



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 26.04.2022
Kabul Tarihi : 31.10.2022

Received Date : 26.04.2022
Accepted Date : 31.10.2022

SADEYAĞIN FARKLI BİTKİSEL YAĞLARLA KİMYASAL İNERESTERİFİKASYONU

CHEMICAL INTERESTERIFICATION OF GHEE WITH DIFFERENT VEGETABLE OILS

Ayşe Burcu AKTAŞ¹ (ORCID: 0000-0003-2520-0976)
Büşra Nur OKÇU² (ORCID: 0000-0002-6289-1000)
Deniz YAMAN² (ORCID: 0000-0002-1719-5364)
Bilge Başak BAYRAM² (ORCID: 0000-0001-9925-9749)

¹ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Biyokimya Bölümü, Sivas, Türkiye,
² Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ayşe Burcu AKTAŞ, burcuaktas@cumhuriyet.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, sadeyağın farklı bitkisel yağlarla kimyasal interesterifikasyonu sonucu yeni bir yapılandırılmış yağ üretimi gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla bitkisel yağ tipi (ayçiçek ve fındık yağı) ve karışım oranları (50:50, 60:40, 70:30 g/g) faktör olarak dikkate alınarak bir faktöriyel deneme deseni oluşturulmuş ve 9 adet yapılandırılmış yağ üretilmiştir. Üretilen yağların serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, kayma erime sıcaklıkları ve mono-di-triglycerit miktarları belirlenmiştir. Ayrıca, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi ile spektralar toplanarak interesterifikasyon sırasında yağların kimyasal yapılarında oluşan değişimler incelenmiştir. Veriler, varyans analizi (ANOVA) ve çok değişkenli (PCA) istatistiksel yöntemler kullanılarak yorumlanmıştır. Yapılandırılmış yağ üretiminde seçilen her iki yağ tipi de sadeyağın yeniden yapılandırılması açısından uygundur. İnteresterifiye yağlar oksidatif stabilite açısından değerlendirildiğinde 60:40 karışım oranının daha uygun olduğu bulunmuştur. Kimyasal interesterifikasyon sonrası üretilen yağların kayma erime sıcaklığı 22.65-28.35 °C aralığında değişmektedir. Üretilen yağlar, gıda sanayiinde, bisküvi, kraker, milföy üretimi gibi unlu mamüller sektöründe kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Sadeyağ, kimyasal interesterifikasyon, fındık yağı, infrared spektra

ABSTRACT

This study aims at production of structured lipids by chemical interesterification of ghee with different vegetable oils. For this purpose, a factorial experimental design was created by considering oil type (sunflower and hazelnut oil) and oil ratios (50:50, 60:40, 70:30 w/w) as processing factors and according to this design table 9 different structured lipids were manufactured. Free fatty acidity, peroxide value, slip melting point and mono-di-triglyceride contents of produced lipids were determined. Moreover, the infrared spectra were also collected by Fourier transform infrared spectrophotometer in order to better analyze the changes in the chemical structure of lipids during interesterification. The data were analyzed by analysis of variance (ANOVA) and multivariate (PCA) statistical techniques. The both oil types could be used for restructuring ghee. Moreover, the interesterified lipids with 60:40 oil ratio had better oxidative stability compare to other samples. The slip melting point of the structured lipids changed in the range of 22.65-28.35 °C after chemical interesterification. The manufactured lipids could be used as an alternative lipid source for bakery products.

Key words: Ghee, chemical interesterification, hazelnut oil, infrared spectra

GİRİŞ

Kimyasal interesterifikasyon yağların bir alkali metilat reaksiyonu sonucu trigliserit yapılarında bulunan yağ asitlerinin birbirleri ile rasgele yer değiştirilmesi reaksiyonudur. Bu yöntem, yağların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi ile birlikte farklı alanlarda kullanımı mümkün olan yapılandırılmış yağların üretimine olanak sağlamaktadır (Motamedzadegan vd., 2020; Sivakanthan ve Madhujith, 2020). Kimyasal interesterifikasyon yöntemi ile yağların kayma erime noktası, oksidatif stabilite, katı yağ içeriği, kristalizasyon, kıvam ve plastisite gibi trigliserit profili ile ilişkili gibi özellikleri geliştirilmektedir (Farajzadeh vd., 2019). Buna ek olarak, kimyasal interesterifikasyon ile yapılandırılmış yağlar düşük miktarlarda (< % 1) trans yağ içerirler (Ornla-ied vd., 2022; Li vd., 2018). Gıda endüstrisinde yapılandırılmış yağlar, ayçiçek, mısır, aspir, kanola ve pamuk yağı gibi çeşitli bitkisel yağların palm yağı ya da palm yağı bileşenleri ile kimyasal interesterifiye edilmesi yöntemiyle üretilirler. Kimyasal interesterifikasyon tekniği çoğunlukla, margarinlerin, şorteninglerin, çeşitli kızartma yağlarının ve salata soslarının üretiminde kullanılır (Rozendaal ve Macrae, 2018; Kadhum ve Shamma, 2017).

Sadeyağ, Türk Gıda Kodeksine göre; 'süt ve/veya süt ürünlerinden elde edilen, su ve yağsız kuru madde bileşenlerinin tamamına yakın bölümü uzaklaştırılmış, ağırlıkça en az % 99 oranında süt yağı içeriğine sahip ürün' olarak tanımlanır (TGK, 2005). Sadeyağ farklı hayvan sütlerinin ya da bu sütlerden elde edilen yoğurtların yayıklanması sonucu üretilen tereyağlarının 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda eritilmesi, su ve yağsız kuru madde bileşenlerinin uzaklaştırılması yoluyla üretilir. Benzer ürünler Asya, Orta Doğu ve Afrika ülkelerinde de üretilmektedir. Bu ürünler, Hindistan'da "ghee", Orta Doğu'da "maslee" veya "samn", İran'da ise "roghan" olarak bilinir (Kumar vd., 2010). Uluslararası literatürde ise genellikle "ghee", "clarified butter oil" ya da "butter oil" olarak adlandırılmaktadır. Sadeyağ, uluslararası standartlara göre en az %96 oranında süt yağı içermelidir. Nem ve serbest yağ asitliği oranı en fazla % 0.3 ve peroksit sayısı değeri ise en çok 1 meq O₂/kg sadeyağ olmalıdır (Yokuş vd., 2019; Atasoy ve Türkoğlu, 2010). Sadeyağ, yüksek sıcaklıklara karşı dirençli, oda sıcaklığında katı halde bulunan, vücut sıcaklığında kolaylıkla eriyebilen bir yağdır. Nem içeriğinin düşük oluşu ve antioksidan maddeler içermesi nedeniyle buzdolabı sıcaklığında depolandığında yaklaşık 1 yıl raf ömrü bulunmaktadır (Kumbhare vd., 2021).

Sadeyağ yaklaşık % 60 oranında doymuş, % 40 oranında ise tekli doymamış yağ asitlerini içerir. Çoklu doymamış yağ asitleri ise çok az miktarlarda (% 0.8 civar) bulunur. Sadeyağda bulunan baskın yağ asitleri palmitik, stearik, oleik ve miristik asittir. Ayrıca, içeriğinde yüksek oranda bulunan konjuge yağ asitleri nedeniyle de antikanserojenik etkiye sahip olduğu da daha önceki çalışmalarla ortaya konulmuştur (Kwak vd., 2013; Atasoy ve Türkoğlu, 2010).

Gıda endüstrisinde yapılandırılmış yağların üretiminde yaklaşık % 50 oranında doymuş yağ asitleri içeren palm yağı kullanılmaktadır (Zang vd., 2019). Ülkemizin iklimsel koşulları palm yağı ağaçlarının yetiştirilmesine uygun değildir. Bu nedenle gıda üretimlerinde kullanılan palm yağı yurtdışından ithal edilmektedir. Sadeyağ ise palm yağına oranla daha yüksek miktarlarda doymuş yağ asitleri içermekle birlikte ülkemizde üretilen bir yağ tipidir (Kwak vd., 2013; Atasoy ve Türkoğlu, 2010). Ayrıca, sadeyağın yüksek sıcaklıklarda stabil kalabilmesi ve su içeriğinin düşük olması gibi özellikleri, gıda endüstrisi açısından palm yağı ikamesi olarak kullanılabilme potansiyeli olduğunu göstermektedir. Literatürde sadeyağın kimyasal interesterifikasyon yöntemi ile yapılandırılması ile ilgili çalışmalar bulunmamaktadır. Sadeyağın farklı bitkisel yağlarla kimyasal interesterifiye edilmesi, erime noktası düşük, kıvam ve plastisite özellikleri gıda endüstrisi için uygun ve çoklu doymamış yağ asitlerince zengin yeni bir yapılandırılmış yağ üretimini mümkün kılacaktır. Bu çalışmanın amacı, sadeyağın fındık ve ayçiçek yağları ile kimyasal interesterifikasyon yöntemi kullanılarak yeniden yapılandırılmasıdır. Yağ tipi ve karışım oranının faktör olarak belirlendiği bir deneme deseni oluşturulmuş ve 9 farklı interesterifiye yağ üretilmiştir. Üretilen yağların bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri hem analitik yöntemlerle hem de kızılötesi spektrumla analiz edilmiştir. Ayrıca seçilen yağ tipleri ve karışım oranlarına göre en uygun üretim parametreleri tespit edilmiştir.

MATERYALLER VE YÖNTEMLER

Materyaller

Yapılandırılmış yağların üretiminde kullanılan sadeyağ (Yörük Çiftliği, Türkiye), rafine fındık (Fiskobirlik, Ordu, Türkiye) ve ayçiçek yağları (Orkide, İzmir, Türkiye) süpermarketten satın alınmıştır. Kimyasal katalist olarak kullanılan sodyum metilat (CH₃NaO) (Solem Kimya, Türkiye) yerel bir yağ üretim tesisinden temin edilmiştir. Kimyasal analizlerde kullanılan diğer kimyasal maddeler ve solventler analitik olarak uygun nitelik ve saflıktadır.

Yapılandırılmış Yağların Üretimi

Sadeyağın kimyasal interesterifikasyon reaksiyonu ile yeniden yapılandırılması işleminde, karışım oranının (Sadeyağ:bitkisel yağ; 50:50-60:40-70:30 g/g) ve yağ tipinin (fındık ve ayçiçek yağları) etkilerini ölçmek üzere bir deneme deseni oluşturulmuştur. Bu deneme desenine göre 9 farklı yağ karışımı elde edilmiştir (Tablo 1). 100 g yağ karışımı rotary evaporatörde (Heidolph, Almanya) 70°C'de vakum altında yaklaşık 30 dakika boyunca kurutulmuştur. Kimyasal interesterifikasyon reaksiyonlarının başlatılması için, 100 g yağ karışımına % 0.75 (g/g) oranında sodyum metilat ilavesi yapılmıştır. Kimyasal interesterifikasyon, rotary evaporatörde 70 °C'de ve 50 rpm dönme hızıyla 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Belirtilen sürenin sonunda, sodyum metilatın inaktif hale getirilmesi için sıcak su ve yıkama çözeltileri (tuzlu su, seyreltik fosforik asit çözeltisi, saf su) ile yıkama işlemi yapılmıştır. Her bir yıkama çözeltisinden yaklaşık 100 ml kullanılmıştır. Yıkama çözeltileri ve interesterifiye yağlar ayırma hunisi yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. Ortamda kalan su, rotary evaporatörde 70 °C'de vakum altında 30 dakika tutularak uzaklaştırılmıştır. Yapılandırılmış yağlar, kimyasal analizler tamamlanıncaya kadar -20 °C'de amber cam şişelerde muhafaza edilmiştir (Aktaş ve Özen, 2021).

Tablo 1. Yapılandırılmış Yağların Üretimi İçin Düzenlenen Faktöriyel Deneme Deseni

Örnek Kodları	Yağ Tipi	Karışım Oranı (%)
A50	Ayçiçek yağı	50
F50	Fındık yağı	50
A60	Ayçiçek yağı	60
F60	Fındık yağı	60
A70	Ayçiçek yağı	70
F70	Fındık yağı	70
ON1	Ayçiçek yağı	60
ON2	Ayçiçek yağı	60
ON3	Ayçiçek yağı	60

*A= Ayçiçek yağı, *F=Fındık yağı, ON=orta nokta

%Serbest Yağ Asitliği Tayini

Yapılandırılmış yağ örneklerinin serbest yağ asitliği yüzdesi (% SYA) AOCS (1997) Official Method Ca 5a-40'a göre yapılmıştır. Örneklerin serbest yağ asitliği % oleik asit cinsinden hesaplanmıştır. Analiz iki kez tekrarlanmıştır.

Peroksit Sayısı Tayini

Yapılandırılmış yağ örneklerinin peroksit değerleri (PS) AOCS (1993) Official Method Cd 8-53 ile belirlenmiştir. Örneklerin peroksit değeri sonuçları 1 kg yağda bulunan peroksit oksijenin mili eşdeğer oksijen cinsinden verilmiştir. Analiz iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Mono-di- ve Trigliseritlerin Tayini

Üretilen yağların içerdiği mono-di ve trigliseritlerin (% MAG-DAG-TAG) miktarlarının belirlenmesi için AOCS (2002) Cd11bc-93 kolon kromatografisi methodu kullanılmıştır. Bu amaçla cam kromatografi kolonu 30 gr petrol eteri ile ıslatılmış silika ile doldurulmuştur. 0.9 gr yağ örneği tartılarak 3 ml of kloroformda çözülmüştür. Kolondan 3 farklı fraksiyondaki 250 ml dietil eter-petrol eteri karışımı geçirilmiştir. İlk fraksiyon trigliseritlerin, ikinci fraksiyon digliseritlerin, üçüncü fraksiyon ise monogliseritlerin ayrılmasını sağlamıştır. Fraksiyonlar ve içerdiği gliseridler cam balonlarda toplanmıştır. Fraksiyonların içerdiği dietil eter ve petrol eteri 50 °C'deki rotary evaporatör (Heidolph, Almanya) yardımıyla uzaklaştırılmış, etüvde yapılan kurutma işlemi ardından tartım yapılarak balonda kalan mono-di ve trigliseritlerin % miktarları hesaplanmıştır.

- Fraksiyon-I (trigliseritler-TAG)-250 ml (10% dietil eter-%90 petrol eteri)
- Fraksiyon-II (digliseritler-DAG)-250 ml (25% dietil eter- %75 petrol eteri)
- Fraksiyon-III (monogliseritler-MAG)-250 ml dietil eter

Kayma Erime Noktası Tayini

Yapılandırılmış yağların kayma erime sıcaklıklarının (KEN) belirlenmesinde AOCS (1989) Cc 3-25 methodu kullanılmıştır. İki ucu açık kapiler tüp içerisine 60 °C'de eritilmiş yağ doldurularak bir gece +4 °C'de bekletilmiştir. Yağ ile doldurulmuş kapiler tüpler oda sıcaklığındaki su banyosuna termometre ile birlikte yerleştirilmiş ve su banyosunun sıcaklığı kademeli olarak yükseltilirken, termometre üzerinden katı yağın kapiler tüp içerisinde ilk hareket ettiği sıcaklık değeri kaydedilmiştir. Ölçümler iki tekrarlı olarak tamamlanmıştır.

Yapılandırılmış Yağların Kızıl Ötesi Spektrumlarının Toplanması

İnteresterifiye yağların kızılötesi spektralleri 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR) (Bruker Tensor II) ile toplanmıştır (Bruker Inc., Billerica, MA, USA). Kızılötesi spektraller tek yansımali ATR hücresi ile 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 32 kez taramalı olarak ölçülmüştür (Aktas vd., 2019). Örneklerin kızıl ötesi spektralleri iki tekrarlı olarak toplanmıştır.

İstatistiksel Analizler

Faktöriyel deneme deseninde belirtilen faktörlerin (yağ tipi ve karışım oranı) interesterifiye yağların kimyasal ve fiziksel özelliklerine olan etkisi varyans analizi (ANOVA) ile açıklanmıştır (MODDE 11, MKS Umetrics, Umea, Sweeden). Ayrıca, yağların kimyasal ve fiziksel yapılarında gerçekleşen değişimlerin daha iyi açıklanabilmesi ve örneklerin sınıflandırılması için verilere Temel Bileşenler Analizi (PCA) uygulanmıştır (SIMCA 14.1, MKS Umetrics, Umea, Sweeden).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılandırılmış Yağların % Serbest Yağ Asitliği Sonuçları

Yapılandırılmış yağların % SYA değerleri % oleik asit cinsinden hesaplanarak Tablo 2' de gösterilmiştir. Kimyasal interesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan fındık, ayçiçek ve sadeyağın başlangıç serbest yağ asitlikleri sırasıyla % 1.01, % 0.83 ve % 1.83 olarak bulunmuştur. Genel olarak, yapılandırılmış yağların % SYA değerleri, sadeyağın SYA değerinden daha düşüktür. %50 oranında ayçiçek yağı ile interesterifiye edilen örneklerin interesterifikasyon sonrası % SYA değerleri bir miktar artış göstermektedir. 60:40 ve 70:30 oranlarında ayçiçek yağı içeren karışımların % SYA değerleri, kimyasal interesterifikasyon öncesi oldukça yüksekken, reaksiyon sonrası azalma göstermektedir (Tablo 2). Çikolata üretiminde kullanılmak üzere, sadeyağ ile palm yağının karıştırıldığı bir çalışmada, karışımların SYA değerlerinin palm yağının % SYA'den daha düşük olduğu bulunmuştur (Prasanth Kumar vd., 2016).Yapılandırılmış yağ üretiminde fındık yağı kullanıldığında ise, interesterifikasyon öncesi ve sonrası yağların % SYA değerlerinin değişmediği görülmektedir (Tablo 2). SYA değerlerinin interesterifikasyon reaksiyonları sonrasında değişmediği, palm yağının susam yağı ile kimyasal interesterifiye edildiği başka bir çalışmada da görülmüştür (Tourchi Rudsari vd., 2019).

SYA için yapılan varyans analizi % 95 güven aralığında gerçekleştirilmiş ve oluşturulan modelin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. ANOVA tablosunda görüldüğü üzere, tüm faktörlerin ve interaksiyonlarının p değerleri 0.05'den büyük çıkmıştır (Tablo 3). Kimyasal interesterifikasyon reaksiyonları için faktör olarak belirlenen yağ tipi ve karışım oranının, yapılandırılmış yağların SYA içeriğine önemli bir etkisi olmadığı istatistiksel olarak bulunmuştur.

Yapılandırılmış Peroksit Sayısı Değerleri

Yapılandırılmış yağların PS değerleri miliekivalen O_2/kg yağ cinsinden hesaplanarak Tablo 2'de verilmiştir. İnteresterifiye yağların üretiminde kullanılan ayçiçek, fındık ve sadeyağın başlangıç PS değerleri sırasıyla 2.12, 9.55, 1.03 miliekivalen O_2/kg olarak hesaplanmıştır. % 50 ve % 40 oranlarında fındık yağı içeren örneklerin PS değerlerinin nispeten daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Fındık yağı tekli doymamış yağ asidi olan oleik asit bakımından zengin bir yağ çeşidi iken, ayçiçek yağı çoklu doymamış yağ asitlerinden linoleik asidi yüksek oranlarda içermektedir. Ayçiçek yağı, çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olduğu için oksidasyon reaksiyonlarına daha kolay girmektedir. Bu nedenle ayçiçek yağı ile interesterifiye edilen yağların PS değerleri daha yüksek çıkmıştır. Türk Gıda Kodeksi tarafından yemeklik yağların PS için limit değer 10 miliekivalen O_2/kg yağdır (TGK, 2010). %40 oranında ayçiçek yağı ve % 40-50 fındık yağı ile interesterifiye edilen örneklerin PS değerleri limit değerinin altındadır. Ayrıca %40 ve 50 oranında fındık yağı içeren yapılandırılmış yağların interesterifikasyon öncesi ve sonrası PS değerleri birbirine çok yakındır (Tablo 2). Benzer bir trend daha önceki bir çalışmada da görülmüştür (Tourchi Rudsari vd., 2019). Yapılandırılmış yağlar PS açısından değerlendirildiğinde, % 60 sadeyağ- % 40 bitkisel yağ oranının her iki yağ tipi için de uygun olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2). Ayrıca, peroksit sayısının düşürülebilmesi için yağlara interesterifikasyon sonrası nötralizasyon işlemi uygulanabilir.

ANOVA tablosu PS için oluşturan modelin istatistiksel olarak önemli olmadığını işaret etmektedir (Tablo 3). Yapılandırılmış yağların PS değerleri için yağ tipi ve karışım oranının kayda değer bir etkisi olmadığı istatistiksel olarak bulunmuştur ($p>0.05$).

Yapılandırılmış Yağların Mono-di ve Trigliserit Miktarları

Kimyasal interesterifiye yağların üretiminde kullanılan ayçiçek, fındık yağlarının ve sadeyağın başlangıç % TAG değerleri sırasıyla 93.79, 11.29, 5.03, %DAG değerleri 4.75, 4.34, 7.77, %MAG 2.50, 3.31, 3.05 değerleri ise olarak hesaplanmıştır (Tablo 2). Kimyasal interesterifikasyon sonrası yağ karışımlarının trigliserit yüzdelerinde çok önemli değişimler gerçekleşmezken, digliserit miktarları önemli ölçüde farklılıklar göstermiştir. 50:50 ayçiçek yağı ve sadeyağ karışım oranında, DAG yüzdesinde interesterifikasyon sonrası hafif bir artış söz konusu iken, aynı karışım oranında fındık yağı kullanıldığında DAG yüzdesinde azalma olduğu görülmektedir. 60:40 ve 70:30 konsantrasyonlarında ise reaksiyon sonrası ayçiçek yağı içeren örneklerin DAG miktarlarında azalma, fındık yağı ile hazırlanan örneklerin DAG yüzdelerinde ise artış olduğu tespit edilmiştir.

İnteresterifikasyon reaksiyonu öncesi yağ karışımlarının monogliserit miktarları incelendiğinde, fındık yağı içeren tüm örneklerin MAG yüzdelerinin, ayçiçek yağı örneklerine göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 2). Bununla birlikte kimyasal interesterifikasyon sonrası, fındık yağı içeren örneklerin MAG yüzdelerinde karışım oranından bağımsız olarak azalma gözlemlenmektedir. 50:50 ve 70:30 sadeyağ ve ayçiçek yağı karışım oranında, MAG yüzdesi interesterifikasyon sonrası minik bir artış gösterirken, 60:40 karışım oranında ise MAG miktarında hafif bir düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Kimyasal interesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan kimyasal katalistler, trigliserit molekülündeki bağları kopararak, yağ asitlerini bırakırlar. Reaksiyonun ilerleyen aşamalarında ise, ortamda serbest halde bulunan yağ asitleri trigliserit, digliserit ve monogliserit formu oluşturacak şekilde gliserolle tekrar esterleşirler. Reaksiyonun rasgele gerçekleşiyor olması oluşan trigliserit, digliserit ve monogliserit miktarları ve çeşitliliği üzerinde farklılıklar göstermiştir. Ayrıca MAG ve DAG yüzdelerindeki artış hidrolitik acılaştırmanın da göstergesidir. Elde edilen sonuçlar kimyasal interesterifikasyon reaksiyonları ile ilgili yapılan farklı çalışmalarla uyum göstermektedir (Oliveira vd., 2017; Kowalska vd., 2005).

TAG-DAG-MAG analizi için yapılan varyans analizi % 95 güven aralığında gerçekleştirilmiştir. ANOVA tablosunda görüldüğü üzere tüm faktörlerin ve interaksiyonlarının p değerleri 0.05'den büyük çıkmıştır (Tablo 3). İnteresterifiye yağlar için faktör olarak seçilen yağ tipi ve karışım oranının, yapılandırılmış yağların %TAG-DAG-MAG miktarları üzerine önemli etkileri olmadığı istatistiksel olarak bulunmuştur.

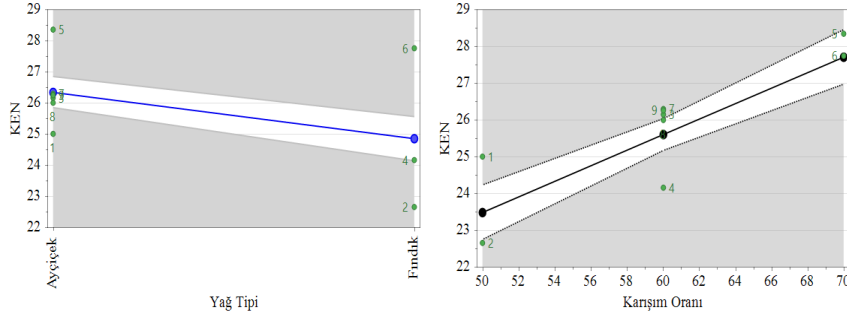
Yapılandırılmış Yağların Kayma Erime Noktası

Yapılandırılmış yağların kayma erime sıcaklıkları Tablo 2'de gösterilmektedir. Sadeyağın KEN 28.5 °C olarak ölçülmüştür. Sadeyağın bitkisel yağlarla karıştırılması ve interesterifiye edilmesi kayma erime sıcaklıklarında bir miktar azalmalara sebep olmuştur. Kayma erime noktasındaki bu düşüş yağların trigliserit yapılarındaki yağ asitlerinin değişimden kaynaklanabilmektedir. Benzer bir düşüş literatürdeki diğer kimyasal interesterifiye yağlarda da görülmektedir (Oliveira vd., 2017; Kowalska vd., 2007). Bununla birlikte interesterifikasyon sonrası örneklerin erime sıcaklıklarında çok az artış olduğu görülmektedir. Üretilen tüm interesterifiye yağlar vücut sıcaklığında (<37 °C) eriyebilecek aralıktadır (Tablo 2). KEN için yapılan varyans analizi %95 güven aralığında gerçekleştirilmiştir. ANOVA tablosu tüm faktörlerin p değerlerinin 0.05'den küçük çıktığını göstermektedir (Tablo 3). İnteresterifiye yağların üretimi için faktör olarak seçilen yağ tipi ve karışım oranının, yapılandırılmış yağların kayma erime noktası üzerine önemli etkileri olduğu istatistiksel olarak ispatlanmıştır. Seçilen yağ tipinin KEN'e etkisi incelendiğinde, interesterifikasyon reaksiyonlarında ayçiçek yağı kullanılması halinde KEN'in daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 1). Karışım oranının KEN'e olan etkisi analiz edildiğinde ise, sadeyağın oranı arttıkça, kayma erime sıcaklığının da arttığı görülmektedir (Şekil 1). KEN için oluşturulan modelin anlamlı olması ve özellikle de üretimde kullanılan sadeyağ oranındaki artışa bağlı olarak KEN değerlerinin değişim göstermesi, sadeyağın yapılandırılmış yağ üretiminde kullanılabileceğinin bir göstergesidir.

Yapılandırılmış Yağların Kızılötesi Spektroskopik Ölçüm Sonuçları

Kızılötesi spektroskopik analiz yöntemleri, analitik yöntemlere alternatif olarak kullanılabilen, sonuçların daha hızlı elde edildiği, analizler için örnek hazırlama basamaklarının oldukça basit olduğu ve özellikle örneklerin zarar görmeden analiz edilebildiği yöntemlerdir (Upadhyay vd., 2018). Fourier Dönüşümlü Spektrofotometre ile yağların kızıl ötesi spektralleri toplandığında, 1743 cm⁻¹ dalga boyunda alifatik esterlerin C=O bantlarının absorbans elde edilir. 2922 and 2852 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ise simetrik ya da asimetrik C-H bağları görülmektedir (Aktas vd., 2019)

Yapılandırılmış yağların FTIR spektralleri Şekil 2’de verilmiştir. Kızılötesi spektrada, ayçiçek yağı ile interesterifiye edilen örnekler kırmızı, fındık yağı ile yapılandırılan örnekler ise mavi renkle gösterilmiştir (Şekil 2). Piklerin yoğun olarak görüldüğü bölge aynı zamanda parmak izi bölgesi olarak da bilinen 1250-700 cm^{-1} dalga boyu aralığıdır. 2950-2850 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki değişimler genellikle CH_2 bağlarındaki titreşimlerden kaynaklanmaktadır. 1746 cm^{-1} boyundaki pikler ise aldehitlerin ve sekonder oksidasyon ürünlerinin göstergesidir. Bu dalga boyunda çoğunlukla C=O bağları yani trigliseritleri ester bağları gözlemlenir. Parmak izi bölgesinde, 1163 cm^{-1} civarlarında piklerin büyüklüğü ve yoğunluğu oksidatif reaksiyonlar hakkında bilgi vermektedir. Yapılandırılmış yağların kızılötesi spektralleri daha önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Upadhyay vd., 2018; Upadhyay vd., 2016).



Şekil 1. Yağ Tipinin ve Karışım Oranının Yapılandırılmış Yağların Kayma Erime Noktası Üzerine Etki Grafiği

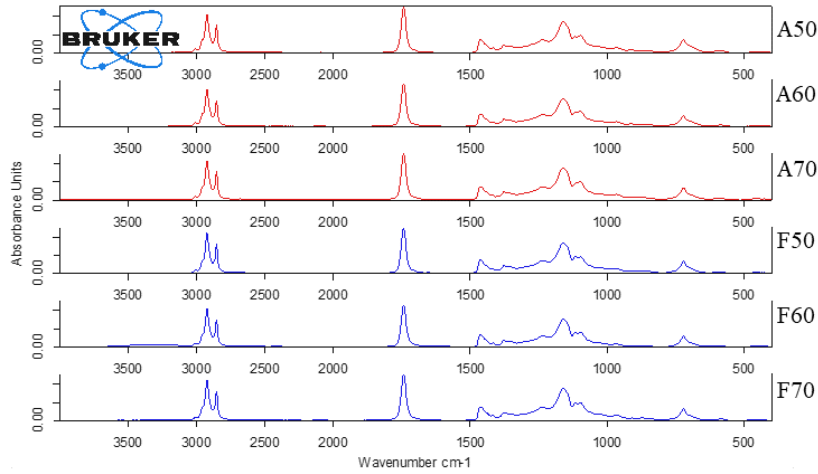
Tablo 2. Yapılandırılmış Yağların ve Yağ karışımlarının Kimyasal ve Fiziksel Analiz Sonuçları

Örnek Kodları	%SYA	PS (miliekivalen O ₂ /kg yağ)	%TAG	%DAG	%MAG	KEN (°C)
İnteresterifiye Yağlar						
A50	1.78	11.88	91.77	4.45	2.29	25
F50	1.24	6.80	93.57	1.77	1.63	22.65
A60	1.18	7.12	92.68	3.17	1.19	26.15
F60	1.62	5.56	93.82	7.32	0.30	24.15
A70	1.65	12.38	91.84	4.36	0.81	28.35
F70	1.65	16.73	89.40	5.76	2.09	27.75
ON1	0.95	8.22	86.38	9.95	1.71	26.30
ON2	1.22	9.73	91.61	5.40	1.83	26
ON3	0.92	10.35	90.52	4.56	1.90	26.25
İnteresterifiye edilmemiş Yağ Karışımları						
NA50	1.27	7.45	92.54	3.70	1.92	24.60
NA60	1.95	7.64	91.27	5.59	1.63	25.85
NA70	2.26	11.45	93.12	5.63	1.02	26.50
NF50	1.23	8.48	91.22	6.13	1.66	18.5
NF60	1.53	8.62	92.05	4.38	2.34	22.5
NF70	1.66	12.48	93.23	4.58	1.96	26.5

*NA=interesterifiye edilmemiş ayçiçek-sadeyağ karışımı. Rakamlar sadeyağ oranını belirtmektedir. *NF= interesterifiye edilmemiş fındık-sadeyağ karışımı. Rakamlar sadeyağ oranını belirtmektedir. *ON=orta nokta. Standart sapmalar (SS) orta noktalar üzerinden 2 tekrarlı hesaplanmıştır. $SS_{SYA}=0.16$; $SS_{PS}=1.01$; $SS_{TAG}=2.76$; $SS_{DAG}=2.90$; $SS_{MAG}=0.09$; $SS_{KEN}=0.16$

Tablo 3. Yapılandırılmış Yağlar için Oluşturulan ANOVA Tablosu

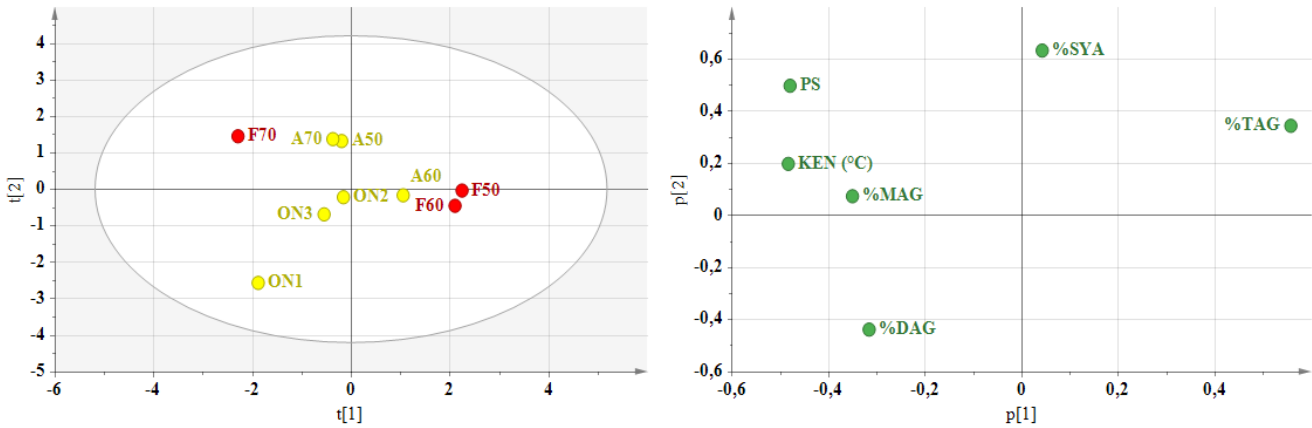
	%SYA	PS	%TAG	%DAG	%MAG	KEN (°C)
Modelin p değerleri	0.71	0.27	0.58	0.78	0.41	0.00
Modelin uyum eksikliği	0.04	0.05	0.68	0.59	0.06	0.01
R²	0.23	0.52	0.31	0.18	0.41	0.95
R_{adj}²	-0.24	0.23	-0.11	-0.31	0.06	0.93
Q²	-3.76	-3.67	-1.39	-2.71	-5.79	0.50
Faktörlerin p değerleri						
Karışım Oranı (KO)	0.71	0.15	0.44	0.50	0.45	0.00
Yağ Tipi (YT)						
Ayçiçek Yağı	0.43	0.91	0.43	0.86	0.55	0.01
Fındık Yağı	0.43	0.91	0.43	0.86	0.55	0.01
İnteraksiyonların p değerleri						
YT(ayçiçek)*KO	0.49	0.18	0.42	0.49	0.18	0.12
YT(fındık)*KO	0.49	0.18	0.42	0.49	0.18	0.12



Şekil 2. Yapılandırılmış Yağlarının Orta Kızıl Ötesi Spektraları

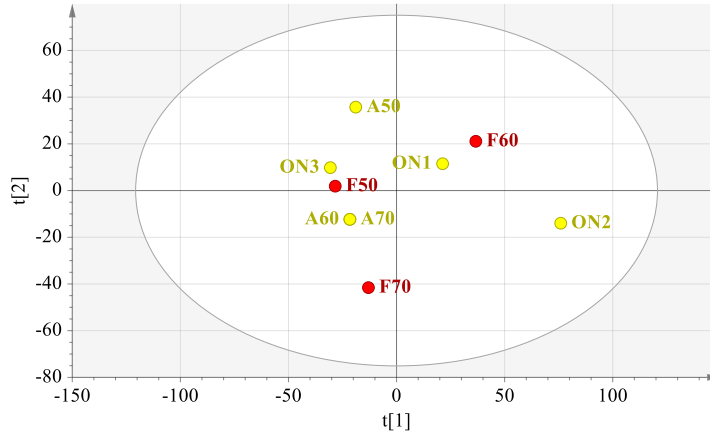
Yapılandırılmış Yağların Temel Bileşenler Analizi Sonuçları

Yapılandırılmış yağların üretiminde seçilen faktörlerin etkisini daha iyi analiz edebilmek için verilere temel bileşenler analizi uygulanmıştır. SYA, PS, % TAG-DAG-MAG miktarları ve KEN değerleri kullanılarak oluşturulan modelin içerdiği bileşen sayısı 4, $R^2=0.98$ $Q^2=0.56$ olarak bulunmuştur. Şekil 3'de verilen dağılım grafiğinde görüldüğü üzere, interesterifiye yağlar yağ tipine göre gruplanmaktadır. Sarı renkle belirtilen örnekler ayçiçeği yağı ile, kırmızı ile gösterilen örnekler fındık yağı ile interesterifiye edilmiştir. Ayçiçeği içeren örnekler elipsin merkez çevresinde kümelenirken, fındık yağı örnekleri elipsin sağ ve sol tarafına dağılmıştır. Ayrıca % 50 ve % 60 oranında sadeyağ içeren örnekler elipsin sağ, % 70 sadeyağ içeren interesterifiye yağlar ise sol tarafında bulunmaktadır. Şekil 3'de verilen ağırlık düzleminde de görüldüğü üzere, yağ tipine göre gerçekleşen bu ayırım çoğunlukla serbest yağ asitliği ve trigliserit değerlerinden ileri gelmektedir.



Şekil 3. Temel Bileşenler Analizi için Oluşturulan Dağılım Grafiği ve İki Temel Bileşen Tarafından Açıklanan Ağırlık Düzlemindeki Yapılandırılmış Yağların Özellikleri

Yapılandırılmış yağların üretiminde seçilen faktörlerin etkisini daha iyi açıklayabilmek için temel bileşenler analizi kızılötesi spektra ile SYA, PS, % TAG-DAG-MAG miktarları ve KEN sonuçlarının birleştirilmesiyle tekrarlanmıştır. Oluşturulan modelin içerdiği bileşen sayısı 4, $R^2=0.94$ $Q^2=0.54$ olarak bulunmuştur. Şekil 4'te verilen dağılım grafiğinde görüldüğü üzere, interesterifiye yağlar arasında keskin bir ayırım bulunmamaktadır. Sarı renkle belirtilen örnekler ayçiçeği içeren interesterifiye yağları, kırmızı renkle boyanmış örnekler ise fındık yağı ile yapılandırılan örnekleri göstermektedir. Ayçiçeği içeren örnekler çoğunlukla elipsin sol çevresinde kümelenirken, fındık yağı örnekleri elipsin üst ve alt tarafına dağılmıştır. % 60 ve % 70 oranında sadeyağ içeren örnekler çoğunlukla elipsin alt kısmında kümelenirken, % 50 oranında sadeyağ yağ içeren örneklerin elipsin sol üst tarafında yer aldığı görülmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Yapılandırılmış Yağların Kızılötesi Spektra ve Diğer Tüm Veriler Kullanarak Oluşturulmuş Dağılım Grafiği

SONUÇ

Sadeyağın farklı yağlarla kimyasal olarak interesterifiye edilmesi yeni bir ürün üretimine olanak sağlamıştır. Üretim faktörlerinin genel olarak yapılandırılmış yağların kimyasal özelliklerine önemli ölçüde bir etkisinin olmadığı istatistiksel olarak açıklanmıştır. Üretim parametrelerinin sadece kayma erime sıcaklıkları üzerine önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur. Sadeyağın başlangıç kayma erime sıcaklığı, kimyasal interesterifikasyon reaksiyonları ile düşürülmüştür. Sadeyağın erime sıcaklığının optimum aralığa düşürülmesi, bu yağ tipinin yapılandırılmış yağ üretiminde palm yağı ikamesi olabileceğini işaret etmektedir. Sadeyağın, kimyasal interesterifikasyon reaksiyonu ile yapılandırılması için seçilen her iki yağ tipi ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Üretilen yağların oksidatif stabiliteleri değerlendirildiğinde 60:40 karışım oranının seçilmesi daha uygundur. İlerleyen çalışmalarda sadeyağın yeniden yapılandırılması için farklı üretim parametrelerinin ve farklı üretim tekniklerinin etkisi ve üretilen yağlarda depolama koşulları altındaki değişimler araştırılabilir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarların makale ile ilgili başka kişiler veya kurumlar ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 2209/A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri kapsamında tamamlanmıştır. Bu projeye verdikleri desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca FTIR analizlerine yardımcı oldukları için Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne de teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

Aktas, A. B., & Ozen, B. (2021). Chemical and physical properties of fats produced by chemical interesterification of tallow with vegetable oils. *Grasas y Aceites*, 72(3), e418-e418.

Aktas, A. B., Alamprese, C., Fessas, D., & Ozen, B. (2019). IR spectroscopy and chemometrics for physical property prediction of structured lipids produced by interesterification of beef tallow. *LWT*, 110, 25-31.

AOCS. (1993). AOCS Official Method Cd 8-53. Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society method Cd 8-53. Peroxide value acetic acid-chloroform method.

AOCS. (1997). AOCS official method Ca 5a-40. Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society method 5a-40. Free fatty acids.

AOCS. (1989). AOCS official method Cc 3-25. Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society method Cc 3-25. Slip Melting Point.

AOCS. (2002). AOCS Official Method Cd11bc-93 by column chromatography. Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society method Cd11bc-93 Determination of Mono-di-triacylglycerol content.

- Atasoy, A., & Türkoğlu, H. (2010). Şanlıurfa'da Üretilen ve Satışa Sunulan Sadeyağların (Urfa Yağı) Serbest Yağ Asitleri Bileşiminin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 14(2), 9-12.
- Farajzadeh Alan, D., Naeli, M. H., Naderi, M., Jafari, S. M., & Tavakoli, H. R. (2019). Production of Trans-free fats by chemical interesterified blends of palm stearin and sunflower oil. *Food Science & Nutrition*, 7(11), 3722-3730.
- Kadhun, A. A. H., & Shamma, M. N. (2017). Edible lipids modification processes: A review. *Critical reviews in food Science and Nutrition*, 57(1), 48-58.
- Kowalska, M., Bekas, W., Gruczynska, E., & Kowalski, B. (2005). Modification of beef tallow fractions by chemical and enzymatic interesterification with sunflower oil. *J Food Technol*, 3, 404-409.
- Kowalska, M., Bekas, W., Kowalska, D., Lobacz, M., & Kowalski, B. (2007). Modification of beef tallow stearin by chemical and enzymatic interesterification with rapeseed oil. *Am. J. Food Technol*, 2(6), 521.
- Kumar, M., Sharma, V., Lal, D., Kumar, A., & Seth, R. (2010). A comparison of the physico-chemical properties of low-cholesterol ghee with standard ghee from cow and buffalo creams. *International journal of Dairy Technology*, 63(2), 252-255.
- Kumbhare, S., Prasad, W., Khamrui, K., Wani, A. D., & Sahu, J. (2021). Recent innovations in functionality and shelf life enhancement of ghee, clarified butter fat. *Journal of Food Science and Technology*, 1-13.
- Kwak, H. S., Ganesan, P., & Mijan, A. M. (2013). Butter, ghee, and cream products. *Milk and Dairy Products in Human Nutrition: Production, Composition and Health*, pp. 390-411.
- Li, Y., Zhao, J., Xie, X., Zhang, Z., Zhang, N., & Wang, Y. (2018). A low trans margarine fat analog to beef tallow for healthier formulations: Optimization of enzymatic interesterification using soybean oil and fully hydrogenated palm oil. *Food Chemistry*, 255, 405-413.
- Motamedzadegan, A., Dehghan, B., Nemati, A., Tirgarian, B., & Safarpour, B. (2020). Functionality improvement of virgin coconut oil through physical blending and chemical interesterification. *SN Applied Sciences*, 2(9), 1-18.
- Oliveira, P. D., Rodrigues, A. M., Bezerra, C. V., & Silva, L. H. (2017). Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil. *Food Chemistry*, 215, 369-376.
- Ornla-ied, P., Podchong, P., & Sonwai, S. (2022). Synthesis of cocoa butter alternatives from palm kernel stearin, coconut oil and fully hydrogenated palm stearin blends by chemical interesterification. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(4), 1619-1627.
- Prasanth Kumar, P. K., Jeyarani, T., & Gopala Krishna, A. G. (2016). Physicochemical characteristics of phytonutrient retained red palm olein and butter-fat blends and its utilization for formulating chocolate spread. *Journal of Food Science and Technology*, 53(7), 3060-3072.
- Rozendaal, A., & Macrae, A. R. (2018). Interesterification of oils and fats. In *Lipid technologies and applications* (pp. 223-263). Routledge.
- Sivakanthan, S., & Madhujith, T. (2020). Current trends in applications of enzymatic interesterification of fats and oils: A review. *Lwt*, 132, 109880.
- TGK (2005). Türk Gıda Kodeksi. Tereyağı, Diğer Süt Yağı Esaslı Sürülebilir Ürünler ve Sadeyağ Tebliği (Tebliğ No: 2005/19). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. 12 Nisan 2005 tarih ve 25784 sayılı Resmî Gazete, Ankara.
- Upadhyay, N., Jaiswal, P., & Jha, S. N. (2016). Detection of goat body fat adulteration in pure ghee using ATR-FTIR spectroscopy coupled with chemometric strategy. *Journal of Food Science and Technology*, 53(10), 3752-3760.
- Upadhyay, N., Jaiswal, P., & Jha, S. N. (2018). Application of attenuated total reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR) in MIR range coupled with chemometrics for detection of pig body fat in pure ghee (heat clarified milk fat). *Journal of Molecular Structure*, 1153, 275-281.
- Yokuş, D., Karakuş, M. Ş., & Atasoy, A. F. (2019). Koyun ve inek sütlerinden üretilen Şanlıurfa Sadeyağlarının fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 23(4), 463-476.
- Zhang, Z., Lee, W. J., Zhou, H., & Wang, Y. (2019). Effects of chemical interesterification on the triacylglycerols, solid fat contents and crystallization kinetics of palm oil-based fats. *Food & Function*, 10(11), 7553-7564.