

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOYA YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT
KONSANTRESİNİN ELDESİ :
TEPKİ YÜZEY METODOLOJİSİ İLE OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nevin KAVUNCU**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOYA YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT
KONSANTRESİNİN ELDESİ :
TEPKİ YÜZEY METODOLOJİSİ İLE OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nevin KAVUNCU
506081012**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Melek TÜTER (İTÜ)
Doç. Dr. Sevil YÜCEL (YTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve birikimiyle beni en iyi şekilde yönlendiren ve hoşgörölü tavırları ile yardımlarını esirgemeyip destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN'e, değerli yardımlarıyla çalışmamı kolaylaştıran hocalarım Prof. Dr. Melek TÜTER ve Prof. Dr. Hale Ayşe AKSOY'a ve maddi ve manevi destekleriyle yanımda olup eğitim hayatım boyunca bana destek olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2010

Nevin KAVUNCU
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Soya Bitkisi ve Özellikleri	3
2.1.1 Soyanın kullanıldığı yerler.....	5
2.1.2 Türkiye ve Dünya’da soya üretimi.....	6
2.2 Soya Yağı	9
2.2.1 Soya yağının faydaları	10
2.2.2 Türkiye ve Dünya’da soya yağının durumu	11
2.3 Linoleik Asit ve Yararları	13
2.4 Konjuge Linoleik Asit.....	14
2.4.1 Konjuge linoleik asit oluşumu	15
2.4.2 KLA üretimi	17
2.4.3 Alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesi	18
2.4.4 KLA kaynakları ve günlük alınması gereken miktar	19
2.4.5 Konjuge linoleik asidin faydaları	20
2.4.5.1 Antikarsinojenik (kansere karşı) etkisi.....	22
2.4.5.2 Kalp ve damar hastalıkları üzerindeki etkisi.....	22
2.4.5.3 Vücut kompozisyonuna etkisi.....	22
2.4.5.4 Diğer etkileri.....	24
2.5 Üre Fraksiyonlama Yöntemi	24
2.6 Tepki Yüzey Metadolojisi	26
2.6.1 Yanıt yüzey modelinin oluşturulması	27
2.6.2 Merkezi bileşik deney tasarımları	28
2.6.3 Varyans analizi (ANOVA).....	31
2.6.4 Regresyon analizi	31
2.6.5 Kalanların toplamı.....	31
2.6.6 Korelasyon katsayısı	32
2.7 Literatürde Linoleik Asitten Alkali İzomerizasyon ile KLA Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	32
2.6.6 Korelasyon katsayısı	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1 Kullanılan Hammaddeler	37
3.2 Çalışma Yöntemi.....	37
3.2.1 Kullanılan hammadde ve reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimlerinin	

belirlenmesi	37
3.2.2 Soya yağından serbest yağ asitlerinin eldesi	38
3.2.3 Soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu	39
3.2.4 Alkali izomerizasyon reaksiyonu ürünlerinin analizi.....	39
3.2.5 Alkali izomerizasyon reaksiyonunun optimizasyonu	40
3.2.6 Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürünlerinin konjuge linoleik asitçe zenginleştirilmesi	40
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
4.1 Soya Yağı Yağ Asitlerinin Bileşimi	43
4.2 Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Optimum Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	44
4.2.1 Alkali izomerizasyon reaksiyonunda sıcaklık ve zaman etkisinin belirlenmesi	44
4.2.2 Alkali izomerizasyon reaksiyonunda katalizör konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi	53
4.2.3 Tepki yüzey metodolojisine göre deneysel tasarım ve reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu	55
4.2.4 Farklı reaksiyon koşullarının soya yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonuna etkilerinin istatistiksel açıdan değerlendirilmesi	62
4.2.5 Tepki-yüzey ve izdüşüm grafiklerinin yorumlanması	64
4.3 Üre Fraksiyonlama Yöntemi ile İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asitçe Zenginleştirilmesi.....	69
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR

ANOVA	: Varyans Analizi
DMBA	: Dimethylbenz(a)anthracen
GC	: Gaz Kromatografisi
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
KLA	: Konjuge Linoleik Asit
KLNA	: Konjuge Linolenik Asit
LA	: Linoleik Asit
LDL	: Düşük Dansiteli Lipoprotein
TG	: Trigliserid
T-KOL	: Plazma Toplam Kolesterol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Yıllar İtibariyle Soya Fasulyesi Üretimi	7
Çizelge 2.2	: Ülkeler İtibariyle Soya Fasulyesinin Üretimi.....	8
Çizelge 2.3	: Önemli Soya fasulyesi İhracatçıları ve İthalatçıları	8
Çizelge 2.4	: Soya Yağının Bazı Önemli Özellikleri ve Yağ Asitleri Bileşimi.....	10
Çizelge 2.5	: Türkiye’de Soya Yağı Üretiminin Gelişimi	11
Çizelge 2.6	: Türkiye’de Soya Yağı İthalatının Gelişimi	11
Çizelge 2.7	: Türkiye’de Soya Yağı İhracatının Gelişimi	12
Çizelge 2.8	: Türkiye’de Soya Yağı Tüketimi(1000 Ton).....	12
Çizelge 2.9	: Ülkeler İtibariyle Soya Yağı ve Fraksiyonları Üretim ve Tüketimi...	12
Çizelge 2.10	: Ülkeler İtibariyle Soya Yağı ve Fraksiyonları İthalat ve İhracatı	13
Çizelge 2.11	: Bazı Gıdaların Konjuge Linoleik Asit İçerikleri.....	20
Çizelge 2.12	: Üç Faktörlü Sistem için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımı.....	30
Çizelge 3.1	: Gaz Kromatografik Analiz Koşulları	38
Çizelge 4.1	: Soya Yağı Yağ Asitleri Bileşimi	43
Çizelge 4.2	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda, Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Reaksiyon Süresi İle Değişimi (Sıcaklık, 120 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	45
Çizelge 4.3	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Zamana Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 140 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	46
Çizelge 4.4	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Zamana Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 160 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	48
Çizelge 4.5	: Soya Yağı Yağ Asitlerinden 1 ve 2 saatlik Süreyle Gerçekleştirilen Alkali İzomerizasyon Reaksiyonundan Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimi (Sıcaklık, 140 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).....	49
Çizelge 4.6	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Zamana Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 110 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	50
Çizelge 4.7	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Zamana Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 130 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	51
Çizelge 4.8	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Katalizör Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 120 °C; Zaman, 4 saat)	54
Çizelge 4.9	: Yüzey Merkezli Küp Tasarımında Kullanılan Bağımsız Değişkenler ve Bu Değişkenler için Kodlanan Seviyeler.	55
Çizelge 4.10	: Yüzey Merkezli Küp Tasarımındaki Deney Tasarım Noktaları	56
Çizelge 4.11	: 110 °C Ve 120 °C’de Gerçekleştirilen Bazı Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin KLA (%) İçerikleri.....	57
Çizelge 4.12	: Yüzey Merkezli Küp Tasarımında Kullanılan Bağımsız Değişkenler	

ve Bu Değişkenler için Kodlanan Yeni Seviyeler.....	58
Çizelge 4.13 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimleri (KOH Konsantrasyonu: 2M) (Deney No:1-4 Sonuçları)	59
Çizelge 4.14 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimleri (KOH Konsantrasyonu: 6M) (Deney No:5-8 Sonuçları)	59
Çizelge 4.15 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimleri (Süre: 3,5 Saat) (Deney No:9-12 Sonuçları)	60
Çizelge 4.16 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimleri (Sıcaklık: 130 °C; KOH Konsantrasyonu: 4M) (Deney No:13-17 Sonuçları)	60
Çizelge 4.17 : Yüzey Merkezli Küp Tasarımına Göre Yürütülmüş Asidoliz Reaksiyonlarından Elde Edilen Tepkiler.....	61
Çizelge 4.18 : Bağımsız Değişkenler ile Bağımlı Değişkenler Arasındaki İlişkiye Bağlı Olarak Lineer ve Kuadratik Modellerde Etkilerin Tahminleri ve Katsayıları.....	62
Çizelge 4.19 : Varyans Analizi Sonuçları.....	63
Çizelge 4.20 : Bağımsız Değişkenlerin Kritik Değerleri	64
Çizelge 4.21 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürünü Elde Edilen Ekstratların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Yağ Asidi:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı, 1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).....	71
Çizelge 4.22 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürünü Elde Edilen Rafinatların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Yağ Asidi:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı, 1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).....	72
Çizelge 4.23 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürünü Elde Edilen Ekstratlarda KLA Yüzdesi, Ekstrat Verimi ve KLA Kazanımının Yağ Asidi:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı,1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat)..	73
Çizelge 4.24 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürünü Elde Edilen Ekstratların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı, ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).....	75
Çizelge 4.25 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürünü Elde Edilen Rafinatların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı, ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).....	76
Çizelge 4.26 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürünü Elde Edilen Ekstratlarda KLA Yüzdesi, Ekstrat Verimi ve KLA Kazanımının Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat)	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Soya Bitkisi	4
Şekil 2.2	: Soya Tohumu	5
Şekil 2.3	: Oleik ve Linoleik Asit	5
Şekil 2.4	: Linoleik Asidin Kimyasal Yapısı	6
Şekil 2.5	: İki amino asidin birleşmesi ile oluşan dipeptit yapısı	7
Şekil 2.6	: KLA'nın Birinci ve İkinci Metabolik Sentez Yolları.....	8
Şekil 2.7	: Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Değişkenli Bir Sistem için Deney Noktaları Örneği	47
Şekil 2.8	: Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Değişkenli Bir Sistem için Deney Noktaları Örneği	47
Şekil 4.1	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 120 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	47
Şekil 4.2	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 140 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	47
Şekil 4.3	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 160 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	47
Şekil 4.4	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 110 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	47
Şekil 4.5	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 130 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M)	47
Şekil 4.6	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda, Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH Konsantrasyonu, 5M).....	47
Şekil 4.7	: Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda, Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Katalizör Konsantrasyonu ile Değişimi (Sıcaklık, 120 °C; Zaman, 4 Saat).....	47
Şekil 4.8	: Gözlenen Değerlere Karşılık Tahmin Edilen Değerler Arasındaki İlişki.....	47
Şekil 4.9.a	: Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve KOH Konsantrasyonu ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği	47
Şekil 4.9.b	: Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve KOH Konsantrasyonu ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği	47
Şekil 4.10.a	: Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), KOH Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği	47

Şekil 4.10.b :	Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), KOH Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği	47
Şekil 4.11.a :	Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği	47
Şekil 4.11.b :	Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği	47
Şekil 4.12 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Yağ Asidi Bileşimlerinin Yağ Asitleri: Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı,1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat)	47
Şekil 4.13 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratlarda KLA Yüzdesi, Ekstrat Verimi ve KLA Kazanımının Yağ Asidi:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı,1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat)	47
Şekil 4.14 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Üre: Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat)	47
Şekil 4.15 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratlarda KLA Yüzdesi, Ekstrat Verimi ve KLA Kazanımının Üre:Etanol Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat)	47

SOYA YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT KONSANTRESİNİN ELDESİ : TEPKİ YÜZEY METODOLOJİSİ İLE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Gıdaların çok eski yıllardan beri sağlık amaçlı olarak çeşitli hastalıkların tedavisinde ve önlenmesinde kullanıldıkları bilinmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar da, insanların daha sağlıklı bir yaşama sahip olmalarında tükettikleri gıdaların tip ve miktarlarının oldukça önemli olduğunu göstermiştir. Bu ise, tüketicilerin, insan sağlığı üzerine olumlu etkileri bulunan ve fonksiyonel besin maddeleri olarak bilinen besin maddelerine olan talebin artmasına neden olmuştur.

Soya yağı insan sağlığı açısından faydalı olması, yüksek duman noktasına ve yüksek linoleik içeriğine sahip olması gibi özellikleriyle önemli bitkisel yağlar arasında yer almaktadır. Doymuş yağ içeriği fazla yüksek olmamakla birlikte, diğer bitkisel yağlar gibi kolesterol içermemektedir. Soya yağı tüm bu özelliklerinden dolayı dünyada geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Konjuge linoleik asit (KLA), linoleik asidin (C18:2, cis-9, cis-12) pozisyonel ve geometrik izomerlerinden oluşan grup için kullanılan terimdir. Cis-9, trans-11 oktadekadienoik asit biyolojik olarak en aktif izomerdir. Doğal ve fonksiyonel bileşenler olan KLA izomerleri, çoğunlukla ruminantlardan elde edilen et, süt ve bunların ürünlerinde bulunur. KLA izomerleri sağlık üzerine antikarsinojenik, antiaterojenik, antiobezitik ve antidiyabetik gibi etkilere sahiptir. Bu biyolojik etkilerinden ve insan vücudunda düşük konsantrasyonda bulunuşundan dolayı, son günlerde gıdaların KLA izomerlerince zenginleştirilme çalışmaları artmaktadır.

Bu çalışmada, yüksek linoleik asit içeriğine sahip soya yağından konsantre KLA eldesi ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, linoleik asidin KLA'ya dönüşümünde alkali izomerizasyon reaksiyonuna başvurulmuştur. Reaksiyon üzerindeki sıcaklık, katalizör miktarı ve zamanın etkisi incelenmiş ve "Tepki Yüzey Metodolojisi"ne göre reaksiyon koşulları optimize edilmiştir. Son olarak KLA izomerlerinin üre fraksiyonlama yöntemine göre zenginleştirilmesi üzerine çalışılmış ve optimum yağ asidi/üre/etanol (ağ/ağ/hac) oranı belirlenmiştir.

Üç değişkenli ve üç seviyeli Yüzey Merkezli Küp Deney Tasarımı kullanılarak yürütülmüş deneyler sonucunda, optimum reaksiyon koşulları 140 °C sıcaklık, 4,7 M katalizör konsantrasyonu ve 2,4 saat reaksiyon süresi olarak saptanmıştır ve bu koşullara karşılık gelen kritik tepki değeri %40,5 olarak bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında %41,2 KLA içeren bir ürün elde edilmiş ve bunun programın önerdiği değere yakın olduğu görülmüştür. %45,6 KLA içeren bir izomerizasyon ürününün KLA içeriğinin zenginleştirilmesinde üre fraksiyonlama yöntemi kullanılmıştır. En fazla zenginleşmenin gerçekleştiği yağ asidi/üre/etanol oranı, 1:2,25:7 (ağ/ağ/hac) olarak belirlenmiş ve bu koşullarda içeriğinde %62,6 KLA bulunan bir ürün elde edilmiştir.

PRODUCTION OF CONCENTRATED CONJUGATED LINOLEIC ACID FROM SOYBEAN OIL : OPTIMIZATION BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

SUMMARY

The use of foods for special purposes such as treatment and prevention of diseases has been known for a long times. The recent studies and findings have shown that the consumption of foodstuffs type and amount are very important for more healthy life. This reason have been caused to increase of costumers demands to foods are known functional goodstuff.

Soybean oil is one of the most important vegetable oils because it has health benefits, a high smoke point and high linoleic acid content. Soybean oil does not contain much saturated fat. Like all other oils from vegetable origin, soybean oil contains no cholesterol. So it has a high usage area around the world.

Conjugated linoleic acid (CLA) is a group of positional and geometric isomers of linoleic acid (C18:2, cis-9, cis-12). Cis-9, trans-11 octadecadienoic acid among the isomers of CLA is the most active as biologically. CLA isomers, which are natural and functional components, are predominantly present in meat and milk of ruminants and their products. Different CLA isomers exert different health effects such as anticarcinogenic, antiatherogenic, antiobesity and antidiabetic. Because of these biological effects of CLAs and their low concentration in human body, researches on enrichment of foods with CLAs have increased recently.

In this study, production of concentrated CLA from soybean oil has high linoleic acid and optimizing the process is aimed. For this purpose, at conversion of linoleic acid to CLA is employed alcali isomerization reaction. Effects of temperature, amount of catalyst and reaction time were examined and reaction conditions were optimized by Response Surface Methodology. Lastly studied on enrichment of CLA isomers with urea fractionation method and the optimum conditions that ratio of oil sample/urea/ethanol (w/w/v) is determined.

Among all the experimental results which are occurred by Face Centered Cube Experimental Design (3 parameters and 3 levels) for optimization, the optimum reaction conditions are found as 140 °C reaction temperature, amount of catalys of 4,7 M and reaction time of 2,4 hour and critical value is found as %40,5. Under optimum conditions isomerization product with %41,2 CLA content was obtained. This experimental value were reasonably close to the predicted value. An isomerization product with %45,6 CLA content was used for enrichment of CLA content with urea fractionation method. The ratio of oil sample/urea/ethanol suggested 1:2,25:7 (w/w/v) for optimal conditions and in these conditions a product with %62,6 CLA content have been obtained.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Gıdaların sağlık amaçlı olarak çeşitli hastalıkların tedavisinde ve önlenmesinde kullanılmaları çok eskilere dayanmaktadır. Son yıllarda tüketici bilincinin artması, yeni gıdaların bulunması, gıda sağlık ilişkileri konusunda yapılan bilimsel çalışmalar sağlığımızın korunmasında beslenme desteğinin önemini arttırmıştır. Bu nedenle, besleyici özellikleri dışında vücudumuza fizyolojik yararlar sağlayan ve/veya kronik hastalık riskini azaltabilen fonksiyonel besinler daha fazla tüketilir hale gelmiştir.

Yağlar, insan vücudu için gerekli olan enerjinin en önemli kaynaklarından biri olup, karbonhidratlar ve proteinler gibi insanların beslenmesinde önemli yer tutan temel ihtiyaç maddeleri arasında yer almaktadır. Özellikle doymuş yağ oranlarının düşük olması, hücre yapısı için gerekli olan serbest yağ asitlerini içermesi ve insan vücudunda A, D, E, K gibi yağda eriyen vitaminleri çözmesi gibi özellikleriyle bitkisel yağlar, insan sağlığına katkıları ve yüksek besin değerine sahip olmaları bakımından ayrı bir yere sahiptir. Soya yağı gıdalarla mutlaka alınması gereken linoleik ve linolenik isimli iki çok önemli doymamış yağ asidini içermesi ve bunun dışında sahip olduğu yararlı bileşenlerle insan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri sebebiyle bitkisel yağlar içerisinde önemli bir yere sahiptir.

Konjuge linoleik asit (KLA) linoleik asitin pozisyonel ve geometrik izomerlerinin ya da formlarının karışımını tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. KLA linoleik asidin oleik aside çevrimi sırasında oluşan bir yan üründür. Linoleik asit 18 karbonlu, 2 çifte bağa sahip çoklu doymamış bir yağ asididir. KLA fonksiyonel besin içeriklerinden biri olup büyükbaş hayvanlar ve koyunlar gibi geviş getiren hayvanlardan elde edilen gıda ürünlerinde doğal olarak bulunmaktadır. Son 15 yılda KLA'nın insan sağlığına potansiyel etkisi üzerine büyük bir ilgi oluşmuştur. Konjuge linoleik asitin insanlar ve deney hayvanları ile yapılan son çalışmalar sonucunda antikanserojen, kolesterol önleyici, vücut yağı birikimini azaltıcı, bağışıklık sistemini güçlendirici, antidiyabetik, kemikte mineral birikimini sağlayıcı gibi önemli fizyolojik yararlar sağladığı gösterilmiştir. KLA'nın sağladığı bu yararlardan dolayı

son yıllarda ticari olarak üretimine geçilmiştir. Linoleik asidin alkali izomerizasyonu ile KLA eldesi diğer yöntemlere göre daha basit ve ekonomik olması sebebiyle tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri kabul edilen soya yağında bulunan linoleik asidin alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA'ya dönüştürülmesi, elde edilen ürünün üre fraksiyonlama yöntemiyle KLA içeriğinin zenginleştirilmesi ve Tepki Yüzey Metodolojisi ile alkali izomerizasyon reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Soya Bitkisi ve Özellikleri

Anavatanı Çin olan Şekil 2.1’de görülen soya bitkisinin insanlar tarafından kullanılmaya başlanması milattan önce 15. yüzyıla kadar dayanmaktadır [1]. Soya bitkisi bu uzun geçmişiyle o bölgede yaşayan insanların en önemli besin ve geçim kaynağı olmuştur. Çinliler soya için; harika bitki, kutsal bitki, tanrı bitkisi, üreyen altın, sarı mücevher ve doğunun kemiksiz eti gibi isimler kullanarak, verdikleri önemi ortaya koymuşlardır [2].

Besin değeri, mineraller ve vitaminler açısından oldukça zengin bir bitki olan soyanın gerek insan sağlığına bilimsel olarak kanıtlanmış yararları gerekse 400’den fazla endüstriyel ürün yapımında kullanılması soyayı tarımsal ürünler arasında önemli bir yere getirmektedir [3].



Şekil 2.1: Soya Bitkisi [4].

Soya (*Glycine max*), baklagiller (Fabaceae) familyasından 1–1,5 m boyunda, kısmen sarılcı, dallanmış, bir yıllık, Çin ve Japonya’da geniş ölçüde ziraati yapılan, besin değeri bakımından hayli önemi olan bir bitkidir. Dünya’nın başka yerlerine de dağılıp değer kazanması 20. yüzyıl’da gerçekleşmiştir. Tohumlarından sıvı yağ ve margarin hâlinde kullanılan yemeklik bir yağ çıkarılır [5].

Bitki yeşil renkli, oval biçimli ve sivri uçlu üç yaprakçıktan oluşur. Tamamı ince tüylü olan bitkinin çiçekleri, menekşe ve sarı renklidir. Büyüklükleri gelişme şartlarına ve çeşide bağlı olarak değişen farklılık gösteren soya fasulyesi tohumları sarı renkli veya hafif esmer olup küresel bir şekle sahiptir. Az olmakla birlikte siyah, kahverengi ve yeşil renkte olan soya fasulyeleri de mevcut olup tohumların bir yanında kara bir leke bulunmaktadır [3]. Tohum kabuk ve bir embriyodan oluşur.

Çapı 5-10 mm arasında değişirken, ağırlığı 50-400 mg arasında değişmektedir [1].

Şekil 2.2’de soya tohumu görülmektedir.



Şekil 2.2: Soya Tohumu [2].

Soya, farklı iklim bölgelerine uyumlu, çok değişik özellikteki çeşitleriyle dünyanın pek çok yerinde başarıyla yetiştirilmektedir. Ortalama günlük sıcaklığın 25°C olduğu yerlerde soya üretimi için uygun bir ortam vardır diye kabul edilir. 18°C’nin altındaki ve 40°C’nin üstündeki sıcaklıklar soyanın gelişimini olumsuz yönde etkileyebilir.

Yetiştirme dönemi boyunca soyanın bol suya ihtiyacı vardır. Bu nedenle, bol yağış alan Karadeniz bölgesi dışındaki yörelerde ancak sulama uygulamasıyla soya tarımı yapılabilir. Soya ana ürün olarak, toprak sıcaklığının 12-13° C’yi bulduğu Nisan ayı ortasından itibaren ekilebilir [2]. Toprak isteği bakımından fazla seçici olmayan soya, pamuk ve buğdayın yetiştiği her toprakta rahatlıkla yetiştirilebilmektedir. Ancak, fazla kumlu ve taşlı topraklarda verimi düşük olmaktadır. Soya ekilecek toprağın kumlu, organik maddece zengin olması halinde, tohum verimi yükselmektedir. Topraktaki pH soya için çok önemlidir. pH değerinin 6.2-6.8 arasında olması tercih edilir. Bu nedenle çok kireçli topraklarda soya ekimi önerilmez [6].

Yaprakların sararıp dökülmesinden 4-5 gün sonra hasada başlayıp kısa sürede bitirilmesi gerekir. Soyada hasat dönemi eylül ekim aylarına denk gelir. Bu dönemde tanedeki rutubet (%13-14) hasat için uygundur. Bu oranın üzerindeki rutubette hasat sırasında tohumlar zarar görür, daha düşük rutubette ise taneler dökülür veya çatlar [2].

Son yıllarda sağlık açısından önemi daha iyi ortaya çıkan mucizevi bitki soya fasulyesi, Asya halkının beslenme alışkanlığında vazgeçilmez bir besin olarak yer almaktadır. Soya fasulyesini bu derece önemli kılan, zengin bir protein kaynağı

olması, insan vücudunun ihtiyaç duyduğu amino asitler açısından mükemmel bir denge oluşturmaktadır. Aynı zamanda inek sütüne karşı alerjisi olanlar için de vazgeçilmez bir protein kaynağıdır. Kolayca sindirilebilen, kolesterol içermeyen soya ürünleri bu özellikleri nedeniyle diyet yapanlara da önerilmektedir. İçerdiği B1 vitamini oranını ete nazaran daha yüksektir [7].

Soya ürünlerinin tüketimi kalp hastalıkları ve kanser riskini azaltabilmektedir. Batı toplumlarına göre daha fazla soya ürünleri tüketen Asya toplumlarında daha az kalp hastalıkları ve kanserin görülmesi bu bulguyu destekler niteliktedir. Ayrıca yapılan araştırmalar soyanın osteoporoz riskini azalttığı ve menapoz belirtilerini hafiflettiğini göstermektedir [8]. Soya çeşitlerinin kan lipid seviyeleri üzerindeki etkisi de araştırıldığında soyanın kolesterol seviyesinin düşüşünde önemli bir rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Menopoz konusunda yapılan araştırmalar da, soyanın kemiklerin güçlenmesinde etkili olabileceğini göstermektedir. Erkekler açısından da umut veren gelişme olarak yapısında bulunan 'genistein' adlı bileşenin, prostat tümör hücrelerinin büyümesini önlediği keşfedilmiştir [7].

Soya fasulyesi ayrıca, B1 ve B2 vitaminlerine ek olarak E ve K vitaminlerini de ihtiva eder. Bilhassa Pelegra hastalığına karşı Niacin maddesine zengindir.

İnsan vücudunun hergün tüketmek zorunda olduğu madeni tuzlar bakımından da fevkalade zengin bir gıdadır. Kemiklerin teşekkülünde büyük rol oynayan kalsiyum, soya fasulyesinde süte nispeten iki mislidir. Buna ilaveten bol miktarda fosfor, demir, bakır, manganez, potasyum ve sodyum ihtiva eder. 453 gramlık soya ununda 31 yumurtanın, 6 büyük şişe sütün veya 900 gramlık kemiksiz etin ihtiva ettiği kadar protein bulunduğu laboratuvar deneyleriyle tespit edilmiştir [5].

2.1.1 Soyanın kullanıldığı yerler

Tarihine bakılırsa, soya fasulyesinin doğu mutfağında oldukça önemli bir yeri olduğu görülür. Doğu Asya ovalarında keşfedilen soya Asya halkının beslenme alışkanlığında devrim yaratmıştır. Batı ülkelerinde soyanın önem kazanması ise 20. yüzyılda başlamıştır. İkinci Dünya Savaşı sırasında protein ve yağ teminindeki yetersizlikler soya fasulyesinin gıda olarak önemini artırmıştır.

Günümüzde de ABD başta olmak üzere çeşitli ülkelerde tüketilmektedir. Kısmen soya unundan yapılmış ekmekle, soya yağından yapılmış tereyağı birçok sofrada kabul görmektedir [5].

Soya tohumunun endüstriyel anlamda ilk kullanılmaya başlandığı yer Amerika'dır. Daha sonraki yıllarda Amerika'yı Avrupa ve Güney Amerika takip etmiştir [1]. Soyanın sabun, yem, boya, vernik, reçine, plastik ve biodizel sektöründe kullanımı mevcuttur. Ayrıca matbaa mürekkebi olarak da kullanılmaktadır [9].

Bazı üniversitelerde soya fasulyesinin suyu bir nevi süt gibi kullanılarak peynir elde edilmekte, hayvan beslenmesinin güç olduğu memleketlerde süt yerine bu fasulye suyunun kullanılması teşvik edilmektedir [5].

2.1.2 Türkiye ve Dünya'da soya üretimi

Soya bitkisi, ülkemize ilk kez 1930'lu yıllarda girmiş ve uzun yıllar boyunca sadece Karadeniz bölgesinde tarımı yapılmıştır. Son 20 yılda uygulamaya konulan 2. Ürün Projesi ile, Ege, Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz bölgelerinin sulanır alanlarında yetiştirilmeye başlanan soyanın tarımı bugün için ağırlıklı olarak Çukurova Bölgesinde yapılmaktadır. Adana ve Osmaniye illeri, Türkiye soya üretiminin %80-85'ini karşılamaktadır [2]. Ülkemizdeki soya üretimi genel olarak istikrarlı olmamakla birlikte, tarım politikalarına bağlı olarak dönemsel artış ve azalışlar ile dalgalı bir seyir izlemektedir. Soya üretimi 1987 yılında 250.000 tona yükselmiş ise de çeşitli nedenlerle kadar azalarak 2004 yılında 25.000 tona kadar düşmüştür. Çizelge 2.1'de ülkemizdeki soya fasulyesi üretim miktarı gösterilmiştir [3].

Ülkemiz soya üretimi açısından yeterli kapasiteye sahip olmasına rağmen, soya üretimi istenilen düzeye ulaşamamıştır. Buna sebep olan en önemli faktör, üreticinin yeterli desteği alamaması ve dolayısıyla katma değeri yüksek ürünler yerine, buğday gibi düşük maliyetli ürünlere yönelmesidir. Potansiyelimizi yeterince kullanamamamızın diğer sebepleri ise soyanın üretim ve değerlendirmesine yönelik yeterli altyapının bulunmaması ve araştırma faaliyetlerimizin yeterli düzeyde olmamasıdır [3].

Çizelge 2.1: Yıllar İtibariyle Soya Fasulyesi Üretimi(ton) [3].

Yıllar	Üretim
1950	4.000
1960	5.000
1970	12.000
1980	2.000
1987	250.000
1990	162.000
1998	60.000
1999	66.000
2000	45.000
2001	50.000
2002	75.000
2003/04	45.000
2004/05	25.000
2005/06	50.000

Tüketim açısından soya ürününün ülkemizdeki durumunu incelediğimizde, soyanın en çok hayvan yemi olarak tüketimi mevcuttur. Gıda sanayinde ise en çok soya fasulyesinin işlenmesiyle elde edilen soya yağı tüketilirken, ülkemizde de soyanın faydalarının yavaş yavaş anlaşılması ve biyodizel üretiminde ihtiyaç olması sebebiyle soya yağı tüketiminde yıllar itibariyle artış saptanmıştır [3].

Dünyada soya üretimi bir kaç ülkenin tekelindedir. Dünya soya üretiminin yaklaşık %90'nı ABD, Brezilya, Arjantin ve Çin tarafından gerçekleştirilmektedir. Soyanın anavatanı Uzakdoğu ülkeleri olmasına karşın, ABD ve Latin Amerika ülkelerindeki üretim bu ülkelerden oldukça fazladır. ABD Tarım Bakanlığı verileri incelendiğinde, 2004-2005 döneminde diğer yıllarda olduğu gibi ABD'nin dünyada en etkili alana sahip olduğu ve en büyük soya üreticisi olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, soyanın bu ülkede bir sanayi haline gelmiş olması ve soyaya yönelik gen araştırmalarının oldukça ilerlemiş olmasıdır [3]. Çizelge 2.2'de ülkeler çapında soya fasulyesi üretimi görülmektedir.

Çizelge 2.2 : Ülkeler İtibariyle Soya Fasulyesinin Üretimi (milyon metrik ton) [3].

Ülkeler	2001/02	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06
ABD	78,7	75,0	66,8	85,0	84,0
Brezilya	43,5	52,0	51,0	53,0	58,5
Arjantin	30,0	35,5	33,0	39,0	40,5
Çin	15,4	16,5	15,4	17,4	17,0
Hindistan	5,4	4,0	6,8	5,5	6,0
Paraguay	3,5	4,5	3,9	3,8	4,5
DÜNYA TOPLAM	185,1	197,0	186,8	215,3	224,1

120-130 yıl kadar önce soya ile tanışan gelişmiş batılı ülkeler ise, soya sanayilerini kurarak, soya üretimine ve kullanım alanlarının geliştirilmesine önemli katkılar yapmışlardır. Günümüzde 170-180 milyon ton seviyesine ulaşan Dünya Soya Üretimindeki en büyük payı %50 oranındaki üretimiyle A.B.D almakta, onu Brezilya, Arjantin ve Çin izlemektedir [2]. Çizelge 2.3'te önemli soya fasulyesi ihracat ve ithalatçıları görülmektedir.

Çizelge 2.3: Önemli Soya Fasulyesi İhracatçıları ve İthalatçıları (milyon metrik ton) [3].

Ülkeler	2001/02	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06
İHRACAT					
ABD	28,9	28,4	34,1	30,0	24,8
Brezilya	15,0	19,7	19,8	20,5	26,1
Arjantin	6,0	8,7	6,7	9,5	10,0
TOPLAM	53,6	61,7	55,6	65,0	66,1
İTHALAT					
Çin	10,4	21,4	16,9	25,8	27,5
Avrupa Birliği-25	18,5	16,9	14,6	15,4	14,8
Japonya	5,0	5,1	4,7	4,3	4,3
Meksika	4,5	4,2	3,8	3,6	3,7
TOPLAM	54,1	62,7	54,3	64,7	65,3

1982 yılında Bakanlar Kurulu kararnamesiyle soya fasulyesinin tarımı konusu ele alınmış, üreticiye teminat verilmiştir. Yağ ve protein bakımından zengin olan soya tarımıyla, memleketimizdeki besin açığını kapatmak ve tarım sektörüne katkıda bulunmak bakımından soya önemli bir endüstri bitkisidir. Ülkemizde hızla artan soya tüketimi ise yıllık 250,000 tona varmaktadır [5].

2.2 Soya Yağı

Soya yağı dünyada en çok kullanılan bitkisel yağlardan biridir. Günümüzde pahalı petrol tabanlı bileşimler yerine düşük fiyatlı yenilenebilir kaynaklara karşı artan bir talep söz konusudur. Bu da soya yağına karşı büyük bir ilgi uyandırmaktadır. Soya yağı doymuş ve doymamış yağ asitlerini içeren bir trigliserid karışımıdır. Çifte bağların varlığı soya yağının yapısal değişimine izin vermektedir [10]. Soya tohumları %18-24 oranında yağ, %35-45 protein, %30 karbonhidrat ve %5 oranında da mineral içermektedir. Soya yağının üretmek için parçalanarak ince tabakalara ayrılan soya fasulyeleri hekzanla ekstrakte edilir. Daha sonra yağ rafine edilir [11].

Bütün bitkisel yağlar gibi, soya yağı da kolestrolsüzdür. Yüksek oranda doymamış yağ içerdiğinden, tohumun %20'sini oluşturan yağlar salata, kızartma yağı ve margarin olarak kullanılmaktadır. Soya yağında omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin kendine özgü bir karışımı bulunmaktadır. Soya yağındaki omega-3 yağ asitleri kalp hastalığı riskini azalttığı kanıtlanan balık yağının içeriğindeki yağ cinsine benzer özelliktedir. İdeal bir bitkisel yağ olan soya yağı, hafif tatlı ve kokusuz bir yağdır. Duman verme ısısı (230 derece) yüksek olduğundan yüksek ısılarda kızartma yapmak için uygundur. Kaliteli bir soya yağının rengi açık, berrak, akıcı ve iyi filtre edilmiş olmalıdır [3,6]. Çizelge 2.4'te soya yağının bazı önemli özellikleri ve yağ asitleri bileşimi verilmiştir.

Dünyayı besleyen 5-6 önemli bitkisel üründen birisi olan soyanın, yağı çıkarıldıktan sonra kalan unu ya da küspesi çok besleyici olup, proteince çok zengindir. Bu özelliğinden dolayı gıda sanayisinde bolca kullanılır. Dünya'da en fazla üretilen ve tüketilen yağ soya yağı, yem sanayisinde en fazla kullanılan hammadde ise soya küspesidir [2].

Çizelge 2.4: Soya Yağının Bazı Önemli Özellikleri ve Yağ Asitleri Bileşimi [1,3].

Ham Soya Yağı Özellikleri	Değerler
Bağıl yoğunluk(20°C/20°C)	0,919 – 0,925
Kırılma indisi, (40°C’da)	1,466 – 1,470
Sabunlaşmayan madde, g/kg, en çok	15
Sabunlaşma sayısı (mg KOH/g yağ)	188-195
İyot sayısı	125-128
Yağ Asitleri Bileşimi	Değerler(%)
16:0	8-13
18:0	2-5
18:1	17-26
18:2	50-62
18:3	4-10
20:0	<1,2
20:1	<0,4
22:0	<0,5

2.2.1 Soya yağının faydaları

Bir çok hastalığa karşı, soyanın insan beslenmesinde önemli bir yeri vardır. Gelişmiş ülkelerin tıp çevreleri kendi insanlarını, soyayı özellikle kalp ve kanser hastalıklarına karşı koruyucu olarak tüketmek üzere sürekli bilgilendirmektedir. Hatta, Amerika Birleşik Devletlerinde bazı soyalı gıda ürünlerinin üzerine, “ kalp sağlığına karşı yararlı etkisi vardır ” şeklinde uyarıcı ve bilgilendirici etiketlerin konularak kullanılmasına izin verilmiştir [2].

Soya yağı çok değerli bileşenler içermektedir. Özellikle içerdiği esansiyel yağ asitleri sayesinde soya yağı, tümör büyümesini engelleyerek, göğüs, yumurtalık ve prostat kanserlerine yakalanma riskini azaltabilir, kalp hastalıkları ile baş edilmesine yardımcı olabilir. Kan şekerini düzene sokma özelliği ile şeker hastalıklarında önem kazandığı söylenmektedir. Ayrıca kolesterol düzeyini düşürebilir [12].

2.2.2 Türkiye ve Dünya’da soya yağının durumu

Türkiye’de tarımı yapılan ve yağ üretiminde kullanılan başlıca bitkiler; ayçiçeği, pamuk, susam, kolza, soya, yerfıstığı, haşhaş’tır. Ülkemizde bitkisel yağ üretiminde en fazla kullanılan bitkilerin başında ayçiçek ve soya bunları pamuk, mısır ve zeytin izlemektedir [13]. Türkiye’ de soya yağ üretiminin gelişimi Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Türkiye’de Soya Yağı Üretiminin Gelişimi (1000 Ton) [14].

Yıllar	Üretim
1985	33,5
1990	27
1995	41,0
2000	72,7
2001	62,4
2002	115,9
2003	151,3
2004	123,5
2005	200,2
2006	180,1
2007	213,5
2008	214,1

Ülkemizde 1960’lı yılların başından günümüze kadar bitkisel yağ açığını kapatmak için verilen çabaların yetersiz kalması nedeniyle mevcut bitkisel yağ talebi ithalatla karşılanmaya çalışılmıştır. Türkiye bitkisel yağ ithalatı içinde önemli bir yer tutan soyanın ithalat gelişimi Çizelge 2.6’da verilmiştir. 1980 yılında ithal edilen bitkisel yağlar içerisinde değer olarak ilk sırayı 67 milyon dolar ile soya yağı almaktadır. Türkiye’de soya yağının ihracat gelişimi Çizelge 2.7’de verilmiştir [13].

Çizelge 2.6 : Türkiye’de Soya Yağı İthalatının Gelişimi (Miktar:1000Ton; Değer:1000\$) [13,15].

Yıllar	Miktar	Değer
1980	101,6	66,7
1985	106,4	66,7
1990	124,3	58,1
1995	141,2	93,3
2000	159,7	61,2
2004	64,1	40,9
2005	131,8	72,3
2006	144,6	82,3

Çizelge 2.7 : Türkiye’de Soya Yağı İhracatının Gelişimi (Miktar:1000Ton; Değer:1000\$) [13,15].

Yıllar	Miktar	Değer
1985	560	380
1990	32	20
1995	1,5	1,5
2000	1,5	700
2004	3,7	3,2
2005	3,3	2,7
2006	3,0	2,4

Türkiye’de soya yağı tüketim miktarlarının gelişimi Çizelge 2.8’de verilmiştir. İncelenen dönemde, tüketilen soya yağı miktarında 2005 yılına bir düşüş gözlenmiştir [16].

Çizelge 2.8 : Türkiye’de Soya Yağı Tüketimi(1000 Ton) [16,17].

Yıllar	Tüketim
2001	79
2002	61,7
2003	57
2004	35
2005	81

Dünya soya yağı ihracatının son 5 yıl içerisinde yaklaşık 8-10 milyon metrik ton seviyesinde olduğu görülmektedir. Bu miktarın yaklaşık %80’i dünyanın en önemli soya ihracatçıları olan Arjantin, Brezilya, Paraguay ve AB-15 ülkeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Çizelge 2.9’da ülkeler itibariyle soya yağı ve fraksiyonlarının üretim ve tüketimi görülmektedir [3].

Çizelge 2.9 : Ülkeler İtibariyle Soya Yağı ve Fraksiyonları Üretim ve Tüketimi (milyon metrik ton) [3].

	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06
ÜRETİM	30,6	29,9	32,3	33,9
ABD	8,4	7,8	8,8	9,1
Arjantin, Brezilya, Paraguay	12,4	12,6	13,1	13,4
TÜKETİM	30,1	29,8	31,9	33,5
ABD	7,8	7,7	7,9	8,2
Güney Asya, AB-25, Çin, Japonya, Meksika	8,5	9,0	10,1	11,1

Amerika’da 2003 yılında yıllık üretilen soya yağının değeri 600 milyon doları geçmektedir. Bu üretim yemeklik yağı kapsamamaktadır. Endüstriyel amaçlı soya

yağı kullanımının ekonomik önemine rağmen, endüstriyel kullanım Amerika soya yağı tüketiminin sadece %4'ünü kapsamaktadır. Bununla birlikte yıllık 13 milyar dolar değerindeki soya yağı gıda sektöründe kullanılmaktadır [9]. Çin'de 2005 yılında 6.21 milyon tonluk soya yağı üretilirken, bu miktar dünya üretiminin %8'ini kapsamaktadır. Aynı zamanda evsel kullanımı karşılamak için 1.7 milyon tonluk soya yağı ithal etmektedir [18]. Çizelge 2.10'da ülkeler itibariyle soya yağı ve fraksiyonları ithalat ve ihracatı gösterilmektedir. ABD'nin soya yağı ihracatının soya fasulyesi kadar olmadığı görülmektedir [3].

Çizelge 2.10 : Ülkeler İtibariyle Soya Yağı ve Fraksiyonları İthalat ve İhracatı (milyon metrik ton) [3].

	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06
İTHALAT	8,4	8,3	8,8	9,4
Güney Asya, AB-25, Çin, Japonya, Meksika	3,1	3,6	3,7	4,1
İHRACAT	9,4	8,8	9,1	9,4
ABD	1,0	0,4	0,6	0,5
Arjantin, Brezilya, Paraguay, AB-15	7,3	7,5	7,7	8,0

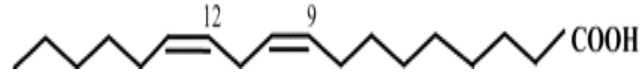
2.3 Linoleik Asit ve Yararları

Oleik asit [18:1] tek doymamış zinciri olan yağ asitidir. Yağların çoğunun yapısında bol miktarda oleikasit bulunur. Linoleik asit [18:2], iki ayrı yerinde (9-10 ve 12-13 karbonlar arasında) doymamış bağları bulunan, cis konfigürasyonuna sahip bir yağ asididir ve birçok bitkisel yağın ana ögesini oluşturur. Şekil 2.3'te oleik asit ve linoleik asidin yapıları gösterilmektedir [19].



Şekil 2.3 : Oleik ve Linoleik Asit [20].

Linoleik asit (18:2, n-6) mısır, ayçiçeği ve soya yağında %50'den yüksek, aspir yağında ise %70'den yüksek oranda olmak üzere çoğunlukla bütün bitkisel yağlarda bulunan bir yağ asididir. Vücuda dışarıdan alınması gereken esansiyel bir yağ asididir. Şekil 2.4'te kimyasal yapısı gösterilmektedir.

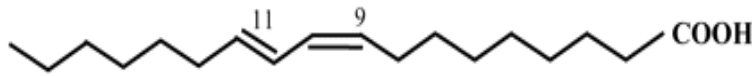


Şekil 2.4 : Linoleik Asidin Kimyasal Yapısı [21].

Linoleik asit önemli besleyici ve fizyolojik fonksiyonlara sahiptir. Büyüme ve üreme için çok önemli bir yağ asididir. Ayrıca vücuttan aşırı su kaybının önlenmesinde ve radyasyondan kaynaklanacak zararların azaltılmasında son derece büyük rolü vardır. Sağlıklı bir deriye sahip olmak için alınması şarttır. Çünkü deri kurumalarını ve çatlamalarını önler [12].

2.4 Konjuge Linoleik Asit

Konjuge linoleik asit (KLA), bir omega-6 esansiyel yağ asidi olan linoleik asidin (c9, c12, 18:2) 28 farklı geometrik ve pozisyonel izomerlerini kapsar. Doğal kaynaklarda bulunan majör izomer 9-cis,11-trans iken ticari preparatlarda 9-cis,11-trans ve 10-trans,12-cis izomerleri %85-90 oranında ve birbirine eşit miktardadır[22,23]. Yiyeceklerde aynı zamanda 9-trans, 11-trans ve 10-trans, 12-trans izomerleri de mevcuttur [24]. İzomerler in vivo farklı aktiviteye sahip olduğundan ayırımları önemlidir [22]. Şekil 2.5'te konjuge linoleik asit izomerlerinin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Konjuge Linoleik Asit (cis-9, trans-11, 18:2)



Konjuge Linoleik Asit (trans-10, cis-12, 18:2)

Şekil 2.5 : Bazı KLA İzomerlerinin Kimyasal Yapıları [21].

Çift bağlar, karbon zincirinde 7,9; 8,10; 9,11; 10,12 ya da 11,13 pozisyonlarında ve farklı cis-trans konfigürasyonlarında (cis/cis; trans/trans; cis/trans ya da trans/cis) bulunur. Bu pozisyonel ve geometrik izomerizasyon bileşiklere farklı biyolojik

özellikler kazandırır. Araştırmalarda, tespit edilen 28 izomerden sadece rumenik asit olarak adlandırılan ve gıdalarda %80 ile en yüksek miktarda bulunan c9,t11 oktadekadienoik asit (18:2) izomeri ile miktar olarak bu izomeri takip eden t10,c12 oktadekadienoik asit (18:2) izomerinin biyolojik özellikleri belirlenmiştir. c9,t11 izomeri, hücre zarındaki fosfolipidlerle kolaylıkla birleşebilme özelliğine sahip olması nedeniyle biyolojik olarak en aktif izomerdir [25].

Reaksiyon sonucu linoleik asitteki çifte bağlardan birinin veya her ikisinin yeri değiştiğinde, çifte bağlar iki tek bağ ile ayrılmaz ve KLA oluşumu gerçekleşir. Tek tür linoleik asit molekülünün tersine, yerleri değişen çifte bağların konumlarına göre birçok sayıda KLA izomeri oluşabilmektedir [22].

KLA'nın ruminant hayvanlardan elde edilen et, süt ve süt ürünlerinde bulunduğu uzun yıllardan beri bilinmektedir. Ancak onun biyolojik etkileri 1980'li yıllardan itibaren yapılan çalışmalarla ortaya konulmaya başlanmıştır. 1980 yılında Amerika Birleşik Devletlerindeki Winconsin Üniversitesi'nden Michael Pariza ve arkadaşları etin pişirilmesi esnasında mutagen oluşumunu araştırırken, hamburger etinden elde ettikleri maddenin kanser oluşumunu önleyen konjuge linoleik asit (KLA) olduğunu bildirmişlerdir [25]. Bu tarihten günümüze kadar vücut yağını azaltıcı, immüniteyi artırıcı ve antikanser, antidiabetojenik ve antiaterojenik özellikleri gibi insan sağlığı üzerine faydalı etkileri olduğu bildirilmiştir. KLA insanda önemli miktarda sentezlenmediği için esas kaynağı geviş getiren hayvanların vücut dokuları ve özellikle de yağ dokusu ile süt ve süt ürünleridir [26]. Et ve süt ürünlerindeki KLA miktarı %0.3-0.8 (ağ/ağ) arasındadır. Günde 3 g KLA tavsiye edildiği düşünülürse, bu ürünlerin tüketimi beraberinde getireceği doymuş yağ ve kolesterol nedeniyle zorlaşmaktadır. Bu nedenle beslenme açısından yüksek KLA içeriği olan, ancak düşük doymuş yağ oranına sahip kaynaklar araştırma konusu olmaktadır [24].

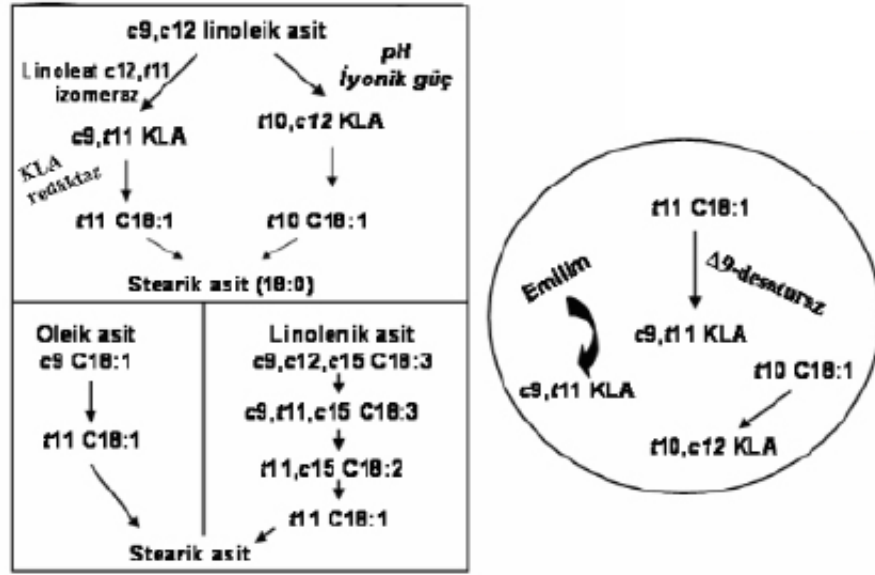
2.4.1 Konjuge linoleik asit oluşumu

KLA oluşumu linoleik asitin birtakım enzimatik reaksiyonları sonucu gerçekleşmektedir. KLA izomerleri, biyolojik olarak son ürünü stearik asit olan iki farklı metabolik yolla sentezlenir. Birinci metabolik yolda, c9,t11 izomeri, linoleik asit içeren bitkileri yiyen sığır, manda, koyun gibi ruminant hayvanların rumenlerinde linoleik asitten rumen bakterisi *Butyrivibrio fibrosolvens* aracılığıyla mikrobiyel biyohidrojenasyon yoluyla sentezlenir. Bu bakterinin sahip olduğu

sitoplazmatik bir enzim olan linoleat c12,t11 izomeraz enzimi serbest (-COOH) grubu varlığında ve pH 7.2-8.2 aralığında maksimum aktivite göstererek linoleik asidin 12. karbon atomunda bulunan çift bağı 11. karbon atomuna taşır ve c/c konfigürasyonunu c/t konfigürasyonuna dönüştürür. Bu aşamada c9,t11 izomeri ara ürün olarak sentezlenir ve bir kısmı dokulara taşınır. Dokulara taşınmayan izomerler KLA redüktaz enzimi aracılığıyla redükte edilir ve trans vaksenik asit (t11-oktadesenoik asit 18:1) oluşur. Bu bileşiğin de bir kısmı dokulara taşınır. Metabolik yolun son basamağında, taşınamayan trans vaksenik asit bir başka rumen bakterisi tarafından hidrojene edilerek stearik asit oluşur. Linoleik asidin yanı sıra α -linolenik, γ -linolenik ve oleik asit de ruminantların rumenlerinde önce trans vaksenik aside, ardından stearik aside hidrojene edilir. Bu yağ asitlerinden ara ürün olarak c9,t11 izomerinin sentezi söz konusu değildir [27,28,29].

Linoleik asitin biyohidrojenasyonunda *Butyrivibrio fibrosolvens* bakterisi için rumen pH'ı uygun ortam oluşturulması açısından önemli bir role sahiptir. Rumen pH'ının 6 veya üstünde olması rumen kültüründeki KLA içeriğini olumlu yönde etkilemektedir [24]. Rumen pH'ının düşüşü metabolik iz yolunu değiştirmezken, c9,t11 izomerinin yerine t10,c12 izomerinin sentezlenmesine neden olur [22]. Ruminatlardan elde edilen gıda ürünlerinde en çok bulunan izomer c-9, t-11 izomeridir. Bu gıdalarda c-9, t-11 izomeri %80-90 arasında bulunurken t-10, c-12 izomerinin miktarı %3-5 arasında değişmektedir [30].

Diğer metabolik yol ise dokularda ve memeli salgı bezlerinde KLA izomer sentezine dayanmaktadır. Emilim ile dokulara taşınan trans vaksenik asitten endojen Δ^9 desaturaz enzimi aracılığıyla c9,t11 ve t10-oktadesenoik asitten de t10,c12 izomerleri desatürasyonla sentezlenir. Sığır etinde %10'dan daha az oranlarda t9,t11; t10,c12; t10,t12; c9,c11; t9,c11 izomerleri de bulunur [27,29,31]. Şekil 2.6'da KLA'nın birinci ve ikinci metabolik sentez yolları gösterilmektedir.



Şekil 2.6 : KLA'nın Birinci ve İkinci Metabolik Sentez Yolları [28].

Bağırsaklardan emilen trans oktadesenoik asit konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı hayvansal gıdalardaki KLA'nın %64-78'i ikinci metabolik yol ile sentezlenir [27,31].

Birinci metabolik yol sadece ruminantlarda gözlenirken, ikinci metabolik yol ise ruminantların yanı sıra monogastriklerde gözlenir. İnsanlarda da desatürasyon ile dokularda KLA sentezi mümkün olabilmektedir. Ancak, sentezlenen miktarın düşük olması nedeniyle insanlar ihtiyacı olan KLA'yı gıdalardan karşılarlar [29,32].

KLA bir çok gıda maddesinde bulunmakla birlikte, özellikle ruminat hayvanlardan elde edilen et, süt ve ürünleri başlıca KLA kaynaklarıdır. Son dönemde yapılan araştırmalar, *Lactobacillus reuteri*, *Pediococcus homari*, *L. acidophilus*, *L. casei*, *L. delbruckii* ve *Propionibacterium frudenbruckii* gibi ruminant olmayan hayvanların ve insanların bağırsaklarında bulunan mikroorganizmaların da sınırlı düzeyde KLA izomerlerini sentezleyebildiğini göstermiştir [33,34].

2.4.2 KLA üretimi

İnsanların sağlıklı bir yaşam sürdürebilmesi, fiziksel ve zihinsel fonksiyonların sürekliliği için yeterli ve dengeli beslenmesi bir zorunluluktur. Bu noktada, tüketilen gıdanın tipi ve miktarı önemli bir rol üstlenir. Bu bakış açısı, tüketicileri sağlık üzerine olumlu etkileri olan ve fonksiyonel bileşenler içeren gıdalara yöneltmiştir. Bu fonksiyonel bileşenlerden birisi de konjuge linoleik asittir [29].

KLA, Birleşmiş Milletler'de 1995 yılında sağlıklı besin desteği olarak soft jelatin kapsüller şeklinde kullanıma sunulmuştur. Daha sonraki yıllarda da birçok Avrupa ülkesinde ve Japonya'da kullanılmaya başlanmıştır. Yiyeceklerde ve hayvansal besinlerde katkı maddesi olarak tasarlanan KLA ürünlerinin yakın gelecekte piyasada olacağı öngörülmektedir. KLA geçmişte en çok teknik amaçlar için de üretilmiştir ve halen günümüzde boya ve vernik endüstrisinde kurutucu özelliğinden dolayı kullanılmaktadır. Teknik KLA ürünleri için geliştirilen üretim metodları KLA'nın biyolojik aktivitesinin keşfedilmesinden sonra değişmiş ve geliştirilmiştir [35].

KLA'nın ticari olarak üretiminde başlıca 3 teknik kullanılmaktadır. Bunlar, linoleik asitten alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesi; değişik mikroorganizmaların kullanılması ile linoleik asitten KLA'nın biyokimyasal üretimi ve risinoleik asit metil esterinin dehidrasyonu ile KLA eldesi yöntemlerini içermektedir. Her yöntem sonucunda farklı karışımda KLA izomerleri elde edilir. Linoleik asitten alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA üretimi diğer yöntemlere göre daha ucuz ve daha basit bir yöntem olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir. Risinoleik asit dehidrasyonu ile KLA oluşumu ise verimli bir reaksiyon olmasına karşın, birçok basamağı kapsamakta ve pahalı dehidrasyon ajanı gerektirmektedir [36].

Biyokimyasal sentezle KLA üretiminde bakteri ve alglerden izole edilen spesifik enzimler kullanılmaktadır. Bu yöntemle sadece c-9, t-11 izomeri elde edilebilmektedir. Hayvanların sindirim sistemindeki *Butyrivibro fibrisolvens* bakterisinden elde edilen linoleat izomeraz enzimi kullanılarak linoleik asitten KLA üretilmektedir. Son yıllarda *Lactobacillus* türleri kullanılarak da KLA üretimi gerçekleştirilmektedir [36].

2.4.3 Alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesi

Alkali bir katalizör ve çözücü olarak monohidrik ve polihidrik alkol kullanımı ile KLA üretimi ilk olarak 1941 yılında bir Amerikan patentinde açıklanmıştır. Çözücü olarak etilen glikol kullanılan daha detaylı bir prosedür 1996 yılında bir patentte belirtilmiştir. Etilen glikol dışında propilen glikol de çözücü olarak kullanılabilir. Katalizör olarak NaOH'a kıyasla yüksek çözünürlüğünden dolayı KOH tercih edilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 130-180°C arasında olmakla birlikte reaksiyon süresi 3-24 saat arasında değişmektedir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım soğutulur ve mineral asit (hidroklorik veya sülfirik

asit) ilavesi yapılır. Karışım asidik hale gelir gelmez KLA yağ asitleri serbest hale geçer. Ekstraksiyon işleminde kullanılan hekzan, ayırma işleminin emülsiyon problemleri olmadan gerçekleşmesini sağlar. Su ve hekzan vakumla uzaklaştırılırken KLA ürünü, koku giderme ve distilasyon işlemleriyle saflaştırılır. Koku giderme ile peroksit ve uçucular kolaylıkla ayrılır. Saflaştırma prosesi ayrıca polimer, sterol, etilen glikol esterleri gibi uçucu olmayan moleküllerin ayrılması amacıyla moleküler distilasyon aşamasını da içermektedir. Paslanmaz çelik reaktörlerde mineral asit kullanımı varsa izomerizasyon prosesinden ağır metaller oluşabilmektedir. Moleküler distilasyon bu bileşimlerin konsantrasyonunu da düşürmektedir [35].

KLA eldesinde linoleik asidin NaOH ve KOH katalizörlüğünde reaksiyonu yöntemi ilk metod olması açısından önemlidir. Reaksiyon sonucunda KLA'nın başlıca iki izomeri (c-9, t-11 ; t-10,c-12) eşit miktarlarda elde edilmektedir. Bu yöntemde linoleik asitteki iki çift bağın migrasyonu ile konjugasyon gerçekleşmektedir. Çift bağlardan biri yer değiştirmeyip kendi konumunda kalırken, daha yüksek termodinamik stabiliteye sahip diğer çift bağ trans konfigürasyonuna geçmektedir. Böylece KLA'nın başlıca iki izomeri oluşmaktadır [37,38].

Endüstriyel KLA karışımı elde edebilmek için uygulanan bu yöntem, diğer yöntemlere göre daha ucuz ve daha basit olmasından dolayı tercih edilmektedir. Bu yöntemle, aspir, mısırozü, soya, ayçiçeği gibi linoleik asit içeriği yüksek olan yağların alkali izomerizasyonu ile kolayca KLA elde edilebilmektedir [37].

2.4.4 Konjuge linoleik asit kaynakları ve günlük alınması gereken miktar

Et, süt ve bunların ürünleri temel KLA kaynaklarıdır. Ruminantlar, monogastriklere göre daha yüksek oranda KLA içerirler [39]. Monogastriklerde KLA miktarının düşük oluşu rumenlerindeki bakteri faaliyetinin düşük oluşuna bağlanmıştır [34].

Süt, 3-6 mg/g düzeyindeki KLA içeriği ile birinci et ve et ürünleri de ikinci sırada yer alır. Etlerin KLA içeriği elde edildiği hayvanın türüne göre değişmekle birlikte, ruminantlar arasında kuzu eti 5.6 mg/g lipid ile en yüksek KLA içeriğine sahiptir. Monogastriklerden elde edilen etler 1 mg/g lipidden daha az KLA içerirken, hindi eti 2-2.5 mg/g lipid KLA içermektedir. Yağ içeriği yüksek etlerin KLA miktarı (960-1310 mg/100g) da yağsız etlere göre (6-43 mg/100g) oldukça yüksektir [29,40].

Et ürünleri üretildiği etin KLA miktarına yakın düzeyde KLA içerir ve pişirme metodunun, süresinin, fermentasyonun ve depolamanın et ürünündeki KLA miktarını

değiştirmediği bilinmektedir [29]. KLA'den zengin gıdalar ve içerdikleri KLA miktarları Çizelge 2.11'de gösterilmiştir [26].

Çizelge 2.11: Bazı Gıdaların Konjuge Linoleik Asit İçerikleri [26].

Gıda	KLA miktarı(mg/g yağ)
Taze sığır eti	4,3
Kuzu eti	5,6
Dana eti	2,7
Tavuk	0,9
Homojenize süt	5,5
Tereyağı	4,7
Yoğurt	4,8
Beyaz peynir	4,5
Ayçiçeği yağı	0,4
Kanola yağı	0,5
Mısırözü yağı	0,2
Somon balığı	0,3

İnsanların diyetle aldığı KLA miktarı ülkelere göre farklılık gösterir. İsviçre'de et ve süt ürünlerinden alınan c9,t11 KLA miktarı 0,16 g/gün iken; Almanya'da bu değer bayanlar için 0,36 g/gün, erkekler için 0,44 g/gün'dür. Toplam tüketime bakıldığında KLA tüketiminin Avustralya'da 1500 mg/gün, İngiltere'de 400-600 mg/gün civarında olduğu kaydedilmiştir. Alman araştırmacılara göre, et ve et ürünleri günlük alınması gereken toplam KLA miktarının dörtte birini karşılamaktadır. İngiltere'de yapılan araştırmada ise KLA'nın biyolojik etkilerinden faydalanmak için 70 kg'lık bir kişinin 3 g/gün düzeyinde KLA alması gerektiği belirlenmiştir [26,29,40].

Ritzenthaler ve arkadaşları KLA tüketiminin kadınlar için 151 mg/gün ve erkekler için 212 mg/gün olduğunu ve bunun %60'ının süt ürünlerinden kaynaklanırken %37'sinin ise et kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir [41].

2.4.5 Konjuge linoleik asidin faydaları

KLA'nın insan sağlığı üzerine etkilerini araştırma çalışmaları Pariza ve arkadaşları (1987)'nin hamburger köftelerinden izole ettikleri antikarsinojenik etkili bileşiğin bulunuşu ile başlamış ve devam etmiştir. Hayvan denemeleri KLA izomerlerinin kanser türleri, kalp-damar rahatsızlıkları, diyabet, obezite, immün sistem ve iskelet sistemi üzerine olumlu etkileri olduğunu ortaya koymuştur. KLA izomerleri, bütillenmiş hidroksi tolueen ile aynı düzeyde, α -tokoferole göre daha güçlü ve β -

karotenden ise iki kat daha fazla antioksidan özellik gösterir. Özellikle c9,t11 izomeri bu etki mekanizmasından sorumludur [27,28,29].

2.4.5.1 Antikarsinojenik (kansere karşı) etkisi

KLA'ya olan ilgi, Micheal Pariza ve arkadaşları tarafından hamburger etinden izole edilmesi ve daha sonra bunun farelerde deri kanserini başlatan (stimüle eden) Dimethylbenz(a)anthracen (DMBA)'ni inhibe ederek antikarsinojen etkisinin ortaya konulmasıyla artmıştır. İp ve arkadaşları (1995), dişi ratların diyetlerine sırasıyla % 0,5, 1,0 ve 1,5 düzeylerinde KLA ilave ederek yaptıkları bir çalışmada diyetle KLA ilavesinin meme kanserini stimüle eden Dimethylbenz(a)anthracen (DMBA)'ni önemli derecede azalttığını ve KLA seviyesine bağlı olarak meme tümörlerini sırasıyla, %32, 56 ve 60 düzeylerinde azalttığını bildirmişlerdir [33].

KLA'in en çok meme kanseri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. İp ve arkadaşları KLA'in ratlarda meme kanseri insidansını azalttığını ve bu koruyucu etkisinin doza bağlı olduğunu göstermişlerdir. Aynı araştırmacılar KLA'in meme gelişmesi süresince alındığı zaman sonrasında KLA alımına devam edilmese de tümör gelişmesine karşı koruyucu etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Kemiricilerde kimyasal olarak indüklenmiş olan meme kanserini ve anjiogenezi inhibe etmede 10-trans,12-cis ve 9- cis,11-trans izomerinin ikisinde aynı etkiye sahiptir [26].

Yine hayvan modelleri ve insanlar üzerinde yapılan bazı çalışmalar KLA'nın mide, kolon, deri, göğüs ve prostat kanserlerini önlediğini bildirmişlerdir. KLA'nın kanser oluşumunu nasıl bir mekanizmayla önlediği hakkında kesin bilgiler bulunmamakla birlikte bazı hipotezler ortaya atılmıştır. Bunlardan birisi de antioksidanların nitrozlu bileşikler gibi bazı kanserojen bileşiklerin oluşumunu önleyerek böyle bir etkiye sahip olduklarını KLA'nın da bu özelliğinden dolayı böyle bir mekanizmayla etkili olabileceği bildirilmiştir [42]. Bir diğeri hipoteze göre KLA'nın kanseri önleme mekanizması apoptosisi (doğal büyümesi ve gelişimini sürdüren bir organın hücrelerinin kontrollü ölümü) teşvikinden ve hücre çoğalmasını azaltmasından ileri gelmektedir [22].

2.4.5.2 Kalp ve Damar Hastalıkları Üzerindeki Etkisi

Hayvan modelleri üzerinde yapılan çalışmalar, diyetle KLA'nın kalp damar hastalıkları riskini önemli derecede azalttığını ve bunu plazma toplam kolesterol (T-

KOL), Trigliserid (TG) ve düşük dansiteli lipoproteinlerini (LDL) düşürerek sağladığını bildirmişlerdir [42,43].

Nitekim, De Deckere ve arkadaşlarının 1999 yılında KLA ile fareler üzerinde yürüttükleri bir araştırmada özellikle t-10, c-12 KLA izomerinin plazma toplam kolesterol ve LDL düzeylerini önemli derecede düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Yine Lee ve arkadaşlarının 1994 yılında tavşan diyetlerine KLA ilave ederek yürüttükleri benzer bir araştırmada, KLA'nın T-KOL, TG ve LDL seviyelerini kayda değer düzeyde düşürdüğünü bildirmişlerdir [42].

2.4.5.3 Vücut kompozisyonuna etkisi

KLA'nın obezite ile olan ilişkisi, vücutta yağ doku birikimini azaltarak protein, mineral ve su birikimini artırması ile açıklanır. Ayrıca bu etki, KLA'nın tüketim süresine ve dozuna bağlıdır [39].

c9,t11 ve t10,c12 izomerlerinin birlikte alındığında sinerjistik etki göstererek antiobezitik etki gösterdikleri bildirilmiştir. c9,t11 izomeri adipoz dokularda ve karaciğerde lipoliz düzeyini artırır. Böylece vücutta depolanmış yağların yıkımı hız kazanır, yağsız kas doku oranı artar ve vücut yağ oranı azalır. t10,c12 KLA izomeri ise tam tersi bir etki mekanizmasına sahiptir. Bu izomer, lipoprotein-lipaz enziminin (Stearol-CoA desaturaz mRNA) aktivitesini inhibe ederek adipoz dokularda lipogenez oluşumunu yani yağ dokularının sentezini engeller. Böylece c9,t11 izomerinin etkisiyle yağ dokularının yıkımı gerçekleşirken, t10,c12 izomerinin etkisiyle de yeni yağ dokularının oluşumu engellenir. Ayrıca, KLA kaslarda toplam karnitin palmitol transferaz aktivitesini artırarak, depolanmış yağların yıkımını hızlandırır [29].

Konuyla ilgili olarak, Erciyes Üniversitesi Sağlık Meslek Yüksek Okulu'nda, yaşları 24-48 arasında 24 obez kadın iki gruba ayrılarak, birinci grup normal diyetle, ikinci grup ise günde 1,8 g KLA verilerek 8 hafta yürütülen araştırmada KLA verilen kadınların vücut ağırlığı, beden kitle indeksi, bel ve kalça çevresi ölçümlerinde diğer gruba göre önemli azalmaların sağlandığı bildirilmiştir [44].

Blankson ve arkadaşları (2000) KLA'nın vücut ağırlığı üzerine etkisini incelemek amacıyla, şişman bireylere 1,7; 3,4; 5,1; 6,8 g/gün KLA ve 9 g/gün zeytin yağı vererek 12 hafta süreyle yürüttükleri incelemede, KLA alımının vücut yağ kitlesini anlamlı düzeyde azalttığını ve en uygun oranın 3,4 g/gün olduğunu bildirmişlerdir.

Benzer şekilde Rizerus ve arkadaşları (2002) 60 abdominal obez erkeklerle 12 hafta süreyle yürüttükleri bir çalışmada özellikle 3,4 g/gün t-10, c-12 izomerinin vücut toplam yağ miktarını ve bel çevresi ölçümünü anlamlı düzeyde azalttığını saptamışlardır [42].

KLA izomerlerinin kandaki toplam kolesterol miktarını düşürme ve karaciğerdeki kolesterol konsantrasyonunu azaltma özelliği de mevcuttur. Ayrıca izomerlerin hipertansiyon üzerine de pozitif etkisi vardır [39]. Ancak bu etki de, izomerlerin tüketim süresine ve dozuna bağlıdır [43].

KLA izomerleri, glukoz metabolizmasını düzenleyerek diyabet üzerine de etki eder. Diyabet hastaları ile yapılan araştırmada, özellikle t10,c12 izomerinin hastalarda kan şekeri ve kan trigliserit konsantrasyonunu azaltarak glukozun kullanılabilirliğini artırdığı gözlenmiştir. İzomerlerin etki mekanizması vücutta kilo kaybı ile sorumlu bir genin uyarılarak lipoliz reaksiyonunun hızlandırılması ve böylece obezite beraberinde diyabet oluşumunun engellenmesi ile açıklanır [29,39].

KLA'nın iskelet sistemi üzerine olan pozitif etkisi yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Kemik hücrelerini oluşturacak osteoblastlar ile laboratuvarında yapılan çalışmada, KLA'nın kalsiyum absorpsiyonunu, alkalik fosfataz aktivitesini ve osteokalsin düzeyini artırdığı gözlenmiştir. Menapoz sonrası bayanlarda da kemik mineral düzeyini iyileştirici etki göstermiştir. KLA izomerlerinin kemik sağlığı üzerine olan etki mekanizması 3 farklı hipotez ile açıklanır. Birinci hipoteze göre KLA, kemik mineral düzeyini dengede tutar. İkinci hipotez KLA'nın Cyclooxygenase enziminin aktivitesini ayarladığı ve prostaglandin emilimini değiştirdiği yönündedir. Üçüncü hipotez ise, KLA'nın kemik hücrelerinden kalsiyum salınımını artırdığıdır [39].

2.4.5.4 Diğer etkileri

Hayvan modelleri üzerinde yapılan çalışmalar, KLA'nın doku ve ürünlerde oksidasyonu önleyen antioksidan özelliğe sahip olduğunu bildirmişlerdir [46].

Nitekim, Du ve Ahn (2000) Broiler civciv yemlerine ilave edilen KLA'nın pişmiş etlerde oksidasyona karşı dayanıklılığı artırdığını saptamışlardır. Yine Bölükbaşı (2006) Broiler yemlerine %0, 1, 2 ve 3 düzeylerinde KLA ilave ederek yaptığı çalışmada, yeme KLA ilavesinin dokularda oksidasyonu etkilediğini ve ilave edilen miktara paralel olarak but ve göğüs kas dokusundaki oksidasyonu önemli derecede

azalttığını bildirmiştir. Benzer şekilde KLA tümör oluşumunu destekleyen serbest radikallerin ve inflamatuvar sitokin oluşumunu engelleyerek bağışıklık sistemini kuvvetlendirir [42,44].

Tüm bunların yanısıra KLA, kas dokudaki katabolik hormonların (örneğin kortizol) etkilerini minimize ederek toplam vücut proteininde artışa neden olmaktadır [45].

2.5 Üre Fraksiyonlama Yöntemi

Ticari uygulamalar için yağlı tohumlardan serbest yağ asitlerinin kullanımı çeşitli ayırma işlemlerini gerektirmektedir. Birçok yağ ayırma tekniği, moleküler distilasyon gibi yüksek sıcaklık gerektirmekte ve bu da yağ asidinin oksidasyonuna sebep olabilmektedir. Membran filtrasyonu, likit kromatografisi, kristalizasyon ya da lipaz enzimi içeren prosesler yavaş, etkisiz ve pahalı olup, genellikle zor işlemlerden oluşmaktadırlar. Birçok yöntem çevresel açıdan zararlı olan ve yenilenemeyen organik çözücüler gerektirmektedir. Üre fraksiyonlama yöntemi de yağ asitlerinin, esterlerinin, alkollerinin ve diğer türevlerinin birbirlerinden, yağlardan ve diğer katılma yapmayan maddelerden ayrılması için geliştirilmiş klasik bir yöntemdir. Yöntemin çevre dostu olması, molekülleri oksidasyondan koruması, kullanılan çözücünün tekrar kullanılabilmesi, basit, hızlı, ucuz ve güvenilir bir yöntem olması üre fraksiyonlama tekniğini diğer tekniklerden ayırmaktadır [37,47].

Üre, uzun zincirli organik bileşiklerle kompleks oluşturan bir maddedir. Ürenin bu özelliği ilk olarak 1940 yılında bir Alman patentinde F. Bergen tarafından ortaya konmuştur. Daha sonraki çalışmalar ürenin kompleks oluştururken seçici davrandığını göstermiştir. Bu seçicilik karbon zinciri uzunluğuna, ortamda doymamış molekül bulunmasına ve doymamışlık derecesine bağlıdır. Bu komplekslerin oluşumuna dayanan yöntem doymuş ve doymamış yağ asitlerinden oluşan karışımların ayrılmasında oldukça etkilidir. Yağ asitlerinin ayrılması üzerinde yapılan çalışmalar çeşitli proses parametrelerinin, üre kompleks oluşumunu ve elde edilen fraksiyon bileşimini etkilediğini göstermiştir [48].

Üre, düz zincirli bileşikler ile kristal yapıda katılım ürünü verirken, dallanmış veya halkalı moleküller ile katılım ürünü vermemektedir. Üre saf halde tetragonal yapıda olmasına karşın, kompleks halinde hekzagonal kolonlar şeklinde kristallenir ve ince veya kalın iğneler şeklinde görünürler. Hekzagonal kristallerin dış iskeletini üre

molekülleri oluşturur. Lineer, paralel, çapı 0,55-0,58 nm arasındaki dar, dairesel uzun kanallara giren bileşikler üre moleküllerine sekonder bağlarla tutunurlar. Moleküller arasında kuvvetli Vander Waals kuvvetleri mevcuttur. Üre molekülleri birbirlerine hidrojen bağı ile bağlanırlar. Kanal genişliğinden geçemeyen büyük moleküller örneğin dallanmış, halkalı bileşikler bu nedenle katılım ürünü vermezken, uzun zincirli doymuş bileşikler öncelikle katılım ürünü verirler. Zincir uzunluğu 6 ya da 8 karbon atomundan daha az olanlar da daha az katılım ürünü verirler. Molekülde çift bağı sayısı arttıkça daha az katılım gerçekleşir. Doymuş yağ asitleri tekli doymamış yağ asitlerine, tekli doymamış yağ asitleri de çiftli doymamış yağ asitlerine göre tercih edilir. Trans pozisyonundaki doymamış yağ asitleri de cis pozisyonundakilere göre tercih edilir [37,47,49].

Üre fraksiyonlama yönteminde %95' lik etanole üre ve serbest yağ asitleri eklenerek 65°C civarında homojen bir çözelti oluşturması sağlanır. Daha sonra oluşan kompleks katı rafinat faz (üre kompleksi) ve sıvı ekstrat faz elde etmek için hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulur. Çözücünün öncelikli rolü üre ve yağ asitleri arasındaki etkileşimi iletme ve iletme olmaktır. Daha soğuk bir ortamda bekletildikten sonra üre kompleksi ve likit fazı vakum filtrasyonu ile ayrılır. Filtrata 60°C de su eklenerek üre uzaklaştırılır. Doymuş yağ asitleri üre kompleksinde bulunurlar ve böylece kompleks oluşturmamayan doymamış yağ asitlerinden büyük ölçüde ayrılırlar. Kullanılan yağ asidinin miktarı, çözücünün hacmi, sıcaklık, etanol ve su oranı üre kompleks oluşumunu etkileyen faktörlerdir [47, 50]. Üre fraksiyonlama tekniğiyle KLA içeren, doymuş ve doymamış yağ asitlerinin bulunduğu bileşimlerden KLA'yı diğer yağ asitlerinden ayırmak ve dolayısıyla KLA içeriğini zenginleştirmek mümkün olmaktadır.

2.6 Tepki Yüzey Metodolojisi

Tepki yüzey metodolojisi, prosesleri optimize etmek ve geliştirmek için istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir. Prosesi etkileyen parametreler yani girilen değerler bağımsız değişken olarak adlandırılırken, performans ölçütü de cevap olarak adlandırılır [51]. Bu yöntem, birçok endüstriyel problemin çözümünde; proseslerin içerdiği birden fazla bağımsız değişkenin tepki üzerine olan etkisinin belirlenebilmesi ve optimum çalışma koşullarının en doğru şekilde seçilebilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajı ise, bir seferde seçilen bağımsız değişkenlerin tepki üzerindeki etkileri görülebilmekte ve

özel deney tasarımları kullanılarak optimizasyon için gerekli deney sayısı azaltılabilmektedir [52,53].

Optimum bölge, yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing) veya desirability (istenilen hedefe ulaşma) fonksiyonu veya lineer olmayan programlama yaklaşımları kullanılarak belirlenir. Yanıt yüzey yöntemi gıda işlemede; çeşitli enzimlerin üretim koşullarının optimizasyonu, pastörizasyon gibi proseslerin optimizasyonunda 2000 yılından itibaren yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [54].

Son yıllarda büyük ilgi gören yanıt yüzey yöntemi, “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile 1951 yılında Box and Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. İlk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. Myers ve Montgomery de yaptıkları denemelerle yanıt yüzey yöntemini bugünkü bilinen şekline dönüştürmüşlerdir. Bu teknik özellikle Amerika’da mühendislik alanında pratik kullanım imkanı bulmuştur. 1955 yılında bu yöntem nümerik analiz alanına uygulanmıştır. Amerika’da Haftka ve arkadaşları tarafından yüksek kapasiteli uçaklarda kompozit kanatları optimize etmek için kullanılmıştır [54,55].

Yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir. Genel olarak yanıt yüzey yöntemi 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Yanıt yüzey yönteminin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Bu eğriliğin tahminlenmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomial modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın araştırılmasında kullanılır [54].

2.6.1 Yanıt yüzey modelinin oluşturulması

Proseslerde ölçülmek istenen tepki üzerine etki eden çok sayıda değişken bulunmaktadır. TYM kullanılırken tepki üzerine en fazla etki ettiği düşünülen değişkenlerin seçilmesi, en doğru sonuçların alınması açısından önemlidir. Değişkenlerin seçiminden sonra ön denemeler ve literatür araştırması ile bu değişkenlerin ölçülebilecekleri değer aralıkları belirlenmektedir. Daha sonra proses için en uygun model denkleminin seçilmesi gerekmektedir. Model denklem, ölçülen tepkiyi proses değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ifade etmektedir. TYM’de kullanılan model denklemler birinci veya ikinci dereceden olabilmektedir. TYM ile yapılan çalışmalarda daha çok ikinci dereceden model denklemler tercih edilmektedir [52,53,55].

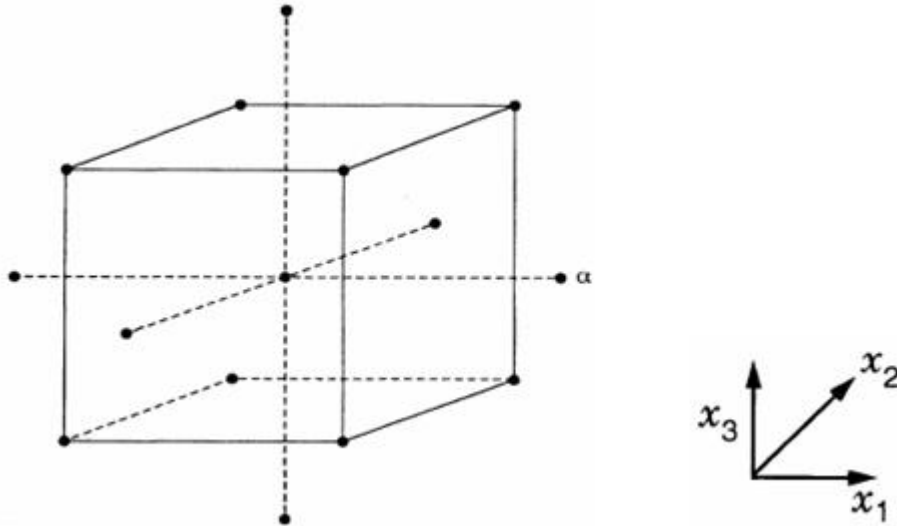
Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu olarak iyi bir uyum veriyorsa, birinci dereceden polinomiyal denklem, model olarak kullanılabilir. Eğer sistemin yanıt yüzeyinde bir eğrilik varsa, ikinci dereceden polinomiyal denklemler gibi daha yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanılmalıdır. Birinci dereceden polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği tahminlemede yetersiz kalmaktadır. İkinci dereceden polinomiyal modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok nedeni vardır: Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahminlenmesinde kolaylık sağlamakta, katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahminlenebilmekte ve optimum nokta matematiksel olarak kolayca belirlenebilmektedir [56]. İkinci dereceden polinomiyal bir modelin sadece bir tane bölgesel minimum veya bölgesel maksimum noktası olduğu için optimizasyon çalışmasında ikinci dereceden polinomiyal bir model kullanımı kolay bir yaklaşımdır [57]. İkinci dereceden polinomiyal modelde parametreleri tahmin etmek mümkündür. Bu amaçla en küçük kareler yöntemi kullanılabilir. Ayrıca gerçek tepki yüzey problemlerini çözmede ikinci dereceden polinomiyal model kullanılmasının uygunluğuyla ilgili birçok pratik deneme mevcuttur [58]. Yanıtların temsilinde kübik veya daha yüksek dereceli polinomiyal modellerin de çok sık olmasa da kullanıldıkları fakat biyolojik terimlerin açıklanmasında güçlüklerin olduğu rapor edilmiştir [56].

Model denklemin belirlenmesinden sonra optimum noktaya ulaşmak için kullanılan deneysel tasarım yönteminin seçilmesi gerekmektedir. TYM’de en çok kullanılan

deneysel tasarımlara Merkezi Bileşik veya Box Behnken Deney Tasarımları örnek olarak gösterilebilmektedir. İkinci dereceden terimler içeren bu modeller, bağımsız değişkenler ile çıktı değeri arasında doğrusal yaklaşımın ötesinde bir bağlantı ifade etmektedirler. Elde edilen sonuçlar tepki yüzey ve izdüşüm (contour) grafikleri ile gösterilerek yorumlanabilmektedir. Tüm bu tasarımlar ile optimizasyon için gerçekleştirilmesi gereken deneylerin koşulları ve deney sayıları belirlenmiş olur [52].

2.6.2 Merkezi bileşik deney tasarımları

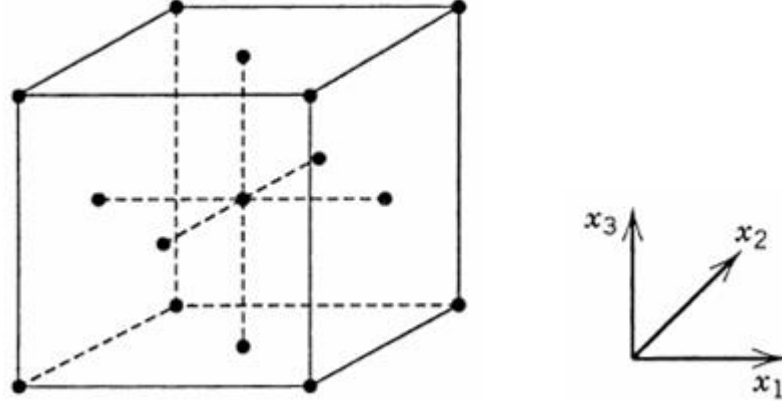
Merkezi bileşik deney tasarımları uygulanırken çeşitli deneysel noktalar kullanılmaktadır. Bu deneysel noktalar, küp noktalar (cube points), yıldız noktalar (star points) ve merkez noktaları (center points) olmak üzere üç çeşitten oluşmaktadır. Küp noktaları için kodlanan bağımsız değişken değerleri ± 1 'dir. Merkezi bileşik deney tasarımında ikinci nokta grubunu oluşturan yıldız noktalarının $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \dots, 0, \pm\alpha)$ olmak üzere değişik koordinatları bulunmaktadır. Diğer nokta grubunu ise koordinatları her zaman $(0, \dots, 0)$ olan ve tasarım merkezinde yerleşen merkez noktalar oluşturmaktadır [52,59,60]. Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Faktörlü Bir Sistem için Deney Noktaları Şekil 2.7'de görülmektedir. Faktörler x_1 , x_2 ve x_3 şeklinde ifade edilmektedir.



Şekil 2.7 : Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Değişkenli Bir Sistem için Deney Noktaları Örneği [52].

Merkezi bileşik deney tasarımları sınırlandırılmış, dışından çemberlenmiş ve yüzey merkezli olmak üzere kendi içlerinde farklı türlere ayrılmaktadırlar. Bu tasarım türlerinin birbirlerinden ayrılmasında deneyler için kullanılan faktörlerin seviye

değerleri etkili olmaktadır. Üç faktörlü bir tasarımda eksensel noktalar, küpün yan yüzeylerinin merkezlerinde ise bu tasarım yüzey merkezli tasarım olarak adlandırılmaktadır [60,61]. Şekil 2.8’de üç değişkenli bir sistem için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarım noktaları görülmektedir. Faktörler x_1 , x_2 ve x_3 şeklinde ifade edilmektedir. Çizelge 2.12’de da üç faktörlü sistem için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımı görülmektedir.



Şekil 2.8 : Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Değişkenli Bir Sistem için Deney Noktaları Örneği [52].

Çizelge 2.12 : Üç Faktörlü Sistem için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımı [52].

Deney No	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1	0	0
10	1	0	0
11	0	-1	0
12	0	1	0
13	0	0	-1
14	0	0	1
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

2.6.3 Varyans analizi (ANOVA)

Bir çok değişkenin bulunduğu çok seviyeli modellerde kullanılan bir analiz yöntemi olan varyans analizi, deneysel sonuçlarının tamamının toplu olarak yorumlanmasını sağlamaktadır. Kısaca ANOVA olarak da bilinen varyans analizi, istatistiksel tekniklerin genel toplamından oluşmaktadır. ANOVA nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar verebilmek için geliştirilmiş bir tekniktir [52,53,61].

Varyans analizlerinden elde edilen önem seviyesi, deneyler sonucunda verilen kararın doğruluğunun ne kadar olasılıkla güvenli olduğunu belirlemektedir. Önem seviyesi anlamlılık düzeyi olarak da bilinmektedir. Genellikle α ile gösterilen bu ihtimal, çoğu zaman deneysel sonuçların elde edilmesinde önce tayin edilmektedir. Böylece, elde edilen sonuçların yapılan seçimden etkilenmemiş olması

sağlanmaktadır. Varyans analizi sırasında daha çok 0,05 ve 0,01 anlamlılık düzeyleri kullanılmaktadır. Örneğin, 0,05 anlamlılık düzeyi esas alınır, analiz kabul edilebileceği halde reddedilme olasılığı %5 civarında olmaktadır. Bu durumda analiz sonucunda verilen kararın doğruluğu %95 güvenli bulunabilmektedir. Bunun anlamı hata yapma olasılığının %5 olduğudur [60].

Varyans analizinde kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilmektedir ve anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F tablolarında serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F oranı değerleri ile kıyaslanmaktadır. F oranı, ANOVA tablosunda model varyansının hata varyansına oranını ifade etmektedir. Modelin geçerliliği $F_{hesaplanan}$ ve F_{tablo} değerleri kıyaslanarak anlaşılmaktadır. Modelin geçerli olabilmesi için $F_{hesaplanan} > F_{tablo}$ olması gerekmektedir [53,61].

2.6.4 Regresyon analizi

Regresyon analizinde bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında en uygun bağlantı tespit edilmektedir. Bunu gerçekleştirmek için en uygun deneysel tasarım seçilmektedir. Yapılan deneylerle elde edilen veriler, regresyon analizi sonucunda matematiksel bir formül şeklinde ifade edilmektedir [52,53].

2.6.5 Kalanların toplamı

Deneysel gözlenen tepki değerleri ile deneysel tasarımdan elde edilen tepki değerlerinin birbirine yakınlıkları, oluşturulan modelin doğruluğunu göstermektedir. Deneysel gözlenen çıktı değerleri y , deneysel tasarımdan elde edilen çıktı değerleri ise $\hat{y}$ şeklinde gösterilmektedir. Kalanların toplamı, bu değerlerin arasındaki farkların toplamını oluşturmada ve seçilen modelin doğru bir model olduğunun göstergesi olarak bu toplamın sıfır ya da sıfıra yakın bir değer olması gerekmektedir [52,53,55]. Matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$\sum \varepsilon = \sum (y - \hat{y}) \approx 0 \quad (2.1)$$

2.6.6 Korelasyon katsayısı

Tasarımda kullanılan değişkenler arasında etkileşimin olup olmadığı, varsa etkileşimin kuvvetli ya da zayıf korelasyon katsayısı ile belirlenebilmektedir. Korelasyon katsayısı (R), tasarımdan elde edilen değerler ($\hat{y}$) ile deneysel değerlerin

(y), deneysel sonuçların ortalama değerinden ($\bar{y}$) uzaklaşma derecesini vermekte ve aşağıdaki ifadeden bulunmaktadır [53,55].

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum (y - \hat{y})^2} \quad (2.2)$$

R^2 değeri -1 ile +1 arasında değişim göstermektedir. R^2 'nin -1 olması değişkenler arasında negatif tam doğrusal ilişkinin varlığını ortaya koymakta, R^2 'nin +1 olması durumunda ise değişkenler arasında pozitif tam doğrusal ilişki söz konusu olmaktadır [53].

Yanıt yüzey yöntemi sayesinde basit empirik modeller kullanarak sistem modellenenilmekte, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişken bir arada ve eşzamanlı olarak incelenebilmekte ve prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir [54].

2.7 Literatürde Linoleik Asitten Alkali İzomerizasyon ile KLA Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Yang ve arkadaşlarının yürüttüğü bir çalışmada soya yağından elde edilen linoleik asidin KLA'ya dönüşümü gerçekleştirilmiş ve prosesi optimize etmek için tepki yüzey metodolojisi yöntemine başvurulmuştur. Sabunlaşma reaksiyonu ile elde edilen yağ asitlerinden doymuş yağ asitlerinin ayrılması için kullanılan düşük sıcaklık kristalizasyonunda sıcaklık -35°C , çözücü:yağ asidi (hac/ağ) oranı 8 olarak belirlenmiştir. Bu yöntemle palmitik asitin %98'i ayrılırken, ana çözeltideki LA içeriği %70 olarak bulunmuştur. Kalan palmitik asit ve oleik asit üre fraksiyonlama yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. Yağ asidi:üre:metanol (ağ/ağ/hac) oranı 1:2:5,5 olarak belirlenmiştir. Fraksiyonlama işlemi sonucunda verim %54, linoleik asit içeriği %82,2 olarak bulunmuştur. Daha sonra linoleik asitten KLA izomerleri elde etmek için alkali izomerizasyon yöntemine başvurulmuş, optimum izomerizasyon sıcaklığı 150°C ve optimum reaksiyon süresi 140 dakika olarak belirlenmiştir. %90,5 verimle gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edilen KLA içeriği %65,5 olarak tespit edilmiştir [62].

Lin Yang ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada linoleik asitin alkali izomerizasyonu ile KLA üretilmiştir. Çalışmada katalizör olarak KOH kullanılmış olup, reaksiyon süresi 4 saat, reaksiyon sıcaklıkları ise 80°C , 120°C , 160°C ve

180°C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen KLA ürününün analizi Ag^+ -HPLC’de gerçekleştirilmiştir. Çalışmada esas olarak 9-cis, 11-trans ve 10-trans, 12-cis KLA izomerleri oluşurken, az miktarda da 9-cis, 11-cis ve 10-cis, 12-cis ile 10-trans, 12-trans CLA izomerleri elde edilmiştir. Sıcaklığın KLA izomer profilinde etkili olmadığı görülmüştür. 160°C ve üzeri sıcaklıklarda alkali izomerizasyon verimi %90’a kadar ulaşırken, 80°C’de dönüşüm gerçekleşmemiş, 120°C’nin altında ise %20’den daha az bir dönüşüm gözlenmiştir. Çalışma sonucunda sıcaklığın dönüşüm üzerinde etkili olduğu görülmüş ve en yüksek dönüşüm oranının gerçekleştiği sıcaklık 160°C olarak tespit edilmiştir [36].

David ve arkadaşlarının yürüttüğü bir çalışmada linoleik asit içeriği yüksek olan aspir yağından alkali izomerizasyon yöntemi ile sentetik olarak KLA eldesi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle linoleik asit içeriğini zenginleştirme amacıyla sabunlaşma reaksiyonu ile elde edilen aspir yağı yağ asitleri üre fraksiyonlama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra %95,1 oranında linoleik asit içeren yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 160°C - 180°C arasında tutulup, katalizör olarak KOH kullanılmış ve reaksiyon süresi 4 saat olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun sonucunda elde edilen izomerizasyon ürününün KLA içeriği %91,2 olarak tespit edilmiştir [63].

Blasi ve arkadaşları ayçiçeği yağından alkali izomerizasyon ile KLA eldesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında linoleik asit içeriğini arttırmak amacıyla ayçiçeği yağ asitleri üre fraksiyonlama yöntemine tabi tutulmuştur. Fraksiyonlamadaki yağ asidi:üre:metanol (ağ/ağ/hac) oranı 1,0:1,5 :4,5 olarak belirlenmiştir. Saflaştırılan linoleik asit, 1-butanol ile KOH katalizörü kullanılarak 140°C’de 12 saat süreyle izomerizasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Reaksiyon bitiminde elde edilen KLA izomerlerinin yüzdesi %98,3 olarak tespit edilmiştir [64].

Mingyi Wu ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada ayçiçeği yağından elde edilen linoleik asidin üre fraksiyonlama yöntemi ile saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada tepki yüzey metodolojisi yöntemiyle optimum koşullar belirlenmiştir. Sabunlaşma reaksiyonunda %95 kazanımla elde edilen ayçiçeği yağ asitleri üre fraksiyonlama işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen saflaştırılmış yağ asitlerinin gaz kromatografisinde içeriğine bakılıp, tepki yüzey metodolojisi yöntemine uyarlanacak olan bağımsız değişkenler üre:yağ asidi (ağ/ağ) oranı, etanol:üre (hac/ağ) oranı, kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon süresi

olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında %87,8 saflıkta %83,4 kazanımla linoleik asit elde edilmiş, üre:yağ asidi (ağ/ağ) oranı 0,94; etanol:üre (hac/ağ) oranı 5; kristalizasyon sıcaklığı 18°C ve kristalizasyon süresi 5 saat olarak tespit edilmiştir. Çalışmada yüksek saflıkta linoleik asit elde edilmiş bu da yine yüksek saflıkta KLA elde edilebileceğini göstermiştir [65].

Goli ve arkadaşları aspir yağından yüksek saflıkta KLA üretmek ve enzimatik esterifikasyon ile KLA oranı yüksek triaçilgliserol eldesini sağlamak amacıyla aspiden elde edilen KLA bileşiminin kanola yağına katılımı üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Linoleik asit içeriği %75 olan aspir yağından %80 verim ile alkali izomerizasyon yöntemi kullanılarak KLA elde edilmiştir. Katalizör olarak NaOH, çözücü olarak 180°C’de propilen glikol kullanılmıştır. Karışım 80°C’de 2 saat bekletilerek KLA izomerlerinin oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen KLA izomerleri üre fraksiyonlama yöntemine tabi tutulmuştur. Çözücü sıcaklığı 70°C, yağ:üre:metanol (ağ/ağ/hac) oranı 1:2:6 olarak belirlenmiştir. Karışım 4 saat oda sıcaklığında bekletilip, sıcaklığı 5°C olan buzdolabında bir gece muhafaza edilmiştir. İşlemler sonucunda elde edilen KLA içeriği %85,6 olup saflaştırma prosesi kazanımı %35 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada farklı olarak lipaz enzimi kullanılarak elde edilen KLA izomerlerinin kanola yağına katılımı gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda yapılandırılmış kanola yağının KLA içeriği %26,6 olarak tespit edilmiştir [66].

Kim ve arkadaşları aspir yağından alkali izomerizasyon ve sonrasında üre fraksiyonlama yöntemi ile yüksek saflıkta KLA eldesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında sabunlaşma reaksiyonuyla elde edilen linoleik asitce zengin yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak NaOH ve çözücü olarak 180°C’de propilen glikol kullanılmış olup, karışım 2 saat süreyle 80°C’ye soğutulup bekletilerek KLA izomerlerinin oluşumu sağlanmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen izomerizasyon ürününün KLA içeriğini zenginleştirme amacıyla üre fraksiyonlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada farklı olarak üre fraksiyonlama işlemi 2 kez tekrarlanmıştır. İlk işlem sonucunda %80 KLA içeren ürün elde edilirken, ikinci fraksiyonlamada KLA içeriği %95’e çıkarılmıştır. Elde edilen KLA izomerlerinin %41’i cis-9, trans-11 izomeri olup, %50’si trans-10, cis-12 izomeridir. Çalışma sonucu bulunan en uygun yağ asidi:üre

(ağ/ağ/hac) oranı 1:3,5 olup, fraksiyonlama işlemi %36,2'lik bir kazanımla gerçekleşmiştir [67].

Bu çalışmada ise soya yağı yağ asitlerinden KLA oranı yüksek ürün elde edilmesi amacıyla alkali izomerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda çözücü olarak etilen glikol ve katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Tepki yüzey metodolojisi yöntemine başvurularak alkali izomerizasyon reaksiyonunun optimum koşulları tespit edilmiştir. Optimizasyonda 3 değişkenli ve 3 seviyeli 'Yüzey Merkezli Küp Deney Tasarım' modeli kullanılmıştır. Reaksiyona etki eden 3 değişken olarak sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı seçilmiştir. Ön optimizasyon deneyleri ile bu 3 değişken için 9 seviye değerleri belirlendikten sonra seçilen tasarım modeline uygun sayıda reaksiyon gerçekleştirilmiştir. KLA içeriği daha yüksek bir ürün elde edilmesi amacıyla optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürünü üre fraksiyonlama işlemine tabi tutulmuştur. Soya yağından elde edilen izomerizasyon ürününü üre fraksiyonlama yöntemi ile zenginleştirmede optimum koşullar tespit edilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda Soyola markalı soya yağı piyasadan temin edilmiştir. Alkali izomerizasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan KOH ve üre fraksiyonlama yönteminde kullanılan üre Riedel (Seelze, Almanya) firmasının ürünleridir. Deneylerde ve analizlerde kullanılan diğer çözücü ve kimyasal maddeler ise Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiş saf ürünlerdir.

3.2 Çalışma Yöntemi

3.2.1 Kullanılan hammadde ve reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimlerinin belirlenmesi

Deneysel çalışmada kullanılan soya yağının ve reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimi kapiler gaz kromatografisi (GC) ile saptanmıştır. Bileşimi belirlemek amacıyla öncelikle substratların metil esterleri hazırlanmış ve Hewlett-Packard 5890 Seri II (Hewlett-Packard, Waldron, Almanya) gaz kromatografisi cihazına beslenmiştir. Kromatogramlarda elde edilen piklerin tanımlanmasında, 16:0, 16:1, 18:0, 18:1, 18:2, 18:3, 20:0 ve 21:0 yağ asitlerinden ibaret standart yağ asitlerinin metil esterleri karışımı (Sigma-Aldrich) ile standard KLA metil esterleri karışımı (Arkansas Üniversitesi, Gıda Bilimleri Bölümü, Amerika Birleşik Devletleri)'nin aynı cihaz ve koşullarda yapılan analizlerinden elde edilmiş kromatogramlar kullanılmıştır. Uygulanan kromatografik analiz koşulları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Gaz Kromatografik Analiz Koşulları

Dedektör Tipi	FID ⁽¹⁾
Dedektör Sıcaklığı (°C)	280
İnjesiyon Sıcaklığı (°C)	250
Gaz Hızları (mL/dak)	
Azot	1,6
Hidrojen	33
Hava	460
Dağıtma oranı	88:1
Fırın Sıcaklığı	150 °C (5 dak) 150-275 °C (5 °C/dak) 275 °C (10 dak)
Kolon Tipi	Kapiler kolon HP-INNOWAX 19091N-213 ⁽²⁾

(1) Alev iyonizasyon dedektörü

(2) 30m x 0,32mm, 0,5µm film kalınlığında

3.2.2 Soya yağından serbest yağ asitlerinin eldesi

Soya yağından serbest yağ asitlerinin eldesi için, 250 mL’lik cam balona 9 g soya yağı, 90 mL 1N etanollü KOH çözeltisi ve kaynamanın homojen olması için bir miktar kaynama taşı konup balon su banyosuna yerleştirilmiştir. Karışım geri soğutucu altında 1 saat sabunlaşma reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu süre sonunda balon su banyosundan alınmış ve üstüne 90 mL distile su 90 mL hekzan eklenmiş, karışım 500 mL’lik ayırma hunisine alınıp çalkalanmıştır. Böylece sabunlaşmayan maddeler hekzan fazında kalırken oluşan yağ asitleri potasyum sabunları ise sulu fazda kalmıştır. Ayırma işlemi gerçekleştirildikten sonra sulu faz bir kez daha 90 mL hekzan ile çalkalanıp, sulu fazın üzerine 33,75 mL 3N HCl eklenerek yağ asitlerinin serbest hale geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu karışım 2x100 mL hekzan ile çalkalanmış ve yağ asitleri hekzan fazına geçmiştir. Heksan fazı daha sonra 100 mL

distile su ile pH'ı 6-7 arasında olana kadar yıkanmıştır. Yıkanan faza sodyum sülfat eklenip kurutulduktan sonra darası belli olan bir balona alınıp, döner buharlaştırıcıda hekzanın uçurulması sağlanmıştır. Böylece serbest yağ asitleri elde edilmiştir. 9 g soya yağından yaklaşık 6-7 g soya yağ asitleri ele geçmektedir. Elde edilen yağ asitlerinin BF_3 ile metil esteri hazırlanıp, yağ asidi bileşimleri kapiler gaz kromatografisinde Bölüm 3.2.1'de açıklanan analiz koşullarında belirlenmiştir.

3.2.3 Soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu

Alkali izomerizasyon yüksek sıcaklıklarda linoleik asitten konjuge çift bağ içeren izomerlerin alkali hidroksit katalizörleri eşliğinde oluşmasıdır. Bu çalışmada alkali izomerizasyon reaksiyonu ile soya yağı yağ asitlerinin bileşiminde bulunan linoleik asitten KLA oluşumu sağlanmıştır. Isıtma ortamı olarak kaynama noktasının (290°C) yüksek olması sebebiyle gliserin kullanılmıştır [12].

Soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonu 250mL'lik çift boyunlu balonda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon balonuna 1,6 g soya yağ asidi (SYA), 10 mL etilen glikol, reaksiyonun homojen olması için manyet ve değişen katalizör konsantrasyonlarına göre KOH ilave edilip balon gliserin banyosuna konulmuştur. İki boyunlu balonun orta ağzına geri soğutucu ve yan boynuna da termometre yerleştirilmiştir. Banyo sıcaklığının $\pm 2^\circ\text{C}$ hassasiyetle ayarlanması ve balon içeriğinin karıştırılması için termal çift içeren ısıtıcı ile (Yellow Line MSC, Almanya) kullanılmıştır. Alkali izomerizasyon reaksiyonları farklı sıcaklıklarda ve farklı katalizör konsantrasyonlarında belirlenen sürelerde gerçekleşmiştir.

3.2.4 Alkali izomerizasyon reaksiyonu ürünlerinin analizi

Belirlenen süreler sonunda reaksiyon balonu gliserin banyosundan çıkarılmış ve oda sıcaklığına gelinceye kadar bir süre bekletilmiştir. Reaksiyon balonuna 20 mL metanol ve yağ asitlerini serbest hale getirmek için 40 mL 3N HCl eklenmiş ve karışım iyice çalkalanmıştır. Daha sonra bu karışım ayırma hunisine alınarak 3 kez 20 mL hekzan ile çalkalanmıştır. Böylece serbest hale geçen yağ asitlerinin hekzan fazına geçmesi sağlanmıştır. Safsızlıkların giderilmesi için hekzan fazı önce 3x15 mL %30'luk metanol-su çözeltisi ile yıkandıktan sonra 3 kez 15 mL distile su ile yıkanmıştır. Hekzan fazına sodyum sülfat eklenerek susuz hale getirilmiştir. Darası belli olan bir balona alınan bu faz döner buharlaştırıcıda hekzandan uzaklaştırılmıştır.

Elde edilen yağ asitleri karışımı çalışmada “izomerizasyon ürünü” olarak adlandırılmıştır.

Alkali izomerizasyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimi kapiler gaz kromatografisi ile belirlenmiştir. Bu amaçla izomerizasyon ürünleri BF_3 -metanol kompleksi ile metil esterleri haline dönüştürülmüş ve analizleri Hewlett-Packard 5890 Seri (Hewlett-Packard, Waldron, Almanya) gaz kromatografi cihazında Çizelge 3.1’de verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kromatogramların değerlendirilmesi ile alkali izomerizasyon sonucu ürünlerin KLA içerikleri saptanmıştır.

3.2.5 Alkali izomerizasyon reaksiyonunun optimizasyonu

Belirlenen koşullarda gerçekleştirilen alkali izomerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen yağ asitleri bileşiminin KLA içerikleri saptanıp, izomerizasyon reaksiyonu Tepki Yüzey Metodolojisi esaslarına uygun olarak sistematik olarak incelenmiştir ve reaksiyon koşulları optimize edilmiştir. Optimizasyonda 3 değişkenli ve 3 seviyeli ‘Yüzey Merkezli Küp Deney Tasarım’ modeli kullanılmıştır. Reaksiyona etki eden 3 değişken olarak katalizör konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Ön optimizasyon deneyleri ile bu 3 değişken için 9 seviye değeri belirlendikten sonra seçilen tasarım modeline uygun sayıda alkali izomerizasyon reaksiyonu yürütülmüştür. Sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi ile soya yağının alkali izomerizasyon reaksiyonunun optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Programın verdiği optimum koşullarda izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilip programın öngördüğü KLA içeriği bulunmuştur.

3.2.6 Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürünlerinin konjuge linoleik asitçe zenginleştirilmesi

Soya yağ asitlerinden optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürününü KLA’ca zenginleştirmek için üre fraksiyonlama yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle göre, 400 mL’lik bir behere 4 g izomerizasyon ürünü ve belirlenen miktarlarda %96’lık etanol ve üre konulduktan sonra karışım 60 °C’de tamamen berrak bir çözelti elde edilene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Deneylerde, yağ asidi:üre (ağ/ağ) oranı 1:2,25-1:3 ve üre:etanol(ağ/hac) oranı ise 1:5-1:8 arasında değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Berrak çözelti elde edildikten sonra karışım oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiş ve sonrasında buzdolabında +4 °C’de 2 saat bekletilmiştir. Süre sonunda karışım nuçe erlenine aktarılmış ve vakum

uygulanarak hızlı bir şekilde süzölmüştür. Filtrata hacmi kadar sıcaklığı 60°C olan su eklenip, 6N HCl ile pH 2 olana kadar asitlendirilmiştir. Filtrata daha sonra eşit hacimde hekzan ve 10 mL doymuş tuzlu su ilave edilip 1 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldıktan sonra karışım ayırma hunisine aktarılmıştır. Böylece üre ile kompleks oluşturmayan yağ asitlerini içeren hekzan fazının üreli sulu fazdan ayrılması sağlanmıştır. Hekzan fazı 3 kez bir miktar su ile yıkandıktan sonra sodyum sülfat ile kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hekzan fazı darası belli olan bir balona alınmış ve hekzan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılıp, balonda kalan ürün tartılmıştır. Üre ile kompleks oluşturmayan yağ asitlerini içeren bu fraksiyon çalışmada “Ekstrat” olarak adlandırılmıştır.

Nuçe erleninin üstünde kalan kristaller bir behere alınıp üzerine 100 mL sıcak su(60 °C) eklendikten sonra, 6N HCl ile pH’ı 2 olana kadar asitlendirilmiştir. Sıcak asitli ortamda üre-yağ asitleri kompleksinin tamamıyla bozunması ve yağ asitlerinin açığa çıkması için karışım yarım saat karıştırılmıştır. Sonrasında ekstrat faza uygulanan işlemler uygulanarak açığa çıkan yağ asitleri geri kazanılmıştır. Üre ile kompleks oluşturan yağ asitlerini içeren bu fraksiyon çalışmada “Rafinat” olarak adlandırılmıştır.

Ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimi kapiler gaz kromatografisi ile belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Literatür araştırması bölümünde açıklandığı üzere KLA'nın insan sağlığına yararlı birçok özelliği bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı soya yağı yağ asitlerinden KLA'ca zengin ürün elde etmektir. Bu amaçla soya yağı yağ asitleri öncelikle alkali izomerizasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş, linoleik asidin KLA'ya dönüşümünde sıcaklık, katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin etkileri incelenmiş ve tepki yüzey metodolojisine başvurularak optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA içeriğinin zenginleştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Aşağıdaki bölümlerde yapılmış çalışmalar ve elde edilen sonuçlar açıklanmıştır.

4.1 Soya Yağı Yağ Asitlerinin Bileşimi

Çalışmada kullanılan soya yağı yağ asitlerinin bileşimi kapiler gaz kromatografisi ile belirlenmiş ve Çizelge 4.1'de bileşimi verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Soya Yağı Yağ Asitleri Bileşimi.

Yağ asidi	Bileşim (%)
16:0	11,3
18:0	4,1
18:1	22,7
18:2	54,6
18:3	6,2
20:0	0,5
22:0	0,5
KLA	0

Çizelge 4.1 incelendiğinde, soya yağının yağ asitlerinin yüksek oranda oleik (%22,7), linoleik (%54,6) ve linolenik asit (%6,2) içerdiği görülmektedir. Buna

karşılık soya yağı yağ asitleri konjuge linoleik asit içermemektedir. Bu amaçla alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA içeriği yüksek olan ürün elde edilmesi amaçlanmıştır.

4.2 Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Optimum Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi

Soya yağı yağ asitlerinden alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA içerikli ürünler elde edilmesinde, reaksiyon parametrelerinin (sıcaklık, zaman ve katalizör konsantrasyonu) KLA oluşumuna etkisi incelenmiş ve aşağıda açıklanan optimum koşullar belirlenmiştir.

4.2.1 Alkali izomerizasyon reaksiyonunda sıcaklık ve zaman etkisinin belirlenmesi

Soya yağı yağ asitlerinden alkali izomerizasyon reaksiyonuyla KLA içerikli ürün eldesinde, optimizasyon tablosuna yerleştirilecek değerleri belirlemek amacıyla öncelikle sıcaklık ve zamanın genel olarak etkisini gözlemlemek için bir takım ön deneyler yapılmıştır. Reaksiyonlar üç farklı sıcaklık (120, 140 ve 160 °C) ve dört farklı sürede (2, 4, 6 ve 8 saat) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda katalizör olarak KOH kullanılmış ve katalizör derişimi 5M olarak sabit tutulmuştur.

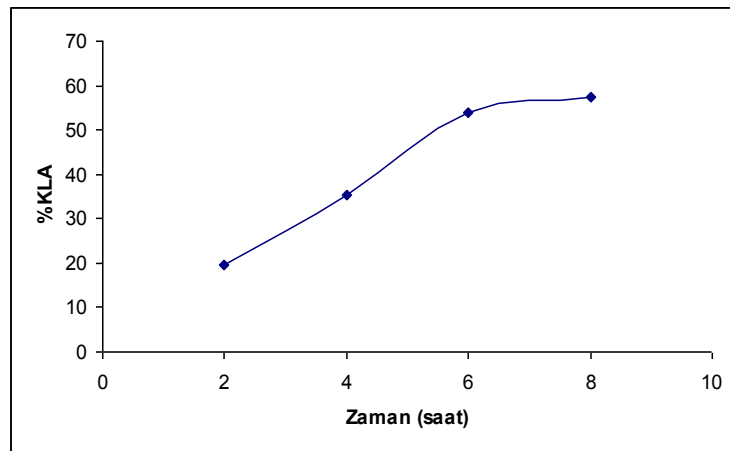
İlk izomerizasyon reaksiyonları 120 °C’de yürütülmüştür. Reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimi kapiler gaz kromatografisi yardımıyla belirlenmiştir. Reaksiyon ürün bileşimlerinin zamana göre değişimi Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu sonunda elde edilen ürünlerde 4 adet KLA izomerinin oluştuğu gözlenmiştir. Toplam KLA miktarı 2 saat sonunda %19,4 iken 8 saat sonunda %57,3 değerine çıkmıştır. Reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte ürünlerdeki KLA içeriği de artmıştır. Soya yağının yapısında bulunan linolenik asit (18:3) 2 saatlik reaksiyon sonunda %1,6 değerine düşerken, sonraki reaksiyon sürelerinde tamamen kaybolmuştur.

Çizelge 4.2 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda, Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 120 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Yağ asidi	Bileşim(%)				
	Orijinal	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat
16:0	11,3	11,9	12,3	12,0	12,3
18:0	4,1	4,2	4,2	4,5	4,4
18:1	22,7	23,4	23,5	23,9	24,0
18:2	54,6	38,8	27,1	5,2	1,3
18:3	6,2	1,6	-	-	-
KLA Toplam	-	19,4	35,4	53,8	57,3
KLA-1 (9c,11t)	-	7,7	15,1	23,8	25,1
KLA-2 (10t,12c)	-	7,5	15,1	23,8	25,1
KLA-3 (8t,10c)	-	1,0	1,4	1,8	2,1
KLA-4 (11c,13t)	-	3,2	3,8	4,4	5,0
Diğer	1,0	0,5	0,5	0,6	0,7

120 °C’de gerçekleştirilen soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonundan elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin reaksiyon süresiyle değişimini daha net yorumlayabilmek için Çizelge 4.2’deki değerler kullanılarak Şekil 4.1 oluşturulmuştur.



Şekil 4.1 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda, Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 120 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi 120 °C sıcaklıkta reaksiyon süresinin artmasıyla KLA içeriği de artmıştır.

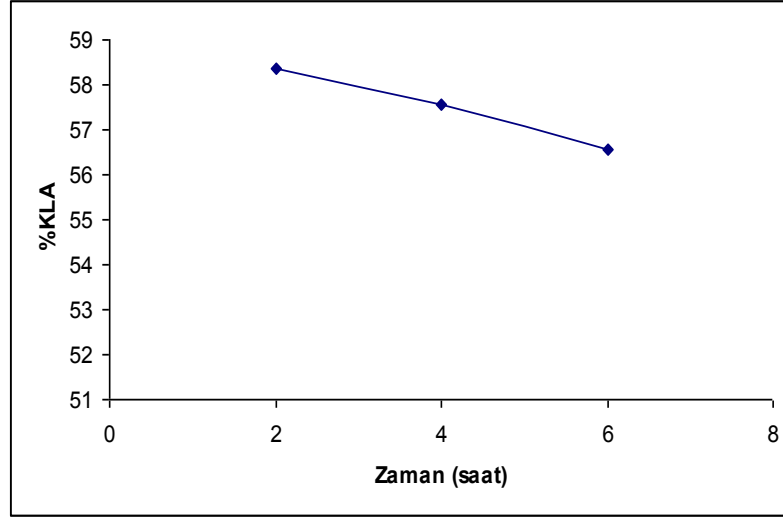
Elde edilen ürünlerdeki KLA içeriğini arttırmak için sıcaklık 140 °C’ye çıkartılmış ve aynı koşullarda reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimleri benzer şekilde gaz kromatografisi ile belirlenmiş ve Çizelge 4.3’de 140 °C’de elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Zamana Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 140 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Yağ asidi	Bileşim(%)			
	Orijinal	2 saat	4 saat	6 saat
16:0	11,3	11,8	12,5	12,5
18:0	4,1	4,2	4,3	4,4
18:1	22,7	23,5	23,6	24,4
18:2	54,6	1,1	1,0	1,4
18:3	6,2	-	-	-
KLA Toplam	-	58,3	57,5	56,7
KLA-1 (9c,11t)	-	25,3	25,1	24,6
KLA-2 (10t,12c)	-	25,1	25,1	23,9
KLA-3 (8t,10c)	-	3,0	2,8	2,8
KLA-4 (11c,13t)	-	4,9	4,5	5,4
Diğer	1,04	0,9	0,9	0,6

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi 140 °C’de gerçekleştirilen alkali izomerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin KLA içeriği 120 °C’ye göre önemli miktarda artmıştır. 120 °C’de 2 saatlik reaksiyon sonunda ürünün KLA içeriği %19,44- iken sıcaklık 140 °C olduğunda %58,3 KLA içeren ürün elde edilebilmiştir. Sürenin 4 saate çıkarılmasıyla KLA içeriği %57,5 değerine, 6 saate çıkarılmasıyla ise %56,6 değerine düşmüştür. Elde edilen ürünlerin KLA içeriğinde önemli bir değişim görülmediği için 8 saatlik reaksiyona gerek duyulmamıştır. Çizelge 4.3’deki ürün

yağ asitleri bileşimleri KLA izomerlerince değerlendirilecek olursa, ürünlerin KLA-1 ve KLA-2 izomerlerince zengin olduğu ve birbirine yakın miktarlarda olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin bu sıcaklıkta KLA oluşumuna etkisini daha net yorumlayabilmek için Çizelge 4.3'deki değerler kullanılarak Şekil 4.2 oluşturulmuştur.



Şekil 4.2 : Soya Yağı Yağ Asitlerinden Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 140 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

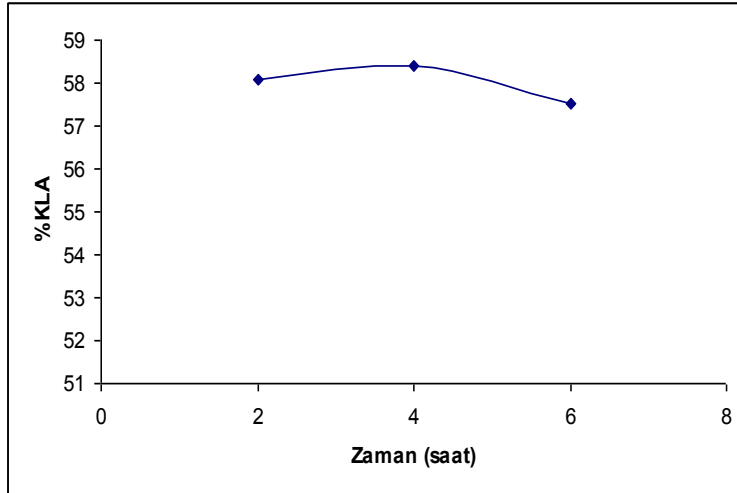
Şekil 4.2'den gözlendiği üzere, izomerizasyon ürünlerinin KLA içeriği 2 saat sonunda %58'i geçmiştir. Reaksiyon süresinin arttırılması KLA içeriğini önemli miktarda değiştirmemekle birlikte bir miktar azalma gözlenmiştir. Sıcaklık yükseldiğinde reaksiyon süresinin KLA oluşumunu etkileyen bir faktör olmadığı düşünülebilir.

Ürün bileşimine sıcaklığın etkisini daha iyi anlayabilmek için üçüncü seri deneyler 160 °C'de, aynı katalizör konsantrasyonunda, reaksiyon süreleri 2, 4 ve 6 saat olacak şekilde yürütülmüştür. Yine aynı şekilde elde edilen ürünlerin KLA içeriğinde önemli bir değişim görülmediği için 8 saatlik reaksiyona gerek duyulmamıştır. Bu reaksiyonlardan elde edilen izomerizasyon reaksiyonu ürünlerinin yağ asitleri bileşimi Çizelge 4.4'te görülmektedir.

Reaksiyon süresinin bu sıcaklıkta KLA oluşumuna olan etkisi Çizelge 4.4'teki değerler kullanılarak Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Zamana Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 160 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Yağ asidi	Bileşim(%)			
	Orijinal	2 saat	4 saat	6 saat
16:0	11,3	12,1	11,7	12,2
18:0	4,1	4,6	4,2	4,2
18:1	22,7	23,4	23,2	23,1
18:2	54,6	1,2	1,2	1,5
18:3	6,2	-	-	-
KLA Toplam	-	58,1	58,4	57,5
KLA-1 (9c,11t)	-	25,4	25,4	24,2
KLA-2 (10t,12c)	-	25,7	25,2	23,9
KLA-3 (8t,10c)	-	2,5	2,8	3,0
KLA-4 (11c,13t)	-	4,5	5,0	6,4
Diğer	1,0	0,4	1,1	1,3



Şekil 4.3 : Soya Yağı Yağ Asitlerinden Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 160 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Çizelge 4.4'ten açık olarak görüldüğü gibi 160 °C'de de 140 °C'de olduğu gibi reaksiyon süresinin değişimi KLA oluşumunu etkilememektedir. Bu da yüksek

sıcaklıklarda 2 saatten sonraki reaksiyon sürelerinin KLA oluşumunda etkisi olmadığını kanıtlar niteliktedir.

140 °C ve 160 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda 2 saatten sonraki reaksiyon sürelerinde KLA miktarı değişmediği için yüksek sıcaklıkta sürenin etkisini daha iyi anlamak amacıyla reaksiyon 140 °C’de reaksiyon süresi 1 saat olacak şekilde tekrar edilmiştir. Elde edilen ürünlerin KLA içerikleri Çizelge 4.5’te 2 saat reaksiyon süresiyle birlikte gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : Soya Yağı Yağ Asitlerinden 1 ve 2 Saatlik Süreyle Gerçekleştirilen Alkali İzomerizasyon Reaksiyonundan Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimi (Sıcaklık, 140 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Yağ asidi	Bileşim(%)		
	Orijinal	1 saat	2 saat
16:0	11,3	11,7	11,8
18:0	4,1	4,2	4,2
18:1	22,7	23,4	23,5
18:2	54,6	5,8	1,1
18:3	6,2	-	-
KLA Toplam	-	54,0	58,3
KLA-1 (9c,11t)	-	23,5	25,3
KLA-2 (10t,12c)	-	24,1	25,1
KLA-3 (8t,10c)	-	2,2	3,0
KLA-4 (11c,13t)	-	4,2	4,9
Diğer	1,0	0,8	0,9

Çizelge 4.5’ten görülebileceği gibi 140 °C gibi yüksek bir sıcaklığa çıkıldığında reaksiyon süresi 1 saat iken bile oldukça yüksek KLA verimi elde edilebilmektedir. Reaksiyon süresinin 1 saat arttırılmasıyla elde edilen ürünün KLA içeriği %53,98 değerinden %58,3 değerine yükselmiştir. Önceki deneyleri göz önünde bulundurarak 140 °C’de 2 saatte maksimum KLA veriminin elde edilebileceği söylenebilir.

140 °C ve 160 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda KLA verimi maksimuma ulaştığı için daha ara sıcaklıklardaki reaksiyon yürüyüşünü belirlemek amacıyla 110

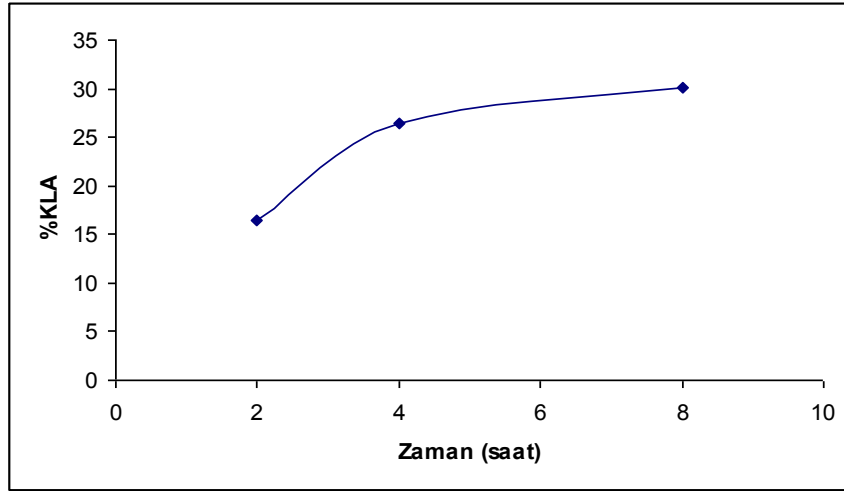
ve 130 °C’de aynı reaksiyon sürelerinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.6’da 110 °C’de ve Çizelge 4.7’de 130 °C’de elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimi gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Zamana Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 110 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Yağ asidi	Bileşim(%)			
	Orijinal	2 saat	4 saat	8 saat
16:0	11,3	11,7	11,8	11,6
18:0	4,1	4,0	4,2	4,2
18:1	22,7	22,1	23,5	23,4
18:2	54,6	42,7	33,5	29,9
18:3	6,2	2,7	-	-
KLA Toplam	-	16,5	26,4	30,2
KLA-1 (9c,11t)	-	5,6	11,0	12,6
KLA-2 (10t,12c)	-	5,2	10,8	12,4
KLA-3 (8t,10c)	-	1,7	0,9	1,2
KLA-4 (11c,13t)	-	4,0	3,7	4,0
Diğer	1,0	0,7	0,4	0,6

Çizelge 4.6’dan görüldüğü üzere 110 °C’de reaksiyon süresi arttıkça KLA veriminde bir artış söz konusudur. 110 °C’de elde edilen KLA içeriğinin 120 °C’dekinden düşük olacağı göz önüne alınarak reaksiyonlar 2, 4 ve 8 saat süreyle gerçekleştirilmiş olup, 6 saatlik reaksiyona gerek duyulmamıştır. 2 saatlik reaksiyon sonunda elde edilen üründe %2,7 değerinde linolenik asit (18:3) bulunurken, sürenin 4 saate çıkarılmasıyla tamamen kaybolmuştur. Beklendiği üzere elde edilen ürünlerin KLA içerikleri 120 °C’ye kıyasla oldukça düşüktür.

Reaksiyon süresinin 110 °C’de KLA oluşumuna olan etkisi Çizelge 4.6’teki değerler kullanılarak Şekil 4.4’te gösterilmiştir.



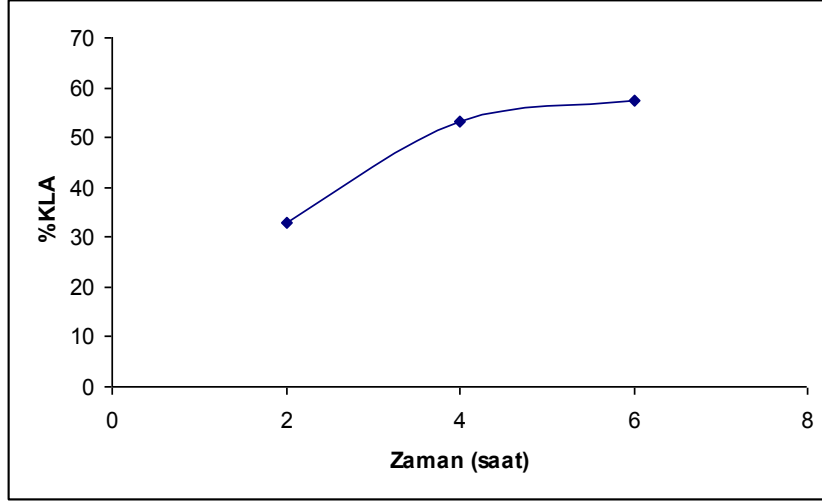
Şekil 4.4 : Soya Yağı Yağ Asitlerinden Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 110 °C; KOH, 5M).

Şekil 4.4'ten görüldüğü üzere 110 °C'de reaksiyon süresi arttıkça elde edilen ürünün KLA içeriği de artmıştır. Ancak 120 °C'de 8 saat sonunda %57,3 KLA içeren ürün elde edilirken 110 °C'de bu değer %30'u geçememiştir.

Çizelge 4.7 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Zamana Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 130 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Yağ asidi	Bileşim(%)			
	Orijinal	2 saat	4 saat	6 saat
16:0	11,3	11,8	11,9	12,0
18:0	4,1	4,3	4,3	4,3
18:1	22,7	22,4	23,5	23,8
18:2	54,6	26,9	4,5	1,6
18:3	6,2	-	-	-
KLA Toplam	-	32,7	53,2	57,5
KLA-1 (9c,11t)	-	13,9	23,7	25,3
KLA-2 (10t,12c)	-	13,9	23,7	25,6
KLA-3 (8t,10c)	-	1,3	4,6	2,3
KLA-4 (11c,13t)	-	3,6	1,2	4,3
Diğer	1,0	0,7	0,9	0,8

Çizelge 4.7’den görüldüğü üzere 130 °C’de reaksiyon süresi arttıkça KLA veriminde artış gözlenmiş ve 6 saat sonunda %57,5 KLA içeren bir ürün elde edilmiştir. Bu değer 140 °C’de elde edilen maksimum KLA içeriğine çok yakın olduğu için 8 saatlik reaksiyona gerek duyulmamıştır. Reaksiyon süresinin bu sıcaklıkta KLA oluşumuna etkisini daha net yorumlayabilmek için Çizelge 4.7’deki değerler kullanılarak Şekil 4.5 oluşturulmuştur.



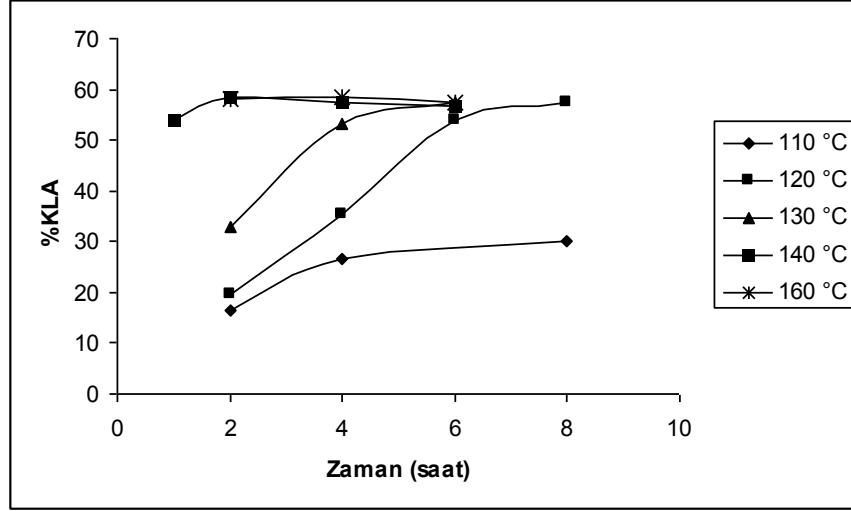
Şekil 4.5 : Soya Yağı Yağ Asitlerinden Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (Sıcaklık, 130 °C; KOH Konsantrasyonu, 5M).

Şekil 4.5’ten görüldüğü üzere 130 °C’de 6 saatlik izomerizasyon reaksiyonu sonunda 140 °C’deki maksimum değerlere ulaşılmıştır. Eğrinin gidişinden de reaksiyon süresinin 6 saatten 8 saate çıkarılmasının KLA oluşumuna pratik olarak etkisi olmayacağı söylenebilir.

İzomerizasyon reaksiyonun tüm sıcaklık ve zaman değerlerine karşılık KLA içeriklerinin daha net bir şekilde görülmesi amacıyla 110, 120, 130, 140 ve 160 °C’lerde yürütülmüş deneylere ait ürün KLA içeriklerinin zamanla değişim eğrileri Şekil 4.6’da gösterilmektedir.

Şekil 4.6 incelendiğinde 110 °C’de diğer sıcaklıklara göre çok az KLA oluştuğu, sıcaklığın 140 °C’ye çıkarılması ile reaksiyonun büyük ölçüde hızlandığı ve bu sıcaklıkta LA’nın KLA’ya dönüşümünün oldukça yüksek değerlere eriştiği anlaşılmaktadır. Sıcaklığın 140 °C’den 160 °C’ye çıkarılması ile ürün KLA içeriğinde bir artış elde edilememiştir. 110 ve 120 °C’de reaksiyon süresi 4 saate çıkarıldığında soya yağı bileşiminde bulunan linolenik asidin (18:3) kaybolduğu ve bunun yanında KLA içeriğinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu gözlem bize linolenik

asidin konjuge yapıya dönüştüğü hakkında bir fikir verebilir. Ancak yağ asitleri bileşiminin belirlenmesinde konjuge yapılar arasında tam bir ayırım gerçekleşmediği için net bir yorum yapılamamaktadır.



Şekil 4.6 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda, Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak Reaksiyon Süresi İle Değişimi (KOH Konsantrasyonu, 5M).

Bu çalışmada soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu ile mümkün olduğu kadar yüksek KLA içerikli ürünleri, mümkün olduğu kadar düşük sıcaklık ve makul bir sürede elde etmek amaçlanmıştır.

4.2.2 Alkali izomerizasyon reaksiyonunda katalizör konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde belirlenen sıcaklık ve zaman değerleri kullanılarak katalizör konsantrasyonunun alkali izomerizasyon reaksiyonun yürüyüşü ve ürün bileşimine olan etkisi incelenmiştir. En uygun KLA profili 120 °C’de elde edildiği için belirlenen sıcaklık değeri 120 °C’dir. Reaksiyon süresi olarak ise KOH konsantrasyon etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için KLA veriminin yüksek seviyelere ulaşmadığı 4 saat belirlenmiştir. KOH konsantrasyonu 2M-6M arasında değiştirilmiştir. Elde edilen izomerizasyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimi belirlenmiş ve Çizelge 4.8’de verilmiştir.

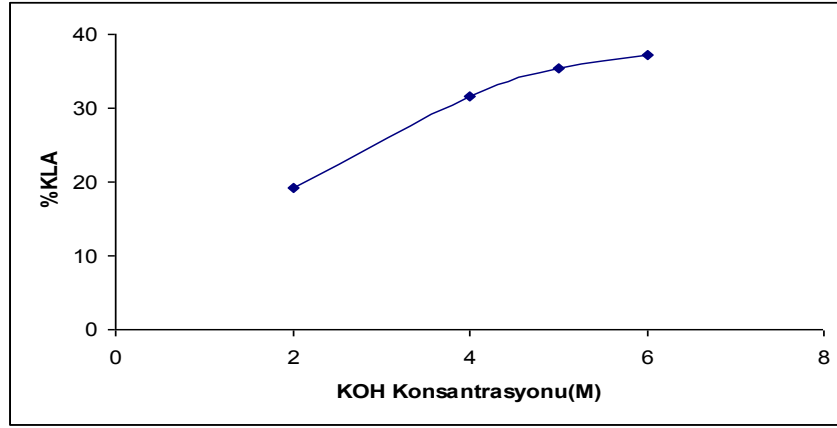
Çizelge 4.8 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşiminin Katalizör Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi (Sıcaklık, 120 °C; Zaman, 4 Saat).

Yağ asidi	Bileşim(%)				
	Orijinal	2M	4M	5M	6M
16:0	11,3	11,8	11,9	12,2	11,8
18:0	4,1	4,3	4,3	4,2	4,4
18:1	22,7	23,7	23,6	23,5	23,5
18:2	54,6	39,5	29,7	27,1	22,2
18:3	6,2	0,9	-	-	-
KLA Toplam	-	19,1	31,7	35,4	37,1
KLA-1 (9c,11t)	-	7,5	13,5	15,1	15,8
KLA-2 (10t,12c)	-	7,6	13,7	15,1	15,7
KLA-3 (8t,10c)	-	0,7	1,1	1,4	1,5
KLA-4 (11c,13t)	-	3,3	3,4	3,8	4,1
Diğer	1,0	0,6	0,8	0,5	0,9

Çizelge 4.8’den görüldüğü üzere, izomerizasyon reaksiyonlarına ortamdaki katalizör miktarının etkisi vardır. Özellikle KOH konsantrasyonunun 2M’den 4M’a yükseltilmesi ürün içeriğindeki KLA miktarını oldukça değiştirmiştir. Linoleik asit miktarı %39’dan %22 değerine düşmüştür. Buna karşılık KLA miktarı da %19’dan %37’ye yükselmiştir.

Elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin katalizör konsantrasyonuna bağlı değişimini daha net görebilmek için Şekil 4.7 oluşturulmuştur.

Şekil 4.7’den görüldüğü üzere izomerizasyon ürünlerinin KLA içerikleri KOH konsantrasyonunun yükseltilmesiyle artmaktadır. 4M’dan sonra ürünün KLA içeriğinde az miktarda artış gözlenmiştir. Bu nedenle KOH konsantrasyonunun 6M’dan sonra KLA oluşumunda önemli bir rol oynamayacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.7 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda, Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Katalizör Konsantrasyonu ile Değişimi (Sıcaklık, 120 °C; Zaman, 4 Saat).

Yapılan değerlendirmeler sonucunda, yüzey merkezli küp tasarımı kullanılacak, -1, 0 ve +1 kodlarına karşılık gelecek sıcaklık değerleri 110 °C, 120 °C ve 130 °C, KOH konsantrasyonu değerleri 2M, 4M ve 6M, reaksiyon süresi seviye değerleri ise 2, 3,5 ve 5 saat olarak belirlenmiştir.

4.2.3 Tepki yüzey metodolojisine göre deneysel tasarım ve reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu

Soya yağından alkali izomerizasyon reaksiyonu ile konjuge linoleik asit üretiminde, sıcaklık değeri, KOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresi parametrelerinin etkilerinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesinde “Tepki Yüzey Metodolojisi” uygulanmıştır. Bu çalışmada, 3 değişkenli, 3 seviyeli ve 17 özel tasarım noktası içeren Merkezi Bileşik Yüzey Merkezli Küp Tasarımı esasları temel alınmıştır. Deneylerin tasarımında seçilen bağımsız değişkenler ve bu değişkenlerin Bölüm 4.2.2’de belirlenen seviye değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Yüzey merkezli küp tasarımına göre belirlenen 3 değişkenli ve 3 seviye değerli deney tasarımının noktaları, kodları ve değerleri Çizelge 4.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 : Yüzey Merkezli Küp Tasarımında Kullanılan Bağımsız Değişkenler ve Bu Değişkenler için Kodlanan Seviyeler.

Bağımsız Değişkenler	Kodlanan değişken seviyeleri		
	-1	0	1
Sıcaklık değeri (°C)	110	120	130
KOH konsantrasyonu (M)	2	4	6
Reaksiyon süresi (saat)	2	3,5	5

Çizelge 4.10 : Yüzey Merkezli Küp Deney Tasarımındaki Deney Tasarım Noktaları.

Deney No	Sıcaklık değeri (°C)		KOH konsantrasyonu (M)		Reaksiyon süresi (saat)	
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer
D1	-1	110	-1	2	-1	2
D2	-1	110	-1	2	1	5
D3	1	130	-1	2	-1	2
D4	1	130	-1	2	1	5
D5	-1	110	1	6	-1	2
D6	-1	110	1	6	1	5
D7	1	130	1	6	-1	2
D8	1	130	1	6	1	5
D9	0	120	-1	2	0	3,5
D10	0	120	1	6	0	3,5
D11	-1	110	0	4	0	3,5
D12	1	130	0	4	0	3,5
D13	0	120	0	4	-1	2
D14	0	120	0	4	1	5
D15	0	120	0	4	0	3,5
D16	0	120	0	4	0	3,5
D17	0	120	0	4	0	3,5

İlk olarak 110 ve 120 °C’de bir seri deneyler gerçekleştirilmiş, reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin KLA içerikleri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11’den de görüldüğü üzere 110 ve 120 °C’de gerçekleştirilen bir seri deneyler sonucunda tutarsız sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin 120 °C’de, KOH konsantrasyonu 4M olacak şekilde 3,5 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen KLA içeriği %49,1 iken 6M KOH konsantrasyonunda %36,1’dir. Aynı zamanda 4 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen KLA içeriğinden

oldukça yüksektir. Bu nedenle reaksiyonlar tekrar edilmiş, ancak tekrar reaksiyonlarından da tutarsız veriler elde edildiği için yöntem değiştirme yoluna gidilmiştir. Reaksiyon balonunun konumu gliserin banyosunun tam merkezinde ve zemine temas etmeyecek şekilde ayarlanmıştır. Bu şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen tutarlı veriler optimizasyon tablosuna yerleştirilecek değerlerin değiştirilmesine karar vermemize neden olmuştur. Çünkü bu şekilde 140 °C’de yapılan deneylerde 4 saatte dahi ilk deneylerden elde edilen yüksek KLA içerikleri elde edilememiş, bu da bu sıcaklığın da optimizasyon tablosuna yerleştirilmesini gerekli kılmıştır.

Çizelge 4.11 : 110 °C Ve 120 °C’de Gerçekleştirilen Bazı Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin KLA (%) İçerikleri.

KLA içerikleri (%)				
	Sıcaklık, 110 °C	Sıcaklık, 120 °C		
	2 saat	2 saat	3,5 saat	4saat
2M	7,8	-	-	-
4M	-	28,0	49,0	31,7
5M	16,5	19,4	-	-
6M	9,9	-	36,1	37,1

Yeniden yapılan değerlendirmeler sonucunda, yüzey merkezli küp tasarımında kullanılacak, -1, 0 ve +1 kodlarına karşılık gelecek sıcaklık değerleri 120 °C, 130 °C ve 140 °C olarak belirlenmiştir. Yeni parametre değerlerine göre oluşturulan optimizasyon tablosu Çizelge 4.12’de görülmektedir.

Çizelge 4.12 : Yüzey Merkezli Küp Tasarımında Kullanılan Bağımsız Değişkenler ve Bu Değişkenler için Kodlanan Yeni Seviyeler.

Deney No	KOH konsantrasyonu (M)		Sıcaklık değeri (°C)		Reaksiyon süresi (saat)	
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer
D1	-1	2	-1	120	-1	2
D2	-1	2	-1	120	1	5
D3	-1	2	1	140	-1	2
D4	-1	2	1	140	1	5
D5	1	6	-1	120	-1	2
D6	1	6	-1	120	1	5
D7	1	6	1	140	-1	2
D8	1	6	1	140	1	5
D9	-1	2	0	130	0	3,5
D10	1	6	0	130	0	3,5
D11	0	4	-1	120	0	3,5
D12	0	4	1	140	0	3,5
D13	0	4	0	130	-1	2
D14	0	4	0	130	1	5
D15	0	4	0	130	0	3,5
D16	0	4	0	130	0	3,5
D17	0	4	0	130	0	3,5

Çizelge 4.12’de belirlenen koşullarda yürütülen 17 alkali izomerizasyon reaksiyonu sonunda elde edilen ürünlerin gaz kromatografisi ile belirlenen yağ asitleri bileşimleri Çizelge 4.13-4.16’da gruplar halinde verilmiştir.

Çizelge 4.13 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimleri (KOH Konsantrasyonu: 2M) (Deney No:1-4 Sonuçları).

Yağ asitleri	Yağ asitleri bileşimi (%)			
	Sıcaklık, 120 °C		Sıcaklık, 140 °C	
	2 saat, D1	5 saat, D2	2 saat, D3	5 saat, D4
16:0	11,7	11,6	12,4	12,0
18:0	4,3	4,2	4,5	4,4
18:1	23,4	23,2	24,1	24,0
18:2	51,8	50,3	42,1	29,4
18:3	4,4	3,4	1,2	-
KLA	4,0	6,8	15,3	29,5

Çizelge 4.14 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimleri (KOH Konsantrasyonu: 6M) (Deney No:5-8 Sonuçları)

Yağ asitleri	Yağ asitleri bileşimi (%)			
	Sıcaklık, 120 °C		Sıcaklık, 140 °C	
	2 saat, D5	5 saat, D6	2 saat, D7	5 saat, D8
16:0	11,6	11,6	11,8	11,9
18:0	4,2	4,2	4,3	4,3
18:1	23,0	23,2	23,8	23,8
18:2	50,1	45,1	24,5	10,6
18:3	3,7	2,8	-	-
KLA	7,2	12,6	34,9	48,3

Çizelge 4.15 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimleri (Süre: 3,5 Saat) (Deney No:9-12 Sonuçları).

Yağ asitleri	Yağ asitleri bileşimi (%)			
	Sıcaklık, 130 °C		Sıcaklık, 120 °C	Sıcaklık, 140 °C
	KOH:2M, D9	KOH:6M, D10	KOH:4M, D11	KOH:4M, D12
16:0	11,9	11,7	11,5	11,9
18:0	4,3	4,2	4,1	4,3
18:1	23,7	23,5	23,0	24,0
18:2	45,1	31,5	45,8	16,7
18:3	1,9	-	2,0	-
KLA	12,5	28,5	12,8	42,2

Çizelge 4.16 : Soya Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimleri (Sıcaklık: 130 °C; KOH Konsantrasyonu: 4M) (Deney No:13-17 Sonuçları).

Yağ asitleri	Yağ asitleri bileşimi (%)				
	2 saat D13	5 saat D14	3,5 saat D15	3, 5 saat D16	3,5 saat D17
16:0	11,9	11,8	11,6	11,9	11,8
18:0	4,2	4,3	4,2	4,3	4,2
18:1	23,6	23,7	23,2	23,7	23,6
18:2	24,7	17,5	24,0	22,9	22,9
18:3	-	-	-	-	-
KLA	35	42	36,3	36,5	36,8

TYM esaslarına göre yürütülmüş deneylerde elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinden KLA yüzdeleri tepki değeri olarak Çizelge 4.17’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17: Yüzey Merkezli Küp Tasarımına Göre Yürütülmüş Asidoliz Reaksiyonlarından Elde Edilen Tepkiler.

Deney No	KOH konsantrasyonu (M)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (saat)	Tepki (%KLA)	
				Gözlenen	Tahmin edilen
1	2	120	2	4,0	2,6
2	2	120	5	6,8	5,8
3	2	140	2	15,3	15,7
4	2	140	5	29,5	28,7
5	6	120	2	7,2	7,4
6	6	120	5	12,6	11,6
7	6	140	2	34,9	35,3
8	6	140	5	48,3	49,2
9	2	130	3,5	12,5	15,2
10	6	130	3,5	28,5	27,9
11	4	120	3,5	12,8	15,9
12	4	140	3,5	42,2	41,3
13	4	130	2	35	35,3
14	4	130	5	42	43,8
15	4	130	3,5	36,3	35,1
16	4	130	3,5	36,5	35,1
17	4	130	3,5	36,8	35,1

4.2.4 Farklı reaksiyon koşullarının soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonuna etkilerinin istatistiksel açıdan değerlendirilmesi

Çizelge 4.17’de belirtilen bağımsız değişken değerlerine karşılık elde edilen tepki değerlerinin istatistiksel analizi için Statistica 7.0 (Stat Soft® Inc.) paket programı kullanılmıştır. 3 değişken ve 3 seviye değerli yüzey merkezli deneysel tasarımda elde edilen tepkilerin değerlendirilmesinde aşağıda verilen 2. dereceden polinom eşitliğinden yararlanılmıştır.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{i=j}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (4.1)$$

Bu denklemde Y tepki, β_0 ortalama etki, β_i , β_{ii} , β_{ij} ise sırasıyla değişkenlerin lineer, kuadratik ve etkileşimleri için belirlenen katsayılarıdır. X_i ve X_j de bağımsız değişkenlerdir. Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak, lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin tahminleri ve katsayıları programdan elde edilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.18’de ve varyans analizi sonuçları ise Çizelge 4.19’da de görülmektedir.

Çizelge 4.18 : Bağımsız Değişkenler ile Bağımlı Değişkenler Arasındaki İlişkiye Bağlı Olarak Lineer ve Kuadratik Modellerde Etkilerin Tahminleri ve Katsayıları.

	Etki	Standart Hata	t değeri	P değeri	Katsayı
Ortalama/Kesişim	35,093	0,9429	37,2166	0,0000	35,093
Lineer					
X_1	12,680	1,3937	9,0980	0,0000	6,340
X_2	25,360	1,3937	18,1961	0,0000	12,680
X_3	8,560	1,3937	6,1419	0,0004	4,280
Kuadratik					
X_{11}	-27,025	2,6925	-10,0371	0,0000	-13,512
X_{22}	-13,025	2,6925	-4,8375	0,0018	-6,512
X_{33}	8,974	2,6925	3,3331	0,0125	4,487
Etkileşim					
X_{12}	7,350	1,5582	4,7170	0,0022	3,675
X_{13}	0,450	1,5582	0,2888	0,7811	0,225
X_{23}	4,850	1,5582	3,1125	0,0170	2,425
R^2	0,98				

X_1 = KOH konsantrasyonu (M)

X_2 = Sıcaklık (°C)

X_3 = Reaksiyon süresi (saat)

X_{11} = KOH konsantrasyonu* KOH konsantrasyonu

X_{22} = Sıcaklık* Sıcaklık

X_{33} = Reaksiyon süresi* Reaksiyon süresi

X_{12} = KOH konsantrasyonu*Sıcaklık

X_{13} = KOH konsantrasyonu*Reaksiyon süresi

X_{23} =Sıcaklık*Reaksiyon süresi

Oluşturulan ve 2. dereceden bir polinom olan model denklem aşağıda (4.2) eşitliğinde verilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{ KLA} = & 35,093 + 6,34 \cdot X_1 - 13,512 \cdot X_1^2 + 12,68 \cdot X_2 - 6,512 \cdot X_2^2 + 4,28 \cdot X_3 + \\ & 4,487 \cdot X_3^2 + 3,675 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,2250 \cdot X_1 \cdot X_3 + 2,425 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Çizelge 4.19 : Varyans Analizi Sonuçları.

Faktör	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	p değeri
Lineer					
X ₁	401,956	1	401,956	82,7745	0,0000
X ₂	1607,824		1607,824	331,0979	0,0000
X ₃	183,184		183,184	37,7229	0,0004
Kuadratik					
X ₁₁	489,210	1	489,210	100,7426	0,0000
X ₂₂	113,640		113,640	23,4018	0,0018
X ₃₃	53,949		53,949	11,1098	0,0125
Etkileşim					
X ₁₂	108,045	1	108,045	22,2496	0,0021
X ₁₃	0,405		0,405	0,0834	0,7811
X ₂₃	47,045		47,045	9,6879	0,0170
Hata	33,992	7	4,856		
Kareler Toplamı	3384,002	16			

X₁= KOH konsantrasyonu (M) X₁₂= KOH konsantrasyonu*Sıcaklık
X₂= Sıcaklık (°C) X₁₃= KOH konsantrasyonu*Reaksiyon süresi
X₃= Reaksiyon süresi (saat) X₂₃=Sıcaklık*Reaksiyon süresi
X₁₁= KOH konsantrasyonu* KOH konsantrasyonu
X₂₂= Sıcaklık* Sıcaklık
X₃₃= Reaksiyon süresi* Reaksiyon süresi

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde KOH konsantrasyonu*süre lineer etkileşimi haricinde diğer tüm değerler %99 güven aralığında anlamlıdır. Bu durum oluşturulan model denkleminin katsayılarının istatistiki olarak %99 doğru olduğunu gösterir. Çizelge 4.19’da gösterilen p değeri anlamlılık testi için gerekli bir değerdir. Bu değer Statistica 7.0 programı aracılığı F_{tablo} değerinin F_{hesaplanan} değeri ile kıyaslanması sonucu elde edilmiştir. p değerlerinin 0,01’den düşük olması katsayıların %99 güven aralığında anlamlı olduğunu göstermektedir.

Soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu için oluşturulan model denklemin korelasyon katsayısı (R²) 0,989 olarak bulunmuştur. Deneysel değerler ve tahmin edilen değer arasındaki kalanlar toplamı 4,8 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısının 1’e yakın olması model denklemin uygunluğunu göstermektedir.

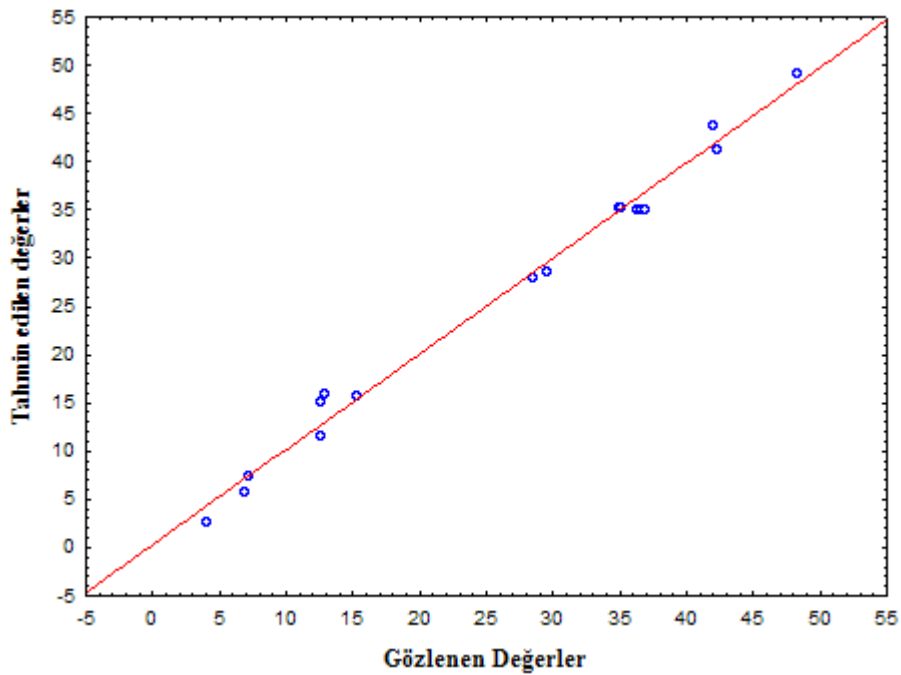
Oluşturulan Tepki-Yüzey modelinde KOH konsantrasyonu, sıcaklık ve süre olmak üzere 3 farklı bağımsız değişken için gözlenen minimum ve maksimum değerler ile kritik değerler Çizelge 4.20’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.20 : Bağımsız Değişkenlerin Kritik Değerleri.

	Gözlenen minimum değer	Kritik değer	Gözlenen maksimum değer
KOH konsantrasyonu (M)	2	4,7	6
Sıcaklık (°C)	120	139,4	140
Reaksiyon süresi (saat)	2	2,4	5

Tepki yüzey metodolojisine göre elde edilecek kritik tepki değeri %40,5 olarak bulunmuştur.

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanarak, gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki ise Şekil 4.8’de verilmiştir.

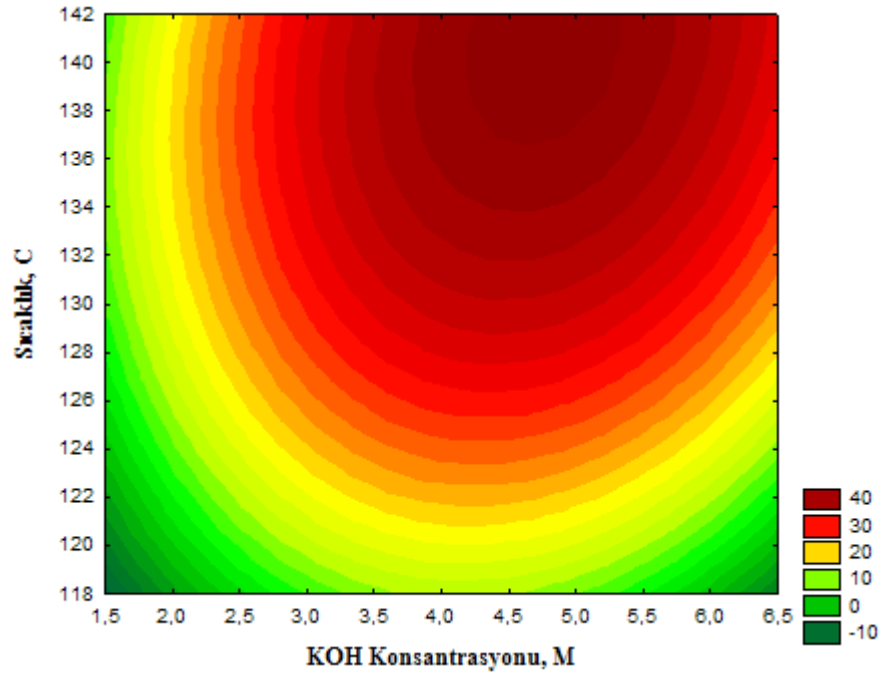


Şekil 4.8 : Gözlenen Değerlere Karşılık Tahmin Edilen Değerler Arasındaki İlişki.

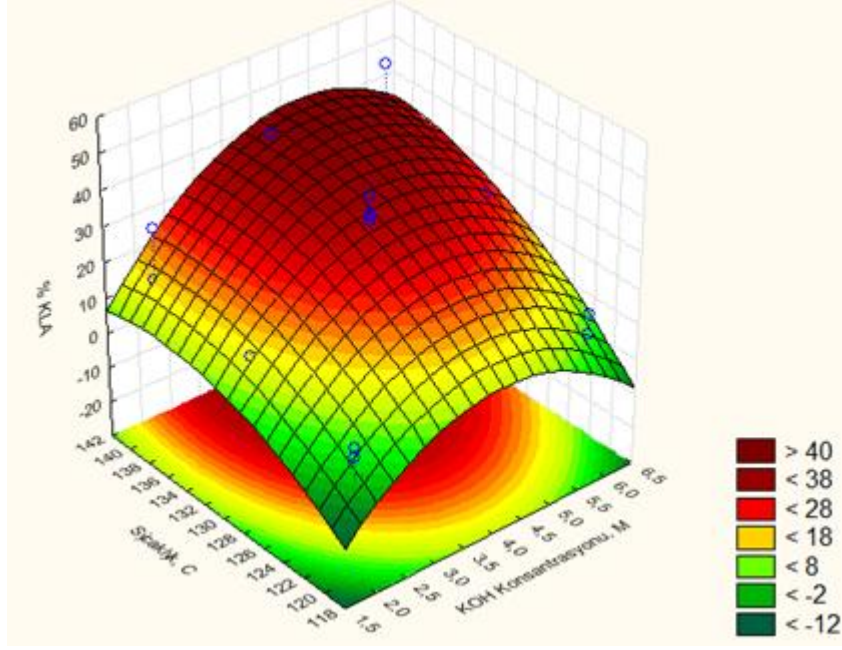
4.2.5 Tepki-yüzey ve izdüşüm grafiklerinin yorumlanması

Soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün KLA içeriğinin, sıcaklık ve KOH konsantrasyonuna göre değişimini gösteren izdüşüm (Contour Plot) ve tepki-yüzey grafikleri (Response Surface) Şekil 4.9.a ve Şekil 4.9.b’de görülmektedir. İzdüşüm grafiklerinde görüldüğü gibi elde edilen tepki değerlerine ait eğriler bir düzlem üzerinde gösterilir. Bu düzleme ait koordinatlar

bağımsız değişkenlerin seviyelerini göstermektedir. Her bir izdüşüm eğrisi, bağımsız değişkenlere ait seviyelerin bir birleşimi olarak ifade edilen bir düzlemle yüzey arasındaki yüksekliği temsil eden özel bir değere sahiptir [49]. Konjuge linoleik asit içeriğinin, sıcaklık ve KOH konsantrasyonuna göre değişimini açıklayan grafiklerden, literatürde maksimum tepki olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.9.a incelendiğinde elde edilen izomerizasyon ürününde KLA içeriğinin en yüksek olacağı KOH konsantrasyonu aralığının 3,5-6 M ve sıcaklık aralığının da 130-142 °C olduğu görülmektedir.

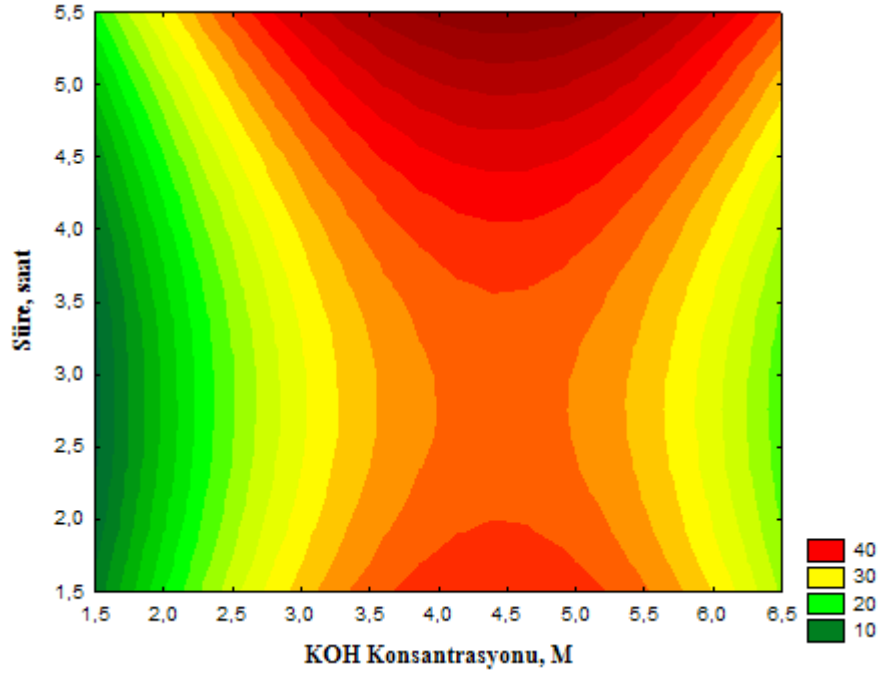


Şekil 4.9.a : Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve KOH Konsantrasyonu ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği.

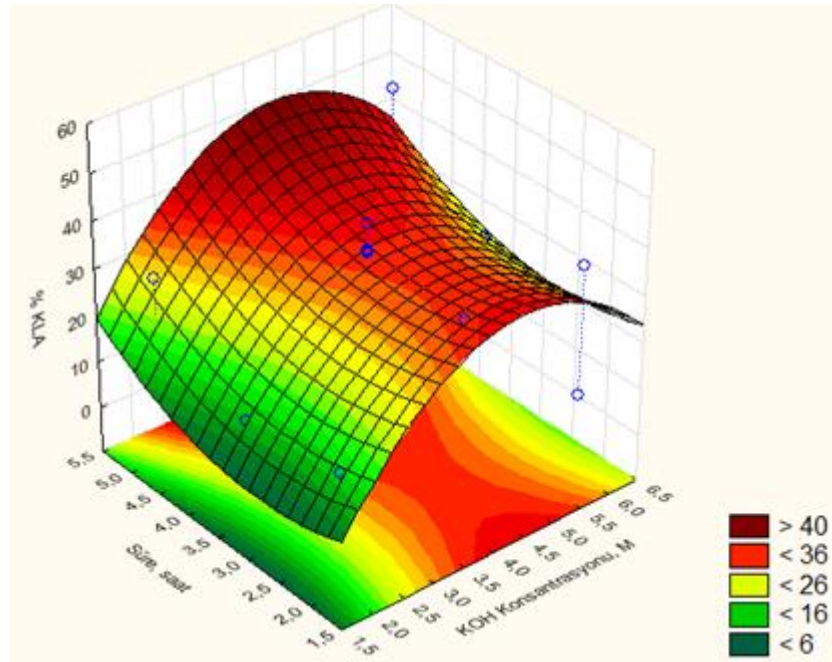


Şekil 4.9.b : Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve KOH Konsantrasyonu ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği.

Soya yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonu reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün KLA içeriğinin, KOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresine göre değişimini gösteren tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 4.10.a ve 4.10.b’de görülmektedir. KLA içeriğine KOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin birbirleri ile olan etkileşimleri sonucunda literatürde maksimum tepki (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.10.a incelendiğinde elde edilen izomerizasyon ürününde KLA içeriğinin en yüksek olacağı KOH konsantrasyon aralığının 4-5 M olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin ise değeri 1,5-2 saat aralığında olduğunda KLA içeriğinin yüksek değerde olduğu, 2 saatten sonraki sürelerde reaksiyon üzerinde fazla bir etkisi olmayıp, KOH konsantrasyonu 3,5-5,5 M arasında olduğunda 3,5 saatten sonraki değerlerde de yüksek KLA içerikleri elde edildiği görülmektedir.



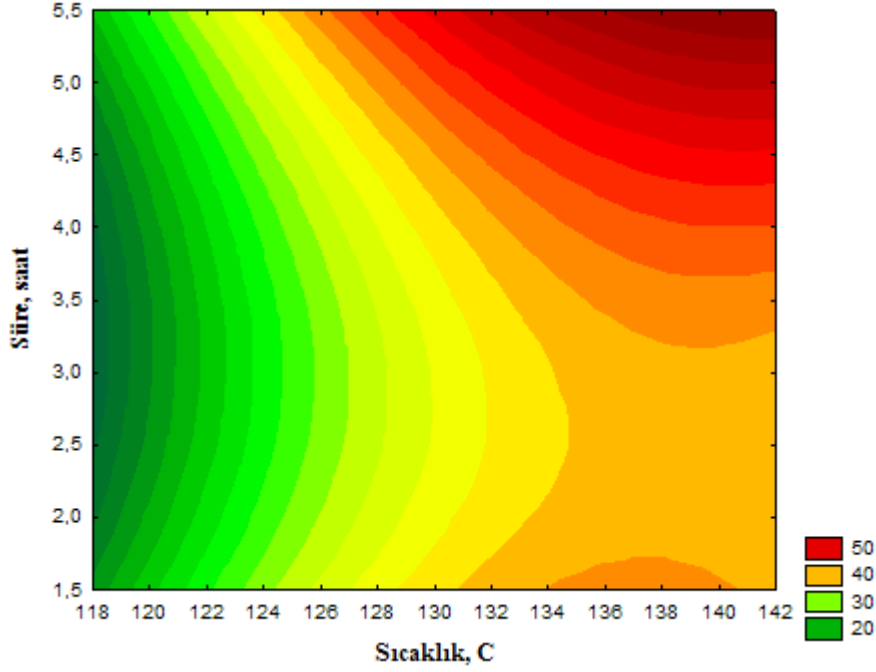
Şekil 4.10.a : Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), KOH Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği.



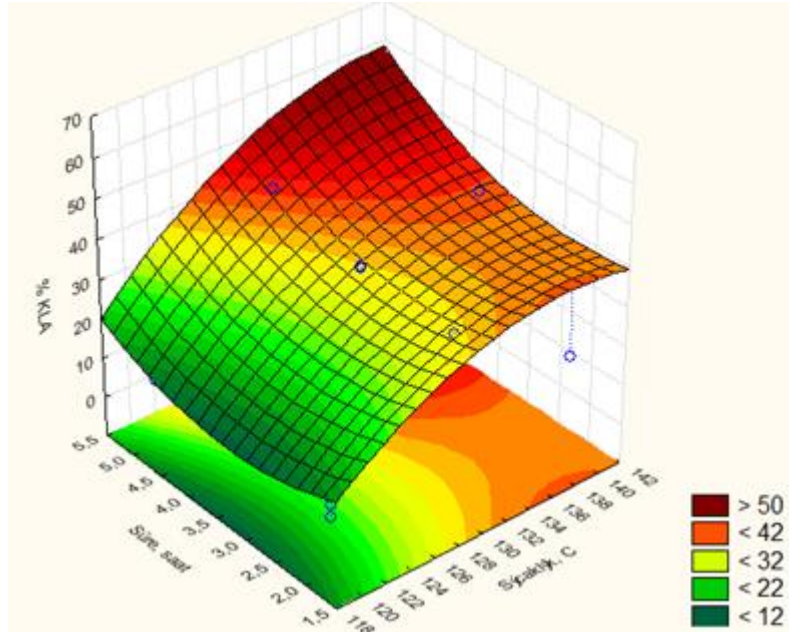
Şekil 4.10.b : Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), KOH Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği.

Konjuge linoleik asit içeriğinin reaksiyon süresi ve sıcaklığa göre değişimini gösteren tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 4.11.a ve 4.11.b’de görülmektedir. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin konjuge linoleik asit içeriğine etkileri sonucunda literatürde maksimum tepki (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği

elde edilmiştir. Çalışmada gözlenen değer aralığında, sıcaklığın 137-142 °C olması durumunda elde edilen üründeki KLA yüzdesinin yüksek değerlere ulaştığı anlaşılmaktadır. Yine reaksiyon süresinin 3,5 saate kadar olduğu değerlerde sürenin reaksiyon üzerinde fazla bir etkisi olmadığı, ancak yüksek sıcaklıklarda (136-142 °C) 3,5 saatten sonraki sürelerde yüksek KLA içerikleri elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.11.a : Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği.



Şekil 4.11.b : Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği.

4.3 Üre Fraksiyonlama Yöntemi ile İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asitçe Zenginleştirilmesi

“Tepki Yüzey Metodolojisi” yöntemine göre elde edilen optimum reaksiyon koşullarında soya yağı yağ asitlerinden alkali izomerizasyon reaksiyonuyla elde edilen ürünün KLA içeriğinin arttırılması için üre fraksiyonlama yöntemine başvurulmuştur. Bu yöntemin esası, ürenin öncelikli olarak doymuş ve tekli doymamış yağ asitleri ile kristal katılım ürünleri oluşturmaktır [37]. Optimum koşullarda (140 °C, 4,7M, 2,4 saat) alkali izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün KLA içeriğine bakılıp optimizasyon sonucu önerilen değerlerle karşılaştırılmış ve yaklaşık bir değer olduğu görülmüştür. Optimum koşullarda daha çok miktarda KLA içeren ürün elde edebilmek amacıyla tüm reaksiyon bileşenleri 10 katı olacak şekilde alkali izomerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Toplamda yaklaşık 50 gram civarı olan izomerizasyon ürünleri birleştirilip homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Beklenen KLA içeriği optimizasyon sonucuna göre %40,6 iken, büyük ölçekli çalışılması ve sıcaklık kontrolünde gerçekleşen bir takım aksaklıklardan dolayı son ürünün KLA içeriği %45,6 olarak tespit edilmiştir. Ancak bu bölümde amaç KLA içeriğini zenginleştirmek olduğu için başlangıçta kullanılacak olan KLA içeriğinin önemi yoktur. Son izomerizasyon ürününün bileşiminde %15,9 doymuş (palmitik ve stearik asit) ve %23,9 tekli doymamış (oleik asit) yağ asidi bulunmaktadır. Bu asitlerin üre ile katılım ürünü oluşturma sonucu, izomerizasyon ürünü KLA’ca zenginleşebilecektir.

Üre fraksiyonlama yönteminde proses parametreleri yağ asidi:üre oranı (ağ/ağ), üre:etanol oranı(ağ/hac), zaman ve sıcaklıktır. Ancak literatür verilerine göre sıcaklık ve zamanın etkisinin diğer parametrelere göre etkisi oldukça azdır. Bu nedenle deneylerde sıcaklık +4 °C, süre ise 2 saat olarak belirlenmiş ve sabit tutulmuştur.

İzomerizasyon ürünündeki KLA içeriğini arttırmak amacıyla, ilk aşamada en uygun yağ asidi:üre (ağ/ağ) oranını belirlemek için bir seri üre fraksiyonlama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde üre:etanol (ağ/hac) oranı 1:7 olarak seçilmiş, yağ asidi:üre (ağ/ağ) oranları 1:2,25, 1:2,5, 1:2,75 ve 1:3 olacak şekilde değiştirilmiştir. Daha sonra en uygun yağ asidi:üre oranı bulunup aynı reaksiyonlar üre:etanol oranı 1:5, 1:6 ve 1:8 olacak şekilde değiştirilerek tekrar edilmiş, böylece en uygun

üre:etanol oranı da belirlenmiştir. Reaksiyonlar +4 °C’de 2 saat yürütülmüştür. Süre bitiminde elde edilen ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimi belirlenmiştir. Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22’de izomerizasyon ürününden elde edilen ekstrat ve rafinatlara ait yağ asidi bileşimleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.21 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Yağ Asidi:Üre Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı, 1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

Yağ asidi	Bileşim(%)			
	Yağ Asidi:Üre 1:2,25 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:2,5 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:2,75 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:3 (ağ/ağ)
16:0	0,6	1,00	0,5	1,4
18:0	6,6	0,2	0,1	0,4
18:1	0,2	5,6	3,7	4,2
18:2	27,8	29,9	33,7	37,2
18:3	-	-	-	-
KLA Toplam	62,6	61,0	59,5	54,4
KLA-1 (9c,11t)	20,0	17,1	14,3	10,3
KLA-2 (10t,12c)	33,1	32,6	32,4	29,3
KLA-3 (8t,10c)	1,6	2,2	2,6	3,5
KLA-4 (11c,13t)	7,9	9,1	10,2	11,3
Diğer	2,1	2,3	2,4	2,3

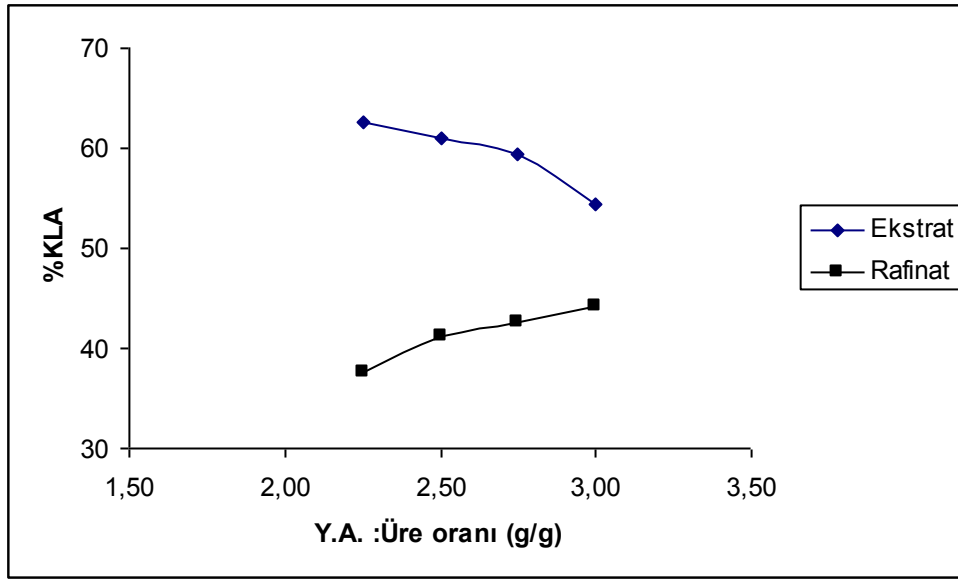
Çizelge 4.21’den görüldüğü üzere, deneylerde yağ asidi:üre oranının arttırılmasıyla ekstrattaki KLA içeriği azalmaktadır. Yağ asidi:üre oranının 1:2,25’den 1:3’e çıkarılması ekstratın KLA içeriğinin %62,6’dan %59,5’e düşmesine sebep olmuştur. Ortamdaki üre fazlalığı daha fazla KLA izomerlerinin üre ile kompleks yapmasına olanak sağlamaktadır. Üre fazlalığında KLA’nın üre ile daha fazla katılım ürünü verdiği Çizelge 4.22’de verilen rafinat fazların bileşimlerinden de görülebilmektedir. Yağ asidi:üre oranının 1:2,25’den 1:3’e çıkarılmasıyla rafinatların KLA içerikleri %37,5’den %44,1’e yükselmiştir. En yüksek KLA içerikli (%62,595) ekstrat ve en az

KLA içerikli rafinat yağ asidi:üre oranının 1:2,25 olduğu durumda elde edilmiştir. Dolayısıyla en uygun yağ asidi:üre oranı 1:2,25 olarak belirlenmiştir. Rafinat ile ekstratların KLA içeriklerinin yağ asidi:üre oranına göre değişimini birlikte değerlendirmek için Şekil 4.12 düzenlenmiştir.

Çizelge 4.22 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Yağ Asidi:Üre Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı, 1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

Yağ asidi	Bileşim(%)			
	Yağ Asidi:Üre 1:2,25 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:2,5 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:2,75 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:3 (ağ/ağ)
16:0	16,9	15,3	14,6	13,4
18:0	6,1	5,8	5,3	4,7
18:1	31,8	30,2	28,6	27,3
18:2	6,4	7,4	8,0	9,3
18:3	-	-	-	-
KLA Toplam	37,5	41,1	42,6	44,1
KLA-1 (9c,11t)	19,3	20,9	21,1	21,2
KLA-2 (10t,12c)	14,2	15,9	17,3	18,6
KLA-3 (8t,10c)	1,7	1,7	1,5	1,4
KLA-4 (11c,13t)	2,3	2,6	2,7	2,9
Diğer	1,1	0,1	0,8	1,0

Şekil 4.12’de ekstrat ve rafinat ürünlerinin KLA içeriklerinin yağ asidi:üre oranı ile değişimi gösterilmektedir. Reaksiyon ortamındaki üre miktarının artması ekstratlardaki KLA yüzdesinin düşmesine, rafinatlarda ise artmasına sebep olmaktadır. Ekstratların KLA’ca zenginleşmesi en fazla yağ asidi:üre oranı 1:2,25 olduğunda gerçekleşmektedir. Bu çalışma koşullarında daha az kayıpla yüksek KLA içerikli bir ürün elde edilmiştir.

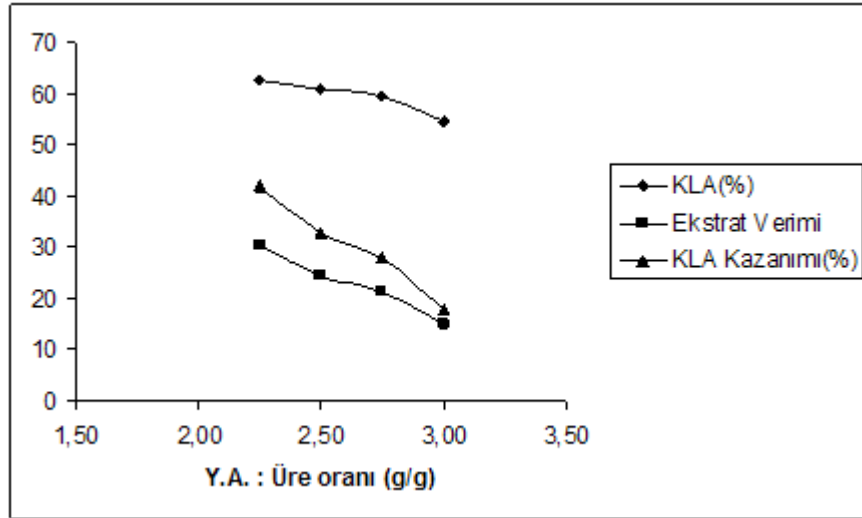


Şekil 4.12 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Yağ Asidi Bileşimlerinin Yağ Asitleri:Üre Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı,1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

Çizelge 4.23’de deneylerden elde edilen ekstratların KLA yüzdesi, ekstrat verimi ve KLA kazanımının yağ asidi:üre oranı ile değişimi verilmiştir. Sonuçları daha net değerlendirebilmek için de Şekil 4.13 elde edilmiştir.

Çizelge 4.23 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratlarda KLA Yüzdesi, Ekstrat Verimi ve KLA Kazanımının Yağ Asidi:Üre Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı,1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

	Yağ Asidi:Üre 1:2,25 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:2,5 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:2,75 (ağ/ağ)	Yağ Asidi:Üre 1:3 (ağ/ağ)
KLA (%)	62,6	61,0	59,5	54,4
Ekstrat verimi (%)	30,5	24,7	21,4	15,0
KLA kazanımı (%)	41,9	33,0	27,9	17,9



Şekil 4.13 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratlarda KLA Yüzdesi, Ekstrat Verimi ve KLA Kazanımının Yağ Asidi:Üre Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Üre:Etanol Oranı,1:7; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

Çizelge 4.23 ve Şekil 4.13’den görüldüğü üzere reaksiyon ortamındaki üre miktarı arttıkça ekstrat verimi ve KLA kazanımı da düşmektedir. Üre fazlalığında daha fazla katılım ürünü oluştuğu için ekstrat miktarı azalmaktadır. Yine maksimum ekstrat verimi ve maksimum KLA kazanımı yağ asidi:üre oranının 1:2,25 olduğu çalışma koşulunda elde edilmiştir.

Soya yağı yağ asitlerinden elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemiyle KLA’ca zenginleştirilmesinde üre:etanol (ag/hac) oranının etkisini incelemek için ikinci seri üre fraksiyonlama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, yağ asidi:üre (ağ/ağ) oranı 1:2,25 olarak sabit tutulmuş, üre:etanol (ağ/hac) oranları 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 olacak şekilde değiştirilmiştir. Reaksiyonlar +4°C’de 2 saat yürütülmüştür. Süre bitiminde elde edilen ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimi Çizelge 4.24 ve 4.25’de verilmiştir.

Çizelge 4.24 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

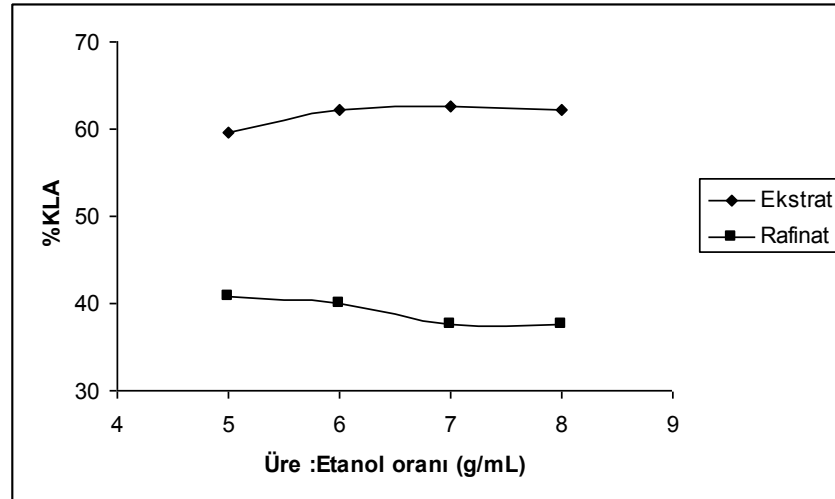
Yağ asidi	Bileşim(%)			
	Üre:Etanol 1:5 (g/mL)	Üre:Etanol 1:6 (g/mL)	Üre:Etanol 1:7 (g/mL)	Üre:Etanol 1:8 (g/mL)
16:0	0,8	0,5	0,6	0,8
18:0	0,2	0,1	6,6	0,2
18:1	14,5	10,2	0,2	7,1
18:2	23,2	25,5	27,8	28,1
18:3	-	-	-	-
KLA Toplam	59,7	62,2	62,6	62,1
KLA-1 (9c,11t)	22,0	24,3	20,0	19,7
KLA-2 (10t,12c)	29,1	30,4	33,1	33,1
KLA-3 (8t,10c)	1,9	1,5	1,6	1,5
KLA-4 (11c,13t)	6,7	6,0	7,9	7,8
Diğer	1,7	1,4	2,1	1,6

Çizelge 4.24'dan görülebileceği gibi, üre ile fraksiyonlama deneylerindeki üre:etanol oranının 1:5'ten 1:7'ye çıkması ile ekstratın KLA içeriği %59,6'dan %62,4'e yükselmiştir. Etanol miktarının daha fazla arttırılması ekstrat KLA yüzdesinde bir miktar düşüşe sebep olmuştur. En yüksek KLA içerikli ekstrat üre:etanol oranının 1:7 olduğu çalışma koşulunda elde edilmiştir.

Rafinatların yağ asitleri bileşimini gösteren Çizelge 4.25'den de etanol miktarının artmasının rafinatlardaki KLA içeriğini azalttığı görülmektedir. Ancak bir noktadan sonra etanol miktarının arttırılması KLA içeriğini arttırmaktadır. En az kayıp üre:etanol oranının 1:7 olduğu deneyde gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.25 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı, İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

Yağ asidi	Bileşim(%)			
	Üre:Etanol 1:5 (g/mL)	Üre:Etanol 1:6 (g/mL)	Üre:Etanol 1:7 (g/mL)	Üre:Etanol 1:8 (g/mL)
16:0	15,7	15,8	16,9	16,8
18:0	5,7	5,7	6,1	6,2
18:1	26,9	28,4	31,8	31,9
18:2	9,7	9,0	6,4	6,6
18:3	-	-	-	-
KLA Toplam	40,9	40,1	37,5	37,6
KLA-1 (9c,11t)	18,8	18,9	19,3	19,3
KLA-2 (10t,12c)	17,3	16,6	14,2	14,3
KLA-3 (8t,10c)	1,6	1,6	1,7	1,7
KLA-4 (11c,13t)	3,2	3,0	2,3	2,3
Diğer	1,1	0,9	1,1	0,8



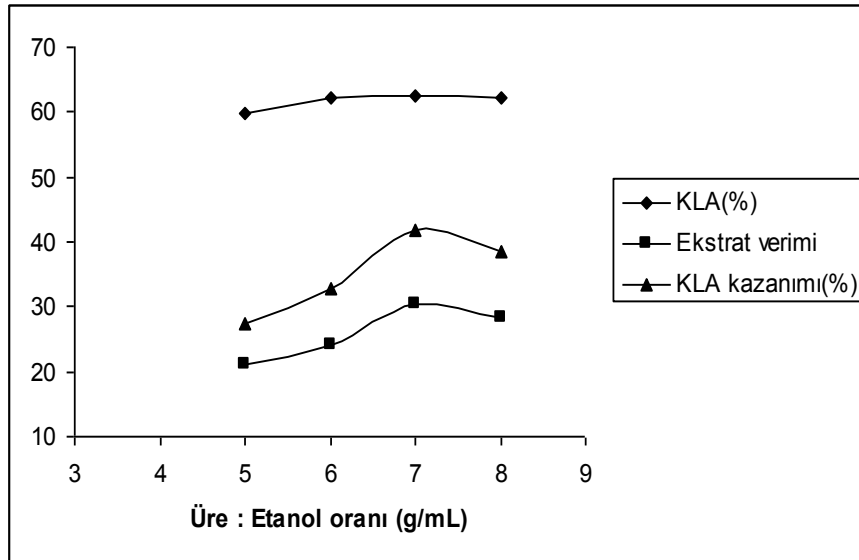
Şekil 4.14 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Yağ Asitleri Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ Asidi:Üre (ağ/ağ) Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

Şekil 4.14’de ekstrat ve rafinat ürünlerinin KLA içeriklerinin üre:etanol oranı ile değişimi gösterilmektedir. Reaksiyon ortamındaki etanol miktarının artması belli bir değerden sonra ekstrattaki KLA yüzdesinin düşmesine sebep olmaktadır. 1:7 olan üre:etanol oranı sınır değerdir. Bu değerde daha az kayıpla yüksek KLA içerikli ürün elde edilmiştir.

Çizelge 4.26’da son serideki deneylerden elde edilen ekstratların KLA yüzdesi, ekstrat verimi ve KLA kazanımının yağ asidi:üre oranı ile değişimi verilmiştir. Sonuçları daha net değerlendirebilmek için de Şekil 4.15 elde edilmiştir.

Çizelge 4.26 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratlarda KLA Yüzdesi, Ekstrat Verimi ve KLA Kazanımının Üre:Etanol Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

	Üre:Etanol 1:5 (g/mL)	Üre:Etanol 1:6 (g/mL)	Üre:Etanol 1:7 (g/mL)	Üre:Etanol 1:8 (g/mL)
KLA (%)	59,6	62,2	62,6	62,1
Ekstrat verimi (%)	21,0	24,0	30,5	28,3
KLA kazanımı (%)	27,5	32,7	41,9	38,5



Şekil 4.15 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine Göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratlarda KLA Yüzdesi, Ekstrat Verimi ve KLA Kazanımının Üre:Etanol Oranı İle Değişimi (Sıcaklık, +4 °C; Yağ Asidi:Üre Oranı, 1:2,25; Reaksiyon Süresi, 2 Saat).

Çizelge 4.26 ve Şekil 4.15’den görüldüğü üzere reaksiyon ortamındaki etanol miktarı arttıkça ekstrat verimi ve KLA kazanımı da artmaktadır. 1:7’den sonraki üre:etanol oranında ise ekstrat miktarı ve KLA kazanımı azalmaktadır. Yine maksimum ekstrat verimi ve maksimum KLA kazanımı yağ üre:etanol oranının 1:7 olduğu çalışma koşulunda elde edilmiştir.

Sonuç olarak %45,6 KLA içerikli soya yağı yağ asitleri izomerizasyon ürününden üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA içeriğinin zenginleştirilmesinde optimum koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda KLA içeriği %62,5 olan bir ürün elde edilmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tükettiğimiz ya da tüketmeyi tercih etmediğimiz gıdalar yaşam süresini ya da yaşam kalitesini etkileyebilmektedir. Gıda ve beslenme bilimlerindeki son gelişmeler, diyetin çeşitli vücut fonksiyonlarının düzenlenmesinde önemli bir role sahip olduğunu göstermektedir. Diyet veya diyetin bileşenleri; sağlığın iyileştirilmesi, bazı hastalıklara ilişkin risklerin azaltılması ve yaşam kalitesinin artırılmasına katkıda bulunabilmektedir. Bu durum, “fonksiyonel gıdalar” olarak adlandırılan sağlığı iyileştirici bir gıda grubunun doğmasına neden olmuştur. Fonksiyonel gıda terimi kuvvetlendirilmiş, zenginleştirilmiş, geliştirilmiş gıdalara ve diyet takviyelerine kadar hepsiyle ilgilidir ve bu gıdalar zihinsel ve bedensel durumu iyileştirmede potansiyele sahiptir ve hastalık risklerini azaltmaktadır. Bu faydalara sahip bileşenler, gıdanın içerisinde doğal olarak bulunabilir ya da işleme sırasında gıdaya eklenebilir. Gıdalardaki besin elementleri miktarı, doğal miktarlarından daha fazlaya çıkarılarak, zenginleştirilmiş gıdalar elde edilebilir.

Yağlar, proteinler ve karbonhidratlar gibi insan vücudu için yaşamsal değeri olan ve insanların beslenmesinde önemli yer tutan temel besin maddelerinden biridir. Vücutta pek çok fonksiyonda görev alırlar. Hücrede yapı ve enerji maddesi olarak kullanılırlar. Günlük kalori ihtiyacının %20-25 kadarının yağlardan sağlanması tavsiye edilmektedir. Yağda eriyen A, D, E, K vitaminlerinin vücut tarafından kullanımı için gereklidirler.

Soya tohumundan ezicilerle ve çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen soya yağı linoleik ve linolenik olmak üzere çok önemli iki esansiyel yağ asidini içermektedir. Esansiyel yağ asitlerinin mutlaka gıdalarla alınması gereklidir. Soya yağı bu sayede başta kalp hastalıkları ve kanser olmak üzere ciddi hastalıklar ile baş edilmesine yardımcı olabilir. Son yıllarda bu özelliklerinden dolayı soya yağı talebinde bir artış söz konusudur.

Konjuge linoleik asit (KLA), bir omega-6 esansiyel yağ asidi olan linoleik asidin geometrik ve pozisyonel izomerlerini kapsar. Son yıllarda kalp ve damar hastalıkları ile kanser üzerine yapılan çalışmalarda KLA'nın insan sağlığı üzerinde pek çok

olumlu etkisinin olduğu gör÷lmektedir. Bu olumlu etkilerinden dolayı KLA beslenme açısından büyük önem taşımakta ve son yıllarda ticari olarak üretilmektedir.

Bu çalışmada soya yağından sağlığa daha yararlı olabilecek konjuge linoleik asit içeriğı yüksek ürünlerin alkali izomerizasyon reaksiyonu ile üretimi, optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi ve bu optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA'ca zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmanın ilk bölümünde, soya yağından soya yağ asitleri elde edilmiş ve bunların yağ asitleri bileşimi belirlenmiştir. Alınan sonuçlara göre, soya yağı yağ asitleri %54,6 oranında linoleik asit ve %6,2 oranında linolenik asit içermektedir. Orijinal soya yağı yağ asitlerinde KLA bulunmamaktadır.

Çalışmanın ikinci bölümünde elde edilen yağ asitleri önce alkali izomerizasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş, KLA oluşumuna sıcaklık, zaman ve katalizör konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bunun için öncelikle sıcaklık ve reaksiyon süresi etkisinin gözlemlenmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda ve dört farklı sürede çalışılmıştır. Bu deneylerde katalizör konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Daha sonra uygun sıcaklık ve zaman değerleri seçilerek KOH konsantrasyonunun izomerizasyon reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde ön deneyler yardımıyla alkali izomerizasyon reaksiyonunun “Tepki Yüzey Metodolojisi” yöntemine göre optimizasyonu yapılmış ve optimum sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör konsantrasyon değerleri belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise soya yağı yağ asitlerinden optimum reaksiyon koşullarında (sıcaklık, zaman ve katalizör miktarı) gerçekleştirilen izomerizasyon reaksiyonundan elde edilen ürünün KLA içeriğinin artırılması için üre fraksiyonlama yöntemi kullanılmıştır. Üre fraksiyonlama yönteminde kullanılan parametreler yağ asidi:üre oranı (ağ/ağ) ve üre:etanol (ağ/hac) oranıdır.

Sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi ile alkali izomerizasyon reaksiyonu için kritik değerler, KOH konsantrasyonu 4,7M, sıcaklık 139,4 °C ve reaksiyon süresi 2,4 saat olarak saptanmıştır. Bu koşullarda %40,5 oranında KLA içeren izomerizasyon ürünleri elde edilebileceğı belirlenmiştir. Saptanan bu optimum koşullarda alkali izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde, içeriğinde %41,2 KLA bulunan ürün elde edilmiştir. Bu sonuçla oluşturulan model denklemin doğruluğı deneysel olarak

da ispatlamıştır. %45,6 KLA içeren ürünün KLA'ca üre fraksiyonlama yöntemine göre zenginleştirilmesi en fazla, yağ asidi:üre oranının 1:2,25 ve üre:etanol oranının 1:7 olduğu koşullarda gerçekleşmiştir. Bu koşullarda KLA içeriği %62,5 olan bir ürün elde edilmiştir.

Soya yağından KLA içeriği daha yüksek ürün elde etmek için öncelikle üre fraksiyonlama yöntemine göre linoleik asitçe zengin ürünler elde edilip daha sonra alkali izomerizasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi olası bir yöntemdir. Literatürde de bu şekilde iki kademeli üre fraksiyonlama yöntemi ile gerçekleştirilmiş çalışmalar mevcuttur. Ancak yüksek KLA içerikli ürünler çok düşük verimlerde elde edilmektedir. KLA içeriği zengin ürün elde edilmesi yönünde çalışmaların devam etmesi, farklı katalizör ve farklı reaksiyon koşullarında deneylerin gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Soya yağının yapısında bulunan linolenik asit miktarı, alkali izomerizasyon reaksiyonlarında sıcaklık yükseldikçe azalmakta buna karşılık konjuge linoleik asit miktarı artmaktadır. Soya yağının yapısında bulunan linolenik asidin konjuge yapıya dönüşümü hakkında net bir yorum yapılamamaktadır. Bu nedenle linolenik asidin alkali izomerizasyon reaksiyonlarındaki davranışı incelenebilir. Türkiye'de tarıma yapılacak destekle soya fasulyesi dolayısıyla soya yağı üretimine önem verilmesi ile soya yağının bu yöndeki çalışmalarda kullanılabilirliğinin artması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Karleskind, A.**, 1996. Oils & Fats Manual, a Comprehensive Treatise, vol I, Lavoisier Publishing, pp: 134-139.
- [2] <<http://www.cukurovataem.gov.tr/Soya%20Yetistiriciligi.pdf>>, alındığı tarih 15.03.2010.
- [3] <<http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-84.pdf>>, alındığı tarih 15.03.2010.
- [4] <http://www.cicekansiklopedisi.com/images/cicek_16042008230453.jpg>, alındığı tarih 15.03.2010.
- [5] <<http://www.tr.wikipedia.org/wiki/Soya>>, 15.03.2010.
- [6] **Bayar, R., Yılmaz, M.**, 2004. Türkiye’de Soya Fasulyesi ve Önemi, *Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi*, ISSN: 1303-5134.
- [7] <<http://www.turkmedikal.net/yazilar/?baslik=Mucize+bitki+soya&id=38&kategori=Sa%F0l%FDkl%FD+Ya%FEam>>, alındığı tarih 15.03.2010.
- [8] **Omoni, A.O., and Aluko, R.E.**, 2005. Soybean Foods and Their Benefits: Potential Mechanisms of Action, *Nutrition Reviews*, **63**, 272–283.
- [9] **Cahoon, E.B.**, 2003. Genetic Enhancement of Soybean Oil for Industrial Uses: Prospects and Challenges, *AgBioForum*, **6**, 11-13.
- [10] **Xu, Q., Liu Z., Nakajima, M., Ichikawa, S., Nakamura, N., Roy, P., Okadome, H., and Shiina, T.**, 2010. Characterization of a soybean oil-based biosurfactant and evaluation of its ability to form microbubbles, *Bioresource Technology*, **101**, 3711–3717.
- [11] <<http://www.en.wikipedia.org/wiki/Soybean>>, alındığı tarih 15.03.2010.
- [12] **İşleyen, P., ve Abdullahoğulları, B.**, 2009, Soya Yağından Konjuge Linoleik Asit Eldesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] **Hatırlı, S.A., Demircan, V., ve Aktaş, A.R.**, 2002, Ayçiçek Ve Soya Yağı İthalat Talebinin Analizi, *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **15**, 71-79.
- [14] <<http://www.faostat.fao.org/site/636/DesktopDefault.aspx?PageID=636#anc>>, alındığı tarih 20.03.2010.
- [15] <<http://www.kobi.mynet.com/pdf/BitkiselYaglar.pdf>>, alındığı tarih 15.03.2010.
- [16] <http://www.tarimmerkezi.com/yazar_kose.php?hid=497>, alındığı tarih 20.03.2010.
- [17] <<http://www.tagem.gov.tr/HABERLER/kolza/3.pdf>>, alındığı tarih 20.03.2010.
- [18] **Lee, K.W., Mei, B.X., Bo, Q., Kim, Y.W., Chung, K.W., and Han, Y.**, 2007, Catalytic Selective Hydrogenation of Soybean Oil for Industrial Intermediates, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 530-536.
- [19] <<http://www.saglik.im/yaglar/>>, alındığı tarih 10.03.2010.

- [20] <http://www.tr.wikipedia.org/wiki/Ya%C4%9F_asidi>, alındığı tarih 10.03.2010
- [21] **Tsuzuki, T., Kawakami, Y., Abe, R., Nakagawa, K., Koba, K., Imamura, J., Iwata, T., Ikeda, I., and Miyazawa, T.,** 2006. Conjugated Linoleic Acid Is Slowly Absorbed in Rat Intestine, but Quickly Converted to Conjugated Linoleic Acid, *The Journal of Nutrition*, **136**, 2153-2159.
- [22] **Kelly, G.S.,** 2001, Conjugated linoleic acid: a review, *Altern Med Review*, **6**, 367-82.
- [23] **Wang, Y, and Jones, P.J.,** 2004, Dietary conjugated linoleic acid and body composition, *Am. J. Clin. Nutr.*, **79**, 1153-1158.
- [24] **Gammill, W., Proctor, A., and Jain, V.,** 2010, Comparative Study of High-Linoleic Acid Vegetable Oils for the Production of Conjugated Linoleic Acid, *J. Agric. Food Chem.* **58**, 2952–2957.
- [25] **Aydın, R., ve Özsan E.,** 2003, Konjuge linoleik asitte son gelişmeler, *II Ulusal Hayvan Besleme Kongresi*, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [26] **Kurban, S., ve Mehmetoğlu, İ.,** 2006, Konjuge Linoleik Asit Metabolizması ve Fizyolojik Etkileri, *Türk Klinik Biyokimya Dergisi*, **4**, 89-100.
- [27] **Bauman, D.E, Baumgard, L.H, Corl, B.A, and Griinari, J.M.,** 1999. Biosynthesis of conjugated linoleic acid in ruminants. *Proc. Am. Soc. Anim. Sci.*, 1- 15.
- [28] **Muller L.D, and Delahoy J.E.,** 2005. Conjugated linoleic acid implications for animal production and human health, *Dairy and Animal Science*, **4**, 1-9.
- [29] **Demirok, E., Kolsarıcı, N.,** 2009. Et ve Et Ürünlerinde Konjuge Linoleik Asit ve Önemi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [30] **Khanal, R. C. and Dhiman, T.R.,**2004. Biosynthesis of conjugated linoleic acid: a review. *Pakistan Journal of Nutrition*, **3**, 72-81.
- [31] **Mulvihill B.,** 2001. Ruminant meat as a source of conjugated linoleic acid (CLA). *Nutr Bull*, **26**, 295–299.
- [32] **Bessa R.J.B, Santos-Silva, J., Ribeiro, J.M.R, and Portugal, A.V.,** 2000. Reticulo-rumen biohydrogenation and the enrichment of ruminant edible products with linoleic acid conjugated isomers, *Livest Prod Sci*, **63**, 201–211.
- [33] **Aydın R.,** 2005, Conjugated linoleic acid: chemical structure, sources and biological properties, *Türk J. Vet. Animal Sci.*, **29**, 189-195.
- [34] **Khanal R. C, and Olson K.C.,** 2004. Factors affecting conjugated linoleic acid (CLA) content in milk, meat, and egg: A review. *Pakistan J. Nutr.*, **3**, 82-98.
- [35] **Sebedio, J.L., Christie, W.W., and Adlof, R.,** 2003, *Advances in conjugated linoleic acid research*, Volume 2, Champaign, IL: AOCS Press, 71.
- [36] **Yang, L., Huang, Y., and Chen, Z. Y.,** 2002. Production of conjugated linoleic acids through KOH catalyzed dehydration of ricinoleic acid, *Chemistry and Physics of Lipids*, **119**, 23-31.

- [37] **Eryılmaz, S.**, 2009, Mısır Yağından Konjuge Linoleik Asit Üretimi ve Üre ile Zenginleştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] **Ma, D.W.L., Wierzbicki, A.A., Field, C.J., and Clandinin, M.T.**, 1999. Preparation of conjugated linoleic acid from safflower oil, *JAOCs*, **76**, 729-730.
- [39] **Huang Y, Yanagita T, Nagao K., and Koba K.** 2008. *Biological effects of conjugated linoleic acid. In: Fatty Acids in Foods and Their Health Implications*. 3rd Edition, 12.
- [40] **Hur, S.J, Park, G.B., and Joo, S.T.,** 2007. Biological activities of conjugated linoleic acid (CLA) and effects of CLA on animal products. *Livest Sci*, **110**, 221–229.
- [41] **Ritzenthaler, K.L, McGuire, M.K, Falen, R., Shultz, T.D, Dasgupta, N, and McGuire, M.A.,** 2001. Estimation of conjugated linoleic acid intake by written dietary assessment methodologies underestimates actual intake evaluated by food duplicate methodology. *J Nutr.*, **131**, 1548-1554.
- [42] **Çelebi, Ş., ve Kaya, A.,** 2008. Konjuge Linoleik Asitin Biyolojik Özellikleri ve Hayvansal Ürünlerde Miktarını Artırmaya Yönelik Bazı Çalışmalar, *Hayvansal Üretim*, **49**, 62-68, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootečni Bölümü, Erzurum.
- [43] **Benito, P., Nelson, G.J., Kelley, D.S., Bartolini, G., Schmidt, P.S., and Simon, V.,** 2001. The effects of conjugated linoleic acid on plasma lipoproteins and tissue fatty acid composition in humans. *Lipids*, **36**, 229-236.
- [44] **İnanç, N.,** 2006. Konjuge linoleik asit: obezitede etkileri, *Sağlık Bil. Derg.*, **5**, 37-41.
- [45] **Çelik L.,** 2008. Konjuge Linoleik Asidin Ruminatlarda Biyosentezi, Fizyoloji ve Lipid Metabolizması Üzerine Etkileri, *Hayvansal Üretim*, **47**, 1-7, Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootečni Bölümü, Adana.
- [46] **Mir, Z., Rushfelth, M.L., Mir, P.S., Paterson, L.J., and Weselake, R.J.,** 2000. Effect of dietary supplementation with either conjugated linoleic acid(cia) or linoleic acid rich oil on the cia content of lamb tissues. *Small Rumin. Res.* **36**, 25-31.
- [47] **Hayes, D.G., Bengtsson, Y.C., Van Alstine, J.M. and Setterwall F.,** 1998. Urea Complexation for the Rapid, Ecologically Responsible Fractionation of Fatty Acids from Seed Oil, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **75**, 1403-1409.
- [48] **Bist, S., Tao, B.Y., and Mohtar, S.A.,** 2007. Method for Preparation, Use and Separation of Fatty Acid Esters, *US Patent 0 251 141 A*.
- [49] **Hayes, D.G.,** 2006. Effect of Temperature Programming on the Performance of Urea Inclusion Compound-Based Free Fatty Acid Fractionation, *JAOCs*, **83**, 253-259.
- [50] **Hayes, D.G., Van Alstine, J.M. and Setterwall F.,** 2000. Urea-Based Fractionation of Seed Oil Samples Containing Fatty Acids and

Acylglycerols of Polyunsaturated and Hydroxy Fatty Acids, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **77**, 207-213.

- [51] **Carley, K., M., Kamneva, N., Y., Reminga, J.,** 2004. Response Surface Methodology 1, CASOS Technical Report, Carnegie Mellon University School of Computer Science.
- [52] **Myers, R. H. and Montgomery, D. C.,** 2002. *Response Surface Methodolgy Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons; Inc. New York.
- [53] **Kent, L.,** 2008. Çoklu doymamış Yağ Asitleri Eldesi: Tepki Yüzey Metodolojisi ile Optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54] **Koç, B., Ertekin, F., K.,** 2009. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir.
- [55] **Cornell, J. A.,** 1990. *How to Apply Response Surface Methodology*, Quality Press, Wisconsin, USA.
- [56] **Thompson, D.,** 1982. Response Surface Experimentation, *J Food Process Preservation*, **6**, 155-188.
- [57] **Baş D., Boyacı İ., H.,** 2007. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, *J Food Eng*, **78**, 836-845.
- [58] **Carley, K., M., Kamneva, N., Y., Reminga, J.,** 2004. Response Surface Methodology 1 CASOS Technical Report, Carnegie Mellon University School of Computer Science.
- [59] **Dağlı, R.,** 2005. Tripalmitinin Enzimatik Asidoliziyle Düşük Kalorili Yapılandırılmış Lipidlerin Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] **Collins, C. A. and Seeney, F. M.,** 1999. Statistical Experiment Design and Interpretation: an Introduction with Agricultural Examples, Wiley, Chichester.
- [61] **Vuchkov, I. N. and Boyadjieva, L. N.,** 2001. Quality Improvement with Design of Experiments: a Response Surface Approach, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [62] **Yang, T.S., and Liu, T.T.,** 2004. Optimization of production of conjugated linoleic acid from soybean oil. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 5079-5084.
- [63] **Ma, D.W.L., Wierzbicki, A.A., Field, C.J., and Clandinin, M.T.,** 1999. Preparation of conjugated linoleic acid from safflower oil, *JAOCs*, **76**, 729-730.
- [64] **Blasi, F., Cossignani, L., Bosi, A., Maurelli, S., D'Arco, G., Florini, D., Simonetti, M.S., and Daimani, P.,** 2008. Synthesis and structural analysis of structured TAGs with isomers in the sn-2-position, *JAOCs*, **85**, 613-619.
- [65] **Wu, M., Ding, H., Wang, S., and Xu, S.,** 2008. Optimizing Conditions for the Purification of Linoleic Acid from Sunflower Oil by Urea Complex Fractionation, *J Am Oil Chem Soc*, **85**, 677-684.

- [66] **Goli, S.A.H., Kadivar, M., Keramat, J., and Fazilati, M.,** 2008. Conjugated linoleic acid (CLA) production and lipase-catalyzed interesterification of purified CLA with canola oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 1-5.
- [67] **Kim, Y., J., Lee, K.,W., Lee, S., Kim, H., and Lee, H., J.,** 2003. The production of high-purity conjugated linoleic acid (CLA) Using two-step urea-inclusion crystallization and hydrophilic arginine-CLA Complex. *Journal of Food Science*, **68**, 1948-1951.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Nevin KAVUNCU

Doğum Yeri ve Tarihi : Bakırköy/İSTANBUL, 11.02.1985

Adres : Tuna Mah. 718. Sokak No:3/2 Esenler/İstanbul

Lisans Üniversite : Yıldız Teknik Üniversitesi