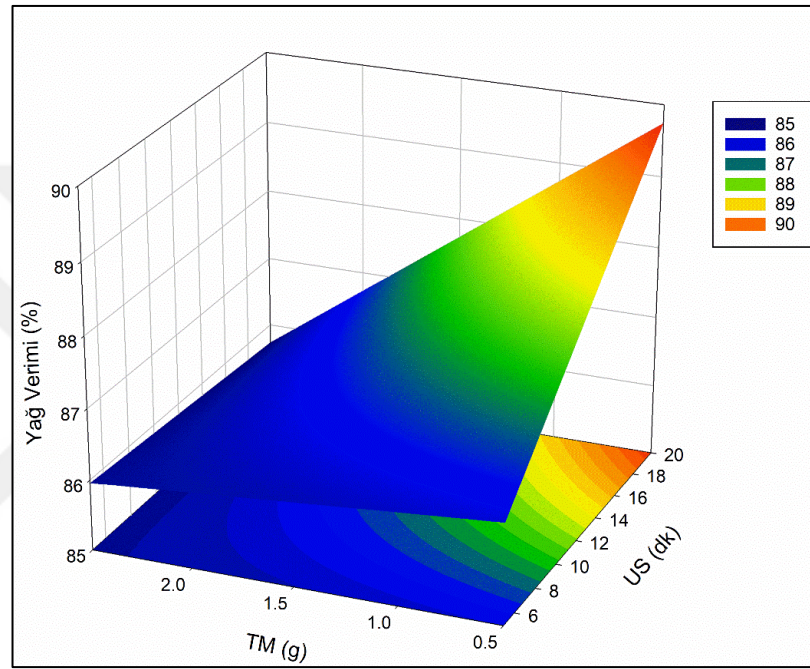


Şekil 4.29. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin renk giderim oranları üzerine ultrases süresi ve toprak miktarının etkisi

4.6.2. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin yağ verim oranı üzerine etkisi

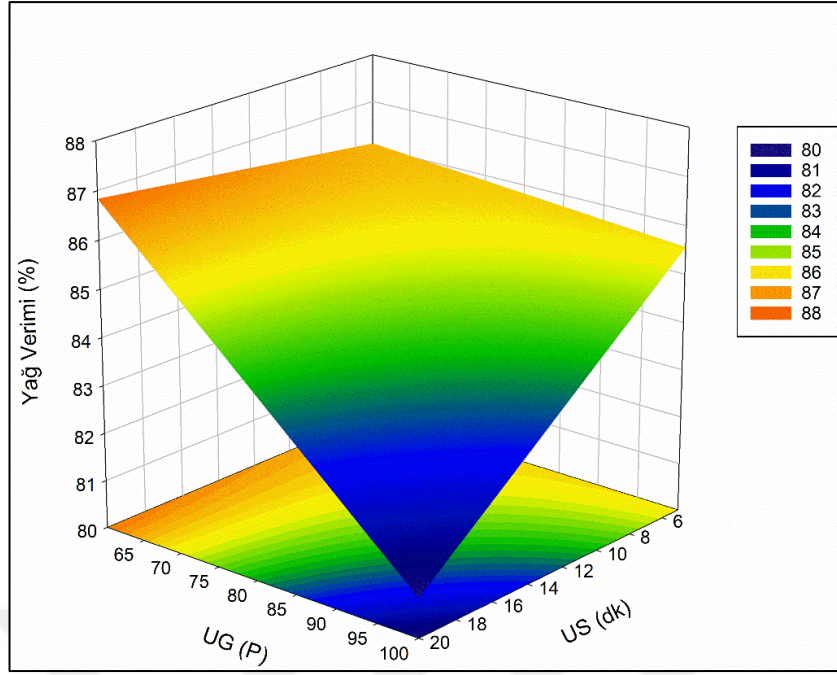
Yağ verim oranları (%), ağartma etkinliğini gösteren ve model performansı yüksek çıkan yanıtlardan biridir. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin verim değerleri üzerine ultrases süresi ve toprak miktarının etkisi Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Ultrasonik ağartma süresinin azalmasıyla yağ veriminde doğrusal bir artış söz konusu iken, TM'nin yağ verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Yüksek US uygulamalarında TM'nin artmasıyla yağ veriminin arttığı tespit edilirken, yüksek US ve düşük TM uygulanmasıyla yağ verim oranı en yüksek değerine ulaşmıştır (Şekil 4.30).

Madur CP 312 ile ağartılan yağ örneklerinde benzer şekilde US'nin artışı yağ veriminde artışa yol açmıştır. Ancak toprak miktarı düşük uygulandığında Tonsil 210 FF ağartma toprağı uygulamalarında yüksek yağ verimi elde edilirken, Madur CP 312 uygulamalarında düşük yağ verimi elde edilmiştir. Bu durum, ağartma topraklarının farklı yüzey alanlarına ve gözenek yapılarına sahip olmasından kaynaklanabilir. Tonsil 210 FF'in yüzey alanının Madur CP 312'den yüksektir. (Çizelge 3.1).



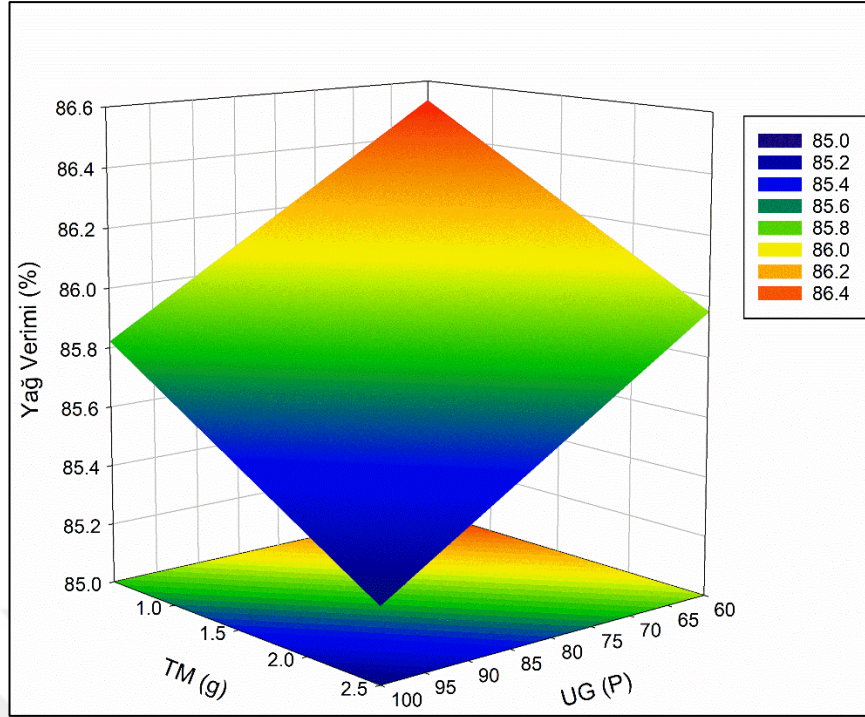
Şekil 4.30. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine ultrases süresi ve toprak miktarının etkisi

Yağ verim oranları üzerine ultrases süresi ve ultrases genliğinin etkisi Şekil 4.11'de 3 boyutlu grafik üzerinde gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, düşük ultrases genliği ve yüksek ultrases sürelerinin olduğu uygulamalarda yağ veriminin oldukça yüksek oranda olduğu görülmektedir. Tonsil 210 FF ve Madur CP 312 ağartma toprağı uygulamalarında US arttıkça ve UG düştükçe yağ verim oranları artmıştır.



Şekil 4.31. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin verim oranı üzerine ultrases genliği ve ultrases süresinin etkisi

Ayçiçek yağlarının Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmasında kullanılan ağartma toprağı miktarının ve ultrases genliğinin etkisi Şekil 4.32’de gösterilmiştir. Şekil 4.32’de görüldüğü üzere ultrases genliği düştükçe ve TM arttıkça yağ verim oranlarının düştüğü görülmektedir. TM’nin düşük, UG’nin yüksek olduğu ağartma uygulamalarında yağ veriminin yüksek değerlere ulaştığı tespit edilmiştir. Düşük oranlarda ağartma toprağı kullanımına rağmen ultrases genliğinin yüksek olduğu ağartma uygulamalarında, ultrasesin meydana getirdiği yüksek orandaki titreşimler toprak partiküllerinin yağda homojen dağılmasına neden olur ve yağ verimini arttırır.

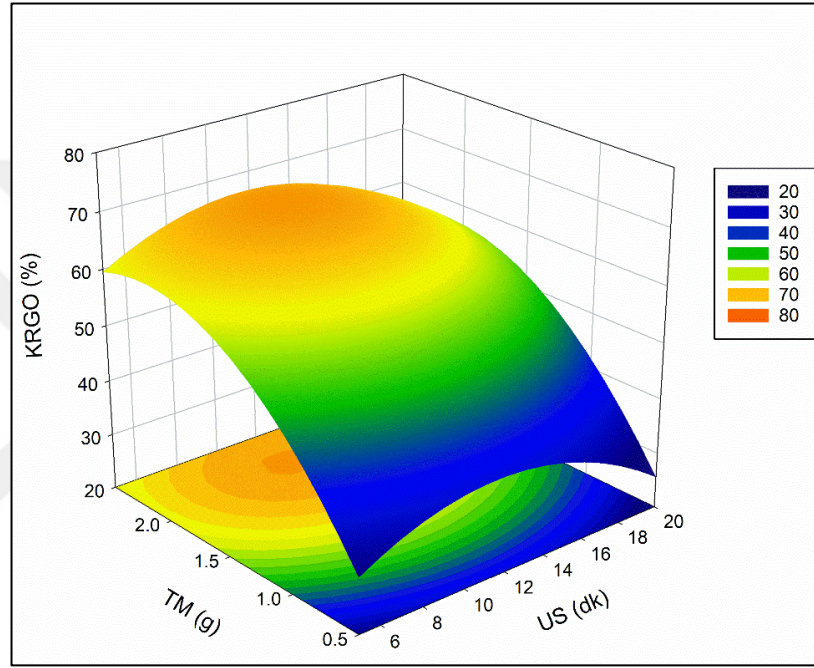


Şekil 4.32. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin yağ verim oranı üzerine toprak miktarı ve ultrases genliği etkisi

4.6.3. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin kırmızılık renk giderim oranı (KRGÖ) üzerine etkisi

Ağartma etkinliğini gösteren önemli parametrelerden biri olan kırmızılık renk giderimi, mevcut tez çalışmasında model performansı yüksek çıkmış ve bu nedenle optimizasyonda yer almıştır. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan yağ örneklerinin kırmızılık renk giderim oranları üzerine toprak miktarı ve ultrases gücünün etkisi 3 boyutlu grafikte Şekil 4.33'te gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, özellikle 1.2 gr ağartma toprağı uygulamasından daha yüksek oranlarda uygulanan toprak miktarının artmasıyla kırmızılık renk giderim oranında belirgin bir artış söz konusudur. Yüksek ultrases genliği uygulamalarının KRGÖ üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Ancak yüksek ağartma toprağı ve düşük ultrases genliği uygulamaları KRGÖ'nün maksimum değere ulaşması için uygun olacaktır.

Şekil 4.33'te kırmızılık renk giderimi üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi görülmektedir. Düşük ve yüksek toprak miktarı uygulamalarında KRGO'nun düşük değerlerde olduğu gözlenmiştir. Toprak miktarının 1.2 g'dan sonra KRGO azalışına yol açmıştır. Ultrases süresinin etkisi incelendiğinde, süre artışının KRGO üzerinde olumlu etkisi olmuştur. KRGO'nun yükselmesi için 15-20 dk ultrasonik ağartma süresinin ve 1.2-1.8 gr toprak miktarı uygulamaları gerekmektedir.

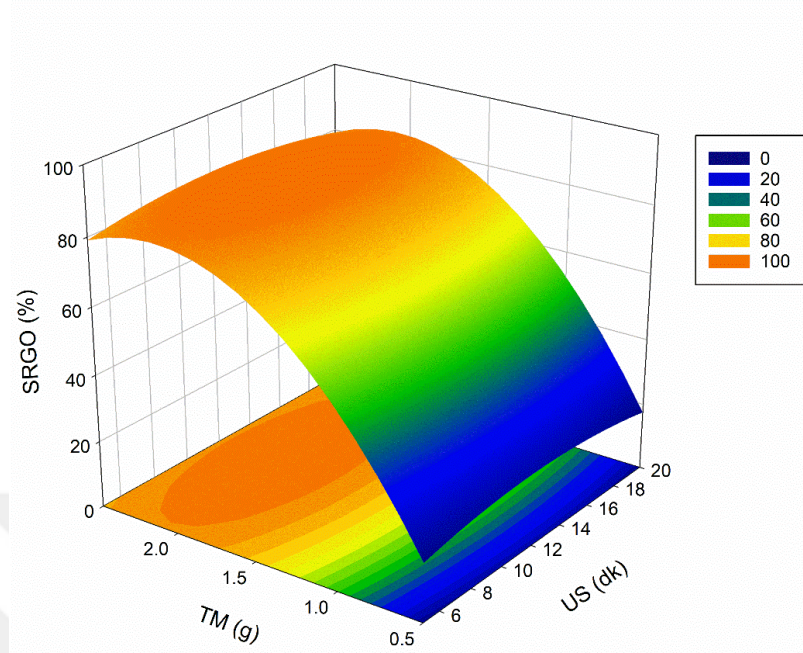


Şekil 4.33. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin KRGO üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi

4.6.4. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı ile ağartılan yağ örneklerinde işlem parametrelerinin sarılık renk giderim oranı (SRGO) üzerine etkisi

Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin sarılık renk giderimi üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisinin incelendiği 3 boyutlu response grafiğı Şekil 4.34'te gösterilmiştir. Bu grafiğı göre, toprak miktarı 1.8 gr uygulamasına kadar SRGO üzerinde doğrusal bir artışa neden olmuş, ancak KRGO üzerindeki etkisiyle benzer şekilde 1.8 gr toprak miktarı uygulamasından sonra düşüşe yol açmıştır. Ultrasonik ağartma süresinin artmasıyla SRGO değerlerinde hafif bir azalış söz konusudur. Düşük ultrasonik ağartma sürelerinde ve optimum

ağartma toprağı uygulamasıyla SRGO'nun yüksek değere ulaşacağı tespit edilmiştir.



Şekil 4.34. Tonsil OPT 210 FF ile ağartılmış yağ örneklerinin sarılık renk giderim oranları üzerine toprak miktarı ve ultrases süresinin etkisi

4.7. Ultrasonik Ağartma Yönteminin Konvansiyonel Yöntem ile Karşılaştırılması

Ayçiçek yağı için optimizasyon sonucunda istenilebilirlik (desirability) fonksiyonunun en yüksek olduğu ağartma toprağı miktarı Madur CP 312 için 2.4 g, Tonsil OPT 210 FF için ise 1.95 g olarak belirlenmiştir. Bu miktarlar kullanılarak hem ultrasonik hem konvansiyonel ağartma işlemleri gerçekleştirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Oluşturulan model ile optimum noktada belirlenen şartlar Madur CP 312 için 2.4 gr ağartma toprağı, 60P ultrases genliği, 5. 5 dk ağartma süresi ve 50°C ağartma sıcaklığı; Tonsil OPT 210 FF için 1.95 gr ağartma toprağı, 60P ultrases genliği, 13.35 dk ağartma süresi ve 50°C ağartma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Konvansiyonel yöntem ile ultrasonik yöntemin benzer şartlarda kıyaslanabilmesi açısından, Madur ağartma toprağı için konvansiyonel ağartma şartları 90°C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı, 30 dakika süre ile 2.4 g ağartma toprağı olarak belirlenirken, Tonsil OPT 210 FF için konvansiyonel yöntem ağartma şartları ise, 90°C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı, 30 dakika süre ile 1.95 g ağartma toprağı olarak belirlenmiştir. Her iki

yöntemle ve her iki toprak çeşidiyle gerçekleştirilen ağartma işlemleri sonucu yağların renk giderim oranları, % yağ verim değerleri incelenmiştir. Elde edilen veriler ile hem ağartma toprak çeşitlerinin hem de konvansiyonel ile ultrasonik ağartma yönteminin yağa olan etkileri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.24. Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF ağartma toprakları için ultrasonik ve konvansiyonel ağartma yönteminin renk ve yağ verim değerleri

Yanıtlar	Konv Madur	Konv Tonsil	Ult Madur (opt)	Ult Tonsil (opt)
Kırmızılık RD	2.4±0.01	1.3±0.00	1.4±0.00	0.8±0.00
KRGO	31.43±0.25	62.86±0.01	60±0.01	77.14±0.01
Sarılık RD	27.14±0.01	15.4±0.01	26±0.00	11.2±0.01
SRGO	30.53±0.01	78±0.02	62.86±0.01	84±0.02
A ₄₄₆	0.275±0.00	0.156±0.01	0.228±0.01	0.115±0.02
RG0(%)	57.63±0.12	75.9±0.01	66.10±0.01	82.28±0.01
%Verim	84.2±0.25	84.9±0.01	90.04±0.01	87.9±0.01

*RD: Renk Değeri, KRGO: Kırmızılık Renk Giderim Oranı, SRGO: Sarılık Renk Giderim Oranı, RG0: Renk Giderim Oranı, Konv: Konvansiyonel, Ult: Ultrason

Çizelge 4.24 incelendiğinde, kırmızılık renk değerleri açısından her iki toprak için de optimum değerlerin konvansiyonel ağartma sonuçlarına göre daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kırmızılık renk giderim oranı ultrases destekli ağartılmış yağ örneklerinde daha fazladır. Madur CP 312 ağartma toprağı için konvansiyonel yöntemle ağartılan yağların kırmızılık renk giderimi %31.43 tesit edilirken, ultrases destekli yöntemle ağartılan yağlarda bu oran %60 olarak bulunmuştur. Tonsil OPT 210 FF için ise ultrases destekli ağartmada kırmızılık renk giderimi konvansiyonel yöntemle ağartmaya göre %22.71 oranında daha yüksektir. Ultrasonik destekli ağartmada kırmızılık renk gideriminde Madur CP 312 ağartma toprağının daha etkili olduğu sonucuna varılabilir. Sarılık renk değeri incelendiğinde, kırmızılık renk değeriyle benzer sonuçlar görülmektedir. Ağartmada kullanılan her iki toprak çeşidi için de ultrasonik destekli ağartma yönteminin sarılık renk gideriminde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Tonsil OPT 210 FF ağartma toprağı sarılık renk gideriminde Madur CP 312 ağartma toprağından daha etkilidir. Ağartılmış yağ örneklerinin A₄₄₆ değerleri karşılaştırıldığında, konvansiyonele göre Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF ağartma toprakları için %12.81'lik ve %7.75'lik daha fazla renk giderimi söz konusudur.

Ultrasonik yöntemin en önemli avantajlarından biri, ağartma toprağının adsorbsiyon kapasitesini arttırarak renk giderim hızını arttırmasıdır. İki ağartma yönteminin sarı ve kırmızı renk giderimleri ve renk giderim oranları incelendiğinde, ultrasonik yöntemin renk gideriminde daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Sarılık, kırmızılık renk giderimlerinde ve renk giderim oranlarında Tonsil OPT 210 FF toprağının daha etkili olmasının nedeni pH'nın Madur CP 312'ye göre asidik yönde daha yüksek olması olabilir (Çizelge 3.1). Ağartma toprağının pH'sı, renk giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Asidik pH, genellikle daha yüksek adsorban aktivitesi ve daha etkili renk giderimi sağlamaktadır. Bunun yanında renk gideriminde ağartma toprağının yüzey alanı da etkilidir. Tonsil OPT 210 FF'in yüzey alanının ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), Madur CP 312'nin yüzey alanından ($170\text{-}195 \text{ m}^2/\text{g}$) yüksek olması da etkili olan bir diğer faktördür. Daha büyük yüzey alanına sahip ağartma toprakları, daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu, yağdaki renkli bileşiklerin (karotenoitler, klorofiller gibi) daha etkin bir şekilde adsorbe edilmesini sağlar. Daha fazla aktif bölge, renkli bileşiklerin kil yüzeyine bağlanma olasılığını artırır. Ultrasonik enerji, renkli bileşiklerin (karotenoitler, klorofiller vb.) daha hızlı bir şekilde parçalanmasına ve adsorban yüzeyine taşınmasına yardımcı olur. Bu, ağartma süresini kısaltır ve renk giderim verimliliğini artırır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Beta-karotenler ve tokoferolce zengin olduğu bilinen ayçiçek yağı, yüksek oranda doymamış yağ asidi (özellikle linoleik asit) içermesi sebebiyle oksidasyona karşı oldukça duyarlıdır. Bu nedenle oksidasyona sebep olan ve tüketici tarafından da kabul edilebilirliği önleyen safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir. Safsızlıkların uzaklaştırılmasında rafinasyon işleminden yararlanılmaktadır ve ağartma ile oksidasyona sebep olan renk maddeleri uzaklaştırılmaktadır. Diğer bitkisel yağlar gibi ayçiçek yağının bileşiminin farklı olması, ağartma koşullarının da ayçiçek yağına göre optimize edilmesini gerektirmektedir. Bu amaçla mevcut tez çalışmasında, ayçiçek yağının ultrases destekli ağartma koşulları optimize edilmiştir. Ağartma endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ağartma toprağı olan Tonsil çeşidine alternatif olarak Madur tipi ağartma toprağının kullanılabilirliği araştırılmış, her iki toprak çeşidiyle ultrases destekli ağartma koşulları optimizasyonu ve bu toprakların konvansiyonel yöntem ile ultrases destekli yöntemde ağartma etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında, ayçiçek yağının ağartılmasında geleneksel yöntem de uygulanarak ultrases destekli yöntemin konvansiyonel yöntemle göre alternatif yöntem olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bu işlemler için gamları giderilmiş ve nötrleştirilmiş ayçiçek yağı ve ağartma toprakları olarak Madur 312 CP ile Tonsil 210 FF kullanılmıştır. Konvansiyonel ağartma yöntemine alternatif olarak ultrasonik yöntemin kullanılabilmesi için etkili olması muhtemel faktörler farklı sıcaklık aralığı, işlem süresi aralığı, ağartma toprağı miktarı aralığı olarak belirlenmiştir. Bu tasarım sonucunda yapılan optimizasyon işlemi ile ağartma işlemindeki KRGÖ, SRGO, % verim değerleri ve RGO dikkate alınarak optimum noktadaki ağartma toprağı miktarı, ultrases gücü, ağartma süresi, sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Ultrases destekli ve konvansiyonel yöntemle ağartılmış yağ örnekleri için renk giderimleri ve oksidatif etkiler incelenmiştir. Her iki yöntem için sarı-kırmızı renk giderim oranları, serbest yağ asitliği oluşumu, peroksit, p-anisidin, TOTOX

miktarlarındaki değişimler incelenmiş bunun yanında bu faktörler Anova testine tabi tutularak istatistiksel olarak karşılaştırma testleri yapılmıştır.

Ultrases destekli ağartma, geleneksel ağartma süreçlerine kıyasla ayçiçek yağının renk ve kalite özelliklerini iyileştirmek için çeşitli avantajlar sunan yenilikçi ve etkili bir yöntemdir. Ultrases dalgaları, kavitasyon ve mikro karıştırma etkileriyle adsorpsiyon etkinliğini artırır, ağartma süresini kısaltır ve daha az adsorban kullanımına neden olur. Ayrıca, yağın genel kalitesini koruyarak daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılmasına olanak tanır. Bu nedenle, ultrases destekli ağartma, geleneksel yöntemlere kıyasla birçok avantaj sunar ve yağ endüstrisinde önemli bir yenilik olarak kabul edilebilir.

Araştırma sonuçlarına göre, Madur CP 312 ağartma toprağı ile ultrases destekli ağartılan yağ örneklerinin kırmızılık renk değerleri 1.6-3.09 arasında değişirken, Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan yağ örneklerinin kırmızılık renk değerleri ise 0.8-2.8 arasında değişmektedir. Kırmızılık renk giderim oranları ise, Madur CP 312 için %11.71-54.29, Tonsil OPT 210 FF için %20-77.14 aralığında tespit edilmiştir. Ultrases destekli yöntemler elde edilen yağ örneklerinin kırmızılık değeri üzerine önemli faktörün her iki toprak çeşidi için de toprak miktarı ve ultrases genliği olduğu tespit edilmiştir. Yüksek oranda KRGO için, Madur CP 312 ağartma topraklarıyla ağartılan yağlarda düşük ultrases süresi ve yüksek ağartma toprağı miktarları söz konusuyken, Tonsil OPT 210 FF için ise, düşük ultrases genliği ve yüksek ağartma toprağı miktarı gerekmektedir.

Sarılık renk değerleri incelendiğinde, Madur CP 312 ağartma toprağı ile ultrases destekli ağartılan yağ örneklerinin sarılık renk değerleri 25.54-50.79 arasında değişirken, Tonsil OPT 210 FF ile ağartılan yağ örneklerinin sarılık renk değerleri ise 7.4-56 arasında değişmektedir. Sarılık renk giderim oranları, Madur CP 312 için %27.44-63.52, Tonsil OPT 210 FF için %18.57-89.43 aralığında tespit edilmiştir. Her iki toprak çeşidi için de ultrases süresinin azalmasıyla SRGO artmıştır. Tonsil OPT 210 FF için optimum ağartma toprağı miktarı ve düşük ultrases süresi uygulamasıyla SRGO yüksek değere ulaşmıştır.

Yağ verim oranları incelendiğinde, Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF için elde edilen sonuçlar sırasıyla %78.18-94.14 ve %82.10-88.00 aralığında bulunmuştur. Madur CP 312 ağartma toprağı uygulamalarında ultrases süresinin artmasıyla %verim oranları düşmüştür. Her iki ağartma toprağı için de yüksek ultrases genliğı uygulamaları verim üzerinde artışa neden olmuştur.

A₄₄₆ değerleri Madur CP 312 ve Tonsil OPT 210 FF ağartma topraklarıyla yapılan ağartma sonucu, 0.161-0.428 ve 0.114-0.274 aralığında bulunurken, renk giderim oranları, Madur CP 312 için %34.30-75.14, Tonsil OPT 210 FF için 57.78-82.38 aralığında tespit edilmiştir. Renk giderim oranları için her iki ağartma toprağı uygulaması için de en etkili faktörün toprak miktarı olduğu tespit edilmiştir. Tonsil OPT 210 FF ağartma topraklarıyla ağartılan yağlarda ultrases süresinin 10-15 dk aralıkta uygulanması RGO'yu artırmıştır.

Box-Behnken deneme planına göre gerçekleştirilen ağartma uygulamalarının yanıt değerleri olarak model açıklama oranı >%70 olan yanıtlar optimizasyona dahil edilmiş olup, bu yanıt değerler her iki toprak çeşidi için de kırmızılık renk giderim oranı, sarılık renk giderim oranı, %verim ve renk giderim oranı olarak belirlenmiştir. Buna göre Madur CP 312 ağartma toprağı için yapılan optimizasyon sonucu optimum şartlar; 2.4 g ağartma toprağı, 60P ultrasonik güç, 5.5 dk ultrasonik ağartma süresi ve 50°C ağartma sıcaklığı olarak belirlenirken, Tonsil OPT 210 FF için ise 1.95 g ağartma toprağı, 60P ultrasonik güç, 13.35 dk ultrasonik ağartma süresi ve 50°C ağartma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Ultrasonik yöntem konvansiyonel yöntemle karşılaştırıldığında her iki toprak çeşidi için de optimum şartlarda gerçekleştirilen ağartma uygulamalarının KRGO, SRGO, yağ verim oranları ve RGO değerleri ultrasonik uygulamalarda daha yüksek oranda tespit edilmiştir. Madur CP 312 ağartma toprağı için konvansiyonele göre kırmızılık renk giderimi %90.91 daha fazla tespit edilmiştir. Tonsil OPT 210 FF için ise ultrases destekli ağartmada kırmızılık renk giderimi konvansiyonel yöntemler ağartmaya göre %22.71 oranında daha yüksektir.

Ultrasonik destekli ağartma uygulamasıyla Tonsil OPT 210 FF uygulanan örneklerde süre için %55.5'lik tasarruf sağlanırken, Madur CP 312 ağartma toprağı için ise %81.66'lık bir süre kazanımı söz konusudur. Sıcaklık için; her iki toprak kullanımında da %44.4'lük bir kazanım elde edilmiştir.

Yukarıda verilen sonuçlara göre, ayçiçek yağının iki farklı toprak ile ultrases destekli ağartma proses optimizasyonu ile elde edilen bilgilerin literatüre ve gıda sektörüne özgün bir katkı sağlaması beklenmektedir. Çevre dostu ultrases destekli ağartma yönteminin, ayçiçek yağının renk ve kalite özelliklerini iyileştirmek için umut verici bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Çalışma sonuçlarına göre, ağartma işleminde ultrases uygulaması proses süre ve sıcaklığını düşürerek enerji tüketimi bakımından yağ endüstrisine ve ülke ekonomisine katkı sağlama potansiyelindedir. Aynı zamanda, sonuçlara göre Madur çeşidi ağartma toprağı yağ endüstrisinde ağartma prosesinde yaygın olarak kullanılan Tonsil çeşidi ağartma toprağına potansiyel bir alternatif olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Aachary, A. A., Liang, J., Hydamaka, A., Eskin, N. M., & Thiyam-Holländer, U., 2016. A new ultrasound-assisted bleaching technique for impacting chlorophyll content of cold-pressed hempseed oil. *LWT-Food Science and Technology*, 72, 439-446.
- Aalrust E, Beyer W, Ottofrickenstein H, Penk G, Plainer H, Reiner R, 1993. inventors; Metallgesellschaft AG, Evonik Roehm GmbH, assignee. Enzymatic treatment of edible oils. United States patent US 5,264,367.
- AOCS, 1998. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society. 3rd edition, AOCS Press, Champaign, US.
- AOCS, 2002. Official Method, Cc 13e-92, Color Lovibond method using color glasses calibrated in accordance with the Lovibond tintometer color scale, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, AOCS Press, Champaign, US.
- Abbasi, R., Gharachorloo, M., Ghavami, M., Mahmood-Fashandi, H., & Khaneghah, A., 2017. The Effect of Ultrasonic Waves in Bleaching of Olive and Sunflower Oils and Comparison with Conventional Bleaching. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41.
- Abedi, E., Sahari, M. A., Barzegar, M., Azizi, M. H., 2016. Designing of High Voltage Electric Field for Soybean and Sunflower Oil Bleaching. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 36,173–180.
- Abedi, E., Amiri, M. J., & Sahari, M. A. (2020). Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations on adsorption of trace elements and pigments from soybean oil using high voltage electric field-assisted bleaching: A comparative study. *Process Biochemistry*, 91, 208-222.
- Abedi, E., Sayadi, M., Mousavifard, M., Roshanzamir, F., 2024. A comparative study on bath and horn ultrasound-assisted modification of bentonite and their effects on the bleaching efficiency of soybean and sunflower oil: Machine learning as a new approach for mathematical modeling. *Food Science & Nutrition*.
- Ablay, Ö. D., Ozdikicierler, O., Gümüşkesen, A. S., 2020. Ham bitkisel yağların rafinasyonunda ultrases uygulamaları. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(7), 1239-1244.
- Ajemba, R. O., Onukwuli, O. D., 2012. Response surface optimization of palm oil bleaching using hydrochloric acid activated Ukpör clay. *European Journal of Scientific Research*, 82(3), 325-335.

- Akkaya, M. R., 2018. Prediction of fatty acid composition of sunflower seeds by near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of food science and technology*, 55, 2318-2325.
- Almoselhy, R. I., 2023. Nanotechnology in Food Systems with Applications in Oils and Fats. *Egypt Scholars Journal*, 2(1), 1-6.
- Arslan, F N., 2009. Ülkemizde Üretilen Pamuk Yağlarının Rafinasyonunun İyileştirilmesiyle Kullanım Verimliliklerinin Arttırılması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 219 s, Konya.
- Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M., 2005. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, 185(1-3), 391-397.
- Baptiste, B. M. J., Daniele, B. K., Charlène, E. M., Canuala, T. T. L., Antoine, E., Richard, K., 2020. Adsorption mechanisms of pigments and free fatty acids in the discoloration of shea butter and palm oil by an acid-activated Cameroonian smectite. *Scientific African*, 9, e00498.
- Başaran, N., 2010. Kalite İyileştirmede İstatistiksel Proses Kontrol Tekniklerinden Pareto Analizi ve Gıda Sektöründe Bir Uygulama. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77 s, Çorum.
- Bozer, P., 2024. Durum ve Tahmin Ayçiçeği 2023. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, TEPGE. TEPGE YAYIN NO: 392.
- Breck, G.S and Bhatia, S.C., 2008. *Industrial Oil and Fat Products (First Edition)*. Staish Kumar Jain for CBS Publishers and Distributors, India. pp: 597- 620.
- Ceramic Recipes, 2024. 'Clay Minerals'. Available online: 17. 05.2024. <https://ceramicartsnetwork.org/ceramic-recipes/recipe/Clay-Minerals>.
- Chemat, F., Khan, M. K., 2011. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics sonochemistry*, 18(4), 813-835.
- Chew, S. C., Nyam, K. L., 2020. Refining of edible oils. In *Lipids and edible oils* (pp. 213-241). Academic Press.
- Chew, S.C., Ali, M.A., 2021. Recent Advances in Ultrasound Technology Applications of Vegetable Oil Refining. *Trends in Food Science & Technology*, 116, 468-479.
- Chen, X., Sun, S., 2023. Color reversion of refined vegetable oils: A review. *Molecules*, 28(13), 5177.
- Čmolík J, Pokorný J., 2000. Physical refining of edible oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 102(7):472-486.

- Çinku, K., 2008. Aktivasyon yöntemleri ile bentonitten su bazlı kıvamlaştırıcı üretiminin araştırılması. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, 296 s, İstanbul.
- De Jesús-Hernández, A. C., Delgado-Macuil, R. J., Ruiz-Espinosa, H., & Amador-Espejo, G. G., 2023. High-power ultrasound bleaching technique for canola oil (*Brassica napus* L.): Pigments removal and quality parameters. *Food Research International*, 173, 113449.
- Deniz, C. U., Bilici, İ., & Tuncer, M., 2020. A new mathematical approach to the bleaching process of edible oils. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(9), 2430-2436.
- Dijkstra, A. J., 2017. About water degumming and the hydration of non-hydratable phosphatides. *European journal of lipid science and technology*, 119(9), 1600496.
- Do, D.D., 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, London.
- Erten, Y., 2004. Use of domestic minerals for vegetable oil bleaching. Izmir Institute of Technology, M.Sc. Thesis, 68p, İzmir.
- Farr, W. E., 2000. Refining of fats and oils. In: O'Brien, R.D., Farr, W.E., Wan, P.I. (Eds.), *Introduction to Fats and Oils Technology*. AOCS Press, Champaign, IL, pp. 136–157.
- Ferfuia, C., Zuliani, F., Piani, B., Costa, L. D., Corazzin, M., Turi, M., & Baldini, M., 2023. Bleaching techniques impact on some quality parameters in two different cold-pressed oils obtained at farm scale. *Journal of Food Process Engineering*, 46(7), e14357.
- Foletto, E. L., Colazzo, G. C., Volzone, C., Porto, L. M., 2011. Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 169-174.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO, 2023. "Sunflower seed production" Food and Agriculture Organization of the United Nations, "Production: Crops and livestock products" Retrieved May 23, 2024 from <https://ourworldindata.org/grapher/sunflower-seed-production>.
- García-González, A., Velasco, J., Velasco, L., Ruiz-Méndez, M. V., 2021. Attempts of physical refining of sterol-rich sunflower press oil to obtain minimally processed edible oil. *Foods*, 10(8), 1901.
- Gharby, S., 2022. Refining vegetable oils: Chemical and physical refining. *The Scientific World Journal*, 2022.

- Grompone, M.A., 2011. In: Vegetable Oils in Food Technology. Composition, Properties and Uses, 2e (ed. F.D. Gunstone). Wiley-Blackwell.
- Göğüş, F., 2019. Bitkisel yağ ağartılmasında yeni bir metot: Mikrodalga uygulama koşullarının belirlenmesi ve optimizasyonu. Tübitak 1002 projesi, Proje No: 217O348, Gaziantep.
- Gül, V., Öztürk, E., Polat, T., 2016. Günümüz Türkiye'sinde Bitkisel Yağ Açığını Kapatmada Ayçiçeğinin Önemi/The Importance of Sunflower to Overcome Deficiency of Vegetable Oil in Turkey. Alinteri Journal of Agriculture Science, 30(1), 70-76.
- Gümüşkesen, A. S., Yemişcioğlu, F., 2004. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Asya Tıp Yayıncılık, İzmir.
- Jahouach-Rabai, W., Trabelsi, M., Van Hoed, V., Adams, A., Verhé, R., De Kimpe, N., Frikha, M. H., 2008. Influence of bleaching by ultrasound on fatty acids and minor compounds of olive oil. Qualitative and quantitative analysis of volatile compounds (by SPME coupled to GC/MS). Ultrasonics sonochemistry, 15(4), 590-597.
- Hamm W, Richard JH, Gijs C, 2013. Edible oil processing. Hoboken, NJ, USA: Wiley-Blackwell.
- Hussin, F., Aroua, M. K., Daud, W. M. A. W., 2011. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. Chemical Engineering Journal, 170(1), 90-106.
- İçyer, N. C., 2018. Bitkisel Yağlarda Ağartma Prosesinin Ultrasonik Sistemin Entegresyonu ile Geliştirilmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 129 s, İstanbul.
- İçyer, N. C., 2023. Ayçiçek Yağı Rafinasyonunda Ultrasonik Uygulamalar ile Ağartma Prosesinin İyileştirilme Potansiyelinin Belirlenmesi. Muş Alparslan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 4(1), 41-46.
- İMİB, 2024. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, Bentonit Yataklarının Durumu, İşletmeciliği ve Geleceği. Erişim Tarihi: 12.05.2024. <https://imib.org.tr/wp-content/uploads/bentonit.pdf>.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A., 1997. Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17.

- Karayığit, 2018. Ayçiçek Yağının Rafinasyon Aşamalarında Meydana Gelen Fizikokimyasal Değişimlerin ve Nanoboyuttaki Safsızlıkların Tespit Edilmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, 78 s, Afyonkarahisar.
- Kayahan, M., 2003. Yağ Kimyası. ODTÜ Yayıncılık, 220 s, Ankara.
- Kaynak, G., Ersoz, M., Kara, H., 2004. Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 131-138.
- Keskin H., 1981. Besin Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi. Yayın No: 2888, 1, İstanbul.
- Knorr, D., 2003. Impact of Non-thermal Processing on Plant Metabolites. *Journal of Food Engineering*, 56(2-3), 131-134.
- Kondal Reddy, K., Subramanian, R., Kawakatsu, T., Nakajima, M., 2001. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. *European Food Research and Technology*, 213, 212-218.
- Koç, B., Kaymak-Ertekin, F., 2010. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *Gıda*, 35(1), 1-8.
- Larouci, M., Safa, M., Meddah, B., Aoues, A., Sonnet, P., 2015. Response surface modeling of acid activation of raw diatomite using in sunflower oil bleaching by: Box-Behnken experimental design. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 1677-1683.
- Liang, J., Aachary, A. A., Hydamaka, A., Eskin, N. M., Eck, P., Thiyam-Holländer, U., 2018. Reduction of chlorophyll in cold-pressed hemp (*Cannabis sativa*) seed oil by ultrasonic bleaching and enhancement of oxidative stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(4), 1700349.
- Medina-Jua' rez, L.A., Ga'mez-Meza, N., 2011. Effect of refining process and use of natural antioxidants on soybean oil. In: Ng, T.B. (Ed.), *Soybean—Biochemistry, Chemistry and Physiology*. InTech, Croatia.
- Meral, Ü. B., 2019. Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) bitkisinin önemi ve üretimine genel bir bakış. *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, 2(2), 58-71.
- Mustafa, A. M., Abusabah, E. K., 2019. Using of Activated Jurdiga for Bleaching of Sunflower Edible Oils. *Gezira-J. Eng. Appl. Sci*, 13(2).

- National Sunflower Association, NSA, 2024. World Supply & Disappearance of Sunflower. Eriřim tarihi: 22.05.2024. <https://www.sunflowernsa.com/stats/world-supply/>.
- O'Brien, R. D., 2004. "Fats and oils: Formulating and Processing for Applications", CRC press, New York.
- Önen V.Ç., Gökay M.K., 2006. Sepiyolitin ayçiçek yağının ağartılmasında ağartma toprağı olarak kullanılması. Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 21; 1-2.
- Patterson, H. B. W., 2009. Bleaching of Important fats and oils. In Bleaching and Purifying Fats and Oils (pp. 97-151). AOCS Press.
- Pourhakkak, P., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., Ghaedi, M., 2021. Adsorbent. Interface Sci Technol 33, 71-210.
- Proctor, A., Toro-Vazquez, J.F., 1996. The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing. Journal of the American Oil Chemists' Society, 73, 1627-1633.
- Proctor, A., Brooks, D.D., 2005. Adsorptive separation of oils. In: Shahidi, F. (Ed.), Bailey's Industrial Oil & Fat Products, sixth ed. John Wiley & Son, New York, pp. 267-287.
- Rokiah, O., Khairunisa, M., Youventharan, D., Arif, S.M., 2019. Effect of processed spent bleaching earth content on the compressive strength of foamed concrete. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Institute of Physics Publishing, 012013.
- Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C., & Stanga, F., 2003. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. Food Chemistry, 82, 291-296.
- Seçilmiş, Ş. S., Yanık, D. K., Fadiloğlu, S., Göğüş, F., 2021. A novel bleaching approach: Microwave assisted sunflower oil bleaching and optimization. Grasas y Aceites, 72(4), e437-e437.
- Sedaghat Boroujeni, L., Ghavami, M., Piravi Vanak, Z., Ghasemi Pirbalouti, A., 2019. Optimization of sunflower oil bleaching parameters: using Response Surface Methodology (RSM). Food Science and Technology, 40, 322-330.
- Semerci, A., Durmuş, E., 2021. Analysis of oily sunflower production in Turkey. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 9(1), 56-62.

- Shahidi, F., Wanasundara, U. N., 2002. Methods for measuring oxidative rancidity in fats and oils. In Food lipids (pp. 484–507). CRC Press.
- Shahidi, F. (Ed.), 2005. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Industrial and Nonedible Products from Oils and Fats (Vol. 6). John Wiley & Sons.
- Shirsath, S.R., Sonawane, S.H., Gogate, P.R., 2012. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—A review of current status. Chem. Eng. Process. Process. Intensif. 53, 10–23.
- Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R., Verhé, R., Stevens, C., De Greyt, W., & Meirelles, A. J. (2013). Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Food Engineering*, 118(4), 341-349.
- Sonawane, A., Waghmode, S., 2023. A Review on Vegetable Oil Refining: Process, Advances and Value Addition to Refining By-Products.
- Su, D., Xiao, T., Gu, D., Cao, Y., Jin, Y., Zhang, W., Wu, T., 2013. Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: Effects of bleaching conditions and underlying mechanisms. *Journal of Food Engineering*, 117(1), 8-13.
- Suliman, T. E. M. A., Jiang, J., Liu, Y. F., 2013. Chemical refining of sunflower oil: effect on oil stability, total tocopherol, free fatty acids and color. *Int. J. Eng. Sci. Technol*, 5(2), 449-454.
- Taylor, D. R. ,2005. Bleaching. In F. Shahidi (Ed.), Bailey's industrial oil & fat products (pp. 285–340). John Wiley & Son.
- Tiwari, B. K., O'Donnell, C. P., Patras, A., & Cullen, P. J. (2008). Anthocyanin and ascorbic acid degradation in sonicated strawberry juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(21), 10071–10077.
- TGK, 2012. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29). Tarım Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- Tosun, A., Özkal, N., 2000. Helianthus Türlerinin Kimyasal İçeriği ve Biyolojik Etkileri, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi 29(2): 49-74. Ankara.
- Tsai, W., Chang, C., Ing, C., Chang, C., 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth. *Journal of colloid and interface science*, 275 1, 72-8.
- Tuncer, M., 2019. Bitkisel yağlarda kullanılan ağartma toprakları için sistem parametrelerinin belirlenmesi. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çorum.

- United States Geological Survey, 2024. Mineral Yearbook. Clay and shale. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/clays-statistics-and-information>.
- Verhé, R., Verleyen, T., Van Hoed, V., De Greyt, W. ,2006. Influence of refining of vegetable oils on minor components. *Journal of Oil Palm Research*, 4, 168-179.
- Yemişçioğlu, F., Özdikicierler, O., Gümüşkesen, A. S., 2016. Bitkisel yağ rafinasyonunda yeni bir yaklaşım: Minimal rafinasyon. *Akademik Gıda*, 14(2), 172-179.
- Yıldırım, A., Erdoğan, Ö., Yorulmaz, A., 2019. Rafinasyon işlem basamaklarının ayçiçek yağının yağ asidi, sterol ve uçucu bileşen kompozisyonuna etkisi. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 34(2), 109-118.
- Yousef, R. I., El-Eswed, B., Ala'a, H., 2011. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical engineering journal*, 171(3), 1143-1149.
- Yurtvermez, B., Gıdık, B., 2021. Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Kullanım Alanları. *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(2), 139-145.
- Zhang, Z. S., Wang, L. J., Li, D., Jiao, S. S., Chen, X. D., Mao, Z. H., 2008. Ultrasound assisted extraction of oil from flaxseed. *Separation and Purification Technology*, 62(1), 192-198.
- Zhang, F., Wu, Z., Huang, H., Wang, P., Yu, Y., Wu, C., Fan, G., 2024. Ultrasound bleaching and quality evaluation of rice bran oil. *Journal of Food Process Engineering*, 47(2), e14557.
- Zschau, W. ,2001. Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(8), 505-551.