

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN BAZI MARGARİNLERDEKİ TRANS YAĞ ASİTLERİ VE KONJUGE YAĞ ASİTLERİ MİKTARLARI ÜZERİNE ARAŞTIRMA

RESEARCH ON THE QUANTITY OF TRANS FATTY ACIDS AND CONJUGATED FATTY ACIDS IN MARGARINES PRODUCED IN TURKEY

Muammer KAYAHAN Aziz TEKİN

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü

ÖZET: Araştırmada Ankara piyasasından toplanan 17 adet değişik margarin örneği kullanılmıştır. Örnekler, gerek üretimlerinde kullanılan teknoloji ve gerekse beslenme fizyolojisi açısından önemli kriterler olan, kayma noktası, % konjuge yağ asitleri, genel yağ asitleri ve trans yağ asitleri analizlerine tabi tutulmuştur.

Eide edilen bulgulara göre, pastacılık margarinlerinde kayma noktaları düşük çıkarken, 12 ve 16 numaralı kahvaltılık margarinlerinde ise yüksek çıkmış ve standart hükümlerine uymamıştır. Konjuge yağ asitleri sonuçları, ülkemizde margarin üretimi sırasında, katı faz hazırlanırken kısmi veya selektif hidrojenasyon kullanıldığını göstermesi açısından önemli bulunmuştur. Trans yağ asitleri pastacılık margarinlerinde genellikle düşük çıkarken, 9 numaralı margarinde tespit edilememiş, ancak 16 numaralı margarinde % 34,52 gibi yüksek bir değer elde edilmiştir.

SUMMARY: In this research, fifteen different margarine samples collected from Ankara region were used. Slope point, conjugated fatty acids, fatty acids and trans fatty acids analysis, which were important for the technology used in margarine production and for the physiology of nutrition were carried out on these samples.

According to the results, though slope points in cake shortening were found low, in the twelfth and sixteenth samples these values were found high and were not corresponded with the standart's rules. Results of the conjugated fatty acids were found important from the viewpoint of partial and selective in the hydrogenation used in the preparing of the solid phase for margarin production. Although trans fatty acid values in cake shortening were generally found low it could not be determined in the ninth sample, but it was found high, 34.52 % in the sixteenth sample.

GİRİŞ VE KAYNAK TARAMASI

Sıvı yağların katalizör eşliğinde hidrojenle doyurularak katılaştırılması tekniğinin geçmişi P.Sabatier ve J.B. Senderen'in 1897'de doymamış yapıdaki organik bileşiklere ağır metallere katalizörlüğünde hidrojenle doydurdukları araştırmaya kadar uzanmaktadır. Ancak bu tepkimenin sıvı yağları katılaştırmada yararlanılan bir tekniğe dönüştürülüp patente bağlanması 1901'de Normann tarafından gerçekleştirilmiştir (BALTES, 1975). Bununla birlikte hidrojenasyon tekniği ile sertleştirilen yağların yemeklik yağ sanayii tarafından margarinlere işlenmeye başlamasının ilk kez 1909 yılında gerçekleştiği bildirilmektedir (ANONYMOUS, 1982-a). Bu tarihten sonra bir yandan yemeklik yağ sanayiinde margarin üretimi tüm Dünya'da geniş ve süratli bir yayılım gösterirken diğer yandan da üretim teknolojisini geliştirmek üzere daha etkin katalizör, daha saf hidrojen ve daha kaliteli margarin elde edilmesini amaçlayan sayısız araştırma yürütülmüştür (BOLDING, 1969; VERGROESEN, 1979; KAYAHAN, 1975-1981; ÇOLAKOĞLU, 1969 a ve b, VIOLA, 1971). Ancak yapılan tüm çalışmalara rağmen hidrojenasyon yolu ile üretilen ve margarine işlenen yağlarda, hammadde olarak kullanılan yağlara kıyasla önemli yapısal değişikliklerin oluşması, bu gıda maddelerinin sağlıklı beslenme ilkeleri açısından sürekli irdelenmelerine neden olmuştur. Çünkü hidrojenasyon tepkimeleri sırasında, ilk kademeyi isolen yağ asitlerinin katalizör aktif merkezlerine kemisorbsiyonundan sonra, konjuge yağ asitlerine dönüşmesi oluşturmaktadır (ANONYMOUS, 1982-a). Konjuge yağ asitlerinin gene 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 dönüşürlerken, diğer yandan da oluşan yerel izomeriyeye bağlı olarak çift bağın değişik karbon atomlarında yer aldığı ve çoğunluğu monoenik olmak üzere yerel izomeri gösteren yağ asitleri oluşmaktadır (BALTES, 1975). Ancak değinilen bu izomer yapıdaki bileşiklerin cins ve miktarı, herşeyden evvel sıvı yağa uygulanan doyurma işleminin derecesine bağlı olup, hidrojenasyonun selektif ya da kısmi olarak uygulanması halinde, sözkonusu izomer yapılar son üründe bulunmaktadır (ANONYMOUS, 1982-a). Buna karşın hidrojenasyonun sıvı yağdaki iyot değerinin sifra ulaşmasını sağlayacak şekilde tam olarak uygulanması halinde, doymamış bileşiklerdeki tüm çift bağlar doyurulduğundan, son üründe bu izomerlere rastlamak mümkün değildir.

Bu açıklamalar yanında, sıvı yağların sertleştirilmesiyle elde edilen ürünlerin de yemeklik katı yağa işlenmeleri sözkonusu olduğundan, ergime noktalarının vücut sıcaklığının altında olması, fizyolojik bir zorunluluktur. Bu nedenle de, değinilen amaca yönelik bir hidrojenasyon işleminde, sıvı yağlar hiçbir zaman sıfır iyot sayısına sahip olacak şekilde doyurulmazlar (BALTES, 1975). Bu durumda da izlenen selektif ya da kısmi hidrojenasyon tekniği sonucu elde edilen yağlardan üretilen margarinlerde, hem yerel, hem de geometrik izomeri gösteren yağ asitlerine rastlamak kaçınılmaz bir sonuçtur. Hatta bu bileşiklerin son ürünlerdeki varlığı, çoğu araştırmacılar tarafından hidrojenasyon işleminin selektif ya da kısmi şekilde uygulandığına dair güvenilir bir kanıt olarak kabul edilmektedir (ANONYMOUS, 1982-a).

Ancak son yıllarda, yemeklik katı yağ üretim tekniklerinde yeni yöntemlerin geliştirilmesi ve interesterifikasyon denilen bu tekniğe göre, yağların ergime noktaları, margarin üretimine uygun hale getirildiği halde, son ürünün doğal yağ asitleri yapısında herhangi bir değişikliğe veya dönüşüme neden olmaması (KAYAHAN, 1980), hidrojenasyon tekniği ile üretilen yağların beslenme fizyolojisi açısından yeniden değerlendirilmesine neden olmuştur. Bu kapsamda olmak üzere, tüketilen yağ miktar ve niteliği ile kalp-damar hastalıkları arasındaki yeni bulgular ışığında, trans yağ asitleri, sağlıklı beslenme açısından yapılan araştırmalarla sorgulanmaya başlanmıştır (ANONYMOUS, 1992). Çünkü yapılan araştırma bulgularına göre kısmi ya da selektif tekniklerle hidrojene edilen yağlarda, konjuge yağ asidi oluşumu, doyma tepkimelerinin ilk kademesini oluştururken son ürünlerdeki trans yağ asitleri miktarı hiç de azımsanmayacak bir düzeye ulaşmaktadır. Nitekim, özellikle seçilen katalizör çeşidine bağlı olmakla birlikte, bir sıvı yağ iyot sayısı yarıya kadar düşecek şekilde doyurulduğunda oluşan trans yağ asidi miktarı maksimuma ulaşmakta ve bu da ortamdaki doymamış yağ asitlerinin yaklaşık % 40-44'üne ulaşmaktadır (ANONYMOUS, 1982-a). Diğer taraftan COENEN ve BOERMA (1968) tarafından, aspir yağındaki yağ asitlerinin metil esterlerine dönüştürüldükten sonra Ni katalizör eşliğinde ve 50°C'de yaptığı hidrojenasyon denemesinde, trans yağ asitlerinin oluşumunun ortamdaki linoleik asidin doyurulmaya başlamasıyla birlikte oluşmaya başladığı ve yağdaki iyot sayısının 50 civarına düşmesi ile trans yağ asitleri oluşumunun maksimuma ulaşarak, % 40'a yükseldiği belirlenmiştir. Aynı araştırmacılar tarafından yapılan diğer bir araştırmada ise kolza yağı 100°C'de ve Ni katalizör eşliğinde hidrojene edilmiş ve erüsik asitte trans oluşumu için bir sürenin geçmesi gerektiği ve bunun için de yağdaki linoleik ve linolenik asit toplamının en az % 20'si doyduktan sonra, trans erüsik asitin oluşmaya başladığı ve yağdaki iyot sayısının 60 civarına düşmesi ile trans yağ asitleri oluşumunun maksimuma ulaşarak, % 40'a yükseldiği belirlenmiştir. Aynı araştırmacılar tarafından yapılan diğer bir araştırmada ise kolza yağı 100°C'de ve Ni katalizör eşliğinde hidrojene edilmiş ve erüsik asitte trans oluşumu için bir sürenin geçmesi gerektiği ve bunun için de yağdaki linoleik ve linolenik asit toplamının en az % 20'si doyduktan sonra, trans erüsik asitin oluşmaya başladığı saptanmıştır (ANONYMOUS, 1982-a). Buna karşın konjuge yağ asitleri oluşumu, katalizör yüzeyindeki doyma tepkimeleri için bir ön koşul olarak kabul edilmesine rağmen, tepkime sırasındaki konjuge yağ asitleri oluşumunun net bir şekilde izlenebilmesi için doyum işlemelerinde ortam sıcaklığının 100°C'nin üzerinde olması gerektiği de saptanmıştır.

BALTES (1975) tarafından bildirildiğine göre, kısmi ya da selektif olarak hidrojene edilen yağlarda, gerek konjuge, gerekse trans yağ asitleri oluşumu işlem konularına bağlı olmakla birlikte, kullanılan katalizörlerin niteliklerinin de bu konuda etkili olduğu ifade edilmektedir. Nitekim aynı araştırmacı bakırlı katalizörlerin kullanılması halinde % 10-25 oranında, Ni'li katalizörle kullanımı halinde, % 40-90 oranında trans izomeri oluştuğunu belirtirken, homojen yapıdaki katalizörlerde bu dönüşümün, yapıdaki metal çeşidine bağlı olarak % 10-80 arasında değiştiğini ifade etmektedir. Ülkemizde margarine işlenmek üzere, sertleştirilmiş yağ üretimi sırasında ve işletmelerin tamamında Ni'li katalizörlerin kullanıldığı düşünülürse, tüketime sunulan margarinlerde hiç te azımsanmayacak düzeyde trans asitlerin bulunması, hatalı bir beklenti olarak düşünülmemesi gereken bir konudur.

MATERYAL VE METOD

Materyal

Materyal olarak, Ankara piyasasından toplanan çeşitli tiplerde (kahvaltılık, mutfak ve pastacılık) 17 adet

margarin örneği kullanılmıştır. Örneklerin içerdikleri su, ısıtılarak faz ayrımı sağlandıktan sonra Na₂SO₄ yardımıyla uzaklaştırılmış ve kalan yağ fazı analizler için kullanılmıştır.

Metod

-Kayma noktası tayini TS 2812 ANONYMOUS (1991)'e göre yapılmıştır.

- % konjuge yağ asitleri tayini HEIMANN (1969)'a göre yapılmış ve 0,1 g örnek alınarak 100 ml'ye hegzan ile tamamlanıp Shimadzu UV-240 model spektrofotometrede, 1 cm'lik küvet kullanılarak grafikleri çizilmiştir. 232 nm'de deın konjugasyonu, 272 nm'de ise trien konjugasyonu aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır:

$$K' \max: \frac{F}{c \cdot d} \quad \begin{array}{l} E: \text{Ekstinksiyon} \\ c: \% \text{konstransyon} \\ d: \text{Küvet kalınlığı (cm)} \end{array}$$

Buradan,

$$\% \text{Konjuge Yağ Asitleri: } \frac{K' \max \cdot 100}{E_1^{\%1} \text{ cm}} \quad \begin{array}{l} E_1^{\%1} \\ 232 \text{ nm için } 1091 \\ 272 \text{ nm için } 1710 \end{array}$$

-% trans ve toplam yağ asitleri tayini AOAC, (1990)'a göre yapılmış ve örnekler BF₃-metanol ile esterleştirildikten sonra, aşağıda çalışma koşulları verilen gaz kromatografisine enjekte edilmiştir (ANONYMOUS, 1990).

Gaz kromatografisi	: Varian 3700 model
Dedektör	: FID
Kolon	: 6.1 m, uzunluğunda, 2 mm çapında, Chromosorb W AW 100-120 mesh üzerine % 15 OV-275 kaplanmış çelik kolon,
Taşıyıcı gaz	: N ₂ , 9.5 ml/dk.
Sıcaklıklar	: Enjektör : 250°C Kolon : 215°C Dedektör : 250°C

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Araştırmada 12 adet kahvaltılık, 4 adet pastacılık ve 1 adet de mutfak margarini olmak üzere toplam 17 adet örnek kullanılmıştır. Örneklerde kayma noktası, konjuge yağ asitleri ve trans yağ asitleri ile ilgili analiz bulguları Çizelge 1'de, yağ asitleri dağılımları ile ilgili analiz bulguları ise Çizelge 2'de verilmiştir.

Kayma Noktası İle İlgili Analiz Bulguları

Ergime noktası yemeklik yağlarda vücuda alındıktan sonra hidroliz, emilim ve gereken yönde kullanım sürecini birinci derecede etkilemesi nedeniyle (ÇOLAKOĞLU, 1969-a), insan gıdası olarak tüketilebilirlik yönünden önemli bir kriter olmasına rağmen, tek bir faktöre bağlı olarak ortaya çıkmadığı gibi, değişik yapıdaki gliseritlerin karışımı olması nedeniyle, herhangi bir yağ için kesin ergime noktası saptamak da mümkün değildir. Çünkü bugünkü bilgiler ışığında herhangi bir yağdaki ergime noktası, yağı oluşturan gliseritlerdeki yağ asitlerinin doymuş veya doymamış yapıda olması, zincir uzunluğu, trigliseritlerdeki dağılımları, trigliseritlerin birbiri içerisinde çözünürlükleri ve nihayet kristalize olmaları sırasında gösterdikleri polimorfik yapıya bağlı olarak çok geniş sınırlar içerisinde değişim gösterebildiği gibi (KAUFMANN, 1958), yağı oluşturan her bir gliserit çeşiti de kendine özgü bir ergime noktasına sahiptir. Bu nedenle yemeklik yağların ergime noktası denildiğinde, bu kriteri tespit için yararlanılan teknik de gözönüne alınarak kayma noktası şeklinde ifade edilmektedir.

Çizelge 1. Değişik Margarin Örneklerinde Kayma Noktası Değerleri İle Konjuge Yağ Asitleri ve Trans Yağ Asitleri İçerikleri

ÖRNEK NUMARASI	KAYMA NOKTASI	KONJUGE YAĞ ASİTLERİ (%)			TRANS YAĞ ASİTLERİ (%)
		DİEN	TRİEN	TOPLAM	
1 (PM)	36	0,564	0,049	0,613	24,84
2 (PM)	35	1,767	0,274	2,041	12,05
3 (PM)	35,5	0,540	0,057	0,597	5,54
4 (PM)	38	0,366	0,040	0,406	9,07
5 (KM)	36	0,779	0,132	0,911	19,52
6 (KM)	35	1,466	0,170	1,636	22,46
7 (KM)	33	0,582	0,190	0,772	8,86
8 (KM)	34	0,403	0,140	0,543	26,33
9 (KM)	33	0,795	0,190	0,985	-
10 (KM)	36	0,710	0,044	0,754	27,55
11 (KM)	33	0,857	0,158	1,015	18,78
12 (KM)	38,5	0,484	0,080	0,564	26,91
13 (KM)	36	0,504	0,094	0,598	21,56
14 (KM)	36	0,573	0,064	0,637	24,62
15 (KM)	35	0,270	0,041	0,311	20,95
16 (KM)	39,2	0,816	0,170	0,986	34,52
17 (MM)	36	0,275	0,053	0,328	20,12

PM : Pastacılık Margarin KM : Kahvaltılık Margarin MM : Mutfak Margarin

Çizelge 2. Değişik Margarin Örneklerinde Yağ Asitleri Dağılımları

ÖRNEK NUMARASI	YAĞ ASİTLERİ (%)													Toplam Doymuş	Toplam Doymamış
	C _{8:0}	C _{10:0}	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{18:1} TRANS	C _{18:1} CIS	Bilinmeyen	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}		
1 (PM)	-	-	0,22	0,50	23,8	0,05	5,55	24,84	28,09	1,97	1,13	0,35	-	30,07	67,90
2 (PM)	-	-	0,47	0,83	29,36	0,44	5,06	12,05	34,79	2,03	13,77	1,17	-	35,72	62,22
3 (PM)	-	-	0,36	0,80	31,04	0,37	5,51	5,54	38,86	-	16,29	-	1,19	38,90	61,06
4 (PM)	2,37	1z	-	0,60	28,87	-	7,12	9,07	37,34	-	13,02	0,54	1,52	40,48	59,97
5 (KM)	-	-	0,57	0,46	21,50	-	5,25	19,52	33,66	-	18,00	1,02	-	27,78	72,20
6 (KM)	-	-	-	0,16	22,04	-	6,41	22,46	24,13	-	24,81	-	-	28,61	71,40
7 (KM)	0,05	1z	-	-	17,20	-	6,19	8,86	29,49	0,25	35,15	2,10	0,66	24,10	75,60
8 (KM)	-	-	-	0,23	18,79	-	6,01	26,33	29,40	3,47	14,67	0,17	-	25,03	70,57
9 (KM)	0,14	0,18	3,99	1,51	12,61	-	10,33	-	26,41	-	44,00	0,85	-	28,76	71,26
10 (KM)	-	-	0,15	0,68	27,54	-	6,58	27,55	25,54	2,74	9,33	-	-	34,95	62,42
11 (KM)	-	-	-	0,21	12,28	0,22	6,10	18,78	33,68	1,34	27,16	0,10	0,13	18,72	79,94
12 (KM)	-	-	0,05	0,37	20,39	-	8,82	26,91	31,31	1,84	9,82	0,50	-	29,63	68,54
13 (KM)	1z	-	0,18	0,44	21,89	0,34	5,66	21,56	31,16	2,05	14,41	2,03	0,24	28,41	69,50
14 (KM)	-	-	-	0,33	21,77	-	6,75	24,62	28,50	-	17,06	0,98	-	28,85	71,26
15 (KM)	0,32	0,32	3,23	1,58	18,10	-	8,18	20,95	38,14	1,80	7,37	-	-	31,73	66,46
16 (KM)	-	-	0,04	0,36	19,25	-	4,65	34,52	28,16	-	13,07	-	-	24,30	75,75
17 (MM)	0,21	-	-	0,55	28,48	-	5,91	20,12	33,68	0,49	10,43	0,44	-	35,15	64,47

PM : Pastacılık Margarin KM : Kahvaltılık Margarin MM : Mutfak Margarin

Daha önce de ifade edildiği gibi 4 değişik pastacılık margarinini incelemeye alınmış ve bunlara ait kayma noktaları Çizelge 1'de ilk 4 numara olarak verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinden de görüleceği gibi, bunlardan ilk 3 numunedeki kayma noktaları kahvaltılık margarinler için öngörülen (ANONYMOUS, 1991) sıcaklık derecelerinde saptanırken, 4. numunedeki 38°C olarak belirlenmiştir. Oysa ilgili standart hükümleri, pastacılık margarinlerinde kayma sıcaklığının 45°C olmasını öngörmektedir. Bunun başlıca nedeni, pastacılık ürünlerinin üretimi sırasında, uzun süreli ve yüksek sıcaklık derecesinin uygulanması ve buna bağlı olarak da, bu ürünlerin içerdiği yağların kolaylıkla okside olabilmeleridir. Oysa yağlardaki doymamış yağ asiti oranının yükselmesi, o yağın oksidasyon stabilitesini düşüren en önemli etkidir. Bu nedenle de, pastacılık margarinlerinde doymuş yağ oranının ve buna bağlı olarak da, kayma noktasının yüksek tutulması gerektiği halde, bulgularımızdan böyle bir sonuca rastlamak mümkün olmamıştır. Bu durumda ise, Türkiye'de piyasaya sunulan kimi pastacılık margarinlerinin, ilgili standart hükümlerine uygun olmadığını belirtmek gerekir.

Ulaşılan bu bulgulara karşın, konu yağlardaki yağ asitleri dağılımı yönünden incelendiğinde, pastacılık margarinlerindeki palmitik asit oranının, kahvaltılık margarinlerindekiye kıyasla daha yüksek olduğu ve % 24-31 arasında oynadığı görülmektedir. Bu veri ise aslında pastacılık margarinlerinde önemli bir kalite faktörü durumunda olan oksidasyon stabilitesini, bileşimdeki palmitik asit oranını yüksek tutarak sağlamaya çalışıldığını ortaya koymaktadır. Ancak 16 karbonlu doymuş yağ asiti olan palmitik asitin ergime noktası, 18 karbonlu stearik asite kıyasla daha düşük olması nedeniyle, bu ürünlerdeki kayma noktası standart hükümlerinde belirtilen sıcaklık derecesinin altında teşekkül etmektedir. Nitekim kahvaltılık margarinlerden 9'unda stearik asit miktarı % 6-10 arasında değişirken, pastacılık margarinlerindeki stearik asit miktarı % 5-7 arasında değişim göstermiştir. Diğer yönden yine pastacılık margarinlerinde toplam doymamış yağ asiti miktarı % 59,97-67,90 arasında değişirken, kahvaltılık margarinlerdeki doymamış yağ asitleri toplamı % 62,42-79,94 arasında değişim göstermiştir. Bu veriler de pastacılık margarinleri için önemli bir kriter olan oksidasyon stabilitesine esas, daha doymuş yapının bu margarinlere daha fazla palm yağı katılmak suretiyle sağlanmaya çalışıldığının diğer bir kanıtı olarak görülmektedir.

Kahvaltılık margarinlerden sadece 12 ve 16 numaralı örneklerde kayma noktası sırasıyla 38,5°C ve 39,2°C olarak belirlenmiş, diğer örneklerde ise 17 numaralı mutfak margarini de dahil olmak üzere kayma noktaları standart hükümlerinde yer alan sınırdadır bulunmuştur. Ancak, konu yağ asitleri bileşimi açısından incelendiğinde Çizelge 2'de görüldüğü gibi kayma noktasına ait bu yüksek değerin nedeni kolaylıkla anlaşılmaktadır. Çünkü bu örneklerde trans yağ asiti miktarı sırasıyla % 26,91 ve 34,52 olarak diğer margarinlere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Ancak kahvaltılık margarinlerden 10 numaralı örnekte saptanan 36°C'lik kayma noktasına karşın, yağ asitleri dağılımı bakımından gösterdiği özellik incelendiğinde, bu iki parametre arasında uyumlu bir açıklama getirmek mümkün olamamaktadır. Bununla birlikte BALTES (1975), tarafından belirtildiği gibi karbon ve çift bağ sayısı aynı olan trans yağ asitlerinin cis yağ asitlerine kıyasla esterde yaklaşık 30°C'lik bir yüksek ergimeye neden olduğu ve homolog seride birbirini izleyen palmitik ve stearik asitlerin yer aldığı trigliseritlerin ergime noktaları arasında bu denli bir fark meydana gelmediği ifade edilmektedir (WACHS, 1964).

Konjuge Yağ Asitleri ile İlgili Araştırma Bulguları

Normal olarak doğada bazı ailelere ait bitkilerden elde edilen yağlarda konjuge yağ asitlerinin sentezlenmesi ve mevcudiyeti sözkonusu ise de, bilinen yemeklik yağlarda doğal olarak bulunmamaktadır (KAUFMANN, 1958). Buna karşın konjuge yağ asitlerinin yemeklik yağlarda oluşumu, daha çok otoksidatif tepkimeler sonucu ya da yemeklik yağların eldesinde izlenen değişik işlemler sırasında ortaya çıkmaktadır (HADORN ve ZÜRCHER, 1966-a ve b; ÇOLAKOĞLU, 1964). Nitekim daha önce de değinildiği gibi margarinlerdeki konjuge yağ asiti mevcudiyeti sıvı yağların doyurulması sırasında, katalizör yüzeyinde ve doymamış yağlara hidrojenin katılması tepkimesinden önce bir ön kademe olarak belirtilirken, sıvı yemeklik yağlarda oluşumun ağartma sırasında ve kullanılan ağartma topraklarının etkisinde meydana geldiği ifade edilmektedir (HADORN ve ZÜRCHER 1966-a ve b). Ancak hangi yolla oluşursa oluşsun, yağ asitlerinde oluşan konjuge yapı, izolen yapıya kıyasla oksidatif tepkimelere daha meyilli olması ve oksijen mevcudiyetinde yağda kuruma tepkimelerine yol açması nedeniyle, önem taşımaktadır. Bu arada otoksidatif tepkimeler sırasında özellikle dien konjugasyonundaki artışla, yağların bozulmuşluk durumu hakkında bir dereceye kadar bilgi vermesi nedeniyle, bu açıdan yapılan kontrollerde önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir (ÇOLAKOĞLU, 1964).

Araştırmamızda incelenen margarin örneklerindeki konjuge yağ asitleri miktarı özellikle margarin hammaddesi durumundaki rafine sıvı yağın, kısmi ya da selektif hidrojene edildiğine dair önemli bir kriter olması nedeniyle incelenmiş ve elde edilen veriler Çizelge 1'de sunulmuştur. Ancak üzerinde çalışılan materyaller son tüketim aşamasına kadar işlenmiş olan margarin olması ve yapıya giren sert yağlar standartlarda öngörülen kayma noktasına uygun özelliğe getirilmek üzere, sıvı yağlarla paçal edilmiş olması nedeniyle sağlıklı bir yorum getirmek mümkün olmamaktadır. Bununla birlikte yüksek derecede kayma noktası gösterecek şekilde hidrojene edilen, diğer bir ifade ile kısmi ve selektif hidrojenasyonun daha az uygulandığı pastacılık margarinlerde bu değerler diğerlerine kıyasla düşük bulunmuştur. Bu bulgu ülkemizde

margarin üretimi sırasında gerekli sertleştirilmiş yağları elde etmek üzere selektif ya da kısmi hidrojenasyon uygulandığını ortaya koyması açısından önem taşır. Çünkü böylesine bir işlem sonucu tüketime sunulan margarinerde sağlıklı beslenme açısından sakınca yaratan doymuş yağ asitleri miktarının mümkün olduğunca az oranda oluşmasına gayret edildiği anlaşılır. Ayrıca pastacılık margarinerinde (kayma noktasına ait bulgular değerlendirilirken değinildiği gibi) öngörülen sertliği sağlamak üzere daha fazla palm yağı kullanılmış olması da, bu tip yağlardaki konjuge yağ asitinin daha düşük çıkmasına yol açan diğer bir neden olarak düşünülebilir.

Trans Yağ Asitleri ile İlgili Araştırma Bulguları

Yakın bir geçmişe değin trans asitler yapısında yer aldığı yağın ergime noktasını yükseltmesi, dolayısıyla bu yağların oda sıcaklığında katı formda bulunmasını sağlaması nedeniyle, margarin üretimi için kullanılacak katı yağlarda mümkün olduğunca bu formda yağ asiti bulunmasına özen gösterilirdi (ANONYMOUS 1982-a). Ancak son yıllarda, trans asitlerin vücut metabolizmasında tıpkı doymuş yağ asitleri gibi, kandaki kolesterol seviyesini yükseltici etkiye bulunduğu konusunda tartışmalar başladıktan sonra, margarinerdeki trans yağ asiti miktarı üzerinde çalışmalar başlamıştır. Nitekim ABD Tarım Departmanı tarafından bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır (ANONYMOUS, 1992).

Yemeklik yağların hidrojenasyon işlemiyle katılaştırılması sırasında bünyelerindeki doymamış yağ asitleri katalizör eşliğinde doyurularak, bu yağdan daha yüksek derecede ergiyen ürünler elde edilmesi amaçlanır. Ancak burada tepkimeler kesinlikle sonuna kadar yürütülmez, yani "sıfır" iyot değeri istenmez (BALTES, 1975). Bunun yerine kısmi veya selektif hidrojenasyon tekniklerinden birinden yararlanılmaktadır. Kısmi hidrojenasyonda, ürün belirli bir iyot değerine kadar doyurulmakta, selektif (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. Ancak burada doymadan kalan bağların bazı yan tepkimeleri (yerel ve geometrik izomeri) sözkonusudur. Bu izomeri dönüşümlerinin izlenmesi katalizörün tepkimelere etkisini açıklamak yönünden de önemlidir.

Hidrojenasyon işlemleri sırasında, yemeklik yağlar hiçbir zaman tam olarak doyurulmadığı için son üründe mutlaka trans asit varlığı tespit edilmektedir. Ancak Çizelge 1 ve Çizelge 2'de görüldüğü gibi, 9 numaralı kahvaltılık margarin örneğinde trans asit bulunmamıştır. Bu sonuç, 9 numaralı örneğin üretiminde veya katı fazının hazırlanmasında hidrojenasyon işleminin kullanılmadığını ya da sıvı yağın "sıfır" iyot değerine kadar tam hidrojenasyon işlemine tabi tutulduğunu ortaya koymaktadır. Ancak, özellikle yemeklik yağ eldesi sözkonusu olduğunda, sıvı yağların "sıfır" iyot değerine kadar doyurulmamasının yaygın bir uygulama olduğu düşünülürse, sözkonusu yağın eldesinde fraksiyone kristalizasyon veya interesterifikasyon gibi katı yağ üretiminde yararlanılan ve fakat yapıda yer alan doymamış komponentlerde cis-trans izomeri dönüşümüne neden olmayan tekniklerden birisinin uygulanmış olması (ANONYMOUS, 1982-b) daha reel bir yaklaşım olarak görülmektedir.

Hidrojenasyon işleminde ilk kademe konjuge dönüşümdür. Daha sonra cis-trans dönüşümü veya çift bağ kayması olayları birbirinin içine girmiş halde ve birlikte yürümektedir. Bu dönüşümlerde, yağın doymamışlık derecesi, sıcaklık, basınç, hidrojen ve doymamış komponentlerin katalizör yüzeyine difüze olabilme gücü ve en önemlisi de katalizörün poröz özellikleriyle birlikte desorpsiyon gücü, yani yüzeyinde tuttuğu doymamış komponentleri belirli oranda doyurduktan sonra, sıvı faza geri verebilme özelliği önem taşır. Çünkü araştırmacılar, katalizör yüzeyindeki ürünün desorbe edilememesinin yan tepkimeler açısından en önemli sorun olduğunu ve desorpsiyonun yeterince gerçekleşmediği hallerde tepkimelerin çok daha hızlı gelişeceğini belirtmektedirler (ANONYMOUS, 1982-a). Ancak burada yan tepkimeler denilince anlaşılan konjuge asitler ve trans asit miktarlarının, birbirleriyle orantılı olarak artacağı düşünülmemelidir. Çünkü trans asit sadece hidrojenasyon işlemleriyle oluşurken, konjuge asitler daha önce de değinildiği gibi hidrojenasyon işlemlerinin yanı sıra, hamağın rafinasyonu aşamalarında uygulanan ağartma işlemiyle ve oksidatif tepkimelerle de meydana gelebilmektedir. Bu nedenle Çizelge 1'deki toplam konjuge asit miktarları ile trans asit miktarları arasında herhangi bir ilişkiden bahsetmek mümkün değildir. Ayrıca ürünlerin paçal oranları da bilinmemektedir.

Çizelge 2'de hidrojenasyon uygulanmış örnekler ele alındığında, pastacılık margarinlerinde 1 numaralı örnek hariç tutulursa, trans asit içeriğinin genellikle düşük olduğu, diğer örneklerde ise bu oranın % 8,86-34,52 arasında değiştiği görülmektedir. 1 numaralı örnek gerek kayma noktası, gerekse yağ asitleri dağılımı ve trans asit içeriğiyle pastacılık margarininden çok, diğer margarinlere benzemektedir. Bu açıklamalara göre 9 numaralı örnek hariç tutulursa, ülkemizde margarin üretiminde büyük çoğunlukla hidrojenasyon tekniğinin kullanıldığı ve gerek kayma noktasını ayarlamak ve gerekse besleme değerini artırmak amacıyla sıvı yağlarla paçal yapıldığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Çünkü KAUFMANN (1958), tarafından belirtildiğine göre teknolojik işlemler sırasında ortamdaki doymamış bileşenler 1/3 cis, 2/3 trans olacak şekilde bir denge oluşturmaktadır. Oysa incelenen örneklerde trans konfigürasyonundaki asit miktarları, cis konfigürasyonundaki asit miktarlarına kıyasla oldukça düşük olarak saptanmıştır. Bu sonuç hidrojenasyondan sonra elde edilen katı yağlarda uygun bir kayma derecesi elde etmek üzere doğal olarak cis formdaki doymamış komponentleri fazlaca içeren likit yağlar ile paçal edildiğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 1982-a. Die Hydrierung von Fetten. Gemeinschaftsarbeit der Deutschen Gesellschaft 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.
- ANONYMOUS, 1982-b. Die Umesterung von Speisefetten. Aus der Arbeits Kreis 'Technologien der Industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten". Sonderdruck aus F.S.A. 75: 18, 467, 587, 663.
- ANONYMOUS, 1990. Total Trans Fatty Acid Isomers in Margarines. AOAC, 970-971.
- ANONYMOUS, 1991. Bitkisel Margarin Standardı, TS 2812. 1-9.
- ANONYMOUS, 1992. Summary of Trans Fatty Acid Study Results, Agricultural Research Service, US Department of Agriculture 1 S.
- BALTES, J., 1975 Hydrierung (Haertung). Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. 196-210.
- BOLDING, H.J., 1969. Essentielle Fettsaeuren, Artherosklerose und Prostaglandine, Fette Seifen Anstr. 71, 1-10.
- COENEN, J.W.R., BOERMA, H., 1968. Absorbition der Reaktionspartner am Katalysator bei der Fetthydrierung. Fette Seifen Anstrichmittel. 70: 8-14.
- ÇOLAKOĞLU, M., 1964. Yağların Bozulma Şekilleri, Mekanizması, Açılmaşmayı Tayin Metotları ve Önleme Çareleri. Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret Borsaları Birliği Matbaası, 1-33.
- ÇOLAKOĞLU, M., 1969-a. Yağların Beslenmedeki Önemleri, Bileşimleri ve Damar Sertliği Hastalıkları ile İlgileri. Türkiye II. Yağ Semineri, 1963. 41-63.
- ÇOLAKOĞLU, M., 1969-b. İnsan Beslenmesi ve Bitkisel Yağlar Problemi, Besin Sempozyumu, 1967. 155-177.
- HADORN, H ve ZÜRCHER, K., 1966-a. Eine Vereinfachte Differenz-UV. Absorbitions-Analyse für die Beurteilung von Speise Ölen Mitt. Gebiete Lebensmittel-Untersuchung Hyg. 57: 27-42.
- HADORN, H. ve ZÜRCHER, K., 1966-b. Beurteilung von Speise Ölen auf Grund der UV. Differenz-Spektrum Mitt. Gebiete Lebensmittel-Untersuchung Hyg. 57: 189-231.
- HEIMAN, W., 1969. Fette und Lipouide (Lipids). Handbuch der Lebensmittelchemie. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 519-520.
- KAUFMANN, H.P., 1958. Die Isomeri der Fettsaeuren, Analyse der Fetts und Fetteprodukte, I. Teil, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 121-137.
- KAYAHAN, M., 1978. Selektif Hidrojenasyonun Beslenme Fizyolojisi Bakımından Önemi. II. Gıda Teknolojisi Semineri, Gıda, Yıl 3, 415, 149-154.
- KAYAHAN, M., 1980. Yağlarda (Trigliseritlerde) Asit Köklerinin Yer Değişimi. I. Tepkimenin Mekanizması ve Kinetiği, Gıda. Yıl 5, Sayı 5, 111-122. II. Margarin Hammaddesi Katı Yağların Üretim Teknolojileri, Gıda, Yıl 5, Sayı 6, 143-152.
- KAYAHAN, M., Beslenme ve İnsan Sağlığı Açısından Bitkisel Yağların Önemi. Gıda, Yıl 6, 5, 23-30.
- VERGROESEN, A.J., 1979. Die Physiologischen Effekte von Linol Saeure in der Ernaehrung, Nutrition 78, 3: 10-13.
- VIOLA, P., 1971. Die Fette in der Menschlichen Ernaehrung "Das Oliven Öl", Internationalen Oliven Ölrat. 1-60.
- WACHS, W., 1964. Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Öle und Fette II. Teil. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg S. 52.