

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MISIR YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT ÜRETİMİNİN
OPTİMİZASYONU VE ÜRE FRAKSİYONLAMA YÖNTEMİ İLE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Saadet KARASAN

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MISIR YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT ÜRETİMİNİN
OPTİMİZASYONU VE ÜRE FRAKSİYONLAMA YÖNTEMİ İLE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Saadet KARASAN
506081018**

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

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Melek TÜTER (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet Tuncer ERCİYES (İTÜ)
Doç. Dr. Sevil YÜCEL (YTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Tez çalışmam esnasında, değerli katkılarıyla beni yönlendiren, bana yardımcı olan, bilgi ve birikimiyle beni aydınlatan, her türlü desteği ve emeği esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Melek Tüter'e, teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Güldem Üstün'e, teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca her zaman olduğu gibi bu çalışmam sırasında da yanımda olan, yaşadığım zorlukları paylaşarak bana destek olan aileme ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Haziran 2010

Saadet Karasan

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ixx
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Mısır Bitkisi ve Özellikleri.....	3
2.1.1 Dünya’da mısır üretimi	5
2.1.2 Türkiye’de mısır üretimi	7
2.2 Mısır Yağı	9
2.2.1 Mısır yağının üretimi.....	10
2.2.2 Mısır yağının yağ asiti bileşimi	12
2.3 Konjuge Linoleik Asit.....	13
2.3.1 Konjuge linoleik asit oluşumu.....	14
2.3.2 Konjuge linoleik asit kaynakları.....	15
2.3.3 Gıdaların KLA içeriğini etkileyen faktörler	18
2.3.4 KLA’nın sağlık üzerine etkileri.....	19
2.3.4.1 Anti-kanserojen etkisi.....	19
2.3.4.2 Kalp ve damar hastalıkları üzerine etkisi	20
2.3.4.3 Bağışıklık sistemine etkisi.....	21
2.3.4.4 Anti-diyabetik etkisi	21
2.3.4.5 Vücut kompozisyonuna etkisi	22
2.3.4.6 Diğer etkileri	23
2.4 Konjuge Linoleik Asit Üretimi ve Zenginleştirilmesi	24
2.4.1 Alkali izomerizasyon yöntemi ile KLA eldesi	25
2.4.2 Üre fraksiyonlama yöntemi	25
2.5 Literatürde Linoleik Asitten Alkali İzomerizasyon ile KLA Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	26
2.6 Tepki Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology).....	28
2.6.1 Merkezi bileşik deney tasarımları	29
2.6.2 Varyans analizi (ANOVA).....	32
2.6.3 Regresyon analizi	32
2.6.4 Kalanların toplamı.....	32
2.6.5 Korelasyon katsayısı.....	33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1 Kullanılan Hammaddeler	35
3.2 Çalışma Yöntemi.....	35
3.2.1 Kullanılan hammadde ve reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşiminin	

belirlenmesi	35
3.2.2 Mısır yağından serbest yağ asitlerinin elde edilmesi	36
3.2.3 Mısır yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu	37
3.2.4 Alkali izomerizasyon ürünlerinin analizi.....	37
3.2.5 Deneysel tasarımda kullanılacak değişkenlerin ve değişken seviye değerlerinin belirlenmesi ve reaksiyon koşullarının optimizasyonu	38
3.2.6 Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürünlerinin konjuge linoleik asitçe zenginleştirilmesi	38
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
4.1 Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Bileşimi	41
4.2 Tepki Yüzey Metodolojisi'nde Kullanılacak Değişken Seviye Değerlerinin Belirlenmesi	42
4.3 Tepki Yüzey Metodolojisi'ne göre Deneysel Tasarım ve Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu	50
4.4 Farklı Reaksiyon Koşullarının Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile KLA Eldesine Etkilerinin İstatiksel Açıdan Değerlendirilmesi.....	55
4.5 Tepki-Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması.....	59
4.6 Üre Fraksiyonlama Yöntemi ile İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asitçe Zenginleştirilmesi	64
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ	83

KISALTMALAR

ANOVA	: Varyans Analizi
GC	: Gaz Kromatografisi
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
KLA	: Konjuge Linoleik Asit
LA	: Linoleik Asit
LDL	: Düşük Dansiteli Lipoprotein
MBDT	: Merkezi Bileşik Deney Tasarımları
MY	: Mısır Yağı
MYYA	: Mısır Yağı Yağ Asiti
TG	: Trigliserid
T-KOL	: Plazma Toplam Kolesterol
TYM	: Tepki Yüzey Metodolojisi
YMMBDT	: Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarım

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Mısır Tanesinin Ortalama Kimyasal Bileşimi.....	5
Çizelge 2.2	: Yıllara Göre Dünya Ülkelerindeki Mısır Üretim Miktarları	6
Çizelge 2.3	: Türkiye’de Yıllara göre Mısır Tüketim Miktarı.....	8
Çizelge 2.4	: Mısır Rüşeyminin Kimyasal Bileşimi.....	9
Çizelge 2.5	: Türkiye’de Yıllara Bağlı Rafine Mısır Yağı Tüketim Miktarları.	10
Çizelge 2.6	: Mısır Yağı Yağ Asiti Bileşimi.	12
Çizelge 2.7	: Bazı Gıdaların KLA Miktarları.	16
Çizelge 2.8	: Bazı Bitkisel Yağların İçerdiği KLA Değerleri.	17
Çizelge 2.9	: Üç Faktörlü Sistem için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımı.	31
Çizelge 3.1	: Gaz Kromatografik Analiz Koşulları.	36
Çizelge 4.1	: Mısır Yağı Yağ Asitleri Bileşimi	41
Çizelge 4.2	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 120°C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimlerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH Konsantrasyonu, 5M).	42
Çizelge 4.3	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 140°C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimlerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH Konsantrasyonu, 5M).	44
Çizelge 4.4	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 160°C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimlerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH Konsantrasyonu, 5M).	46
Çizelge 4.5	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimlerinin Katalizör Konsantrasyonu ile Değişimi (Sıcaklık, 140°C; Süre, 4 saat).....	49
Çizelge 4.6	: Yüzey Merkezli Küp Tasarımında Kullanılan Bağımsız Değişkenler ve Bu Değişkenler için Kodlanan Seviyeler.	51
Çizelge 4.7	: Yüzey Merkezli Küp Deney Tasarımındaki Deney Tasarım Noktaları	52
Çizelge 4.8	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerinin Yağ Asitleri Bileşimleri (Konsantrasyon, 3M), (Deney No: 1-4 Sonuçları).....	53
Çizelge 4.9	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerinin Yağ Asitleri Bileşimleri (Konsantrasyon, 5M), (Deney No: 5-8 Sonuçları).....	53
Çizelge 4.10	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerinin Yağ Asitleri Bileşimleri (Süre, 3 saat), (Deney No: 9-12 Sonuçları).....	54
Çizelge 4.11	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerinin Yağ Asitleri Bileşimleri (KOH Konsantrasyonu, 4M; Sıcaklık, 130°C), (Deney No: 13-17 Sonuçları).....	54
Çizelge 4.12	: Yüzey Merkezli Küp Tasarımına göre Yürütülmüş Alkali İzomerizasyon Reaksiyonlarından Elde Edilen Tepki Değerleri.....	55

Çizelge 4.13	: Bağımsız Değişkenler ile Bağımlı Değişkenler Arasındaki İlişkiye Bağlı Olarak Lineer ve Kuadratik Modellerde Etkilerin Tahminleri ve Katsayıları.....	56
Çizelge 4.14	: Varyans Analizi Sonuçları.....	57
Çizelge 4.15	: Bağımsız Değişkenlerin Kritik Değerleri.	59
Çizelge 4.16	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Optimum Koşullarda Gerçekleşen Alkali İzomerizasyonu ile Elde Edilen Ürün Bileşimi (Reaksiyon Sıcaklığı, 143°C; Reaksiyon Süresi, 2 saat; KOH Konsantrasyonu, 4,85 M)..	64
Çizelge 4.17.a	: Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Yağ Asiti Bileşimlerinin Yağ Asitleri:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol Oranı 1:7; Süre, 2 saat). ...	65
Çizelge 4.17.b	: Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Yağ Asiti Bileşimlerinin Yağ Asitleri:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol Oranı 1:7; Süre, 2 saat). ...	66
Çizelge 4.18.a	: Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Yağ Asiti Miktarı, Ekstrat Verimi ve % KLA Kazanımı (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol Oranı 1:7; Süre, 2 saat).	67
Çizelge 4.18.b	: Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Yağ Asiti Miktarı, Rafinat Verimi ve % KLA Kazanımı (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol Oranı 1:7; Süre, 2 saat).	68
Çizelge 4.19.a	: Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Yağ Asiti Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ Asiti:Üre Oranı 1:2,25; Süre, 2 saat..	70
Çizelge 4.19.b	: Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Yağ Asiti Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ Asiti:Üre Oranı 1:2,25; Süre, 2 saat).	71
Çizelge 4.20.a	: Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Yağ Asiti Miktarı, Ekstrat Verimi ve % KLA Kazanımı (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre Oranı 1:2,25; Süre, 2 saat).	72
Çizelge 4.20.b	: Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Yağ Asiti Miktarı, Rafinat Verimi ve % KLA Kazanımı (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre Oranı 1:2,25; Süre, 2 saat).	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: (a) Yeni Koçan Oluşturmuş Bir Mısır Bitkisi ile (b) Olgunlaşmasını Tamamlamış Bir Mısır Koçanı.	4
Şekil 2.2	: Dünya Mısır Ekim Alanının, Veriminin ve Üretiminin Gelişmiş ve Gelişmekte Olan Ülkelerdeki Artış (%) Oranları.	7
Şekil 2.3	: Linoleik Asit ve Konjuge Linoleik Asit İzomerlerinin Kimyasal Yapıları.	13
Şekil 2.4	: 18 Karbonlu Doymamış Yağ Asitlerinin Rumende Biyohidrojenasyonu.	15
Şekil 2.5	: Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Değişkenli Bir Sistem için Deney Noktaları Örneği.	30
Şekil 2.6	: Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Değişkenli Bir Sistem için Deney Noktaları Örneği.	30
Şekil 4.1	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 120 °C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH, 5M)	43
Şekil 4.2	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 140 °C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH, 5M)	45
Şekil 4.3	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 160 °C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH, 5M)	47
Şekil 4.4	: Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 120, 140 ve 160 °C’lerde Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Sıcaklığa Bağlı Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH, 5M)	47
Şekil 4.5	: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin katalizör konsantrasyonu ile değişimi (Sıcaklık, 140°C; Reaksiyon Süresi, 4 saat)	50
Şekil 4.6	: Gözlenen Değerlere Karşılık Tahmin Edilen Değerler Arasındaki İlişki.	58
Şekil 4.7.a	: Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve KOH Konsantrasyonu ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği ...	60
Şekil 4.7.b	: Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve KOH Konsantrasyonu ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği ...	60
Şekil 4.8.a	: Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), KOH Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği ...	61
Şekil 4.8.b	: Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), KOH Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği ...	62
Şekil 4.9.a	: Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği ...	63

Şekil 4.9.b :	Ürünün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği	63
Şekil 4.10 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Yağ Asiti Bileşimlerinin Yağ Asiti:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol, 1:7; Süre, 2 saat) ...	67
Şekil 4.11 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Verimlerinin Yağ Asiti:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol, 1:7; Süre, 2 saat) ...	68
Şekil 4.12 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların % KLA Kazanımlarının Yağ Asiti:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol, 1:7; Süre, 2 saat) ...	69
Şekil 4.13 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Yağ Asiti Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre, 1:2,25; Süre, 2 saat) ...	72
Şekil 4.14 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Verimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre, 1:2,25; Süre, 2 saat) ...	73
Şekil 4.15 :	Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların KLA Kazanımlarının Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre, 1:2,25; Süre, 2 saat) ...	74

MISIR YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE ÜRE FRAKSİYONLAMA YÖNTEMİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son yıllarda bazı besinlerin doğal yollardan hastalıkların önlenmesi ve tedavisindeki etkinliğinin bilimsel olarak ortaya konulması, sağlığımızın korunmasında beslenme desteğinin önemini artırmıştır. Ancak, beslenmede tüketilen gıdaların çeşit ve miktarları çok önemlidir. Bu nedenle, besleyici özellikleri dışında vücudumuza fizyolojik yararlar sağlayan fonksiyonel besinler ve doğal sağlık ürünleri daha fazla tüketilmeye başlanmıştır.

Mısır yağı; doymuş yağ oranı düşük, linoleik asitçe zengin ve insan sağlığı üzerine pek çok olumlu etkileri olan bir bitkisel yağ çeşididir. Özellikle son yıllarda bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında talebi hızla artan yağ mısır yağıdır.

Gıda ürünlerinde kullanılan fonksiyonel bileşiklerden biri de, son yıllarda büyük ilgi gören ve özellikle ruminant hayvanlardan elde edilen ürünlerde bulunan KLA'dır. KLA, bir omega-6 esansiyel yağ asidi olan linoleik asidin geometrik ve pozisyonel izomerlerinin ya da formlarının karışımını tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Yapılan çalışmalar sonucunda KLA'nın vücut yağını azaltıcı, immüniteyi artırıcı, antikanserojen, antidiyabetik ve vücut kompozisyonunu pozitif etkileyici özellikleri gibi insan sağlığı üzerine faydaları olduğu bildirilmiştir.

Bu çalışmada, mısır yağından alkali izomerizasyon reaksiyonu ile gıda ve farmasötik amaçlar için uygun KLA'ca zengin ürün elde edilmesi ve Tepki Yüzey Metodolojisi ile reaksiyon koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu optimum reaksiyon koşullarında elde edilen izomerizasyon ürünü üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA'ca zenginleştirilmiştir.

Üç değişkenli ve üç seviyeli Yüzey Merkezli Küp Deney Tasarımı kullanılarak yürütülmüş deneyler sonucunda, optimum reaksiyon koşulları reaksiyon sıcaklığı 143°C, katalizör konsantrasyonu 4,85 M ve reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda %42,3 oranında KLA içeren izomerizasyon ürünü elde edilmiş ve linoleik asitin KLA'ya dönüşüm oranı %77 olarak bulunmuştur. Elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile zenginleştirilmesi sonucunda ise, en fazla dönüşümün yağ asidi:üre oranının 1:2,25 ve üre:etanol oranının 1:7 oranında olduğu koşulda gerçekleştiği görülmüştür. Bu şartlarda yürütülen çalışmalar ile gıda ve farmasötik amaçlar için uygun %62,5 KLA içeren ürün elde edilmiştir.

OPTIMIZATION OF PRODUCTION OF CONJUGATED LINOLEIC ACID FROM CORN OIL AND ENRICHMENT BY UREA FRACTIONATION METHOD

SUMMARY

The recent studies and foundations have shown that awareness of healthy nutrition is increased, since the consumption of some foodstuffs prevents people from illness naturally and treats some diseases. However, 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 foodstuff.

Corn oil is a kind of vegetable oils which includes low saturated fat and high linoleic acid ratio and has many important health benefits. Especially in the recent years, the fastest growing demand for oil is corn oil between vegetable oil sources.

One of the functional foodstuffs is conjugated linoleic acid (CLA) which has more attention recently and the major source of CLA are meat and dairy products from ruminant animals. CLA refers to a general class of positional and geometric conjugated isomers of the omega-6 essential fatty acid, linoleic acid. An array of purported beneficial effects of CLA on human health, such as reduced body fat, enhanced immunity, anticancer, antidiabetic and positive effects on body composition have been reported.

In this study, production of CLA suitable for food and pharmaceutical purposes, by alcali isomerization reaction from corn oil and optimization of reaction conditions applying to Response Surface Methodology is aimed. Then, studied on enrichment of isomerization product gained at the optimum reaction conditions using urea fraction method.

According all the experimental results, which are occurred by Face Centered Cube Experimental Design for optimization, the optimum reaction conditions are found as reaction temperature of 143°C, amount of catalyst of 4,85 M and reaction time of 2 hours. In these optimum conditions, isomerization product is gained with 42,3% content and the conversion of linoleic acid to CLA is found as 77% ratio. In the result of enrichment of izomerization product which is obtained at the optimum reaction conditions, by urea fractionation method, optimal conditions were determined as urea:fatty acid ratio of 1:2,25 and ethanol:urea ratio of 1:7. The experiments in these conditions result in the product of 62,5% CLA content that is obtained for food and pharmaceutical purposes.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son 15 yılda bilim ve teknolojinin gelişmesine bağlı olarak yapılan çalışmalarla, dengeli beslenmenin insan sağlığı üzerindeki önemi vurgulanmıştır. Elde edilen bulgular, insanların daha sağlıklı bir yaşama sahip olmalarında tüketilen gıdaların çeşit ve miktarlarının çok önemli olduğunu göstermiştir. Bu gelişmeler, toplumun bilinçlenmesini sağlayarak, gıda maddelerine olan ilgiyi farklı bir şekilde yönlendirmiş ve insan sağlığı üzerine olumlu etkileri bulunan alternatif gıda maddelerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Yağlar, insan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan ve sağlık açısından son derece faydalı gıda maddelerindendir. Özellikle bitkisel yağlar, düşük oranda doymuş yağ içermekle birlikte, yüksek besin değerine sahiptirler. Ayrıca, hücre yapısı için gerekli olan serbest yağ asitlerini içermeleri ve insan vücudunda A,D,E,K gibi yağda eriyen vitaminlerin emilimini sağlamaları gibi özellikleriyle insan sağlığına önemli oranda katkıda bulunmaktadır. Mısır yağı; bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında tüketimi ayçiçeği ve kanola yağından sonra üçüncü sırada olan, doymuş yağ oranı düşük ve linoleik asit içeriği yüksek olan bir yağ olarak tanımlanmaktadır.

Konjuge linoleik asit (KLA), esansiyel bir omega-6 yağ asidi olan linoleik asitin konjuge olmuş çok sayıdaki pozisyonel ve geometrik izomerlerinin karışımı için kullanılan ortak bir terimdir ve alternatif gıda içeriklerinden birini oluşturmaktadır. KLA, birçok gıdada doğal olarak sınırlı miktarlarda bulunmakla birlikte insan vücudunda sentezlenememektedir. Genellikle geniş getiren hayvanların etlerinde ve bu hayvanların süt, tereyağı gibi ürünlerinde bol miktarda bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar KLA'nın kanser, kalp-damar hastalıkları, şeker hastalığı, immün sistem, kemik mineralizasyonu ve vücut kompozisyonu üzerine olan çok önemli pozitif etkileri olduğunu göstermektedir. İnsan sağlığı üzerindeki olumlu etkilerinden dolayı, KLA'nın ticari olarak üretimine olan ilgi artmaktadır. Linoleik asitin alkali izomerizasyonu ile KLA eldesi, basit ve ekonomik olması nedeniyle en sık rastlanan üretim yöntemidir.

Literatürde çeşitli bitkisel yağlardan elde edilen linoleik asitten alkali izomerizasyon yöntemi ile KLA üretimi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak mısır yağından alkali izomerizasyon ile KLA üretimine ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada, yüksek linoleik ve düşük linolenik asit içeriğine sahip olması nedeniyle mısır yağı kullanılarak; mısır yağı yağ asitlerinden alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesi, Tepki Yüzey Metodolojisi ile reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesi ve belirlenen optimum koşullarda üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA içeriği zenginleştirilmiş ürün elde edilmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Mısır Bitkisi ve Özellikleri

Mısır (*Zea mays*); tropik, subtropik ve ılıman iklim kuşaklarına özgü, Antartika haricinde hemen hemen dünyanın her yerinde, deniz seviyesinden rakımı 4000 m'ye kadar olan çok nemli bölgelerde yetişen, tek yıllık kısa gün bitkisidir [1]. Orijini ve gen merkezi Amerika kıtası olan mısır bitkisi, Dünya'da ve Türkiye'de bitkisel kökenli proteinlerin yeterli ve ekonomik üretimi için büyük önem taşımaktadır [2].

Mısır bitkisi, 4 cm çapa erişen sert ve dik bir gövde ile 10-30 cm aralıklı boğumlardan oluşmaktadır. 2-3 metreye kadar ulaşabilen gövde üzerinde, yeşil renkli, üstü paralel çizgiler şeklinde damarlı, şerit biçimli ve sivri uçlu uzun yapraklar bulunmaktadır. Erkek çiçekler bitkinin üst ucunda salkım başak biçiminde, dişi çiçekler ise koltuğundan çıkan ve olgunlaştığında 25 cm uzunluğa erişen koçanlar üzerinde yer almaktadır. Dişi çiçeklerin yaz mevsiminde olgunlaşmasıyla meydana gelen mısır taneleri, kalın bir sap olan bu koçanlar üzerinde düzgün sıralar halinde dizilmiştir [3]. Yeni koçan oluşturmuş bir mısır bitkisi ile olgunlaşmasını tamamlamış bir mısır koçanı Şekil 2.1'de görülmektedir.

Mısır bitkisinin yetiştirme süresi 70-150 gün arasında değişmektedir. Genel olarak sıcak ve nemli bölgelerde yetişen mısır bitkisi, çok çeşitli olduğundan geniş bir yetiştirme sahasına sahiptir [4]. Mısırdaki iyi bir çimlenme ve çıkış için, toprak sıcaklığının 10-12°C olması gerekmektedir. Bu sıcaklıkların altındaki topraklarda yapılan ekimlerde, çimlenme ve toprak yüzeyine çıkışlar risk taşıdığından, böyle durumlarda tohumun çimlenmeden çürümesi de söz konusu olabilmektedir [1].



(a)



(b)

Şekil 2.1 : (a) Yeni Koçan Oluşturmuş Bir Mısır Bitkisi ile (b) Olgunlaşmasını Tamamlamış Bir Mısır Koçanı [1]

Mısır bitkisi; verimli, derin, drenajı ve havalanması iyi, tuzluluk problemi olmayan, asitlik yönünden nötr (pH 6-7) olan hemen hemen her çeşit toprakta yetişmektedir. Ayrıca mısır yetiştirilecek toprakların azot ve fosfor bakımından zengin olması gerekmektedir. Mısır bitkisinden istenilen verimi sağlayabilmek için aynı tarla üst üste ekilmemeli ve özellikle azotlu gübre kullanılmalıdır [5].

Mısır bitkisinin yetiştirme sürelerinin belirli dönemlerinde mutlak suretle su ihtiyacı karşılanmalıdır. Bu ihtiyaç yağmurla karşılanabilir; ancak az yağmur alan yerlerde kritik dönemlerde sulama yapılması gerekmektedir. Bunlar; fide dönemi, tepe püskülü öncesi, koçan püskülü çıkarma ve tane dolum (koçan dolum) dönemleridir. En kritik dönem, tepe püskülü çıkışının hemen öncesi ile koçan püskülü çıkarma arasında geçen 10 günlük bir periyottur. Yeterli sulama yapılmadığında verimde düşüş gözlenmektedir [1].

Mısır tanesi kimyasal olarak; nişasta, protein, yağ, şeker, kül ve ayrıca pentozanlar ile bazı vitaminlerden oluşmaktadır. Mısır tanesinin kimyasal bileşimi Çizelge 2.1’de verilmiştir. Olgunlaşmış bir mısır tanesi anatomik olarak; kabuk (%6), endosperm (%81), embriyo (%12) ve sapçık (%1) kısımlarından meydana gelmektedir [6]. Yağ tipi mısır tanelerinde embriyo küçüktür. Tanedeki protein oranının yaklaşık 3/4’ü de embriyoda bulunmaktadır. Nişastanın neredeyse tamamı endospermde, vitaminler ise genellikle endospermin aleuron tabakasında yer almaktadır [4].

Çizelge 2.1 : Mısır Tanesinin Ortalama Kimyasal Bileşimi [4]

Bileşikler	% Ortalama	Olması Gereken Sınırlar
Kuru Madde	8,9	8,7-9,1
Nişasta	72	64-78
Protein	10	9,3-10,7
Yağ	4,4	4,0-4,8
Selüloz	2,2	2,1-2,3
Kül	1,3	0,9-1,5

Mısır bitkisinin tanesi ve otsu gövdesinden yararlanılmaktadır. Taneleri, ekmek yapımı ya da çerezlik olarak insan beslenmesinde doğrudan kullanıldığı gibi; yemeklik sıvı yağ, nişasta, glikoz ve yem sanayi ile patlayıcı ve tekstil sanayide de değerlendirilmektedir. Otsu gövdesi ise hayvan yemi olarak tüketilmektedir. Dünya mısır üretiminin yaklaşık %60'ı hayvan yeminde, %40'ı ise gıda ve diğer sanayi kollarında kullanılmaktadır [5,6]. Ancak gelişmiş ülkelerde ise hayvan yeminde kullanılan mısırın oranı %90'lara kadar yükselmektedir [4].

2.1.1 Dünya’da mısır üretimi

Dünya tarım ürünleri içerisinde önemli yere sahip olan tahılların en önemlileri buğday, pirinç ve mısırdır. Tahıl ekim alanları içerisinde en büyük paya sahip olan ürün buğdaydır. Buğdayı sırası ile pirinç ve mısır takip etmektedir. Üretim miktarı açısından incelendiğinde ise mısır, tahıl ürünleri içerisinde %30'luk payı ile ilk sırada yer almaktadır [7]. İnsan gıdası ve hayvan yemi olarak değerlendirilen mısır; bunun yanında endüstride nişasta, şurup, şeker, bira ve alkol yapımında da kullanılmaktadır [8].

Mısır bitkisinin ana vatanı hakkında kesin bir bilgi olmamasına rağmen, birçok kaynakta bu bitkinin anayurdunun Amerika kıtası olduğu belirtilmektedir. Mısırın dünyaya yayılması ise bu kıtanın keşfinden sonra olmuştur. Ülkemize ise ilk olarak 1600 yılında Kuzey Afrika yoluyla, Mısır ve Suriye üzerinden getirildiği belirtilmektedir [5].

Dünya'da mısır yetiştiren ülkeler arasında A.B.D. ilk sırada gelmektedir. Çin ve Brezilya, ikinci ve üçüncü sırada yer almaktadır; ayrıca AB ülkeleri de mısır üretiminde önemli paya sahiptir. Dünya mısır üretiminin hemen hemen yarısı, yıllara göre değişmekle birlikte Amerika kıtasından sağlanmaktadır [1]. Bazı ülkelerin yıllara göre mısır üretim miktarları Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

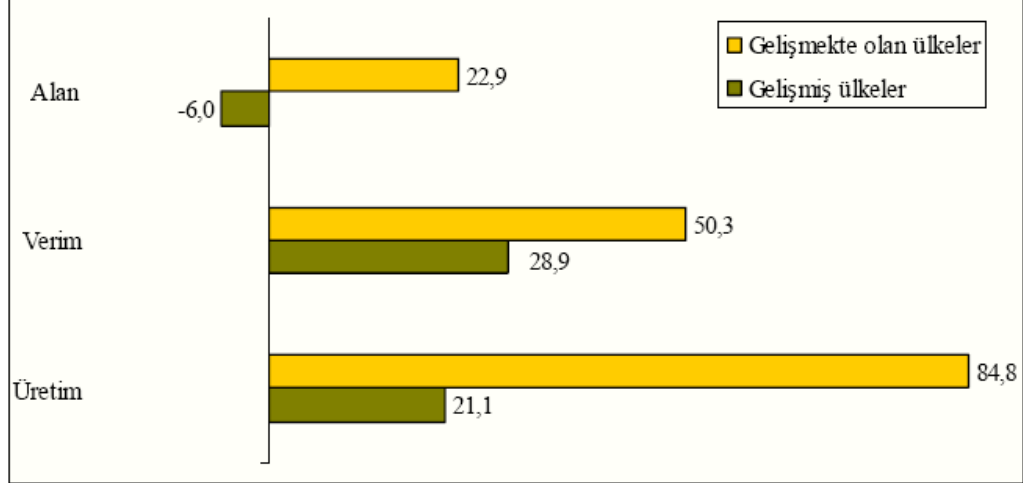
Çizelge 2.2 : Yıllara Göre Dünya Ülkelerindeki Mısır Üretim Miktarları [9]

Ülkeler	2005	2006	2007	2008
	Milyon ton	Milyon ton	Milyon ton	Milyon ton
ABD	282,3	267,5	331,2	307,4
Çin	139,5	151,7	152,4	166,0
Brezilya	19,3	42,7	52,1	59,0
Meksika	20,5	21,9	23,5	24,3
Arjantin	20,4	14,4	21,8	22,0
Hindistan	14,7	15,1	19,0	19,3
Fransa	13,7	12,8	14,4	15,8
Endonezya	12,5	11,6	13,3	16,3
Kanada	9,3	9,0	11,6	10,6
İtalya	10,4	9,7	9,8	9,5
Diğer	171,3	149,9	139,0	172,5
Toplam	713,9	706,3	788,1	822,7

2008 yılı itibariyle yapılan istatistik sonuçlarına göre mısır bitkisi, Dünya’da yaklaşık 161 milyon hektar ekim alanına sahiptir. 2001-2003 dönemi ortalamalarına göre 140 hektar olan bu değer, 2008 yılına kadar %15 artış göstermiştir. Buna bağlı olarak 2001-2003 yıllarında 618 milyon ton mısır üretilirken, 2008 yılında üretilen miktar 823 milyon tona kadar ulaşmıştır [7,9].

Üretim miktarının farklılık göstermesi ekim alanı ve verime bağlı olarak her ülkede değişiklik göstermektedir. Verimde teknolojik gelişmeye bağlı olarak modern tarım

tekniklerinin yaygınlaşmasına bağlı olarak, gelişmekte olan ülkelerdeki artış (%50) gelişmiş ülkelerdekenden (%29) daha fazladır. Ekim alanları ise gelişmiş ülkelerde %6 oranında azalırken, gelişmekte olan ülkelerde %23 oranında artış göstermektedir. Ancak, ekim alanlarındaki bu azalmaya karşın yüksek verime sahip olan gelişmiş ülkeler halen toplam üretimin %54'ünü sağlamaktadır [7,9].



Şekil 2.2 : Dünya Mısır Ekim Alanının, Veriminin ve Üretiminin Gelişmiş ve Gelişmekte Olan Ülkelerdeki Artış (%) Oranları [7]

Dünya'da yetiştirilen mısır çeşitleri; at dişi mısır, sert mısır, cin mısır, şeker mısır, kavuzlu mısır, unlu mısır ve mumlu mısır olmak üzere başlıca 7 grupta incelenmektedir. Bunlardan en çok yetiştirilenler at dişi mısır ve sert mısırdır. Cin mısır ve şeker mısır çeşitleri ise genellikle çerezlik olarak tüketilmektedir. Diğer mısır çeşitleri fazla ekonomik değere sahip değildir [5].

2.1.2 Türkiye’de mısır üretimi

Mısır, ülkemizde tahıllardan buğday ve arpadan sonra en geniş ekim alanına sahip olmakla birlikte, ana ürün ve ikinci ürün olarak başarıyla üretilmektedir. Türkiye’de mısır üretimi, 1950’li yıllarda ağırlıklı olarak Karadeniz ve Marmara bölgelerinde yapılırken, 1980’li yıllardan sonra Akdeniz ve Ege bölgelerine kaymış, üretimde belirgin artışlar görülmüştür [6]. Devletin “Ülkesel Mısır Araştırma ve Eğitim Projesi” ile “İkinci Ürün Teşvik Projesi” gibi projelerle mısır üretimini teşvik etmesi, üreticilerin modern mısır üretim tekniklerini uygulamaya koyması, hibrit tohum kullanımının yaygınlaştırılması, sulanan alanlardaki artış ve belli düzeylerde gübre kullanımının sağlanması, mısır üretimindeki bu artışın başlıca sebeplerini

oluşturmaktadır. Özellikle, Çukurova bölgesinde mısır üretiminin yaygınlaştırılması ile birlikte, Türkiye mısır üretiminde gözle görülür bir artış gerçekleşmiştir [7].

Türkiye'de 2002 yılı istatistiklerine göre mısır ekim alanı 575 bin hektar, üretimi 2,2 milyon ton ve ortalama verimi dekara 382 kg gelmektedir [4]. 2008 yılında tespit edilen değerlere bakıldığında, mısır ekim alanının 594 hektara, üretimin ise 4,3 tona yükseldiği görülmüştür. Yine mısır veriminde de %70 oranında bir artış belirlenmiştir [9]. Aynı zamanda Türkiye, 2002 yılında toplam mısır üretiminde diğer ülkeler arasında 25. sırada yer alırken, 2008 yılı istatistikleri incelendiğinde 3,5 milyon ton mısır üretimiyle 12. sıraya yükselmiştir [4, 9].

Ülkemizde mısırın; insan yiyeceği, yem sanayinde katkı maddesi, nişasta-glikoz sanayi hammadde ve tohumlukta kullanımı ile ihtiyacı göz önünde bulundurulduğunda tüketimde artış gerçekleşmektedir. Türkiye tahmini mısır tüketim miktarları Çizelge 2.3'te gösterildiği gibidir [4]. Ancak, yurdumuzda 2002 yılında mısır üretimi 2,2 milyon ton olduğundan, Çizelge 2.3'teki verilere göre yaklaşık 1 milyon tonun üzerinde mısır açığı bulunmaktadır.

Çizelge 2.3 : Türkiye’de Yıllara göre Mısır Tüketim Miktarı [4]

Yıllar	Tüketim Miktarı (ton)
1997	2.716.000
2000	3.069.340
2005	3.472.680
2010	3.928.910

Ülkemizde üretilen mısır çeşitleri; at dişi mısır, sert mısır, cin mısır ve şeker mısırdır. Türkiye’deki mısır çeşidinin %80’ine yakını sert mısır oluşturmaktadır. Sert mısır genellikle Karadeniz bölgesinde ekim alanına sahiptir. Bu bölgelerde ekmek yapımında da kullanılmaktadır. Bunun yanında özellikle Samsun, Sakarya az miktarda Antalya ve Kocaeli illerinde at dişi mısır yetiştirilmektedir. Bu türün verimi, iyi toprak şartlarında daha yüksektir. Cin mısır ile şeker mısır da ülke genelinde çeşitli yerlerde üretilmekte ve çerezlik olarak tüketilmektedir [5,8].

2.2 Mısır Yağı

Temel besin maddelerinden olan yağlar, insan organizması için gerekli olan ve insanların yaşamsal faaliyetlerinin sürdürülebilmesinde beslenme zinciri içerisinde mutlaka yer alması gereken ana besin maddelerindendir [10]. Yağlar, protein ve karbonhidratlardan daha fazla enerji değerine sahiptir. Özellikle bitkisel yağlar, yüksek besin değerine sahiptir. 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 insan sağlığına önemli oranda katkıda bulunmaktadır [11].

Mısır yağı, Graminae familyasından Zea mays mısır tanelerinin rüşeyminden, ezicilerle ve çözücü ekstraksiyonu elde edilen bitkisel bir yağdır [10]. Mısır tohumu sadece %5 yağ içermektedir, bu nedenle mısır yağı doğrudan mısır tohumundan üretilmemektedir. Bunun yerine, bir takım tekniklerle taneden ayrılan mısır rüşeymi tercih edilmektedir. Rüşeym, tahılın yeni bir başka bitki oluşturmak üzere çimlenebilir yeteneğe sahip olan embriyosunu oluşturmaktadır [12]. Çizelge 2.4'te görüldüğü gibi, mısır rüşeymi %17 yağ, %12 de protein içeriğine sahiptir [10].

Çizelge 2.4 : Mısır Rüşeyminin Kimyasal Bileşimi [10]

Rüşeym İçeriği	Bileşim (%)
Yağ	17,0
Protein	12,0
Su	11,9
Azotsuz Ekstrat	48,8
Ham Lifler	5,5
Kül	5,0

Mısır yağı tüketimi toplam sıvıyağ pazarı içinde yaklaşık %12-14'lük pay ile ayçiçeği ve zeytinyağından sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Özellikle son yıllarda bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında talebi en hızlı artan yağ da mısır yağıdır [10]. Bunun sebepleri arasında; mısır yağının sağlıklı olması ve aromatik bileşenlerinden dolayı oluşan farklı tadının tüketiciler tarafından beğeniyle karşılanması gelmektedir.

Ayrıca mısır yağı; doymuş yağ oranı düşük, linoleik asit içeriği yüksek, linolenik asit içeriği çok düşük ve yüksek oksidatif stabiliteye sahip bir yağ olarak tanımlanmaktadır. Pazar payı artan mısır yağı tüketiminin %80'i kentsel nüfus tarafından gerçekleştirilmektedir. Marmara Bölgesi, %50'lik payı ile tüketim liderliğini elinde bulundurmaktadır [13]. Türkiye'de tüketilen yemeklik sıvı yağlar arasında mısır yağı, ayçiçeği ve kanola yağından sonra tercih edilen üçüncü sıvı yağ türüdür [14]. Ülkemizde yıllara göre değişen rafine mısır yağı tüketim miktarları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 : Türkiye'de Yıllara Bağlı Rafine Mısır Yağı Tüketim Miktarları [14]

Yıl	Miktar (milyon ton)
1998	62
1999	56
2000	84
2002	90
2002	108
2003	71
2004	102
2005	134
2006	133
2007	120
2008	91

2.2.1 Mısır yağının üretimi

Genel olarak bitkisel yağlar, yağlı tohumların ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Mısır yağının üretiminde ekstraksiyon prosesinde asitlik, bulanıklık gibi problemler çıkmaktadır. Bu yüzden önce mısır rüşeyminin ekstraksiyonu ile ham yağ elde edilmekte, daha sonra ham yağın rafinasyonu yapılarak ticari olarak kullanılan mısır yağı üretilmektedir [12].

Rüşeymin taneden ayrılmasında, ıslak ve kuru tekniklerden yararlanılmaktadır. Islak degerminasyon olarakta adlandırılan yöntemde, taneler öncelikle 40-45°C’de 2 gün boyunca ön ısıtma işlemine tabi tutulmaktadır. Sonra dezenfektan olarak %0,2 SO₂ içeren suda bekletilmektedir. Kuru degerminasyonda ise tanelerin su içeriğini arttırmak için nemlendirme işlemi yapılmaktadır. Her iki yöntemde de tanelerin yumuşamasından sonra rüşeym özel makinelerden geçirilerek tanelerden ayrılmaktadır [15]. Islak teknikle yapılan ayırmadan %11,24 (kg/kg) rüşeym, kuru teknikten ise %4,9 (kg/kg) rüşeym elde edilmektedir. Islak teknikten elde edilen rüşeym %20-25 yağ içeriğine sahipken, kuru teknikte %48-52 civarına kadar yağ meydana gelebilmektedir. Dolayısıyla mısır yağı üretiminde ıslak teknik daha çok kullanılmaktadır [16].

Ayrılan rüşeymler öğütme makinelerinde ezildikten sonra hekzanla ekstraksiyona gönderilmektedir. Ekstraksiyon, yağlı küspenin solventle muamele edilerek, içerdiği yağın hemen hemen tamamının alındığı işlemdir [13]. Böylece, rüşeymdeki yağın büyük bir kısmı çözücüye geçmekte ve daha sonra vakum altında hekzan uçurularak, %6-11 oranında ham yağ elde edilmektedir. Ezme makinelerinden ayrılan küspenin yağ oranı ise %1-2 civarındadır Ayrıca yüksek protein içeriğine sahip olmasından dolayı hayvan yemi olarak kullanılmaktadır [12,16].

Ham yağların rafinasyon işlemi kimyasal rafinasyon ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır. Kimyasal rafinasyonda yapışkan maddelerin giderilmesi (degumming), asitliğin giderilmesi (nötralizasyon), renk açma ve koku giderme (deodorizasyon) kademeleri yer almaktadır. Degumming işlemiyle ham yağdaki fosfatidler uzaklaştırılmaktadır. Nötralizasyon işleminde sodyum hidroksit ile muamele edilen ham yağ içindeki serbest yağ asitlerinin sabun şeklinde yağdan ayrılması sağlanmaktadır. Renk açma aşamasında yağ, ağartma toprağı adı verilen aktif kil veya aktif kömürle vakum altında (80-100°C) tutularak, toprak tarafından renk maddelerinin absorbe edilmesi sağlanmaktadır. Fiziksel rafinasyonun birinci kademesini yapışkanlığın giderilmesi, ikinci kademesini renk açma işlemi oluşturmakta, son kademedede ise nötralizasyon ve deodorizasyon işlemleri tek kademedede ve düşük basınç, yüksek sıcaklıkta (200°C) vakum altında su buharı destilasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Böylece koku veren maddeler ayrılmakta ve kokusu ile lezzeti nötr olan yağ elde edilmektedir. Rafinasyon prosesi esnasında ayrıca, bulanıklığa neden olan doymuş trigliseridlerin yağdan uzaklaştırılması için

vinterizasyon işlemi uygulanmaktadır. Böylece yağın 5-10°C’de bile berrak bir halde kalması sağlanmaktadır [12,13,16].

2.2.2 Mısır yağının yağ asiti bileşimi

Mısır yağının yağ asiti kompozisyonu, tohum çeşidine, iklim koşullarına ve yetiştirme sezonuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Soğuk bölgelerde, Birleşmiş Milletler’de üretilen mısır yağının, %59,8 oranında linoleik asit içeriği ile, en yüksek çoklu doymamış yağ asidine sahip olduğu bilinmektedir [12]. Mısır yağı, %19-49 arasında değişen oleik asit, %34-62 arasında değişen linoleik asit içeriği ile oleik-linoleik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Başlıca doymuş yağ asiti ise yaklaşık %10 ile palmitik asittir. Mısır yağı yağ asiti kompozisyonu değişimi Çizelge 2.6’da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6 : Mısır Yağı Yağ Asiti Bileşimi [10,12]

Yağ Asiti	Bileşim (%)
Palmitik asit (16:0)	8,0-12,0
Stearik asit (18:0)	2,0-5,0
Oleik asit (18:1)	19,0-49,0
Linoleik asit (18:2)	34,0-62,0
Linolenik asit (18:3)	1,0-1,8
Araşidonik asit (20:0)	0-1,0

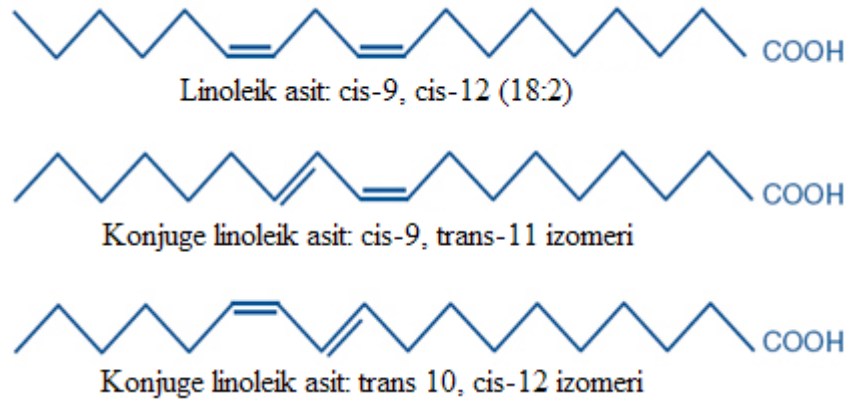
Mısır yağının trigliserid yapısının önemli kısmını ise 40, 42, 44, 46 ve 48 karbonlu trigliseridler oluşturmaktadır. Ham mısır yağı diğer bitkisel kaynaklı yağlarla karşılaştırıldığında önemli miktarda fosfatidleri (%1-3), steroller (en az %1) ve serbest yağ asitlerini (en az %1,5) içermektedir. Ayrıca, oksidatif stabilitesi yüksek olan mısır yağının sabunlaşmayan maddeleri arasında yer alan önemli bir bileşen ise tokoferollerdir (%0,1) [10].

2.3 Konjuge Linoleik Asit

1980 yıllarında ABD’de Wisconsin Üniversitesi’nden Michael Pariza ve arkadaşları etin pişirilmesi sırasında mutagen oluşumu üzerine araştırma yaparken, hamburger etinden elde ettikleri maddenin kanser oluşumunu engellediğini bulmuşlardır. Daha sonraki yıllarda bu maddenin konjuge linoleik asit (18:2) olduğu belirlenmiş ve kısaca KLA olarak isimlendirilmiştir [17].

KLA; yağ asiti zincirinde farklı karbon pozisyonlarında iki konjuge doymamış çift bağa sahip olup, bir omega-6 yağ asiti olan linoleik asitin (oktadekadienoik asit, cis-9, cis-12) pozisyonel ve yapısal izomerleri için kullanılan terimdir [18]. KLA içerisindeki konjuge olmuş çift bağlar, karbon zincirinde, 9 ve 10, 11 ve 12 veya 11 ve 13. pozisyonlarda ve değişik cis-trans konfügurasyonlarında farklı izomerler halinde bulunabilirler [17]. KLA’nın çift bağları cis ya da trans formunda bulunabilir. Ancak bu bağlardan bir tanesinin trans formunda bulunması bu bileşiğin biyolojik olarak aktif olduğunu göstermektedir [19].

Konjuge linoleik asit içerisindeki çift bağlar konjugedir ve esansiyel ω -6 yağ asiti olan linoleik asitte (18:2n-6) olduğu gibi metilen (-CH₂-) grubu ile ayrılmazlar. Linoleik asitin bir veya her iki çift bağının yeri reaksiyonlarla değiştirildiğinde KLA meydana gelmektedir. Oktadioneik asitin 6,8; 7,9; 8,10; 9,11; 10,12; 11,13 ve 12,14 pozisyonlarındaki çift bağların cis,trans; trans,cis; cis,cis ya da trans,trans olarak şekillenmesiyle 28 adet farklı KLA izomeri oluşmaktadır. Her bir izomer farklı fonksiyonel özelliklere sahiptir [K20]. Linoleik asitin ve konjuge linoleik asitin kimyasal yapıları Şekil 2.3’teki gibidir.

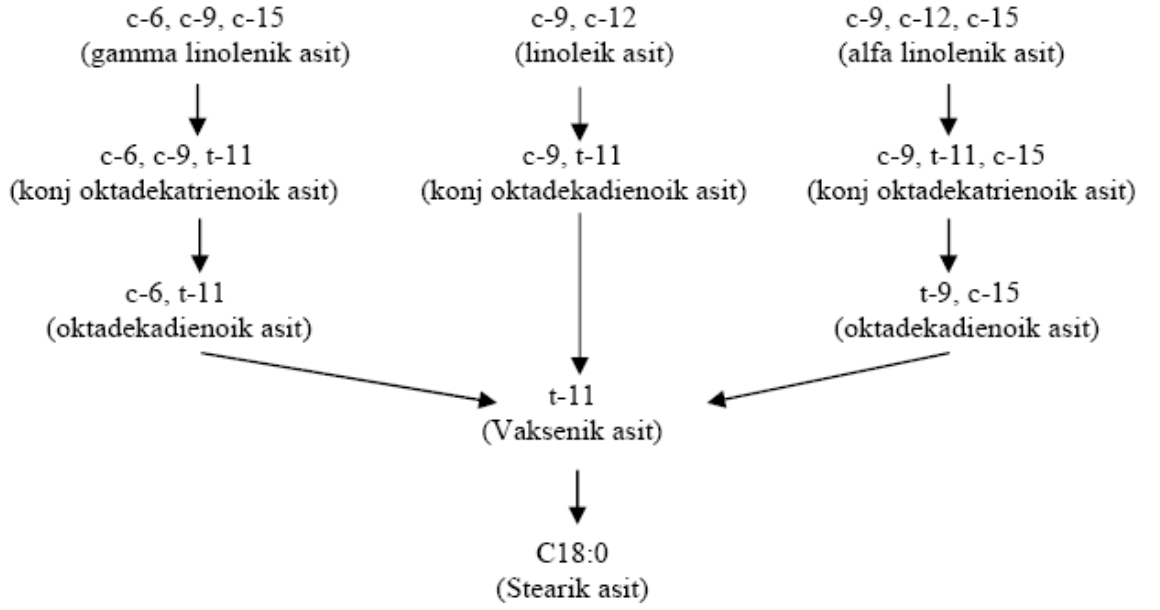


Şekil 2.3 : Linoleik Asit ve Konjuge Linoleik Asit İzomerlerinin Kimyasal Yapıları [21]

KLA üzerine yapılan araştırmalar, KLA'nın izomerlerinin karışımı şeklinde olup c-9, t-11 KLA ve t-10, c-12 KLA izomerleri bu karışımda yüksek miktarda (yaklaşık %85-90) bulunmaktadır [22]. KLA'nın c-9, t-11 izomeri, rumenik asit (RA) veya c-9, t-11 oktadekadienoik asit olarak ta bilinmektedir. Ayrıca major izomer olarak bilinmektedir ve karışımın %75'ini oluşturmaktadır. RA; yiyeceklerde en yaygın olarak bulunan izomer olmakla birlikte, hücre zarındaki fosfolipitlerle çok kolay birleşebilme özelliğine sahip olmasından dolayı aynı zamanda biyolojik olarak en aktif izomerdir. Ayrıca hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalara göre bu izomerin anti-kanserojen özellik gösterdiği tespit edilmiştir. KLA'nın t-10, c-12 izomeri ise, t-10, c-12 oktadekadienoik asit olarak ta isimlendirilmektedir. Yani oktadekadienoikler, zaman zaman KLA ile eř anlamlı olarak kullanılmaktadır. t-10, c-12 izomerinin ise kas miktarını arttırdığı gözlenmiştir [23,24]. Doğal kaynaklarda RA, t-10, c-12 izomerine göre çok daha fazla oluşmasına rağmen; ticari olarak üretildiğinde bu iki izomer eşit oranda retilenmektedir [23].

2.3.1 Konjuge linoleik asit oluşumu

Linoleik asitten KLA oluşumu esas olarak mikrobiyal enzimatik reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Linoleik asit içeren bitkileri yiyen dana, koyun gibi geviş getiren (ruminant) hayvanların sindirim sistemlerinde bulunan rumen mikroorganizmaları (*Butyrivibrio fibrisolvens*) tarafından linoleik asitin biyohidrojenasyonu sonucunda KLA oluşmaktadır [25]. Bu reaksiyonlarda izomeraz enzimi etkinliğini göstermektedir. Rumen mikroorganizmaları tarafından gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonlarında şekil 2.4'te görüldüğü gibi; öncelikle linoleik asit cis-9, trans-11 KLA izomerine, sonra cis-9 çift bağının redüksiyonu ile vaksenik asite (t-11) ve son olarak trans-11 çift bağının hidrojenasyonu ile stearik asite dönüşmektedir. Alfa linolenik asit ise önce konjuge oktadekatrienoik (c-9, t-11, c-15) asite, ikinci basamakta oktadekadienoik (t-9, c-15) asite, üçüncü basamakta trans vaksenik (18:1, t-11) asite ve son olarak stearik asite (18:0) dönüşmektedir [19,24].



Şekil 2.4 : 18 Karbonlu Doymamış Yağ Asitlerinin Rumende Biyohidrojenasyonu [24]

Ayrıca rumenden biyohidrojenasyona uğramadan geçen vaksenik asit, dokularda Δ^9 desaturaz enziminin etkisiyle KLA'ya dönüşebilmektedir; böylece kaslardaki KLA miktarı artmaktadır [25]. Bu reaksiyonlar dolayısıyla hayvanların süt ve et yağlarında cis ve trans KLA izomerleri görülmektedir. Ayrıca et ve süt ürünleri gibi gıdalara uygulanan ısı işlemler esnasında KLA oluşmaktadır. Önceki çalışmalarda insan vücudunun KLA üretemediği belirtilirken, son yıllarda bunun aksine insan ince bağırsağındaki mikroorganizmaların az miktarda da olsa KLA sentezleyebildiği bulunmuştur [24].

2.3.2 Konjuge linoleik asit kaynakları

Et, süt, peynir, tereyağı, yoğurt, dondurma, krema, ayran gibi ruminant hayvanlardan elde edilen et ve süt ürünleri başlıca KLA kaynaklarını oluşturmaktadır. Bu ürünlerdeki KLA miktarı hayvanların yaşadığı yerin dolayısıyla beslenmenin farklılığıyla değişiklik göstermektedir. KLA miktarı, doğal yeşilliklerle beslenen hayvanların ürünlerinde yüksek iken, suni yemlerle beslenen hayvanlarınkinde düşüktür. Özellikle kuzu eti KLA bakımından en zengin kaynaklardan biridir [23]. Bazı besinlerin KLA içerikleri Çizelge 2.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.7 : Bazı Gıdaların KLA Miktarları [19]

Gıdalar	KLA Miktarı (mg/g yağ)
Homojenize süt	5,5
%2 yağlı süt	4,1
Konsantre süt	7,0
Ayran	5,4
Tereyağı	4,7
Dondurma	36,6
Az yağlı süt	4,4
Krema kıvamında yoğurt	4,8
Donmuş yoğurt	2,8
Çedar peyniri	4,1
Sığır kıyması	4,3
Dana eti	2,7
Kuzu eti	5,6
Domuz eti	0,6
Tavuk eti	0,9
Hindi eti	2,6
Alabalık	0,3
Yumurta sarısı	0,6

KLA içeriğini karşılaştırmak için, 1 g yağın içerdiği toplam KLA miktarına bakılmaktadır. Buna göre, kuzu ve sığır eti sırasıyla 5,6 mg/g ve 2,9-4,3 mg/g KLA içermektedir. Tavuk ve domuz gibi ruminant olmayan hayvanlardan elde edilen ürünlerin KLA değerleri ise çok daha düşüktür. Domuz etinde 0,6 mg/g, tavuk etinde 0,9 mg/g KLA bulunmaktadır. Hindi eti ise tavuk etinden daha düşüktür. Deniz ürünleri ise KLA'ca daha fakir olmakla birlikte; karides 0,6 mg/g, alabalık 0,5 mg/g,

midye 0,4 mg/g ve somon 0,3 mg/g KLA içermektedir. Süt ürünü yağlarının çoğu ise 2,5-7,0 mg/g arasında bir KLA değerine sahiptir [19,26].

Hayvansal gıdaların yanı sıra bazı sebzeler ve bitkisel yağlar da düşük miktarlarda KLA içermektedir. Bitkisel yağların 1 gramında genel olarak 0,1-0,7 mg KLA bulunmaktadır [27]. Bitkisel yağların bazılarının içerdiği KLA değerleri Çizelge 2.8'deki gibidir. Ayrıca çoğu süt ürünü ve günlük besinlerin yağları %85-90 oranında c-9, t-11 KLA izomerini içerirken, bitkisel yağların %50'sinden daha azı c-9, t-11 KLA izomerini oluşturmaktadır [19,28].

Çizelge 2.8 : Bazı Bitkisel Yağların İçerdiği KLA Değerleri [19, 27,28]

Bitkisel Yağ	KLA Miktarı (mg/g yağ)
Aspir yağı	0,7
Kanola yağı	0,5
Ayçiçek yağı	0,4
Mısır yağı	0,2
Zeytinyağı	0,2
Hindistan cevizi yağı	0,1

Günlük tüketilmesi gereken KLA miktarı, kişinin beslenme tarzı ve cinsiyetine göre farklılık göstermektedir. Ritzenthaler ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; yaş ortalaması 24 olan bir grup insanın 7 gün boyunca aldığı besinler kontrol edilmiş ve günlük alınması gereken KLA miktarları bulunmuştur. Buna göre; KLA tüketimi erkekler için 212 mg/gün, kadınlar için ise 151 mg/gün olarak belirtilmiştir. Günlük KLA alımının %60'ı süt ürünlerinden, %37'si et ürünlerinden elde edilmektedir [29,30]. Ayrıca KLA tüketimi Avustralya'da 1500 mg/gün, İngiltere'de 400-500 mg/gün, Almanya'da ise 400 mg/gün civarında olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak kadınlar gün içinde daha az miktarda yağ tükettiklerinden, alınan KLA miktarı kadınlarda erkeklerden daha düşüktür [23].

2.3.3. Gıdaların KLA içeriğini etkileyen faktörler

KLA en çok ruminant hayvanlardan elde edildiği için; bu hayvanların yaşı, diyeti, cinsiyetinin yanı sıra yetiştiği bölge ve mevsim gibi birçok faktör gıdalardaki KLA miktarına etki etmektedir. Yüksek dağlık bölgelerde yaşayan hayvan ürünlerinin KLA içeriğinin, yaz mevsiminde elde edilenlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, mera ve çayırlarda otlayan hayvanların süt ürünleri çim veya suni yemle beslenenlerinkine göre daha fazla KLA içermektedir [31].

Hayvanların diyetine bağlı olarak yemlerindeki yağ oranı, süt ürünlerinin KLA seviyesine doğrudan yansımaktadır. Bauman ve arkadaşlarının (1999) yaptığı bir çalışmada, yem içine yüksek KLA içeren besinler koyulması sonucunda, hayvandan elde edilen süt ürünlerinde de KLA değerinin arttığı gözlenmiştir [32]. Kuzu yemlerine kuru maddenin %6'sı kadar KLA içeriği yüksek olan aspir yağı ilave edildiğinde, tüm dokularda c-9, t-11 KLA izomerinin %200 düzeyinde yükseldiği görülmüştür [33]. Aynı zamanda yeme az miktarda KLA içeren bitkisel yağlar koyulduğunda ise süt yağının KLA'ca daha fakir olduğu tespit edilmiştir [32]. Bu yöndeki çalışmalara bakıldığında; diyetle yapılan bazı değişikliklerle sütteki KLA miktarının arttığı görülmüştür. Örneğin, diyetle linoleik asit içeren ayçiçeği yağı ya da linolenik asit içeren balık yağı gibi çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) ilavesiyle süt içeriğindeki KLA arttırılabilmektedir [34,35].

Ayrıca gıdalar üretilirken kullanılan proses şartları da KLA içeriği için oldukça önemlidir. Isıtma, pişirme metodu, starter kültür, olgunlaşma süresi, kullanılan katkı maddeleri gibi etkenler KLA içeriğini etkilemektedir. Tokuşoğlu ve arkadaşları, ülkemizdeki farklı peynir çeşitlerinde KLA miktarı ile bileşimi arasındaki ilişkiyi belirlemeye yönelik bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışmada, kullanılan peynir üretim yönteminin farklılığının, sütün farklılığının, üretimde kullanılan starter kültürün farklılığının ve olgunlaşma süresinin peynirlerdeki KLA miktarının farklılaşmasına neden olduğu belirlenmiştir [36].

Gıdanın saklama koşulları da KLA değerine etki etmektedir. Lin ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonucunda, çedar peynirinin konserve halinin, vakum ile paketlenmiş peynire oranla daha yüksek miktarda KLA içerdiği tespit edilmiştir [37].

Zlatanov ve arkadaşları tarafından farklı proses koşullarının peynirlerin KLA miktarına olan etkisi üzerine yürütülen bir diğer çalışmada ise en yüksek KLA miktarının olgunlaşma süresi uzun olan peynirlerde görüldüğü belirlenmiştir [38].

2.3.4 KLA'nın sağlık üzerine etkileri

Pariza and Hargraves tarafından 1987'de tesadüfen KLA'nın anti-kanserojen etkisinin keşfedilmesinden sonra, KLA önem kazanmış ve o tarihten günümüze kadar deney hayvanları ve insanlar üzerinde yürütülen çalışmalar sonucu sağlığa faydalı pek çok etkisi bulunmuştur [17]. KLA'nın faydaları, KLA izomerlerinin her birinin ya da bir kaçının ayrı veya ortak olarak gösterdiği etkilerden kaynaklanmaktadır. KLA'nın insan metabolizması üzerindeki etkilerini araştırmak için yapılan çalışmalar sonucunda; bağışıklık sistemini güçlendirme, kanser oluşumunu azaltma veya elimine etme, kemik ve kıkırdak sağlığını iyileştirme, yüksek kolesterolü ve damar tıkanıklığını engelleyerek kalp hastalıklarından koruma ve şeker hastalığı ile obeziteyi engelleme gibi çok çeşitli faydaları olduğu tespit edilmiştir [39,40].

KLA'nın biyolojik etkilerini gösterebilmesi için tüketilmesi gereken miktar önemlidir. İnsanların günlük KLA alımı cinsiyete ve diyetle ilgili olarak değişmektedir. Bu değer 0,3-1,5 g arasında değişiklik göstermektedir. Örneğin, 70 kilodaki bir insan için günlük 3,5 g KLA alımının sağlığa olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir [41]. Başta A.B.D olmak üzere Fransa, İngiltere ve İtalya gibi birçok ülkede KLA'nın sağlık üzerine etkilerini inceleyen birçok çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmaların çok büyük bir kısmı deney hayvanları üzerinde klinik olarak test edilmiştir [30].

2.3.4.1 Anti-kanserojen etkisi

KLA'nın anti-kanserojen etkisinin tespitinin ardından yapılan araştırmalarda, kanser gelişiminin birçok evresinde KLA'nın kimyasal olarak oluşan tümör gelişimini engellediği ve kanser hücrelerinin büyümesini durdurduğu belirlenmiştir. Tümörün özelliği ve pozisyonuna bağlı olarak, kanserin değişik evrelerinde KLA izomerlerinin tümör üzerine etkisi farklılık göstermektedir. %1 ve daha düşük KLA düzeylerinin kanseri inhibe edebilme etkinliği bulunmaktadır. Hatta %0,1 oranındaki KLA miktarı bile bazı evrelerde tümör gelişimini engelleyebilmektedir [30,42].

KLA'nın meme kanseri üzerine etkisini araştırmak amacıyla fareler üzerinde yapılan çalışmalarda, farelere değişik oranlarda KLA içeren besinlerin oluşturduğu diyetler uygulanmıştır. Beslenen KLA miktarı arttııa meme kanserine neden olan tümörün büyüklüğünde %50 oranına varan azalma olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda hücrenin ölüm zamanının KLA etkisiyle geciktiği gözlenmiştir [43]. Bhattacharya ve arkadaşlarının KLA'nın kansere olan etkilerini incelemek amacıyla yaptıkları araştırmada, 14 hafta boyunca günlük olarak %1 oranında KLA tüketiminin prostat kanserine neden olan tümörün gelişimini az miktarda da olsa engelleyebildiği tespit edilmiştir [44].

Beppu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, KLA izomerlerinin kolon kanseri üzerine etkileri incelenmiştir. KLA izomerlerinden t-9,t-11 izomerinin en güçlü inhibisyon özelliğine sahip olduğu ve kolon kanseri gelişimini engelleyici özelliğinin varlığı görülmüştür [45]. Ayrıca 9-c,11-t KLA izomerince zengin inek sütünün meme kanseri oluşumunu engellediği ve peynir tüketiminin yüksek olduğu ülkelerde kanser oluşumunun düşük olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir [43].

KLA'nın kanseri nasıl engellediği konusunda çeşitli hipotezler ortaya atılmıştır. Bunlardan biri KLA'nın tmrl hücrelerin inhibisyonunu sağlaması iken, diğeri de antioksidanların nitrozlu bileşikler gibi kanserojen bileşiklerin oluşumunu önlemesidir. Dolayısıyla KLA'nın antioksidan özellik taşıdığı için kanseri önlediği savunulmaktadır. Ayrıca KLA'nın meme, prostat ve kolon kanserinin yanı sıra cilt, mide ve karaciğer kanserine karşı da etkiliği olduğu belirtilmiştir [24].

2.3.4.2 Kalp ve damar hastalıkları üzerine etkisi

Tüketilen besinlerde doymuş yağ miktarının fazla olması kalp ve damar hastalıklarına yakalanma riskini arttırmaktadır. Hayvan modelleri üzerinde yapılan çalışmalarda, diyetle belirli oranda alınan KLA'nın bu hastalıkların oluşumunu azalttığı görülmüştür. Bu etkiyi plazma toplam kolesterol (T-KOL), trigliserid (TG) ve düşük dansiteli lipoproteinlerini (LDL) düşürerek sağladığı bildirilmiştir [46]. De Deckere ve arkadaşlarının fareler üzerine yürüttüğü bir çalışmada, özellikle t10, c12 KLA izomerinin T-KOL ve LDL düzeylerini önemli derecede düşürdüğü rapor edilmiştir [47].

KLA trigliserit düzeyini ve kötü kolestrolü düşürmekte, iyi kolestrolü ise arttırmaktadır. KLA kanın akışkanlığını arttırarak kanın kalp tarafından kolayca

pompalanmasına yardımcı olmaktadır. Bu şekilde damar tıkanıklığı ya da damarlarda yağ birikimi belirli bir düzeyde önlenmektedir. Ayrıca KLA'nın arterlerde bağ dokusu oluşumunu ve lipid depolanmasını azalttığı da gözlenmiştir [30].

2.3.4.3 Bağışıklık sistemine etkisi

Diyetle alınan yağ asiti, kandaki ve dolayısıyla hücrelere giren yağ asiti miktarına yansıdığından, yağ asiti seviyesindeki değişiklikler hem fizyolojik hem de patolojik durumlarda immün fonksiyonlar üzerinde etkili olmaktadır. Dolayısıyla alınan KLA'nın hücreler arası uyarı iletimini sağladığı ve katabolikler ile ve sitokinlerin olumsuz etkilerine karşı bağışıklık sistemini koruduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda ayrıca KLA'nın antialerjik özellik gösterdiği de tespit edilmiştir [48].

Miller ve arkadaşları tarafından farelerde KLA'nın endotoksine bağlı olarak meydana gelen büyüme baskılanmasını önleme kapasitesine yönelik yapılan çalışmada, %0,5 oranında KLA içeren diyetle beslenen farelerde olumlu sonuçlara ulaşılmıştır [49].

Bir diğer araştırmada Song ve arkadaşları KLA ile bağışıklık sisteminde önemli rol oynayan antikorların ilişkisi üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Bunun sonucunda, alerjik hastalık esnasında kanda artan immünglobulin konsantrasyonunun azaldığı, dolayısıyla KLA'nın alerjik hastalıklara karşı bağışıklık sistemini güçlendirdiği tespit edilmiştir [50].

2.3.4.4 Anti-diyabetik etkisi

Hayvan modelleri ve insanlar üzerinde yapılan bilimsel araştırmalara göre, diyetle alınan KLA izomerleri vücutta yağ dokusunu azaltmakta ve protein, mineral, su birikimini artırarak yağsız kas dokusunu yükseltmektedir. Pariza ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bunu; KLA'nın vücutta yağların depolanmasını sağlayan lipoprotein-lipaz enziminin aktivitesini engelleyerek vücutta yağ depolanmasını azaltmaktadır şeklinde açıklamışlardır [51].

KLA'nın yağ miktarını azaltmasıyla, insülin aktivitesinde düzelme sağlanmaktadır. Böylece düzenli KLA alımı ile şeker hastalığının görülme sıklığında bir azalma meydana gelmektedir [52]. Fareler üzerine çalışmalar sonucunda, 23 hafta düzenli olarak %1,2 oranında KLA verildiğinde farelerde glukoz seviyesinin düşmüş ve insülin duyarlılığı artmıştır [53].

KLA'nın vücuttaki yağı azaltarak obeziteye de çözüm olabileceği düşüncesiyle, Erciyes Üniversitesi Sağlık Meslek Yüksek Okulu'nda, 24-48 yaşları arasında 24 obez kadın iki gruba ayrılarak diyet uygulanmıştır. Birinci grup normal diyetle, ikinci grup ise günde 1,8 g KLA verilmiştir. 8 hafta yürütülen araştırmada KLA verilen kadınların vücut ağırlığı, beden kitle indeksi, bel ve kalça çevresi ölçümlerinde diğer gruba göre önemli azalmalar meydana gelmiştir. Ayrıca kandaki T-KOL, TG, LDL ve VLDL düzeylerinin düştüğü görülmüştür [52].

Son zamanlarda c9, t11 ve t10, c12 ana izomerleri ile ayrı ayrı yapılan çalışmalarda, bu izomerlerin yağ metabolizması üzerine olan etkilerinin farklı olduğu görülmüştür. Farelerde vücut yağını azaltmada t10, c12 izomerinin c9, t11 izomerinden çok daha etkili olduğu bildirilmiştir [54]. KLA'nın insülin ve glukoz seviyesine olan olumlu etkisi ile obezitenin önlenmesine katkı sağladığı araştırmalar sonucunda görülse de, KLA kullanımı insanlarda henüz açıklık kazanmadığından daha çok araştırma yapılması gerekmektedir [52].

2.3.4.5 Vücut kompozisyonuna etkisi

Yapılan bilimsel araştırmalar sonucunda KLA'nın vücuttaki yağ dokusunu azaltıp, yağsız kas kütlelerini arttırıcı bir etkisi olduğu belirtilmiştir. KLA, yağ hücrelerinden yağın çıkışını ve kas hücrelerine yağ, glikoz ve diğer besinlerin girişini arttırmaktadır. Böylece kas hücresi içine giren bu besinler, kasların çalışması durumunda yakılarak kasları beslemekte ve kasların büyümesini sağlamaktadır. Bu nedenle, KLA özellikle vücut gelişimi için sporcular tarafından takviye besin maddesi olarak kullanılmaktadır [30,36].

KLA'nın hayvanlarda vücut kompozisyonuna etkisi üzerine yapılmış pek çok çalışma izomer karışımı ile yapılmıştır. c-9,t-11 ve t-10,c-12 ana izomerleri ile ayrı ayrı yapılan çalışmalarda ise bu izomerlerin yağ metabolizması üzerine olan etkilerinin farklı olduğu görülmüştür. t-10,c-12 izomerinin c-9,t-11 izomerinden çok daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır [55].

Blankson ve arkadaşları KLA'nın insan vücut kompozisyonu üzerine çalışan ilk araştırmacılar olup doza bağlı alımının vücutta meydana getirdiği değişimleri incelemişlerdir. Grup başına onar kişi düşecek şekilde, obez ya da fazla kilolu kadın ve erkek gönüllüler 5 gruba ayrılmışlardır. Plasebo grubuna günde 9 gr zeytin yağı verilirken, diğer gruplara değişik dozlarda (1,7; 3,4; 5,1 ve 6,8 gr/gün) KLA izomer

karışımı içeren ve zeytin yağı ile 9 grama tamamlanmış diyet 12 hafta süre uygulanmıştır. Günde 3,4 ve 6,8 gr KLA alan gönüllülerde vücut ağırlığı değişmemekle beraber plasebo grubu ile karşılaştırıldığında vücut yağ kitlesinde önemli derecede azalma gözlenmiştir. Dolayısıyla KLA'nın vücut ağırlığını değiştirmeksizin vücut yağını azaltmaya yönelik etkisi olduğu belirlenmiştir [23,56].

Ayrıca KLA'nın iskelet sistemi üzerine olan pozitif etkisi yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Kemik hücrelerini oluşturacak osteoblastlar ile laboratuarda yapılan çalışmada, KLA'nın kalsiyum absorpsiyonunu arttırdığı, menopoza sonrası bayanlarda da kemik mineral düzeyini iyileştirici etki gösterdiği tespit edilmiştir. Yani KLA kemik hücrelerinden kalsiyum salınımını arttırarak, kemik hücrelerini yok eden osteoklast hücrelerinin miktarını artıran bileşenlerin konsantrasyonunu azaltmakta ve kemik-mineral düzeyini dengede tutmaktadır [57].

2.3.4.6 Diğer etkileri

KLA aynı zamanda antioksidan özelliğe sahiptir, böylece doku ve ürünlerde oksidasyonu önlemektedir. Yapılan bir çalışmada, tavuk yemlerine % 0, 1, 2 ve 3 düzeylerinde KLA ilave edilerek oksidasyona olan etkisi incelenmiştir. Bunun sonucunda ilave edilen miktara paralel olarak, KLA'nın but ve göğüs kas dokusundaki oksidasyonu önemli derecede azalttığı görülmüştür [58]. Yapılan bazı çalışmalarda, KLA tümör oluşumunu destekleyen serbest radikallerin ve inflamatuvar sitokin oluşumunu engelleyerek bağışıklık sistemini kuvvetlendirdiği belirtilmektedir [59].

2.4 Konjuge Linoleik Asit Üretimi ve Zenginleştirilmesi

Son yıllarda konjuge linoleik asit (KLA)'ın insan sağlığına faydalı etkilerine dair yapılan çalışmalar büyük ilgi uyandırmıştır. Bu durum, insan sağlığı üzerine olumlu etkileri bulunan fonksiyonel besin maddelerine, tüketici talebinin artmasına neden olmuştur. KLA da bu fonksiyonel besin içeriklerinden biridir ve bu KLA'nın sentetik olarak üretilmesine teşviği artırmıştır [19]. KLA, 1995 yılından itibaren Birleşmiş Milletler'de, insan sağlığını destekleyici olarak soft jelatin kapsüller halinde piyasaya sürülmektedir. Daha sonra birçok Avrupa ülkesin ve Japonya'da da kullanılmaya başlamıştır. Ayrıca KLA'ya olan yoğun ilgiden dolayı yakın gelecekte, KLA'nın yiyeceklerde ve hayvan besinlerinde katkı maddesi olarak kullanılacağı

öngörülmektedir. KLA'nın besinlerde kullanımının yanı sıra, boya ve vernik sanayi de kurutucu olarak kullanımı da söz konusudur [60].

KLA'nın ticari olarak üretiminde başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; linoleik asitten alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesi, risinoleik asit metil esterinin dehidrasyonu ile KLA eldesi ve değişik mikroorganizma kültürlerinin kullanılması ile linoleik asitten KLA'nın biyokimyasal sentezi yöntemlerinden oluşmaktadır. Her bir yöntemde farklı KLA izomerleri ve bu izomerlerin farklı karışımları elde edilmektedir. Risinoleik asit dehidrasyonu yönteminden verimli sonuçlara ulaşılmaktadır ve yüksek saflıkta ürün (c-9,c-11 ve c-9,t-12) elde edilmektedir. Ancak buna rağmen, bu yöntemin birçok basamağının olması ve pahalı eliminasyon maddelerinin kullanılması gerektiğinden yaygın olarak kullanılmamaktadır. Ayrıca risinoleik asit dehidrasyonu yöntemi, yağ yakımında aktif rol oynayan t-10,c-12 KLA izomerinin verimli üretimine uygun olmadığından tercih edilmemektedir [60,61]. Biyokimyasal sentezle KLA üretiminde, alg ya da bakterilerden oluşturulan çeşitli kültürlerde spesifik enzimler kullanılmaktadır. Hayvanların sindirim sisteminde, *butyrivibrio fibrisolvens* bakterisinden izole edilen linoleat izomeraz enzimi ile linoleik asitten KLA üretilmektedir. Ticari amaçla da son yıllarda, *Lactobacillus* türleri kullanılarak KLA elde edilmektedir. Ancak bu yöntemde elde edilen ürün, c-9,t-11 KLA izomeri ile sınırlıdır [62,32]. Bu yöntemlerin arasında en çok kullanılan yöntem ise daha ekonomik ve basit olmasından dolayı, alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA üretimidir. Elde edilen ürünün KLA içeriği ise üre fraksiyonlama yöntemi ile zenginleştirilmektedir [60,61].

2.4.1 Alkali izomerizasyon yöntemi ile KLA eldesi

Çoklu doymamış yağ asitlerini içeren yağların, bir alkali katalizör çeşidi ile monohidrik ve polihidrik alkoller ortamında izomerizasyonu, ilk olarak 1941 yılında Birleşmiş Milletler'de yayınlanmıştır. Etilen glikol kullanılarak hazırlanan daha ayrıntılı bir prosedür, 1996 yılında alınan bir patentte bildirilmiştir. Sıcaklık gibi reaksiyon koşullarını değiştirmek, farklı bir çözelti ortamı hazırlamak için, etilen glikol yerine propilen glikol de tercih edilebilmektedir [60]. Yayınlanan patente göre; çözelti ortamını oluşturmak için etilen glikol, katalizör olarak ise NaOH kullanımına kıyasla daha yüksek çözünürlük gösteren KOH kullanılmaktadır. Alkali izomerizasyon reaksiyonunun sıcaklığı 130-180°C, süresi ise 3-24 saat arasında değiştirilmektedir. Katalizör miktarı da bir diğer parametreyi oluşturmaktadır.

Reaksiyon sonunda, karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır. Sonra, içerisine yağ asitlerinin serbest hale geçmesi için mineral asit (hidroklorik veya sülfürik) eklenmektedir. Reaksiyon ortamında KLA'ca zenginleştirilmiş yağ asitlerinin ekstraksiyonunda çözücü olarak hekzan kullanılmaktadır. Hekzan fazı su ile yıkanmakta, içerisindeki su ve hekzanın vakum altında uzaklaştırılmasının ardından, ürün saflaştırma amacıyla koku giderme ve distilasyon işlemlerine tabi tutulmaktadır [63].

Alkali izomerizasyon reaksiyonunun sonucunda sıcaklık ve katalizörün etkisiyle KLA'nın çeşitli pozisyonel ve geometrik izomerleri meydana gelmektedir. Buna göre; çift bağlardan biri yer değiştirmeyip kendi konfigürasyonunda kalırken, daha yüksek termodinamiğe sahip diğer çift bağ trans konfigürasyona geçmektedir. Bu yöntemde, bağların yeniden düzenlenmesiyle, %90-95 oranında C18:2 c-9, t-11 ve C18:2 t-10, c-12 gibi KLA'nın başlıca iki izomeri oluşmaktadır. Ve bu izomerler eşit miktarda meydana gelmektedir. Dolayısıyla alkali izomerizasyon reaksiyonu ile sentetik KLA üretiminin yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Bu yöntemle, aspir, mısır, pamuk, soya, ayçiçek gibi pahalı olmayan ve linoleik asitçe zengin yağlardan kolay bir şekilde KLA üretilabilmektedir [61,64].

2.4.2 Üre fraksiyonlama yöntemi

1940 yılından beri kullanılan üre fraksiyonlama yöntemi, tohumlardan ve yağlardan yağ asitlerini fraksiyonlamak için kullanılan klasik bir yöntemdir. Uygulanması kolay, ucuz, hızlı ve çevreye zararı olmayan bir yöntem olması gibi avantajları dolayısıyla tercih edilmektedir. Bir diğer avantajı da, üre kompleksinin uygun yapısı itibarıyla fraksiyonlama sırasında, yağ asitlerinin kristalleşmesi için çok düşük sıcaklıklara inmeye gerek kalmamaktadır. Bu yöntemin esası, düz zincirli bileşikler ile kristal yapıda katılım ürünleri vermesi ve bu ürünlerin basit bir teknikle ortamdaki ayrılmasına dayanmaktadır. Doymuş yağ asitleri ve tekli doymamış yağ asitleri kolaylıkla elimine edilmektedir [65,66]. Kolay temin edilen su, metanol, etanol gibi çözücü ortamında; hidrokarbonlar, yağ asitleri, esterler, alkoller, aldehytler, ketonlar ve benzer yapıda düz zincirli bileşikler üre katılım bileşiklerini oluşturabilmektedir. Ancak dallanmış ve halkalı moleküller üre katılım bileşiklerini oluşturamamaktadır [67, 31].

Belirli koşullar altında üre kompleksi, üre molekülleri ile katılım bileşiklerini içeren tipik bir alkil zincirinin şekillenmesiyle meydana gelmektedir. Üre molekülleri hidrojen bağlarıyla bir araya gelmektedir. Üre molekülleri ile katılım bileşikleri arasında güçlü Van der Waals bağları vardır ve 0,4-0,6 nm çapında dairesel kanallar oluşturarak birbirine tutunmaktadırlar. Saf üre kristalleri tetragonal bir yapıya sahipken, üre komplekslerinin çoğu katılım bileşiklerinin etkisiyle hekzagonal kristal yapısına sahiptir. Üre kristallerinin erime noktasını 135°C'ye kadar çekeabilen, ayrıca zincir uzunluğunu arttıran üre kompleksleri; kritik sıcaklığın üzerinde birbirinden ayrılmaktadır [65]. Üre katılım ürününün stabilitesi ise zincir uzunluğuyla orantılı olarak arttığı için, uzun zincirli moleküller tercih edilmektedir. Molekülde çift bağ sayısı arttıkça katılım yapma özelliği azalmaktadır. Bu nedenle, 6 veya 8 atomdan daha az zincir uzunluğuna sahip siklik moleküller ya da maddeler nadiren üre katılım bileşiklikleri oluşturmaktadır. Ayrıca sabit zincir uzunluğunda olan bileşiklerde üre katılım bileşiği oluşumunda; doymuş yağ asitleri tekli doymamış yağ asitlerine, tekli doymamış yağ asitleri de çiftli doymamış yağ asitlerine göre daha çok tercih edilmektedir [68].

Üre katılım yönteminde, üre katılım bileşiğindeki yağ asitleri hava ile minimum düzeyde temas ettiğinden dolayı yağ asitlerinin stabilitesi artmakta ve yüksek verim alınmaktadır. Yağdaki yağ asitleri %1 ve daha aşağı değerlere kadar düşürülebilmektedir. Bu yöntemle okside olmamış yağ asitlerini okside olmuş yağ asitlerinden ayırmakta mümkün olmaktadır [67,68].

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

Ma ve arkadaşlarının yürüttüğü bir çalışmada, ucuz bir yağ olan aspir yağından alkali izomerizasyon ile sentetik KLA üretimi yapılmıştır. Linoleik asit içeriğini arttırmak için aspir yağı yağ asitleri üre fraksiyonlama işlemine tabi tutulmuş ve % 96,9 oranında linoleik asit içeren yağ asitleri oluşturulmuştur. Sonra elde edilen linoleik asitin alkali izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon KOH katalizörlüğünde, 4 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı da 160-180°C arasında değiştirilmiştir. Reaksiyon sonunda toplam KLA içeriği %93,6 olan izomerizasyon ürünü elde edilmiştir [64].

Yang ve arkadaşlarının hint yağı üzerinde yaptıkları bir çalışmada, linoleik asitin alkali izomerizasyonu ile KLA eldesi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Katalizör olarak KOH kullanılmış ve katalizör konsantrasyonu 5 M olacak şekilde reaksiyonlar yürütülmüştür. Reaksiyonlar 80°C, 120°C, 160°C ve 180°C sıcaklıklarda, 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen KLA izomerleri Ag⁺-HPLC ile analiz edilmiştir. Deneyler sonucunda sıcaklığın reaksiyon üzerinde çok önemli etkisinin olduğu görülmüştür. 80°C sıcaklıkta KLA dönüşümü olmazken, 120°C sıcaklıkta %20'nin altında bir dönüşüm gerçekleşmiştir. 160°C ve üzeri sıcaklıklarda ise izomerizasyon ürününün toplam KLA içeriğinin %90'lara kadar ulaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca reaksiyonlar sonucunda, başlıca C18:2, c9-t11 ve C18:2, t10-c12 KLA izomerleri eşit miktarlarda meydana gelmiştir. Sıcaklığın bu izomerlerin yüzdeleri üzerine bir etkisi görülmemiştir [69].

Kim ve arkadaşları aspir yağı üzerine çalışarak, alkali izomerizasyon ile KLA meydana getirmişler ve üre ile zenginleştirme yaparak %95'e kadar yüksek saflıkta KLA elde etmişlerdir. Alkali izomerizasyon reaksiyonu 180°C'de NaOH katalizör eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda %78 KLA içeriğine sahip olan izomerizasyon ürününün, üre ile zenginleştirme ve saflaştırmalar sonucunda %95 KLA içeriğine ulaştığı tespit edilmiştir. Elde edilen KLA izomerlerinin yarı yarıya C18:2, c9-t11 ve C18:2, t10-c12 olduğu görülmüştür [67].

Yang ve Liu, soya yağı üzerine araştırmalar yapmışlar ve c9-t11 ve t10-c12 KLA izomerlerinin üretiminde optimum koşulları belirlemişlerdir. Alkali izomerizasyon ile soya yağı yağ asitindeki linoleik asiti konjuge linoleik asite dönüştürülmüştür. Reaksiyonlar 135-150°C arasında 120-150 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan optimizasyon sonuçlarında sıcaklığın reaksiyona büyük etkisi olduğu görülmüştür. İstatiksel sonuçlara göre, KLA eldesinin en uygun koşulları 150°C, 140 dakika olarak tespit edilmiş ve %65,5 KLA içeren izomerizasyon ürünü elde edilmiştir [70].

Blasi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ayçiçeği yağından alkali izomerizasyon ile KLA elde edilmiştir. Öncelikle ayçiçeği yağının linoleik asit içeriğini arttırmak amacıyla, yağ asitleri üre fraksiyonlama yöntemine tabi tutulmuştur. Zenginleştirme işleminde, yağ asiti:üre:methanol oranı 1,0 g : 1,5 g : 4,5 mL olarak seçilmiştir. Sonra linoleik asitçe zenginleştirilmiş yağ asitleri, KOH katalizörü eşliğinde 1-butanol ortamında, 12 saat süre ile 140°C sıcaklıkta reaksiyona sokulmuştur.

Reaksiyon sonucunda elde edilen izomerizasyon ürününün toplam KLA içeriği %98,3 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada bu ürünün %47,8'ini C18:2, c9-t11, %47,3'ünü C18:2, t10-c12, %2,6'sını ise diğer izomerler (trans-trans) oluşturduğu belirtilmektedir [71].

2.6 Tepki Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology)

Tepki Yüzey Metodolojisi (TYM) istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntemdir. Prosesler bağımlı ve bağımsız değişkenlerden oluşmaktadır. Tepki Yüzey Metodolojisinde bağımsız değişkenler parametre veya faktör, bağımlı değişkenler ise tepki veya çıktı olarak değerlendirilmektedir. TYM; bağımlı değişkenin çok sayıda bağımsız değişkenden etkilendiği proseslerin analizinde, modellemesinde ve tepkinin optimizasyonunda uygulanan bir seri deney prosedürüdür. 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 en büyük avantajı ise, TYM ile bir seferde seçilen bağımsız değişkenlerin tepki üzerindeki etkileri görülebilmekte ve özel deney tasarımları kullanılarak optimizasyon için gerekli deney sayısı azaltılabilmektedir [72,73].

TYM teknikleri üzerinde yapılan ilk çalışmalar, 1951 yılında Box ve Wilson tarafından yürütülmüştür. Daha sonra, 1957 yılında Box ve Hunter'in, 1958 yılında Bradley'in, 1960 yılında Davies'in, 1987 yılında Khuri ve Cornell'in ve 1995 yılında Myers ve Montgomery'in TYM üzerindeki çalışmaları kullanılan teknikleri geliştirmiştir. Bu tekniklerin tümünde deneylerin tasarımı ve elde edilen deneysel sonuçların analizi yer almaktadır [74,75].

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

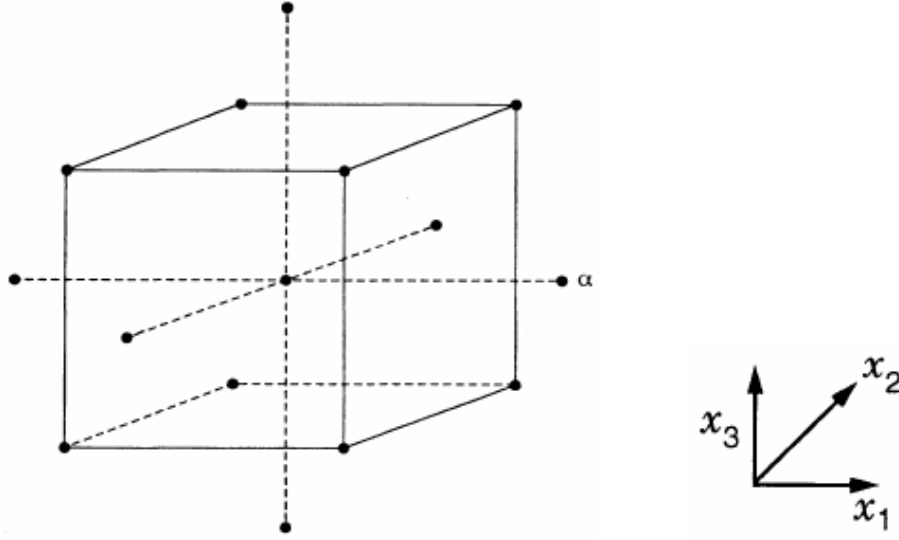
yapılan çalışmalarda daha çok ikinci dereceden model denklemler tercih edilmektedir [72,73,76].

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 [72].

Tepki yüzey ve izdüşüm grafiklerinde iki bağımsız değişkenin çeşitli seviyelerinde elde edilen tepki değerleri y ekseninde gösterilmektedir. Bu şekilde optimizasyon için önemli bir veri olan iki faktörün çıktı üzerindeki etkileri bir cevap yüzeyi şeklinde gösterilmiş olmaktadır [72,73].

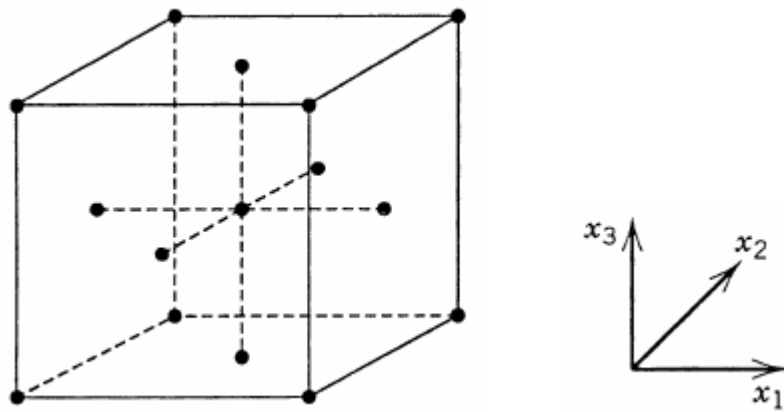
2.6.1 Merkezi bileşik deney tasarımları

Merkezi Bileşik Deney Tasarımları (MBDT) 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. MBDT’da 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 [72,75,77]. MBDT’de üç faktörlü bir sistem için deney noktaları Şekil 2.5’te görülmektedir. Faktörler x_1 , x_2 ve x_3 şeklinde ifade edilmektedir.



Şekil 2.5 : Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Değişkenli Bir Sistem için Deney Noktaları Örneği [72]

MBDT içinde 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 [77,78]. Şekil 2.6’da üç değişkenli bir sistem için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarım (YMMBDT) noktaları görülmektedir. Faktörler x_1 , x_2 ve x_3 şeklinde ifade edilmektedir.



Şekil 2.6 : Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımında Üç Değişkenli Bir Sistem için Deney Noktaları Örneği [72]

YMMBDT’da en az iki merkez noktanın olması gerekmektedir. Yüzey merkezli küp deney tasarımı (Face Centered Design) $\alpha=1$ ’dir. Tasarım merkezi ise $(0, 0, 0)$

koordinatlarına sahip merkez noktadır. Bu deney tasarımı, yıldız noktaları küpün yüzlerinin tam ortasında bulunmaktadır. YMMBDT bağımsız değişkenlerin alt ve üst seviye değerlerinin kesin olarak belirlendiği sistemlerde en doğru sonuçları vermektedir [73,77,78]. Çizelge 2.9'da üç faktörlü sistem için YMMBDT görülmektedir.

Çizelge 2.9 : Üç Faktörlü Sistem için Yüzey Merkezli Merkezi Bileşik Deney Tasarımı [72]

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

2.6.2 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 [72,73,78].

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 alınırse, analizin 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 [77].

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 $F_{\text{hesaplanan}}$ ve F_{tablo} değerleri kıyaslanarak anlaşılmaktadır. Modelin geçerli olabilmesi için $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{tablo}}$ olması gerekmektedir [73,78].

2.6.3 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 [72,73].

2.6.4 Kalanların toplamı

Deneylerde 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 oluşturmakta ve seçilen modelin doğru bir model olduğunun göstergesi olarak bu toplamın sıfır ya da sıfıra yakın bir değer olması gerekmektedir [72,73,76].

Matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

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

2.6.5 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 [73,76].

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

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 [73].

Bu çalışmada, mısır yağından konjuge linoleik asit üretiminin optimizasyonunda, 3 değişkenli ve 3 seviyeli deneysel tasarım modelleri seçilmiş ve sonuçların istatistiksel değerlendirmesi yapılmıştır. Optimizasyon için parametrelerin ve parametre aralıklarının seçimi önemli olup, sadece reaksiyon sistemine göre değil aynı zamanda ekonomiklik ve uygulanabilirlik faktörleri de dikkate alınarak seçilmelidir. Optimizasyon için parametrelerin etki aralıklarının seçiminde çok yönlü düşünmek gerekmektedir. Bu yüzden TYM ile deneylerin tasarımında parametreler için seçilecek seviye değerleri keyfi olarak belirlenmemeli, aynı reaksiyon sisteminde yapılacak ön denemeler ile parametrelerin seviye değerleri belirlenmelidir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada yerel bir marketten temin edilen Bizim marka mısır yağı (MY) kullanılmıştır. Alkali izomerizasyon reaksiyonları sırasında katalizör olarak kullanılan KOH ve üre fraksiyonlama yönteminde kullanılan üre, Riedel (Seelze, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan diğer çözücü ve kimyasallar ise Merck (Darmstad, Almanya) firmasının ürünleri olup, analitik saflıktaki malzemelerdir.

3.2 Çalışma Yöntemi

3.2.1 Kullanılan hammadde ve reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşiminin belirlenmesi

Çalışmada kullanılan MY'nın ve reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimleri kapiler gaz kromatografisi (GC) ile saptanmıştır. Bu amaçla önce yağın ve reaksiyon ürünlerinin metil esterleri hazırlanmış daha sonra Hewlett-Packard 5890 Seri II (Hewlett-Packard, Waldron, Almanya) gaz kromatografi cihazına beslenmiştir. Kromatogramlarda elde edilen piklerin tanımlanmasında, 16:0, 18:0, 18:1, 18:2, 20:0 yağ asitlerinden ibaret standart yağ asitlerinin metil esterleri karışımı (Sigma-Aldrich) ile standart KLA metil esterleri karışımı (Arkansas Üniversitesi, Gıda Bilimleri Bölümü, Amerika)'nın 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
Ejeksiyon 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×0,32mm, 0.5 µm film kalınlığında

3.2.2 Mısır yağından serbest yağ asitlerinin elde edilmesi

Mısır yağından yağ asitleri elde etmek için, 9 g mısır yağı ve 90 mL 1N etanollü KOH çözeltisi 250 mL cam balona konulmuş ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatılarak sabunlaşma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda 90 mL distile su ilave edilen karışımdan sabunlaşmayan maddeleri ayırmak için, karışım ayırma hunisine alınmış ve 2 kez 90 mL hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Böylece sabunlaşmayan maddeler hekzan fazında çözünmüş ve yağ asitleri potasyum sabunları ise sulu fazda kalmıştır. Daha sonra, sabunlaşan maddeleri içeren sulu fazdaki yağ asitlerinin serbest hale geçmesi için, 34 mL 3 N HCl çözeltisi eklenmiştir. Yağ asitlerini sulu fazdan ayırmak için ise 2 kez 100 mL hekzan ile yağ asitlerinin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hekzan fazı, pH değeri nötr olana kadar distile suyla 2 kez yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra, sodyum sülfat ile kurutulan

mısır yağı yağ asitleri-hekzan karışımından döner buharlaştırıcıda hekzanın uçurulması sağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen yağ asitleri BF_3 -metanol kompleksi ile metil esterlerine dönüştürülmüştür. Elde edilen metil esterlerinin yağ asiti bileşimleri, kapiler gaz kromatografisinde Bölüm 3.2.1’de açıklanan analiz koşullarında belirlenmiştir.

3.2.3 Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu

Mısır yağı yağ asitlerinin (MYYA) alkali izomerizasyon reaksiyonu 250 mL’lik çift boyunlu bir balonda yürütülmüştür. Bu amaçla 1,6 g MYYA, 10 mL etilen glikol ve katalizör konsantrasyonu istenilen değerde olacak şekilde KOH balona konulmuş ve balon geri soğutucu altında silikon banyosuna yerleştirilmiştir. Banyonun sıcaklığının $\pm 2^\circ\text{C}$ hassasiyetle ayarlanması ve homojen bir karışımla ısı dağılımının sağlanması için termal çift içeren manyetik karıştırıcı (Yellow Line MSC Basic, Almanya) kullanılmıştır. Konjuge Lineloik Asit (KLA) eldesi için alkali izomerizasyon reaksiyonları, $120\text{-}160^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda ve farklı katalizör konsantrasyonlarında belirlenen sürelerde gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 Alkali izomerizasyon ürünlerinin analizi

İzomerizasyon reaksiyonu tamamlandıktan sonra balon silikon banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra balona, 20 mL metanol ve 40 mL 3 N HCl çözeltisi eklenerek karışım iyice çalkalanmıştır. Serbest hale geçen yağ asitlerinin ortamdaki ayrılması için bu karışım ayırma hunisine alınarak, 20 mL hekzan ile 3 kez yıkanmıştır. Böylece yağ asitleri hekzan fazına geçmiştir. Hekzan fazına geçen safsızlıkları ayırmak için 3 kez 15 mL %30’luk metanol-su çözeltisiyle daha sonra 3 kez 15 mL distile suyla yıkanmıştır. Sulu fazdan ayrılan hekzan fazı, sodyum sülfat eklenerek kurutulduktan sonra, darası belli bir balona alınmıştır. Hekzanın döner buharlaştırıcıda tamamen uçurulması sağlanmıştır. Elde edilen yağ asitleri karışımı, çalışmada “izomerizasyon ürünü” olarak adlandırılmıştır.

İzomerizasyon ürünleri BF_3 -metanol kompleksi ile metil esterlerine dönüştürülmüş ve yağ asitlerinin bileşimleri gaz kromatografisi ile Bölüm 3.2.1’de açıklanan analiz koşullarında belirlenmiştir. Gaz kromatogramlarının değerlendirilmesi ile alkali izomerizasyon sonucu ürünlerin KLA içerikleri saptanmıştır.

3.2.5 Deneysel tasarımda kullanılacak değişkenlerin ve değişken seviye değerlerinin belirlenmesi ve reaksiyon koşullarının optimizasyonu

Çalışmada, reaksiyon parametrelerinin alkali izomerizasyon üzerine etkilerini incelemek amacıyla deneysel tasarımdan yararlanılmıştır. Bunun için Tepki Yüzey Metodolojisi kullanılmıştır. 3 değişkenli ve 3 seviyeli yüzey merkezli küp tasarımına uygun olarak alkali izomerizasyon deneylerinin tasarımı yapılmıştır. Değişken olarak reaksiyon sıcaklığı, katalizör konsantrasyonu ve süre seçilmiştir. Optimizasyonun en verimli ve doğru şekilde uygulanabilmesi için değişkenlerin ve değişken etki aralıklarının seçimi son derece önemlidir. Bunun için ön deneyler yapılmış ve değişken etki aralıkları belirlenmiştir. Belirlenen bu değerlere göre reaksiyon koşullarının optimizasyonu için 3 değişkenli ve 3 seviyeli yüzey merkezli küp tasarımına uygun olarak 17 adet alkali izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçların istatistiksel analizleri Statistica 9.0 (Stat Soft® Inc.) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Sonuçların varyans analizleri ve tepki değerlerinin incelenen değişkenlere göre değişimlerini gösteren izdüşüm (Contour plot) ve tepki yüzey (Response surface) grafikleri değerlendirilerek reaksiyon koşulları optimize edilmiştir.

3.2.6 Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürünlerinin konjuge linoleik asitçe zenginleştirilmesi

Mısır yağı yağ asitlerinden optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürününü KLA'ca zenginleştirmek için üre fraksiyonlama yöntemi uygulanmış ve Wanasundura ve Shadidi'nin çalışma prosedürüne göre çalışılmıştır [79]. Bu yöntemle göre, 400 mL'lik behere 4 g izomerizasyon ürünü ve %96'lık etanolde çözülmüş üre çözeltisi konulduktan sonra, karışım 60°C'de tamamen berrak çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Deneylerde yağ asiti:üre (ağırlık/ağırlık) oranı, 1:2-1:3 ve üre:etanol (ağırlık/hacim) oranı ise 1:5-1:8 arasında değiştirilmiştir. Berrak çözelti elde edildikten sonra, karışımın oda sıcaklığına gelmesi beklenmiş ve buzdolabında +4 °C'de 2 saat soğutulmuştur. Süre bitiminde, karışım nuçe erlenine aktarılmış ve vakum altında süzölmüştür. Filtrata hacmi kadar sıcak su (60°C) eklendikten sonra, 6N HCl çözeltisi ile pH değeri 2 olana kadar asitlendirilmiştir.

Daha sonra filtrata hacmi kadar hekzan ve 10 mL doymuş tuzlu su çözeltisi ilave edilmiştir. 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, ayırma hunisine alınarak yağ asitlerinin geçtiği hekzan fazı üreli sulu fazdan ayrılmıştır. Hekzan fazı kalan üreyi de uzaklaştırmak amacıyla birkaç kez distile su ile yıkanmış ve sodyum sülfat ile kurutulmuştur. Daha sonra bu faz, darası belli bir balona alınmış ve döner buharlaştırıcıda hekzan tamamen uçurulmuştur. Balonda kalan yağ asiti tartılmış, buna göre verim hesaplanmıştır. Üre ile kompleks yapmayan yağ asitlerini içeren bu fraksiyon, çalışmada “Ekstrat” olarak adlandırılmıştır. Nuçe başlığında kalan kristaller ise içerisinde 100 mL 60°C sıcak su bulunan behere aktarılmış ve karışımın pH değeri 2 olana kadar 6N HCl çözeltisi ile asitlendirilmiştir. Sıcak asitli ortamda üre-yag asitleri kompleksinin tamamen bozunması ve yağ asitlerinin açığa çıkması için, karışıma hacmi kadar hekzan ve 10 mL doymuş tuzlu su çözeltisi ilave edilmiş ve karışım yarım saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra ayırma hunisine alınan karışımdan hekzan fazı ayrılmış, su ile birkaç kez yıkandıktan ve sodyum sülfatla kurutulduktan sonra, darası belli bir balona aktarılmıştır. Döner buharlaştırıcıda hekzan uçurulmuş ve üre ile kompleks yapan yağ asitleri elde edilmiştir. Bu fraksiyon çalışmada “Rafinat” olarak adlandırılmıştır.

Ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitlerinin BF₃-metanol kompleksi ile metil esterleri oluşturulmuştur. Bunların yağ asiti bileşimleri gaz kromatografisi ile Bölüm 3.2.1’de açıklanan yöntemle göre belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada mısır yağı yağ asitlerinden, insan sağlığına büyük ölçüde olumlu etkileri olan KLA'ca zengin ürün elde edilmesi amaçlanmıştır. Alkali izomerizasyon reaksiyonlarında, linoleik asitin KLA'ya dönüşümünde reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı ve sürenin etkileri incelenerek, optimizasyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA'ca zenginleştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Yürütülen bu çalışmalara ait veriler ve sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

4.1 Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Bileşimi

Çalışmada kullanılan mısır yağı yağ asitleri bileşimi Bölüm 3.2.1'de verilen koşullara göre gaz kromatografisi ile belirlenmiş ve bileşim Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : Mısır Yağı Yağ Asitleri Bileşimi

Yağ Asiti	Bileşim (%)
16:0	10,36
18:0	2,38
18:1	31,65
18:2	54,83
20:0	0,37
KLA	0

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi mısır yağı yağ asitleri yüksek oranda linoleik asit (%54,83) ve oleik asit (%31,65) içermektedir.

4.2 Tepki Yüzey Metodolojisi'nde Kullanılacak Değişken Seviye Değerlerinin Belirlenmesi

Tepki Yüzey Metodolojisine göre optimizasyonu gerçekleştirebilmek için deneylerin tasarımında, seçilen bağımsız değişkenlerin (reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katalizör miktarının) seviye değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla önce reaksiyon sıcaklığı ve süresinden oluşan seviye değerlerinin tespiti için bir seri alkali izomerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar 100, 120, 140 ve 160°C'de dört farklı reaksiyon süresinde (2, 4, 6, 8 saat) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılan KOH konsantrasyonu 5M olacak şekilde sabit tutulmuştur.

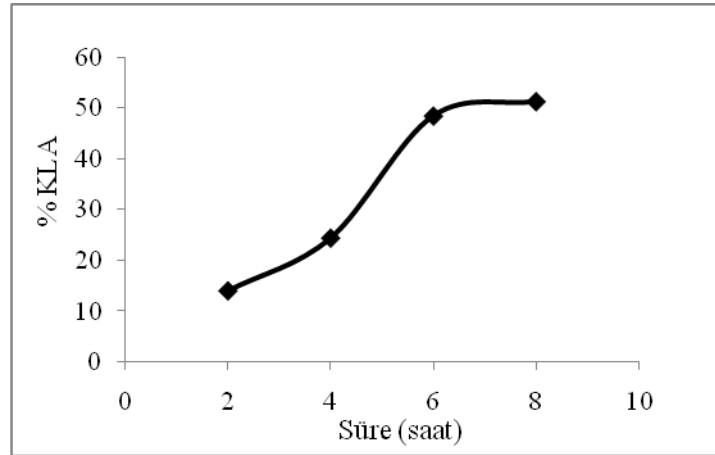
İlk izomerizasyon reaksiyonları 120°C'de yürütülmüştür. Reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimleri belirlenmiş ve ürün bileşimlerinin zamana göre değişimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 120°C'de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimlerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH Konsantrasyonu, 5M)

Yağ Asitleri	Bileşim (%)				
	Orijinal	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat
16:0	10,4	10,4	10,5	10,4	11,1
18:0	2,4	2,4	2,5	2,4	2,3
18:1	31,7	11,8	5,5	31,6	34,7
18:2	54,8	56,3	57,4	6,5	
Toplam KLA	0	14,0	24,4	48,4	51,2
KLA 1 (9c, 11t)	-	6,8	11,6	23,1	31,8
KLA 2 (10t, 12c)	-	6,7	12,0	22,4	17,5
KLA 3 (8t, 10c)	-	0,3	0,5	1,6	1,1
KLA 4 (11c, 13t)	-	0,2	0,3	1,4	0,9
Diğer	-	0,3	0,4	0,5	0,4

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, 120°C’de gerçekleştirilen alkali izomerizasyon reaksiyonları sonucunda ürünlerde 4 adet KLA izomeri olduğu gözlenmiştir. Buna göre, mısır yağı yağ asitlerindeki linoleik asitin (LA) KLA’ya dönüşümünde süreye bağlı yüksek bir artış görülmektedir. 2 saatte ürünün toplam KLA içeriği %14,0 iken, sürenin 8 saate çıkarılmasıyla %51,2 KLA içeren ürün elde edilmiştir. Ürünlerin yağ asitleri bileşimleri KLA izomerlerince değerlendirmeye alındığında ise, ürünlerin KLA-1 ve KLA-2 izomerlerince zengin olduğu ve bu iki izomerin hemen hemen eşit oranlarda olduğu görülmektedir.

120°C’de gerçekleştirilen mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonundan elde edilmiş ürünlerin toplam KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişimini daha açık bir şekilde görebilmek için, Çizelge 4.2’deki değerler kullanılarak Şekil 4.1 oluşturulmuştur.



Şekil 4.1 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 120°C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin toplam KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH, 5M)

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, ilk 6 saat içerisinde reaksiyon sonucu oluşan KLA miktarında hızlı bir artış bulunmaktadır. Sürenin 6 saatten 8 saate uzatılmasının KLA miktarındaki değişime çok fazla etkisi olmamıştır.

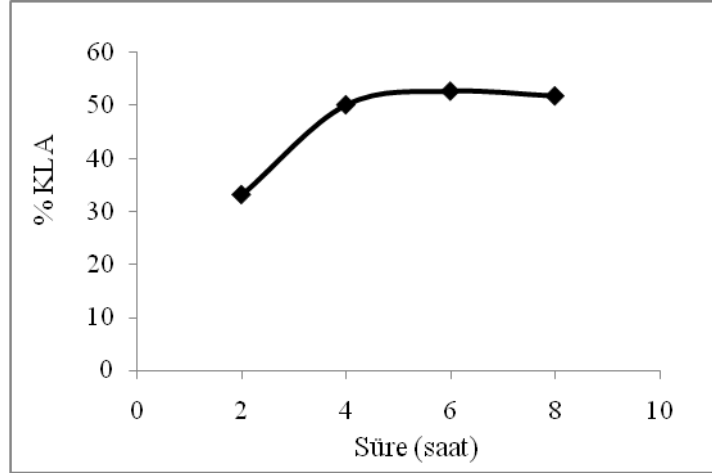
KLA oluşumunu artırmak için sıcaklık 140°C’ye yükseltilmiş ve aynı koşullarda reaksiyonlar yürütülmüştür. 140°C’de elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşiminin reaksiyon süresi ile değişimi Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 140°C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimlerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH Konsantrasyonu, 5M)

Yağ Asitleri	Bileşim (%)				
	Orijinal	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat
16:0	10,4	10,4	10,9	10,6	10,8
18:0	2,4	2,4	2,5	2,5	3,3
18:1	31,7	31,4	26,0	32,3	31,9
18:2	54,8	22,2	9,7	1,1	1,3
Toplam KLA	0	33,1	50,1	52,7	51,8
KLA 1 (9c, 11t)	-	15,3	26,0	24,1	23,4
KLA 2 (10t, 12c)	-	15,5	22,3	24,4	23,3
KLA 3 (8t, 10c)	-	1,3	1,0	2,0	2,4
KLA 4 (11c, 13t)	-	1,0	0,8	2,2	2,7
Diğer	-	0,5	0,7	0,8	1,0

Çizelge 4.3’ten görüldüğü gibi, 140°C’de linoleik asitten KLA oluşumunda ilk 2 saat içinde önemli bir artış görülmüştür. 120°C’de yürütülen 2 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen üründe %14 KLA bulunurken sıcaklık 140°C olduğunda %33,1 KLA içeren ürün elde edilebilmiştir. LA’nın KLA’ya dönüşüm oranı 2 saatlik reaksiyon sonunda %60 iken, 4 saatlik süre bitiminde %91 olmuştur.

140°C’de gerçekleştirilen mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonundan elde edilmiş ürünlerin KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişimini daha açık bir şekilde görebilmek için, Çizelge 4.3’teki değerler kullanılarak Şekil 4.2 oluşturulmuştur.



Şekil 4.2 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 140°C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH, 5M)

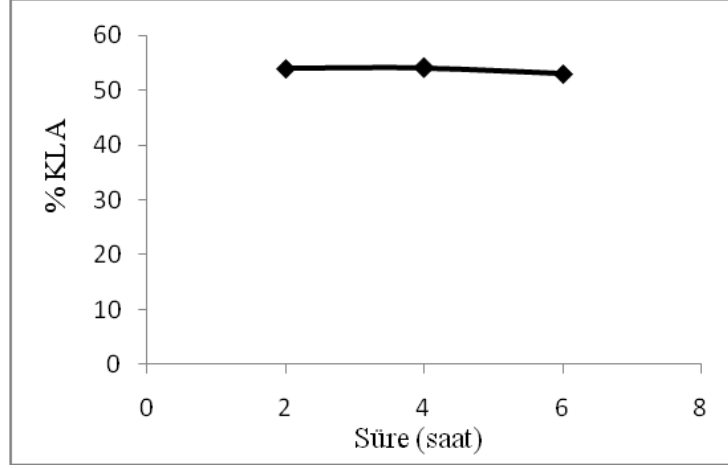
Şekil 4.2’deki ürün KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişim eğrisinden, ilk 4 saatte ürünün KLA içeriğinin arttığı, ancak 4 saatten sonra bu değerin çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu gözlemlerden reaksiyon süresinin 8 saate çıkarılmasının önemli bir değişikliğe sebep olmadığı tespit edilmiş ve bundan sonraki deneylerde reaksiyon süresi 6 saat olarak sınırlandırılmıştır.

Mısır yağ asitlerinin KOH varlığındaki izomerizasyon reaksiyonunda son olarak 160°C’de bir seri deney gerçekleştirilmiştir. İzomerizasyon reaksiyonları 160°C’de 2, 4, 6 saat devam ettirilmiştir. Elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimleri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 160°C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimlerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH Konsantrasyonu, 5M)

Yağ Asitleri	Bileşim (%)			
	Orijinal	2 saat	4 saat	6 saat
16:0	10,4	10,3	10,3	10,5
18:0	2,4	2,5	2,4	2,5
18:1	31,7	31,6	31,3	32,4
18:2	54,8	1,2	1,5	0,8
Toplam KLA	0	53,9	54,0	53,0
KLA 1 (9c, 11t)	-	25,1	23,4	22,3
KLA 2 (10t, 12c)	-	24,4	24,0	22,6
KLA 3 (8t, 10c)	-	2,0	2,9	2,2
KLA 4 (11c, 13t)	-	2,4	3,7	5,9
Diğer	-	0,7	0,5	0,6

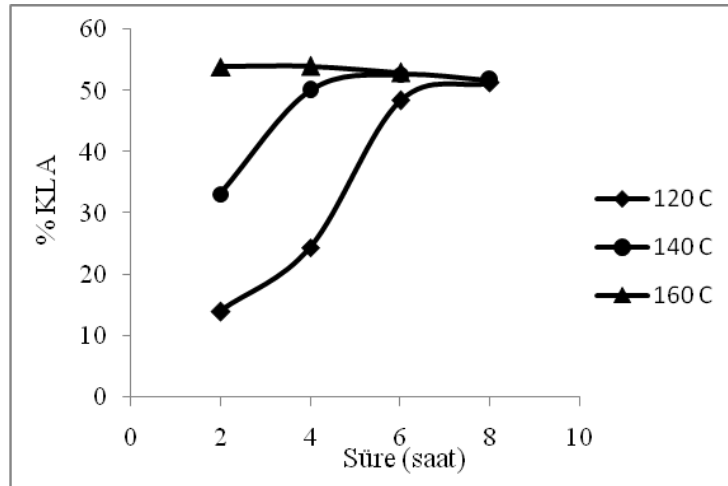
Çizelge 4.3 ve 4.4 birlikte değerlendirildiğinde, 140°C’de 2 saatlik alkali izomerizasyon sonucu oluşan KLA miktarı %33,1 iken bu değer 160 °C’de aynı reaksiyon süresinde %53,9’a yükselmiştir. Ancak 4 saatteki verilere bakıldığında, 140°C’de elde edilen KLA değeri %50,1 iken 160 °C’de bu değer %54 olduğu görülmektedir. Dolayısıyla 4 saatlik reaksiyonlar göz önünde bulundurulduğunda, KLA oluşumunda sıcaklığın daha fazla yükseltilmesinin çok fazla etkili olmadığı söylenebilir. Ayrıca KLA izomerlerinin eşit oranlarda üretildiği de çizelgelerden görülmektedir.



Şekil 4.3 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 160°C’de Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH, 5M)

Şekil 4.3’te 160°C’de yürütülmüş izomerizasyon reaksiyonlarından elde edilmiş ürünlerin KLA içeriklerinin süre ile değişimi görülmektedir. Buna göre 160°C’de KLA miktarında süreye bağlı önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Alkali izomerizasyon reaksiyonunun optimizasyonu için gerekli olan değişken seviye değerlerinin belirlenmesi amacı ile 120, 140 ve 160°C’lerde yürütülen deneylerden elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin zamana göre değişimleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.4 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin 120, 140 ve 160°C’lerde Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Sıcaklığa Bağlı Reaksiyon Süresi ile Değişimi (KOH, 5M)

Şekil 4.4 incelendiğinde, sıcaklığın yükseltilmesiyle reaksiyonun hızlandığı ve KLA dönüşümündeki verimin arttığı görülmektedir.

Çalışmada mısır yağı yağ asitlerinin alkali ortamda izomerizasyonu ile mümkün olduğu kadar yüksek KLA içerikli ürünleri, mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta ve makul bir sürede elde etmek amaçlanmıştır. Bu yüzden yapılan bu deneyler sonucunda, reaksiyon sıcaklığı ve süresi seviye değerleri 140°C ve 4 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda üretilen izomerizasyon ürününün KLA içeriği %50,1'dir.

Tepki Yüzey Metodolojisine göre deney noktalarının tasarımı için, yapılan ön denemeler sonucunda yüksek oranda KLA'nın elde edilebileceği optimizasyona en uygun sıcaklık ve süre değerleri seçilmiştir. Bu değerlendirmeler ile yüzey merkezli küp tasarımında kullanılacak, -1, 0 ve +1 kodlarına karşılık gelecek reaksiyon sıcaklığı seviye değerleri 120, 130 ve 140°C, süre seviye değerleri ise 2, 3 ve 4 saat olarak belirlenmiştir.

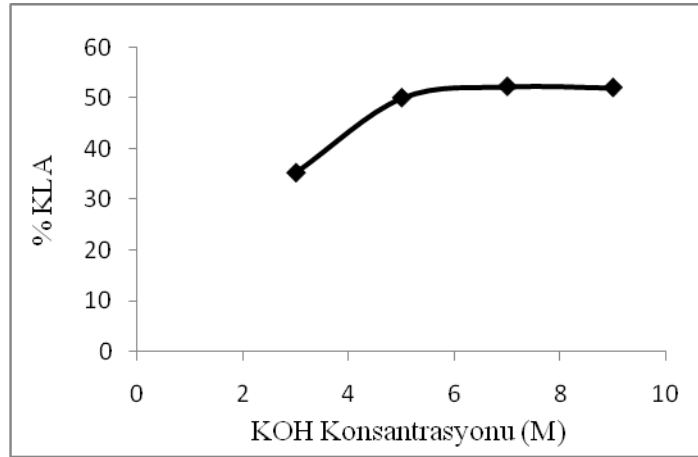
Yüzey merkezli küp tasarımında kullanılacak olan bir diğer seviye değerini belirlemek amacıyla, belirlenen reaksiyon sıcaklığı ve süresinde deneyler yürütülerek, katalizör konsantrasyonunun reaksiyonun yürüyüşü ve ürün bileşimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. KOH konsantrasyonu 3-9 M arasında değiştirilmiştir. Reaksiyonlar 140°C sıcaklıkta 4 saat süre ile Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen izomerizasyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimleri hesaplanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin Yağ Asitleri Bileşimlerinin Katalizör Konsantrasyonu ile Değişimi (Sıcaklık, 140°C; Süre, 4 saat)

Yağ Asitleri	Bileşim (%)				
	Orijinal	3M	5M	7M	9M
16:0	10,4	10,5	10,9	10,1	10,4
18:0	2,4	2,3	2,5	2,6	2,4
18:1	31,7	28,8	26,0	30,9	31,9
18:2	54,8	21,8	9,7	3,3	2,4
Toplam KLA	0	35,4	50,1	52,3	52,1
KLA 1 (9c, 11t)	-	17,0	26,0	23,4	24,5
KLA 2 (10t, 12c)	-	17,2	22,3	23,5	23,7
KLA 3 (8t, 10c)	-	0,7	1,0	3,1	1,9
KLA 4 (11c, 13t)	-	0,5	0,8	2,4	2,0
Diğer	-	0,7	0,7	0,8	0,6

Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi, izomerizasyon reaksiyonlarına ortamdaki katalizör miktarının etkisi söz konusudur. Özellikle KOH konsantrasyonunun 3M'dan 5M'a yükseltilmesi üründeki yağ asitleri bileşimini çok değiştirmiştir. Linoleik asit miktarı %21,8 iken konsantrasyonun 5M'a çıkarılmasıyla %9,7'ye düşmüştür. Buna karşılık KLA izomerlerinin miktarı %35,4'ten %50,1'e yükselmiştir. KOH konsantrasyonunun daha fazla yükseltilmesi ise, ürün bileşiminde çok az değişikliğe sebep olmuştur.

Alkali izomerizasyon reaksiyonundan elde edilmiş ürünlerin KLA içeriklerinin katalizör konsantrasyonu ile değişimini daha açık bir şekilde görebilmek için, Çizelge 4.5'teki değerler kullanılarak Şekil 4.5 oluşturulmuştur.



Şekil 4.5 : Mısır Yağı yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Elde Edilen Ürünlerin KLA İçeriklerinin Katalizör Konsantrasyonu ile Değişimi (Sıcaklık, 140°C; Reaksiyon Süresi, 4 saat)

Şekil 4.5 incelendiğinde, 5M'a kadar katalizör konsantrasyonu ile ürünün KLA içeriğinin arttığı, daha düşük konsantrasyonlarda ise KLA değerinin fazla değişmediği görülmektedir.

Bu değerlendirmeler sonucunda, yüzey merkezli küp tasarımında kullanılacak, -1, 0 ve +1 kodlarına karşılık gelecek katalizör konsantrasyonu seviye değerleri 3, 4 ve 5M olarak belirlenmiştir.

4.3 Tepki Yüzey Metodolojisi'ne göre Deneysel Tasarım ve Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katalizör konsantrasyonu parametrelerinin etkilerinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi için Tepki Yüzey Metodolojisi kullanılmıştır. 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'de belirlenen seviye değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Yüzey Merkezli Küp Tasarımında Kullanılan Bağımsız Değişkenler ve Bu Değişkenler için Kodlanan Seviyeler

Bağımsız Değişkenler	Kodlanan Değişken Seviyeleri		
	-1	0	+1
Katalizör Konsantrasyonu (M)	3	4	5
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	120	130	140
Reaksiyon Süresi (saat)	2	3	4

Yüzey merkezli küp tasarımına göre belirlenen 3 değişkenli ve 3 seviye değerli deney tasarımının noktaları, kodları ve değerleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 : Yüzey Merkezli Küp Deney Tasarımındaki Deney Tasarım Noktaları

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

Çizelge 4.7’de oluşturulan deney koşullarında alkali izomerizasyon reaksiyonları yürütülmüş ve elde edilen izomerizasyon ürünlerinin içerdiği KLA değerleri tespit edilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.8-4.11’de gruplar halinde gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerinin Yağ Asitleri Bileşimleri (Konsantrasyon, 3M), (Deney No: 1-4 Sonuçları)

Yağ Asitleri	Yağ asitleri bileşimi (%)			
	Sıcaklık, 120°C		Sıcaklık, 140°C	
	2 saat, D1	4 saat, D2	2 saat, D3	4 saat, D4
16:0	10,6	10,6	10,7	10,6
18:0	2,5	2,5	2,6	2,5
18:1	32,2	32,1	34,5	32,3
18:2	46,6	42,2	27,6	24,7
Toplam KLA	7,9	12,3	20,6	29,0

Çizelge 4.9 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerinin Yağ Asitleri Bileşimleri (Konsantrasyon, 5M), (Deney No: 5-8 Sonuçları)

Yağ Asitleri	Yağ asitleri bileşimi (%)			
	Sıcaklık, 120°C		Sıcaklık, 140°C	
	2 saat, D5	4 saat, D6	2 saat, D7	4 saat, D8
16:0	10,6	10,8	10,4	10,9
18:0	2,7	2,8	2,4	2,5
18:1	34,4	34,1	31,4	26,0
18:2	37,4	27,7	22,2	9,7
Toplam KLA	14,0	24,4	41,8	50,1

Çizelge 4.10 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerinin Yağ Asitleri Bileşimleri (Süre, 3 saat), (Deney No: 9-12 Sonuçları)

Yağ Asitleri	Yağ asitleri bileşimi (%)			
	Sıcaklık, 130°C		Sıcaklık, 120°C	Sıcaklık, 140°C
	KOH:2M, D9	KOH:5M, D10	KOH:4M, D11	KOH:4M, D12
16:0	11,5	10,7	10,5	10,5
18:0	2,8	2,9	2,5	2,5
18:1	33,9	35,1	31,6	31,6
18:2	35,7	12,7	35,8	16,8
KLA	15,7	38,1	18,8	38,8

Çizelge 4.11 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyon Reaksiyonuyla Elde Edilen Ürünlerinin Yağ Asitleri Bileşimleri (KOH Konsantrasyonu, 4M; Sıcaklık, 130°C), (Deney No: 13-17 Sonuçları)

Yağ Asitleri	Yağ asitleri bileşimi (%)				
	2 saat D13	4 saat D14	3 saat D15	3 saat D16	3 saat D16
16:0	10,9	11,1	10,9	10,9	10,8
18:0	2,7	2,6	2,7	2,6	2,7
18:1	32,	33,4	32,9	31,8	32,6
18:2	19,2	14,3	17,9	19,1	18,2
KLA	34,1	38,0	35,1	34,9	34,8

Tepki Yüzey Metodolojisi yöntemini uygulamak için yürütülen deneyler sonucunda elde edilen izomerizasyon ürünlerinin içeriğinde gözlenen KLA miktarları ile tahmin edilen KLA değerleri Çizelge 4.12’de toplu olarak tablo haline getirilmiştir.

Çizelge 4.12 : Yüzey Merkezli Küp Tasarımına göre Yürütülmüş Alkali İzomerizasyon Reaksiyonlarından Elde Edilen Tepki Değerleri

Deney No	Değişken Seviyeleri			Tepki Değerleri	
	Konsantrasyon (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Gözlenen % KLA Değeri	Tahmin Edilen % KLA Değeri
D1	3	120	2	7,9	6,7
D2	3	120	4	12,3	11,9
D3	3	140	2	20,0	20,4
D4	3	140	4	29,0	26,9
D5	5	120	2	14,0	15,9
D6	5	120	4	24,4	23,8
D7	5	140	2	41,8	41,9
D8	5	140	4	50,1	51,1
D9	3	130	3	15,7	19,1
D10	5	130	3	38,1	35,8
D11	4	120	3	18,8	19,1
D12	4	140	3	38,8	39,5
D13	4	130	2	34,1	33,0
D14	4	130	4	38,0	40,2
D15	4	130	3	35,1	34,2
D16	4	130	3	34,9	34,2
D17	4	130	3	34,8	34,2

4.4 Farklı Reaksiyon Koşullarının Alkali İzomerizasyon Reaksiyonu ile KLA Eldesine Etkilerinin İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi

Çizelge 4.12’de belirtilen bağımsız değişken değerlerine karşılık elde edilen tepki değerlerinin istatistiksel analizi için Statistica 9.0 (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_{iii} 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 4.13'te, varyans analizi sonuçları ise Çizelge 4.14'te görülmektedir.

Çizelge 4.13 : Bağımsız Değişkenler ile Bağımlı Değişkenler Arasındaki İlişkiye Bağlı Olarak Lineer ve Kuadratik Modellerde Etkilerin Tahminleri ve Katsayıları

	Etki	Standart Hata	t	p	Katsayı
Ortalama/Kesişim	34,2451	0,971138	35,26283	0,000000	34,24507
Lineer					
X₁	16,7000	1,435385	11,63451	0,000008	8,35000
X₂	20,4600	1,435385	14,25402	0,000002	10,23000
X₃	7,2000	1,435385	5,01608	0,001537	3,60000
Kuadratik					
X₁₁	-13,6577	2,773078	-4,92512	0,001704	-6,82887
X₂₂	-9,8577	2,773078	-3,55480	0,009284	-4,92887
X₃₃	4,6423	2,773078	1,67404	0,138035	2,32113
Etkileşim					
X₁₂	6,1750	1,604809	3,84781	0,006310	3,08750
X₁₃	1,3250	1,604809	0,82564	0,436238	0,66250
X₂₃	0,6250	1,604809	0,38945	0,708517	0,31250

X₁: Konsantrasyon (M) X₁₂: Konsantrasyon (M)*Sıcaklık (°C)

X₂: Sıcaklık (°C) X₁₃: Konsantrasyon (M)*Süre (saat)

X₃: Süre (saat) X₂₃: Sıcaklık (°C)*Süre (saat)

X₁₁: Konsantrasyon (M)*Konsantrasyon (M)

X₂₂: Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C)

X₃₃: Süre (saat)*Süre (saat)

Oluşturulan ve 2. dereceden bir polinom olan model denklem aşağıda (4.2) eşitliğinde verilmiştir. Bu denklemde bağımsız değişkenler (X_i) için “ X_1 ”, “ X_2 ” ve “ X_3 ” sembolleri kullanılmıştır. “ X_1 ” konsantrasyon, “ X_2 ” reaksiyon sıcaklığı ve “ X_3 ” ise süreyi ifade etmektedir.

$$\% \text{ KLA} = 34.25 + 8.35*X_1 - 6.829 X_{11} + 10.233*X_2 - 4.929*X_{22} + 3.6*X_3 + 2.321*X_{33} + 0.388 X_{12} + 0.663 X_{13} + 0.313 X_{23} \quad (4.2)$$

Çizelge 4.14 : Varyans Analizi Sonuçları

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	f Değeri	p Değeri
Lineer					
X_1	697,225	1	697,225	135,3618	0,000008
X_2	1046,529	1	1046,529	203,1770	0,000002
X_3	129,600	1	129,600	25,1610	0,001537
Kuadratik					
X_{11}	124,943	1	124,943	24,2568	0,001704
X_{22}	65,089	1	65,089	12,6366	0,009284
X_{33}	14,435	1	14,435	2,8024	0,138035
Etkileşim					
X_{12}	76,261	1	76,261	14,8056	0,006310
X_{13}	3,511	1	3,511	0,6817	0,436238
X_{23}	0,781	1	0,781	0,1517	0,708517
Hata	36,056	7	5,151		
Kareler Toplamı	2331,169	16			

X_1 : Konsantrasyon (M) X_{12} : Konsantrasyon (M)*Sıcaklık (°C)

X_2 : Sıcaklık (°C) X_{13} : Konsantrasyon (M)*Süre (saat)

X_3 : Süre (saat) X_{23} : Sıcaklık (°C)*Süre (saat)

X_{11} : Konsantrasyon (M)*Konsantrasyon (M)

X_{22} : Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C)

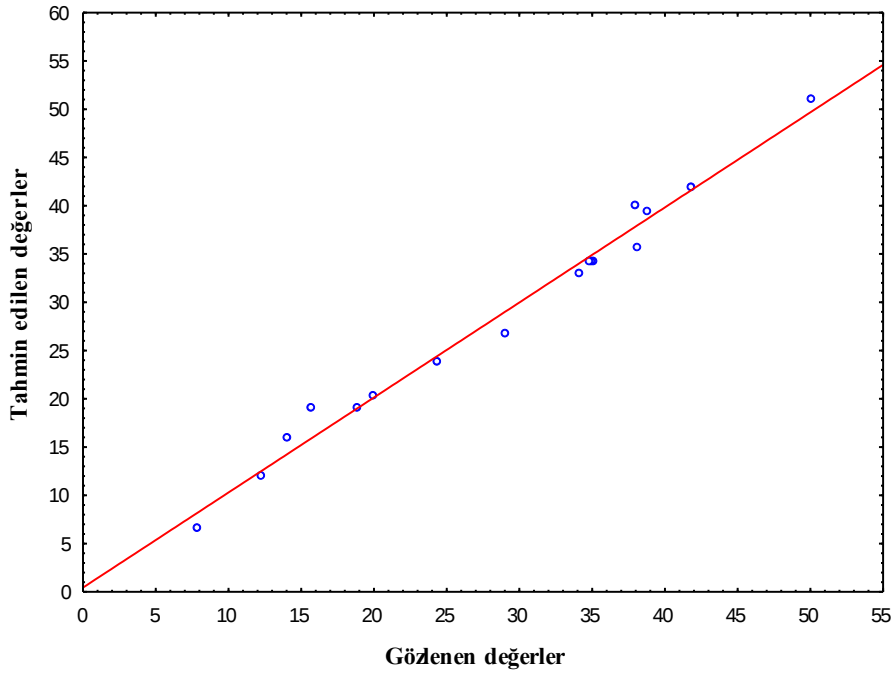
X_{33} : Süre (saat)*Süre (saat)

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde katalizör X_{13} ve X_{23} lineer etkileşimi haricinde diğer tüm değerler %99 güven aralığında anlamlıdır. Bu durum oluşturulan

model denklemin katsayılarının istatistiki olarak %99 doğru olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.14'te gösterilen p değeri anlamlılık testi için gerekli bir değerdir. Bu değer Statistica 9.0 programı aracılığı ile Bölüm 2.6.2'de anlatılan F_{tablo} değerinin $F_{\text{hesaplanan}}$ değeri ile kıyaslanması sonucunda bulunmuştur. Çizelge 4.14'te gösterilen p değerlerinin 0,01'den düşük olması katsayıların %99 güven aralığında doğru (anlamlı) olduğunu göstermektedir.

Alkali izomerizasyon ile oluşturulan konjuge linoleik asit için oluşturulan model denklemin korelasyon katsayısı (R^2) 0,98 olarak bulunmuştur. Ayrıca deneysel değerler ve tahmin edilen değer arasındaki kalanlar toplamı 5,15 olarak bulunmuştur. Bölüm 2.6.4 ve Bölüm 2.6.5'de anlatıldığı gibi korelasyon katsayısının 1'e yakın olması ve kalanlar toplamının sıfıra yaklaşması oluşturulan model denklemin uygunluğunu desteklemektedir.

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanarak, gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki ise Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu ilişkide deneysel hatalara bağlı sapmalar izlenmiştir.



Şekil 4.6 : Gözlenen Değerlere Karşılık Tahmin Edilen Değerler Arasındaki İlişki

Oluşturulan Tepki-Yüzey modelinde katalizör konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi olmak üzere 3 farklı bağımsız değişken için gözlenen minimum ve maksimum değerler ile kritik değerler Çizelge 4.15'de görülmektedir.

Çizelge 4.15 : Bağımsız Değişkenlerin Kritik Değerleri

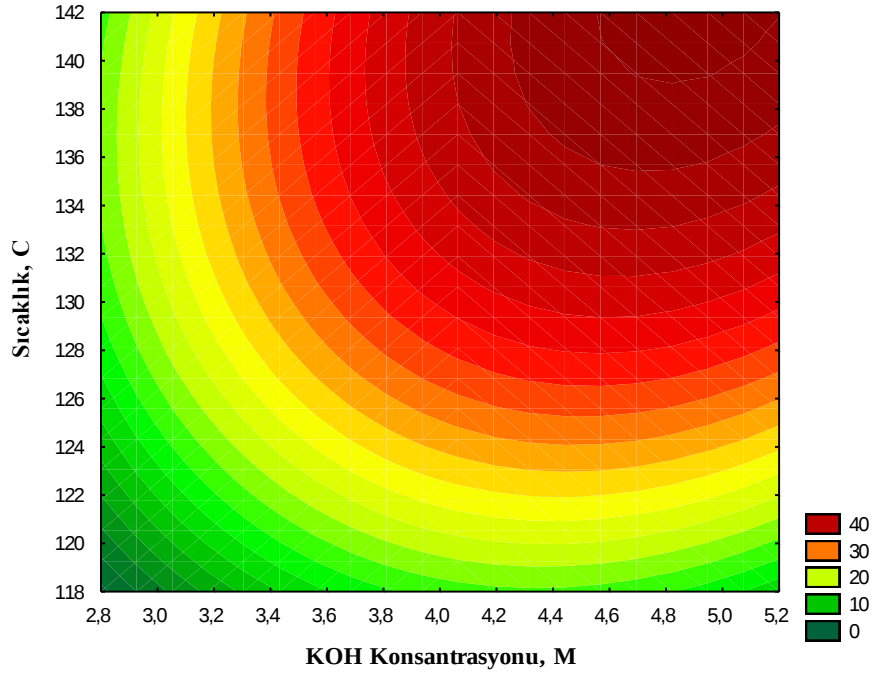
	Gözlenen Minimum Değer	Kritik Değer	Gözlenen Maksimum Değer
Konsantrasyon (M)	3	4,85	5
Sıcaklık (°C)	120	142,7	140
Süre (saat)	2	2,0	4

Tepki yüzey metodolojisine göre; optimum reaksiyon koşulları 143°C’de, katalizör konsantrasyonu 4,85 M olacak şekilde 2 saatlik tepkime olarak belirlenmiştir. Bu metod sonucunda elde edilecek kritik tepki değeri ise %42,5 KLA olarak bulunmuştur.

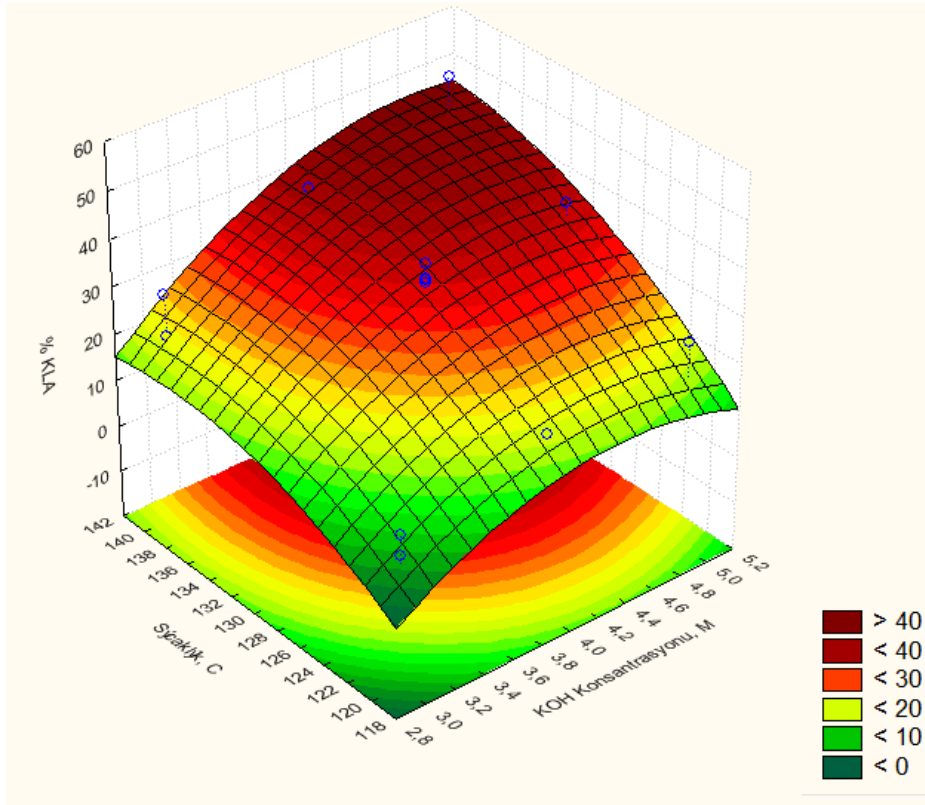
4.5 Tepki-Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması

Mısır yağının alkali izomerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün KLA içeriğinin, reaksiyon sıcaklığı ve KOH konsantrasyonuna göre değişimini gösteren izdüşüm (Contour Plot) ve tepki-yüzey grafikleri (Response Surface) Şekil 4.7.a ve Şekil 4.7.b’de görülmektedir. İzdüşüm grafiklerinde görüldüğü gibi elde edilen tepki değerlerine ait eğriler bir düzlem üzerinde gösterilmektedir.

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 [72]. Konjuge linoleik asit içeriğinin, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör konsantrasyonuna göre değişimini açıklayan grafiklerden, literatürde maksimum tepki (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.7.a incelendiğinde ürünün KLA içeriğinin en yüksek olacağı KOH konsantrasyonu aralığının 4,4-5,0 M ve reaksiyon sıcaklığı aralığının da 136-142°C olduğu görülmektedir.

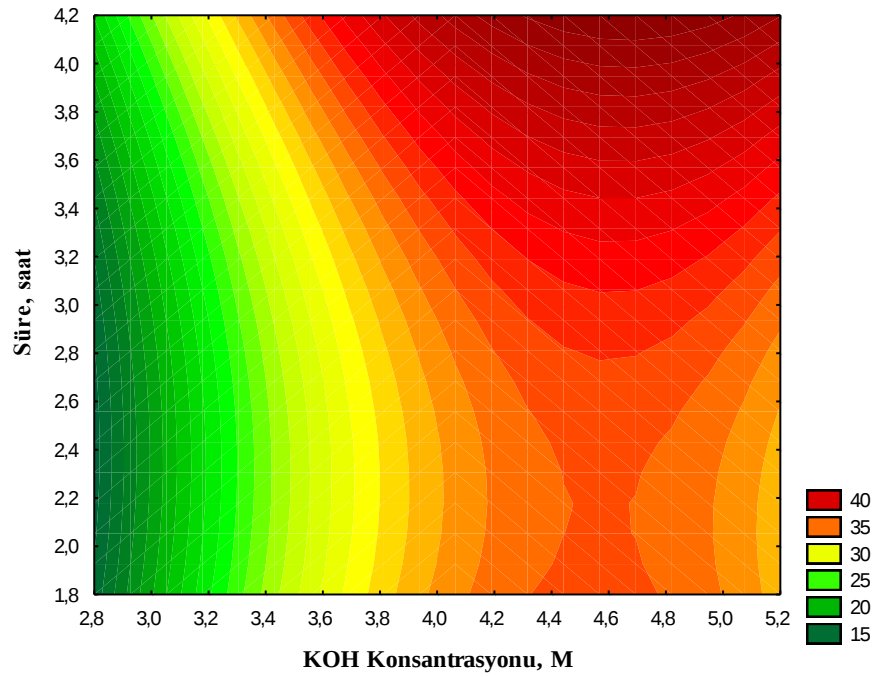


Şekil 4.7.a : Alkali İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve KOH Konsantrasyonu ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği

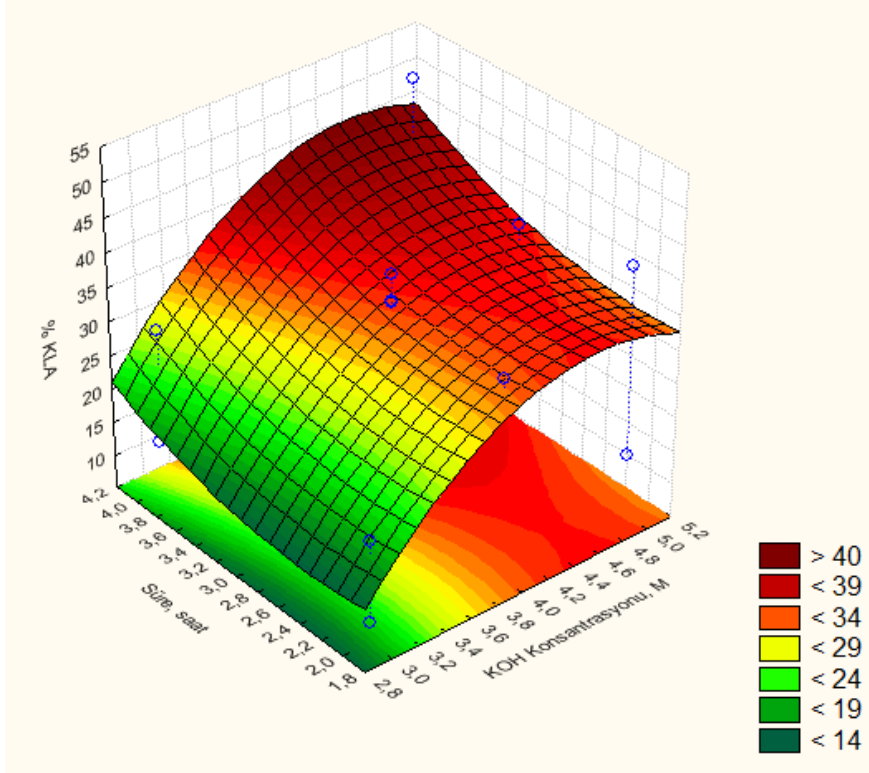


Şekil 4.7.b : Alkali İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve KOH Konsantrasyonu ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği

Mısır yağından alkali izomerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün KLA içeriğinin, KOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresine göre değişimini gösteren tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 4.8.a ve 4.8.b’de görülmektedir. KLA içeriğine KOH konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin birbirlerine olan etkileşimleri sonucunda izdüşüm grafiği elde edilmiştir. Çalışmada gözlenen değer aralığında, KOH konsantrasyonu 4,4-5,0 M ve reaksiyon süresinin 2,2-4,2 saat aralığında olması durumunda KLA içeriği yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu grafikten belirlenen konsantrasyon aralığı için, artan reaksiyon süresinin elde edilen KLA içeriğine çok fazla etkisinin olmadığı görülmüştür.

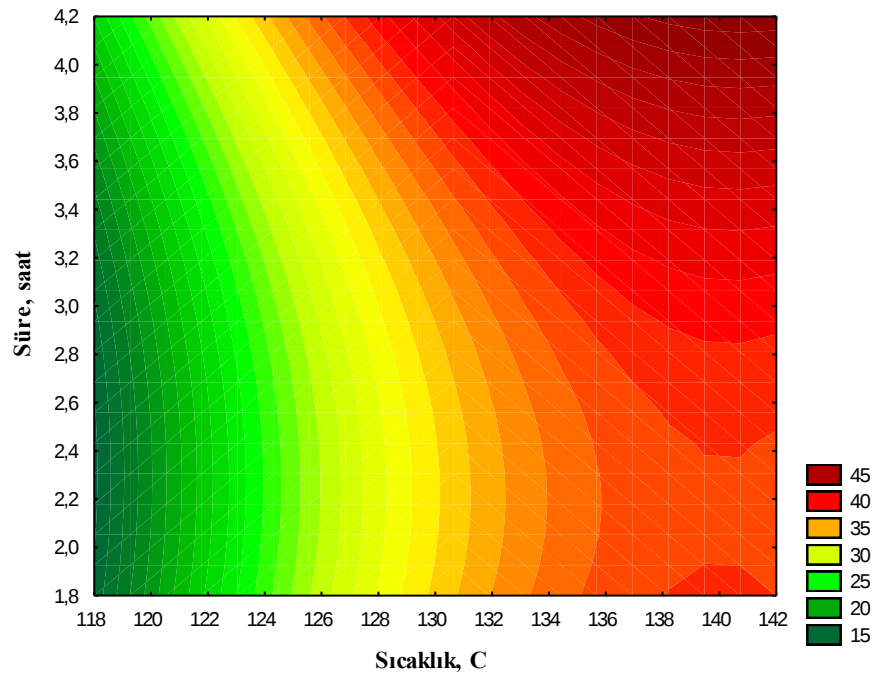


Şekil 4.8.a : Alkali İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), KOH Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği

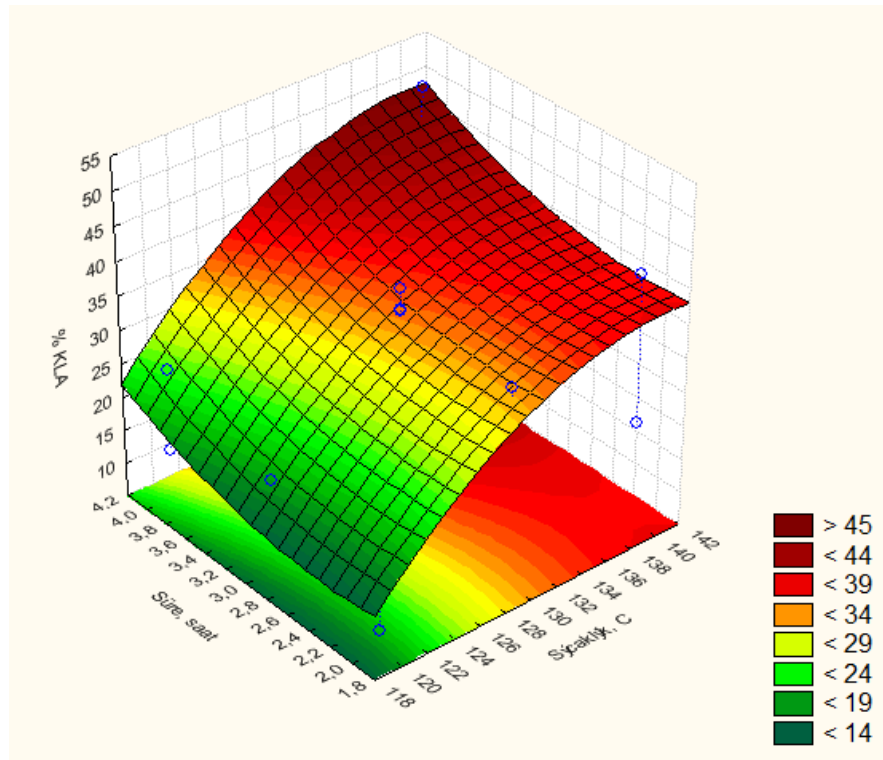


Şekil 4.8.b : Alkali İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), KOH Konsantrasyonu ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği

Konjuge linoleik asit içeriğinin reaksiyon sıcaklığı ve süresine göre değişimini gösteren tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 4.9.a ve 4.9.b’de görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin konjuge linoleik asit içeriğine etkileri sonucunda literatürde maksimum tepki (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir. Çalışmada gözlenen değer aralığında, reaksiyon sıcaklığının 136-142°C ve reaksiyon süresinin de 2,2-4,2 saat aralığında olması durumunda KLA yüzdesinin yüksek değerlere ulaştığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9.a : Alkali İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren İzdüşüm Grafiği



Şekil 4.9.b : Alkali İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asit İçeriğinin (%KLA), Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi ile Değişimini Gösteren Tepki Yüzey Grafiği

4.6 Üre Fraksiyonlama Yöntemi ile İzomerizasyon Ürününün Konjuge Linoleik Asitçe Zenginleştirilmesi

Mısır yağ asitlerinden optimum reaksiyon koşullarında (reaksiyon sıcaklığı, süre ve katalizör konsantrasyonu) yürütülen izomerizasyon reaksiyonundan elde edilen ürünün KLA içeriğinin artırılması için üre fraksiyonlama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin esası, ürenin öncelikli olarak doymuş ve tekli doymamış yağ asitleri ile kristal katılım ürünleri oluşturmaktır [80]. Optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürününün yağ asiti bileşimi Çizelge 4.16’da belirtilmiştir. Buna göre, %12,78 doymuş (palmitik ve stearik asit) ve %31,62 tekli doymamış (oleik) yağ asiti bulunmaktadır. Bu asitlerin üre ile katılım ürünü oluşturmaları sonucu, izomerizasyon ürününde KLA zenginleşmesi gerçekleşebilecektir.

Çizelge 4.16 : Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Optimum Koşullarda Gerçekleşen Alkali İzomerizasyonu ile Elde Edilen Ürün Bileşimi (Reaksiyon Sıcaklığı, 143°C; Reaksiyon Süresi, 2 saat; KOH Konsantrasyonu, 4,85 M)

Yağ Asitleri	Bileşim (%)	
	Orijinal	Optimum Koşul
16:0	10,4	10,3
18:0	2,4	2,5
18:1	31,7	31,6
18:2	54,8	12,2
Toplam KLA	0	42,3
KLA 1 (9c, 11t)	-	20,0
KLA 2 (10t, 12c)	-	19,7
KLA 3 (8t, 10c)	-	1,3
KLA 4 (11c, 13t)	-	1,3
Diğer	-	1,2

Üre fraksiyonlama yönteminde proses parametreleri yağ asiti:üre oranı (ağırlık/ağırlık), üre:etanol (ağırlık/hacim), zaman ve sıcaklıktır. Literatür verilerine göre, genel olarak çoklu doymamış yağ asitlerinin zenginleştirilmesi üzerine sıcaklık

ve zamanın etkisi diğer parametrelere kıyasla oldukça azdır. Bu genellemeyi baz alarak, üre fraksiyonlama deneylerinde sıcaklık +4°C’de sabit tutulmuş ve süre olarak 2 saat kristallenme yapılmıştır.

Optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürünündeki KLA içeriğini arttırmak amacıyla, ilk aşamada en uygun yağ asiti:üre (ağırlık/ağırlık) oranını belirlemek için bir seri üre fraksiyonlama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, üre:etanol (ağırlık/hacim) oranı 1:7 olarak seçilmiş ve yağ asiti:üre (ağırlık/ağırlık) oranı 1:2, 1:2,25, 1:2,5, 1:3 olacak şekilde değiştirilmiştir. Reaksiyonlar +4 °C sıcaklıkta 2 saat yürütülmüştür. Süre sonunda elde edilen ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimleri belirlenmiştir. İzomerizasyon ürününden elde edilen ekstrat ve rafinat fraksiyonlarına ait yağ asitleri bileşimleri Çizelge 4.17.a ve 4.17.b’de verilmiştir.

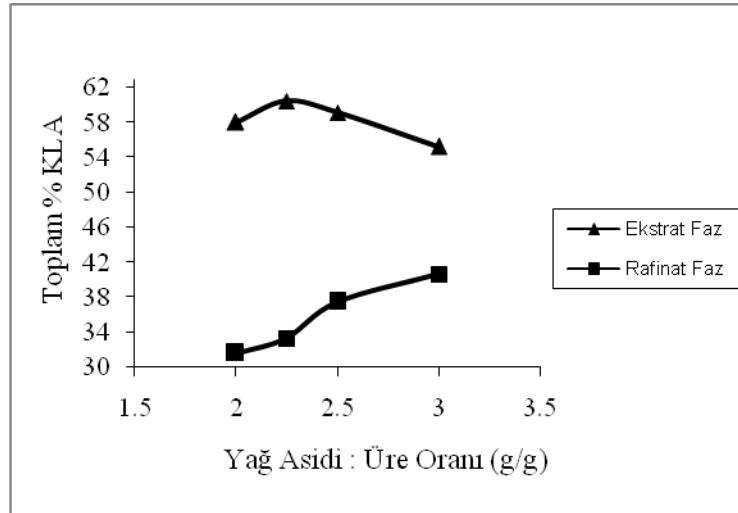
Çizelge 4.17.a : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Yağ Asiti Bileşimlerinin Yağ Asitleri:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol Oranı 1:7; Süre, 2 saat)

Yağ Asitleri	Bileşim (%)			
	Yağ A.: Üre 1:2 (g/g)	Yağ A.: Üre 1:2,25 (g/g)	Yağ A.: Üre 1:2,5 (g/g)	Yağ A.: Üre 1:3 (g/g)
16:00	1,3	1,0	1,4	0,7
18:00	0,3	0,2	0,2	0,1
18:01	16,8	13,1	11,0	5,3
18:02	22,6	24,5	27,5	38,1
Toplam KLA	58,1	60,5	59,1	55,2
KLA 1	25,1	23,6	22,7	15,1
KLA 2	31,1	34,6	34,6	38,1
KLA 3	0,7	0,6	0,6	0,6
KLA 4	1,3	1,7	1,3	1,5
Diğer	2,0	0,8	0,7	0,6

Çizelge 4.17.b : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Yağ Asiti Bileşimlerinin Yağ Asitleri:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol Oranı 1:7; Süre, 2 saat)

Yağ Asitleri	Bileşim (%)			
	Yağ A.: Üre 1:2 (g/g)	Yağ A.: Üre 1:2,25 (g/g)	Yağ A.: Üre 1:2,5 (g/g)	Yağ A.: Üre 1:3 (g/g)
16:00	17,3	15,5	14,1	12,1
18:00	4,2	3,7	1,6	2,8
18:01	43,0	41,5	39,8	36,4
18:02	4,6	5,5	6,4	7,4
Toplam KLA	31,7	33,3	37,5	40,7
KLA 1	16,4	17,7	19,9	21,4
KLA 2	11,3	12,6	14,7	16,7
KLA 3	1,9	1,8	1,7	1,5
KLA 4	1,1	1,2	1,2	1,1
Diğer	0,4	0,6	0,5	0,6

Çizelge 4.17.a'dan görüldüğü gibi, üre miktarının artışı ile üre ile kompleks yapan yağ asitlerinin miktarı da artmıştır. Başlangıçta daha fazla doymuş ve tekli doymamış yağ asitlerinin üre katılım kristalleri halinde çözelti ortamından ayrılması sonucu geriye kalan çözeltinin KLA içeriği artmıştır. Ancak yağ asitleri:üre oranının 1:2,25'in üzerindeki değerlerde çalışıldığında, ortamdaki üre fazlasının daha fazla KLA izomerlerinin üre ile kompleks yapmasına olanak sağlamaktadır. Dolayısıyla bu değer üzerinde ekstratların KLA içerikleri düşmektedir. Üre fazlalığında KLA-üre katılım ürünlerinin daha fazla oluştuğu, Çizelge 4.17.b'deki rafinat fazların bileşiminden de anlaşılmaktadır. Yağ asiti:üre oranının 1:2,25'ten 3'e çıkarılmasıyla, rafinatların KLA içeriği %33'ten %41'e yükselmiştir. Rafinatlardaki KLA kayıpları ile ekstratların KLA içeriklerinin yağ asitleri:üre oranına göre değişimlerini görebilmek için Şekil 4.10 düzenlenmiştir.



Şekil 4.10 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağı Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Yağ Asiti Bileşimlerinin Yağ Asiti:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol, 1:7; Süre, 2 saat)

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi ortamdaki üre miktarı arttıkça rafinatlardaki KLA kayıpları da artmaktadır. Ekstratların KLA'ca zenginleşmesi en fazla yağ asiti:üre oranının 1:2,25 oranında gerçekleşmiştir. Bu oranlardan hesaplanan ekstrat ile rafinat miktarlar, verimleri ve KLA kazanım değerleri de Çizelge 4.18.a ve 4.18.b verilmiştir.

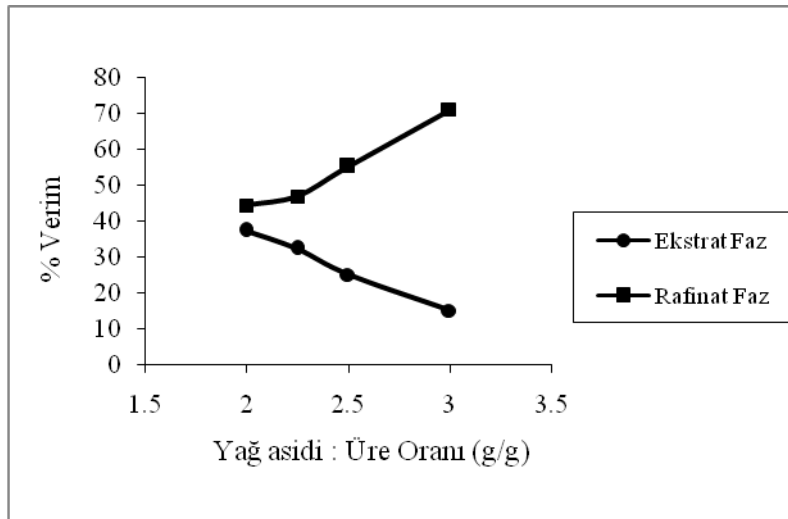
Çizelge 4.18.a : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Miktarı, Ekstrat Verimi ve % KLA Kazanımı (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol Oranı 1:7; Süre, 2 saat)

	Yağ asiti:Üre (g/g)			
	1:2	1:2,25	1:2,5	1:3
Ekstrat Miktarı (g)	1,50	1,29	1,00	0,61
Ekstrat Verimi (%)	37,45	32,36	25,05	15,13
% KLA	58,08	60,45	59,14	55,23
KLA Kazanımı (%)	51,42	46,24	35,02	19,75

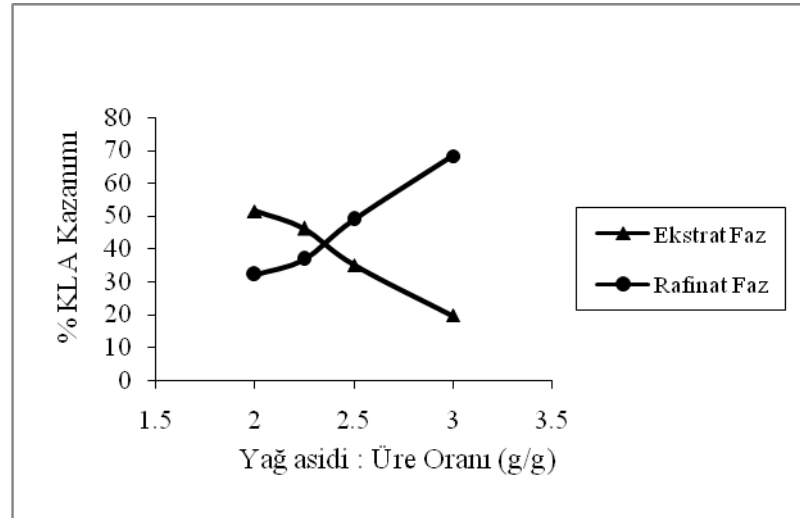
Çizelge 4.18.b : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Miktarı, Rafinat Verimi ve % KLA Kazanımı (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol Oranı 1:7; Süre, 2 saat)

	Yağ asiti:Üre (g/g)			
	1:2	1:2,25	1:2,5	1:3
Rafinat Miktarı (g)	1,77	1,87	2,21	2,84
Rafinat Verimi (%)	44,4	46,8	55,2	71,1
% KLA	30,7	33,3	37,5	40,7
KLA Kazanımı (%)	32,1	36,9	49,0	68,3

Çizelge 4.18.a ve 4.18.b’den görüldüğü gibi üre miktarı arttıkça ekstrat verimi ve % KLA kazanımı düşerken, rafinat verimi ve % KLA kazanımı artmıştır. Bu çizelgelerdeki değerler kullanılarak Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 oluşturulmuştur. Bu sonuçlardan, ekstrat fazda KLA içeriğinin en yüksek olduğu, aynı zamanda verimin ve % KLA kazanımının ideal olduğu yağ adisi:üre oranı 1:2,25 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.11 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağı Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Verimlerinin Yağ Asiti:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol, 1:7; Süre, 2 saat)



Şekil 4.12 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağı Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların % KLA Kazanımlarının Yağ Asiti:Üre Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Üre:Etanol, 1:7; Süre, 2 saat)

Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününün KLA'ca zenginleştirilmesinde uygun üre:etanol (ağırlık/hacim) oranının belirlenmesi amacıyla ikinci seri üre fraksiyonlama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde yağ asiti:üre (ağırlık/ağırlık) oranı en uygun değer seçilen 1:2,25 olarak sabit tutulmuştur. Üre:etanol (ağırlık/hacim) oranları ise 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 olacak şekilde değiştirilmiştir. Reaksiyonlar aynı şekilde +4°C sıcaklıkta 2 saat süre ile yürütülmüştür. Süre sonunda izomerizasyon ürününden elde edilen ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimleri Çizelge 4.19.a ve 4.19.b'de verilmiştir.

Çizelge 4.19.a : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Yağ Asiti Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ Asiti:Üre Oranı 1:2,25; Süre, 2 saat)

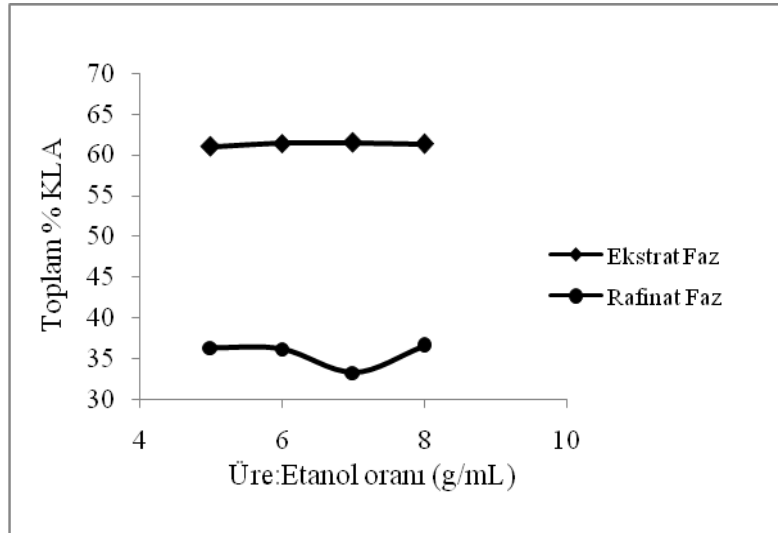
Yağ Asitleri	Bileşim (%)			
	Üre: Etanol 1:5 (g/mL)	Üre:Etanol 1:6 (g/mL)	Üre:Etanol 1:7 (g/mL)	Üre:Etanol 1:8 (g/mL)
16:00	0,6	0,8	1,0	1,3
18:00	0,1	0,1	0,2	0,1
18:01	10,1	9,7	13,1	11,2
18:02	27,3	27,4	24,5	25,8
Toplam KLA	60,9	61,4	62,5	61,3
KLA 1	23,0	22,8	24,1	24,8
KLA 2	36,4	36,7	35,9	34,3
KLA 3	0,4	0,5	0,7	0,6
KLA 4	1,2	1,4	1,8	1,6
Diğer	1,0	0,6	1,0	1,2

Çizelge 4.19.b : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Yağ Asiti Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ Asiti:Üre Oranı 1:2,25; Süre, 2 saat)

Yağ Asitleri	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)
16:00	13,6	13,8	15,5	16,7
18:00	3,3	3,3	3,7	3,9
18:01	38,6	39,9	41,5	45,7
18:02	7,6	6,5	5,5	6,6
Toplam KLA	36,4	36,2	33,3	36,6
KLA 1	18,1	18,9	17,7	18,5
KLA 2	15,2	14,6	12,6	14,9
KLA 3	1,7	1,6	1,8	2,0
KLA 4	1,3	1,0	1,2	1,3
Diğer	0,6	0,4	0,6	0,6

Çizelge 4.19.a’da görüldüğü gibi, üre:etanol (g/mL) oranının 1:5’ten 1:7’ye çıkarılması ile ekstratın KLA içeriği %60,9’dan %62,5’e yükselmiştir. Üre:etanol oranının daha da yükseltilmesi % KLA değerini çok az düşürmüştür. Çizelge 4.19.a’daki sonuçlara göre, üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA zenginleştirilmesine etanol oranının değiştirilmesinin çok fazla etkili olmadığı söylenebilir.

Rafinatların yağ asiti bileşimlerini gösteren Çizelge 4.19.b’den ise, rafinatların %33-37 arasında KLA içerdiği anlaşılmaktadır. Etanol miktarı arttıkça kaybedilen KLA miktarı bir miktar azalmaktadır. En az kayıp üre:etanol oranının 1:7 olduğu deneylerde elde edilen rafinattır. Rafinatlardaki KLA kayıpları ile ekstratların KLA içeriklerinin yağ asitleri:üre oranına göre değişimleri Şekil 4.13 verilmiştir.



Şekil 4.13 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağı Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Yağ Asiti Bileşimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre, 1:2,25; Süre, 2 saat)

Ekstrat ve rafinat faza ait miktarlar, ekstrat ve rafinat verimleri ile KLA kazanımları Çizelge 4.20.a ve 4.20.b’de verilmiştir.

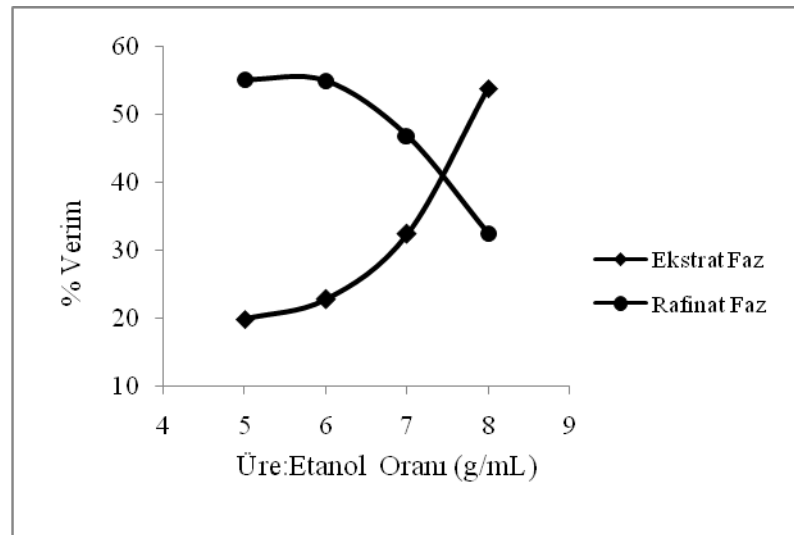
Çizelge 4.20.a : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Ekstratların Miktarı, Ekstrat Verimi ve % KLA Kazanımı (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre Oranı 1:2,25; Süre, 2 saat)

	Üre:Etanol (g/mL)			
	1:5	1:6	1:7	1:8
Ekstrat Miktarı (g)	0,79	0,91	1,29	2,15
Ekstrat Verimi (%)	19,8	22,7	32,4	53,8
% KLA	60,9	61,4	62,5	61,3
KLA Kazanımı (%)	28,5	33,0	46,2	78,0

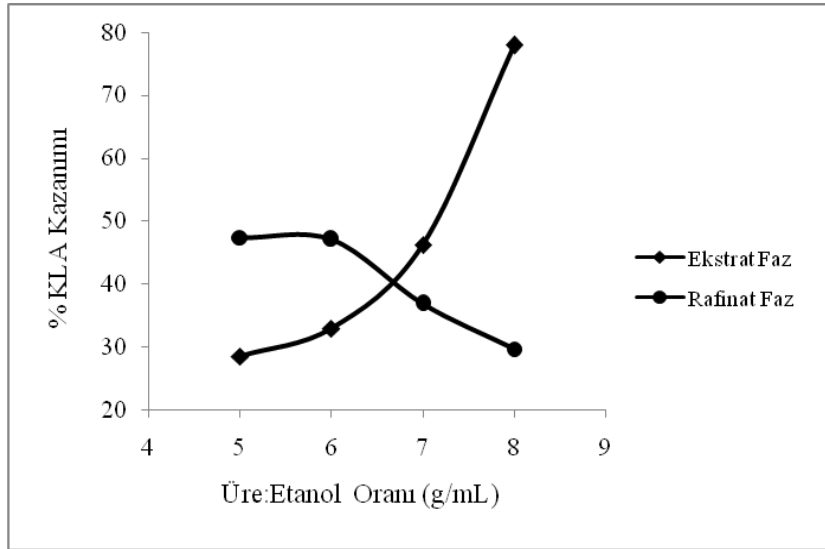
Çizelge 4.20.b : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre İzomerizasyon Ürününden Elde Edilen Rafinatların Miktarı, Rafinat Verimi ve % KLA Kazanımı (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre Oranı 1:2,25; Süre, 2 saat)

	Üre:Etanol (g/mL)			
	1:5	1:6	1:7	1:8
Rafinat Miktarı (g)	2,20	2,20	1,87	1,30
Rafinat Verimi (%)	55,1	55,0	46,8	32,5
% KLA	36,4	36,2	33,3	36,6
KLA Kazanımı (%)	47,4	47,1	36,9	29,7

Çizelge 4.20.a ve 4.20.b incelendiğinde, etanol miktarı arttıkça ekstrat verimi ve % KLA kazanımı artarken, rafinat verimi ve % KLA kazanımı düşmektedir. Orijinal izomerizasyon ürününün %42 KLA içerdiği göz önüne alınırsa, bu yöntemin uygulanması ile üre:etanol oranının 1:5-1:8 arasında değiştirildiği deney koşullarında, elde edilen ekstratların %60'ın üzerinde KLA içerdiği görülmektedir. Bu çizelgelerdeki değerler kullanılarak Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 oluşturulmuştur.



Şekil 4.14 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağı Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların Verimlerinin Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre, 1:2,25; Süre, 2 saat)



Şekil 4.15 : Üre Fraksiyonlama Yöntemine göre Mısır Yağı Yağ Asitlerinden Elde Edilen Ekstrat ve Rafinatların KLA Kazanımlarının Üre:Etanol Oranı ile Değişimi (Sıcaklık, 4°C; Yağ asiti:Üre, 1:2,25; Süre, 2 saat)

Şekil 4.14 ve 4.15 değerlendirildiğinde, mısır yağ asitlerinden üre fraksiyonlama yöntemine göre, ekstrat ile rafinat fazların verimleri ve KLA kazanımlarının en ideal olduğu üre:etanol oranı 1:7 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, %42 KLA içerikli mısır yağı izomerizasyon ürününden üre fraksiyonlama yöntemi ile zenginleştirilmesinde optimum koşullar belirlenmiştir. Yağ asiti:üre (g/g) oranının 1:2,25, üre:etanol (g/mL) oranının ise 1:7 olduğu bu koşullarda, %32 ekstrat verimi ile gıda ve farmasötik amaçlar için uygun % 62,5 KLA içeren bir ürün elde edilmiştir.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Günümüzde toplumun bilinçlenmesiyle, sağlıklı yaşam için dengeli beslenmeye verilen önem artmaktadır. Tüketilen gıdaların çeşitliliğinin yanı sıra, doğal ve yeterli miktarda alınması gerekmektedir. Bu nedenle, insan sağlığı üzerine olumlu etkileri bulunan ve fonksiyonel besin maddeleri olarak bilinen besinlere olan talep artmaktadır. Bu fonksiyonel besin içeriklerinden birisi de, yağ asiti zincirinde farklı karbon pozisyonlarında iki konjuge doymamış çift bağa sahip yağ asiti olan konjuge linoleik asittir (KLA).

Mısır yağı, yüksek linoleik asit içermekle birlikte KLA içermemektedir. KLA, konjuge çift bağ içeren linoleik asitin pozisyonel ve geometrik izomerlerinin bir karışımını ifade etmektedir. KLA, birçok gıda maddesinde bulunsa da ruminant hayvanlardan elde edilen et, süt ve ürünleri insan diyetleri için başlıca kaynakları oluşturmaktadır. Son yıllarda kalp ve damar hastalıkları ile kanser üzerine yapılan çalışmalarda KLA'nın insan sağlığı üzerinde olumlu etkilerinin olduğu görülmektedir. Bu amaçla ticari KLA üretimine olan ilgi artmaktadır.

Bu çalışmada alkali izomerizasyon yöntemi ile mısır yağı yağ asitlerinden sağlık değeri yüksek olan KLA'ca zengin bir ürün elde edilmesi ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi için çalışmalar yürütülmüştür.

Çalışmanın başlangıcında, mısır yağından mısır yağı yağ asitleri elde edilmiş ve bunların yağ asitleri bileşimleri gaz kromatografisi cihazı ile belirlenmiştir. Alınan sonuçlara göre, mısır yağı yağ asitleri %53,83 linoleik asit içermektedir. Ancak, mısır yağı yağ asitleri bileşiminde KLA bulunmamaktadır.

Çalışmanın ikinci aşamasında mısır yağı yağ asitlerinden alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA içeren ürünler elde edilmesinde reaksiyon parametrelerinin (reaksiyon sıcaklığı, süre ve KOH konsantrasyonu) etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, üç seri alkali izomerizasyon reaksiyonları yürütülmüştür. Bu reaksiyonlar sonucunda, reaksiyon parametrelerinin yüksek KLA içerikli ürünler verebilecek etkin çalışma aralıkları ve bu aralıklarda her biri için üç seviye değerleri (minimum, kritik ve maksimum değerleri) belirlenmiştir. Üç değişken için belirlenmiş dokuz seviye

değeri kullanılarak Tepki Yüzey Metodolojisine göre reaksiyon koşullarının optimizasyonu üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Optimizasyon için seçilen 3 değişken ve 3 seviyeli Yüzey Merkezli Küp Tasarımı'na uygun 17 alkali izomerizasyon deneyinin çalışma koşulları belirlenmiş ve deneyler bu esas üzerinden gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucunda ele geçen izomerizasyon ürünlerinin KLA içerikleri tepki değerleri olarak Statistica 9.0 programı kullanılarak analiz edilmiştir. İstatistiksel analiz sonucunda, tepki değerlerinin değişkenlere göre değişimini veren 2. dereceden bir polinom olan ve eşitlik 5.1'de verilen bir model denklem oluşturulmuştur. Alkali izomerizasyon reaksiyonu için optimum sıcaklık, süre ve konsantrasyon değerleri bulunmuştur.

$$\begin{aligned} \% \text{ KLA} = & 34.25 + 8.35 \cdot X_1 - 6.829 X_{11} + 10.233 \cdot X_2 - 4.929 \cdot X_{22} + 3.6 \cdot X_3 + \\ & 2.321 \cdot X_{33} + 0.388 X_{12} + 0.663 X_{13} + 0.313 X_{23} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Gözlenen değerlerle model denklemin verdiği tahmini değerler arasındaki lineer ilişkinin korelasyon katsayısı 0,98 olarak saptanmıştır. Optimum reaksiyon koşulları ise sıcaklık 143°C, katalizör konsantrasyonu 4,85 M ve reaksiyon süresi 2 saat olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullarda reaksiyon sonunda %42,5 KLA içerikli izomerizasyon ürünü elde edilmiştir. Ayrıca optimum koşullarda linoleik asitin KLA'ya dönüşüm oranı %77 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile zenginleştirilmesi sonucunda ise, en fazla dönüşümün yağ asiti:üre oranının 1:2,25 ve üre:etanol oranının 1:7 oranında olduğu koşulda gerçekleştiği görülmüştür. Bu şartlarda yürütülen çalışmalar ile gıda ve farmasötik amaçlar için uygun %62,5 KLA içeren ürün elde edilmiştir.

Mısır yağından alkali izomerizasyon yöntemi ile KLA eldesi ve optimizasyonu üzerine literatürde herhangi bir çalışma bulunmadığından, bu çalışmadan elde edilen sonuçların literatüre bilimsel bir katkısı olacaktır.

Alkali izomerizasyon reaksiyonundan önce ve sonra olmak üzere, iki kademeli üre fraksiyonlama yöntemi kullanılarak daha zengin KLA içerikli ürünlerin eldesi üzerine çalışılabilir ve bu yöntemin optimizasyonu gerçekleştirilebilir. Farklı katalizör ve farklı reaksiyon koşullarında çalışmalar yürütülebilir ve optimizasyon çalışmaları yapılabilir. Ayrıca ülkemizde mısır üretimi ve yüksek linoleik asit içerikli yağ potansiyeli dikkate alındığında, KLA içeren ürünlerin üretimi üzerine yapılacak çalışmaların artmasının gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.ttae.gov.tr/makaleler/misir_tarimi.htm>, alındığı tarih 09.01.2010.
- [2] **Yakıt, S. ve Tuna, A. L.**, 2006. Tuz Stresi Altındaki Mısır Bitkisinde (*Zea mays* L.) Stres Parametreleri Üzerine Ca, Mg ve K'nın Etkileri, *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19, **1**, 59-67.
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Zea_mays>, alındığı tarih 10.01.2010.
- [4] <<http://www.cine-tarim.com.tr/dergi/arsiv45/sektorel02.htm>>, alındığı tarih 10.01.2010.
- [5] **Şahin, S.**, 2001. Türkiye’de Mısır Ekim Alanlarının Dağılışı Ve Mısır Üretimi, *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 21*, **1**, 73-90.
- [6] <www.nud.org.tr/nudpdfleri/Raporlar/misirraporu.pdf>, alındığı tarih 09.01.2010.
- [7] **Taşdan, K.**, 2005. Türkiye Mısır Piyasası, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [8] **Biber, Ç. ve Kara, T.**, 2006. Mısır Bitkisinin Bitki Su Tüketimi ve Kısıtlı Sulama Uygulamaları, *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, **21(1)**, 140-146.
- [9] <<http://faostat.fao.org>>, alındığı tarih 21.01.2010.
- [10] <<http://www.bsyd.org.tr>>, alındığı tarih 23.01.2010.
- [11] **Gunstone, F. D.**, 2001. *Structured and modified lipids*, Marcel Dekker, New York.
- [12] **Öztürk, T.**, 2007. Optimization of Caprylic Acid Incorporation into Corn Oil via Enzymatic Acidolysis Using Response Surface Methodology, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] <http://www.kalkinma.com.tr/userfiles/pagefiles/sector-arastirmalari/SA-03-01-02_Bitkisel_Sivi_Yaglar_Sektoru.pdf>, alındığı tarih 23.01.2010.
- [14] <<http://bysd.org.tr/index.php?area=1&p=static&page=istatistikler>>, alındığı tarih 23.01.2010.
- [15] **Eryılmaz Kar, S.**, 2009. Mısır Yağından Linoleik Asit Üretimi ve Zenginleştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Maza, A.**, 2001. Process for Recovery of Corn Oil from Corn Germ, *U. S. Patent*, No:6,201,142, March 13.
- [17] **Siems, W. G., Grune, T., Hasselwander, O. and Kramer, K.**, 2001. Conjugated Linoleic Acid, *Nutraceuticals in Health and Disease Prevention*, **6**, 257-288.

- [18] **Akalın, A. S. and Tokuşoğlu, Ö.**, 2003. A Potential Anticarcinogenic Agent: Conjugated Linoleic Acid (CLA). *Pakistan Journal of Nutrition*, **2(2)**, 109-110.
- [19] **Çelebi, Ş. ve Kaya, A.**, 2008. Konjuge Linoleik Asitin Biyolojik Özellikleri ve Hayvansal Ürünlerde Miktarını Artırmaya Yönelik Bazı Çalışmalar, *Hayvansal Üretim*, **49(1)**, 62-68.
- [20] **Watkins, B.A. and Li, Y.**, 2002. Food Lipids Conjugated Linoleic Acids: Nutrition and Biology, in *Food Lipids*, pp. 637-662, Ed. Akoh, C.C. ve Min, D.B., Marcel Dekker Inc., New York.
- [21] <<http://lpi.oregonstate.edu/fw06/linoleic.html>>, alındığı tarih 26.12.2009.
- [22] **Adamczak1, M., Bornscheuer, U. T., and Bednarski, W.**, 2008. Properties and biotechnological methods to produce lipids containing conjugated linoleic acid, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 491–504.
- [23] **Wahle, K. W. J., Heys, S. D. and Rotondo, D.**, 2004. Conjugated linoleic acids: are they beneficial or detrimental to health?, *Lipid Research*, **43**, 553–587.
- [24] **Aydın, R.**, 2005. Conjugated Linoleic Acid: Chemical Structure, Sources and Biological Properties, *Türk J. Vet. Animal Sci.*, **29**, 189-195.
- [25] **Khanal, R. C. and Dhiman, T.R.**, 2004. Biosynthesis of Conjugated Linoleic Acid (CLA): A Review, *Pakistan Journal of Nutrition*, **3(2)**, 72-81.
- [26] **Fritsche, J. and Steinhart, H.**, 1998. Amounts of Conjugated Linoleic Acid (CLA) in German Foods and Evaluation of Daily Intake, *Z. Lebensm Unters Forsch A.*, **206**, 77-82.
- [27] **Ju, J. W., and Jung, M. Y.**, 2001. Formation of Conjugated Linoleic Acids in Soybean Oil during Hydrogenation with a Nickel Catalyst As Affected by Sulfur Addition, *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 3144-3149.
- [28] **Gnädiga, S., Rickertb, R., Sébédioa, J. L. and Steinhartb, H.**, 2001. Conjugated linoleic acid (CLA): physiological effects and production, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 56-61.
- [29] **Fremann, D., Linseisen, J. and Wolfram, G.**, 2001. Dietary Conjugated Linoleic Acid (CLA) Intake Assessment and Possible Biomarkers of CLA Intake in Young Women, *Public Health Nutrition*, **5(1)**, 73-80.
- [30] **Turuni, M. E. and Martin, J. C.**, 2001. Sources, Functions and Analysis of Conjugated Linoleic acid and Its Metabolites, in *Structured and Modified Lipids*, pp. 251-278, Ed. Gustano F. D., Marcel Dekker Inc., New York.
- [31] **Kelly, G. S.**, 2001. Conjugated Linoleic Acid: A Review, *Alternative Medicine Review*, **6(4)**, 367-382.
- [32] **Çelik, L.**, 2006. Konjuge Linoleik Asidin Ruminatlarda Biyosentezi, Fizyoloji ve Lipid Metabolizması Üzerine Etkileri, *Hayvansal Üretim*, **47(1)**, 1-7.
- [33] **Mira, Z., Rushfeldta, M. L., Mira, P. S., Patersona, L. J., Weselake, R. J.**, 2000. Effect of dietary supplementation with either conjugated

linoleic acid (CLA) or linoleic acid rich oil on the CLA content of lamb tissues, *Small Ruminant Research*, **36**, 25-31.

- [34] **Bauman, D. E., Barbano, D. M., Dwyer, D. A. and Griinar, J. M.**, 2000. Technical Note: Production of Butter with Enhanced Conjugated Linoleic Acid for Use in Biomedical Studies with Animal Models, *J. Dairy Sci.*, **83**, 2422-2425.
- [35] **Baer, R. J., Ryali, J., Schingoethe, D. J., Kasperson, K. M., Donovan, D. C., Hippen, A. R., et al.**, 2001. Composition and Properties of Milk and Butter from Cows Fed Fish Oil, *J. Dairy Sci.*, **84**, 345-353.
- [36] **Şeleci, D.**, 2007. Zeytinyağından Konjuge Linoleik Asit ile Yapılandırılmış Yağ Üretimi ve Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] **Khanal, R.C. and Olson, K.C.**, 2003. Factors Affecting Conjugated Linoleic Acid (CLA) Content in Milk, Meat, and Egg: A Review, *Pakistan Journal of Nutrition*, **3 (2)**, 82-98.
- [38] **Zlatanov, S., Laskaridis, K., Feist, C. and Sagredos, A.**, 2002. CLA Content and Fatty Acid Composition of Greek Feta and Hard Cheeses, *Food Chemistry*, **78**, 471-477.
- [39] **MacDonald, H.**, 2000. Conjugated Linoleic Acid and Disease Prevention: A Review of Current Knowledge, *Journal of the American College of Nutrition*, **19**, 111S-118S.
- [40] **Benito, P., Nelson, G.J., Kelley, D.S., Bartolini, G., Schmidt, P.C. and Simon, V.**, 2001. The Effect of Conjugated Linoleic Acid on Platelet Function, Platelet Fatty Acid Composition and Blood Coagulation in Humans, *Lipids*, **36**, 221-227.
- [41] **Watkins, B. A. and Li, Y.**, 2003. CLA in Functional Food: Enrichment of Animal Products, in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, pp. 174-184, Ed. Sebedio, J. L., Christie, W. W. and Adlof, R., AOCS Press, America.
- [42] **Kim, J. H., Hubbard, N. E., Ziboh, V. and Erickson, K. L.**, 2005. Attenuation of Breast Tumor Cell Growth by Conjugated Linoleic Acid via Inhibition of 5-Lipoxygenase Activating Protein, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids*, **1736**, 244-250.
- [43] **Banni, S., Heys, S. D. and Wahle, K. W. J.**, 2003. Conjugated Linoleic Acids as Anticancer Nutrients: Studies in Vivo and Cellular Mechanisms, in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, pp. 267-278, Ed. Sebedio, J. L., Christie, W. W. and Adlof, R., AOCS Press, America.
- [44] **Bhattacharya, A., Banu, J., Rahman, M., Causey, J. and Fernandes, G.**, 2006. Biological Effects of Conjugated Linoleic Acids in Health and Disease, *The Journal of Nutritional Biochemistry*, **17(12)**, 789-810.
- [45] **Beppu, F., Hosokawa, M., Tanaka, L., Kohno, H., Tanaka, T. And Miyashita, K.**, 2006. Potent Inhibitory Effect of trans9, trans11 Isomer of Conjugated Linoleic Acid on the Growth of Human Colon Cancer Cells, *The Journal of Nutritional Biochemistry*, **17**, 830-836.

- [46] **Benito, P., Nelson, G. J., Kelley, D. S., Bartolini, G., Schmidt, P. C. and Simon, V.,** 2001. The Effect of Conjugated Linoleic Acid on Plasma Lipoproteins and Tissue Fatty Acid Composition in Humans, *Lipids*, **36**, 229-236.
- [47] **De Deckere, E. A. M., Van Amelsvoort, J. M. M., McNeill, G. P. and Jones, P.,** 1999. Effects of conjugated linoleic acid (CLA) isomers on lipid levels and peroxisome proliferation in the hamster *British Journal of Nutrition*, **82**, 309-317.
- [48] **Cook, M. E., Butz, D., Li, G., Pariza, M. and Whigham, L.,** 2003. Conjugated Linoleic Acid Enhances Immune Responses but Protects Against the Collateral Damage of Immune Events, in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, pp. 283-289, Ed. Sebedio, J. L., Christie, W. W. and Adlof, R., AOCS Press, America.
- [49] **Miller, C. C., Park, Y., Pariza, M. W., Cook, M. E.,** 1994. Feeding Conjugated Linoleic Acid to Animals Partially Overcomes Catabolic Response Due to Entoxin Injection, *Biochem. Res. Comm.*, **198**, 1107-1112.
- [50] **Song, H. J., Grant, I., Rotondo, D., Mohede, I., Sattar, N., Heys, S. D., et al.,** 2005. Effect of CLA Supplementation on Immune Function in Young Healthy Volunteers, *European Journal of Clinical Nutrition*, **59**, 508-517.
- [51] **Pariza, M.W., Park, Y., Cook, M.E.** 2001. Biologically Active Isomers of Conjugated Linoleic Acid, *Progress in Lipid Research*, **40**, 238-298.
- [52] **İnanç, N.,** 2006. Konjuge Linoleik Asit: Obeziteye Etkileri, *Sağlık Bilimleri Dergisi*, **15(2)**, 137-141.
- [53] **Risérus, U., Basu, S., Jovinge, S., Fredrikson, G. N., Ärnlov, J. and Vessby, B.,** 2002. Supplementation With Conjugated Linoleic Acid Causes Isomer-Dependent Oxidative Stress and Elevated C-Reactive Protein: A Potential Link to Fatty Acid-Induced Insulin Resistance, *Circulation*, **106**, 1925-1929.
- [54] **Kelley, D. S., and Ericks, K.L.,** 2003. Modulation of Body Composition and Immune Cell Functions by Conjugated Linoleic Acid in Humans and Animal Models: Benefits vs. Risks, *Lipids*, **38**, 377-386.
- [55] **Pariza, M. W.,** 2004. Perspective on the Safety and Effectiveness of Conjugated Linoleic Acid, *American Society for Clinical Nutrition*, **79**, 1132S-6S.
- [56] **Blankson, H., Stakkestad, J. A., Fagertun, H., Thom, E., Wadstein, J., Gudmundsen, O.,** 2000. Conjugated linoleic acid reduces body fat mass in overweight and obese humans, *J. Nutr.*, **130**, 2943-8.
- [57] **Demirok, E. and Kolsarıcı, N.,** 2009. Et ve Et Ürünlerinde Konjuge Linoleik Asit ve Önemi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [58] **Bölükbaşı, Ş. C.,** 2006. Effect of dietary conjugated linoleic acid (CLA) on broiler performance, serum lipoprotein content, muscle fatty acid

composition and meat quality during refrigerated storage, *British Poult. Sci.*, **47**, 470- 476.

- [59] **Chamrusspollert, M. and Sell, J. L.**, 1999. Transfer of Dietary Conjugated Linoleic Acid to Egg Yolks of Chickens, *Poultry Sci.*, **78**, 1138-1150.
- [60] **Saebo, A.**, 2003. Commercial Synthesis of Conjugated Linoleate, in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, Vol. **2**, pp. 101-121, Ed. Sebedio, J. L., Christie, W. W. and Adlof, R., AOCS Press, America.
- [61] **Berdeaux, O., Christie, W.W., Gunstone F.D. and Sebedio J.L.**, 1997. Large-Scale Synthesis of Methyl *cis*-9,*trans*-11-Octadecadienoate from Methyl Ricinoleate, *JAOCS*, Vol. **74(8)**, 1011-1015.
- [62] **Alonso, L., Cuesta, E. P. and Gilliland, S. E.**, 2003. Production of Free Conjugated Linoleic Acid by *Lactobacillus acidophilus* and *Lactobacillus casei* of Human Intestinal Origin, *Journal of Dairy Science*, **86(6)**, 1941-1946.
- [63] **Cook, M. E., Pariza, M. W., Lee, K. N., Wenworth, B.C.**, 1996. U. S. Patent, No: 5,504,114.
- [64] **Ma, D. V. L., Wierzbicki, A. A., Field, C. J. and Clandinin, M. T.**, 1999. Preparation of Conjugated Linoleic Acid from Safflower Oil , *JAOCS*, Vol. **76**, 729-730.
- [65] **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, *JAOCS*, Vol. **75**, 1403–1409.
- [66] **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.
- [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.
- [68] **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, *JAOCS*, **77**, 207-213.
- [69] **Yang, L., Huang, Y., Wang, H. Q. and Chen, Z. Y.**, 2002. Production of conjugated linoleic acids through KOHcatalyzed dehydration of ricinoleic acid, *Chemistry and Physics of Lipids*, **119**, 23-31.
- [70] **Yang, T. T., and Liu, T. T.**, 2004. Optimization of Production of Conjugated Linoleic Acid from Soybean Oil, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 5079-5084.
- [71] **Blasi, F., Cossignani, L., Bosi, A., Maurelli, S., D’Arco, G., Fiorini, D., et al.**, 2008. Synthesis and Structural Analysis of Structured Triacylglycerols with CLA Isomers in the sn-2- Position, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **85**, 613-619.

- [72] **Myers, R. H. and Montgomery, D. C.**, 2002. *Response Surface Methodolgy Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons; Inc. New York.
- [73] **Kent, L.**, 2008. Çoklu doymamış Yağ Asitleri Eldesi: Tepki Yüzey Metodolojisi ile Optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74] **Sambucini, V.**, 2007. A Reference Prior for the Analysis of a Response Surface, *Journal of Statistical Planning and Inference*, **137(4)**, 1119-1128.
- [75] **Dagli, R.**, 2005. Tripalmitinin Enzimatik Asidoliziyle Düşük Kalorili Yapılandırılmış Lipidlerin Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [76] **Cornell, J. A.**, 1990. *How to Apply Response Surface Methodology*, Quality Press, Wisconsin, USA.
- [77] **Collins, C. A. and Seeney, F. M.**, 1999. *Statistical Experiment Design and Interpretation: an Introduction with Agricultural Examples*, Wiley, Chichester.
- [78] **Vuchkov, I. N. and Boyadjieva, L. N.**, 2001. *Quality Improvement with Design of Experiments: a Response Surface Approach*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [79] **Wanasundara, U., N. and Shahidi, F.**, 1998. Concentration of ω -3 Polyunsaturated Fatty Acids of Marine Oils Using *Candida cylindracea* Lipase: Optimization of Reaction Conditions, *JAOCS*, **75(12)**, 1767-74.
- [80] **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, *JAOCS*, **77**, 207-213.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Saadet KARASAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Bakırköy/İstanbul, 20.05.1986

Adres: Tuğsavul Sokak 3. Gökler Sitesi A2 Blok D5
Bahçelievler/İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü