

A. GÜNEY, 2019



T.C.  
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

MARGARİN FORMÜLASYONUNDA KONJUGE LİNOLEİK ASİT KULLANIMI

AYŞE GÜNEY

ARALIK 2019

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



T.C.  
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MARGARİN FORMÜLASYONUNDA KONJUGE LİNOLEİK  
ASİT KULLANIMI

AYŞE GÜNEY

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Hakan ERİNÇ

ARALIK 2019

Ayşe GÜNEY tarafından Doç. Dr. Hakan ERİNÇ danışmanlığında hazırlanan “Margarin Formülasyonunda Konjuge Linoleik Asit Kullanımı” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Ayşe ÖZBEY

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Cem Okan ÖZER

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Hakan ERİNÇ (Danışman)

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

**ONAY:**

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ....../...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun ....../...../20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

**Prof. Dr. Murat BARUT**  
**MÜDÜR**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ayşe GÜNEY

## ÖZET

### MARGARİN FORMÜLASYONUNDA KONJUGE LİNOLEİK ASİT KULLANIMI

GÜNEY, Ayşe

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği AnaBilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Hakan ERİNÇ

Aralık 2019, 81 Sayfa

Bu tezin amacı, interesterifiye ve mikro-enkapsüle konjuge linoleik asidin (KLA) margarin formülasyonunda farklı miktarlarda kullanım olanaklarının araştırılmasıdır. Üretilen margarinlerde tekstür, stabilite, FT-IR, XRD, TGA, renk, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve malonaldehit analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda hem interesterifiye hem de mikro-enkapsüle KLA'yı içeren margarinlerin KLA miktarının artması ile sertlik ve yapışkanlık değerinde azalış, depolama süresince sarılık değerinde artış gözlemlenmesine rağmen parlaklık ve yeşillik değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan kütle değişim sıcakları azalış gösterirken peroksit ve TBA sayısında artış gözlenmiştir. İnteresterifiye KLA kullanımı serbest yağ asitliğine önemli ölçüde etki etmemiş ancak mikro-enkapsüle KLA serbest yağ asitliğini arttırmıştır. XRD analizine göre mikro-enkapsüle KLA miktarının artmasıyla istenen  $\beta$  kristal formu elde edilirken, interesterifiye KLA miktarı %5'in üzerinde olduğunda  $\beta$  kristal form miktarında azalmalar gözlenmiştir. FT-IR analizi sonucunda ise en az %5 KLA içeren margarinlerde spektrum farklılığı belirlenebilmiştir.

*Anahtar Kelimeler:* Konjuge Linoleik asit (KLA), margarin, tekstür, FT-IR, XRD, TGA, oksidasyon

## SUMMARY

### USE OF CONJUGATED LINOLEIC ACID IN MARGARINE FORMULATION

GÜNEY, Ayşe

Niğde Ömer Halisdemir University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Food Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Hakan ERİNÇ

December 2019, 81 Pages

The purpose of this thesis was to investigate the effects of different amounts of interesterified and microencapsulated conjugated linoleic acid (CLA) in margarine formulations. It was carried out texture, stability, FT-IR, XRD, TGA, color, free fatty acid, peroxide value and malondialdehyde content analyses in the margarines with or without CLA. In the analyses, with increasing of CLA amount in margarines containing both interesterified and micro-encapsulated CLA, it was determined a decrease in hardness and stickiness values, an increase in yellow color despite a decrease in lightness and green color throughout storage period. On the other hand, peroxide and TBA values of margarine with CLA increased while their mass change temperature decreased. The use of interesterified CLA did not significantly affect free fatty acidity, but microencapsulated CLA increased. According to XRD results,  $\beta'$  crystal form was obtained by increasing the amount of micro-encapsulated CLA, while it was observed a decrease in amount of  $\beta'$  crystal form when the amount of interesterified CLA was above 5%. Spectrum difference was detected in margarines containing at least 5% CLA in FT-IR analysis.

*Keywords:* Conjugated linoleic acid(CLA), margarine, texture, FT-IR, XRD, TGA, oxidation

## ÖN SÖZ

Yüksek Lisans tez konumun belirlenmesinden son aşamasına gelene kadar karşılaştığım her türlü sorunun aşılmasında bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, yoğun iş temposu arasında çok değerli vaktini ayırarak yardımlarını esirgemeyen, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren değerli danışman hocam Sayın; Doç. Dr. Hakan ERİNÇ'e,

Tezimin hazırlanması esnasında sık sık yardımlarına başvurduğum Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Özbey, Sayın Arş. Gör. Hamza ALAŞALVAR'a ve Gıda Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine,

Laboratuvar çalışmalarımnda yardımını esirgemeyen canım arkadaşım Gamze BİLEN'e, maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma, GTB 2018/05-BAGEP numaralı “Mikrodalga Işınım ve Ultrases Dalgaları ile Konjüge Linoleik Asit Üretiminin Optimizasyonu ve Margarin Formülasyonunda Kullanımı” isimli BAP projesinden üretilmiş olup, projeye destek sağlayan Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ÖN SÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
FOTOĞRAFLAR vb. MALZEMELER DİZİNİ .....	xi
SİMGE VE KISALTMALAR .....	xii
BÖLÜM I GİRİŞ .....	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER .....	3
2.1 Margarin .....	3
2.1.1 Margarin üretimi .....	5
2.2 Konjuge Linoleik Asit (KLA) .....	7
2.2.1 Konjuge linoleik asitin biyosentezi, ticari olarak üretimi ve kaynakları .....	9
2.2.3 İnsan diyetinde KLA .....	10
2.2.4 KLA'nın fizyolojik etkileri .....	11
2.3 Yapısal Lipidler .....	13
2.3.1 Yapısal lipidlerin sentezi .....	14
2.3.2 Esterifikasyon .....	15
2.3.3 İnteresterifikasyon .....	16
2.4 KLA'nın Gıdalarda Kullanımı .....	17
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT .....	23
3.1. Materyal .....	23
3.2 Metot .....	24
3.2.1 Yağ asitlerinin transesterifikasyonu ile metil esteri eldesi .....	24
3.2.2 Asidoliz reaksiyonu ile KLA esteri hazırlama .....	24
3.2.3 HPLC ile yağ asitlerinin miktar ve izomer analizi .....	24
3.2.4 Margarin üretimi .....	25
3.2.5 İstatistiksel analizler .....	29
BÖLÜM IV BULGULAR ve TARTIŞMALAR .....	30

4.1 Asidoliz Reaksiyonu İle Üretilen KLA'lı Margarin Örneklerine Ait Sonuçlar.....	30
4.1.1 Margarinlerin tekstürel özelliklerinin belirlenmesi.....	30
4.1.2 Margarin stabilitesinin belirlenmesi.....	32
4.1.3 Margarinlerde karakterizasyon analizleri.....	34
4.1.3.1 FT-IR analizi.....	34
4.1.3.2 XRD analizi .....	36
4.1.3.3 TGA analizi .....	37
4.1.4 Margarinlerde depolama süresince yapılan analizler.....	39
4.1.4.1 Renk analizi .....	39
4.1.4.2 Serbest yağ asitliği.....	40
4.1.4.3 Peroksit analizi.....	41
4.1.4.4 Malonaldehit analizi .....	43
4.2 Mikroenkapsüle KLA İle Üretilen Margarinler Örneklerine Ait Sonuçlar .....	44
4.2.1 Margarinlerin tekstürel özelliklerinin belirlenmesi.....	44
4.2.2 Margarin stabilitesinin belirlenmesi.....	45
4.2.3 Margarinlerde karakterizasyon analizleri.....	46
4.2.3.1 FT-IR analizi.....	46
4.2.3.1 XRD analizi .....	48
4.2.3.3 TGA analizi .....	49
4.2.4 Margarinlerde depolama süresince yapılacak analizler .....	50
4.2.4.1 Renk analizi .....	50
4.2.4.2 Serbest yağ asitliği.....	50
4.2.4.3 Peroksit sayısı .....	52
4.2.4.4 Malonaldehit analizi .....	53
BÖLÜM V SONUÇLAR .....	55
KAYNAKLAR .....	57
EKLER .....	73
ÖZ GEÇMİŞ .....	81

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Vita, Palm Stearin, KLA ve Ayçiçek yağının yağ asidi içeriği.....	23
Çizelge 4.2. Margarin örneklerinin Tekstür analizi sonucu sıklık (sertlik) (g), kaymaya karşı yapılan iş (sürülebilirlik) (g.sn) ve yapışkanlık değerleri.....	31
Çizelge 4.3. Margarin örneklerine ait emülsiyon kırılma oranları (%) .....	33
Çizelge 4.4. Margarin örneklerinin XRD analizi sonucu kristal formları (%).....	37
Çizelge 4.5. Margarinlerde TGA analizi sonucunda kütle değişimi (%) .....	38
Çizelge 4.6. Margarinlerde renk analizi sonucunda renk ölçümündeki değişim.....	40
Çizelge 4.7. Margarin örneklerinde depolama süresince SYA değişimi.....	41
Çizelge 4.8. Margarin örneklerinde depolama süresince Peroksit değerindeki değişimi...	42
Çizelge 4.9. Margarin örneklerinde depolama süresince TBA sayısındaki değişimi.....	43
Çizelge 4.10. Margarin örneklerinin Tekstür analizi sonucu sıklık (sertlik) (g), kaymaya karşı yapılan iş (sürülebilirlik) (g.sn) ve yapışkanlık değerleri...	45
Çizelge 4.11. Margarin örneklerine ait emülsiyon kırılma oranları (%) .....	46
Çizelge 4.12. Margarin örneklerinin XRD analizi sonucu kristal formları (%).....	49
Çizelge 4.13. Margarinlerde TGA analizi sonucunda kütle değişimi (%) .....	49
Çizelge 4.14. Margarinlerde renk analizi sonucunda renk ölçümündeki değişim.....	51
Çizelge 4.15. Margarin örneklerinde depolama süresince SYA değişimi.....	52
Çizelge 4.16. Margarin örneklerinde depolama süresince Peroksit değerindeki değişimi.	53
Çizelge 4.17. Margarin örneklerinde depolama süresince TBA sayısındaki değişimi.....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Linoleik ve konjuge linoleik asidin yapıları .....	8
Şekil 2.2. Doymamış yağ asitlerinin rumende biyohidrojenasyonu .....	9
Şekil 2.3. Yağların kimyasal yapıları.....	13
Şekil 2.4. Esterifikasyon Reaksiyonu .....	16
Şekil 2.5. İki farklı triaçilgliserol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonu.....	16
Şekil 2.6. Bir açilgliserol ve bir alkol arasındaki alkoliz reaksiyonu .....	17
Şekil 2.7. Bir açilgliserol ve bir asit arasındaki asidoliz reaksiyonu .....	17
Şekil 3.8. Çalışma kapsamında üretilen margarinlerin geri ekstrüzyon (back extrusion) ölçümüne ait örnek grafik .....	26
Şekil 3.9. Çalışma kapsamında üretilen margarinlerin sürülebilirlik “(Spreadability) ölçümüne ait örnek grafik .....	27
Şekil 3.10. Malonaldehit analizine ait kalibrasyon eğrisi .....	29
Şekil 4.11. Çalışma kapsamında üretilen KLA ve kontrol grubu margarinlere ait örnek FT-IR spektrumları .....	36
Şekil 4.12. Çalışma kapsamında üretilen mikro-enkapsüle ve kontrol grubu margarinlere ait örnek FT-IR spektrumları .....	48

## FOTOĞRAFLAR VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 4.1. Stabilite ölçümü sonrası hazırlanan margarinler a) kontrol (KLA içermez) (a) ve KLA zengin margarinler (b) .....	33
Fotoğraf 4.2. Stabilite ölçümü sonrası hazırlanan margarinler a) kontrol (KLA içermez) (a) ve mikro-enkapsüle KLA kullanılan ürünler (b) .....	46



## SİMGE VE KISALTMALAR

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\mu\text{L}$	Mikrolitre
mL	Mililitre
mg	Miligram
g	Gram
rpm	Rounds Per Minute
nm	Nanometre
mm	Milimetre
M	Molar
sn	Saniye
S	Saat
%	Yüzde
$^{\circ}\text{C}$	Celsius derece

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
$\text{CH}_3\text{ONa}$	Sodyum Metilat
FT-IR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sülfürik Asit
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
KLA	Konjuge Linoleik Asit
KLAZSY	Konjuge Lionoleik Asitçe Zengin Soya Yağı
NaCL	Sodyum Klorür
SY	Soya Yağı
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-ray Powder Diffraction

# BÖLÜM I

## GİRİŞ

Günümüzde hızlı yaşam koşulları ve dünya nüfusunun artması insan beslenmesi üzerinde olumsuz etkilere sebep olabilmektedir. Buna bağlı olarak obezite, kalp-damar hastalıkları ve sindirim sistemi rahatsızlıkları gibi hastalıklar meydana gelmektedir. Sağlıklı bir şekilde yaşayabilmek ve gelişebilmek ancak yeterli ve dengeli beslenme ile gerçekleşebilir (Çelik ve Demirel, 2004).

Gıdalar insan fizyolojisi için gerekli olan temel mikro ve makro besin kaynaklarını içerebildikleri gibi sağlık açısından olumlu etkilere sahip ve vücuda alınması zorunlu olan bileşikleri de içermektedir. Gıdaların sahip olduğu bu özelliklerden dolayı günümüzde fonksiyonel gıda bileşenlerine ilgi artmaktadır. Bu fonksiyonel gıda bileşenlerinden birisi de konjuge linoleik asittir. Konjuge linoleik asit (KLA) ruminant hayvanlardan elde edilen gerek insan gerek ise hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda vücuda yararlı etkileri tespit edilen sağlığa yararlı fonksiyonel lipidler olarak dikkat çekmiştir (Bauman vd., 2000).

Çoklu doymamış yağ asidi olan KLA, esansiyel yağ asidi olan linoleik asidin (C18:2 *9c-12c*) pozisyonel ve geometrik izomerlerinin bir karışımından oluşmaktadır (Akalin vd., 2003; Cook ve Pariza, 1998; Lavillonniere vd., 1998; Rainer ve Heiss, 2004; Şahin vd., 2003; Watkins ve Li, 2002).

KLA'nın insan vücudu üzerinde birçok faydalı etkileri bilinmektedir (Ercoşkun vd.,2005; Kung ve Yang, 2006). Aynı zamanda KLA'nın farelerde deri (Pariza vd., 1985; Ha vd., 1987) ve mide (Ha vd., 1990), sıçanlarda ise meme tümörlerinin (Ip vd., 1991) gelişimini inhibe edebildiği ya da azaltabildiği, ayrıca bağışıklık sistemini iyileştirdiği (Cook vd., 1993; Miller vd., 1994), tavşanlarda kötü kolesterolü azaltıp iyi kolesterolü arttırdığı (Lee vd., 1994) ve de antiobezite etki gösterdiği saptanmıştır (West vd., 1998; Delany vd., 1999, Keim vd., 2003).

Literatürde KLA'nın insanlar üzerindeki biyolojik ve fizyolojik etkilerini gösterilebilmesi için günlük tüketilmesi gereken miktarı hakkında farklı veriler

bulunmasına rağmen birçok araştırmacı günlük tüketimin en az 3 g olmasını önermektedir (Ip vd., 1995; Ha vd., 1998; Chamruspollert ve Sell, 1999; Blankson vd., 2000; Cherian vd, 2002; Hah vd., 2006).

Günümüzde tüketici sağlığına katkıda bulunabilecek fonksiyonel gıdalara artan ilginin sonucu olarak margarini fitosteroller ve çoklu doymamış yağ asidi grupları (Nair ve ark. 1997) gibi kardiyovasküler olarak yararlı görünen bileşenler ile zenginleştirmeye yönelik artan bir eğilim vardır (Marangoni ve Poli, 2010). Margarin, bitkisel yağlardan elde edilen ve yağ içinde su tipi emülsiyon oluşturan bir gıdadır. Margarinler sıvı yağlarla karşılaştırıldığında önemli A ve D vitamin kaynağıdırlar. Çocukların sağlıklı büyüme ve gelişimine katlı sağlayan esansiyel yağ asitleri olan omega-3 ve omega-6 yağ asitlerini içermesinden dolayı bitkisel yağlardan yapılan margarinler beslenmede büyük önem taşır (Sopelana vd., 2013).

Bu tez çalışmasının amacı, kimyasal yolla üretilen KLA izomerlerinin margarin üretiminde kullanılmasıdır. Böylelikle KLA tüketimini arttırabilecek bir margarin formülasyonun iyileştirilmesiyle daha sağlıklı ve işlevsel bir ürün geliştirilmesi hedeflenmiştir.

## BÖLÜM II

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1 Margarin

Yağlar, sağlıklı bir insanın yaşamsal faaliyetlerine devam edebilmesi için gerekli olan ve beslenme zincirinde bulunması gereken temel besin maddesidir. Yağlar tüketildiklerinde kazandırdıkları kalori bakımında protein ve karbonhidrata göre iki kat daha fazla enerji verebilmektedir (Çengel., 2002; Akoh ve Min., 2008). Gelişmekte olan ülkelerde günlük kalorinin %5'i yağlardan karşılanmakta gelişmiş ülkelerde ise bu oran %35-50'ye kadar yükselmektedir (Yazıcıoğlu, 1988).

Yağlar diğer gıdalara oranla vücutta daha uzun süre emilir ve vücut dışına atılması buna paralel olarak daha geç olur bu da vücuda daha uzun süre tokluk hissi vermektedir. Ayrıca birçok gıdanın hem lezzet hem de tekstürel özelliklerini iyileştirmektedir. Yağlar insan diyetinde birincil enerji kaynağıdır. Aynı zamanda yalnızca yağda çözünebilen A, D, E ve K vitaminleri ile karotenoidlerin vücut tarafından daha kolay emilmesini sağlar ve vücudumuzdaki hücrelerin oluşumunda da hayati önem taşımaktadırlar (Çengel., 2002; Akoh ve Min., 2008).

Yağların kullanım amaçlarına göre farklı metotlarla modifiye edilerek gıda sanayisinde birçok kullanım alanları bulunmaktadır. Bu şekilde modifiye edilen gıdaya su/yağ emülsiyonu olan margarin örnek verilebilir (Keskin, 1987).

1860'lı yıllarda hızla artan nüfus ve gıda gereksinimleri sonucunda tereyağına talep artmış ve bu talebin karşılanamamasından dolayı 1869 yılında Fransız kimyacı Hippolyte Mege Mouries tarafından keşfedilen margarin günümüze kadar birçok değişikliğe uğramıştır (Chrysam 1985, Yazıcıoğlu 1988). 1897-1905 yılları arasında P. Sebatier ve J.B Senderen yaptıkları çalışmalarda sıvı yağları katalizör ile birlikte hidrojenle doydurmuşlar ve sıvı yağı katılaştırmışlardır. Doymamış yapıdaki organik yağların ağır metal katalizörlüğünde hidrojenle doyurulma işleminin patente bağlanması 1903 yılında Norman tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu teknikle sertleştirilen yağların margarine işlenmesi ise ilk kez 1909 yılında ABD'de gerçekleştirilmiştir (Allen, 1982).

Sıvı yağların yapılandırılması son on yılda doymuş yağ alımını azaltmak ve diyetlerimizdeki trans yağları ortadan kaldırmak için yapılan baskılar nedeniyle aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bununla birlikte, sert yağların sıvı yağ ile değiştirilmesi, gıda ürünlerinin kalitesinde büyük değişikliğe neden olmuştur. Yağlar fırıncılık ürünlerinde hamur içerisinde gaz tutmayı sağlayarak hamurun kabarmasına yardımcı olabildiği gibi, tekstürel özellikleri iyileştirmek, lezzeti arttırmak, bayatlamayı geciktirebilmek ve raf ömrünü arttırabilmek gibi elzem görevlerde rol almaktadırlar (O'Brien, 2004).

Margarinlerde A ve D vitamini sıvı yağlara kıyasla daha fazla miktarda bulunmaktadır. Aynı zamanda insan gelişiminde gerekli olan esansiyel yağ asitlerinden omega-3 ve omega-6 yağ asitlerini içermesinden dolayı bitkisel yağlardan yapılan margarinler diyetinde büyük önem taşımaktadır. Margarinler, tekli ve çoklu doymamış yağ asidi içeriğinin tereyağından daha yüksek olması ve kolesterol içermemesi nedeni ile tereyağından daha fazla avantaja sahiptir (Sopelana vd., 2013).

Margarin üretimi kullanım amacına veya isteğe göre çeşitli modifikasyonlara uğratılabilir olması açısından avantaja sahiptir (Bockisch, 1998). Margarin hem ekonomik olması hem kullanılan yeni metotlardan dolayı lezzetin ve kalitenin artması hem de daha hijyenik olması nedeniyle tereyağına göre daha çok tercih edilebilmektedir. Fakat her ne kadar geliştirilen yeni metotlar ile doymuş yağ asidi içeriği ile oksidatif dayanıklılığı artırılmış olsa da margarinler içerdikleri bileşenler, su aktivitesi, ortam sıcaklığı, depolama süresi, ışık ve ağır metaller gibi faktörler ile oksidasyona ve hidrolizasyona uğrayabilmektedir (Hornero-Méndez vd., 2001). Oksidasyon; margarin bünyesinde bulunan doymamış yağ asitlerinin ışık ve oksijen vb. nedenlerden dolayı yükseltgenmesi sonucunda peroksitler oluşumu ile başlar ve ilerleyen aşamalarda aldehitlerin oluşumu ile devam eder. Oksidasyon sonucunda üründe hoş olmayan lezzet oluşur. Bundan dolayı margarinlerin depolama koşullarına dikkat edilmelidir. Günümüzde kısmi trans yağ asidi oluşumuna sebep olan kısmi hidrojenizasyonun yerine modern yöntemler olan interesterifikasyon ve fraksiyone kristalizasyon gibi yöntemlerin gelişmesi margarin ürünlerinin gıda sanayisinde daha fazla tercih edilmesine neden olmuştur (Fomuso ve Akoh, 2001).

Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenen standarda göre margarin içerisinde en az %80 yağ ve en az %16 su bulunması gerekmektedir (Gümüşkesen, 1999). Günümüzde beslenme alışkanlıklarımızın değişmesi ve geliştirilen yeni teknolojilerle birlikte margarinlerde de çeşitlenme olmuştur. %80 oranında bulunan yağ içeriği farklı çalışmalarla %39-41'e düşürülerek diyet margarinler üretilmiştir (Kayahan, 1988). Su içeriği %50, yağ içeriği %39-41 olan ve sürülebilir özellik gösteren su/yağ emülsiyonlarından oluşan margarinler 'düşük kalorili margarin' veya 'minarin' olarak adlandırılırlar (Gümüşkesen, 1999). Amerika'da FDA tarafından yapılan margarin tanımlaması ise 'plastik özellikte, emülsiyon halinde ve en az %80 yağ içeren gıda' şeklindedir (Delemarre ve Batt, 1999).

Son yıllarda, tüketici sağlığına katkıda bulunabilecek fonksiyonel gıdalara artan ilginin sonucu olarak bu ürünü fitosteroller ve çoklu doymamış yağ asidi grupları (Nair vd., 1997) gibi kardiyovasküler olarak yararlı görünen bileşenler ile zenginleştirmeye yönelik artan bir eğilim bulunmaktadır (Marangoni ve Poli, 2010).

### **2.1.1 Margarin üretimi**

Margarin üretiminde kullanılacak yağlara üretim öncesi uygulanan rafinasyon işlemi ile yağ içerisinde bulunan fosfolipidler, reçineler, serbest yağ asitleri, renk ve koku maddeleri, tokoferoller gibi safsızlıklar yağdan giderilir (Gümüşkesen, 1999).

Rafine yağlarda yüksek oranda bulunan trigliseritler üç yağ asidi molekülü ile gliserolün esterleşmesi sonucu oluşmaktadır (Başoğlu, 2001). Hidrojenasyon, interesterifikasyon ve fraksiyone kristalizasyon gibi modifikasyon yöntemleri ile trigliseritlerde katı-sıvı denge değiştirilmekte ve gıda sanayisinde birçok kullanım alanı bulmaktadır (Gümüşkesen, 1999). Doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerinden ayrıldığı termomekanik ayrıştırma işlemine fraksiyone kristalizasyon denilmektedir. Sıvı yağların katı yemeklik yağa dönüşmesi için uygulanan bir diğer yöntem olan hidrojenasyon işlemi ise yağlarda bulunan doymamış yağ asitlerinin katalizör eşliğinde hidrojenle doyurulmasıdır (Başoğlu, 2001). Hidrojenasyon işlemi sırasında izo ve trans yağ asitleri gibi yan ürünler oluşabilir. Trans yağ asitler son ürünün kalitesini ve karakteristik özelliklerini etkilemektedir. Çünkü trans izomerler cis yağ asitlerine göre daha yüksek erime noktasına sahip olduğu gibi aynı zamanda belirli dozdan sonrası

insan sağlığı için olumsuz etki göstermektedir (Keskin., 1981; D'souza vd., 1992). Hidrojenasyon işleminin olumsuz yönleri ona alternatif olarak interesterifikasyon tekniğinin geliştirilmesine neden olmuştur. İnteresterifikasyon ise gliseridlerde asit köklerinin yer değiştirmesidir. İnteresterifikasyon işlemi uygulamada kimyasal katalizörler veya biyokatalizörler ile gerçekleştirilmektedir (Gümüşkesen, 1999).

Günümüzde margarin üretiminin kullanılan aşamaları řu şekilde sıralayabiliriz;

- Yağsız süt ile suyu alınmış bileşenlerin karışımı (su fazı)
- Yağda znen bileşenler ile yağın karışımı (yağ fazı)
- Bu iki karışımı belirli yöntemle karıştırarak emülsiyon elde etme
- Emülsiyonu belirli sıcaklıktaki soğutucudan geçirerek kristalize etme
- Paketleme

***Su fazının hazırlanması:*** Margarin retiminde kullanılan su içilebilir özellikte olmalıdır. Su fazı, steril suya süt gibi proteince zengin bileşenlerin (yağsız süt veya süt tozu) ilave edilmesi ile hazırlanılmaktadır. İstenilen lezzet özelliğine göre ilave bileşenlerle zenginleştirilebilen margarinde süt tozunun kullanılmasının sebebi raf ömrünü uzatmaktır. Aynı zamanda peynir üretiminde yan ürün olarak kalan peynir altı suyu tozu laktoz ve minarel madde içeriğince zengin olmasından dolayı margarin üretiminde tercih edilmektedir. İstenilen lezzete göre margarine %1-3 oranında tuz ilave edilebilir tuz aynı zamanda margarinin dayanıklılığını da arttırmaktadır (Gümüşkesen,1999).

***Yağ fazının hazırlanması:*** lkemizde margarin üretiminde sıvı ya da katı bitkisel yağlar kullanılmaktadır. Bu bitkisel yağlardan en çok tercih edileni ise oda sıcaklığından katı halde bulunması ve maliyetinin düşük olmasından dolayı palm yağıdır (Hodate vd., 1997; Liu vd., 2010). Margarin su içinde yağ emülsiyonudur. Yapıda bulunan bu iki fazın birbiri içerisinde homojen dağılması son ürün için oldukça önemlidir. Bu stabil yapı ancak emülgatör gibi yardımcı maddeler ile sağlanabilmektedir. Bu nedenle margarin üretiminde emülgatör olarak genellikle monogliserid kullanılmaktadır (Başoğlu, 2001). İlave maddelerden birisi de beta-karoten gibi renk maddeleridir. Margarinde beta-karoten kullanılmasının sebebi tereyağına benzer bir ürün elde edebilmektir (Gümüşkesen, 1999). Margarin yapısında bulunması gereken bir başka bileşik ise yağda eriyebilen vitaminlerden olan A ve D

vitaminidir. A vitaminin kullanımı bazı ülkelerde standartlarca zorunlu hale getirilmiştir. Margarinlerde yağ fazına ilave edilebilecek bir başka bileşik ise bir antioksidan olan alfa-tokoferoldür. E vitamini olarak da bilinen bu bileşik margarinde oluşabilecek oksidasyonu önleyerek hem margarin özelliklerini iyileştirmekte hem de insan sağlığı açısından olumlu etkiler sağlamaktadır (Gümüskesen, 1999).

***Su/yağ emülsiyonun oluşturulması:*** Bu aşamada su fazı yağ fazı içerisinde damlacıklar halinde karıştırılmakta ve margarinlerde istenilen damlacık özellikleri sağlanmaktadır. Margarinlerde elde edilen küçük damlacık boyutu yüksek yüzey geriliminden dolayı emülsiyonu stabilitesini arttırmakta ve son ürünün dokusunda olumlu etkiler meydana getirmektedir (Scvhwitzer, 1955).

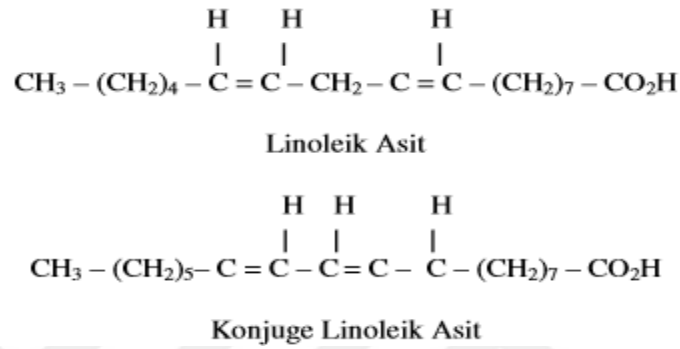
***Emülsiyonun soğutulması:*** Emülsiyonun soğutulmasındaki temel amaç oluşan emülsiyonda stabiliteyi sağlamak ve kristalizasyon yoluyla ürünü kristalize edebilmektir. Su/yağ emülsiyonu hızlı bir soğutma işlemiyle 0° C'ye getirilmektedir. Böylelikle  $\alpha$  formu oluşmaktadır. Daha sonra olgunlaşma sıcaklığına bırakılan margarinlerde  $\alpha$  form  $\beta'$  kristal formuna dönüşmektedir.  $\beta'$  formu margarinlerde istenilen kristal formdur.  $\beta'$  formu, kristal ağına büyük miktarda sıvı yağ eklenmesine olanak sağlamakta ve üründe düzgün bir dokuya neden olmaktadır (Gümüskesen , 1999; Rossel ve Prichart, 1991).

## **2.2 Konjuge Linoleik Asit (KLA)**

Vücudun temel besin ihtiyacını karşılayabildiği gibi aynı zamanda insan fizyolojisi ve metabolik fonksiyonları üzerine ek faydalar sağlayan, kronik hastalıkları önleyebilen veya bu hastalıklara yakalanma riskini önemli derecede indirgeyebilen ve insan sağlığına fayda sağladığı için tüketiciler tarafından tercih sebebi olan fonksiyonel gıdalara gün geçtikçe ilgi artmaktadır. Son yıllarda bu fonksiyonel gıda bileşenlerinden birisi de konjuge yağ asitleri olmuştur. Ruminant hayvanlardan doğal olarak elde edilen konjuge yağ asitlerinin insanlar ve deney hayvanları üzerinde yürütülen çalışmalar sonucunda birçok işlevselliği ortaya konulmuştur (Bauman vd., 2000).

KLA, 1930'lu yıllarda tanımlanmış olmasına rağmen araştırılma olanağı bulunamamış ve yapılan çalışmalarda ızgara sığır etinden elde edilen maddenin incelenmesi ile

antikansorejen etkisinin saptanması üzerine 1980'li yıllarda Michael Priza ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir (Pariza ve Hargraves 1985; Ha vd., 1987). Yapısında konjuge çift bağlar bulunan ve çoklu doymamış yağ asidi olan KLA (Şekil 2.1), omega-6 esansiyel yağ asidi olan linoleik asidin (Şekil 2.1) pozisyonel ve geometrik izomerlerinin bir karışımından oluşmaktadır (Akalin vd., 2003; Cook ve Pariza, 1998; Lavillonniere vd., 1998; Rainer ve Heiss, 2004; Şahin vd., 2003; Watkins ve Li, 2002).

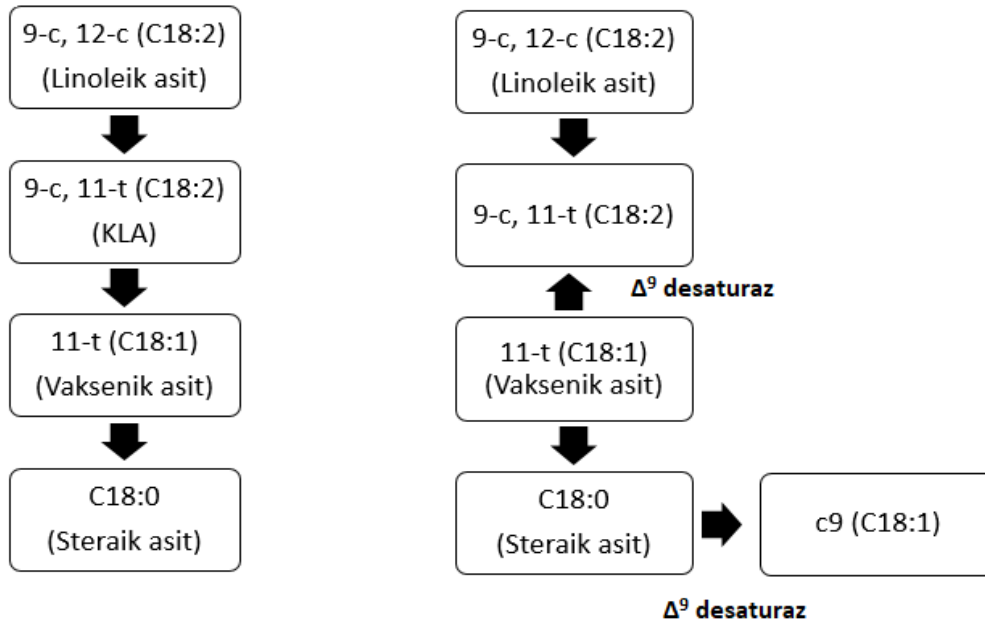


**Şekil 2.1.** Linoleik ve konjuge linoleik asidin yapıları

Çift bağlar linoleik asitte 9-*c*,12-*c* formunda bulunmaktadırlar. KLA'yı linoleik asitten ayıran temel özellik çift bağların pozisyonudur. Ayrıca KLA'da bulunan konjuge olmuş çift bağlar, karbon zincirindeki pozisyonlarına göre çeşitlenmektedir. Çift bağlar karbon zincirde 7, 9; 8, 10; 9, 11; 10, 12; 11, 13 ya da 12, 14 pozisyonlarında ve değişik cis, trans konfüğürasyonlarında (cis, trans; trans, cis; cis, cis ya da trans, trans) bulunabilmektedirler. Konjuge çift bağlardan bir tanesinin trans formunda olması bu bileşiğin biyolojik olarak aktif olduğunu belirtmektedir (Jenson, 2002). Bu izomerlerden sadece 9-*c*-11-*t* ve 10-*t*-12-*c* izomerleri biyolojik olarak aktiftirler ve gıdalarda en çok bulunan KLA formlarıdır (Banni, 2002). Besinlerde toplam KLA içerisinde %80 gibi yüksek oranda bulunan 9-*c*-11-*t* KLA izomeridir ve rumenik asit olarak da bilinen bu izomerin araştırmalar sonucunda antikanserojen etkisinin olduğu rapor edilmiştir (Schmid vd., 2006; Aydın, 2005; Wahle vd., 2004). Aynı zamanda 9-*c*-11-*t* izomeri fosfolipidlerle kolay birleşebilirler ve bu reaksiyon bu formun en aktif izomer olduğunu göstermektedir (Aydın, 2005; Turhaner ve Özdoğan, 2007). Bu izomeri miktar olarak takip eden 10-*t*-12-*c* KLA izomerine ise kısmen hidrojenize edilmiş yağlarda (margarin, şortening) rastlanılmaktadır. Aynı zamanda bu izomer insan vücudunda kas miktarını arttırmaktadır (Huang vd., 2008).

## 2.2.1 Konjuge linoleik asitin biyosentezi, ticari olarak üretimi ve kaynakları

KLA birçok gıdada doğal olarak sınırlı miktarda bulunabilmektedir. Yapılan son araştırmalar sonucunda insan vücudunda ince bağırsakta bulunan mikroorganizmalar çok az miktarda KLA üretebilmektedir. İstenilen düzeyde KLA geviş getiren hayvanların linoleik asit içeren gıdaları tüketmesi ile beraber bu hayvanların sindirim sisteminde bulunan rumen mikroorganizmalar (*Butyrivibrio fibrisolvens*) tarafından biyohidrojenasyon sonucunda meydana gelen ardışık enzimatik reaksiyonlarla üretilmektedir (Griinari ve Bauman, 1999). Şekil 2.2’de görüldüğü gibi *Butyrivibrio fibrisolvens* gibi rumen bakterileri sahip olduğu isomeraz enzim aktivasyonu ile ilk olarak linoleik asidi (C18:2 9c-12c) hidrojenize etmektedirler. Hidrojenizasyon sonucunda linoleik asitten 9c-11t KLA izomeri oluşmaktadır. KLA bu reaksiyonlar sonucunda oluşan ara üründür. Daha sonrasında vaksenik (11t-18:1) aside ve vaksenik asitte son olarak stearik aside dönüşmektedir (Kepler vd., 1966). 9c-11t KLA’nın memeli hücrelerinde t-vaksenik asidin  $\Delta^9$  desaturaz enzimi aktivitesiyle de oluşabildiği tespit edilmiştir (Khanal, 2004; Adlof vd., 2000; Griinari ve Bauman, 1999).



Şekil 2.2. Doymamış yağ asitlerinin rumende biyohidrojenasyonu

Bu reaksiyonların haricinde geviş getiren hayvanlardan elde edilen ürünlerin üretimi sırasında uygulanan ısı işlemiyle KLA üretimi sağlanabilmekte ve oluşan KLA

miktarı değiştirilebilmektedir (Lavillonniere vd., 1998; Lin vd., 1995; 1998; 1999; Şahin vd., 2003; Whigham vd., 2000; Tokuşoğlu vd., 2003; Zlatanov vd., 2002).

KLA ticari olarak linoleik asitten alkali izomerizasyon reaksiyonu, risinoleik asit metil esterinin dehidrasyonu ve farklı mikroorganizma kùltürlerinin kullanılması ile linoleik asitten KLA'nın biyokimyasal sentezi olmak üzere üç farklı yöntemle üretilebilmektedir. Yapılan denemeler en verimli yöntemin yüksek saflıkta ürün elde edilebildiği için risinoleik asit dehidrasyonu yöntemi olduğunu göstermiştir. Ancak reaksiyon aşamalarının çokluğundan dolayı tercih edilmemekle birlikte daha basit ve ekonomik yöntem olmasından dolayı alkali izomerizasyon yöntemi kullanılmaktadır (Saebo vd., 2003; Berdeaux vd., 1997). Linoleik asitçe zengin yağlarda (Ayçiçek, aspir, mısırözü) alkali izomerizasyon uygulamasıyla üretilen KLA'nın %44'ü *10t-12c*, %4'ü ise *9c-11t* izomerine aittir (Riserus vd., 2002; Terpstra, 2004).

KLA'nın en önemli kaynağı ruminant hayvanlardan elde edilen et ve süt ürünleridir. Doğal yollarla KLA en çok süt ve süt ürünlerinden ikinci sırada ise et ve et ürünlerinden (kuzu eti, sığır kıyması, dana eti) alınabilmektedir. Ruminant hayvanlara göre, kümes hayvanlarından elde edilen yumurta ve et ürünlerinde çok az KLA bulunmaktadır (Chin, 1992). Ayrıca insan sütünde bulunan KLA miktarı %0,37-0,75 oranında değişmekte ve inek sütünde bulunan KLA'dan oldukça düşüktür (Fritsche, 1999). KLA, homojenize sütte 5,5 mg/g yağ, yoğurtta 4,8 mg/g yağ, tereyağında 4,7mg/g yağ, çedar peynirinde ise 3,6 mg/g yağ, dondurmada ise 3,6 mg/g yağ miktarlarında bulunmaktadır. İkinci KLA kaynağı olan etlerde ise; kuzu etinde 5,6 mg/g yağ, taze sığır kıymasında 4,3 mg/g yağ, dana etinde 2,7 mg/g yağ ve taze hindi etinde 2,5 mg/g yağ miktarında bulunmaktadır (Turuni vd., 2001; Ercoşkun vd., 2005). Deniz ürünlerinde 0,3-0,6 mg/g yağ bulunan KLA'ya yumurta sarısında rastlanılmadığı bildirilmiştir (Gultemirina vd., 2009; Raes vd., 2002). Ayrıca aspir yağında 0,7mg/g yağ, safran çiçeği yağında 0,7 mg/g yağ ayçiçek yağında ise 0,4 mg/g yağ gibi düşük miktarlarda KLA bulunabilmektedir (Çelebi vd., 2008; Ju vd., 2001; Gnädiga vd., 2001).

### **2.2.3 İnsan diyetinde KLA**

Son yapılan araştırmalara göre insan vücudunda az miktarda olsa KLA sentezlenebildiği tespit edilmiştir. Bunun ana nedeni diyetlerde kullanılan linoleik asittir. İnsan diyetinde

en çok bulunan KLA izomeri *9c-11t KLA* 'dır. Literatürde günlük KLA'in tüketimi ile ilgili bilgiler oldukça sınırlıdır. Ritzenhaler vd. yaptıkları araştırmalarda kadınlar için 151 mg/gün ve erkekler için 212 mg/gün KLA tüketiminin olduğunu tespit etmişlerdir. Bu KLA'nın %37'si et ürünlerinden, %60'ı ise süt ürünlerinden karşılanmaktadır (Ritzenhaler, 2001). Ip vd. ratlarda meme kanserini önleyen miktardaki %0,1 diyet KLA'nın insanlar için günlük 3,5 g alımına eşdeğer olacağını hesaplamışlardır (Ip vd., 1991). Literatürde KLA'nın insanlar üzerindeki biyolojik ve fizyolojik etkilerini gösterilebilmesi için günlük tüketilmesi gereken miktarı hakkında farklı veriler bulunmasına rağmen birçok araştırmacı günlük tüketimin en az 3 g olmasını önermektedir (Ip vd., 1995; Ha vd., 1998; Chamruspollert ve Sell, 1999; Blankson vd., 2000; Cherian vd, 2002; Hah vd., 2006).

#### **2.2.4 KLA'nın fizyolojik etkileri**

Uzun yıllardan beri KLA'nın ruminant hayvanlardan elde edilen gıdalarda (süt ve süt ürünleri, et ve et ürünleri) bulunduğu bilinmektedir. KLA'ya ilgi, kanser uyarıcı bileşiklerle beslenen hayvanlarda antikarsinojenik etkinin saptanmasından sonra büyük ölçüde artmış ve buna bağlı olarak araştırmalar hızlanmıştır. Ulusal Bilim Akademisinin "İnsan Diyetindeki Kanserojenler ve Antikanserojenler" raporunda KLA, deney hayvanlarında karsinogenezi inhibe etmek için kullanılan tek yağ asidi olarak tanımlanmıştır (NRC, 1996). KLA antikanserojen etkinin dışında bağışıklık sistemi iyileştirme, kalp damar hastalıkları ve vücut kompozisyonuna olumlu etkiler yapmasından, aynı zamanda hipertansiyon ve diyabet gelişimini önlemesinden dolayı insan vücuduna alınması gereken bir bileşiktir (Ercoskun vd.,2005; Kung ve Yang, 2006).

KLA izomerlerinin kanser oluşumuna neden olan serbest radikallerin oluşumunu önleyerek antikarsinojenik özellik gösterdiği belirtilmektedir (Bölükbaşı, 2006; Du ve Ahn, 2002; Huang vd., 2008; Mir vd., 1999). KLA'nın ilk olarak farelerde deri kanserini başlatan dimethylbenz(a)anthracen (DMBA)'ni inhibe etmesi ile antikarsinojen etkisi ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan KLA'nın *9t-11t* izomerinin kolon kanserini engelleyici etkisinin olduğu belirlenmiştir (Beppu vd., 2006).

Literatürde bulunan bazı çalışmalar linoleik asidin, kemirgenlerde meme tümörlerinin gelişimini arttırdığını göstermiştir (Ip, 2001). *9c-11t* KLA izomeri ile zenginleştirilmiş tereyağının meme bezi morfogenezini değiştirdiği ve ratlarda kanser riskini azalttığı bildirilmiştir. Ratlarda meme tümörlerinin sayısını azaltmak için gerekli olan KLA seviyesinin %0,05 kadar olduğu belirtilmiştir (Ip vd., 1994). Aynı zamanda insanlarda meme kanserini önleyen KLA'nın bu etkisinin meme kanseri hücrelerinde *in vitro* analizlerde östrojen sinyalini bloke edebilme özelliğinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Aydın, 2005). Bhattacharya ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada iki hafta süresince %1 KLA tüketiminin prostat kanserini bir miktar engellediğini tespit etmişlerdir (Bhattacharya vd.,2006). Literatürdeki çalışmalar KLA'nın meme, prostat ve kolon kanserini önleyici etkisinin olduğunu gösterdiği gibi mide, karaciğer ve cilt kanserlerini de inhibe edebilme etkisinin olduğunu kanıtlamıştır (Aydın, 2005).

KLA'nın serbest radikallerin ve inflamatuvar sitokin oluşumunu engelleyerek bağışıklık sistemini kuvvetlendirdiği belirlenmiştir (Çelik, 2007; Hwangbo vd., 2006; İnanç, 2006; Lee vd., 2006). Song ve ark. (2005), KLA ve bağışıklık sisteminde bulunan antikorlar arasındaki ilişkiyi incelemişler ve çalışma sonucunda alerjik hastalık esnasında kanda artan immünglobulin konsantrasyonunun azaldığı ve bundan dolayı KLA'nın alerjik hastalıklara karşı bağışıklık sistemini güçlendirdiği gözlemlenmiştir.

*10t-12c* KLA izomerinin kan şekeri konsantrasyonunu azaltması ile glukozun kullanılabilirliğini arttırması diyabet hastalarında umut verici olmuştur (Ryder vd., 2001).

Gıdalardan almış olduğumuz doymuş yağ asidi kalp damar hastalıklarının oluşmasında birinci nedendir. KLA HDL'yi arttırıp, LDL ve trigliserit düzeyini azaltarak insanlarda beslenmeye bağlı olması muhtemel kalp ve damar hastalıklarının önlemesi ve aynı zamanda hipertansiyon üzerine pozitif etkiler yapmasından dolayı ilgi odağı olmuştur (De Deckere vd., 1999; Huang vd., 2008; Lee vd., 1994; Nicolosi vd., 1997).

KLA'nın vücut kompozisyonu üzerindeki pozitif etkileri, birçok hayvan modeli üzerinde yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır. KLA izomerlerinden *10t-12c*'in vücut yağını azalttığı (antiobezite etkinliği) ve yağsız vücut ağırlığını ve kas miktarını arttırdığı bildirilmiştir. Park vd. yapmış oldukları çalışmada rat diyetine %0,5 oranında

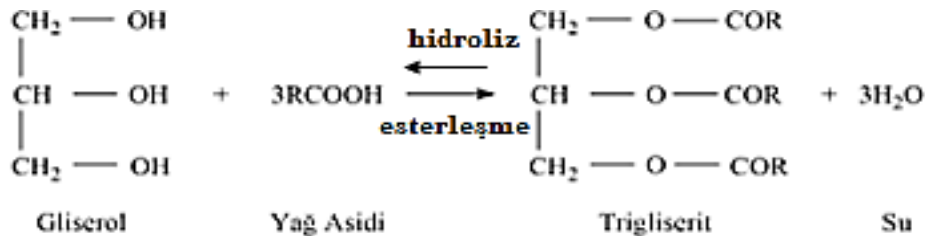
KLA (%50 *9c-11t* ve %50 *10t-12c*) ilave edilen KLA'nın ratlarda vücut yağında %60'a varan azalma ve yağsız vücut kütlelerinde ise %14'lük bir artış sağladığı gözlenmiştir (Park vd., 1997).

Thom vd. (2001) yapmış oldukları çalışmada spor yapan gönüllülerin diyetine ilave edilen KLA'nın (12 hafta boyunca-1.8g/gün) vücut yağ oranında %4'lük bir azalmaya neden olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuç dikkate alınarak KLA'nın spor ile beraber vücut yağında azaltıcı etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Tricon vd. (2004) rumenik asit ve *10t-12c* izomerlerinin veya karışımlarının sağlıklı gönüllülerin diyetine dahil edilmesinin, total kolesterol miktarını etkilediği belirtmiştir. Bir başka çalışmada sağlıklı 60 tane erkek ve kadın (yaş; 35-65) 12 hafta süresince KLA içeren 500 ml süt tüketmiş ve kilolu bireylerin yağ kütlelerinde büyük bir düşüş olduğu saptanmıştır (Laso vd., 2007).

Literatürden görüldüğü üzere KLA için birçok fizyolojik etkiler bildirilmiştir. Bu etkiler KLA izomerlerinin tek başlarına ya da ortak etkilerinden kaynaklanabilmektedir. Bu nedenle, her KLA izomerinin faydalı ve zararlı etkilerini tanımlamak için daha fazla kanıt gerektiren bu alanda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

### 2.3 Yapısal Lipidler

Yağlar üç karbonlu gliserol ve yağ asitlerinden oluşan triaçilgliserollerdir (TAG). Yemelik yağların büyük bir kısmını trigliseritler oluşturmaktadır. Yağların %90-95' trigliseritten oluşmakta ve %0,1-0,4 arasında değişen oranlarda digliserit, monogliserit, A, D, E, K vitaminleri, fosfolipitler, renk, koku, aroma maddeleri oluşturmaktadır.



Şekil 2.3. Yağların kimyasal yapıları

Her yağın fiziksel ve fonksiyonel özelliklerinin farklı olmasının sebebi yağların kendilerine özgü kimyasal yapılarından kaynaklanmaktadır. Yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri yağda bulunan yağ asitlerinin oranına ve çeşidine bağlı olabildiği gibi TAG üzerinde bulunan yağ asitlerinin yapısına ve gliserol üzerindeki dağılımına da bağlıdır (Yemişçioğlu vd., 2006; Iwasaki vd., 2000; Willis vd., 2002).

Yağların besinsel değerini arttırmak, istenmeyen özellikleri kaldırmak, birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirmek, bitkisel ve hayvansal yağlara kullanım olanağını sağlamak amacıyla yağlar modifiye edilerek amaca uygun hale getirilebilmektedir. Literatürde yapısal lipidler (YL), yağlarda yağ asidi kompozisyonunu ve/veya yağ asitlerinin gliserol moleküllerinde pozisyonel dağılımlarını enzimatik veya kimyasal yöntemlerle değiştirerek veya yapıya yeni yağ asitlerinin eklenmesi ile elde edilen değişikliğe uğratılmış TAG olarak tanımlanmaktadır (Yang vd.,2005; Gültekin vd., 2006).

Yapısal lipidler belirli hastalıkları ve metabolik koşulları iyileştirmek ve aynı zamanda besleyici ürünler elde edebilmek için en etkili yöntemlerden biridir ve obezite gibi sağlık sorunu olan hastalarda kalorisi düşük, diyabetik gıdalar gibi fonksiyonel gıda üretiminde umut verici bir çalışma olmuştur. Hastalarda tıbbi amaçlı kullanılmak üzere geliştirilen yapısal lipidler ilk kez Babayan tarafından tanıtılmıştır (Babayan, 1987). Yapısal lipidler ile insan sağlığına olumlu etkilemenin yanında TAG'ın erime sıcaklığı, katı yağ miktarı, iyot ve sabunlaşma değerleri gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilmek mümkün olmuştur. Aynı zamanda doymamış yağ asidi içeren margarin üretmek, özel yağlar üretmek, yağın kristal formunu değiştirmek, geliştirmek amacıyla yapısal lipidler üretilmektedir (Willis ve Marangoni, 2002).

### **2.3.1 Yapısal lipidlerin sentezi**

Günümüzde yapılarında buldukları doymuş yağ asitlerinden dolayı meydana gelen sağlık problemleri sebebiyle hayvansal yağlara olan ilgi azalmış ve tüketiciler bitkisel yağlara yönelmişlerdir. Doymuş yağ asidinin kötü kolesterolü arttırdığı, kalp damar hastalıklarına yol açtığı yapılan çalışmalarca belirlenmiştir. Bitkisel yağlar daha az doymuş yağ içermesinden dolayı ilgi odağı olmasına rağmen sahip oldukları fiziksel özellikleriyle yağ teknolojisinde sorunlar meydana getirebilmektedir. Oda sıcaklığında

sıvı halde bulunan bitkisel yağların erime noktasını istenilen düzeye getirmek için geliştirilen hidrojenizasyon, doymamış yağ asitlerinin katalizör varlığında hidrojence doyurulması işlemidir. Bu işlem yapıda bulunan çift bağlara hidrojen ilavesi ile gerçekleşmektedir. Hidrojenizasyon yöntemi, istenilen fiziksel özellikte (yüksek erime noktası) ürün elde edilmesine yardımcı olmasına rağmen yağ asitlerinde meydana getirdiği değişimler nedeniyle (*cis*, *trans* dönüşümü) yerini interesterifikasyona bırakmıştır (Kayahan, 2002; Senanayake ve Shahidi, 2005; Tüfenk, 2008). İnteresterifikasyon yöntemi ile *trans* yağ asidi olmadan istenilen erime ve kristalizasyon özelliklerine sahip yapısal lipidler sentezlenebilmektedir (Çelik, 2012). İnteresterifikasyon ham rafine bitkisel yağların bir alkali metilat ile reaksiyonu sonucu trigliserit moleküllerindeki yağ asitleri radikallerinin, molekül içi ve moleküller arasında yeniden dağılımını gerçekleştiren bir tepkimedir. (Greyt, 1998). İnteresterifikasyon tepkimeleri, yararlanılan katalizör çeşidine göre, kimyasal veya enzimatik olarak gerçekleşebildiği gibi aynı zamanda mikrobiyal sentez yoluyla gerçekleştirilebilir (Gümüskesen, 1999).

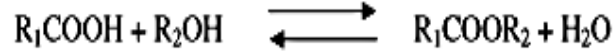
Margarin üretiminde tekstürel özellikleri iyileştirmek, yağlara daha stabil yapı kazandırmak ve margarinde önemli bir özellik olan erime özelliklerinin iyileştirmek amacıyla yağlara kimyasal interesterifikasyon işlemi uygulanır. Bu yöntem ile erime özelliği oldukça önemli olan tereyağı ve margarin gibi gıdaların doymuş yağ asidini (oda sıcaklığında katı) azaltarak ve doymamış yağ asidini (oda sıcaklığında sıvı) arttırarak istenilen özellikler kazandırılabilir. Aynı zamanda doymamış yağ asidi içeriği yüksek margarinler ile olası hastalıklar önlenmektedir (Akoh, 2002; Willis ve Marangoni, 2002).

Yapılandırılmış lipidlerin sentezi, kimyasal ya da enzimatik yolla gerçekleştirilen esterleşme, iç esterleşme, alkoliz ve asidoliz reaksiyonları sonucunda gerçekleşir (Xu, 2000). Kullanılan substrata ve istenen son ürüne bağlı olarak kullanılacak yöntem değişebilmektedir (Lee ve Akoh, 1998).

### **2.3.2 Esterifikasyon**

Esterifikasyon (Şekil 2.4) yağ asitleri ve gliserolün esterleşmesi, gliseridlerin hidrolizi olayının tersidir, reaksiyon yüksek sıcaklıkta ve sürekli vakum altında gerçekleştirilir.

Esterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan su molekülleri reaksiyon ortamındaki vakum sayesinde uzaklaştırılmaktadır. Esterifikasyon sonucunda ortamda monoaçilgliseroller (MAG), diaçilgliseroller (DAG) ve TAG'lar oluşmaktadır. Oluşan bu ürünler gıda, kozmetik, eczacılık gibi birçok alanda bu ürünler kullanılabilir (Demirci, 2005).



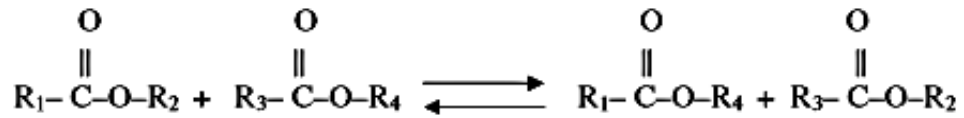
Şekil 2.4. Esterifikasyon Reaksiyonu

### 2.3.3 İnteresterifikasyon

Bir ester ile başka bir bileşen arasında gerçekleşen interesterifikasyon (iç esterleşme) reaksiyonları açıl grup değişimleridir. Asit, alkol veya ester gibi bileşenlerin reaksiyona girmesi ile farklı yapıda bir ester oluşmaktadır. Bu yöntem tek başına kullanıldığı gibi diğer yöntemlerle beraber kullanılarak yağlara çeşitli fiziksel ve fonksiyonel özellikler sağlanabilmektedir. İnteresterifikasyon ile TAG'larda açıl gruplarının tamamen rasgele dağılımları gerçekleştirilir (Bakır, 2005; Willis ve Marangoni, 2002).

#### *Transesterifikasyon*

İki ester arasında gerçekleşen açıl grup değişimidir. Bu reaksiyon iki TAG arasından yağ asitlerinin yer değiştirmesi ile yeni TAG oluşumunu sağlar ve böylelikle yağlara farklı özellikler kazandırılır (Willis ve Marangoni, 2002).

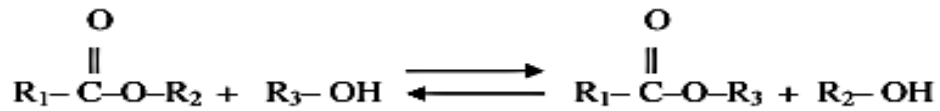


Şekil 2.5. İki farklı triaçilgliserol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon reaksiyonu genellikle sıvı ve katı yağların veya bunların karışımlarının fiziksel özelliklerini değiştirmek amacıyla TAG yapısındaki yağ asitlerinin pozisyonel dağılımlarını değiştirirler. Bu reaksiyon ile yağ karışımlarının katı yağ içeriği ve erime noktaları düşürülür ve yapısal özellikleri geliştirilir, tereyağının sürülebilirliği artırılır ve kakao yağı ikamesi elde edilebilir (Willis ve Marangoni, 2002).

### *Alkoliz*

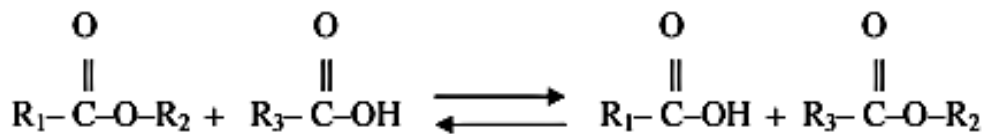
Bir alkol ve bir ester arasındaki esterifikasyon olan alkoliz TGA ve metanolün esterifikasyonundan metil ester elde etmek için oldukça yaygın kullanılır. Alkoliz reaksiyonlarında TAG hidrolize olur ve sonucunda diaçilgliserol (DAG) ve monoaçilgliserol (MAG) oluşabilir. MAG'ın yüzey aktif ajanı ve emülgatör olarak gıda endüstrisinde önemli bir yeri vardır. Alkoliz reaksiyonlarında metanol, bütanol ve propanol gibi basit alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında en çok metanol kullanılmasının sebebi ise, metanolün kısa zincirli bir alkol ve polar bir bileşik olmasıdır (Willis ve Marangoni, 2002).



**Şekil 2.6.** Bir açilgliserol ve bir alkol arasındaki alkoliz reaksiyonu

### *Asidoliz*

Bir asit ve bir ester arasında açil grup arasındaki değişimini içeren transesterifikasyon çeşidi olan asidoliz, yeni serbest yağ asidini TAG'a bağlamanın en etkili yoludur. Bitkisel yağlara ve balık yağına yağ asitlerinin serbest veya etil ester formları eklenerek besinsel özelliklerini geliştirmek için asidoliz yönteminden yararlanılmaktadır (Willis ve Marangoni, 2002).



**Şekil 2.7.** Bir açilgliserol ve bir asit arasındaki asidoliz reaksiyonu

## **2.4 KLA'nın Gıdalarda Kullanımı**

Mayfield ve arkadaşları (2015a) KLA'nın reolojiye etkisini belirlemek amacıyla yağın bir kısmını KLA'ca zengin soya yağı ile (KLAZSY) ile değiştirerek KLA bakımından zengin sürülebilir çikolata (%20,83 KLA) üretmişler ve üretilen bu çikolataların soya yağı (palm, kanolo ve soya yağı) ve geleneksel yağlarla (palm ve kanola yağı) yapılan

örneklerle karşılaştırmışlardır. Çalışmada 2. haftanın sonunda KLAZSY örneklerin soya yağı örneklerine oranla daha yüksek bir elastik modül (G') ve sertlik değeri gösterdiği belirtilmiş ancak kontrol örnekleri kadar sert yapı göstermediği rapor edilmiştir. Çalışmanın devamında KLAZSY ile üretilen çikolata barları (KLAZSY ve kakao yağı) soya yağı ile üretilen örnekler (soya yağı ve kakao yağı) ve sadece kakao yağı ile üretilen kontrol örnekleriyle karşılaştırılmıştır. KLAZSY ile üretilen barlar daha yüksek kırılma kuvvetine sahip olmasına rağmen daha düşük sertlik değeri göstermiştir. Çalışma sonucunda KLAZSY ile yapılan örnekler soya yağı ile yapılan örneklere oranla farklı katı yağ içermemesine rağmen, daha katı benzeri fiziksel özellikler sergilemiş aynı zamanda reoloji ve dokusal özellikleri daha iyi bulunmuştur.

Jain ve Proctor (2007) KLAZSY'nin kızartılmış patatesler üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yürüttükleri bir çalışmada soya yağından KLAZSY (%21 KLA) elde edilmiş daha sonra elde edilen bu yağ ile yerel bir marketten alınan patatesler kızartılmış ve rafine, ağartılmış ve deodorize edilmiş ticari soya yağı ile kızartılan patates cipsleri kontrol örneği olarak kullanılmıştır. Çalışmada deodorize edilmiş ticari soya yağı ve KLAZSY ile hazırlanan cipslerin genel görünümünde farklılık gözlemlenmemiş ve kızartılmış patateslerden ekstrakte edilen yağların peroksit değerlerindeki yaklaşık aynı değerde olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonunda KLAZSY'nin kızartma sırasında patateslere kolayca eklenebileceğini ve kızartma sıcaklıklarında nispeten stabil olduğu bildirilmiştir.

Bir başka çalışmada KLA'nın sağlığa yararlı etkilerinden dolayı kullanımının artırılması amacıyla %2 KLA, %1 KLA (%1 süt yağı) ve %2 süt yağı yağsız süte eklenerek yeni bir ürün elde edilmiştir. Çalışma süte KLA ilavesinin viskozite üzerinde bir etkisinin olmadığını göstermiştir. KLA ile takviye edilmiş sütün aynı konsantrasyondaki tipik süt yağından çok daha az beyaz renge ve daha fazla mavi renge sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca KLA ile güçlendirilmiş sütün süt yağı ilave edilen süte göre daha az kırmızı renge sahip olduğu belirlenmiştir. Tüketiciler KLA ile takviye edilmiş sütün kontrol süte kıyasla kabul edilebilirlik, lezzet ve algılanan tazelik bakımından önemli ölçüde düşük olarak değerlendirmiş ancak süte ilave edilen kakaonun kabul edilebilirliği arttırdığı sonuçlarına varılmıştır. Campbell vd. 2003 yılında yapmış oldukları bu çalışma sonucunda tüketicilerin nutrasötik / fonksiyonel

gıdalara olan ilgisinin sonucunda KLA takviyeli bir ieeğinin ilek veya kakao ile karışımının iyi bir pazar olduğunu vurgulamışlardır.

Mayfield ve arkadaşları (2015b) KLAZSY ile şortening üretmişler (%25,56 KLA) ve üretilen bu şorteningleri soya yağı (SY) ile üretilen kontrol örnekleri (% 60-80 KLAZSY-SY, % 40-20 stearin) ile karşılaştırmışlardır. KLAZSY ile üretilen örneklerin soya yağı örneklerine oranla daha yüksek G' değeri gösterdiği belirlenmiş, yapıdaki KLA oranının artması ile tüm örneklerde G' değerlerinin düştüğü yani sertliğin azaldığı tespit edilmiştir. Her ne kadar KLA miktarının artması ile sertliğin azaldığı tespit edilse de KLAZSY içeren örneklerin soya yağı örneklerine oranla daha katı bir yapı gösterdiği raporlara kaydedilmiştir. Az miktarda yağ içeren KLAZSY / SY örnekleri (ve daha fazla stearin) arasında katı yağ içeriğinde bir fark olmamasına rağmen, yağ miktarı artmasıyla farkın büyüdüğü tespit edilmiştir. KLAZSY ile üretilen şorteninglerin ticari şorteningler ile karşılaştırılabilir reolojik özelliklere sahip olduğu ve fiziksel özelliklerden ödün vermeden daha sağlıklı bir alternatif olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

KLAZSY oksidatif stabilitesini ve KLA konsantrasyonunun yağda oksidatif stabilite üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla Yettella ve arkadaşları (2012) tarafından yürütölen bir başka çalışmada, yaklaşık %15 KLA (12 saat ışınlanma) ve %8 KLA (6 saat ışınlanma) içeren KLAZSY elde edilmiş ve bu yağlar rafine, ağırtılmış ve deodorize edilmiş ticari soya yağı ve %0 KLA (iyotlu) içeren örneklerle karşılaştırılmıştır. Çalışmada KLA seviyesinin artması ile oksidasyonun başlama süresinin kısaldığı ve örneklerde daha hızlı gravimetrik artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Aynı çalışmada depolama süresince deodorize edilmiş soya yağı örneklerinin peroksit değeri artmasına rağmen KLA ve iyot içeren örneklerde bir değişim gözlenmemiştir. Çalışma sonucunda bulunan veriler hidroperoksitlerin KLA oksidasyon ürünü olmadığını raporlara kaydedilmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada KLAZSY ile margarin üretilmiş (%18,85 KLA) ve bu margarin kontrol örneği olarak soya yağı ile üretilen margarin ve ticari margarinle karşılaştırılmıştır. Oluşturulan margarinler sertlik (firmness), reoloji, katı yağ içeriği ve damlacık boyutu özellikleri bakımından analiz edilmiştir. KLAZSY ile üretilen margarinin sertliğinin soya yağından elde edilen margarine oranla önemli ölçüde daha

büyük ( $p < 0,05$ ) olduğu ve bundan dolayı KLA içeren margarinlerin elastik katı karakterini viskoz bir sıvıya dönüştürmek için gereken gerilim büyüklüğünün soya yağından daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda depolama ile (5-15° C) KLAZSY margarinlerinin daha fazla katı yağ içeriğine sahip olduğu ancak sıcaklığın artması ile bu farkın kapandığı belirtilmiştir. Yapılan damlacık boyutu analizinde ticari margarinin damlacık boyutunun kontrol soya yağı ve KLAZSY yağı margarininden yaklaşık altı kat daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Ticari margarinin daha iyi su damlacığı dağılımı ve daha küçük su damlacığı boyutunun üretim sırasında kullanılan gelişmiş endüstriyel makinelerden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Çalışma KLA'nın margarinler üzerinde hem daha stabil bir doku sağlaması hem de reolojik özellikler üzerinde olumlu etkileri olmasından dolayı soya yağına göre daha çok tercih edilebileceği belirlenmiş ve gıdalarda KLA kullanımının yaygınlaştırılmasının gerektiği belirtilmiştir (Shah vd., 2014).

Olası margarin üretimi için uygun olan yağ karışımını belirlemek amacıyla Goli ve arkadaşları (2008) tarafından yürütülen bir çalışmada KLA içeren yapısal lipitler, 30: 70, 40: 60, 50: 50, 60: 40 ve 70: 30 (ağırlık / ağırlık) oranlarında palm stearin ile karıştırılmış ve enzimatik interesterifikasyon (Eİ) gerçekleştirilmiştir. Çalışma interesterifikasyon işlemi öncesi örneklerde KLA artışı ile erime noktasında bir düşüş olduğunu ancak Eİ işleminin erime noktasına etkisinin daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin Eİ işleminin TAG'ın yapısındaki orta erime derecesine sahip gliserit içeriğinde bir artışa neden olmasından kaynaklanabileceği vurgulanmıştır. Çalışmanın devamında yapısal lipitlerdeki artışa karşı katı yağ içeriğinde bir azalma gözlemlenmiş ayrıca reaksiyona giren örneklerin girmeyenlere oranla daha düşük katı yağ içeriği gösterdiği belirtilmiştir. Yapısal lipit içeriğinin arttırılmasıyla, (interesterifiye olmayan karışımlarda) başta oluşan  $\beta$  kristal formunun  $\beta'$  formuna dönüştüğü gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda yüksek oranlarda kullanılan yapısal lipitlerin olumlu poliformoloji, katı yağ içeriği ve erime noktası özelliklerinden dolayı (PS / YL 30: 70) olası margarin formülasyonunda kullanımının uygun olacağını göstermiştir (Goli vd., 2008).

Goli ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan bir başka çalışmada KLA içeren zenginleştirilmiş deneysel bir margarin (%10,6 KLA), KLA, palm stearin yardımı ile üretilmiş ve daha sonra ticari bir margarinle birlikte (kontrol numunesi olarak) 3 ay

boyunca 5°C (buzdolabı sıcaklığı) ve 15°C 'de depolanmıştır. Çalışmada örneklerin katı yağ içeriklerinin depolama süresince azaldığı, en yüksek katı yağ içeriğinin 5°C'de depolanan deneysel margarinde (DM 5) olduğu ve depolama sıcaklıklarının katı yağ içeriklerine ters etki yaptığı raporlara kaydedilmiştir. Ticari örneklerin katı yağ içeriği düşük olmasının nedenini formülasyonlarından kaynaklanabileceği vurgulanmıştır. Aynı çalışmada depolama süresince örneklerde sertlik değerinin arttığı en yüksek sertlik değerinin aynı zamanda en yüksek katı yağ içeriğine sahip olan DM5 örneğinde, ardından DM15, 5°C'de depolanan ticari margarin (TM 5) ve 15°C'de depolanan ticari margarin (TM 15) örneklerinde olduğu tespit edilmiştir. Margarinin sertliği genellikle depolama sırasında yağ kristal ağının toplanmasından dolayı artabilmektedir (Miskandar vd., 2002). Depolama süresince  $\beta$  kristal formun  $\beta$  formuna dönüştüğü belirtilmiştir. Ayrıca KLA içeren deneysel margarinler ticari margarinlere oranla daha yüksek  $\beta$  kristal formuna sahip olmasından dolayı depolama boyunca daha stabil yapı göstermiştir. Düşük depolama sıcaklıklarının  $\beta$  formunun stabilitesini artırdığı raporlara kaydedilmiştir. Çalışma sonunda KLA ile üretilen deneysel margarinlerin olumlu fiziksel ve dokusal özellikleri nedeniyle dondurma üretiminde kullanılmasında umut verici olduğu raporlara kaydedilmiştir (Goli vd., 2009).

Ruan ve Proctor (2014) tarafından yapılan bir çalışmada KLAZSY ve ticari deodorize edilmiş soya yağı örnekleri viskozite, termal davranış, kırılma indisi ve yoğunluk analizleri ile birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu amaçla elde edilen KLAZSY örnekleri (%15,2) KLA içerikleri %3,8-7,6-15,2 olacak şekilde seyreltilmiştir. Yapılan termal analiz sonucunda deodorize edilmiş soya yağına göre KLAZYS örneklerinde KLA miktarının artması ile erime başlangıç sıcaklığında azalma ve bitiş sıcaklığında ise bir artma gözlenmiştir. Bir yağ asidinin *trans* formunun *cis* izomerinden önemli derecede daha yüksek bir erime noktasına sahip olduğu bilgisine dayanarak KLAZSY'da *trans-trans* ve konjuge çift bağ formunun mevcudiyeti, kristal oluşumunun kolaylığından dolayı artan erime başlangıç noktası ile ilişkili olabileceği raporlara kaydedilmiştir. Erime entalpi değeri KLA konsantrasyonunun artmasıyla azalmış, bu da KLAZSY örneklerinin sıcaklığını yükseltmek için daha az ısı gerektiğine işaret etmiştir. KLAZSY örneklerinin viskozitesinin, çalışılan tüm sıcaklıklarda deodorize edilmiş soya yağından daha yüksek ve düşük sıcaklıklar ise farkın daha büyük olduğu tespit edilmiştir. 44 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, örnekler için viskozite farkının en düşük seviyeye geldiği belirlenmiştir. KLA içeriğinin artması ile vizkozitenin artması, konjuge çift

bağların ve *trans-trans* izomerlerinin KLAZSY içindeki varlığının, hidrokarbon zincirlerinin hidrofobik etkileşimlerini arttırmasından dolayı olduğu belirtilmiştir.

Literatürde bulunan ve yapılan çalışmalardan farklı olarak Lee ve arkadaşları (2009) KLA'nın yapısında bulunan konjuge bağlardan oluşabilecek oksidasyonu önlemek amacıyla KLA'yı kapsüllemişlerdir. Kapsülleme materyali olarak agar ve mumlu mısır nişastası kullanılmıştır. Optimize edilmiş koşullara göre hazırlanan KLA yüklü mikrokapsüllerin oksidatif stabilitesi, peroksit değerlerinin ölçülmesiyle hesaplanmıştır. Kontrol örneği olarak serbest KLA kullanılmıştır. Analiz sonucunda serbest KLA'nın peroksit değeri 10 saatlik depolama süresince bir miktar artmış ve depolama süresi uzadıkça (100 saat) peroksit değeri yüksek seviyelere ulaştığı gözlemlenmiştir. KLA mikrokapsüllerinden elde edilen peroksit değerleri, aynı inkübasyon süresinde serbest KLA'nın değerlerinden önemli ölçüde düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, mikro kapsüllemenin, KLA'ya oksidatif ortama karşı fiziksel bir bariyer sağladığını ve KLA'nın oksidasyonunun kapsülleme yoluyla önemli ölçüde korunduğunu göstermiştir (Lee vd., 2009).

## BÖLÜM III

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Margarin üretiminde kullanılan KLA karışımı, mikro-enkapsüle edilmiş KLA ve gerekli olan diğer margarin bileşenleri ve kimyasallar bölümümüzde yürütülen “Mikrodalga Işınım ve Ultrases Dalgaları ile Konjuge Linoleik Asit Üretiminin Optimizasyonu ve Margarin Formülasyonunda Kullanımı” başlıklı BAP (GTB 2018/05-BAGEP) Projesi kapsamında elde edilmiş ve Alaşalvar (2019) tarafından belirtilen metot ile üretilmiştir (Alaşalvar vd., 2019).

**Çizelge 3.1.** Vita, Palm Stearin, KLA ve Ayçiçek yağının yağ asidi içeriği

<i>Yağ Asidi</i>	<i>Vita(%)</i>	<i>Palm Stearin(%)</i>	<i>KLA(%)</i>	<i>Ayçiçek Yağı(%)</i>
<i>Miristik asit (14:0)</i>	1.004	1.181	0.394	0.076
<b><i>Palmitik asit (16:0)</i></b>	<b>45.373</b>	<b>63.042</b>	<b>18.459</b>	<b>5.816</b>
<i>Palmitoleik(16:1)</i>	1.763	2.235	1.006	0.115
<b><i>Stearik asit(18:0)</i></b>	<b>4.068</b>	<b>4.546</b>	<b>1.399</b>	<b>3.252</b>
<i>Oleik asit(18:1)</i>	36.882	23.672	20.825	35.994
<b><i>Linoleik asit (18:2)</i></b>	<b>10.015</b>	<b>5.324</b>	<b>21.498</b>	<b>54.689</b>
<i>Linolenik asit (18:3)</i>	0.483		1.027	0.058
<b><i>Araşidik asit (20:0)</i></b>	<b>0.316</b>			
<i>Gadoleik asit (20:1)</i>	0.096			
<i>9c-11t KLA</i>			16.471	
<i>10t-12c KLA</i>			17.281	
<b><i>Diğer İzomerleri KLA</i></b>			<b>1.640</b>	
<i>Toplam KLA</i>			35.393	

## 3.2 Metot

### 3.2.1 Yağ asitlerinin transesterifikasyonu ile metil esteri eldesi

Christie (1989) tarafından bildirilen ve Kim ve Liu (1999) tarafından değiştirilen yağ asitlerinin asidik ortamda transesterifikasyonu metodu kullanılarak serbest yağ asitlerinin metil esterleri oluşturulmuştur. Bu amaçla 2 mg örnek üzerine 0,12 mL %1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (metanolde) ilave edilmiş ve 70°C'de 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra üzerine %5'lik NaCl çözeltisinden 0,14 mL ilave edilmiş ve ayırma hunisinde 15 mL hekzan ile 2 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Hekzan fazı üzerine %4'lük 0,12 mL potasyum bikarbonat ilave edilip sodyum sülfat varlığında vakum altında filtre edilmiştir.

### 3.2.2 Asidoliz reaksiyonu ile KLA esteri hazırlama

Asidoliz işlemi çift cidarlı erlen kullanılarak vakum altında gerçekleştirildi. Bu işlem için palm stearin ve metillendirilmiş-KLA (kontrol örneğinde linoleik asit) oranı 1/3 olacak şekilde karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak vakum ortamında yağın sıcaklığı 90 °C'ye getirilerek 15 dk süreyle karıştırılması ile nemi uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katalizör olarak %30'luk sodyum metilat (CH<sub>3</sub>ONa) çözeltisinden %0,5 oranında yağa eklenerek, 30 dakika süre ile 90 °C'de vakum altında karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra katalizörün inaktif hale getirilmesi için toplam yağ ağırlığının %2'si oranında %20'lik sitrik asit çözeltisi karışıma eklenmiş ve aynı sıcaklıkta 15 dakika karıştırma işlemine devam edilmiştir. Yağlar ağartma toprağı kullanılarak kağıt filtreden süzölmüş ve böylece katalizör ve yabancı maddeler uzaklaştırılmıştır. Elde edilen yağlar, analizler gerçekleştirilinceye kadar -18 °C'de bekletilmiştir (Zeitoun vd., 1993). Bu aşamada üretilen örneklerin KLA içeriğı analiz edilmiş ve %1, 2, 5, 7,5 ve %10 KLA içeren son ürünler hazırlanmıştır.

### 3.2.3 HPLC ile yağ asitlerinin miktar ve izomer analizi

Son ürünlerin KLA izomerleri içeriğı, Sehat vd. (1999) tarafından önerilen metot kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla HPLC cihazına transesterifikasyon yoluyla oluşturulan yağ asidi metil esterlerini içeren örnekten 20 µL enjekte edilmiştir.

Örneklerin bileşenlerine ayrıştırılmasında “Chromspher 5 lipit” analitik kolonu (4,6 mm ID, 250 mm, 5 µm partikül boyutu, Varian, Polo Alto, CA, USA) ve yağ asitlerinin belirlenmesinde ise UV dedektörü (233 nm) kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz olarak %0,1 asetonitril içeren hekzan kullanılmıştır (akış hızı 1 mL/dakika). İzomerlerin tam olarak tespiti için aynı şartlarda standartların enjeksiyonu yapılmıştır.

### **3.2.4 Margarin üretimi**

Margarin üretiminde %82 yağ, %16 su, %0,7 tuz, %1 yağsız süt tozu ve %0,3 mono-digliserit karışımı kullanılmıştır. Literatürden farklı olarak antioksidan kullanılmayarak depolama stabilitesi daha net olarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Üretilen margarin örnekleri 4 ay süresince buzdolabında (5°C) depolanmış ve detayları aşağıda verilen şekilde margarinlerin depolama stabiliteleri belirlenmiştir.

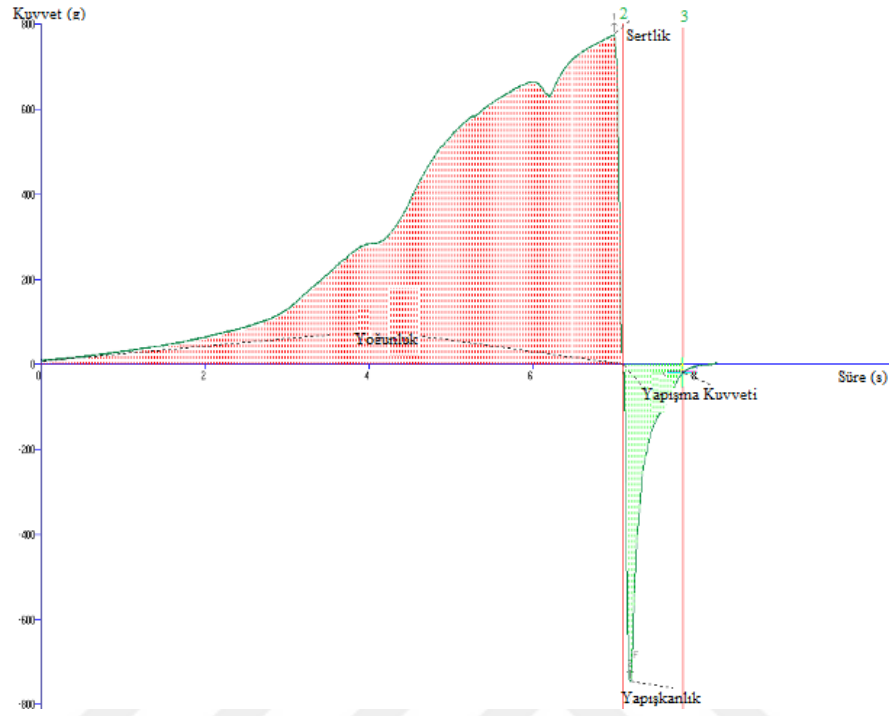
KLA içeriği yüksek margarin üretiminde ise asidoliz ile üretilen %1, 2,5, 5, 7,5 ve 10 KLA içeren yağ kullanılmıştır. Kontrol grubu için ise %0, 1 ve 10 ayçiçek yağı içeren margarinler hazırlanmıştır. Çalışmanın diğer aşamasında yağsız süt tozu ile enkapsüle edilmiş KLA %0,1, 0,2, 0,4, 0,5 ve 1,0 oranında kullanılarak margarinlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.4.1 Margarinlerin tekstürel özelliklerinin belirlenmesi**

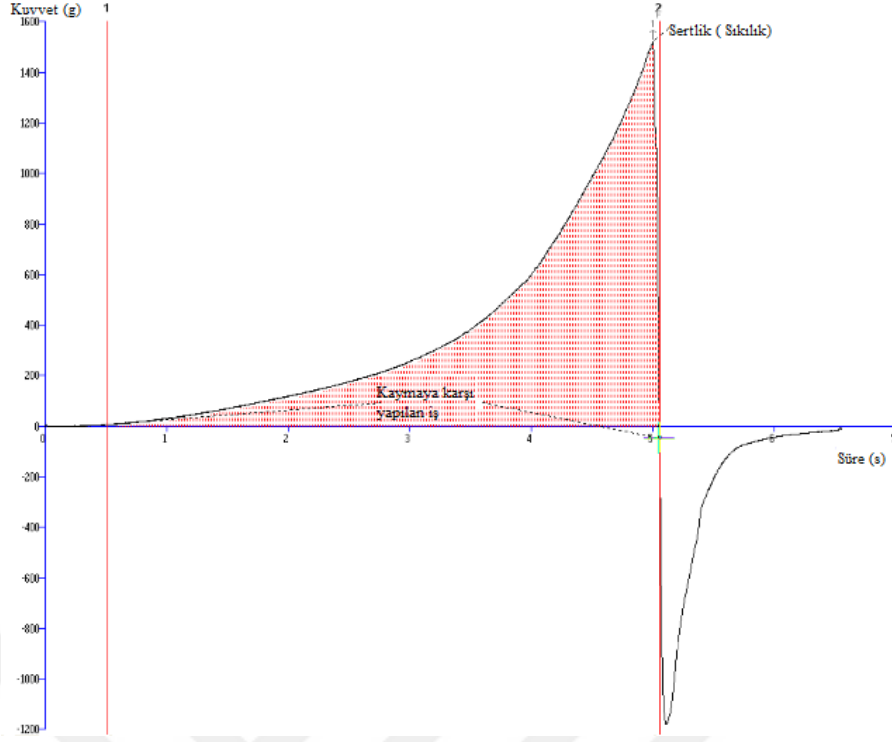
Margarinlerin tekstürel özellikleri taze örneklerde gerçekleştirilmiştir. Margarin örneklerinin sertlik, yoğunluk ve yapışkanlık özellikleri P/35 probu kullanılarak “back extrusion” metodu ile (Test hızı: 1mm/s, Test sonrası hız:10 mm/s ve Mesafe; 7 mm) bölümümüz laboratuvarında bulunan Tekstür Analiz cihazı (TA-XTPlus, İngiltere) kullanılarak belirlenmiştir.

Margarin örneklerinin sürülebilirlik özelliklerini belirlemek amacıyla ise TTC Spreadability Rig HDP/SR donanımı kullanılarak “Measure Force in Compression” yöntemiyle (Test hızı: 3.0mm/sn, Test sonrası hız:10 mm/s ve Mesafe; 15 mm) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafiklerden cihazın yazılım programı yardımıyla örneklere ait “sertlik (sıklık)” ve “kaymaya karşı yapılan iş (sürülebilirlik)” özellikleri

hesaplanmıştır.



**Şekil 3.8.** Çalışma kapsamında üretilen margarinlerin geri ekstrüzyon (back extrusion) ölçümüne ait örnek grafik



**Şekil 3.9.** Çalışma kapsamında üretilen margarinlerin sürülebilirlik ((Spreadability) ölçümüne ait örnek grafik

### 3.2.4.2 Margarin stabilitesinin belirlenmesi

Margarinlerin stabilite analizleri birimimizde bulunan soğutmalı santrifüj kullanılarak 7500 rpm dönüş hızında ve ısıtıldıktan sonra (+40°C) santrifüj tüplerinde gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.4.3 Margarinlerde karakterizasyon analizleri

Üretimi gerçekleştirilen margarin örneklerinin karakterizasyonunda Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan XRD, TGA ve FTIR cihazları kullanılmış olup, bu analizler hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir.

**XRD Analizi:** Margarinlerin X-ışını difraksiyonu çalışmaları, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan CuK $\alpha$  radyasyonu kullanan Pananalytical marka Empyrean model cihazda 40kV ve 40mA değerlerinde, numunelerin 1°/dakika tarama hızı ile taranması şeklinde yapılmıştır.

**TGA Analizi:** Üretilen margarinlerin termogravimetrik analizleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Linseis marka termogravimetri cihazı kullanılarak azot atmosferinde ve 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

**FTIR Analizi:** Elde edilen ürünlerin FTIR ölçümlerinde KBr ile hazırlanan pelletler kullanılmıştır. 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalgaboyları arasında spektrum taranmıştır. Bu analizde Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

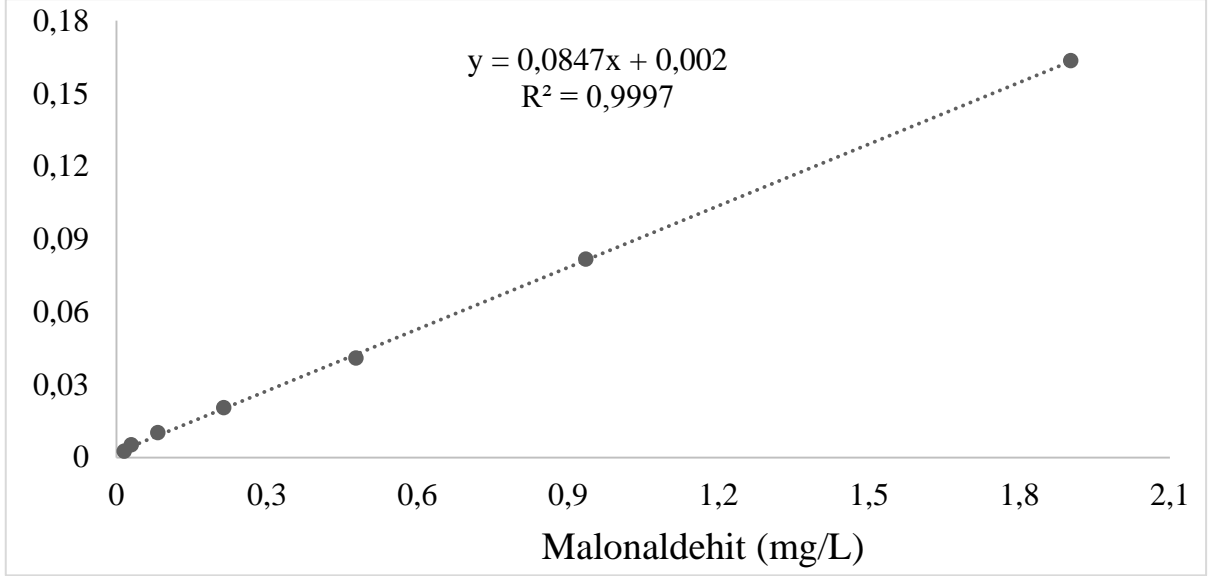
#### **3.2.4.4 Margarinlerde depolama süresince yapılan analizler**

Üretilen margarin örneklerinin 4 aylık depolama süresince 0., 15., 30., 45., 60., 75. 90. ve 120. günlerde renk, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve malonaldehit analizleri yapılarak örneklerin depolama stabilitesi belirlenmiştir.

**Renk değerleri:** Margarin örneklerinin renk ölçümleri depolama süresi boyunca yapılmış olup bu amaçla Minolta CR-400 cihazı (Konica Minolta Sensing, Osaka, Japan) kullanılmıştır.

**Serbest Yağ Asitliği (SYA) ve Peroksit sayısı tayini:** Üretilen margarinlerde depolama süresi boyunca AOCS (Cd 3a-63) metodu ile serbest yağ asitliği ve AOCS (Cd 8-53) metodu ile peroksit sayısı değişimleri belirlenmiştir (AOCS, 1998).

**Malonaldehit analizi (MAD):** Lipit oksidasyonu; 2-Tiyobarbitürik asidin (TBA) MAD ile kalorimetrik tepkimesinin ölçme esasına dayanarak AOCS (Cd 19-90) metodu ile belirlenmiştir (AOCS, 1998). Şahit çözeltiye karşı örneğin 538 nm'deki absorbansı okunmuş ve MAD standart eğrisini hazırlamak üzere 1x10<sup>-3</sup> M Malonaldehit bis (diethyl asetal, %97) standart çözeltisinden farklı oranlarda seyreltmeler hazırlanmıştır. Hazırlanan seyreltik çözeltilerden elde edilen absorbanslar kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Malonaldehit analizine ait kalibrasyon eğrisi

### 3.2.5 İstatistiksel analizler

DeneySEL cevaplar alındıktan sonra varyans analizi için SPSS paket programı kullanılarak Duncan farklılık testi uygulanmıştır. Bütün üretimler ve analizler iki paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

## BÖLÜM IV

### BULGULAR ve TARTIŞMALAR

Yapılan bu tez çalışması iki farklı bölümden oluşmuş olup birinci bölümde asidoliz reaksiyonu ile KLA içeriği yüksek yağ üretimi gerçekleştirildikten sonra margarin üretiminde kullanılmış iken, ikinci bölümde serbest KLA'nın süt tozu ile enkapsülasyonu gerçekleştirildikten sonra margarin üretiminde kullanılmıştır. Bu nedenle bulgular ve tartışma iki bölümde açıklanmıştır.

#### 4.1 Asidoliz Reaksiyonu ile Üretilen KLA'lı Margarin Örneklerine Ait Sonuçlar

##### 4.1.1 Margarinlerin tekstürel özelliklerinin belirlenmesi

Asidoliz reaksiyonu ile üretilen KLA'lı margarinlerde sertlik (g), kaymaya karşı yapılan iş (g.sn) ve yapışkanlık değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. %1 gibi düşük konsantrasyonlarda KLA (1695,75 g) ayçiçek yağından (1623,08 g) daha sert yapıda margarin eldesini sağlamış ancak yüksek oranda (%10) KLA (228,68 g) aynı etkiyi göstermemiştir. KLA konsantrasyonuna bağlı olarak kaymaya karşı yapılan iş parametresinde (sürülebilirlik) azalma gözlemlenmiştir. Kaymaya karşı yapılan işin azalmasından dolayı margarinlerin sürülebilirliğinin kolay, sıklığının ise az olduğu saptanmıştır. Aynı şekilde kontrol grubunda da sıvı yağın artışı sürülebilirliği arttırmış ve sertliği azaltmıştır. Taze örneklerde oda sıcaklığında yapılan tekstür analizi sonucunda KLA'nın ayçiçek yağına göre dokuya daha çok serbest bir yapı kazandırdığı tespit edilmiştir. %1 ayçiçek yağı (-2183,50) içeren margarin örneklerinde elde edilen yapışkanlık değeri %1 KLA (-2308,00) içeren örneklerde göre daha düşük çıkmıştır. Bu etki yüksek oranda ayçiçek yağı kullanılarak üretilen margarinlerde görülmemiştir. Ayrıca KLA miktarının artması ile yapışkanlık değeri ters orantı göstermiştir (Çizelge 4.2).

**Çizelge 4.2.** Margarin örneklerinin Tekstür analizi sonucu sıklık (sertlik) (g), kaymaya karşı yapılan iş (sürülebilirlik) (g.sn) ve yapışkanlık değerleri

	<i>Sertlik</i> (g)	<i>Kaymaya karşı</i> <i>yapılan iş</i> (g.sn)	<i>Yapışkanlık</i>
<b><i>Kontrol grubu</i></b>			
<b>K 0</b>	1607,39 <sup>c</sup>	1844,43 <sup>d</sup>	-2185,20 <sup>a</sup>
<b>K 1</b>	1623,08 <sup>c</sup>	1864,60 <sup>d</sup>	-2183,50 <sup>ab</sup>
<b>K 10</b>	1306,86 <sup>b</sup>	1416,66 <sup>c</sup>	-1897,20 <sup>a</sup>
<b><i>KLA zengin margarinler</i></b>			
<b>M 1</b>	1695,75 <sup>c</sup>	2014,80 <sup>d</sup>	-2308,00 <sup>a</sup>
<b>M 2,5</b>	1193,29 <sup>b</sup>	1322,83 <sup>bc</sup>	-1448,89 <sup>b</sup>
<b>M 5</b>	1009,79 <sup>b</sup>	959,57 <sup>b</sup>	-1450,10 <sup>a</sup>
<b>M 7,5</b>	389,27 <sup>a</sup>	387,85 <sup>a</sup>	-874,40 <sup>ab</sup>
<b>M 10</b>	228,68 <sup>a</sup>	233,61 <sup>a</sup>	-618,12 <sup>ab</sup>

<sup>A,B,C,D</sup> ; Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p<0,05)

<sup>a,b,c,d</sup> ; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p>0,05)

Shah vd. tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada KLAZSY ile margarin üretilmiş ve bu margarin soya yağı ile üretilen margarin ve ticari margarinle karşılaştırılmıştır. Oluşturulan KLA izomerlerinin %13,25'inin *trans-cis/cis-trans* KLA, %5,6'sının *trans-trans* KLA olduğu yağ asidi analizinde belirlenmiştir. Çalışmada KLAZSY ile üretilen margarinlerin sertlik değerinin soya yağı ile üretilen margarine göre daha yüksek olduğu ticari margarine ise benzediği tespit edilmiştir. Konuyla ilgili bir başka çalışmada Mayfield ve arkadaşları KLAZSY'yı sürülebilir çikolata üretiminde kullanmışlar ve bu örnekleri soya yağı ile üretilen örneklerle karşılaştırmışlardır. Yağ asidi analizinde KLA izomerlerinin %15,76'sının *cis,trans/trans,cis*, %5,07'sinin ise *tran,trans* formuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Tekstürel analizler sonucunda KLAZSY içeren sürülebilir çikolataların sertlik değerleri soya yağı ile yapılan margarinlere oranla daha yüksek çıkmıştır (Mayfield vd., 2015a). Goli ve arkadaşları tarafından yapılan bir farklı çalışmada ise KLAZSY'ndan (%10,6 KLA) elde edilen deneysel margarinlerin (buzdolabı sıcaklığında) sertlik değerinin ticari margarine oranla yaklaşık 7,5 katı olduğu tespit edilmiştir (Goli vd., 2009). Mayfield ve arkadaşları tarafından yapılan bir

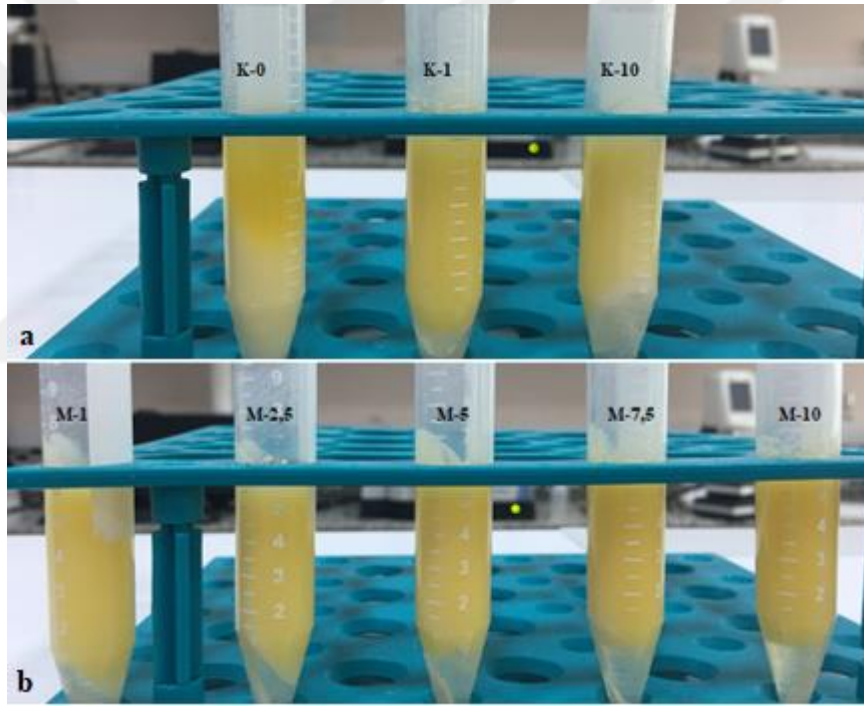
başka çalışmada % 60-80 KLAZSY-SY, % 40-20 stearin oranlarında şorteningler üretilmiştir. Çalışmada elde edilen KLA izomerlerinin % 16,07'si *trans,cis/cis,trans*, %9,49'unun *trans,trans* KLA olduğu belirlenmiştir. Yüksek KLAZSY (%65,75 ve 80) içeren örneklerin aynı orandaki soya yağına kıyasla daha yüksek G' değeri gösterdiği tespit edilmiş ve KLAZSY'nin şorteninglere daha katı yapı kazandırdığı belirtilmiştir (Mayfield vd.,2015b). KLA bakımından zengin bir yağ lipit kristal ağını güçlendirebilmesinden dolayı margarinlerin dokusal sertliğine katkıda bulunabilmektedir. Bunun sebebi ise *trans/trans* KLA izomerlerinin bu kristal ağa linoleik asitten daha kolay dahil olabilmesinden kaynaklanmaktadır (Shah vd., 2014). Sunmuş olduğumuz çalışmada ise %1 gibi düşük konsantrasyonlarda ayçiçek yağı içeren kontrol örneğinde sertlik değeri 1623,08 g iken KLA'ca zengin yağ içeren (%1 KLA) margarinlerin sertlik değerinin 1895,75 g olduğu tespit edilmiş ve literatürdeki örnekleri doğrulamıştır. Ancak %10 KLA kullanımı ile üretilen margarinlerin sertlik değerinin (228,68 g) aynı oranda ayçiçek yağı ile elde edilen margarinlere göre (1306,86 g) çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere KLA'ca zengin yağ miktarının artması ile margarinlerde sertlik değerinin azaldığı belirlenmiştir (1895,75 g'dan 228,68 g'a). Benzer şekilde Mayfield ve arkadaşlarının oluşturmuş olduğu margarin örneklerinde KLA miktarı ile G' değeri ters bir orantı göstermiş buna bağlı olarak en yüksek KLAZSY (%80 KLAZSY) içeren şorteninglerin en az sertliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir (Mayfield vd., 2015b). Literatürdeki sonuçların farklılaşmasının kullanılan KLA izomer çeşitlerinin farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

#### **4.1.2 Margarin stabilitesinin belirlenmesi**

Stabilite analizi için örnekler 40° C'ye kadar ısıtılmıştır. Uygulanan santrifüj hızına karşı tüm örneklerde emülsiyonların tamamı kırıldı ve teste dayanıklı bir yapı gösteremedikleri tespit edildi (Çizelge 4.3 ve Fotoğraf 4.1)

**Çizelge 4.3.** Margarin örneklerine ait emülsiyon kırılma oranları (%)

	<i>Emülsiyon Kırılma Oranı (%)</i>
<b><i>Kontrol grubu</i></b>	
<b>K 0</b>	100
<b>K 1</b>	100
<b>K 10</b>	100
<b><i>KLA zengin margarinler</i></b>	
<b>M 1</b>	100
<b>M 2,5</b>	100
<b>M 5</b>	100
<b>M 7,5</b>	100
<b>M 10</b>	100



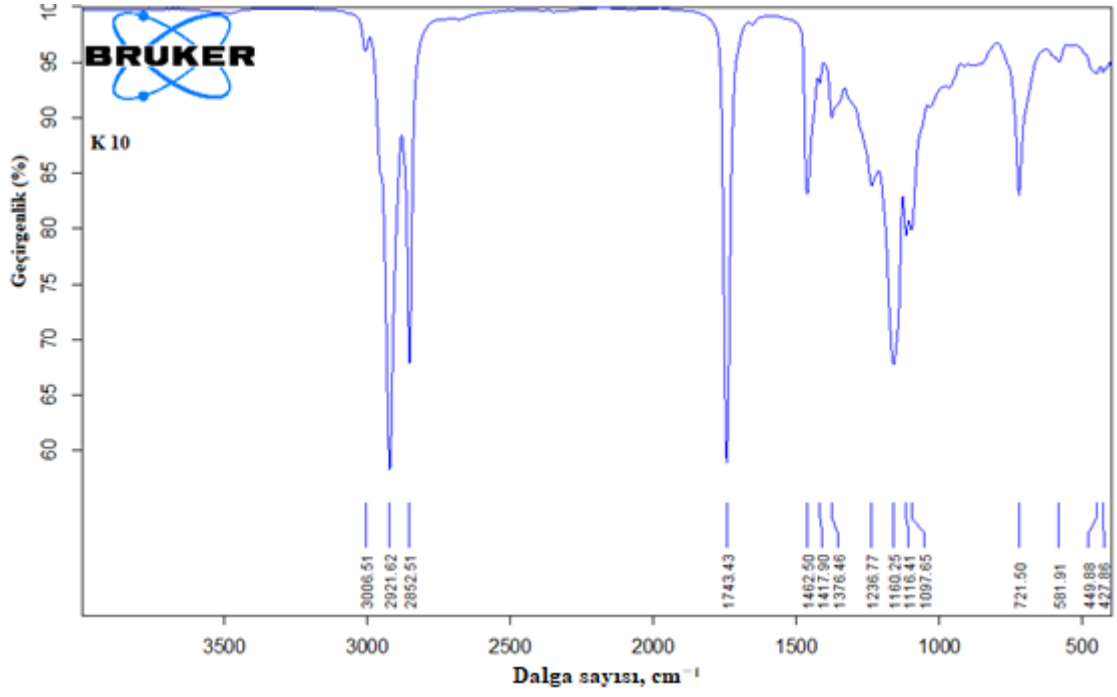
**Fotoğraf 4.1.** Stabilite ölçümü sonrası hazırlanan margarinler kontrol (KLA içermez) (a) ve KLA zengin margarinler (b)

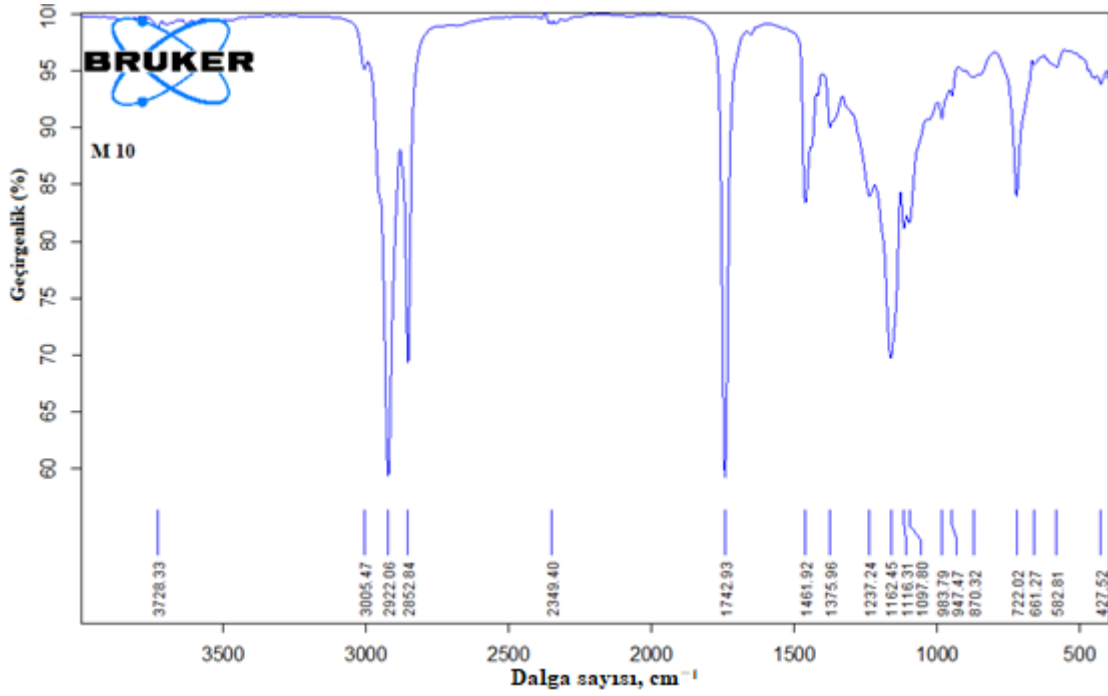
### 4.1.3 Margarinlerde karakterizasyon analizleri

#### 4.1.3.1 FT-IR analizi

KLA zengin margarinler ve kontrol grubu margarinlere ait örnek Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spektrumları Şekil 4.11’de verilmiştir. Yağlarda FT-IR spektrumu değerlendirirken fonksiyonel grup bölgesi (hidrojenin gerilme bölgesi, çift bağ gerilme bölgesi, diğer bağlar, deformasyonlar ve bükülme bölgeleri) ve parmak izi bölgesi olmak üzere iki temel bölgeden yararlanılmaktadır. Analiz sonucunda hidrojen gerilme bölgelerinde bulunan ve tüm örneklerde ortaya çıkan  $3005\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip pikin cis çift bağında oluşan (=C) C-H germe titreşimini ve  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  bandında yer alan piklerin (yaklaşık  $2921\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip) yağ asidi hidrokarbon zincirlerinin (alifatik  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  gruplarının) simetrik ve asimetrik C-H germe titreşimini belirttiği tespit edilmiştir. Aynı şekilde tüm örneklerde bulunan ve çift bağ gerilim bölgesinde yer alan  $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  bandında görülen yaklaşık  $1743\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pik trigliseridlerin karbonil ester fonksiyonel gruplarını belirtmektedir. Bu pikin aynı zamanda doymuş yağ asidi içeriği ile ilgili olduğu belirlenmiştir. Deformasyonlar ve bükülme bölgelerinde bulunan ve tüm örneklerde ölçülen  $1462\text{ cm}^{-1}$  yer alan pikin hem  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  alifatik gruplarının bükülme titreşimlerini belirttiği hem de yağlarda toplam doymamışlık derecesini gösterdiği raporlara kaydedilmiştir.  $1417\text{ cm}^{-1}$  yer alan pikin (M-5, M-7,5 ve M-10 hariç) C-H bağlarının cis-disüstitüe olefinlerin sallanma titreşimlerini ve tüm örneklerde ölçülen  $1376\text{ cm}^{-1}$  ‘de yer alan pikin ise  $\text{CH}_2$  gruplarının bükülme titreşimlerini gösterdiği tespit edilmiştir. Parmak izi bölgesinde yer alan yaklaşık  $1236\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pikin konjuge olmayan cis çift bağından dolayı oluşan deformasyon titreşimi sonucu oluştuğu,  $1161\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip piklerin C-O ester gruplarının germe titreşimlerini,  $1097\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip piklerin C-C bağı titreşiminden meydana geldiği ve yalnız KLA içeren örneklerde ölçülen yaklaşık  $870\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip piklerin C=O bağı titreşiminin sonucu olarak oluştuğu, tüm örneklerde bulunan  $722\text{ cm}^{-1}$  civarında oluşan piklerin ise, uzun zincirli yağ asitlerinin bir özelliği olan tüm  $\text{CH}_2$  gruplarının faz halinde sallandığı  $\text{CH}_2$  sallanma titreşimleri ile üretildiği raporlara kaydedilmiştir (Vlachos ve ark., 2006). Örneklerde KLA miktarının artması ile M 5, M 7,5 ve M 10 örneklerinde KLA’ya bağlı olarak yaklaşık  $984\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında yeni bir pik oluşmuş aynı zamanda M 10 margarin örneğinde  $947\text{ cm}^{-1}$ ’de yeni bir pik gözlemlenmiştir. KLA izomerleri,

kızılötesi spektrumun orta bölgesinde tipik absorpsiyon piklerine sahiptir. Trans, trans KLA izomerleri, 988  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir pik üretirken ve cis, trans KLA izomerleri, sırasıyla 981 ve 947  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki pik üretmektedir (Christy vd., 2003). Ürettiğimiz margarin örneklerinde bulunan ve 984 $\text{cm}^{-1}$ 'de yer alan bandın trans, trans KLA izomeri olduğu 947  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandın ise cis, trans KLA izomerleri tarafından üretildiği belirlenmiştir.





**Şekil 4.11.** Çalışma kapsamında üretilen KLA ve kontrol grubu margarinlere ait örnek FT-IR spektrumları

#### 4.1.3.2 XRD analizi

Polimorfik formlar ve kristal morfolojisi, margarinlerin ve şorteninglerin fonksiyonel özelliklerini belirlemede en önemli kriterlerdir. Margarin içindeki yağ kristalleri iki polimorfik formda ( $\beta'$  ve  $\beta$ ) bulunabilmektedir. Margarinde bulunan katı haldeki trigliseridlerin, uygun bir kristal yapısına sahip olmaları gerekmektedir ve bu yüzden margarinlerde  $\beta$  kristalleri en çok istenen formdur. Çünkü  $\beta$  kristal formun boyutu küçüktür ve kristal ağına büyük miktarda sıvı yağ ekleyebilmekte ve ürünün düzgün bir dokuya dönüşmesine neden olmaktadır. Margarinlerin en önemli işlevi ürünün hacmini arttırmak için havayı yapıya dahil etmek ve tutmaktır. Bu özellikten çoğunlukla  $\beta'$  formu sorumludur (Reddy ve Jeyarani, 2001). XRD analizi sonucunda KLA içermeyen (K 0, K 1 ve K 10) ve düşük miktarda KLA içeren örneklerde (M 1, M 2,5 ve M 5) yaklaşık olarak aynı oranlarda  $\beta'$  ve  $\beta$  kristal formları ölçülmüştür. Margarin örneklerinde KLA miktarının artması ile (M 7,5 ve M 10)  $\beta'$  formunun  $\beta$  formuna dönüşümü gözlenmiştir. (Çizelge 4.4) Sonuçlar margarin formülasyonunda kullanılması gereken KLA oranının en fazla %5 olması gerektiğini göstermiştir.  $\beta$  formu, en stabil form olmasına rağmen, iri kristal boyutu nedeniyle margarinlerde tercih edilmemektedir.

**Çizelge 4.4.** Margarin örneklerinin XRD analizi sonucu kristal formları (%)

	<i>B</i>	<i>β'</i>
<b><i>Kontrol grubu</i></b>		
<b>K 0</b>	34,43	65,57
<b>K 1</b>	34,75	65,25
<b>K 10</b>	34,62	65,38
<b><i>KLA zengin margarinler</i></b>		
<b>M 1</b>	34,51	65,49
<b>M 2,5</b>	34,92	65,08
<b>M 5</b>	35,11	64,89
<b>M 7,5</b>	37,44	62,56
<b>M 10</b>	49,04	50,96

Goli ve arkadaşları olası bir margarin üretiminde kullanılacak karışımı belirlemek amacıyla belirli oranlarda KLA ve palm stearin yağından elde edilen yapılandırılmış lipidleri enzimatik interesterifikasyona uğratmışlardır. XRD analizinde KLA içeren yapılandırılmış lipidlerin oranının artması ile  $\beta$  formunun  $\beta'$  kristal formuna dönüştüğünü belirlemişlerdir (Goli vd.,2008). Sunmuş olduğumuz çalışmada bir benzer sonuç kimyasal asidoliz reaksiyonu sonucu elde edilen margarinlerde meydana gelmiştir. Üretilen margarinlerde KLA'nın belirli bir noktaya kadar (%7,5'a kadar) artışına bağlı olarak  $\beta$  kristal formun  $\beta'$  kristal formuna dönüşümü gözlenmiştir. Düşük katı yağ içeriği margarinlerde güçlü bir kristal ağı oluşmasını zorlaştırır ve bundan dolayı yumuşak margarinler polimorfik geçişe sert olanlara göre daha yatkın olduğu gözlenmiştir. Üretim sırasında sadece birkaç çekirdeğin oluşması kristal çekirdeğinin bu çekirdeğin etrafında yoğunlaşmasından dolayı daha büyük topakların oluşumuna neden olur ve  $\beta$  kristal formuna dönüşüm meydana gelir (Miskandar vd.,2004). Sonuçların böyle olması KLA eldesi sırasında oluşabilecek trans yağ asitlerinin oluşan kristallerin  $\beta$  kristal formuna dönüşümünü engelleyebileceği bulgusunu doğrulamaktadır (Czerniak vd., 2005).

#### **4.1.3.3 TGA analizi**

Taze örneklerde yapılan TGA analizi sonucunda TGA eğrisine bakılarak 100 °C sıcaklığa kadar yapıda bulunan nemin en yüksek buharlaşma hızına ulaştığı görülmektedir. Tüm örneklerde sıcaklığın 100-300 °C sıcaklığa kademeli olarak

arttırılması sonucunda yapıdaki kütle kaybındaki hız azalmış ve bir süre sonra kütle stabil kalmıştır. Kontrol örneklerinde ayçiçek yağının artması ile kütle değişim başlangıç sıcaklığı artmış ancak KLA içeren margarinlerde KLA miktarının artması ile kütle değişiminin başladığı sıcaklıkta azalma gözlemlenmiştir. 400-500 °C arasında tüm örneklerde hızlı bir kütle kaybı meydana gelmiş sıcaklığın 800 °C'ye yaklaşmasıyla ortamda margarin örneklerinin kalmadığı tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Margarinlerde TGA analizi sonucunda kütle değişimi (%)

	$T_{başlangıç}$ (°C)	Kütle değişimi (%)
<b>Kontrol grubu</b>		
<b>K 0</b>	307,2	-11,18
<b>K 1</b>	307,6	-13,45
<b>K 10</b>	305,2	-16,05
<b>KLA zengin margarinler</b>		
<b>M 1</b>	307,6	-17,27
<b>M 2,5</b>	305,1	-19,97
<b>M 5</b>	304,4	-25,44
<b>M 7,5</b>	303,2	-31,68
<b>M 10</b>	300,9	-33,66

Ruan ve Proctor tarafından yapılan bir çalışmada KLAZSY ve ticari deodorize edilmiş soya yağı örneklerinin termal davranışları incelenmiştir. Yağ asidi analizi sonucunda %10.2 *cis,trans/trans,cis* izomeri, %5 oranında ise *trans,trans* izomeri tespit edilmiştir. Analiz sonucunda KLAZYS'nin deodorize edilmiş soya yağına göre daha yüksek erime başlangıç sıcaklığına sahip olmasına rağmen, KLA miktarının artması ile erime başlangıç sıcaklığında azalma gözlemlenmiştir (Ruan ve Proctor, 2014). Sunmuş olduğumuz çalışmada ise bu analizden farklı olmak üzere örneklere TGA analizi yapılmıştır. TGA analizi sonucunda %1 ayçiçek yağı ve %1 KLA içeren yağlarla elde edilen margarin örneklerinde kütle değişiminin gerçekleştiği sıcaklık aynı olmasına rağmen %10 KLA içeren örneklerde kütle değişiminin olduğu sıcaklık kontrol örneğine göre daha düşük bulunmuştur. Ayrıca margarinlerde KLA miktarının artması ile bu sıcaklık (306.6'dan-209.9°C'a kadar) azalmıştır. Bunun sebebinin bir yağ asidinin trans formunun cis formundan önemli derecede daha yüksek bir erime noktasına sahip olduğu bilgisine dayanarak KLA'ca zengin yağlarda *trans,trans* veya *cis,trans/trans,cis*

izomerlerinin miktarıyla alakalı olabileceği tahmin edilmektedir ( Fasina vd., 2008; Tan ve Che Man, 2002).

#### **4.1.4 Margarinlerde depolama süresince yapılan analizler**

##### **4.1.4.1 Renk analizi**

Üretilen margarinlerde yapılan renk analizi sonucunda L (parlaklık/matlık) değeri, a\* ve b\* değerleri Çizelge 4.6'da gösterildiği gibidir. L değeri 0 (siyah) ve 100 (beyaz) arasındaki aydınlık derecesini ölçmektedir depolama süresinde en yüksek parlaklık değeri kontrol grubunda rastlanılmıştır. 0. günde %1 gibi düşük oranlarda ayçiçek yağı/KLA kullanılarak üretilen margarinlerde benzer L değerleri oluşmasına rağmen %10 ayçiçek yağı %10 KLA'ya kıyasla margarinlere daha çok parlaklık vermiştir. Ürünlerde KLA miktarının artmasıyla azalan L değeri daha sonraki haftalarda düzensiz olarak artış/azalış göstermiştir. L değerindeki azalmadan dolayı KLA içeren örneklerin parlaklığı azalmıştır. Analiz sonucunda a değeri “-” (yeşil) çıkmıştır. 0. günde en yüksek yeşillik değeri %10 ayçiçek yağı ile elde edilen margarinlerde ortaya çıkmış ve aynı oranlarda KLA kullanılarak üretilen margarinler bu değerden bir miktar düşük yeşillik değeri göstermiştir. Analiz edilen bütün örneklerde depolama süresince analiz hatasından kaynaklanabilecek düzensiz artma ve azalmalar gözlemlenmiştir. KLA miktarının artmasıyla beraber örneklerde yeşillik değerinin az miktarda olsa düzensiz olarak arttığı tespit edilmiştir. b değeri “+” (sarı) olarak okunmuştur. 0.günde aynı oranlarda Ayçiçek yağı/ KLA ile üretilen margarinler karşılaştırıldığında KLA'nın margarinlere daha çok sarılık verdiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda KLA miktarının artması ile sarılık değeri doğru orantı göstermiştir. Depolama süresince düzensiz artma azalmalar belirlenmesine rağmen 120 günün sonunda en yüksek b değeri %10 KLA içeren margarinlerde olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Margarinlerde renk analizi sonucunda renk ölçümündeki değişim

<i>L</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	90,37 <sup>ed</sup>	72,61 <sup>aA</sup>	73,91 <sup>aA</sup>	73,92 <sup>aA</sup>	83,69 <sup>dC</sup>	82,05 <sup>bB</sup>
<b>K 1</b>	87,20 <sup>cdD</sup>	75,76 <sup>cA</sup>	78,31 <sup>cB</sup>	87,52 <sup>fD</sup>	82,95 <sup>dC</sup>	83,16 <sup>cC</sup>
<b>K 10</b>	86,50 <sup>cd</sup>	78,57 <sup>dA</sup>	79,46 <sup>cA</sup>	84,41 <sup>eC</sup>	81,16 <sup>cB</sup>	84,67 <sup>dC</sup>
<b>M 1</b>	87,02 <sup>cdD</sup>	71,78 <sup>aA</sup>	73,68 <sup>aA</sup>	82,26 <sup>cdB</sup>	83,22 <sup>dBC</sup>	85,46 <sup>dC</sup>
<b>M 2,5</b>	87,27 <sup>dD</sup>	74,69 <sup>bcA</sup>	75,01 <sup>abA</sup>	81,01 <sup>cB</sup>	84,02 <sup>dC</sup>	80,91 <sup>abB</sup>
<b>M 5</b>	84,51 <sup>bd</sup>	74,58 <sup>bcA</sup>	78,83 <sup>bcB</sup>	83,32 <sup>deD</sup>	81,31 <sup>cC</sup>	83,30 <sup>cD</sup>
<b>M 7,5</b>	80,81 <sup>ad</sup>	74,34 <sup>bA</sup>	71,90 <sup>cC</sup>	80,73 <sup>cd</sup>	76,29 <sup>bB</sup>	80,10 <sup>aCD</sup>
<b>M 10</b>	81,40 <sup>ad</sup>	77,91 <sup>dB</sup>	74,39 <sup>aA</sup>	76,71 <sup>bB</sup>	74,11 <sup>aA</sup>	79,74 <sup>aC</sup>

<i>a*</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	-3,35 <sup>Cb</sup>	-3,13 <sup>cC</sup>	-3,55 <sup>dA</sup>	-3,23 <sup>eBC</sup>	-3,56 <sup>abA</sup>	-3,65 <sup>bA</sup>
<b>K 1</b>	-3,99 <sup>Ba</sup>	-3,20 <sup>cd</sup>	-3,87 <sup>bB</sup>	-4,02 <sup>bA</sup>	-3,45 <sup>bC</sup>	-3,87 <sup>aB</sup>
<b>K 10</b>	-4,51 <sup>aA</sup>	-3,39 <sup>bcE</sup>	-4,07 <sup>aC</sup>	-4,28 <sup>aB</sup>	-3,69 <sup>ad</sup>	-4,07 <sup>aC</sup>
<b>M 1</b>	-4,20 <sup>bcA</sup>	-2,79 <sup>dE</sup>	-3,14 <sup>abB</sup>	-3,57 <sup>cC</sup>	-3,00 <sup>cd</sup>	-3,70 <sup>bcC</sup>
<b>M 2,5</b>	-4,30 <sup>Ba</sup>	-3,43 <sup>abB</sup>	-3,25 <sup>cB</sup>	-3,30 <sup>dB</sup>	-3,67 <sup>ab</sup>	-3,43 <sup>dB</sup>
<b>M 5</b>	-3,71 <sup>eBC</sup>	-3,50 <sup>abC</sup>	-3,56 <sup>bcBC</sup>	-3,71 <sup>cBC</sup>	-3,72 <sup>ab</sup>	-3,96 <sup>aA</sup>
<b>M 7,5</b>	-4,12 <sup>cA</sup>	-3,71 <sup>abC</sup>	-3,49 <sup>bcC</sup>	-3,65 <sup>cBC</sup>	-3,50 <sup>abC</sup>	-3,83 <sup>abB</sup>
<b>M 10</b>	-4,28 <sup>cA</sup>	-3,65 <sup>aC</sup>	-3,64 <sup>abcC</sup>	-3,68 <sup>cC</sup>	-3,21 <sup>bcd</sup>	-3,96 <sup>ab</sup>

<i>b*</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	21,14 <sup>aA</sup>	26,21 <sup>ad</sup>	26,14 <sup>ad</sup>	24,61 <sup>aC</sup>	24,75 <sup>bB</sup>	24,41 <sup>abD</sup>
<b>K 1</b>	26,56 <sup>bb</sup>	25,44 <sup>ab</sup>	29,08 <sup>cdD</sup>	27,85 <sup>bC</sup>	21,50 <sup>aA</sup>	25,91 <sup>ab</sup>
<b>K 10</b>	26,64 <sup>bc</sup>	24,78 <sup>ab</sup>	29,02 <sup>cdE</sup>	28,24 <sup>bDE</sup>	21,54 <sup>aA</sup>	27,68 <sup>bcdD</sup>
<b>M 1</b>	28,28 <sup>cC</sup>	25,21 <sup>ab</sup>	27,32 <sup>abC</sup>	28,13 <sup>bC</sup>	22,17 <sup>aA</sup>	28,16 <sup>cC</sup>
<b>M 2,5</b>	29,05 <sup>dB</sup>	28,85 <sup>bb</sup>	29,34 <sup>cdB</sup>	28,00 <sup>bb</sup>	25,00 <sup>cA</sup>	28,71 <sup>cB</sup>
<b>M 5</b>	26,78 <sup>baB</sup>	29,23 <sup>bd</sup>	28,29 <sup>bcCD</sup>	27,81 <sup>bBC</sup>	25,72 <sup>cA</sup>	32,00 <sup>dE</sup>
<b>M 7,5</b>	31,69 <sup>ec</sup>	31,93 <sup>cC</sup>	30,38 <sup>dB</sup>	31,99 <sup>dC</sup>	25,51 <sup>cA</sup>	34,12 <sup>eD</sup>
<b>M 10</b>	34,51 <sup>fD</sup>	32,96 <sup>cC</sup>	33,45 <sup>ec</sup>	30,85 <sup>cB</sup>	25,40 <sup>cA</sup>	34,82 <sup>eD</sup>

A,B,C,D ; Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p<0,05)

a,b,c,d ; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p>0,05)

#### 4.1.4.2 Serbest yağ asitliği

Üretilen margarin örneklerinde depolama süresi boyunca (0. 15. 30. 60. 90. ve 120. gün), kontrol örneklerinde (K 0, K 1 ve K 10) ve %1, 2,5, 5, 7,5, 10 KLA içeren örneklere SYA analizi yapılmıştır. SYA analizi sonucunda örneklerde 0.günde en düşük SYA değeri kontrol örneklerinde meydana gelmiştir. %1 ayçiçek yağı ile üretilen margarinlerde oluşan SYA değeri %1 KLA ile elde edilen ürünlerden bir miktar düşük çıkmasına rağmen bu fark ürünlerdeki ayçiçek/ KLA yağı artışıyla artmıştır. Ayrıca

yapıdaki KLA miktarıyla SYA değeri arasında doğru orantılı bir ilişki saptanmıştır. 120 günlük depolama süresince tüm örneklerde düzensiz artma ve azalmalar gözlemlenmesine rağmen depolama süresinin bitiminde başlangıçta okunan SYA değerinden oldukça düşük değerler tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Margarin örneklerinde depolama süresince SYA değişimi

<i>SYA</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30.gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	0,51 <sup>Bb</sup>	0,49 <sup>aAB</sup>	0,42 <sup>aAB</sup>	0,46 <sup>cAB</sup>	0,41 <sup>abAB</sup>	0,37 <sup>aA</sup>
<b>Ss</b>	0,123	0,023	0,029	0,006	0,019	0,008
<b>K 1</b>	0,49 <sup>Aa</sup>	0,47 <sup>aCD</sup>	0,48 <sup>bD</sup>	0,37 <sup>aB</sup>	0,42 <sup>abBC</sup>	0,35 <sup>aAB</sup>
<b>Ss</b>	0,014	0,006	0,002	0,021	0,028	0,012
<b>K 10</b>	0,45 <sup>bDE</sup>	0,47 <sup>aE</sup>	0,40 <sup>aBC</sup>	0,43 <sup>bcCD</sup>	0,39 <sup>abB</sup>	0,35 <sup>aA</sup>
<b>Ss</b>	0,001	0,012	0,022	0,013	0,008	0,001
<b>M 1</b>	0,52 <sup>bD</sup>	0,48 <sup>aC</sup>	0,45 <sup>abB</sup>	0,43 <sup>bcB</sup>	0,38 <sup>aA</sup>	0,37 <sup>aA</sup>
<b>Ss</b>	0,002	0,004	0,022	0,006	0,020	0,006
<b>M 2,5</b>	0,52 <sup>abA</sup>	0,55 <sup>bcA</sup>	0,45 <sup>abA</sup>	0,40 <sup>abA</sup>	0,40 <sup>abA</sup>	0,57 <sup>bA</sup>
<b>Ss</b>	0,013	0,031	0,021	0,014	0,025	0,200
<b>M 5</b>	0,55 <sup>bA</sup>	0,57 <sup>bcA</sup>	0,46 <sup>abA</sup>	0,44 <sup>bcA</sup>	0,44 <sup>bA</sup>	0,44 <sup>abA</sup>
<b>Ss</b>	0,042	0,023	0,028	0,006	0,011	0,024
<b>M 7,5</b>	0,54 <sup>bAB</sup>	0,59 <sup>bc</sup>	0,51 <sup>bB</sup>	0,48 <sup>cAB</sup>	0,49 <sup>cb</sup>	0,40 <sup>abA</sup>
<b>Ss</b>	0,410	0,012	0,052	0,034	0,037	0,010
<b>M 10</b>	0,56 <sup>bB</sup>	0,54 <sup>bAB</sup>	0,53 <sup>bAB</sup>	0,53 <sup>dAB</sup>	0,54 <sup>cAB</sup>	0,48 <sup>abA</sup>
<b>Ss</b>	0,002	0,009	0,019	0,040	0,008	0,031

A,B,C,D ; Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p<0,05)

a,b,c,d ; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p>0,05)

#### 4.1.4.3 Peroksit analizi

Üretilen margarin örneklerinde depolama süresi boyunca (0. 15. 30. 60. 90. ve 120. gün), kontrol örneklerinde (K 0, K 1 ve K 10) ve %1, 2,5, 5, 7,5, 10 KLA içeren örneklere peroksit analizi yapılmıştır. 0. günde en yüksek peroksit değeri %10 ayçiçek yağı ile üretilen kontrol örneğinde ortaya çıkmıştır. %1 ayçiçek yağı ile üretilen margarinlerde oluşan peroksit değeri %1 KLA ile üretilen margarinlerden elde edilen peroksit değerinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ancak %10 ayçiçek yağı içeren kontrol örneğinde %10 KLA'ya göre oldukça yüksek peroksit değeri meydana getirmiştir. Ayrıca yapıdaki KLA miktarının artması peroksit değerinde bir miktar artışa sebep olmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi depolama süresince tüm örneklerde yağ

asitlerinin oluşumundan dolayı peroksit değerlerinde düzensiz artma ve azalmalar tespit edilirken 120 günlük depolama sonunda oldukça yüksek peroksit değerleri meydana gelmiş olup sadece K 10 (%10 ayçiçek yağı) ve M 1 (%1 KLA) örneklerinde bir miktar azalma tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Margarin örneklerinde depolama süresince peroksit değerindeki değişimi

<i>Peroksit değeri</i>						
	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30.gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	2,16 <sup>aA</sup>	2,51 <sup>aB</sup>	2,72 <sup>aC</sup>	2,86 <sup>aD</sup>	3,51 <sup>aE</sup>	4,03 <sup>bF</sup>
<b>Ss</b>	0,029	0,063	0,015	0,066	0,185	0,036
<b>K 1</b>	2,16 <sup>bA</sup>	2,76 <sup>aB</sup>	3,26 <sup>abC</sup>	3,61 <sup>bcdD</sup>	4,76 <sup>bE</sup>	5,54 <sup>cF</sup>
<b>Ss</b>	0,064	0,187	0,198	0,076	0,005	0,017
<b>K 10</b>	9,14 <sup>eE</sup>	6,11 <sup>eD</sup>	5,83 <sup>dD</sup>	4,13 <sup>dC</sup>	3,60 <sup>aB</sup>	2,52 <sup>aA</sup>
<b>Ss</b>	0,187	0,023	0,105	0,112	0,006	0,412
<b>M 1</b>	3,73 <sup>cbC</sup>	3,67 <sup>cC</sup>	3,74 <sup>bC</sup>	3,30 <sup>abBC</sup>	2,83 <sup>aA</sup>	2,93 <sup>aAB</sup>
<b>Ss</b>	0,065	0,000	0,158	0,394	0,134	0,370
<b>M 2,5</b>	3,83 <sup>cbA</sup>	3,61 <sup>cA</sup>	3,24 <sup>abA</sup>	3,55 <sup>bcA</sup>	5,33 <sup>bcB</sup>	5,40 <sup>cB</sup>
<b>Ss</b>	0,010	0,129	0,675	0,352	0,067	0,466
<b>M 5</b>	3,50 <sup>cA</sup>	3,59 <sup>cA</sup>	3,49 <sup>bA</sup>	3,91 <sup>cdA</sup>	5,55 <sup>bcB</sup>	5,95 <sup>cdB</sup>
<b>Ss</b>	0,312	0,009	0,031	0,247	0,517	0,145
<b>M 7,5</b>	3,15 <sup>bA</sup>	3,17 <sup>bA</sup>	3,28 <sup>abA</sup>	3,89 <sup>cdA</sup>	5,46 <sup>bcB</sup>	6,54 <sup>dB</sup>
<b>Ss</b>	0,410	0,137	0,015	0,561	1,174	0,839
<b>M 10</b>	4,00 <sup>dA</sup>	4,02 <sup>dA</sup>	4,43 <sup>cA</sup>	4,87 <sup>eA</sup>	5,87 <sup>cbB</sup>	7,99 <sup>Ec</sup>
<b>Ss</b>	0,094	0,444	0,634	0,066	0,836	0,298

<sup>A,B,C,D</sup> : Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p<0,05)

<sup>a,b,c,d</sup> : Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p>0,05)

Literatürdeki bir çalışmada deodorize edilmiş ticari soya yağı ve KLAZSY ile kızartılmış patateslerden ekstrakte edilen yağların peroksit değerlerinin yaklaşık aynı değerde olduğu tespit edilmiştir (Jain ve Proctor, 2007). Yettella ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada depolama süresince inceledikleri soya yağında peroksit değerinde büyük bir artma gözlemlerken KLA içeren örneklerin peroksit değerinde önemli bir derecede değişim olmadığını belirlemişlerdir (Yettella vd.,2012). Bu sonucun hidroperoksitlerin KLA'nın oksidasyon ürünü olmadığı raporuyla desteklendiği vurgulanmıştır (Ha vd.,1990). Sunmuş olduğumuz çalışmada ise bu çalışmadan farklı olarak başlangıçta %10 KLA içeren margarinlerin peroksit değerinin %10 ayçiçek yağı içeren margarinlerin peroksit değerinden düşük bulunmasına rağmen

depolama süresinde bu miktar sürekli olarak artmıştır. Araştırmacıların çoğu, KLA'nın LA'den daha hızlı oksitlendiğini öne sürmektedirler (Ha vd., 1990;Zhang ve Chen, 1997). Aynı zamanda Yang ve arkadaşları KLA'nın oksidatif stabilitesinin, çift bağın geometrik pozisyonundan fazla etkilendiğini vurgulamışlardır (Yang vd., 2000). Elde ettiğimiz KLA izomerlerinin literatürdeki çalışmadan farklı olduğunu göz önünde bulundurursak sonuçlarımız bu bulguları kanıtlar neticededir.

#### 4.1.4.4 Malonaldehit analizi

Üretilen margarin örneklerinde depolama süresi boyunca (0. 15. 30. 60. 90. ve 120. gün), kontrol örneklerinde (K 0, K 1 ve K 10) ve %1, 2,5, 5, 7,5 ve 10 KLA içeren örneklerinin TBA sayıları Çizelge 4.9'da gösterildiği gibidir. 0. günde %1 ayçiçek yağı ile üretilen margarin örneklerinde bulunan TBA sayısı %1 KLA içeren örneklere oranla biraz daha yüksek olmasına rağmen KLA/Ayçiçek yağı oranının artması ile KLA içeren margarinlerde ayçiçek yağına kıyasla daha yüksek TBA sayısı ölçülmüştür. Ayrıca margarinlerde bulunan KLA miktarının artması ile TBA sayısı sürekli olarak artış göstermiştir. Depolama süresince tüm örneklerde düzensiz artma/azalma meydana gelmiş olup 120 günlük depolamanın sonucunda en yüksek TBA sayısı %10 KLA içeren margarinlerde meydana gelmiştir.

**Çizelge 4.9.** Margarin örneklerinde depolama süresince TBA sayısındaki değişimi

TBA sayısı (mg/mL)						
<i>Örnek</i>	<i>0. gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30.gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	0.09	0.06	0.04	0.10	0.13	0.06
<b>K 1</b>	0.09	0.07	0.05	0.08	0.10	0.05
<b>K 10</b>	0.12	0.10	0.07	0.13	0.11	0.06
<b>M 1</b>	0.06	0.06	0.06	0.12	0.10	0.09
<b>M 2,5</b>	0.08	0.07	0.06	0.10	0.12	0.09
<b>M 5</b>	0.12	0.09	0.07	0.18	0.12	0.11
<b>M 7,5</b>	0.11	0.10	0.09	0.12	0.13	0.10
<b>M 10</b>	0.17	0.13	0.10	0.17	0.15	0.14

van den Berg ve arkadaşları KLA ve linoleik asit karışımının oksijene maruz kalması sonucunda prooksidan etki gösterdiğini aynı zamanda KLA'nın anti-prooksidan etkisinin izomer çeşitleri ile ilgili olabileceğini bildirmişlerdir (van den Berg vd., 1995). Literatürdeki çalışmalar sonucunda araştırmacıların çoğu, KLA'nın linoleik asitten daha hızlı oksitlendiğine katılmaktadır (Ha vd., 1990;Zhang ve Chen, 1997). Bunun aksine KLA'nın linolenik ve araşidonik asitlerden daha yüksek bir oksidasyon oranına sahip olduğuna dair kanıtlar da bulunmaktadır (Zhang ve Chen, 1997). Bu yüzden KLA'nın oksidatif stabilitesi üzerine kesin bir sonuç henüz belirlenememiş ve konu çözüme ulaşamamıştır. Sunmuş olduğumuz bu çalışmada KLA miktarının artması ile oksidasyonun bir miktar arttığı aynı zamanda depolama süresince başlangıca kıyasla TBA sayısında bir miktar azalma belirlenmiştir. Bu sonuç depolama boyunca KLA'nın margarinlerde antioksidan olarak görev yapmış olduğunu göstermektedir. TBA sayısında oluşan dalgalanmalar depolama koşullarından, oksidasyon analiz yöntemlerinden kaynaklanabileceği gibi KLA izomerlerinden de etkilenmektedir.

## **4.2 Mikroenkapsüle KLA ile Üretilen Margarinler Örneklerine Ait Sonuçlar**

### **4.2.1 Margarinlerin tekstürel özelliklerinin belirlenmesi**

Mikroenkapsüle KLA ile üretilen margarinlerde ve kontrol grubunda sertlik (g), kaymaya karşı yapılan iş (g.sn) ve yapışkanlık değerleri Çizelgede 4.10'da gösterildiği gibidir. Taze örneklerde oda sıcaklığında yapılan tekstür analizi sonucunda en yüksek sertlik değeri kontrol örneklerinde (K 1-1623,08 g) gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak kaymaya karşı yapılan iş artmıştır. %1 oranında ayçiçek yağı içeren kontrol margarinler (1623,08 g) %1 oranında mikroenkapsüle KLA içeren margarinlerde (1409,22 g) daha yüksek sertlik değerine sahiptir. Ayrıca margarinlerde bulunan mikroenkapsüle KLA miktarının artması ile sertlik değerinde bir miktar azalma gözlemlenmiş ve bundan dolayı kaymaya karşı yapılan iş parametresinde de ufak bir azalma söz konusu olmuştur. Mikro-enkapsüle KLA'nın yapıya serbestlik kazandırması ile margarinlerin sürülebilirliği artmıştır. Bir başka parametre olan yapışkanlık değerinde ise %1 ayçiçek yağı içeren margarin (-2183,50) %1 mikro-enkapsüle KLA içeren margarine (-1905,90) göre oldukça yüksek yapışkanlık değeri göstermiştir. Yapıdaki mikro-enkapsüle KLA'nın artması ile yapışkanlık değerinden artış meydana gelmiş ancak bu değer kontrol örneklerindeki kadar fazla değildir.

#### 4.2.2 Margarin stabilitesinin belirlenmesi

Oluşturulan margarin örneklerine ait stabilite değerleri Çizelge 4.11’de gösterildiği gibidir. Stabilite analizi için örnekler 40° C’ye kadar ısıtıldı. Uygulanan santrifüj hızına karşı kontrol örnekleri ve %1 mikro-enkapsüle KLA içeren margarin örneği dayanıklılık gösterememiş ve yapıdaki emülsiyonun tamamı (%100) kırılmıştır. Ayrıca margarinlerde bulunan mikro-enkapsüle KLA miktarının artması ile ürünler bu teste karşı dayanıklılıklarını kaybetmişler ve buna bağlı olarak emülsiyonlarda kırılma oranlarında bir artma söz konusu olmuştur. (Çizelge 4.11 ve Fotoğraf 4.2)

**Çizelge 4.10.** Margarin örneklerinin Tekstür analizi sonucu sıklık (sertlik) (g), kaymaya karşı yapılan iş (sürülebilirlik) (g.sn) ve yapışkanlık değerleri

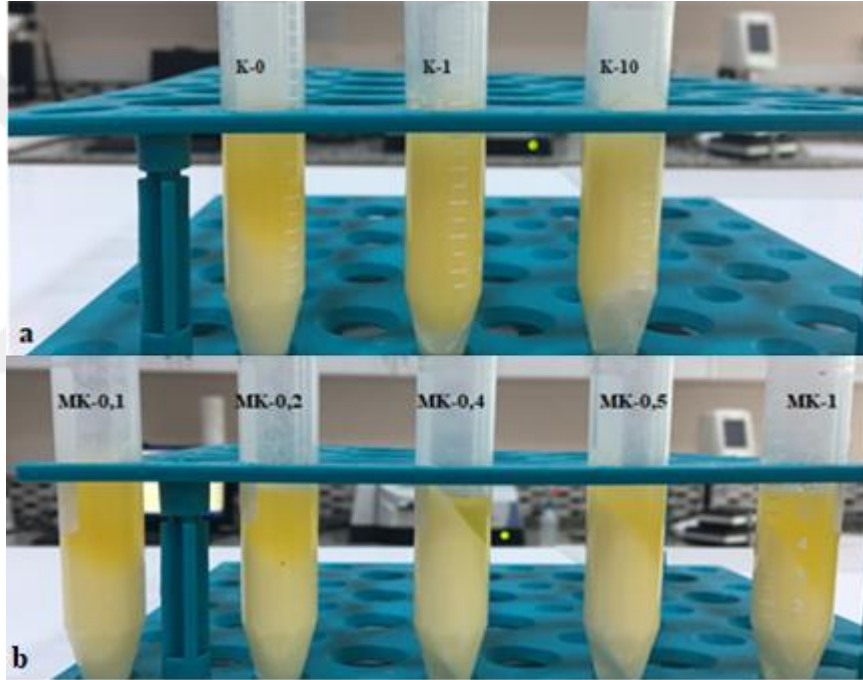
	<i>Sertlik</i> (g)	<i>Kaymaya karşı yapılan iş</i> (g.sn)	<i>Yapışkanlık</i>
<b><i>Kontrol grubu</i></b>			
<b>K 0</b>	1607,39 <sup>c</sup>	1844,43 <sup>b</sup>	-2185,20 <sup>ab</sup>
<b>K 1</b>	1623,08 <sup>c</sup>	1864,60 <sup>b</sup>	-2183,50 <sup>a</sup>
<b><i>KLA zengin margarinler</i></b>			
<b>MK 0,1</b>	1416,25 <sup>b</sup>	1565,02 <sup>a</sup>	-1708,20 <sup>c</sup>
<b>MK 0,2</b>	1417,41 <sup>b</sup>	1542,92 <sup>a</sup>	-1717,60 <sup>c</sup>
<b>MK 0,4</b>	1410,40 <sup>ab</sup>	1594,16 <sup>a</sup>	-1917,50 <sup>bc</sup>
<b>MK 0,5</b>	1401,69 <sup>ab</sup>	1584,07 <sup>a</sup>	-1901,30 <sup>bc</sup>
<b>MK 1</b>	1409,22 <sup>a</sup>	1580,34 <sup>a</sup>	-1905,90 <sup>c</sup>

A,B,C,D : Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p<0,05)

a,b,c,d : Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p>0,05)

**Çizelge 4.11.** Margarin örneklerine ait emülsiyon kırılma oranları (%)

	<i>Emülsiyon Kırılma Oranı (%)</i>
<i>Kontrol grubu</i>	
<b>K 0</b>	100
<b>K 1</b>	100
<i>Mikro-enkapsüle ürünler</i>	
<b>MK 0,1</b>	55
<b>MK 0,2</b>	55
<b>MK 0,4</b>	55
<b>MK 0,5</b>	90
<b>MK 1</b>	100



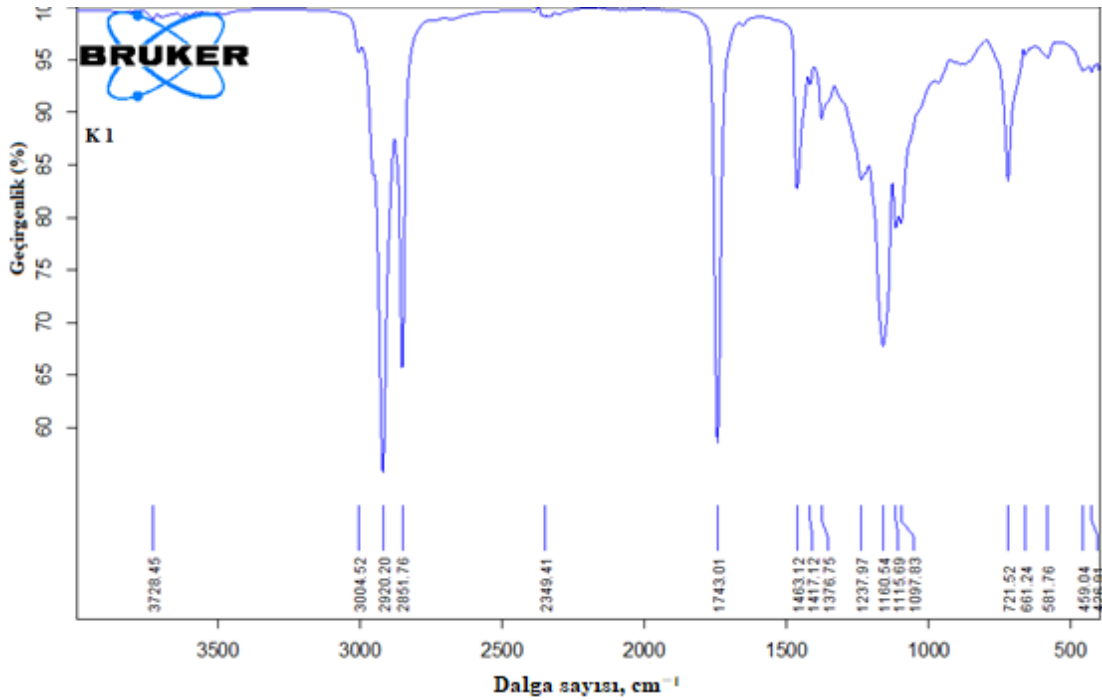
**Fotograf 4.2.** Stabilite ölçümü sonrası hazırlanan margarinler kontrol (KLA içermez) (a) ve mikro-enkapsüle KLA kullanılan ürünler (b)

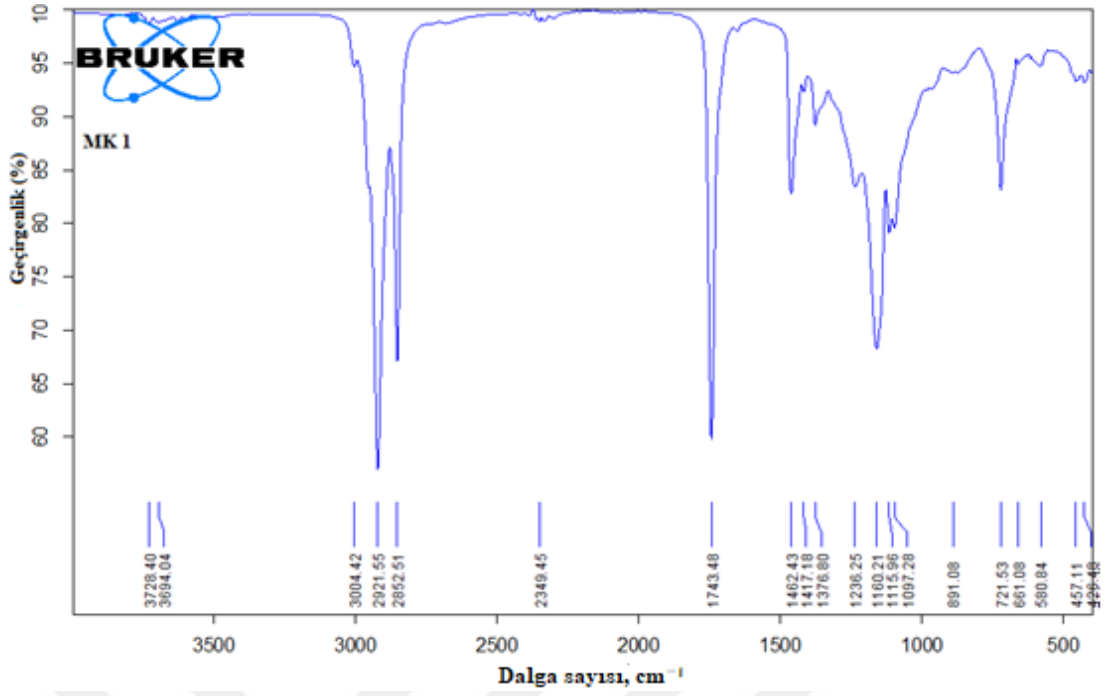
### 4.2.3 Margarinlerde karakterizasyon analizleri

#### 4.2.3.1 FT-IR analizi

Mikroenkapsüle KLA ile üretilen ve kontrol grubu margarinlerin FT-IR spektrum eğrileri Şekil 4.12’de gösterildiği gibidir. Bulunan veriler çalışmanın birinci aşamasındaki sonuçlarla oldukça benzerdir. KLA’nın mikro-enkapsüle edilmesi

yapıdaki kimyasal bağları değiştirmediği için IR radyasyonu sonucunda farklı ölçümler meydana gelmemiştir. Tüm örneklerde  $3005\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip pikin cis çift bağında oluşan (=C) C-H germe titreşimini ve  $2921\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip piklerin yağ asidi hidrokarbon zincirlerinin (alifatik  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  gruplarının) simetrik ve asimetrik C-H germe titreşimini,  $1743\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikin trigliseridlerin ester karbonil fonksiyonel gruplarını,  $1462\text{ cm}^{-1}$  yer alan pikin hem  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  alifatik gruplarının bükölme titreşimlerini,  $1417\text{ cm}^{-1}$  yer alan C-H bağlarının cis-disübstitüe olefinlerin sallanan titreşimlerini,  $1376\text{ cm}^{-1}$  'de yer alan pikin ise  $\text{CH}_2$  gruplarının bükölme titreşimlerini,  $1236\text{ cm}^{-1}$  civarında görölen pikin konjuge olmayan cis çift bağından dolayı oluşan deformasyon titreşimi sonucu oluştuğu,  $1161\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip piklerin C-O ester gruplarının germe titreşimlerini,  $1097\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip piklerin C-C bağı titreşiminden meydana geldiği ve yalnızca mikro-enkapsüle KLA içeren örneklerde lölen yaklaşık  $870\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip piklerin C=O bağı titreşiminin sonucu olarak oluştuğu,  $722\text{ cm}^{-1}$  civarında oluşan piklerin ise, uzun zincirli yağ asitlerin bir özelliği olan tüm  $\text{CH}_2$  gruplarının faz halinde sallandığı  $\text{CH}_2$  sallanma titreşimleri ile üretildiği raporlara kaydedilmiştir (Vlachos vd., 2006). Çalışmanın bu aşamasında kullanılan mikro-enkapsüle KLA rneklerinin konsantrasyonlarının düşük olması sebebiyle KLA'nın *cis,trans* ve *trans,trans* izomerlerinden meydana gelen piklerin oluşmadığı tespit edilmiştir.





**Şekil 4.12.** Çalışma kapsamında üretilen mikro-enkapsüle ve kontrol grubu margarinlere ait örnek FT-IR spektrumları

#### 4.2.3.1 XRD analizi

Margarinlerin XRD analizi sonucu Çizelge 4.12’de gösterildiği gibidir. Margarinlerde küçük boyutlarından dolayı düzgün bir yapı sağlayan ve bu yüzden istenilen form olan  $\beta'$  kristal form tüm örneklerde yüksek çıkmıştır. Düşük düzeyde mikro-enkapsüle edilmiş KLA ile üretilen margarin örneklerinde  $\beta$  formu kontrol örneklere göre daha yüksek olmasına rağmen KLA miktarının artması ile bu form  $\beta$  kristal formuna dönüşmüştür. Sonuçların böyle olması %1’lik mikro-enkapsüle KLA’nın margarin formülasyonunda kullanılmasıyla yapısal olarak istenilen bir margarin eldesini sağlayabileceğini göstermiştir.

**Çizelge 4.12.** Margarin örneklerinin XRD analizi sonucu kristal formları (%)

	$\beta$	$\beta'$
<b><i>Kontrol grubu</i></b>		
<b>K 0</b>	34,43	65,57
<b>K 1</b>	34,75	65,25
<b><i>Mikro-enkapsüle ürünler</i></b>		
<b>MK 0,1</b>	37,12	62,88
<b>MK 0,2</b>	36,42	63,58
<b>MK 0,4</b>	36,55	63,45
<b>MK 0,5</b>	37,93	62,07
<b>MK 1</b>	33,24	66,76

#### 4.2.3.3 TGA analizi

Taze örneklerde yapılan TGA analizi sonucunda TGA eğrisine bakılarak 100 °C sıcaklığa kadar yapıda bulunan nemin en yüksek buharlaşma hızına ulaştığı görülmektedir. Sıcaklığın 100-300 °C'ye kadar sıcaklığın kademeli olarak artırılması ile kütle kaybı hızında azalma meydana gelmiş ve kütlede herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. 300 °C ve sonrasında tüm örneklerde kütle değişimi gözlemlenmeye başlamış olup margarin örneklerindeki mikroenkapsüle KLA'nın artması ile kütlede değişime başladığı sıcaklık azalmış ve buna bağlı olarak kütle değişim oranında artış tespit edilmiştir. Aynı zamanda sıcaklık 800 °C'ye geldiğinde ortamda margarin örneklerinin kalmadığı raporlara kaydedilmiştir.

**Çizelge 4.13.** Margarinlerde TGA analizi sonucunda kütle değişimi (%)

	$T_{başlangıç}$ (°C)	<b><i>Kütle değişimi (%)</i></b>
<b><i>Kontrol grubu</i></b>		
<b>K 0</b>	307,2	-11,18
<b>K 1</b>	307,6	-13,45
<b><i>Mikro-enkapsüle ürünler</i></b>		
<b>MK 0,1</b>	322,2	-13,19
<b>MK 0,2</b>	311,2	-18,15
<b>MK 0,4</b>	306,6	-19,89
<b>MK 0,5</b>	305,7	-20,17
<b>MK 1</b>	303,8	-22,57

## 4.2.4 Margarinlerde depolama süresince yapılacak analizler

### 4.2.4.1 Renk analizi

Üretilen margarinlerde yapılan renk analizi sonucunda L (parlaklık/matlık) değeri, a\* ve b\* değerleri Çizelge 4.14’de gösterildiği gibidir. L değeri 0 (siyah) ve 100 (beyaz) arasındaki aydınlık derecesini ölçmektedir. 0. günde aynı oranlarda ayçiçek/mikroenkapsüle KLA ile üretilen margarinler karşılaştırıldığında ayçiçek yağı margarinlere bir miktar fazla parlaklık vermiştir. Ayrıca yapıdaki mikro-enkapsüle KLA miktarının artması L değerinde önemli bir değişime neden olmamıştır. Depolama süresince tüm örneklerde L değerinde düzensiz artma ve azalma meydana gelmiş ve 120. günün sonunda tüm örneklerde parlaklığın başlangıca göre azalmış olduğu tespit edilmiştir. Analiz sonucunda a değeri “-” (yeşil) çıkmış en yüksek yeşillığe sahip örneklerin mikro-enkapsüle KLA içeren örnekler olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca %1 ayçiçek yağı içeren margarinlerin yeşillik değeri %1 mikro-enkapsüle KLA içeren margarinlere göre bir miktar düşük çıkmıştır. Depolama boyunca a değerinde düzensiz artma ve azalmalar meydana gelmiş ve bunun sebebinin ölçüm hatasından kaynaklanabileceği öngörülmektedir. 120 günün sonunda örneklerin yeşillik değerinin başlangıca göre bir miktar azaldığı raporlara kaydedilmiştir. b değeri “+” (sarı) olarak okunmuştur. 0. günde aynı oranlarda ayçiçek yağı / mikro-enkapsüle KLA içeren önemli bir fark tespit edilmemiş ancak margarinlerde KLA’nın artması ile b değerinde bir miktar artış meydana gelmiştir. Depolama süresince b değerinde düzensiz artma ve azalmalar belirlenmiştir.

### 4.2.4.2 Serbest yağ asitliği

Üretilen margarin örneklerinde depolama süresi boyunca (0., 15., 30., 60., 90. ve 120. gün), kontrol örneklerinde (K 0, K 1 ve K 10) ve %0,1, 0,2, 0,4, 0,5 ve 1,0 oranlarında mikro-enkapsüle edilmiş KLA ile üretilen margarin örneklerine SYA analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda 0. Günde oluşturulan kontrol örneklerinde büyük bir fark gözlemlenememiş ancak örneklerdeki KLA miktarının artması ile SYA değerinde bir artış söz konusu olmuştur. %1 mikro-enkapsüle KLA içeren margarin örnekleri %1 ayçiçek yağı içeren örneklere kıyasla oldukça yüksek SYA değeri göstermiştir.

Depolama süresince SYA değerleri başlangıç değerlere göre önemli derecede değişime uğramamıştır.

**Çizelge 4.14.** Margarinlerde renk analizi sonucunda renk ölçümündeki değişim

<i>L</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	90,37 <sup>dD</sup>	72,61 <sup>aA</sup>	73,91 <sup>aA</sup>	73,92 <sup>aA</sup>	83,69 <sup>dC</sup>	82,05 <sup>bB</sup>
<b>K 1</b>	87,20 <sup>cD</sup>	75,76 <sup>bA</sup>	78,31 <sup>bB</sup>	87,52 <sup>cD</sup>	82,95 <sup>cdC</sup>	83,16 <sup>cC</sup>
<b>MK 0,1</b>	85,17 <sup>aCD</sup>	85,96 <sup>dD</sup>	80,85 <sup>cA</sup>	82,30 <sup>bB</sup>	84,11 <sup>dC</sup>	82,03 <sup>bB</sup>
<b>MK 0,2</b>	85,89 <sup>bD</sup>	84,43 <sup>dC</sup>	81,09 <sup>dB</sup>	83,89 <sup>bBC</sup>	80,54 <sup>aA</sup>	83,24 <sup>cBC</sup>
<b>MK 0,4</b>	85,91 <sup>bD</sup>	77,96 <sup>cA</sup>	78,54 <sup>cC</sup>	84,56 <sup>cE</sup>	81,41 <sup>abB</sup>	81,43 <sup>abB</sup>
<b>MK 0,5</b>	85,29 <sup>cC</sup>	77,81 <sup>cA</sup>	79,82 <sup>bA</sup>	82,29 <sup>bB</sup>	82,14 <sup>bcB</sup>	80,66 <sup>aB</sup>
<b>MK 1</b>	85,31 <sup>aC</sup>	78,38 <sup>cA</sup>	78,35 <sup>cB</sup>	83,45 <sup>cC</sup>	81,14 <sup>abB</sup>	82,64 <sup>abB</sup>

<i>a*</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	-3,35 <sup>cB</sup>	-3,13 <sup>cC</sup>	-3,55 <sup>dA</sup>	-3,23 <sup>eBC</sup>	-3,56 <sup>abA</sup>	-3,65 <sup>bA</sup>
<b>K 1</b>	-3,99 <sup>bA</sup>	-3,20 <sup>cD</sup>	-3,87 <sup>bB</sup>	-4,02 <sup>bA</sup>	-3,45 <sup>bC</sup>	-3,87 <sup>aB</sup>
<b>MK 0,1</b>	-4,22 <sup>aA</sup>	-3,43 <sup>bC</sup>	-3,82 <sup>bcB</sup>	-3,47 <sup>dC</sup>	-3,55 <sup>abC</sup>	-3,91 <sup>aA</sup>
<b>MK 0,2</b>	-4,01 <sup>bA</sup>	-3,59 <sup>aB</sup>	-4,06 <sup>aA</sup>	-3,71 <sup>cB</sup>	-3,83 <sup>cC</sup>	-4,09 <sup>aA</sup>
<b>MK 0,4</b>	-4,21 <sup>aA</sup>	-3,76 <sup>aC</sup>	-4,05 <sup>aB</sup>	-4,03 <sup>aA</sup>	-3,96 <sup>aD</sup>	-3,97 <sup>aB</sup>
<b>MK 0,5</b>	-3,97 <sup>bA</sup>	-3,85 <sup>dE</sup>	-3,72 <sup>cB</sup>	-3,36 <sup>deC</sup>	-3,14 <sup>cD</sup>	-3,32 <sup>cC</sup>
<b>MK 1</b>	-4,17 <sup>aA</sup>	-3,53 <sup>bD</sup>	-3,88 <sup>bB</sup>	-3,69 <sup>cC</sup>	-3,52 <sup>abD</sup>	-3,60 <sup>bD</sup>

<i>b*</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	21,14 <sup>aA</sup>	26,21 <sup>bD</sup>	26,14 <sup>aD</sup>	24,61 <sup>bC</sup>	24,75 <sup>eB</sup>	24,41 <sup>aD</sup>
<b>K 1</b>	26,56 <sup>bB</sup>	25,44 <sup>bB</sup>	29,08 <sup>cD</sup>	27,85 <sup>eC</sup>	21,50 <sup>cA</sup>	25,91 <sup>aB</sup>
<b>MK 0,1</b>	29,44 <sup>cD</sup>	25,73 <sup>bC</sup>	26,10 <sup>aC</sup>	23,12 <sup>aB</sup>	21,50 <sup>cA</sup>	26,48 <sup>aC</sup>
<b>MK 0,2</b>	26,14 <sup>bB</sup>	26,50 <sup>bB</sup>	29,05 <sup>cC</sup>	26,26 <sup>cdB</sup>	20,47 <sup>aA</sup>	28,03 <sup>bC</sup>
<b>MK 0,4</b>	28,46 <sup>dE</sup>	26,40 <sup>bB</sup>	27,43 <sup>bCD</sup>	26,96 <sup>deC</sup>	23,05 <sup>dA</sup>	27,73 <sup>bD</sup>
<b>MK 0,5</b>	26,35 <sup>bC</sup>	23,32 <sup>aB</sup>	29,26 <sup>cD</sup>	25,35 <sup>bcC</sup>	20,99 <sup>bA</sup>	25,71 <sup>aC</sup>
<b>MK 1</b>	27,37 <sup>cC</sup>	26,50 <sup>bCB</sup>	25,88 <sup>aB</sup>	26,85 <sup>deCB</sup>	23,05 <sup>dA</sup>	26,33 <sup>Ab</sup>

<sup>A,B,C,D</sup> ; Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p<0,05)  
<sup>a,b,c,d</sup> ; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p>0,05)

**Çizelge 4.15.** Margarin örneklerinde depolama süresince SYA değişimi

<i>SYA</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30.gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	0,51 <sup>abB</sup>	0,49 <sup>aAB</sup>	0,42 <sup>aAB</sup>	0,46 <sup>aAB</sup>	0,41 <sup>aAB</sup>	0,37 <sup>aA</sup>
<b>Ss</b>	0,123	0,023	0,029	0,006	0,019	0,008
<b>K 1</b>	0,49 <sup>aA</sup>	0,47 <sup>aCD</sup>	0,48 <sup>aD</sup>	0,37 <sup>aB</sup>	0,42 <sup>aBC</sup>	0,35 <sup>aAB</sup>
<b>Ss</b>	0,014	0,006	0,002	0,021	0,028	0,012
<b>MK 0,1</b>	0,61 <sup>bA</sup>	0,66 <sup>bC</sup>	0,61 <sup>aAB</sup>	0,65 <sup>bBC</sup>	0,64 <sup>bAB</sup>	0,63 <sup>bAB</sup>
<b>Ss</b>	0,007	0,010	0,001	0,033	0,000	0,008
<b>MK 0,2</b>	0,98 <sup>cC</sup>	0,91 <sup>cBC</sup>	0,89 <sup>bBC</sup>	0,83 <sup>cB</sup>	0,89 <sup>cBC</sup>	0,69 <sup>bA</sup>
<b>Ss</b>	0,016	0,014	0,072	0,010	0,046	0,035
<b>MK 0,4</b>	1,33 <sup>dA</sup>	1,43 <sup>dA</sup>	1,41 <sup>cA</sup>	1,33 <sup>dA</sup>	1,33 <sup>dA</sup>	1,29 <sup>cA</sup>
<b>Ss</b>	0,046	0,021	0,118	0,074	0,003	0,094
<b>MK 0,5</b>	1,63 <sup>dA</sup>	1,74 <sup>eC</sup>	1,53 <sup>cB</sup>	1,63 <sup>eBC</sup>	1,76 <sup>eC</sup>	1,69 <sup>dBC</sup>
<b>Ss</b>	0,008	0,014	0,116	0,018	0,041	0,004
<b>MK 1</b>	2,44 <sup>eA</sup>	2,86 <sup>fB</sup>	2,80 <sup>dAB</sup>	2,74 <sup>fAB</sup>	2,87 <sup>fB</sup>	2,77 <sup>eAB</sup>
<b>Ss</b>	0,189	0,199	0,070	0,085	0,191	0,054

<sup>A,B,C,D</sup> ; Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p<0,05)

<sup>a,b,c,d</sup> ; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p>0,05)

#### 4.2.4.3 Peroksit sayısı

Üretilen margarin örneklerinde depolama süresi boyunca (0., 15., 30., 60., 90. ve 120. gün), kontrol örneklerinde (K 0, K 1 ve K 10) ve %0,1, 0,2, 0,4, 0,5 ve 1,0 oranlarında mikro-enkapsüle edilmiş KLA ile üretilen margarin örneklerine peroksit analizi yapılmıştır. 0. günde tüm örneklerde peroksit değerinde önemli derecede bir fark gözlemlenememiş ancak %1 mikro-enkapsüle KLA içeren margarinlerde peroksit değeri %1 ayçiçek yağı içeren margarinlere kıyasla bir miktar fazla çıkmıştır. Sonuçlar depolama süresinde peroksit değerlerinin yağ asidi oluşumundan dolayı sürekli olarak arttığı tespit edilmiş olup 120 günlük depolama süresi sonunda en yüksek değerin %1 ayçiçek yağı içeren margarinlerde olduğu ayrıca en yüksek mikro-enkapsüle KLA içeren (MK 1) diğer KLA örneklerine göre daha yüksek peroksit değeri gösterdiği belirlenmiştir.

**Çizelge 4.16.** Margarin örneklerinde depolama süresince peroksit değerindeki değişimi

<i>Peroksit değeri</i>	<i>0.gün</i>	<i>15.gün</i>	<i>30.gün</i>	<i>60.gün</i>	<i>90.gün</i>	<i>120.gün</i>
<b>K 0</b>	2,16 <sup>aA</sup>	2,51 <sup>aB</sup>	2,72 <sup>aC</sup>	2,86 <sup>aD</sup>	3,51 <sup>aE</sup>	4,03 <sup>aF</sup>
<b>Ss</b>	0,029	0,063	0,015	0,066	0,185	0,036
<b>K 1</b>	2,16 <sup>aA</sup>	2,76 <sup>aB</sup>	3,26 <sup>aC</sup>	3,61 <sup>aD</sup>	4,76 <sup>aE</sup>	5,54 <sup>eF</sup>
<b>Ss</b>	0,064	0,187	0,198	0,076	0,005	0,017
<b>MK 0,1</b>	2,32 <sup>aA</sup>	2,71 <sup>aB</sup>	2,76 <sup>aB</sup>	2,85 <sup>aB</sup>	3,96 <sup>aC</sup>	4,11 <sup>aC</sup>
<b>Ss</b>	0,428	0,063	0,025	0,054	0,058	0,052
<b>MK 0,2</b>	2,38 <sup>aA</sup>	2,48 <sup>aA</sup>	2,91 <sup>aB</sup>	3,34 <sup>aC</sup>	4,15 <sup>aD</sup>	4,42 <sup>bD</sup>
<b>Ss</b>	0,139	0,214	0,121	0,055	0,043	0,255
<b>MK 0,4</b>	2,21 <sup>aA</sup>	2,47 <sup>aA</sup>	2,83 <sup>aB</sup>	3,40 <sup>aC</sup>	4,32 <sup>aD</sup>	4,87 <sup>cE</sup>
<b>Ss</b>	0,250	0,254	0,014	0,239	0,074	0,072
<b>MK 0,5</b>	2,23 <sup>aA</sup>	2,69 <sup>aB</sup>	2,74 <sup>aB</sup>	3,70 <sup>aC</sup>	4,18 <sup>aD</sup>	4,95 <sup>cdE</sup>
<b>Ss</b>	0,067	0,141	0,155	0,240	0,006	0,003
<b>MK 1</b>	2,32 <sup>aA</sup>	2,63 <sup>aB</sup>	2,71 <sup>aB</sup>	3,68 <sup>aC</sup>	4,21 <sup>aD</sup>	5,06 <sup>dE</sup>
<b>Ss</b>	0,024	0,311	0,120	0,130	0,015	0,014

<sup>A,B,C,D</sup> ; Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p<0,05)

<sup>a,b,c,d</sup> ; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel açıdan farklıdır (p>0,05)

#### 4.2.4.4 Malonaldehit analizi

Üretilen margarin örneklerinde depolama süresi boyunca (0. 15. 30. 60. 90. ve 120. gün), kontrol örneklerinde (K 0 ve K 1) ve %0,1, 0,2, 0,4, 0,5 ve 1 mikro-enkapsüle KLA içeren örneklerinin TBA sayıları Çizelge 4.17’de gösterildiği gibidir. 0.günde %1 ayçiçek yağı içeren margarin örneklerinde oluşan TBA %1 mikro-enkapsüle KLA kullanımıyla elde edilen margarin örneklerine kıyasla bir miktar düşük bulunmuştur. Aynı zamanda margarin örneklerinde artan mikro-enkapsüle KLA miktarı ile TBA doğru orantı göstermiştir. Depolama süresince incelenen TBA sayısında düzensiz artma/azalmalar gözlemlenmiştir. 120 günün sonunda en yüksek TBA sayısına sahip örneğin %1 mikro-enkapsüle KLA içeren örnekte olduğu raporlara kaydedilmiştir.

**Çizelge 4.17.** Margarin örneklerinde depolama süresince TBA sayısındaki değişimi

TBA sayısı (mg/mL)						
<b>Örnek</b>	<b>0. gün</b>	<b>15.gün</b>	<b>30.gün</b>	<b>60.gün</b>	<b>90.gün</b>	<b>120.gün</b>
<b>K0</b>	0.09	0.06	0.04	0.10	0.13	0.06
<b>K1</b>	0.09	0.07	0.05	0.08	0.10	0.05
<b>MK0,1</b>	0.05	0.05	0.05	0.08	0.11	0.09
<b>MK0,2</b>	0.08	0.07	0.06	0.09	0.13	0.10
<b>MK0,4</b>	0.08	0.07	0.06	0.13	0.11	0.10
<b>MK0,5</b>	0.14	0.10	0.06	0.09	0.09	0.10
<b>MK1</b>	0.12	0.09	0.06	0.12	0.09	0.14

## BÖLÜM V

### SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında kimyasal yolla üretilen KLA izomerleri belirlenmiş ve margarin üretiminde kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında üretilen margarin örneklerinde bazı fiziksel ve kimyasal özellikler belirlenmiştir. Ayrıca margarinler 120 gün süreyle depolanmış ve depolama süresi boyunca oksidatif ve yapısal stabiliteleri belirlenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda margarin üretiminde kullanılan %1'lik KLA kullanım ile margarinlerde sertlik değeri 1695,75 g iken %1 ayçiçek yağı kullanılan margarinlerde bu değer 1623,08 g tespit edilmiştir. KLA margarinlere ayçiçek yağına oranla daha sert yapı kazandırmıştır fakat bu etkiye yüksek KLA oranlarında rastlanılmamıştır. KLA miktarının %10'a kadar artması sertlik değerini 228,68 g'a kadar düşürmüştür. KLA miktarına paralel olarak sürülebilirlik değeri de 2014,80 g.sn'den 233,61 g.sn'ye kadar azalmıştır. %0.1 mikroenkapsüle KLA kullanımı ile margarinlerde sertlik değeri 1416,25 g bulunmuş ve mikroenkapsüle KLA miktarının artması ile kontrol örneğinden daha düşük sertlik değerine sahip margarin eldesini sağlamıştır. Stabilite analizinde KLA zengin margarinler kontrol örneklerinde olduğu gibi stabilite testine dayanamamış ve emülsiyonlarda %100 kırılma meydana gelmiş ancak mikro-enkapsüle KLA kullanımı stabilitenin korunmasına yardımcı olmuştur. %1'lik mikro-enkapsüle KLA kullanımı sonucu emülsiyonlarda %100'lük kırılma meydana gelmiştir. Renk analizinde depolama süresinde KLA ve mikroenkapsüle KLA miktarının artması ile parlaklık ve yeşillik değerlerinde bir miktar azalma gözlemlenmesine rağmen, sarılık değeri bir miktar artmıştır. Depolama süresince yapılan SYA'nde KLA miktarının artması ve depolama süresinin uzaması koşullarında SYA'nde bir azalma meydana gelmiştir. Mikro-enkapsüle KLA kullanımının artması ile SYA değerlerinde bir miktar artma söz konusu olmuştur. Peroksit sayısı analizinde ise depolama süresince hem mikroenkapsüle KLA hem de doğrudan kullanılan KLA miktarının artması ile bir miktar artma gözlemlenmiştir. Bir diğer oksidasyon analizi olan malonaldehit analizinde ise KLA kullanımı ile çok az bir miktarda artan TBA sayısı depolama süresince önemli bir değişime uğramamıştır. Bu etkiye mikro-enkapsüle KLA içeren margarinlerde de rastlanılmıştır. Karakterizasyon analizlerinde FT-IR analizi sonucu KLA kullanımına bağlı olarak  $984\text{cm}^{-1}$ 'de yer alan bandın trans, trans KLA izomeri

olduğu 947 cm<sup>1</sup>'deki bandın ise cis, trans KLA izomerleri tarafından üretildiği belirlenmiştir. XRD analizinde margarinlerde istenilen β kristal formun %1, 2,5 ve 5 oranlarında KLA içeren margarinlerde yaklaşık olarak %35 β ve %65 β kristal formu belirlenmiştir. Margarin içerisinde KLA'nın artışıyla beraber (%7,5 ve 10) β kristal formun β kristal formuna dönüştüğü tespit edilmiştir. Mikro-enkapsüle KLA kullanımının artması sonucu β kristal formunda artış belirlenmiştir. XRD analizi sonucunda KLA içeren margarinlerde KLA miktarının artması ile kütle değişiminin başladığı sıcaklıkta 307,6 °C'den 300,9 °C'ye azalma gözlemlenmiştir. Mikro-enkapsüle KLA'nın kullanımının artması sonucu kütle değişimi başlangıç sıcaklığı 322,2 °C'den 303,8 °C'ye azalma gözlenmiştir.

Sonuç olarak depolama süresince yapılan analizler sonucunda depolama koşullarına uygunluk göstermesi, oksidasyon analizlerinde margarinlerde olumlu etkiler yapması, tekstürel analizlerde kontrol örneklerine kıyasla dokusal olarak daha iyi yapı sağlaması ve ayrıca karakterizasyon analizlerinde tespit edilen olumlu özellikler sonucunda margarin üretiminde KLA kullanılmasının son ürüne pozitif etkileri tespit edilmiştir. Hem son ürünlerdeki başarılı etkileri hem de sağlık üzerindeki bilinen katkılarından dolayı KLA'nın gıdalar üzerinde kullanımı araştırılması gereken bir konudur.

## KAYNAKLAR

Adlof, R. O., Duval, S. and Emken, E. A., "Biosynthesis of conjugated linoleic acid in humans", *Lipids*, 35 (2), 131-135, 2000.

Akalın, A.S., Tokuşoğlu, Ö., Gönç, S. and Aycan, Ş., "Occurrence of Conjugated Linoleic Acid in Probiotic Yoghurts Fortificated Fructooligosaccharide (FOS) ", *International Dairy Journal*, 12-16, 2003.

Akoh, C.C., " Structured lipids", *CRC Press*, 894-925, 2002.

Akoh, C.C. and Min, D.B., "Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology", *CRC Press*, 2008.

Alaşalvar, H., Erinç, H., Salur, F. and Özbey, A., "Production of Conjugated Linoleic Acid by Microwave Assisted and Ultrasound Assisted Alkali Isomerization: Effects of Microwave Power and Ultrasound Amplitude", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2019.

Allen, R.R., "Hydrogenation Bailey's Industrial oil and Fat Products", 4th ed, *Jhon Wiley & Sons*, 1-90, 1982.

AOCS., "Official Methods and Recommended Practices", *American Oil Chemists' Society*, 5, 2-93, 1998.

Aydın, R., "Conjugated linoleic acid: chemical structure, sources and biological properties", *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* 29(2), 189-195, 2005.

Babayan, V.K., "Medium chain triglycerides and structured lipids", *Lipids*, 22 (6), 417-420, 1987.

Bakır, N., "Fındık Yağının Enzimatik Olarak Konjuge Linoleik Asit ile Zenginleştirilmesi ve Fonksiyonel (Yapılandırılmış) Yağ Eldesi", Yüksek Lisans Tezi, **İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, s.15, 2005.

Banni, S., "Conjugated linoleic acid metabolism", **Lipidology**, 13(3), 261-266, 2002.

Başoğlu, F., "Yağların Hidrojenasyon ve Margarin Üretim Teknolojisi", **U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Ders Notları, 116, 2001.

Bauman, D.E., Baumgard, L.H., Corl, B.A. and Griinari, J.M., "Biosynthesis of conjugated linoleic acid in ruminants<sup>1</sup>", **Journal of Animal Science**, 77(1), 1-15, 2000.

Baysal, A., "Beslenme Teknolojisi", **Ege Üniversitesi Yayınları**, Yayın No:211, İzmir, 1983.

Beppu, F., Hosokawa, M., Tanaka, L., Kohno, H., Tanaka, T. and Miyashita, K., "Potent inhibitory effect of *trans*-9, *trans*-11 isomer of conjugated linoleic acid on the growth of human colon cancer cells", **The Journal of Nutritional Biochemistry**, 17(12), 830-836, 2006.

Berdeaux, O., Christie, W.W., Gunstone F.D. and Sebedio J.L., "Large Scale Synthesis of Methyl *cis*-9,*trans*-11-Octadecadienoate from Methyl Ricinoleate", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 74(8), 1011-1015, 1997.

Bhattacharya, A., Banu, J., Rahman, M., Causey, J. and Fernandes, G., "Biological Effects of Conjugated Linoleic Acids in Health and Disease", **The Journal of Nutritional Biochemistry**, 17(12), 789-810, 2006.

Blankson, H., Stakkestad, J.A., Fagertun, H., Thom, E., Wadstein, J. and Gudmundsen, O., "Conjugated linoleic acid reduces body fat mass in overweight and obese humans", **The Journal of Nutrition**, 130(12), 2943-2948, 2000.

Bockisch, M., "Fats and Oils Handbook Champaign", **American Oil Chemists' Society Press**, 838, 1998.

Bölükbaşı, S.C., "Effect of dietary conjugated linoleic acid (CLA) on broiler performance, serum lipoprotein content, muscle fatty acid composition and meat quality during refrigerated storage", *British Poultry Science*, 47(4), 470-476, 2006.

Campbell, W., Drake, M.A. and Larick, D.K., "The impact of fortification with conjugated linoleic acid (CLA) on the quality of fluid milk", *Journal of Dairy Science*, 86(1), 43-51, 2003.

Chamruspollert, M. and Sell, J.L., "Transfer of dietary conjugated linoleic acid to egg yolks of chickens", *Poultry Science*, 78(8), 1138-1150, 1999.

Cherian, G., Goeger, M.P. and Ahn, D.U., "Dietary conjugated linoleic acid with fish oil alters yolk n-3 and trans fatty acid content and volatile compounds in raw, cooked, and irradiated eggs", *Poultry Science*, 81(10), 1571-1577, 2002.

Chin, S.F., Liu, W., Storkson, J.M., Ha, Y.L. and Pariza, M.W., "Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anticarcinogens", *Journal of Food Composition and Analysis*, 5(3) 185-197, 1992.

Christy, A.A. and Egeberg, P. K., "Ostensen, E. T. Simultaneous quantitative determination of isolated trans fatty acids and conjugated linoleic acids in oils and fats by chemometric analysis of the infrared profiles", *Vibrational Spectroscopy*, 33(1-2), 37-48, 2003.

Christie, W.W., "The preparation of derivatives of fatty acids. Ch. 4 in Gas Chromatography and Lipids: A Practical Guide", *Oily Press*, 65-68, 1989.

Chrysam, M.M., "Table Spreads And Shortenings" *Bailey's Industrial Oil And Fat Products*, 41-125, 1985.

Cook, M.E., Miller, C.C., Park, Y. and Pariza, M., "Immune modulation by altered nutrient metabolism: nutritional control of immune-induced growth depression", *Poultry Science*, 72(7), 1301-1305, 1993.

Cook, M.E. and Pariza, M., "The Role of Conjugated Linoleic Acid (CLA) In Health", *International Dairy Journal*, 8(5-6), 459-462, 1998.

Czerniak, A.S., Karlovits, G., Lach, M. and Szlyk E., "X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of b0 to b transitions in fat mixtures", *Food Chemistry*, 92, 133-141, 2005.

Çelebi, Ş. ve Kaya, A., "Konjuge Linoleik Asitin Biyolojik Özellikleri ve Hayvansal Ürünlerde Miktarını Artırmaya Yönelik Bazı Çalışmalar", *Hayvansal Üretim*, 49(1), 62-68, 2008.

Çelik, S. ve Demirel, M., "İnsan ve Hayvan Sağlığı Bakımından Omega Yağ Asitleri ve Konjuge Linoleik Asitin Önemi", *Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1) 25-35, 2004.

Çelik, E.T., "Enzimatik interesterifikasyon yöntemi ile geliştirilen zeytinyağı bazlı yağ ürünlerinin kek ve bisküvi üretiminde kullanılması", Yüksek Lisans Tezi, *H.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 69, 2012.

Çelik, L., "Kanatlı hayvanların beslenmesinde verim artışı sağlayıcı ve ürün kalitesini iyileştirici doğal-organik etkil maddeler", *Yem Magazin*, 47, 51-55, 2007.

Çengel, A., "Kahvaltılık ve Sıvı Margarinlerin Bazı Kimyasal Özelliklerinin Saptanması üzerine bir araştırma", Yüksek Lisans Tezi, *U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa, s.16, 2002.

De Deckere, E.A., Van Amelsvoort, J.M., McNeill, G.P. and Jones, P., "Effects of conjugated linoleic acid (CLA) isomers on lipid levels and peroxisome proliferation in the hamster", *British Journal of Nutrition*, 82(4), 309-317, 1999.

DeLany, J.P., Blohm, F., Truett, A.A., Scimeca, J.A. and West, D.B., "Conjugated linoleic acid rapidly reduces body fat content in mice without affecting energy intake", *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology* 276(4), 1172-1179, 1999.

Delamarre, S. and Batt, C.A., "Food Microbiology", *Academic Press*, 16(4), 327-333, 1999.

Demirci, F., "Trioleinin Enzimatik Asidolizi ile Düşük Kalorili Yapılandırılmış Lipidlerin Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s.14, 2005.

D'Souza, V., Deman, J.M. and Deman. L., "Chemical and Physical Properties of the Solid Fats in Commercial Soft Margarines", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(12)1198-1205, 1992.

Du, M. and Ahn, D.U., "Effect of dietary conjugated linoleic acid on the growth rate of live birds and on the abdominal fat content and quality of broiler meat", *Poultry Science* 81(3), 428-433, 2002.

Eroşkun, H., Uğuz, Ş. ve Kıralan, M., "Konjuge Linoleik Asit", *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 19, 42-45, 2005.

Fasina, O.O., Craig-Schmidt, M., Colley, Z. and Halman, H., "Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition", *LWT- Food Science and Technology*, 41(8), 1501–1505, 2008.

Fomuso, L.B. and Akoh, C.C., "Enzymatic Modification of High- Laurate Canola to Produce Margarine Fat. J. Agric", *Food Chemistry*, 49 (9), 4482-4487, 2001.

Fritsche, J. and Steinhart, H., "Amounts of conjugated linoleic acid in German foods and evaluation of daily intake", *Zeitschrift Für Lebensmitteluntersuchung Und-Forschung A*, 206, 77-82, 1998.

Fritsche, J., Teter, B., Sehat, N., Roach, J.A.G., Mossoba, M.M., Ku, Y., Kramer, J.K.G., Adlof, R.O., Sampugna, J. and Yurawecz, M.P., "Determination of CLA isomers in human milk", *Inform*, 10(5), 1, 1999.

Gnädiga, S., Rickertb, R., Sébédioa, J.L. and Steinhartb, H., "Conjugated linoleic acid (CLA): physiological effects and production", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 56-61, 2001.

Goli, S.A.H., Sahri, M.M. and Kadivar, M., "Enzymatic interesterification of structured lipids containing conjugated linoleic acid with palm stearin for possible margarine production", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(12), 1102-1108, 2008.

Goli, S.A.H., Sahri, M.M., Kadivar, M. and Keramat, J., "The production of an experimental table margarine enriched with conjugated linoleic acid (CLA): physical properties", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(5), 453-458, 2009.

Greyt, W.D. and Huyghebaert, A., "Chemical and Pyhsicochemical Modification of Lipids, in Structural Modified Food Fats: Synthesis, Biochemistry and Use, 1-17, Ed. Christophe, A. B., *AOCS Press*, America, 1998.

Griinari, J.M. and Bauman, D.E., "Biosynthesis of conjugated linoleic acid and its incorporation into meat and milk in ruminants", *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research* 1(1), 180-200, 1999.

Gultemirina, M.L., Nieuwenhove, C.V., Chaia, A.P. and Apelia, M.C., "Physical and chemical characterization of eggs from Araucana hens of free ranged in Argentina", *The Journal of Organic Chemistry*, 97, 19-30, 2009.

Gültekin, M. ve Karaali, A., "Yemeklik Yağ Sanayinde Yenilikler", *Gıda Teknolojisi Dergisi*, 10, 46-48, 2006.

Gümüskesen, A., "Bitkisel Yağ Teknolojisi", *Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği Yayınları*, 133, 93-97, 1999.

Ha, Y.L., Grimm, N.K. and Pariza, M.W., "Anticarcinogens from fried ground beef: heat-altered derivatives of linoleic acid", *Carcinogenesis*, 8(12), 1881-1887, 1987.

Ha, Y.L., Storkson, J. and Pariza, M.W., "Inhibition of benzo (a) pyrene-induced mouse forestomach neoplasia by conjugated dienoic derivatives of linoleic acid", *Cancer Research*, 50(4), 1097-1101, 1990.

Ha, Y.L., Grimm, N.K., Pariza, W.M., "Newly recognised anticarcinogenesis fatty acids: identification and quantification in natural and processed cheeses", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, 75-81, 1998.

Hah, K.H., Yang, H.S., Hur, S.J., Moon, S.S., Ha, Y.L., Park, G.B. and Joo, S.T., "Effect of substituted conjugated linoleic acid for fat on meat qualities, lipid oxidation and residual nitrite content in emulsion-type sausage", *Asian Australasian Journal of Animal Sciences*, 19(5), 744-750, 2006.

Hodate, Y., Ueno, S., Yano, J., Katsuragi, T., Tezuka, Y., Tagawa, T. and Sato, K., "Ultrasonic velocity measurement of crystallization rates of palm oil in oil-water emulsions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 128(1-3), 217-224, 1997.

Hornero-Méndez, D., Pérez-Gálvez, A. and Mínguez-Mosquera MI., "A rapid spectrophotometric method for the determination of peroxide value in food lipids with high carotenoid content", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 1151-1155, 2001.

Huang, Y., Yanagita, T., Nagao, K. and Koba, K., "Biological effects of conjugated linoleic acid, In: Fatty Acids in Foods and Their Health Implications", *CRC Press*, Boca Raton, Florida, USA, 2008.

Hur, S.J., Park, G.B. and Joo, S.T., "Biological activities of conjugated linoleic acid and effects of CLA on animal products", *Livestock Science*, 110, 221-229, 2007.

Hwangbo, J., Kim, J.H., Lee, B.S., Kang, S.W., Chang, J., Bae, H., Lee, M.S., Kim, Y. J. and Choi, N., "Increasing content of healthy fatty acids in egg yolk of laying hens by cheese byproduct", *Asian Australasian Journal Of Animal Sciences*, 19(3), 444-449, 2006.

Ip, C., Carter, C.A. and Ip, M.M., "Requirement of essential fatty acid for mammary tumorigenesis in the rat", *Cancer Research*, 45(5), 1997-2001, 1985,

Ip, C., Chin, S. F., Scimeca, J. A. and Pariza, M. W., "Mammary cancer prevention by conjugated dienoic derivative of linoleic acid", *Cancer Research* 51(22), 6118-6124, 1991.

Ip, C., Scimeca, J.A. and Thompson, H., "Effect of timing and duration of dietary conjugated linoleic acid on mammary cancer prevention", *Nutrition and Cancer*, 24(3), 241-247, 1995.

Ip, C., Singh, M., Thompson, H.J., Scimeca, J.A., "Conjugated linoleic acid suppresses mammary carcinogenesis and proliferative activity of the mammary gland in the rat" *Cancer Research*, 54, 1212-1215, 1994.

Iwasaki, Y. and Yamane, T., "Enzymatic Synthesis of Structured Lipids", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 10, 129-140, 2000.

İnanç, N., "Konjuge linoleik asit: obezitede etkileri", *Sağlık Bilimleri Dergisi*, 5(2), 37-41, 2006.

Jain, V.P. and Proctor, A., "Production of conjugated linoleic acid-rich potato chips", *Journal of Food Science*, 72(1), S075-S078, 2007.

Jenson, R.C., "The composition of bovine milk lipid", *Journal Dairy Science*, 85, 295-350, 2002.

Ju, J. W., and Jung, M.Y., "Formation of Conjugated Linoleic Acids in Soybean Oil during Hydrogenation with a Nickel Catalyst As Affected by Sulfur Addition", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3144-3149, 2001.

Kayahan, M., "Lipidler", İ.Saldamlı(Editör), Gıda Kimyası, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 107-191, 1998.

Kayahan, M., "Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri", *Metu Press*, Ankara, 249, 2002.

Kepler, C.R., Hirons, K.P., McNeill, J.J. and Tove, S.B., "Intermediates and products of the biohydrogenation of linoleic acid by butyrvibrio fibrisolvens", *Journal of Biological Chemistry*, 241(6), 1350-1354, 1966.

Keskin, H. ve Erkmen, G., "Besin Kimyası" c. 1, *Güray Matbaacılık Tic. Ltd. Şti.*, İstanbul, 1987.

Keim, N. L., Conjugated linoleic acid and body composition, In: Advances in Conjugated Linoleic Acid Research, *American Oil Chemists Society Press*, Champaign, Illinois, USA, 2003.

Khanal, R.C., "Potential health benefits of conjugated linoleic acid (CLA): A review", *Asian Australasian Journal of Animal Sciences* 17(9), 1315-1328, 2004.

Kung, F.C. and Yang, M.C., "Effect of Conjugated Linoleic Acid Immobilization on the Hemocompatibility of Cellulose Acetate Membrane", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 47(1), 36-42, 2006.

Kim, Y.J. and Liu, R.H., "Selective increase in conjugated linoleic acid in milk fat by crystallization", *Journal Food Science*, 64, 792-795, 1999.

Laso, N., Brugué, E., Vidal, J., Ros, E., Arnaiz, JA and Carné, X., "Effects of milk supplementation with conjugated linoleic acid (isomers cis9, trans-11 and trans-10, cis-12) on body composition and metabolic syndrome components", *British Journal of Nutrition*, 98(4):860-7, 2007.

Lavillonniere, F., Martin, J.C., Bougnoux, P. and Sebedio, J.L., "Analysis of Conjugated Linoleic Acid Isomer and Content in French Cheeses", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 75(3), 343-352, 1998.

Lee, H. Y., Park, J. H., Seok, S. H., Baek, M. W., Kim, D. J., Lee, K. E., Paek, K. S., Lee, Y. and Park, J. H., "Human originated bacteria, *Lactobacillus rhamnosus* PL60, produce conjugated linoleic acid and show anti-obesity effects in diet-induced obese mice", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular and Cell Biology of Lipids* 1761(7), 736-744, 2006.

Lee, J.S., Song, Y.B., Lee, J.Y., Kim, M.K., Jun, S.J. and Lee, H.G., "Optimization and oxidative stability of the microencapsulated conjugated linoleic acid", *International Journal of Biological Macromolecules*, 45(4), 348-351, 2009.

Lee, K.N., Kritchevsky, D. and Parizaa, M.W., "Conjugated linoleic acid and atherosclerosis in rabbits", *Atherosclerosis* 108(1), 19-25, 1994.

Lee, K.T. and Akoh, C.C., "Characterization of Enzymatically Synthesized Structured lipids Containing Eicosapentaenoic, Docosahexaenoic, and Caprylic Acids, Journal of the American Oil Chemists" *Society*, 75(4), 495-499, 1998.

Lin, H., Bolyston, T.D., Chang, M.J., Luedecke, L.O. and Shultz, T.D., "Survey of the Conjugated Linoleic Acid Contents of Dairy Products", *Journal of Dairy Science*, 78(11), 2358-2365, 1995.

Lin, H., Bolyston, T.D., Luedecke, L.O. and Shultz, T.D., "Conjugated Linoleic Acid Content of Cheddar-type Cheeses as Affected by Processing", *Journal of Food Science*, 64(5), 874-878, 1999.

Lin, H., Boylston, T.D., Luedecke, L.O. and Shultz, T.D., "Factor Affecting the Conjugated Linoleic Acid Content of Cheddar Cheese", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(3), 801-807, 1998.

Liu, Y., Meng, Z., Zhang, F., Shan, L. and Wang, X., "Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oil-based margarines". *European Food Research and Technology*, 230(5), 759767, 2010.

Marangoni, F. and Poli, A., "Phytosterols and cardiovascular health", *Pharmacological Research*, 61, 193–199, 2010.

Mayfield, S., Van de Walle, D., Delbaere, C., Shinn, S. E., Proctor, A., Dewettinck, K. and Patel, A., "CLA Rich Chocolate Bar and Chocolate Paste Production and Characterization", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(11-12), 1633-1642, 2015a.

Mayfield, S., Proctor, A., Shinn, S. E., Dewettinck, K. and Patel, A. R., "CLA rich soy oil shortening production and characterization", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(9), 1267-1275, 2015b.

Miller, C.C., Park, Y. M. W.P., Pariza, M.W. and Cook, M.E., "Feeding conjugated linoleic acid to animals partially overcomes catabolic responses due to endotoxin injection", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 198(3), 1107-1112, 1994.

Mir, Z., Goonewardene, L.A., Okine, E., Jaegar, S. and Scheer, H.D., "Effect of feeding canola oil on constituents, conjugated linoleic acid (CLA) and long chain fatty acids in goats milk", *Small Ruminant Research*, 33(2), 137-143, 1999.

Miskandar, M.S., Man, Y.C., Yusoff, M.S.A. and Rahman, R.A., "Effect of scraped-surface tube cooler temperatures on the physical properties of palm oil margarine", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79, 931–936, 2002.

Miskandar, M.S., Man, Y.C., Yusoff, M.S.A. and Rahman, RA., "Effect of flow rates on the storage properties of palm oil-based margarine", *Journal Food Lipids*, 11, 1–13, 2004.

Mulvihill, B., "Ruminant meat as a source of conjugated linoleic acid", *Nutrition Bulletin*, 26, 295-299, 2001.

Nair, S.S.D., Leitch, J.W., Falconer, J. and Garg, M.L., "Prevention of cardiac arrhythmia by dietary (n-3) polyunsaturated fatty acids and their mechanism of action", *The Journal of Nutrition*, 127, 383–393, 1997.

Nicolosi, R.J., Rogers, E.J., Kritchevsky, D., Scimeca, J.A. and Huth, P.J., "Dietary conjugated linoleic acid reduces plasma lipoproteins and early aortic atherosclerosis in hypercholesterolemic hamsters", *Artery* 22(5), 266-277, 1997.

NRC., "Carcinogens and Anticarcinogens in the Human Diet", *National Academy Press*, Washington, D C, 1996.

O'Brien, R.D., "Fats and Oils: Formulating and Processing For Applications", **CRC press**, Boca Raton (FL): 592, 2004.

Pariza, M.W. and Hargraves, W.A., "A beef-derived mutagenesis modulator inhibits initiation of mouse epidermal tumors by 7,12-dimethylbenz [a] anthracene", *Carcinogenesis*, 6(4), 591-593, 1985.

Pariza, M.W., Park, Y. and Cook, M.E., "The biologically active isomers of conjugated linoleic acid", *Progress in Lipid Research*, 40, 283-298, 2001.

Park, Y., Albright, K.J., Liu, W., Storkson, J.M., Cook, M.E. and Pariza, M.W., "Effect of conjugated linoleic acid on body composition in mice", *Lipids*, 32(8), 853-858, 1997.

Raes, K., Balcaen, A., Claeys, E., De Smet, S. and Demeyer, D., "Effect of duration of feeding diets rich in n-3 PUFA to Belgian blue double-muscled young bulls, on the incorporation of long-chain n-3 and n-6 PUFA in the phospholipids and triglycerides of the longissimus thoracis", *The 48<sup>th</sup> International Congress of Meat Science and Technology*, Rome, 724-725, 25-30 August, 2002.

Rainer, L. and Heiss, C.J., "Conjugated Linoleic Acid: Health Implications And Effects On Body Composition", *Journal of The American Dietetic Association*, 104(6), 963-968, 2004.

Reddy, S.Y. and Jeyarani, T., "Trans Free Bakery Shortenings from Mango Kernel and Mahua Fats by Fractionation and Blending", *Journal American Oil Chemist's Society*, 78 (6), 640, 2001.

Riserus, A. and Brisman, K., " Treatment with dietary trans 10 cis 12 conjugated linoleic acid causes isomer-specific insulin resistance in obese men with the Metabolic Syndrome", *Diabetes Care*, 25(9), 1516-1521, 2002.

Ritzenthaler, K.L, McGuire, M.K., Falen, R., Shultz, T.D., Dasgupta, N. and McGuire, M.A., "Estimation of conjugated linoleic acid intake by written dietary assessment methodologies underestimates actual intake evaluated by food duplicate methodology", *The Journal of Nutrition*, 131(5), 1548-54, 2001.

Rossell, J.B. and Pritchard, J.L.R., "Analysis of Oil Seeds, Fats and Fatty Foods", *Elsevier*, London, 423-441, 1991.

Ruan, C.M., and Proctor, A., "Physicochemical properties of conjugated linoleic acid-rich soy oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 49-54, 2014.

Ryder, J.W., Portocarrero, C.P., Song, X.M., Cui, L., Yu, M., Combatsiaris, T., Galuska, D., Bauman, D.E., Barbano, D.M. and Charron, M.J., "Isomer-specific antidiabetic properties of conjugated linoleic acid: improved glucose tolerance, skeletal muscle insulin action, and UCP-2 gene expression", *Diabetes* 50(5), 1149-1157, 2001.

Saebo, A., "Commercial Synthesis of Conjugated Linoleate", *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, 2, 101-121, 2003.

Schmid, A., Collomb, M., Sieber, R. and Bee, G., "Conjugated linoleic acid in meat and meat products: a review", *Meat Science*, 73, 29-41, 2006.

Schwitzer, M.K., "Margarine and Other Food Fats, Interscience Publishers", Inc., New York, 385, 1955.

Sehat, N., Rickert, R., Mossoba, M.M., Kramer, J.K.G., Yurawecz, M.P. and Roach, J.A.G., "Improved separation of conjugated fatty acid methyl esters by silver ion-high-performance liquid chromatography", *Lipids*, 34(4), 407-412, 1999.

Senanayake, S.P.J.N. and Shadidi, F., "Modification of fats and oils via chemical and enzymatic methods", *Industrial oil and fat products*, 556-584, 2005.

Shah, U., Patel, A.R., Van de Walle, D., Rajarethinem, P.S., Proctor, A., and Dewettinck, K., "CLA rich soy oil margarine production and characterization", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(2), 309-316, 2014.

Song, H. J., Grant, I., Rotondo, D., Mohede, I., Sattar, N. and Heys, S. D., "Effect of CLA Supplementation on Immune Function in Young Healthy Volunteers", *European Journal of Clinical Nutrition*, 59, 508-517, 2005.

Sopelana, P., Arizabaleta, I., Ibargoitia, M.L. and Guillén, M.D., "Characterisation of the lipidic components of margarines by 1 H Nuclear Magnetic Resonance", *Food Chemistry*, 141(4), 3357-3364, 2013.

Şahin, N., Özçelik, B., Karaali, A., "Peynir Ürünlerinde Konjuge Linoleik Asit Miktarı ve Sağlık Üzerine Etkileri", *Süt Endüstrisinde Yeni Eğilimler Sempozyumu*, İzmir, 22-23 Mayıs 2003, 29-34, 2003.

Tan, C.P and Man Y.C., "Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: I. Effects of heating rate variation", *Phytochemical Analysis: An International Journal of Plant Chemical and Biochemical Techniques*, 13:129–141, 2002.

Terpstra, H.M., "Effect of conjugated linoleic acid on body composition and plasma lipids in humans: an overview of the literature", *The American Journal of Clinical Nutrition*, 79(3), 352-361, 2004.

Thom, E., Wadstein, J. and Gudmundsen O., "Conjugated linoleic acid reduces body fat in healthy exercising humans", *Journal of International Medicine Research*, 29, 392-6, 2001.

Tokuşoğlu, Ö., Akalın, S. ve Gönç, S., "Kapiler Gaz Kromotografik yöntemle Peynirlerde Konjuge Linoleik Asit (CLA, C18:2; cis-9,trans-11; trans10, cis-12 Oktadekadienoik Asit) Miktarlarının Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma", *Süt Endüstrisinde Yeni Eğilimler Sempozyumu*, İzmir, 22-23 Mayıs, 303-309, 2003.

Tricon, S., Burdge, G. C., Kew, S., Banerjee, T., Russell, J. J., Jones, E. L. and Calder, P. C., "Opposing effects of cis-9, trans-11 and trans-10, cis-12 conjugated linoleic acid on blood lipids in healthy humans", *The American Journal of Clinical Nutrition* 80(3), 614-620, 2004.

Turhaner, K. ve Özdoğan, Ö., "Konjuge linoleik asitlerin hayvan beslemedeki yeri", *Hasad Hayvancılık Dergisi*, 22(263): 46-51, 2007.

Turuni, M.E. and Martin, J.C., "Sources, Functions and Analysis of Conjugated Linoleic Acid and Its Metabolites, in Structured and Modified Lipids", *Marcel Dekker Inc.*, New York, 251-278, 2001.

Tüfenk, R., "İnteresterifiye Edilmiş Pamuk ve Zeytin Yağlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Ortamındaki Tokoferol ve Karoten İçerikleri ve Oksidatif Stabilitelerinin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Y.Y.Ü Fenbilimleri Enstitüsü*, Van, s.11, 2008.

Wahle, K.W.J., Heys, S.D. and Rotondo, D., "Conjugated linoleic acids: are they beneficial or detrimental to health", *Lipid Research*, 43, 553-587, 2004.

Watkins, B.A. and Li, Y., "Conjugated Linoleic Acid: Nutrition And Biology, in Food Lipids Chemistry, Nutrition And Biotechnology", *Food Lipids*, 637-661, 2002.

West, D.B., Delany, J.P., Camet, P.M., Blohm, F., Truett, A.A. and Scimeca, J., "Effects of conjugated linoleic acid on body fat and energy metabolism in the mouse", *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology* 275(3), R667-R672, 1998.

Whigham, L.D., Cook, M.E. and Atkinson, R.L., "Conjugated Linoleic Acid: Implications For Human Health", *Pharmacological Research*, 42(6), 503-510, 2000.

Willis, W.M. and Marangoni, A.G., "Enzymatic Interesterification, in Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biology", *Marcel Dekker*, New York, 839-875, 2002.

Xu, X., Fumoso, L.B., and Akoh, C.C., "Modification of Medhaden Oil by Enzymatic Acidolysis to Produce Structured Lipids: Optimization by Response Surface Design In A Packed Bed Reactor", *Journal Of The American Oil Chemists' Society*, 77(2), 171-176, 2000.

van den Berg, Jeroen, J.M., Cook, N. and Tribble D., "Reinvestigation of the antioxidant properties of conjugated linoleic acid", *Lipids* 30(7), 599–605, 1995

Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A. and Tegou E., "Applications of Fourier Transform-Infrared Spectroscopy to Edible Oils", *Analytica Chimica Acta*, 573–574, 459–465, 2006.

Yang, L., Leung, L.K., Huang, Y. and Chen Z., "Oxidative stability of conjugated linoleic acid isomers", *Journal Agric Food Chemistry*, 48, 3072–3076, 2000.

Yang, T., Fruekilde, M.B. and Xu, X., "Suppression of Acyl Migration in Enzymatic Production of Structured Lipids Through Temperature Programming", *Food Chemistry*, 92(1), 101-107, 2005.

Yazıcıoğlu, T., "Yemeklik Yağ Teknolojisi", *U.Ü, Ziraat Fakültesi*, Ders Notları, Bursa, 65-81, 1988.

Yemişcioğlu, F. ve Gümüşkesen, A. S., "Enzimatik İnteresterifikasyon İşleminin Yağın Bazı Özellikleri Üzerine Etkisi", *Dünya Gıda Dergisi*, 8, 62-65, 2006.

Yettella, R.R., Castrodale, C. and Proctor, A., "Oxidative stability of conjugated linoleic acid rich soy oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(4), 685-693, 2012.

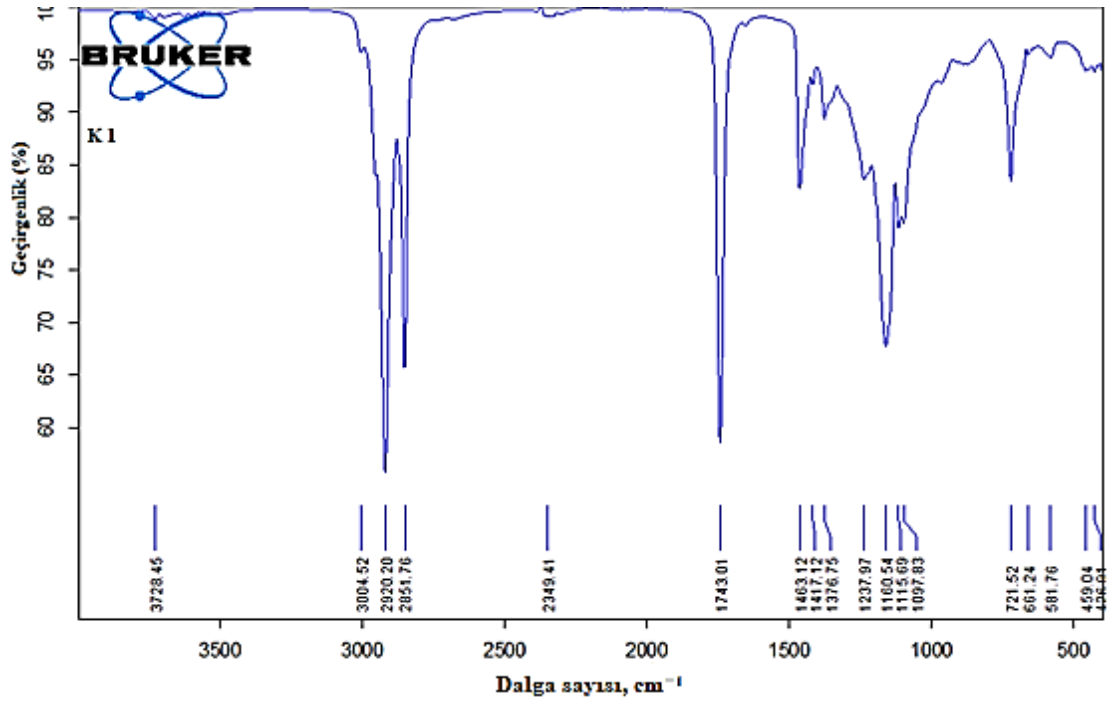
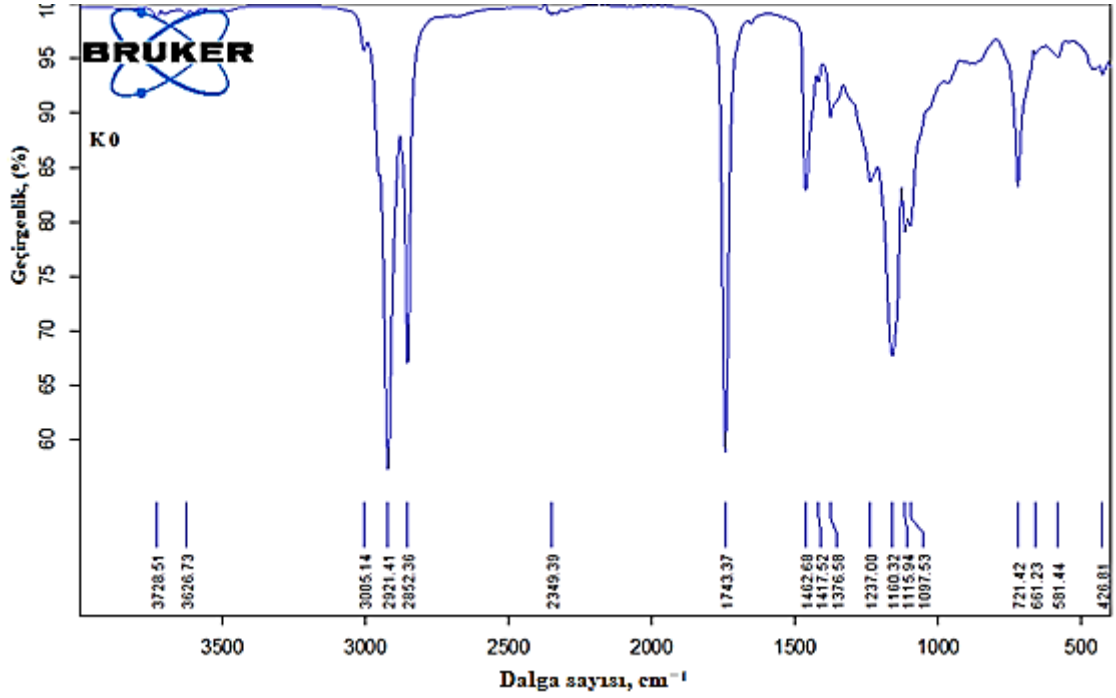
Zeitoun, M.A.M., Neff, W.E., List, G.R. and Mounts, T.L., "Physical Properties of İnteresterified Fat Blends", *Journal of American Oil Chemists Soceity*, 70, 467-471, 1993.

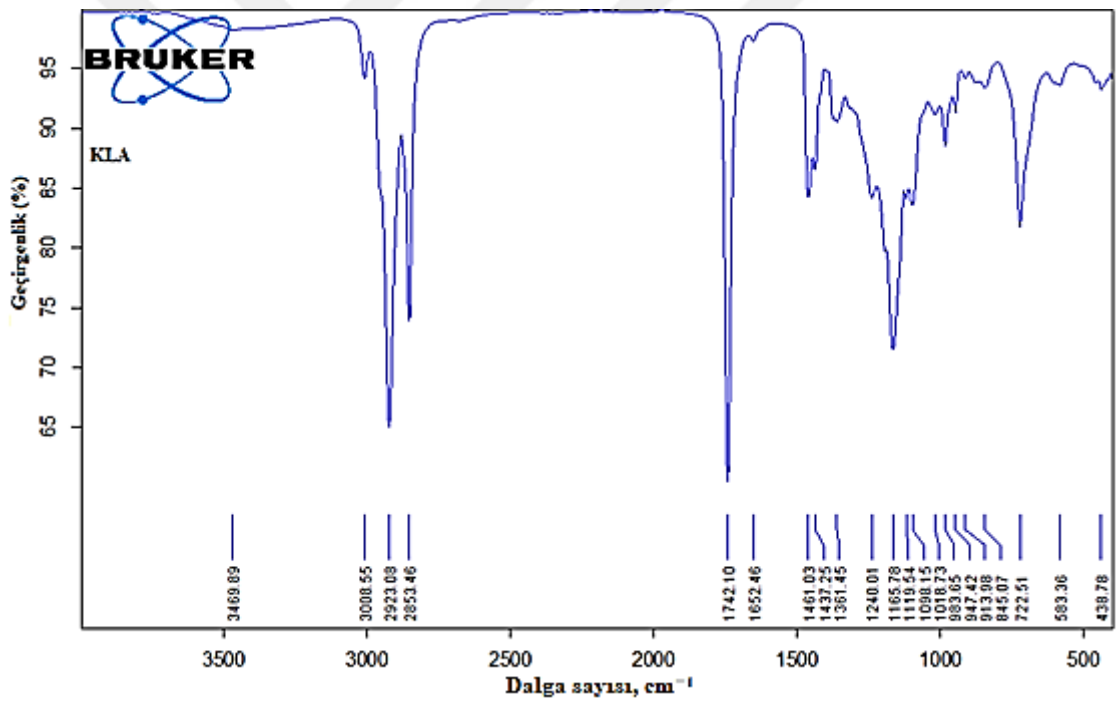
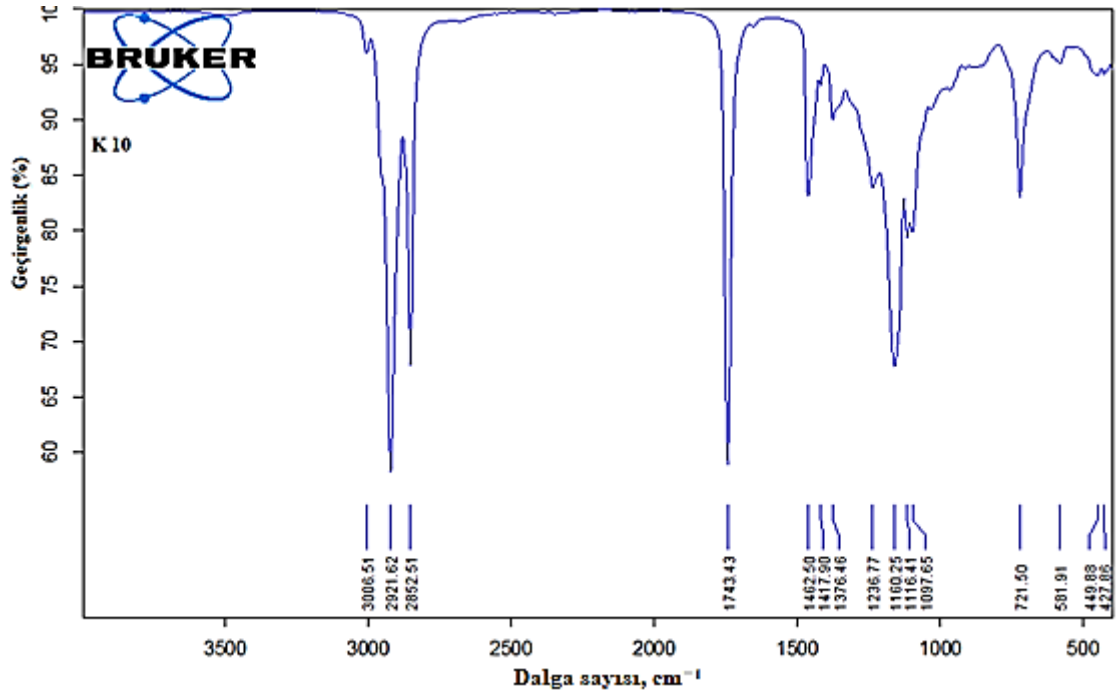
Zhang, A. and Chen Z., "Oxidative stability of conjugated linoleic acids relative to other polyunsaturated fatty acids", *Journal of American Oil Chemists Soceity*, 74:1611-1613, 1997.

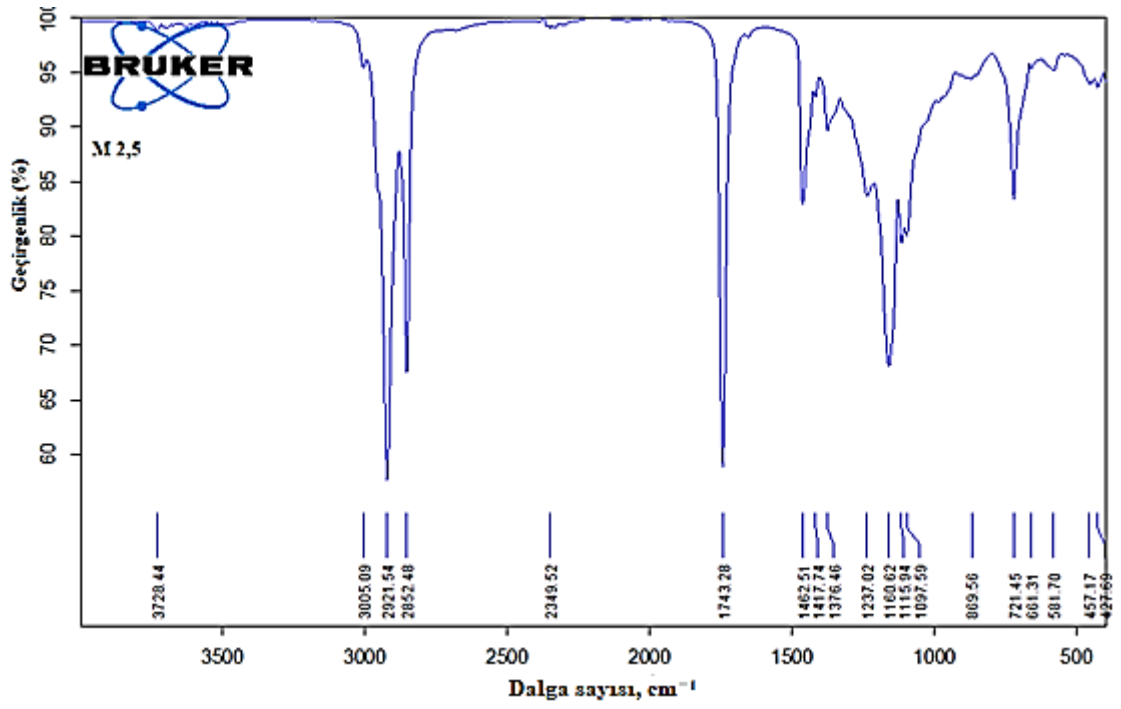
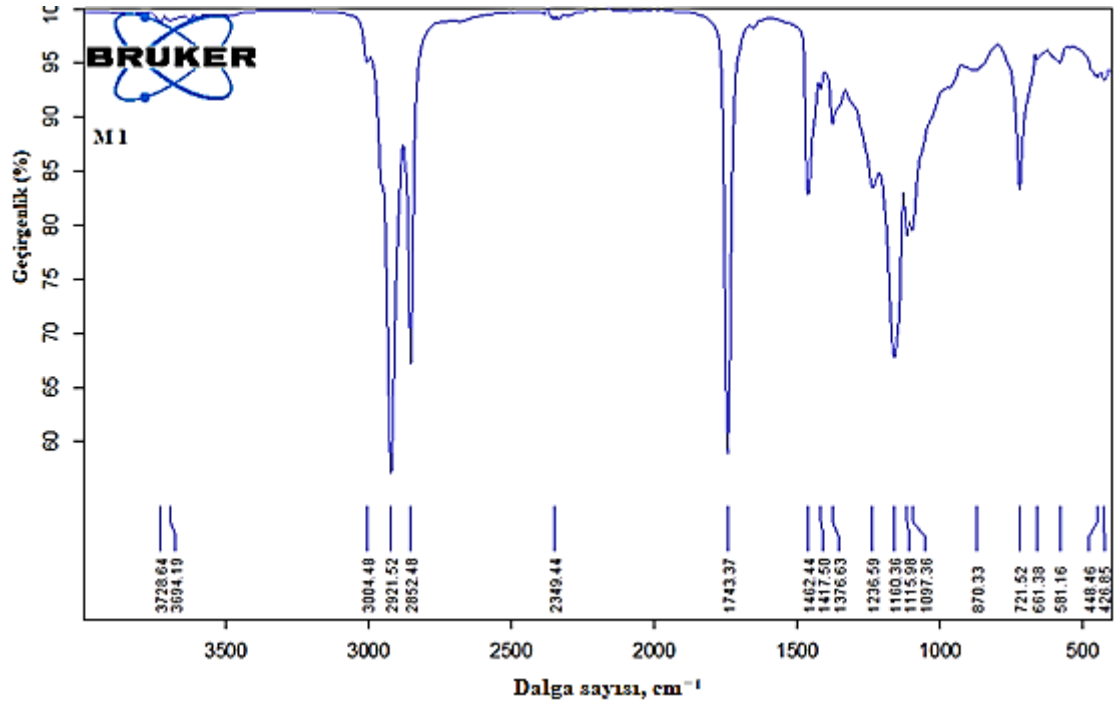
Zlatanov, S., Laskaridis, K., Feist, C., and Sagredos, A., "CLA Content and Fatty Acid Composition of Greek Feta And Hard Cheeses", *Food Chemistry*, 78, 471-477, 2002.

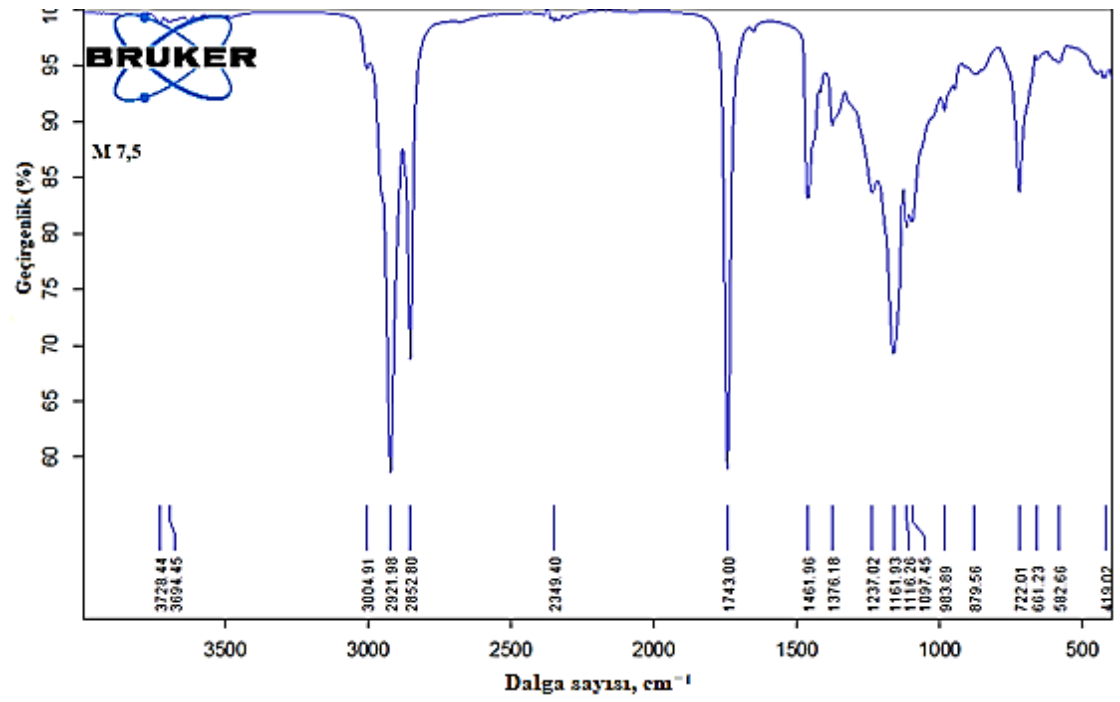
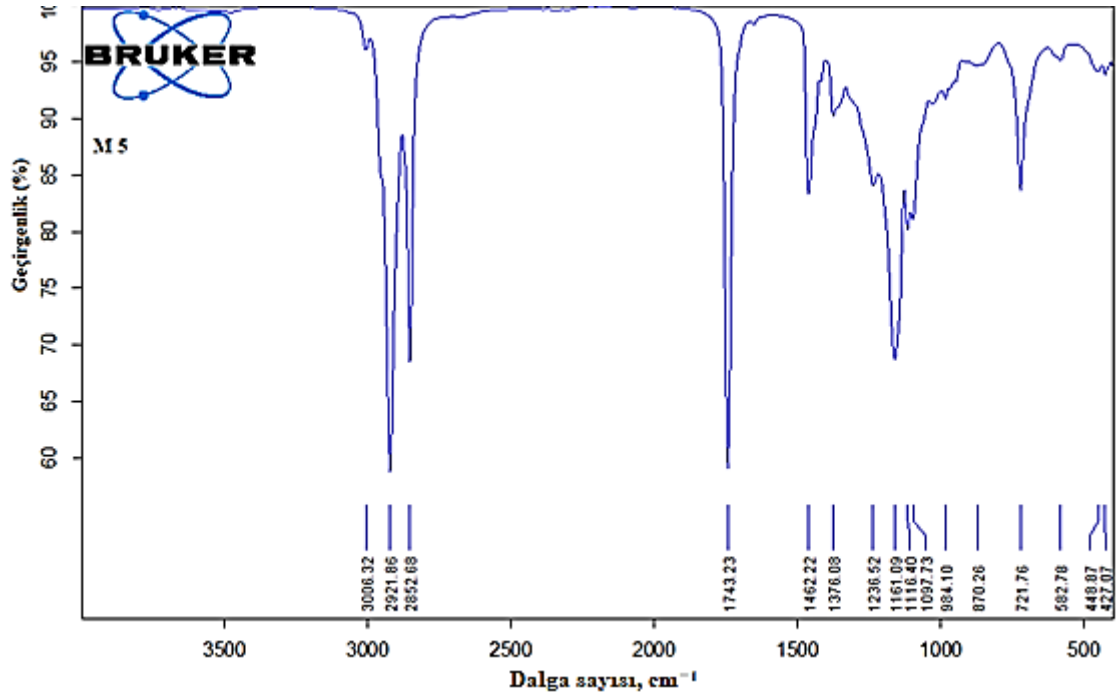
## EKLER

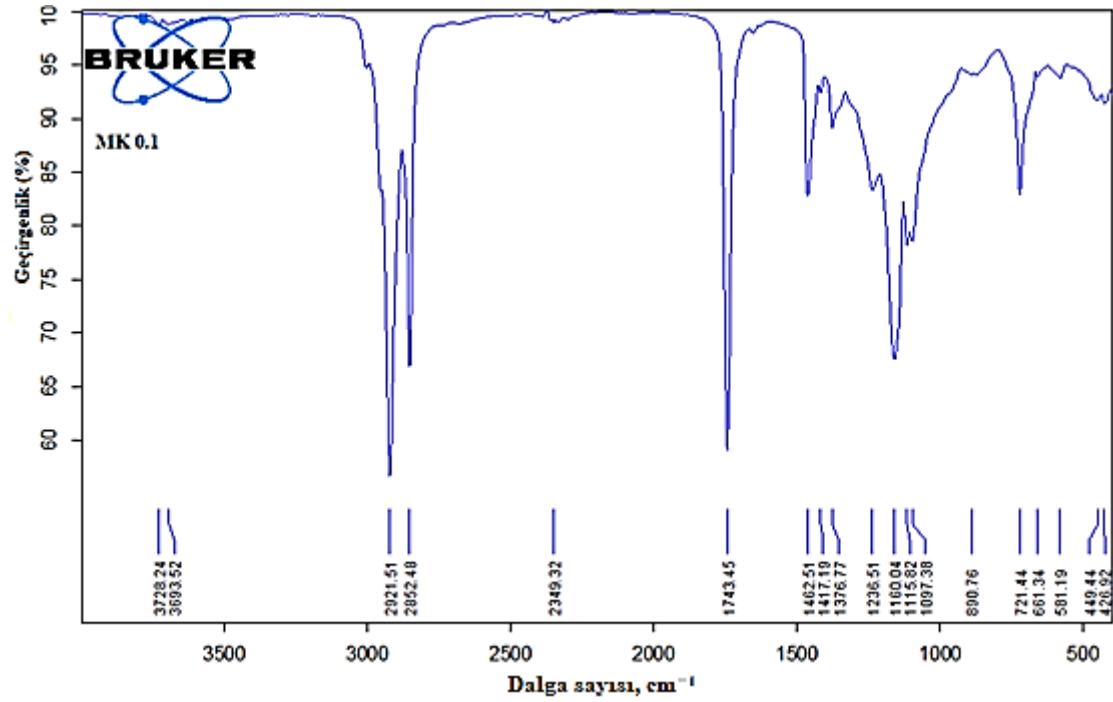
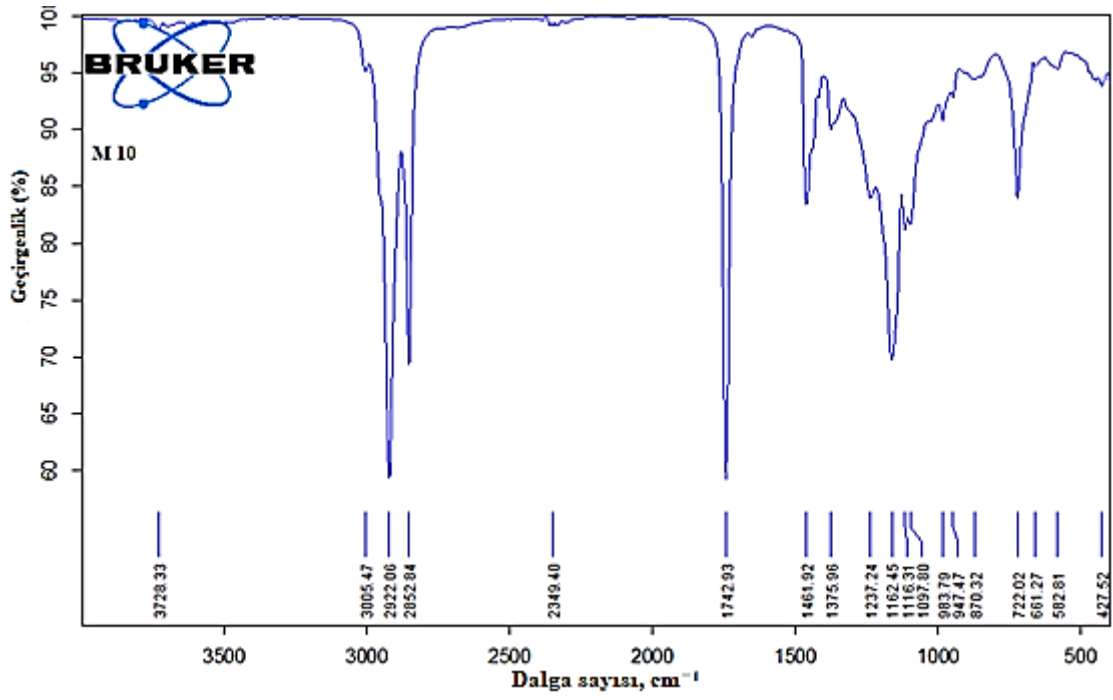
Ek A- Çalışma kapsamında üretilen margarinlere ait FT-IR spektrumları

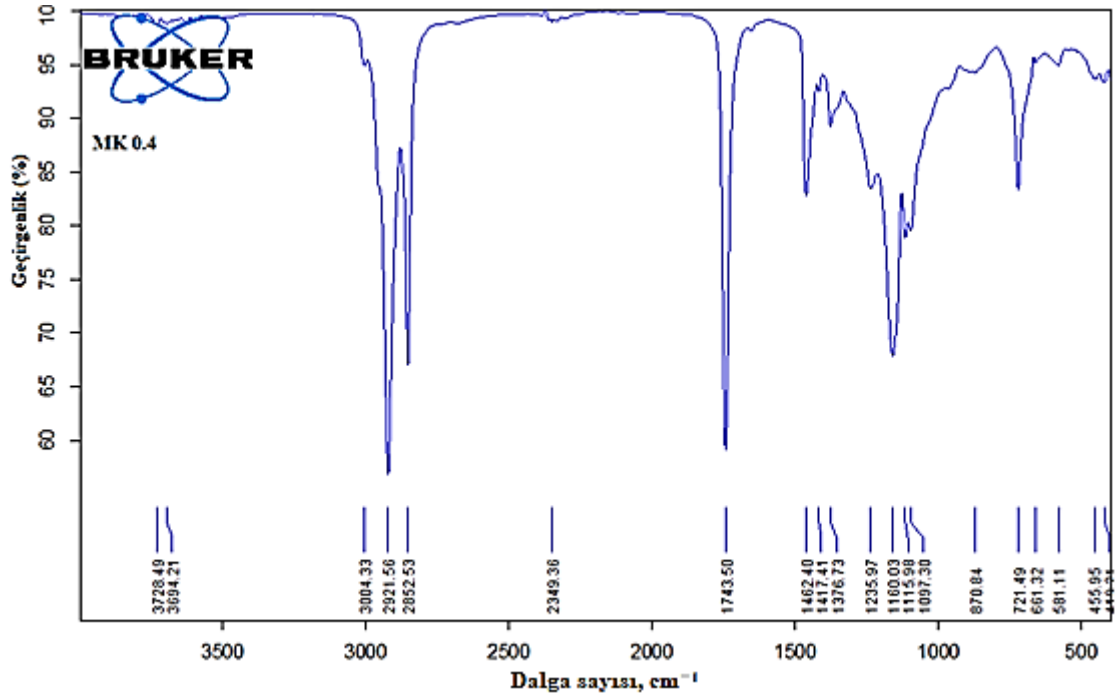
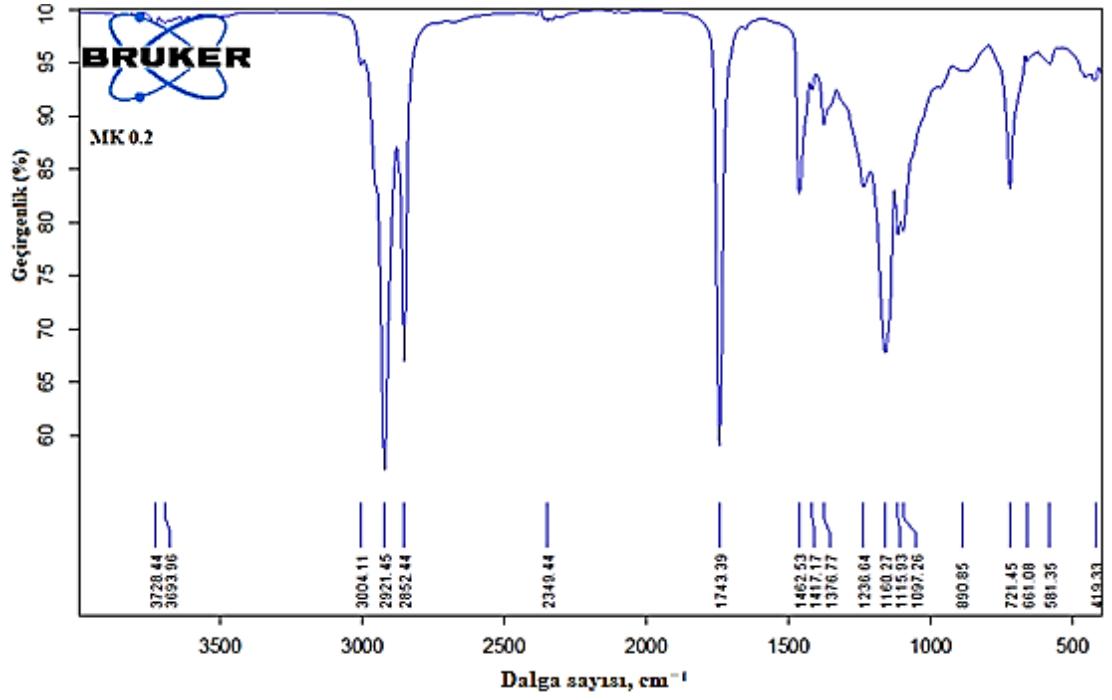


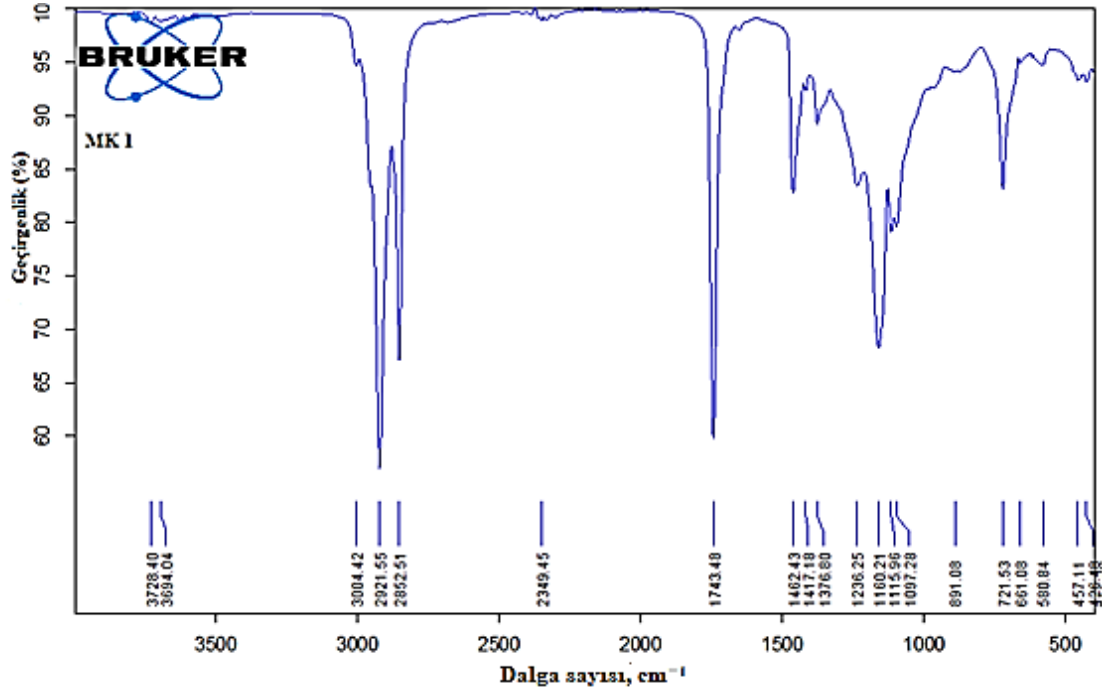
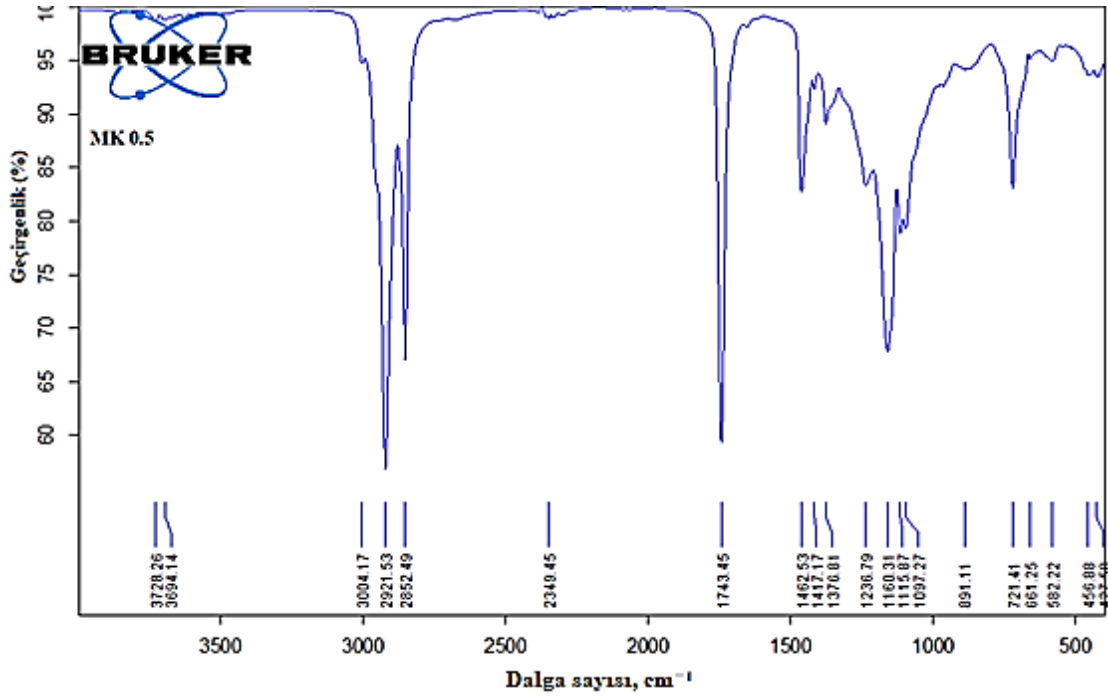












## ÖZ GEÇMİŞ

Ayşe Güney 24.04.1995 tarihinde İzmir ilinde dünyaya geldi. İlk ve ortaöğrenimini İzmir’de tamamladı. 2013 yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2017 yılında tamamladı. Ve ardından aynı üniversitede Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.



