

# YAĞLARDA (Trigliseridlerde) ASİT KÖKLERİNİN YER DEĞİŞİMİ (\*)

Doç. Dr. Muammer KAYAHAN

E. Ü. Gıda Fakültesi  
Bornova — İzmir

YIL : 5 EYLÜL 1980 SAYI : 5'den devam

## II. MARGARİN HAMMADESİ KATI YAĞLARIN ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

### 1. GİRİŞ

Yağların tümüne yakın kısmını oluşturan trigliseritlerdeki asit köklerinin kolaylıkla yer değiştirebilmesi (WACHS 1964), yağasitlerinde kimyasal bir değişime neden olmamakta ancak, üretilen yağlardaki trigliseritlerin yapısı, hammadde olarak kullanılan yağ veya karışımlarındaki kıyasla çok farklı bir yapıya dönüşmektedir (ANONYMOUS 1969). Bu nedenle asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak geliştirilen katı yağ üretim yöntemleri, yağ ve yağ karışımlarından ergime sıcaklıkları daha farklı sınırlarda değişen ve yeni konsistens gösteren yemeklik yağların üretimine olanak tanımaktadır.

Teknolojik açıdan yağ ve yağ karışımlarının, asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak yeni fiziksel nitelikler gösteren yağlara işlenmelerinde izlenen yöntemler, yönlendirilmiş ve yönlendirilmemiş olarak iki gruba ayrılırlar (WACHS 1964), (ANONYMOUS 1969), (BALTES, 1975 - I), (ONG 1975). Bir yağ işletmesinde bu yöntemlerden birinin veya diğerinin yeğlenmesi, birinci derecede üretimi amaçlanan yağın niteliklerine bağlı olarak ortaya çıkar. Çünkü, tepkimelerin yönlendirilmediği yöntemlerde, kullanılan yağ ve yağ karışımındaki yağasitlerinin tümü, tepkime bitimine değer ortamda bırakılarak, homojen bir yağ oluşturulmaktadır. Böylece tepkime ortamındaki tüm yağasitleri yeni ürünün trigliseritleri yapısında, tepkime dengesine bağlı olarak ve olasılık yasasına göre dağılıma uğramaktadır. Buna karşılık

dinamik dengenin sık sık değiştirildiği yönlendirilmiş yöntemlerde ise, kullanılan hammadde-lerden farklı fiziksel nitelikler gösteren çeşitli yağlar üretilebilmektedir. Diğer bir deyişle, yönlendirilmiş tepkimelerden yararlanılarak çalışılırken, alınan önlemler sonucu ortamdaki dinamik denge, oluşan katı nitelikteki trigliseritler kristalize olarak ayrıldığından sürekli değişim göstermekte ve bu nedenle ortamdaki doymamış yağasitleri konsantrasyonu kademe kademe artarak ergime noktası çok düşürülmüş yağlar dahi üretilebilmektedir. Buna göre ikinci grupta yer alan yöntemleri, fraksiyone kristalizasyonla kombine edilmiş yöntemler olarak düşünmek gerekir. Gerçekten WACHS (1964) tarafından belirtildiği gibi, yönlendirilmiş tepkimelerin yer aldığı yöntemlerde, işlem bitimine değin ortamdaki tüm yağasitlerinin fonksiyonel olduğu dinamik bir denge oluşumu için, ortam sıcaklığı yüksek (70° - 200°C) tutulurken, yönlendirilmiş üretimde, ortam sıcaklığının tepkime sırasında oluşan ve yüksek derecelerde ergiyen trigliserit fraksiyonlarının kristalizasyonuna olanak verecek düzeyde (20° - 40°C) tutulmasına özen gösterilir.

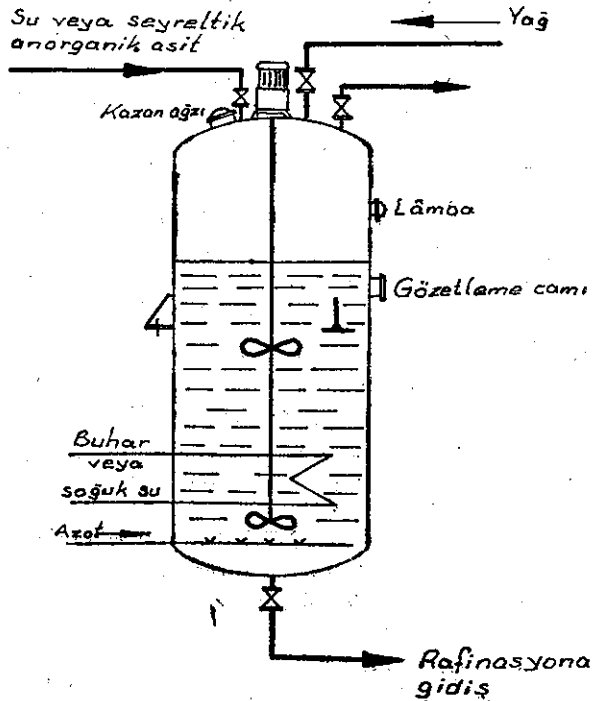
Yağ ve yağ karışımlarının asit kökleri yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak işlenmelerinde, yönlendirilmiş olsun veya olmasın, her

(\*) Gliseritlerde katalitik veya katalize edilmeksizin oluşabilen asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri, molekül içi veya moleküller arasında oluşabilmekte ve uluslararası literatürlerde «Interesterification» veya «Umesterung» şeklinde adlandırılmaktadır.

iki üretim şeklinde de diskontinü, yarı kontinü veya tam kontinü tekniklerinden biri ile çalışma olanağı vardır. Ancak işletmelerde bu tekniklerden birinin yeğlenmesi, birinci derecede hammadde sürekliliği ve ürünün pazarlanma olanaklarına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Gerçekten hammadde nitelik ve nicelik yönünden süreklilik sağlayamayan Avrupa Ülkeleri'nde diskontinü tekniklerin yeğlendiği işletmeler kurulurken, aksi koşulların bulunduğu Amerika'da kontinü yöntemler yaygınlaşmıştır. (ANONYMOUS 1969). Buna karşın BALTES (1975) yönlendirilmiş yöntemlerde birkaç yıl öncesine değin diskontinü teknik uygulanırken, bu yöntemle üretilen yağlara duyulan istem fazlaştığından günümüzde yarı veya tam kontinü tekniklere yönelindiğini belirtmektedir.

## 2. DİSKONTİNÜ TEKNİKLER

Diskontinü tekniklerde çizge 1'de görüldüğü gibi çelikten yapılmış, vakuum uygulanabilen, ısıtma ve soğutma serpantinleri bulunan, karıştırıcı, termometre, vakuumetre ve gözetleme camı gibi gerekli diğer armatürlerle do-



Çizge 1. Asit kökleri yer değişimi tepkimelerinin diskontinü teknikle yürütüldüğü kazan (BALTES 1975-1).

natılmış bir kazan kullanılmaktadır. Hatta aynı amaçla, yağların rafine edildiği işletmelerde bulunan kapalı sistem ve asitlik giderme, renk açma gibi işlemlerin yapıldığı kazanlarında kullanılabilceği bildirilmektedir (ANONYMOUS 1969). Ancak üretim sırasında yağın tamamen kurutulabilmesi ve kazan boşluğundaki nemli havanın ortamdaki uzaklaştırılarak katalizör etkisizleşmesinin önlenmesi için, kazana 20 mm ye kadar vakuum uygulanabilmeli ve gerektiğinde içindeki yağın azot gazı ile yıkanabilmesi için gerekli sistemlerle donatılmış olmalıdır. Ayrıca işlem sırasında yoğun bir karıştırmanın yapılabilmesi, yağla katalizör arasındaki temas yüzeyini artırarak, tepkime süresinin kısaltılması açısından büyük önem taşır (WACHS 1964), (BALTES 1975-1). Asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak yeni fiziksel nitelikler içeren yağların üretiminde, kullanılacak yağ ve karışımlarının serbest asitliği giderilmiş, kurutulmuş, hatta renginin açılmış olması gerekir. Destilatif yolla asitliği giderilmiş yağlar, serbest yağ-asitleri yanında, doğal veya oksidatif tepkimeler sonucu oluşmuş diğer uçucu maddelerden de kurtarılmış olduklarından, alkalilerle nötralize edilmiş yağlara yeğlenmektedir (BALTES 1975-1).

Diskontinü teknikte çalışılırken kazana alınan yağ, ilk aşamada en az bir saat süre ile ve 150°C de 20 mm lik vakuum altında tutularak, içerdiği su ve gazlardan kurtarılır. Daha sonra 70°C ye soğutulup kazandaki vakuum, saf azot gazı kullanılarak kaldırılır ve gerekli miktardaki katalizör yağa verilir. Katalizörün katılmasından sonra yağın oksidasyonunu önlemek için kazana hemen vakuum uygulanmalıdır. Aksi durumda (BALTES 1975-1) tarafından bildirildiği gibi ortamda eser düzeyde dahi oksidatif ürünlerin oluşması hem katalizörün etkisizleşmesine, hemde yağ - katalizör karışımında yoğun kırmızı - kahverengi bir renk oluşumuna neden olur.

Tepkimenin tamamlanmasından sonra ortamdaki katalizör, kazana su veya seyreltik anorganik asit çözeltileri verilerek etkisizleştirilir. Daha sonra yağ su ile, hiç katalizör kalıntısı kalmayana değin yıkanır ve üretilen yağ-

da renk açma ve koku alma işlemleri gene aynı kazanda yürütülebilir.

Diskontinü teknikle çalışılırken katalizör olarak genellikle sodyum - metilat veya sodyum - etilat kullanılır ve yağa % 0.05 - 0.1 oranında verilen bu maddelerin her bir işlenecek parti için ayrı ayrı paketlenmiş olması, kullanılmayan kısmının bozulmadan saklanmasını kolaylaştırmak yönünden önem taşır.

Yağ ve karışımlarının asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak işlenmelerinde en önemli aşamayı, tepkimenin tamamlanmasından sonra ortamdaki katalizörün etkisizleştirilmesi oluşturur. Çünkü katalizör etkin olduğu sürece ortamın dinamik dengesindeki en ufak bir değişim, tepkime yönünü büyük ölçüde değiştirmektedir. Diskontinü tekniklerde katalizör olarak kullanılan, alkali - alkolatların etkisizleştirilmesinde seyreltik sitrik asit, fosforik asit (WACHS 1964) veya anorganik asit (BALTES 1975-1) çözeltilerinden yararlanılmaktadır. Böylece oluşan yağasiti mono esterleri, serbest yağasitleri ve eser düzeydeki sabun kalıntısı, daha sonra yağa uygulanan rafinasyon işlemleri ile kalıntı bırakmayacak şekilde yağdan uzaklaştırılabilmektedir.

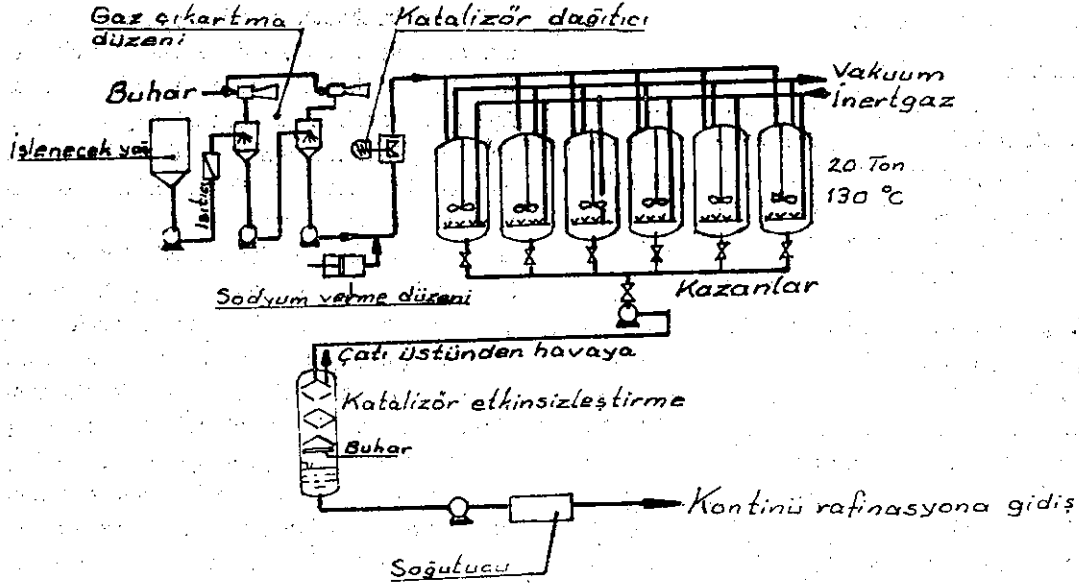
Yağ ve yağ karışımlarının yönlendirilmiş diskontinü yöntemlerle işlenmelerinde, yönlendirilmemiş üretim şekline kıyasla tepkimelerin oluşumu yönünden hiç bir fark yoktur. Ancak yönlendirilmiş yöntemlerde tepkime ortamındaki dinamik dengenin, üretilecek yağda bulunması istenen niteliklere göre değiştirilmesi, sözkonusu olduğundan, WACHS (1964) tarafından bildirildiği gibi, kullanılacak aparatların gerekli sistemlerle, örneğin soğutucularla donatılmış olmaları gerekir. Aynı şekilde istenen düzeyde bir tepkime oluşumundan sonra yağa uygulanan kristalizasyon, toz halindeki alkali-alkolat parçacıklarını sararak sıvı fazla değişimini kestiğinden, gerekli katalizör oranının değişmemesi için aparatın otomatik katalizör vericisi ile donatılmış olması gerekir. Bu nedenle yönlendirilmiş yöntemlerle çalışılırken, tepkime kazanı içinde kristalizasyonun yapılabacağı ikinci bir kazana bağlanır ve asit köklerinin yer değişimleri gerçekleştirildikten sonra, ikinci kazana alınan yağ, yavaş ve sürekli

karıştırılarak soğutulup katı trigliseritler kristalize edilir. Ancak burada uygulanan soğutmanın sınır ve süresi, elde edilecek fraksiyonda istenen niteliklere göre değişiklik gösterir. Ayrıca alınacak fraksiyondaki trigliserit nitelik ve niceliğinin istenen düzeyde kalmasını sağlamak için, ortamdaki katalizörün etkisizleştirilmesi de zorunludur. Kristalizasyon işlemi sonunda alınan sıvı faz gerekli katalizör katı olarak tekrar kazana verilirken, katı kısım eritilir ve su ile arılığına ulaşanadək yıkanır. Yönlendirilmiş yöntemin hızını birinci derecede, oluşan katı trigliseritlerin kristalizasyon süresi saptar. Diskontinü teknikle çalışıldığında, bu süre birkaç güne değin uzayabildiğinden süreyi kısaltmak için basınçlı soğutucuların devreye sokulması salık verilmektedir (WASHS 1964). Ayrıca tepkime hızını artırmak için alkali - alkolatlar yerine alkali metal alaşımlarının kullanılması, toplam işlem süresini kontinü teknikle çalışmaya olanak verecek düzeyde kısaltmaktadır.

### 3. YARI VE TAM KONTİNÜ TEKNİKLER

Asit köklerinin yerdeğişimi tepkimelerinden yararlanılarak yağ ve karışımlarının işlenmelerinde, belirli bileşim ve nitelikteki yağın büyük miktarlarda üretimi sözkonusu olduğunda, yarı - veya tam kontinü tekniklerle çalışmak, ekonomik açıdan zorunlu olmaktadır (BALTES 1975-1). Teknolojik açıdan tepkime kazanına alınan yağların kurutulmasının ve gerekli katalizör verilisinin kontinü olarak yürütüldüğü bu teknikte, asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri birbirine paralel olarak bağlanmış ve çalışma koşulları aynı olan kazanlarda yürütülür. Ancak reaktör olarak tanımlanan bu kazanlardaki «doldurma», «Tepkimelerin oluşumu» ve «boşaltma» gibi kademeler, kazandan kazana birbirini izleyen süreler içinde tamamlanır. Tepkime bitiminde ortamdaki katalizörün su, seyreltik anorganik asit çözeltilisi veya su ve karbondioksitin birlikte verilerek etkisizleştirilmesi (BALTES 1975-I-II) gene kontinü olarak gerçekleştirilmektedir.

Çizge 2'de (BALTES 1975-I-II) yönlendirilmemiş yarı kontinü çalışma şeklinin uygulandığı ve katalizör olarak metalik sodyumun kullanıldığı bir işletmenin akış şeması verilmiş-

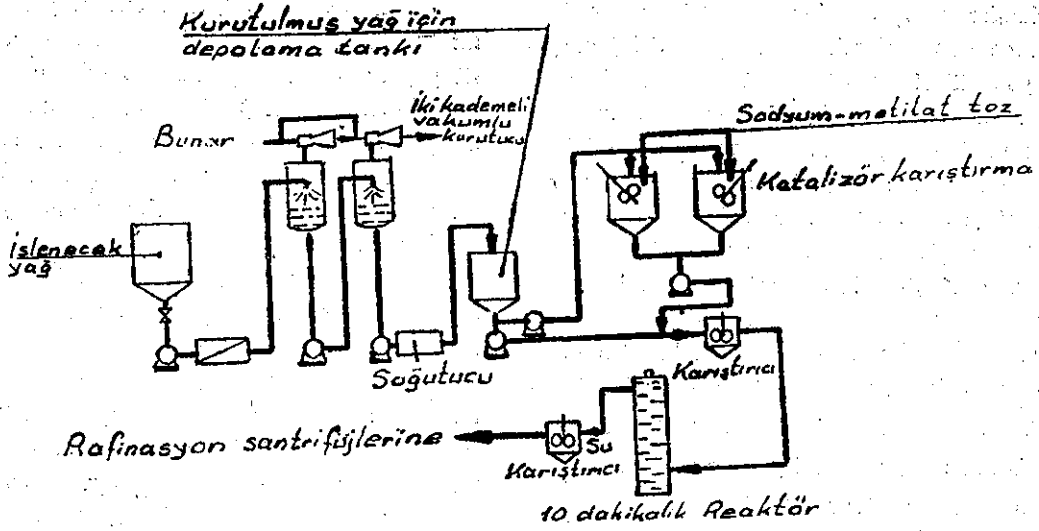


Çizge 2. GROOT ve HILDER'e göre yönlendirilmemiş ve yarı kontinü teknikle çalışan bir işletmenin akış şeması (BALTES 1975-I).

tır. Çizge incelendiğinde metalik sodyumun yağa akış halinde iken özel bir presle ve sıvı olarak verildiği ve daha sonra kolloid değirmen yardımı ile dispergie edildiği (homojen olarak dağıtıldığı) görülür. Çünkü tepkimenin reaktörlerde sorunsuz olarak yürütülebilmesi için, metalik sodyumun yağ içinde çapı 50 mikrondan küçük parçacıklar halinde dağıtılmış olması gerekir. Ayrıca katalizörün yağa enjeksiyonu sırasında yağ sıcaklığının sodyumun donmasını sağlayacak düzeyde tutulması, katalizör konsantrasyonunun duyarlı olarak ayarlanabilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle katalizörün yağ içine homojen olarak dağıtılması aşamasında, yağ sıcaklığının sodyumun ergimesine olanak verecek şekilde artırılması gerekir. (BALTES 1975-I). Yönlendirilmemiş tam kontinü bir çalışma şekline ait akış şeması ise çizge 3'te verilmiştir (BALTES 1975-I ve II). Bu tekniğin yarı kontinü tekniğe kıyasla en önemli farkı, paralel bağlanmış iki reaktör ve sistemdeki yağ akış hızına uygun güçteki bir geçiş reaktörü ile tepkime süresinin 2-10 dakikaya kadar düşürülmüş olmasıdır. Söz konusu işletme örneğinde katalizör olarak sodyum - metilat kullanılmış olup, kimi işletmelerde % 50 lik sodyum - hidroksit çözeltisi de kullanılabilir.

Yönlendirilmiş tepkimelerden yararlanılan üretim şeklinde, daha önce de değinildiği gibi en önemli husus, ortamda oluşan dinamik denge, tepkimeler sonucu oluşan ve yüksek derecede ergiyen trigliseritleri kristalize ederek değiştirilmesidir. Bu nedenle tam kontinü teknikle çalışılırken, düşük sıcaklık derecelerinde dahi yüksek etkinlik gösteren katalizörlerin kullanılması, üretilecek yağ fraksiyonlarının nitelik ve nicelikleri açısından çok büyük önem taşımaktadır. (BALTES 1975-I). Diğer yünden yağa homojen olarak dağıtılmış alkali metaller ve alkali - alkolatlar yanında, sıvı sodyum/potasyum alaşımlarının katalizör olarak kullanılması, bu teknik için özellikle salık verilmektedir (WACHS 1964), (BALTES 1975-I).

Reaktörlere alınan yağ ve yağ karışımlarına uygulanan tüm işlemlerin, tam kontinü olarak yürütüldüğü yönlendirilmiş üretimde, tepkime dengesi çok kısa bir sürede oluşur ve ortamda oluşan yeni trigliserit karışımı vattör veya kombinatör benzeri soğutuculara gönderilerek soğutulur. Ancak soğutma sonucu ortamda oluşup ilerleyen kristalizasyonda, serbest hale geçen kristalizasyon ısı, yağda yeni bir sıcaklık artışına neden olduğundan, ikinci bir soğutucuya verilerek tekrar soğutulur. Elde edilen karışım daha sonra sıcaklık ayarlaması ya-



Çizge 3. GOING'e göre yönlendirilmemiş ve tam kontinü teknikle çalışan bir işletmenin akış şeması (BALTES 1975-I).

pılabilen bir kazana alınıp yavaş yavaş karıştırılarak kristalize edilir. Kristalizasyon süresi yağ çeşidi, katalizör etkinliği ve üretilmek istenen yağ fraksiyonunun niteliklerine bağlı olarak bir saatten daha az veya 24 saatten daha fazla olabilmektedir. Bu nedenle süratli üretim gerektiği hallerde, devreye uygun filitreler sokarak üretim süresi kısaltılabilmektedir.

Yüksek derecede ergiyen trigliseritlerin kristalizasyonu tamamlandıktan sonra, karışımındaki katalizör, ortam sıcaklığı kristalizasyon sıcaklığı üzerine çıkarılmaksızın, bilinen yöntemlerden biri uygulanarak etkisizleştirilir. Kristalize edilen yağın diğer çalışmalar için ergitilmesi ancak katalizör etkinleştirme işleminden sonra yapılmalı ve sağlıklı bir üretim için tüm çalışmalar vakuumda veya inert gaz atmosferinde yürütülmektedir. Çizge 3 te akım şeması verilmiş olan işletmede katalizör olarak sıvı sodyum/potasyum alaşımı kullanılmakta ve kristalize edilen yağın sıcaklığı belirli sınırlar içinde tutulabildiğinden, kristalizasyon hızı ve verimi oldukça yükseltilebilmiştir. Örneğin, % 8 civarında doymuş yağasiti içeren ayçiçeği veya aspir yağından, başka çeşit yağlar katılmaksızın yumuşak plastik özelliği gösteren katı yağlar sözkonusu işletmede üretilebilmektedir.

Kontinü tekniklerle çalışılırken katalizör olarak kullanılan alkali metaller, yüksek tepki-

me yeteneği göstermeleri nedeniyle, işlem bitiminde çok büyük dikkatle etkisizleştirilmelidirler. Aksi durumda etkisizleştirme işlemi sırasında ortamda oluşan ve alkali metal içeren yan ürünlerin konsantrasyonu artacağından, yağın rafinasyonu aşamalarında güçlükle karşılaşılmasına neden olunur. BALTES (1975 I), tarafından bildirildiğine göre, metalik sodyumun etkisizleştirilmesi, karşıt akım ilkesine göre çalışılan ve buhar akımının bulunduğu püskürtme kolonlarında gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sırasında serbest hale geçen hidrojen, işletme çatısını aşan yükseklikte havaya verilmektedir (Çizge 2). Buna karşın sodyum/potasyum alaşımlarının etkisizleştirilmesi, karışıma önce karbondioksit, daha sonra su verilerek yapılmakta ve kuvvetli bir karıştırmadan sonra gaz emen kolonlara gönderilmektedir. Bu işlem sırasında karbondioksit/su oranını ayarlayarak, alkali sabununa yanında soda oluşumunda sağlamakta ve sonradan yağda bir sabunlaşma tepkimesinin oluşumu tümü ile önlenmektedir. Tanımlanan bu son yöntem, alkali metal alaşımlarında olduğu kadar, tüm alkali metallerin etkisizleştirilmelerinde de kullanılabilir.

#### 4. ÜRETİLEN YAĞLARIN ÖZELLİKLERİ

Yağ ve yağ karışımlarının trigliseritlerdeki asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden

yararlanılarak işlenmelerinde, trigliseritlerin yapısında doğal olarak farklı şekilde dağılmış olan yağasitleri (KAUFMANN 1964), oluşan tepkimeler sonucu «olasılık yasası»na uygun olarak yeniden dağılıma uğrarlar (WACHS 1964), (BALTES 1975-I). Bu nedenle de üretilen yeni yağda işlenmemiş durumuna kıyasla, trigliserit çeşidi yönünden bir artış ve mevcut trigliseritlerin yağdaki miktarlarında da bir değişim sözkonusudur. Bu durumda yağ ve yağ karışımlarının işlenmeleri sırasında izlenen üretim teknolojisi ve seçilen hammadde niteliklerine bağlı olarak, üretilen yağ çeşitliliğinin kuramsal olarak çok yüksek olacağı kolaylıkla anlaşılır (ANONYMOUS 1969).

Gerçekten oda sıcaklığında ve yönlendirilmiş kontinü yöntemle pamuk yağı ile yürütülen bir denemede, tepkime dengesinin 16-20 saatlik bir sürede oluştuğu ve tepkime süresine bağlı olarak gerek yağın berraklaştığı ergime noktası, gerekse içerdiği katı kısımlar yönünden çizelge 1'de görüldüğü gibi birbirinden oldukça farklı nitelikler gösteren yağların üretilebileceği saptanmıştır (WACHS 1964). Bu durumda sadece pamukyağı kullanılarak dahi katı pamukyağı fraksiyonlarının üretilebileceği anlaşılmaktadır. Ayrıca üretilen yağda doymamış yapıdaki yağasitleri hidrojene yağlarda olduğu gibi trans-forma dönüşmeksizin doğal formunda kalmaktadır.

**Çizelge 1. Yönlendirilmiş Tam Kontinü Yöntemle İşlenen Pamukyağlarında Berrak Ergime Noktası ve Katı Unsurların Tepkime Süresine Bağlı Olarak Değişimi (WACHS 1964).**

Tepkime Süresi Saat	Yağın	Yağdaki
	Berraklaştığı Ergime Noktası °C	Katı Unsur Oranı %
8	32.5	8.4
12	35.5	11.6
16	38.5	15.6
20	38.0	16.0
120	38.5	15.8
720	38.0	16.2

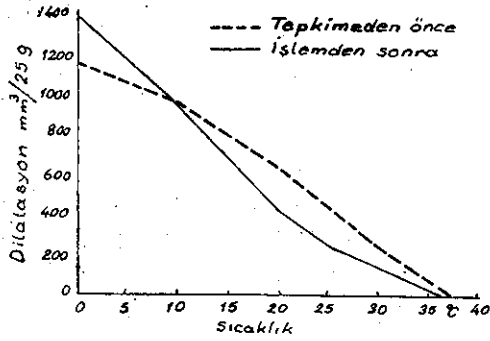
Palm yağlarındaki, asit kökleri yer değişimi tepkimelerinden önceki ve sonraki trigliserit yapılarına ait araştırma sonuçları ise çizelge 2'de verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinde görüleceği üzere, her üç yağdaki doymuş ve doymamış yağasitleri oranları aynı olmasına karşın, hem yönlendirilmiş hemde yönlendirilmemiş yöntemlerle üretilmiş yağlara ait ergime noktaları ve içerdikleri değişik trigliseritlerin oranları değişime uğramıştır. Bu veriler ışığında BALTES (1975-I) tarafından belirtildiği gibi, işlenmiş yağlar doğal hallerindeki kıyasla, gerek fiziksel gerekse tekstürel nitelikler yönünden kullanılış alanlarını saptayan yeni nitelikler kazanmaktadır. Yağların bu yöntemlerden yararlanılarak işlenmeleri sırasında oluşan tepkimelerin asıl etkileri, üretilen yağların katı unsur oranları ve dilatasyon kurvelerinin değişimleri incelenerek saptanabilir (ANONYMOUS 1969). Çizge 4'de 2:1 oranında

**Çizelge 2. Doğal ve İşlenmiş Palmyağlarında Saptanan Ergime Noktaları ve Trigliserit Nitelik ve Nicelikleri (BALTES 1975 - II).**

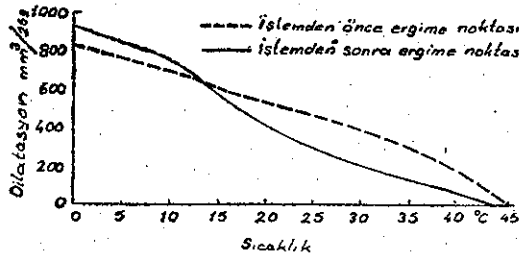
	Doğal	Yönlendiril- meksizin İşlenmiş	Yönlendi- rilerek İşlenmiş
Ergime noktası (°C)	41	47	52
Yağasitleri (% Mol.)			
G	51	51	51
U	49	49	49
Gliseritler (% Mol.)			
G <sub>3</sub>	7	13	32
G <sub>2</sub> U	49	38	13
GU <sub>2</sub>	38	37	31
U <sub>3</sub>	6	12	24
G = Doymuş Yağasitleri		U = Doymamış Yağasitleri	

karışmış palm ve palm çekirdeği yağından üretilmiş bir yağda, çizge 5'te ise sığır işyağı ve soyayağından üretilmiş bir yağdaki dilatasyon kurvesi ve ergime noktalarının değişimleri gösterilmiştir. Çizgeler incelendiğinde de görüldüğü gibi, yağın katı unsurlarındaki % 2-3 lük bir değişim, oluşan ürünün aynı sıcaklık derecesindeki konsistensini önemli derecede etkilemektedir.

Trigliseritlerdeki asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak üretilen yeni yağlar, kullanış alanlarına ve üretim şekillerine göre aşağıdaki gibi gruplandırılabilirler (BALTES 1975-I).



**Çizge 4.** Palm ve palm çekirdeği yağlarından oluşmuş bir karışımın işlenmesi ile üretilen bir yağda dilatasyon kurvesi değişimi (ANONYMOUS 1969).



**Çizge 5.** Sığır içyağı ve soya yağından oluşan bir karışımın işlenmesi ile üretilen bir yağda dilatasyon kurvesi değişimi (ANONYMOUS 1969).

#### 4.1. Saf Yağların Yönlendirilmemiş Yöntemle İşlenmelerinden Elde Edilen Yağlar:

Tohum yağlarındaki doymamış yağasitleri 2-yerleşiminde, buna karşın doymuş yağasitleri daha çok 1,3-yerleşiminde yer almışlardır (KAUFMANN 1964). Eğer saf tohum yağları yönlendirilmemiş asit kökü yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak işlenirlerse, yapıda yer alan yağasitleri yeniden ve tümü ile «olasılık yasası»na uyarak dağılıma uğrayacağından, ortamdaki doymuş trigliseritlerin oranı artacağından, yeni üründe ergime noktası yüksektir. Buna karşın kara hayvanlarının depo yağlarındaki doğal yapı, tohum yağlarınıninkine kıyas-

la aksi bir nitelik göstermektedir. Bu nedenle tepkimeler sonucu oluşan yeni üründe ergime noktası düşme gösterir. Gerçekten sıvı tohum yağlarının yönlendirilmemiş tepkimelerden yararlanılarak işlenmelerinde oluşan ürünlerin ergime noktaları yükseldiğinden salatalar için kullanılabilme niteliklerini yitirirler. Aynı şekilde kakao yağının sözkonusu yöntemle işlenmesi, onun yaygın olarak kullanıldığı şekilde tüketilmesini önler (BALTES 1975-I).

Asit köklerinin yönlendirilmemiş yer değişimi tepkimelerinin başarı ile uygulandığı yağ çeşidi eritilmiş domuz yağıdır. Domuz yağı doğal yapısı nedeniyle çarpma ve karıştırmaya elverişli olmadığı gibi, bu yağla hazırlanan unlu mamuller, sertleştirilmiş bitkisel yağlarla hazırlananlara kıyasla daha az kabarmaktadır. Bunun başlıca nedeni, gliseritlerinin bir kısmında palmitik asitin 2-yerleşimde yer almasıdır (BALTES 1975-I). Buna karşın yönlendirilmemiş yöntemle işlenmiş domuz yağında değinilen bu olumsuz nitelikler kaybolmakta ve yağ yüksek bir kullanılabilirlik değeri kazanmaktadır.

#### 4.2. Saf Yağların Yönlendirilmiş Yöntemle İşlenmelerinden Elde Edilen Yağlar :

Yağlardaki asit köklerinin yönlendirilmiş yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak, tohum yağlarından çok yönlü kullanılabilen yeni yağ tiplerinin üretilebilmesi mümkün olmaktadır. Böylece pamuk yağlarından pastacılıkta kullanılan yarı katı yağlar üretilirken, ayçiçeği ve aspir yağlarında, yüksek düzeyde linoleik asit içeren margarınların yapımına uygun nitelikte yumuşak, plastik yağlara işlenebilmektedir. Aynı şekilde bu yöntemle hidrojene edilmiş yağlarda işlenebilmekte ve bir yandan çok yönlü kullanılabilen katı yağ fraksiyonları üretilirken, bir yandan da oksidasyona karşı gösterdikleri yüksek dayanıklılık nedeniyle kızartma yağı olarak kullanılan sıvı nitelikte yağ fraksiyonları elde edilmektedir.

#### 4.3. Yağ Karışımlarının Yönlendirilmemiş Yöntemle İşlenmelerinden Elde Edilen Yağlar :

Bu grupta yer alan yağlar modern beslenme fizyolojisinin gerektirdiği nitelikleri içermesi ve tüketici isteklerine büyük oranda yanıt

verebilmesi nedeniyle, önemli margarin hammaddesi olarak kabul edilmektedir. Çünkü margarinlerin gerektirdiği yapıya uygun olarak, yapılarında hem bitkisel sıvı yağlardan, hemde dayanıklı katı yağlardan gelen asit köklerini içerirler.

Bu teknoloji ile üretilmiş katı yağların margarin sanayiinde hammadde olarak kullanılış oranı, hidrojene yağlara kıyasla gün geçtikçe artış göstermekte ve bir yanda % 20-60 oranında esas yağasitlerinden olan linoleik asiti içermeleri, diğer yandan 5° - 25°C gibi geniş sıcaklık sınırları içinde dahi sürülebilme niteliğini yitirmemeleri, hidrojene yağlara yeğlenmelerine neden olmaktadır. Aslında asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak sadece palmitik ve stearik asitler gibi doymuş yağasitlerini içeren bir katı yağ veya, sadece doymamış yağasitlerinden oluşmuş bir sıvı yağ çeşidinin göstereceği nitelikler, onun kullanılış alanını büyük ölçüde kısıtlar. Bu nedenle margarinlerde yağ fazını oluşturmak üzere kullanılacak yağlar, bu güne değin saptanan niteliklerden hareketle aşağıdaki şekilde gruplandırılabilirler.

#### **4.3.1. Sadece bitkisel sıvı yağlardan üretilen ve % 20 - 30 linoleik asit içeren margarinler :**

Bu margarinlerde % 50 - 60 oranında kısmen veya selektif olarak hidrojene edilmiş yağlar ve % 40 - 50 oranında asit kökleri yer değişimi tepkimelerine göre işlenmiş tohum yağları yer almaktadır.

#### **4.3.2. Saf yağlardan üretilmiş ve yağ fazı % 20 - 30 oranında linoleik asit içeren margarinler :**

Bu margarinlerin % 50 - 60 ını saf bitkisel yağın kısmen veya selektif olarak hidrojene edilmesi ile üretilen katı yağ, % 40 - 50 sini ise aynı saf bitkisel yağın asit kökleri yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak işlenmiş sıvı yağ oluşturur.

#### **4.3.3. Hidrojene yağ içermeyen, yağ fazında % 20 - 25 linoleik asit bulunan ve bitkisel sıvı yağlardan üretilen margarinler :**

Bu margarinlerde % 60 - 70 oranında, üçte biri palm çekirdeği veya kokos yağı, üçte ikisi palm yağı olan karışımın asit kökleri yer değişimi tepkimelerine göre işlenmesi ile üretilen katı yağ ve % 30 - 40 oranında bitkisel sıvı yağ bulunur.

#### **4.3.4. Bitkisel sıvı yağlardan üretilen, yağ fazında % 50 - 60 linoleik asit içeren ve yapısında trans asitlerinin bulunmadığı margarinler :**

Bu margarinler, % 40 - 50 oranında doymuş yapıdaki bitkisel katı yağlar, linoleik asitçe zengin bitkisel yağlar ve az miktarda kokos veya palm çekirdeği yağının karıştırılıp asit kökü yer değişimi tepkimelerine göre işlenmesi ile üretilen yağ tipini ve % 50 - 60 oranında da linoleik asitçe zengin bitkisel sıvı yağları içerir. Görüldüğü gibi yağ karışımlarının yönlendirilmemiş yöntemlerle işlenmeleri sonucunda kullanılış amacına uygun olarak pastacılık, mutfak veya kızartmaya uygun nitelikte margarin çeşitleri üretilebilmektedir. Çünkü sözkonusu üretim teknolojisi çok değişik nitelikteki bitkisel sıvı ve katı yağların hammadde olarak seçilmesine olanak tanımaktadır.

#### **4.4. Yağ Karışımlarının Yönlendirilmiş Yöntemle İşlenmesinde Elde Edilen Yağlar :**

Yağlardaki asit köklerinin yer değişimi tepkimelerini, daha öncede değinildiği gibi, tepkime ortamındaki dinamik dengeyi değiştirerek yönlendirmek olanağı vardır. Bu durum hem saf yağların, hemde karışık yağların işlenmelerinde gerçekleştirilebilmektedir. Kullanılış amacına uygun nitelikteki pek çok sıvı ve katı yağ fraksiyonlarının üretilbildiği bu teknolojiye, asit köklerinin yer değişimi tepkimeleri çözgünde eritilerek veya çözgüzsüz olarak, devreye sokulan fraksiyone kristalizasyonla kombine edilmekte ve yöntemin üretilen yağ çeşitliliği yönünden getirdiği geniş olanak, yağ sanayiinde gün geçtikçe yaygınlaşmasına neden olmaktadır.



Bu yöntemin uygulanması ile üretilen yağlar için, hem hammadde olarak seçilen yağ karışımlarının çok çeşitlilik gösterebilmesi hem de tepkimenin yönlendirilmesinde devreye sokulan fraksiyone kristalizasyon sıcaklığı ve fraksiyon adedinin geniş sınırlarda değişim gösterebilmesi nedeniyle, üretilen yağ fraksiyonları için ortak niteliklerin belirtilmesi güçleşmektedir. Ancak bu yöntemler sıvı yağ karışımlarından erime noktası 50°-60°C ye kadar yükseltilmiş katı yağları üretilebileceği gibi, katı yağ ve karışımlarından da oda sıcaklığında dahi sıvı olan yağların elde edilebileceğini belirtmek gerekir. Hele hammadde olarak hidrojene yağlarda karışımda yer aldığına, oluşacak yağ fraksiyonlarının çeşitliliği dahada yükselmektedir.

##### 5. ÜRETİLEN YAĞLARIN BESLENME FİZYOLOJİSİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMELERİ

Yağ ve yağ karışımlarından asit köklerinin yer değişimi tepkimelerine dayalı olarak üretilen yağlar, gliserin ve yağasitleri gibi yapı taşlarında kimyasal bir değişim oluşmadığından yeni trigliserit nitelik ve niceliklerine bağlı olarak, yalnızca yeni fiziksel özellikler kazanırlar. Bununla beraber kimi yağ benzeri maddelerde ve kullanılan yardımcı maddelerde görülen değişiklikler, yeni yan ürünlerin oluşmasına neden olur da, daha sonra uygulanan rafinasyon işlemleri sonucu yağdar tümü ile uzaklaştırıldıklarından, yağın besleyici değerini etkilememektedir. (BALTES 1975-1). Hatta kimi literatürlerde, bu yöntemlerle üretilmiş yağların, beslenme fizyolojisi ve vücut gelişimi açısından, doğal yemeklik yağlar değerinde oldukları belirtilmektedir (ANONYMOUS 1969).

##### 6. ÜRETİLEN YAĞLARIN ÜLKEMİZ TÜZÜK VE STANDARTLARI AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMELERİ

Ülkemizde gıdaların içermeleri gereken nitelikler ve bunların denetimlerine ait hükümler, 6.5.1930 gün ve 1593 sayılı «Umumi Hıfzıssıhha Yasası»na bağlı olarak düzenlenmiş 18.10.1952 günlü «Gıda Maddeleri Tüzüğü» ile saptanmıştır (AYDIN 1976). Bu nedenle yağ ve yağ karışımlarındaki asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak üretilen yeni yağların mev-

cut tüzük ve buna bağlı olarak düzenlenmiş standart hükümlerine göre irdelenmeleri gerekir.

Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde margarin üretiminde hammadde olarak yer alan hayvansal katı yağlara ait nitelikler, üçüncü bölümün dördüncü kısmında (Madde 100), Bitkisel hidrojene yağlara ait nitelikler ise, dördüncü bölümün üçüncü ve dördüncü kısımlarında belirlenmiştir. Bu maddelerden üretilen hayvansal margarinlerin nitelikleri gene üçüncü bölümün dördüncü kısmında (Madde 101-105), bitkisel margarinlerin nitelikleri ise, dördüncü bölümün dördüncü kısmında (Madde 128-132) açıklanmıştır.

Tüzükte yer alan bu bölüm ve kısımlardaki tüm maddeler, teker teker ele alınıp incelendiğinde, çalışmanın (4.3.) bölümünde nitelikleri açıklanan tüm margarin hammaddelerinin, ülkemizde üretilmesine yasal bir engel olmadığı anlaşılır. Ancak ülkemizde sözkonusu teknolojiye fazlaca kullanılan palm, palm çekirdeği ve kokos yağlarının hammaddeleri üretilmemektedir. Bu nedenle dilenecek fiziksel nitelikteki margarin hammaddelerinin üretilmesi için, ya tohum yağlarında kısmi bir hidrojenasyon uygulandıktan sonra, yahutta tohum yağlarına belirli oranlarda koyun veya siğir içyağları katıldıktan sonra, asit köklerinin yer değişimi tepkimelerine göre işlenmelerini gerektirmektedir. Bu seçeneklerden birincisi, asit köklerinde yer değişimi yapılmaksızın, ilgili standart ve tüzüklerin yetersizliğinden yararlanılarak zaten uygulanmaktadır. Çünkü TS. 2812 sayılı «Bitkisel Margarin Standardı»nın tanımlama bölümünde margarinler için selektif hidrojenasyon koşulu getirilmesine karşın, uygulamada bu yağlar kısmi hidrojene edilmiş yağların, sıvı bitkisel yağlarla karıştırılması ile hazırlanmaktadır.

Yukarıda değinilen ikinci seçenek ise, bitkisel margarine ait tüzük ve standart hükümlerine göre, sağlık bakanlığınca ileri sürüldüğü gibi gerçekten yasaktır. Ancak gıda tüzüğü'nün hayvansal margarinlere ait üçüncü bölümünün dördüncü kısmında, asit kökü yer değişimi tepkimelerine değinilmemekle beraber, hayvansal yağlarla bitkisel yağların karıştırılmasına izin verilmektedir. Gerçekten gıda tüzüğü'nün 28.4.1956 günlü değişik yüzüncü maddesinde,

hayvansal margarin üretiminde kullanılacak hayvansal katı yağ fraksiyonlarının nasıl hazırlanacağı anlatıldıktan sonra, «..... bu rafine edilmiş oleo içine 119 uncu madde gereğince rafine edilmiş yemeklik nebati yağlarla veya sertleştirilmiş yemeklik yağlarla karıştırıldıktan sonra, .....» denilmektedir. Bu durumda ülkemiz tüzük ve standartları kapsamı, hidrojensasyonla birlikte asit köklerinin yer değişimini esas alan teknolojiyi de içerecek şekilde genişletilmesi halinde bitkisel ve hayvansal yağ karışımlarından da margarin üretilebilecek, ancak hayvansal margarin adı altında tüketiciye sunulabilecektir. Oysa söz konusu teknolojiye yararlanılarak üretilecek bu tip yağların, getirilecek uygun bir reçete ile, sağlıklı beslenme ilkelerinin gerektirdiği gibi, esas yağasitlerince bitkisel margarinlere kıyasla daha zengin bir yapıya kavuşturulmaları olanağı vardır.

Bu nedenle mevcut tüzük ve standartlardaki tüketiciyi yanılgıya düşürebilecek bu tür hükümlerin yeniden ele alınarak, hidrojensasyonla elde edilen margarinlerin sadece, hidrojene kahvaltılık, hidrojene pastacılık ve hidrojene mutfak margarinleri şeklinde isimlendirilmelerine olanak verecek şekilde değiştirilmeleri gerekir. Çünkü, bu yağların üretildikten sonra, hammaddesini oluşturan bitkisel yağla ne fiziksel, ne kimyasal nede organoleptik nitelikler yönünden bir ilişkileri veya benzerlikleri kalmamaktadır.

Buna karşın sadece yağ ve yağ karışımlarından asit köklerinin yer değişimi tepkimelerinden yararlanılarak üretilen katı yağlarda fiziksel nitelikler değişmekle birlikte, esansiel nitelikler ve yağasitleri bileşimleri aynen korunmaktadır (Çizelge 2).

#### YARARLANILAN KAYNAKLAR

ANONYMOUS 1969. Handbuch der Lebensmittelchemie, Fette und Lipide (Lipids). Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York. 237-239.

AYDIN, 1976. Gıda Kontrolü ve Mevzuatı. Türkiye Odalar Birliği Matbaası - Ankara. 455-464.

BALTES, J. 1975. I. Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. 186-196.

II. Technologien zur Verarbeitung von Palmöl und dessen Verwendung. Fette Seifen Anstrichmittel. 77: 41-50.

KAUFMANN, H.P. and H. WESSELS 1964. Die

Struktur der Triglyceride: Theorien und Bestimmungen. Fette Seifen Anstrichmittel. 66. 13-20.

ONG, T.L. 1975. Umesterung und Hydrierung der Schlachttierfette. Fette Seifen Anstrichmittel. 77. 334-337.

TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ 1977. Bitkisel Margarin, TS 2812, UDK 664.315. 1 - 20.

WACHS, W. 1964. Öle und Fette, II Teil. Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. 79-81.