

Palm Çekirdeği Yağının Hidrojenasyonu Sırasında Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerindeki Değişmelerin Araştırılması*

İhsan KARABULUT

İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Malatya - TÜRKİYE

Muammer KAYAHAN

Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara - TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 03.02.1998

Özet : Palm çekirdeği yağı (palm kernel oil), 165°C'de, 2,5 atm. H₂ basıncında ve nikel katalizör (%0,18) kullanılarak, 100 dakika süreyle kesikli olarak hidrojene edilirken 10 ar dakika arayla alınan örneklerin iyot sayısı, yağ asitleri bileşimi, trans yağ asidi içeriği ve katı yağ miktarlarındaki (SFC:Solid Fat Content) değişimler belirlenmiştir.

Elde edilen bulgulara göre iyot sayısı tepkime süresince düzenli olarak düşüş gösterirken, trans yağ asidi oranında büyük bir artış olduğu belirlenmiştir. Tepkime koşulları, monoenlerden stearik asit oluşumunu artıracak şekilde etkili olmuştur. Trans yağ asitleri ve toplam doymuş yağ asidi oranlarındaki artışla doğru orantılı olarak SFC değerleri yükselmiştir.

Investigation on Changes in Physical and Chemical Properties of Palm Kernel Oil During Hydrogenation

Abstract : Palm kernel oil was hydrogenated discontinuously for a period of 100 min at 165°C and 2,5 atm in the presence of nickel catalyst (%0,18). The changes in iodine number, fatty acid composition, trans fatty acid content and solid fat content during the hydrogenation were investigated for samples taken at 10 min intervals.

According to the findings, while iodine number was gradually decreased during the reaction, trans fatty acid content increased significantly. Reaction conditions had increased effect on stearic acid formation from monoens. Trans fatty acid and total saturated fatty acid amounts increased proportionally with increase in SFC values.

Giriş

Bitkisel yağlar ağırlıklı olarak değişik zincir uzunluğunda ve farklı yapıdaki yağ asitlerinin gliserolle esterleşmesinden meydana gelen trigliserit karışımlarıdır (1). Bu karışımların modifiye edilmesinde önemli bir uygulama olan hidrojenasyon tekniği, doymamış ya da çoklu doymamış yağ asitlerinin çift bağlarına yüksek hidrojen basıncı ve uygun katalizör eşliğinde hidrojenin yerleştirilmesi işlemidir (2, 3).

Hidrojenasyon işlemi ile yağ asidi zinciri üzerinde çift bağların bir kısmı doyurulmakta, doyurulmadan kalan yağ asitleri ise geometrik ve yerel izomerlerine dönüşmektedir (4,5). Sonuçta bu kimyasal oluşumlar ile yağın fiziksel ve kimyasal yapısı değiştirilerek, otoksidasyon ve termal oksidasyona karşı dayanıklı hale

getirilip, tereyağı benzeri margarin elde edilmesi amaçlanmaktadır (1,6,7). Margarin endüstrisinde yağların reolojik özelliklerinin düzeltilmesinde hidrojenasyon önemli bir işlemdir (8).

Hidrojenasyon tepkimeleri sırasında ilk kademeyi, isolen yağ asitlerinin katalizör aktif merkezlerine kemisorbsiyonundan sonra, konjuge yağ asitlerine dönüşmesi oluşturmaktadır (9). Konjuge yağ asitlerinin yine katalizör aktif merkezlerinde her bir çift bağa iki hidrojen atomunun yerleşerek doyduğu aşama ise, hidrojenasyonun ikinci kademesini oluşturur. Bu arada ortamda doymadan kalan yağ asitlerinde, bir yandan geometrik izomerizasyon sonucu cis formdakiler trans forma dönüşürken, diğer yandan da oluşan yerel izomeriye bağlı olarak çift bağların değişik karbon

* Bu çalışma Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 02.10.1997 tarihinde kabul edilen ve İnönü Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen İ.Ü.A.F.97/13 proje numaralı yüksek lisans tezinden hazırlanmıştır.

atomlarında yer aldığı ve çoğunluğu monoenik olmak üzere yerel izomeri gösteren yağ asitleri oluşmaktadır (10).

Hidrojenasyon işlemi son ürünün özellikleri bir çok etkene bağlı olarak değişmektedir. Bu etkenleri katalizör tipi ve miktarı, karıştırma şekli ve hızı, hidrojen basıncı ve işlem sıcaklığı şeklinde saymak mümkündür. Bu etmenler arasında katalizör tipi oldukça önemli olup, günümüzde yemeklik yağların hidrojenasyonunda inert bir maddeye emdirilmiş aktif nikel yaygın olarak kullanılmaktadır (1).

Yemeklik yağların hidrojenasyon işlemiyle katılaştırılması işlemi doymamış yağ asitleri katalizör eşliğinde doyurularak daha yüksek derecede ergiyen ürünlerin elde edilmesi amaçlanırken tepkime sonuna kadar yürütülmez, yani sıfır iyot değeri istenmez (10). Bunun yerine kısmi veya seçici hidrojenasyon tekniklerinden birinden yararlanılmaktadır. Kısmi hidrojenasyonda, ürün belirli iyot değerine kadar doyurulmakta, seçici hidrojenasyonda ise, belirli bir iyot değeri amaçlanırken aynı zamanda polienik yağ asitlerinin mümkün olduğu kadar monoenik yağ asitlerine dönüşmesini ve bu sırada monoenik yağ asitlerinin de mümkün olduğunca doymamasını sağlayan koşullar yaratılmaya çalışılmaktadır (11).

Bitkisel yağlar sözkonusu olduğunda doyurma tepkimesinden en fazla doymamış yapıdaki yağ asitleri etkilenmektedir. Bilinen yemeklik bitkisel yağlarda en fazla bulunan doymamış yağ asitleri oleik, linoleik ve linolenik asitlerdir. Bunlardan linoleik asit vucuttaki yadsınamayan işlevleri ve bu nedenle hazır olarak dışarıdan alınma zorunluluğu nedeniyle esansiyel özellik taşıırken, oleik asit te vucutta iyi huylu kolesterol olarak bilinen HDL nin (High Density Lipoprotein) sentezinde rol oynamaktadır. Buna bağlı olarak hidrojenasyon sonucu elde edilen katı yağlar margarine işlenirken, bir yandan bu yağ asitlerini fazlaca içeren yağlarla paçal yapılmakta, diğer yandan da üretimlerinde seçici koşullar yaratılarak, özellikle oleik asit korunmaya çalışılmaktadır (7).

Bir çok çalışmada doymuş yağ asitlerinin kan kolesterol değerlerini yükselttiği, tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinin ise kan kolesterol değerlerini düşürdüğü gösterilmiş ve kişilerin diyetlerini bu yönde değiştirmeleri önerilmiştir (12). Bu öneriler doğrultusunda bir çok insan son yıllarda hayvansal yağlar yerine bitki kaynaklı yağları tüketmeye yönelmiştir (13). Ancak bitkisel yağların oda sıcaklığında sıvı halde bulunması kullanım alanlarını kısıtladığından, bu yağların istenilen sertlik ve

plastisite (şekil verilebilme özelliği) gibi fiziksel özelliklere sahip ürünlere dönüştürülmesi ve hidrojene edilerek, margarin şeklinde tüketilmesi yaygınlaşmıştır (14, 15, 16, 17).

Gerek margarinini hammadde olarak kullanan bisküvi, çikolata gibi alt sektörlerin kaliteli ürün üretebilmeleri ve gerekse margarinini doğrudan gıda olarak tüketen tüketicilerin sağlığına ve damak zevkine hitap edebilmesi için margarin üretim yöntemlerinden olan hidrojenasyon işleminin tepkime mekanizması iyi araştırılmalıdır. Ancak bu konudaki veriler saptandıktan sonra kaliteli mamül üretimine yönelik işlem koşullarını belirlemek olasıdır. Bu nedenle öngörülen bu çalışmada palm çekirdeği yağının hidrojenasyonu sırasında belirli zaman dilimlerinde alınan örneklerde belirlenen veriler üzerinden hareketle, hidrojenasyon tepkimesi izlenmeye çalışılmıştır.

Materyal ve Metot

Materyal

Çalışmada materyal olarak, asitliği giderilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş palm çekirdeği yağı kullanılmıştır. Hidrojenasyon işlemi özel sektöre ait tesislerde, 16-18 ton kapasiteli kesikli reaktörde, 165°C sıcaklıkta, 2,5 atm H₂ basıncında ve nikel katalizörü (%0,18) eşliğinde 100 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. İlk örnek, yağın reaktöre alınarak katalizör ilave edildiği ve hidrojen gazının verilip, reaktör ısıtılmaya başlandığı anda, diğer örnekler ise her 10 dakikada bir alınmıştır.

Metod

- İyot sayısı wijs yöntemine göre TS 894 (18) ve TS 896'da (19) belirtildiği şekilde belirlenmiştir.

- AOCs (Cd. 1-26) resmi metodu uygulanarak yağ asitlerinin metil esterleri oluşturulmuştur (20). Yağların % trans yağ asidi içerikleri, DGF (Alman Yağ Bilimcileri Cemiyeti) tarafından önerildiği gibi, toplam doymamış yağ asitlerindeki % trans yağ asidi olarak hesaplanmıştır.

Yağ asidi metil esterleri Hewlett - Packard 6890 series II gaz - sıvı kromatografisinde, alev iyonizasyon (FID) dedektörü kullanılarak analiz edilmiştir. 50 m kolon uzunluğu X 0,23 mm iç çapındaki kapiler kolona izotermal koşullarda 0,1 ml enjekte edilmiştir. Diğer çalışma koşulları ise şu şekildedir;

Likid faz : CP Sil 88, injeksiyon sıcaklığı : 250°C, kolon sıcaklığı : 175°C, taşıyıcı gaz : He, iç basınç: 2,3 bar.

- Katı yağ miktarı (SFC), pulsed nuclear magnetic resonance (p-NMR) ile Bruker PC / 20 serisi NMR cihazı (Minispec) kullanılarak ölçülmüştür. I.U.P.A.C. 2, 50 resmi metodu (21) ile SFC belirlenmiş olup, ölçümler 20°C , 30°C ve 35°C 'lerde yapılmıştır.

- İyot sayısı ile hidrojenasyon süresi arasındaki korelasyon katsayısı, SPSS bilgisayar programı kullanılarak Düzgüneş ve ark.'na (22) göre belirlenmiştir.

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Hidrojenasyon Sırasında Yağ Asitleri Bileşimi ve Trans Yağ Asitlerinde Meydana Gelen Değişmeler

Organik bileşiklerde trans form cis forma kıyasla daha yüksek ergime noktasına sahip olduğu için, elde edilecek üründe trans form oluşumu arzulan katılığın sağlanmasına yardımcı olmaktadır. Bu nedenle yakın bir geçmişe kadar, margarin üretimi için kullanılacak katı yağlarda mümkün olduğunca trans formda yağ asidi bulunmasına özen gösterilirdi (7). Ancak son yıllarda trans asitlerin vücut metabolizmasında arteriosklerozise neden olan toplam ve LDL-kolesterol seviyelerini yükseltici etkilerinin doymuş yağ asitlerinkinden farksız olduğu belirlenmiştir (15, 23).

Gündüç ve Kavas'ın bildirdiğine göre (13) Willet vd, yetişkin kadınlarda trans yağ asidi alımıyla koroner kalp hastalığı riski arasında pozitif bir ilişki bulmuşlardır. Toplam izomer alımıyla ilgili bu pozitif ilişkinin geniş getiren hayvan kaynaklarından alınan izomerden çok, kısmi hidrojene edilen bitkisel yağların tüketimi ile ilgili olduğu bildirilmiştir.

Tablo 1'de görüldüğü gibi palm çekirdeği yağında karakteristik olarak laurik asit (C₁₂) % 43,8, miristik asit (C₁₄) % 16,3 ve palmitik asit (C₁₆) % 10,1 oranlarında bulunmaktadır. Bu üç yağ asitinin toplamının %70,2 olması bu yağa özgü plastisite gösteren doğal katılığın oluşmasında oldukça etkilidir. Tespit edilen bu değerler Nas ve ark.'nın (24) bildirdiği sınırlar içerisinde. Çok az miktardaki cis linolenik asit (C_{18:3}) miktarı, 50.dakikadan itibaren tamamen trans linolenik asite ve bir kısmı da doyararak cis ve trans linoleik asite dönüşmüştür. Yine bu dakikadan itibaren cis ve trans linoleik asit, cis ve trans oleik asite dönüşmeye başlamıştır. İşlem başlangıcında cis ve trans oleik asit toplamı % 19,7 iken, tepkime sonunda % 1,8 değerine düşmüştür. Tepkime koşulları monoenlerden stearik asit oluşumunu artıracak şekilde etkili olmuştur. Trans oleik asit miktarı 60. dakikaya kadar artarken bu dakikada % 5,3 değerine ulaşmış ve bundan sonra hızla stearik asite (C_{18:0}) dönüşerek işlem

Tablo 1. Palm çekirdeği yağının yağ asidi kompozisyonunun ve trans yağ asidi içeriğinin hidrojenasyon süresiyle değişimi.

SÜRE (DK)	Y A Ğ A S İ T L E R İ (%)													Trans Yağ Asitleri*	Toplam Doymuş Yağ Asidi	Toplam Duyunmuş Yağ Asidi
	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C _{18:0}	C _{18:1} Trans	C _{18:1} Cis	C _{18:2} Trans	C _{18:2} Cis	C _{18:3} Cis	C ₂₀				
0**	2.2	2.6	43.8	16.2	10.1	2.4	0.1	19.6	-	2.9	0.1	0.1	0.44	77.3	22.7	
10***	2.2	2.6	43.7	16.3	10.1	2.7	0.2	18.9	-	3.0	0.2	0.1	0.89	77.7	22.3	
20	2.2	2.6	43.8	16.3	10.1	3.1	0.5	18.1	0.1	3.0	0.1	0.1	2.29	78.2	21.8	
30	2.2	2.6	43.8	16.3	10.1	4.4	1.4	16.5	0.2	2.2	0.1	0.2	7.84	79.6	20.4	
40	2.2	2.6	43.6	16.3	10.1	7.2	3.7	13.2	0.3	0.5	0.1	0.2	22.47	82.2	17.8	
50	2.2	2.6	43.8	16.3	10.0	10.4	5.2	9.1	0.1	0.1	-	0.2	36.55	85.5	14.5	
60	2.2	2.6	43.6	16.3	10.0	14.7	5.3	5.0	-	0.1	-	0.2	50.96	89.6	10.4	
70	2.2	2.6	43.8	16.3	10.1	18.0	4.3	2.3	-	0.1	-	0.3	64.17	93.4	6.7	
80	2.2	2.6	43.8	16.4	10.1	22.0	1.8	0.8	-	-	-	0.3	66.66	97.4	2.6	
90	2.2	2.6	43.8	16.4	10.1	22.4	1.5	0.5	-	0.1	-	0.3	68.18	97.8	2.2	
100	2.2	2.7	43.8	16.3	10.0	22.8	1.3	0.5	-	0.1	-	0.3	68.42	98.1	1.9	

* DGF (Alman Yağ Bilimcileri Cemiyeti) tarafından uygulandığı gibi, yağda toplam doymamış yağ asitlerindeki trans yağ asitleri olarak hesaplanmıştır.

** Rafine palm çekirdeği yağı

*** 80°C'de H₂ gazı verilmeye başlandığında alınan palm çekirdeği yağı

sonundaki doymamış yağ içerisinde belirtilen toplam trans yağ asitlerinin oranının sabitlendiği % 68,42 değerinde işleme son verilmiştir. Doyma tepkimesinin sonucu olarak stearik asit oranı başlangıca kıyasla % 20,4 oranında artmıştır. Bu artış monoik asitlerin % 18,9 ve dienik asitlerin % 2,8 oranında doyurulmasıyla sağlanmıştır.

Yapılan araştırmalarda, hidrojenasyon işlemi sırasında yağda doyurulmadan kalan bileşiklerin 1/3' ü cis formda kalırken, 2/3'ü trans formu oluşturacak şekilde tepkimenin dengeye ulaştığı belirtilmiştir (25). % 68,42' lik değer yağdaki toplam doymamış yağ asitlerinin 2/3' sine eşdeğerdir ve literatürde belirtilen sonuca uygundur. Şekil 2.,3.,4.'te bu sonuçlar açıkça görülebilmektedir. Yağ başlangıç değerine kıyasla yaklaşık 20 birim doyurularak, doymadan kalan yağ asitlerinin oranı % 1,9 gibi oldukça düşük bir değer almıştır. Diğer bir anlatımla yağın tamamına yakın kısmı doyurulmuştur (Tablo 1, Şekil 4). Çünkü daha önce de değinildiği gibi yağın doğal bileşiminde kısa ve orta zincir uzunluğundaki yağ asitleri toplamının yüksek olması (% 74,9), plastisite yönünden olumsuz etki yaratan % 22,8 oranındaki stearik asitin bu etkisini büyük ölçüde engellemektedir.

Hidrojenasyon Sırasında İyot Sayısında Meydana Gelen Değişmeler

İyot sayısı, yağlarda doymamışlık derecesini gösteren bir kriterdir. Aynı zamanda yağların tanınmasında ve hidrojenasyonun bitiş zamanının ayarlanmasında göz önüne alınır.

Yemeklik yağa işlenecek yağların hidrojenasyonunda hiç bir zaman tam bir doyurma işlemi uygulanmamakta (10) ve arzulanan ergime noktasına ulaşmak için iyot sayısının belirli bir değere kadar düşürülmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle reaksiyonun izlenmesi açısından iyot sayısı önemli bir kriter olarak kullanılmaktadır (7).

Hidrojenasyonun daha ileri aşamalarında, yağın doymuş yağ asidi yüzdesi, yağın iyot sayısına bağlı basit bir fonksiyonu haline gelir. Böylece yağın konsistensine bağlı bütün karakteristikleri, iyot sayısı ile tahmin edilebilir. Bir yağın hidrojenasyonunda en fazla değişime uğrayan özelliği iyot sayısıdır. Absorbe edilen hidrojenle, iyot sayısı doğru orantılı olarak azalmaktadır (26).

İncelenen örneklerde iyot sayısı, oluşan doyma tepkimesine bağlı olarak hidrojenasyon işlemi boyunca düzenli bir düşüş göstermiş ve zamana göre doğrusal bir değişim gösterdiği saptanmıştır. Yapılan çalışmalarda,

hidrojenasyon işleminde zamana karşı iyot sayısındaki azalmanın birinci dereceden tepkime kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir (27).

Tablo 2 ve Şekil 1'de görüldüğü gibi, iyot sayısı 37,7 olan palm çekirdeği yağının iyot sayısı düzenli bir şekilde azalarak 6,1 değerine kadar düşmüştür. İyot sayısı ile hidrojenasyon süresi arasındaki korelasyon katsayısı $r = -0,9511$ olarak hesaplanmıştır. Palm çekirdeği yağının iyot sayısının bu derecede düşük olmasının nedeni, iyot bağlayabilecek özellikteki doymamış yağ asitleri (oleik, linoleik ve linolenik asitler) miktarının düşük olmasıdır (Tablo 1). Hidrojene palm çekirdeği yağı üzerinde çalışan araştırmacıların (28) belirlediği iyot sayısı aralığının biraz altında kalan iyot sayısı değerleri elde edilmiştir.

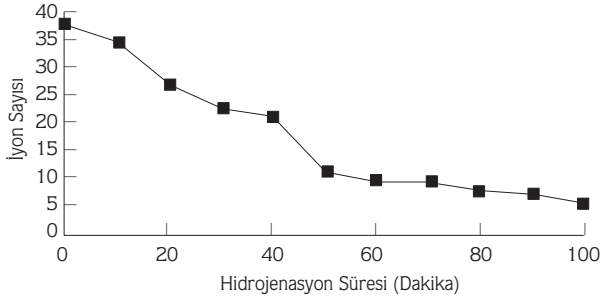
Margarin paçalında kullanılacak hidrojene edilmiş yağlardaki iyot sayısı değerinin belirli bir sınırdan çok, üretilecek margarinde ulaşılmak istenen konsistens ve plastisiteye göre saptandığı söylenebilir. Nitekim %79,1 oranında orta zincir uzunluğunda ($C_{12} - C_{16}$) yağ asitleri ile %4,8 oranında kısa zincirli ($C_8 - C_{10}$) yağ asitleri bulunduğundan, iyot sayısı 6,1 değerine düşürülmüştür. Yine aynı nedenle yağın katılığını son derece artıran stearik asit miktarının %2,4 ten, %22,8 e yükselmeye izin verilmiştir. Çünkü margarinlerin plastisitesini kısa ve orta zincir uzunluğundaki yağ asitlerinin olumlu yönde etkilediği Alman Yağ Kimyacıları Cemiyeti'nce ifade edilmektedir (9).

Tablo 2. Palm çekirdeği yağının iyot sayısı ve katı yağ miktarlarının (%) hidrojenasyon süresiyle değişimi.

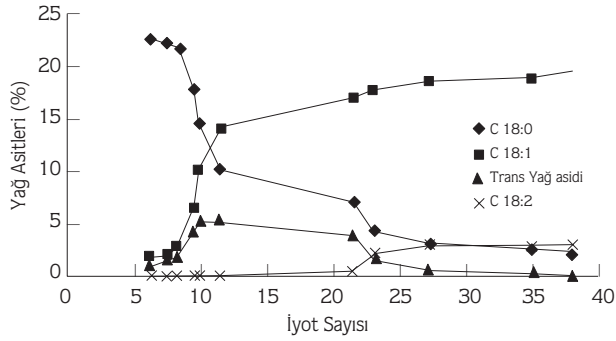
SÜRE (Dakika)	İYOT SAYISI	KATI YAĞ MİKTARI (%)		
		20°C	30°C	35°C
0*	37,7	39.3	0	0
10**	34,6	40.9	0	0
20	27,0	42.1	0	0
30	22,9	44.6	0	0
40	21,3	54.0	0.1	0
50	11,3	64.1	4.6	0
60	9,7	74.8	12.4	2.3
70	9,4	80.5	19.7	5.1
80	8,0	83.9	25.4	7.5
90	7,3	84.9	30.0	9.9
100	6,1	85.8	31.8	11.2

* Rafine yağ örneği

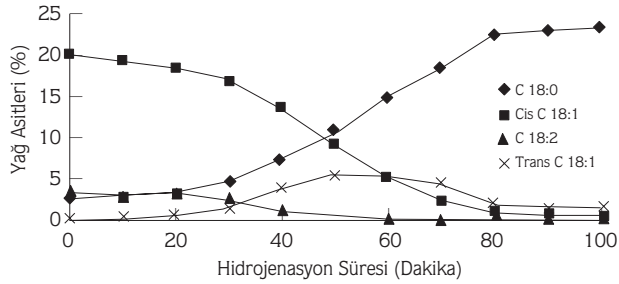
** H₂ gazı verilmeye başlandığında alınan yağ



Şekil 1. Palm çekirdeği yağının iyot sayısında hidrojenasyon süresine bağlı olarak meydana gelen değişime.



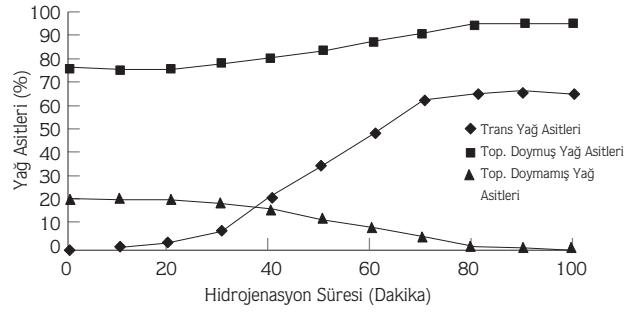
Şekil 2. Palm çekirdeği yağının hidrojenasyonu süresince iyot sayısının yağ asitlerinin oranlarına göre değişimi.



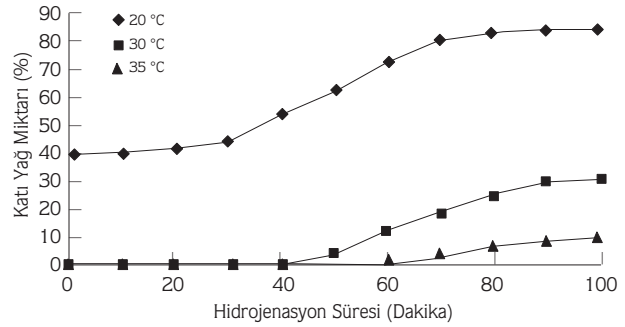
Şekil 3. Palm çekirdeği yağının hidrojenasyonu süresince başlıca yağ asitlerinde meydana gelen değişiklikler.

Hidrojenasyon Sırasında Katı Yağ Oranlarında (SFC) Meydana Gelen Değişmeler

Sertleştirilmiş yağların konsistens ve plastisiteleri ve bunların sıcaklığa göre gösterdiği değişiklikler, yağı oluşturan sıvı ve katı yağ miktarlarına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. NMR metodu, dilatometrinin yerini alan ve gıda endüstrisinde katı fraksiyon oranının belirlenmesinde



Şekil 4. Palm çekirdeği yağının trans yağ asitleri, toplam doymuş yağ asitleri ve toplam doymamış yağ asitlerinde hidrojenasyon süresine bağlı olarak meydana gelen değişimler.



Şekil 5. Palm çekirdeği yağının katı yağ miktarının hidrojenasyon süresiyle değişimi.

kullanılan yeni bir tekniktir. Günümüzde NMR cihazları doğrudan SFC'yi verebilmektedir. Bu nedenle yöntem, çok hızlı bir şekilde üretim aşamasındaki kalite kontrolü için yaygın olarak kullanılmaktadır (29).

NMR ile belirlenen katı yağ oranları N değeri ile sembolize edildiğinde N_{20} değeri, 20°C'deki katı oranını ve margarinin sertliğini ifade etmekte, N_{30} ve N_{35} değerleri de margarinin tadım veya ağızda erime özelliği hakkında fikir vermektedir (30).

Toplam doymuş yağ asitlerinin ve trans yağ asitlerinin yüksekliğine bağlı olarak katı yağ miktarı yükselmektedir. Yine aynı şekilde bileşimde yüksek sayıda karbon atomu içeren, uzun zincirli yağ asitlerinin varlığı katı fraksiyon oranını artırmaktadır. Buna karşın, doymamış yağ asitlerinin varlığı ve içermiş oldukları çift bağların sayısı ile bu oran arasında ters bir ilişki söz konusudur.

Hidrojenasyon bitiminde, palm çekirdeği yağında 20°C'de % 85,8'lik bir katı fraksiyon oranının elde edilmesinde (Tablo 2), toplam doymuş yağ asidi oranının

% 98.1 değerini almasının (Tablo 1) rolü büyüktür. Şekil 5'de palm çekirdeği yağının katı fraksiyon oranlarının hidrojenasyon süresine bağlı grafiksel değişimi verilmiş olup, üç farklı sıcaklık derecesinde tespit edilen katı fraksiyon oranları, hidrojenasyon süreleriyle doğru orantılı bir şekilde artış göstermektedir.

Aynı metod izlenerek yapılan bir çalışmada, 220 °C sıcaklıkta ve 2,5 atm basınçta 100 dakika süreyle hidrojene edilen soya yağında hidrojenasyon sonunda 20 °C, 30 °C ve 35 °C'lerdeki katı yağ oranları sırasıyla % 36,8, % 10,4 ve % 3,0 olarak bulunmuştur (31). Ancak, palm çekirdeği yağının hidrojenasyonu sonunda elde edilen yağ, daha yüksek katı yağ miktarlarına sahiptir (Tablo 2). Bu nedenle margarin sanayiinde sertleştirilmiş yağlarla sıvı yağlar arasında yapılan paçal işleminde palm çekirdeği yağının kullanımı avantajlı olmaktadır.

Sonuç

Palm çekirdeği yağının iyot sayısının hidrojenasyon işlemi ile düzenli bir şekilde 37,7 ' den 6,1'e, düştüğü gözlenmiştir. Belirli iyot değerine ulaşıldığında işleme son

verilmişse de, esas olarak bu verinin tek başına yeterli olmayacağı, bu arada yağların katı yağ miktarlarına ait değerlerden de yararlanılması gerektiği anlaşılmaktadır.

Margarin üretimine esas katı yağ paçalarına katılacak yağların hazırlanmasında, yağların yağ asitleri bileşimi, zincir uzunluğu ve zincir yapısı gibi özelliklerinden yararlanılmaktadır. Palm çekirdeği yağında, yağın tamamına yakın kısmı doyurularak yüksek miktarda stearik asit oluşumu gerçekleştirilmiştir. Ancak bunun plastisite üzerine olan olumsuz etkisi, yağdaki küçük ve orta zincirli yağ asitleri toplamının yüksek olması nedeni ile engellenmektedir.

Palm çekirdeği yağında trans yağ asidi ve doymuş yağ asidi oranının fazlalığı sayesinde, yağın tamamının oda sıcaklığında katı formda olması sağlanmıştır. Özellikle 35°C' deki katı yağ oranlarının oldukça düşük tutulması, margarinlerin üretiminde vücut sıcaklığında sıvı formda olması ile sindirilebilirlik arasında ilişkinin özenle dikkate alındığı belirlenmiştir. Bu nedenle palm çekirdeği yağı, farklı kesimlerdeki tüketici isteğine uygun, değişik margarin formülasyonları için katı faz olarak kullanılabilir özelliklere sahiptir.

Kaynaklar

1. Chu, Y.H. and Lin, L.H., An Evaluation of Commercial Nickel Catalysts. J. Amer. Oil Chem. Soc. 68 : 9 680 - 683, 1991.
2. Lee, F. A., Basic Food Chemistry.(2 nd Ed.) Avi Publishing Company Inc. Westport, Connecticut, 1983.
3. Troisi, R., Willet, W. C. and Weiss, S. T., Trans Fatty Acid Intake in Relation to Serum Lipid Concentrations in Adult Men. The American Journal of Clinical Nutrition. 56 : 1019 - 1024, 1992.
4. Dutton, H. J., Hydrogenation of Fats and It's Significance. The American Oil Chemists' Society. Champaign. IL, 1979.
5. Beare - Rogers, J. L., Trans and Positional Isomers of Common Fatty Acids. Advances in Nutritional Resarch. 5, 171. Plenum Press, New York, 1992.
6. Coenen, J. W. E., Hydrogenation of Edible Oils. J. Amer. Oil Chem. Soc. 3. 382 - 388, 1976.
7. Kayahan, M., Tekin, A., Javidipour, I., Küçük, M. ve Karabacak, H.,Soya Yağının Bazı Kimyasal Özellikleri Üzerine Hidrojenasyonun Etkisi.Türk Tarım ve Ormanlık Dergisi (Basımda), 1996.
8. Khaloui, M., Tutledge, D. and Ducauze, C. J., Monitoring Hydrogenation in the Margarine Industry by Low Resolution Pulsed NMR. J. Sci.Food Agriculture, 53 : 389 - 393, 1990.
9. Anonymous, Die Hydrierung von Fetten. Gemeinschaftsarbeit der Deutschen Gessellschaft für Fett Wissenschaft e.v.DGF. Sonderdruck aus Fette Seifen Anstrich., 78, 385 (1976), 79, 181. 465 (1977), 80, 1,(1978). Industrieverlag von Hernhausen K. G., Hamburg 11,44, 1982.
10. Baltes, J., Hydrierung (Haertung). Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. 196 - 210, 1975.
11. Kayahan, M. ve Tekin, A., Türkiye'de Üretilen Bazı Margarinlerdeki Trans Yağ Asitleri ve Konjuge Yağ Asitleri Miktarları Üzerine Araştırma. Gıda, 19 (3), 147 - 153, 1994.
12. Ncep, Report of the Expert Panel on Population Strategies for Blood Cholesterol Reduction ; Executive Summary. Archives of International Medicine. 151 : 1071 - 1084, 1991.
13. Gündüç, N. ve Kavas, A., Trans Yağ Asitleri, Çeşitli Gıdalarda Bulunma Oranları ve Beslenme ve Sağlık Üzerine Etkileri. Gıda, Aralık, 28 - 32, 1995.
14. Enig, M. G., Pallansch, L. A., Jampugna, J. and Keeney, M., Fatty Acid Composition of the Fat in Selected Food Items with Emphasis on Trans Components. J. Amer. Oil Chem. Soc. 60 : 10, 1788 - 1795, 1983.

15. Mensink, R. P. and Katan, M. B., Effect of Dietary Trans Fatty Acids on High Density and Low Density Lipoprotein Cholesterol Levels in Health Subjects. *New England Journal of Medicine*. 32 : 439 - 445, 1990.
16. Moustafa, A., Hydrogenation and Margarine Formulation. *Economics Nutritional and Technical Aspects of Oilseeds and Edible Oils (seminar)*, İstanbul, 1990.
17. Ratnayake, W. M. N., Hollywood, R. and Ogrady, E., Fatty Acids in Canadian Margarines. *Canadian Inst. of Food Science and Technology Journal*.24 : 1 / 2, 81 - 86, 1991.
18. Anonymous, Yemeklik Bitkisel Yağlar Muayene Metodları Standardı. (TS 894).UDK 665.14.543, 1 - 17, 1975.
19. Anonymous, Yemeklik Bitkisel Yağlar Muayene Metodları Standardı. (TS 896). UDK 664.34, 1 - 2, 1977.
20. Walker, R. O., Official Methods and Recommended Practises of the American Oil Chemists' Society Vol.1. Champaign, 1980.
21. Anonymous, Standart Methods of the Oils and Fats, Division of the I.U.P.A.C., 5 th.Ed. Butterworths Scientific Publications. London, 1964.
22. Düzgüneş, O.,Kesici, T. ve Gürbüz, F.,İstatistik Metodları I. Ankara Üniv. Ziraat Fakültesi Yayınları : 861,Ankara, 1983.
23. Zock, P. L., and Katan, M. B., Hydrogenation Alternatives : Effect of Trans Fatty Acids and Stearic Acid Versus Linoleic Acid on Serum Lipids and Lipoproteins in Humans. *J.Lipids Res*. 33, 399 - 410, 1992.
24. Nas, S.,Gökalp, H. Y. ve Ünsal, M., Bitkisel Yağ Teknolojisi. Atatürk Üniv. Yay. No : 723, 1992.
25. Kaufmann, H. P., Die Isomeri der Fettsaeuren, Analyse der Fette und Fettprodukte. I.Teil, Springer - Verlag, 121 - 131, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.
26. Alpaslan, M., Kahvaltılık Margarin Üretiminde Hidrojenasyon İşlemiyle Yağların Bileşiminde Meydana Gelen Bazı Değişmeler. *Gıda (Basımda)* 1996.
27. Krisnaiah, D. and Sarkar, S., Kinetics of Liquid Phase Hydrogenation of Cottonseed Oil with Nickel Catalysts. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 67: 4, 233 - 238, 1990.
28. Deman, L. and Deman, J.M., Trisaturates in the Hydrogenation of Canola Oil with a Commercial Nickel Catalyst. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 62 : 4, 703 -705, 1985.
29. Timms, R. E. and Goh, E. M., Comparasion of Determination of Solid Fat Content by NMR and Dilatometry (SFI),Paper. Presented at AOCS Annual Meeting, May, 1986.
30. Şimşek, O., Alpaslan, M. ve Pehlivan, H., Trakya Bölgesinde Satılan Kahvaltılık Margarin ve Kahvaltılık Tereyağlarındaki Katı Yağ Oranları (NMR) ile Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Bir Araştırma. *Tekirdağ Ziraat Fak. Dergisi*. Yıl 3, 1, 1996.
31. Karabulut, İ.,Sıvı Yağların Hidrojenasyonunda Yağ Asitleri Bileşimi ve Katı Fraksiyon Oranlarındaki (SFC) Değişimler Üzerinde Çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniv.,Fen Bil. Ens.,Gıda Müh. Anabilim Dalı, Ankara, 1997.