İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MISIR YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT ÜRETİMİ VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seren ERYILMAZ KAR

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MISIR YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT ÜRETİMİ VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seren ERYILMAZ KAR
(506061026)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 03 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN(İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Melek TÜTER(İTÜ)
Prof. Dr. Necla ARAN(İTÜ)

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, çok değerli katkılarıyla beni yönlendiren, varlığı ile bana destek olup, derin bilgi ve birikimiyle beni aydınlatan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Güldem Üstün'e, teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca değerli katkı ve bilgileri ile tezimin şekillenmesinde emekleri olan hocalarım Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY ve Prof. Dr. Melek TÜTER'e, en derin teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez aşamasında yaşadığım zorlukları paylaşarak bana destek olan sevgili eşim Sedat KAR'a ve yaşamım boyunca her zaman olduğu gibi bu çalışmam sırasında da yanımda olup bana destek olan aileme teşekkür ederim.

Haziran, 2009

Seren ERYILMAZ KAR
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ... **iii**
İÇİNDEKİLER ... **v**
KISALTMALAR ... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ... **xi**
ÖZET ... **xiii**
SUMMARY ... **xv**
GİRİŞ ... **1**
2. LİTERATÜR ÖZETİ ... **3**
2.1 Mısır Bitkisi ve Özellikleri ... 3
2.1.1 Türkiye ve Dünyada mısır üretimi ... 4
2.2 MısırözüYağı ... 6
2.3 Konjuge Linoleik Asit ... 11
2.3.1 Konjuge linoleik asit oluşumu ... 12
2.3.2 Konjuge linoleik asit üretimi ... 13
2.3.2.1 Alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesi ... 14
2.3.3 Konjuge linoleik asit kaynakları ... 15
2.3.4 Gıdaların KLA içeriğini etkileyen yöntemler ... 17
2.3.5 Gıdalarda KLA analizi ... 18
2.3.6 KLA'nın sağlık üzerindeki etkileri ... 18
2.3.6.1 Anti-kanserojen etkisi ... 19
2.3.6.2 Kalp ve damar hastalıkları üzerindeki etkisi ... 20
2.3.6.3 Vücut kompozisyonu üzerindeki etkisi ... 21
2.3.6.4 Anti–diyabetik etkisi ... 21
2.3.6.5 Bağışıklık sistemine etkisi ... 22
2.3.6.6 Diğer etkiler ... 22
2.4 Üre Fraksiyonlama Yöntemi ... 23
2.5 Literatürde Linoleik Asitten Alkali İzomerizasyon ile KLA Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar ... 24
3. DENEYSEL ÇALIŞMA ... **27**
3.1 Kullanılan Hammaddeler ... 27
3.2 Çalışma Yöntemi ... 27
3.2.1 Kullanılan hammadde ve reaksiyon ürünlerinin karakterizasyonu ... 27
3.2.2 Mısırı yağından yağ asitlerinin elde edilmesi ... 28
3.2.3 Mısır yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu ... 29
3.2.4 Alkali izomerizasyon ürünlerinin analizi ... 29
3.2.5 Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizaston ürünlerinin KLA'ca zenginleştirilmesi ... 29
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA ... **31**
4.1 Mısır Yağ Asitlerinin Bileşimi ... 31

4.2 Mısır Yağı Yağ Asitlerinin İzomerizasyonunda Optimum Reaksiyon Koşullarının belirlenmesi 31
4.2.1 Alkali izomerizasyon reaksiyonunda optimum sıcaklık ve zamanın belirlenmesi 32
4.2.2 Alkali izomerizasyon reaksiyonunda optimum katalizör miktarının belirlenmesi 39
4.2.3 Üre fraksiyonlama yöntemi ile izomerizasyon ürününün KLA'ca zenginleştirilmesi 41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 49
KAYNAKLAR 53
ÖZGEÇMİŞ..... 63

KISALTMALAR

FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
KLA	: Konjuge Linoleik Asit
LA	: Linoleik Asit
LDL	: Düşük Dansiteli Lipoprotein
MS	: Kütle Spektrofotometresi
MYA	: Mısır Yağ Asitleri
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
TG	: Trigliserid
T-KOL	: Plazma Toplam Kolesterol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1: Mısır Tanesinin Kimyasal Bileşimi 3
Çizelge 2.2: Yıllara Göre Dünya Mısır Üretim Rakamları 5
Çizelge 2.3: Mısır Rüşeyminin Kimyasal Bileşimi 7
Çizelge 2.4: Mısırözü Yağı Yağ Asitleri Bileşimi 8
Çizelge 2.5: Türkiye'de Yıllara Göre Değişen Rafine Mısırözü Yağı Tüketim Miktarları (Ton).....10
Çizelge 2.6: Bazı Gıdaların KLA İçerikleri 16
Çizelge 3.1: Gaz kromatografik analiz koşulları.....28
Çizelge 4.1: Mısır yağı yağ asitleri bileşimi.....31
Çizelge 4.2: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin zaman ile değişimi (Sıcaklık,100 ºC; KOH konsantrasyonu, 5M) 32
Çizelge 4.3: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin zaman ile değişimi (Sıcaklık, 120 ºC; KOH konsantrasyonu, 5M) 34
Çizelge 4.4: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin zaman ile değişimi (Sıcaklık, 140 ºC; KOH konsantrasyonu, 5M) 36
Çizelge 4.5: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin zaman ile değişimi (Sıcaklık, 160 ºC; KOH konsantrasyonu, 5M) 37
Çizelge 4.6: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin bileşimlerinin katalizör konsantrasyonu ile değişimi (Sıcaklık, 140 ºC; Zaman, 4 saat) 40
Çizelge 4.7: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen ekstratların yağ asitleri bileşimlerinin üre:etanol oranı ile değişimi (Sıcaklık, 4 ºC; yağ asitleri:üre oranı, 1:2,5; zaman, 2saat).....42
Çizelge 4.8: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen rafinatların yağ asitleri bileşimlerinin üre:etanol oranı ile değişimi (Sıcaklık, 4 ºC; yağ asitleri:üre oranı, 1:2,5; zaman,2 saat)……...43
Çizelge 4.9: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen ekstratların yağ asitleri bileşimlerinin yağ asitleri:üre oranı ile değişimi (Sıcaklık, 4 ºC; üre:etanol oranı, 1:7; zaman, 2 saat)…….. 45
Çizelge 4.10: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen rafinatların yağ asitleri bileşimlerinin üre:etanol oranı ile değişimi (Sıcaklık, 4 ºC; üre:etanol oranı, 1:7; zaman, 2 saat)…… …. . 45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Mısır bitkisi 4
Şekil 2.2: Linoleik ve Konjüge Linoleik Asidin Kimyasal Yapıları .....… …. 11
Şekil 4.1: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin zaman ile değişimi (Sıcaklık,100 ºC; KOH, 5M).....33
Şekil 4.2: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin zaman ile değişimi (Sıcaklık,120 ºC; KOH, 5M 35
Şekil 4.3: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin zaman ile değişimi (Sıcaklık,140 ºC; KOH, 5M).....36
Şekil 4.4: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin zaman ile değişimi (Sıcaklık,160 ºC; KOH, 5M).....38
Şekil 4.5: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak zaman ile değişimi (KOH konsantrasyonu, 5M) 38
Şekil 4.6: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin katalizör konsantrasyonu ile değişimi (Sıcaklık,140 ºC; Zaman, 4 saat).....41
Şekil 4.7: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen ekstrat ve rafinatların yağ asitleri bileşimlerinin üre:etanol oranı ile değişimi (T= 4^o C; yağ asitleri:üre (ağ./ağ.) oranı, 1:2,5; süre 2 saat).....44
Şekil 4.8: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen ekstrat ve rafinatların yağ asidi bileşimlerinin yağ asitleri:üre oranı ile değişimi (T= 4^o C;üre:etanol oranı (ağırlık/hacim), 1:7 ; süre 2 saat).....46

MISIR YAĞINDAN KONJUGE LİNOLEİK ASİT ÜRETİMİ VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Sağlıklı beslenme bilincinin gelişmesi ile birlikte insanlar aldıkları gıdaların nitelikleri ve sağlıkları üzerindeki etkileri hakkında çok daha hassas ve bilinçli olmaya başlamışlardır. Yapılan çalışma ve bulgular, insanların daha sağlıklı bir yaşama sahip olmalarında tüketilen gıdaların çeşit ve miktarlarının çok önemli olduğunu göstermiştir. Bu durum, insan sağlığı üzerine olumlu etkileri bulunan ve fonksiyonel besin maddeleri olarak bilinen besin maddelerine olan talebin artmasına neden olmuştur.

Mısır yağı içerdiği çeşitli bileşenler sayesinde insan sağlığı açısından pek çok faydalı özelliğe sahip, linoleik asit içeriği yüksek değerli bitkisel bir yağ çeşididir. Özellikle son yıllarda bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında talebi en hızlı artan yağ mısır yağıdır.

KLA esansiyel bir omega-6 yağ asidi olan linoleik asidin (C18:2, cis-9, cis-12) pozisyonel ve yapısal izomer grupları için kullanılan ortak bir terimdir ve fonksiyonel besin içeriklerinden birini oluşturmaktadır. KLA, bir çok gıda maddesinde bulunsa da ruminant hayvanlardan elde edilen et, süt ve ürünleri insan diyetleri için başlıca kaynaklardır. KLA kanser, kalp-damar hastalıkları, şeker hastalığı, immün sistem, kemik mineralizasyonu ve vücut kompozisyonu üzerine olan çok önemli pozitif etkilerinden dolayı, insan beslenmesinde büyük önem kazanmıştır. İnsan sağlığı üzerindeki bu olumlu etkilerinden dolayı KLA son yıllarda ticari olarak üretilmektedir.

Bu çalışmada, yüksek linoleik asit içeriğine sahip mısır yağından alkali izomerizasyon reaksiyonu ile gıda ve farmasötik amaçlar için destek maddesi olarak kullanılabilecek konjuge linoleik asitçe zengin ürün elde edilmesi ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, linoleik asidin alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA'ya dönüşümünde sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının etkileri incelenmiş ve optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum reaksiyon koşullarında elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA'ca zenginleştirilmesi üzerinde çalışılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda, optimum reaksiyon koşulları 140 ºC sıcaklık, 5 M katalizör konsantrasyonu ve 4 saat reaksiyon süresi olarak saptanmıştır.Bu koşullarda %50,1 oranında KLA içeren izomerizasyon ürünü elde edilmiştir. Bu şartlarda mısır yağındaki linoleik asidin KLA' ya dönüşüm oranı %78'dir. Saptanan bu optimum koşullarda elde edilen ürünün KLA içeriğinin üre fraksiyonlama yöntemine göre zenginleştirilmesi en fazla,üre: yağ asitleri oranı 2,5 ve üre:etanol oranı 7 oranında gerçekleşmiştir. Bu koşullarda, gıda ve farmasötik amaçlar için uygun %68 KLA içeren bir ürün elde edilmiştir.

PRODUCTION AND ENRICHMENT OF CONJUGATED LINOLEIC ACID FROM CORN OIL

SUMMARY

With development of awareness of healty nutrition, people begun to be more conscious and sensitive about food quality and on health effects. The recent studies and findings have shown that the consuption of foodstuffs type and amount are very important for more healty life. This reason have been caused to increase of costumers demands to foods are known functional goodstuff.

Corn oil has important health benefits, since including various components and it is an important vegetable oil sort which has high linoleic acid content. Especially in recent years between vegetable oil source, the fastest growing demand for oil is corn oil.

The term of CLA is used for a group of geometric and positional isomers of linoleic acid (C18:2, cis-9, cis-12) that is in omega-6 essential fatty acid. Eventhough, CLA could be found in most of foods, meat and dairy products from ruminant animals are the principal source of CLA in the human diet. CLA has been shown to have very important positive effects on cancer, coronary heart disease, diabetes, immune system, bone mineralization and body composition. Because of these biologically properties of CLA has been emphasis for human nutrition.

In this study, production of CLA suitable for food and pharmaceutical purposes, from alcali isomerization reaction of high linoleic acid content corn oil and to determine the optimum reaction conditions is aimed. For this purpose, at conversion of linoleic acid to CLA with alcali isomerization reaction, temperature, time and the amount of catalyst effects are examinated and optimum reaction conditions were determined. Later studied on enrichment of isomerization pruduct obtained at optimum reaction condition with urea fractionation method.

Among all the experimental results, the optimum reaction conditions are found as140 ºC temperature, 5 M amount of catalyst, and reaction time of 4 hour. In these conditions isomerization product obtained with %50.1 CLA content and conversion of linoleic acid in corn oil to CLA is %78. At enrichment of isomerization pruduct obtained at this optimum reaction conditions with urea fractionation method, optimal conditions were determined to be a urea-to-fatty acids ratio of 2.5, ethanol-to-urea ratio of 7.0. Under these conditions, a product containing 68% CLA that suitable for food and pharmaceutical purposes have been obtained.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

21. yüzyıla girerken birçok ülkede yaşam standartlarının yükselmesiyle birlikte insanlar aldıkları gıdaların nitelikleri ve sağlıkları üzerindeki etkileri hakkında çok daha hassas ve bilinçli olmaya başlamışlardır. Yapılan çalışma ve bulgular, insanların daha sağlıklı bir yaşama sahip olmalarında tüketilen gıdaların tip ve miktarlarının çok önemli olduğunu göstermiştir. Bu durum, insan sağlığı üzerine olumlu etkileri bulunan ve fonksiyonel besin maddeleri olarak bilinen besin maddelerine olan talebin artmasına neden olmuştur.

Yağlar, karbonhidratlar ve proteinler gibi insan vücudu için yaşamsal değeri olan ve insanların beslenmesinde önemli yer tutan temel ihtiyaç maddelerinden biridir. Özellikle doymuş yağ oranlarının düşük olması, hücre yapısı için gerekli olan serbest yağ asitlerini içermesi ve insan vücudunda A, D, E, K gibi yağda eriyen vitaminleri çözmesi gibi özellikleriyle bitkisel yağlar insan beslenmesinde önemli bir yer tutar. Mısır yağı linoleik asit içeriğinin yüksek oluşu, yüksek oksidatif stabiliteye sahip olması ve insan sağlığına olan olumlu katkıları sebebiyle bitkisel yağlar içerisinde ayrı bir yere sahiptir.

KLA esansiyel bir omega-6 yağ asidi olan linoleik asidin (C18:2, cis-9, cis-12) pozisyonel ve yapısal izomer grupları için kullanılan ortak bir terimdir ve fonksiyonel besin içeriklerinden birini oluşturmaktadır. KLA, bir çok gıda maddesinde bulunsa da geviş getiren hayvanlardan elde edilen et, süt ve ürünleri insan diyetleri için başlıca kaynaklardır. KLA kanser, kalp-damar hastalıkları, şeker hastalığı, immün sistem, kemik mineralizasyonu ve vücut kompozisyonu üzerine olan çok önemli pozitif etkilerinden dolayı, insan beslenmesinde büyük önem kazanmıştır. İnsan sağlığı üzerindeki bu olumlu etkilerinden dolayı KLA son yıllarda ticari olarak üretilmektedir. En sık kullanılan üretim metodu, daha ekonomik ve basit olması sebebiyle linoleik asidin alkali izomerizasyonu ile KLA eldesidir.

Literatürde çeşitli bitkisel yağlardan elde edilen linoleik asitten alkali izomerizasyon ile KLA üretimi ile ilgili bazı çalışmalar mevcuttur. Ancak mısır yağından alkali izomerizasyon ile KLA üretimine ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada yüksek linoleik asit içeriği ve insan sağlığına olan olumlu etkileri sebebiyle mısır yağından alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA içeriği zengin ürün elde edilmesi ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Mısır Bitkisi ve Özellikleri

Mısır (*Zea mays*), genellikle çok nemli iklim bölgelerinde yetiştirilebilen ve özellikle yağı doymamış yağ grubunda olan bir tarım bitkisidir. Mısır bitkisinden iki şekilde yararlanılmaktadır. Bunlar tanesi ve otsu gövdesidir. Mısırın taneleri insan beslenmesinde doğrudan kullanıldığı gibi (ekmek yapımı ve çerezlik olarak); yemeklik sıvı yağ, nişasta, glikoz ve yem sanayiinde de değerlendirilmektedir. Otsu gövdesi ise hayvan yemi olarak kullanılmaktadır [1]. Dünya mısır üretiminin; yaklasık %60'ı hayvan yemi olarak, %40'ı ise gıda ve diğer sanayi kollarında, kullanılmaktadır. Mısır tanesinin işlenmesi sonuncu ortaya cıkan; mısır özü, mısır özü yağının hammaddesi olarak yağ sanayiinde, kepek ve protein ise karma yem üretiminde katkı maddesi olarak yem sanayiinde değerlendirilmektedir [2].

Olgunlaşmış bir mısır tanesi anotomik olarak incelendiğinde; kabuk (%6), endosperm (%81), embiryo (%12) ve sapcık (%1) kısımlarından meydana geldiği görülür. Çizelge 2.1'de ise mısır tanesinin genel olarak kimyasal bileşimi görülmektedir.[2].

Çizelge 2.1: Mısır Tanesinin Kimyasal Bileşimi [2]

İçerik	Bileşim (%)
Nişasta	61,0-78,0
Protein	6,0-12,0
Yağ	3,1-5,7
Şeker	1,0-3,0
Kül	1,1-3,9
Kuru Madde	9,3-11,9

Graminae familyasına ait olan mısır, tanelerinde nişastanın depolandığı bir hububat türüdür ve tanedeki yağ aslında embriyosunda yer almaktadır. Mısır bitkisinin 10-30 cm aralıklı boğumlardan oluşan kalın gövdesi 3 m'ye kadar ulaşabilmektedir ve

boğumlardan çıkan yapraklar oldukça uzun ve geniş bir yüzeye sahiptirler. Mısır bitkisinin erkek çiçekleri, gövdenin ucundan dışarıya doğru uzanırken, dişi çiçekler bitki gövdesinde yaprak koltuklarında bulunurlar.Taneler de bu çiçeklerden oluşan koçanlar üzerinde oluşmaktadırlar. Şekil 2.1'de mısır bitkisine ait bir fotoğraf görülmektedir.



Şekil 2.1: Mısır Bitkisi [3]

Mısır genel olarak sıcak ve nemli bölgelerde yetiştirilmektedir. Çok çeşitli türü bulunduğundan yetişme sahası geniştir. Tek yıllık bir bitki olan mısır bitkisinin yetişme süresi 70-150 gün arasında değişir. Türüne ve yetiştirilen alana göre değişmekle birlikte çimlenme devresinde 10-13 °C, yetişme devresinde 10-20 °C sıcaklık ister. Sıcaklığın bu değerlerin dışında seyretmesi bitkilerin gelişimini olumsuz etkiler ve verimin düşük olmasına yol açar [4]

Mısır genellikle her çeşit toprakta yetişir. Fakat su tutma kapasitesi fazla, derin, humuslu, iyi havalanabilen ve besin maddelerince zengin toprakları sever. Ayrıca mısır yetiştirilecek toprakların azot ve fosfor bakımından zengin olması beklenir. Mısır bitkisinden istenilen verimi sağlayabilmek için aynı tarlaya üstüste ekilmemesi ve özellikle azotlu gübre verilmesi gerekir. Ülkelerin farklı yörelerine göre çeşitli ekim nöbetleri uygulanmaktadır [1].

2.1.1 Türkiye ve Dünya'da mısır üretimi

İnsanların beslenme gereksiniminin büyük bir çoğunluğu tahıllarla karşılanmaktadır. Dünya tahıl ekilişinde buğday ve çeltikten sonra üçüncü, üretimde ise buğdaydan sonra ikinci sırada yer alan mısır insan gıdası ve hayvan yemi olarak değerlendirilmesinin yanı sıra endüstride; nişasta, şurup, şeker, bira ve alkol yapımında da kullanıldığından önemli bir tarım bitkisidir [5]. Dünya'da mısır

yetiştiren ülkeler arasında A.B.D. ilk sırayı almaktadır. Ayrıca; Çin, Brezilya, Arjantin, Meksika ve Fransa da mısır üretiminde önde gelen ülkelerdir. Yıllara göre değişmekle birlikte dünya mısır üretiminin yarısı Amerika kıtasından sağlanmaktadır.

Mısır bitkisinin ana vatanı hakkında çeşitli görüşler ileri sürülmektedir. Ancak bir çok kaynakta bu bitkinin anayurdunun Amerika kıtası olduğu belirtilmektedir [3]. Mısırın dünyaya yayılması ise bu kıtanın keşfinden sonra olmuştur. Mısır bitkisinin ülkemize gelişiyle ilgili, kesin bir tarih bilinmemekle beraber, 16.yy'da, Kuzey Afrika yoluyla, Mısır ve Suriye üzerinden ülkemize girdiği bildirilmektedir [2].

Ülkemizde, tahıllar icerisinde; buğday ve arpadan sonra en geniş ekim alanına sahip olan mısır, ana ürün ve ikinci ürün olarak başarıyla üretilmektedir. Ülkemizde mısır üretimi, 1950'li yıllarda, ağırlıklı olarak Karadeniz ve Marmara bölgelerinde yapılırken, 1980'li yıllardan sonra Akdeniz ve Ege bölgelerine kaymıştır. Son yıllarda ise Güney Doğu Anadolu bölgesinde mısır üretiminde önemli miktarda artışlar kaydedilmiştir. Dünyadaki mısır üretim oranlarıyla ilgili değerler Çizelge2.2'de verilmiştir. 2007/2008 yılına ait olan değerler öngörülen tahmini değerlerdir.

Çizelge 2.2: Yıllara Göre Dünya Mısır Üretim Rakamları [6]

Ülkeler	2002/2003		2006/2007		2007/2008	
	Milyon ton	%	Milyon ton	%	Milyon ton	%
ABD	227,8	37,8	267,6	38,4	316,5	41,3
Çin	143,0	23,7	143,0	20,5	146,0	19,0
AB	57,7	9,6	55,2	7,9	55,4	7,2
Brezilya	44,5	7,4	49,5	7,1	50,0	6,5
Diğer	130,0	21,6	182,4	26,1	198,6	25,9
Toplam	603,0	100,0	697,7	100,0	766,5	100,0

Ülkemiz tarım istatistiklerine göre 2006-2007 yılında mısır 600,000 hektarlık ekim alanı ve 3,8 milyon tonluk üretimi ile toplam tahıllar içerisinde önemli bir paya sahiptir [7]. Mısır üretimi özellikle ülkemizde sulanır alanların artmasına bağlı olarak son yıllarda önemli artışlar göstermiştir. Bunun da nedeni, devletin mısır

üretimini teşvik etmesi, üreticilerin modern mısır üretim tekniklerini uygulamaya koyması, hibrit tohum kullanımının yaygınlaştırılması, mısır üretiminin sulanan alanlara kaydırılması ve belli düzeylerde gübre kullanımının sağlanmasıdır. Özellikle pamuk yerine Çukurova bölgesinde mısır üretiminin yaygınlaştırılması ile birlikte, Türkiye mısır üretiminde gözle görülür bir artış olmuştur [2].

Dünya'da yetiştirilen mısır çeşitleri başlıca 7 grupta incelenir. Bunlar; at dişi mısır, sert mısır, cin mısır, şeker mısır, kavuzlu mısır, unlu mısır, ve mumlu mısırdır. Bunlardan en çok yetiştirilenler at dişi mısır ve sert mısırdır. Cin mısır ve şeker mısır çeşitleri ise genellikle çerezlik olarak değerlendirilir. Diğerlerinin fazla ekonomik bir değeri yoktur [8]. Ülkemizde yetiştirilen mısır çeşitleri ise at dişi mısır, sert mısır, cin mısır veya patlak mısır ve şeker mısırdır. Bunlardan at dişi mısır, hibrit çeşit tohumların kullanılmasının çiftçiler arasında yaygınlaşması ile ekim alanı hızla artış göstermiştir. Bu türün verimi iyi toprak şartlarında daha yüksektir. Ülkemizde yetiştirilen mısırın %80 'nine yakınını sert mısır oluşturmaktadır [1]. Sert mısırın ekiliş alanı genellikle Karadeniz Bölgesi gibi mısır unundan ekmek yapılan yerlerde çok yaygındır. Cin mısır ve şeker mısır çerezlik olarak yenmek üzere küçük alanlarda ülke genelinde ekilmektedir [5].

2.2 Mısırözü yağı

Yağlar, karbonhidratlar ve proteinler gibi insan vücudu için yaşamsal değeri olan ve insanların beslenmesinde önemli yer tutan temel ihtiyaç maddelerinden biridir. Özellikle doymuş yağ oranlarının düşük olması, hücre yapısı için gerekli olan serbest yağ asitlerini içermesi ve insan vücudunda A, D, E, K gibi yağda eriyen vitaminleri çözmesi gibi özellikleriyle bitkisel yağlar, insan sağlığına katkıları ve yüksek besin değerine sahip olmaları bakımından ayrı bir yere sahiptir.

Mısırözü yağı, Graminae familyasından Zea mays mısır tanelerinin rüşeyminden elde edilen bitkisel bir yağdır. Mısır tohumundan ezicilerle ve çözücü ekstaksiyonu ile elde edilen mısırözü yağı, sağlığa faydalı, doymuş yağ oranı düşük, linoleik asit içeriği yüksek, neredeyse linolenik asit içeriği olmayan, yüksek oksidatif stabiliteye sahip bir yağ olarak tanımlanmaktadır [9].

Mısırözü yağı üretiminde en önemli aşamayı rüşeymin taneden ayrılması oluşturmaktadır. Nişasta ve glukoz şurubu üretiminde yan ürün olarak oluşan

rüşeymden yağ eldesi oldukça yaygındır. Çizelge 2.2 ‘de mısır rüşeyminin kimyasal bileşimi görülmektedir.

Çizelge 2.3: Mısır Rüşeyminin Kimyasal Bileşimi [9]

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

Rüşeymin taneden ayrılması işleminde ıslak ve kuru tekniklerden yararlanılmaktadır [10]. Nişasta üretimi ve glukoz şurubu eldesi prosesinde ıslak teknik uygulanmaktadır [9]. Islak degerminasyon olarak da adlandırılan bu işlemde, taneler önce 48 saat süre ile 40-45 ^{o}C sıcaklıkta ve dezenfektan olarak % 0,2 SO_2 içeren suda bekletilir. İyice yumuşaması sağlandıktan sonra, bu taneler özel makinelerden geçirilerek rüşeym ayrılmaktadır [10]. Islak degerminasyon sonucu elde edilen rüşeymin yağ içeriği %50 civarındadır [11]. Buna karşın kuru degerminasyon işleminde, taneler önce %21-24 su içeriğine sahip olacak şekilde nemlendirilir. Daha sonra 1-2 saat süre ile ıslatılarak yumuşatılıp yine özel makinelerden geçirilerek rüşeym ayrılır [10]. Kuru degerminasyon sonucu oluşan rüşeymin yağ içeriği ise sadece %10-24 arasındadır [11]. Bu işlemlerde kullanılan makinalar, bıçak kabuk kırıcılara benzemekle birlikte onlardan farkı, karşılıklı radyal olarak dizayn edilmiş olan bıçakların ters dönüş içinde olmasıdır. Bu arada makineler içinde bir su akımı altında parçalanmakta ve bıçaklar arasında gereken yeterli açıklık verildiğinden, taneler parçalanırken, daha elastiki bir yapıda olan embriyonun zedelenmesi önlenmektedir [10].

Farklı mısır çeşitlerindeki yağ içeriği %3,1- %5,7 arasındadır ve bu yağ içeriğinin %80’i embriyoda bulunmaktadır. Mısırın yağ asidi kompozisyonu, diğer sıvı yağlarda olduğu gibi, tohum çeşidine, iklim koşullarına ve yetişme sezonuna bağlı

olarak farklılık göstermektedir [12]. Örneğin Birleşmiş Milletler'de üretilen bir mısırözü yağının iklim ve yetiştirilme koşullarına bağlı olarak; en yüksek çoklu doymamış yağ asidi içeriğine sahip olduğu bilinmektedir.Diğer ülkelerde üretilen mısırözü yağları ise daha düşük linoleik asit içeriği ve daha yüksek oleik asit içeriğine sahiptirler [13]. Mısırözü yağındaki yağ asitlerinin büyük bir kısmı doymamış yapıdadır. Mısırözü yağının başlıca yağ asitleri, palmitik (16:0), stearik (18:0), oleik (18:1) ve linoleik (18:2) asittir [9]. Mısırözü yağında en yüksek oranda bulunan yağ asidi ise linoleik asittir. Mısırözü yağının yağ asidi kompozisyonu değişimi genel olarak Çizelge 2.3 'de görülmektedir.

Çizelge 2.4: Mısırözü Yağı Yağ Asitleri Bileşimi [14,15]

Yağ Asidi	**Bileşim (%)**
Palmitoleik asit (16:1)	0,0-0,5
Palmitik asit (16:0)	8,0-19,0
Stearik asit (18:0)	0,5-4,0
Oleik asit (18:0)	19,0-50,0
Linoleik asit (18:2)	34,0-62,0
Linolenik asit (18:3)	0,1-2,0
Araşidonik asit (20:0)	0,0-1,0
Gadoleik asit (20:1)	0,0-0,5

Mısırözü yağı, %19-50 arasında değişen oleik asit, %34-62 arasında değişen linoleik asit içeriği ile oleik-linoleik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Başlıca doymuş yağ asidi ise yaklaşık %10 ile palmitik asittir. Mısırözü yağının trigliserid yapısının önemli kısmını ise 40, 42, 44, 46 ve 48 karbonlu trigliseridler oluşturmaktadır. Ham mısırözü yağı diğer bitkisel kaynaklı yağlarla karşılaştırıldığında önemli miktarda fosfatidleri (%1-3), sterolleri (en az %1) ve serbest yağ asitlerini (en az %1,5) içermektedir. Bu sebeple doymamış yağ asitleri ve trigliserit içeriği yüksek olmasına karşın mısırözü yağı, oldukça iyi bir oksidatif stabilite göstermektedir.Oksidatif stabilitesi yüksek olan mısırözü yağının sabunlaşmayan maddeleri arasında yer alan önemli diğer bir bileşen ise tokoferollerdir (%0,1) [13].

Taze üretilmiş mısırözü yağı tipik mısır kokusunda olup koyu sarı renge sahiptir. Ham mısırözü yağı rafinasyon işleminden sonra açık sarı bir renk ve nötr bir tat kazanır.Ham yağların rafinasyon işlemi kimyasal rafinasyon ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır. Kimyasal rafinasyonda yapışkan maddelerin giderilmesi (degumming), asitlik giderilmesi (nötralizasyon), renk açma ve koku giderme (deodorizasyon) kademeleri yer almaktadır. Fiziksel rafinasyonun birinci kademesini yapışkan maddelerin giderilmesi, ikinci kademesini renk açma işlemi oluşturmakta, son kademede ise nötralizasyon ve deodorizasyon işlemleri tek kademede ve yüksek sıcaklıkta vakum altında su buharı destilasyonu ile gerçekleştirilmektedir. İçerdiği mumsu maddeler nedeniyle mısırözü yağının kullanımından önce vinterizasyon işleminden de geçirilirmesi gerekir. Buradaki amaç düşük sıcaklıklarda kristalize olarak bulanık bir görüntü oluşturan doymuş trigliseridlerin yağdan uzaklaştırılması ile beraber yağın +5 °C'de bile berrak bir halde kalmasını sağlamaktır. Ham yağ olarak ithal edilen mısırözü yağı, rafinasyan ve vinterizasyon işlemlerinden sonra piyasaya sürülür. Türkiye'de mısırözü yağı tüketimi toplam sıvıyağ pazarı içinde yaklaşık %12-14'lük pay ile ayçiçeği ve zeytinyağından sonra üçüncü sırada yer almaktadır [16]. Özellikle son yıllarda bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında talebi en hızlı artan yağ mısırözü yağıdır. Mısırözü yağı tüketiminin %80'i kentsel nüfus tarafından gerçekleştirilmektedir. Çizelge 2.4 Türkiye'de yıllara göre değişen rafine mısırözü yağı tüketim miktarlarını göstermektedir

Çizelge 2.5: Türkiye'de Yıllara Göre Değişen Rafine Mısırözü Yağı Tüketim Miktarları (Ton) [17]

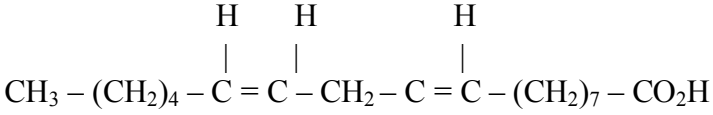
Yıl	Miktar (ton)
1997	17,000
1998	62,000
1999	56,000
2000	84,000
2001	90,000
2002	108,000
2003	71,000
2004	102,000
2005	134,000
2006	133,000
2007	120,000

Mısırözü yağı diğer bitkisel yağlar gibi yüksek bir enerji kaynağıdır. 1 kg yağ yaklaşık olarak 9000 kalori vermekte, bu da nişastanın verdiği enerjinin 2.25 katına karşılık gelmektedir. Proteinler ve karbonhidratlar gibi vücut tarafından çok çabuk kullanıldığı için bütün sindirim süresince vücuda uzun süre enerji sağlar. Mısırözü yüksek ısılarda bile devamlı ısıya direnç göstermekte ve okside olmamaktadır. Bundan dolayı kızartma işlerinde rahatlıkla kullanılabilmektedir. Yapısında bulundurduğu doymamış yağ asitlerinden dolayı büyüme, hamilelik, süt verme dönemlerinde kullanımı önemlidir. Karaciğer ve böbrek fonksiyonlarının devamı için de yağlar arasında en ideal olan yağdır. Beslenme için gerekli olan doymamış yağ molekülünden sindirim süresince açığa çıkarlar ve vücut tarafından kullanılırlar. Kalp ve damar hastalıklarının kontrolünde, kandaki kolestrol miktarının düşürülmesinde büyük faydalar içermektedir. Mısırözü yağı ayrıca içeriğindeki tokoferoller sayesinde antioksidan özelliğe de sahiptir [18].

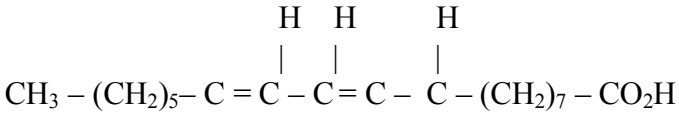
2.3 Konjuge Linoleik Asit

Konjuge linoleik asit (KLA), esansiyel bir omega-6 yağ asidi olan ve 18 karbon atomu ile iki çift bağ içeren linoleik asidin (C18:2, c-9,c-12) konjuge olmuş çok sayıdaki izomerlerinin karışımı için kullanılan ortak bir terimdir. KLA, oktadekadienoik asidin pozisyonel ve geometrik izomerlerinin oluşturduğu grubu ifade etmektedir. KLA içerisindeki konjuge olmuş çift bağlar, karbon zincirinde, 9-11, 10-12, 11-13, 12-14, 8-10 gibi pozisyonlarda ve değişik cis-trans konfügürasyonlarında farklı izomerler halinde bulunabilirler [19,20]. Herbir çift bağ cis veya trans formunda olabilir. Ancak bu bağlardan bir tanesinin trans formunda bulunması bu bileşiğin biyolojik olarak aktif olduğunu göstermektedir [21].

Linoleik asit, 18 karbonlu bir yağ asidi olup 9. ve 12. pozisyonlarda cis konfigürasyonunda çift bağlar bulunmaktadır. Çift bağlar bir metilen ($-CH_2-$) grubu ile ayrılmaktadır.KLA ise, yağ asidi zincirinde farklı karbon pozisyonlarında iki doymamış çift bağa sahiptir. KLA'da çift bağlar konjugedir ve linoleik asitte olduğu gibi metilen ($-CH_2-$) grubu ile ayrılmazlar [22]. Üç esansiyel yağ asidinden biri olan linoleik asitin bir veya her iki çift bağının yeri reaksiyonlarla değiştiğinde KLA oluşmaktadır [23]. Linoleik asit ve konjuge linoleik asitlerin kimyasal yapıları Şekil 2.3 de görülmektedir.



Linoleik Asit



Konjuge Linoleik Asit

Şekil 2.2 : Linoleik ve Konjüge Linoleik Asidin Kimyasal Yapıları [24]

KLA'nın varlığı uzun yıllardan beri bilinmesine rağmen, biyolojik etkileri 1980'li yıllardan itibaren yapılan çalışmalarla ortaya konulmaya başlanmıştır. 1980 yılında Amerika Birleşik Devletlerindeki Winconsin Üniversitesi'nden Micheal Pariza ve arkadaşları etin pişirilmesi esnasında mutagen oluşumunu araştırırken, hamburger

etinden elde ettikleri maddenin kanser oluşumunu önleyen konjuge linoleik asit (KLA) olduğunu bildirmişlerdir [25].

KLA'nın 28 adet farklı izomerinin bulunduğu bilinmektedir. Fakat bunlardan yalnızca c-9, t-11 ve t-10, c-12 izomerlerinin biyolojik aktiviteleri test edilmiştir [26]. KLA izomerleri içinde c-9, t-11, rumenik asit (RA) veya c-9, t-11 oktadekadienoik asid olarak ta bilinmektedir [27]. RA, yiyeceklerde en yaygın olan izomer olmakla birlikte, hücre zarındaki fosfolipitlerle çok kolay birleşebilme özelliğine sahip olmasından dolayı aynı zamanda biyolojik olarak en aktif izomerdir [28,29]. RA, geviş getiren hayvanların rumeninde bulunan linoleik asidin bakteriyel hidrojenasyonu sonucu oluşur ve toplam KLA izomerlerinin %75-80 'nini oluşturur [30]. t-10, c-12 izomeri ise, t-10, c-12 oktadekadienoik asit olarak da isimlendirilmektedir ve rumenden elde edilen toplam KLA'nın %3-5' ini oluşturmaktadır [31]. Doğal kaynaklarda bulunan major izomer 9-cis,11-trans iken; ticari preparatlarda 9-cis,11-trans ve 10-trans,12-cis izomerleri % 85-90 oranında ve birbirine eşit miktardadır [32].

2.3.1 Konjuge linoleik asit oluşumu

Linoleik asitten KLA oluşumu başlıca mikrobiyal enzimatik reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. KLA, linoleik asit içeren bitkileri yiyen sığır, manda, koyun gibi geviş getiren ruminant hayvanların sindirim sistemlerinde bulunan rumen mikroorganizmaları (*Butyrivibrio fibrisolvens),* tarafından linoleik asitin biyohidrojenasyonuyla oluşturulmaktadır [33]. Biyohidrojenasyon, doymamış yağ asitlerinin izomerizasyonla doymuş yağ asitlerine dönüşümünü ve rumen bakterileri tarafından doymamış yağ asitlerinin hidrojenasyonunu içine alan genel bir terimdir. Rumende doymamış yağ asitlerinin biyohidrojenasyonundan birinci derecede bakteriler sorumlu olup protozoalar çok az düzeyde etkilidiriler. Bu reaksiyonlar *Butyrivibrio fibrisolvens* bakterileri tarafından üretilen linoleik asit isomeraz tarafından katalizlenmektedir. Rumendeki biyohidrojenasyonun ilk adımı, izomerasyonla cis-12 çift bağın trans-11 şekline dönüşmesi ve böylece konjüge di veya trienoik yağ asitinin oluşmasıdır. İkinci adım, cis-9 çift bağının redüksiyonu ile trans-11 (vaksenik asit) yağ asitinin oluşumudur. Üçüncü adım ise, trans-11 (vaksenik asit) çift bağının hidrojenasyona uğrayıp stearik asite dönüşmesidir [34].

Böylece bu reaksiyonlar sonucunda bu hayvanların ürünleri KLA izomerleri içermektedir.

Ruminant hayvanların ürünlerindeki KLA izomerleri iki yolla meydana gelmektedir. Birinci yol; linoleik asidin rumen bakterileri tarafından biyohidrojenasyonu sonucu doğrudan ara ürün olarak konjuge oktadekadienoik (C18:2, c-9, t-11) asidin oluşumuyla, diğeri ise; linolenik asidin biyohidrojenasyonu esnasında oluşan trans vaksenik (C18:1, t-11) asidin rumen biyohidrojenasyonuna uğramayan kısmının bağırsaklardan emilerek dokularda Δ^9 desaturaz enzimi vasıtasıyla konjuge oktadekadienoik (C18:2, c-9, t-11) aside dönüşmesiyle olmaktadır [20,33,35]

KLA, bir çok gıda maddesinde bulunmakla birlikte, ruminant hayvanlardan elde edilen et, süt ve ürünleri insan diyetleri için başlıca kaynaklardır.Daha önceki bilgilerin aksine yapılan son araştırmalar, ruminant olmayan hayvanların ve insanların bağırsaklarında bulunan mikroorganizmaların da linoleik asitten çok sınırlı düzeyde de olsa KLA sentezleyebildiğini göstermiştir [28].

2.3.2 Konjuge linoleik asit Üretimi

Son yıllarda yapılan çalışmalar, insanların daha sağlıklı bir yaşama sahip olmalarında tüketilen gıdaların çeşit ve miktarlarının çok önemli olduğunu göstermiştir. Bu ise, tüketicilerin, insan sağlığı üzerine olumlu etkileri bulunan ve fonksiyonel besin maddeleri olarak bilinen besin maddelerine olan talebin artmasına neden olmuştur. Bu fonksiyonel besin içeriklerinden birisi de konjuge linoleik asittir. KLA'nın insan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri, sentetik olarak üretilmesini teşvik etmiştir. KLA insan sağlığını destekleyici amaçla, 1995 yılında soft jelatin kapsüller şeklinde önce Birleşmiş Milletler'de piyasaya sürülmüştür. Daha sonraki yıllarda birçok Avrupa ülkesi ve Japonya'da kullanılmaya başlanmıştır.Yiyeceklerin içeriğinde ve hayvan besinlerinde katkı maddesi olarak tasarlanmış KLA ürünlerinin yakın gelecekte piyasada olacağı öngörülmektedir. KLA'nın teknik amaçlarla üretimi de mevcuttur. Özelliklle boya ve vernik sanayilerinde kurutma özelliği sebebiyle kullanımı yaygındır [36] .

KLA' nın sentetik olarak üretiminde başlıca 3 yöntem kullanılmaktadır. Bunlar, linoleik asitten alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesi; risinoleik asit metil esterinin dehidrasyonu ile KLA eldesi ve değişik mikroorganizma kültürlerinin kullanılması ile linoleik asitten KLA'nın biyokimyasal sentezi yöntemlerinden

oluşmaktadır [37,38,39]. Herbir yöntemde farklı karışımlarda KLA izomerleri üretilmektedir. Bu metodlar arasında en sık kullanılan yöntem, daha ekonomik ve basit olması sebebiyle, linoleik asidin alkali izomerizasyonu ile KLA eldesidir. Buna karşın risinoleik asit dehidrasyonu ile KLA oluşumu, daha verimli bir reaksiyon olmakla birlikte, birçok basamağı kapsaması ve pahallı eliminasyon ajanlarının kullanılması gerekliliği yüzünden çok yaygın kullanılmamaktadır [40,41]. Son yıllarda risinoleik asit dehidrasyonu yönteminin kolaylaştırılması üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [42]. Biyokimyasal sentezle KLA üretiminde ise bakteri ve alglerden izole edilen spesifik enzimler kullanılır. Sentez C18:2, c-9, t-11 izomeri ile sınırlıdır. Hayvanların sindirim sisteminde bulunan *Butyrivibrio fibrisolvens* bakterisinden izole edilen linoleat izomeraz enzimi kullanılarak linoleik asitten KLA üretilmektedir. Son yıllarda *Lactobacillus* türleri kullanılarak da KLA üretimi gerçekleştirilmektedir [43]. Bu çalışmada linoleik asitten alkali izomerizasyon ile KLA elde edilmesi üzerinde durulacaktır.

2.3.2.1 Alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA eldesi

Monohidrik ve polihidrik alkoller içerisinde, çoklu doymamış yağ asitlerini içeren yağların izomerizasyonu ilk olarak 1941 yılında tanımlanmıştır [44]. Linoleik asidin alkali izomerizasyonu ile KLA eldesi ile ilgili daha detaylı bilgiler ise 1996 yılında alınan bir patentte belirtilmiştir. Buna göre alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA'nın ticari olarak üretiminde çözelti ortamı oluşturması amacıyla etilen glikol kullanılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığını sınırlamak ve katalizör miktarını azaltmak için alkali izomerizasyon reaksiyonları propilen glikol ile de yürütülebilmektedir. Yüksek çözünürlük özelliğinden dolayı katalizör olarak KOH kullanımı yaygındır. Reaksiyonlarda kullanılan katalizör miktarı önemlidir. Alkali izomerizasyon reaksiyonunun sıcaklığı 130-180 °C arasında değişmektedir. Reaksiyon süresi ise 3-24 saat arasında olmaktadır. Reaksiyon bitiminde karışım soğutulmakta ve mineral asit (hidroklorik veya sülfürik) ilavesi yapılmaktadır. Böylece yağ asitlerinin serbest hale geçmesi sağlanmaktadır. Ekstaksiyon işleminde çözücü olarak hekzan kullanımı yaygındır. İçeriğindeki su ve solventin vakum altında uzaklaştırılması ile elde edilen KLA içeriğine sahip ürün, saflaşırılmak amacı ile koku giderme ve distilasyon işlemlerine tabi tutulmaktadır. Saflaştırma prosesi polimerler, steroller ve etilen glikol esterleri gibi uçucu olmayan bileşenleri uzaklaştırmak amacıyla moleküler distilasyon aşamasını da içermektedir [45].

Linoleik asidin KOH veya NaOH varlığında izomerizasyonu, sentetik KLA eldesinde kullanılan ilk metod olması açısından önemlidir [46]. Genel olarak linoleik asidin yüksek sıcaklıkta alkali katalizör varlığında belirli bir süre muamelesi sonucu, pozisyonel ve geometrik izomerlerin oluşumu gözlenmektedir. Reaksiyon sonucunda KLA'nın başlıca iki izomeri (C18:2, c-9, t-11 ; C18:2 t-10, c-12) eşit mikarlarda elde edilmektedir. Linoleik asidin alkali izomerizasyonunda iki çift bağın migrasyonu ile konjügasyon gerçekleşmektedir. Geometrik izomerlerin oluşumunda şu yaklaşım dikkate alınmaktadır. Buna göre, çift bağlardan biri yer değiştirmeyip kendi konfigürasyonunda kalırken, daha yüksek termodinamik stabiliteye sahip diğer çift bağ trans konfigürasyonuna geçmektedir. Böylece bu yeniden düzenleme ile beraber KLA'nın başlıca iki izomeri oluşmaktadır. İzomerizasyon reaksiyonlarını içeren birçok sentezde bu yaklaşım dikkate alınmaktadır [47,48]. Endüstriyel KLA karışımı elde edebilmek için uygulanan bu yöntem, diğer yöntemlere göre daha basit ve ekononomik olması açısından kullanımı yaygındır. Bu yöntemle, aspir, mısırözü, ayçiçek, pamuk, soya gibi çok pahallı olmayan ve linoleik asitçe zengin yağların veya direkt olarak linoleik asidin alkali izomerizasyonu ile kolayca KLA edilebilmektedir.

2.3.3 Konjuge linoleik asit kaynakları

KLA izomerleri doğal olarak değişik miktarlarda birçok gıdada bulunmakla birlikte, insan diyetleri için ana kaynağı, ruminant hayvanlardan elde edilen et ile süt ve peynir, tereyağı, yoğurt, krema, dondurma, ayran gibi süt ürünleri oluşturmaktadır. Özellikle kuzu eti KLA bakımından en zengin kaynaklardan biridir. 1 g yağın içermiş olduğu toplam KLA içeriklerine bakıldığında, kuzu eti 5,6 mg ve sığır eti 2,9-4,3 mg KLA içermektedir. Ancak bu ürünlerde bulunan KLA miktarları hayvanların beslenme durumuna bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin, çayır, mera ve yeşil yemlerle beslenen hayvanların ürünlerindeki KLA miktarları, suni yemlerle ve çimle beslenenlerinkinden çok daha yüksek olmaktadır. Ruminant hayvanlardan elde edilen ürünlerin KLA içerikleri, domuz gibi ruminant olmayan hayvanların etinden ve kanatlılardan elde edilen et ve yumurtalarındaki KLA içeriklerinden daha yüksektir. Ruminant olmayan tavuk ve domuz etleri sırası ile 0,9 mg/g ve 0,6 mg/g KLA içermektedir. Ayrıca hindi etinin tavuk etinden daha fazla KLA içerdiği bilinmektedir. Bitkisel yağlar ve deniz ürünleri ise bu bakımdan daha fakirdirler. Deniz ürünlerinden somon 0,3 mg/g, alabalık 0,5 mg/g ve karides ise 0,6

mg/g KLA içeriğine sahiptirler. Çoğu süt ürünü yağları 2,5-7,0 mg/g yağ arasında değişen ve %75 veya daha fazlası c-9, t-11 KLA izomeri içerirken, bitkisel yağlar 0,1-0,7 mg/g düzeyinde KLA içermekte ve bunun %50'sinden daha azı c-9, t-11 izomerini oluşturmaktadır. Hayvansal gıdaların yanı sıra bazı sebzelerin de düşük miktarlarda KLA içerdiği görülmüştür. [28,29,49]. Çizelge 2.5'te bazı besinlerin KLA içerikleri verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Bazı Gıdaların KLA İçerikleri [50]

Gıda maddesi	**Toplam KLA (mg/g yağ)**
Sığır kıyma	4,3
Kuzu eti	5,8
Domuz eti	0,6
Tavuk eti	0,9
Hindi eti	2,6
Alabalık	0,3
Yumurta sarısı	0,6
Homojenize süt	5,5
Konsantre süt	7,0
Yoğurt	4,8
Ayran	5,4
Tereyağ	4,7
Aspir yağı	0,7

Günlük tüketilmesi gereken KLA miktarı ile ilgili bilgiler oldukça sınırlıdır. Ritzenthaler ve arkadaşları, KLA tüketiminin kadınlar için 151 mg/gün ve erkekler için 212 mg/gün olduğunu belirtmişlerdir [51]. Gereksinmenin %60'ı süt ürünlerinden kaynaklanırken %37'si ise et ürünlerinden çoğunlukla cis-9, trans-11 KLA izomeri olarak sağlanmaktadır. KLA tüketiminin Avustralya'da 1500 mg/gün,

İngiltere'de 400-600 mg/gün ve Almanya'da ise 400 mg/gün civarında olduğu kaydedilmiştir [30,52,53,].

2.3.4 Gıdaların KLA içeriğini etkileyen etkenler

Gıdaların içerdiği KLA miktarı çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir.İnsanda sentezlenemediği için esas KLA kaynağı geviş getiren hayvanların et, süt ve süt ürünleridir. Bu hayvanların yaşı, cinsi ve beslenme şekli KLA içeriğini etkileyen en temel faktörlerdir. Ayrıca hayvanın yetiştiği bölge ve mevsim de KLA içeriğini etkilemektedir. Yüksek dağlık bölgelerden elde edilen sütlerin ve yaz mevsiminde elde edilen sütlerin KLA içeriğinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Hayvanların beslendikleri yemler de oldukça önemlidir. Çayır,mera ve yeşil yemlerle beslenen hayvanların ürünlerindeki KLA miktarları, suni yemlerle ve çimle beslenenlerinkinden çok daha yüksek olmaktadır. İnek sütü türevleri KLA içeriği açısından, hayvanın beslenme şekline göre farklılık gösterir. Süt ürünlerindeki KLA konsantrasyonu hayvanın diyetine bağlı olarak 2,92'dan 8,92 mg-KLA/gr yağa varan oranlarda ve toplam KLA'nın %73-93' ü cis-9, trans-11 KLA olacak şekilde değişmektedir [23,30]. Diyette yapılan birtakım değişiklikler sonucunda gıdaların içeriğindeki KLA miktarı değiştirilmektedir. Sütteki KLA miktarı, diyete linoleik asit içeren ayçiçek yağı veya linolenik asit içeren balık yağı gibi çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) ilavesi ile arttırılabilmektedir. [30,54,55]. Ayrıca genetik olarak sığırların meme dokularındaki farklılıklara bağlı olarak sütteki KLA miktarı arttırılabilmektedir. [30,56]. Genetik seleksiyon programı ile optimum seviyede KLA üreten hayvanlar da üretilebilmektedir [30]. Gıdalar üretilirken kullanılan proses ve proses şartları da KLA içeriği için oldukça önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalarda, ısıtma, pişirme metodu, olgunlaşma süresi kullanılan katkı maddeleri gibi etkenlerin KLA içeriğini etkilediği gözlenmiştir [57,58].

Lin ve arkadaşları, saklama koşullarının çedar peyniri KLA içeriğine olan etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda konserve peynirde vakum ile paketlenmiş peynire oranla daha yüksek miktarda KLA bulunduğunu tespit etmişlerdir [59].

Mir ve arkadaşları, kuzu yemlerine kuru maddenin %6'sı kadar aspir yağı ilave ederek yürüttükleri bir çalışmada, aspir yağı ilavesinin tüm dokularda c-9, t-11 KLA izomerini kontrol grubuna göre %200 düzeyinde yükselttiğini bildirmişlerdir [60].

Choi ve arkadaşlarının yürüttüğü bir diğer çalışmada ise; koyun yemlerine soya yağı ilavesinin yağ dokusu KLA miktarı üzerine etkisini incelenmiştir. Buna göre %5 düzeyinde soya yağı ilavesinin deri altı ve kas içi yağlarında KLA miktarını önemli derecede yükselttiğini saptamışlardır [61].

2.3.5 Gıdalarda KLA analizi

Gıdalardaki yağ asidi analizi yardımı ile KLA analizi yapılmaktadır. Bu yöntemler ve uygulanabilirlikleri KLA izomerlerini en doğru şekilde analiz edebilmek açısından son derece önemlidir. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanı, yağ asidi metil esterlerinin oluşturulması ve Gaz Kromatografisinde (GC) analiz edilmesidir [62]. Yağ asidi metil esterlerinin oluşumu için asit veya alkali katalizörler kullanılabilir. Uzunluğu 30 m'den 100 m'ya kadar değişen polar kapiler kolona sahip, alev iyonizasyon dedektörü bulunan gaz kromatografi cihazları KLA analizi için kullanılmaktadır [63]. Fakat KLA'nın tüm izomerlerinin analizinde GC yeterli olmamaktadır. Daha detaylı bir KLA analizi için Ag^{+}-HPLC kullanımı gerekmektedir. Bunun yanı sıra Kütle Spektrofotometresi (MS), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve "Fourier Transform Infrared Spektroskopisi" (FTIR) KLA analizinde kullanılan diğer cihazlardır. Yaygın olarak süt ve süt ürünleri ile yağlardaki KLA içeriğinin tespiti için GC ve HPLC yöntemi kullanılmaktadır [64].

2.3.6 KLA'nın sağlık üzerine etkileri

Pariza ve arkadaşları tarafından 1987'de tesadüfen antikanserojen etkisinin keşfedilmesinden sonra KLA büyük önem kazanmıştır. Ve o tarihten günümüze kadar, gerek deney hayvanları gerekse insanlar üzerinde yürütülen çalışmalar sonucu KLA'nın insan sağlığı üzerinde faydalı pek çok etkisi bulunmuştur. KLA'nın insan sağlığı üzerindeki faydaları, izomerlerinin her birinin ya da bir kaçının ayrı veya ortak etkilerinden kaynaklanmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, KLA'nın kanser, ateroskleroz ve şeker hastalıklarını engellediği, bağışıklık sistemi ve kemik kompozisyonunu etkilediği ve vücut yağ içeriğini azalttığına dair bilgiler içermektedir [65,66,67,68].

KLA'nın insanlar üzerindeki biyolojik etkilerini gösterilebilmesi için günlük tüketilmesi gereken miktarları önem taşımaktadır. Günlük tüketim miktarları hakkında, değişik kaynaklar farklı rakamlar bildirmişlerdir. Buna göre bir günlük KLA alımı diyete ve cinsiyete bağlı olarak 0,3-1,5 g arasında değişiklik

göstermektedir. 70 kilodaki bir insan için 3,5 g/gün KLA'in tüketiminin sağlığa olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir [69]. Günlük KLA tüketimi ülkelere göre de farklılık göstermektedir. Yapılan çalışmalarda, KLA tüketiminin Avustralya'da 1500 mg/gün, İngiltere'de 400-600 mg/gün ve Almanya'da ise 400 mg/gün civarında olduğu belirtilmiştir [52,53].

2.3.6.1 Anti-kanserojen etkisi

KLA'in kanser gelişiminin bir çok evresinde antikanserojenik etki gösterdiği bilinmektedir. Yapılan araştırmalarda KLA'nın kimyasal olarak oluşan tümör gelişimini engellediği ve kanser hücrelerinin büyümesini durdurduğu belirlenmiştir. Kanserin değişik evrelerinde KLA izomerlerinin etkisi, tümörün özelliği ve pozisyonu itibari ile farklılık göstermektedir. %1 ve daha düşük KLA düzeylerinin kanseri inhibe edebilme etkinliği bulunmaktadır. %0,1 oranındaki KLA miktarı bile bazı durumlarda tümör gelişimini engelleyebilmektedir [70,71].

KLA'nın en çok meme kanseri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Fareler üzerinde yapılan bir çalışmada, farelerin diyetlerine farklı düzeylerde KLA ilave edilmesinin meme tümörleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Buna göre KLA seviyesinin artmasına bağlı olarak meme tümörlerinin önemli düzeyde azaldığı görülmüştür[72].

Knekt ve arkadaşlarının 25 yıl süreyle yürüttükleri bir diğer çalışmada ise, süt tüketimi ile kadınlardaki göğüs kanseri arasında ters bir ilişkinin olduğu bildirilmiştir [73].

Beppu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, KLA izomerlerinin kolon kanserinin gelişimini engelleyici özelliğinin olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, KLA izomerleri arasında 9t, 11t izomerinin en güçlü inhibisyon özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir [74]. Bunun yanında yapılan diğer çalışmalarda KLA'nın mide, deri, prostat kanseri üzerinde de etkili olduğu görülmüştür [60,75].

KLA'nın kanser oluşumunu nasıl bir mekanizmayla önlediği hakkında kesin bilgiler bulunmamakla birlikte bazı hipotezler ortaya atılmıştır. Bunlardan birisi de antioksidanların bazı kanserojen bileşiklerin oluşumunu önleyerek böyle bir etkiye sahip olduklarını, KLA'nın da bu özelliğinden dolayı böyle bir mekanizmayla etkili olabileceği bildirilmiştir [76].

2.3.6.2 Kalp ve damar hastalıkları üzerindeki etkisi

Farklı hayvan çeşitleri üzerinde yapılan çalışmalar, diyetsel KLA'nın kalp damar hastalıkları riskini önemli derecede azalttığını ve bunu plazma toplam kolesterol (T-KOL), Trigliserid (TG) ve düşük dansiteli lipoproteinlerini (LDL) düşürerek sağladığını bildirmişlerdir [77,78].

De Deckere ve arkdaşlarının KLA ile fareler üzerinde yürüttükleri bir araştırmada özellikle t-10, c-12 KLA izomerinin plazma toplam kolesterol ve LDL düzeylerini önemli derecede düşürdüğünü rapor etmişlerdir[79].

Lee ve arkadaşlarının yürüttükleri bir diğer çalışmada ise, tavşan diyetlerine KLA ilave edilmiş ve KLA'nın T-KOL, TG, LDL ve VLDL seviyelerini kayda değer düzeyde düşürdüğü görülmüştür [80].

2.3.6.3 Vücut kompozisyonuna etkisi

Yapılan bilimsel araştırmalar, diyetsel KLA izomerlerinin vücutta yağ dokusunu azaltıp, protein, mineral ve su birikimini artırarak yağsız kas dokusunu yükselttiğini göstermiştir [80,81]. Bu etkinin mekanizması net olarak bilinmemekle birlikte, KLA izomerlerinin, vücutta yağların depolanmasını sağlayan lipoprotein-lipaz enziminin aktivitesini engelleyerek vücutta yağların depolanmasını azalttığı bildirilmektedir [82]. Gelişmekte olan fare ve domuz gibi hayvanlarda KLA 'nın 0,5-2 gr/100 gr diyetle alımının, vücudun yağ içeriğini azalttığı görülmüştür. KLA'dan zengin diyetin, farelerde yağ hücresi sayısından ziyade boyutununda bir azalma yaptığı kaydedilmiştir [30,83]. KLA'nın hayvanlarda vücut kompozisyonuna etkisi üzerine yapılan pek çok çalışma izomer karışımı ile yapılmıştır. Son zamanlarda 9-cis, 11-trans ve 10-trans,12-cis ana izomerleri ile ayrı ayrı yapılan çalışmalarda bu izomerlerin yağ metabolizması üzerine olan etkilerinin farklı olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda vücut yağını azaltmada 10-trans,12-cis izomerinin 9-cis,11-trans izomerinden çok daha etkili olduğu bildirilmiştir [30,32,84].

Du ve arkadaşlarının Broiler civciv yemlerine sırasıyla %0, 2 ve %3 seviyelerinde KLA ilave ederek yaptıkları bir çalışmada yeme KLA ilavesinin toplam vücut yağ oranını önemli derecede azalttığını ve grupların toplam yağ oranlarının sırasıyla %14,2, %11,9 ve %12,2 olarak tespit ettiklerini bildirmişlerdir [85].

Keza, Blankson ve arkadaşlarının KLA'nın vücut ağırlığı üzerine etkisini incelemek amacıyla, şişman bireylere 1,7, 3,4, 5,1, 6,8 gr/gün KLA ve 9 gr/gün zeytin yağı vererek 12 hafta süreyle yürüttükleri incelemede, KLA alımının vücut yağ kitlesini anlamlı düzeyde azalttığını ve en uygun oranın 3,4 gr/gün olduğunu bildirmişlerdir [86]. Benzer şekilde Rizerus ve aradaşları 60 abdominal obez erkekle 12 hafta süreyle yürüttükleri bir çalışmada özellikle 3,4 gr/gün t-10, c-12 izomerinin, vücut toplam yağ miktarını ve bel çevresi ölçümünü anlamlı düzeyde azalttığını saptamışlardır [87].

Hayvanlarda KLA'nın vücut yağını azalttığına dair çok çalışma bulunmakla birlikte insanlarda bu konu ile ilgili çalışma sayısı oldukça azdır. Batı toplumlarında obez sayısının giderek artması ve bu durumun metabolik sendromla ilşkisi yüzünden KLA'nın etkileri daha da önem kazanmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, KLA'nın insan ve hayvanlarda uzun süreli etkisinin vücut ağırlığını değiştirmeksizin vücut yağını azaltmak yönünde olduğu ve artmış fiziksel aktiviteyle bu etkilerinin maksimum düzeyde olduğu kaydedilmiştir [88,89].

2.3.6.4 Anti-diyabetik etkisi

Dünyada gittikçe yaygınlaşan ve genç nüfusu da etkilemeye başlayan bozulmuş glukoz toleransı ile şeker hastalığının komplikasyonlarının tedavi maliyeti oldukça yüksektir. KLA'nın hayvanlarda ve bireysel farklılık olmakla birlikte insanlarda da insülin seviyesini arttırdığı görülmüştür [90,91,92].

Fareler üzerinde yapılan bir çalışmada, 23 hafta boyunca %1,2 KLA verilen diabetik farelerde glukoz seviyesinin düştüğü ve insülin duyarlılığının arttığı gözlenmiştir [92]. Ayrıca yapılan bazı çalışmalar KLA 'nın insülin üzerine olan etkisinden dolayı şeker hastalığının önlenmesi ve tedavisinde önemli bir gelişme sağlayacağı görüşündedir [93].

Rizerus ve aradaşların 10-trans,12- cis izomerinin vücut ağırlığını ve vücut yağını azalttığını gösterdikleri çalışmalarında ise, 10-trans,12- cis izomerinin beklenmeyen bir şekilde insülin duyarlılığı ile kan glukozu ve serum lipid seviyelerinde önemli derecede bozulmaya sebep olduğunu belirlemişlerdir. KLA'nın insanlarda yağlanmayı azaltıyor olmasının yanı sıra insülin ve glukoz metabolizmalarına ne kadar yararlı etkisi olduğu net değildir. KLA'nın insülin rezistansı ve glukoz

kontrolü üzerindeki bu zıt etkileri türe, kullanılan izomer çeşidine ve doza göre farklılık göstermektedir [30,88,94].

2.3.6.5 Bağışıklık sistemine etkisi

KLA'in bağışıklık sistemi üzerinde olumlu etkileri bulunmaktadır. KLA'nın tümör oluşumunu destekleyen serbest radikalleri ve inflamatuvar sitokin oluşumunu engelleyerek bağışıklık sistemini kuvvetlendirdiği tespit edilmiştir [95,96,97]. Doymuş ve doymamış yağ asitlerinin immün fonksiyonlara etkisi geniş biçimde incelenmiş olmasına rağmen KLA'nın hayvan ve insanda immün sisteme etkisi ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Cook ve arkadaşları, kemiriciler ve kümes hayvanlarında diyetle alınan KLA'in bağışıklık sistemini olumlu etkilediğini ve büyüme baskılanmasını önlediğini gözlemlemişlerdir [98].

Miller ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, farelerde KLA'in endotoksine bağlı olarak meydana gelen büyüme baskılanmasını önleme kapasitesi incelenmiştir. Çalışmanın sonunda %0,5 oranında KLA içeren diyetle beslenen farelerde olumlu sonuçlara ulaşılmıştır [99].

2.3.6.5 Diğer etkileri

Yapılan çalışmalar, KLA'nın doku ve ürünlerde oksidasyonu önleyen antioksidan özelliğe sahip olduğunu göstermiştir [60]

Du ve arkadaşları; Broiler yemlerine ilave edilen KLA'nın pişmiş etlerde oksidasyona karşı dayanıklılığı artırdığını saptamışlardır [85]. Broiler yemlerine %1, %2 ve %3 düzeylerinde KLA ilave ederek yapılan bir diğer çalışmada ise, yeme KLA ilavesinin dokularda oksidasyonu etkilediğini ve ilave edilen miktara paralel olarak but ve göğüs kas dokusundaki oksidasyonu önemli derecede azalttığı saptanmıştır [19].

Yapılan bazı çalışmalarda KLA'nın ayrıca anti-alerjik özellik gösterdiği de tespit edilmiştir [100].

2.4 Üre fraksiyonlama yöntemi

Üre fraksiyonlama yöntemi 1940 senesinden beri yağ asitlerinin, esterlerinin, alkollerinin ve diğer türevlerinin birbirlerinden, yağlardan ve diğer katılma

yapmayan maddelerden ayrılması için geliştirilmiş klasik bir yöntemdir. Burada karbon zincir uzunluğu, moleküldeki doymamışlığın varlığı ve derecesi önemlidir. İyi bir teknikle oluşturulan üre katılım bileşiği yönteminde doymuş yağ asitleri ve tekli doymamış yağ asitleri kolaylıkla elimine edilir. Basit, çabuk ucuz olan bu yöntemin esası ürenin, düz zincirli bileşikler ile kristal yapıda katılım ürünleri vermesi ve bu ürünlerin ortamdan kolaylıkla ayrılmasına dayanır.

Bu yöntem teknik olarak basit, orta derecede operasyon şartlarını gerektiren bir yöntemdir. 1940 senesinde Bergen tarafından bulunan bu yöntemde su, metanol ve etanol ortamında hidrokarbonların, yağ asitlerinin, esterlerin, alkollerin, aldehitlerin, ketonların ve benzer yapıda düz zincirli bileşiklerin üre katılım bileşikleri oluştuğu, dallanmış ve halkalı moleküller ile katılımın olmadığını ortaya konmuştur. Bu katılım bileşikleri 2 veya daha fazla molekülün kombinasyonudur. Bunlardan biri diğerinin kristal iskeleti içindedir [101].

Genellikle saf üre kristallerinin tetragonal yapısına karşılık bu katılım bileşikleri hekzagonal kolonlar şeklinde kristallenirler ve ince veya kalın iğneler şeklinde görünürler. Ürenin çoklu doymamış bileşiklerle yapmış olduğu katılım ürünleri yassı hekzagonal yapraklar halinde de kristallenebilmektedir. Hekzagonal kristallerin dış iskeletini üre molekülleri oluşturur, ortadaki 6-8 A^0 genişliğindeki dairesel uzun kanallara girebilmiş bileşikler ise üre moleküllerine sekonder bağlarla tutunurlar. Moleküller arasında kuvvetli Vander Waals kuvvetleri mevcuttur. Moleküller hidrojen bağları ile birbirlerine bağlanırlar. Kanal genişliğinden daha büyük molekül büyüklüğüne sahip bileşikler, örneğin dallanmış zincirli ve halkalı bileşikler bu yüzden katılım ürünü vermezken, trans pozisyonundaki doymamış yağ asitleri ise cis pozisyonundakilere göre tercihli olarak katılım verirler. Üre katılım ürününün stabilitesi zincir uzunluğunun artması ile artar. Bu yüzden daha uzun zincirli moleküller tercih edilir. Molekülde çift bağ sayısı arttıkça katılım yapma özelliği azalır. 6 ya da 8 karbon atomundan daha az zincir uzunluklu siklik moleküller veya maddeler nadiren üre katılım bileşikleri oluşturur. Hidroksil veya epoksi fonksiyonel gruplu ve çift bağlı daha kısa zincirli serbest yağ asitleri daha az uygundur. Sabit zincir uzunluğunda olan bileşiklerde, üre katılım bileşiği oluşumunda doymuş yağ asitleri tekli doymamış yağ asitlerine, tekli doymamış yağ asitleri çiftli doymamış yağ asitlerine göre tercih edilir [102,103].

Üre katılım yöntemi yağlardaki serbest yağ asitlerini % 1 e veya daha düşük değerlere düşürür. Ayrıca bu yöntemle okside olmamış yağ asitlerini okside olmuş yağ asitlerinden ayırmak mümkündür. Doymuş 1-monogliseridler üre katılım bileşikleri oluştururken, 2-monogliseridler oluşturamaz [104]. Oluşan üre katılım bileşiğindeki yağ asitleri minimal olarak hava ile temas ettiğinden doymamış yağ asitlerinin stabilitesi artar ve arzu edilen yağ asitleri yüksek saflıkta elde edilir [105]. Üre fraksiyonlama yöntemi, zenginleştirme yöntemleri içinde en ümit verici olanıdır. Basit ekipmanlarla malzemenin büyük miktarlarının yüklenmesi, etanol veya metanol harici başka bir organik çözücüye ihtiyaç duyulmaması bu yöntemin avantajlarıdır.

2.5 Literatürde linoleik asitten alkali izomerizasyon ile KLA üretimi üzerine yapılan çalışmalar

Lin Yang ve arkadaşları direkt linoleik asidin alkali izomerizasyonu ile KLA edilmesi üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmada katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Çalışma süresince katalizör konsantrasyonu 5M olacak şekilde reaksiyonlar yürütülmüştür. Reaksiyonlar 80ºC, 120 ºC, 160 ºC, 180 ºC sıcaklıklarda ve 4 saatlik sürede gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen KLA izomerleri Ag^{+}-HPLC ile analiz edilmiştir. Çalışmada sıcaklığın, elde edilen KLA izomerlerinin profili ve dönüşüm üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reaksiyonlar sonucunda sıcaklığın KLA izomer profili üzerinde pek etkili olmadığı görülmüştür. Çalışılan sıcaklıklarda başlıca 9-cis, 11-trans ve 10-trans, 12-cis izomerleri, eşit miktarlarda elde edilmiştir. Çok az miktarda 9-cis,11-cis ve 10-cis,12-cis ve 10-trans,12-trans izomerlerine de rastlanmıştır. Sıcaklık değişimi ile izomer profilinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Çalışılan farklı sıcaklıklarda, linoleik asitten dönüşen KLA miktarları tespit edilmiştir. Buna göre 80 ºC sıcaklıkta dönüşüm gerçekleşmezken 120 ºC de sıcaklıkta %20 'nin altında bir dönüşüm elde edilmiştir. 160 ºC ve üzeri sıcaklıkta izomerizasyon verimi %90 'a kadar ulaşılmıştır. Çalışma sonucunda sıcaklığın dönüşüm üzerinde etkili olduğu görülmüştür.En yüksek dönüşüm oranı 160 ºC sıcaklıkta tespit edilmiştir [42].

Francesca Blasi ve arkadaşları tararından yapılan bir çalışmada, ayçiçeği yağından alkali izomerizasyon ile KLA izomerleri elde edilmiştir. Çalışmada ilk aşamada linoleik asit içeriğini zenginleştirmek amacıyla ayçiçeği yağ asitleri, üre ile

fraksiyonlama yöntemine tabi tutulmuştur. Fraksiyonlama işleminde yağ asidi:üre:metanol oranı 1,0 g : 1,5 g : 4,5 mL olarak tespit edilmiştir. Elde edilen linoleik asidin izomerizasyon reaksiyonunda, 1-butanol ve katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Reaksiyon 12 saat sürede 140 ºC de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda izomerizasyon ürünündeki toplam KLA yüzdesi %98,3 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen KLA izomerleri, (%47,8 izomer/toplam KLA) 9-cis, 11-trans izomeri (%47,8 izomer/toplam KLA), 10-trans,12-cis , (%47,3izomer/toplam KLA), trans-trans izomerleri , (%2,6 izomer/toplam KLA) ve diğer izomerler şeklindedir [106].

David ve arkadaşlarının yürüttüğü bir diğer çalışmada ise ucuz bir yağ olan aspir yağından alkali izomerizasyon ile sentetik KLA eldesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada linoleik asit içeriğini zenginleştirmek amacıyla aspir yağı yağ asitleri üre fraksiyonlama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen linoleik asidin alkali izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon KOH katalizörlüğünde 4 saat sürede gerçeleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 160 ºC-180ºC arasında olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon bitiminde izomerizasyon ürünündeki toplam KLA yüzdesi %91,2 olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, aspir yağındaki linoleik asit %96,9 oranında KLA'ya dönüşebilmiştir [107].

Bu çalışmada ise mısır yağ asitlerinden KLA içeriği zengin ürün elde etmek amacıyla alkali izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda KOH katalizör olarak kullanılmıştır. Linoleik asidin KLA'ya dönüşümüne sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının etkileri incelenmiş ve alkali izomerizasyon reaksiyonunun optimum koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum reaksiyon koşullarında elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA içeriğinin zenginleştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Mısır yağı izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile zenginleştirilmesinde en uygun koşullar belirlenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada kullanılan Bizim Yağ markalı mısırözü yağı piyasadan temin edilmiştir. Alkali izomerizasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan KOH ve üre fraksiyonlama yönteminde kullanılan üre, Riedel (Seelze, Almanya) firmasının ürünleridir. Analizlerde kullanılan diğer tüm çözücü ve kimyasallar Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadır.

3.2 Çalışma Yöntemi

3.2.1 Kullanılan hammadde ve reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşiminin belirlenmesi

Çalışmada kullanılan yağın ve reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimleri kapiler gaz kromatografisi (GC) ile saptanmıştır. Bu amaçla önce yağların metil esterleri hazırlanmış ve Hewlett-Packard 5890 Seri II (Hewlett-Packard, Waldron, Almanya) gaz kromatografi cihazına beslenmiştir. Kromatogramlarda elde edilen piklerin tanımlanmasında, 16:0, 16:1, 18:0, 18:1, 18:2, 20:0 ve 20:1 yağ asitlerinden ibaret standart yağ asitlerinin metil esterleri karışımı (Sigma-Aldrich) ile standard KLA metil esterleri karışımı (Arkansas Üniversitesi, Gıda Bilimleri Bölümü, Amerika)'nın aynı cihaz ve koşullarda yapılan analizlerinden elde edilmiş kromatogramlar kullanılmıştır. Uygulanan kromatografik analiz koşulları Çizelge 3.1'de verilmiştir

Çizelge 3.1 : Gaz kromatografik analiz koşulları

Dedektör Tipi	FID(1)
Dedektör sıcaklığı (^oC)	280
Injeksiyon sıcaklığı (^oC)	250
Gaz hızları (mL/dak)	
Azot	1,6
Hidrojen	33
Hava	460
Dağıtma oranı	88:1
Fırın sıcaklığı	150 ^oC (5 dak)
	150-275 ^oC (5 ^oC/dak)
	275 ^oC (10 dak)
Kolon tipi	Kapiler kolon
	TRB-5 ht(2)

(1) Alev iyonizasyon dedektörü
(2) 30m × 0,25mm, 0,1µm film kalınlığında %5 difenil ve %95 dimetil polisiloksan

3.2.2 Mısır yağından serbest yağ asitlerinin eldesi

Mısır yağından serbest yağ asitlerinin eldesinde, 250 mL'lik cam balona 9 g yağ ve 90 mL 1N etanollü KOH çözeltisi konulmuş ve karışım geri soğutucu altında 1 saat sabunlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Süre sonunda reaksiyon karışımına 90 mL su ilave edilmiştir. Reaksiyon ortamından sabunlaşmayan maddelerin uzaklaştırılması için, karışım ayırma hunisinde 2 kez 90 mL hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Sabunlaşmayan maddeler hekzan fazında çözünmüş ve yağ asitleri potasyum sabunları ise sulu fazda kalmıştır. Sabunlaşan maddeleri içeren sulu faza 33,75 mL 3N HCl ilave edilmiş ve yağ asitlerinin serbest hale geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu karışım iki kez 100 mL hekzan ile çalkalanarak yağ asitlerinin ekstraksiyonu sağlanmıştır. Yağ asitlerini içeren hekzan fazı daha sonra 2 kez 100 mL su ile yıkanmış, sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda hekzanın uçurulması sağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen yağ asitleri BF_3 ile metil esterlerine dönüştürülmüştür. Elde edilen metil esterlerinin yağ asidi bileşimleri kapiler gaz kromatografisinde Bölüm 3.2.1'de açıklanan analiz koşullarında belirlenmiştir.

3.2.3 Mısır yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu

Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonu 250 mL'lik iki boyunlu bir balonda Chin ve arkadaşlarının uyguladığı yönteme göre yürütülmüştür [108]. Balona 1,6 g mısır yağ asidi (MYA), 10 mL etilen glikol ve katalizör konsantrasyonu istenilen değerde olacak şekilde KOH ilave edildikten sonra, balonun ağızlarına geri soğutucu ve termometre yerleştirilmiş ve balon gliserin banyosuna konulmuştur. Balon içeriğinin karıştırılması ve gliserin banyosununun sıcaklığının ± 2°C hassasiyetle ayarlanması termal çift içeren manyetik karıştırıcı (Yellow Line MSC Basic, Almanya) ile sağlanmıştır. Alkali izomerizasyon reaksiyonları farklı sıcaklıklarda ve farklı katalizör konsantrasyonlarında belirlenen sürelerde gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Alkali izomerizasyon ürünlerinin analizi

Reaksiyon süresi tamamlandığında balon gliserin banyosundan çıkartılmış ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğuması beklenmiştir. Balona 20 mL metanol, 40 mL 3N HCl eklenmiş ve karışım iyice çalkalanmıştır. Bu karışım bir ayırma hunisine aktarılmış ve 3 kez 20 mL hekzan ile çalkalanarak serbest hale geçen yağ asitlerinin hekzan fazına geçmesi sağlanmıştır. Hekzan fazı safsızlıkları gidermek için üç kez 15 mL %30'luk metanol-su çözeltisi, ardından 3 kez 15 mL distile su ile yıkanmış ve susuz sodyum sülfat ile kurutulmuştur. Hekzan fazı daha sonra balona alınmış ve döner buharlaştırıcıda hekzanın tamamen uçurulması sağlanmıştır. Elde edilen yağ asitleri karışımı çalışmada "izomerizasyon ürünü" olarak adlandırılmıştır.

İzomerizasyon ürünleri BF_3 ile metil esterleri haline dönüştürülmüş ve yağ asitleri bileşimleri gaz kromatografisi ile Bölüm 3.2.1'de açıklanan analiz koşullarında belirlenmiştir. Gaz kromatogramlarının değerlendirilmesi ile alkali izomerizasyon sonucu ürünlerin KLA içerikleri saptanmıştır.

3.2.5 Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürünlerinin konjuge linoleik asitçe zenginleştirilmesi

Mısır yağ asitlerinden optimum koşullarda elde edilen izomerizasyon ürününü KLA'ca zenginleştirmek için üre fraksiyonlama yöntemi uygulanmış ve Wanasundura ve Shahidi'nin çalışma prosedürüne göre çalışılmıştır [109]. Bu yönteme göre, 400 mL'lik behere 4 g izomerizasyon ürünü ve %96'lık etanolde

çözülmüş üre çözeltisi konulduktan sonra, karışım 60 ºC da tamamen berrak çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Deneylerde, yağ asidi:üre (ağırlık/ağırlık) oranı 1:1,5-1:3,5 ve üre:etanol (ağırlık/hacim) oranı ise 1:5-1:8 arasında değiştirilmiştir. Berrak çözelti elde edildikten sonra, karışımın oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve buzdolabında +4 ºC da 2 saat bekletilmiştir. Süre bitiminde, beher muhteviyatı nuçe erlenine aktarılmış ve vakum uygulanarak derhal süzülmüştür. Filtrata hacmi kadar sıcak su (60 ºC) eklendikten sonra 6N HCl ile pH 2 olana kadar asitlendirilmiştir. Filtrata daha sonra eşit hacimde hekzan ve 10 mL doymuş tuz çözeltisi ilave edilmiş, 1 saat karıştırıldıktan sonra karışım bir ayırma hunisine aktarılmıştır. Üre ile kompleks oluşturmayan yağ asitlerini içeren hekzan fazı, üreli sulu fazdan ayrılmıştır. Hekzan fazı üre kalmayana kadar birkaç kez su ile yıkanmış ve susuz sodyum sülfat ile kurutulmuştur. Hekzan fazı daha sonra darası belli balona alınmış ve döner buharlaştırıcıda hekzanın tamamen uçurulması sağlanmıştır. Balonda kalan bakiye daha sonra tartılmıştır. Üre ile kompleks yapmayan yağ asitlerini içeren bu fraksiyon çalışmada "Ekstrat" olarak adlandırılmıştır.

Nüçe başlığında kalan kristaller ise içerisinde 100 mL sıcak su (60 ºC) bulunan behere aktarıldıktan sonra, çözelti 6N HCl ile pH 2 olana kadar asitlendirilmiştir. Sıcak asitli ortamda üre-yağ asitleri kompleksinin tamamiyle bozundurulması ve yağ asitlerinin açığa çıkması için karışım yarım saat karıştırılmıştır. Açığa çıkan bu yağ asitleri çözeltiden ekstrat yağ asitlerinin eldesinde açıklanan işlemler uygulanarak geri kazanılmıştır. Üre ile kompleks yapan yağ asitlerini içeren bu fraksiyon çalışmada "Rafinat" olarak adlandırılmıştır.

Ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimleri gaz kromatografisi ile Bölüm 3.2.1' de açıklanan yönteme göre belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızın giriş bölümünde açıklandığı üzere KLA'nın insan sağlığı üzerinde çok olumlu etkileri bulunmaktadır. Bu çalışmada mısır yağı yağ asitlerinden KLA içeriği zengin ürün elde edilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla mısır yağ asitleri önce alkali izomerizasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş, linoleik asidin KLA'ya dönüşümüne sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının etkileri incelenmiş ve optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum reaksiyon koşullarında elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemi ile KLA'ca zenginleştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Aşağıdaki bölümlerde yürütülen bu çalışmalara ait veriler ve sonuçlar açıklanmıştır.

4.1 Mısır Yağı Yağ Asitlerinin Bileşimi

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

Çizelge 4.1: Mısır yağı yağ asitleri bileşimi

Yağ asidi	Bileşim (%)
16:1	0,2
16:0	10,8
18:2	64,6
18:1	21,6
18:0	2,1
20:1	0,2
20:0	0,3
KLA	**0**

Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi mısır yağı yağ asitleri yüksek oranda linoleik asit (% 64,6) ve oleik asit (% 21,6) içermektedir.

4.2 Mısır Yağ Asitlerinin Alkali İzomerizasyonunda Optimum Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi

Mısır yağı yağ asitlerinden alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA içeren ürünler elde edilmesinde, reaksiyon parametrelerinin (sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının) KLA oluşumuna olan etkileri ayrı ayrı incelenmiş ve aşağıda açıklanan optimum koşullar belirlenmiştir.

4.2.1 Alkali izomerizasyon reaksiyonunda optimum sıcaklık ve zamanın belirlenmesi

Mısır yağ asitlerinden izomerizasyon ile KLA içeren ürünler eldesinde, optimum sıcaklık ve reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla, reaksiyonlar 100, 120, 140 ve 160 ºC da dört farklı sürede (2, 4, 6 ve 8 saat) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda katalizör olarak KOH kullanılmış ve konsantrasyonu 5M olarak sabit tutulmuştur.

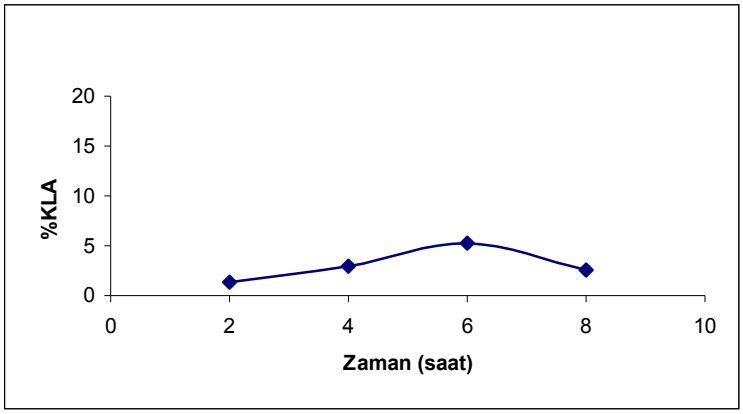
İlk izomerizasyon reaksiyonları 100 ºC'da yürütülmüştür. Reaksiyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimleri belirlenmiş ve ürün bileşimlerinin zamana göre değişimi Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi (Sıcaklık,100 ºC; KOH konsantrasyonu, 5M)

Yağ asidi	**Bileşim (%)**				
	Orijinal	**2 saat**	**4 saat**	**6 saat**	**8 saat**
16:0	10,8	10,5	10,8	10,5	10,6
18:2	64,6	65,4	64,0	61,7	63,2
18:1	21,6	19,5	1,9	19,4	20,8
18:0	2,1	2,3	0,2	2,2	2,1
20:1	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3
20:0	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
KLA Toplam	**-**	**1,3**	**3,0**	**5,2**	**2,5**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	-	0,6	1,5	2,6	1,2
KLA-2 (10*t*,12*c*)	-	0,5	1,2	2,4	1,0
KLA-3 (8*t*,10*c*)	-	0,1	0,1	0,1	0,1
KLA-4 (11*c*,13*t*)	-	0,1	0,2	0,1	0,2

Çizelge 4.1' de görüldüğü üzere, mısır yağ asitlerinin alkali izomerizasyon reaksiyonu sonucu ürünlerde 4 adet KLA izomerinin oluştuğu gözlenmiştir. Toplam KLA miktarı 2 saat sonunda %1,3 iken sürenin 6 saate çıkarılması ile % 3,0 değerine yükselmiştir. Reaksiyon süresinin daha fazla artışı ise üründeki KLA miktarının düşmesine neden olmuştur. Genel olarak 100 °C da oldukça düşük miktarlarda KLA oluşmuştur.

100º C'da gerçekleştirilen mısır yağ asitlerinin alkali izomerizasyonundan elde edilmiş ürünlerin KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişimini daha açık bir şekilde görebilmek için, Çizelge 4.1'deki değerler kullanılarak Şekil 4.1 oluşturulmuştur.



Şekil 4.1: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişimi (Sıcaklık,100 ºC; KOH,5M)

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi 100 ºC sıcaklıkta reaksiyon süresinin artışı ile ürün KLA içeriğinde önce bir miktar artış daha sonra düşüş olduğu görülmektedir.

KLA oluşumunu arttırmak için sıcaklık 120 ºC'da yükseltilmiş ve aynı koşullarda reaksiyonlar yürütülmüştür. Çizelge 4.2' de 120 ºC'da elde edilen ürün yağ asitleri bileşimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi verilmiştir.

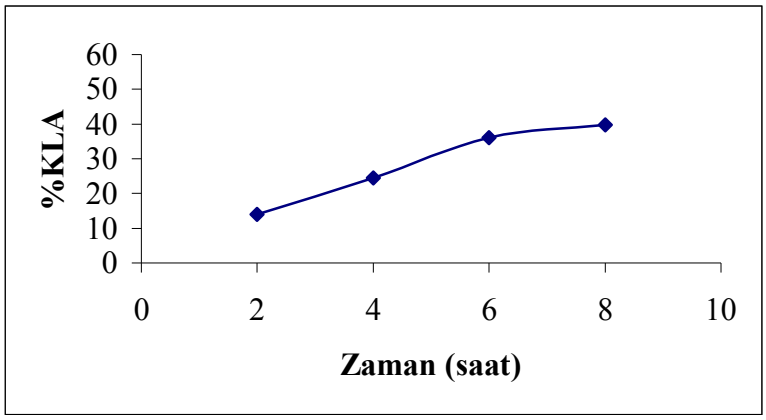
Çizelge 4.3: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi (Sıcaklık, 120 ºC; KOH konsantrasyonu, 5M)

Yağ asidi	**Bileşim (%)**				
	Orijinal	**2 saat**	**4 saat**	**6 saat**	**8 saat**
16:0	10,8	8,2	10,3	12,8	13,2
18:2	64,6	39,7	39,3	15,0	13,8
18:1	21,6	35,6	18,8	31,0	29,9
18:0	2,1	1,7	6,3	3,7	2,9
20:1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,3
20:0	0,3	0,3	0,4	0,7	-
KLA Toplam	**-**	**14,0**	**24,4**	**36,1**	**39,9**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	-	6,8	11,6	14,8	19,4
KLA-2 (10*t*,12*c*)	-	6,7	12,0	20,4	19,4
KLA-3 (8*t*,10*c*)	-	0,3	0,5	0,5	0,6
KLA-4 (11*c*,13*t*)	-	0,2	0,3	0,4	0,5

Çizelge 4.2' de görüldüğü üzere, 120 °C da gerçekleştirilen alkali izomerizasyon reaksiyonları sonucunda mısır yağ asitlerindeki LA' nın KLA' ya dönüşümünde yüksek bir artış görülmektedir. 2 saat içinde ürünün KLA içeriği %14,0 iken sürenin 8 saate çıkarılmasıyla % 40 KLA içeren ürün elde edilebilmiştir. Sıcaklığın 10 °C yükseltilmesi izomerizasyon reaksiyonunu çok etkilemiştir. 6 saatlik reaksiyon sonunda 100°C da üründe %5 KLA bulunurken 120 °C da KLA miktarı 7 kat artarak % 36 değerine erişmiştir. Çizelge 4.2'deki ürün yağ asitleri bileşimleri KLA izomerlerince değerlendirilmeye alındığında ise, ürünlerin KLA-1 ve KLA-2 izomerlerince zengin olduğu ve bu iki izomerin pratik olarak eşit oranlarda oluştuğu anlaşılmaktadır.

Reaksiyon süresinin bu sıcaklıkta KLA oluşumuna olan etkisini daha net yorumluyabilmek için Çizelge 4.2'deki değerler kullanılarak Şekil 4.2 oluşturulmuştur.

.



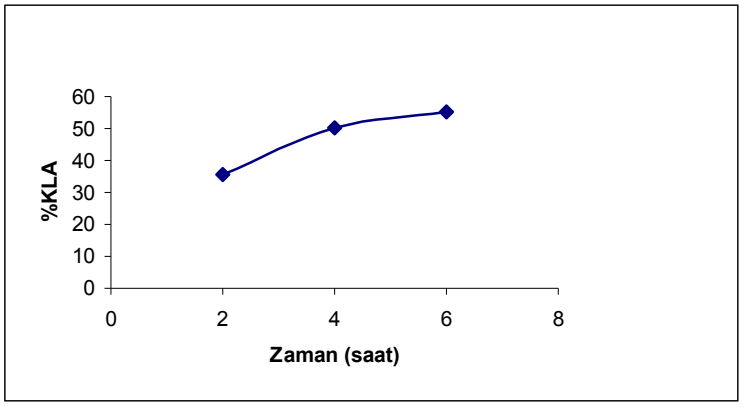
Şekil 4.2: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişimi (Sıcaklık,120 ºC; KOH,5M)

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi, ilk 6 saat içerisinde reaksiyon sonucu oluşan KLA miktarında hızlı bir artış bulunmaktadır. Sürenin 6 saatten 8 saate uzatılmasının çok büyük bir etkisi olmamıştır. Ürünün KLA içeriği %36'dan %40'a yükselmiştir. Eğrinin gidişinden sürenin 8 saatten 10 saate çıkarılmasının KLA oluşumuna pratik olarak etkisi olmayacağı söylenebilir. Bu gözlemlerimizden dolayı çalışmamızın devamında yürüteceğimiz deneylerde süre 6 saat olarak sınırlandırılmıştır.

Ürün bileşimine sıcaklığın etkisinin incelendiği bu bölümde üçüncü seri deneylerimiz 140º C'da, aynı KOH katalizörlüğünde, 2 saat, 4 saat ve 6 saat yürütülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen izomerizasyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimleri Çizelge 4.3' de ve ürün KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişim eğrisi Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi (Sıcaklık, 140 ºC; KOH konsantrasyonu, 5M)

Yağ asidi	Bileşim (%)			
	Orijinal	**2 saat**	**4 saat**	**6 saat**
16:0	10,8	10,7	10,9	10,9
18:2	64,6	28,4	9,7	3,7
18:1	21,6	22,7	26,0	26,5
18:0	2,1	2,2	2,5	1,9
20:1	0,2	0,3	0,3	0,3
20:0	0,3	0,4	0,4	0,4
KLA Toplam	**-**	**35,1**	**50,1**	**55,6**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	-	17,1	26,0	37,1
KLA-2 (10*t*,12*c*)	-	16,4	22,3	16,1
KLA-3 (8*t*,10*c*)	-	0,7	1,0	1,3
KLA-4 (11*c*,13*t*)	-	0,9	0,8	1,1



Şekil 4.3: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişimi (Sıcaklık,140 ºC; KOH,5M)

Çizelge 4.3'den açık olarak görüldüğü üzere, 140 ºC'da linoleik asitten KLA oluşumunda 2 saatte dahi önemli artış söz konusudur. 120 ºC'da üründe %14 KLA bulunurken sıcaklık 140 ºC olduğunda % 35 KLA içeren ürün elde edilebilmiştir. LA'nın KLA'ya dönüşüm oranı 4 saatlik reaksiyon süresi sonunda oranı %78 iken, 6 saatlik süre bitiminde bu değer %86 olmuştur. Şekil 4.2' deki ürün KLA

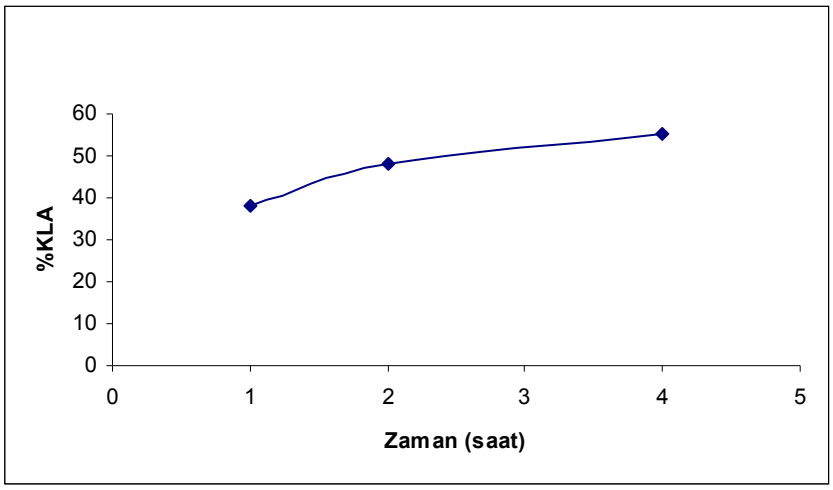
içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişim eğrisinden, 6 saat sonrasında KLA değişiminin asimtotik hale geldiği gözlenmektedir.

Mısır yağ asitlerinin KOH varlığındaki izomerizasyon reaksiyonunda son olarak 160 ºC'da bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Gliserin banyosunda 160º C'da çalışılma esnasında süre uzadıkça koku problemi ortaya çıkmış ve sıcaklık kontrolünde sıkıntı yaşanmıştır. Bu nedenlerden dolayı reaksiyon 6 saat yürütülememiştir. İzomerizasyon reaksiyonları 160 ºC'da 1 saat, 2 saat ve 4 saat devam ettirilmiş olup elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimleri Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.5: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi (Sıcaklık, 160 ºC; KOH konsantrasyonu, 5M)

Yağ asidi	**Bileşim (%)**			
	Orijinal	**1 saat**	**2 saat**	**4 saat**
16:0	10,8	10,6	10,7	10,8
18:2	64,6	29,3	11,8	3,7
18:1	21,6	19,1	26,0	27,0
18:0	2,1	2,2	2,1	2,3
20:1	0,2	0,3	0,3	0,3
20:0	0,3	0,4	0,4	0,4
KLA Toplam	**-**	**38,0**	**48,0**	**55,4**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	-	20,0	25,5	27,5
KLA-2 (10*t*,12*c*)	-	16,5	20,8	25,0
KLA-3 (8*t*,10*c*)	-	0,9	1,1	1,3
KLA-4 (11*c*,13*t*)	-	0,5	1,0	1,6

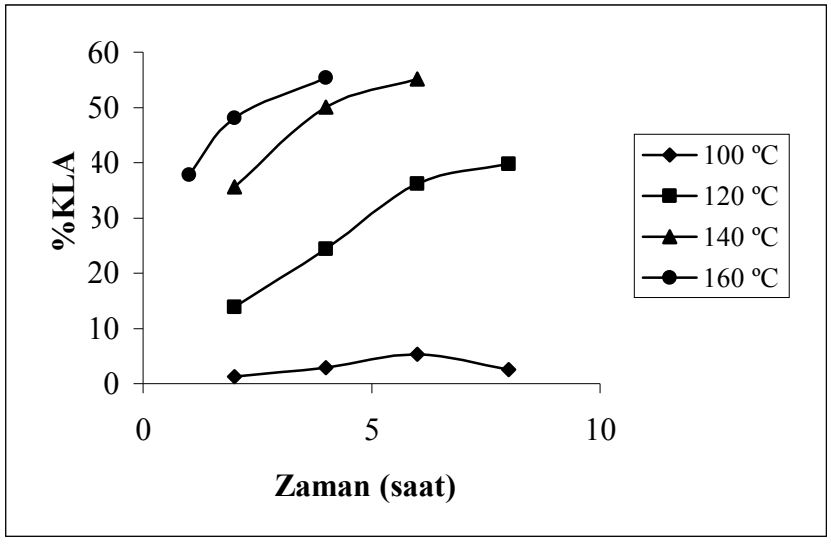
Çizelge 4.3 ve 4.4' deki verilerden, alkali izomerizasyon reaksiyonları sonucunda mısır yağ asitlerinden 140 ºC ve 160 ºC'da 2 saatte oluşan KLA miktarları karşılaştırıldığında ürünlerdeki KLA miktarının %35'den %48'e çıktığı görülmektedir. Önemli bir artışdır. Ancak 4 saatteki veriler kıyaslandığında KLA artışında sadece %5 lik bir fark bulunmaktadır. Yine KLA esas olarak iki izomer karışımıdır ve pratik olarak bu izomerler eşit olarak üretilmektedir.



Şekil 4.4: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin reaksiyon süresi ile değişimi (Sıcaklık,160 ºC; KOH, 5M)

Şekil 4.4' de 160º C'da yürütülmüş izomerizasyon reaksiyonlarından elde edilmiş ürünlerin KLA içeriklerinin zaman ile değişimi görülmektedir. KLA miktarında 2 saatten sonra önemli artışlar gözlenmemektedir.

İzomerizasyon reaksiyonunun optimum sıcaklık ve zaman değerlerinin belirlenmesine yardımcı olması açısından 100, 120, 140 ve 160 °C larda yürütülmüş deneylere ait ürün KLA içeriklerinin zamanla değişim eğrileri Şekil 4.5 de bir araya getirilmiştir.



Şekil 4.5: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak reaksiyon süresi ile değişimi (KOH konsantrasyonu, 5M)

Şekil 4.5 incelendiğinde, 100 °C da çok az KLA oluştuğu, sıcaklığın 140 °C a yükseltilmesi ile izomerizasyon reaksiyonunun önemli derecede hızlandığı ve bu sıcaklıkta LA'nın KLA'ya dönüşümünün %90 gibi yüksek değerlere eriştiği anlaşılmaktadır. Sıcaklığın 140 °C'dan 160 °C'a çıkarılması ile ürün KLA içeriğinde pratik olarak artış elde edilememiştir. Sadece daha kısa zamanda 140 °C da elde edilen KLA içeriklerine sahip ürünler elde edilebilmiştir.

Bu çalışmamızda, mısır yağı yağ asitlerinin alkali ortamda izomerizasyonu ile mümkün olduğu kadar yüksek KLA içerikli ürünleri mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta ve makul bir sürede elde etmek amaçlanmıştır. Bu amacımıza uygun olarak optimum sıcaklık ve süre değerleri sırasiyle 140 °C ve 4 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda üretilen izomerizasyon ürününün KLA içeriği %50,1 dir.

4.2.2 Alkali izomerizasyon reaksiyonunda optimum katalizör miktarının belirlenmesi

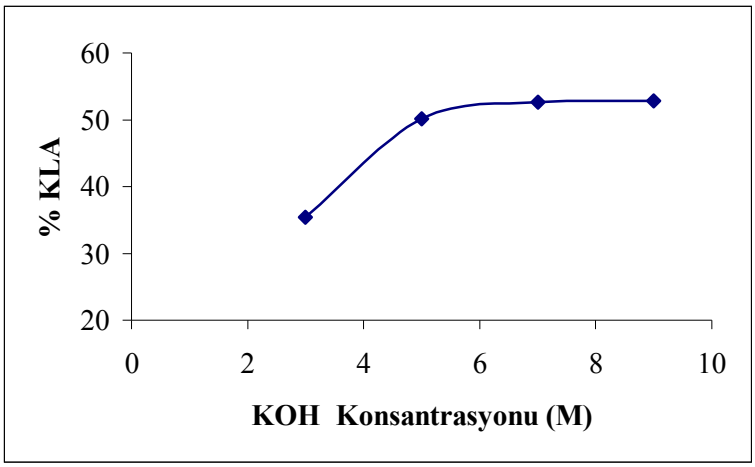
Mısır yağı yağ asitlerinin izomerizasyonunun incelendiği ve optimum reaksiyon koşullarının belirleneceği çalışmamızın bu son bölümünde, optimum sıcaklık ve zaman değerleri kullanılarak katalizör konsantrasyonunun izomerizasyon reaksiyonunun yürüyüşü ve ürün bileşimi üzerine olan etkisi incelenmeye alınmıştır. KOH konsantrasyonu 3M-9M arasında değiştirilmiştir. Reaksiyon balonuna 1,6 gram yağ asitleri ve 10 mL etilen glikol konulduktan sonra, balona istenilen konsantrasyon sağlanacak şekilde katı KOH ilave edilmiştir. Reaksiyonlar 140º C'da 4 saat yürütülmüştür. Elde edilen izomerizasyon ürünlerinin yağ asitleri bileşimleri saptanmış ve topluca Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.6: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimlerinin katalizör konsantrasyonu ile değişimi (Sıcaklık, 140 ºC; Zaman, 4 saat)

Yağ asidi	Bileşim (%)			
	3M	**5M**	**7M**	**9M**
16:0	10,9	10,9	10,9	10,7
18:2	21,8	9,7	4,0	4,0
18:1	28,8	26,0	29,6	29,5
18:0	2,3	2,5	2,3	2,2
20:1	0,3	0,3	0,3	0,3
20:0	0,4	0,4	0,4	0,4
KLA Toplam	**35,4**	**50,1**	**52,5**	**52,8**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	17,0	26,0	28,3	28,6
KLA-2 (10*t*,12*c*)	17,2	22,3	22,2	22,0
KLA-3 (8*t*,10*c*)	0,7	1,0	1,1	1,1
KLA-4 (11*c*,13*t*)	0,5	0,8	0,9	1,1

Çizelge 4.5' de görüldüğü üzere, izomerizasyon reaksiyonlarına ortamdaki katalizör miktarının etkisi vardır. Özellikle KOH konsantrasyonunun 3M'dan 5M'a yükseltilmesi ürün yağ asitleri bileşimini çok değiştirmiştir. Linoleik asit miktarı % 22'den % 4'e düşmüş, buna karşılık KLA izomerlerinin miktarı %35'den %50'ye ulaşmıştır. KOH konsantrasyonunun 7M'a çıkarılması ürün bileşiminde çok az değişikliğe sebep olmuştur. Katalizör konsantrasyonunun 7M'dan 9M'a çıkarılması ise bileşimi pratik olarak değiştirmemiştir. KLA izomerlerinin dağılımı açısından ise KOH konsantrasyonunun bir miktar etkisi gözlenmektedir. Konsantrasyon arttıkça KLA-1 izomeri KLA-2 izomerine göre biraz daha fazla oluşmaktadır.

Bu seri izomerizasyon reaksiyonunda elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin katalizör konsantrasyonuna göre değişimi ise Şekil 4.5 görülmektedir.



Şekil 4.6: Mısır yağı yağ asitlerinin alkali izomerizasyonunda, elde edilen ürünlerin KLA içeriklerinin katalizör konsantrasyonu ile değişimi (Sıcaklık,140 ºC; Reaksiyon Süresi, 4 saat)

Şekil 4.6' de görülen izomerizasyon ürünlerinin KLA içeriklerinin KOH konsantrasyonu ile değişim eğrisinden, optimum KOH konsantrasyonunun 5M olarak seçilmesinin uygun olacağı bir kez daha gözlenmiştir.

4.2.3 Üre fraksiyonlama yöntemi ile izomerizasyon ürününün konjuge linoleik asitçe zenginleştirilmesi

Mısır yağ asitlerinden optimum reaksiyon koşullarında (sıcaklık, zaman ve katalizör miktarında) yürütülen izomerizasyon reaksiyonundan elde edilen ürünün KLA içeriğinin arttırılması için üre fraksiyonlama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin esası, ürenin öncelikli olarak doymuş ve tekli doymamış yağ asitleri ile kristal katılım ürünleri oluşturmasıdır [110]. Elde ettiğimiz izomerizasyon ürününün bileşiminde %13,4 doymuş (palmitik ve stearik asit) ve %26,0 tekli doymamış (oleik asit) yağ asidi bulunmaktadır. Bu asitlerin üre ile katılım ürünü oluşturması sonucu, izomerizasyon ürününde KLA zenginleşmesi gerçekleşebilecektir.

Üre fraksiyonlama yönteminde proses parametreleri yağ asitleri:üre oranı (ağırlık/ağırlık), üre:etanol oranı (ağırlık/hacim), zaman ve sıcaklıktır. Literatür verilerine göre, genel olarak çoklu doymamış yağ asitlerinin zenginleştirilmesi üzerine sıcaklık ve zamanın etkisi diğer parametrelere kıyasla oldukça azdır. Bu genellemeden hareketle, üre fraksiyonlama deneylerimizde sıcaklık +4 °C'da sabit tutulmuş ve süre olarak 2 saat kristallenme yapılmıştır.

Üre fraksiyonlama deneylerimiz için önce, mısır yağ asitlerinden optimum koşullarda, 50 gram civarı, izomerizasyon ürünü elde edilmiştir. Elde edilen bu üründeki KLA içeriğini arttırmak amacıyla, ilk aşamada en uygun üre:etanol oranını belirlemek için bir seri üre fraksiyonlama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, yağ asitleri:üre (ağırlık/ağırlık) oranı 1:2,5 olarak seçilmiş ve üre:etanol (ağırlık/hacim) oranları 1:5, 1:6, 1:7 ve 1:8 olacak şekilde değiştirilmiştir. Reaksiyonlar +4 ºC sıcaklıkta 2 saat yurütülmüştür. Süre sonunda elde edilen ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimleri belirlenmiştir. İzomerizasyon ürününden elde edilen ekstrat ve rafinatlara ait bileşim değerleri Çizelge 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen ekstratların yağ asitleri bileşimlerinin üre:etanol oranı ile değişimi (Sıcaklık, 4 ºC; yağ asitleri:üre oranı, 1:2,5; reaksiyon süresi, 2 saat)

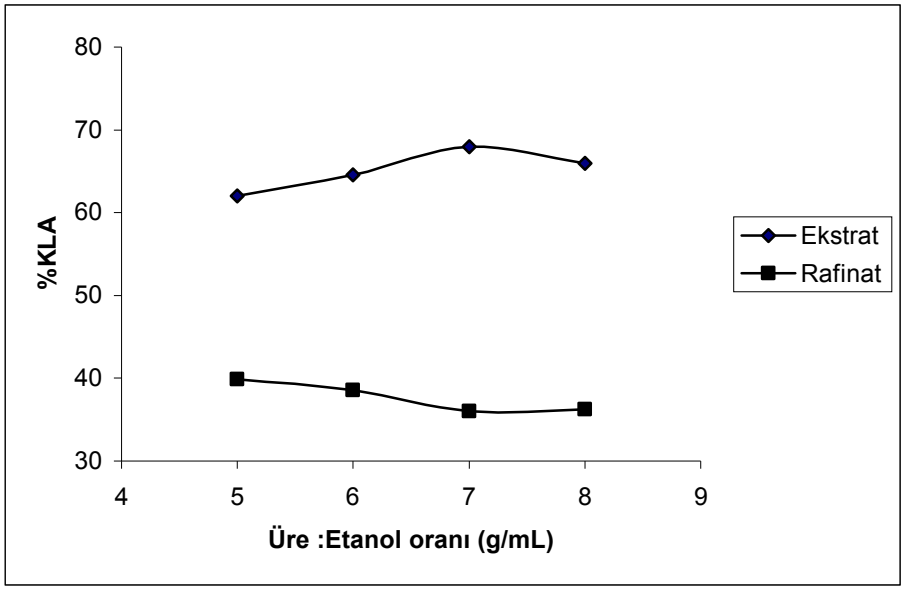
Yağ asidi	**Bileşim (%)**			
	Üre:Etanol 1:5 (g/mL)	**Üre:Etanol 1:6 (g/mL)**	**Üre:Etanol 1:7 (g/mL)**	**Üre:Etanol 1:8 (g/mL)**
16:0	0,9	0,4	0,9	0,2
18:2	30,8	30,9	20,7	29,3
18:1	5,2	3,4	9,5	4,2
18:0	0,4	0,4	0,9	0,3
KLA Toplam	**62,6**	**64,7**	**68,0**	**66,0**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	34,0	38,2	29,8	39,7
KLA-2 (10*t*,12*c*)	26,3	24,5	36,6	23,8
KLA-3 (8*t*,10*c*)	0,6	0,4	0,4	0,4
KLA-4 (11*c*,13*t*)	1,7	1,6	1,1	2,0

Çizelge 4.8: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen rafinatların yağ asitleri bileşimlerinin üre:etanol oranı ile değişimi (Sıcaklık, 4 ºC; yağ asitleri:üre oranı, 1:2,5; reaksiyon süresi, 2 saat)

Yağ asidi	**Bileşim (%)**			
	Üre:Etanol 1:5 (g/mL)	**Üre:Etanol 1:6 (g/mL)**	**Üre:Etanol 1:7 (g/mL)**	**Üre:Etanol 1:8 (g/mL)**
16:0	13,7	13,6	16,0	15,1
18:2	5,1	5,1	5,3	5,3
18:1	37,4	37,7	38,3	38,5
18:0	2,8	2,8	3,3	3,0
20:1	0,4	0,4	0,4	0,4
20:0	0,5	0,5	0,6	0,6
KLA Toplam	**39,9**	**39,6**	**36,0**	**36,8**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	22,9	24,2	20,5	22,5
KLA-2 (10*t*,12*c*)	12,9	12,5	13,2	11,5
KLA-3 (8*t*,10*c*)	1,3	1,3	1,3	1,2
KLA-4 (11*c*,13*t*)	2,8	1,6	1,0	1,6

Çizelge 4.7'dan gözlendiği üzere, üre ile fraksiyonlama deneylerinin sonuçlarına göre üre:etanol oranı 1:5'den 1:7'e çıkması ile ekstratın KLA içeriği %63'den %68'e yükselmiştir. Etanol miktarının daha fazla arttırılması ekstrat KLA yüzdesinde bir miktar düşüşe sebep olmuştur. Orijinal izomerizasyon ürününün %50 KLA içerdiği göz önüne alınırsa, bu yöntemin uygulanması ile üre:etanol oranının 1:5-1:8 arasında değiştirildiği deney koşullarında, elde edilen ekstratlar %60'in üstünde KLA içermektedir. En yüksek KLA içerikli (%68) ekstrat 1:7 üre:etanol oranı çalışma koşulunda üretilmiştir.

Rafinatların yağ asitleri bileşimlerini gösteren Çizelge 4.8'den, rafinatların %36-40 arasında KLA içerdiği anlaşılmaktadır. Etanol miktarı arttıkça kaybedilen KLA miktarı bir miktar azalmaktadır. En az kayıp üre:etanol oranının 1:7 olduğu deneyde elde edilen rafinatttadır.



Şekil 4.7: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen ekstrat ve rafinatların yağ asitleri bileşimlerinin üre:etanol oranı ile değişimi (T= 4^{o} C; yağ asitleri:üre (ağ./ağ.) oranı, 1:2,5; reaksiyon süresi 2 saat)

Şekil 4.7'da ekstrat ve rafinat ürünlerinin KLA içeriklerinin üre:etanol oranı ile değişimi gösterilmektedir. Reaksiyon ortamında bulunan etanol miktarının artışı belli bir değerden sonra ekstratlardaki KLA yüzdesinin düşmesine sebep olmaktadır. Üre:etanol oranının 1:7 olması sınır bir değer olarak görülmektedir. Sonuç olarak üre:etanol oranının 1:7 olduğu çalışma koşullarında daha az kayıpla yüksek KLA içerikli bir ürün elde edilmiştir.

Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününün KLA'ca zenginleştirilmesinde uygun yağ asitleri:üre (ağırlık/ağırlık) oranının belirlenmesi amacıyla ikinci seri üre fraksiyonlama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, üre:etanol (ağırlık/hacim) oranı 1:7 olarak sabit tutulmuş ve yağ asitleri:üre (ağırlık/ağırlık) oranları 1:2, 1:2,5, 1:3 ve 1:3,5 olacak şekilde değiştirilmiştir. Reaksiyonlar +4 ºC sıcaklıkta 2 saat yurütülmüştür. Süre sonunda izomerizasyon ürününden elde edilen ekstrat ve rafinat fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimleri Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

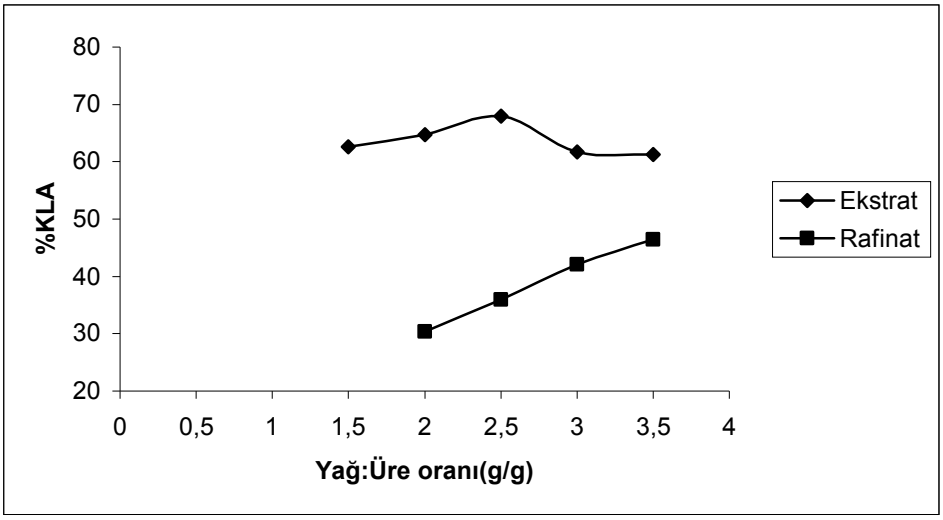
Çizelge 4.9: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen ekstratların yağ asitleri bileşimlerinin yağ asitleri:üre oranı ile değişimi (Sıcaklık, 4 ºC; üre:etanol oranı, 1:7; zaman, 2 saat)

Yağ asidi	**Bileşim (%)**			
	Yağ A:Üre 1:2 (g/g)	**Yağ A:Üre 1:2,5 (g/g)**	**Yağ A:Üre 1:3 (g/g)**	**Yağ A:Üre 1:3,5 (g/g)**
16:0	0,3	0,9	0,4	0,9
18:2	27,5	20,7	32,9	31,9
18:1	7,1	9,5	4,8	4,9
18:0	0,3	0,9	0,6	1,0
KLA Toplam	**64,7**	**68,0**	**61,6**	**61,3**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	38,5	29,8	32,0	25,8
KLA-2 (10*t*,12*c*)	23,2	36,6	28,3	34,3
KLA-3 (8*t*,10*c*)	0,7	0,4	0,3	0,3
KLA-4 (11*c*,13*t*)	2,3	1,1	1,0	0,9

Çizelge 4.10: Üre fraksiyonlama yöntemine göre izomerizasyon ürününden elde edilen rafinatların yağ asitleri bileşimlerinin üre:etanol oranı ile değişimi (Sıcaklık, 4 ºC; üre:etanol oranı, 1:7; zaman, 2 saat)

Yağ asidi	**Bileşim (%)**			
	Yağ A:Üre 1:2 (g/g)	**Yağ A:Üre 1:2,5 (g/g)**	**Yağ A:Üre 1:3 (g/g)**	**Yağ A:Üre 1:3,5 (g/g)**
16:0	17,6	16,0	12,7	11,8
18:2	5,6	5,3	5,0	4,6
18:1	40,9	38,3	36,4	33,9
18:0	3,6	3,3	2,6	2,5
20:1	0,8	0,4	0,3	0,3
20:0	0,9	0,6	0,5	0,4
KLA Toplam	**30,5**	**36,0**	**42,4**	**46,4**
KLA-1 (9*c*,11*t*)	12,9	20,5	26,3	25,8
KLA-2 (10*t*,12*c*)	8,8	13,2	13,4	18,6
KLA-3 (8*t*,10*c*)	1,6	1,3	1,2	1,1
KLA-4 (11*c*,13*t*)	7,2	1,0	1,5	0,9

Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi üre miktarının artışı ile üre ile kompleks yapan yağ asitlerinin miktarları da artmıştır. Başlangıçta daha fazla doymuş ve tekli doymamış yağ asitlerinin üre katılım kristalleri halinde çözelti ortamından ayrılması sonucu geriye kalan çözeltinin KLA içeriği artmıştır. Ancak yağ asitleri:üre oranının 1:2,5'un üzerindeki değerlerde çalışıldığında, ortamdaki üre fazlalığının daha fazla KLA izomerlerinin üre ile kompleks yapmasına olanak sağlamaktadır. Dolayısiyle ekstratların KLA içerikleri düşmektedir. Üre fazlalığında KLA-üre katılım ürünlerinin daha fazla oluştuğu zaten Çizelge 4.10'da verilen rafinat fazlarının bileşimlerinden de görülmektedir. Yağ asitleri:üre oranının 1:2,5 den 1:3,5'a çıkarılması ile rafinatların KLA içerikleri %36'dan %46,4'e yükselmiştir. Rafinatlardaki KLA kayıpları ile ekstratların KLA içeriklerinin yağ asitleri:üre oranına göre değişimini birlikte değerlendirmek için Şekil 4.7 düzenlenmiştir.



Şekil 4.8: Üre fraksiyonlama yöntemine göre mısır yağ asitlerinden elde edilen ekstrat ve rafinatların yağ asidi bileşimlerinin yağ asitleri:üre oranı ile değişimi (T= 4^{o} C;üre:etanol oranı (ağırlık/hacim), 1:7 ; süre 2 saat)

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere ortamdaki üre miktarı arttıkça rafinatlardaki KLA kayıpları da artmaktadır. Ekstratların KLA'ca zenginleşmesi ise en fazla yağ asitleri:üre 1:2,5 oranında gerçekleşmektedir. Dolayısiyle en uygun yağ asitleri:üre oranı 1:2,5 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, %50 KLA içerikli mısır yağı izomerizasyon ürününden üre fraksiyonlama yöntemi ile zenginleştirilmesinde optimum koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda, gıda ve farmasötik amaçlar için uygun %68 KLA içeren bir ürün elde edilmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sağlıklı bir yaşam; zihinsel ve fiziksel faaliyetlerin sürekliliği ile beraber yeterli ve dengeli beslenmeyle mümkün olabilmektedir. Daha uzun ömür beklentileri ve sağlıklı beslenme bilincinin gelişmesi gibi nedenlerle insanlar gıdalardan beslenmenin ötesinde bir takım faydalar da sağlamayı beklemektedirler. Bu durum insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri olduğu bilinen fonksiyonel besin içeriğine sahip besin maddelerine olan talebin artmasına sebep olmuştur.

Yağlar insan vücudundaki hücre, doku ve organların yapılarında yer aldıklarından, yaşamın sürdürülebilmesi ve vücudun değişik işlevlerini sağlıklı bir şekilde yerine getirebilmesi için, mutlaka alınması gereken besin öğeleridir. Mısır tohumundan ezicilerle ve çözücü ekstaksiyonu ile elde edilen mısırözü yağı, sağlığa faydalı, doymuş yağ oranı düşük, linoleik asit içeriği yüksek, neredeyse linolenik asit içeriği olmayan, yüksek oksidatif stabiliteye sahip bir yağ olarak tanımlanmaktadır. Türkiye'de mısırözü yağı tüketimi toplam sıvıyağ pazarı içinde ayçiçeği ve zeytinyağından sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Özellikle son yıllarda bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında talebi en hızlı artan yağ mısırözü yağıdır.

Konjuge linoleik asit (KLA), yağ asidi zincirinde farklı karbon pozisyonlarında iki konjuge doymamış çift bağa sahip yağ asitidir. Üç esansiyel yağ asidinden biri olan linoleik asitin bir grup pozisyonunu ve geometrik izomerini temsil etmektedir. KLA, bir çok gıda maddesinde bulunmakla birlikte ruminant hayvanlardan elde edilen et, süt ve ürünleri insan diyetleri için başlıca kaynaklardır. KLA kanser, kalp-damar hastalıkları, şeker hastalığı, immün sistem, kemik mineralizasyonu ve vücut kompozisyonu üzerine olan çok önemli pozitif etkilerinden dolayı, insan beslenmesinde büyük önem kazanmıştır. İnsan sağlığı üzerindeki bu olumlu etkilerinden dolayı KLA son yıllarda ticari olarak üretilmektedir.

Bu çalışmada mısır yağından alkali izomerizasyon ile sağlığa yararlı olabilecek konjuge linoleik asit içeriği zengin ürün elde edilmesi ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla mısır yağ asitleri önce alkali izomerizasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş, linoleik asidin KLA'ya dönüşümüne

sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının etkileri incelenmiş ve optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum reaksiyon koşullarında elde edilen izomerizasyon ürününün üre fraksiyonlama yöntemine ile KLA'ca zenginleştirilmesi üzerinde çalışılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, mısır yağından, mısır yağ asitleri elde edilmiş ve bunların yağ asitleri bileşimleri belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, mısır yağı yağ asitleri, %64,6 linoleik asit içeriğine sahip iken, KLA içermemektedir.

Çalışmanın ikinci bölümünde mısır yağı yağ asitlerinden alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA içeren ürünler elde edilmesinde, reaksiyon parametrelerinin (sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının) KLA oluşumuna olan etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. İlk aşamada optimum sıcaklık ve reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla, farklı sıcaklıklarda ve dört farklı sürede çalışılmıştır.Bu reaksiyonlarda katalizör konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Mısır yağı yağ asitlerinin izomerizasyonunun incelendiği ve optimum reaksiyon koşullarının belirleneceği çalışmamızın bu bölümünde bir sonraki aşamada, optimum sıcaklık ve zaman değerleri kullanılarak katalizör konsantrasyonunun izomerizasyon reaksiyonunun yürüyüşü ve ürün bileşimi üzerine olan etkisi incelenmeye alınmıştır. Çalışmamızın üçüncü bölümünde mısır yağ asitlerinden optimum reaksiyon koşullarında (sıcaklık, zaman ve katalizör miktarında) yürütülen izomerizasyon reaksiyonundan elde edilen ürünün KLA içeriğinin arttırılması için üre fraksiyonlama yöntemi kullanılmıştır. Üre fraksiyonlama yönteminde proses parametreleri yağ asitleri:üre oranı (ağırlık/ağırlık), üre:etanol oranı (ağırlık/hacim) olarak seçilmiştir.

Sonuçların değerlendirilmesi ile optimum reaksiyon koşulları; sıcaklık 140 ºC, reaksiyon konsantrasyonu 5 M ve reaksiyon süresi 4 saat olarak saptanmıştır. Bu koşullarda %50,1 oranında KLA içeren izomerizasyon ürünü elde edilebileceği belirlenmiştir. Bu şartlarda mısır yağındaki linoleik asidin KLA' ya dönüşüm oranı %78'dir. Saptanan bu optimum koşullarda elde edilen ürünün KLA içeriğinin üre fraksiyonlama yöntemine göre zenginleştirilmesi en fazla, yağ asitleri:üre oranı 1:2,5 ve üre:etanol oranı 1:7 oranında gerçekleşmiştir. Bu koşullarda, gıda ve farmasötik amaçlar için uygun %68 KLA içeren bir ürün elde edilmiştir. Literatürde Francesca Blasi ve arkadaşlarının ayçiçeği yağından alkali izomerizasyon ile KLA elde edilmesi üzerine yürüttükleri çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı 140 ºC ve

reaksiyon süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullardaki izomerizasyon ürününün içeriği %98,6 olarak saptanmıştır [106]. Bu çalışmada saf linoleik asit kullanıldığından elde edilen dönüşüm oranı oldukça yüksektir. Bu literatür verileri ile elde ettiğimiz sonuçlar karşılaştırıldığında, mısır yağından aynı reaksiyon sıcaklığında daha uzun reaksiyon süresinde daha yüksek KLA içeriğine sahip ürün elde edilebileceği görülmektedir.

David ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise aspir yağından alkali izomerizasyon ile KLA elde edilmiştir. Reaksiyon 160-180 ºC sıcaklıkta ve 4 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda, aspir yağındaki linoleik asit %96,9 oranında KLA'ya dönüşebilmiştir [107]. Bu literatür verileri elde ettiğimiz sonuçlar ile kıyaslandığında, alkali izomerizasyon reaksiyonlarında aynı reaksiyon koşullarında aspir yağının linoleik asitten dönüşen KLA yüzdesinin mısır yağına göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Mısır yağından alkali izomerizasyon reaksiyonu ile KLA elde edilmesi üzerinde literatürde herhangi bir çalışma bulunmadığından, bu çalışmadan elde edilen sonuçların literatüre bilimsel bir katkısı olacaktır.

Sonuçlar gözönüne alındığında mısır yağından alkali izomerzasyon reaksiyonu ile KLA içeriği zengin ürün elde edilmesi üzerinde çalışmaların devam etmesi, özellikle farklı katalizör ve farklı reaksiyon koşullarında denemelerin yapılması önerilmektedir. Özellikle iki kademeli üre fraksiyonlama yöntemi kullanılarak daha yüksek KLA içerikli ürünler elde edilebileceği öngörülmektedir. Ülkemizdeki yüksek linoleik asit içerikli yağ potansiyeli dikkate alındığında, bu konudaki çalışmaların hız kazanması gerektiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Şahin S. ,**2001 Türkiye'de mısır ekim alanlarının dağılışı ve mısır üretimi, *G.Ü.Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, **21**, 73-90.

[2] **Arıoğlu H.** ,2008 Mısır üretiminin Türkiye tarımı açısından önemi, www.nud.orgtr/nudpdfleri/Raporlar/misirraporu.pdf Alındığı Tarih:20.04.2009

[3] **Anonim,** 2009.Msır bitkisi, www.tr.wikipedia.org/wiki/mısır_bitkisi,2009. Alındığı Tarih: 22.04.2009

[4] **Kırtok Y**. ,2009. Mısırın ekonomik durumu,2009. www.cine-tarim.com.tr/dergi/arsiv45/sektorel02.htm., Alındığı tarihi: 05.03.2009

[5] **Biber Ç., Kara T.** ,2006. Mısır Bitkisinin bitki su tüketimi ve kısıtlı sulama, uygulamaları, *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, **21**,140-146.

[6] **Anonim**, 2007. World agricultural supply and demand estimates,www.usda.gov/oce/comoditiy/waste/index.htm.,Alındığı tarih:05.02.2009.

[7] **Anonim,** 2007.Turkey grain and feed corn update, www.fas.usda.gov, Alındığı tarih.10,03.2009

[8] **Taşdan K**., 2005. Türkiye mısır piyasası, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[9] **Moreau, R.A. ,** 2002. *Vegetable Oils in Food Technology-Composition, Properties and Uses*,. Blackwell Publishing, Oxford, 278-296.

[10] **Gür M. ,** 2007. Türkiye'de bitkisel yağ sanayi, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[11] **Richard D., O'Brien. ,** 2007. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Aplications,* CRC Press LLC, 21-23.

[12] **Anonim,** 2009. Bitkisel Yağlar, www.bsyd.org.tr, Alıntı tarihi:20.05.2009

[13] **Haumann, B.F.** ,1996. Corn research looks at chancing oil content, *INFORM*, **7**, 576.

[14] **Lisk, G., Steidley K.R., and Neff, W.E**. , 2000. Commercial spreads formulation, structure and properties, *INFORM*, **11**, 982.

[15] **Strecker, L.R. et al. ,** 1996. Corn oil, in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 2, 128-131, 5th ed., Hui, Y.H., Ed., John Wiley & Sons, New York.

[16] **Tosun M**., 2006. Bitkisel yağlar sektör araştırması www.kalkinma.com.tr/userfiles/pagefiles/sektor-arastirmalari/SA-03-Bitkisel_Sivi_Yaglar_Sektoru.pdf, Alıntı tarihi:22.05.2009

[17] **Anonim**, 2009. Türkiye yemeklik likit yağ iç tüketim, www.bysd.org.tr/index.php?area=1&p=static&page=istatistikler,Alıntı tarihi:20.05.2009

[18] **Anonim,** 2009. Corn Oil, www.corn.org/cornoil_health.htm.,Alıntı tarihi:20.05.2009

[19] **Chamruspollert, M., Sell J.L.** ,1999. Transfer of dietary conjugated linoleic acid to egg yolks chickens. *Poultry Sci.* **78,** 1138-1150.

[20] **Köknaroğlu, H.,** 2007. Beslenmenin sığır eti konjuge linoleik asit miktarına etkisi. *Hayvansal Üretim (J.Anim. Prod.)* **48(1)**: 1-7.

[21] **Jensen, R.G. ,** 2002. The composition of bovine milk lipid: January 1995 to December 2000. *J. Dairy Sci.,* **85**,295-350.

[22], **S. F. Chin, W. Liu, J. M. Storkson, Y. L. Ha, and M. W. Pariza. ,** 1992. Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anticarcinogens, *J. Food Comp. Anal***. 5,**185–197

[23] **Kelly, G. S.** , 2001 Conjugated linoleic acid: a review. Alternative Medicine Review, Vol. 6,pp: 367-382.

[24] **Turuni, M. E. and Martin, J. C.** , 2001. Sources, Functions and Analysis of Conjugated Linoleic Acid and Its Metabolites, in *Structured and Modified Lipids,* pp.251-278, Ed. Gustano F. D., Marcel Dekker Inc., New York.

[25] **Aydın, R., Özsan E. ,** 2003. Konjuge linoleik asitte son gelişmeler. II. Ulusal Hayvan Besleme Kongresi, Eylül 2003. Selçuk Üniversitesi, Konya.

[26] **Banni, S.** , 2002. Conjugated linoleic acid metabolism, *Lipidology* **13,** 261-266.

[27] **A. A. Hennessy, R. P. Ross and C. Stanton, Teagasc. ,** 2007. *Functional Dairy products,Volume 2,*pp.443-444, Woodhead Publishing.

[28] **Aydın, R.** ,2005 Conjugated linoleic acid: chemical structure, sources and biological properties. *Türk J. Vet. Animal Sci.* 29: 189-195.

[29] **Turhaner, K. ve Özdoğan, Ö.** , 2007. Konjuge linoleik asitlerin hayvan beslemedeki yeri, *Hasad Hayvancılık Dergisi* **22(263**): 46-51.

[30] **Wahle KW, Heys SD, Rotondo D. ,** 2004. Conjugated linoleic acids: are they beneficial or detrimental to health?, *Prog Lipid Res;* **43:** 553-87.

[31] **Parodi, P. ,** 2003. Conjugated linoleic acid in food, In J. Sebedio, W.W. Christie and R. Adolf , *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, Vol. **2,** pp:101-121. AOCS Press, Champaign, IL.

[32] **Wang Y, Jones PJ.** ,2004. Dietary conjugated linoleic acid and body composition. *Am J Clin Nutr*; **79**:1153-8.

[33] **Khanal, R. C. and Dhiman, T. R.** ,2004. Biosynthesis of conjugated linoleic acid: a review. *Pakistan Journal of Nutrition* **3**,72-81.

[34] **Kepler, L. M., and S. B. Tove**. , 1967. Biohydrogenation of unsaturated fatty acids. *J. Biol. Chem.* **242:**5586-5692.

[35] **Grinari, J.M., Corl, B.A., Lacy, S.H., Chounard, P.Y., Nurmela, K.V.V. ,** 2002. Conjugated linoleic acid is syntheszed endogenously in lactating dairy cows by Δ9 desaturase. *J. Nutr*. **130:** 2285-2291.

[36] **Saebo A.** , 2003. Commercial synthesis of conjugated linoleate, In J. Sebedio, W.W. Christie and R. Adolf , *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, Vol**. 2**, pp:101-121. AOCS Press, Champaign, IL

[37] **Body, D.R., Shorland, F.B.** , 1965. The geometric isomers of conjugated octadecadienonates from dehydration of methyl ricinoleate. J. *Am. Oil Chem. Soc*. **42,** 5-8.

[38] **Pariza, M.W., Yang, X.Y.** ,1999. Method of producing conjugated linoleic acids, US Patent 5,856,149.

[39] **Jiang, J., Bjorck, L., Fonden, R.** ,1998. Production of conjugated linoleic acid by dairy starter cultures. *J. Appl. Microbiol*. **85,** 95-102.

[40] **Berdeaux, O., Christie, W.W.** , 1997. **Gunstone, F.D., Sebedio, J.L**.,Large-scale synthesis of methyl cis -9, trans -11-octadecadienoate from methyl ricinoleate.J.*Am. Oil Chem*. Soc. **74**, 1011-1015.

[41] **Lie Ken Jie, M.S.F., Pasha, M.K.&, Alam, M.S.** ,1997. Synthesis and nuclear magnetic resonance properties of all geometrical isomers of conjugated linoleic acids. *Lipids* **32,**1041-1044.

[42] **Yang L., Huang Y., Che Z.Y.** 2002. Production of conjugated linoleic acids through KOH catalyzed dehydration of ricinoleic acid., *Chemistry and Physics of Lipids* **119,** 23-31

[43] **Alonso, L., E.P. Cuesta, S.E. Gilliland.** , 2003. Production of Free Conjugated Linoleic Acid by *Lactobacillus acidophilus* and *Lactobacillus casei* of Human Intestinal Origin, *J. Dairy Sci. 86*: 1941–1946.

[44] **Burr,O.G.** , 1941. U.S. Patent 2,242,230

[45] **Cook,M.E., Pariza,M.W.,Lee, K.N., Wenworth,B.C.** , 1996. U.S. Patent 5,504,114

[46] **Nichols, P. L., S.F. Herb, R.W. Riemenschneider**, 1951. Isomers of Conjugated Fatty Acids. I. Alkali-Isomerized Linoleic Acid, *J. Am. Chem. Soc.* ***73*:** 247–252

[47] **Ma, D.W.L., A.A. Wierzbicki, C.J. Field, Clandinin, M.** , 1999. Preparation of Conjugated Linoleic Acid from Saflower Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* ***76***: 729–730

[48] **Berdeaux, O., L. Voinot, E. Angioni, P. Juaneda, J.L. Sebedio. ,** 1998. A Simple Method of Preparation of Methyl *trans*-10,*cis*-12- and *cis*9,*trans*11Octadecadienoates from Methyl Linoleate, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* ***75*:** 1749–1755

[49] **Donovan, D. C., Schıngoethe, D. J., Baer, R. J., Ryalı, J., Hıppen, A. R. and Franklın, S. T. ,** 2000. Influence of dietary fish oil on conjugated linoleic acid and other fatty acids in milk fat from lactating dairy cows. *J Dairy Sci* **83**, 2620–2628.

[50] **Turuni, M. E. and Martin, J. C. ,** 2001. Sources, Functions and Analysis of Conjugated Linoleic Acid and Its Metabolites, in *Structured and Modified Lipids,* pp.251-278, Ed. Gustano F. D., Marcel Dekker Inc., New York.

[51] **Ritzenthaler KL, McGuire MK, Falen R, Shultz TD,Dasgupta N, McGuire MA. ,** 2001. Estimation of conjugated linoleic acid intake by written dietary assessment methodologies underestimates actual intake evaluated by food duplicate methodology. *J Nutr* **; 131**:1548-54.

[52] **Parodi PW**. , 1997. Cows' milk fat components as potential anticarcinogenic agents. *J Nutr*; **127**: 1055-60.

[53] **Fritsche J, Steinhart H. ,** 1998 Amounts of conjugatedlinoleic acid (CLA) in German foods and evaluation of daily intake. Z Lebensm Unters Forsch A ;**206**: 77-82.

[54] **Bauman DE, Barbano DM, Dwyer DA, Griinari JM.** , 2000. Technical note: production of butter with enhanced conjugated linoleic acid for use in biomedical studies with animal models. *J Dairy Sci*; **83:** 2422-5.

[55] **Baer RJ, Ryali J, Schingoethe DJ, Kasperson KM,Donovan DC, Hippen AR, et al. ,** 2001. Composition and properties of milk and butter from cows fed fish oil. *J Dairy Sci* ; **84**: 345-53.

[56] **Kelsey JA, Corl BA, Collier RJ, Bauman DE. ,** 2003. Theeffect of breed, parity, and stage of lactation onconjugated linoleic acid (CLA) in milk fat from dairy cows. *J Dairy Sci* ; **86:** 2588-97.

[57] **Bakır, N. ,** 2005. Fındık Yağının Enzimatik Olarak Konjuge Linoleik Asit ile Zenginleştirilmesi ve Fonksiyonel (Yapılandırılmış) Yağ Eldesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[58] **Ercoşkun, H., Uğuz, Ş. ve Kıralan, M.** , 2005. Konjuge Linoleik Asit, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, **19**, 42-45.

[59] **Lin, H., Boylston, T. D., Luedecke, L. O. and Shultz, T. D.,** 1998. Factor Effecting the Conjugated Linoleic Acid Content of Cheddar Cheese, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 801-807.

[60] **Mir, Z., Rushfelth, M.L., Mir, P.S., Paterson, L.J.,Weselake, R.J.,** 2000. Effect of dietarysupplementation with either conjugated linoleicacid(cla) or linoleic acid rich oil on the cla content of lamb tissues. Small Rumin. Res. **36,** 25-31.

[61] **Choi, S.H., Wang, J.H., Kim, Y.J., Oh, Y.K., Song, M.K.**, 2006. Effect of soybean oil supplementationon the contents of plasma cholesterol and in cis9, trans11-cla of the fat tissues sheep. Asian Aust. *J. Anim. Sci.* **19,** 673-683.

[62] **Wang, M. L., Lv, J. P., Chu, Z. Q., Cui, Y. Y.and Ren, X. H.,** 2007. Production of Conjugated Linoleic Acid by Propionibacterium Freudenreichii, *Food Chemistry*, **103**, 313-318.

[63] **Willet, J.,** 1987. *Gas Chromatography*, pp.1-5, Acol, London.

[64] **Fuente, M. A., Luna, P. and Juárez, M.,** 2006. Chromatographic Techniques to Determine Conjugated Linoleic Acid Isomers, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **25**, 917-926.

[65] **Ip C., Singh M., H. J.Thompson and J. Scimeca.**, 1994. Conjugated linoleic acid suppresses mammary carcinogenesis and proliferative activity of the mammary gland in the rat. *Cancer Research,* **54**:1212–1215.

[66] **Belury, M.A.**, 2003. Conjugated linoleic acids in type 2 diabetes mellitus: implications and potential mechanisms. In J. Sebedio, W.W. Christie and R. Adolf (ed) *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research,* Vol. 2, pp 302-315. AOCS Press, Champaign, IL.

[67] **Nicolosi.,R. J., E. J. Rogers, Y. D. Kretchevsky, J. A. Scimec and P. J. Huth**., 1997. Dietary conjugated linoleic acid reduces plasma lipoproteins and early aortic atherosclerosis in hypercholesterolemic hamsters. *Artery* **22**: 266–277.

[68] **Mac Donald, H.B.,** 2000. Konjugated linaleic acid and Disease Preventation:A Review of current knowledge. *J. American Coll. Nutr.,* **19**:111-118.

[69] **Watkins, B. A. and Li, Y.,** 2003. CLA in Functional Food: Enrichment of Animal Products, in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, pp. 174-184, Ed. Sebedio, J. L., Christie, W. W. and Adlof, R., AOCS Press, America.

[70] **Turuni, M. E. and Martin, J. C.,** 2001. Sources, Functions and Analysis of Conjugated Linoleic Acid and Its Metabolites, in *Structured and Modified Lipids,* pp.251-278, Ed. Gustano F. D., Marcel Dekker Inc., New York.

[71] **Kim, J. H., Hubbard, N. E., Ziboh, V. and Erickson, K. L.**, 2005. Attenuation of Breast Tumor Cell Growth by Conjugated Linoleic Acid via Inhibition of 5-Lipoxygenase Activating Protein, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids*, **1736**, 244-250.

[72] **Banni, S., Heys, S. D. and Wahle, K. W. J.,** 2003. Conjugated Linoleic Acids as Anticancer Nutrients: Studies in Vivo and Celluar Mechanisms, in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, pp. 267-278, Ed. Sebedio, J. L., Christie, W. W. and Adlof, R., AOCS Press, America.

[73] **Knekt, P., Jarvinen, R.**, 1999. Intake of dairy products and breast cancer risk. in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*,Ed,Yurawecz, M. P., Mossoba, M. M., Kramer, J. K. G., Pariza, M. W., Nelson, G. AOCS Press, America.

[74] **Beppu, F., Hosokawa, M., Tanaka, L., Kohno, H., Tanaka, T. and Miyashita, K. ,** 2006. Potent Inhibitory Effect of trans9, trans11 Isomer of Conjugated Linoleic Acid on the Growth of Human Colon Cancer Cells, *The Journal of Nutritional Biochemistry*, **17**, 830-836.

[75] **Cherian, G., Georger, M.P., Ahn, D.U.,** 2002. Conjugated linoleic acid with fish oil alter yolk n-3 and trans fatty acid content and voletile compounds in raw, cooked and irradiated egg. *Polutry Sci.* **81**:1571-1577.

[76] **Hah, K.H., Yang, H.S., Hur, S.J., Moon, S.S., Ha, Y.L., Park, G.B., Joo, S.t**., 2006. Effect of substituted conjugated linoleic acid for fat and meat qualities. *Asian Aust. J. Anim. Sci.* 19: 744-750.

[77] **Benito, P., Nelson, G.J., Kelley, D.S., Bartolini, G., Schmidt, P.S., Simon, V.** , 2001. The effects of conjugated linoleic acid on plasma lipoproteins and tissue fatty acid composition in humans. *Lipids* **36**: 229-236.

[78] **Pal S, Takechi R, Ho SS.,** 2005. Conjugated linoleic acid suppresses the secretion of atherogenic lipoproteins from human HepG2 liver cells. Clin Chem Lab Med; **43**: 269-74.

[79] **De Deckere, E.A.M., Van Amels Woort, J.M.M., Mc Neil, G.R., Jones P.**, 1999. Effects of conjugated fatty acid(CLA) isomers on lipid levels and peroxisom proliferation in the hamster. *Br. Nutr.* **82**: 309-317.

[80] **Lee, S.W., Chouinard, Y., Van, B.N.**, 2006. Conjugated linoleic acids alter milk fatty acid composition and ınhibit milk fat secretion in dairy cows. Asian Aust. *J. Anim. Sci***. 19**: 799-805.

[81] **Tsuboyama-Kasaoka N, Takahashi M, Tanemura K, Kim HJ, Tange T, Okuyama H, et al.**, 2000. Conjugated linoleic acid supplementation reduces adipose tissue by apoptosis and develops lipodystrophy in mice. *Diabetes;* **49:** 1534-42.

[82] **Pariza, M.W., Park, Y., Cook, M.E**., 2001. Biologically Active isomers of conjugated linoleic acid. *Prog-Lipid Res*. **40:** 238-298.

[83] **Azain MJ, Hausman DB, Sisk MB, Flatt WP, Jewell DE.,** 2000. Dietary conjugated linoleic acid reduces rat adipose tissue cell size rather than cell number. *J Nutr* ; **130:** 1548-54.

[84] **Gavino VC, Gavino G, Leblanc MJ, Tuchweber B.,** 2000. An isomeric mixture of conjugated linoleic acids but not pure cis-9, trans-11-octadecadienoic acid affects body weight gain and plasma lipids in hamsters. *J Nutr* ; **130**: 27-9.

[85] **Du, M., Ahn, D.U.**, 2002. Effect of dietary conjugated linoleic acid on the growth rate of live birds and on the abdominal fat content and quality of broiler meat1. *Poult. Sci.* **81**: 428-433.

[86] **Blankson, H., Jakop, A., Fapertun, H.**, 2000. Conjugated linoleic acid reduces body fat mass in overweigth and obese humans. *J. Nutr.* **130:** 2943-2948.

[87] **Riserus, U., Arner, P., Brismar, K., Vessby, B.**, 2002. Treatment with dietary trans10 cis12 conjugated linoleic acid causes ısomer-specific insulin resistance in obese men with the metabolic syndrome. *Diabets Care* **25:** 1516-1521.

[88] **Pariza MW.**, 2004. Perspective on the safety and effectiveness of conjugated linoleic acid. Am *J Clin Nutr* ; **79:** 1132-6.

[89] **Bhattacharya A, Rahman MM, Sun D, Lawrence R, Mejia W, McCarter R, et al.** , 2005. The combination of dietary conjugated linoleic acid and treadmill exercise lowers gain in body fat mass and enhances lean body mass in high fat-fed male Balb/C mice. *J Nutr* ; **135:** 1124-30.

[90] **DeLany JP, Blohm F, Truett AA, Scimeca JA, West DB.**, 1999. Conjugated linoleic acid rapidly reduces body fat content in mice without affecting energy intake. *Am J Physiol* ; **276:** 1172-9.

[91] **Medina EA, Horn WF, Keim NL, Havel PJ, Benito P, Kelley DS, et al.**, 2000. Conjugated linoleic acid supplementation in humans: effects on circulating leptin concentrations and appetite. *Lipids*; **35**: 783-8.

[92] **Riserus U, Basu S, Jovinge S, Fredrikson GN, Arnlov J, Vessby B.**, 2002. Supplementation with conjugated linoleic acid causes isomer-dependent oxidative stress and elevated C-reactive protein: a potential link to fatty acid-induced insulin resistance. *Circulation* ;106:1925-9.

[93] **Hamura M, Yamotoya H, Kudo S.**, 2001. Glycerides rich in conjugated linoleic acid improve blood glukoz control in diabetic C57BLKS- Leprdb/ leprdb mice. *J Oleo Sci*; **50**: 889-94.

[94] **Kelley DS, Erickson KL.**, 2003. Modulation of body composition and immune cell functions by conjugated linoleic acid in humans and animal models: benefits vs. risks. *Lipids*; **38**: 377-86.

[95] **Hwangbo, J., Kim, H.J, Lee, B.S., Kang, S.W., Chang, J., Bae, H.B., Lee, M.S., Kim, Y.J., Choi, N.J. ,** 2006. Increasing content of healty fatty acids in egg yolk of laying hens by cheese by product. *Asian Aust. J. Anim. Sci.* **19**: 444-449.

[96] **Çelik, L.,** 2007. Kanatlıların beslenmesinde verim artışı sağlayıcı ve ürün kalitesini iyileştirici doğal organik etkili maddeler. *Yem Magazin;* **47**: 51-55.

[97] **İnanç, N.** , 2006. Konjuge linoleik asit: obezitede etkileri. *Sağlık Bil. Derg.* **5:** 37-41.

[98] **Cook, M. E. , Miller, C. C. , Park, Y. , Pariza, M. W.,** 1993. Immune Modulation by Altered Nutrient Metabolism: Nutritional Control of Immune-ınduced Growth Depression, *Poultry Science*, **72**,1301-1305.

[99] **Miller, C. C., Park, Y., Pariza, M. W., Cook, M. E.,** 1994. Feeding Conjugated Linoleic Acid to Animals Partially Overcomes Catobolic Response Due to Entoxin Injection, *Biochem. Res. Comm.,* **198**, 1107-1112.

[100] **Cook, M. E., Butz, D., Li, G., Pariza, M. and Whigham, L.,** 2003. Conjugated Linoleic Acid Enhances Immune Responses but Protects Aganist the Collateral Damage of Immune Events, in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*, pp. 283-289, Ed. Sebedio, J. L., Christie, W. W. and Adlof, R., AOCS Press, America

[101] **Bengen, M.F. ,** 1951. Mein weg zu den neuen harnstoff-einschluss-verbindungen, *Angewande Chemie* , **63**, 207-208.

[102] **Hayes**, **D.G., Van Alstine, J.M. and Setterwall, F.**, 2000. Urea-based fractionation of seed oil samples containing fatty acids and acylglycerols of polyunsaturated and hydroxy fatty acids, *Journal of the American Oil Chemists Society,* **77,** 207-213.

[103] **Hayes, D.G**., **Bengtsson, Y.C., Van Alstine, J.M. and Setterwall, F.,** 1998. Urea complexation for the rapid, ecologically responsible fractionation of fatty acids from seed oil, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **75**, 1403-1409.

[104] **Hayes, D.G,** 2002. Free fatty acid fractionation via urea inclusion compounds, *Inform*, **13**, 832-834.

[105] **Luthria, D.L.,** 2001. Process for making an enriched mixture of polyunsaturated fatty acid esters, *European Patent Office*. Publication number WO/2001/051598

[106] **Blasi, F., Cossignani, L., Bosi, A., Maurelli,S., D'Arco, G., Fiorini, D., Simonetti, M.S., Daimani, P**., 2008. Synthesis and stuctural analysis of structured TAGs with isomers inthe sn-2- position, *J Am Oil Soc*, **85:** 613-619

[107] **David, W.L., Antoni, A., Wierzbicki, Catherine, J. , Field, Michael,T. , Clandinin ,** 1999. Preparation of Conjugated Linoleic Acid from Safflower Oil, *JAOCS,* **76**,729-730

[108] **Chin, S.F., Liu, W. , Storkson, J.M., Ha, Y.L., Pariza, M.W.**, 1992. Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anticarcinogens. *J.Food Comp. Anal***. 5,** 185-197.

[109] **Wanasundara, U.N. and Shahidi, F.,** 1998 . Concentration ω-3 polyunsaturated fatty acids of marine oils using candida cylindracea lipase: optimization of reaction conditions, *Journal of the American Oil Chemists Society,* **75,** 1767-1774.

[110] **Kent, L,** 2008. Çoklu doymamış yağ asidi eldesi: Tepki yüzey metodolojisi ile optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Seren ERYILMAZ KAR

Doğum Yeri ve Tarihi: Hatay/ Antakya, 20.10.1982

Adres: İcadiye Mah. Hacıbakkal Sokak No:21/3 Üsküdar/Istanbul

Lisans Üniversite: Yıldız Teknik Üniversitesi