

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seyfullah CENGİZ

**KİMYASAL İNTERESTERİFİKASYON YÖNTEMİ İLE ZEYTİNYAĞ
BAZLI YAĞ ÜRÜNLERİ ÜRETİMİ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2015

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL İNTERESTERİFİKASYON YÖNTEMİ İLE
ZEYTİNYAĞI BAZLI YAĞ ÜRÜNLERİ ÜRETİMİ**

Seyfullah CENGİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 28/ 01/ 2015 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd. Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU Yrd. Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No :

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir. Proje No: ZF2013YL25

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYASAL İNTERESTERİFİKASYON YÖNTEMİ İLE ZEYTİNYAĞI BAZLI YAĞ ÜRÜNLERİ ÜRETİMİ

Seyfullah CENGİZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
Yıl : 2015 Sayfa : 51
Jüri : Yrd. Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
: Yrd. Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ
: Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER

Doymuş yağların ve trans yağ asitlerinin sağlık üzerine olumsuz etkisi nedeniyle interesterifikasyon tekniğinin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Bu araştırmada, rafine palm kernel olein yağı (PY) ve zeytinyağı (ZY) sırasıyla 100:0, 75:25, 50:50 25:75 ve 0:100 oranlarında karıştırılmış sodyum metilat eşliğinde 90 °C’de 30 dakika interesterifiye edilerek model yağlar hazırlanmıştır. Yağlar iki guruba ayrılmış bir guruba 200 ppm bütillendirilmiş hidroksi anisol (BHA) ilave edilmiştir. Araştırma bulgularına göre, interesterifikasyon işlemi sonucunda palm kernel olein yağının karışımlardaki oranı arttıkça yağların erime noktasının ve 10, 20, 25, 30 ve 35 °C’deki katı yağ içeriğinin arttığı bulunmuştur. Interesterifikasyon işleminin palm kernel olein ve zeytinyağı karışımlarında tokoferol miktarını azalttığını ve karışımda zeytinyağı oranı arttıkça daha yüksek miktarda olduğunu ($p<0.05$) klorofil ve karotenoid miktarını ise etkilemediği belirlenmiştir ($p>0.05$). Interesterifikasyon işlemi öncesi yağlara BHA ilavesinin yağların (tokoferol, klorofil ve karotenoid miktarının) bileşenlerinin korunmasında ve (60 ve 120 C’de 5 ve gün depolanmış) yağların oksidatif ve termal kararlılığının artırılmasında etkili olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, erime noktası ve katı yağ içeriği bakımından uygun nitelikte oksidatif/termal kararlılığı yüksek interesterifiye yağların hazırlanmasında 50:50 oranında palm kernel olein ve zeytinyağının karışımının uygun olduğu bulunmuştur. Endüstride kimyasal yöntem ile Interesterifikasyon işlemi için rafine zeytinyağının kullanımı ile özellikle tokoferol ve doymamış yağ asidi içeriği yüksek, trans yağ asidi içermeyen ürünler elde edilebilir. Kimyasal yöntem ile zeytinyağının palm kernel olein ile Interesterifikasyonu ile üretilen zeytinyağı bazlı yağ ürünleri endüstriyel sürülebilir özellikle yumuşak margarinler, margarin stokları ile şorteninglerin üretiminde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Interesterifikasyon, zeytinyağı, palm kernel olein yağı, zeytinyağı bazlı modifiye yağlar

ABSTRACT

MSc THESIS

OLIVE OIL BASED FATS OBTAINED BY CHEMICAL INTERESTERIFICATION

Seyfullah CENGİZ

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
Year : 2015, Pages : 51
Jury : Asst. Prof. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
: Asst. Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ
: Assoc. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER

In the present study, refined olive oil was blended with palm kernel olein at five different ratios (100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100) and chemical interesterification was performed by using sodium methoxide at 90 ° C for 30 minutes and model oils were prepared. The oils were divided into two groups and butylated hydroxy anisol (BHA) 200 ppm group is added to one group. The results showed that melting point and solid fat content at 10, 20,30 and 35 C is increased when palm kernel olein oil is increased in the blended oils. The total tocopherol content was reduced as a result of interesterification process and increased when olive oil is increased in the blended oils (p<0.05). It was found that the interesterification did not effect total chlorophyll and carotenoid contents of blends. It was found that the addition of BHA to oils before interesterification process resulted in higher oxidative and thermal stability (stored at 60 and 120 °C for 5 and 2 days) due to its antioxidative property as well as higher content of tocopherol, chlorophyll and carotenoid content. It was concluded that using palm kernel olein and olive oil at 50:50 rate resulted in the better melting point and solid fat content which is suitable for spreadable margarine production. Olive oil could be used for interesterification process to produce industrial products containing high amounts of tocopherol and unsaturated fatty acids with zero trans fatty acids. The present study also showed that the trans-free interesterified olive oil based fats produced by chemical interesterification could be used as alternatives to hydrogenated products such as spreadable soft margarines, margarine stocks and shortenings.

Keywords: Chemical interesterification, palm kernel olein oil, olive oil, olive oil based modified oils

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, çalışmanın düzenlenmesi, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkılarıyla beni yönlendiren, bana yol gösteren ve destekleyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi jüri üyesi olarak değerlendiren değerli hocalarım, sayın Yrd. Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ' a ve Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yardımını benden esirgemeyen Araştırma Görevlileri; Bilal AĞIRMAN, Süleyman POLAT ve Erdal AĞÇAM'a teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı Ç.Ü Araştırma Fonu ve Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Yapılandırılmış Yağ Üretiminde Kullanılan Teknikler	5
2.2. Yapılandırılmış Yağ Uygulamaları	7
2.3. Oksidasyon Mekanizması	8
2.4. Oksidasyon ile İlgili Literatür Özetleri	10
2.5. Antioksidanlar ile İlgili Literatür Özetleri	11
2.6. İnteresterifikasyon ile İlgili Literatür Özetleri	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Materyal	19
3.2. Yöntem	19
3.2.1. Zeytinyağı Bazlı Yağların İnteresterifikasyon İşlemi ve Deneme Modeli	20
3.2.2. Orijinal ve İnteresterifiye Zeytinyağı Bazlı Yağların Fiziksel ve Kimyasal Analizleri	20
3.2.2.1. Katı Yağ İçeriği (SFC)	21
3.2.2.2. Erime Noktası	21
3.2.2.3. Toplam Tokoferol Miktarı	21
3.2.2.4. Toplam Karotenoid ve Klorofil Miktarı	21
3.2.3. Orijinal ve İnteresterifiye Zeytinyağı Bazlı Yağların Oksidasyon Termal Kararlılık Testi ve Analizleri	22

3.2.3.1. Peroksit Değeri.....	23
3.2.3.2. Konjuge Dien Değeri	23
3.2.3.3. Malonaldehit Değeri.....	23
3.2.4. İstatiksel Analizler	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. İnteresterifikasyon İşleminin Zeytinyağı Bazlı Yağların Katı Yağ İçeriği (SFC) ve Erime Noktasına Etkisi	25
4.2. İnteresterifikasyon İşlemi ve BHA Katkısının Zeytinyağı Bazlı Yağların Toplam Tokoferol, Karotenoid ve Klorofil Miktarlarına Etkisi	26
4.3. İnteresterifikasyon İşlemi ve BHA katkısının Zeytinyağı Bazlı Yağların Oksidatif ve Termal Kararlılığına Etkisi.....	29
4.3.1. İnteresterifikasyon İşlemi ve BHA katkısının Zeytinyağı Bazlı Yağların Oksidatif Kararlılığına Etkisi	30
4.3.1.1. Yağların Peroksit Değerleri.....	30
4.3.1.2. Yağların Konjuge Dien Değerleri	31
4.3.1.3. Yağların Malonaldehit Değerleri	33
4.3.1. İnteresterifikasyon İşlemi ve BHA katkısının Zeytinyağı Bazlı Yağların Termal Kararlılığına Etkisi	34
4.3.2.1. Yağların Peroksit Değerleri.....	34
4.3.2.2. Yağların Konjuge Dien Değerleri	35
4.3.2.3. Yağların Malonaldehit Değerleri	36
5. SONUÇ.....	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	47

Çizelge 4.1. İnteresterifikasyon işlemi görmüş yağların SFC katı yağ içeriği (%) ve erime noktası değerleri (°C)	27
Çizelge 4.2. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm) yağların toplam tokoferol içerikleri (mg/kg yağ)	29
Çizelge 4.3. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm) yağların toplam klorofil (feofitin a) ve karotenoid (lutein) içerikleri (mg/kg yağ)	31
Çizelge 4.4. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 60 °C’de 5 gün süreyle bekletilen yağların peroksit değerleri (meş O ₂ /kg yağ)	33
Çizelge 4.5. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 60 °C’de 5 gün süreyle bekletilen yağların konjuge dien değerleri (%).	34
Çizelge 4.6. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 60 °C’de 5 gün süreyle bekletilen yağların malonaldehit değerleri (mg/kg yağ).....	36
Çizelge 4.7. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 120 °C’de 2 gün bekletilen yağların peroksit değerleri (meş O ₂ /kg yağ)	37
Çizelge 4.8. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 120 °C’de 2 gün bekletilen yağların konjuge dien değerleri (%).	38
Çizelge 4.9. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 120 °C’de 2 gün bekletilen yağların malonaldehit değerleri (mg/kg yağ).....	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. İnteresterifikasyon işleminin mekanizması	2
Şekil 2.1. Yağlardaki oksidasyon reaksiyonlarının mekanizması	8
Şekil 3.1. Kimyasal yöntem ile zeytinyağı bazlı yağların interesterifikasyon işlemi	21
Şekil 3.2. Zeytinyağı bazlı interesterifiye yağların deneme modeli	22

SİMGELER VE KISALTMALAR

BHA	: Bütillendirilmiş Hidroksi Anisol
DAG	: Diaçilgliserol
g	: Gram
İn-es	: İnteresterifikasyon
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MAD	: Malonaldehit
MAG	: Monoaçilgliserol
PV	: Peroksit Değeri
PY	: Palm Kernel Olein Yağı
SFC	: Katı Yağ İçeri
TBA	: 2-Tiyobarbütürik asit
ZY	: Rafine Zeytinyağı

1. GİRİŞ

Lipitler enerji kaynağı olarak kullanılan ve vücutta sayısız işleve sahip olan besin öğeleridir. Yemeklik yağlarda yağın tamamına yakın kısmını oluşturan trigliseritler, gliserol ile yağ asitlerinin oluşturduğu esterlerdir. Yağ asitlerinin gliserol üzerindeki konumu, yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri yanında, metabolik işlevlerini de önemli derecede etkilemektedir (Turan, 2006).

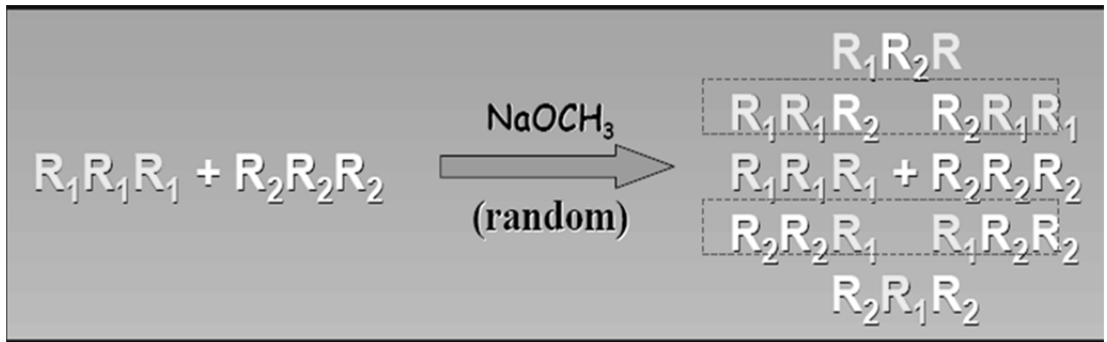
Yapılandırılmış lipitler; kimyasal veya enzimatik yöntemlerle trigliserit molekülündeki yağ asitlerinin ve/veya yerleşimlerinin değiştirildiği lipitlerdir. Gliserolün 2-yerleşiminde çoklu doymamış yapıda olan esas yağ asitlerinin bulunduğu, 1, 3-yerleşiminde ise kısa ve orta zincir uzunluğundaki yağ asitlerinin yer aldığı trigliseritler, yapılandırılmış lipit olarak adlandırılmaktadır. Yapılandırılmış lipitler çeşitli sindirim sistemi rahatsızlıklarını önleyici ve tedavi edici özelliklere de sahip olduklarından sindiriminde metabolik bozukluk yaşayan hastaların iyileştirilmesinde kullanılabilir (Lee and Akoh, 1998b; Akoh and Moussata, 2001).Yapılandırılmış yağlar, vücutta belirli fonksiyonlar üzerine olumlu etkiler gösteren öğelerce zenginleştirilmiş lipitlerdir. Bu tür trigliseritlerden oluşan yağların daha çabuk absorplandığının ve hızlı enerji verdiğinin anlaşılması üzerine, fonksiyonel lipitler üzerine ilgi artmıştır (Lee and Akoh, 1998 a, b; Akoh and Moussata, 2001; Karabulut, 2004).

Yapılandırılmış yağlar, gıdalardaki işlevi ve tıbbi uygulamalardaki önemi açısından ikiye ayrılmaktadır. Tıbbi uygulamalarda kullanılan yapılandırılmış yağlar; bebek mamaları, ağızdan tüple beslenen ve damardan serumla beslenen hastalar için özel yağlar, kalorisi azaltılmış yağlar ve zenginleştirilmiş yağlar olarak sınıflandırılabilir. Gıdalarda kullanım açısından yapılandırılmış yağlar ise lif kısaltıcılar ve benzeri yarı katı yağlar, margarin üretimi, kakao yağı ikameleri ve kızartma yağlarıdır (Akoh, 2002; Özçelik ve ark., 2012).

Son yıllarda, hayvansal yağların yüksek düzeydeki doymuş yağ asitleri ve kolesterol içerikleri göz önünde bulundurularak, bu yağların yer aldığı ürünlerde doymuş yağ asitleri içerikleri düşük bitkisel yağların kullanımı söz konusu olmuştur. Ancak bitkisel yağların genelde oda sıcaklığında sıvı olmaları nedeniyle, erime noktaları düşüktür. Bitkisel yağların erime noktasını yükseltmek, fiziksel ve kimyasal

özelliklerini modifiye etmek üzere uzun zamandan beri bitkisel yağlara hidrojenasyon işlemi uygulanmaktadır. Hidrojenasyon tekniğinde bir katalizör varlığında yağ asitlerinin çift bağlarının bir kısmı doyurularak yağların erime noktaları ve kararlılıkları arttırılmaktadır. Hidrojenasyon sırasında doymuş yağ asitlerinin oluşumu ve doymamış yağ asitlerinin bir kısmının *-cis* formundan *-trans* forma dönüşmeleri ve bu bileşenlerin kalp-damar hastalıkları ve bazı sağlık sorunlarının oluşma riskini arttırmaları, hidrojenasyona alternatif olarak interesterifikasyon tekniğinin geliştirilmesine neden olmuştur (Kayahan, 2002; Senanayake and Shahidi, 2005; Tüfenk, 2008).

İnteresterifikasyon yöntemindeki gelişmelere bağlı olarak, günümüzde istenilen nitelikte fonksiyonel lipitlerin elde edilmesi mümkündür. İnteresterifikasyon işlemi uygulamada kimyasal katalizörler veya biyokatalizörler ile gerçekleştirilmektedir. Kimyasal interesterifikasyon tepkimelerinde katalizör olarak metalik sodyum veya sodyum alkoksit kullanılır. Tepkimeler sırasında yağ asitlerinin kimyasal yapısı herhangi bir değişime uğramamakta, ancak yağın ergime ve kristalizasyon özellikleri değişmektedir. Reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve birkaç dakika içinde dengeye erişir. Tepkime sonunda *trans* yağ oluşmaz (Çelik, 2012). Şekil 1.1’de interesterifikasyon mekanizması görülmektedir.



Şekil 1.1. İnteresterifikasyon işleminin mekanizması (R_1 ve R_2 yağ asitlerini ifade etmektedir).

Kimyasal interesterifikasyon ticari olarak; margarinlerde, lif kısaltıcılarda, kızartma yağlarında, pastacılık ürünü yağlarında, kalorisi azaltılmış yağlarda, kakao yağı ikame maddeleri ve anne sütü ikame maddelerinin üretiminde kullanılmaktadır (Senanayake and Shahidi, 2005).

Son yıllarda “Akdeniz Diyeti” olarak bilinen beslenme tarzı ile zeytinyağını popüle liği gun gectikce artmaktadır. Bu beslenme tarzında zeytinyağının rolu, başta oleik asit olmak üzere tekli doymamış yağ asitlerini (MUFA) çok, doymuş yağ asitlerini (SFA) az miktarda icermesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda zeytinyağı diğcr yenilebilir yağlardan farklı olarak birçok değerli antioksidan madde icerir. Hidrojenasyon ile sertleştirilmiş zeytinyağında ikili doymamış yağ asidi miktarı duşukken, çoklu doymamış yağ asitlerinin doymuş yağ asitleri ve *trans* tekli yağ asitlerine oranı da duşuktur. Doymuş yağların ve *trans* yağ asitlerinin sağlık üzerine olumsuz etkisi bilinmektedir. İnteresterifikasyon kullanıldığında bu olumsuzluklar ortadan kaldırılabılır (Çelik, 2012). İnteresterifikasyon sırasında bitkisel yağların önemli bileşenlerinde meydana gelen değişiklikler ile interesterifikasyonun yağların oksidatif kararlılığı üzerindeki etkisi hakkında ayrıntılı bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı kimyasal yöntem ile interesterikasyon sonucu zeytinyağı ve palm kernel olein yağından elde edilen zeytinyağı bazlı yağ ürünlerinin BHA (bütillendirilmiş hidrok-sianisol) varlığı ve yokluğunda hazırlanarak bu yağların bazı fiziksel, kimyasal özellikleri ile 60 ve 120 °C’deki oksidatif ve termal kararlılığının araştırılmasıdır.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Yapılandırılmış Yağ Üretiminde Kullanılan Teknikler

Fonksiyonel lipit üretiminde interesterifikasyon yöntemi kullanılmaktadır. İnteresterifikasyon trigliserit moleküllerindeki yağ asitleri radikallerinin, molekül içi ve moleküller arasında oluşan radikal göçü tepkimelerinden yararlanarak, yeniden dağılımını gerçekleştiren bir tepkimedir. Bu işlem sonunda orijinal yağda bulunmayan trigliseritler oluşturulmaktadır. İnteresterifikasyon tepkimeleri, yararlanılan katalizör çeşidine göre, kimyasal veya enzimatik olarak gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal interesterifikasyonda metalik sodyum veya sodyum alkoksit katalizör olarak kullanılmaktadır. Enzimatik interesterifikasyonda ise katalizör olarak değişik özellikteki lipaz enzimleri kullanılmaktadır. Hidrojenasyon tepkimelerinin aksine, kimyasal interesterifikasyon tepkimeleri sırasında yağ asitlerinin kimyasal yapısı herhangi bir değişime uğramamakta, ancak yağın erime ve kristalizasyon özellikleri değişmektedir. Kimyasal interesterifikasyon, yönlendirilmiş ve asit radikallerinin rastgele dağılımı şeklinde gerçekleştirilebilmektedir. Yönlendirilmiş interesterifikasyonda tepkime karışımı soğutularak yüksek erime noktasına sahip trigliseritler kristalize edilmekte ve tepkimenin sıvı fazda oluşması sağlanarak, özgün ürünlerin elde edilmesi gerçekleştirilmektedir (Seriburi and Akoh, 1998).

Kimyasal interesterifikasyon, kolay uygulanabilir ve maliyetinin düşük olması yanında, büyük ölçekte gerçekleştirilebilmesi gibi olumlu özelliklere de sahiptir (Zainal and Yusoff, 1999). Bu yöntemle işlenecek yağların, ortama katılan alkali interesterifikasyon katalizörlerini kısmen veya tamamen inaktif duruma getirebilecek nitelikteki tüm safsızlıklardan, etkin bir şekilde kurtarılmış olmalıdır. Bu safsızlıklardan özellikle ortama proton verebilen su, alkol, organik veya anorganik asitler, hidroperoksitler v.b., tepkime ortamına katılan katalizörlerin önemli bir miktarını etkisiz hale getirmeleri nedeniyle, yağda bulunmaları istenmez. İnteresterifikasyon tekniği ile işlenecek yağlarda bulunabilecek safsızlıklar ve üst sınırları maksimum; serbest asitlik % 0.05, nem % 0.05 ve peroksit 0.5 meş O₂/kg olmalıdır (Kayahan, 2002).

Kimyasal interesterifikasyon işleminde, reaktöre alınan yağ veya yağ paçalı önce en az bir saat süre ile 150 °C sıcaklık ve 20 torr'luk basınç (19.99 mm'lik vakum) altında tutularak içerdiği su ve uçucu maddeler uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra 70 °C'ye kadar soğutulup, reaktördeki vakum azot ve karbondioksit gibi saf bir inert gaz yardımı ile kaldırılır. Bu uygulama ile suyu uzaklaştırılarak iyice kurutulan yağ üzerine %0.1-1 arasında katalizör verildikten sonra, işlenen yağın oksidasyonunu önlemek için vakum uygulanır (Kayahan, 2002). Kimyasal interesterifikasyon reaksiyonu normal şartlarda 200 °C'den daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşirken, katalizör varlığında bu reaksiyon ortalama 80-90 °C'de gerçekleşmektedir (Senanayake and Shahidi, 2005). Elde edilecek ürünün kalitesi açısından tepkimelerin vakum altında veya inert gaz atmosferinde yapılması gerekmektedir. Yağ ile katalizörün oluşturduğu karışımda kırmızı-kahverengi ve geri dönüşlü bir renk meydana gelirse, bu oluşum tepkimenin istenen yönde olduğunun bir kanıtıdır. İşlem sıcaklığı ve karıştırma hızına bağlı olarak değişirse de tepkime yaklaşık bir-bir buçuk saatte tamamlanır. Bu aşamadan sonra ortamdaki katalizör, reaktöre su veya seyreltik asit çözeltileri çekilerek etkisizleştirilir. Günümüzde katalizör inaktivasyonu için sitrik asit ve fosforik asidin seyreltik çözeltilerinden yararlanılmaktadır. Böylece inaktif duruma getirilen katalizör, yıkama yardımıyla yağda hiçbir kalıntı bırakmayacak şekilde ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Kayahan, 2002).

Kullanılan biyokatalizörlere bağlı olarak, enzimatik interesterifikasyon tepkimeleri kimyasal tepkimelere kıyasla daha seçicidir. Ayrıca enzimatik interesterifikasyon tepkimeleri nötr gliseritlerin çok daha etkin bir şekilde oluşumunu da sağlamaktadır. Enzimatik interesterifikasyon 40 ile 60°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte ve bu nedenle enerji tasarrufu sağlandığı gibi, işlenen yağ daha az oksidasyona uğramaktadır. Ayrıca katalizör olarak kimyasal maddeler kullanılmadığı için, çevreye de zarar vermemektedir. Buna karşın enzimler eşliğinde yapılan interesterifikasyonun olumsuz yönleri ise; tepkimelerin çok yavaş yürümesi ve enzimlerin ortam sıcaklığı, pH derecesi ve safsızlık yükü gibi koşullara karşı, kimyasal katalizörlere kıyasla daha duyarlı olmasıdır. Bununla birlikte günümüzde tepkime ortamının sıcaklığının sabit tutulabildiği sistemlerin geliştirilmiş olması, bu tekniğin sanayi ölçüsündeki üretimler için kullanılabilmesini sağlamıştır. Ayrıca enzimler birçok

mikroorganizmadan elde edilebilmekte ve genetik modifikasyon sonucu, istenen seçiciliğe sahip lipazların üretimi mümkün olmaktadır. Bunlara ek olarak enzimin uygun bir destek maddesine immobilize edilmesi sayesinde tepkimelerde tekrarlı kullanımını mümkün olmaktadır. Ancak işletme maliyetinin kimyasal tekniklere kıyasla daha yüksek olması nedeniyle, genellikle kakao yağı gibi özel ve pahalı yağların işlenmesinde yararlanılmaktadır (Lai ve ark., 1998; Kayahan, 2002).

Enzim katalizörlüğünde yürütülen interesterifikasyon, kullanılan biyokatalizörlerin niteliklerine bağlı olarak, kimyasal tepkimelere kıyasla daha seçici olup, istenen nitelikteki gliseritlerin oluşumunu daha etkin ve garantili şekilde sağlamaktadır (Lee and Akoh, 1996; Lee and Foglia, 2000).

2.2. Yapılandırılmış Yağ Uygulamaları

Elde edilen verilere göre, esas yağ asitlerini ve orta zincir uzunluğuna sahip yağ asitlerini içeren fonksiyonel lipitlerin, erken doğmuş bebeklerde ve kalın bağırsak sendromu olan hastalarda kullanılabilecek özel gıdalar olduğu düşünülmektedir. Ayrıca fonksiyonel lipitler ince bağırsak sendromu olanlar için esas yağ asiti ihtiyacını karşılamakta ve pankreas salgısı az olanlarda, kısa zincirli yağ asitleri uzun zincirli yağ asitlerinden daha kolay sindirildiği için faydalı olmaktadır (Mu et al., 2000). Fonksiyonel lipitlerin sindirim sistemi fonksiyon bozukluğu, karaciğer, kalp sorunları olanlar ile sindirim güçlüğü çeken bebeklerde olumlu etkiler gösterdiği belirtilmiştir (Haumann, 1997). Orta zincir uzunluklu trigliseritler yararlı lipit çeşitlerinden olup, 6-12 karbon atomuna sahip yağ asitlerini içermektedir. Orta zincirli yağ asitleri glikoz kadar hızlı metabolize olmaktadır ve yağ olarak depolanabilme eğilimleri düşüktür. Uzun zincirli trigliseritlerin 9 kcal'lik kalori değerine karşılık orta zincirli trigliseritlerin kalori değeri 8.3 kcal'dır. Bu özellikleri sayesinde orta zincirli trigliseritler düşük kalorili ürünlerde kullanım açısından dikkat çekmektedir (Özçelik ve ark., 2012). Kısa zincir uzunluklu trigliseritler uzun zincirli yağ asitlerine kıyasla daha düşük viskozite ve erime noktasına sahiptir ve daha çok doymuş yağ asitlerinden oluştuğu için, oksidasyona karşı daha dayanıklıdır (Yankah and Akoh, 2000).

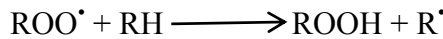
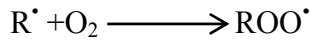
2.3. Oksidasyon Mekanizması

Bitkisel yağların, hava veya oksijene maruz bırakıldıklarında oksidatif parçalanmaya uğradıkları bilinmektedir. Oksidasyon yağların maruz kaldıkları en önemli reaksiyon olup, asitlik, korozyon, viskozite ve uçucu bileşenlerin oranında artışa neden olur. Trigliserit molekülünde oleik, linoleik ve linolenik asitlerin içerdikleri C=C bağları çeşitli oksidasyon reaksiyonlarında aktif bölge olarak davranırlar. Doymuş yağlar nispeten daha yüksek oksidatif kararlılığa sahiptirler. Başlangıç aşamasında oluşan serbest radikaller oksijen ile tepkimeye girerek peroksit, serbest radikaller ve hidroperoksitleri oluştururlar. Bu aşamada oksijen tüketilirken, peroksitlere dönüşmeden önce yapıları tam olarak bilinmeyen ara ürünlerin oluşumunu sağlarlar. Peroksitler daha sonra acılaşmaya ve toksisiteye neden olan alkoller, ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitlere dönüşürler (Kaya, 2008). Bu reaksiyonların mekanizması şekilde 2'de gösterilmiştir.

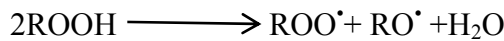
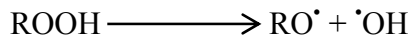
Tepkimenin Başlanması:

Peroksi (R-COO*), Alkoksi (R-O*) veya Alkil (R-*) radikallerin oluşması

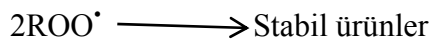
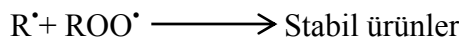
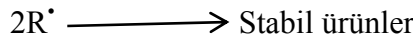
Tepkimenin gelişmesi



Tepkimenin dallanması



Zincir parçalanması



Şekil 2.1. Yağlardaki oksidasyon reaksiyonlarının mekanizması (Kayahan, 2003).

Oksidasyon devam ettiğinde oksitlenmiş bileşenler polimerize olup yağın viskozitesini arttırlar ve belli bir aşamadan sonra çözünmeyen bileşenler oluşturarak kalıntı olarak çökerler. Oksidasyon reaksiyonlarının gelişimi ve oksidasyon ürünlerinin oluşumu doymamışlık düzeyi, trigliserit yapısı ve antioksidanların varlığına bağlıdır. Bu etmenler tek başlarına veya birlikte spesifik bileşenlerin oluşumunu ve onların oluşma hızını etkilerler. Bütün bu etmenlerin topluca etkileri oksidasyonun oldukça karışık bir işlem olmasını sağlarken, bu sistemin tek bir basit kinetik model ile ifade edilmesini engellemektedir. Yağların oksidatif kararlılığının belirlenmesinde önemli bir kriter olan peroksit değeri, oluşan peroksitlerin stabil olması halinde ve oluşumdan sonra parçalanmadıkları takdirde oksidasyon indeksi olarak kullanılabilir (Adhvaryu ve ark., 2000). Kararlılık (stabilite), kabul edilebilirlik ve piyasa değeri, yenilebilir yağların kalitesini belirleyen başlıca etmenlerdir. Katı ve sıvı yağların bozulmasının en önemli etmeni olan lipit oksidasyonu, kalite ve besinsel değer düşürülmesine ve istenmeyen tat ve kokunun oluşmasına neden olmaktadır (Tan ve ark., 2002). Andrikopoulos ve ark. (2002), hava ile temas, sıcaklık ve ısıya maruz kalma süresi, bulunduğu kabın yapısı, doymamışlık düzeyi, anti- ve proksidanların varlığı gibi etmenlerin yağların oksidatif kararlılığını etkilediğini ileri sürmektedirler.

Oksidatif kararlılık, önceden belirlenen koşullarda zamana bağlı olarak, oksidasyon ürünlerin miktarının belli değerlere ulaşmaya kadar yağ örneğinin oksidasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Bu noktaya ulaşmaya kadar oksidasyon genelde çok düşük hızla ilerler, gerekli bu süreye indüksiyon süresi denir. Oksidatif kararlılığın belirlenmesinde birçok hızlandırılmış oksidasyon yöntemi uygulanmaktadır (Tan ve ark., 2002). Yağ örneğinin yüksek sıcaklıkta, aşırı oranda oksijen ve hava akımına maruz bırakılması, oksidatif kararlılığın belirlenmesinde kullanılan en uygun yöntemdir (Kaya, 2008). Yağların oksidatif kararlılığı farklı yöntemlerle özellikle hızlandırılmış koşullarda gerçekleştirilmektedir. Aksi halde oksidatif gelişmelerin izlenmesi için oldukça uzun zaman aralığına gereksinim duyulmaktadır. Schaal Etüv yöntemi en çok kullanılan hızlandırılmış yöntemler arasında yer almaktadır (Rossell, 1986). Bu yöntemde yağ örneklerinin oksidatif kararlılıkları, örneklerin oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda bir etüvde tutularak, belli

zaman aralıklarında peroksit ve anisidin gibi oksidasyon düzeyini simgeleyen değerler izlenerek saptanır.

Peroksit, tiyobarbitürik ve anisidin sayıları, yağların oksidasyon hızının belirlenmesinde sıkça başvurulan önemli kriterler arasında yer almaktadırlar. Peroksit sayısı yağların birincil oksidasyon ürünleri olan hidroperoksitleri temsil ederken, tiyobarbitürik ve anisidin sayıları, oksidasyonun ikincil ürünleri olan malonaldehidleri (MAD) temsil etmektedir (Shahidi ve Wanasundara, 2002; Mao ve ark., 2006).

2.4. Oksidasyon ile İlgili Literatür Özetleri

Lee ve ark. (2004), kavrulma sıcaklığının artırılmasının aspir yağının oksidatif kararlılığını arttırdığını saptamışlardır. 15 gün boyunca 60, 140, 160 ve 180 °C'de ısıl işlem gören aspir yağlarının peroksit değerlerini sırasıyla 64.2±3.23, 123±5.37 ve 169±6.20 ve 241±7.84 meş/kgO₂ yağ olarak tespit etmişlerdir.

Basturk ve ark. (2007), farklı sıcaklıklarda 21 gün tutulan pamuk, palm ve soya yağlarının birincil (peroksit sayısı) ve ikincil (anisidin sayısı) oksidasyon ürünlerinin oluşumunun sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini saptamıştır.

Kaya (2008), fındık ve zeytinyağlarının yağ asidi bileşimleri, tokoferol ve karoten içeriklerini 32 saatlik hava akımı altında, 45, 60, 75 ve 90 °C'de hızlandırılmış oksidasyon ortamında saptamıştır. Sonuçlar, fındık ve zeytinyağlarının yağ asidi bileşimlerinin birbirine oldukça benzediğini ve her iki yağın oleik asit açısından zengin olduğunu, ancak fındık yağının daha yüksek tokoferol içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Her iki yağın toplam karoten içerikleri 30-32 mg/kg yağ arasında olduğu saptamıştır. Hızlandırılmış oksidasyon sonucunda peroksit sayısı fındık yağında daha düşük çıktığını belirtmiş, fındık yağının zeytinyağından daha yüksek bir tokoferol içeriğine sahip olmasından kaynaklandığını bildirmiştir.

2.5. Antioksidanlar ile İlgili Literatür Özetleri

Yağlarda gerçekleşen oksidatif reaksiyonlarını engellemek veya hızlarını yavaşlatmak üzere gıdalara antioksidan maddeler eklenmektedir. Eklenen antioksidan-

lar gıda maddesinin kalitesinin korunması ve raf ömrünün arttırılmasını sağlar. Sentetik antioksidanların gıdalarda kullanımı, bu maddelerin sağlık üzerindeki olası olumsuz etkileri nedeniyle birçok ülke tarafından sınırlandırılırken, doğal antioksidanların kullanılmasına yönelik ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Hras ve ark., 2000).

Fechner (2005), 0.5 mg/mL tokoferol asetat ile 0.5 mg/mL askorbil palmitat karışımının oldukça etkili bir antioksidatif etkiye sahip olduğunu belirtirken, Beddow ve ark. (2001), 200 ppm'lik askorbil palmitatın 90 °C'ye ısıtılan ayçiçeği yağındaki α -tokoferolü koruduğunu ve 400 ppm'lik askorbil palmitat eklenmesinin yağın indüksiyon süresini 9 saat uzattığını ortaya koymuştur. Quiles ve ark. (2002), yüksek sıcaklıklarda oksidasyon, hidroliz, polimerizasyon, izomerizasyon ve kristalizasyon gibi reaksiyonların gerçekleşmesi sonucu yağlarda değişikliklerin meydana geldiğini ve buna bağlı olarak yağların duyusal ve besinsel değerlerinin olumsuz yönden etkilendiğini belirtmektedirler.

Koprivnjak ve ark. (2008), fosfolipit (soya lesitini) ile zenginleştirilen natürel zeytinyağının antioksidan kapasitesi ve oksidatif kararlılığı hakkında çalışma yapmışlardır. Lesitin katılımının tokoferol konsantrasyonunda ve K270 değerinde önemli bir artış tespit etmişlerdir. Oleik asitte azalma ve linoleik asitte artış meydana gelirken tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asitleri oranında azalma meydana geldiğini bildirmişlerdir. 100-130 °C'de hızlandırılmış oksidasyon testine maruz bırakılan lesitin eklenmiş soya yağının oksidatif kararlılığının önemli derecede arttığını belirtmişlerdir.

Tüfenk (2008), interesterifiye edilmiş pamuk ve zeytinyağlarına antioksidan olarak askorbil palmitat ilave ettikten sonra hızlandırılmış oksidasyon ortamında tokoferol ve karoten içerikler ile oksidatif kararlılığının belirlemiştir. İnteresterifikasyon uygulamasının yağların yağ asidi bileşimini etkilemediğini göstermişler ve askorbil palmitat katkılı örneklerin katkısız olanlara göre düşük düzeyde de olsa daha yüksek oranda çoklu doymamış yağ asitlerini içerdiklerini tespit etmiştir. İnteresterifikasyon sırasında yağların peroksit sayısında ilk aşamada bir artış saptarlarken, interesterifikasyonun ilerlemesi ile peroksit sayısında azalma tespit etmişlerdir. Askorbil palmitat katkılı örneklerin katkısız olanlardan daha düşük peroksit sayısına sahip oldukları tespit edilmiştir. 60 °C'de tutulmaları sırasında interesterifiye edilmiş yağ-

ların interesterifiye edilmemiş olanlardan daha düşük peroksit sayısına sahip oldukları saptanırken, askorbil palmitat katkılı örneklerin peroksit sayılarının katkısız gruplarından önemli ölçüde ($p<0.05$) düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Zunin ve ark. (2010), natürel zeytinyağına karnosik asit gibi fenolik bileşik ilavesi sonucu oksidatif kararlılığını değerlendirmişlerdir. İki farklı karnosik asit oranında (0.01 ve 0.1 g/100 g yağ) ve iki farklı sıcaklıkta (60 °C ve 180 °C) çalışmalarını yürütmüşlerdir. 60 °C’de elde edilen sonuç, yağın radikal tutma kapasitesi ve birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerini engellenmesi doza bağlı olduğunu gösterdiğini bildirmişlerdir. Karnosik asitin, 180 °C’de ise lipit oksidasyonuna karşı koruyucu etkisinin olmadığı saptanmış ve radikal tutma kapasitesi ise ısıl işlem boyunca neredeyse sıfırlanmış, burada karnosik asitin bozulmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

2.6. İnteresterifikasyon ile İlgili Literatür Özetleri

Rodríguez ve ark. (2001), iç yağı ve ayçiçeği yağı karışımını kimyasal interesterifiye ederek shortening üretmeyi amaçlamışlar, 60-120 °C tepkime sıcaklıkları ve % 0.4-1.0 oranları arasında CH_3ONa katalizörü kullanarak, % 50, 70, 90 oranlarında iç yağı ve % 50, 30, 10 oranlarında ayçiçeği yağı içeren karışımları interesterifiye etmişlerdir. İç yağına % 10 ayçiçeği yağı katılması, model yağın 10-35 °C aralığındaki SFC (Katı yağ içeriği) değerini düşürmüştür. 70: 30 iç yağı: ayçiçeği yağı karışımının interesterifiye durumundaki SFC değeri, hem iç yağındakinden hem de normal karışımdakinden düşük bulunmuştur. Bütün durumlarda, interesterifiye ve interesterifiye olmayan 70:30 oranına sahip karışımların SFC değeri, interesterifiye ve interesterifiye olmayan 90:10 oranına sahip karışımlarından düşük bulunmuştur.

Musavi (2002), soya yağını % 0.2-0.5 CH_3ONa katalizörü eşliğinde 10, 20, 40, 60, 80 ve 95 °C sıcaklıklarda interesterifiye ederek, soya yağının interesterifikasyon kinetiğini belirlediği çalışmasında, interesterifikasyon tepkimelerinin 1. derece tepkimeler olduğunu, sıcaklık arttıkça tepkimenin dengelenme sürelerinin kısaldığını, hız sabiti (k değeri)'nin arttığını saptamıştır.

Timm-Heinrich ve ark., (2003), ayçiçeği yağı ve kaprilik asit/ trikaprilin karışımını kimyasal katalizör (randomize modifiye) ve 1,3-yerleşim tercihli enzimle

interesterifiye etmişler ve model yağdaki serbest yağ asitlerini, kısa yol destilasyon metoduyla uzaklaştırmışlardır. Elde ettikleri ürünlerin İP (İndüksiyon süresi) değerini oksidografla ve 90 °C sıcaklıkta belirlemişlerdir. Araştırmacılar gallik asit ve ticari bir antioksidan karışımı olan Grindox 117 kullanarak, antioksidanın oksidatif kararlılığına olan etkilerini de değerlendirmişlerdir. Araştırmacılar, rastgele ve tercihli enzim ile muamele edilen yağların % 36-38 oranında kaprilik asit içerdiğini, interesterifikasyon sonrası dağılımın gerçekleşmesi nedeniyle orijinal ayçiçeği yağından farklı olduğunu, modifiye yağların çoklu doymamış yağ asidi içeriğinin düşük olduğunu, yeniden yapılandırılan yağdaki lipit çeşitlerinin oksidatif kararlılık ve duyuşal özellikleri etkilediğini bildirmişlerdir. Başlangıçtaki oksidasyon ürünlerinin farklı olmasının yanı sıra, yağ asidi kompozisyonu ve lipit yapılarının da farklı olmasının, oksidatif kararlılığı etkileyebileceğini vurgulamışlardır. Tesadüfi interesterifikasyon ile elde edilen modifiye yağı, spesifik modifiye yağ ile kıyasladıklarında, randomize yağda 1,3-yerleşiminde yer almış çoklu doymamış yağ asidinin randomize yağın oksidatif kararlılığını düşüren bir diğer etmen olduğunu belirtmişlerdir. Oksidatif kararlılığı düşürmede etkili olabilecek diğer faktörlerin ise, interesterifikasyon sonrası tokoferol miktarının azalması ve lipit yapılarının farklı olmasından kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Musavi ve ark. (2003), soya yağının interesterifikasyonu sırasında yağ asitlerinin trigliseritler üzerindeki yer değişiminin dengeye ulaşma süreleri üzerinde gerçekleştirdikleri bir araştırmada soya yağında dengeye ulaşma süresinin 5 dakikadan az olduğunu belirtmişlerdir. Bondioli (2004), transesterifikasyon ve sabunlaşma tepkimelerinin genellikle katalizörlerin doğasına bağlı olarak, sıcaklık ve nem olmak üzere iki deneysel faktörden etkilendiğini belirtmiştir.

Kowalski ve ark. (2004), kimyasal ve enzimatik yöntemlerle interesterifiye ettikleri 1:1 sığır iç yağı ve kolza yağı karışımının kimyasal ve fiziksel özelliklerini modifiye edilmemiş karışımların özellikleriyle karşılaştırmışlardır. Kimyasal interesterifikasyon için % 0.4-0.6-1.0 CH₃ONa kullanmışlar, 60 veya 90 °C'de 0.5 ve 1.5 saatte interesterifikasyonu gerçekleştirmişlerdir. Enzimatik interesterifikasyon için ise 1,3-yerleşim tercihli (Lipozyme IM) ve yerleşim tercihli olmayan (Novozym 435) lipazları % 8 oranında kullanılarak 60 ve 80 °C'lerde 8 ve 4 saat inkübe etmişlerdir.

Yağların interesterifikasyon süresince istenen yeni TAG'lar yanı sıra serbest yağ asidi, MAG ve DAG'ler oluşmuştur. Ransimat testi sonucunda başlangıç yağ karışımları 15.5 saat İP değerine sahipken kimyasal interesterifikasyon sonrası yağlar 4.5-5.1 saat, saf TAG'ler ise 1.3-1.8 saat İP değerine sahip olmuşlardır. Araştırmacılar, interesterifikasyon sonrası karışımın İP değerinin azalmasının nedenini, ortamda bulunan serbest yağ asidi, DAG ve MAG olarak gösterirken, saf TAG'lerde daha fazla olan bu azalmanın muhtemel nedenini ise, doğal antioksidanların saflaştırma sırasında uzaklaştırılmış olması şeklinde yorumlamışlardır. Daha sonra saf TAG'lere kattıkları % 0.02 bütillenmiş hidroksi anisol (BHA) veya % 0.02 BHT katkılarının İP süresini 9.1 saat ve 8.3 saat'e uzattıklarını bildirmişlerdir. SFC değerlerinin de TAG fraksiyonlarında, interesterifikasyon öncesi paçal yağlarınkine göre düşük olduğunu, katalizör miktarı arttığı zaman bu düşüşün daha fazla olduğunu (ancak % 0.6-1.0 konsantrasyonları birbirine yakın) 60 °C'deki tepkimelerin süresinin bu azalmayı değiştirmedini 90 °C'de de benzer sonuçlar elde edildiğini bildirmişlerdir.

Tekgüler (2005), orijinal ve interesterifiye yağların trigliserit yapılarını hesaplamak ve birbiriyle kıyaslamak amacıyla, 2-yerleşimli yağ asidi kompozisyonlarını belirlemiştir. İnteresterifikasyon tepkimeleri sonunda trigliseritlerin bütün yerleşim yerlerine olan dağılımının, istatistiksel olarak gerçekleştiğini göstermiştir. İnteresterifikasyon sonucunda meydana gelen istatistiksel dağılım nedeniyle, doymamış yağ asitlerinin, orijinal hallerine kıyasla daha az oranda 2-yerleşiminde yer aldıkları saptamıştır.

Yeşilçubuk ve Karaali (2008), gamma-linoleik asit ile zenginleştirilmiş anne sütü yağına benzer yapılandırılmış yağların tripalmitin, fındık yağı serbest asitleri ve hodan yağı karışımının enzimatik asidoliz tepkimeleri ile elde etmişlerdir. Enzimatik asidoliz tepkimelerinde *Rhizomucor miehei*'den elde edilen ve 1,3 spesifik lipaz enzimi kullanılmıştır. Hedeflenen özellikte ürün (%10 oranında GLA, %45 oranında oleik asit içeren) elde etmek için gerekli optimum koşullar substrat mol oranı; 14.8 mol/mol, sıcaklık; 55 C ve süre 24 saat olarak belirtilmiştir.

Capral ve ark. (2008), kaprilik asit ile zeytinyağını 1,3-seçici lipaz enzimi varlığında interesterifikasyonunu gerçekleştirerek yapılandırılmış yağ elde etmişlerdir. Reaksiyon çözügen bulunmayan ve n-hekzan bulunan iki farklı ortamda gerçek-

leştirilmiş. En yüksek verime solvent olmayan ortamda ulaşıldığını belirtmişlerdir. Bu koşullarda Triaçilgliserol'e (TAG) katılım, lipaz enzimi varlığında sırasıyla % 22.6 ve % 31.1 oranında, 24 saatten sonra gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Silva ve ark. (2009), enzimatik interesterifikasyon yöntemini kullanarak domuz ve soya yağı karışımından yapılandırılmış yağ elde etmişler ve bunların fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, interesterifikasyon sonucu, katı yağ içeriğinin 31.3'ten 31.5 g/100g, kıvam 104.7'den 167.7 kPa ve erime noktasının 31.8 °C'den 32.2 °C'ye arttığını belirtmişlerdir. Soya ve domuz yağı karışımının interesterifikasyonu UUU (üçlü doymamış) ve SSS (doymuş) trigliserol miktarını arttırmış ve UUS (tekli doymuş) trigliserol miktarının azaldığını belirtmişlerdir.

Ribeiro ve ark. (2009), kanola yağını % 20, 25, 30, 35 ve 40 oranında tam hidrojene pamuk yağı ile kimyasal yöntem ile interesterifikasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Orijinal ve interesterifiye yağların trigliserid bileşimi, erime noktası, katı yağ içeriğini ve kıvamını değerlendirmişlerdir. Sonuçlara göre, kanola yağının % 20-35 arasında tam hidrojene pamuk yağı ile interesterifikasyonu sonucu elde edilen yağ ürünlerinin yumuşak margarinler, sürülebilir özellikteki ürünler ve fırıncılık amaçlı shortening üretimi için uygun olabileceğini belirtmişlerdir.

Li ve ark. (2010), yüksek oleik Ayçiçek yağı ve tamamen hidrojene edilen soyayağının farklı oranlardaki (55:45, 60:40, 65:35 ve 70:30) karışımının interesterifikasyonu ile sıfır trans yağ içeren shortening üretmek için kesikli ve süreki reaktörde çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda her iki reaktörde elde edilen ürünlerin 34-46g/100g doymuş yağ asiti ve 54-66g/100g doymamış yağ asitleri içerdiğini bildirmişlerdir. Interesterifikasyondan sonra katı yağ içeriği ve erime noktası gibi fiziksel özellikler her iki üründe değişmiş ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenen katı yağ içeriğinin arttığını belirtmişlerdir. Sürekli reaktördeki tokoferol miktarının daha fazla korunduğu bulunmuştur.

Silva ve ark. (2010), sıvı bitkisel yağlar ile palm stearinin (PS) interesterifikasyonu ile istenilen fiziksel özelliğe sahip katı yağ eldesinin mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, PS ile zeytinyağını farklı oranlarda paçal yaparak sodyum metoksit varlığında kimyasal interesterifikasyona tabi tutmuşlardır. Sonra orijinal yağ ile interesterifiye edilen yağın, serbest asitliğini ve trigliserol bileşimini,

erime noktasını, katı yağ içeriğini ve yoğunluğunu incelemişlerdir. İnteresterifikasyon işleminin trigliserol bileşiminde dağılımının gerçekleştiğini belirtmişler, üçlü doymuş ve doymamış trigliserol içeriğinde azalma meydana gelirken ikilidoymamış-tekli doymuş trigliserol oranında artış olduğunu bildirmişlerdir. Bunun sonucu olarak düşük erime noktalı ve düşük katı yağ içeriğine sahip ürün elde etmişlerdir. Ayrıca daha plastik özelliğe sahip ürün elde ederek, karışımın yoğunluğunun azaldığını belirtmişlerdir. Sonuçlara göre, 60:40 ve 70:30 palm stearin ve zeytinyağının kimyasal interesterifikasyonu sonucu üretilen yağ ürünlerinin iyi sürülebilirlik ve plastiklik özelliği nedeniyle şorteninglerin üretiminde kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Bu karışımlarda zeytinyağının kullanılması özellikle trans olmayan doymamış yağ asitlerinin üründe bulunmasını sağlaması bakımından çok önemlidir.

Palla ve ark. (2011), biyokatalizör olarak *Rhizomucor miehei* lipazı kullanılarak Ayçiçek ve palmitik-stearik asit karışımından yapılandırılmış yağ elde etmişlerdir. Bu çalışmada istenen TAG 'ın (tekli doymamış TAG) eldesi, reaksiyon öncesi %2.5 iken reaksiyon sonrası %33.9 olarak gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonunda TAG dağılımı farklı yani bir yapılandırılmış yağ eldesinin gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Turan ve ark. (2012), palmitik asit ve etil palmitatı kullanarak enzimatik reaksiyon yoluyla gliserolün sn-2 pozisyonundaki palmitik asit içeriğini arttırmak için fındık yağını modifiye etmişlerdir ve elde edilen ürünü tokoferol içeriği, erime profili ve oksidatif kararlılık yönünden incelemişlerdir. Fındık yağının trigliserit dağılımının, dioleo linoleogliserol (OOL) ve trioleogliserol (OOO) olarak ve miktar olarak da sırasıyla 2 g/100 g ve 98 g/100g olarak belirtmişlerdir. Fındık yağına palmitik asit ilavesinden sonra elde edilen yapılandırılmış yağın trigliserit dağılımını ise palmito-dioleogliserol (POO), dipalmito-oleogliserol (POP) ve tripalmitogliserol (PPP) ve miktar olarak da 2.6, 78.3 ve 19.1 g/100 g olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar fındık yağındaki tokoferol içeriğinin zenginleştirme reaksiyonu boyunca azaldığını bunun nedeni olarak da reaksiyon sıcaklığı (65°C), süre (17 saat) ve serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasından kaynaklandığını belirtmişler ve tokoferoldeki azalma ile birlikte oksidatif kararlılığında azaldığını belirtmişlerdir.

Çelik (2012), farklı oranlarda rafine zeytinyağı (ROO) ve palm stearin (PS) yağını karıştırarak, 1.3 spesifik lipaz enzimi varlığında enzimatik interesterifikasyon

ile yüksek miktarda tekli doymamış yağ asidi içeren zeytinyağı bazlı “*trans* sıfır” interesterifiye yağlar üretmiştir. İnteresterifiye yağ formülasyonundaki zeytinyağı oranının artmasıyla yağın doymamışlığının arttığını ve doymuş yağ oranının ise azaldığını bulmuştur. Elde edilen interesterifiye yağlar karşılaştırıldığında zeytinyağı oranının yüksek olduğu karışımların düşük katı yağ oranına (SFC) sahip olduğu, kayma-erime noktalarının ise düşük olduğu bulunmuştur. İnteresterifiye yağlar endüstriyel şorteningle karşılaştırıldığında % 40 zeytinyağı içeren interesterifiye yağ paçalının endüstriyel şorteningle çok yakın SFC değerine sahip olduğu, kayma noktası bakımından da % 60 zeytinyağı oranına sahip interesterifiye yağın şorteningle aynı değeri gösterdiği saptanmıştır. Sonuçlara göre, elde edilen zeytinyağı bazlı sıfır *trans* interesterifiye yağların kek ve bisküvi yapımında kullanılan hidrojene fırıncılık şorteninglerine alternatif olarak kullanılabilceğini bildirmişlerdir.

Pande ve Akoh (2013), yüksek stearat içerikli soya yağı (YSS) ile palm stearinden (PS) enzimatik interesterifikasyon yolu ile *trans* yağ içermeyen margarin elde etmişler ve bunu tepki yüzey metodunu kullanarak optimize etmişlerdir. Bağımsız değişkenler; substrat molar oranı (PS/YSS, 2/5), sıcaklık (50-65 °C), süre (6-22 saat) ve enzimler (Novozym 435 ve Lipozyme TLIM) olarak ve tepki ise sisteme stearik asitin katılımı şeklinde düşünülmüştür. Araştırmacılar sisteme stearik asitin katılımı ile enzim dışında bütün lineer parametrelerin negatif bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Sürenin önemli olmadığını fakat sıcaklıkla etkileşim açısından ve substrat molar oranı tepki üzerinde önemli etkiye sahip olmuştur. 11.2 ve 8.9 g/100 g stearik asit içerecek şekilde istenen yapılandırılmış yağ sırasıyla, Novozym 435 enzimi ile 50 °C’de 20 saat substrat molar oranı 2:1’ken ve Lipozyme TLIM enzimi ile 57 °C’de 6.5 saat ve molar substrat oranı yine 2:1’ken elde edilmiştir. Enzim verimliliğinin sırasıyla % 87.3 ve 94.8 olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

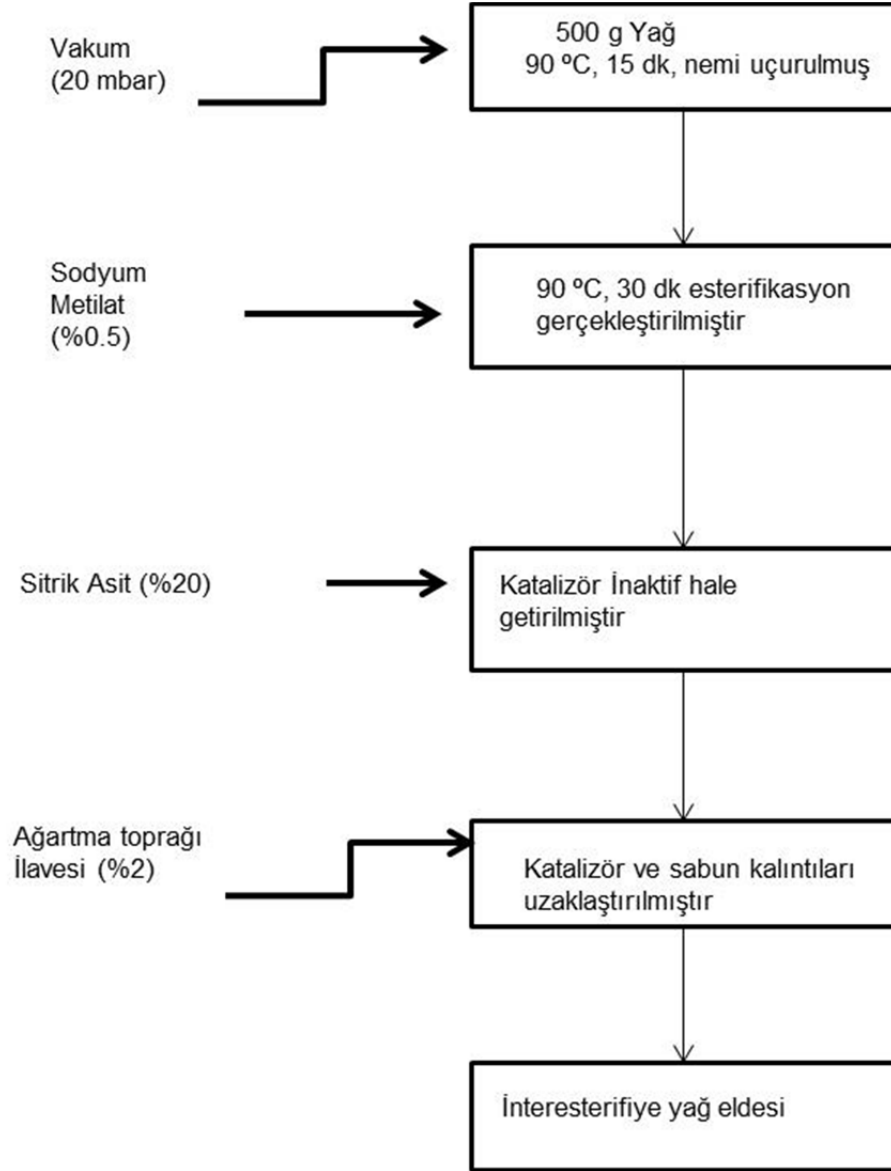
Çalışmada kullanılan rafine zeytinyağı (ZY) Adana ilinde satışa sunulan marketlerden RBD rafine palm kernel olein yağı (PY) ise Marsa A. Ş.'den; BHA, α - tokoferol, sitrik asit Sigma Aldrich firmasından; perlit ağartma toprağı, Genper'den; sodyum metilat (CH_3ONa), Ekin-Kimya'dan ve diğer kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

Birinci aşamada PY, ZY ve sırasıyla 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100 oranlarındaki paçal karışımlarından 500 g'lık bir grup bütillendirilmiş hidroksi anisol (BHA) katkılı ve diğer grup katkısız olarak toplamda 14 örnek elde edilmiştir. İnteresterifikasyon sırasına kullanılan katalizör etkin olması için kullanılan yağlar rafine olarak seçilmiştir. PY ve ZY örneklerinin interesterifikasyon işlemi uygulanmadan önce katı yağ içeriğı, erime noktası, toplam tokoferol, peroksit, toplam karotenoid ve klorofil içerikleri belirlenmiştir. İn-es işlemi görmüş BHA katkılı ve katkısız orijinal ve karışım yağları içinde aynı analizler yapılmıştır. Böylece BHA'nın varlığında, interesterifikasyon sırasında aynı bileşenlerin miktarlarında meydana gelen değişiklikler araştırılmıştır. Böylece çalışmanın ilk aşamasında interesterifikasyonun etkisi incelenirken aynı zamanda BHA'nın etkisi de saptanmıştır. İkinci aşamada ise, interesterifiye edilmiş, edilmemiş ve aynı örneklerin BHA katkısız ve katkılı olanları sırasıyla 60 ve 120 °C'de 5 ve 2 gün süreyle bekletilerek, yağların peroksit, konjuge dien ve MAD değerleri izlenmiştir. Böylece interesterifikasyon işlemi ile birlikte süre ve BHA'nın yağların oksidatif ve termal kararlılığına etkisi de araştırılmıştır. Çalışma iki tekerrürlü olarak yürütülmüştür.















3.2.1. Zeytinyağı Bazlı Yağların İnteresterifikasyon İşlemi ve Deneme Modeli

Kimyasal yöntem ile yağların interesterifikasyon işlemi Şekil 3. 1'de gösterilmiştir. İnteresterifikasyon işlemi için 500 g rafine palm kernel olein veya zeytinyağı nuçe erlenine tartılmıştır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak vakum (20 mbar) ortamında yağın sıcaklığı 90 °C'ye getirilerek 15 dk süreyle karıştırılmış ve nemi uzaklaştırılmıştır. Katalizör olarak % 30'luk sodyum metilat (CH_3ONa) çözeltisinden % 0.5 oranında yağa eklenerek, 30 dakika süre ile 90 °C'de vakum altında karıştırılmış ve interesterifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (koyu kahverenginin oluşması interesterifikasyonun başladığını göstermektedir). Reaksiyon tamamlandıktan sonra katalizörün inaktif hale getirilmesi için toplam yağ ağırlığının % 2'si oranında % 20'lik sitrik asit çözeltisi karışıma eklenmiş, aynı sıcaklıkta 15 dakika karıştırma işlemine devam edilmiştir. Yağlar perlit ağırtma toprağı kullanılarak kağıt filtreden süzölmüş, böylece katalist ve yabancı maddeler uzaklaştırılmıştır. İnteresterifiye edilmiş yağlar, analizler gerçekleştirilinceye kadar -18 °C'de bekletilmiştir (Zeitoun ve ark., 1993; Rousseau ve Marangoni, 1999). Yağlar iki gruba ayrılmış bir gruba % 0.02 oranında BHA ilave edilmiş ve diğler grup kontrol grubu olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Kimyasal yöntem ile zeytinyağı bazlı yağların interesterifikasyon işlemi

Şekil 3. 2’de zeytinyağı bazlı interesterifiye yağların deneme modeli gösterilmiştir.

	İn-es işlemi uygulanmamış yağ		İn-es işlemi uygulanmış yağ				
BHA katkısız							
BHA katkılı							

Şekil 3.2. Zeytinyağı bazlı interesterfiye yağların deneme modeli.

3.2.2. Orijinal ve İnteresterfiye Zeytinyağı Bazlı Yağların Fiziksel ve Kimyasal Analizleri

3.2.2.1. Katı Yağ İçeriği (SCF)

Zeytinyağı bazlı orjinal ve interesterfiye yağların katı yağ içerikleri, Official Method Cd 16b-93'e göre yapılmıştır. Ölçümler 10, 20, 25, 30 ve 35 °C'de ve sabit frekansta (20 Mhz) Marsan A. Ş.'de Bruker Minispec pulse Nükleer Manyetik Rezonans spektrometre (pNMR) cihazı kullanılarak ölçülmüştür (AOCS, 2009).

3.2.2.2. Erime Noktası

Kapılar tüp içerisine 1 cm yüksekliğinde doldurulmuş likit numune katılaşma sıcaklığının altına soğutularak bekletilecek ve alttan ısıtmalı su banyosunda termometre değeri ile birlikte takip edilmiş katı yağın hareket ettiği sıcaklık değeri kaydedilmiştir (AOCS Cc 3-25, 2009).

3.2.2.3. Toplam Tokoferol Miktarı

Tokoferolün etanol-benzen karışımında çözülen yağda FeCl₃ ve 2-2' bipiridin reaktifi ile meydana gelen regin Shimadzu Model UV 1200 marka spektrofotometrede 520 nm dalga boyunda ölçülmesi ile belirlenmiştir (Tekgüler, 2005). Hesaplamalar aşağıda verilen formüle göre yapılmıştır.

$$\text{Tokoferol miktarı (mg/kg)} = (E_1 - E_2 / E_3 - E_4) \times 200$$

E₁: FeCl₃ ve bipiridin çözeltisi katılmış, E₂: FeCl₃ ve bipiridin çözeltisi katılmamış

E₃: FeCl₃ ve bipiridin çözeltisi katılmış Tokoferol standart çözeltisi

E₄: FeCl₃ ve bipiridin çözeltisi katılmamış Tokoferol standart çözeltisi'nin optik yoğunluğu

3.2.2.4. Toplam Karotenoid ve Klorofil Miktarı

Örnekler Shimadzu Model UV 1200 marka spektrofotometrede 670 nm'de klorofil içeriği (Feofitin a mg/kg), karotenoid içeriği (Lutein mg/kg) de 470 nm'de belirlenmiştir (Karabagias ve ark., 2013). Hesaplamalar aşağıda verilen formüle göre yapılmıştır.

$$\text{Klorofil (Feofitin a mg/kg)} = (A_{670} \times 10^6) / (613 \times 100 \times d)$$

$$\text{Karotenoid (Lutein mg/kg)} = (A_{470} \times 10^6) / (613 \times 100 \times d)$$

d: hücre kalınlığı (1 cm)

3.2.3. İnteresterifiye Yağların Oksidasyon ve Termal Kararlılık Testi

İnteresterifiye palm kernel olein ve zeytinyağı BHA katkılı ve katkısız (kontrol) 25 mL'lik renkli cam şişelere 2 tekrarlı olacak şekilde konulmuş ve 60 °C'de 5 ve 120 °C'de 2 gün süre ile etüvde Schall-owen testi ile oksidasyona tabi tutulmuştur (Nissiotis ve Margari, 2002; Dıraman, 2007).

3.2.3.1. Peroksit Değeri

Beklenen peroksit sayısına göre yeterli düzeyde örnek erlene tartılmıştır. Asetik asit-kloroform çözeltisinde çözüldürülen yağa potasyum iyodür ve nişasta çözeltisi eklenerek, 0.01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyon gerçekleştirilmiştir (AOCS Cd 8-53, 2009). Hesaplamalar aşağıda verilen formüle göre yapılmıştır.

$$\text{Peroksit değeri (meş O}_2 \text{ / kg yağ)} = (A \times N \times 1000) / \text{örnek ağırlığı (g)}$$

A: Kullanılan tiyosülfat çözeltisi (ml)

N: Kullanılan tiyosülfat çözeltisinin normalitesi,

3.2.3.2. Konjuge Dien Değeri

Oksidasyonun gelişimi sırasında oluşan hidroperoksitlerin 233 nm'de ölçümüne yarayan konjuge dien metodu AOCS Ti 1a-64, 2009'a göre yapılmıştır. Hexanla çözüldürülmüş yağların absorbans değerleri Shimadzu Model UV 1200 marka spektrofotometrede 233 nm'de ölçülmüştür. Hesaplamalar aşağıda verilen formüle göre yapılmıştır.

$$\text{Konjuge dien (\%)} = (1.0769 \times \text{Abs } 233 \text{ nm}) / \text{örnek ağırlığı (g/L)}$$

3.2.3.3. Malonaldehit Değeri

Lipit oksidasyonu; 2-Tiyobarbitürik asidin (TBA) MAD ile kalorimetrik tepkimesinin ölçme esasına dayanarak belirlenmiştir (AOCS Cd 19-90, 2009; Özkanlı ve Kaya, 2007; Tüfenk, 2008). Tanık çözeltiye karşı örneğin 538 nm'deki absorbansı okunmuştur. MAD standart eğrisini hazırlamak üzere 1×10^{-3} M Malonaldehit bis (dietyl asetal, % 97) standart çözeltisinden 1×10^{-8} - 7×10^{-8} mol/ml derişimlerinde MAD çözeltileri hazırlanmıştır ve bu dilüsyonların TBA ile reaksiyona girmeleri sağlanarak 538 nm'de absorbansları okunarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Absorbans 538 nm Shimadzu Model UV 1200 marka spektrofotometrede okunmuştur.

Hesaplamalar aşağıda verilen formüle göre yapılmıştır.

$$\text{Malonaldehit (mg/kg)} = ((A_{538} - 0.0088) / 898.91) \times 1000 / \text{örnek ağırlığı (g)}$$

3.2.3. İstatistiksel Analizler

Elde edilen veriler istatistiksel yönden "SPSS 20 for Windows" paket programı ile varyans analizine tabi tutulmuş tesadüf parselleri deneme planına göre SPSS paket programı kullanılarak farklılıklar 0.05 önem seviyesinde Duncan testi kullanılarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. İnteresterifikasyon İşleminin Zeytinyağı Bazlı Yağların Katı Yağ İçeriği (SFC) ve Erime Noktasına Etkisi

Yağların herhangi bir sıcaklıktaki kremleşme özellikleri, o sıcaklıktaki katı gliserit miktarının bir fonksiyonudur. Bu nedenle katı yağ oranları (SFC) değeri yağ ve yağ karışımlarının plastik özelliklerinin ve bitmiş urundeki direncin kontrolü için iyi bir indikatordur (Kayahan, 2003). SFC değeri, yağ örneğindeki sıvı ve katı bileşenlerden kaynaklanan NMR sinyalinin izlenmesiyle belirlenmektedir. Katı yağ içeriği, karışımdaki katı yağ kristallerinin miktarıdır (Tekgüler, 2005). İn-es sonrasında yağ asitlerinin trigliserol molekülü üzerindeki dağılımı yağların erime noktalarını değiştirebilmektedir (Sellami ve ark., 2012).

Farklı yağların orijinal ve in-es sonrası 10, 20, 25, 30 ve 35 °C’lerdeki katı yağ içerikleri ve erime noktası Çizelge 4. 1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. İnteresterifikasyon işlemi görmüş yağların SFC katı yağ içeriği (%) ve erime noktası değerleri (°C).

Yağlar	İşlem	Katı Yağ İçeriği (%)					Erime Noktası (°C)
		10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	
ZY	Orijinal	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
	İn-es	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
PY	Orijinal	94.3	78.1	60	37.3	20.8	43.0
	İn-es	94.2	75.6	55.6	30.7	21.5	43.7
PY:ZY (75:25)	İn-es	67.9	47.5	35.1	22	13.2	43.2
PY:ZY (50:50)	İn-es	46.0	26.9	18.6	12.3	7.4	37.8
PY:ZY (25:75)	İn-es	20.8	9.4	6.2	3.9	2.1	34.2

Çizelge 4.1’den de görüldüğü gibi zeytinyağında (ZY) in-es sonrası katı yağ içeriği tespit edilememiştir. Palm kernel olein yağında (PY) in-es öncesi katı yağ içeriği 10 °C’de % 94.3 olarak ölçülmüş, in-es sonrası katı yağ içeriği % 94.2 olarak belirlenmiştir. PY ve ZY yağının farklı oranlardaki karışımlarının in-es sonucunda 35

°C’de test edilen tüm sıcaklıklarda katı yağ içeriği ZY yağı oranı arttıkça azalmıştır. Palm kernel olein yağının in-es öncesi erime noktası 43.0 °C olarak belirlenmiştir. İn-es sonrası palm kernel olein yağının yağın erime noktası 43.7 °C olarak bulunarak çok az oranda arttığı gözlenmiştir. İn-es işleminin palm kernel olein yağının erime noktasına önemli bir etkisinin olmadığını ancak erime noktasınının, karışım model yağlarda interesterifikasyon sonucunda karışımında palm kernel olein yağı oranı azaldıkça düştüğü bulunmuştur. 50:50 PY :ZY karışımının in-es sonucunda erime noktası 37.8 °C olarak bulunmuştur. Bu değer insan vücut sıcaklığı düşünüldüğünde ağza alındığında kolay eriyebilmesi açısından önemlidir. Ayrıca buzdolabı sıcaklığı düşünüldüğünde 10 °C’de % 46.0 oranında katı yağ içermesi elde edilen ürünün sürülebilir yumuşak margarin olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir. Bu karışımın margarin sanayinde stok olarak kullanılabilceği bulunmuştur.

Çizmeci (2001), fındık yağı ve pamuk yağının interesterifikasyon sonucundak, SFC değerlerini, incelemiştir. SFC değerlerini fındık yağında 0 °C’de % 0.4, 5 °C’de % 0.2, 10 °C’de % 0.1, 15 °C ve daha yukarı sıcaklıklarda % 0.0, pamuk yağında 0 °C’de % 2.6, 5 °C’de % 1.4, 10 °C’de % 0.2, 15 °C ve daha yukarı sıcaklıklarda % 0.0 olarak saptamıştır. Bizim çalışmamızda SFC değerinin yüksek çıkması palm kernel olein yağının doymuş yağ asitleri oranının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tekgüler (2005), farklı yağların orijinal ve in-es sonrası 0, 10, 21.1 ve 33.3 °C’lerdeki katı yağ içerikleri incelemiştir. İn-es sonrasında yağların katı yağ içerikleri 0 °C’de arttığını, ayçiçeği yağında % 0.0’dan % 0.3’e, pamuk yağında % 2.9’dan % 8.4’e, soya yağında % 0.0’dan % 0.6’ya, zeytinyağında % 0.0’dan % 2.6’ya yükseldiğini tespit etmiştir. Buna karşın aynı verinin 10 °C’deki sonuçları incelediğinde ise, sadece pamuk yağında % 0.0’dan % 5.0’e, zeytinyağında % 0.0’dan % 1.0’e yükseldiğini bildirmiştir. Söz konusu model yağlardan sadece interesterifiye pamuk yağında 21.1 °C’de % 1.8 değeri saptandığını, 33.3 °C’de bütün yağlarda SFC değeri % 0.0 olarak belirlemiştir.

Çalışmamızla uyumlu bir şekilde, Çelik (2012), rafine zeytinyağının plamsterarin ile interesterifiye ettiği çalışmasında 10, 21, 33.3 ve 40.6 °C’lerdeki SFC değerlerini 0 olarak kaydetmiştir. Üretilen interesterifiye yağlardaki palm stearin oranı-

nın artması ile SFC değerlerinde artış kaydedilmiştir. İnteresterifiye yağlar karşılaştırıldığında ise zeytinyağının artması ile yağlardaki doymamış yağ asidi yüzdesinin arttığı ve SFC değerlerinde düşüş olduğu bulunmuştur.

4.2. İnteresterifikasyon İşlemi ve BHA Katkısının Zeytinyağı Bazlı Yağların Toplam Tokoferol, Karotenoid ve Klorofil Miktarlarına Etkisi

Tokoferoller kimyasal açıdan yağlarda sabunlaşmayan maddeler olarak yer alan yüksek alkollerdir. Bu nedenle doğada yağ asitleriyle esterleşmiş ve serbest formda bulunabildikleri gibi, işlem koşullarına bağlı olarak, teknolojik işlemler sırasında, ester formların hidrolizi veya serbest formların esterleşmeleri de söz konusudur. Ayrıca esterleşmiş formları, oksidatif tepkimelere karşı serbest formlarına kıyasla daha stabildir (Tekin, 1994). Çizelge 4. 2’de orijinal ve interesterifiye yağların toplam tokoferol değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. İnteresterifikasyon işlemi görmüş BHA katkısız ve katkılı (200 ppm) yağların toplam tokoferol içerikleri (mg/kg yağ)

Yağlar	İşlem	Toplam Tokoferol*	
		Katkısız	BHA Katkılı
ZY	Orijinal	276.01±0.99A	348.75±1.31A
PY		31.64±1.31F	47.54±1.07F
PY:ZY (100:0)	İn-es	31.76±0.77F	20.97±0.58G
PY:ZY (75:25)		53.18±0.75E	57.09±0.65E
PY:ZY (50:50)		65.14±0.80D	82.01±0.46D
PY:ZY (25:75)		95.89±0.64C	94.91±1.01C
PY:ZY (0:100)		194.91±0.76B	238.28±2.29B

*Her bir sütun yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05).

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi zeytinyağının tokoferol değerinin 276 ppm’den 194 ppm’e azaldığı (p<0,05) BHA katkılı örneklerle de benzer bir şekilde 349

ppm'den 238 ppm'e düştüğü ($p<0,05$) bulunmuştur. Her iki grupta da model karışım yağlarda palm kernel olein yağı oranı az (aldığında zeytinyağının oranı arttığında) toplam tokoferol içeriğinin arttığı gözlenmektedir. Bu durum zeytinyağının tokoferol içeriğinin palm kernel olein yağından daha yüksek olmasından kaynakladığı sonucuna varılmıştır. İnteresterifikasyon işleminin tokoferol miktarını önemli derecede azalttığı, BHA'nın ise model karışım yağlarda ve orijinal ve 100 ZY'de tokoferol miktarının korunmasında etkili olduğu bulunmuştur. İnteresterifikasyon sonrasında tokoferol içeriği önemli derecede azalmıştır ($p<0,05$). İnteresterifikasyon sırasında uygulanan sıcaklığın tokoferol içeriğinde azalmaya neden olduğu düşünülmektedir.

Yapılan bir çalışmada zeytinyağının tokoferol içeriğini 226 ppm olduğu, in-es sonucunda bu değerin 189 ppm'e düştüğü bulunmuştur (Tekgüler (2005)).

Tüfenk (2008), rafine pamuk ve zeytin yağlarının α -tokoferol içerikleri sırasıyla, 159.47, 73.23 mg/kg ve 35.6, 2.33 mg/kg olarak bulunduğunu bildirmiştir. Basturk ve ark. (2007), in-es sonucu palm, pamuk ve soya yağlarının tokoferol içeriklerinde azalma meydana geldiğini bildirmişlerdir. Turan (2006), soya yağının in-es sonrası tokoferol içeriği başlangıç yağı olan soya yağı ile karşılaştırıldığında, toplam tokoferol içeriği 1034 ppm'den 875 ppm'e düştüğü bildirilmiştir.

İnteresterifikasyonun, orijinal yağların toplam karotenoid ve klorofil içeriklerine etkisi, ayrıca in-es öncesi ve sonrası BHA'nın etkisi de incelenerek karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.3'de orijinal ve interesterifiye yağların toplam klorofil ve karotenoid içeriği verilmiştir.

Çizelge 4.2. İnteresterifikasyon işlemi görmüş BHA katkısız ve katkılı (200 ppm) yağların toplam tokoferol klorofil (feofitin a) ve karotenoid (lutein) içerikleri (mg/kg yağ)

Yağlar	işlem	Toplam Klorofil*		Toplam Karotenoid*	
		Katkısız	BHA Katkılı	Katkısız	BHA Katkılı
ZY	Orijinal	0.60±0,00D	0.72±0,00B	2.58±0,01 D	3.05±0.01B
PY		0.53±0.00E	0.42±0.00D	2.33±0,00F	1.82±0.00E
PY:ZY (100:0)		0.70±0.00B	0.37±0.00F	2.79±0.00B	1.62±0.00G
PY:ZY (75:25)		0.51±0.00F	0.40±0.00E	2.15±0.02G	1.79±0.00F
PY:ZY (50:50)	İn-es	0.68±0.00C	0.42±0.00D	3.16±0.00A	1.92±0.00D
PY:ZY (25:75)		0.73±0.00A	0.46±0.01C	2.65±0.01C	2.13±0.00C
PY:ZY (0:100)		0.53±0.00E	1.00±0.00A	2.40±0.01E	3.95±0.03A

*Her bir sütun yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05).

Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi zeytinyağı ve palm kernel olein yağında klorofil içeriği sırasıyla 0.60 ve 0.53 mg/kg feofitin a olarak bulunmuştur. İnteresterifiye sonrası bu değerler sırasıyla 0.53 ve 0.70 mg/kg feofitin a olarak bulunmuştur (p<0,05). Sonuçlar arasında istatistiksel olarak fark bulunmakla birlikte interesterifikasyon işleminin karışımların klorofil miktarını çok fazla etkilemediği düşünülmektedir. 50:50/PY:ZY karışımlarının interesterifikasyonu sonucunda karotenoid miktarı önemli bulunmuştur (p<0.05). Ancak interesterifiye edilen karışım yağlara başlangıçta BHA ilavesinin klorofil ve karotenoid miktarının korunmasında etkili olmadığı bulunmuştur.

Kaya (2008), fındık ve zeytin yağlarının toplam karoten içerikleri 30-32 mg/kg yağ arasında olduğu bildirmiştir. Tüfenk (2008), pamuk ve zeytin yağlarının in-es sonucunda toplam karoten içerikleri üzerine belirgin bir etkisinin olmadığını

gösterirken, bu tekniğin yağların tokoferol içeriğini azaltıcı etkisi olduğunu bildirmiştir.

4.3. İnteresterifikasyon İşlemi ve BHA katkısının Zeytinyağı Bazlı Yağların Oksidatif ve Termal Kararlılığına Etkisi

Oksidasyon yağların en önemli bozulma etmenidir. Yağların oksidasyonu birçok ardı ardına veya eşzamanlı gerçekleşen reaksiyonlardan oluşmaktadır. Yağ asidi bileşimi, trigliserid yapısı, anti- ve prooksidanların ve oksijenin varlığı, ağır metal derişimi, ortam sıcaklığı ve ışık gibi iç ve dış etmenler oksidatif reaksiyonların gidişatını ve hızını belirleyen faktörlerdir (Kaya, 2008).

Çalışmada yağlar in-es öncesi ve sonrası etüvde 60 °C'de 5 gün ve 120 °C'de 2 gün süre ile oksidasyona tabi tutulmuştur ve ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

4.3.1. İnteresterifikasyon İşlemi ve BHA katkısının Zeytinyağı Bazlı Yağların Oksidatif Kararlılığına Etkisi

4.3.1.1. Yağların Peroksit Değerleri

Çizelge 4. 4'te 60 °C'de 5 gün süreyle bekletilen yağların peroksit değerleri verilmektedir. Yağların peroksit değerlerinin süreye bağlı olarak artış gösterdiği ancak bu artışın interesterifiye yağlarından PY:ZY (0:100) 'de önemli derecede arttığı bulunmuştur ($p<0,05$).

Palm kernel olein yağının interesterifikasyon işleminin, peroksit değerine depolama süresince önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir ($p>0.05$). Model karışım yağlarda da karışımda palm kernel olein yağı oranı azalıp zeytinyağı oranı arttıkça interesterifikasyon sonrası oksidatif kararlılığın azaldığı bulunmuştur (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 60 °C’de 5 gün süreyle bekletilen yağların peroksit değerleri (meş O₂/kg yağ).

Yağlar	İşlem	60 °C Peroksit Değerleri*			
		Katkısız 0.Gün	BHA Katkılı 0.Gün	Katkısız 5.Gün	BHA Katkılı 5.Gün
ZY	Orijinal	5.5±0.71AB	5.0±1.41AB	31.25±1.06A	17.5±0.21B
PY		6.25±0.35A	4.3±1.06ABC	6.25±1.06DE	5.2±1.06D
PY:ZY (100:0)		3.0±0.00C	2.5±0.71C	4.25±0.35E	4.0±0.71D
PY:ZY (75:25)		3.75±0.35BC	3.0±0.00BC	7.25±0.35D	6.0±0.71D
PY:ZY (50:50)	İn-es	6.25±0.35A	3.5±0.71BC	12.75±0.35C	11.7±0.35C
PY:ZY (25:75)		6.5±2.12A	4.2±1.06ABC	20.25±1.77B	20.2±1.06A
PY:ZY (0:100)		6.5±0.71A	5.7±0.35A	32.25±0.35A	21.7±1.06A

*Her bir sütun yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05).

Bu duruma zeytinyağının doymamışlık derecesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Benzer durum BHA katkılı örneklerde gözlenmiş olup peroksit değerinin aynı depolama süreleri boyunca BHA katkısız olanlardan daha düşük olduğu bulunmuştur. Karışımda ZY oranı ve in-es işlemine bağlı olarak peroksit değerinin arttığı yani oksidatif kararlılığın azaldığı ancak BHA'nın örnekler üzerinde antioksidan etkisi nedeniyle peroksit değerlerini düşürmede etkili olduğu bulunmuştur (p<0,05).

Kaya (2008), rafine fındık ve zeytin yağlarının α - ve γ - tokoferol içerikleri sırasıyla, 89.85, 11.29 mg/kg ve 35.6, 2.33 mg/kg olarak bildirmiştir. Fındık yağının daha yüksek tokoferol içeriğine sahip olmasının fındık yağının oksidatif kararlılığına olumlu yönde katkı sağlayabileceğini belirtmiştir. Kaya (2008), fındık ve zeytin yağları yağ asidi bileşimleri açısından birbirine oldukça benzemelerine rağmen fındık yağının daha yüksek tokoferol içeriğine bağlı olarak zeytinyağından, oksidatif reaksiyonlara karşı daha dayanıklı olduğunu açıklamıştır.

4.3.1.2. Yağların Konjuge Dien Değerleri

Çizelge 4. 5'te 60 °C'de 5 gün süreyle bekletilen yağların konjuge dien değerleri verilmiştir. Yağların depolama süresince ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarını ölçmekte kullanılan konjuge dien değeri üzerine önemli bir etkisinin olmadığı ($p>0,05$) ancak karışım yağlarda zeytinyağı oranı arttıkça zeytinyağının doymamışlık derecesi ile orantılı olarak kısmi olarak konjuge dien değerinin arttığı bulunmuştur ($p>0,05$).

Çizelge 4.5. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 60 °C'de 5 gün süreyle bekletilen yağların konjuge dien değerleri (%).

Yağlar	İşlem	60 °C Konjuge Dien Değerleri*			
		Katkısız 0.Gün	BHA Katkılı 0.Gün	Katkısız 5.Gün	BHA Katkılı 5.Gün
ZY	Orijinal	9.08±0.01B	8.71±0.00C	15.65±0.13B	13.17±0.00B
PY		7.40±0.02E	5.73±0.01F	5.54±0.00F	4.72±0.00G
PY:ZY (100:0)		4.12±0.01G	6.19±0.01E	5.68±0.23F	6.14±0.03E
PY:ZY (75:25)		8.36±0.01C	7.86±0.00C	5.95±0.01E	5.09±0.00F
PY:ZY (50:50)	İn-es	7.68±0.00D	6.98±0.41D	10.74±0.00D	10.93±0.05D
PY:ZY (25:75)		12.16±0.00A	10.80±0.09A	12.22±0.00C	13.94±0.00A
PY:ZY (0:100)		4.23±0.00F	10.12±0.02B	16.62±0.00A	12.19±0.01C

*Her bir sütun yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır ($p<0.05$).

Palm kernel olein yağının karışımında bulunması ise oksidatif kararlılıkta ikincil oksidasyon ürünlerinin interesterifiye ürünlerde daha az oluşması bakımından önemlidir. BHA katkısız interesterifiye yağların konjuge dien değeri, % 4.12 ile 12.16 arasında değişmiştir. Bu değerler 5.gün sonunda % 5.68 ile 16.62 arasında olmuştur. PY:ZY (0:100) zeytinyağı ve zeytinyağının model karışımındaki zeytinyağı oranının

yüksek olduğu yağlarda konjuge dien değerlerinin daha yüksektir. Bu durumun zeytinyağında işlem sonunda oluşan hidroperoksit parçalanma ürünlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu da zeytinyağının doymamışlık derecesiyle yakından ilişkilidir.

BHA'nın in-es yağlardaki antioksidan etkinliğine yönelik olarak yapılan değerlendirilmesinde dökme yağlarda önemli bir antioksidan görevi yapan BHA'nın oksidatif kararlılığın azaltılmasında ve ikincil ürün oluşumunu azaltıp daha düşük konjuge dien değerlerin elde edilmesi yönünden etkili olduğu bulunmuştur. Turan (2006), soya yağının in-es sonrası peroksit sayısı konjuge dien değeri başlangıç yağı olan soya yağının sahip olduğu değerler ile kıyaslandığında arttığını açıklamıştır. Akoh and Moussata (2001), 60 °C'de 72 saat süre ile yapılan depolama sırasında, kanola yağından üretilen fonksiyonel lipitin, 72 saat sonunda konjuge dien miktarının % 0.8'in altında olduğunu bildirmişlerdir.

4.3.1.3. Yağların Malonaldehit Değerleri

Çizelge 4. 6'da 60 °C'de 5 gün süreyle bekletilen BHA katkılı (200 ppm) ve katkısız yağların malonaldehit değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.6 incelendiğinde interesterifikasyon oksidasyon sonucu göre oluşan malonaldehit miktarının arttığı ve bunun istatistiksel açıdan etkisinin olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). BHA ilavesi interesterifiye yağlar da malanaldehit miktarının artışı depolama boyunca kısmi olarak azaltıp ve daha düşük MAD değerlerine sebep olmuştur.

Çizelge 4.6. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 60 °C’de 5 gün süreyle bekletilen yağların malonaldehit değerleri (mg/kg yağ).

Yağlar	İşlem	60 °C Malonaldehit Değerleri*			
		Katkısız 0.Gün	BHA Katkılı 0.Gün	Katkısız 5.Gün	BHA Katkılı 5.Gün
ZY	Orijinal	8.39±0.00A	4.42±0.00D	9.65±0.12E	8.53±0.01C
PY		5.44±0.10E	4.16±0.01E	12.19±0.27A	4.81±0.17E
PY:ZY (100:0)		4.14±0.01G	3.67±0.01F	8.39±0.14F	4.41±0.25E
PY:ZY (75:25)		7.99±0.01B	5.03±0.02B	10.13±0.16D	10.82±0.01A
PY:ZY (50:50)	İn-es	7.31±0.01C	4.63±0.00C	12.52±0.01A	9.18±0.03B
PY:ZY (25:75)		5.26±0.07F	1.77±0.02G	10.99±0.02B	7.69±0.36D
PY:ZY (0:100)		6.64±0.01D	6.45±0.01A	10.49±0.00C	10.56±0.09A

*Her bir sütun yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05).

Benzer şekilde, Tüfenk (2008), pamuk ve zeytinyağının in-es süresi boyunca MAD içeriğinde istatistiksel anlamda önemli bir değişikliğin meydana gelmediği (p>0,05), askorbil palmitat katkılı pamuk ve zeytinyağı örneklerinin MAD içeriklerinin katkısız olanlara göre daha düşük olduğunu bildirmiştir.

4.3.2. İnteresterifikasyon İşlemi ve BHA katkısının Zeytinyağı Bazlı Yağların Termal Kararlılığına Etkisi

4.3.2.1. Yağların Peroksit Değerleri

Çizelge 4. 7’de 120 °C’de 2 gün bekletilen yağların peroksit değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 120 °C’de 2 gün bekletilen yağların peroksit değerleri (meş O₂/kg yağ).

Yağlar	İşlem	120 °C Peroksit Değerleri*			
		Katkısız 0.Gün	BHA Katkılı 0.Gün	Katkısız 2.Gün	BHA Katkılı 2.Gün
ZY	Orijinal	5.5±0.70AB	3.7±0.35B	104.5±2.82C	65.5±1.41C
PY		5.5±0.70AB	4.2±1.06AB	23.0±0.70E	20.0±0.70E
PY:ZY (100:0)	İn-es	3.0±0.00C	2.5±0.70B	65.0±4.94D	39.25±3.88D
PY:ZY (75:25)		3.7±0.35BC	3.0±0.00B	106.5±2.82C	54.5±4.24CD
PY:ZY (50:50)		6.2±0.35A	3.5±0.70B	130.0±0.70B	74.5±2.82BC
PY:ZY (25:75)		6.5±2.12A	4.2±1.06AB	178.5±5.65A	104.5±1.25A
PY:ZY (0:100)		6.5±0.70A	5.7±0.35A	129.0±7.77B	90.0±2.12AB

*Her bir sütun yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05).

Yağların peroksit değerleri üzerine in-es işleminin istatistiksel olarak etkisinin olmadığı bulunmuştur (p>0.05). Ancak, yağların peroksit değerlerinin süreye bağlı olarak artış gösterdiği bulunmuştur. İnteresterifiye zeytinyağında ve 25:75 PY:ZY yağlarında peroksit değerleri yüksek bulunmuştur. Karışımda yağlarda zeytinyağı oranı arttıkça in-es işlemi sonucunda termal kararlılığın azaldığı bulunmuştur. Bu duruma interesterifikasyon işlemi ile zeytinyağınının doymamışlık derecesinin etkili olduğu düşünülmektedir.

Benzer durum BHA katkılı örneklerde de gözlemlenmiş olup peroksit değerinin aynı depolama süreleri boyunca BHA katkısız olanlardan daha düşük olduğu bulunmuştur (p<0,05). Tüfenk (2008), in-es sırasında askorbil palmitat katkılı zeytinyağının peroksit değerleri katkısız olandan daha düşük çıkmasına rağmen aradaki farkın önemli bulunmadığını bildirmiştir.

4.3.2.2. Yağların Konjuge Dien Değeri

Çizelge 4. 8’de 120 °C’de 2 gün süreyle bekletilen yağların konjuge dien değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 120 °C’de 2 gün bekletilen yağların konjuge dien değerleri (%).

Yağlar	İşlem	120 °C Konjuge Dien Değerleri*			
		Katkısız 0.Gün	BHA Katkılı 0.Gün	Katkısız 2.Gün	BHA Katkılı 2.Gün
ZY	Orijinal	9.08±0.00B	8.70±0.00C	36.32±0.01D	24.87±0.00A
PY		7.40±0.02E	5.73±0.01G	9.26±0.02F	9.40±0.00G
PY:ZY (100:0)		4.12±0.01F	6.19±0.00F	9.02±0.00G	9.85±0.00F
PY:ZY (75:25)		8.36±0.01C	7.85±0.00D	15.24±0.00E	11.37±0.01E
PY:ZY (50:50)	İn-es	7.68±0.00D	6.98±0.41E	38.03±0.07B	17.89±0.00D
PY:ZY (25:75)		12.16±0.00A	10.80±0.09A	37.32±0.04C	20.18±0.00B
PY:ZY (0:100)		14.23±0.00A	10.12±0.02B	39.32±0.13A	18.96±0.01C

*Her bir sütun yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05).

Çizelge 4.8 incelendiğinde, interesterifikasyon işleminin, termal oksidasyon sonucunda konjuge dien değeri üzerine önemli bir etkisinin olduğu, karışımda zeytinyağı arttıkça zeytinyağının doymamışlık derecesi ile orantılı olarak kısmi olarak arttığı bulunmuştur (p<0,05). Palm kernel olein yağının karışımda bulunması termal kararlılığın artırılmasında önemlidir (p<0,05). BHA’nın termal kararlılığın artırılmasında ikincil ürün oluşumunu azaltıp daha düşük konjuge dien değerlerin elde edilmesi yönünden etkili olduğu bulunmuştur (p<0,05).

4.3.2.3. Yağların Malonaldehit Değerleri

Çizelge 4. 9'da 120 °C'de 2 gün süreyle bekletilen BHA katkılı (200 ppm) ve katkısız yağların malonaldehit değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.9. İnteresterifikasyon işlemi görmüş, BHA katkısız ve katkılı (200 ppm), 120 °C'de 2 gün bekletilen yağların malonaldehit değerleri (mg/kg yağ).

Yağlar	işlem	120 °C Malonaldehit Değerleri*			
		Katkısız 0.Gün	BHA Katkılı 0.Gün	Katkısız 2.Gün	BHA Katkılı 2.Gün
ZY	Orijinal	8.39±0.00A	4.41±0.00D	15.30±0.04B	11.67±0.01B
PY		5.44±0.10E	4.15±0.01E	10.87±0.00E	9.07±0.01F
PY:ZY (100:0)		4.14±0.01G	3.67±0.01F	10.78±0.00E	10.37±0.01D
PY:ZY (75:25)		7.99±0.01B	5.03±0.02B	12.40±0.18C	11.45±0.11BC
PY:ZY (50:50)	İn-es	7.31±0.01C	4.62±0.00C	9.99±0.01F	9.67±0.09E
PY:ZY (25:75)		5.26±0.07F	1.77±0.02G	16.38±0.06A	14.28±0.73A
PY:ZY (0:100)		6.64±0.01D	6.45±0.01A	12.21±0.03D	10.90±0.02CD

*Her bir sütun yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05).

Çizelge 4. 9 incelendiğinde, interesterifikasyon işleminin termal kararlılığın değerlendirilmesinde kullanılan malonaldehit miktarına etkisinin olduğu bulunmuştur (p<0,05). BHA ilavesinin interesterifiye yağlarda malonaldehit miktarının artışı depolama boyunca kısmi olarak azalttığı bulunmuştur (p<0,05). Oksidasyonun ikincil ürünleri genelde uçucu bileşenler olduklarından düşük basınç altında ve ısı uygulanarak (80-90 °C) gerçekleştirilen in-es sırasında kısmen ortamdan uzaklaştırılmış olabilir (Tüfenk, 2008). Yağlar arasında bulunan farklılıkların bundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. SONUÇ

Araştırma bulgularına göre in-es işlemi zeytinyağı bazlı yağların fiziksel özelliklerinden; erime noktası ve katı yağ içeriğinin (SFC) önemli ölçüde değişimini sağlamıştır. Karışımda palm kernel olein yağı oranı arttıkça erime noktası ve katı yağ içeriği artmıştır. Zeytinyağı bazlı yağların toplam tokoferol miktarı in-es işlemi sonucu etkilenmiş ve önemli ölçüde azalmıştır, yağa BHA ilavesi tokoferolün in-es işleminden sonra korunmasında katkı sağlarken tokoferol miktarı karışımlarda zeytinyağı oranı arttıkça artmıştır. İnteresterifikasyon işleminin zeytinyağı bazlı yağların toplam klorofil ve karotenoid içeriği üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. İnteresterifikasyon işlemi depolama süresine bağlı olarak yağların oksidasyonu sonucu oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri olan peroksit değerleri konjuge dien ve malonaldehit oluşumunu karışımda zeytinyağı oranı arttıkça artırıp yağın oksidatif ve termal kararlılığını azaltmıştır. Zeytinyağı bazlı yağlara BHA ilavesi oksidatif ve termal kararlılığın korunması bakımından bir başka deyişle depolama süresince daha düşük peroksit sayısı ve konjuge dien ve malonaldehit değerlerinin oluşması bakımından çok önemlidir. Bu nedenle zeytinyağı bazlı in-es yağlara işlemden önce antioksidan ilavesi elde edilen yağın oksidatif ve termal kararlılığın korunması için önemlidir.

PY:ZY (50:50) karışımın in-es sonucunda erime noktası 37,8 °C olarak bulunmuştur. Bu değer insan vücut sıcaklığı düşünüldüğünde ağıza alındığında kolay eriyebilmesi açısından önemlidir. Ayrıca buzdolabı koşulları düşünüldüğünde 10 °C'de % 46.0 katı yağ içermesi elde edilen ürünün sürülebilir yumuşak margarin olarak değerlendirilebileceğini düşündürmektedir. Sonuç olarak, erime noktası ve katı yağ içeriği bakımından uygun nitelikte oksidatif/termal kararlılığı yüksek interesterifiye yağların hazırlanmasında 50:50 oranının uygun olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak, kimyasal yöntem ile interesterifikasyon işlemi için rafine zeytinyağının kullanımı ile özellikle tokoferol ve doymamış yağ asidi içeriği yüksek, trans yağ asidi içermeyen endüstriyel hidrojene ürünlere alternatif ürünler elde edilebilir. Kimyasal yöntem ile zeytinyağının palm kernel olein ile interesterifikasyonu ile üretilen zeytinyağı bazlı yağ ürününün endüstriyel sürülebilir özellikte yumuşak margarin

rinler (spreads), margarin stokları ile şorteninglerin üretiminde kullanılabilir. Bu çalışma sıfır trans interesterifiye yağların hidrojene margarin stoklarına alternatif olarak üretilebileceğini de göstermektedir. Üretilen interesterifiye yağların zeytinyağı ve sıfır trans yağ asidi içermesi ve antioksidan ilavesi ile üretilen ürünlerin gıda endüstrisinde kullanılabilir ticari potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ADHVARYU, A., ERHAN, S.Z., LIU, Z.S. PEREZ, J.M. 2000. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 364: 87-97.
- AKOH, C.C. and MOUSSATA, C.O., 2001. Characterization and oxidative stability of enzymatically produced fish and canola oil-based structured Lipids, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 78, 25-30.
- AKOH, C.C., 2002. Structured lipids. In: *Food lipids, chemistry, nutrition and biotechnology*, second edition, 877-908
- ANDRIKOPOULUS, N. K., KALOGEROPOULUS, N., FALIREA, A., BARBAGIANNI, M.N., 2002. Performance of Virgin Olive Oil and Vegetable Shortening During Domestic Deep- Frying and Pan-frying of Potatoes. *International Journal of Food Science and Technology*, 37(2):177-190.
- AOCS, 2009. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, *6th Edition* American Oil Chemists' Society Method Cc 3-25, Cd 8-53, Ti 1a-64, Cd 19-90, Cd 16b-93.
- BASTURK, A., JAVİDİPOUR, I., BOYACI, İ.H., 2007. Oxidative Stability of Natural and Chemically Interestified Cottonseed, Palm and Soybean Oils. *Journal of Food Lipids*, 14: 170-188.
- BEDDOW, C.G., JAGAİT, C., KELLY, M.J., 2001. Effect of Ascorbyl Palmitate on the Preservation of a-tocopherol in Sunflower Oil, Alone and With Herbs and Spices. *Food Chemistry*, 73: 255-261.
- BONDIOLI, P., 2004. The Preparation of Fatty Acid Esters by means of Catalytic Reactions. *Topics in Catalysis*, Vol, 27 Nos,1-4:77-82.
- CAPRAL-PIRES, P., NUNES, P. A., DIAS-FERREIRA, D., 2008. Synthesis of low caloric structured lipids by lipase-catalysed interesterification of olive oil with caprylic acid. *Journal of Biotechnology* 136S (2008) S717–S742.

- ÇELİK, E.T., 2012. Enzimatik interesterifikasyon yöntemi ile geliştirilen zeytinyağı bazlı yağ ürünlerinin kek ve bisküvi üretiminde kullanılması.Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi. Fen Bil. Enst. Gıda Müh.Anabilim Dalı. 69 s. Ankara.
- ÇİZMECİ, M., 2001. İnteresterifikasyon Yoluyla Kızartma Yağı Üretimi Üzerine Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniv. Fen Bil. Enst. Gıda Müh.Anabilim Dalı. 57 s. Ankara.
- DIRAMAN, H., 2007. Türkiye'nin Farklı Bölgelerinde Çeşitli Sistemlerle Üretilmiş Natürel Zeytinyağlarında Oksidatif Stabilite ve Serbest Asitlik Düzeyi Üzerine Çalışmalar'', Gıda 32 (2):63–74 (2007).
- FECHNER, J., 2005. Bioactive Glasses as a Potential New Class of Anti-Oxidative Ingredients for Personal Care Products. International Journal of Applied Science, 131(4): 1-5.
- HAUMANN, B.F., 1997. Structured Lipids Allow Fat Tailoring, Inform, 8, 1004-1011.
- HRAS, A.R., HADOLİN, M., KNEZ, Z., BAUMAN, D., 2000. Comparison of Anti-oxidative and Synergistic Effects of Rosemary Extract with a-Tokoferol, Ascorbyl Palmitate and Citric Acid in Sunflower Oil. Food Chemistry, 71: 229-233.
- KARABAGİAS, I., C. MİCHOS, A. BADEKA, S. KONTAKOS, I. STRATİS AND M. G. KONTOMİNAS (2013). "Classification of Western Greek virgin olive oils according to geographical origin based on chromatographic, spectroscopic, conventional and chemometric analyses." Food Research International 54(2): 1950-1958.
- KARABULUT, I., 2004. Bitkisel Yağlardan Enzimatik İnteresterifikasyon Yolu ile Anne Süt Yağına Özdeş Yağ Üretimi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 65 s.
- KAYA, S., 2008. Fındık ve Zeytinyağının Oksidatif Stabilitelerinin Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, VAN.

- KAYAHAN, M., 2002. *Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri*, Metu Press, Ankara, 249s.
- KAYAHAN, M., 2003. *Yağ Kimyası*. 1. Basım. ODTÜ Yayıncılık, Ankara. 220.
- KOPRIVNJAK, O., SKEVIN, D., VALIC, S., 2008. The antioxidant capacity and oxidative stability of virgin olive oil enriched with phospholipids. *Food Chemistry* 111 (2008) 121–126
- KOWALSKI, B., TARNOWSKA, K., GRUCZYNSKA E., AND BEKAS, W., 2004. Chemical and Enzymatic Interesterification of a Beef Tallow and Rapeseed Oil Equal-Weight Blend. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106:655-664.
- LAÏ, O.M., GHAZALI, H.M. AND CHONG, C.L., 1998. Effect of Enzymatic Transesterification on the Melting Points of Palm Stearin-Sunflower Oil Mixtures, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 75, 881-886.
- LEE, JEUNG-HEE, JUNG-AH SHIN, JONG-HO LEE, KI-TEAK LEE, 2004. Production of lipase-catalyzed structured lipids from safflower oil with conjugated linoleic acid and oxidation studies with rosemary extracts. *Food Research International* 37 (2004) 967–974
- LEE, K.T. AND AKOH, C.C., 1996. Immobilized Lipase-Catalyzed Production of Structured Lipids with Eicosapentaenoic Acid at Specific Positions, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 73, 611-615.
- LEE, K.T. AND AKOH, C.C., 1998a. Characterization of Enzymatically Synthesized Structured Lipids Containing Eicosapentaenoic, Docosahexaenoic, and Caprylic Acids, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 75, 495-499.
- LEE, K.T. AND AKOH, C.C., 1998b. Solvent-Free Enzymatic Synthesis of Structured Lipids from Peanut Oil and Caprylic Acid in a Stirred Tank Batch Reactor, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 75, 1533-1537.
- LEE, KI-T. AND FOGLIA, T.A., 2000. Synthesis, Purification and Characterization of Structured Lipids Produced from Chicken Fat, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 77, 10, 1027-1034.
- LEE, Y.C., OH, S.W., CHANG, J., KIM, I.H., 2004. Chemical Composition and Oxidative Stability of Safflower Oil Prepared from Safflower Seed Roasted with Different Temperatures. *Food Chemistry*, 84: 1-6.

- Lİ, D., ADHİKARİ, P., SHİN, J. A., 2010. Lipase-catalyzed interesterification of high oleic sunflower oil and fully hydrogenated soybean oil comparison of batch and continuous reactor for production of zero trans shortening fats. *Food Science and Technology* 43 (2010) 458–464
- MAO, J., ZHANG, H., LUO, J., Lİ, L., ZHAO, R., ZHANG, R., LIU, G., 2006. New Method for HPLC Separation and Fluorescence Detection of Malonaldehyde in Normal Human Plasma. *Journal of Chromatography B*, 832: 103-108.
- MU, H., KALO, P., XU, X. AND HOY, C.E., 2000. Chromatographic Methods in the Monitoring of Lipase-catalyzed Interesterification, *European Lipid Science and Technology*, 102, 202-211.
- MUSAVI, 2002. Katalizör Konsantrasyonunun İntersterifikasyon Reaksiyonu Hızına Etkisi. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 63 s.
- MUSAVİ, A., TEKİN, A., KAYA, M., SANAL, I. 2003. Interesterification Kinetics of Soybean Oil. *Journal of Food Lipids*, 10: 277-284.
- NİSSİOTİS, M., TASIÖULA-MARGARİ, M., 2002. Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. *Food Chemistry* 77, 371–376.
- ÖZÇELİK, B., KARADAĞ, A., 2012. Gıda Biyoteknolojisi. Editör: Prof. Dr. Necla Aran, Geliştirilmiş 2. Basım, pp: 343-373, Şubat 2012, ANKARA.
- ÖZKANLI, O., KAYA, A., 2007. Storage Stability of Butter Oils Produced from Sheep's Non- Pasteurized and Pasteurized Milk. *Food Chemistry*, 100: 1026-1031.
- PALLA, CAMILA A., CONSUELO PACHECO, MARÍA E. CARRÍN, 2011. Production of structured lipids by acidolysis with immobilized *Rhizomucor miehei* lipases: Selection of suitable reaction conditions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 76 (2012) 106– 115
- PANDE, G VE AKOH. C. C., 2013. Enzymatic synthesis of trans-free structured margarine fat analogs with high stearate soybean oil and palm stearin and their characterization. *Food Science and Technology* 50 (2013) 232-239.

- QUÍLES, J.L., RAMÍREZ,-TORTOSA, M.C., GOMEZ, J.A., HUERTAS, J.R., MATAIX, J. 2002. Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying. *Food Chemistry*,76(4): 461-468.
- RIBEIRO, A.P.B., BASSO, R.C., GRIMALDI, R., GIOIELLI, L.A., and GONÇALVES, L. A. G., 2009 M., 2001. Effect Of Chemical Interesterification On Physicochemical Properties And Industrial Applications Of Canola Oil And Fully Hydrogenated Cottonseed Oil Blends *Journal of Food Lipids* **16** (2009) 362–381.
- RODRÍGUEZ, A., CASTRO, E., SALINAS, M.C., LÓPEZ R. AND MIRANDA, M., 2001. Interesterification of Tallow and Sunflower Oil. *JAACS*, Vol. 78(8):431-436.
- ROSSELL, J.B., 1986. Classical Analysis of Oils and Fats, In: *Analysis of Oils and Fats* (Editors: Hamilton, R.J., Rossell, J.B.) Elsevier Applied Science Publishers, New York. 1-90.
- ROUSSEAU, D., MARANGONI, A.G., 1999. The Effects of Interesterification on Physical and Sensory Attributes of Butterfat and Butterfat-Canola Oil Spreads. *Food Research International*, 31(5): 381-388.
- SELLAMI, M., FRÍKHA, F., GARGOURI, Y., and MÍLAD, N., 2012. Enzymatic transesterification of palm stearin and olein blends to produce zero-trans margarine fat.<http://www.biomedcentral.com/1472-6750/12/48>
- SENANAYAKE, S.P.J.N., SHAHÍDÍ, F., 2005. Modification of fats and oils via chemical and enzymatic methods. In: *Industrial oil and fat products*, sixth edition, 556-584.
- SERÍBURI, V. AND AKOH, C.C., 1998. Enzymatic Interesterification of Lard and High Oleic Sunflower Oil with *Candida Anthartica* Lipase to Produce Plastic Fats, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 75, 1339-1345.
- SERÍBURI, V. AND AKOH, C.C., 1998a. Enzymatic Transesterification of Triolein and Stearic Acid and Solid Fat Content of Their products, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 75, 511-516.

- SHAHİDİ, F., WANANSUNDARA, U.N., 2002. Methods For Measuring Oxidative Rancidity in Fats and Oils. In: Food Lipids-Chemistry, Nutrition, and Biotechnology (Editors: Akoh, C. C., Min, D.B.) (2 nd ed), Marcel Dekker, Inc., New York. 465-487.
- SİLVA, R. C., LUCIA, N. C., TATYANE, P. P., 2009. The effects of enzymatic interesterification on the physical-chemical properties of blends of lard and soybean oil. Food Science and Technology 42 (2009) 1275–1282
- SİLVA, R. C., SOARES, D. F., LOURENÇO, M. B., 2010. Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. Food Science and Technology 43 (2010) 752–758
- TAN, C.P., CHE MAN, Y.B., SELAMAT, J., YUSOFF, M.S.A., 2002. Comparative Study of Oxidative Stability of Edible Oils by Differential Scanning Calorimetry and Oxidative Stability Index Method. Food Chemistry, 76: 385-389.
- TEKGÜLER, B., 2005. Radikal Göçü Tepkimelerinin(interesterifikasyon) Yağların Oksidatif Tepkimeleri Üzerine Etkileri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Samsun.
- TEKİN, A., 1994. İnteresterifikasyon Tepkimelerinin Yağlardaki Tokoferoller ve Steroller Üzerine Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Ankara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- TIMM-HEINRICH, M., XU, X., NEILSEN N.S. AND JACOBSEN, C., 2003. Oxidative Stability of Structured Lipids Produced from Sunflower Oil and Caprylic Acid. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 105:436-448.
- TURAN, D., YEŞİLÇUBUK, N. Ş., AKOH. C. C., 2012. Enrichment of sn-2 position of hazelnut oil with palmitic acid: Optimization by response surface methodology. Food Science and Technology 50 (2012) 766-772
- TURAN, S., 2006. Enzimatik İnteresterifikasyon Yöntemi ile Üretilen Soya Yağı Bazlı Fonksiyonel Lipidlerde Oksidatif Kararlılığın Belirlenmesi. Hacettepe Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2006.

- TÜFENK, R., 2008. İnteresterifiye Edilmiş Pamuk ve Zeytin Yağlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Ortamındaki Tokoferol ve Karoten İçerikleri ve Oksidatif Stabilitelerinin Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- YANKAH, V.V.AND AKOH, C., 2000. Lipase-catalyzed Acidolysis of Tristearin with Oleic or Caprylic Acids to Produce Structured Lipids, Journal of American Oil Chemists' Society, 77, 495-500.
- YEŞİLÇUBUK, N. Ş., KARAALİ, A., 2008. Gamma-linoleik asit ile zenginleştirilmiş anne sütü yağına benzer yapılandırılmış yağların üretimi. İTÜ dergisi, cilt7, sayı:4 60-71. İstanbul.
- ZAINAL, Z. AND YUSOFF, M.S.A., 1999. Enzymatic İnteresterification of Palm Stearin and Palm Kernel Olein, Journal of American Oil Chemists' Society, 76, 1003-1008.
- ZEİTOUN, M.A.M., NEFF, W.E., LİST, G.R., MOUNTS, T.L., 1993. Physical Properties of İnteresterified Fat Blends. Journal of American Oil Chemists Soceity, 70: 467-471.
- ZUNİN, P., LEARDİ, R., BİSİO, A., 2010. Oxidative stability of virgin olive oil enriched with carnosic acid. Food Research International 43 (2010) 1511-1516

ÖZGEÇMİŞ

01.07.1989 yılında Adana’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 2006 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü’nden 2011 yılında mezun oldu ve 2012 yılında Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Bitkisel Yağ Teknolojisi alanında yüksek lisansa başladı. 2013 yılında Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı bünyesinde Hatay Tarım İl Müdürlüğü’ne atandı. Halen Payas Tarım İlçe Müdürlüğü’nde Gıda Mühendisi olarak görev yapmaktadır.