

128448



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN MARGARİNLERDE İSTENMEYEN  
YAPISAL DEĞİŞMELERİN ARAŞTIRILMASI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Ayhan YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

128448

BURSA 2002

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRKİYEDE ÜRETİLEN MARGARİNLERDE İSTENMEYEN  
YAPISAL DEĞİŞMELERİN ARAŞTIRILMASI

Ayhan YILDIRIM

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

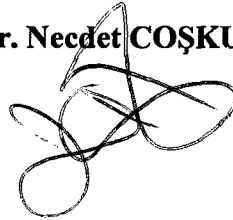
Bu tez U.Ü. A.F.P – 2001/69 No'lu Proje ile desteklenmiştir.

Bu tez.....tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet ÇETİN  
(Danışman)

Prof. Dr. Necdet COŞKUN

Prof. Dr. Fikri BAŞOĞLU



## ÖZET

### **Türkiye’de Üretilen Margarinlerde İstenmeyen Yapısal Değişmelerin Araştırılması**

Bu araştırma ülkemizde tüketilen çeşitli türdeki margarinlerde, farklı tekniklerle üretimleri esnasında yağ asitlerindeki çift bağların stereoizomerik olarak trans izomerlerine dönüşme miktarını, bu bağların yağ asidi zinciri boyunca göçme derecelerini ve genel olarak yağ asidi bileşimlerini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Çeşitli firmalar tarafından üretilen on adet margarinde toplam trans yağ asidi miktarı hem FT-IR Spektroskopisi, hem de Kapiler Gaz Kromatografisi ile belirlenmiştir. Bu toplamda yer alan trans yağ asitleri, monoenler, dienler ve trienler olarak gruplandırılabilir ve genelde sırası ile, C 18:1 9-trans yağ asidi ve bunun çeşitli yer izomerleri, C 18:2 yağ asidinin cis-trans, trans-cis ve trans-trans konfigürasyonundaki izomerleri ile bunlara ait yer izomerleri ve C 18:3 yağ asidinin çeşitli yer ve geometrik izomerlerine karşılık gelirler. Margarin örneklerinde, sözü edilen her bir yağ asidi grubunun miktarına ait olan değerler Gaz kromatografi yöntemi ile ayrı ayrı elde edildi, ancak FT-IR Spektroskopisi yönteminin sonuçları ile karşılaştırabilmek için, bunlar toplam trans yağ asidi miktarı şeklinde tek bir değer olarak verildi.

Nitekim ülkemizde üretilen değişik özellikteki margarinlerde toplam trans yağ asidi oranı; FT-IR Spektroskopisi analizi sonucunda, ortalama %14.84 kapiler gaz kromatografisi analizi sonucunda, ortalama %16.46 olarak belirlenmiştir. Ayrıca oleik asidin (C 18:1 cis-9 ) 9’uncu karbon atomunda yer alan çift bağın göçü sonucu oluşan izomerlerden ; (C 18:1 cis-11) yer izomerinin miktarı: ortalama %1.604 , (C 18:1 cis-13) yer izomerinin miktarı: ortalama %1.369 olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler :** Trans yağ asitleri, margarinler, FT-IR Spektroskopisi, Kapiler Gaz Kromatografisi

**ABSTRACT****Investigation of Undesirable Structural Changes at Margarines Produced in Turkey**

This study was performed to determine the amounts of stereoisomeric transformation of the double bonds on fatty acids to their trans isomers, also the migration of these double bonds along fatty acid chain and determine fatty acid compositions of different margarines which produced in Turkey.

The amount of total trans fatty acids and fatty acid compositions of 10 margarines which produced by different firms was determined with FT – IR Spectroscopy and Capillary GC technique. The fatty acids which are grouped here are monoenoic, dienoic and trienoic fatty acids. Usually these are positional and geometrical isomers of C 18:1, C 18:2 and C 18:3 fatty acids. Quantity was observed separately for all of these groups by capillary GC. In addition the results are given as total trans fatty acids for the comparison of these with FT –IR spectroscopic values.

As results of these investigations, the range of total trans fatty acids of different type margarines were, 14.84 % as average by FT – IR Spectroscopy and 16.46 % by GC. In addition the amounts of isomers which are formed during migration of the double bond on C – 9 of oleic acid was found as follows, (C 18 : 1 cis – 11) isomer mean 1.604 % , ( C 18 :1 cis – 13 ) isomer mean 1.369 %.

**Keywords :** Trans fatty acids, margarines, FT – IR Spectroscopy, Capillary GC

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Yağların Hidrojenasyonu.....	3
2.2. Hidrojenize ve Rafine Yağlarda Trans Yağ Asitleri.....	14
2.3. Analizlerde FT-IR Spektroskopisi.....	15
2.4. Analizlerde Kapiler Gaz Kromatografisi.....	16
2.5. Analizlerde Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ( HPLC- High Pressure Liquid Chromatography.....	18
2.6. Analizlerde NMR Spektroskopisi ( Nükleer Magnetik Rezonans ).....	19
2.7. Analizlerde Raman Spektroskopisi.....	19
2.8. Analizlerde Süper Kritik Akışkan Kromatografisi.....	19
2.9. Ag <sup>+</sup> İyonlu İnce Tabaka Kromatografisi.....	20
2.10. Trans Yağ Asitleri ve İnsan Sağlığı Üzerine Olumsuz Etkileri.....	21
2.11. Trans Yağ Asidi Miktarını Azaltan Gıda Teknolojileri.....	22
2.12. İntersterifikasyon.....	23
2.12.1. Kullanılan Katalizörler.....	23
2.12.2. Katalizörün Fonksiyonu.....	23
2.12.3. Molekül İçi Ester – Ester Değişim Mekanizması.....	24
2.12.4. Moleküller Arası Ester – Ester Değişim Mekanizması.....	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.2. Yöntem.....	27
3.2.1. FT-IR Spektroskopisi İle Toplam Trans Yağ Asidi Tayini.....	27
3.2.1.1. Analiz Süresince Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri.....	27

3.2.1.2. Margarinlerden Yağın İzolasyonu.....	28
3.2.1.3. Transesterifikasyon İle Yağ Asidi Metil Esterlerinin Hazırlanması.....	28
3.2.1.4. Transesterifikasyon Esnasında Reaksiyon Takibi.....	29
3.2.1.5. FT-IR Spektroskopisi Analizleri İçin Kalibrasyon Eğrisi.....	30
a) Stok Çözeltisinin Hazırlanması.....	30
b) Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	30
c) Örnek Çözeltilerin Hazırlanması.....	32
3.2.1.6. FT-IR Spektrometresi İle Ölçümlerin Alınması.....	32
3.2.2. Kapiler Gaz Kromatografisi İle Toplam Trans Yağ Asidi ve Bazı Yer İzomerlerinin Tayini.....	34
3.2.2.1. Kullanılan Kapiler Gaz Kromatografi Aleti.....	34
3.2.2.2. Kullanılan Kapiler Kolon.....	34
3.2.2.3. Kullanılan Taşıyıcı Gaz.....	34
3.2.2.4. Analiz Şartları ( HP 6890 GC METHOD ).....	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	36
4.1. FT-IR Spektroskopisi Analizi Sonuçları.....	36
4.2. Kapiler Gaz Kromatografisi Analizi Sonuçları.....	37
5. TARTIŞMA.....	38
5.1. Çeşitli Ülkelerde Üretilen Margarinlerin Trans Yağ Asidi İçerikleri.....	43
6. KAYNAKLAR.....	44
7. EK AÇIKLAMALAR A , A, B, C, D, E, F, G, H, K, L Kodlu Margarin Örneklerinin Yağ Asidi Bileşimleri.....	49
EK AÇIKLAMALAR B , A, B, C, D, E, F, G, H, K, L Kodlu Margarin Örneklerinin GLC Kromatogramları.....	60
EK AÇIKLAMALAR C Çeşitli Ülkelerdeki Margarinlerin Trans Yağ Asidi Miktarlarını Gösteren Çizelgeler.....	71
8. TEŞEKKÜR.....	77
9. ÖZGEÇMİŞ.....	78

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.1. Üç Boyutlu Optimize Edilmiş Oleik Asit ( C 18:1 cis – 9 ) Yapısı.....	5
Şekil 2.1.2. Üç Boyutlu Optimize Edilmiş Elaidik Asit ( C 18:1 trans – 9 ) Yapısı.....	5
Şekil 2.1.3. Hidrojenasyon İşleminin Şematik Gösterimi.....	6
Şekil 2.1.4. Hidrojenasyon Esnasında Çift Bağ Göçmesi ve Trans İzomer Oluşması.....	8
Şekil 2.1.5. Konjuge Trans Yağ Asidi Oluşumunda Çift Bağ Göçü.....	9
Şekil 2.12.2.1. Enolat İyonu Oluşumu.....	23
Şekil 2.12.3.1. Molekül İçi Ester – Ester Değişimi.....	24
Şekil 2.12.4.1. Moleküller Arası Ester – Ester Değişimi.....	26
Şekil 3.2.1.1. Yağ Asidi Metil Esterlerinin İnce Tabaka Üzerindeki Görünümleri.....	29
Şekil 3.2.1.2. FT – IR Spektroskopisi Kalibrasyon Eğrisi.....	31
Şekil 3.2.1.3. FT – IR Spektrumunda 966 cm <sup>-1</sup> 'deki Trans Pikin Görüntümü.....	33
Şekil 5.1. FT – IR Spektroskopisi İle Bulunan Toplam Trans Yağ Asidi Yüzdeleri.....	41
Şekil 5.2. Kapiler Gaz Kromatografisi İle Bulunan Toplam Trans Yağ Asidi Yüzdeleri.....	41
Şekil B 1. Margarin Örneği A'ya Ait Kromatogram.....	61
Şekil B 2. Margarin Örneği B'ye Ait Kromatogram.....	62
Şekil B 3. Margarin Örneği C'ye Ait Kromatogram.....	63
Şekil B 4. Margarin Örneği D'ye Ait Kromatogram.....	64
Şekil B 5. Margarin Örneği E'ye Ait Kromatogram.....	65
Şekil B 6. Margarin Örneği F'ye Ait Kromatogram.....	66
Şekil B 7. Margarin Örneği G'ye Ait Kromatogram.....	67
Şekil B 8. Margarin Örneği H'a Ait Kromatogram.....	68
Şekil B 9. Margarin Örneği K'ya Ait Kromatogram.....	69
Şekil B 10. Margarin Örneği L'ye Ait Kromatogram.....	70

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.1. Proses Şartlarının Hidrojenasyon Üzerine Etkileri.....	12
Çizelge 3.2.1.1. Kalibrasyon Grafiği İçin Standart Çözeltiler.....	30
Çizelge 3.2.1.2. Absorbans ve Derişim Değerleri.....	32
Çizelge 4.1.1. FT – IR Spektroskopisi İle Bulunan Toplam Trans Yağ Asidi.....	36
Çizelge 5.1. Gaz Kromatografisi İle Bulunan Toplam Trans Yağ Asidi Yüzdeleri.....	39
Çizelge A 1. Margarin Örneği A'ya Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	50
Çizelge A 2. Margarin Örneği B'ye Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	51
Çizelge A 3. Margarin Örneği C'ye Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	52
Çizelge A 4. Margarin Örneği D'ye Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	53
Çizelge A 5. Margarin Örneği E'ye Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	54
Çizelge A 6. Margarin Örneği F'ye Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	55
Çizelge A 7. Margarin Örneği G'ye Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	56
Çizelge A 8. Margarin Örneği H'a Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	57
Çizelge A 9. Margarin Örneği K'ya Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	58
Çizelge A 10. Margarin Örneği L'ye Ait Yağ Asidi Bileşimi.....	59
Çizelge C 1. Kanada Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	72
Çizelge C 2. Yeni Zelanda Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	73
Çizelge C 3. Avustralya Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	73
Çizelge C 4. Avusturya Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	73
Çizelge C 5. Amerika Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	74
Çizelge C 6. Arjantin Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	74
Çizelge C 7. Portekiz Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	75
Çizelge C 8. Danimarka Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	75
Çizelge C 9. İskoçya Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	76
Çizelge C 10. Almanya Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	76
Çizelge C 11. Bulgaristan Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri.....	76



## KISALTMALAR DİZİNİ

FAO	Gıda ve Tarım Organizasyonu
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Organizasyonu
FID	Alev İyonlaşmalı Dedektör
FT – IR	Fourier Dönüşüm İnfrared
GC	Gaz Kromatografisi
GLC	Gaz Sıvı Kromatografisi
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
IR	İnfrared
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
USA	Amerika Birleşik Devletleri
WHO	Dünya Sağlık Örgütü



## 1. GİRİŞ

Triaçilgliserollerden oluşan bitkisel ve hayvansal kaynaklı sıvı ve katı yağlar, diyetimizin önemli bir kısmını teşkil etmektedirler. Yağları oluşturan yağ asitleri, doymuş, tekli doymamış, ve çoklu doymamış şeklinde sınıflandırılır. Doğal bitkisel yağlarda, yağ asidi zincirindeki çift bağ başlıca cis geometrisinde bulunmaktadır. Bunların trans izomerleri yağlara, yüksek erime noktası, doymuş yağlara benzerlik gibi özellikler katarlar. Günümüzde doymamış trans yağ asitlerinin plazma kolesterol seviyesi üzerine olan olumsuz etkileri de bilinmektedir. Diyet üzerine çalışmalar yapanlar, günlük trans yağ asidi alımının 8-10 gramı geçmemesini önermektedirler (Schwarz 2000).

Trans yağ asitlerinin başlıca oluşum kaynağı hidrojenasyon işlemi olup, bu izomerlerden 20'nci yy 'ın başından itibaren gıda sektöründe sözü edilmeye başlanmıştır. Hidrojenize yağların trans içeriği, şartlara göre (%5 - %70 ) arasında değişim göstermektedir (Schwarz 2000).

Trans yağ asitlerinin kantitatif olarak tayininde kullanılan pek çok teknik ve metod bilinmektedir. Bunlar, IR (İnfrared Spektroskopisi), Raman ve NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) Spektroskopileri, Dolgulu ve Kapiler Gaz Kromatografileri, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ve Süperkritik Akışkan Kromatografi 'dir (Christie 1992). <sup>HPLC</sup>

Margarin endüstrisinde trans yağ asidi miktarındaki değişmeler ve hidrojenasyon işlemi esnasında diğer izomerleşme reaksiyonları (çift bağ kayması) sonucu oluşan yer izomerleri, pek çok ülkede yukarıdaki yöntemlerden biri, yada bunların kombine edilmiş biçimleriyle periyodik olarak takip edilmektedir. Ayrıca geometrik ve diğer yer izomerlerinin hidrojenasyon işlemi esnasında oluşumlarını engellemek yada en aza indirmek için pek çok çalışmalar yapılmış ve özellikle interesterifikasyon yöntemi ile margarin üretiminde trans yağ asidi oluşumunun önüne geçilebileceği gözlenmiştir.

Yapılan literatür taraması sonucunda, ülkemizde tüketilen margarinlerdeki yağ asitlerinin belirlenmesinde, FT-IR Spektroskopisi ile Kapiler Gaz Kromatografisinin birlikte kullanıldığı çalışmalara rastlanmadı. Dolayısı ile kullanımı ve verilerin değerlendirilmesi açısından daha kolay olan ayrıca hızlı sonuç alınabilen bir yöntem olan FT-IR ile, çalışılması zahmetli ve zaman alıcı olan, ancak örneğin yağ asidi kompozisyonu hakkında tartışılmaz olarak daha fazla miktarda veri ortaya koyan Kapiler Gaz Kromatografisi'ni birlikte kullandığımız bu araştırma, margarinlerimizin yağ asidi bileşimlerini bilmek isteyen ve genel olarak yağ analizleri ile ilgilenen kişilere bir referans olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada ayrıca çeşitli ülkelerde farklı tekniklerle yapılmış analiz sonuçlarına da yer verildi.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Yağların Hidrojenasyonu

1900 'lü yıllarda domuz yağı iyi bir raf ömrü olması, kolay ve ucuza mal edilebilmesi gibi bazı sebeplerle ticari kullanımı yaygın olan başlıca katı yağ türüydü. Ancak doymuş yağların sağlığa zararlı etkilerini kanıtlayan dikkat çekici çalışmalar, gıda endüstrisini doymuş yağ oranı yüksek olan bu yağ türüne alternatif yağ kaynakları arayışına itmiştir. Bitkisel kaynaklardan farklı yöntemlerle elde edilen sıvı yağlar hidrojenasyon işlemi ile modifiye edilmiştir. İlk hidrojenasyon ürünleri de tamamen hidrojenize edilmiş pamuk yağı ile rafine sıvı pamuk yağı karışımı olmuştur. Kısmi hidrojenasyon tekniği 1930'dan itibaren geliştirilmeye başlanmıştır. Bu işlem esnasında, basınç, sıcaklık, metal katalizörü (genelde Ni) kullanılarak, sıvı yağ içerisinde  $H_2$  (g) geçirilir. Sonuçta sıvı yağdaki mono ve polidoymamış yağ asitlerinde ikili bağlar yapı değişikliğine uğrar. Üç farklı değişim gözlenir:

- 1 - Bir ikili bağ tekli bağa dönüşebilir.
- 2 - İkili bağ zincir boyunca her iki uca doğru göç edebilir.
- 3 - İkili bağ konfigürasyon dönüşümü (cis → trans) gösterebilir.

Polidoymamış yağ asitleri hidrojenasyona daha uygundur. Böylece hidrojenasyon işlemi yağın erime noktasını yükselterek  $25^{\circ}C$  'de katı görünümde kalmasını sağlar ve başlangıçtaki yağın hidrojenasyon derecesine bağlı olarak fiziksel özelliklerinde birçok değişimler olur. Hidrojenasyon işlemi uygun sıcaklık, basınç, süre, katalizör ve yağ seçimi ile kontrol edilerek arzu edilen bileşim ve fonksiyona sahip ürünler alınabilir. Yağların kısmi hidrojenasyonu sonucu, polidoymamış (trans izomerler de içerir), monodoymamış (trans izomerler de içerir), doymuş yağ asitleri karışımı ele geçer. Hidrojenasyon derecesi artırılırsa yağ asitlerinden, polidoymamış olanların miktarı azalırken monodoymamış ve trans izomerlerle, doymuş olanların miktarları artar. Hidrojenasyon işlemi sonuna kadar uygulanırsa, cis yada trans yağ asitlerini içermeyen başlıca bileşeni genellikle stearik asit olan tamamen hidrojenize katı yağ ele geçer.

Amerikan Gıda ve İlaç Organizasyonu (FDA,USA) tanımına göre hidrojenize yağ, oda sıcaklığında katı olan yağdır. Böyle yağlar tipik olarak ( %15-25 ) oranında trans izomer içerirler. Kısmi hidrojenize yağlar ise oda sıcaklığında sıvı olup düşük oranda trans yağ asidi içerirler (<sup>1</sup>).

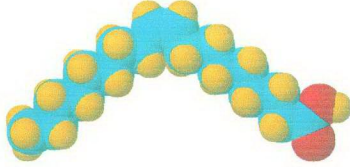
Bitkisel yağlarda trigliserid yapısındaki çift bağların kısmi hidrojenasyonu, dünyanın pek çok bölgesinde önemli bir endüstriyel işlemdir. Ancak şimdiye kadar hidrojenasyon mekanizması tam açıklığa kavuşmuş değildir. Bu karmaşık kimyasal bir olay olup şartlara göre; mono ve polidoymamış asit grupları farklı hızlarda hidrojenize olur ve çift bağın geometrik ile yer izomerleri de önemli miktarda oluşur (Jovanovic ve ark. 2000).

Trans doymamış yağ asitlerinde, iki hidrojen atomu çift bağın karşıt taraflarına bağlanmıştır. Cis izomerinin aksine, trans izomerinde açil zinciri daha doğrusaldır ve sonuç olarak da erime noktası daha yüksektir (Anonim1996).

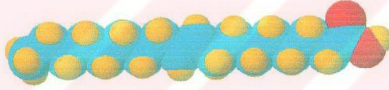
---

(<sup>1</sup>) <http://www.propia.org.ar/divulgacion/revis-5.htm>

Aşağıda oleik asit ve elaidik asidin üç boyutlu optimize edilmiş yapıları verilmiştir



Şekil 2.1.1. Üç Boyutlu Optimize Edilmiş Oleik Asit  
( C 18:1 cis – 9 ) Yapısı



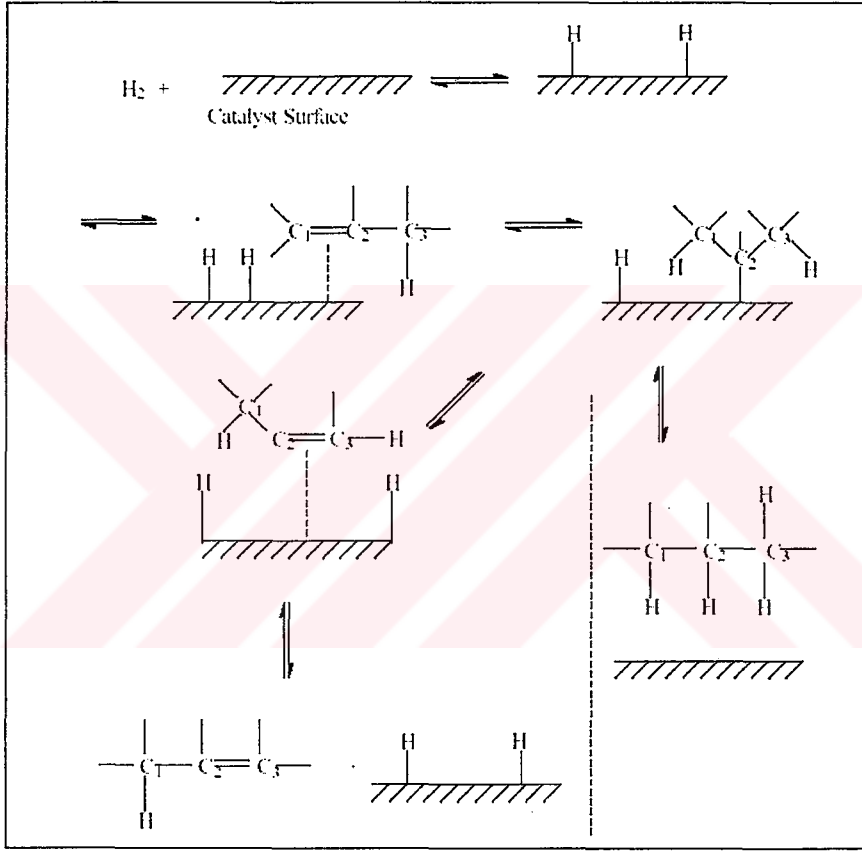
Şekil 2.1. 2. Üç Boyutlu Optimize Edilmiş Elaidik Asit  
( C 18:1 trans – 9 ) Yapısı

-  Karbon Atomları
-  Hidrojen Atomları
-  Oksijen Atomları

Bu asitlerin erime noktaları sırası ile, 13 °C ve 44 °C'dir.

Hidrojenasyon işlemi esnasında gerçekleşen reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. İlk önce hidrojen gazı katalizör yüzeyine tutunarak atomlarına ayrışır. Daha sonra yağ molekülleri de bu yüzeye gelerek çift bağ açılır ve bir hidrojen atomu bağlanır. Bu sırada çift bağ kayması da gözlemlenebilir Diğer hidrojen atomu da bağlandıktan sonra indirgenme tamamlanır <sup>(2)</sup>.

Bu reaksiyonların şematik gösterimi aşağıdadır



**Şekil 2 .1. 3. Hidrojenasyon İşleminin Şematik Gösterimi**

**KAYNAK :** <http://www.class.fst.ohio-state.edu/fst821/lect/hydro.pdf>, s.3

<sup>(2)</sup> <http://www.class.fst.ohio-state.edu/fst821/lect/hydro.pdf>

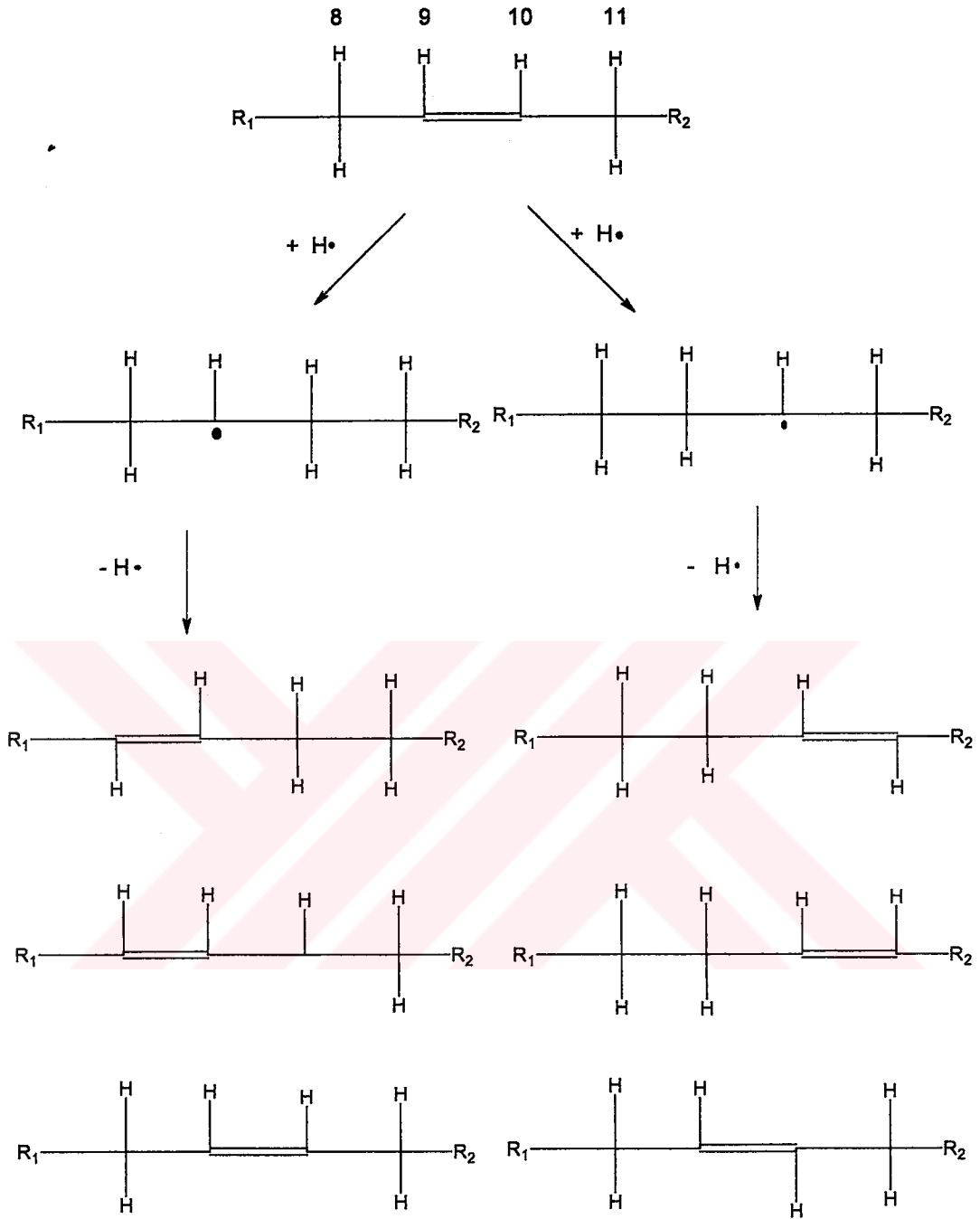
Hidrojenasyon işlemi esnasında çok sayıda reaksiyon gerçekleşir. Bunlar arasında; çift bağın indirgenerek tekli bağa dönüşmesi, çift bağın göç etmesi ve geometrisini değiştirmesi sayılabilir. Bu göç ve geometri değişim reaksiyonları **Şekil 2.1.4** 'de özetlenmiştir. Burada radikalik bir mekanizma üzerinden, çift bağın 9 ve 10 no'lu C atomları arasından, 8 ve 9 no'lu C atomları ile 10 ve 11 no'lu C atomları arasına kayması ve geometrisini değiştirmesi gösterilmektedir. Yani çift bağa bir hidrojen radikali katıldıktan sonra bir yağ radikali oluşur ve tek elektronun, üzerinde bulunduğu C atomunun konumuna göre, çift bağ komşu C atomlarına göç eder <sup>(3)</sup>.



---

<sup>(3)</sup> <http://www.class.fst.ohio-state.edu/fst821/lect/hydro.pdf>





**Şekil 2.1.4. Hidrojenasyon Esnasında Çift Bağ Göçmesi ve Trans İzomer Oluşması**

**KAYNAK :** <http://www.class.fst.ohio-state.edu/fst821/lect/hydro.pdf>, s.4

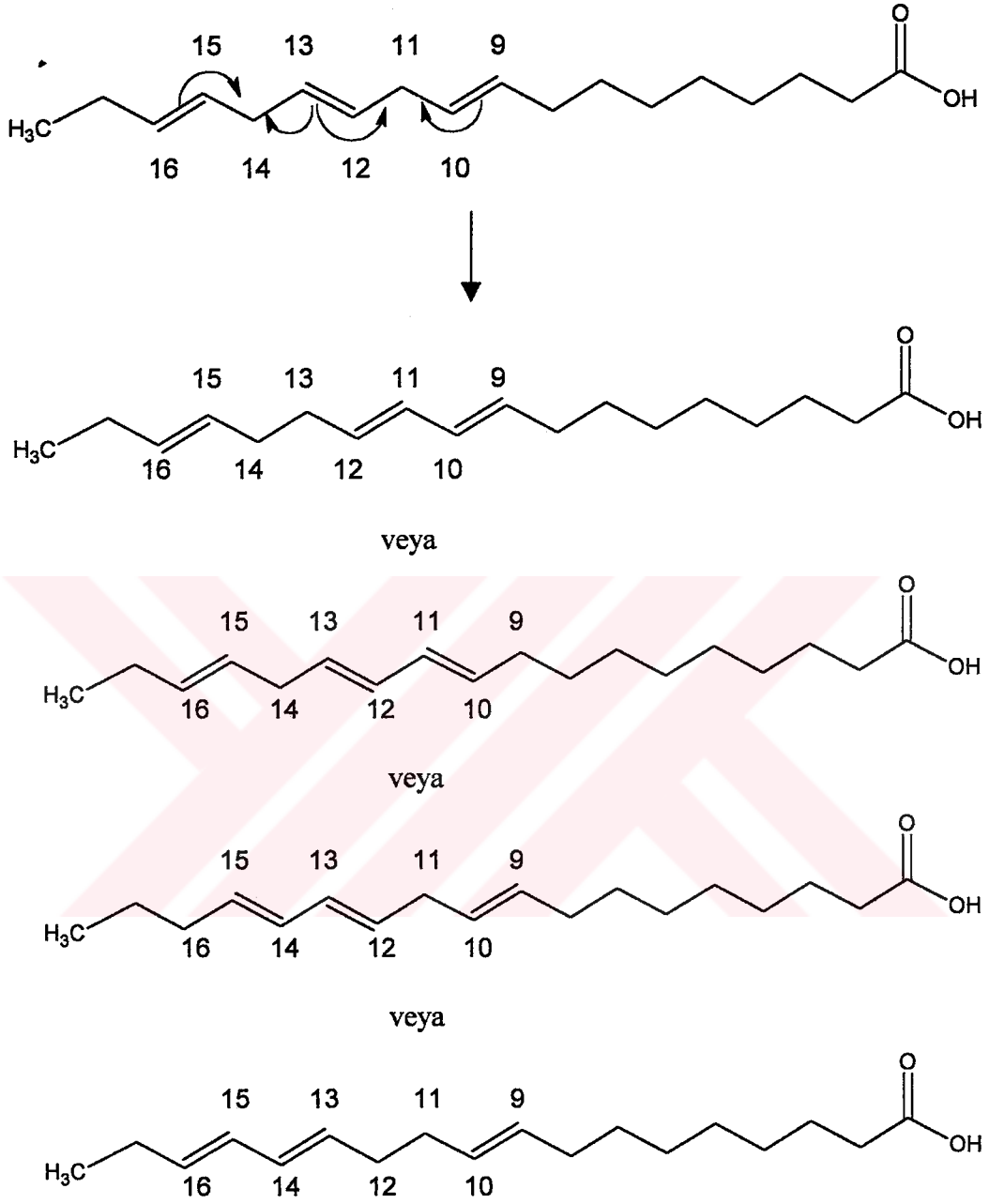
Hidrojenasyon esnasında birbirine konjüge olmayan çift bağlar, bağ göçmesi ile konjüge trans yağ asidi oluşturarak bu konuma geçebilmektedirler. Şekil 2.1.4 'de görülen radikalik mekanizma üzerinden çift bağ, bağlı bulunduğu karbon atomları arasından sağa veya sola doğru hareket edebilmekte ve trans izomerlerle birlikte pozisyon yada diğer adı ile yer izomerlerinin oluşumuna da neden olmaktadır. Şekil 2.1.5 anlatılanları özetlemektedir <sup>(4)</sup>.



---

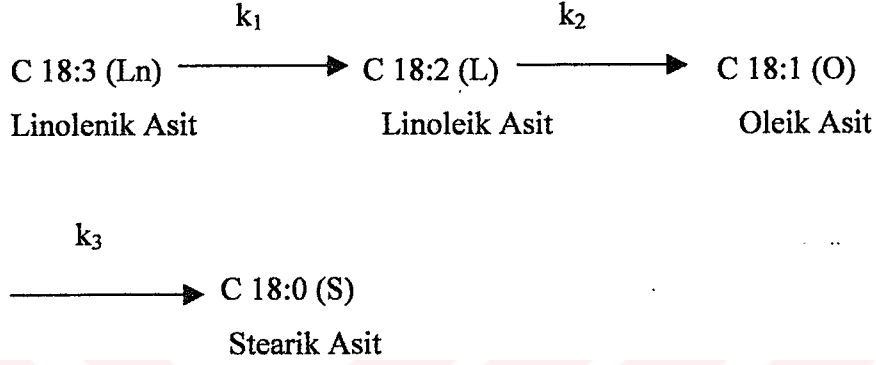
<sup>(4)</sup> <http://www.class.fst.ohio-state.edu/fst821/lect/hydro.pdf>

## Yağ Asidi Molekülü



Şekil 2.1.5. Konjüge Trans Yağ Asidi Oluşumunda Çift Bağ Göçü

Doymamış trigliseridlerin hidrojenasyonu eksotermik bir reaksiyon olup, gaz halinde hidrojen, sıvı olarak yağ ve katı halde katalizör ( genellikle Ni ) olmak üzere üç fazlı bir sistemdir. Yağ ve gaz molekülleri katalizör yüzeyine adsorbe olarak hidrojenasyon reaksiyonu bu yüzeyde gerçekleşir. Böylece katalizör yüzeyini yada bu yüzeye gaz akışını kontrol eden faktörler reaksiyon yönü ve hızını etkileyecektir. Basitleştirilmiş reaksiyon eşitliği şöyle olacaktır :



$k_1$  hız sabiti, diğer hız sabitlerinden çok daha büyüktür. Hidrojenasyon neticesini ve trans izomer oluşumunu etkileyen başlıca faktörler :

- Sıcaklık
- Karıştırma Derecesi
- Basınç
- Hidrojen Gazının Safılık Derecesi
- Katalizör Tipi
- Katalizör Miktarı
- Reaktör Dizaynı
- Yağın Kaynağı ve Kalitesi

**Çizelge 2.1.1**, bu faktörlerden bazılarının, trans yağ asidi izomerlerinin oluşumu, seçicilik ve reaksiyon hızı üzerine etkilerini içermektedir (Schmidt 2000).

**Çizelge 2.1.1. Proses Şartlarının Hidrojenasyon Üzerine Etkileri**

ARTIRILAN DEĞİŞKENLER	TRANS ASİTLER	SEÇİCİLİK	REAKSİYON HIZI
Sıcaklık	Artar	Artar	Artar
Basınç	Azalı	Azalı	Artar
Karıştırma	Azalı	Azalı	Artar
Katalizör Değişimi	Artar	Artar	Artar

**KAYNAK: Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102 ( 2000 ) 646 – 648, s.647**

Katalizör seçimi geometrik izomerleşmeyi kesin olarak etkilemektedir. En yaygın olarak Ni metali kullanılmaktadır. Sülfürle zehirlenmiş katalizörler, bol miktarda trans izomer oluşumuna neden olmaktadır. Platin içeren katalizörler (aktif karbon üzerinde Ag yada Pt siyahı ile modifiye edilmiş Pd gibi ) hidrojenasyonda oldukça etkin oldukları kanıtlanmıştır. Düşük sıcaklıktaki Ni katalizöründen daha aktiftirler. Nitekim düşük sıcaklıkta trans izomer oluşumu da azalmaktadır. Zehirlenme ile katalizörün derişimi azalır ve sonuç olarak da seçicilik, izomerleşme ve reaksiyon hızı etkilenir. Yarı rafine edilmiş (sadece alkali rafinasyonu yapılmış, ağartma ve koku giderme işlemi uygulanmamış) bitkisel yağlar, serbest yağ asitleri, sabunlar, fosfolipidler, sülfür bileşikleri, pigmentler, su ve katalizörü etkileyen başka bileşikler içerirler. Su ve serbest yağ asitleri katalizörle kimyasal reaksiyon vererek Ni sabunları oluştururlar ve hidrojenasyon hızını azaltırlar. Sabun ve klorofil gibi inhibitörler, trans izomerlerin oluşumunu serbest yağ asitleri ve fosfolipidlerden daha çok etkilemektedirler ( Schmidt 2000 ).

## 2.2. Hidrojenize ve Rafine Yağlarda Trans Yağ Asitleri

Margarinlerde temel trans yağ asidi C 18:1 trans'dır. Ayrıca düşük oranda C 18:2 'nin trans izomerleri yer almaktadır [ ( C 18:2 Δ 9c , 12t ) , ( C 18:2 Δ 9t , 12c ) , ( C 18:2 Δ 9t , 12t ) ] gibi. Eser miktarda yada çok düşük düzeyde C 18:3 'ün trans izomerleri de yer alabilmektedir. Kanola yada soya yağı içeriği yüksek olan margarinlerde bu izomerlerin oranı diğer bitkisel margarinlerdekinden yüksektir. ( Ratnayake 1990, Mansour ve Sinclair 1993 ).

Hidrojenize edilmemiş rafine yağlarda ~ % 2 'nin altında trans yağ asidi bulunmaktadır. Düşük düzeydeki bu trans yağ asitleri rafinasyon esnasında cis çift bağların, trans izomerlerine dönüşmesi ile olur. Burada çift bağ kayması olmaksızın sadece geometrik izomerleşme olur. Bunda etkili olan faktör zaman ve sıcaklıktır. Dönüşüm hızı aynı zamanda yağ asitlerinin doymamışlık derecesine bağlıdır. Trienoik asitler, dienoik asitlerden daha kolay izomerleşmeye uğrarlar. Monomerlerin izomerleşmesi ise daha yavaş olur. ( Bruggen van ve ark.1998 ).

Bitkisel yağların rafinasyonu esnasında özellikle deodorizasyon basamağında yüksek sıcaklık gerekir. Bu sırada cis → trans dönüşümü gözlenmektedir. Trans yağ asitleri yaklaşık 190 ° C 'de oluşmaktadır ( Wagner ve ark. 2000 ).

### 2.3. Analizlerde FT-IR Spektroskopisi

Trans yağ asitlerinin kantitatif olarak tayininde kullanılan başlıca iki yöntemden birisi IR Spektroskopisidir. IR Spektroskopisi son yirmi yıldır yağlarda trans yağ asidi tayininde rutin olarak kullanılan klasik bir metottur. Genellikle ölçümler yağ asitlerinin metil esterleri kullanılarak yapılmaktadır. Toplam trans yağ asidi içeriğinin IR Spektroskopisi ile tayininde yaygın olarak kullanılan standartlaştırılmış prosedürler mevcuttur. Tayinlerde trans konfigürasyondaki izole çift bağların,  $966\text{ cm}^{-1}$  'deki C- H bağına ait düzlem dışı deformasyon bandı ölçülür. Bu bağlar sıklıkla, trans monoenlerde ve düşük düzeyde, hidrojenasyon ürünleri olan konjüğe ve konjüğe olmayan trans-trans dienlerde, monotrans dienlerde ve diğer trans polienlerde gözlenir. Konjüğe trans-trans çift bağlarla, konjüğe cis-trans çift bağlar sırası ile ;  $990\text{ cm}^{-1}$  ve  $(990\text{ cm}^{-1} - 950\text{ cm}^{-1})$  'de absorpsiyon bandı vererek izole trans çift bağın absorpsiyonu ile girişim oluşturabilmektedirler. Ayrıca  $935\text{ cm}^{-1}$  'deki karboksilli asidin O - H bağına ait düzlem dışı deformasyonu girişim yapmakta ise de bu, uzun zincirli yağ asitleri, metil esterlerine dönüştürülerek engellenmektedir ( Mossoba ve ark.1996 ).

IR Spektroskopisi ile tayin edilen trans yağ asidi miktarı genellikle Kapiler Gaz Kromatografisi ile tayin edilenden yüksek çıkar. Nedeni gaz kromatografisinde C 18 : 1 cis ve C 18 : 1 trans izomerlerine ait bazı yer izomeri piklerinin tam olarak birbirinden ayrılmaması ve üst üste çakışarak tek pik vermesidir. Örneğin, trans - C 18 : 1 geometrik izomerine ait olan bazı yer izomerleri ( C 18:1 trans - 13, C 18:1 trans - 14 , C 18:1 trans - 15, C 18:1 trans - 16 ) pikleri, cis - C 18:1 piki ile çakışır. Bir başka nedeni de, metil elaidatın absorpsansı, IR Spektroskopisinde kalibrasyon standartı olarak kullanılan, di ve polidoymamış bir yada daha çok izole trans ikili bağ içeren yapılarınkinden farklıdır.  $985\text{ cm}^{-1}$  ve  $948\text{ cm}^{-1}$  'de zayıf absorpsans veren konjüğe dienler  $966\text{ cm}^{-1}$  'deki trans bandla örtüşebilmektedir ( Fritsche ve ark.1998 , Adam ve ark.1999 ).



IR Spektroskopisinin avantajı, basit ve hızlı oluşudur. Ancak margarinlerdeki yağ asitleri bileşimi hakkında Kapiler Gaz Sıvı Kromatografisi gibi ayrıntılı bilgi vermez ( Duchateau ve ark. 1996 ).

#### 2.4. Analizlerde Kapiler Gaz Kromatografisi

Katı ve sıvı yağlarda, yağ asitlerinin kantitatif ve kalitatif analizlerinde Gaz Kromatografisi standart bir araç olmuştur. Yağ asidi metil esterlerinin Gaz Kromatografisi ile ayrılması ilk 1956'da gerçekleştirilmiştir

1960'lı yıllarda hazırlanan pek çok poliester fazlı dolgulu kolon cis/trans yağ asidi izomerlerini ayırmada başarısız kalmışlardır. Ancak 1970'lerde siyano silikon fazlı ( Silar – 10 C<sup>TM</sup>, SP – 2340<sup>TM</sup>, OV – 275<sup>TM</sup> gibi ) dolgulu kolonların üretilmesiyle geometrik ve yer izomerleri daha iyi bir şekilde ayrılabilmişlerdir ( Christie 1992 ).

Poliester fazlı dolgulu kolonlarda, oleik ve elaidik asit metil esterleri izomerleri tek pik halinde gözlenir. Ottenstein ve arkadaşları oleat/elaidat ayrılmasını etkileyen faktörleri 1976'da detaylı olarak incelemişler ve ulaştıkları sonuçlardan bazıları şunlardır :

- Oleat/Elaidat ayrılma faktörü sabit fazdaki  $C \equiv N$  grubunun artışı ile artmıştır.
- Oleat/Elaidat ayrılma faktörü sabit faz derişiminin artışı ile artmıştır.
- % 15'den yüksek derişimlerde ise kolon verimi azalmıştır.

Yağ asidi metil esterlerinin cis – trans izomerlerini, kapiler kolonda ayırmayı ilk olarak başaran Lipsky ve arkadaşları olmuştur (1959'da apolar sabit faz –Apiezon L ile) Gelişmelerle birlikte silika kaplı cam kapiler kolonlar, az bulunan ve inert olmayan çelik kolonların yerini almışlardır ( Ottenstein ve ark. 1984 ).

15 m ve 75 m'lik SP – 2340 fazlı kapiler kolonla yapılan bir çalışmada cis ve trans - 18 :1 izomerleri tamamen birbirinden ayrılmamıştır. Çünkü hidrojenize yağlarda, cis ve trans yağ asitlerinin aynı zamanda çok sayıda yer izomerleri bulunmaktadır. Ancak yağ asidi metil esterleri, Gaz Kromatografisi analizi öncesi  $\text{AgNO}_3$  ( Gümüş Nitrat) kaplı İnce Tabaka Kromatografisi ile cis , trans izomerleri ve doymuş yağ asitleri halinde ayrılarak daha iyi sonuçlar alınmıştır ( Sampugna 1982 ).

15 m, SP – 2340 fazlı kapiler kolonlar sadece 9 – cis ve 9 – trans C 18:1 izomerlerini ayırabilir. Ancak yer izomerlerinin fazlalığı durumunda ayrılma çok düşük olur ( Enig ve ark.1983 ).

Siyano silikon kolonlar, düşük  $\Delta$  değerli 18 : 1 trans izomerlerini 18 : 1 cis izomerlerinden ayırırken, yüksek  $\Delta$  değerli (  $\Delta^{12}$  -  $\Delta^{15}$  ) 18 : 1 trans izomerlerine ait pik, 18 : 1 cis  $\Delta^9$  izomer pikinin altında gözlenir. Böylece toplam trans monoenlerin tayininde FT – IR Spektroskopisi sonuçları genelde Gaz Kromatografisi sonuçlarından yüksek çıkar ( Ratnayake ve ark.1991 ).

50 m uzunluğunda CP Sil - 88 silika kaplı kapiler kolonda cis - trans 18 : 1 yağ asidi izomerleri aynı bölgede pik verebilmektedirler. Bu nedenle yağ asidi metil esterleri önce cis ve trans izomerleri olarak, ayrı ayrı fraksiyonlar halinde toplanır. Bunun için preparatif, 0.5 mm yada analitik ölçekteki, 0.25 mm kalınlığında silika gel kaplı alüminyum plakalar, ( % 10 ( w/v )  $\text{AgNO}_3$  – Asetonitrilde ) ile doyurularak aktive edilirler. Yağ asidi metil esterleri, Rodamin B ile görünürleştirilirler ve eterle ekstrakte edilirler ( Ulberth ve Henninger 1992 ).

## 2.5. Analizlerde Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ( HPLC – High Pressure Liquid Chromatography)

Bu kromatografi türü, yağ asidi esterlerinde birtakım bozunmalar yada izomerleşmeler oluşabileceği zaman, gaz kromatografisine alternatif bir metottur ve yağ asitlerinin birbirlerinden ayrılıp, daha ileri analizlerine de imkan sağlamaktadır.

Mevcut kolonlar cis – trans izomerlerinin ayrılmasına olanak sağlamaktadır. Ters faz HPLC’de, Zorbax™ ODS C 18 kolonu ( 150 x 46 mm , tanecik boyutu 5 – 6  $\mu$  ) ve asetonitril : su ( 90 : 10 v/v ) elüenti kullanılarak iyi bir ayırma ile, cis izomerler trans izomerlerden önce elüe olmuşlardır. Uzun zincirli ve mono doymamış yağ asitlerinin pozisyon ve geometrik izomerleri bu teknikle iyi bir şekilde ayrılabilir ( Christie 1992 ).

Oleat ve elaidatın geometrik izomerleri  $AgNO_3$  kaplı silika gel kolonlarda veya ters faz kolonda  $Ag^+$  iyonu içeren hareketli fazla ayrılmıştır. Yağ asitlerinin yer ve geometrik izomerlerinin  $Ag^+$  bağlı katyon değiştirici kolonlarda, daha iyi bir ayırımı gözlenmiştir. Diklormetan – dikloreten ( 1 : 1. v/v ) sistemi ile ( az miktarda asetonitril katılmış dienler ve trienler için ) izokratik olarak oleik ile vaccenic asit ve bunların trans türevleri, linoleatın dört olası izomerinden üç tanesi, linolenatın sekiz olası izomerinden altı tanesi fenasil esterleri olarak ayrılmışlardır ( Dobson 1995 ).

HPLC’de genelde dedektör olarak 254 nm’de ultraviyole dedektörü kullanılır.

## 2.6. Analizlerde NMR Spektroskopisi ( Nükleer Magnetik Rezonans )

20 yılı aşkın süredir NMR, yağ asitlerinin yapı ve özelliklerinin araştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. FT  $^{13}\text{C}$  – NMR Spektroskopisi ile cis – trans bağlarını içeren 9'uncu C ve 10'uncu C'na ait sinyallerden cis/trans oranı tayin edilebilmektedir. Ancak metod hidrojenize edilmiş yağlara uygulanamamaktadır. Çünkü bu tür örneklerde, çift bağlar çeşitli konumlarda bulunmakta ve 0.5 ppm'lik kimyasal kayma farkına sahip cis – trans çift bağ karbonlarında, yer izomerlerinden dolayı bu fark daha da azalmaktadır ( Christie 1992 ).

## 2.7. Analizlerde Raman Spektroskopisi

Cis ikili bağ için karakterisitik Raman bandı  $1656\text{ cm}^{-1}$  yakınında gözlenir. Düzgün Raman Spektrumlarının oluşumu için, lazer uyarımının varlığı bu spektroskopi tekniğini hidrojenize yağlarda cis/trans izomer bileşiminin tayininde dikkat çeken bir yöntem haline getirmiştir. Cis – monoen, - dien ve - trienlerin  $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi sırası ile  $1654\text{ cm}^{-1}$ ,  $1657\text{ cm}^{-1}$  ve  $1655\text{ cm}^{-1}$  yakınında gözlenirken, trans – monoenlerin ve dienlerinki sırası ile  $1688.5\text{ cm}^{-1}$  ve  $1670.5\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir ( Christie 1992 ).

## 2.8. Analizlerde Süper Kritik Akışkan Kromatografi

Teknik, 1980'li yıllarda gelişmeye başlamıştır. Alet donanımı Gaz Kromatografisinden daha fazla olup hareketli faz olarak süperkritik bir akışkan olan  $\text{CO}_2$  kullanılır. Markides ve arkadaşları, %50 siyanopropilmetilpolisiloksan sabit fazlı silika kolonda, cis ve trans yağ asitlerini ayırmayı başarmışlardır (Christie 1992 ).

## 2.9. Ag<sup>+</sup> İyonlu İnce Tabaka Kromatografisi

AgNO<sub>3</sub> - İnce Tabaka Kromatografisinde yağ asidi metil esterleri çift bağ sayısına ve geometrik izomerlerine bağlı olarak birbirinden ayrılabilirler. Prensipte doymamış yağ asitlerinin Ag gibi geçiş metalleri ile polar yük – geçiş kompleksleri oluşturmasına dayanır. Komplekslerin kararlılığı çift bağ sayısının artışı ile artar ve cis konumundaki çift bağlar içeren izomerler sabit faza, trans konumunda çift bağlar içeren izomerlerden daha çok tutunur. Kompleks kararlılığı zincir uzunluğunun artması ile azalır. Konjüge dienler sabit faza daha çok tutunurlar ( Dobson 1995 ).

Bu teknikle, Gaz Kromatografisinde çok polar kapiler kolonlarda bile ayrılmaları zor olan 18 :1 cis 18 : 1 trans izomerler, birbirinden ve doymuş yağ asitleri ile polidoymamış yağ asitlerinden ayrılarak fraksiyonlar halinde alınır ve Gaz Kromatografisinde analiz edilirler. Böylece daha doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilir.

## 2.10. Trans Yağ Asitleri ve İnsan Sağlığı Üzerine Olumsuz Etkileri

Yapılan pek çok çalışma, hidrojenize edilmiş yağ tüketiminin, kandaki kolesterol konsantrasyonunu artırdığını göstermiştir. 1990 yılında yayınlanan önemli bir çalışma, trans yağ asitlerinin Düşük Yoğunluklu Lipoprotein konsantrasyonunu yükselttiğini ve Yüksek Yoğunluklu Lipoprotein konsantrasyonunu düşürdüğünü göstermiştir.

Bazı epidemolojik çalışmalar, trans yağ asidi tüketimi ile koroner kalp hastalıkları arasındaki ilişkiyi göstermekle birlikte bazılarınca hala kuşku bir yaklaşım gibi görülmektedir. Kandaki kolesterol konsantrasyonu üzerine trans içeriği yüksek olan yağların etkisi, doymuş yağ asidi içeriği yüksek olan yağlarla, doymamış yağ içeriği yüksek olan yağların gösterdikleri etki arasında olup doymuşların oranı yüksek olan yağlara tercih edilmektedirler. Ayrıca kolesterol seviyesini düşürücü etkisi en çok olan doymamış yağ asidi içeriği yüksek olan yağlar önerilmektedir ( <sup>5</sup> ).

Son çalışmalardan birinde varılan sonuç, postmenopozal kadınlarda, trans yağ asidi alımı ile beyin kanseri gelişim riski arasında ilişki olmasıdır ( Ovesen 1998 ).

Metabolik ve epidemolojik çalışmalar trans yağ asitlerinin koroner kalp hastalığına neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca trans yağ asidi alımı ile astım, allerjik rhinoconjuktivite ve atopik çocuk egzeması arasında pozitif ilişki bulunmuştur. Doğal kaynaklardan alınabilecek maksimum trans yağ asidi miktarının 2 gram/gün olması kabul görmektedir ( Torres ve ark. 2002 ).

---

( <sup>5</sup> ) <http://www.propia.org.ar/divulgacion/revis-5.htm>

Trans yağ asitlerinin kolesterol seviyesi üzerindeki olumsuz etkilerine ilaveten son gelişmeler, bunların insan embriyosunun büyümesini ve çocukların gelişimini olumsuz yönde etkileyebilecekleri yönünde kuşkular taşımaktadır ( Ratnayake ve ark. 1998 ).

Gıda ve Tarım Organizasyonu ( Food and Agriculture Organisation- FAO ) ve Dünya Sağlık Örgütü ( World Health Organisation – WHO ) 1994 yılında, % 4'den daha az oranda trans yağ asidi içeren yağların tüketimini önermekte ve gıda endüstrisini de ürünlerindeki trans yağ miktarını bu düzeylere çekmeye teşvik etmektedir ( Tavella ve ark. 2000 ).

### 2.11. Trans Yağ Asidi Miktarını Azaltan Gıda Teknolojileri

Gıda teknolojisindeki gelişmeler, yiyeceklerdeki trans yağ asidi miktarını azaltmaktadır. Hidrojenasyon prosesindeki gelişmeler trans yağ asidi oluşumunu azaltabilir. İnteresterifikasyon işlemi, bitkisel yağlardaki trans asidini azaltabilir. İnteresterifikasyon kimyasal bir reaksiyon olup, sıvı ve katı yağlardaki yağ asitleri, gliserol molekülü üzerinde yerdeğiştirirler ve yöntem aynı zamanda hidrojenasyon işlemine alternatiftir. Bu işlemde kullanılan katı yağ, ele geçecek ürünün doymuş yağ asidi miktarını artırır ancak trans yağ asidi miktarını artırmaz ( <sup>6</sup> ).

---

( <sup>6</sup> ) <http://www.propia.org.ar/divulgacion/revis-5.htm>

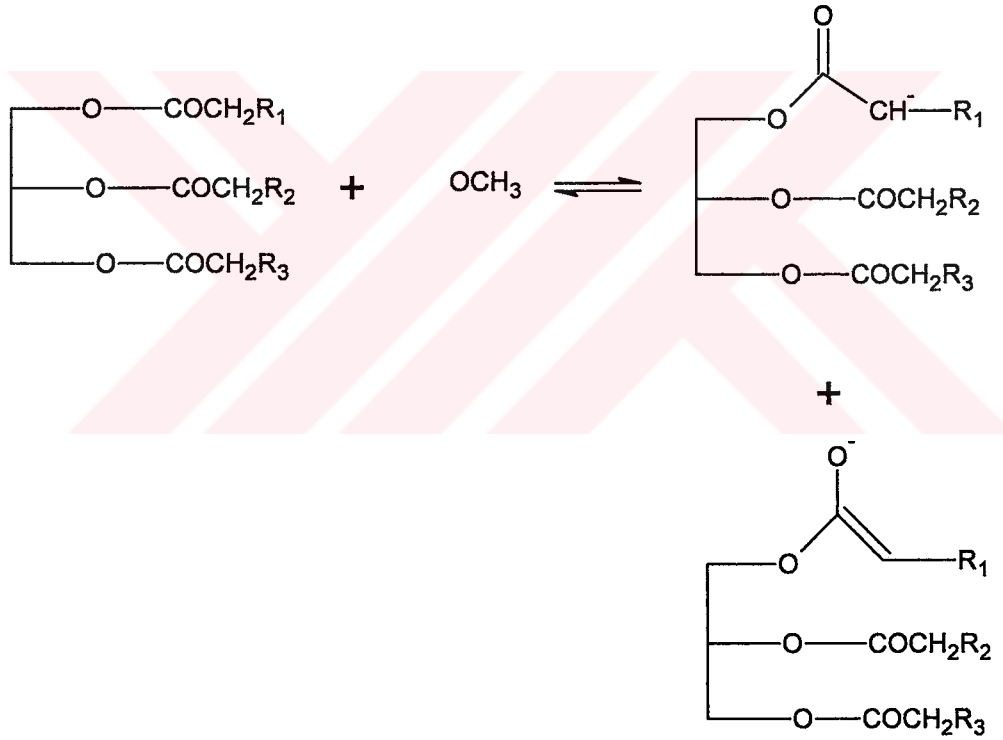
## 2.12. İnteresterifikasyon

### 2.12.1. Kullanılan Katalizörler

Yüksek sıcaklık katalizörleri olarak KOH ve NaOH kullanılırken, düşük sıcaklık katalizörü olarak, NaOCH<sub>3</sub> kullanılır.

### 2.12.2. Katalizörün Fonksiyonu

Güçlü baz olan katalizör, karbonil grubuna komşu karbondaki yer alan asidik hidrojeni alır ve bir enolat anyonu oluşturur (Şekil 2.12.2.1).



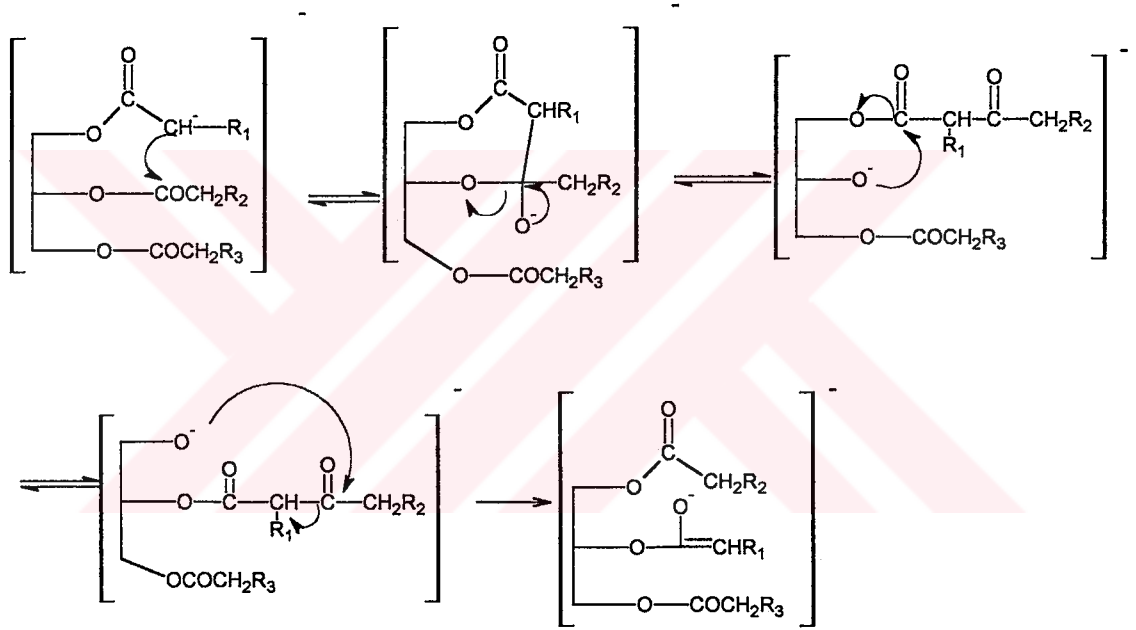
Şekil 2.12.2.1 Enolat İyonu Oluşumu

KAYNAK : <http://www.class.fst.ohio-state.edu/fst821/lect/hydro.pdf>,s.5



### 2.12.3. Molekül İçi Ester – Ester Değişim Mekanizması

Şekil 2.12.3.1' den de görüldüğü gibi önce trigliserid yapısındaki yağ asitlerinden birinin  $\alpha$  konumundaki asidik hidrojen atomu metoksit ile koparılır. Oluşan yapı rezonans kararlılığına sahiptir. Daha sonra karbanyon üzerindeki elektron çifti, komşu yağ asidinin karbonil grubuna saldırır ve bir düzenlenme ile alkoksit oluşturur. Bundan sonra oksijen üzerindeki elektron çiftinin başlattığı bir düzenlenme ile aynı trigliserid molekülü üzerinde interesterifikasyona katılan iki yağ asidinin açıl gruplarının değişimi gözlenir.



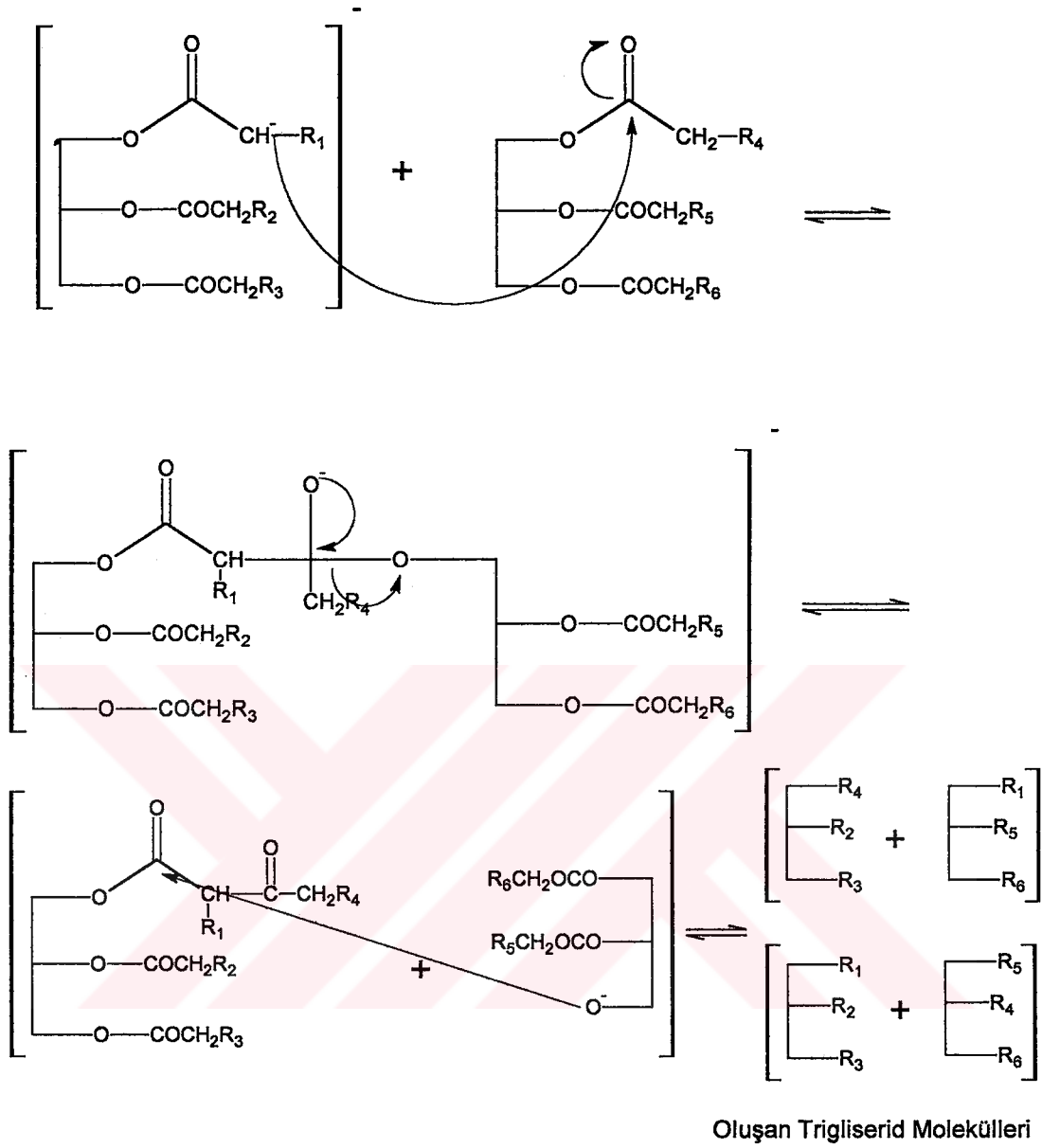
Şekil 2.12.3.1 Molekül İçi Ester – Ester Değişimi

KAYNAK : <http://www.class.fst.ohio-state.edu/fst821/lect/hydro.pdf>,s.6

#### 2.12.4. Moleküller Arası Ester – Ester Değişim Mekanizması

Bir sonraki sayfada yer alan **Şekil 2.12.4.1**'den görüldüğü gibi, bazik katalizörle bir trigliserid molekülünden oluşturulan enolat anyonu, diğer bir trigliserid molekülünün yağ asitlerinden birinin karbonil grubuna saldırır. Daha sonra, C ve O atomları arasındaki ikili bağ yeniden oluşurken, ikinci trigliserid molekülü alkoksi formuna geçer. Bu düzenlenmelerin tekrarlanması ile şekilde görülen trigliserid molekülleri meydana gelir.





**Şekil 2.12.4.1. Moleküller Arası Ester – Ester Değişimi**

**KAYNAK :** <http://www.class.fst.ohio-state.edu/fst821/lect/hydro.pdf,s.7>

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. MATERYAL**

Türkiye’de margarin üretimi yapan 6 firmaya ait toplam 10 adet kahvaltılık ve yemeklik margarin örneği, analiz amacıyla piyasada çeşitli marketlerden satın alınmıştır. Bütün margarinler sıvı bitkisel yağlar ve gerekli katkı maddelerinden üretilmiştir.

Margarin örnekleri analiz aşamasına kadar, alüminyum folyo ile sarılarak, - 18 °C’de buzdolabında korunmuştur.

#### **3.2. YÖNTEM**

##### **3.2.1. FT – IR Spektroskopisi İle Toplam Trans Yağ Asidi Tayini**

###### **3.2.1.1. Analiz Süresince Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri**

Analizler sırasında kullanılan cihazlardan, FT – IR Spektrometresi olarak, ATI UNICAM MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER, enjeksiyonlar için şırınga olarak, Rocket OF LONDON INTERCHANGEABLE GLASS SYRINGE ( 2ml capacity ) Işık yolu ayarlanabilir çözelti hücresi olarak,( SER NO. 4785, GRASEBY SPECAC Variable Path Length liquid cell with KBr windows ), Santrifüj aleti olarak, ( nüve NF 615 ) kullanılmıştır.

### 3.2.1.2. Margarinlerden Yağın İzolasyonu

Alınan margarin örneğinin yaklaşık 0.5 – 1 cm kalınlığındaki üst tabakası atılmış ve iç kısmından alınan örnek santrifüj tüplerine konmuştur. Su banyosunda 40 – 50 ° C'de eritilmiş ve yaklaşık 3 – 4 dakika santrifüjlenmiştir. Üst kısımda biriken yağ fazı iki fazın dağılmasına izin vermeden Pastör pipeti ile alınmıştır. Daha sonra yağ fazı, renkli ve kapaklı cam şişeler içerisinde buzdolabında katılaştırılmıştır (Richardson ve ark.1997).

### 3.2.1.3. Transesterifikasyon İle Yağ Asidi Metil Esterlerinin Hazırlanması

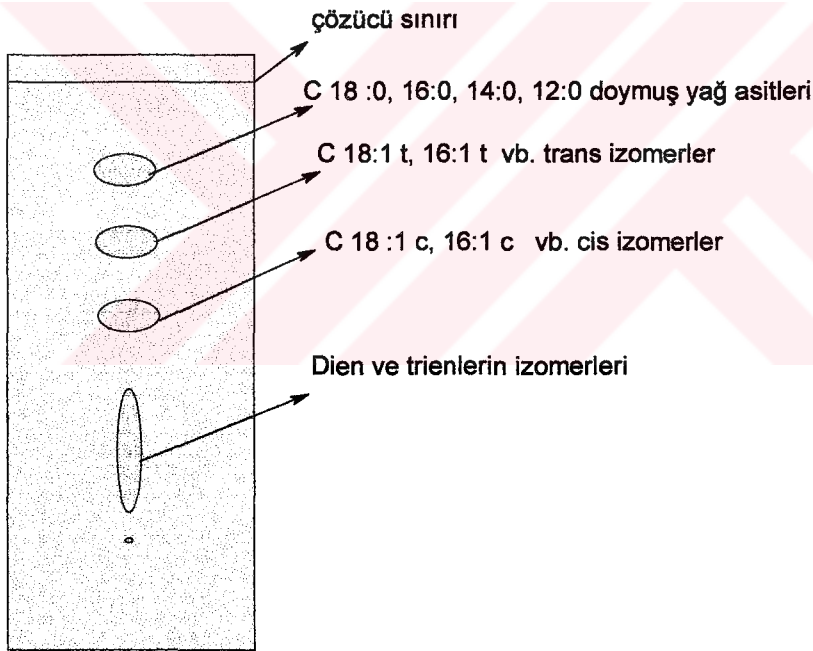
İzole edilen yağ fazından, 50 ml'lik 14/23 şilifli Pyrex balon içerisinde yaklaşık 200 mg kadar tartılmış ve 40 ° C'lik su banyosunda eritilmiştir. Yaklaşık 4 ml hekzan içerisinde çözülmüştür. 10 ml , %1'lik metanollü H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi eklenmiş ve yaklaşık 3 saat, 80 ° C'lik su banyosunda reflüks edilmiştir. Soğutulan karışıma, 20 ml %5 NaCl<sub>(aq)</sub> çözeltisi eklenmiştir. 2 x 10 ml hekzan ile ekstraksiyon yapılmış ve hekzan fazları birleştirilmiştir. Daha sonra bu hekzan fazı, 16 ml %2'lik NaHCO<sub>3(aq)</sub> çözeltisi ile yıkanmıştır. Son olarak yağ asidi metil esterleri Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (k) üzerinde kurutularak süzölmüş ve içerisine N<sub>2(g)</sub> gönderilen renkli cam şişeler içerisine konularak buzdolabında muhafaza edilmiştir ( Christie 1989 ).

### 3.2.1.4. Transesterifikasyon Esnasında Reaksiyon Takibi

Silika gel kaplı 0.25 mm kalınlığındaki alüminyum plakalar uygun boyutlarda kesilerek,  $\text{AgNO}_3$ 'ün asetonitrildeki %10'luk çözeltisine batırılmış ve yaklaşık 5 dakika kadar çözelti içerisinde bekletilmiştir. ( Bu süre değiştirilebilir ).

Karanlık ortamda 10 – 15 dakika bekletilen plakalar,  $110^\circ \text{C}$ 'lik etüvde yaklaşık 10 dakika kadar aktive edilmiştir. Reaksiyon karışımı plakaya uygulanarak, hekzan : susuz dietil eter ( 9 : 1 ) oranındaki çözücü karışımı içerisinde yürütülmüştür. Çözücüsü uçurulan plakaya, Rhodamine B'nin etanoldeki %0.05'lik çözeltisinden püskürtülerek, yağ asidi metil esteri bandları görünürleştirilmiştir ( Ulbert 1992 , Christie 1992 )

Transesterifikasyon için 3 saatlik sürenin yeterli olduğu gözlenmiş ve yağ asitleri metil esterlerinin ince tabaka üzerindeki görünüşleri Şekil 3.2.1.1'deki gibi olmuştur.



Şekil 3.2.1.1. Yağ Asidi Metil Esterlerinin İnce Tabaka Üzerindeki Görünüşleri

### 3.2.1.5. FT – IR Spektroskopisi Analizleri İçin Kalibrasyon Eğrisi

#### a) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Analizlerde dış standart olarak kullanılan saf metil elaidat'tan, ( C 18:1 trans – 9 , %99.9 Gaz Kromatografisi saflığında, Sigma ) 400 mg tartılmıştır. Renkli cam şişe içerisinde karbonsülfür'le ( CS<sub>2</sub> , Merck saflıkta ) 20 ml'lik hacme seyreltilmiştir.

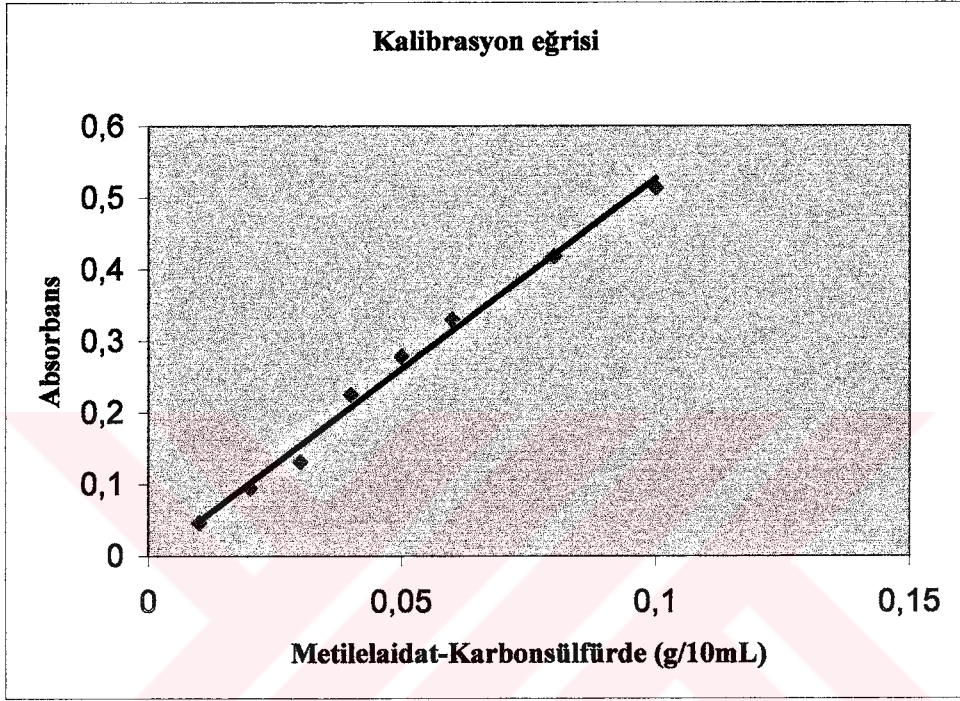
#### b) Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Stok çözeltisinden alınan belirli hacimlerdeki örnekler CS<sub>2</sub> ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. Böylece değişik miktarlarda trans yağ asidi ( elaidik asit metil esteri ) içeren 8 adet standart çözeltisi hazırlanmıştır. Çizelge 3.2.1.1 kullanılan standart çözeltileri ve trans yağ asidi içeriklerini göstermektedir.

**Çizelge 3.2.1.1. Kalibrasyon Grafiği İçin Standart Çözeltiler**

STANDART ÇÖZELTİ No	ALINAN STOK ÇÖZELTİ ( ml )	EKLENEN CS <sub>2</sub> ( ml )	METİL ELAİDAT İÇERİĞİ ( g )
1	0.5	9.5	0.01
2	1.0	9.0	0.02
3	1.5	8.5	0.03
4	2.0	8.0	0.04
5	2.5	7.5	0.05
6	3.0	7.0	0.06
7	4.0	6.0	0.08
8	5.0	5.0	0.1

Şekil 3.2.1.2 kalibrasyon eğrisini göstermektedir. Hesaplanan absorbands değerleri ile 10 ml'deki gram cinsinden trans yağ asidi içeriği ise Çizelge 3.2.1.2'de yer almaktadır.



**Şekil 3.2.1.2. FT – IR Spektroskopisi Kalibrasyon Eğrisi**

Denklem :  $A = 5.3185 \times C - 3.8536 \times 10^{-3}$

$R^2 = 0.9955$

A : Absorbans Değeri

C : Derişim ( g / 10 ml )

TC İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
DOKÜMANIZASYON BİRİMİ



**Çizelge 3.2.1.2. Absorbans ve Derişim Değerleri**

STANDART No	ABSORBANS DEğERİ	DERİŞİM ( g /10 ml )
1	0.046	0.01
2	0.094	0.02
3	0.131	0.03
4	0.225	0.04
5	0.278	0.05
6	0.330	0.06
7	0.418	0.08
8	0.513	0.1

**c) Örnek Çözeltilerin Hazırlanması**

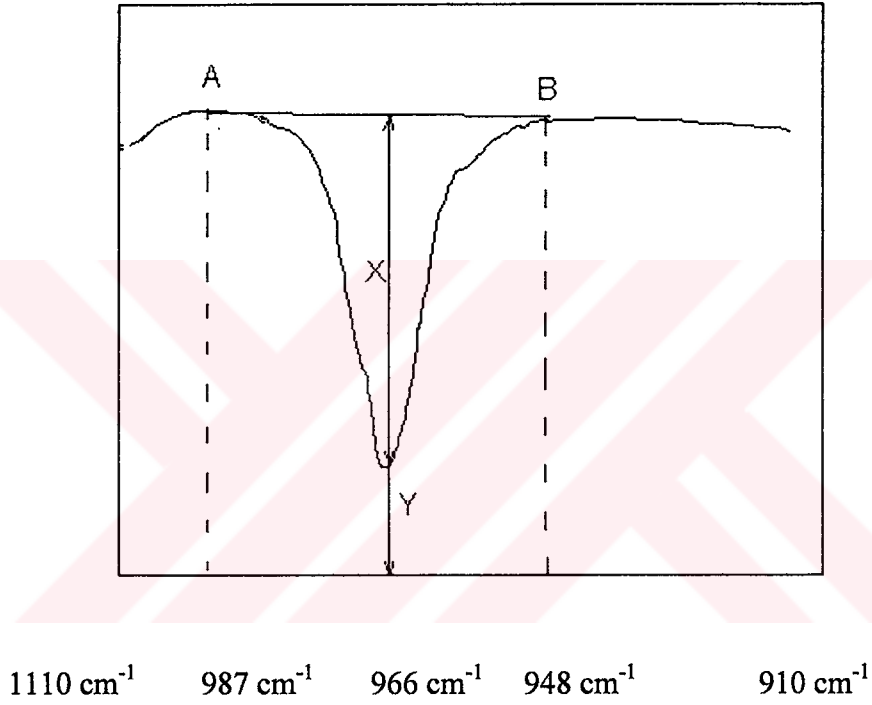
Transesterifikasyon ile trigliseridlerden hazırlanmış olan yağ asidi metil esterleri örneğinden tam olarak, 100 mg tartılmış ve 10 ml karbonsülfür içerisinde çözülmüştür.

**3.2.1.6. FT – IR Spektrometresi İle Ölçümlerin Alınması**

Spektrometre, frekans aralığı ( 910  $\text{cm}^{-1}$  - 1110  $\text{cm}^{-1}$ ) Resolution – 4  $\text{cm}^{-1}$ , Scan – 100 olacak şekilde ayarlanmıştır. Seçilen bu şartlar hem kalibrasyon çözeltilerinin hem de örnek çözeltilerinin ölçümlerinin alınmasında sabit tutulmuştur. Çözeltilerin konulacağı sıvı hücresi önce  $\text{CHCl}_3$  ile, ardından birkaç defa  $\text{CS}_2$  ile yıkanmıştır. Daha sonra hücre, hava kabarcığı kalmayacak şekilde saf  $\text{CS}_2$  ile dolduruldu ve yukarıdaki şartlar altında taranmıştır. Her bir ölçüm öncesi hücre, üç defa saf  $\text{CS}_2$  ve üç defa da analizi yapılacak çözelti ile yıkanmıştır. Dikkatli bir şekilde doldurularak ışık yolu ayarlanmış sıvı hücresi ile ölçümler alınmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında ve diğer ölçümlerde yararlanılan metod ( Ratnayake ve Pelletier 1996 )'den uyarlanmıştır.

966  $\text{cm}^{-1}$ 'de trans izomerlerine ait pik alındı. IR spektrometresinde %100 geçirgenlik yani Transmittans ( T ) çizgisi sürekli sabit kalmaz. Ancak FT – IR Spektroskopisinde kantitatif tayinde duyarlılık daha yüksektir. Lambert – Beer yasası,  $A = \log I_0 / I$  gereği  $I_0$  ve  $I$  değerleri IR spektrumu üzerinden cetvelle ölçülerek bulundu. Bu değerlere karşılık gelen uzunluklar Şekil 3.2.1.3'de görülmektedir.

% T



Şekil 3.2.1.3. FT – IR Spektrumunda 966  $\text{cm}^{-1}$ 'deki Trans Pikin Görünümü

$$A = \log (x + y) / y = \log I_0 / I$$

$$I_0 = x + y$$

$$I = y$$

### **3.2.2. Kapiler Gaz Kromatografisi İle Toplam Trans Yağ Asidi ve Bazı Yer İzomerlerinin Tayini**

#### **3.2.2.1. Kullanılan Kapiler Gaz Kromatografi Aleti**

Margarin örneklerinden hazırlanan, yağ asidi metil esterlerinin kapiler Gaz Kromatografisi ile analizlerinde cihaz olarak, HP 6890 GC ve Alev İyonlaşmalı Dedektör kullanılmıştır.

#### **3.2.2.2. Kullanılan Kapiler Kolon**

Kapiler kolon olarak, SUPELCO'nun SP – 2380 kolonu kullanılmıştır. Kolonun sabit fazı, stabilize poli ( %90 bisiyanopropil / %10 siyanopropilfenil siloksan ) olup yüksek polariteye sahiptir. Bu kolon, yağ asidi metil esterlerinin pozisyon izomerlerinin ayrılmasında ve geometrik ( cis / trans ) izomerlerinin grup olarak ayrılmasında kullanılır.

#### **3.2.2.3. Kullanılan Taşıyıcı Gaz**

Taşıyıcı gaz olarak da hidrojen gazı kullanılmıştır.

( Kapiler kolonla çalışılırken genelde He<sub>(g)</sub> veya H<sub>2(g)</sub> gazları kullanılmaktadır. N<sub>2(g)</sub> ise daha çok dolgulu kolonlarda tercih edilmektedir. Eğer çalışmalarda H<sub>2(g)</sub> taşıyıcı gaz olarak kullanılacaksa patlama riskine karşı dikkatli olmak gerekir.)

**3.2.2.4. Analiz Şartları ( HP 6890 GC METODU )****FIRIN**

Başlangıç sıcaklığı : 50°C

Başlangıç zamanı : 2.00 dak.

Ramplar :

#	Hızı	Son sıcaklık	Sonlandırma
1	4.00	250°C	15.00 dak.
2	0.00 kapalı		

Çalışma zamanı : 67.00 dak.

Maksimum sıcaklık : 275°C

Denge zamanı : 3.00 dak

**KOLON**

Başlangıç akışı : 0.7 ml/dak.

Nominal başlangıç basıncı : 8.48 psi

Ortalama hız : 20 cm/s

**DEDEKTÖR**

Sıcaklık : 260°C

Hidrojen gaz akışı : 40 ml/dak.

Hava akışı : 450 ml/dak.

Makeup gas akışı : N<sub>2</sub>, 45 ml/dak.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

##### 4.1. FT – IR Spektroskopisi Analizi Sonuçları

Çizelge 4.1.1’de, alınan margarin örneklerinde FT – IR Spektroskopisi yöntemi ile yapılan analizler sonucunda, ölçülen trans yağ asidi miktarları gram cinsinden ve yüzde olarak verilmiştir. Ayrıca karşılık gelen absorbands değerleri de çizelgede görülmektedir.

##### Çizelge 4.1.1. FT – IR Spektroskopisi İle Bulunan Toplam Trans Yağ Asidi

ÖRNEK	ABSORBANS	TRANS YAĞ ASIDI ( GRAM )	TRANS YAĞ ASIDI % ( 100 g YAĞ ASIDI METİL ESTERİNDEKİ )
A	0.106	0.0207	% 20.7
B	PİK GÖZLENMEDİ	-	-
C	0.138	0.0267	% 26.7
D	0.096	0.0188	% 18.8
E	PİK GÖZLENMEDİ	-	-
F	0.140	0.0270	% 28.0
G	0.157	0.0302	% 30.2
H	0.080	0.0158	% 15.8
K	0.045	0.0092	% 9.2
L	PİK GÖZLENMEDİ	-	-

## 4.2. Kapiler Gaz Kromatografisi Analizi Sonuçları

Kromatogram sonuçları, kullandığımız SP-2380 fazlı kapiler kolonun daha önce sözü edilen ve literatürde pek çok araştırmacı tarafından kullanılmış olan bisiyanopropilpolisiloksan sabit fazlı kapiler kolonlara alternatif olabileceğini göstermektedir. Her bir örnekte, 18:1, 18:2 ve 18:3 yağ asitlerine ait izomerler iyi bir şekilde birbirinden ayrılmıştır. Ancak (18:1 trans) yer izomerlerinin hepsinin grup olarak (18:1 cis) izomerlerinden tam olarak ayrılması sağlanamamaktadır.

Margarin örneklerinin hemen hepsinde doymuş yağ asitleri olarak başlıca, 16:0 ve 18:0 bulunmasına karşın, B kodlu margarinde bunlara ilaveten 12:0 ve 14:0 doymuş yağ asitleri de yüksek yüzdelerde olmak üzere, sırası ile % 9.778 ve % 4.059 oranında belirlenmiştir. B margarininde 12:0 ve 14:0 yağ asitlerinin varlığı, üretimi esnasında hindistan cevizi ve palmçekirdeği yağlarının kullanılmış olabileceğini gösterir. Bazı margarinlerde ayrıca 17:0, 20:0, 21:0 ve 22:0 doymuş yağ asitlerine eser veya çok düşük yüzdelerde rastlanmıştır. H, K ve L margarinlerinde 16:1 yağ asidini trans izomerine eser miktarda rastlanılmıştır. 18:1 cis yağ asidinin olası izomerlerinden üç tanesinin yerleri tam olarak belirlenebilmiştir (cis- $\Delta^9$ ,  $\Delta^{11}$  ve  $\Delta^{13}$  izomerleri).

Kapiler Gaz Kromatografisi ile ilgili çizelgeler ve kromatogramlar sırası ile Ek Açıklamalar A ve Ek Açıklamalar B'de verilmektedir.

## 5. TARTIŞMA

FT – IR Spektroskopisi tekniği ile yapılan analizlerde, aynı firma tarafından üretilen B, E ve L margarin örneklerinden hazırlanan yağ asidi metil esterlerine ait infrared spektrumlarında, trans monoenlerin karakteristik piki olan  $966\text{ cm}^{-1}$ 'deki trans monoen piki gözlenmedi. İnfrared spektroskopisinin duyarlılığı, % 2' den daha az trans yağ asidi içeriği olan örneklerde düşüktür. Nitekim Gaz Kromatografisi analizleri sonucunda elde edilen ve B, E, L margarinlerine ait olan yağ asidi bileşimlerini veren çizelgeler, monoen trans yağ asidi yüzdesinin, bu değerin altında olduğunu doğrulamaktadır.

Genellikle Gaz Kromatografisi analizlerinde kapiler kolon olarak polaritesi yüksek olan, CP – Sil 88, BPX – 70 ve SP – 2560 gibi kolonlar tercih edilmektedir. Yine de yağ asidi metil esterlerinin aynı karbon sayılı cis – trans izomerlerinin birbirlerinden tamamen ayrılması mümkün olmamaktadır. Genellikle bu tür kapiler kolonlarla yapılan çalışmalar sonucunda analizlenen örneklerdeki trans yağ asidi miktarı, aynı örneklerde yapılan FT – IR Spektroskopisi analizleri ile bulunan miktarlardan daha düşük çıkmaktadır. Buna neden olarak da, Gaz Kromatografisinde kromatogramlarda bazı trans izomerlere ait piklerin cis izomerlere ait piklerle örtüşmesi gösterilmektedir. Ayrıca sayfa 15'de de değinildiği gibi konjüge yapıdaki yağ asidi metil esterlerine ait absorbans, trans izomerlerin absorbansı ile örtüşebilmektedir.

Ancak, 1982 yılında Sampugna ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada örneklerden biri dışında, diğerlerinde İnfrared Spektroskopisi ile bulunan trans yağ asidi miktarları, Gaz Kromatografisi ile bulunan miktarlardan daha düşük çıkmıştır. Bu çalışmada kapiler kolon olarak, yine polaritesi yüksek SP – 2340 kolonu kullanılmıştır ( Sampugna ve ark. 1982 ).

Bizim çalışmamızda daha önce de bahsedildiği gibi polar kolon olarak SP – 2380 kolonu kullanılmıştır. Gaz Kromatografisi ile örneklerde bulunan toplam trans yağ asidi değerleri **Çizelge 5.1**'de görülmektedir. Burada kullanılan değerler, kromatogramlardan alınan sonuçlar olup, bireysel yağ asidinin toplam yağ asidi içindeki yüzde değerlerinin pik alanı bazında toplamıdır ve üzerinde herhangi bir düzeltme yapılmadan verilmiştir.

**Çizelge 5.1. Gaz Kromatografisi ile Bulunan Toplam Trans Yağ Asidi Yüzdeleri**

ÖRNEK	TOPLAM TRANS YAĞ ASIDI YÜZDESİ
A	21.95
B	1.27
C	34.88
D	24.03
E	1.50
F	19.24
G	32.04
H	18.33
K	10.3
L	0.9

F kodlu örnekte diğerlerinden farklı olarak toplam trans yağ asidi miktarı, FT – IR Spektroskopisi ile bulunan miktardan daha düşüktür (Bkz. Çizelge 4.1.1). Ayrıca C, D ve F kodlu örnekler hariç, diğerlerinde her iki analiz tekniği ile bulunan trans yağ asidi yüzdeleri birbirlerine çok yakındır.

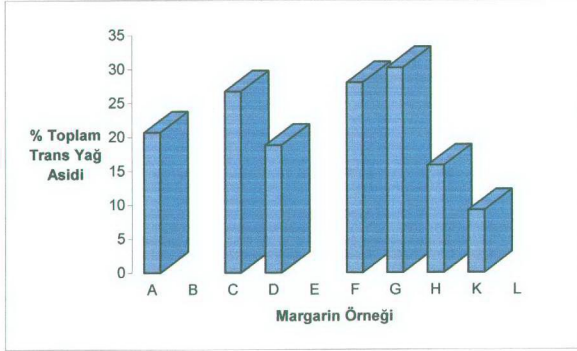
D ve C kodlu margarin örneklerine ait olan ve gaz kromatografisi analizi sonucu yağ asitleri bileşimlerini veren kromatogramlar incelendiğinde, çoklu doymamış yağ asidi olan linoleik asidin ( C 18:2 ) tamamının çeşitli trans izomerlerine dönüştüğü görülür. L kodlu örnekte linoleik yağ asidi oranı en yüksek değere sahiptir, % 40.219. Tekli doymamış yağ asidi olan oleik asit zincirinin 9'uncu C atomunda yer alan çift bağın 11'inci C atomuna kayması ile oluşan pozisyon izomerlerinden, C 18:1 cis-11 yağ asidinin miktarı en yüksek değerle C kodlu margarinde bulunmuştur, % 4.586. Aynı çift bağın, 13'üncü C atomuna kayması ile oluşan C 18:1 cis-13 pozisyon izomerinin miktarı en yüksek değer olan % 2.361 ile, H kodlu margarinde bulunmuştur. L kodlu margarinde ise bu izomere hiç rastlanmamıştır.



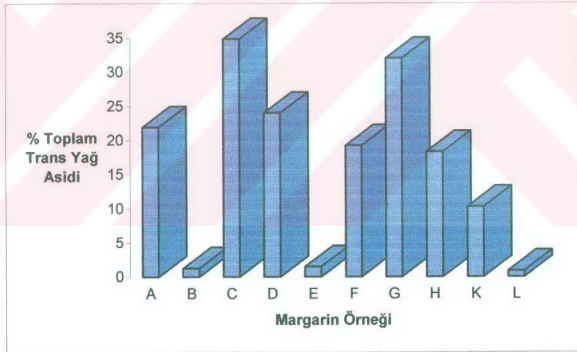
Margarin örneklerinden üçünde, yani B, E ve L’de monotrans yağ asidi olan C 18:1 trans izomerlerinin toplam değeri % 1’in altında bulunmuştur. Nitekim Kanada’da yapılan bir çalışmada, % 2.5’in altında bulunmuş olan trans yağ asidi içeriğinin “sıfır düzeyde” kabul edilebileceği belirtilmektedir ( Ratnayake ve ark. 1998 ).

Yukarıda sözü edilen B, E ve L kodlu margarinler aynı firmaya ait olup, büyük olasılıkla hidrojenize edilmemiş sıvı yağlardan, interesterifikasyon tekniği ile üretilmişlerdir. Bu tür tekniklerle üretimi yapılan margarinlerde düşük düzeyde de olsa trans yağ asidi gözlenebilmektedir. Bunun nedeni ise üretimlerinde kullanılan sıvı yağlarda, rafinasyonun yüksek sıcaklık gerektiren deodorizasyon ( koku giderme ) basamağı ve fiziksel rafinasyon esnasında meydana gelen düşük düzeydeki trans yağ asitleri olmalıdır. Bu işlemler esnasında genellikle polidoymamış yağ asitlerinin monotrans izomerleri oluşmaktadır.

FT – IR Spektroskopisi ve Gaz Kromatografisi ile herbir örnek için bulunan trans yağ asidi miktarlarının yüzde olarak değerleri bar grafikleri şeklinde sayfa 41’de verilmektedir.



**Şekil 5.1. FT – IR Spektroskopisi İle Bulunan Toplam Trans Yağ Asidi Yüzdeleri**



**Şekil 5.2. Kapiler Gaz Kromatografisi İle Bulunan Toplam Trans Yağ Asidi Yüzdeleri**

Ülkemizdeki bazı margarinlerin gaz kromatografisi ile yağ asitleri bileşimlerini de araştırmış olan bir grubun çalışma sonuçları ise şöyledir ( Yılmaz ve ark. 2000 ):

<u>Yağ asitleri toplamı</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
Toplam cis yağ asidi:	% 81.3	81.7	53.7	55.8
Toplam trans yağ asidi:	% 5.20	6.10	15.2	9.2
Toplam tekli trans yağ asidi:	% 2.62	3.30	14.8	18.8
Toplam ikili trans yağ asidi:	% 2.42	2.68	0.31	0.23
Toplam üçlü trans yağ asidi:	% 0.16	0.12	0.14	0.11

I : Yumuşak margarinler

II : Kahvaltılık margarinler

III : Sert margarinler

IV : Pasta ve kek margarinleri

Burada verilen değerler bizim bulmuş olduğumuz değerlere genel olarak yakın olmakla birlikte kahvaltılık tipi margarinlerde, toplam üçlü trans yağ asidi miktarı bizim bulduğumuzda biraz yüksek, toplam ikili trans yağ asidi miktarı ise bu yapılan çalışmadaki değerden düşük çıkmıştır. Bizim yaptığımız çalışmada bu değerlere ilişkin en yüksek değerler sırası ile şöyle olmuştur: % 0.318 ve %0.333.

### 5.1. Çeşitli Ülkelerde Üretilen Margarinlerin Trans Yağ Asidi İçerikleri

Yaygın olarak epidemolojik çalışmalar, tekli doymamış yağ asitlerinin, koroner kalp hastalıklarına karşı koruyucu etkisini rapor etmektedirler ( Etherton 1999 ). Ayrıca bu tür hastalıklara yakalanma riskini azaltması gözetilerek, insanlara düşük yağ ve yüksek karbonhidrat içerikli diyet önerildiyse de, bu diyetin yüksek yoğunluklu lipoprotein seviyesini düşürdüğü ve trigliserid seviyesini ise yükselttiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle doymuş yağ oranı yüksek ve trans içerikli yağlar yerine, hidrojenize edilmemiş mono ve polidoymamış yağların tercih edilmesi önerilmektedir ( Hu ve ark. 1997 ).

Bu tür sonuçları dikkat çekici bulan pek çok araştırma grubu, ülkelerinde üretimleri yapılan çeşitli yağ içerikli ürünlerin özellikle de hidrojenize yağların yağ asitleri bileşimlerini tayin etmek ve istenmeyen izomerlerin oluşumlarını engelleme konusunda gerekli hassasiyeti ve çabaları göstermektedirler.

Çeşitli ülkelerde farklı yıllarda yapılmış ve literatüre geçmiş çalışmaların sonuçları Ek Açıklamalar C'de verilmektedir. Bu tablolar incelendiğinde, Kanada margarinlerinin trans yağ asidi içeriklerinin oldukça yüksek değerlerde olduğu, Arjantin margarinlerinin trans yağ asidi içerikleri ise ülkemizdekilerle yaklaşık aynı değerdedir. Avusturya, Almanya ve Danimarka margarinlerinin trans yağ asidi içerikleri en düşük yüzdededir. Özellikle Kanada'da yapılan çalışmalarda analiz yöntemi olarak sıklıkla IR Spektroskopisi ve Kapiler Gaz Kromatografisi birlikte kullanılmıştır. Ayrıca yakın komşumuz olan Bulgaristan'da, Ag – İnce Tabaka Kromatografisi ( Densitometre) ile yapılan çalışma sonuçlarından, margarinlerdeki trans yağ asidi miktarlarının kabul edilebilecek seviyelerde olduğu görülmektedir

**KAYNAKLAR**

**AĐAM, M., M.M.MOSSOBA, T.DAWSON, M.CHEW, S.WASSERMAN. 1999.** Comparison of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy to Capillary Gas Chromatography for trans Fatty Acid Determination. *JAOCS*, 76 (3) 375-378.

**ANONİM. 1996.** Position paper on trans fatty acids. *Am. J. Clin. Nutr.*, 63, 663-670.

**BRUGGEN van, P.C., G.S.M.J.E. DUCHATEAU, M.M.W. MOOREN, H.J. van OOSTEN. 1998.** Precision of Low trans Fatty Acid Level Determination in Refined Oils. Results of a Collaborative Capillary Gas-Liquid Chromatography Study. *JAOCS*, 75 (4) 483-488.

**CHRISTIE, W.W. 1989.** Gas Chromatography and Lipids. A Practical Guide. The Oily Press, Scotland, 307 p.

**CHRISTIE, W.W. 1992.** Advances In Lipid Methodology-One. The Oily Press, Scotland, p.181 – 322.

**DOBSON, G., W.W. CHRISTIE, B.N.DAMYANOVA. 1995.** Silver ion chromatography of lipids and fatty acids. *Journal of Chromatography B*, 671, 197-222.

**DUCHATEAU, G.S.M.J.E., H.J. van OOSTEN, M.A. VASCONCELLOS. 1996.** Analysis of cis- and trans-Fatty Acids Isomers in Hydrogenated and Refined Vegetable Oils by Capillary Gas-Liquid Chromatography. *JAOCS*, 73 (3) 275-282.

**ENIG, M.G., L.A. PALLANSCH, J. SAMPUGNA, M. KEENEY. 1983.** Fatty Acid Composition of the Fat in Selected Food Items with Emphasis on trans Components. *JAOCS*, 60 (10) 1788-1795.

**ETHERTON, P.M.K. 1999.** Monounsaturated Fatty Acids and Risk of Cardiovascular Disease. *Circulation*, 1000, 1253-1258.

**FRITSCHÉ, J., H. STEINHART, M.M. MOSSOBA, M.P. YURAWECZ, N. SEHAT, Y. KU. 1998.** Rapid determination of trans-fatty acids in human adipose tissue Comparison of attenuated total reflection infrared spectroscopy and gas chromatography. *Journal of Chromatography B*, 705, 177-182.

**HU, F.B., M.J. STAMPFER, J.E. MANSON, E. RIMM, G.A. COLDITZ, B.A. ROSNER, C.H. HENNEKENS, W.C. WILLET. 1997.** Dietary Fat Intake and the Risk of Coronary Heart Disease in Women. *The New England Journal of Medicine*, 337, 21, 1491-1499.

**JOVANOVIĆ, D., Z. CUPIC, M. STANKOVIĆ, L. ROZIC, B. MARKOVIĆ. 2000.** The influence of the isomerization reactions on the soybean oil hydrogenation process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 159, 353-357.

**MADELEINE, J.B., D. HACKETT, A. DUNCAN. 1993.** Trans fatty acid content of margarines, oils, and blended spreads available in New Zealand. *Asia Pacific J. Clin. Nutr.*, 2, 165-169.

**MANSOUR, M.P., A.J. SINCLAIR. 1993.** The trans fatty acid and positional (sn-2) fatty acid composition of some Australian margarines, dairy blends and animal fats. *Asia Pacific J. Clin. Nutr.*, 2, 155-163.

**MAREKOV, I., R. TARANDJIISKA, S. PANAYOTOVA, N. NIKILOVA. 2002.** Comparison of fatty acid composition of domestic and imported margarines and frying fats in Bulgaria. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 410-418.

**MOSSOBA, M.M., M. YURAWECZ, R.E. McDONALD. 1996.** Rapid Determination of the Total trans Content of Neat Hydrogenated Oils by Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *JAACS*, 73 (8) 1003-1009.

**OTTENSTEIN, D.M., L.A. WITTING, P.H. SILVIS, D.J. HOMETCHKO, N. PELICK. 1984.** Column Types for the Chromatographic Analysis of Oleochemicals. *JAOCS*, 61 (2) 390-394.

**OVESEN, L., T. LETH, K. HANSE. 1998.** Fatty Acid Composition and Contents of trans Monounsaturated Fatty Acids in Frying Fats, and in Margarines and Shortenings Marketed in Denmark. *JAOCS*, 75 (9) 1079-1083.

**PARODI, P.W. 1976.** Composition and Structure of Some Consumer- available Edible Fats. *JAOCS*, 53, 530-534.

**PRECHT, D., J. MOLKENTIN. 2000.** Recent trends in the fatty acid composition of German sunflower margarines, shortenings and cooking fats with emphasis on individual C 16:1, C 18:1, C 18:3 and C 20:1 trans isomers. *Nahrung*, 44, 4, 222-228.

**RATNAYAKE, W.M.N., R. HOLLYWOOD, E. O'GRADY, J.L.B. ROGERS. 1990.** Determination of cis and trans-Octadecenoic Acids in Margarines by Gas Liquid Chromatography-Infrared Spectrophotometry. *JAOCS*, 67 (11) 804-810.

**RATNAYAKE, W.M.N., R. HOLLYWOOD, E. O'GRADY. 1991.** Fatty Acids in Canadian Margarines. *Can. Inst. Sci. Technol. J.*, 24, ½, 81-86.

**RATNAYAKE, W.M.N., G. PELLETIER. 1992.** Positional and Geometrical Isomers of Linoleic Acid in Partially Hydrogenated Oils. *JAOCS*, 69 (2) 95-105.

**RATNAYAKE, W.M.N., G. PELLETIER. 1996.** Methyl Esters from a Partially Hydrogenated Vegetable Oils Is a Better Infrared External Standart Than Methyl Elaidate for the Measurement of Total trans Content. *JAOCS*, 73 (9) 1165-1169.

**RATNAYAKE, W.M.N., G. PELLETIER, R. HOLLYWOOD, S. BACLER, D. LEYTE. 1998.** Trans Fatty Acids in Canadian Margarines: Recent Trends. *JAOCS*, 75 (11) 1587-1594.

**RICHARDSON, R.K., Y.F. BERTRAM, A.M. ROWAN. 1997.** The trans fatty acid content of fats in some manufactured foods commonly available in New Zealand. *Asia Pacific J. Clin. Nutr.* 6 (4) 239-245.

**SAMPUGNA, J., L.A. PALLANSCH, M.G. ENIG, M. KEENEY. 1982.** Rapid Analysis of trans Fatty Acids on SP-2340 Glass Capillary Columns. *Journal of Chromatography*, 249, 245-255.

**SCHMIDT, S. 2000.** Formation of the trans unsaturation during partial catalytic hydrogenation. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102, 646-648.

**SCHWARZ, W. 2000.** Trans unsaturated fatty acids in European nutrition. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102, 633-635.

**TAVELLA, M., G. PETERSON, M. ESPECHE, E. CAVALLERO, L. CIPOLLA, L. PEREGO, B. CABALLERO. 2000.** Trans fatty acid content of a selection of foods in Argentina. *Food Chemistry*, 69, 209-213.

**TORRES, D., S. CASAL, M. B.P.P. OLIVIERA. 2002.** Fatty acid composition of Portuguese spreadable fats with emphasis on trans isomers. *Eur. Food Res. and Technol.*, 214, 108-111.

**ULBERTH, F., M. HENNINGER. 1992.** Simplified Method for the Determination of trans Monoenes in Edible Fats by TLC-GLC. *JAACS*, 69 (8) 829-831.

**WAGNER, K.H., E. AUER, I. ELMADFA. 2000.** Content of trans fatty acids in margarines, plant oils, fried products and spreads in Austria. *Eur. Food Res. Technol.*, 210, 237-241.

**WILSON, R., K. LYALL, J.A. PAYNE, R. RIEMERSMA. 2000.** Quantitative Analysis of Long-Chain trans-Monoenes Originating from Hydrogenated Marine Oil. *Lipids*, 35 (6) 681-687.



**YILMAZ, N., A. DEMİRBAŞ, A. ŞAHİN. 2000.** Changes in membrane fatty acid composition of human erythrocytes obtained from dietary margarine users and non-users. *Food Chemistry*, 70, 371-375.



**EK AÇIKLAMALAR A**  
**A,B,C,D,E,F,G,H,K,L KODLU MARGARİN ÖRNEKLERİNİN YAĞ ASİDİ**  
**BİLEŞİMLERİ**



Çizelge A 1. Margarin Örneği A ' ya Ait Yağ Asidi Bileşimi

YAĞ ASIDI	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	28.999	0.557
C 14 : 0	33.011	0.660
C 16 : 0	36.738	22.069
C 16 : 1 trans	-	-
C 16 : 1 cis	37.758	0.095
C 17 : 0	38.352	0.098
C 18 : 0 izo	39.344	0.021
C 18 : 0	40.051	5.946
C 18 : 1 trans	40.701	19.029
C 18 : 1 cis – 9	40.982	24.800
C 18 : 1 cis – 11	41.066	1.328
C 18 : 1 cis – 13	41.157	1.009
C 18 : 2 trans *	41.696	1.232
C 18 : 2 trans *	42.003	1.496
C 18 : 2 trans *	-	-
C 18 : 2 linoleik	42.337	18.591
C 20 : 0	43.026	0.392
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	43.382	0.067
C 18 : 3 trans *	43.614	0.053
C 18 : 3 trans *	43.699	0.077
C 18 : 3 linolenik	43.858	1.153
C 20 : 1	-	-
C 21 : 0	45.854	0.299
C 22 : 0	46.707	0.022
C 22 : 1	49.456	0.295

**Çizelge A 2. Margarin Örneği B ' ye Ait Yağ Asidi Bileşimi**

YAĞ ASİDİ	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	28.988	9.778
C 14 : 0	32.994	4.059
C 16 : 0	36.687	28.699
C 16 : 1 trans	-	-
C 16 : 1 cis	37.734	0.135
C 17 : 0	38.324	0.083
C 18 : 0 izo	-	-
C 18 : 0	39.986	7.170
C 18 : 1 trans	40.604	0.614
C 18 : 1 cis – 9	40.907	22.823
C 18 : 1 cis – 11	41.006	0.696
C 18 : 1 cis – 13	41.219	0.047
C 18 : 2 trans *	-	-
C 18 : 2 trans *	41.965	0.190
C 18 : 2 trans *	42.104	0.185
C 18 : 2 linoleik	42.288	22.686
C 20 : 0	42.999	0.432
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	43.356	0.149
C 18 : 3 trans *	43.672	0.136
C 18 : 3 linolenik	43.832	1.716
C 20 : 1	44.118	0.105
C 21 : 0	45.830	0.187
C 22 : 0	-	-
C 22 : 1	49.436	0.109

Çizelge A 3. Margarin Örneği C ' ye Ait Yağ Asidi Bileşimi

YAĞ ASIDI	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	28.962	0.039
C 14 : 0	32.978	0.363
C 16 : 0	36.652	16.412
C 16 : 1 trans	-	-
C 16 : 1 cis	37.726	0.141
C 17 : 0	38.317	0.082
C 18 : 0 izo	39.313	0.044
C 18 : 0	39.982	8.720
C 18 : 1 trans	40.672	23.580
C 18 : 1 cis – 9	40.906	31.341
C 18 : 1 cis – 11	41.010	2.056
C 18 : 1 cis – 13	41.117	4.586
C 18 : 2 trans *	41.728	1.179
C 18 : 2 trans *	41.957	1.440
C 18 : 2 trans *	42.257	8.521
C 18 : 2 linoleik	-	-
C 20 : 0	42.992	0.371
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	43.766	0.163
C 18 : 3 linolenik	43.831	0.329
C 20 : 1	44.090	0.076
C 21 : 0	45.820	0.437
C 22 : 0	47.164	0.061
C 22 : 1	49.431	0.058

Çizelge A 4. Margarin Örneği D ' ye Ait Yağ Asidi Bileşimi

YAĞ ASİDİ	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	28.966	0.297
C 14 : 0	32.981	0.826
C 16 : 0	36.704	31.795
C 16 : 1 trans	-	-
C 16 : 1 cis	37.731	0.145
C 17 : 0	38.321	0.097
C 18 : 0 izo	39.317	0.025
C 18 : 0	39.997	6.666
C 18 : 1 trans	40.632	10.246
C 18 : 1 cis – 9	40.936	31.615
C 18 : 1 cis – 11	41.021	1.277
C 18 : 1 cis – 13	41.118	1.478
C 18 : 2 trans *	41.731	0.687
C 18 : 2 trans *	41.962	0.997
C 18 : 2 trans *	42.277	12.016
C 18 : 2 linoleik	-	-
C 20 : 0	42.996	0.458
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	43.353	0.027
C 18 : 3 trans *	43.587	0.023
C 18 : 3 trans *	43.670	0.033
C 18 : 3 linolenik	43.830	0.674
C 20 : 1	44.247	0.034
C 21 : 0	45.822	0.561
C 22 : 0	-	-
C 22 : 1	49.434	0.023

**Çizelge A 5. Margarin Örneği E ' ye Ait Yağ Asidi Bileşimi**

YAĞ ASIDI	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	28.963	3.048
C 14 : 0	32.973	1.249
C 16 : 0	36.637	11.337
C 16 : 1 trans	-	-
C 16 : 1 cis	37.716	0.150
C 17 : 0	38.306	0.054
C 18 : 0 izo	39.305	0.036
C 18 : 0	39.969	6.209
C 18 : 1 trans	40.594	0.890
C 18 : 1 cis – 9	40.907	35.579
C 18 : 1 cis – 11	40.997	1.838
C 18 : 1 cis – 13	41.205	0.387
C 18 : 2 trans *	-	-
C 18 : 2 trans *	41.952	0.160
C 18 : 2 trans *	42.095	0.132
C 18 : 2 linoleik	42.284	33.656
C 20 : 0	42.980	0.388
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	43.340	0.164
C 18 : 3 trans *	43.657	0.154
C 18 : 3 linolenik	43.819	3.588
C 20 : 1	44.417	0.359
C 21 : 0	45.805	0.485
C 22 : 0	46.607	0.059
C 22 : 1	49.203	0.076

Çizelge A 6. Margarin Örneği F ' ye Ait Yağ Asidi Bileşimi

YAĞ ASIDI	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	-	-
C 14 : 0	33.005	0.484
C 16 : 0	36.687	23.087
C 16 : 1 trans	-	-
C 16 : 1 cis	-	-
C 17 : 0	-	-
C 18 : 0 izo	-	-
C 18 : 0	39.979	6.642
C 18 : 1 trans	40.628	16.508
C 18 : 1 cis – 9	40.913	25.388
C 18 : 1 cis – 11	41.014	1.728
C 18 : 1 cis – 13	41.108	0.838
C 18 : 2 trans *	41.652	1.015
C 18 : 2 trans *	41.860	0.233
C 18 : 2 trans *	41.957	1.103
C 18 : 2 linoleik	42.286	19.687
C 20 : 0	42.961	0.382
C 18 : 3 trans *	42.638	0.093
C 18 : 3 trans *	43.347	0.104
C 18 : 3 trans *	43.557	0.051
C 18 : 3 trans *	43.662	0.135
C 18 : 3 linolenik	43.824	2.522
C 20 : 1	-	-
C 21 : 0	-	-
C 22 : 0	-	-
C 22 : 1	-	-



**Çizelge A 7. Margarin Örneği G ' ye Ait Yağ Asidi Bileşimi**

YAĞ ASIDI	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	-	-
C 14 : 0	33.008	0.374
C 16 : 0	36.656	14.307
C 16 : 1 trans	-	-
C 16 : 1 cis	37.741	0.118
C 17 : 0	-	-
C 18 : 0 izo	-	-
C 18 : 0	39.968	8.213
C 18 : 1 trans	40.620	27.443
C 18 : 1 cis – 9	40.888	22.576
C 18 : 1 cis – 11	41.006	2.362
C 18 : 1 cis – 13	41.105	1.598
C 18 : 2 trans *	41.649	2.329
C 18 : 2 trans *	41.858	0.544
C 18 : 2 trans *	42.013	1.531
C 18 : 2 linoleik	42.266	16.329
C 20 : 0	42.960	0.395
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	43.345	0.043
C 18 : 3 trans *	43.556	0.102
C 18 : 3 trans *	43.659	0.047
C 18 : 3 linolenik	43.821	1.690
C 20 : 1	-	-
C 21 : 0	-	-
C 22 : 0	-	-
C 22 : 1	-	-

**Çizelge A 8. Margarin Örneği H ' a Ait Yağ Asidi Bileşimi**

YAĞ ASİDİ	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	-	-
C 14 : 0	33.008	0.677
C 16 : 0	36.679	29.008
C 16 : 1 trans	37.579	0.045
C 16 : 1 cis	37.743	0.128
C 17 : 0	-	-
C 18 : 0 izo	-	-
C 18 : 0	39.960	5.837
C 18 : 1 trans	40.662	15.897
C 18 : 1 cis – 9	40.905	35.734
C 18 : 1 cis – 11	41.005	1.881
C 18 : 1 cis – 13	41.105	2.361
C 18 : 2 trans *	41.722	0.849
C 18 : 2 trans *	41.950	1.458
C 18 : 2 trans *	-	-
C 18 : 2 linoleik	42.248	5.165
C 20 : 0	42.958	0.407
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	43.546	0.046
C 18 : 3 trans *	43.608	0.037
C 18 : 3 linolenik	43.816	0.327
C 20 : 1	44.083	0.143
C 21 : 0	-	-
C 22 : 0	-	-
C 22 : 1	-	-

**Çizelge A 9. Margarin Örneği K ' ya Ait Yağ Asidi Bileşimi**

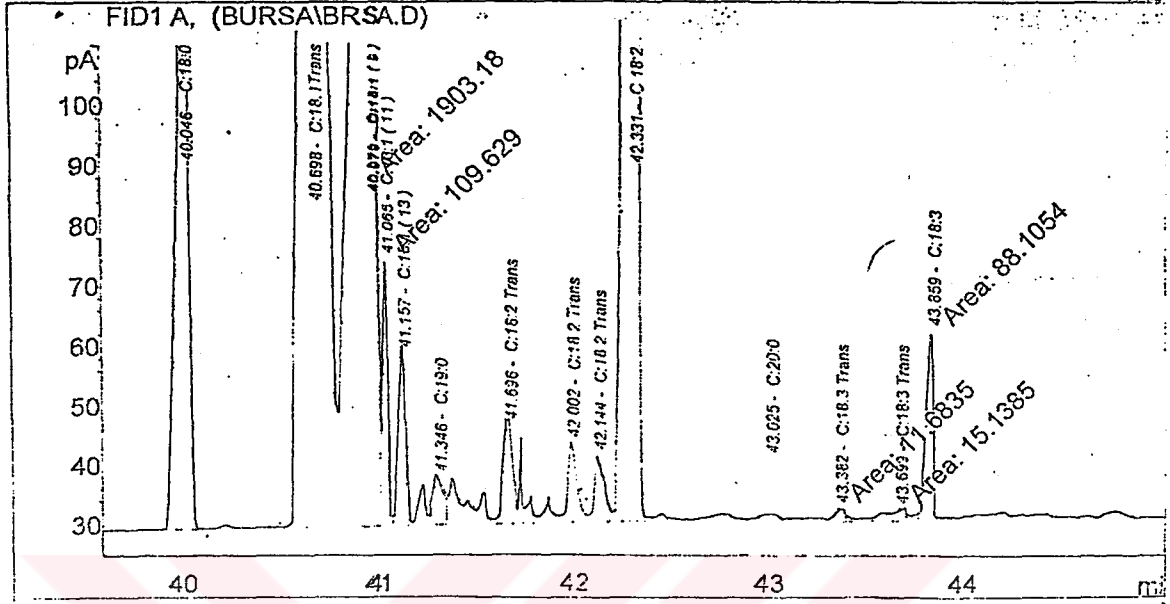
YAĞ ASIDI	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	-	-
C 14 : 0	33.010	1.556
C 16 : 0	36.710	29.759
C 16 : 1 trans	37.581	0.027
C 16 : 1 cis	37.746	0.162
C 17 : 0	-	-
C 18 : 0 izo	-	-
C 18 : 0	39.986	6.336
C 18 : 1 trans	40.631	8.655
C 18 : 1 cis - 9	40.936	34.328
C 18 : 1 cis - 11	40.965	1.747
C 18 : 1 cis - 13	41.115	1.388
C 18 : 2 trans *	41.728	0.435
C 18 : 2 trans *	41.959	1.056
C 18 : 2 trans *	-	-
C 18 : 2 linoleik	42.278	12.878
C 20 : 0	42.962	0.402
C 18 : 3 trans *	43.196	0.020
C 18 : 3 trans *	43.348	0.077
C 18 : 3 trans *	43.558	0.020
C 18 : 3 trans *	43.612	0.026
C 18 : 3 linolenik	43.820	0.895
C 20 : 1	44.098	0.175
C 21 : 0	-	-
C 22 : 0	-	-
C 22 : 1	-	-

**Çizelge A 10. Margarin Örneği L ' ye Ait Yağ Asidi Bileşimi**

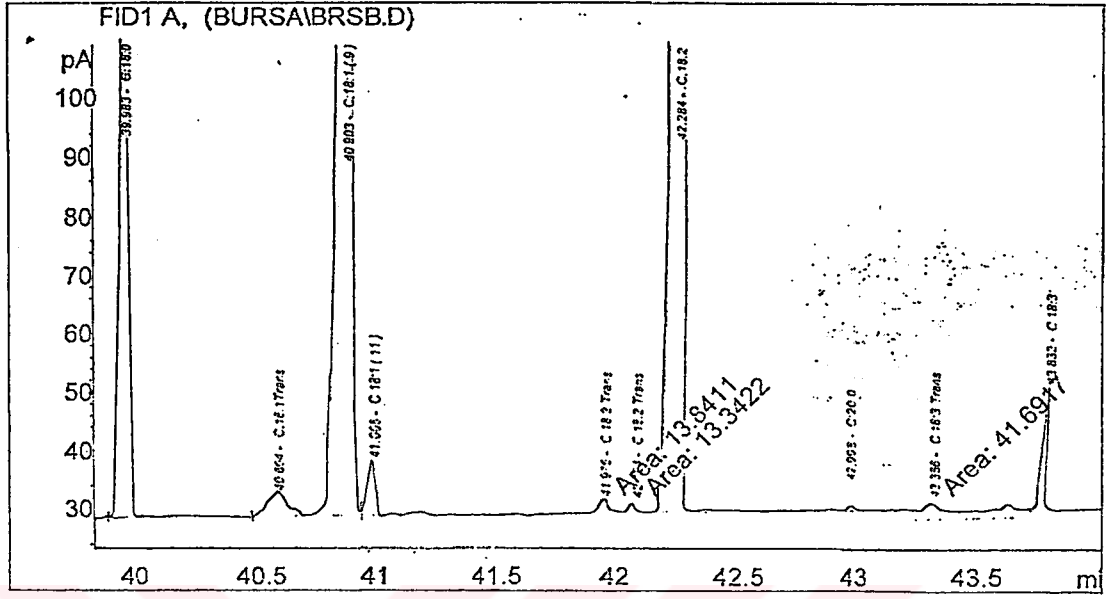
YAĞ ASİDİ	TUTUNMA ZAMANI(dakika)	ALAN %
C 12 : 0	-	-
C 14 : 0	33.011	2.218
C 16 : 0	36.704	24.470
C 16 : 1 trans	37.577	0.020
C 16 : 1 cis	37.745	0.188
C 17 : 0	-	-
C 18 : 0 izo	-	-
C 18 : 0	39.980	5.732
C 18 : 1 trans	40.607	0.429
C 18 : 1 cis – 9	40.915	21.753
C 18 : 1 cis – 11	41.006	1.130
C 18 : 1 cis – 13	-	-
C 18 : 2 trans *	-	-
C 18 : 2 trans *	41.970	0.179
C 18 : 2 trans *	42.125	0.154
C 18 : 2 linoleik	42.327	40.219
C 20 : 0	42.962	0.357
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	-	-
C 18 : 3 trans *	43.349	0.104
C 18 : 3 trans *	43.666	0.104
C 18 : 3 linolenik	43.828	2.941
C 20 : 1	-	-
C 21 : 0	-	-
C 22 : 0	-	-
C 22 : 1	-	-

**EK AÇIKLAMALAR B**  
**A,B,C,D,E,F,G,H,K,L KODLU MARGARİN ÖRNEKLERİNİN GLC**  
**KROMATOGRAMLARI**

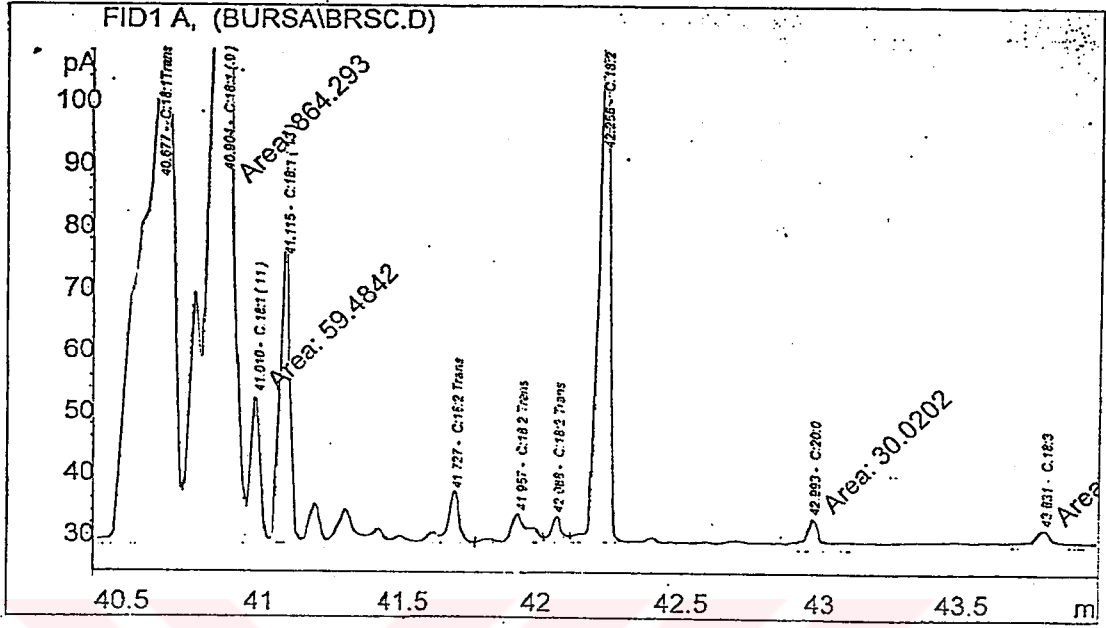




Şekil B 1. Margarin Örneği A'ya Ait Kromatogram

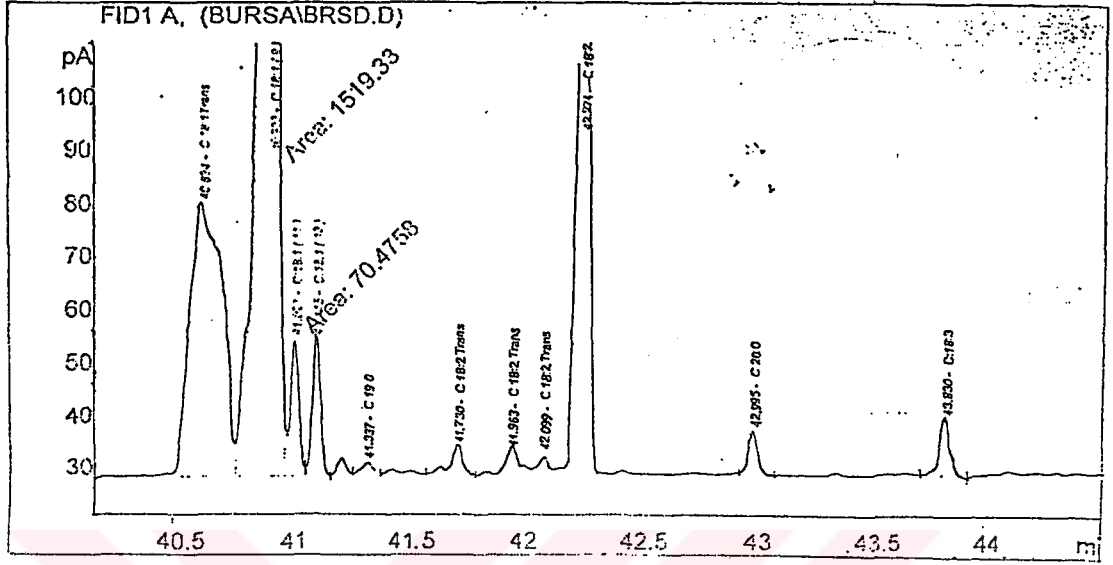


Şekil B 2. Margarin Örneği B'ye Ait Kromatogram

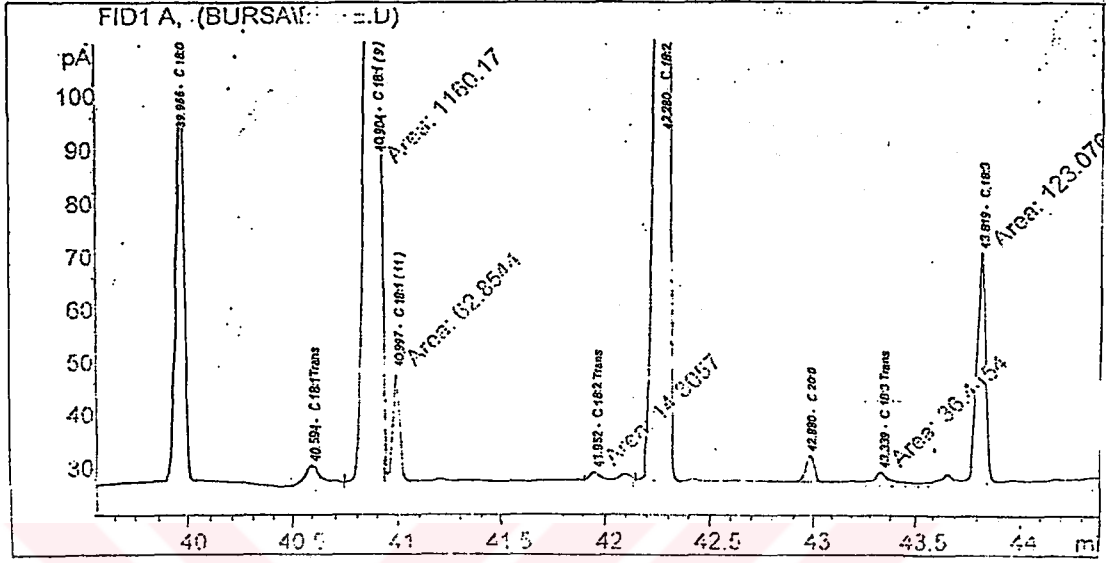


Şekil B 3. Margarin Örneği C'ye Ait Kromatogram

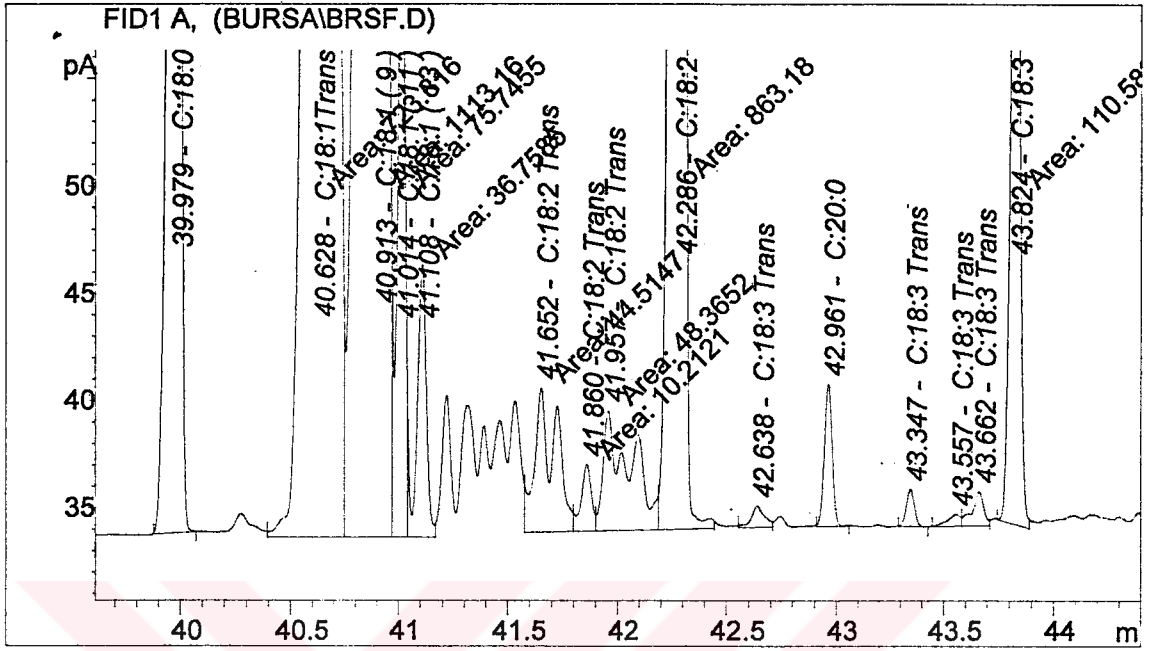




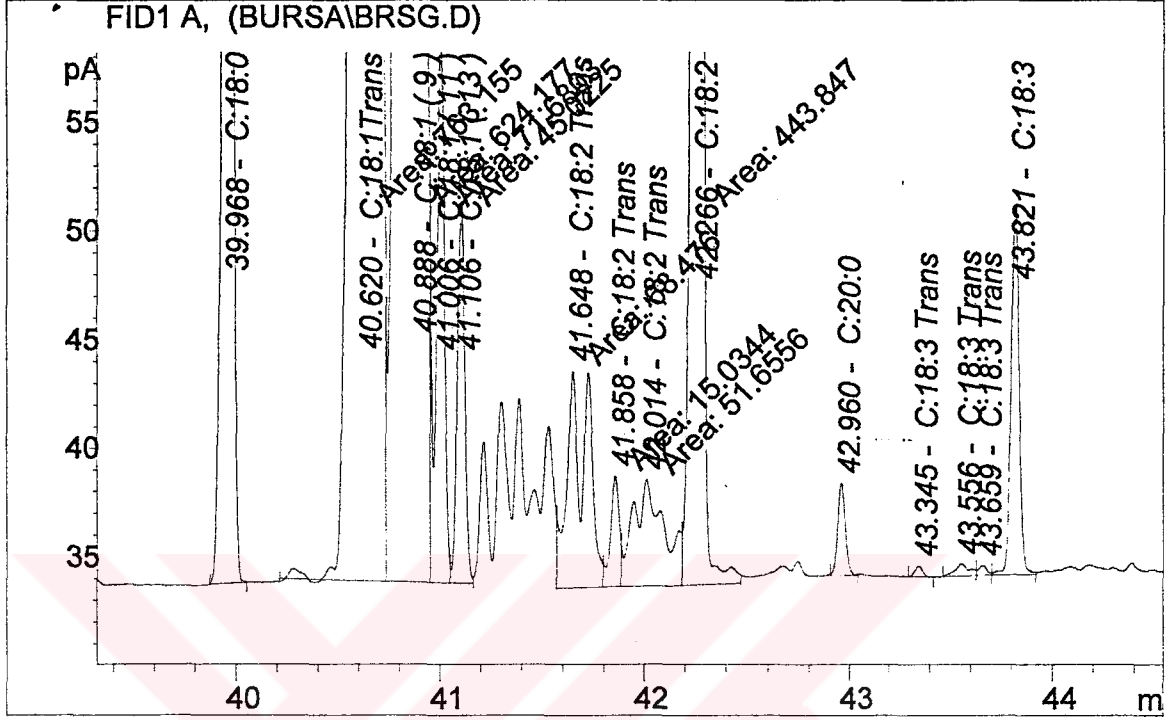
Şekil B 4. Margarin Örneği D'ye Ait Kromatogram



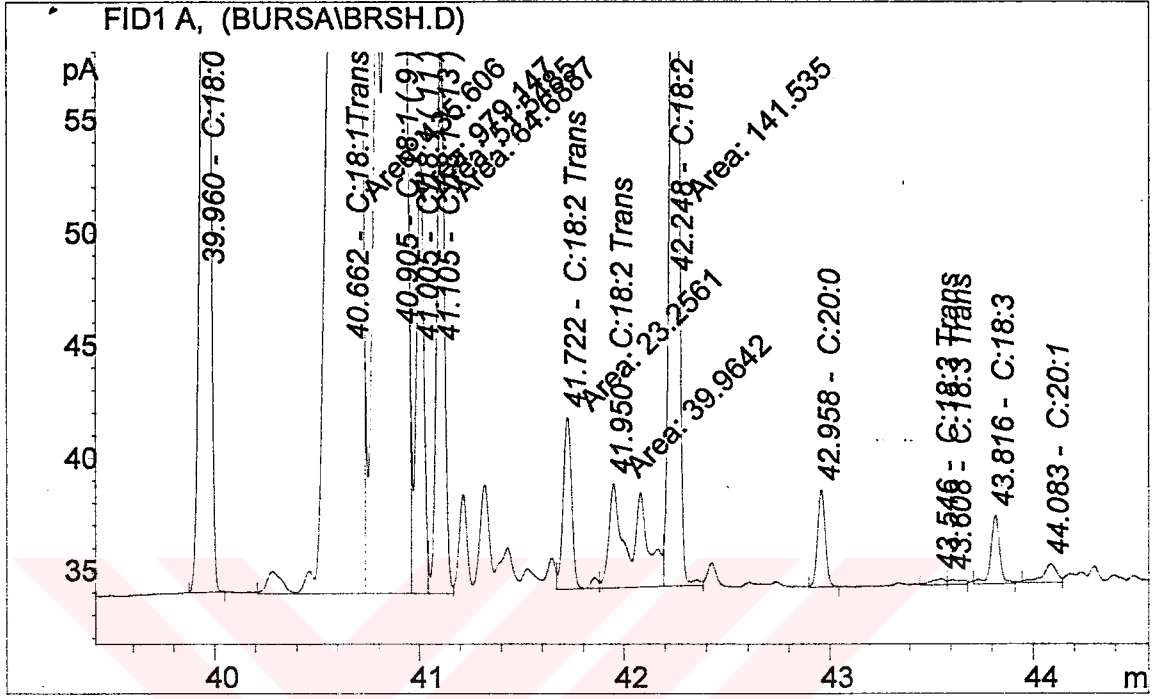
Şekil B 5. Margarin Örneği E'ye Ait Kromatogram



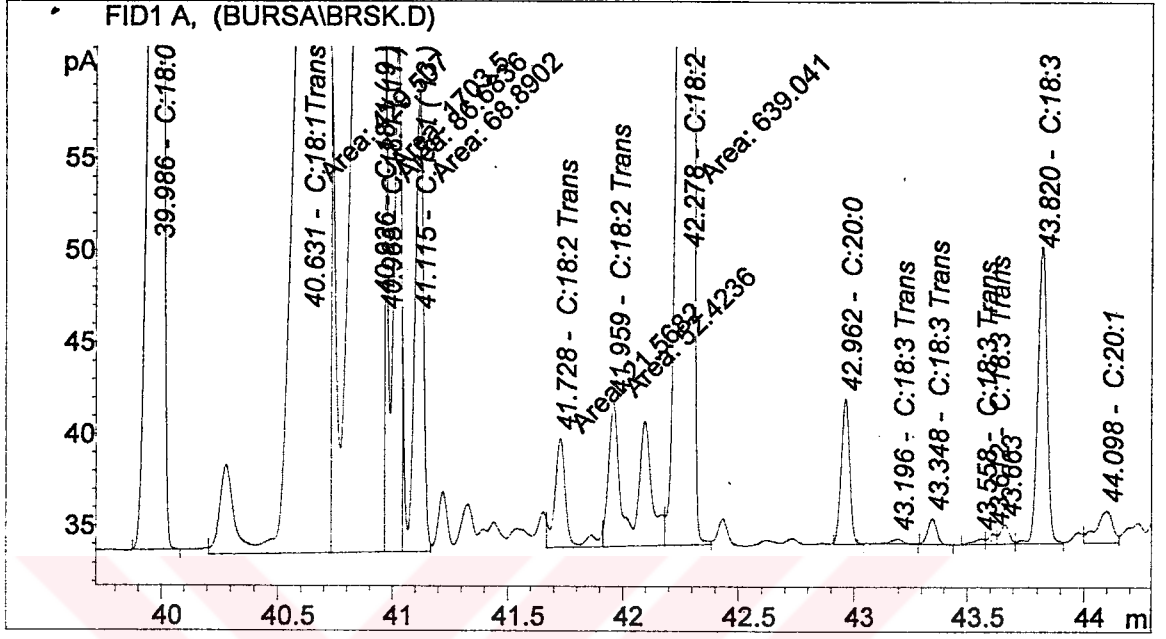
Şekil B 6. Margarin Örneği F' ye Ait Kromatogram



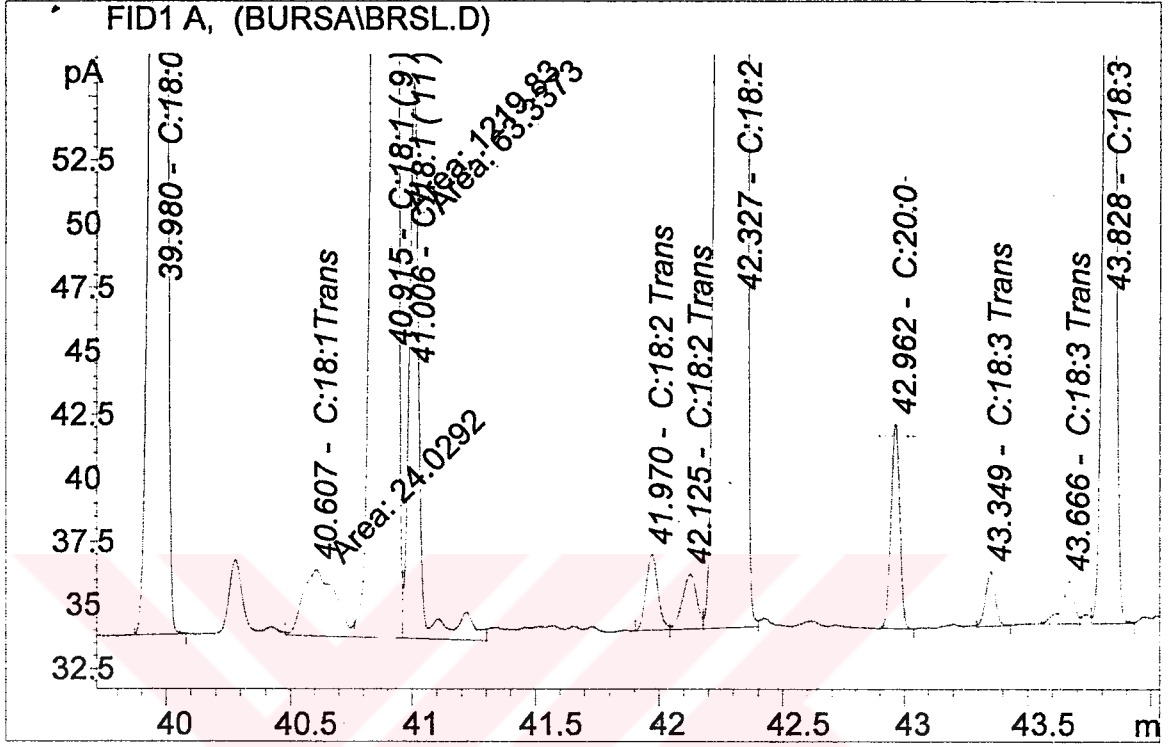
Şekil B 7. Margarin Örneği G' ye Ait Kromatogram



Şekil B 8. Margarin Örneği H ' a Ait Kromatogram



Şekil B 9. Margarin Örneği K'ya Ait Kromatogram



Şekil B 10. Margarin Örneği L ' ye Ait Kromatogram

**EK AÇIKLAMALAR C**  
**ÇEŞİTLİ ÜLKELERDEKİ MARGARİNLERİN TRANS YAĞ ASIDI**  
**MİKTARLARINI GÖSTEREN ÇİZELGELER**





**Çizelge C 1. Kanada Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
1990	IR + GLC	Sert margarinlerde en düşük : % 30.7 en yüksek : % 42.2 Yumuşak margarinlerde en düşük : % 12.4 en yüksek : % 19.5	(Ratnayake ve ark. 1990 )
1991	IR + GLC	Sert margarinlerde en düşük : % 21 en yüksek : % 50 Yumuşak margarinlerde en düşük : % 0 en yüksek: % 36	(Ratnayake ve ark. 1990 )
1992	IR + GLC	Sert margarinlerde en düşük : % 25.0 en yüksek : % 42.2 Yumuşak margarinlerde en düşük : % 7.2 en yüksek: % 35.2	(Ratnayake ve Pelletier 1992)
1996	Ag <sup>+</sup> -TLC + GLC	En düşük : % 3 En yüksek : % 48.6	(Ratnayake ve Pelletier 1992)
1998	IR + GLC	Sert margarinlerde en düşük : % 16.3 en yüksek : % 43.7 Yumuşak margarinlerde en düşük : % 0.9 en yüksek: % 46.4	(Ratnayake ve ark. 1998 )

**Çizelge C 2. Yeni Zelanda Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
1993	kapiler- GLC	Toplam trans yağ asidi : % 7.6 - 9.6 Yağı azaltılmış örneklerde : % 7.9-11.8	( Madeleine ve ark. 1993 )
1997	Ag <sup>+</sup> -TLC + GLC	Soya margarinlerinde : % 13.64 Ayçiçek margarinlerinde : % 14.70	( Richardson ve ark. 1997 )

**Çizelge C 3. Avustralya Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
1976	Ag <sup>+</sup> -TLC + dolgulu GC	Yumuşak margarinlerde : % 12.9 -22.1 Yemeklik margarinlerde : % 10.8-19.0	( Parodi 1976 )
1993	FT-IR + GLC	FT-IR ile toplam trans yağ asidi : % 9.20 – 16.30 Kapiler GLC ile toplam trans yağ asidi : % 8.01 – 14.54	( Mansour ve Sinclair 1993)

**Çizelge C 4. Avusturya Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
1992	Ag <sup>+</sup> -TLC + GLC	Ag <sup>+</sup> -TLC +GLC ile trans yağ asidi % 10.82 – 44.42 GLC ile trans yağ asidi : % 9.60 – 42.05	( Ulberth ve Henninger1992)
2000	GLC	1996 yılında satın alınan örneklerde trans yağ asidi : % 0.3 – 3.7	( Wagner ve ark. 2000 )

**Çizelge C 5. Amerika Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
1982	FT-IR Ag <sup>+</sup> -TLG + GLC GLC	FT-IR ile trans yağ asidi : en düşük : % 18.4 en yüksek : % 35.6 Ag <sup>+</sup> -TLC + GLC ile trans yağ asidi : en düşük : % 20.2 en yüksek : % 40.0 GLC ile trans yağ asidi : en düşük : % 17.7 en yüksek : % 38.4	( Sampugna ve ark.1982 )
1983	GLC	Sert margarinlerde trans yağ asidi : % 15.9 – 31.0 Yumuşak margarinlerde trans yağ asidi : % 6.8 – 17.6	( Enig ve ark. 1983 )

**Çizelge C 6. Arjantin Margarinlerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
2000	GLC	C 18:1 n -9 trans yağ asidi : % 25.38 – 31.84	( Tavella ve ark. 2000)



**Çizelge C 9. İskoçya Margarinerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
1995 ve 1998	Ag <sup>+</sup> -TLC + GLC	Balık yağı içeren margarinerde trans yağ asidi : 1995 yılında : % 20.3 – 41.5 1998 yılında : % 0.8 – 15.3	( Wilson ve ark. 2000 )

**Çizelge C 10. Almanya Margarinerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
2000	Ag <sup>+</sup> -TLC + GLC	Ayçiçek margarinerinde toplam trans yağ asidi : 1994 yılında : % 13.78 – 26.29 1999 yılında : % 1.98 – 6.15	(Precht ve Molкетин 2000 )

**Çizelge C 11. Bulgaristan Margarinerinin Trans Yağ İçerikleri**

YIL	ANALİZ YÖNTEMİ	BULUNAN SONUÇLAR	REFERANS
2002	Ag <sup>+</sup> -TLC - densitometri	Trans yağ asidi : > % 0.2 – 11.2	( Marekov ve ark 2002)

**TEŐEKKÖR**

Bu tezin danıőmanlıęını űstlenip, çalıőmaların her aőamasında bűyűk destek veren ve űnerilerde bulunan deęerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet etin'e; GC analizlerinde yardımlarını esirgemeyen ve misafirperverliklerinden dolayı baőta, Yűks. Kim. AR – GE Műdűrű sayın A. Metin Őahin'e olmak űzere, KONYA – Zade yaę fabrikasına, tezin tamamlanmasına yűnelik her tűrlű maddi desteęi saęlayan Uludaę Ŭniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeleri Yűnetim Kurulu'na teőekkűr ederim.



GC YűNEKŬRŬRETİM KURULU  
KONUMASYON BİRLEŐİM

## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Bulgaristan'da doğdu. İlk öğrenimini Bulgaristan'da, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 1997 yılında mezun oldu. 1998-1999 yılları arasında askerlik görevini İstanbul'da tamamladı. 2000 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yüksek lisans öğrencisi olarak kaydını yaptırdı. 2001 yılında aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bu görevini sürdürmektedir.

