

Soya Yağının Bazı Kimyasal Özellikleri Üzerine Hidrojenasyonun Etkisi

Muammer KAYAHAN, Aziz TEKİN, Mehmet KÜÇÜK, Hülya KARABACAK
Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara-TÜRKİYE

İssa JAVİDİPOUR

Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara-TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 15.04.1996

Özet: Kesikli reaktörde, 220°C sıcaklıkta, 2.5 atm. H₂ basıncında ve Ni katalizör eşliğinde hidrojene edilen soya yağındaki kimi değişiklikler izlenmiştir. Bu amaçla, tepkimenin farklı zaman aralıklarında alınan örneklerin iyot sayısı, yağ asitleri bileşimi, konjuge yağ asidi ve *trans* yağ asidi içerikleri saptanmıştır.

İyot sayısı tepkime süresince düzenli olarak düşerken, konjuge asit miktarı 30. dakikaya kadar arttıktan sonra devamlı azalmıştır. Hidrojenasyonun 60. dakikasına kadar mutlak selektif koşullar hakimdir. Bu dakikadan sonra selektivite oranı kademeli olarak azalmış ve işlem sonunda 49.33 olarak hesaplanmıştır. Selektivite oranı hidrojenasyon işlemi boyunca yüksek tutulmalı ve daha az *trans* asit oluturan selektif katalizörler üzerinde çalışmalar yapılmalıdır.

The Effect of Hydrogenation on Some Chemical Properties of Soybean Oil

Abstract: Some changes occurring in soybean oil hydrogenated using Ni catalyst in a batch reactor at 220°C and 2.5 atm H₂ pressure were monitored. For this aim, iodine number, fatty acid composition, conjugated fatty acid and *trans* fatty acid contents were determined on samples taken at different intervals of the reaction.

Iodine number had a regular decrease during the reaction, on the other hand, conjugated fatty acid content increased till 30 th. minute and then decreased permanently. There was an absolute selective conditions up to 60 th. minute of hydrogenation. Then, selectivity ratio decreased gradually, which was calculated as 49.33 at the end of the process. Slectivity ratio must be kept as high as possible during the whole process and the studies must be done on the selective cataliys generating less *trans* acid.

Giriş

Yağların modifiye edilmesinde önemli bir uygulama olan hidrojenasyon (doyurma, katılaştırma) tekniği, doymamış yapıdaki yağ asitlerinin çift bağlarına, yüksek sıcaklık, yüksek hidrojen basıncı ve uygun bir katalizör eşliğinde hidrojenin bağlanmasıdır. Bu işlemde, katı ve sıvı yağların fiziksel özelliklerinin değiştirilmesiyle birlikte oksidasyon ve ısı zararlanmalara karşı dayanıklı hale getirilmesi amaçlanmaktadır. Tepkime sonunda elde edilen ürünün bileşimi ve özellikleri; katalizör tipi ve konsantrasyonu, hidrojen basıncı, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi işlem koşullarına bağlıdır. Bu faktörler arasında en önemlisi katalizör tipidir (1). Katalizörün işlevi, çift bağlara aktivite kazandırıp, hidrojen bağlanması için uygun hale getirmektir (2). Yemelik yağların hidrojenasyonunda değişik tipte katalizörler kullanılabilirse de, bugün ticari olarak en yaygın olanları, periyodik cetvelde 6B, 7B ve 8B gruplarına ait metallerin inert bir maddeyle desteklenmesi sonucu elde edilen heterojen katalizörlerdir.

Hidrojenasyon tepkimesinde ilk aşamayı, izolen yağ asitlerinin katalizör aktif merkezlerine kemi-sorbsiyonundan sonra konjuge yağ asitlerine dönüşmesi oluşturmaktadır (3). Konjuge asitlerin her çift bağının bir molekül hidrojenle doyurulması ise, işlemin ikinci aşamasını oluşturmaktadır. Bu sırada doymadan kalan yağ asitlerinde bir yandan geometrik izomerizasyon sonucu *cis* formdan *trans* forma dönüşüm olurken, diğer yandan çift bağın değişik karbon atomları arasında bulunabildiği yerel izomerler meydana gelmektedir. İyot değerinin sıfıra ulaşacak şekilde uygulandığı bir doyurma işleminde, bu tür izomerlerin oluşumu sözkonusu değildir. Ancak yemelik yağ sanayiinde tüm çift bağların doyurulduğu bir hidrojenasyon işlemi uygulanmamaktadır (4). Çünkü tam doyurma, yağın erime noktasını çok yükseltmekte ve elde edilen ürün vücut sıcaklığında erimeyebilmektedir. Soya yağının, iyot sayısı 1'in altına düşecek şekilde doyurulması halinde erime noktasının 68-70°C arasında olacağı belirtilmiştir (5). Bu nedenle margarine işlemek amacıyla bitkisel yağlara uygulanan

hidrojenasyonda, kısmi veya selektif (seçici) hidrojenasyon tekniklerinden yararlanılmaktadır.

Selektif hidrojenasyonda, yağda bulunan polienik yağ asitlerinin mümkün olduğu kadar monoenik yağ asitlerine dönüşmesi ve bu sırada monoenik yağ asitlerinin de mümkün olduğunca doymadan kalması sağlanmaya çalışılmaktadır. Uygulamada yararlanılan ilke, yağ asitlerinin doymamışlık dereceleri ile hidrojen bağlama eğilimleri arasında doğru orantı bulunmasıdır. Buna göre, üç çift bağı bulunan linolenik asit linoleik asitten, linoleik asit de oleik asitten önce doyma tepkimesi vermektedir. Selektif koşullar (yüksek sıcaklık, düşük hidrojen basıncı, daha selektif katalizör kullanımı) sağlanarak linoleik ve özellikle oleik asit daha fazla korunabilmektedir. Selektif hidrojenasyonda, linoleik asidin stearik asit oluşumundan önce monoenik yağ asitlerine kademeli bir şekilde dönüşümü gerçekleştirilerek, hidrojene ürünlerin daha az stearat içermesi sağlanmaktadır (1). Buna karşılık selektif hidrojenasyonda, selektif olmayana göre, daha fazla *trans* izomer oluştuğu belirtilmiştir (1). Kanola yağı selektif olmayan koşullarda hidrojene edildiğinde, *trans* izomer içeriğinin en fazla %38-45 olduğu, buna karşılık selektif koşullarda %50'nin üzerine çıktığı ifade edilmiştir (6). Oluşan *trans* izomerler, yağa bazı fiziksel özellikler kazandırmakta ve bu açıdan doymuş bir bağı etkilerini göstermektedir. Buna göre *cis-trans* linoleik asit, fiziksel özellikler bakımından oleik aside eşdeğerdir. Araştırmacılar, margarinde katılaştırmanın, doymamışlığın azalmasından çok *trans* asitlerin artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir (7).

Öte yandan son yıllardaki çalışmalarda sağlıklı beslenme açısından *trans* asitlerin kalp-damar hastalıkları ve yağ metabolizması üzerine olumsuz etkileri sorgulanmaya başlamıştır (8). Buna koşut olarak, kimi araştırmacılar hidrojenasyon işlemi sırasında *trans* izomer oluşumunu etkileyen koşulları saptamaya çalışmışlardır (9). Sonuçta, selektif olan veya olmayan koşullarda uygulanan kısmi hidrojenasyonla elde edilmiş ürünlerde belirli miktarlarda *trans* ve konjuge asitler bulunmasının kaçınılmaz olduğu, ancak bu oranları hammadde ve işlem parametrelerine göre değişebildiği ortaya konmuştur.

Bu çalışmada soya yağı belirli koşullarda ve nikel katalizörü eşliğinde ticari olarak kısmi hidrojenasyona tabi tutulmuş, işlem boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin iyot sayısı, yağ asitleri bileşimi, konjuge yağ asidi ve *trans* yağ asidi içerikleri belirlenmiştir. Böylece Türkiye'de margarin üretimine esas hidrojene yağ

eldesinde yaygın kullanılan tepkime parametrelerinin süreye bağımlı olarak yağ yapısında meydana getirdiği değişikliklerin saptanması ve reaksiyon seyri için ana ürünler üzerinden izlenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Metot

Materyal

Yağ asitleri bileşimi itibarıyla hidrojenasyon tepkimelerinin izlenmesine uygun olduğu için iyot sayısı 135.0 olan, asitliği giderilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş soya yağı kullanılmıştır. Margarine işlenecek katı yağ elde etmek amacıyla soya yağı, kesikli bir reaktörde, 2.5 atm. H₂ basıncında, 220°C sıcaklıkta ve Ni katalizörü eşliğinde, 110 dakika süreyle hidrojenasyona tabi tutulmuştur. İşlem süresince 30. dakikaya kadar her 5 dakikada, daha sonra her 10 dakikada örnek alınarak, reaksiyon boyunca yağın yapısında oluşan değişiklikler izlenmiştir.

Metot

İyot sayısı tayininde Wijs yöntemi kullanılmıştır (10).

Yağ asitleri bileşimi ve *trans* asit (C18: 1t, elaidik asit) tayinlerinde, örnekler BF₃-metanolla esterleştirilerek Varian 3700 model Gaz Kromatografisine enjekte edilmiştir (11). 6.1 m x 2 mm boyutlarında WAW 100-120 mesh üzerine %15 OV 275 kaplanmış çelik kolon kullanılmıştır. Gaz kromatografisinde diğer çalışma şartları aşağıdaki gibidir. Araştırmada %*trans* asit hem doğrudan yağ asitleri bileşimindeki, hem de toplam doymamış asitteki değerler olarak ifade edilmiştir. Bulgular ve tartışma kısmında elaidik asit, *trans* asit olarak adlandırılmıştır.

H₂ gaz akışı: 40 ml/dak.

Sıcaklıklar

Enjektör: 250°C

Kolon: 220°C

Dedektör: 250°C

Konjuge yağ asitleri tayini için, 0.1 g örnek hekzanla (Merck) 100 ml'ye tamamlanmıştır. UV-visible Spektrofotometrede (Unicam UV 2) 1 cm'lik küvetler kullanılarak 232 nm'de dien ve 272 nm'de trien konjugasyonlarının belirlenebilmesi için absorpsiyon değerleri elde edilmiştir (12). Bu değerlerden aşağıdaki eşitlikler yoluyla konjuge yağ asidi % miktarları hesaplanmıştır.

$$K'_{\max} = E/c.d$$

E = Absorbsiyon

c = Örnek konsantrasyonu (%)

d = Küvet kalınlığı (cm)

$$\text{Konjuge yağ asitleri (\%)} = K'_{\max} \cdot 100/E_{1\text{cm}}^{\%1}$$

$E_{1\text{cm}}^{\%1}$

232 nm için 1091

272 nm için 1710

Yağlarda selektivite oranı (SO) aşağıdaki formüle göre hesap edilmiştir (13):

$$SO = \frac{100}{S-S_0} \frac{1.0}{a \cdot \exp(bL/l_0) \cdot c \cdot \exp(d \cdot L/l_0)}$$

S = Stearik asit L = Linoleik asit

Soya yağı için;

a = 1.260

b = 2.065

c = 0.771

d = -2.299

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Araştırmada, 110 dakikalık hidrojenasyon işlemi boyunca belirli zaman aralıklarıyla reaktörden alınan örneklerle ait iyot sayısı değerleri Tablo 1 ve Şekil 1'de, selektivite oranları Tablo 2'de, konjuge yağ asidi içerikleri Tablo 3 ve Şekil 2'de, *trans* yağ asidi içerikleri Tablo 3 ve Şekil 3'te, yağ asidi bileşimleri ise Tablo 1 ve Şekil 3'te verilmiştir.

İyot Sayısı

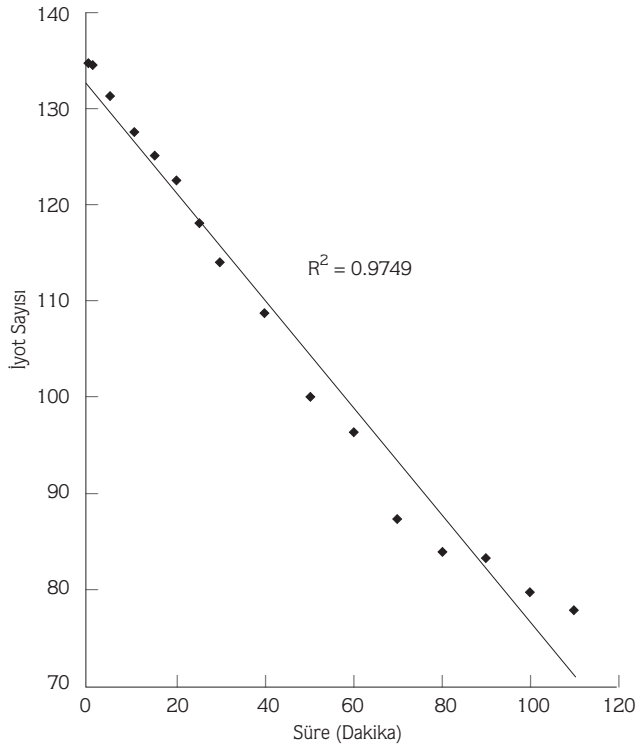
Bitkisel yağlar, değişik zincir uzunluğunda ve farklı doymamışlık derecelerine sahip yağ asitlerinin oluşturduğu gliseridlerden meydana gelmiş kompleks karışımlardır. Bu karışımlardan farklı özelliklerde ve plastitesi yüksek yağ üretmek amacıyla uygulanan hidrojenasyon işlemiyle, doymamış yağ asitleri katalizör eşliğinde doyurulmakta ve bu yağdan daha yüksek derecede eriyen ürünler elde edilmektedir. Hidrojenasyonda hiçbir zaman tam bir doyurma işlemi uygulanmamakta (4) ve istenen erime noktasına ulaşmak için iyot sayısının belirli bir değere kadar düşürülmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle, reaksiyonun izlenmesi açısından iyot sayısı önemli bir kriter olarak kullanılmaktadır.

Tablo 1. Hidrojenasyon süresince belirli aralıklarla alınan soya yağı örneklerinde iyot sayısı ve yağ asitleri bileşimi

Süre (Dakika)	İyot Sayısı	Yağ Asitleri (%)							
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	Trans Asit (18:1t)	Toplam Doymuş	Toplam Doymamış
00*	135.0	12.25	4.09	24.39	51.80	7.51	-	16.34	83.70
01**	134.6	12.07	4.29	24.28	51.75	7.33	-	16.36	83.35
05	131.7	12.01	4.23	26.33	50.08	6.52	5.24	16.24	82.93
10	128.0	12.36	4.36	28.65	48.17	6.08	10.19	16.72	82.90
15	125.5	12.79	4.79	30.25	47.02	5.13	14.47	17.58	82.40
20	123.0	12.38	4.12	33.77	46.57	4.13	18.06	16.50	84.47
25	118.4	12.48	4.05	35.26	43.18	3.18	23.38	16.53	81.62
30	114.3	12.54	4.13	40.06	40.86	2.50	29.23	16.67	83.42
40	109.0	12.45	3.85	45.60	36.27	1.77	32.13	16.30	83.64
50	100.1	12.65	4.31	55.10	27.37	0.54	40.83	16.96	83.01
60	96.5	12.68	4.12	58.44	25.58	-	45.43	16.80	83.02
70	87.3	12.71	5.25	65.43	16.61	-	52.24	17.96	82.04
80	84.0	12.60	5.39	68.48	13.53	-	54.31	17.99	82.01
90	83.5	11.39	5.00	71.42	12.18	-	57.35	16.39	83.60
100	80.0	11.86	5.79	71.95	10.38	-	57.30	17.65	82.33
110	78.0	12.37	6.28	72.39	8.95	-	57.00	18.65	81.34

* Rafine soya yağı örneği

** 165 °C'de H₂ gazı verilmeye başlandığında alınan soya yağı örneği



Şekil 1. Hidrojenasyon süresince soya yağının iyot sayısındaki değişim

Tablo 2. Hidrojenasyon süresince belirli aralıklarla alınan soya yağı örneklerinde hesaplanan selektivite oranları.

Süre (Dakika)	Selektivite Oranı (S0)
0	0
↓	↓
60	∞
70	83.42
80	84.17
90	119.47
100	63.46
110	49.33

İyot sayısı, yağlarda doymamışlık derecesinin bir ölçüsüdür ve 100 kısım yağın deneme şartları altında bağladığı iyodun kısım olarak ifadesidir. Araştırmada kullanılan soya yağında iyot sayısı, reaksiyon boyunca 135.0 den 78.0'e düşmüştür (Tablo 1). Buna göre, soya yağına kısmi bir hidrojenasyon uygulandığı söylenebilir. Ayrıca, iyot sayısının azalmasıyla süre arasında doğrusal bir ilişki ($R^2=0.9749$) vardır (Şekil 1). Hidrojenasyon işleminde süre ile iyot sayısı arasındaki ilişkinin, birinci dereceden düzenli reaksiyon kinetiklerine uygun olduğu belirtilmiştir (14).

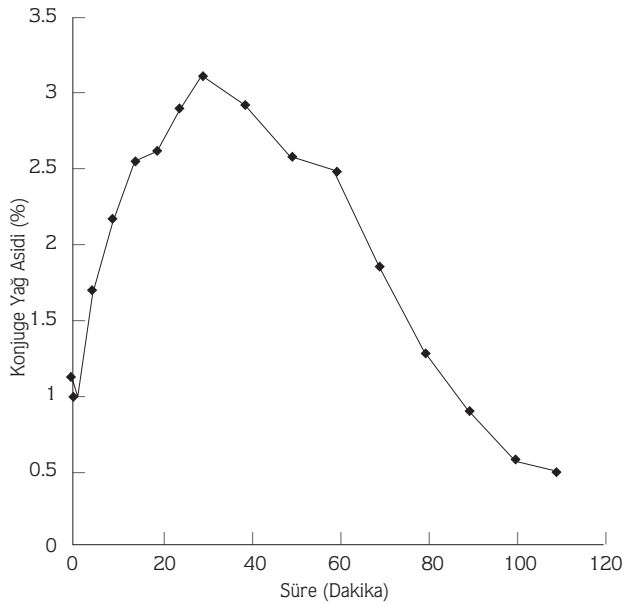
Tablo 3. Hidrojenasyon süresince belirli aralıklarla alınan soya yağı örneklerinde konjuge ve *trans* yağ asidi değerleri

Süre (Dakika)	Konjuge Yağ Asitleri (%)			Trans Yağ* Asiti (%)
	Dien	Trien	Toplam	
00**	1.08	0.053	1.133	-
01***	0.97	0.046	1.019	-
05	1.66	0.030	1.690	6.32
10	2.13	0.026	2.156	12.29
15	2.54	0.029	2.569	17.56
20	2.59	0.034	2.624	21.38
25	2.85	0.046	2.896	28.64
30	3.07	0.053	3.123	35.04
40	2.86	0.047	2.907	38.41
50	2.54	0.042	2.582	49.19
60	2.46	0.033	2.493	54.07
70	1.81	0.032	1.842	63.68
80	1.25	0.023	1.273	66.22
90	0.87	0.022	0.896	68.60
100	0.53	0.017	0.551	69.60
110	0.44	0.009	0.456	70.08

* Toplam doymamış yağ asitlerindeki oran olarak hesaplanmıştır

** Rafine soya yağı örneği

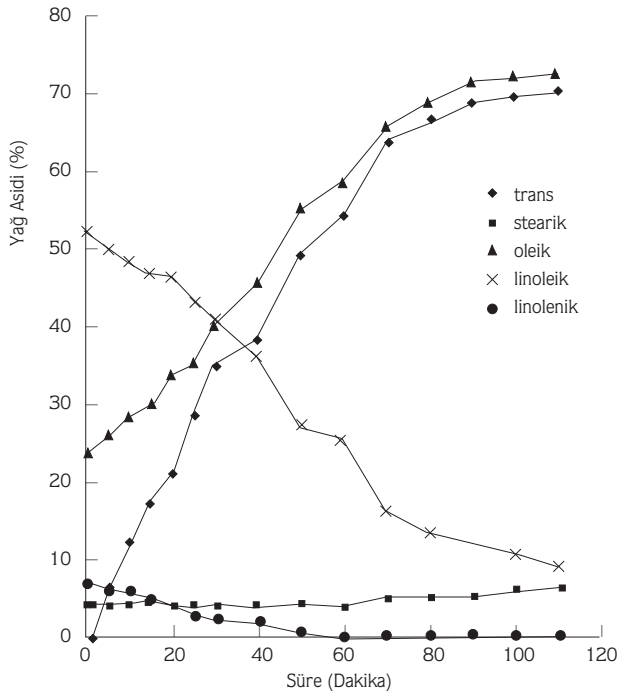
** 165 °C'de H₂ gazı verilmeye başlandığında alınan soya yağı örneği



Şekil 2. Hidrojenasyon süresince soya yağının konjuge yağ asidi içeriğindeki değişim.

Yağ Asitleri Bileşimi

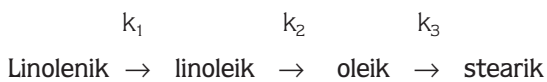
Hidrojenasyon işleminde doymamış yağ asitlerinin, uygun bir katalizör eşliğinde hidrojen ilave edilerek doyrulması amaçlanmaktadır. Bitkisel yağlar sözkonusu



Şekil 3. Hidrojenasyon süresince soya yağının stearik (18:0), oleik (18:1), linoleik (18:2), linolenik (18:3) ve *trans* asit (18:1t) içeriğindeki değişim.

olduğunda, bu tepkimeden doymamış yapıdaki yağ asitleri en fazla etkilenmektedir. Bilinen yemeklik bitkisel yağlardaki başlıca doymamış yağ asitleri oleik, linoleik ve linoleniktir. Linoleik asit vücuttaki yadsınamayan işlevleri ve hazır olarak gıdalardan alınma zorunluluğu nedeniyle esansiyel özellik taşıırken, oleik asit iyi huylu kolesterol olarak bilinen HDL'nin (yüksek yoğunluklu lipoprotein) sentezinde rol oynamaktadır. Dolayısıyla hidrojene yağlar margarine işlenirken, bir yandan sözkonsu yağ asitlerini fazlaca içeren yağlarla paçal yapılmakta diğer yandan da üretimlerinde selektif koşullar yaratılarak, özellikle oleik asit korunmaya çalışılmaktadır.

Tablo 1 incelendiğinde, 60. dakikaya kadar oleik asitin stearik asite dönüşüm hızının sıfır olduğu görülmektedir. Buna karşılık linoleik asitin sürekli bir şekilde oleik aside dönüşümü söz konusudur. Başlangıçta %51.80 olan oleik asit miktarı, işlem sonunda %8.95'e düşmüştür.



Linolenik asitin 60. dakikada tamamen diğer asitlere dönüşmesi ve ortamda bulunan H_2 basıncının sabit olması nedeniyle, oleik asit stearik asite dönüşmeye başlamıştır. 70. dakika itibariyle 83.42 ye düşen linoleik selektivite oranı (Tablo 2) 100. dakikada 63.46 ve 110. dakika da da 49.33'e kadar azalmıştır. Kısmi olarak hidrojene edilen soya yağına 60. dakikaya kadar tam selektif koşulların hakim olduğu söylenebilir. Bu dakikadan sonra selektivite oranı ortamdaki fazla hidrojenden dolayı bir miktar azalmıştır. Ancak işlem sonucunda hesaplanan selektivite oranı (49.33), işlemin selektif olması için gereken sınırın (>31) üzerinde olduğu için, araştırmada uygulanan hidrojenasyonun selektif bir hidrojenasyon olduğu söylenebilir.

Konjuge ve Trans Yağ Asitleri

Yağların hidrojenasyonu sırasında çift bağlar bir yandan katalizör yüzeyinde adsorbe edilirken, diğer yandan doyma ve izomerizasyon tepkimelerine maruz kalırlar. Uygulanan işlem parametreleri ve çift bağın moleküldeki pozisyonuna göre meydana gelen izomerler (konjuge veya *trans*), gerek devam eden hidrojenasyon reaksiyonu, gerekse elde edilen ürün açısından oldukça önemlidir. Konjugasyon doyma reaksiyonunun ilk aşamasını oluşturmaktadır ve bundan sonra *cis-trans* dönüşümü veya çift bağ kayması meydana gelebilmektedir.

Konjuge yapı, izolen yapıya kıyasla oksidatif tepkimelere daha duyarlıdır. Bu nedenle üründe bulunmaları istenmemekte ve hatta yağların oksidatif yolla bozulmuşluk kontrolünde önemli bir parametre oldukları kabul edilmektedir (15). *Trans* izomerizasyon ise, yüksek erime noktasına sahip olduğu için, elde edilecek üründe arzulan sertliğin sağlanmasına yardımcı olmaktadır. Bu nedenle yakın bir geçmişe kadar, margarin üretimi için kullanılacak hidrojene yağlarda mümkün olduğunda *trans* yağ asidi bulunmasına özen gösterilmiştir (3). Ancak son yıllarda, *trans* yağ asitlerinin, doymuş yağ asitleri gibi metabolizmada aterosklerozise neden olan toplam ve LDL (düşük yoğunluklu lipoprotein) kolesterol seviyelerini yükseltici etkilerinin olduğu belirtilmiştir (16, 17). Dolayısıyla margarin hammaddesi katı yağ üretiminde, yağ asitlerinin gliseritlerdeki yerlerini değiştirerek arzulan erime noktasını sağlayan ve izomer yağ asitlerinin oluşumlarını da önleyen interesterifikasyon gibi teknolojilerin kullanımı gündeme gelmiştir.

Konjuge yapı, bilinen yemeklik yağlarda doğal olarak bulunmamakla birlikte (18) oksidatif tepkimeler veya

yemeklik yağların eldesinde uygulanan işlemler sonucu ortaya çıkmaktadır (15). Nitekim araştırmada kullanılan soya yağında başlangıçta bulunan konjuge asit miktarının, sıvı yağların rafine edilmesinde uygulanan işlemlerden (özellikle renk açma) kaynaklandığı düşünülmektedir. Tablo 3 ve Şekil 2'den görüleceği gibi, toplam ve dien konjugasyonunda başlangıçta hafif bir azalma, 5. dakikadan 30. dakikaya kadar yükselme ve daha sonra işlemin sonuna kadar tekrar azalma gözlenmiştir. Trien konjugasyonunda ise, ilk azalma 15. dakikaya kadar sürmüş, daha sonra 30. dakikaya kadar yükselen miktar bu dakikadan başlayarak işlem sonuna kadar azalmıştır.

Bu sonuçlara göre, reaktöre alınan soya yağındaki konjuge asitler, öncelikle doyma tepkimesine uğramış ve belirli bir noktaya kadar azalmıştır. Bu süreden sonra, hidrojenasyon reaksiyonu süresince oluşan konjuge asitlerin miktarı, doyma tepkimesine giren miktardan daha yüksek olduğu için, gerek dien gerekse trien konjugasyonunda 30. dakikaya kadar artış gözlenmiştir. Çünkü, daha önce de belirtildiği gibi, konjuge dönüşümü doyma veya trans izomeri oluşumu için ön reaksiyondur. 30. dakikadan sonra iki konjugasyon çeşidinde de işlem sonuna kadar sürekli azalma görülmüş, yani oluşan konjuge asitler daha hızlı bir şekilde diğer tepkimelere (doyma veya izomer yapı oluşumu) maruz kalmıştır.

Bugüne kadar hidrojenasyon mekanizmasına açıklık getirmek üzere yapılmış araştırmalarda, yağların katalitik hidrojenasyon mekanizmasına ait oluşumda polienik yağ asitlerinin, daha önce hidrojen absorbe etmiş olan katalizörün aktif merkezlerince tercihen konjuge yapıya dönüştürülerek absorbe edildiği belirtilmiştir. Absorbsiyon işlemi tamamlandıktan sonra da, doyma tepkimesi öncesinde absorbe edilen bu yağ asitlerinden büyük bir çoğunluğunun, hem yerel hem de geometrik izomerlerin oluşumuyla birlikte doyma tepkimelerine girdiği saptanmıştır (5).

Hidrojenasyon işlemi süresince *trans* asit içeriğindeki değişimin verildiği Tablo 3 ve Şekil 3 incelendiğinde, başlangıç örneklerinde *trans* asit (elaidik asit) bulunmadığı görülmektedir. Araştırmada kullanılan soya yağı rafine bir yağdır ve rafinasyon işlemleri (yüksek sıcaklık uygulanan deodorizasyon ve fiziksel rafinasyon) linolenik ve daha az olarak ta linoleik asit zincirinde *trans* dönüşümüne sebep olabilmekte (19), ancak elaidik asit oluşturmamaktadır.

Bu nedenle, örneklerde *trans* asit (elaidik asit) tespit edilememesi doğal bir sonuçtur.

Tablo 3'te toplam doymamış yağ asitleri içerisinde *trans* asit miktarı 5. dakikadan 110. dakikaya kadar sürekli artmış ve bu dakikada %70.08 seviyesine kadar ulaşmıştır. Araştırmalarda, hidrojenasyon işlemi süresince doyurulmadan kalan yağ asitlerinin 2/3'ünün *trans* forma dönüştüğü ve bu dönüşümden sonra tepkimenin dengeye ulaştığı belirlenmiştir (18). Yağ asitleri içerisindeki *trans* asit miktarı incelendiğinde 90. dakikadan sonra tepkimenin dengeye ulaştığı (Tablo 1) ve bu dakikadaki %57.35'lik *trans* asit içeriğinin, toplam doymamış yağ asitlerine oranının %68.60 olduğu görülmektedir (Tablo 3). Bu son rakam, toplam doymamış yağ asitlerinin 2/3'üne eşdeğerdir ve literatürde belirtilen sonuca uygundur.

Tablo 1'de 90. dakikadan sonra *trans* asit içeriğindeki azalma, sürdürülen doyma tepkimesinin *trans* oluşumuna göre daha hızlı meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca 70. dakikadan sonra stearik asit seviyesi artmakta, başka bir deyişle, bu dakikadan sonra oleik asit de doyma tepkimelerine girmektedir. Hidrojenasyon işleminde, monoenler doymaya başlayınca kadar *trans* izomer seviyesinin artacağı belirtilmiştir (13). Buna göre, araştırmada uygulanan hidrojenasyon işlemi daha düşük iyot değerlerine kadar sürdürülmüş olsaydı, doyma tepkimeleri nedeniyle *trans* asit içeriğinin sürekli azalması ve buna karşılık stearik asit içeriğinin artması beklenirdi. Ancak bu araştırmada selektivite, yani bir taraftan doyma işlemi gerçekleşirken, diğer taraftan oleik asidin korunması amaçlandığı için tepkime 78.0 iyot değerinde durdurulmuştur. İşlem sonucunda tesbit edilen yüksek *trans* asit içeriği de tepkimenin selektif olduğunu doğrulamaktadır. Nitekim daha selektif koşullarda daha yüksek *trans* asit varlığı tespit edilmiş ve bunun selektif hidrojenasyonun doğal bir sonucu olduğu ifade edilmiştir (1,6).

Sonuç olarak, daha selektif koşullar denenerek selektivite oranının işlem boyunca yüksek tutulmasına ve dolayısıyla oleik asitin korunmasına çalışılmalıdır. Ancak bu sırada, selektif hidrojenasyon uygulamalarının doğal sonucu olan yüksek *trans* asit oluşumu nedeniyle, selektif koşullarda daha düşük *trans* asit oluşturabilen katalizörler üzerinde çalışmalar yapılmalıdır.

Kaynaklar

1. Yan-Hwa, C., Li-Hui, L., An Evaluation of Commercial Nickel Catalysts During Hydrogenation of Soybean Oil, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 68, 680-682, 1991.
2. Eskin, N.A.M., Bacchus, R., Processing Canola Oil, Canola Oil Properties and Performance, Winnipeg, Canola Council, 25-35, 1989.
3. Anonymous, Die Hydrierung Von Fetten, Gemeinschaftsarbeit der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.v. DGF. (Sonderdruck aus *Fette Seifen Anstrichmittel*, 18: 385 (1976), 19: 181, 465 (1977), 80: 1(1978)), Industrieverlag von Hemhausen Kg, Hamburg, 11, 1-18, 1982.
4. Baltus, J., Hydrierung (Haertung), Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten, Paul Parey, Berlin, 196-210, 1975.
5. Anonymous, Die Uestening von Speisefetten, Gemeinschaftsarbeit der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.v. (Sonderdruck aus *Fette Seifen Anstrichmittel*, 75: 464-467, 587-591, 663-666, (1973)), Industrieverlag von Hemhausen KG, Hamburg, 11, 1-44, 1982.
6. El-Shattory, T., De Man, L., De Man, J. M., Hydrogenation of Canola oils: Influence of Catalyst Concentration, *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 14, 53-58, 1981.
7. Weiss, T.J., *Food Oils and Their Uses*, Avi, Westport, 53-58, 1970.
8. Anonymous, Summary of Trans Fatty Acid Study Results, Agricultural Research Service, US Department of Agriculture, Publ. no: 15, 1, 1992.
9. Bansal, J., De Man, J.M. Effect of Hydrogenation on Some Physical Properties of Canola Oil, *J. Food Sci.*, 47, 2004-2008, 1982.
10. Anonymous, Standard Methods of the Oils and Fats, 5th ed., the IUPAC., Butterworths, London, II D7, 1F-4E, 1964.
11. Anonymous, Total Trans Fatty Acid Isomers. Official Methods of Analysis of the AOAC, Fifteenth Ed., AOAC., Virginia, 970-971, 1990.
12. Heiman, W., *Fette und Lipoid (Lipids) Handbuch der Lebensmittelchemie*, Sipping, Berlin, 519-520, 1969.
13. Allen, R.R. Hydrogenation, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 2, 4 th. ed. Wiley, New York, 1-90, 1982.
14. Krishnaiah, D., Sarkar, S. Kinetics of Liquid Phase Hydrogenation of Cottonseed Oil with Nickel Catalysts, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 67, 233-238, 1990.
15. Chan H.W.S., Coxon D.T., *Lipid Hydroperoxides, Autoxidation of Unsaturated Lipids*, Academic Press, London, 17-50, 1987.
16. Mensick, R.P., Katan, M.B., Effect of Trans Fatty Acids on High Density and Low Density Lipoprotein Cholesterol Levels in Health Subjects, *New Eng. J. Med.*, 323, 439-445, 1990.
17. Zock, P.L., Katan, M.B., Hydrogenation Alternatives: Effect of Trans Fatty Acids and Stearic Acid Versus Linoleic Acid on Serum Lipids and Lipoproteins in Humans, *J. Lipid Res.*, 33, 399-410, 1992.
18. Kauffmann, H.P., *Die Isomeri der Fettsaeuren, Analyse der Fette und Fetteprodukte, I. Teil*, Springer, Berlin, 121-137, 1958.
19. Gunstone, F.D., *Fatty Acid and Lipid Chemistry*, Blackie Academic and Professional, London, 1-33, 1996.