

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah AYGÖREN

PALM BAZLI KAKAO YAĞI İKAMESİ YAĞ ÜRÜNLERİ ÜRETİMİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2015

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

PALM BAZLI KAKAO YAĞI İKAMESİ YAĞ ÜRÜNLERİ ÜRETİMİ

Abdullah AYGÖREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez / / 2015 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd. Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
DANIŞMAN

.....
Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ
ÜYE

.....
Doç. Dr. Güray KILINÇEKER
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No :

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: ZF2013YL26

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PALM BAZLI KAKAO YAĞI İKAMESİ YAĞ ÜRÜNLERİ ÜRETİMİ

Abdullah AYGÖREN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU

Yıl : 2015 Sayfa : 57

Jüri : Yrd. Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU

: Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ

: Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER

Kakao yağı ikamesi yağların üretiminde maliyetinin ucuz olması ve kolesterol içermemesi nedeniyle, palm yağı kullanılmaktadır. Bu araştırmada, kimyasal interesterifikasyon metodu ile, tam hidrojene palm kernel olein yağından sodyum metilat kullanılarak palm bazlı kakao yağı ikamesi yapılandırılmış yağ üretilmiştir. Elde edilen palm bazlı interesterifiye kakao ikamesi yağların erime noktası, katı yağ içeriği, kırılma indisi, serbest yağ asidi içeriği, yağ asidi profili ve renk değerleri belirlenmiştir. Palm kernel olein yağı kullanılarak erime özellikleri ve katı yağ içeriği açısından kakao yağına benzeyen kakao yağı ikamesi palm bazlı yağlar optimum % 0,20 katalizör konsantrasyonu kullanıldığında elde edilebildiği bulunmuştur. Kimyasal olarak interesterifiye edilmiş palm bazlı kakao yağı ikamesi yağlar çikolata ve şekerleme sanayinde ikame olarak kullanılabilir. Kakao ikamesi yağlar şekerleme sanayiinde % 100'e kadar ikame olarak kullanılabilir. Kakao yağının şekerleme ürünlerinde ikamesi üretim maliyetlerini önemli ölçüde azaltabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal İnteresterifikasyon, Kakao Yağı İkamesi, Katı Yağ İçeriği, Erime Noktası, Palm Kernel Olein Yağı

ABSTRACT

MSc THESIS

PRODUCTION OF PALM BASED COCOA BUTTER LIKE FATS

Abdullah AYGÖREN

**CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING**

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
Year : 2015, Pages : 57
Jury : Asst. Prof. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
: Assoc. Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ
: Assoc. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER

Palm oil has been used due to its low price and zero cholesterol level to produce cocoa butter like fats. The aim of this study was to produce structured cocoa butter substitute from palm kernel olein oil by using various proportions of sodium methylate as catalyst via chemical interesterification. Fully hydrogenated palm kernel olein used for production of cocoa butter like fats. Palm based cocoa butter like fats were evaluated with regard to their melting point, solid fat content, refractive index, free fatty acid, colour and fatty acid profiles. The results showed that in terms of melting point and solid fat content of cocoa butter like fats could be produced by using 0.20 % catalyst concentration. Chemically interesterified palm kernel olein oil may be useful in the confectionary industry as a partial cocoa butter replacement. Replacement of cocoa butter could reduce the costs of confectionary manufacturers. Cocoa butter like fats can be use up to 100 % at confectionary industry. The product cost could be extensively reduced by using cocoa butter like fats instead of cocoa butter in confectionary industry.

Keywords: Chemical Interesterification, Cocoa Butter Substitute, Solid Fat Content, Melting Point, Palm Kernel Olein

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, çalışmanın düzenlenmesi, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkılarıyla beni yönlendiren, bana yol gösteren ve destekleyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren değerli hocalarım, sayın Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ' a ve Doç. Dr. Güray KILINÇEKER' e teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yardımını benden hiçbir zaman esirgemeyen Marsa Yağ A.Ő. Fabrika Direktörü sayın Hacı Nebi ŐAHİN'e, sayın Sacid ERDEM' e, sayın Mehmet ÖZER'e ve değerli çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Projemi destekleyen Ç.Ü Araştırma Fonu ve Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
2.1. Kakao ve Kakao Yağı.....	5
2.1.1. Kakao yağı.....	6
2.1.2. Kakao yağının bileşimi.....	7
2.2. Kakao Yağı İkameleri veya Kakao Yağı Alternatifleri.....	8
2.2.1. Kakao yağı eşdeğerleri (CBE).....	10
2.2.2. Kakao yağı benzerleri (CBR).....	11
2.2.3. Kakao yağı yerini tutanlar (CBS).....	11
2.3. Palm ve Palm Kernel Olein Yağı	12
2.4. Kakao Yağı İkamelerinin Üretim Yöntemleri.....	15
2.4.1. Fraksiyonel kristalizasyon	15
2.4.2. Hidrojenasyon	16
2.4.3. İnteresterifikasyon	18
2.4.3.1. Enzimatik İnteresterifikasyon	20
2.4.3.2. Kimyasal İnteresterifikasyon	22
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Materyal.....	27
3.2. Metot	27
3.2.1. Kimyasal İnteresterifikasyon İle Palm Bazlı Kakao İkamesi Yağ Ürünleri Üretimi.....	27

3.2.2. Kakao Yağı ve Kakao İkamesi Yağın Fiziksel ve Kimyasal	
Analizleri	29
3.2.2.1. Erime Noktası (Slip Melting Point °C)	29
3.2.2.2. Katı Yağ İçeriği (SFC)	30
3.2.2.3. Kırılma indisi	30
3.2.2.4. Asit Sayısı Değeri (FFA)	30
3.2.2.5. Yağ Asidi Profili	30
3.2.2.6. Renk (kırmızılık) Değerleri	31
3.2.2.7. İstatistiksel Analizler	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Yağların Katı Yağ İçeriğine Etkisi	33
4.2. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Yağların Erime Sıcaklığına Etkisi	35
4.3. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Yağların Fizikokimyasal Özelliklerine Etkisi	35
4.3.1. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Yağların Fiziksel Özelliklerine Etkisi	37
4.3.1.1. Yağların Kırılma İndisi Değerleri	37
4.3.1.2. Yağların Renk Değerleri	37
4.3.2. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Yağların Kimyasal Özelliklerine Etkisi	37
4.3.2.1. Yağların İyot Değerleri	37
4.3.2.2. Yağların Asit Sayısı Değerleri	38
4.3.2.3. Yağların Yağ Asidi Değerleri	38
5. SONUÇ	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1	Kakao yağı alternatiflerinin, kakao yağı ile kıyaslaması	9
Çizelge 2.2.	Kakao Yağı Alternatifleri ve Kullanım Alanları	10
Çizelge 2.3.	Palm ve Palm Kernel Olein Yağının Yağ Asidi Yağının Bileşimi.....	13
Çizelge 2.4.	Palm Kernel Yağı ve Fraksiyonlarının Erime ve SFC Değerleri.....	14
Çizelge 4.1.	Farklı Katalizör Miktarları Kullanılarak Elde Edilen Kakao Yağı İkamesi Ürünlere Ait SFC ve Erime Değerleri	33
Çizelge 4.2.	Farklı Katalizör Miktarları Kullanılarak Elde Edilen Kakao Yağı İkamesi Ürünlere Ait Genel Özellikler	36
Çizelge 4.3.	Farklı Katalizör Miktarları Kullanılarak Elde Edilen Kakao Yağı İkamesi Ürünlere Ait Yağ Asidi İçeriği.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil. 1.1. İnteresterifikasyon işleminin mekanizması	3
Şekil. 2.1. Kakao çekirdekleri	5
Şekil. 2.2. Kakao meyvesi	6
Şekil. 2.3. Kakao yağı	7
Şekil. 2.4. Palm meyvesi ve meyve çekirdeği.....	15
Şekil. 2.5. Fraksiyonel kristalizasyonun aşamaları	16
Şekil. 3.1. Palm bazlı yağ ürünleri üretim akış şeması	28
Şekil. 3.2. Kimyasal interesterifiye olmuş palm kernel olein yağlarının deneme modeli	29

KISALTMALAR

FHKPO	: Fully hydrogenated palm kernel oil (Tam hidrojene palm kernel olein yağı)
CBR	: Cocoa butter replacer (Kakao yağının yerini tutanlar)
CBS	: Cocoa butter substitute (Kakao yağı ikameleri)
CBE	: Cocoa butter equivalent (Kakao yağı eşdeğerleri)
CB	: Cocoa butter (Kakao yağı)
POP	: 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-glycerol
POSt	: rac-palmitoyl-stearoyl-2-oleoyl-glycerol
StOSt	: 1,3-distearoyl-2-oleoyl-glycerol
FAT BLOOM	: ikolatada yağ göçü sonucu oluşan yağ çiçeklenmesi
sn	: Stereospecific numbering (gliserol pozisyon adı)
β^I	: Beta prime (Yağ kristalizasyonunda polimorfik 3 formdan birisi, genellikle pastacılık yağlarında varlığı istenmektedir)
RBD	: Refined, bleached, deodorized (Rafine edilmiş, ağartılmış, deodorize edilmiş)

1. GİRİŞ

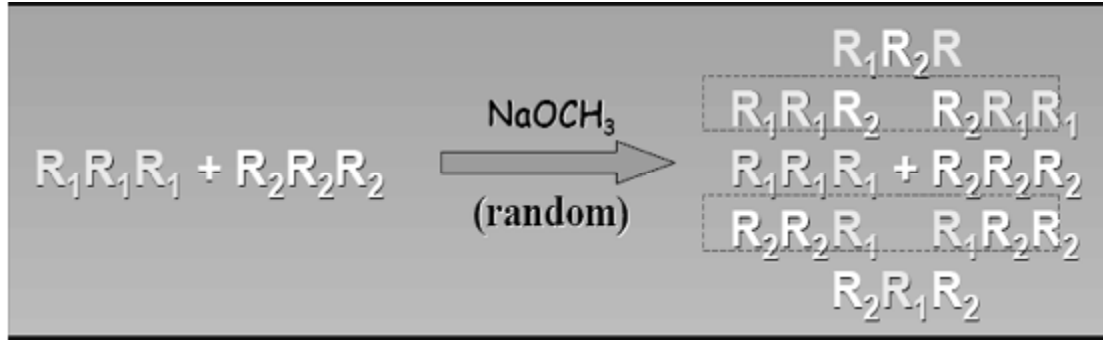
Yapılandırılmış yağlar, doğal trigliserit yapısındaki yağların gliserol köküne bağlı yağ asidi profilinin yeniden düzenlenmesi ile yada yapıya yeni yağ asitinin bağlanmasıyla oluşturulmuş trigliserit yapısında olan bileşiklerdir. Gliserol molekülünün sn-1 ve sn-3 pozisyonlarına orta veya kısa zincirli yağ asitlerinin, sn-2 pozisyonuna ise uzun zincirli yağ asitlerinin bağlanması ile yapılandırılmış yağların elde edilmesi mümkündür (Osorio ve ark., 2006). Yağ asitlerinin gliserol zincirinin sn-1, sn-2 veya sn-3 pozisyonlarından herhangi birine bağlanması çift bağların pozisyonu ve sayısı, zincir uzunluğu ve geometrik konfigürasyonuna bağlı olarak çeşitlilik gösterebilir (Farfan ve ark., 2015). Yapılandırılmış bir yağdan maksimum faydayı sağlamak için farklı çeşitlerde yağ asitleri kullanılarak fonksiyonel olarak yapılandırılmış yağlar sentezlenmektedir. Bu yağ asitlerinin kendilerine özgü fonksiyonel, besleyici ve metabolik karakteristikleri onları farmasötik ve beslenme uygulamalarında kullanılabilir hale getirmektedir. Örneğin stearik ve palmitik asit gibi uzun zincirli doymuş yağ asitleri, yağların erime noktalarını arttırmada kullanılabilir. Kaprilik, kaprik ve kaproik asit gibi orta zincirli yağ asitleri ise sıklıkla düşük kalorili ve daha iyi emilebilen yapılandırılmış yağların sentezlenmesinde kullanılır (Koçak Yanık, 2013).

Kakao yağı, çikolata ve şekerleme endüstrisi açısından oldukça önemli bir hammaddedir. Kakao yağının önemi bu yağın kendine has bileşiminden ve bu bileşim sayesinde ürünlere kattığı fiziksel özelliklerden kaynaklanmaktadır. Kakao yağı, oda sıcaklığında sert ve kırılıgandır, ağıza alındığında ise hızla eriyerek çikolata veya şekerleme ürünündeki lezzetin hissedilmesine katkıda bulunur. Ayrıca ürünlerdeki diğer bileşenleri destekleyerek devamlı faz olarak rol oynar. Bütün bu olumlu özelliklerine karşın, doğal bir ürün olmasından kaynaklanan bileşimindeki ve teminindeki yetersizlikler, artan talep, sıcak iklim koşullarında kullanımının zor olması ve fiyatının diğer yağlara oranla yüksek olması gibi bir takım faktörler bu yağlara alternatiflerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu amaçla kullanılan başlıca yöntemler harmanlama, fraksiyonel kristalizasyon, hidrojenasyon ve interesterifikasyon reaksiyonlarıdır. Bu yöntemler arasında sodyum metilat

katalizörünün kullanıldığı kimyasal interesterifikasyon yöntemi, uygulamadaki kolaylığı ve erime özellikleri bakımından kakao yağına benzeyen bir ürün oluşturulabilmesi açısından sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır (Uygun, 2007).

Hidrojenasyon yağ asitlerinde bulunan çift bağların katalizör eşliğinde hidrojen ile doyurulması işlemidir. Hidrojenasyonla yağın kayma noktası yükseltilip, iyot sayısı düşürülür. Böylece sıvı yağlardaki çoklu doymamış yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitlerine veya doymuş yağ asitlerine dönüştürülür. Kısmi hidrojenasyon işlemi sonucunda *trans* yağ asitleri oluşmaktadır. Oluşan *trans* yağ asitleri damar sertliğine ve koroner kalp hastalığına sebep olan toplam ve kötü huylu kolesterol (LDL) seviyesini yükseltmektedir. *Trans* yağların sağlığa olan olumsuz etkisinden dolayı, interesterifikasyon yönteminin hidrojenasyona alternatif olarak kullanılması giderek artmaktadır (Çelik, 2012).

İnteresterifikasyon, yağlarda yağ asitlerinin geometrik izomerizasyonuna neden olmaz. İnteresterifikasyon işlemi uygulamada kimyasal veya biyokatalizörler ile enzimatik olarak gerçekleştirilir. İnteresterifikasyon bir ester ve asit (asidolizis), bir ester ve alkol (alkolizis), bir ester ve ester arasındaki açıl gruplarının yer değiştirme tepkimesidir. Kimyasal interesterifikasyon sonucu elde edilen ürünlerde, açıl grupların trigliserit molekülündeki dağılımı tamamen tesadüfi veya yönlendirilmiş olarak uygulanabilir (Kuleaşan, 2011). Enzimatik interesterifikasyonda ise açıl gruplarının trigliserit molekülündeki dağılımı yönlendirilebilir. İnteresterifikasyon teknolojisi ekonomik açıdan irdelendiğinde ise gerek yatırım gerekse işletme maliyetleri açısından hidrojenasyon teknolojisine göre % 32.5 oranında daha ucuzdur. (De Greyt, 2004; Husum ve ark., 2004). Tepkimeler sırasında yağ asitlerinin kimyasal yapısı herhangi bir değişime uğramamakta, ancak yağın erime ve kristalizasyon özellikleri değişmektedir. Reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve birkaç dakika içinde dengeye erişir. Tepkime sonunda *trans* yağ oluşmaz (Çelik, 2012). Şekil 1.2’de interesterifikasyon mekanizması görülmektedir.



Şekil 1.1. İnteresterifikasyon işleminin mekanizması (R_1 ve R_2 yağ asitlerini ifade etmektedir).

Kimyasal interesterifikasyon margarinlerde kullanılacak olan margarin stoğu yağların üretiminde, lif kısaltıcılarda (shortening), kızartma yağlarında, pastacılık yağlarında, kalorisi azaltılmış yağların üretiminde, kakao yağı ikame maddeleri ve anne sütü ikame maddelerinin üretiminde kullanılmaktadır (Senanayake ve Shahidi, 2005; Kuleaşan, 2011).

Bu çalışmada farklı oranlarda sodyum metilat kullanımı ile kimyasal interesterifikasyon metoduna başvurulmuş olarak palm kernel olein yağından kakao yağı ikamesi yapılandırılmış yağ üretilmesi amaçlanmıştır. Böylece ülkemizde endüstride en yaygın kullanılan interesterifikasyon metodu olan kimyasal interesterifikasyon yöntemi ile elde edilecek kakao yağı ikamesi palm bazlı yağ ürünlerinin, katalizöre bağlı maliyet ve uygun oranlarda kullanımını kolaylaştırmak amaçlanırken, farklı katalizör oranlarında elde edilecek yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmiş olması ile de istenilen şartlarda ürün elde etmek için zaman kazancı da sağlanmış olacaktır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Kakao ve Kakao Yağı

Kakao tanelerinin bileşimi göz önünde bulundurulduğunda tanenin büyük bölümü yağdan oluşmaktadır. Genel olarak kakao tanesi % 54 yağ, % 12 protein, % 5 nem, % 1.46 kül, % 1.09 teobromin ve % 0.44 kafein içerir. Kakao tanelerinin bileşiminde orjinden kaynaklanan farklılıklar gözlenebilir. Örneğin, batı Afrika orjinli kakao taneleri yaklaşık % 58 yağ oranına sahipken, Meksika ve Endonezya kaynaklı kakao taneleri, daha az düzeyde, yaklaşık % 53 oranında yağa sahiptir (Bootello ve ark., 2012).

Kakao çekirdekleri Şekil 2.1 ve 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Kakao çekirdekleri (Anon., 2015a)

Uygun şekilde fermente edilmiş olgun kakao tanelerinde bileşimdeki değişim azdır, bununla birlikte olgunlaşmamış, iyi fermente olmamış taneler ile orta büyüklükteki taneler yüksek miktarda kabuk yağı ve düşük miktarda kakao yağı içermektedir (Clercq ve ark., 2012).



Şekil 2.2. Kakao Meyvesi (Anon., 2015b)

2.1.1. Kakao yağı

Theobroma ağacının çekirdeği olan kakao tanelerinden elde edilen kakao yağı, organoleptik ve fiziksel özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Sert, kırılabilir, özel tadı ve trigliserid bileşimi nedeniyle çok değerli, çikolata ve diğer şekerleme ürünleri için önemli bir yağdır (Bootello ve ark., 2012).

Kabuk çekirdekten ayrıldığında, geriye nib adı verilen kısım kalır ve bu kısım yaklaşık % 55 yağ içerir. Taneler, fermentasyon, kurutma, temizleme ve kavurma işlemlerine tabi tutulduktan sonra, kakao nibi elde etmek için tanelerin kabukları ayrılır. Daha sonra kakao tanelerine, kakao kütlesi veya kakao tozu üretimi için öğütme işlemi uygulanır. Kakao kütlesine presleme veya solvent ekstraksiyonu uygulanarak kakao yağı elde edilir (Sonwai ve ark., 2012). Kakao yağının kristal yapısı çok özel bir bileşime sahiptir ve üretilen ürüne parlaklık, ısırma efekti etkisi (çıtırtı), erime özellikleri gibi kakao ürünlerinde olması istenen fiziksel özellikleri verir. Kakao yağının fonksiyonelliği bu yağdaki trigliserid türünün yaklaşık % 90'ının simetrik trigliseridlerden oluşmasından ileri gelir (Lipp ve ark., 2001). Kakao yağı, çikolatada yağ olmayan bileşenleri destekleyen devamlı fazdır ve çikolatanın nispeten oda sıcaklığında sert ve kırılabilir olma fakat ağızda hızla erime gibi özellikleri kakao yağından kaynaklanır. Bileşenlerinin yapısı, kakao yağının özelliklerini etkiler. Kakao yağı, yaklaşık 27 ila 33°C arasında oldukça dar bir sıcaklık aralığında erir. Lezzetin ortaya çıkmasında büyük bir etkiye sahip olan erime profili 0-30 °C arasında yavaş ilerlerken, 30-35 °C arasındaki keskin erime özelliği,

kakao yağının şekerleme uygulamaları için tercih edilmesine neden olur. Lezzet, hem kakao yağından hem de kakao yağı tarafından taşınan yağ olmayan bileşenlerden ileri gelir ve kakao yağı ağızda eridikçe ortaya çıkar. Eğer kakao yağı keskin bir erime özelliğine sahipse, lezzetin ortaya çıkması yoğun ve hızlı bir şekilde gerçekleşir. Kakao yağının erime profili yeterince dik değilse bu durum lezzetin ortaya çıkmasındaki etkiyi azaltabilir. Ayrıca yağın keskin erime özelliği, ağızda erime sırasında yağ tarafından sıcaklığın absorbe edilmesinden kaynaklanan bir serinleme hissine de neden olur (Lee ve ark., 2008). Kakao yağı Şekil 2.3'te gösterilmektedir (Anon., 2015c).



Şekil 2.3. Kakao Yağı (Anon., 2015c)

2.1.2. Kakao yağının bileşimi

Kakao yağının basit olarak adlandırılabilen fakat aynı zamanda oldukça spesifik bir bileşimi vardır. Kakao yağında, yağ asitlerinin % 95'inden fazlasını üç yağ asidi, palmitik asit (heksadekanoik, 16:0 veya P), stearik asit (oktadekanoik, 18:0 veya St) ve oleik (oktadek-*cis*-9-enoik, 18:1 veya O) asit oluşturur (18:1=çift bağın yeri). Bu üç yağ asidinden sonra en yüksek miktarda linoleik asit bulunmaktadır. Kakao yağı, palmitik, stearik ve oleik asitten oluşan bu üç başlıca yağ asidini hemen hemen eşit miktarlarda içerir. Bunların dağılımları, yaklaşık % 20-26 palmitik asit, % 29-38 stearik asit ve % 29-38 oleik asittir (Abigor ve ark., 2003). Kakao yağı çoğunlukla trigliseridlerden oluşur, bununla beraber di- ve monoaçilgliseroller,

serbest yağ asitleri, fosfolipidler, iz bileşenler ve diğer kompleks lipidleri de az miktarda içermektedir. Kakao yağında bir okso asitten bir veya daha fazla hidroksil grubunun çıkartılmasıyla elde edilen fonksiyonel açıl grupları gliserol pozisyonları boyunca rastgele dağılmazlar. Özel bir şekilde gliserolün 1 ve 3 pozisyonlarında doymuş açıl grupları yer alır ve gliserolün merkez pozisyonunda bir oleoyl grubu bulunur (Smith, 2001). Kakao yağındaki başlıca trigliseritler, POP (1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-glycerol), POSt (*rac*-palmitoyl-stearoyl-2-oleoyl-glycerol) ve StOSt(1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol) oluşan Sat-O-Sat grubu triagliseridlerdir (Smith, 2001). Kakao yağının dik erime profili, trigliseridlerin kombinasyonu sayesinde oluşur (Abigor ve ark., 2003). Kakao yağının fiziksel davranışını çoğunlukla bu üç temel trigliserid belirler, bununla birlikte, digliserit ve üçlü doymuş gliseritler gibi iz miktarda bulunan diğer gliseritler de erime ve kristalizasyon davranışı üzerinde etkili olabilir (Soares ve ark., 2009). Kakao yağındaki trigliseritlerin büyük bir çoğunluğunun, tekli doymamış yapıda (S₂U) olması ve doymamış yağ asitlerinin de trigliseritlerin β - yerleşiminde (sn-2) yer almış olmasıdır. Doymamış yağ asitlerinin trigliseritlerin β - yerleşiminde yer alması ergime noktasını düşürmektedir (Kayahan, 2002; O'Brien, 2009).

2.2. Kakao Yağı İkameleri veya Kakao Yağı Alternatifleri

Kakao yağı, organoleptik ve fiziksel özellikler açısından çikolata ve şekerleme endüstrisi için çok önemli bir bileşen olmasına rağmen, teminindeki zorluk ve yağdaki varyasyon, kakao yağına alternatiflerin geliştirilmesine yol açmıştır. Ayrıca kakao doğal bir ürün olduğu için kakao yağı sağlanmasında zorluk ve çeşitlilik bulunmaktadır. Bunların dışında, en önemli nedenlerden biri kakao yağının fiyatının diğer yağlara oranla çok yüksek olmasıdır (Bootello ve ark., 2012).

Çikolata şekerlemelerinde kullanılan başlıca yağ grupları, simetrik SatOSat tipi yağlar, laurik yağlar, trans sertleştirilmiş yağlar ve süt kaymağıdır. Simetrik SatOSat tipi yağlar, kakao yağı, kakao yağı fraksiyonları, kakao yağı eşdeğerleri, illipe, sal, kokum, shea yağları ve palm fraksiyonlarıdır. Laurik yağlar ise, palm

kernel yağları, hidrojene palm kernel yağları, hindistan cevizi yağı ve stearinleridir (Soares ve ark., 2009).

Kakao yağı ikameleri genel olarak 3 gruba ayrılır;

- Kakao yağı eşdeğerleri (CBE),
- Kakao yağı yerini tutanlar (CBR) veya laurik olmayan benzerler,
- Kakao yağı benzerleri (CBS) veya laurik benzerler (Soares ve ark., 2009).

Kakao yağı ve kakao yağı alternatiflerinin kimyasal özellikleri birbiri ile kıyaslanabilir (Soares ve ark., 2009).

Çizelge.2.1' de kakao yağı alternatiflerinin, kakao yağı ile kıyaslaması verilmiştir.

Çizelge.2.1. Kakao yağı alternatiflerinin, kakao yağı ile kıyaslaması (Anon., 2015d)

Kakao yağı	CBE	CBR	CBS
(Kakao Yağı)	(İllipe, Shea)	(Soya)	(P.Kernel Stearin) (laurik)
Temperleme (ısı ayarı) gerekir	Temperleme gerekir	Temperleme gerekmez	Temperleme gerekmez
Yüksek ve değişken fiyat	Kakao yağına göre daha uygun fiyat	Düşük ve stabil fiyat	Düşük ve stabil fiyat
Çikolatada kullanılır	Çikolatada kullanılabilir (%5)	Çikolatada kullanılamaz	Çikolatada kullanılamaz
-	Kakao yağına her oranda karışabilir	Kakao yağına Max %20 karışabilir	Kakao yağına Max %5 karışabilir
-	Kakao yağındaki bloom (yağ göçü) riskini azaltır	Kakao yağındaki bloom riskini azaltır	Kakao yağına karışımında bloom riskini artırır
-	-	Su içeren dolgu reçetelerinde kullanılabilir	Nem ve lipaz aktivitesinde sabunsu tat riski

Kakao yağı alternatifleri kokolin, kokolin bar, dolgulu kaplama, bisküvi kaplama, kuvertür kokolin benzeri birçok üründe kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2’de Kakao yağı alternatiflerinin kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kakao Yağı Alternatifleri ve Kullanım Alanları (Anon., 2015ce)

CBR	CBS	CBE
. Kokolin . Dolgu . Kaplama . Kaplı bar . Kuvertür kokolin . Fondan, toffee . Ganaj	. Kokolin . Kokolin bar . Dolgulu kaplama . Bisküvi kaplama . Küvertür kokolin	. Çikolata . Kaplama

2.2.1. Kakao yağı eşdeğerleri (CBE)

Kakao yağı eşdeğerleri, fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından kakao yağına benzerdirler. Laurik olmayan bitkisel yağlardır ve kakao yağıyla kakao yağının özelliklerini değiştirmeden her oranda karıştırılabilirler. Kakao yağı eşdeğerleri bileşim açısından kakao yağına oldukça yakın olacak şekilde tasarlanmışlardır ve böylece çeşitli oranlarda kakao yağının yerini alabilirler. Bir kakao yağı eşdeğeri, kakao yağıyla uyumlu yani, katı fazda tam çözünürlüğe sahip olmalıdır. Bu iki yağın birbirine uyumu açısından erime noktası ve erime aralığı ile benzer moleküler büyüklük, şekil ve benzer bir polimorfik davranış oldukça önemlidir (Smith, 2001). Bu yağlar genellikle bitkisel yağların fraksiyonlanması ve harmanlanması veya interesterifikasyonu ile elde edilirler. Kakao yağı eşdeğerlerinin başlıca avantajları; kakao yağından daha ucuz oldukları için çikolata üretim maliyetini düşürmeleri, üründe süt yağına karşı toleransı artırmaları, yağ çiçeklenmesinin kontrolüne yardımcı olmaları ve yüksek sıcaklıklarda depolama

direncini arttırmalarıdır (Shukla, 1990). Kakao yağı eşdeğeri üretimi amacıyla kullanılan doğal yağların başlıcaları, palm yağı, illipe yağı, shea yağı, sal yağı, aceituno, mango çekirdek, kokum ve çin içyağıdır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları palm yağı, illipe yağı ve shea yağıdır (Abigor ve ark., 2003).

2.2.2. Kakao yağı yerini tutanlar (CBR)

Kakao yağı yerini tutanların yağ asidi dağılımı kakao yağına benzer fakat trigliserid yapısı kakao yağından tamamen farklıdır. Bu yağlar laurik olmayan yağlardır (Smith, 2001). Bu yağlar soya, pamuk, mısır, yerbıstığı ve ayçiçeği yağı gibi yağların hidrojene edilmesi ve fraksiyonlanmasıyla elde edilir. Zincir uzunluğu ve moleküler ağırlık açısından kakao yağına benzedikleri için % 20'e kadar kakao yağıyla karışabilirliğe sahiptirler. Ayrıca bu yağlar kullanıldığında temperlemeye ihtiyaç duyulmaz (Shukla, 1990). Temperleme çikolatanın ısıtılıp ani soğuma ile oda sıcaklığında sıvı kalmasını sağlayan işleme denir.

2.2.3. Kakao yağı benzerleri (CBS)

Kakao yağı benzerleri, bazı fiziksel benzerliklerle birlikte kimyasal olarak kakao yağından tamamen farklı laurik bitkisel yağlar olarak tanımlanırlar. Laurik yağlar, palm kernel yağları, hidrojene palm kernel yağları, hindistan cevizi yağı ve stearinleridir (Smith, 2001). Kakao yağı benzerlerinin başlıca avantajları; uzun raf ömrü ve iyi bir oksidatif stabilite sağlamaları, iyi aroma sağlamaları ve yenildikten sonra ağızda mumsu bir tat bırakmamaları, kakao yağına benzer dokusal özellikler göstermeleri, sertlik ve kırılganlıklarının iyi olması, bu yağlar kullanıldığında temperlemeye ihtiyaç duyulmaması ve kakao yağından ucuz olmalarıdır (Shukla, 1990). Bununla birlikte bu yağların bazı dezavantajları vardır. Bunlardan en önemlisi kakao yağı benzerlerinin kakao yağına en fazla % 5 tolerans göstermeleridir. Bu nedenle eğer çikolatadan sonra kakao yağı benzerlerinin kullanıldığı bir üretim yapılıyorsa ekipmanın iyi bir şekilde temizlenmesi gerekir. Bu nedenle ayrı üretim hatlarının kullanılması tercih edilir. Ayrıca bu yağlar neme maruz kaldığında lipaz

enzimiyle hidroliz gerçekleşebilir. Bu durumda serbest kalan laurik asit, çok az bulunduğu durumlarda bile hissedilebilen keskin sabunsu bir lezzete neden olur (Shukla, 1990).

2.3. Palm ve Palm Kernel Olein Yağı

Palm bitkisinden (*Elaeis guineensis*) elde edilen palm yağı, Malezya orjinli ve kolaylıkla bulunabilen bir yağdır. Yüksek oranda POP, orta oranda POSt ve düşük oranlarda StOSt trigliseridlerini içerir. Adını palmiye ağacından alan palm yağının doymuş yağ içeriğinin ana bileşeni palmitik asittir ve palm yağının % 44'ünü oluşturur. Palm yağındaki tekli doymamış yağ asitlerinin oranı % 40 iken, çoklu doymamış yağ asitlerinin oranı % 10'dur (Fattore & Fanelli, 2013). Palm yağı oda sıcaklığında yarı katı bir yağdır (Anon., 2015f). Bu özelliği palm yağını margarin ve katı yağlar için uygun bir ana bileşen haline getirir. Malezya ve Endonezya % 31 ve % 54 oranları ile palm yağının ana üreticileridir (Fattore & Fanelli, 2013). Palm yağının bitkisel yağ üretimi içindeki payının % 34'e ulaşması beklenmektedir. Bangladeş, Mısır, Nijerya, Tunus, İran, Pakistan, Suudi Arabistan, Türkiye gibi islam Malezya'da üretilen palm yağının % 53'ünü ithal etmektedirler. Palm yağı, uluslar arası kuruluşlar tarafından helal yiyecek statüsünde sayılmıştır (Lam ve ark., 2009). İllipe yağı, *Shorea stenoptera* bitkisinden elde edilir ve Borneo adası orjinlidir. Aralıklı sürelerde yetişebilir. Yüksek oranda POSt ve StOSt, düşük oranda POP trigliseridlerini içerir. Shea yağı ise, *Butyrospermum parkii* bitkisinden edilir. Batı Afrika orjinlidir ve bulunabilirliği değişkendir. Yüksek oranda StOSt, düşük oranlarda POP ve POSt trigliseridlerini içerir (Abigor ve ark., 2003). Türkiye'de 2000-2011 yılları arasında ham yağ ithalatının ortalama % 48'ini palm yağı oluşturmaktadır (Top & Uçum., 2012).

Çizelge 2.3'te palm ve palm kernel olein yağının yağ asidi bileşimi verilmiştir. Palm kernel olein yağının doymuş yağ oranı % 72 iken, tekli doymamış yağ oranı % 15,5, çoklu doymamış yağ oranı % 2,3'tür (Mukherjee & Mitra, 2009; Gold ve ark., 2011).

Çizelge 2.3. Palm ve Palm Kernel Olein Yağının Yağ Asidi Yağının Bileşimi (Macit, ve Şanlıer, 2014)

Palm Yağı (%)		Palm Kernel Olein Yağı (%)	
Doymuş yağ	44,3 palmitik asit, 4,6 stearik asit, 1,0 miristik asit	Doymuş yağ	48,2 laurik asit, 6,2 miristik asit, 8,4 palmitik asit 3,4 kaprik asit, 3,3 kaprilik asit, 2,5 stearik asit
Tekli doymamış yağ	38,7 oleik asit	Tekli doymamış yağ	15,3 oleik asit
Çoklu doymamış yağ	10,5 linoleik asit	Çoklu doymamış yağ	2,3 linoleik asit
Diğer	0,9	Diğer	0,4

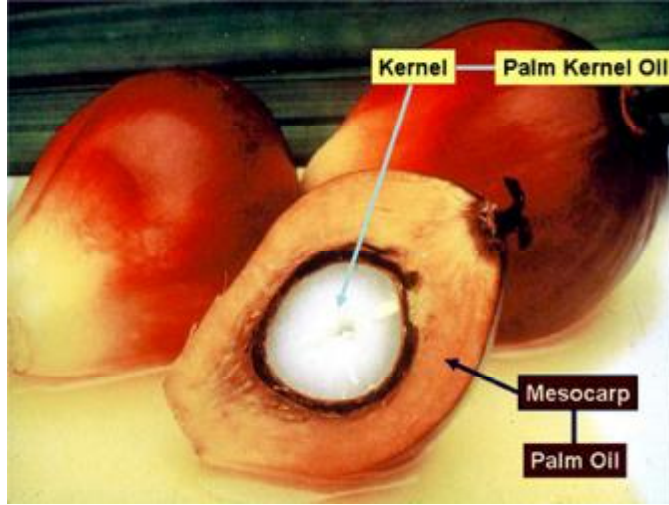
Palm yağı yaklaşık %35-40 POP (palmitik-oleik-palmitik) içerir, palm yağından fraksiyonel kristalizasyonla elde edilen palm yağı orta-fraksiyonu ise fraksiyonlama işlemi sayesinde POP açısından % 70-80' e kadar zenginleştirilmiş olur. Palm yağı orta fraksiyonu, kakao yağına benzer düzeyde Sat-O-Sat trigliseridlerini içerse de, davranış olarak kakao yağıyla özdeş değildir; bu yağda POSt ve StOSt trigliseridleri eksiktir. POP, POSt ve StOSt nin faz davranışları karmaşık olduğu için bu tip bir farklılık, bu yağların kakao yağını ikame etmesi açısından önemli bir etkidir. Eksik olan trigliserid çeşitleri bunlarca zengin olan yağ veya yağ fraksiyonları karıştırılarak yani harmanlama işlemi yapılarak tamamlanır (Bootello ve ark., 2012).

Çizelge 2.4'te Palm kernel yağı ve fraksiyonlarının erime ve SFC değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Palm Kernel Yağı ve Fraksiyonlarının Erime ve SFC Değerleri (Macit, ve Şanlıer, 2014)

	<u>PALM KERNEL OIL</u>	<u>PALM KERNEL OLEIN</u>	<u>PALM KERNEL STEARIN</u>
<u>Erime Sıcaklığı (°C)</u>	27	23	32
<u>Katı Yağ İçeriği (%)</u>			
10 °C	71	55	94
20 °C	42	15	85
25 °C	16	0,5	70
30 °C	0,5	0	32
35 °C	0	0	0
40 °C	0	0	0

Kakao yağı benzeri yağ üretiminde kullanılan en yaygın yağ çeşidi palm kernel olein yağıdır. Palm kernel olein yağı, palm kernel oil yağının fraksiyonel kristalizasyonu (kademeli olarak soğutma) sonucu elde edilen sıvı fraksiyondur. Palm kernel oil yağının 27 °C olan erime sıcaklığına göre kıyaslandığında palm kernel olein yağının erime sıcaklığı 23 °C'dir (Çizelge 2.4). Palm kernel olein yağı hidrojenasyona uğratılabilir. Bunun sonucunda kaplama yağlarında kullanımına olanak sağlayan keskin bir erime profili sergiler. Aynı zamanda palm stearin ile interesterifiye edilmesi durumunda margarin türü yağlar için oldukça kullanışlıdır (Anon., 2015f). Palm kernel oil yağı oda sıcaklığı ya da altındaki sıcaklıklarda kristalize olabilmektedir. Palm kernel oil yağının ticari anlamda fraksiyonu ile farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip palm kernel olein ve palm kernel stearin yapıları elde edilmektedir. Palm kernel olein yağı, yağ ve kimya endüstrisi için temel laurik kaynaklı bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Palm sterin yağı ise kaplama ve laurik yağ olarak yüksek miktarda talep edilmektedir (Chong, 2007). Palm meyvesi ve çekirdeği Şekil 2.4'te gösterilmektedir (Anon., 2015f).



Şekil 2.4. Palm meyvesi ve meyve çekirdeği (Anon., 2015f).

2.4. Kakao Yağı İkamelerinin Üretim Yöntemleri

Doğal olarak oluşan yağlar arasında kakao yağıyla aynı fiziksel özelliklere sahip başka yağ yoktur. Bu nedenle kakao yağı ikameleri genellikle başka yağların harmanlanması ve/veya modifiye edilmesiyle yapılır. Yağların modifiye edilmesinde kullanılan başlıca yöntemler, fraksiyonel kristalizasyon, hidrojenasyon ve yağın interesterifikasyonudur (Smith, 2001).

2.4.1. Fraksiyonel Kristalizasyon

Fraksiyonlama işlemi, yağların fiziksel özelliklerinden faydalanılarak uygulanan bir ayırma işlemidir. Kristallerin seçilmesini ve ayırmayı doğrudan etkilediği için, fraksiyonlamada kritik nokta, katılaşma boyunca soğutmanın kontrolüdür (Ghotra ve ark.,2002). Bu işlem katı yağların kısmi bir şekilde kristalleştirilmesi prensibine dayanır; bunu kristallerin ana sıvıdan ayrıştırılması izler. Endüstriyel olarak kristalizasyon katı yağda (kuru yöntem) veya çözelti içinde (ıslak yöntem) gerçekleştirilebilir. Kristallerin ayrışması özellikle de kuru yöntemde genel olarak zordur. Bu esas olarak ana sıvı içinde bulunan ufak kristallerin varlığından dolayıdır. Kristallerin boyutları büyük oranlarda değişebilir (1'den 1000 μ 'a kadar) ve kristalleşme koşullarına bağlıdır. Çok sayıda birbirini izleyen

parçalamalar gerçekleştirilebilir ve her aşamada farklı erime noktalı iki fraksiyon elde edilir (Çiftçi, 2006). Şekil 2.5'te fraksiyonel kristalizasyon aşamaları verilmiştir.



Şekil 2.5. Fraksiyonel kristalizasyonun aşamaları (Çiftçi, 2006)

2.4.2. Hidrojenasyon

Yemeklik yağ sanayinde sıvı yağların yemeklik katı yağlara modifiye edilmeleri sırasında, en yaygın olarak yararlanılan teknoloji, hidrojenasyon tekniğidir. Kimyasal açıdan hidrojenasyonu sıvı yağların yapısında bulunan doymamış yağ asitlerindeki çift bağların, elde edilen üründe belirli bir iyot sayısı oluşacak şekilde hidrojenle doyurulduğu katalitik katılma tepkimeleri oluşturmaktadır. Hidrojenasyon, değişik margarinlerin, kızartma yağlarının ve shorteninglerin üretimi için, gerekli katı yağ fazlarının elde edilmesinde yararlanılan bir teknik olup; tam, kısmi ve selektif (seçici) olmak üzere, üç farklı şekilde uygulanır. Sıvı yağların hidrojenasyonu sırasında, doymamış yağ asitlerinin bir kısmı, esas tepkime olarak doymuş hale gelirken, kalan doymamış yağ asitlerinin bir kısmı da doğal yapısını korumaktadır. Bununla birlikte doyurulmadan kalan yağ asitlerinin büyük bir çoğunluğu, doyma tepkimelerinin oluşum mekanizmasına bağlı olarak, cereyan eden yan tepkimeler etkisinde, değişik izomer formlarına dönüşmektedir. Hidrojenasyon sırasında, yağların yapısında yer alan doymamış bileşiklerdeki ve özellikle yağ asitlerindeki çift bağların doyurularak, yağın ergime

noktası yükseltilmekte ve oda sıcaklığı koşullarında katı bir kıvam kazanması sağlanmaktadır. Hidrojenasyonda elde edilen son ürünün bileşimi, kullanılan katalizör türü ve konsantrasyonu, sıcaklık, hidrojen basıncı ve karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır. Hidrojenasyon işlemi sırasında çift bağ içeren doymamış yağ asitleri katalizör yüzeyine adsorblanarak doymuş yağ asitlerine dönüşmeden önceki bir ara kademedede, katalizör tarafından yerel ve/veya geometrik izomerlerine dönüştürülmektedir (Çizmecı, 2007; Kayahan, 2002). Hidrojenasyon oksidatif stabiliteyi arttırarak, spesifik uygulamalar için sürülebilir özellikli, kızartma stabilitesine, keskin erime profiline ve farklı karakteristik özelliklere sahip yağların üretimine imkan sağlamaktadır. Tam hidrojenasyon işlemi düşük hatta sıfır *trans* içeriğine sahip ticari yağların üretilebilmesine bir alternatif sunmaktadır (Farfan ve ark., 2015). Kısmi hidrojenasyon ve yüksek sıcaklık uygulamaları ile sıvı yağlara form kazandırmak amacıyla yaygın kullanım alanı bulan gıda endüstrisi ürünleri ve içermiş oldukları *trans* yağ asitleri birçok araştırmanın konusu olmuştur. En büyük etkisini LDL kolesterol miktarını arttırarak, HDL kolesterol miktarını düşürerek gösteren TYA içeren gıdalar, başta kardiyovasküler hastalıklar olmak üzere farklı birçok hastalığa neden olabilmektedir. Hidrojenasyon işleminde sıvı fazı doymamış yağ asitleri, katı fazı katalizör, gaz fazını ise hidrojen oluşturmaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklıkta karıştırılarak sertleştirilecek yağ ile onunla katılma tepkimesi verecek olan hidrojenin, katı katalizör fazı üzerine transfer olmaları esastır. Geometrik izomerizasyon ile işlem koşulları ve katalizöre bağlı olarak değişen oranlarda *cis*, *trans* dönüşümü sonucu önemli ölçüde TYA oluşmaktadır. İşlem sırasında TYA oluşum derecesini; ortamın sıcaklığı ve hidrojen sağlığı, gazın basıncı ve dağılım derecesi, katalizör çeşidi aktifliği ve miktarı etkilemektedir. Bitkisel sıvı yağların rafinasyonunda, deodorizasyon/buhar distilasyonu aşaması sonrasında da TYA oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamalarından dolayı doymamış yağ asitlerinde geometrik izomerizm şekillendiği, oluşan *trans* izomerlerin kısmi hidrojene edilmiş yağlardaki izomerlerden tip ve miktar bakımından farklı olduğu bilinmektedir. Kısmi hidrojene yağlarda başlıca monoenoik *trans* yağ asitleri, rafine sıvı yağlarda ise daha çok di ve trienoik *trans* yağ asitleri bulunmaktadır. Doymuş yağ asitlerine benzer şekilde sindirilen TYA, hızla absorbe olup mitokondrial β -oksidasyonu yoluyla, *cis*

izomerler gibi katabolize olmaktadır. Ayrıca trans yağ asitleri cis yağ asitlerinin oksidasyonunu engellemekte, ergime noktaları daha yüksek olduğu için membran fosfolipitlerine dâhil olarak akışkanlığı değiştirmektedir. Böylece membranla ilişkili olan enzimlerin işlevleri ile bazı hücrel tepkimelerde değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Trans asitlerin enzim sisteminde oksijenaz desaturaz ve prostoglandin sentetazların aktivitelerini baskılayarak sağlık açısından önem taşıyan metabolitlerin sentezini engellediği belirtilmektedir (Kahraman ve Küprülü, 2011).

2.4.3. İnteresterifikasyon

İnteresterifikasyon, önemli yağ modifikasyon tekniklerinden biridir. Hidrojenasyondan farklı olarak reaksiyon sonunda yağ asidi bileşimi değişmeden kalırken trigliserid üzerindeki yağ asidi dağılımı değişir. Bu değişim modifiye edilen yağda erime ve kristalizasyon gibi önemli fiziko kimyasal değişimlere öncülük eder (Zhu ve ark., 2012). İnteresterifikasyon, trigliserid üzerindeki açıl gruplarının ya ester ve alkol arasında (alkolizis), ya ester ve asit arasında (asidolizis) ya da iki ester arasında değiştirilmesidir. İnteresterifiye yağ uygulamaları, özellikle besinsel olarak değerli margarınların ve özel amaçlı şekerleme yağlarının üretiminde kullanılmaktadır (Bernarski ve Adamczak, 2003).

İnteresterifikasyon tekniğinin esasını, gliserit molekülündeki yağ asidi radikallerinin herhangi bir izomeri dönüşümüne uğramaksızın, intermoleküler (moleküller arası) ve/veya intramoleküler (molekül içi) yer değiştirme tepkimeleri oluşturur. Normal koşullarda 275-350 °C gibi çok yüksek sıcaklık derecelerini gerektiren bu tepkimelerin, sanayide yararlanılan bir teknoloji halinde kullanımı, oldukça geç gerçekleşmiştir. Çünkü söz konusu tepkimeleri katalize ederek 275-350 °C'den daha düşük sıcaklıklarda oluşumunu sağlayan katalizörlerin geliştirilmesine kadar, bu teknikten pratik olarak yararlanmak mümkün olmamıştır. Ancak yeni geliştirilmiş bir teknoloji olmasına karşın, iyileştirilen çalışma koşulları ve ürün çeşitlendirmede sağladığı geniş olanaklar nedeniyle, günümüzde süratle yaygınlaştığı ve dünyada 1-1.5 milyon tona yakın yemeklik sıvı ve katı yağın bu yolla işlendiği bilinmektedir (Kayahan, 2002).

İnteresterifikasyon işleminin ticari amaçla kullanıldığı alanlar, şekerleme veya kaplama yağları, margarin, pişirme yağları, kızartma yağları, pastacılık yağları, ve diğer özel uygulama ürünleridir. İnteresterifikasyon işleminde tüketilebilir katı ve sıvı yağlar bu amaçlar için hammadde olarak kullanılır (Osorio ve ark., 2006; Kuleaşan, 2011; O'Brien, 2004). İnteresterifikasyon reaksiyonu günümüzde kimyasal ve enzimatik interesterifikasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir.

Kimyasal interesterifikasyon işlemi genellikle katalizör olarak *metal alkolatlar*, enzimatik interesterifikasyonda ise *bio-katalizörler* kullanılmaktadır (Marangoni ve Rousseau, 1995).

Açığa çıkan ürünler ve yan tepkimeler açısından birbirinden belirli noktalarda farklılık gösteren kimyasal ve enzimatik interesterifikasyon tepkimeleri aşağıda olumlu ve olumsuz yönleriyle karşılaştırılmıştır. Kimyasal interesterifikasyon işlemi kullanılan katalizörler, enzimatik interesterifikasyon işlemi kullanılan biyokatalizörlerden daha ucuzdur ve endüstriyel işlemlerde daha kolay kullanım olanağı sağlamaktadır. Her iki yöntemle elde edilen ürünler kompozisyonları açısından benzerlik göstermekle beraber, enzimatik interesterifikasyon işlemi ile elde edilen ürünlerin üçlü doymuş trigliserid içerikleri biraz daha yüksektir. Daha yüksek sıcaklıkta ve alkali ortamda uygulanan kimyasal interesterifikasyon tepkimesinde yağın temel yapı taşlarından gliserin ve yağ asitlerinde herhangi bir yan tepkime meydana gelmemektedir. Ancak trigliserit ve türevleri dışındaki bileşenler interesterifikasyon sırasında tepkimeye girebilmektedir. Örneğin serbest tokoferollerin fenolik hidroksil grupları normal hidroksil grubu gibi esterleşmektedir. Esterleşme sonucu hareketli hidrojen atomunun kaldırılması ve stabil formdaki serbest radikallerin oluşumunun engellenmesi, yağların oksidasyona dayanıklılığının azalmasına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak ürünün tat, koku gibi duyu özelliklerinde istenmeyen değişiklikler meydana gelebilmektedir. Diğer yandan yağdaki serbest steroller yağ asidi esterlerine dönüşmekte, fakat bu yapı değişikliği serbest sterollerde oluşan oksidatif tepkimeleri önlediği için bir sakınca olarak değerlendirilmemektedir. Enzimatik interesterifikasyon tepkimesi daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirildiği ve seçici enzimler kullanılarak tepkimeleri

yönlendirebilmek mümkün olduğu için istenen özelliklere sahip ürünler elde edebilmek mümkün olmaktadır (Roy ve Bhattacharyya., 1993).

2.4.3.1. Enzimatik İnteresterifikasyon

Lipazların kullanıldığı enzimatik interesterifikasyon yöntemi de son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Enzimatik interesterifikasyon 40 ile 60°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte ve bu nedenle enerji tasarrufu sağlandığı gibi, işlenen yağ daha az oksidasyona uğramaktadır. Çünkü kimyasal interesterifikasyonla ilgili geleneksel yöntemlere göre önemli avantajlara sahiptirler. Ayrıca katalizör olarak kimyasal maddeler kullanılmadığı için, çevreye de zarar vermemektedir. Kimyasal interesterifikasyonla karşılaştırıldığında, lipazların kullanılmasının başlıca avantajı, spesifiktir, bunun yanında, daha yumuşak reaksiyon koşullarına ihtiyaç duyulması, daha az atık üretimi, izomerizasyon yan ürünlerinin bulunmaması, daha düşük enerji tüketimi, daha düşük tepkime sıcaklıkları, kakao yağına yakından benzeyen bir ürün dağılımı ve ürünlerin daha iyi kontrolü diğer avantajları arasında sayılabilir (Uygun, 2007). Ancak enzimlerin yükek sıcaklıklara tolerans gösterememesi, reaksiyonun kontaminasyona açık olması gibi sebeplerden dolayı endüstriyel alanda kullanımı henüz yaygınlaşmamıştır (O'Brien, 2004). Bununla birlikte günümüzde tepkime ortamının sıcaklığının sabit tutulabildiği sistemlerin geliştirilmiş olması, bu tekniğin sanayi ölçüsündeki üretimler için kullanılabilmesini sağlamıştır. Ayrıca enzimler birçok mikroorganizmadan elde edilebilmekte ve genetik modifikasyon sonucu, istenen seçiciliğe sahip lipazların üretimi mümkün olmaktadır. Bunlara ek olarak enzimin uygun bir destek maddesine immobilize edilmesi sayesinde tepkimelerde tekrarlı kullanımı mümkün olmaktadır. Enzimatik interesterifikasyon, kimyasal tepkimelere kıyasla daha seçici olup, istenen nitelikteki gliseritlerin oluşumunu daha etkin ve garantili şekilde sağlamaktadır (Lee and Akoh, 1996; Lee and Foglia, 2000). Ancak işletme maliyetinin kimyasal tekniklere kıyasla daha yüksek olması nedeniyle, genellikle kakao yağı gibi özel ve pahalı yağların işlenmesinde yararlanılmamaktadır (Lai ve ark., 1998; Kayahan, 2002).

Enzimatik interesterifikasyonun kakao yağı ikameleri üretimi dışında yaygın olarak kullanıldığı ürünlerden bazıları, bebek mamalarında anne sütündeki yağların ikame edildiği yağlar, çikolata da çiçeklenme sorununun engellenmesi amacıyla kullanılan (gliserol 1,3-behenate 2-oleate) üretimi, obeziteyi engellemek için kullanılan diaçilgliserollerin bulunduğu yağlar ve bitkisel yağların besinsel açıdan yararlı bazı yağ asitleri ile zenginleştirildiği, yağların besinsel özelliklerinin ve enerji değerlerinin değiştirildiği yağlardır. Bunların dışında enzimatik interesterifikasyon yöntemi bitkisel yağların, çoklu doymamış yağ asitleri gibi besinsel açıdan yararlı olan bazı yağ asitleriyle zenginleştirilmesinde, yağların besinsel özelliklerinin ve enerji değerlerinin değiştirilmesinde kullanılmaktadır (Gunstone, 2004).

Undurruga ve ark. (2001) palm yağı ara fraksiyonlarını enzimatik olarak inesterifiye ederek kakao yağı ikamesi yağ üretmiş ve kakao yağına benzer özellikte trigliserit diziliminin olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca hidrojenasyon ve interesterifikasyonun soya yağının erime noktası ve oksidatif stabilitesi üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, gaz kromatografisi ile soya yağında tepe boşluğundaki oksijen miktarını değerlendirmişler ve çalışmanın sonucunda hidrojenasyonun oksidatif stabiliteyi azalttığını ancak interesterifikasyonun oksidatif stabiliteyi etkilemediğini belirtmişlerdir. Ayrıca her iki reaksiyonun da erime noktasını likit ürüne göre arttırıcı etki gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Timm-Heinrich ve ark., (2003), ayçiçeği yağı ve kaprilik asit/ trikaprilin karışımını kimyasal katalizör (randomize modifiye) ve 1,3-yerleşim tercihli enzimle interesterifiye etmişler ve model yağdaki serbest yağ asitlerini, kısa yol destilasyon metoduyla uzaklaştırmışlardır. Elde ettikleri ürünlerin İP İndüksiyon süresi değerini oksidografla ve 90 °C sıcaklıkta belirlemişlerdir. Araştırmacılar gallik asit ve ticari bir antioksidan karışımı olan Grindox 117 kullanarak, antioksidanın oksidatif kararlılığına olan etkilerini de değerlendirmişlerdir. Araştırmacılar, rastgele ve tercihli enzim ile muamele edilen yağların % 36-38 oranında kaprilik asit içerdiğini, interesterifikasyon sonrası dağılımın gerçekleşmesi nedeniyle orijinal ayçiçeği yağından farklı olduğunu, modifiye yağların çoklu doymamış yağ asidi içeriğinin düşük olduğunu, yeniden yapılandırılan yağdaki lipit çeşitlerinin oksidatif kararlılık ve duyuşal özellikleri etkilediğini bildirmişlerdir. Başlangıçtaki oksidasyon

ürünlerinin farklı olmasının yanı sıra, yağ asidi kompozisyonu ve lipit yapılarının da farklı olmasının, oksidatif kararlılığı etkileyebileceğini vurgulamışlardır. Tesadüfi interesterifikasyon ile elde edilen modifiye yağı, spesifik modifiye yağ ile kıyasladıklarında, randomize yağda 1,3-yerleşiminde yer almış çoklu doymamış yağ asidinin randomize yağın oksidatif kararlılığını düşüren bir diğer etmen olduğunu belirtmişlerdir. Oksidatif kararlılığı düşürmede etkili olabilecek diğer faktörlerin ise, interesterifikasyon sonrası tokoferol miktarının azalması ve lipit yapılarının farklı olmasından kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Rodriquez ve ark. (2009), palm stearin ve soya yağı karışımını (70/30) kimyasal ve enzimatik interesterifikasyona tabi tutmuşlar ve reaksiyon sonucunda ürünün erime sıcaklığının trigliserid profilinin modifikasyonu ile 9 °C daha aşağıda olduğunu bulmuşlardır. İnteresterifikasyon reaksiyonu katı yağ içeriğini belirgin bir şekilde değiştirmiştir. İnteresterifikasyon reaksiyonu 15 °C'nin üzerinde erimeye sahip olan katı yağ oranını azaltırken 15 °C'nin altında olan katı yağ oranını arttırmıştır. Ayrıca başlangıçtaki yağ asidi kompozisyonu % 52 doymuş, % 26 tekli doymamış, % 22 çoklu doymamış oranlarında iken interesterifikasyon prosesi ile bu oranlar değişmemiş yerleri değişen ortak yapıda trigliseritler ile trans içeriği % 0.1'in altında ürün elde edilmiştir.

Adhikari ve Hu (2012) pirinç yağı, shea yağı ve palm stearin yağını farklı oranlarda kimyasal ve enzimatik interesterifikasyona tabi tutmuş ve aynı sıcaklıklarda kimyasal interesterifiye örneğinin enzimatik interesterifiye örneğe göre daha yüksek katı yağ profili sergilediğini bulmuşlardır.

2.4.3.2. Kimyasal İnteresterifikasyon

Kimyasal interesterifikasyon reaksiyonu normal şartlarda 200 °C'den daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşirken, katalizör varlığında bu reaksiyon ortalama 80-90 °C'de gerçekleşmektedir (Senanayake and Shahidi, 2005). Elde edilecek ürünün kalitesi açısından tepkimelerin vakum altında veya inert gaz atmosferinde yapılması gerekmektedir. Yağ ile katalizörün oluşturduğu karışımda kırmızı-kahverengi ve geri dönüşlü bir renk meydana gelirse, bu oluşum tepkimenin istenen yönde olduğunun

bir kanıttır. İşlem sıcaklığı ve karıştırma hızına bağlı olarak değişirse de tepkime yaklaşık bir-bir buçuk saatte tamamlanır. Bu aşamadan sonra ortamdaki katalizör, reaktöre su veya seyreltik asit çözeltileri çekilerek etkisizleştirilir. Günümüzde katalizör inaktivasyonu için sitrik asit ve fosforik asidin seyreltik çözeltilerinden yararlanılmaktadır. Böylece inaktif duruma getirilen katalizör, yıkama yardımıyla yağda hiçbir kalıntı bırakmayacak şekilde ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Kayahan, 2002). Kimyasal interesterifikasyon prosesi doymuşluk derecesine ve yağ asitlerinin çift bağlarındaki izomerizasyona etki eder. Bu nedenle başlangıç materyallerindeki yağ asidi kompozisyonunda herhangi bir değişim olmaz (Karabulut ve ark. 2004; Lida ve ark 2002). Kimyasal interesterifikasyonun gerçekleştirilebilmesi amacıyla kullanılan katalizörler, asitler, bazlar ve bunların tuz ve metalleri olmak üzere üç gruba ayrılır. Ayrıca düşük ve yüksek sıcaklık grupları olmak üzere iki alt gruba ayrılırlar. En yaygın olarak kullanılan katalizörler, sodyum alkilatları (metilat ve etilat) (CH_3ONa^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}^+$) ve sodyum/potasyum metal alaşımları gibi düşük sıcaklık katalizörleridir. Sodyumun alkilatları kullanım kolaylığı, ucuz olması ve kullanım miktarının az olması gibi avantajlara sahiptir (Rousseau ve Marangoni, 2002). Kimyasal interesterifikasyon trans yağ asitleri oluşumuna neden olmaması dolayısıyla hidrojenasyona göre avantaja sahiptir. Bununla birlikte kimyasal interesterifikasyonda, kahverengileşme gibi bazı istenmeyen değişimler gözlenebilmektedir (Rousseau ve Marangoni, 2002; O'Brien, 2004).

Simoneau ve ark. (1999) kakao yağı ikamelerinin çikolata üretiminde kullanımını tespit ve değerlendirdiği çalışmada, %5 oranında bitkisel kakao yağı ikamesi ürün kullanımının yapıda düzenleyici etki oluşturabileceğini belirtmişlerdir. Bu oranların üstündeki karışımlar, son üründe migrasyon oluşmasına yol açmaktadır.

Norizzah ve ark. (2003)'ün kimyasal interesterifikasyonun palm stearin ve palm kernel olein yağları karışımının fizikokimyasal özellikleri üzerine etkilerini araştırmak üzere yaptığı bir çalışmada, kimyasal interesterifikasyonun ürünün trigliserit profilinde değişime neden olduğunu ve böylece daha düşük erime noktalı yağlar elde edilebileceğini ayrıca ürünün katı yağ içeriği miktarının azaldığını göstermişlerdir. Ayrıca interesterifiye üründe β^1 bağlara yönelimin arttığı ve çok iyi bir kristal ağı yapısına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Kimyasal

interesterifikasyonun yağ kristal morfolojisini belirgin ölçüde değiştirdiğini belirlemişlerdir.

Dian ve ark. (2006) kimyasal interesterifikasyon öncesi ve sonrası palm yağı, ayçiçek yağı ve palm kernel yağları karışımlarının erime özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada; karıştırma işlemi ve kimyasal interesterifikasyonun, karışımların erime özelliklerini belirgin bir şekilde modifiye ettiğini gözlemlemişlerdir.

Dian ve ark. (2007) kimyasal interesterifikasyonun palm stearin, ayçiçek yağı ve palm kernel olein karışımlarının trigliserid ve katı yağ içeriklerine etkisi üzerine yaptıkları çalışmada, kimyasal interesterifikasyona bağlı olarak yağ asitlerinin trigliserid yapılarının yoğun olarak yeniden yapılandırıldığını kanıtlamışlardır. Çeşitli trigliserid konsantrasyonlarının bir kısmının azaldığını gözlemlerken bazılarının arttığı ve çeşitli yeni trigliseridlerin de oluştuğunu bildirmişlerdir. Ayrıca kimyasal interesterifikasyon ile karışımların katı yağ içeriği değerlerinin arttığını ancak başlangıç karışımına göre daha yumuşak bir ürün elde edildiğini tespit etmişlerdir. Yağ asitlerinin trigliserid molekülleri boyunca gelişigüzel olarak dağılımı ile palm yağı ve palm kernel olein yağı karışımlarının modifiye edildiğini ve etkileşimin sıcaklıkla azaldığını belirtmişlerdir.

Klonoff ve ark. (2007) trans yağ alternatiflerine birçok ambalajlı gıda maddesinde tazeliği koruma amaçlı ve ürüne istenilen tekstürü sağlamak için ihtiyaç olduğunu belirtmiştir.

Kim ve ark. (2008) zeytinyağı ile tam hidrojene bir yağı devamlı bir reaktörde farklı sıcaklık aşamalarında kimyasal olarak interesterifiye etmişler ve 60 °C'nin üzerinde erime noktasına sahip yağların sadece 1 ya da 2 saat içerisinde interesterifiye olduğunu, ayrıca 70 °C'de 4 saat interesterifikasyon sonunda 58 °C erime noktasına sahip bir yağ üretildiğini bildirmişlerdir. Katı yağ içeriği açısından her iki denemede de önemli bir farklılık yok iken sıcaklığın kademeli olarak düşürülmesi ile katalizörün (NaOCH_3) deaktive olmasında belirgin bir düşüş gözlenmiştir.

Soares ve ark., (2009), palm stearin ve palm kernel olein karışımlarının fizikokimyasal özellikleri üzerine kimyasal interesterifikasyonun etkilerini araştırmış ve palm stearin, palm olein ve bunların karışımlarından elde edilen yağların fiziksel

ve kimyasal özelliklerini yapılandırmada (modifiye etmede), karıştırma işlemi ve kimyasal interesterifikasyonun etkili bir yol olduğunu belirlemişlerdir. Karıştırma ve kimyasal interesterifikasyonun, palm stearin ve palm oleinin ticari amaçlı kullanım imkanlarını arttırdığını ve farklı plastik özelliklere sahip katı yağların üretilmesine izin verdiğini tespit etmişlerdir. Kimyasal interesterifikasyonun ticari uygulamalarda hedeflenen katı yağ üretimi için önemli bir teknolojik uygulama olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmanın sonucunda karıştırma işlemi ve kimyasal interesterifikasyonun palm stearin palm olein ve bunların karışımlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerini modifiye etmede etkili bir yol olduğunu dile getirmişlerdir. Karıştırma ve kimyasal interesterifikasyon ile palm stearin ve palm oleinden ticari kullanım için farklı plastik özellikte yağlar elde edilebileceğini tespit etmişlerdir.

Silva ve ark. (2010) palm stearin ve zeytinyağını farklı oranlarda karıştırarak kimyasal interesterifikasyona tabi tutmuşlar ve sonuçta düşük katı yağ içerikli ve düşük erime noktalı ürünler elde etmişlerdir. Bu ürünler hidrojenasyon öncesi elde edilen ürüne göre farklı plastik özellikler göstermiş ve karışımların değişik amaçlarda ticari kullanım alanları olabileceği belirtilmiştir.

Bootello ve ark. (2012) kakao yağı ikamesi yağ formülasyonunda ayçiçek yağı sert yağlarının (hard stearinlerinin) kullanımını değerlendirdiği çalışmasında, ayçiçek yağı sert yağlarından elde edilen kakao yağı ikamesi ürünün kakao yağı ile tamamen uyumlu erime özellikleri sergilediğini bildirmişlerdir.

Soares ve ark. (2012) palm stearin, hindistan cevizi yağı ve kanola yağı karışımlarını kimyasal interesterifikasyona tabi tutarak bu ürünlerdeki fizikokimyasal özellikleri araştırmış ve yapılan çalışma sonucunda kimyasal interesterifikasyonun ürünün erime noktası, katı yağ içeriği ve direnci üzerine azaltıcı etki oluşturduğunu belirtmişlerdir. İnteresterifiye yağların margarin endüstrisi için kullanımında istenilen fizikokimyasal özellikleri gösterdiğini belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda bu ürünlerden kısmi hidrojene yağlara alternatif olarak trans yağ içermeyen ürünler elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

Santos ve ark. (2013) altı ayrı ikili yağ karışımını kimyasal inesteresterifikasyona tabi tutmuş ve reaksiyon sonucunda erime eğilimlerini

belirlemişlerdir. Bütün ürünlerde kimyasal interesterifikasyonun reaksiyonun erime sıcaklıklarının düşmesine yol açtığını tespit etmişlerdir.

Casas ve ark. (2013) ticari metanolik potasyum metoksit karışımının metil asetat ile birlikte ayçiçek yağını kimyasal interesterifikasyona uğratmak için katalizör olarak kullanımı araştırmışlardır. Metanolün katalizör aktivesini hızlandırarak reaksiyon prosesini ester göçü açısından belirgin olarak geliştirdiğini tespit etmişlerdir.

Jahurul ve ark. (2014a) tarımsal endüstrinin bir atığı olan mango çekirdek yağı ile palm stearin yağını karıştırmak suretiyle kakao yağı ikamesi bir yağ üretmeye çalışmış ve çalışma sonucunda (90/10, 85/15, 80/20 ve 75/25) oranlarında mango çekirdek yağı/palm stearin karışımlarının yağ asidi içeriği, iyot değeri, sabunlaşma değeri, asitlik yüzdesi ve erime noktası açısından ticari kakao yağına benzer özellikte olduğunu tespit etmişlerdir.

Jahurul ve ark. (2014b) POP, SOS ve POS(P, palmitik; O, oleik; S, stearik) trigliserid yapılarının sırası ile karışımda %38.8, %36.9, %16.2 oranları ile en yoğun trigliseritler olduğunu tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark. (2015) domuz yağı kalitesinin KOH/Gliserol tarafından katalizlenen kimyasal interesterifikasyona etkilerini araştırmışlar ve CH_3ONa katalizörlüğünde gerçekleştirilen interesterifikasyonda suyun reaksiyona negatif etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sebeple kimyasal interesterifikasyon reaksiyonu için çok kuru bir yağa ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir. Kimyasal interesterifikasyonda açıl grupları arasındaki yer değiştirmenin termodinamik dengeye ulaşana kadar devam ettiğini, bu reaksiyonu ortama su ekleyerek sonlandırdıklarını bildirmişlerdir. Bu durumu vakum altındaki suyun evaporasyonu ile ısının absorblandığını ve suyun etkisi ile $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $70\text{ }^\circ\text{C}$ düşen sıcaklığın enolat anyon oluşumunu geciktirdiğini belirterek açıklamışlardır. Sodyum metilatın aktivasyonunu engelleyen benzer bir negatif etkinin ortamda bulunan serbest yağ asiteleri tarafından da oluşturulduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan tamamen hidrojene edilmiş RBD palm kernel olein (palm kernel yağı) Marsa Yağ A.Ş'den, teknik saflıkta sodyum metilat, teknik saflıkta sitrik asit, teknik saflıkta perlit ve ağartma toprağı ve diğer kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Analizler Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Yağ Teknolojisi Laboratuvarında yapılmıştır.

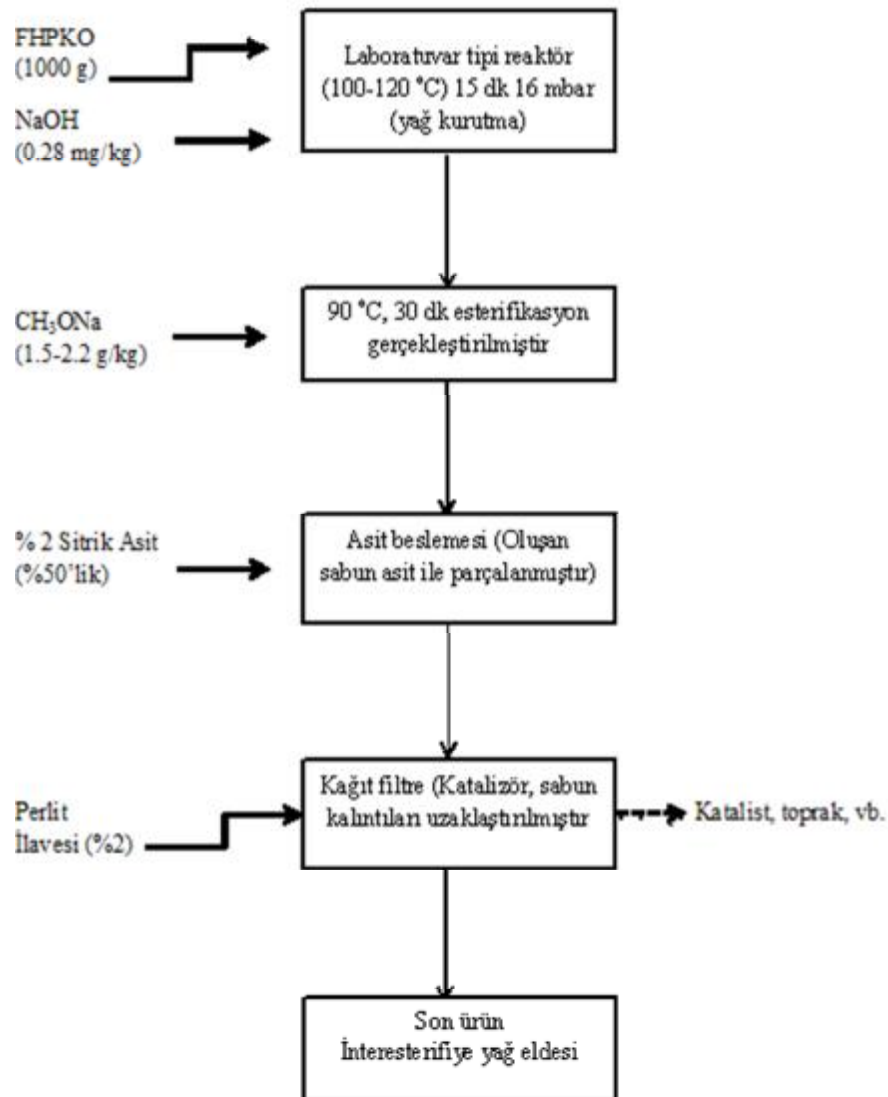
3.2. Metot

3.2.1. Kimyasal İnteresterifikasyon İle Palm Bazlı Kakao Yağı İkamesi Yağ Ürünleri Üretimi

Kimyasal yöntem ile yağların interesterifikasyon işlemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Hidrojene palm kernel olein yağı laboratuvar tipi reaktöre 1000 g'lık örnekler halinde 0,28 mL/kg NaOH beslemesi ile alınmış ve vakum altında 100-120 °C aralıklarına kadar ısıtıcıli manyetik karıştırıcı ile ısıtılmıştır. Vakum değeri 20 mbarın aşağısına düşene kadar kurutma işlemi yapılmıştır. 20 mbar altına inilen vakumlarda (optimum 15-16 mbar) kurutma işlemi sonlandırılmış ve yine aynı sıcaklıklarda 1.5-2.2 g/kg oran aralıklarında katalizör (CH₃ONa) beslemesi yapılmıştır. Reaksiyon vakum ortamında (16 mbar) 90 °C sıcaklıkta, 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirilmiş serbest yağ asidi içeriğı yüzde olarak "0" değerine ulaşana kadar kimyasal interesterifikasyon işlemi sürdürülmüştür. Reaksiyonda kullanılan sodyum metilat alkali kökenli bir katalizör olduğu için reaksiyon katalizör çevresinde gerçekleşmekte ve bu nedenle yüksek miktarda sabun oluşmaktadır. Oluşan sabun yağa koyu kahverengi bir renk vermektedir. Burada oluşan sabunu parçalamak için toplam yağ ağırlığının % 2'si kadar, 1/1 oranında seyreltilmiş sitrik asit beslemesi yapılmış ve vakum altında aynı sıcaklıkta 15 dakika karıştırma işlemine devam edilmiştir. Burada su reaksiyonu sonlandırırken asit te



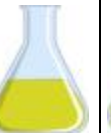



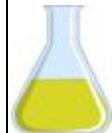
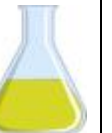
oluşan sabunu parçalamaktadır. Bu işlem sonunda toplam yağ ağırlığının %2'si kadar perlit ağartma toprağı ile yağ kağıt filtreden geçirilmiş ve katalizör, yabancı maddeler ve renk pigmentleri yağı berraklaştırmak için bu toprak içerisinde tutulmuştur.

Reaksiyonun gerçekleştirilmesinde kullanılan yöntem Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil.3.1. Palm Bazlı Yağ Ürünleri Üretim Akış Şeması

Şekil 3.2’de kimyasal interesterifiye olmuş palm kernel olein yağlarının deneme modeli gösterilmiştir.

	Na-metilat CH ₃ ONa miktarları (%)							
Tam Hidrojene Palm Kernel Olein Yağı	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22
								

Şekil 3.2. Kimyasal interesterifikasyon yöntemiyle palm kernel olein yağı bazlı kakao yağı ikamesi yağ ürünleri üretimi deneme modeli

Kimyasal interesterifikasyon reaksiyonu sonrası palm bazlı kakao yağı ikamesi yağ ürünlerinin erime noktası, katı yağ içeriği, kırılma indisi, asit sayısı değeri, yağ asidi profili ve renk değerleri belirlenmiştir.

3.2.2. Kakao Yağı ve Kakao Yağı İkamesi Yağın Fiziksel ve Kimyasal Analizleri

3.2.2.1. Erime Noktası (°C)

Kapılar tüp içerisine 1 cm yüksekliğinde doldurulmuş likit numune katılma sıcaklığının altına kadar soğutulmuş ve alttan ısıtılmalı su banyosunda termometre değeri ile birlikte takip edilmiştir. Katı yağın hareket ettiği sıcaklık değeri kaydedilmiştir (AOCS Cc 3-25, 2009).

3.2.2.2. Katı Yağ İçeriği

Yağlar öncelikle 70 °C'de 30 dk, 0 °C'de 90 dk ve 10, 20, 30 ve 35 °C'lik su banyolarında 30 dk bekletilmiş ve yağların katı yağ içerikleri Bruker Minispec pulse Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi (pNMR) kullanılarak Marsa A. Ş.'de ölçülmüştür (AOCS Cd 16-81, 2009). Sonuçlar yüzde (%) olarak ifade edilmiştir.

3.2.2.3. Kırılma indisi

Yağların kırılma indisi değerleri Bellingam Stanley RFM-91 tipi refraktometrede 65 °C sıcaklıkta okunmuştur.

3.2.2.4. Asit Sayısı Değeri

Yağların asit değeri 1g yağda bulunan serbest yağ asitlerini nötralize edebilmek için gerekli olan potasyum hidroksitin (KOH) miligram cinsinden miktarını ifade etmektedir. Hesaplamalar aşağıdaki formüle göre yapılmıştır (AOCS Cd 3d-63, 2009).

Asit Sayısı= $V/m \times 5,6 \text{ mg KOH/g yağ}$

V= sarfiyat

M= örnek ağırlığı

3.2.2.5 Yağ Asidi Profili

Yağların yağ asidi metil esterleri AOAC.969.33 nolu yönteme göre hazırlanmıştır (AOAC,2003). Çalışmada Hewlett Packard marka G 1530 A model gaz kromatografi cihazı ve J&W (Agilent Technologies) DB-Wax model 30 m uzunluğa, 0.32 mm iç çapa ve 0.25 µm film kalınlığına sahip kolon kullanılmıştır. Gazların akış hızı : helyum, 2 ml/dk; hidrojen, 30 ml/dk; kuru hava, 300 ml/dk. Dedektör ısı 270°C, enjektör bloğu sıcaklığı 220°C . Kolon fırın başlangıç sıcaklığı

60°C’de 10 dk, dakikada 2°C artarak bitiş sıcaklığı olan 250 °C’ye ulaşılmış ve 10 dakika da bu sıcaklıkta kalacak şekilde ayarlanmıştır.

3.2.2.6. Renk (kırmızılık) Değerleri

Yağların Lovibond-Tintometer marka, PFX 990 model renk kalorimetresi ile a (kırmızılık) değerleri ölçülerek belirlenmiştir.

3.2.2.7. İstatistiksel Analizler

Palm Kernel Olein Yağından farklı konsantrasyonlarda elde edilen palm bazlı kakao yağı ikamesi yağların analitik verileri varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuş ve bulunan değerler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur ($p<0,05$) (SPSS 20 for Windows). Üretim ve analizler 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Kakao Yağı İkamesi Yağların Katı Yağ İçeriğine Etkisi

Kimyasal interesterifikasyon ile tam hidrojene palm kernel olein yağından üretilen kakao yağı eşdeğeri ürünün SFC değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı Katalizör Miktarları Kullanılarak Elde Edilen Kakao Yağı İkamesi Ürünlere Ait SFC ve Erime Değerleri

NaOCH ₃ Miktarları (%)	20 °C SFC (%)	30 °C SFC (%)	35 °C SFC (%)	ERİME SICAKLIKLARI °C
0,15	79,90±0,28 A	33,15±0,07 A	7,35±0,21A	34,95±0,07 A
0,16	77,35±0,21 B	31,95±0,07 B	6,65±0,21 B	34,00±0,28 B
0,17	75,65±0,99 C	30,45±0,35 C	6,05±0,07 C	33,00±0,14 C
0,18	74,25±0,35 D	29,30±0,28 D	5,5±0,14 D	32,10±0,00 D
0,19	73,25±0,21 E	28,60±0,14 E	4,95±0,07 E	31,75±0,07 E
0,20	72,05±0,07 F	27,75±0,07 F	4,3±0,00 F	31,45±0,07 EF
0,21	69,75±0,21G	26,55±0,07 G	3,85±0,07 G	31,20±0,14 F
0,22	67,6±0,28 H	24,85±0,07 H	3,2±0,14 H	30,75±0,21 G
Tam Hidrojene Palm Kernel Olein Yağı	79±0,05 A	36±0,07 A	20±0,00 A	40±0,05 A
Kakao Yağı İkamesi Standart Değerleri	Min 72	Min 28	Max 8	30-35
Kakao Yağı	65,1	0,1	0,1	27,5

*sütunlar yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05). Kakao yağı ikamesi ile kakao yağı istatistiğe alınmamıştır.

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça palm bazlı elde edilen kakao yağı ikamesi yağların SFC değerlerinde düşüş olduğu bulunmuştur ($p<0,05$). Katalizörün konsantrasyonunun palm bazlı yağların 20, 30 ve 35 °C deki SFC değerlerini önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur ($p<0,05$). Çizelge 4.1’e göre, kimyasal interesterifikasyonla elde edilen kakao yağı ikamesi yağ ile kakao yağı ikamesi ürünün spesifikasyonları ile karşılaştırıldığında % 0,20 katalizör seviyesinde SFC ve erime noktası değerlerinin sağlanabildiği bulunmuştur. Kakao yağı özel bir ürün olduğu için üretilen deneme yağlarının değerlerinden farklı SFC ve erime noktası değerleri göstermiştir. Kakao yağı ikamelerinin, trigliserit yapılarının tamamen farklı olması nedeniyle kakao yağı ile farklıdır. SFC değerlerinin tamamen hidrojene edilen palm kernel olein yağının 20, 30 ve 35 °C’deki SFC değerlerine göre daha düşük olacak şekilde azaldığı Çizelge 4.1’de görülmektedir. Elde edilen sonuçların literatür verileri ile uyumlu olduğu bulunmuştur (Silva ve ark., 2010; Kim ve ark., 2008; Fauzi ve ark., 2013).

Farfan ve ark. (2015) tam hidrojene soya yağı ile ceviz yağı karışımını karşılaştırmalı olarak kimyasal ve enzimatik interesterifikasyona tabi tutmuşlar ve kimyasal interesterifikasyonun bütün karışımlarda, her farklı sıcaklık değerinde katı yağ içeriğini azalttığını tespit etmişlerdir.

Fauzi ve ark. (2013)’nın kimyasal interesterifikasyonun palm stearin, palm kernel oil ve soya yağları karışımına fizikokimyasal ve termal özellikler bakımından etkisini araştırdığı çalışmalarında ise palm kökenli ve trans yağ içermeyen palm stearin/palm kernel oil/soya yağının 49/20/31 oranındaki üçlü karışımında optimum erime değeri ve katı yağ içeriğini elde etmişlerdir. Bu çalışmalarında kimyasal interesterifikasyonun palm stearin, palm kernel oil ve soya yağı ile bunların karışımlarının katı yağ içeriğinin azaltılmasında etkili bir adım olduğunu bildirmişlerdir.

4.2. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Kakao Yağı İkamesi Yağların Erime Sıcaklığına Etkisi

Farklı katalizör konsantrasyonlarında kimyasal interesterifikasyonla üretilen palm bazlı kakao yağı ikamesi yağların erime sıcaklıkları Çizelge 4.1’de belirtilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde katalizör miktarının artırılması ile birlikte elde edilen kakao yağı ikamesi üründe erime sıcaklıklarının düştüğü bulunmuştur ($p \leq 0,05$). Katalizör miktarının artırılmasının ürünün erime sıcaklığını düşürmede etkili olduğu gözlemlenmiştir. İnsan vücut sıcaklığında eriyebilen ürünlerin üretilmesi amacıyla, 35 °C’nin altındaki erime sıcaklıkları tercih edilmektedir.

Araştırma sonuçlarına göre, farklı katalizör oranlarında interesterifiye edilen bütün ürünlerin erime sıcaklık değerlerinin tamamen hidrojene edilmiş palm kernel yağına oranla 10 °C kadar düşük olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.1). Elde ettiğimiz bilgiler literatür verileri ile uyumludur (Norizzah ve ark., 2003; Soares ve ark., 2012; Santos ve ark., 2013).

4.3. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Kakao Yağı İkamesi Yağların Fizikokimyasal Özelliklerine Etkisi

Kimyasal interesterifikasyon bitkisel yağlarda fizikokimyasal özelliklerin, elde edilmesi amaçlanan son ürüne göre geliştirilmesi ve farklı plastik özelliklere sahip yağların elde edilmesinde en etkili yöntemdir. İyot değeri ve yağların kırılma indisi değerleri gibi proses şartlarının kontrol edilmesinde indikatör kontrol parametrelerinin elde edilecek son ürünün yapısal özelliklerini belirlemede etkisi yüksektir (Santos ve ark., 2013).

Çalışmada farklı katalizör (CH_3ONa) oranlarında interesterifiye edilen yağların iyot değeri, kırılma indisi değeri, asit sayısı ve renk değerleri tespit edilerek kakao yağı ve kakao yağı ikamesi yağlar ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.2’de farklı katalizör ilavesi ile elde edilen kakao yağı ikamelerinin genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı Katalizör Miktarları Kullanılarak Elde Edilen Kakao Yağı İkamesi Ürünlerine Ait Genel Özellikler

NaOCH ₃ Miktarları (%)	İyot Değeri (g I ₂ /100 g)	Kırılma (65 °C)	Asit Sayısı(%)	Renk(Kırmızı)
0,15	1,00±0,10 AB	1,4409±0,00 A	0,55±0,07 A	0,90±0,10 A
0,16	0,95±0,07 AB	1,4408±0,00 A	0,60±0,14 A	1,0±0,00 A
0,17	0,90±0,00 B	1,4408±0,00 A	0,60±0,00 A	1,0±0,00 A
0,18	0,95±0,07 AB	1,4410±0,00 A	0,55±0,07 A	0,95±0,07 A
0,19	0,95±0,07 AB	1,4409±0,00 A	0,60±0,14 A	1,0±0,00 A
0,20	0,90±0,00 B	1,4410±0,00 A	0,55±0,07 A	1,0±0,00 A
0,21	0,95±0,07 AB	1,4409±0,00 A	0,60±0,00 A	0,95±0,07 A
0,22	1,05±0,17 A	1,4409±0,00 A	0,55±0,07 A	0,95±0,07 A
Tam Hidrojene Palm Kernel Olein Yağı	0,95 ± B	1,4408±0,00 A	0,15±0,07 AB	0,90±0,05 A
Kakao Yağı İkamesi standart değerleri	Max. 3	1,4407-1,4409	Max 0,2	Max 1
Kakao Yağı	1	1,4482	0,798	0,90

*sütunlar yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05). Kakao yağı ikamesi ile kakao yağı istatistiğe alınmamıştır.

Çizelge 4.2’de genel özellikler incelendiğinde iyot değeri, kırılma indisi, asit sayısı ve rengin katalizör miktarına bağlı olarak önemli derecede değişmediği (p>0,05) bulunmuştur. Araştırmada elde edilen sonuçlar, kakao yağı ikamesi yağlar için belirlenmiş standart değerlerde belirtilen değerler ile uyumludur.

4.3.1. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Kakao Yağı İkamesi Yağların Fiziksel Özelliklerine Etkisi

4.3.1.1. Yağların Kırılma İndisi Değerleri

Çizelge 4.2’de kimyasal olarak interesterifiye edilen yağların 65 °C’deki kırılma indisi değerleri verilmektedir. Yağların kırılma indisi değerlerinin kakao yağına göre daha düşük olduğu bulunmuştur ($p>0,05$).

Bitkisel yağlarda kırılma indisi değeri yağın likit/sert olma durumu ile ters orantılıdır. Likit yağlar sertleştirildiğinde kırılma indisi değerleri düşmektedir. Bu çalışmada da hidrojenasyon işlemi ile serleştirilen palm kernel olein yağı örneklerinin kırılma indisi değerlerinin likit kakao yağına göre düşük olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.2).

4.3.1.2. Yağların Renk Değerleri

Çizelge 4.2’de kimyasal olarak interesterifiye edilen yağların renk değerleri verilmektedir. Kakao yağı ikamesi olarak farklı katalizör konstrasyonları ile üretilen palm bazlı yağların renk değerleri arasında önemli bir farklılık bulunmamıştır ($p>0,05$).

4.3.2. Kimyasal İnteresterifikasyon İşleminin Palm Bazlı Kakao Yağı İkamesi Yağların Kimyasal Özelliklerine Etkisi

4.3.2.1. Yağların İyot Değerleri

Çizelge 4.2’de kimyasal olarak interesterifiye edilen palm bazlı kakao yağı ikamesi yağların iyot indisi değerleri verilmektedir. İyot indisi yağlarda doymuşluğun bir göstergesidir. Kimyasal olarak interesterifiye edilen palm bazlı yağ ürünleri arasında önemli bir farklılık olmadığı bulunmuştur ($p>0,05$).

Karabulut ve ark. (2004), kimyasal interesterifikasyonun likit/sert yağ karışımlarının katı yağ içeriği ve erime noktası üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, iyot değerinin yağ analizlerinde doymamışlık ölçüsünü bildiren önemli bir karakteristik özellik olduğunu fakat spesifik yağ asitlerini tanımlamayacağını belirtmişlerdir. İnteresterifiye edilmiş karışımlardaki iyot değerinin karışımdaki sert yağ miktarına göre değişeceğini belirtmişlerdir. Yağ asitleri oranının artması ile iyot değerinin de arttığını ve karışımdaki likit yağ oranının artması ile birlikte iyot değerinin de artacağını belirtmişlerdir. Fakat karışımların iyot değeri intresterifikasyon reaksiyonundan etkilenmemiştir. Bu nedenle karışımlardaki iyot değeri interesterifikasyon reaksiyonu öncesi ve sonrası değişmemiştir.

4.3.2.2. Yağların Asit Sayısı Değerleri

Çizelge 4.2’de kimyasal olarak interesterifiye edilen palm bazlı kakao ikamesi yağların asit sayısı değerleri verilmektedir. Çizelge 4.2 incelendiğinde kakao yağı ikamesi olarak üretilen yağların asit sayısı miktarının % 0.20’ nin üzerinde olduğu bulunmuştur. Endüstriyel ölçekte vakum 1-2 mbara kadar düşürülürken, laboratuvar koşullarında kullanılan vakum pompasının ancak 40-50 mbar basınç oluşturması nedeniyle kimyasal interesterifikasyon ile elde edilen palm bazlı kakao ikamesi yağların asit değerinin yüksek olmasına neden olmuştur. Kakao yağı hidrojenasyon işlemine uğramamış doğal bir ürün olduğu için kırılma indisi değerinin hidrojenasyon işlemi ile sertleştirilmiş kakao yağı ikamesi ürüne göre daha yüksek olması beklenen bir durumdur. Asit sayısı; çalışma parametreleri, ortamdaki nemi ve başlangıç asitliği gibi birçok parametreye göre farklılık gösterdiği için örneklerde değişken yağ asidi değerleri tespit edilmiştir.

4.3.2.3. Yağların Yağ Asidi Değerleri

Çizelge 4.3’te farklı katalizör konsantrasyonları ile elde edilen kakao yağı ikamelerinin yağ asidi değerleri verilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde kakao yağının yağ asitlerinin sırasıyla % 38 stearik asit (C 18:0), % 28 oleik asit (C 18:1),

% 2,8 linolenik asit (C 18:2) asitten oluştuğu bulunmuştur. Kakao yağının yağ asidi değerlerinin literatür verilerinde belirtilen değerlere (Vazquez ve ark., 2004; Foubert ve ark., 2004; Özçelik ve ark., 2012; Soares ve ark., 2012) oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir.

Vazquez ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada kakao yağının % 25,8 palmitik asit, %34,5 stearik asit, % 34,9 oleik asit ve % 3 linoleik asit içerdiği bulunmuştur. Foubert ve ark. (2004) nın 20 farklı kakao yağıyla yaptıkları çalışmada ise elde edilen değerler % 24,9-27,6 palmitik asit, % 32,9-37,7 stearik asit, % 32,7-37,6 oleik asit ve % 2,26-3,71 linoleik asit içermektedir.

Çizelge 4.3. Farklı Katalizör Miktarları Kullanılarak Elde Edilen Kakao Yağı İkamesi Ürünlere Ait Yağ Asidi İçeriği (g/100g)

Katalizör Miktarları (%)	CAPRYLIC	CAPRIC	LAURIC	MYRISTIC	PALMITIC	PALMITO LEIC	STEARIC	OLEIC	LINOLEIC	LINDENİARACHIDI C	BEHENIC	
	C 8 : 0	C 10:0	C 12 : 0	C 14 : 0	C 16 : 0	C 16 : 1	C 18 : 0	C 18 : 1	C 18 : 2	C 18 : 3	C 20 : 0	C 22 : 0
0,15	2,67±1,30 A	3,16±0,23 CD	40,67±1,22 A	12,60±0,62 A	10,12±0,18 A	0,02±0,02 A	29,02±0,30 A	1,02±0,27 A	0,30±0,08 A	0,07±0,10 A	0,31±0,02 A	0,03±0,04 A
0,16	2,87±0,87 A	3,26±0,06 BCD	41,00±1,27 A	12,98±1,05 A	10,69±0,69 A	0,02±0,02 A	27,81±2,53 A	1,09±0,18 A	0,35±0,04 A	0,08±0,11 A	0,29±0,06 A	0,03±0,03 A
0,17	3,32±0,05 A	3,39±0,05 ABC	39,41±1,13 A	13,07±1,25 A	9,62±0,54 A	0,03±0,00 A	29,36±0,48 A	1,12±0,12 A	0,35±0,06 A	0,00±0,00 A	0,34±0,00 A	0,01±0,01 A
0,18	3,12±0,64 A	3,27±0,11 BCD	40,52±1,51 A	12,84±0,03 A	11,00±1,10 A	0,03±0,00 A	27,40±1,85 A	1,14±0,15 A	0,34±0,04 A	0,06±0,08 A	0,30±0,04 A	0,01±0,01 A
0,19	2,97±0,59 A	3,72±0,28 A	40,84±1,07 A	12,60±0,59 A	10,11±0,18 A	0,02±0,02 A	27,87±0,92 A	1,12±0,18 A	0,31±0,03 A	0,12±0,01 A	0,31±0,04 A	0,01±0,01 A
0,20	2,00±0,01 A	3,01±0,01 D	40,38±0,29 A	13,42±0,23 A	10,09±0,01 A	0,01±0,01 A	29,52±0,07 A	0,87±0,01 A	0,30±0,07 A	0,00±0,00 A	0,35±0,01 A	0,01±0,00 A
0,21	2,63±1,15 A	3,03±0,02 D	40,92±0,77 A	13,24±0,43 A	10,07±0,13 A	0,02±0,02 A	28,49±0,35 A	1,00±0,27 A	0,30±0,06 A	0,00±0,00 A	0,30±0,01 A	0,02±0,03 A
0,22	3,30±0,13 A	3,59±0,09 AB	40,69±1,10 A	12,60±0,77 A	10,06±0,21 A	0,02±0,01 A	27,78±1,51 A	1,25±0,02 A	0,34±0,08 A	0,08±0,06 A	0,30±0,00 A	0,00±0,00 A
Kakao Yağı	0,03±0,05 A	0,1±0,01 A	0,1±0,05 A	0,12±0,00 A	28,96±0,07 A	0,23±0,00 A	38,29±0,07 A	28,12±0,10 A	2,79±0,02 A	1,11±0,00 A	0,16±0,00 A	0,18±0,01 A

*sütunlar yukarıdan aşağıya incelendiğinde farklı harfler ile gösterilen ortalamalar birbirinden farklıdır (p<0.05). Kakao yağı istatistiğe alınmamıştır.

Çizelge 4.3'e göre palm bazlı kakao ikamesi yağların % 40 laurik (C 12:0), % 29 stearik (C 18:0), % 13 miristik (C 14:0), % 11 palmitik (C 16:0), % 3 kaprilik (C 8:0) ve % 1 oleik (C 18:1) asit içerdikleri, geriye kalan yağ asitlerinin ise % 1'in altında olduğu bulunmuştur. Kimyasal yöntemle yapılan interesterifikasyon işleminde kullanılan farklı katalizör miktarlarının palm bazlı kakao yağı ikamesi yağ ürünlerinin yağ asidi bileşimini kaprik asit (C 10:0) hariç ($p \leq 0.05$) etkilemediği bulunmuştur ($p > 0.05$). Kakao yağının ve kakao yağı ikame maddesi olarak üretilen palm bazlı yağ ürünlerinin yağ asidi bileşimleri birbirine tam olarak benzemese de, bu yağ asitlerinin oluşturduğu trigliseritlerin kristalizasyonu ve yağ molekülündeki pozisyonu erime noktasını etkileyeceğinden yağ asidi bileşiminin tamamen birbirine benzemeyişi önemli bir sorun teşkil etmemektedir. Çizelge 4.3 incelendiğinde kakao yağının laurik yağ asidi içeriği % 0,1 olmasına karşın kimyasal interesterifikasyon yöntemi ile üretilen palm bazlı kakao yağı ikamesi yağların laurik asit miktarı % 39-41 aralığındadır. Burada kullanım alanına göre tercih edilecek ikame ürünün kakao yağı yerini alan, kakao yağı ikamesi veya kakao yağı eşdeğeri, laurik olup olmaması durumunun dikkate alınması, yağ göçü (fat bloom) veya kaplamalı ürünlerde dolgu malzemesinin içeriğinde yer alan kısa zincirli yağ asitlerinin migrasyonunun engellenmesi açısından önemlidir. Laurik asit içerikli yağların kakao yağına tolerans göstermemesi açısından, non-laurik yağlara göre kakao içerikli kaplamalı ürünlerde kullanımı kısıtlayıcı etki oluşturmaktadır. Ancak erime profili açısından non-laurik yağlara kıyasla kakao yağına daha yakın bir erime profili sergilemektedir. Laurik yağların yağ göçü dışında aktif lipazların ya da suyun varlığında sabunsu tat oluşturma riski yüksektir.

Dian ve ark. (2007) kimyasal interesterifikasyonun palm stearin, ayçiçek yağı ve palm kernel olein karışımlarının trigliserid ve katı yağ içeriğine etkisini araştırmışlar ve interesterifikasyonun yağ asitlerini değiştirmedeğini fakat trigliserid molekülleri içerisinde yeniden dağılım oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu prosesin mevcut ester bağlarını tesadüfi olarak kırdığını ve gliserol moleküllerinde yeni bağların oluşumunu içerdiğini bildirmişlerdir. Böylece kimyasal interesterifikasyon yağların trigliserid kompozisyonunu modifiye etmekte ve gıda üretim uygulamaları için yağ fraksiyonlarının fiziksel özellikleri, kristalizasyon ve erime davranışları, katı

yağ içerikleri, tekstür ve kristal yapılarında üstün uygunluk sağlamaya katkıda bulunmaktadır. Ahmadi ve ark. (2008) tristearin/triolein zengin karışımlarını kimyasal ve enzimatik olarak interesterifiye ettikleri ve ürünlerin kimyasal kompozisyonu, katı yağ içeriği ve termal özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında interesterifikasyon reaksiyonunun üçlü doymamış ve üçlü doymuş trigliserid konsantrasyonunu azaltırken tekli ve çiftli doymuş trigliserid miktarında artışa yol açtığını belirtmişlerdir. Fiziksel karışımlar ile kıyaslandığında plastisitede interesterifiye karışımların (kimyasal ve enzimatik) daha geniş aralıklara sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Trigliseridlerde bulunan yağ asitlerinin bulunduğu yerin ve trigliserid çözünürlüğüne, erime noktasına ve kristalizasyon davranışlarına önemli etkilerinin olduğunu bildirilmiştir. Chen ve ark. (2007) palm kernel yağını kimyasal interesterifikasyon reaksiyonuna tabi tuttuğunda reaksiyon sonucu LaLaO ve LaMO (La, laurik asit; M, miristik asit; O, oleik asit) içerikli kısa ve orta trigliserid zincirinin arttırdığını bulmuşlardır. Lumor ve ark. (2007) margarin uygulamaları için trans yağ içermeyen stearik asit kökenli kanola yağını sentezlemiş ve karakterize etmişler ve çalışmanın sonucunda elde edilen yapılandırılmış ürünlerin yumuşak margarin formülasyonları için uygun olabileceğini belirtmişlerdir. Zaidul ve ark. (2007), kakao yağı elde etmek amacıyla palm çekirdeği yağı fraksiyonları ve palm yağı karışımını kullanmışlardır. Palmitik, stearik ve oleik asit içeriğinin kakao yağında yüksek miktarda olduğunu ancak laurik ve miristik asit miktarının düşük olduğunu belirtmişlerdir. Fakat bunun tam tersine palm kernel yağının laurik asit içeriğinin (% 48) yüksek, oleik ve stearik asit içeriğinin çikolata yağına göre daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Yuanfa ve ark. (2010), dana iç yağı ve kanola yağını 85/15, 65/15 (dana iç yağı/kanola yağı) oranlarında karıştırarak kimyasal interesterifikasyona tabi tutmuş ve reaksiyon sonunda daha değerli bir trigliserid türü geliştiğini tespit etmişlerdir. Kimyasal interesterifikasyon sonucu üçlü doymuş ve üçlü doymamış trigliserid içeriği azalırken tekli doymuş ve çiftli doymamış trigliserid içeriğinin arttığını bulmuşlardır. Ribeiro ve ark. (2009), kanola yağı ve tam hidrojene edilmiş pamuk yağından % 20 ile 40 aralığında tam hidrojene pamuk yağını karıştırarak kimyasal interesterifikasyona tabi tutmuşlardır.

İntersterifikasyonun üçlü doymuş trigliserid içeriklerini azaltırken tekli ve çiftli doymamış yağ asidi içeriklerini arttırdığını bulmuşlardır.

5. SONUÇ

Kakao yağı ikamesinin kakao yağına benzerliğinin değerlendirilmesi ve ürünlerin endüstri uygulamalarındaki performansının belirlenmesi açısından katı yağ içeriği oldukça önemlidir. Araştırma bulgularına göre % 0,15 ile 0,20 oranlarında katalizör eklenerek elde edilen palm bazlı kakao yağı ikamelerinin, endüstriyel kakao yağı ikamesi ürünlerde istenen katı yağ içeriği değerlerini sağladığı bulunmuştur. Kakao yağının en belirgin özelliği düşük sıcaklıklarda katı yağ oranının yüksek olması ile birlikte özellikle insan vücut sıcaklığının üzerindeki (35 °C) sıcaklıklarda bu oranın azalarak keskin bir erime profiline sahip olmasıdır. Bu özelliği endüstri uygulamalarında da oldukça kolaylık sağlamaktadır. Elde edilen sonuçların katı yağ içeriği bakımından palm kernel olein yağından kimyasal interesterifikasyon ile üretilen kakao yağı ikamesi yağların keskin erime profilini karşıladığı belirlenmiştir.

İnteresterifikasyon işlemi likit palm kernel olein yağının kırılma indisi değerlerini arttırmıştır. Kakao yağı ikamesinin kakao yağına benzerliğinin tespiti açısından kritik olan bir diğer önemli özellik erime profilidir. Bu amaçla elde edilen kakao yağı ikamelerinin erime özellikleri bakımından kakao yağına yakın fakat endüstriyel açıdan daha uygulanabilir erime sıcaklık değerlerine sahip olması istenir. İnteresterifikasyon işleminin tamamen hidrojene edilerek sertleştirilmiş palm kernel olein yağının erime sıcaklıkları üzerine önemli etkisi olduğu bulunmuştur. İnteresterifikasyon öncesi 40-41 °C olan tamamen hidrojen edilmiş palm kernel olein yağının, tesadüfi olarak gerçekleştirilen ester göçü sonrası erime sıcaklığının 30-35 °C'ye düştüğü tespit edilmiştir. Bu değer yağın insan vücut sıcaklığı düşünüldüğünde ağıza alındığında kolay eriyebilmesi açısından önemlidir. Endüstriyel olarak % 0,20 oranında katalizör kullanımı ile kakao yağı ikamesi ürün üretiminde 30-35 °C erime sıcaklık aralığında ürünler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar % 0,20 oranında katalizör kullanılarak elde edilen palm bazlı kakao yağı ikamesi yağların, erime sıcaklıkları bakımından tamamının endüstriyel kakao yağı ikamesi yağlardan beklenen değerlerle uyumlu olduğu bulunmuştur. Kimyasal interesterifikasyon işleminin yağların renk değerleri üzerine önemli bir etkisi olmamış ve yağ asidi içeriğini önemli derecede etkilemediği bulunmuştur.

Kakao yağı ikamesi ürün üretiminde tam hidrojene edilmiş palm kernel olein yağı kullanılmıştır. Bu yağın interesterifikasyonu ile kakao yağı ikamesi üretiminde % 0.20 katalizör miktarının optimum oran olduğu (erime noktası ve SFC değeri bakımından) bulunmuştur. Ürünün kokolin üretiminde kaplama amaçlı kokolin yapımında, yumuşak şekerlerin üretiminde kullanım alanları bulunmaktadır. Bu ürün ağızda kolay eriyen son ürünler elde edilmesini sağlar. Yüzeyi parlak ürünler elde edilmesine olanak verir. Kalıptan kolay çıkarma özelliği oluşturması kullanım kolaylığı sağlar.

Kimyasal olarak interesterifiye edilmiş palm bazlı kakao yağı ikamesi yağlar çikolata ve şekerleme sanayinde tek başına % 100'e kadar ikame olarak kullanılabilir. Ancak kakao yağına yağ migrasyonuna sebep olabileceği için maksimum % 5 oranında karıştırılabilir. Kakao yağının şekerleme ürünlerinde ikamesi üretim maliyetlerini önemli ölçüde azaltabilecektir. Bu çalışmada farklı katalist miktarlarında kakao ikamesi yağ üretilerek performansı belirlenmiştir. Gelecekteki çalışmalarda katalist türleri denenerek ve interesterifikasyon yöntemleri geliştirilerek endüstride daha uygulanabilir spesifik ürünler geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- ABIGOR, R. D., MARMER, W. N., FOGLIA, T. A, JONES, K. C., DICICCIO, R. J., ASHBY, R., UADIA, P. O., 2003. Production of Cocoa Butter-like Fats by the Lipase-Catalyzed Interesterification of Palm Oil and Hydrogenated Soybean Oil, *JAOCS*, Vol. 80, no. 12 (2003).
- ADHIKARI, PRAKASH AND HU PENG, 2012. Enzymatic and Chemical Interesterification of Rice Bran Oil, Sheaolein, and Palm Stearin and Comparative Study of Their Physicochemical Properties. *Journal of Food Science* _ Vol. 77, Nr. 12, 2012.
- AHMADI, L., WRIGHT, A.J., MARANGONI, A.G., 2008. Chemical and enzymatic interesterification of tristearin/triolein-rich blends: Chemical composition, solid fat content and thermal properties. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008, 110, 1014-1024.
- ANON., 2012f. www.palm.org (Erişim Tarihi: 11/12/2015).
- ANON., 2015a. https://en.wikipedia.org/wiki/Theobroma_cacao (Erişim Tarihi: 11/12/2015).
- ANON., 2015b. <http://science.howstuffworks.com/innovation/chocolate1.htm> (Erişim Tarihi: 11/12/2015).
- ANON., 2015c, www.kakaoyagi/2014/08/kakao-yagi.html
- ANON., 2015d. Kakao Yağı Alternatifleri. Marsa Yağ A.Ş., 2015.
- ANON., 2015e. Kakao Yağı Alternatifleri. Marsa Yağ A.Ş., 2015.
- AOAC., 2003. Fatty Acids in Oils and Fats, Preparation of Methyl Esters Boron Trifluoride Method: Method 969.33, Ch. 40, in *Official Methods of Analysis*, 17th ed. AOAC International, USA.
- AOCS., 2009. In D. Firestone (Ed.), *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 6th ed. Champaign, Illinois: AOCS Press.
- BERNARSKI, W. AND ADAMCZAK, M., 2003. Modified Lipids and Fat Mimetics, in *Chemical and Functional Properties of Food Lipids*, Eds. Sikorski, Z.E. and Kołakowska, A., CRC Press.

- BOOTELLO, M. A., HARTEL, R. W., GARCES R., FORCE, E. M., SALAS, J.J., 2012. Evaluation of high oleic-high stearic sunflower hard stearins for cocoa butter equivalent formulation. *Food Chemistry*, 134 (2012) 1409–1417.
- CASAS, ABRAHAM, MARÍA JESÚS RAMOS, ÁNGEL PÉREZ, 2013. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate Fuel 106 (2013) 869–872.
- CHEN, C.W., C.L. CHONG, H.M. GHAZALI, O.M. LAI, 2007. Interpretation of triacylglycerol profiles of palm oil, palm kernel oil and their binary blends. *Food Chemistry* 100 (2007) 178–191.
- CLERCQ, N. D., MOENS, K., DEYPERE, F., AYALA, J. V., CALLIAUW, G., GREYT, W. D., DEWETTINCK, K., 2012. Influence of cocoa butter refining on the quality of milk chocolate. *Journal of Food Engineering* 111 (2012) 412–419.
- CNONG C. L., SIEW W. L., 2007. Chemical and Physical Properties of Palm Kernel Oil. Chemistry and Technology Division (2007). Palm Oil Research Institute of Malaysia(PORIM).
- ÇELİK, T. E., 2012. Enzimatik interesterifikasyon yöntemi ile geliştirilen zeytinyağı bazlı yağ ürünlerinin kek ve bisküvi üretiminde kullanılması. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.
- ÇİFTÇİ, Y., 2006. Bitkisel ve Hayvansal Katı ve Sıvı Yağlar. İstanbul Gümrük Laboratuvarları Müdürlüğü Arşivi. Erişim: <http://www.istgumlab.com/yciftci/>. 2006-II-Baskı.
- ÇİZMECİ, M., 2007. Heterojen katalizörlerin hidrojenasyon sırasında yağ asitleri izomerleri oluşumuna etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi*.
- DE GREYT, W., 2004. Chemical vs Enzymatic Interesterification IUPAC-AOCS Workshop on Fats, Oils, & Oilseed Analyses & Production. December 6-8, Tunis, Tunesin.

- DIAN, NOOR LIDA HABI MAT, KALYANA SUNDRAM NOR AINI IDRIS, 2006. DSC Study on the Melting Properties of Palm Oil, Sunflower Oil, and palm Kernel Olien Blends Before and After Chemical Interesterification *JAOCS*, Aug 2006; 83, 8; ProQuest Agricultural Science Collection pg. 739.
- DIAN, NOOR LIDA HABI MAT, KALYANA SUNDRAM NOR AINI IDRIS, 2007. Effect of chemical interesterification on triacylglycerol and solid fat contents of palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein blends *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109 (2007) 147–156.
- FARFAN, M., ALVAREZ, A., GARATE, A., BOUCHON, P., 2015. Comparison of chemical and enzymatic interesterification of fully hydrogenated soybean oil and walnut oil to produce a fat base with adequate nutritional and physical characteristics. *Food Technol. Biotechnol.* 53 (3) 361-366 (2015).
- FATTORE E. AND FANELLI R. 2013. Palm oil and palmitic acid: A review on cardiovascular effects and carcinogenity. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 64(5), 648-659.
- FAUZI, SITI HAZIRAH MOHAMAD, NORIZZAH ABD RASHID , ZALIHA OMAR, 2013. Effects of chemical interesterification on the physicochemical, microstructural and thermal properties of palm stearin, palm kernel oil and soybean oil blends. *Food Chemistry* 137 (2013) 8–17.
- FOUBERT, I., VANROLLEGHEM, P.A., THAS, O. AND DEWETTINCK, K., 2004. Influence of Chemical Composition on the Isothermal Cocoa Butter Crystallization, *Journal of Food Science*, 69, 9, 478-487.
- GHOTRA, B. S., DYAL, S. D., NARINE, S. S., 2002. Lipid shortenings: a review. *Food Research International* 35 (2002) 1015–1048.
- GOLD, I.L., UKHUN, M.E., AKOH, C.C., 2011. Characteristics of Eutectic Compositions of Restructed Palm Oil Olein, Palm Kernel Oil and Their Mixtures. *J Am Oil Chem Soc*, 88, 1959-1667.
- GUNSTONE, F. D., 2004. Extaction, Refining and Processing, in *The Chemistry of Oils and Fats, Sources, Compositon, Properties and Uses*, pp. 36-49, Blackwell Publishing, UK.

- HUSUM, T.L., PEDERSON, L. S., NIELSON, P. M., CHRISTENSEN, M. W., KRISTENSEN, D., HOLM, H. C., 2004. Enzymatic Interesterification: Process Advantages and Product Benefits, *Palm Oil Developments*, 39, 7-10.
- JAHURUL, M.H.A., I.S.M. ZAIDUL, A. NIK NORULAINI, F. SAHENA, M.Z. ABEDIN, A. MOHAMED, A.K. MOHD OMAR, 2014a. Hard cocoa butter replacers from mango seed fat and palm stearin *Food Chemistry* 154 (2014) 323–329.
- JAHURUL, M.H.A., I.S.M. ZAIDUL, N.A. NIK NORULAINI, F. SAHENA, B.Y. KAMARUZZAMAN, KASHIF GHAFOOR, A.K.M. OMAR, 2014b. Cocoa butter replacers from blends of mango seed fat extracted by supercritical carbon dioxide and palm stearin *Food Research International* 65 (2014) 401–406.
- KAHRAMAN, S.D., KÜPLÜLÜ, Ö., 2011. Trans yağ asitleri. *Vet Hekim Der Derg* 82(2): 15-24, 2011.
- KARABULUT, İ., TURAN, S., ERGİN, G., 2004. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. *European Food Research & Technology*, 218, 224-229.
- KAYAHAN, M., 2002. Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri, ODTÜ Yayıncılık, 263s. Ankara.
- KIM, I., SUN-MI L., BO-MI L., HYE-KYUNG P., JEE-YOUNG K., KWANG-IL K., JONG-WOOK K., JEE-SUN L., AND YANG-HA K., 2008. Interesterification of Olive Oil with a Fully Hydrogenated Fat in a Batch Reactor Using Step Changes in Temperature *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56, 5942–5946.
- KLONOFF, DAVID C., M.D., FACP, 2007. Replacements for Trans Fats—Will There Be an Oil Shortage? *Journal of Diabetes Science and Technology* Volume 1, Issue 3, May 2007 © Diabetes Technology Society.
- KOÇAK YANIK, D., 2013. Production of low caloric and spreadable lipid by enzymatic interesterification of terebinth fruit (*Pistacia terebinthus L.*) oil. University of Gaziantep Graduate School Of Natural & Applied Sciences. *Ph.D Thesis In Food Engineering*.

- KULEAŞAN, Ş., 2011. Orta zincir uzunluğundaki yağ asitlerini yüksek miktarda içeren yapılandırılmış yağların enzimatik interesterifikasyon yöntemi ile üretimi ve sağlık üzerindeki etkilerinin belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, *Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.*
- LAI, O.M., GHAZALİ, H.M. AND CHONG, C.L., 1998. Effect of Enzymatic Tranesterification on the Melting Points of Palm Stearin-Sunflower Oil Mixtures, *JAACS*, 75, 881-886.
- LAM, M.K., TAN, K.T., LEE, K.T., MOHAMED, A.R., (2009). Malaysian palm oil: Surviving the food versus fuel dispute for a sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1456-1464.
- LEE, J. H., JONES, K. C., FOGLIA, T. A., LEE, C. R., AKOH, C. C., LEE, K. T., 2008. High performance liquid chromatographic separation of interesterified palm oil with tributyrin. *LWT* 41 (2008) 1446–1451.
- LEE, K.T. AND AKOH, C.C., 1996. Immobilized Lipase-Catalyzed Production of Structured Lipids with Eicosapentaenoic Acid at Specific Positions, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 73, 611-615.
- LEE, KI-T. AND FOGLIA, T.A., 2000. Synthesis, Purification and Characterization of Structured Lipids Produced from Chicken Fat, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 77, 10, 1027-1034.
- LIDA, A.M.D.N, SUNDRAM, K., SIEW, S.W., AMINAH, A., MAMOT, S., 2002. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil and palm kernel oil blends before and after chemical interesterification. *Journal of American Chemists' Society*, 79, 1138-1143.
- LIPP, M., SIMONEAU, C., ULBERTH, F., ANKLAM, E., CREWS, C., BRERETON, P., GREYT, W. DE, SCHWACK, W. AND WIEDMAIER, C., 2001. Composition of Genuine Cocoa Butter and Cocoa Butter Equivalents. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14, 399-408.

- LUMOR, S.E., KERBY, C.J., RICK, A., GARY, D.S., BYUNG, H.K., GUANCHIUN, L., JEI-FU, S., SANDRA E.K., SHU-WEI C., THOMAS, A.F., AND CASIMIR C.A., 2007. Synthesis and Characterization of Canola Oil-Stearic Acid-Based Trans-Free Structured Lipids for Possible Margarine Application *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 10692–10702.
- MACİT, S., ŞANLIER, N., 2014, Palm Yağı ve Sağlık. *Journal of Tourism and Gastronomy Studies* 2/1 (2014) 13-20.
- MARANGONI, A.G., ROUSSEAU, D.1995. Engineering Triacylglycerols:The role of Interesterification. *Trends in Food Science and Technology*, 6: 329-335.
- MUKHERJEE, S. AND MITRA, A., 2009. Health Effects of Palm Oil. *J Hum Ecol*, 26(3), 197-203.
- NORIZZAH, A. R., CHONG C.L., CHEOW C.S., ZALIHA O., 2003. Effects of Chemical Interesterification on Physicochemical Properties of Palm Stearin and palm Kernel Olein Blends. *J. Food Chemistry* 86 (2004) 229–235.
- O'BRIEN, R. D., 2009. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, Third Edition, CRC Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 744p. FL.
- O'BRIEN, R.D., 2004. *Fats and Oils Processing*, in *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications, second edition*, CRC Press.
- OSORIO, N. M., DA FONSECA, M. M. R. AND FERREIRA-DIAS, S., 2006. Operational Stability of *Thermomyces lanuginosa* lipase duringinteresterification of fat in continuous packed-bed reactors. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 545-553.
- ÖZÇELİK, B., KARADAĞ, A., 2012. Gıda Biyoteknolojisi. Editör: Prof. Dr. Necla Aran, Geliştirilmiş 2. Basım, pp: 343-373, Şubat 2012, ANKARA.
- RIBEIRO, A.P.B., RODRIGO C.B., RENATO G., LUIZ A.G., ADENILSON O.D.S., LISANDRO P.C., LIRENY A.G.G., 2009. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. *Food Research International* 42 (2009) 1153–1162.

- RODRIGUEZ, C.R., VERONIQUE, G., ROLAND V., WIM, D.G., 2009. Chemical and Enzymatic Interesterification of a Blend of Palm Stearin: Soybean Oil for Low trans-Margarine Formulation J Am Oil Chem Soc (2009) 86:681–697.
- ROUSSEAU, D. AND MARANGONI, A.G., 2002. Chemical Interesterification of Food Lipids: Theory and Practice, in *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, second edition, pp. 301-333, Eds. Akoh, C.C. and Min, D.B., Marcel Dekker Inc., New York.
- ROY, S.S., BHATTACHARYYA, D.K., 1993. Distinction Between Enzymatically and Chemically Catalyzed Interesterification. J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol: 70, 1293-1294.
- SANTOS, M., TELES DOS, V. GERBAUD, G.A.C. LE ROUX, 2013. Modeling and simulation of melting curves and chemical interesterification of binary blends of vegetable oils. Chemical Engineering Science 87 (2013) 14–22.
- SENANAYAKE, S.P.J.N., SHAHIDI, F., 2005. Modification of fats and oils via chemical and enzymatic methods. In: Industrial oil and fat products, sixth edition, 556-584.
- SHUKLA, V.K.S., 1990. Confectionery Fats, in *Edible Fats and Oil Processing: Basic Principles and Modern Practices*, pp. 228-232, Eds. Erickson, D.R., American Oil Chemists' Society, Illinois.
- SILVA, R.C., DANIELA, F.S., MAIRA B.L., FABIANA A.S.M. SOARES, KELLY G.D.S., MARIA INES A.G., LUIZ A.G., 2010. Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. LWT - Food Science and Technology 43 (2010) 752–758.
- SIMONEAU, C., P. HANNAERT, E. ANKLAM, 1999. Detection and quantification of cocoa butter equivalents in chocolate model systems: analysis of triglyceride profiles by high resolution GC Food Chemistry 65 (1999) 111±116.
- SMITH, K.W., 2001. Cocoa Butter and Cocoa Butter Equivalents, in *Structured and Modified Lipids*, pp.401-422, Eds. Gunstone, F.D., Marcel Dekker, Inc., New York, USA.

- SOARES, F. M., ROBERTA C.S., MARCIA H., ISABELE R.C., ELISE R.V., JESSICA M.M., AND LUIZ A.G., 2012. Chemical Interesterification of Blends of Palm Stearin, Coconut Oil, and Canola Oil: Physicochemical Properties J. Agric. Food Chem. 2012, 60, 1461–1469.
- SOARES, F., SILVA, R., SILVA, K., LOURENÇO, M.B., SOARES, D.F., GIOIELLI, L.A., 2009. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International* 42 (2009) 1287–1294.
- SONWAI, S., KAPHUEAKNGAM, P., FLOOD, A., 2012. Blending of mango kernel fat and palm oil mid-fraction to obtain cocoa butter equivalent. *J Food Sci Technol* DOI 10.1007/s13197-012-0808-7.
- TIMM-HEINRICH, M., XU, X., NEILSEN N.S. AND JACOBSEN, C., 2003. Oxidative Stability of Structured Lipids Produced from Sunflower Oil and Caprylic Acid. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105:436-448.
- TOP, B.T. VE UÇUM İ., 2012. *Türkiye’de bitkisel yağ açığı*. Tepge Bakış, 2012, 14,2.
- UNDURRUGA, D., ANDRE’S M., SONIA E., 2001. Cocoa butter equivalent through enzymic interesterification of palm oil midfraction *Process Biochemistry* 36 (2001) 933–939.
- UYGUN, N. F., 2007. Fındık yağı kullanılarak enzimatik interesterifikasyon yöntemiyle kakao yağı ikamesi üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. *Tez No: 506031522*
- VAZQUEZ, J. F. T., MARTÍNEZ, D. P., ALVARADO, E. D., ALONSO, M. C., AND HERNÁNDEZ, J. R., 2004. Rheometry and Polymorphism of Cocoa Butter During Crystallization Under Static and Stirring Conditions. *Journal of American Oil Chemists’ Society*, 81, 2, 195-202.
- YUANFA, L., ZONG M., LIANG S., QINGZHE J., XINGGUO W., 2010. Preparation of specialty fats from beef tallow and canola oil by chemical interesterification: physico-chemical properties and bread applications of the products. *Eur Food Res Technol* (2010) 230:457–466 DOI 10.1007/s00217-009-1188-8.

- ZAIDUL, I. S. M., NORULAINI, N. A. N., MOHD OMAR A. K., SMITH R. L., 2007. Blending of supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extracted palm kernel oil fractions and palm oil to obtain cocoa butter replacers. *Journal of Food Engineering* 78 (2007) 1397–1409.
- ZHANG, L., YANG, G., CHEN, J., BI, Y., CHEN, S., TAN, D., FU, J., PENG, D., 2015. Effect of Lard Quality on Chemical Interesterification Catalyzed by KOH/Glycerol. *J Am Oil Chem Soc* (2015) 92:513-521.
- ZHU, X. M., HU, J. N., XUE, C. L., LEE, J. H., SHIN, J. A., HONG, S. T., SUNG, C. K., LEE, K. T., 2012. Physiochemical and oxidative stability of interesterified structured lipid for soft margarine fat containing D5-UPIFAs. *Food Chemistry* 131 (2012) 533–540.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Konya’da doğdu. 2006-2010 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Yüksek Lisans Programına başladı. 2011-2014 yılları arasında Marsa Yağ San A.Ş.’de vardiya mühendisi olarak çalıştı. 2014 yılından beri Aytaç Yatırım A.Ş.’de ambalaj geliştirme mühendisi olarak çalışmaktadır.