

YAĞLARDA (Trigliseridlerde) ASİT KÖKLERİNİN YER DEĞİŞİMİ (*)

Doç. Dr. Muammer KAYAHAN

E. Ü. Gıda Fakültesi
Bornova - İzmir

I. TEPKİMENİN MEKANİZMASI VE KİNETİĞİ

GİRİŞ

Kimyasal ve teknolojik açıdan, gliseridlerde asit köklerinin yer değişimi, hammadde olarak seçilen yağ veya karışımlarının fiziksel özelliklerini dilenen yönde değiştirmek için yararlanılan bir tepkimedir. Ancak gliseridlerin yapıtaşlarında (gliserin ve yağ asitleri) kimyasal bir dönüşümün oluşmadığı (BALTES, 1975) bu tepkime, ortamda tek değerli alkollerin de bulunması halinde, sadece asit köklerinin yer değişimi düzeyinde kalmamakta, moleküller arası alkol köklerinin yer değişimi de söz konusu olmaktadır (KAUFMANN-1958).

Yemeklik yağ sanayiinde geliştirilmiş kimi yöntemler sıvı yağların ergime noktalarını yükselterek, birinci derecede onların dayanıklılık ve kullanılabilirliklerini artırmayı amaçlarsa da, beslenme fizyolojisi ilkeleri de yağların doğal yapıtaşlarından biyolojik etkinliği yüksek kimi komponentlerin en yüksek oranda korunmasını öngörmektedir. Nitekim yağların kullanılabilirliğini artırmak amacıyla geliştirilmiş olan sıvı yağların hidrojenle sertleştirilmesi tekniği, yüksek doymamışlık gösteren yağlarda oksidatif bozulma sorununu büyük ölçüde çözüme ulaştırmıştır. Ancak, özellikle kısmi hidrojenasyon yöntemi ile üretilen yarı sertleştirilmiş yağlarda, tad ve besleme değeri yönünden kimi yeni sorunları da birlikte getirmiştir. (KAYAHAN-1978)

Çünkü günümüzde gıda maddesi ve buna ait besin değeri kavramı yeni boyutlar kazandığından, yağların sadece enerji kaynağı olarak kabul edilmemesi, bu temel görev yanında sağlıklı beslenme açısından sindirilebilme yeteneği ve içerdiği vitamin ve biyolojik etkin ki-

mi komponentlerin nitelik ve niceliği gibi kimi esensiel niteliklerinde dikkate alınması, yağ teknolojisi alanında geliştirilen yöntemlerin değerlendirilmesinde yeni ölçütlerin doğmasına neden olmuştur.

Bu nedenle günümüzde biyolojik değerin en yüksek düzeyde korunduğu, çift bağların selektif hidrojenasyonu (KAYAHAN - 1978) veya gliseridlerdeki asit köklerinin yer değişimi tepkimelerine dayalı olarak geliştirilen yöntemler modern beslenme fizyolojisi ilkelerine cevap verebilen ileri bir teknoloji olarak değerlendirilmelidir. Hele WACHS (1964) tarafından belirtildiği gibi, sıvı yağların bu yöntemle vücut sıcaklığına yakın sıcaklıkta ergiyen yağlara dönüştürülmesinde, hidrojene edilmiş yağlarda olduğu gibi, isomer yağasitlerinin ve üretilen sertleştirilmiş yağlarda hidrojenasyon tadının oluşmaması, tüketilebilirlik düzeyi yüksek ürün elde edilmesine olanak tanımaktadır. Tüm bu özellikler yanında yağların sindirilebilme yetenekleri üzerine yağ asitlerinin trigliserit molekülündeki yerleşimlerinde büyük ölçüde etkili olduğu düşünülürse (Wachs-1964) asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri sonucu yağların sindirilebilme yeteneklerinin artırılabilirliği de anlaşılmaktadır.

Yağ veya yağ karışımlarının fiziksel niteliklerine, bunları oluşturan trigliseridlerdeki asit kökleri yer değişiminin ne denli etkili olduğunun anlaşılabilmesi için, yağların fiziksel

* Gliseridlerde katalitik veya katalize edilmeksizin oluşabilen asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri, molekül içi veya moleküller arasında oluşabilmekte ve uluslararası literatürlerde *interesterification* veya *umesterung* olarak adlandırılmaktadır.

özellikleri ile yağların yapı taşları durumunda-ki yağasitleri ve bu yağasitlerinin trigliseridlerdeki dağılımları arasındaki ilişkilerin bilinmesi gerekir.

Günümüze değin yağ kimyası alanında yapılan sayısız çalışmalar, bir yağı oluşturan yağasitlerinin nitelik ve nicelikleri ile bu yağın fiziksel nitelikleri ve özellikle ergime dereceleri arasındaki ilişkileri, genelde ve özet olarak aşağıdaki şekilde saptamışlardır.

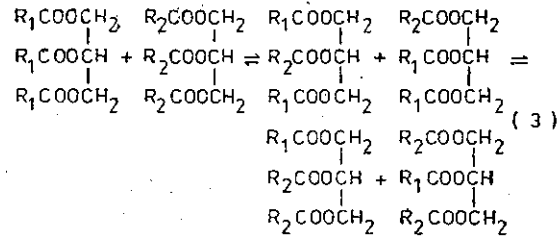
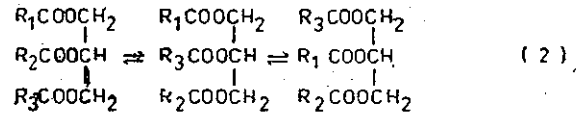
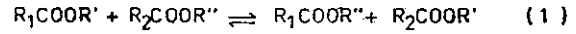
- Her iki grupta doymuş veya aynı derecede doymamış olmak koşulu ile, kısa zincirli yağasitlerinden oluşmuş yağlar, uzun zincirli yağasitlerinden oluşmuş yağlara kıyasla daha düşük sıcaklık derecelerinde ergirler.
- Doymamış yağasitlerince zengin olan yağlar, doymuş yağasitlerince zengin olanlara kıyasla daha düşük sıcaklık derecelerinde ergirler ve normal oda sıcaklığında genellikle sıvıdırlar.
- Aynı zincir uzunluğu ve doymamışlık derecesinde olmak koşulu ile CİS-formdaki asitlerden oluşmuş yağlar, TRANS-formdaki asitlerden oluşmuş yağlara kıyasla daha düşük sıcaklık derecesinde ergirler.

Ancak bir yağın fiziksel özellikleri üzerinde yukarıda belirtildiği gibi yapısını oluşturan yağ asitlerinin nitelik ve nicelikleri kadar, bu asitlerin trigliserit melekülündeki 1,3 veya 2 yerleşimine dağılmış olmalarında büyük ölçüde etkili olmaktadır. Sözkonusu özellik yağ asitleri bileşimleri birbirlerine çok yakın olmasına (ANONYMOUS-1969) karşın, kakao yağı ile koyun içyağına ait ergime dereceleri kıyaslandığında açıkça görülmektedir. Gerçekten çizelge 1 de görüldüğü gibi her iki yağda da yaklaşık % 60 doymuş yağasitleri bulunmakta ve koyun iç yağında stearik asit oranı azalarak yerine, yağın ergime derecesini daha da düşürmesi gereken miristik asit yapıya girmektedir. Buna karşın kakao yağının ergime derecesi 28° - 36°C arasında oynarken, koyun içyağında bu değer 45° - 50°C arasında değişmekte ve her iki yağın ergime dereceleri arasında 15° - 20°C lik bir fark ortaya çıkmaktadır.

Bu durum WACHS (1964) ve KAUFMANN (1964) tarafından kakao yağındaki yağasitlerinin büyük bir çoğunluğunun, G = doymuş yağasiti ve U = doymamış yağasiti olmak kaydı ile, G - U - G yapısında trigliserit oluşturarak dağılıma uğrarken, koyun iç yağındaki yağ asitlerinin daha çok G - G - G, GGU ve UUG formunda trigliserit oluşturmaları ile açıklanmaktadır.

TEPKİME MEKANİZMASI VE KİNETİĞİ :

Gliseridlerde asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri, organik kimyada asidolis, alkoliz ve interesterifikasyon gibi bir çok tepkimeleri içerir. Bunlardan interesterifikasyonda, asit radikalleri ve alkoksi grupların yer değişimleri söz konusu olup aşağıdaki tepkime eşitliklerinde görüldüğü gibi tepkime ortamındaki maddeler karşılıklı etkileşim içindedirler.



Yukarıda verilen tepkime eşitliklerinden 1 numara ile belirtileninde, farklı yapı taşlarından oluşmuş iki monofonksiyonel ester melekülü arasındaki asid radikallerinin meleküller arası yerdeğişimi şematize edilmiştir. Buna karşın 2 numara ile belirtilen eşitlikte ise, doğal olarak monofonksiyonel ester melekülleri arasında oluşumu mümkün olmayan melekül içi asid radikalleri yer değişimine örnek verilmiştir. Tepkime ortasında iki basit trigliserid bulunduğu varsayımından hareketle trifonksiyonel ester melekülleri arasında oluşan meleküller arası asit köklerinin yer değişimi ise 3 numaralı eşitlikle şematize edilmiştir.

Yapı taşlarından tamamına yakın bir kısmını basit ve karışık trigliseridlerin oluşturdu-

Çizelge : 1. Kakao Yağı ve Koyun iç yağının yağasitleri bileşimi ve yağasitlerinin trigliserit yapılarında dağılımı

Yağasitleri (%) :	Kakao Yağı	Koyun İçyağı
Miristik Asit	0,2	1 — 4
Palmitik Asit	27,5	22 — 30
Stearik Asit	35,0	15 — 30
Araşidik Asit	0,8	—
Oleik Asit	34,0	36 — 55
Linoleik Asit	3,0	3 — 5
Linolenik Asit	0,2	0 — 0,5
Trigliseritler (%) :		
Tripalmitin	0,3	—
Tristearin	0,3	—
Dipalmitostearin	1,1	3 — 4
Palmitodistearin	1,0	2 — 10
	G_3 2,7	5 — 14
Oleodipalmitin	14,2	5 — 13
Oleopalmitostearin	39,6	28 — 41
Oleodistearin	27,5	1 — 2
	G_2U (GUG) 81,2	34 — 56 (GGU)
Palmitodiolein	6,4	25 — 46
Stearodiolein	8,9	7 — 13
	GU_2 (UUG) 15,3	32 — 59 (UUG)
Triolein	U_3 0,7	—

bu yemeklik yağlarda, asit köklerinin molekül içi ve moleküller arası yer değişimi tepkimelerini sağlıklı bir şekilde anlayabilmek için, tepkime şemasındaki 2 ve 3 numaralı eşitlikleri bir arada düşünmek gerekir. Ancak yukarıda basit olarak verilen tepkime eşitlikleri, söz konusu tepkimelerin tüm niteliklerini içermediğinden, oluşum mekanizması yönünden doyurucu bir açıklama getirememektedir. Çünkü herşeyden önce trigliseridlerde oluşan asit kökleri yerdeğişiminde bir denge söz konusudur ve bu dengenin oluşumunda tepkimeye giren maddelerin yapısı ve konsantrasyonu kadar, tepkimeye girmeden kalan maddelerde rol oynamaktadır.

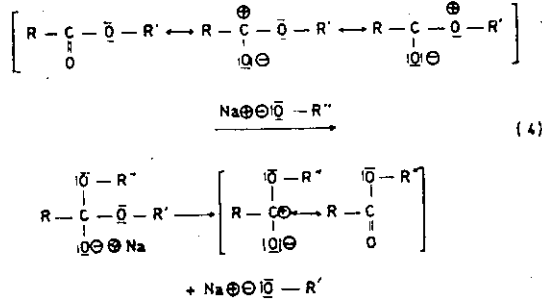
Trigliseridlerdeki asit köklerinin molekül içi yerdeğişimi tepkimeleri ilk kez, yapay olarak basit ve karışık trigliseridleri sentezleme çalışmaları sırasında saptanmıştır. Ancak 300°C gibi yüksek sıcaklık derecelerinde başlayan bu tepkimelerde, ısıl parçalanmalarda birlikte yürüdüğünden bir denge oluşmamaktadır. Bu nedenle araştırmacılar daha sonraki çalışmalarında hem tepkime hızını artırmaya hemde tepkimelerin başladığı sıcaklık derece-

sini düşürmeye yönelmişler ve bu amaçla değişik karakterli katalizörleri önermişlerdir. Günümüzde pratik açıdan diğer katalizör tipleri üzerinde tartışmalar henüz sürdüğünden, sadece alkalialkolatların ve alkali metallerin bu amaçla kullanıldığı söylenebilir. (WACHS 1964, BALTES 1978)

Asit köklerinin katalitik olarak yerdeğişimini iyonik bir mekanizma olarak açıklamak mümkündür. Bu durumda, söz konusu katalizatörlerin aktivitelerinin, birinci derecede verdikleri anyonun karakterine bağlı olduğu ve elektron affinitesinin fenolat iyonlarına kıyasla daha yüksek olması gerektiği anlaşılır. Bu arada katalizör aktivitesi, verdiği anyonun katyonla oluşturduğu bağın polaritesinde bağlıdır. Diğer taraftan, aktivite ortamda söz konusu olabilecek katyonların elektropozitif karakterlerindeki bilinen düşüğe paralel olarak bir değişim de göstermektedir. Bu nedenle katyonlardaki elektropozitif azalmaya göre metaller, K, Na, Li, Mg ve Zn şeklinde sıralanmaktadır. Bununla beraber alkalialkolatlar asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinde katalizör

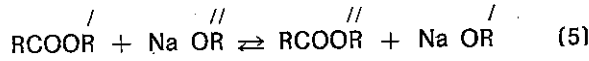
olarak yaşlenmekte ve gerçekten düşük sıcaklık derecelerinde yüksek aktivite göstermektedirler.

Asit köklerinin katalizör eşliğinde yerdeğişiminde aşağıdaki tepkime eşitliğinde görüldüğü gibi (4), birinci kademe olarak katalizör

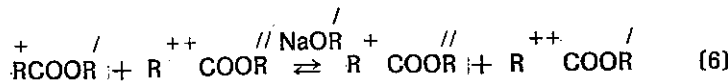


ester grubuna bağlanmakta ve böylece ester grubunun mesomer karakteri ortaya çıkmaktadır. Bu addisyon bağlantısının oluşumu sırasında, esterin alkoksi grubu katalizörün anyonu ile yer değiştirmekte, ancak bu arada anyon aktivitesini korumaktadır.

Tek değerli bir alkolün esteri ile, radikal alkolünküne kıyasla farklı tek değerli bir alkalialkolat arasındaki tepkime kısaca aşağıdaki gibi yazılabilir (5).

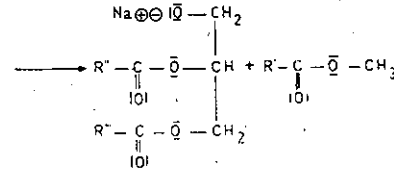
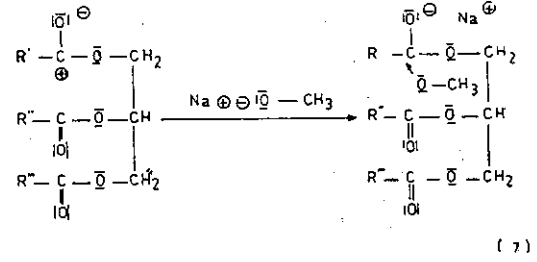


Bu durumda bimoleküller bir tepkime sözkonusu olup, tepkime dengesi daha çok tepkimeye giren maddelerin ortamdaki konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Ester kondensasyonunda olduğu gibi ortaya çıkan diğer tepkimeler daha çok küçük moleküllü esterleri kapsadığından konu dışında kalmaktadır. Ortamda ikinci bir monofonksiyonel ester bulunması halinde de tepkime bimoleküler bir karakter gösterir ve ortamdaki tüm tepkimeler alkali alkollarda dikkate almak kaydı ile toplam olarak aşağıdaki tepkime eşitliği ile gösterilebilir (6).

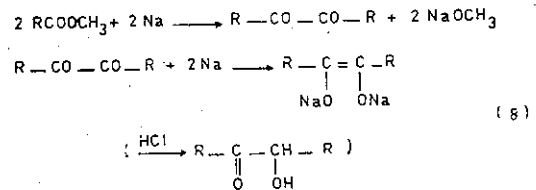


Verilen bu tepkime eşitliğinde her ne kadar tepkimenin katalitik karakteri açıkça belirtilmiş sede burada 5 numaralı eşitlikte gösterildiği gibi NaOR katalizörünün de tepkime dengesinin oluşumunda etkili olduğunu unutmamak gerekir. Aynı şekilde asit kökü deği-

şimi tepkimesinin ilk kademesinde, sodyum metilat gibi bir katalizör molekülünün gliserid molekülüne adisyonu oluşur ve daha sonra bu kompleks yapı kısmı gliserid anyonuna ve molekül yağasidine parçalanır. Oluşan yeni anyon aynı şekilde kendi ester grubu veya diğer bir gliserid molekülü ile asit kökü değişimi tepkimesine girer.(7)

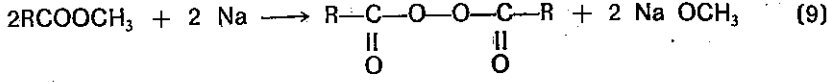


Asit köklerinin yerdeğişimi tepkimelerinde alkalimetallerin katalizör olarak etkili olmaları, yağasidi esterlerinden redüksiyona uğramış köklerin oluşumu ilkesine dayanır. Kimyasal olarak yüksek yapılı yağasitlerinin esterlerinden alkali metallerin etkisi ile yüksek verimde bu asitlere tekabül eden acyloinlerin oluştuğu bilinmektedir.



Bu tepkime tümü ile oksijene kapalı olarak oluştuğunda 8 numaralı eşitlikte görüldüğü gibi Endiolat ve alkalialkolat meydana gelir. Endiolatlar asitle muamele edildiğinde ise toto-

mer acyloinler oluşur. Pratikte daima olduğu gibi ortamda az miktarda oksijen bulunması halinde bile, 9 numaralı eşitlikte gösterildiği gibi alkalialkolat ve alkali metaller tarafından organik asit tuzlarına redükte edilen diacylperoksit oluşur.



8 ve 9 numaralı tepkime eşitliklerinden de görüldüğü gibi her iki halde, asit köklerinin yer değişim tepkimeleri için önemli bir katalizör olan alkalialkolat oluşmaktadır.

Daha önceden de değinildiği gibi gliseridlerde asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri dinamik bir denge oluşturur ve bu denge, normal olarak tepkimeye giren maddelerin homojen bir fazda yani sıvı formda bulunmalarını gerektirir. Eğer tepkime karışımından bir veya birkaç madde katı veya gaz formuna geçerse tepkimede yer almaz. Bu durumda tepkime sadece sıvı formdaki maddelerde sınırlanmış olur. Bu özellik alınacak kimi önlemlerle hem asit köklerinin yerdeğişimi tepkimelerinde modifikasyonu, hemde istenen ürünlerin oluşumuna olanak tanımaktadır. Nitekim bu özellikten yararlanılarak geliştirilen bir yöntemde, asit köklerinin yerdeğişimi çok fazlı bir sistemde yürütülmektedir. Tepkimelerin yönlendirilerek oluştuğu bu yöntem, katalizörün yer aldığı sıvı-homojen fazdaki gliserid karışımının kademe kademe soğutulmasıyla ortamdaki doymuş ve tek doymamış yapıdaki, yani yüksek derecelerde ergiyen gliseritlerin kristalize edilerek ayrılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemin diğer bir modifikasyonunda ise, tepkimenin, kristalize edilen gliseritlerin ortamdaki uzaklaştırılmalarından sonra başlatılması önerilmektedir. Trigliseridlerden küçük moleküllü yağasitlerinden oluşanların destilatif yolla ayrılması, yüksek vakuum uygulanarak yer değişim tepkimelerinin yürütüldüğü sırada gerçekleştirilebilir, bu yolda tepkimelerin yönlendirilmesine olanak tanır. Ancak daha basit deneysel koşullarda tepkimelerin yönlendirilmesi, yüksek yapılı yağasidi monoesterlerinin daha kolay uçabilen küçük moleküllü yağasidi monoesterlerine dönüştürülüp destilatif yolla ortamdaki uzaklaştırılması ile daha kolay yapılabilir.

YAN TEPKİMELER

Trigliseritlerdeki asit köklerinin yer değişimine ait tepkime mekanizması ve kinetiği in-

celendiğinde de görüldüğü gibi, gliseridleri oluşturan gliserin ve yağasitleri gibi temel yapı taşlarında herhangi bir yan tepkime oluşmaktadır. Hernekadar işlem sırasında katalizör olarak kullanılan alkalialkolat ve alkalimetallerin etkisi ile ekivalant miktarda yağasidi monoesterleri ve alkali sabunlar oluşursa da, asit köklerinin yer değiştirmesi sonucu oluşturulan yağlara uygulanan rafinasyon işlemi ile söz konusu maddelerin tümü üründen uzaklaştırılmaktadır.

Diğer yönden bugün yağlardaki yağ benzeri maddelerin yağasidi köklerinin katalitik yer değiştirme tepkimeleri sırasında, nasıl ve ne derece değişikliğe uğradıkları da açıklıkla bilinmektedir. Asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinde, bu işlemde önce uygulanan ön rafinasyon nedeni ile fosfatidler, renk maddeleri ve diğer yağ benzeri maddeler yağdan tümü ile uzaklaştırıldıklarından, tokoferoller gibi antioksidanlarla steroller dikkate alınmalıdır.

Bilindiği gibi bitkisel sıvı ve katı yağlar, sterollerini hem yağ asitleri esterleri halinde hemde hidroksil grubu içeren serbest formlarda içerirler. Ancak digitonin ile yapılan çöktürme denemelerinde, asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri sonucu, sterollerde oluşan değişikliklerin çöken sterol miktarını etkilemediği, serbest sterollerin yağ asidi esterlerine dönüştüğü saptanmıştır. Fakat bu yapı değişikliği serbest sterollerde oluşan otoksidatif tepkimeleri önlediğinden, bir sakınca olarak değerlendirilmemelidir.

Benzer durum yağlardaki doğal antioksidanlar için de söz konusudur. Örneğin asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinde yağdaki tokoferoller azalmamakta, ancak yağasidi esterlerine dönüşmektedir. Bu nedenle asit kökü yer değişimi işleminin uygulandığı yağlar işlenmiş hallerine kıyasla daha çabuk okside olurlar. Ancak genellikle yapıldığı gibi bir miktar ham yağla karıştırılmaları veya içlerine tokoferol katılması bu yağların oksidasyonlarını önlemeye yetmektedir.

ASİT KÖKLERİ YERDEĞİŞİMİ TEPKİMELE- RİNİN HESAPLANMASI

Yaygın olarak kullanılan stökiyometrik tepkime eşitlikleri yağlarda veya karışımlarındaki asit köklerinin yerdeğişimi tepkimelerini yeterince açıklayamamaktadır. Çünkü, trigliseridlerdeki asit köklerinin yerdeğişimi sırasında dikkati çeken bir enerji dönüşümü söz konusu değildir ve çeşitli yan tepkimelerin denge katsayısı 1 olarak kabul edilebilir. Fakat dinamik denge oluşumunda istatistikî yasalar geçerli olup matematiksel hesaplama olanak tanır. Böylece sadece kuramsal olarak değil, pratik açıdan da tepkimelerin gerçek ve stökiyometrik özellikleri ortaya konmuş olur.

Herhangi bir yağdaki basit ve karışık trigliseridlerin çeşit ve konsantrasyonlarının saptanabilmesi için yağda kaç çeşit yağ asidi olduğunun bilinmesi gerekir. Yağ asidi çeşidi bilindikten sonra yağdaki söz konusu trigliserit kombinasyonları KAUFMAN (1964) ve BALTES (1975) tarafından belirtilen aşağıdaki formüllere göre hesaplanabilmektedir.

n = Yağdaki yağ asidi çeşidi olmak kaydı ile, Yağda oluşabilecek tüm trigliserit çeşidi =

$$\frac{n^3 + 3n^2 + 2n}{6}$$

Yağda oluşabilecek tüm basit trigliserit çeşidi = n

Çizelge 2 : İçerdiği yağasidi çeşidine göre dinamik denge oluştuğunda asit kökü yerdeğişimi tepkimeleri sonucu yağlarda oluşan trigliserid çeşitleri

Yağasitleri	Toplam Trigliseridler	Basit Trigliseridler Tip AAA	İki Asitli Karışık Trigliseridler Tip AAB/ABA	Üç Asitli Karışık Trigliseridler Tip ABC/ACB/BAC
1	1	1	—	—
2	4	2	2	—
3	10	3	6	1
4	20	4	12	4
5	35	5	20	10
6	56	6	30	20
7	84	7	42	35
8	120	8	56	56
9	165	9	72	84
10	220	10	90	120
11	286	11	110	165
12	364	12	132	220 v.s.

Yağda oluşabilecek iki asitli tüm karışık trigliserit çeşidi = $n^2 - n$

Yağda oluşabilecek üç asitli tüm karışık tri-

$$\text{gliserit çeşidi} = \frac{n^3 - 3n^2 + 2n}{6}$$

Bu formüllere göre çizelge 2 de 1 - 12 arasında yağ asidi içeren yağlarda oluşabilecek çeşitli tipteki trigliserid sayıları verilmiştir.

Ancak çizelge incelendiğinde de görüleceği gibi trigliserit çeşitlerinin hesaplanmasında özellikle iki ve üç asitli trigliseridlerde aynı çeşit yağasidinin trigliserid molekülünde 1,3 veya iki yerleşimi sonucu oluşabilen izomer trigliseritler için ayrı bir hesaplama yapılmamıştır. Aslında KAUFMAN (1964) tarafından da belirtildiği gibi izomer yapı dikkate alındığında n çeşit yağ asidi içeren bir yağdaki oluşabilecek toplam trigliserid çeşidi

$$\text{T.G.Ç.} = \frac{n^3 + n^2}{2}$$

gerekmekte ve bulunacak sayı yukarıda belirtilen formüldekine kıyasla çok daha fazla olmaktadır. Çünkü, BALTES (1975) tarafından belirtildiği gibi iki asitli trigliseritte AAB/ABA izomerleri konsantrasyonu 2:1 olurken ABC/ACB/CAB izomerleri konsantrasyonları oranı 1:1:1 olmaktadır.

Herhangi bir yağın içerdiği yağ asidi çeşidinden hareketle o yağda oluşabilecek trigli-

serit çeşitleri verilen formüllere göre hesaplanırken, her bir trigliserid çeşidinin % Mol olarak yağdaki oranı da geliştirilen olasılık yasası ilkelerine göre hesaplanabilmektedir. Eğer bir yağda % Mol olarak A,B,C,D vs. gibi yağ-asitleri saptanmışsa, bu asitlerden her birinin oluşturabileceği basit trigliserit, iki asitli karışık trigliserid ve üç asitli karışık trigliserid miktarları % Mol olarak aşağıdaki formüllere göre hesaplanır. KAUFMAN (1964).

Basit trigliserid

$$\text{Mol \% } A_3 = \frac{A.A.A.}{10000} = 0.0001 A^3$$

İki asitli karışık trigliserid

$$\text{Mol \% } A_2B = \frac{A.A.B.3}{10000} = 0.0003 A^2B$$

Üç asitli karışık trigliserid

$$\text{Mol \% } ABC = \frac{A.B.C.6}{10000} = 0.0006 ABC$$

Ancak yağın içerdiği yağasidi çeşidine bağlı olarak bu yağda oluşacak trigliserid gruplarını hesaplamak gerektiğinde önce her bir çeşidi yukarıda verilen ve olasılık yasası ilkelerine göre geliştirilmiş olan formüllere uygulayarak teker teker saptamak, daha sonrada her bir grup için (Basit, iki asitli karışık ve üç asitli karışık trigliserid grupları) bulunan değerleri toplamak gerekir. Bu yol oldukça uzun bir çalışmayı gerektirdiğinden BALTES (1975) tarafından belirtildiği gibi, her grubun yağdaki toplam oranını hesaplamada aşağıdaki formüllerden yararlanarak daha çabuk sonuca ulaşılabilmektedir.

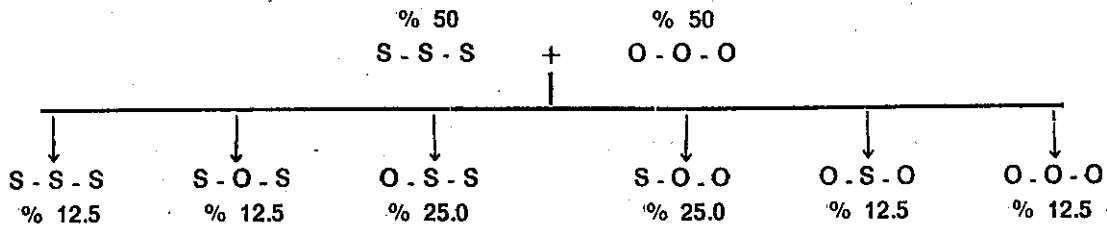
$$\begin{aligned} \text{Toplam Mol \% Basit trigliserid} &= 0.0001 (A^3 + B^3 + C^3 + D^3 + \dots \text{ vs.}) \\ \text{Toplam Mol \% iki asitli karışık trigliserid} &= 0.03 (A^2 + B^2 + D^2 + C^2 + \dots \text{ vs.}) - \\ &0.0003 (A^3 + B^3 + C^3 + D^3 + \dots \text{ vs.}) \\ \text{Toplam Mol \% üç asitli karışık trigliserid} &= 100 - 0.03 (A^2 + B^2 + C^2 + D^2 + \dots \text{ vs.}) \\ &+ 0.0002 (A^3 + B^3 + C^3 + D^3 + \dots \text{ vs.}) \end{aligned}$$

Bu durumda, belli miktar ve çeşitteki yağ-asitlerinden oluşmuş bir yağda asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri sonunda oluşacak yeni trigliseridlerin çeşit ve miktarını saptamak mümkün olmaktadır. Fakat bu kurumsal tanımlamalar pratik açıdan, belirli bir yağasitleri karışımının, sözkonusu tepkimelerden yararlanılarak dilenen fiziksel özellikleri içeren bir yağa dönüştürülmesindeki izlenecek yola açıklık getirmemektedir. Diğer bir deyimle, ortamdaki yağ asitleri yağ bu özellikleri veren optimal trigliserid yapısına nasıl dönüştürülecektir.

Bu sorunun çözülmesinde konu iki aşamada ele alınarak analiz edilmelidir.

Bu aşamalardan birincisinde trigliserid konsantrasyonlarının fonksiyonları, trigliseridleri oluşturan yağasitlerinin nitelik ve nicelik yönünden gösterebileceği tüm olasılıklara bağlı olarak ve matematik yolu ile saptanmalıdır. İkinci aşamada ise asit köklerinin yer değişimi tepkimesine uğratılmış yağların trigliserid yapıları ile yağın kazandığı nitelikler arasındaki ilişki, daha çok fiziksel özellikler yönünden saptanmalıdır.

Asit köklerinin yerdeğişimi tepkimelerine uğratılmış bir yağda içerdiği yağ asitleri çeşit ve miktarına bağlı olarak oluşabilecek trigliserid yapıları WACHS (1964) tarafından yağın eşit oranlarında oleik ve stearik asitten oluştuğu varsayımına göre nitelik ve nicelik olarak aşağıdaki şekilde belirtilmiştir.



Ancak çizgenin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi olasılık yasasına göre yapılan bu hesaplamada, tepkime sonucu oluşan trigliseridlerde moleküldeki yağ asitlerinin 1.3 veya 2 yerleşiminde yer almalarına göre ortaya çıkan izomerleride dikkate alındığından altı çeşit trigliserid ve nicelikleri gösterilmiştir. Değinen bu izomer farkı dikkate alınmadığına ise oluşan trigliserid nitelik ve niceliklerinin, yağasidi nitelik ve niceliklerine bağlılığı 'BALTES (1975) tarafından ECKEY'e göre çizge 1 deki gibi belirtilmiştir. Her iki çizgenin düzenlenmesinde yararlanılan hesaplama ilkeleri aşağıdaki gibi formüle edilmiştir.

Gliserid oluşumunda yer alan çeşitli yağ asitlerinin konsantrasyonları a,b,c,d,e, ... Burada $0 < a,b,c,d,e \dots < 1$ değerlerinde olup

$$a + b + c + d + e \dots = 1 \text{ dir.}$$

Aynı şekilde bu yağ asitleri karışımından çeşitli trigliseridlerin konsantrasyonları : $GA_3, GAB_2, GABC \dots$ vs. ... olur. Gene bu trigliserid karışımında da $0 < GA_3, GAB_2, GABC, \dots$ vs. ... < 1 olup

$$GA_3 + GAB_2 + GABC \dots = 1 \text{ dir.}$$

Bir yağda bulunabilen yağasitleri nitelik ve niceliklerini esas olarak, yağasidi köklerinin yerdeğişimi tepkimeleri sonucu yağda oluşacak trigliserid nitelik ve nicelikleri örnek olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

1. Sistem: İki asit bulunduğu oluşan basit ve karışık trigliseridler :

a = Palmitik asit (P)

b = Stearik asit (S) olmak koşulu ile

$$GP_3 = a^3 \quad GS_3 = b^3 \quad GP_2S = 3a^2b \quad GPS_2 = 3ab^2 \text{ yalın fonksiyonları halinde gösterilebilir.}$$

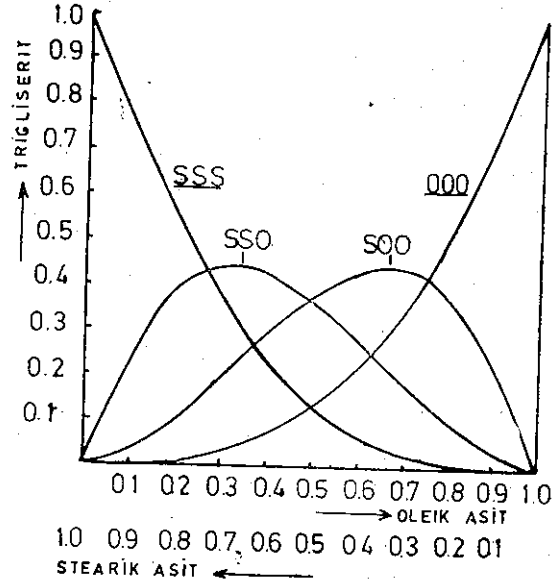
Bu durumda yağasitlerine ait yardımcı fonksiyon $a + b = 1$ eşitliğinden

$$Q(a,b) = a + b - 1 \text{ olur.}$$

Buradan yağda oluşan tüm basit ve karışık trigliseridlerine ait esas fonksiyon

$$F(a,b) = a^3 + b^3 + 3a^2b + 3ab^2 - 1 \text{ şeklinde belirir.}$$

Bu verilere göre iki tip asitten oluşmuş bir yağdaki basit ve karışık trigliseridler



Çizge 1: İki çeşit yağasidi varlığında, oluşan dört trigliserid çeşidinin yağasitleri konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (ECKEY'e göre)

$$\Sigma \text{ basit trigliseridler} = a^3 + b^3$$

$$\Sigma \text{ karışık trigliseridler} = 3a^2b + 3ab^2 \text{ olur.}$$

2. Sistem: Üç asit bulunduğu oluşan basit ve karışık trigliseridler,

a = Palmitik asit (P)

b = Stearik asit (S)

c = Oleik asit (O) olmak koşulu ile

Yalın fonksiyonlar,

$$GP_3 = a^3 \quad GS_3 = b^3,$$

$$GO_3 = c^3, \quad GP_2S = 3a^2b, \quad GP_2O = 3a^2c$$

$$GS_2P = 3b^2a, \quad GS_2O = 3b^2c,$$

$$GO_2P = 3c^2a, \quad GO_2S = 3c^2b, \quad GPSO = 6abc$$

olur. Yağasitlerine ait yardımcı fonksiyon, $Q(a,b,c) = a + b + c - 1$ dir.

Gene bu örnekte, yağda oluşabilecek tüm basit, ikili asitli karışık ve üç asitli karışık trigliseridlere ait esas fonksiyon aşağıdaki şekilde belirlenir.

$$F(a,b,c) = a^3 + b^3 + c^3 + 3a^2b + 3a^2c + 3b^2a + 3b^2c + 3c^2a + 3c^2b + 6abc - 1$$

burada, üç tip asitten oluşmuş bir yağda oluşabilecek basit, iki asitli karışık ve üç asitli karışık trigliseridlere ait değerlerin hesaplanmasında aşağıdaki formüller geçerli olur.

$$\Sigma \text{ basit trigliseridler} = a^3 + b^3 + c^3$$

$$\Sigma \text{ iki asitli karışık trigliseridler} = \\ 3 a^2(b+c) + 3 b^2(a+c) + 3 c^2(a+b)$$

$$\Sigma \text{ üç asitli karışık trigliseridler} = 6 abc$$

3. Sistem: Dört ve daha fazla asit bulunduğu oluşmuş basit ve karışık trigliseridler. Bu sistemde yağ asitlerine ait yardımcı fonksiyon

$Q(a,b,c,d,\dots) = a+b+c+d+\dots - 1$ olur. Buna göre yukarıda belirtildiği gibi trigliseridlere ait esas fonksiyonlar düzenlendikten sonra içerdiği yağ asidi çeşidi dört ve daha fazla olan yağda oluşabilecek basit, iki asitli ve üç asitli trigliseridlere ait değerlerin hesaplanmasında aşağıdaki formülden yararlanılır.

$$\Sigma \text{ basit trigliseridler} = a^2+b^2+c^2+d^2+\dots$$

$$\Sigma \text{ iki asitli karışık trigliseridler} = \\ 3a^2(b+c+d) + 3b^2(a+c+d) + \\ 3c^2(a+b+d) + 3d^2(a+b+c) + \dots$$

$$\Sigma \text{ üç asitli karışık trigliseridler} = \\ 6 ab(c+d) + 6 cd(a+b) + \dots$$

Görüldüğü gibi verilen bu matematiksel formüllerden yararlanarak, belirli trigliserid yapılarını içeren bir yağ oluşturabilmek için, tepkime öncesi yağda bulunması gereken yağ asitleri bileşimini hesaplamak mümkün olmaktadır. Çünkü verilen örnek sistemlerde seçilen modele göre oluşacak trigliserid nitelik ve niceliklerini hesaplamak üzere geliştirilen formüller, aynı şekilde tepkime sonunda istenen özelliklerde bir yağ sentezlenebilmesi için gliseridlere belirli fiziksel nitelikleri kazandıracak yağ asitleri bileşiminin hesaplanmasında olanak tanımaktadır. Bu durumda yağ asitlerinin genel nitelikler yönünden oluşturabildikleri grupları bilmek gerekir. Konu bu açıdan ele alındığında doğal yemeklik yağlarda yaygın olarak bulunan yağ asitlerini şu şekilde gruplandırabiliriz.

Kısa zincirli doymuş yağ asitleri; (C_8-C_{10})

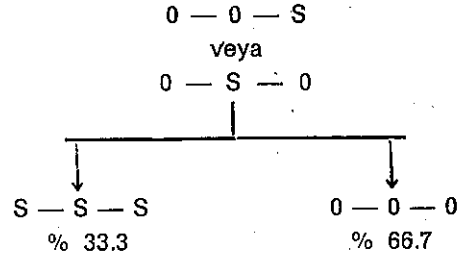
Orta zincirli doymuş yağ asitleri, ($C_{12}-C_{14}$)

Uzun zincirli doymuş yağ asitleri; ($C_{16}-C_{18}$)

Uzun zincirli doymamış yağ asitleri (C_{18} , Monoen, Dien, Trien)

Bunun dışında daha uzun zincirli doymuş ve doymamış yağ asitleri ile trans-monoen (bir çift bağlı trans asitler) yağ asitlerinin miktarları az olması nedeni ile daha çok II ve III sistemde verilen koşullarda ortaya çıkarlar.

Buraya kadar trigliseridlerde yağ asitleri köklerini yerdeğişimi tepkimelerinde geçerli hesaplamalar sadece yönlendirilmemiş tepkimeler için açıklanmaya çalışılmıştır. Ancak trigliseridlerdeki sözkonusu tepkimeler yönlendirildiğinde oluşacak yeni trigliserid tiplerinin hesaplanması daha kolaylaşmaktadır. Çünkü bu tür tepkimede WACHS (1964) tarafından da belirtildiği gibi doğal sıvı ve katı yağlardaki karışık trigliseridler amaca göre aşağıda basit olarak şematize edildiği gibi tümü ile doymuş veya doymamış (katı veya sıvı) forma dönüştürülerek tepkime ortamından uzaklaştırılmaktadır.



Bu durumda BALTES (1975) tarafından belirtildiği gibi işlemin yürütülmesi tepkime sonucu oluşan ve ergime sıcaklığı trigliseridlerin nitelik ve niceliklerine bağlı olup, bu trigliseridlerin oluşum ve kristalizasyon hızları tepkime hızını saptayan önemli birer faktör durumundadır. Bu nedenle tepkime sırasında ortam sıcaklığının, yüksek derecede ergiyen trigliseridlerin ergime sıcaklığından fazla yüksek olması istenir. Ayrıca yönlendirilmiş tepkimeden yararlanılarak çalışırken katalizör inaktivasyonu ile tepkimenin dilenen ürün düzeyinde durdurulması da sağlanabilir.

Gerekli hallerde dilenen trigliserid yapılarını oluşturmak için gerekli yağ asidi çeşitleri, trigliserid karışımları halinde ortama verilebilir. Çünkü, elde edilecek trigliserid tipleri bakımından, hammadde olarak kullanılacak yağdaki yağ asitlerinin trigliseridlere dağılışı şekli, yönlendirilmiş tepkimelerde önem taşımamaktadır. Bu nedenle sözkonusu prostepte kullanı-

lacak yağ veya karışımlarının, oluşturulmak istenen trigliserid tiplerine göre, içerdiği yağ asitlerinin nitelik ve nicelikleri yönünden seçilmeleri gerekir.

Ancak trigliseridlerdeki asit köklerinin yer değişimi ile elde edilen yağlara ait fiziksel özelliklerin, oluşan yeni trigliserid nitelikleri yanında, trigliseridlerin birbiri içindeki çözünürlük durumu ve gösterecekleri polymorfiye de bağlı olduğunu unutmamak gerekir.

HAM VE YARDIMCI MADDELER :

Yağları oluşturan trigliseridlerdeki yağ asitleri köklerinin yer değişimi tepkimelerinin sorun yaratmadan yürütülebilmesi ve bu tepkimelere dayalı olarak geliştirilen yöntemlerin işletmeler için ekonomik olabilmesi için, tepkimeye sokulacak yağ ve katalizör niteliklerinin iyi bir seçimle saptanması gerekir. Aksi durumlarda bu temel tepkimelere dayalı olarak, endüstri ölçüsünde bir yöntem geliştirmek ve yemeklik yağ üretmek mümkün olmamaktadır.

Yemeklik yağların asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak endüstri ölçüsünde işlenmeleri sırasında, amaçlanan yapıya göre değişik ürünler üretilebilmektedir. Buna uygun olarakta, birbirine kıyasla çok büyük farklılık gösteren yağların hammadde olarak seçilebilmesi sözkonusudur. Bu nedenle doğal yağlar yanında kısmen veya tam olarak hidrojene edilmiş yağları veya yağlardan, kristalizasyon yolu ile ayrılmış yağ fraksiyonları bu yöntemle çalışan işletmelerde hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu durumda söz konusu işletmelerde hammadde olarak kullanılacak yağın seçimi en önemli aşamayı oluşturmakta ve bu aşamada amaca en uygun bir seçim için en önemli kriter, hammaddenin yağ asitleri bileşimi olmaktadır. Bu arada sözkonusu hammaddelerin piyasadan temin olanaklarında seçimi etkileyen diğer bir faktör olarak düşünülmelidir.

Üretilecek yağda istenen yapısal özelliklere dayalı olarak yapılan bu seçim yanında üretilecek yağ nitelikleri ne olursa olsun yöntemin temelini oluşturan tepkime yönünden de seçilen yağlarda kimi genel niteliklerinde bulunması gerekir. Herşeyden önce hammadde olarak seçilen yağ veya yağ karışımları kulla-

nılan katalizörleri inaktive eden yabancı maddelerden tamamen kurtarılmış olmalıdır. Buna uygun olarak yağların su, alkol, mineral asitleri ve serbest yağ asitleri içermemeleri, en azından asitliği giderilmiş ve kurutulmuş olmaları zorunludur. Hatta, BALTES (1975) tarafından bildirildiğine göre yağda bulunabilecek kimi nitelikler ve yabancı maddeler yönünden kaliteli bir üretim için şu üst sınırlar getirilmiştir.

- Yağdaki su oranı % 0.01 in üzerine çıkmamalıdır.
- Yağın asit sayısı 0.1 i veya serbest asitliği % 0.05 i aşmamalıdır.
- Yağdaki hidroperoksit miktarı 1 e eşdeğer peroksit sayısı üzerinde olmamalıdır.
- Yağ mutlak olarak alkol ve mineral asitlerden kurtarılmış olmalıdır.
- Hammadde olarak seçilecek yağın eser düzeyde de olsa tortu maddelerini, yapışkan maddeleri ve bulanıklılık yaratan fosfatit ve benzeri maddeleri içermemesi gerekir.

Sayılan bu niteliklerin gerçekleştirilmemesi halinde tepkime inhibe edileceğinden veya normalden daha fazla katalizör kullanımasını gerektireceğinden işletme veriminin düşmesi söz konusudur.

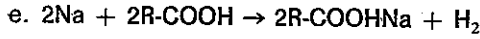
Yağların yağ asidi köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak işlenmeleri sırasında kullanılan tek yardımcı madde katalizörlerdir. WACHS (1964) ve BALTES (1975) endüstri ölçüsünde yapılan üretimde metal, alkolat veya hidroksil formunda sadece Alkali-katalizörlerin kullanıldığını belirtmektedir. Ancak ürün kalitesi ve işletme verimi yönünden sözkonusu katalizörlere ait kimi niteliklerin bilinmesi gerekir. Çünkü daha öncede değinildiği gibi yağın içereceği kimi yağ dışı unsurlar nedeni ile aşağıda, sodyummetilat örnek alınarak verilen tepkime denklemlerine uygun olarak, katalizör inaktivasyonu sözkonusudur.

- a. $CH_3ONa + H_2O \rightarrow CH_3OH + NaOH$
- b. $CH_3ONa + R-COOH \rightarrow CH_3OH + R-COONa$
- c. $CH_3ONa + R-OOH \rightarrow CH_3OH + R-ONa$

Tepkime eşitliklerinin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi yağda su, serbest yağ asiti

veya hidroperoksit bulunması halinde katalizör ortama serbest alkol vererek parçalanmakta ve yapılan hesaplamalara göre yağ % 1 su içirdiğinde % 3 sodyum metilatı inaktif duruma getirirken, yağdaki asit sayısı a olduğunda % a, peroksit sayısı b olduğunda ise % $5,4,10^{-3}b$ sodyum metilat inaktif edilmektedir.

İşlemede katalizör olarak alkali-metallerin kullanılması halinde ise, yukarıda değinilen yağ dışı unsurlar katalizörü denklemlerde görüldüğü gibi inaktif hale getirmektedir.



Ortamdan hidrojen çıkışı ile birlikte oluşan bu inaktivasyonda yapılan hesaplamalara göre yağda bulunan % 1 su % 18 Mol.g. katalizörün inaktivasyonuna neden olurken, yağdaki asit sayısı a olduğunda % a. Mol.g./561, peroksit sayısı b olduğunda % $b \cdot 10^{-4}$ Mol.g. alkali-metali inaktif duruma getirmektedir. Bu veriler ışığında trigliseridlerde oluşan asit köklerinin yer-değişimi tepkimeleri katalize etmek için % 0.01 - 0.1 oranında yani 1 ton yağ için 0.1 - 1 kg. yüksek aktiviteli katalizör kullanmak gerektiği anlaşılır. Çünkü yukarıda verilen örneklerde de belirtildiği gibi, çeşitli tepkimeler sonucu inaktif duruma geldiğinden tepkime ortamına gerekenden daha yüksek oranda katalizör verilmesi zorunlu olmaktadır. Nitekim BALTES (1975) tarafından belirtildiğine göre içerdiği su oranı % 0.01, asit sayısı 0.2 ve içerdiği hidroperoksit eşdeğer peroksit değeri 4 olan bir yağda tepkime sırasında aktivitesini yitiren metalik sodyum miktarı ton başına aşağıdaki şekilde saptanmıştır.

d tepkimesine göre, $0.01 \cdot 23 / 18 = \% 0.0128$
veya 128 g. Na/ton yağ

e tepkimesine göre, $0.2 \cdot 23 / 561 = \% 0.0082$
veya 82 g. Na/ton yağ

f tepkimesine göre, $4.23 \cdot 1 / 10000 = \% 0.0092$
veya 92 g. Na/ton yağ

Bu durumda her ton yağda 302 g. metalik sodyum aktivitesini kaybetmektedir. Ortalama olarak dilenen tepkimenin oluşumu için bir ton

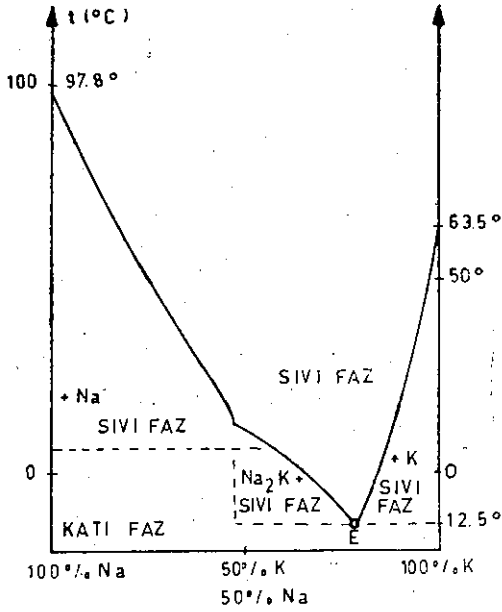
yağa 300 g. metalik sodyum gerektiği düşünülürse, yan tepkimeler dikkate alındığında, katılacak katalizör miktarının her ton yağ için toplam 602 g. olması gerektiği anlaşılır.

Asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri için günümüzde en yaygın olarak kullanılan katalizör tipi sodyum-metilat olup bunun yanında serbest akabilen toz formunda potasyum alkolatlarında piyasada bulunmaktadır. Ancak sodyum-metilat özelliklerinin gerektirdiği şekilde ambalajlanıp depolandığı takdirde, yüksek yapılı alkolatlara kıyasla bozulmaksızın süresiz saklanabilmektedir. Amaca en uygun ambalaj materyali olarak, CO₂ ve suyun parçalayıcı etkisinden koruması nedeni ile, su geçirmeyen polietilen torbalar önerilmektedir.

Alkali alkolatlar kolayca sağlanabilmelerine karşın, sorunsuz bir şekilde depolanamamaktadırlar. Çünkü, bu katalizörler 70 - 80°C nin üzerindeki sıcaklıkta kızışarak yanabildikleri gibi cilt üzerine tahriş edici etkileri de sözkonusudur. Bu nedenle işletmelerde bu tip katalizörle çalışırken ilgililerin, havaya karışan tozlarına karşı maske, eldiven ve koruyucu giysiler kullanmaları sağlık açısından önem taşır.

Trigliseridlerdeki asit köklerinin yer-değişimi tepkimelerini katalize etmek üzere kullanılan diğer bir grup katalizör alkali metalle olup, endüstride gösterdikleri yüksek aktivite nedeniyle yaygın olarak kullanılan bu katalizörler sıvı sodyum-potasyum alaşımlarıdır. (WACHS - 1964) (BALTES - 1975) özellikle düşük sıcaklık derecelerinde yürütülen yönlendirilmiş tepkimeler için yeğlenen sıvı sodyum-potasyum alaşımı çizge 2 de görüldüğü gibi % 78 potasyum içermesi halinde ergime noktası - 12.5°C ye düşmektedir. Oysa bu iki alkali metalin saf haldeki ergime sıcaklıkları, potasyumda 63.5°C ve sodyum da ise 97.8°C dir. Ancak son zamanlarda yönlendirilmemiş tepkimeler için sadece Na metali de katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Alkali metallerin katalizör olarak alkali alkolatlara kıyasla üstün yönleri, BALTES (1975) tarafından şu şekilde belirtilmektedir. Herşeyden önce metalik parçalar sıvı formda olduğu sürece, katalizör üst yüzeyi sürekli yenilediğinden, aktivitelerinin tümünden yararlan-



Çizge 2 : Sodyum/Potasyum alaşımında ergime noktası değişimi

nılmakta ve inaktivasyonları sırasında yağasitleri mono esterlere dönüşmeyip, sadece alkali hidroksit veya sabun oluşmaktadır. Ayrıca yüksek tepkime nitelikleri nedeni ile hazırlama, tepkime ortamına verme, tepkimenin yürütülmesi ve katalizörün inaktivasyonu gibi aşamalarda, alkolatlarla kıyasla daha yüksek proses emniyeti sağlanabilmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

- ANONYMOUS (1969) Handbuch der Lebensmittelchemie, Fette und Lipoide (Lipids), Springer-Verlag, Berlin - Heiderberg - New York, 34 - 37 ve 104 - 107.
- BALTES, J. (1975) Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten, Paul Parey, 174 - 186.
- KAUFMANN, H. P. (1958) Analyse der Fette und Fettprodukte, Einschliesslich der Wachse, Harze und verwandter Stoffe, Allgemeiner Teil, Springer - Verlag, Berlin/Göttingen (Heidelberg) 153 - 160.
- KAUFMANN, H. P. und H. WESSELS (1964) Die Struktur der Triglyceride: Theorien

SONUÇ :

Görüldüğü gibi gliseridlerde asit köklerinin yerdeğişimi tepkimeleri, hammadde olarak yağlardaki yağasitlerinin doğal yapılarında herhangi bir değişikliğe neden olmaksızın, dlenen fiziksel niteliklerde yağların üretilmesine olanak tanımaktadır. Açıklamalardan anlaşıldığı gibi, ham madde olarak kullanılan yağ ve karışımlarındaki yağ asitleri, yeni oluşan ürünün trigliserid yapılarına, özellikle yönlendirilmemiş tepkimelerde tamamen olasılık yasasına uygun olarak dağılıma uğramakta ve doğal bitkisel yağların trigliserid yapıları bu konuda geliştirilmiş kurumlardan (KAUFMAN - 1964, KAYAHAN - 1974) tamamen ayrılmaktadır. Ancak ürüne belirli fiziksel nitelikler kazandırılırken hidrojenasyon yapılmaması nedeni ile bir yandan hidrojen tasarrufu, bir yandan da doğal yağlardaki esensiel özellikteki yapı taşlarının korunarak, yağ asidi bileşiminin kullanılan yağ ve karışımlarındaki şekli ile korunmuş olması, hatta sindirilebilme yeteneklerinde sağlanabilen artımlar nedeni ile yararlı bir yöntem olarak değerlendirilmesini gerektirmektedir.

Hidrojene yağ ve margarin sanayiinde geliştirilen ve yeni hammadde kaynaklarına yönelmeyi sağlayan bu yöntemin, açıklanan kimyasal ilkelerinin pratiğe uygulanması, diğer bir deyimle sanayide yararlanılabilecek bir teknoloji açısından değerlendirilmesi, diğer bir incelemede ele alınacaktır.

und Bestimmungen, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 66, 13 - 20.

KAYAHAN, M. (1974) Zeytinyağı ve ayçiçeği yağlarının trigliserid yapıları ile zeytinyağlarına, ayçiçeği yağları ile yapılan taşışın saptanması üzerine Kromatografik çalışmalar. Doçentlik tezi.

KAYAHAN, M. (1978) Selektif hidrojenasyonun beslenme fizyolojisi bakımından önemi, Gıda, Yıl : 3, Sayı : 4/5, 149 - 154.

WACHS, W. (1964) Ole und Fette II. Teil, Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg 51 - 54 ve 79 - 81.