



128462

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAHVALTILIK VE SIVI MARGARİNLERİN BAZI
KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN SAPTANMASI**

Ayça ÇENGEL

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA - 2002

128462

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAHVALTILIK VE SIVI MARGARİNLERİN BAZI
KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN SAPTANMASI**


Ayça ÇENGEL

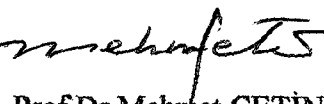
EC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 14.06.2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Fikri BAŞOĞLU
(Danışman)


Prof. Dr. Mehmet ÇETİN


Yrd. Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT

ÖZET

Bu araştırma ülkemizde üretilen kahvaltılık ve sıvı margarinlerin fiziksel ve kimyasal bileşimlerini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Kahvaltılık ve sıvı margarin örneklerinde, fiziksel olarak kayma noktası , kırılma indisi ; kimyasal olarak su oranı, yağ oranı, tuz oranı, serbest yağ asitleri miktarı, peroksit sayısı, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı, sabunlaşmayan maddeler oranı saptanmıştır. Bulgular istatistiksel analizlerle değerlendirilmiştir.

Kahvaltılık margarin örneklerinde fiziksel analizler sonucunda : kayma noktası :32.5-36⁰C, kırılma indisi :1.4585-1.4610 ; kimyasal analizler sonucunda : su oranı : 13.83-15.20%, yağ oranı : 84.15-86.77%, tuz oranı: 0.11-0.34%, serbest yağ asitleri miktarı : 0.22-0.45%, peroksit sayısı : 0.39-5.18, iyot sayısı : 45-62, sabunlaşma sayısı : 175-192, sabunlaşmayan maddeler oranı : 0.21-0.74% olarak bulunmuştur.

Sıvı margarin örneklerinde fiziksel analizler sonucunda : kırılma indisi: 1.4645-1.4650 ; kimyasal analizler sonucunda ; su oranı : 15.15-16.02%, yağ oranı : 83.18-84.55%, tuz oranı : 0.15-0.32%, serbest yağ asitleri miktarı : 0.06-0.72, peroksit sayısı : 1.18-2.06, iyot sayısı : 75-79, sabunlaşma sayısı :170-175, sabunlaşmayan maddeler oranı : 0.50-0.64% olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Margarin; Kahvaltılık margarin; Sıvı margarin

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ABSTRACT**RESEARCHES ON THE SOME CHEMICAL PROPERTIES OF TABLE MARGARINES AND LIQUID MARGARINES IN TURKEY**

This researches was made in order to determine the some physical and chemical content of margarines and liquid margarines in Turkey.

Margarines and liquid margarines samples as physical ; melting point, refractive index, as chemical; moisture value, oil value, salt value, acid value(FFA), peroxide value, iodine value, saponification number, unsaponifiables matter were examined and the statistical analysis of the samples were determined.

The variations in the physical and chemical properties of the margarines used in the present study were found as follows: melting point : 32.5-36 °C, refractive index: 1.4585-1.4610, moisture: 13.83-15.20%, oil content: 84.15-86.77%, salt value: 0.11-0.34%, acid value(FFA): 0.22-0.45, peroxide value: 0.39-5.18, iodine value: 45-62, saponification number :175-192, unsaponifiables matter :0.21-0.74%.

The variations in the physical and chemical properties of the liquid margarines used in the present study were found as follows: refractive index: 1.4645-1.4650, moisture : 15.15-16.02%, oil content: 83.18-84.55%, salt value :0.15-0.32%, acid value(FFA): 0.06-0.72%, peroxide value: 1.18-2.06, iodine value: 75-79, saponification number: 170-175, unsaponifiables matter: 0.50-0.64%.

Keywords: Margarine; Table margarine; Liquid margarine

| İÇİNDEKİLER DİZİNİ | SAYFA NO |
|---|-----------------|
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 3 |
| 3. MATERYAL ve METOT | 19 |
| 3.1. Materyal | 19 |
| 3.2. Metot | 19 |
| 3.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Analizler | 19 |
| 3.2.1.1. Kayma noktası tayini | 19 |
| 3.2.1.2. Kırılma indisi tayini | 19 |
| 3.2.1.3. Su tayini | 20 |
| 3.2.1.4. Yağ tayini | 20 |
| 3.2.1.5. Tuz tayini | 21 |
| 3.2.1.6. Serbest Yağ Asitleri Tayini | 22 |
| 3.2.1.7. Peroksit Sayısı Tayini | 22 |
| 3.2.1.8. İyot Sayısı Tayini | 23 |
| 3.2.1.9. Sabunlaşma Sayısı Tayini | 24 |
| 3.2.1.10. Sabunlaşmayan Maddeler Tayini | 24 |
| 3.2.2. İstatistik Analizler | 25 |

| | |
|------------------------------------|----|
| 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA | 26 |
| 4.1. Kayma Noktası | 26 |
| 4.2. Kırılma İndisi | 28 |
| 4.3. Su Oranı | 29 |
| 4.4. Yağ Oranı | 32 |
| 4.5. Tuz Oranı | 34 |
| 4.6. Serbest Yağ Asitleri Miktarı | 37 |
| 4.7. Peroksit Sayısı | 38 |
| 4.8. İyot Sayısı | 40 |
| 4.9. Sabunlaşma Sayısı | 43 |
| 4.10. Sabunlaşmayan Maddeler Oranı | 45 |
| 5. SONUÇ ve ÖNERİLER | 49 |
| KAYNAKLAR | 50 |
| TEŞEKKÜR | 54 |
| ÖZGEÇMİŞ | 55 |

ŞEKİLLER DİZİNİ**SAYFA NO**

Şekil 1.1. Kahvaltılık Margarin Üretim Şeması

16



| ÇİZELGE DİZİNİ | SAYFA NO |
|--|-----------------|
| Çizelge 1.1. Seçilmiş Sanayii Maddeleri | 5 |
| Ocak-Aralık Ayı Bilgileri | |
| Çizelge 4.1. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin | 26 |
| Kayma Noktası Değerleri (°C) | |
| Çizelge 4.2. Kayma Noktası Değerleri (°C) | 26 |
| Firmalar Arası Varyans Analizi | |
| Çizelge 4.3. Firmaların Kayma Noktası | 27 |
| Değerlerinin LSD % 1'e göre | |
| Gruplandırılması | |
| Çizelge 4.4. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin | 28 |
| Kırılma İndisi Değerleri | |
| Çizelge 4.5. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Kırılma | 28 |
| İndisi Değerlerinin Firmalar Arası Varyans | |
| Analizi | |
| Çizelge 4.6. Sıvı Margarin Örneklerinin Kırılma İndisi | 29 |
| Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi | |
| Çizelge 4.7. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin | 30 |
| Su Oranı Değerleri (%) | |

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.8. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Su Oranı Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi | 30 |
| Çizelge 4.9. Kahvaltılık Margarin Firmalarının Su Oranı Değerleri Ortalamalarının LSD % 1'e göre Gruplandırılması | 31 |
| Çizelge 4.10. Sıvı Margarin Örneklerinin Su Oranı Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi | 31 |
| Çizelge 4.11. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Yağ Oranı Değerleri (%) | 32 |
| Çizelge 4.12. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Yağ Oranı Değerlerinin (%) Firmalar Arası Varyans Analizi | 33 |
| Çizelge 4.13. Sıvı Margarin Örneklerinin Yağ Oranı Değerlerinin (%) Firmalar Arası Varyans Analizi | 33 |
| Çizelge 4.14. Kahvaltılık Margarin Firmalarının Yağ Oranı Değerleri (%) Ortalamalarının LSD % 1'e göre Gruplandırılması | 33 |
| Çizelge 4.15. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Tuz Oranı Değerleri (%) | 35 |

| | |
|--|----|
| Çizelge 4.16. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Tuz Oranı | 35 |
| Değerlerinin (%) Firmalar Arası Varyans Analizi | |
| Çizelge 4.17. Sıvı Margarin Örneklerinin Tuz Oranı | 35 |
| Değerlerinin (%) Firmalar Arası Varyans Analizi | |
| Çizelge 4.18. Kahvaltılık Margarin Firmalarının Tuz | 36 |
| Oranı Değerlerinin (%) Ortalamalarının | |
| LSD % 1'e göre Gruplandırılması | |
| Çizelge 4.19. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin | 37 |
| Serbest Yağ Asitleri Miktarları (%) | |
| Çizelge 4.20. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Serbest | 37 |
| Yağ Asitleri Miktarlarının Firmalar Arası | |
| Varyans Analizi | |
| Çizelge 4.21. Sıvı Margarin Örneklerinin Serbest Yağ Asidi | 38 |
| Miktarlarının Firmalar Arası Varyans Analizi | |
| Çizelge 4.22. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin | 39 |
| Peroksit Sayısı Değerleri | |
| Çizelge 4.23. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Peroksit | 39 |
| Sayısı Değerlerinin Firmalar Arası Varyans | |
| Analizi | |
| Çizelge 4.24. Sıvı Margarin Örneklerinin Peroksit Sayısı | 39 |
| Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi | |
| Çizelge 4.25. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin | 41 |
| İyot Sayısı Değerleri | |

| | |
|--|----|
| Çizelge 4.26. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin İyot Sayısı Değerleri Firmalar Arası Varyans Analizi | 41 |
| Çizelge 4.27. Sıvı Margarin Örneklerinin İyot Sayısı Değerleri Firmalar Arası Varyans Analizi | 41 |
| Çizelge 4.28. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin İyot Sayısı Değerleri Ortalamalarının LSD % 1'e göre Gruplandırılması | 41 |
| Çizelge 4.29. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Sabunlaşma Sayısı Değerleri | 43 |
| Çizelge 4.30. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Sabunlaşma Sayısı Değerleri Firmalar Arası Varyans Analizi | 44 |
| Çizelge 4.31. Sıvı Margarin Örneklerinin Sabunlaşma Sayısı Değerleri Firmalar Arası Varyans Analizi | 44 |
| Çizelge 4.32. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Sabunlaşma Sayısı Değerleri Ortalamalarının LSD %1'e göre Gruplandırılması | 44 |
| Çizelge 4.33. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Sabunlaşmayan Maddeler Oranı Değerleri (%) | 46 |
| Çizelge 4.34. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Sabunlaşmayan Maddeler Oranı Değerleri (%) Firmalar Arası Varyans Analizi | 46 |

| | |
|--|-----------|
| Çizelge 4.35. Sıvı Margarin Örneklerinin Sabunlaşmayan | 46 |
| Maddeler Oranı Değerleri (%) Firmalar Arası | |
| Varyans Analizi | |
| Çizelge 4.36. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Sabunlaşmayan | 47 |
| Maddeler Oranı Değerleri (%) Ortalamalarının | |
| LSD % 1'e göre Gruplandırılması | |



1. GİRİŞ

Yağlar, insan vücudunun biyolojik ihtiyaçları için diyetle alınması zorunlu olan en önemli besin öğelerinden biridir. Vücuda sağladıkları kalori bakımından diğer temel besin öğelerinden daha zengindirler. Bir gram yağ yaklaşık 9.3 kalori sağlamaktadır ki bu miktar karbonhidrat ve proteinlerin birer gramının sağladığı enerjinin iki katından fazladır (1). Gelişmiş ülkelerde günlük kalorisinin %35-50'si yağlardan karşılanmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde ise bu oran %5'e kadar düşebilmektedir (Yazıcıoğlu 1988).

Vücutta emilimleri diğer gıdalarla kıyaslandığında daha uzun sürede olduğundan, mide boşalmasını, dolayısıyla acıkma duygusunu geciktirmektedirler. Yemeklerde ve salatalarda lezzet, pasta ve kurabiyelerde yumuşaklık ve gevreklik sağlamaktadırlar(1). Yağlar en ekonomik enerji kaynağı olmalarının yanısıra , vücudumuzdaki hücrelerin oluşumunda da hayati görevler üstlenmektedir. Büyümeye yardımcı olmakta, vücut ısısının kaybını önlemektedir.

A, D, E, K vitaminleri gibi insan vücudu için büyük önemi olan vitaminler yağda eridikleri için yağlarla birlikte alınmaları gerekir (Anonim 1997).

Vücut yapısının gelişmesi için gerekli olan esansiyel yağ asitlerinin (linoleik asit, linolenik asit vb.) kaynağıdır (Bütün 1993).

Yemeklik olarak kullandığımız yağlar katı ve sıvı olmak üzere başlıca iki gruba ayrılmaktadır. Katı olarak tükettiklerimiz tereyağı ve margarinler, sıvı olarak tükettiklerimiz ise zeytin yağı, ayçiçek yağı ve mısır özü gibi yağlardır (1).

(1) http://www.diyetisyenim.com/turkce/belgeler/yag_sag.html

Yüksek oranda tüketilen kahvaltılık margarinler ile henüz yaygın olmayan sıvı margarinler beslenme ve insan sağlığı açısından önemli yere sahiptirler. Margarinlerin yapısında bulunan bazı maddelerin yüksek seviyede olması insan sağlığına olumsuz etkiler yapar. Bu nedenle kahvaltılık ve sıvı margarinlerin fiziksel ve kimyasal yapısını belirleyen kayma noktası , kırılma indisi, su oranı, yağ oranı, tuz oranı, serbest yağ asitleri oranı, peroksit sayısı, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı ve sabunlaşmayan maddeler oranı gibi parametrelerin incelenmesi amaçlanmıştır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

1869 yılında bir Fransız kimyacı olan Hippolyte Mège Mouriés tarafından keşfedilen margarinin formülü, bugüne kadar bir çok değişikliğe uğrayarak geliştirilmiştir (Chrysam 1985, Yazıcıoğlu 1988).

Sıvı yağların katalizör eşliğinde hidrojenle doyurularak katılaştırılması tekniği ise 1897-1905 yılları arasında P.Sabatier ve J.B.Senderen'in yaptığı klasik araştırmalara dayanmaktadır. Bu araştırmacılar, çalışmalarında doymamış yapıdaki organik bileşikler, ağır metallerin katalizörlüğünde hidrojenle doymuşlardır. Fakat bu tepkimenin sıvı yağları katılaştırmada yararlanılan bir tekniğe dönüştürülüp patente bağlanması Normann tarafından 1903 yılında gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyon tekniği ile sertleştirilen yağların margarine işlenmeye başlaması ABD'de ilk kez 1909 yılında gerçekleşmiştir (Allen 1982).

Margarin sözcüğü, Yunanca "inci" anlamına gelen "margoron" dan gelmektedir. Bu herhalde, sarımsı renkte olan sıvı yağlardan inci gibi beyaz bir yağ elde edilmesinden olsa gerektir (Yazıcıoğlu 1988).

Margarin elde edildiği hammaddeye göre ; bitkisel kökenli olanlar "bitkisel margarin" , hayvan+bitki kökenli (karışık) olanlar "hayvansal margarin" şeklinde sınıflandırılmaktadır. Avrupa ve diğer bazı ülkelerde genellikle bitkisel kökenli olanlara bitkisel margarin, diğerlerine margarin denmektedir (Yıldız 1993).

TS 2812 Bitkisel Margarin Standardına göre "bitkisel margarin, çeşitli bitkisel yağların seçimli olarak hidrojene edilmeleri sonucunda elde edilen sertleştirilmiş rafine yağlardan veya bu yağlara çeşitli rafine bitkisel yağların karıştırılmasından elde edilen ve içerisinde emülsiyon halinde su ve/veya pastörize fermente yağsız süt, pastörize yağsız süt , yağsız süt tozu ve peynir altı suyu tozu ile katkı maddeleri bulunabilen mamuldür" (Anonim 1991a).

Margarinin kompozisyonu genellikle ulusal standartlara ve margarin çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Codex Alimentarius Committee(CAC) ve World Health Organisation (WHO) tarafından, margarinin yağ içeriğinin en az %80 ve su içeriğinin ise en fazla %16 olması gerektiği belirtilmektedir. Su fazının bir kısmını ise süt veya peynir altı suyu oluşturmaktadır (Gümüşkesen 1999).

Günümüzde bir yandan beslenme fizyolojisi alanındaki yeni anlayışlar , diğer yandan yağ teknolojisindeki yeni gelişmeler, margarinlerde de çeşitlenmelere yol açmıştır. Nitekim tüketilen yağların nitelikleri ile kalp-damar hastalıkları riski arasındaki yakın ilişkilerin ortaya konmasından sonra, içerdiği yağ fazının %80`den %39-41`e düşürüldüğü, minarinlerin veya yağ fazındaki polienik yağ asitleri miktarının en az %50 olmasına özen gösterildiği diyet margarinlerin üretimi önem kazanmaktadır (Kayahan 1998).

Doymamış yağ asitleri oranı artırılmış ve trans yağ asitleri oranı azaltılmış olan margarinler , diyetle diğer katı yağlar yerine tüketilebilecek ürünler olarak görülmektedir (1).

Margarin sanayiinin temelini oluşturan hidrojene yağ, Türkiye`de ilk olarak 1932`de İzmir`de kurulu bir fabrikada üretilmiş ve bugün "Gıda Sanayii Margarini" sınıfında belirttiğimiz margarin üretimi yapılmıştır. Gerçekte margarin sanayiinin gelişmesi 1952 yılında İstanbul`da kurulan bir fabrikada kahvaltılık ve mutfak margarininin üretilmesiyle hızlanmıştır.

Tereyağı üretiminin halkın ihtiyacını karşılayamaması ve ayrıca margarinin tereyağına göre daha ucuz ve dayanıklı olması nedeniyle tüketimi hızla yaygınlaşmıştır (Anonim 1991b).

Türkiye`de margarin üreten dokuz firma bulunmaktadır (Tuğlular 2000).

(1) http://www.diyetisyenim.com/turkce/belgeler/yag_sag.html

Margarin üretimi hakkında Devlet İstatistik Enstitüsü verileri çizelge 1.1`de görülmektedir.

Çizelge 1.1.DİE Seçilmiş Sanayii Maddeleri Ocak- Aralık Ayı Bilgileri⁽²⁾.

| Madde Adı | Ölçü Birimi | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 |
|-----------|-------------|---------|---------|---------|---------|
| Margarin | Bin Ton | 443.156 | 405.773 | 373.764 | 343.282 |

Daha önce Anonim 1991a'da belirtildiği gibi margarin tüketiminin arttığı bildirilmiştir. Ancak çizelge 1.1 incelendiğinde 1998'den 2001'e doğru her yıl üretilen margarin miktarında bir azalma olduğu görülmektedir ⁽²⁾.

Kaliteli bir margarin üretimi için öncelikle kullanılacak yağların iyi bir rafinasyonu gerekmektedir. Rafinasyonu iyi yapılmamış yağlardan kaliteli margarin üretmek mümkün değildir (Anonim 1991b).

Presleme ya da çözügen ekstraksiyonu ile elde edilen ham yağlar , değişik miktarlarda safsızlıklar içermektedir. Bu maddeler fosfolipidler, reçineler, renk maddeleri, serbest yağ asitleri, kısmi gliseridler, uçucu aldehit ve ketonlar, hidrokarbonlar, tat ve koku maddeleri, steroller ve tokoferollerdir (Başoğlu 2001).

Rafinasyon işlemi ile yağ dışı safsızlıklar yağın trigliserid yapısına ve tokoferollere mümkün olduğunca en az zarar verecek şekilde yağdan uzaklaştırılmaktadır (Gümüşkesen 1999).

(2) <http://www.die.gov.tr/TURKISH/SONIST/SANURIND/sanurind.html>

Rafinasyon denilen bu arıtma sırasında uygulanacak işlem aşamalarını , birinci derecede yağın kullanım amacı belirler. Örneğin elde edilen rafine yağ doğrudan gıda olarak tüketime sunulacaksa , tam bir rafinasyon işlemi uygulanması gerekirken , eğer margarine işlenmek üzere hidrojene edilecek ya da interesterifikasyon uygulanacaksa , tüm ham yağlar için tam bir rafinasyon gerekmeyebilir.

Ham yağların rafinasyonunda, yağın ve izlenen yöntemin özelliklerine bağlı olarak , kimi aşamalar kombine edilerek ya da sırası değiştirilerek uygulanabilirse de, klasik bir yaklaşımla irdelendiğinde , yapışkan maddelerin (degumming) ve serbest asitliğin giderilmesi(nötralizasyon) , renk açma (dekolorizasyon) ve koku giderme(deodorizasyon) olmak üzere dört temel aşama söz konusudur (Kayahan 1998).

Rafine yağlarda % 98 ve daha yüksek oranlarda bulunan trigliseridler üç karbonlu bir alkol olan gliserol ile üç yağ asidi molekülünün esterleşmesi sonucu meydana gelmektedir(Başıoğlu 2001).

Yağlı tohumlardan elde edilen sıvı yağlar ülkemizde daha çok rafine likit yağlar olarak tüketilirken, tüketimi dünya ölçüsünde ele alındığında daha çok sertleştirilip margarine işlenerek tüketildiği görülür. Bunun başlıca nedeni katılaştırılmış yağların likit durumlarına göre oksidasyona karşı daha stabil olmalarıdır (Demirci ve Alpaslan 1993).

Belirli bir sıcaklık aralığında trigliseridlerin katı-sıvı dengesini değiştirecek modifikasyon işlemlerinin uygulanmasıyla , gıda sanayiinde bir çok kullanım alanı olan ürünlerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Yaygın olarak kullanılan yağ modifikasyon yöntemleri , fraksiyone kristalizasyon , hidrojenasyon ve interesterifikasyondur.

Fraksiyone kristalizasyon ; doymuş trigliseridlerin , doymamış trigliseridlerden ayrıldığı bir termomekanik ayrıştırma işlemi olarak tanımlanmaktadır. Böylece doymuş trigliseridlerce zengin fraksiyonun ; sanayii tipi margarinlerin üretiminde değerlendirilmesi sağlanabilmektedir.

İnteresterifikasyon ise gliseridlerde asit köklerinin yer değişimi ile istenen fiziksel özellikte yağ üretimini mümkün kılan bir tepkimedir (Gümüşkesen 1999).

Kısmi hidrojenasyon , yağlardaki çift bağları cis formdan trans forma izomerize etmektedir. Kısmi hidrojenasyonda trans yağ asitlerinin oluşmaması için doymamış yağlarla interesterifiye edilmiş tam olarak hidrojenize yağların kullanılması gerekmektedir.

Az doymuş yağ asitlerini içeren sıvı yağlarla çok doymuş katı yağların interesterifikasyonu sıfır trans margarin üretimi için kullanılan bir diğer metottur (Fomuso ve Akoh 2001).

Yağlardaki doymamış yağ asitlerinin uygun katalizör eşliğinde hidrojenle verdikleri doyma tepkimeleri "hidrojenasyon" olarak adlandırılır ve sanayide sıvı yağlardan katı yemeklik yağların üretilmesinde , 20. asırın başından bu yana , en yaygın olarak kullanılan teknolojilerden biridir. Çünkü doyurma tepkimeleri sırasında bir yandan oluşan cis-trans izomeri dönüşümü, diğer yandan doyurma derecesinin işlem koşullarına ait parametrelerinden yararlanılarak her kademede kontrol altına alınabilmesi , üründe sıvıdan kırılğan sertliğe kadar uzanan değişik yapıların sağlanmasına fırsat vermektedir.

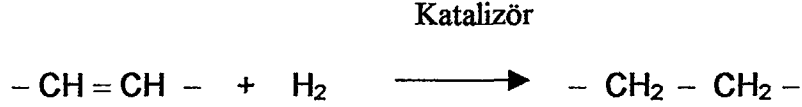
Yağların katılaştırılmasında yararlanılan bu teknik , seçici hidrojenasyon , kademeli hidrojenasyon , kısmi hidrojenasyon ve tam hidrojenasyon şekillerinde uygulanabilmektedir (Kayahan 1998).

Hidrojenasyon , karbon zincirinde çift bağ bulduran yağ asitlerini içeren bitkisel sıvı yağların belirli koşullar altında ve katalizör varlığında hidrojenle doyurularak katılaştırılması işlemidir (Başoğlu 2001).

Yağlı maddelerin hidrojenasyonu ile erime karakteristikleri düzenlenerek oksidatif olarak daha kalıcı (sağlam) ürünlerin üretilmesi ve/veya normal olarak sıvı olan yağların yarı katı veya katı yağa dönüştürülmesi sağlanmaktadır (Allen 1982).

Sıvı yağların sertleştirilmesiyle elde edilen ürünlerinde yemeklik katı yağa işlenmeleri söz konusu olduğunda , ergime noktalarının vücut sıcaklığının altında olması fizyolojik bir zorunluluktur (Pehlivanoğlu 1998).

Doymamış karbon-karbon çift bağlarının temel hidrojenasyonu çok basitmiş gibi görünür fakat oldukça komplekstir:



Bu reaksiyon , hidrojenasyonun sadece bu üç unsurun bir araya geldiği zaman oluşabileceğini göstermektedir. Bunlar, doymamış yağ asidi (sıvı), katalizör (katı), hidrojen (gaz) dır.

Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörler sıcaklık , hidrojen basıncı , karıştırma hızı , katalizör tipi ve konsantrasyonu ve yağ tipidir (Allen 1982).

Sertleştirmede kullanılan hidrojen saf ve kuru olmalıdır. Bundan başka sertleştirilecek yağ da kuru olmalı ve içinde yağ olmayan madde bulunmamalı , yani rafine edilmiş olmalıdır. Aksi halde katalizörün etkisi azalır veya görevini hiç yapamaz hale gelir.

Bilindiği gibi ve tabii olarak , hidrojenlenen yağın iyot indisi azalır. Bir ton yağın iyot indisini bir birim düşürmek için bir metreküp hidrojene gereksinim vardır. Diğer bir hesaba göre 100 kg oleik asidin, stearik aside tam indirgenmesi durumunda , 8 metreküp hidrojen gereklidir (Yazıcıoğlu 1988).

Hidrojenleme için yağ, 60 –70°C` de yüzde 0.15-0.3 oranında nikel katalizörü ile mikserde karıştırılır ve konventere alınır , 135°C`de hidrojenle doyurulur. Reaksiyon ısı verici olduğundan sıcaklık kendiliğinden yükselir ve 185°C`de sabit tutulur.

Hidrojenleme derecesi kırılma indisi , iyod indisi , erime noktası veya gaz harcanmasından hesap edilerek istenen noktaya gelince hidrojen gönderilmesi kesilir , karışım 90°C`ye kadar soğutulur ve süzülür (Keskin 1981).

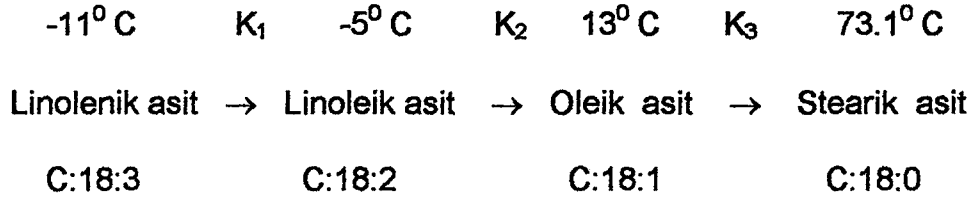
Hidrojenasyon işleminin kontrol edilmesinde en çok kullanılan yöntem , yağın kırılma indisinde meydana gelen değişimin saptanmasıdır. Hidrojenleme ne kadar ileri giderse iyot sayısı o kadar düşmektedir. Kırılma indisi ile iyot sayısı arasında doğrusal bir ilişki olup , iyot sayısındaki düşmeye bağlı olarak kırılma indisi de düşmektedir (Keskin 1981 , Allen 1982).

Sertleştirme tam olarak yapılmamakta ve elde olunan katı yağa duruma göre istenen ergime noktası verilmektedir. Ayrıca yağda bulunan bütün doymamış yağ asitlerinin hidrojenle tamamen doyurulup sertleştirilmemesine özen gösterilir (Yazıcıoğlu 1988).

Hidrojenasyon işlemi sırasında doymamış yağ asitlerinin doymamışlık derecesine göre hidrojen ile tepkimeye girmesi beklenmektedir. Üç çift bağ içeren bir yağ asidi iki çift bağ içeren bir yağ asidinden , iki çift bağ içeren bir yağ asidi ise bir çift bağ içeren bir yağ asidinden daha öncelikli olarak tepkimeye girmektedir. En son kademedede ise doymuş bir yağ asidinin meydana gelmesi gerekmektedir (Allen 1982).

Hidrojenasyon sırasındaki seçicilik , doymamış yağ asitlerinin derecesi arttıkça , onların kimyasal tepkimelerinin de artmasıyla ilişkilidir. Linolenik asitten linoleik asit ve sonra da oleik asit oluşumu istenmektedir (Stauffer 1996).

Eğer hidrojenasyon tepkimesi yeterli seçiciliğe sahip değilse , bu durumda stearik asit , hidrojenasyon işleminin hemen başında meydana gelmektedir (Gümüşkesen 1999).



(Yazıcıoğlu 1988 , Gümüşkesen 1999)

K₁ , K₂ ve K₃ reaksiyon hız sabitleridir. Türetilen denklemler yardımı ile hesaplanan reaksiyon hız sabitleri kullanılarak , reaksiyonun seçicilik oranı (SR) hesaplanabilmektedir . Linolenik seçicilik oranı K₁/K₂ , linoleik seçiciliği ise K₂/K₃ oranından hesaplanmaktadır.

Eğer SR=0 ise reaksiyon seçici olmayıp , tüm doymamış yağ asitleri stearik aside kadar doyurulmakta , SR=2 ise linoleik asit oleik asitten iki kez daha hızlı reaksiyona girmekte , SR=50 ise 50 molekül linoleik asit oleik aside dönüşürken , sadece 1 molekül oleik asit stearik aside dönüşmekte , SR>50 ise oleik asitten önce bütün linoleik asitler oleik aside dönüşmektedir (Allen 1982).

Hidrojenleme sırasında bazı yan reaksiyonlarda olabilir ki bunların en önemlileri izo ve trans asitlerin meydana gelmesidir. Trans izomerlerin oluşumu , son ürünün fiziksel ve kimyasal karakteristiklerini etkilemektedir. Çünkü trans izomerler , benzer cis yağ asitlerine göre daha yüksek erime noktasına sahiptirler. Trans yağ asitlerinin tüketimi sağlık üzerine zararlı etki yapabilir (Keskin 1981 , D`Souza ve ark. 1992).

Kahvaltılık margarin denildiği zaman , tereyağı kıvamında ve emülsiyon halinde , ekmeğe rahatlıkla sürülebilen margarin anlaşılmaktadır (Yazıcıoğlu 1988).

Günümüzde margarin üretiminin ana hatları şu şekilde sıralanabilir:

- a) Suda çözünen bileşenleri yağı alınmış sütte karıştırıp sulu fazın hazırlanması,
- b) Yağda çözünen bileşenleri yağ ile karıştırıp yağlı fazın hazırlanması,
- c) Bu iki karışımı şiddetle karıştırarak bir araya getirip emülsiyonlaştırmak,
- d) Emülsiyonu soğutuculardan geçirerek kristallendirmek,
- e) Plastikleştirmek,
- f) Kalıplamak ve paketlemek.

Sulu faz temel olarak yağı alınmış taze süt veya yağsız süt tozundan yapılmış süttür. Süt önce , tereyağı üretiminde olduğu gibi bakteriyolojik yöntemle olgunlaştırılır (Keskin 1981).

Sütü olgunlaştırmak için önce süt , bakterilerden kurtarılma amacı ile 90-95°C`de 30 dakika süre ile pastörize edilir , soğutulur (Keskin 1981). Sitrik asit veya laktik asit ile pH 4.5-6.0 olacak şekilde asitlendirilir. Daha sonra % 1 oranında starter kültür ilave edilerek fermentasyona tabi tutulur. Ekşimiş süte koku, tat ve koruyucu maddeler ilave edilir (Yazıcıoğlu 1988, Gümüşkesen 1999).

Kullanılan yağsız süt tatlı, kısmen veya tam olarak ekşimiş olabilir. Olgunlaştırılmamış süt kullanılırsa, istenen tat ve aromayı vermek için yeteri kadar diasetil katılır. %0.2 sodyum glutamat katmakla da tat daha iyileşmektedir (Keskin 1981).

Fermente süt ve suda çözündürülen süt tozu yanında peynir altı suyu tozu ve bitkisel kaynaklı proteinler de kullanılabilir (Gümüşkesen 1999).

Tuzlu margarin üretiminde margarinin duyusal özellikleri yanında bakteriyostatik etkisi nedeniyle de margarine %1-3 oranında tuz ilave edilmektedir.

Suda çözünen katkı maddeleri arasında benzoik ve sorbik asit gibi koruyucu maddeler de bulunmaktadır. Bakteriyostatik ve fungistatik özellikteki bu maddeler % 0.05-0.2 oranında kullanılmaktadır (Başoğlu 2001).

Margarin üretiminde kullanılan yağlar kısmen sertleştirilmiş (kahvaltılık margarinler için 33–34°C) bitkisel yağların (ayçiçeği , pamuk , kolza , soya , mısırözü vb.) aynı miktarda sertleşmemiş likit halde yağ karıştırılması ile hazırlana kompozisyondur (Pehlivanoğlu 1998).

Ülkemizde margarin üretiminde sıvı yağ olarak genellikle ayçiçek yağı kullanılır. Katı yağ olarak ise hidrojenlenmiş katı yağ kullanılmakta ve yağ tankları içinde erimiş halde bulunmaktadır.

Margarin için daha çok, çiğit yağı hidrojenlenip sertleştirilir. Ayçiçeği yağında temel yağ asitlerinden linoleik asit bulunduğu için bu yağ zorunlu olmadıkça hidrojenlenmez ve margarine rafine edilmiş olarak olduğu gibi katılır (Yazıcıoğlu 1988).

Margarinin yağlı fazı yağ ve yağda çözünen bileşenler karışımıdır. Kullanılacak yağların cinsi elde edilecek margarinin kalitesine göre değişir. Kahvaltılık margarinle yemeklik margarin aynı yağ karışımından elde edilmez. Genel kural , nispeten yüksek derecede eriyen hidrojenlenmiş yağı daha yumuşak yağla karıştırmaktır. Hidrojenlenmiş yağlar pahalı olduğundan bunlarsız yapılan margarinler nispeten daha ucuzdur (Keskin 1981).

Yağda çözünen katkı maddelerinden biri olan ve margarin üretiminde en çok kullanılan emülgatörler , yüzey gerilimini azaltıcı etki gösteren monogliseridlerdir. Doymuş yağ asidi içeren katı yapıdaki monogliseridler kahvaltılık margarinlerde %0.05-0.15 oranında kullanılmaktadır. Emülgatör

olarak , sıçramayı önleyici özellikte göstermesi nedeniyle %0.1-0.3 oranında lesitin de kullanılmaktadır (Başoğlu 2001).

Bazı Avrupa ülkelerinde hem vitamin A (26.9-33.2 IU/g) hem de vitamin D (2.83-3.53 IU/g) ilavesi istenirken , Amerika`da margarine vitamin A katılmakta vitamin D katımı isteğe bırakılmaktadır (Rossell and Pritchard 1991).

Margarin üretiminde , tereyağına benzer sarımsı bir renk oluşturabilmek amacıyla en çok kullanılan renk maddesi β -karoten(3-8mg/kg) dir (Gümüşkesen 1999).

Margarin üretiminde antioksidan olarak fenolik yapıdaki antioksidanlar veya α -tokoferol kullanılmaktadır. Linoleik asidin biyolojik olarak korunabilmesi için ilave edilmesi gereken α -tokoferol miktarı 200 mg/kg linoleik asit olarak belirtilmektedir. Fenolik yapıdaki antioksidanlar ise 400 mg/kg margarin düzeyinde kullanılmaktadır (Başoğlu 2001).

Metallerin prooksidatif etkisinin önlenmesi için ise askorbil palmitat veya stearat, etilendiamin tetraasetat (EDTA) kullanılmaktadır (Gümüşkesen 1999).

Ayrıca tereyağının margarin ile tağışışının önlenmesi için belirleyici madde olarak yağ fazına % 5 oranında rafine susam yağı ilave edilmesi uygulanan bir yöntemdir (Başoğlu 2001).

İlave maddeler ile karıştırılarak hazırlanan sulu faz ve yağlı faz emülsiyon tanklarına alınır. Orada hepsi birbiriyle iyice karışır ve emülgatörler (lesitin+monogliseridler) yardımı ile tereyağda olduğu gibi emülsiyon haline gelirler (Yazıcıoğlu 1988).

Su/yağ emülsiyonunun hazırlanması işlemini kristalizasyon işlemi takip etmektedir. Bu işlem kesikli ya da sürekli çalışan kristalizatörlerde yapılmaktadır (Gümüşkesen 1999).

Geçmişte değişik dondurma yöntemleri uygulanmışsa da günümüzde sürekli, kapalı «votator» sistemi uygulanmaktadır (Keskin 1981).

Soğutucu sistemde , yağ emülsiyonu hızla soğutularak α formdaki kristal yapı oluşmaktadır. Kısmi α formdaki kristal yapıyı içeren emülsiyeye ürün , kristalizatörde hızla 0°C sıcaklığa soğutularak adyabatik koşullara yakın bir ortamda açığa çıkan kristalizasyon ısı ile α formdaki kristallerin tekrar eriyerek daha stabil yapıdaki β^1 kristal yapıya dönüşümü sağlanmaktadır (Gümüskesen 1999).

Emülsiyonu soğuturken α formundan β^1 kristal formuna hızlı bir değişim istenir. Daha ileri β formuna değişim istenmez. β formu, kaba , hemen hemen kumlu tekstür gelişimi ve büyük kristallerin oluşumu ile ilişkilidir (Rossell and Pritchard 1991).

Margarinlerde kristalizasyonun bir ölçütü olan katı yağ oranı (KYO) , katı formdaki trigliseridlerin verilen bir sıcaklıktaki yüzde miktarı olarak ifade edilmektedir. Bu amaçla Differential Scanning Calorimeter (DSC) ve Pulsed Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır (Gümüskesen 1999).

Kristalizasyon ünitesinden çıkan margarin , tamamen kapalı devrelerden paketleme öncesi dinlendirme tüplerine verilir (Anonim 1991b). Burada yağ sürekli karıştırma halinde tutulur. Bu silindir ne ısıtılır ve ne de soğutulur, fakat geçiş sırasında kristallenme ısı oluşumundan ötürü sıcaklık yükselir , dengeye ulaşır ve kristallenme tamamlanır (Keskin 1981).

Kristallenmiş emülsiyon , buradan çubuk şeklinde çıkar , kalıplama ve paketleme makinasına verilir (Keskin 1981). Burada yağlar , otomatik makinalarla paketlenir veya dolum makinaları ile özel kaplarına doldurulurlar.

Paketlenmiş yağlar , soğuk hava deposunda kristalizasyonlarını tamamlamak üzere dinlendirilirler.

Bazı sistemlerde pastörizasyon işlemi , yağ/su emülsiyonundan kristalizasyon öncesi yapılmaktadır. Bu sistemde pastörize işleminden sonra yağ , hiçbir şekilde dış ortamla temasa geçmeden paketlere doldurulur, oldukça sağlıklı bir sistemdir (Anonim 1991b).

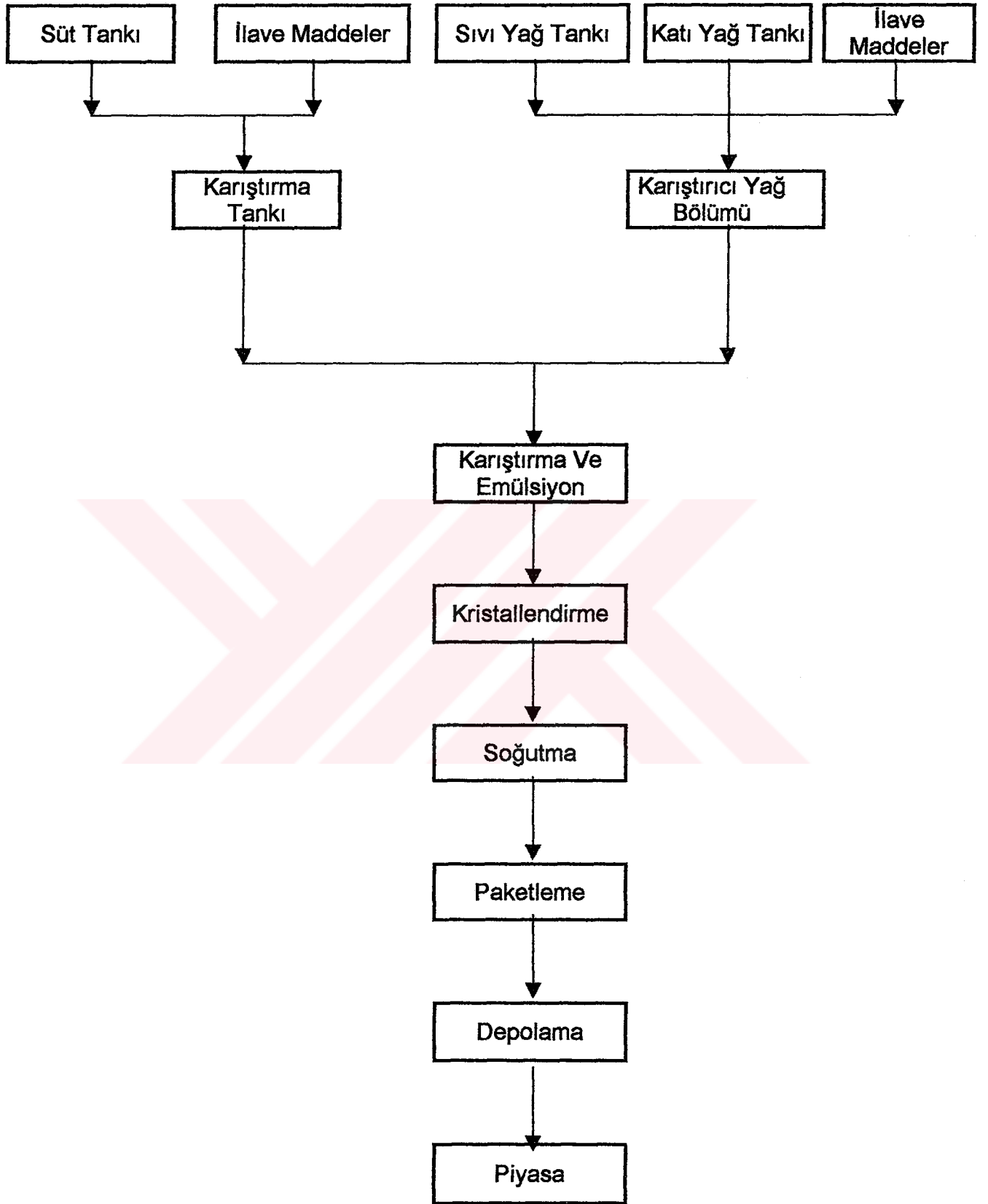
Bu şekilde hazırlanan kahvaltılık margarin buzdolabında 3 ay bozulmadan saklanabilir (Yazıcıoğlu 1988).

Maskan (1992), margarinlerin depolama dayanıklılıkları üzerine yaptığı araştırmada +4 °C 'de parşomen kağıdı ile paketlenen margarinlerin , plastik paketli margarinlere göre daha dayanıklı olduğunu bildirmiştir.

Pehlivanoğlu (1992), kahvaltılık margarinler üzerine yaptığı araştırmada kahvaltılık margarinlerin üretiminden sonraki bekletilen ortamın kalite üzerine etkili olduğunu belirlemiştir. Özellikle oda sıcaklığında bekletilen örneklerde mikroorganizma sayısında artışlar olmuş, margarin yüzeyinde renk sararmaları görülmüş ve peroksit değerinde daha hızlı bir artış gözlenmiştir. Bu durum , margarinin tüketilinceye kadar soğukta(7- 10 °C) bekletilmesinin önemini ortaya çıkarmıştır.

Kahvaltılık margarin üretimine ait şematik resim şekil 1.1`de verilmektedir (Başoğlu 2001).

Türk standartlarında bitkisel margarin , kullanma yerlerine göre; kahvaltılık (sofra) margarini, mutfak (yemeklik) margarini ve gıda sanayii margarini olmak üzere üç çeşide ayrılmaktadır (Anonim 1991a).



Şekil 1.1. Kahvaltılık Margarin Üretim Şeması (Başoğlu 2001).

Kahvaltılık margarin ile mutfak margarini bir tiptir. Gıda sanayii margarini ise içerdiği yağ miktarına göre tip I ve tip II olmak üzere iki tipe ayrılır.

Kahvaltılık margarinlerin TSE 2812`ye göre yağ miktarı % en az 82, kayma noktası en çok 36°C , serbest yağ asidi(FFA) % en çok 1.5, su miktarı % en çok 16, peroksit sayısı (meO₂/1000g) en çok 5, tuz miktarı tuzlu margarinler için % en çok 2.0, tuzsuz margarinler için ise % en çok 0.2 değerlerindedir (Anonim 1991a).

Margarinlerin tekstürel özelliklerinin belirlenmesinde genellikle Cone Penetrasyonu metodu kullanılmaktadır (De Man ve ark. 1989).

Br`at ve Pokorn`y (1999) , Çek marketlerinde satılan margarinler üzerine yaptıkları araştırmada, margarinlerde % 15,2 –54,1 oranında yağ asitleri içeriği bulmuşlardır. Margarinlerde % 3,7 ve % 52,4 arasında linoleik yağ asidi içeriği bulunmuştur ve çoğu örnekte çok az miktarlarda da olsa linolenik asit bulunmuştur.

Gündüç (1995), yumuşak tip margarinlerin sert tip margarinlere oranla daha düşük konsantrasyonlarda linoleik asit içerdiğini gözlemlemiştir.

Margarin formülasyonlarından bir diğeri olan sıvı margarin ise ilk olarak ABD`de 1963 yılında halka tanıtılmıştır.

Sıvı margarin yağ karışımları , sıvı yağ ve yüksek hidrojene yağ içermektedir.

Sıvı margarin , yumuşak margarinlerin soğutulmasında ve işlenmesinde kullanılan aynı ekipman ile hazırlanabilir. İşlemde yağın ayrılmasına karşı dayanıklılığın geliştirilmesi istenir ve sıvı margarin üretiminde sıvı yağ karışımları soğutulmuş hâlede en az 5 saat tutulduktan sonra sulu faza eklenir , tekrar soğutulur ve dövülerek yayıklanır. Stabilitenin emülsiyon içerisinde %5 oranında azot gazı çözündürülmesi ile arttırılabileceği belirtilmektedir.

Hidrojenize edilmemiş sıvı yağlı sıvı margarinleri stabil hale getirmek için sukroz esterlerinin kullanıldığı bildirilmiştir.

Lesitinin enzimatik hidrolizi ile meydana gelen α -monoasilgliserofosfatid ise sıvı margarinlerin kızartma yağı olarak kullanılabilme özelliklerini iyileştirmektedir (Chrysam 1985).

ABD`de FDA (Food and Drug Administration) standartlarına göre margarinin sıvı emülsiyonları % 80`den daha az yağ içeremez. Avrupa`da ise bu ürünler, %80-90 arasında yağ olacak şekilde yağ içerikli bitki veya hayvan yağlarından elde edilmektedir (Delamarre and Batt 1999).

Sıvı margarin, özellikle bu amaç için yapılmış plastik şişelere konduğu zaman ve soğukken yeterli yumuşaklıktadır. Ayrıca sıvı margarinin bazı yiyeceklerin kızartılmasında (et kızartması vb.) kullanılması oldukça uygundur (3).

(3) <http://www.allrecipes.com/encyc/terms/M/7375-asp>

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

Ülkemizde margarin üreten ve en büyük pazar payına sahip beş firmaya ait kahvaltılık ve aynı firmanın ürettiği iki sıvı margarin olmak üzere toplam 35 margarin örneği piyasadan alınmıştır.

Örnekler deneylerin yapılacağı zamana kadar 0-5°C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir.

3.2. METOT

3.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Analizler

3.2.1.1. Kayma noktası tayini

10 g margarin örneği eritilmiş ve yaklaşık 100°C'ta etüv içinde filtre kağıdından süzölmüştür. Bu şekilde hazırlanan örnek içerisine kapiler boru daldırılıp, kapilere 1 cm yüksekliğinde margarin örneğinin alınması sağlanmıştır. Yağdan çıkarılan kapiler boru ve bir kısıkaç yardımıyla termometrenin civa haznesine bağlanmış ve 4°C'deki buzdolabında 16 saat süreyle bekletilmiştir. Bu süre sonunda 10°C'deki beher içerisindeki suya daldırılmış ve su ısıtılmıştır. Isıtma işlemi, yağın kayma noktasından 8-10°C aşağıdaki sıcaklıktan itibaren dakikada 0.5°C artacak şekilde yapılmıştır. Kapiler borudaki yağın kaymaya başladığı sıcaklık termometreden okunmuştur (Anonim 1991a).

3.2.1.2. Kırılma indisi tayini

Refraktometreye bağlanan su banyosu 40°C'ye ayarlanmıştır. Refraktometrenin ayarlanmasında saf su kullanılmıştır. Refraktometrenin iki prizma arası örnek ile tamamen doldurulmuştur. Sıcaklığın en az 5 dakika değişmemesi sağlandıktan sonra kırılma indisi virgülden sonra dördüncü

haneye kadar okunmuştur. Okuma sonucu elde edilen rakam ve okuma sıcaklığı kaydedilmiştir (Doğan ve Başoğlu 1982).

3.2.1.3. Su tayini

105 °C`deki bir kurutma dolabında sabit tartıma getirilmiş cam kabın darası alınmıştır. İçine yaklaşık 5 g margarin örneği tartılmıştır. Örnek, kurutma dolabında bir saat süre ile 105±2°C`de kurutulmuştur. Desikatörde soğutulup tartılmıştır. Kurutma, soğutma ve tartım işlemleri sabit ağırlığa erişinceye kadar tekrarlanmıştır. Son kütle kaydedildikten sonra örnek desikatörde yağ tayini için saklanmıştır (Anonim 1991a).Örneğin su miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% S = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

m₁: cam kabın kütlesi, g

m₂: cam kap + örnek kütlesi, g

m₃: cam kap + kurutulmuş margarin örneğinin kütlesi, g

3.2.1.4. Yağ tayini

Süzgeç kroze 100±2 °C`da kurutularak sabit tartıma getirilmiş ve tartılmıştır. Su tayini yapılmış margarin örneği cam kaptan 15 mL petrol eteri yardımı ile alınarak süzgeç krozeden süzülmüştür. Cam kap , margarin örneği tamamen alınıncaya kadar toplam 100 mL çözücü ile bir kaç defa yıkanmıştır. Elde edilen çözeltiler süzgeç krozeden süzülmüştür. Süzgeç kroze 100±2 °C`da kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup tartılmıştır. Sabit ağırlığa kadar çözücü ile yıkama, kurutma ve soğutma işlemleri tekrarlanmıştır. Son kütle kaydedilmiştir (Anonim 1991a). Örneğin % yağ içeriği formülde belirtildiği gibi saptanmıştır.

İC M. 100
LİSANS
M. 100

$$\% Y = \frac{(m_3 - m_1) - (m_5 - m_4)}{m_2 - m_1} \times 100$$

m_4 : süzgeç kroze kütlesi , g

m_5 : süzgeç kroze + kalıntının kütlesi, g

3.2.1.5. Tuz tayini

Hazırlanmış margarin örneğinden 5 g tartılarak erlen içine alınmıştır. Üzerine 100 mL kaynar su ilave edilerek 5-10 dakika bekletilmiştir. Deney örneğinin sıcaklığı 50-55 °C'ta düşünceye kadar bir kaç kere çalkalanıp karıştırıldıktan sonra üzerine 2 mL potasyum kromat çözeltisi katılmıştır (K_2CrO_4). Çözeltinin rengi kiremit kırmızısı rengine dönüşüncüye kadar gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler şahit deney için de yapılmıştır (Anonim 1991a). Aşağıdaki formüle göre % tuz miktarı belirlenmiştir.

$$\% T = \frac{5.85 \times N(V_1 - V)}{m} \times 100$$

N: gümüş nitrat çözeltisinin normalitesi

V_1 : deneyde kullanılan gümüş nitrat çözeltisi hacmi, mL

V: şahit deneyde kullanılan gümüş nitrat çözeltisi hacmi, mL

m: deney örneğinin kütlesi, g

3.2.1.6. Serbest yağ asitleri tayini

Yağ örneği eritilmiş kap filtre kağıdından süzülerek yağ fazı ayrılmıştır. Ayrılan yağ fazı iyice karıştırılıp, 10 g örnek bir erlene alınmış ve üzerine 50 mL nötürlenmiş etil alkol ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. 0.1 N NaOH ile kalıcı pembe renge kadar titre edilmiştir. Harcanan miktar aşağıdaki formülde yerine konmuş ve % oleik asit cinsinden örneklerin serbest yağ asitleri oranı bulunmuştur (Anonim 1977).

$$\%SYA = \frac{M \times N \times 28.2}{w}$$

M: 0.1N NaOH normalitesi

N: örnek için harcanan sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi, mL

w : örnek ağırlığı, g

3.2.1.7. Peroksit sayısı tayini

Kapaklı bir erlenmayer içerisine (beklenen peroksit sayısına göre ilgili cetvele bakılarak) örnek tartılmıştır ve üzerine 10 mL kloroform ilave edilerek çözündürülmüştür. 15 mL buzlu asetik asit ve 1 mL potasyum iyodür çözeltisi ilave edilmiş ve erlenin kapağı hemen kapatılarak 1 dakika çalkalanmıştır. Işıktan uzak bir yerde ve 15-25°C`de 5 dakika bekletilmiştir. Bu süre sonunda 75 mL su ilave edilip kuvvetlice çalkalanmıştır. Bir kaç damla nişasta çözeltisi ilave edilmiş ve 0.002 N sodyum tiosülfat ile titre edilmiştir. Aynı işlemler şahit deney içinde yapıldıktan sonra aşağıdaki formüle göre örneklerin peroksit sayısı belirlenmiştir. (Doğan ve Başoğlu 1982).

$$\text{Peroksit sayısı (milieşdeğer peroksit/kg)} = \frac{(V_1 - V) \times N \times 1000}{m}$$

V : şahit deney için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, mL

V₁ : örnek için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, mL

N : sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

m : alınan örnek miktarı, g

3.2.1.8. İyot sayısı tayini (wijs metodu)

Tahmini iyot değerine göre eritilmiş ve süzölmüş margarin örneğinden ilgili cetvele bakılarak yeterli örnek alınmış ve 250 mL' lik erlene konmuştur. Üzerine 15 mL CCl₄ (karbon tetra klorür) ilave edilmiş ve çalkalanmıştır. 25 mL wijs çözeltisi ilave edilip ağzı kapatılarak bir saat karanlıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda örneğin üzerine 20 mL %10' luk potasyum iyodür çözeltisi ve 150 mL saf su konmuştur. %1 'lik nişasta çözeltisi indikatöründen 1 mL ilave edilerek 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile erlen içeriği renksiz olana kadar titre edilmiştir. Aynı işlemler şahit deney için de yapılmış ve iyot sayısı değerleri formüle göre saptanmıştır (Doğan ve Başoğlu 1982).

$$\text{İyot sayısı} = \frac{(V_2 - V_1) \times 1.269}{p}$$

p: örnek ağırlığı, g

V₁ : örneğe harcanan 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi miktarı, mL

V₂ : şahit için harcanan 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi miktarı, mL

3.2.1.9. Sabunlaşma sayısı tayini

2 g yağ örneği hassas olarak 250 mL'lik balona tartılmıştır. 0.5 N etil alkollü KOH çözeltisinden 25 mL örnek üzerine ilave edilmiştir. Balon geri soğutucuya bağlanmış ve zaman zaman karıştırılarak 1 saat kaynatılmıştır. Sürenin bitiminde örneğe 4-5 damla fenolftalein çözeltisi ilave edilip 0.5 N HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler şahit deneme için de yürütülmüştür ve değerler formülde yerine konarak örneklerin sabunlaşma sayıları hesaplanmıştır. (Doğan ve Başoğlu 1982).

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = \frac{(V_2 - V_1) \times 28.05}{p}$$

V_1 : örnek için harcanan 0.5 N HCl çözeltisi, mL

V_2 : şahit için harcanan 0.5 N HCl çözeltisi, mL

p : örnek ağırlığı, g

3.2.1.10. Sabunlaşmayan madde tayini

5 g yağ örneği 0.01 g duyarlılıkla balona tartılmıştır. 50 mL etanollü potasyum hidroksit çözeltisi katılmış ve geri soğutucuya takılarak 1 saat kaynatılmıştır. Balon soğutulduktan sonra içindekiler ayırma hunisine aktarılmış ve balon içeriği toplam 50 mL petrol eteri ile bir kaç defa yıkanarak ve ayırma hunisine alınmıştır. Ayırma hunisi bir dakika süre ile şiddetle çalkalanmıştır. İki faz tam olarak birbirinden ayrılana kadar kendi haline bırakılmış ve sabun çözeltisi ikinci bir ayırma hunisine aktarılmıştır. Her seferinde 50 mL petrol eteri kullanarak sabun çözeltisi iki kez daha ekstrakte edilmiştir. Üç petrol eteri ekstraktı bir ayırma hunisinde toplanmış ve her seferinde % 50'lik (hacim/hacim) etanol çözeltisinden 50 mL kullanarak yıkanmıştır. Darası duyarlılıkla alınmış 250 mL'lik balona petrol eteri ekstraktı alınmıştır. Su banyosu üzerinde petrol eteri uçurularak ve balon yatay olarak tutulup kalıntı 103°C'de 15 dakika kurutulmuştur. Balon desikatörde soğutulup tartılmıştır.

Kurutma işlemine , birbirini izleyen iki tartım arasındaki ağırlık kaybı % 0.1`den az oluncaya kadar devam edilmiş ve % sabunlaşmayan madde değerleri formüle göre bulunmuştur. (Doğan ve Başoğlu 1982).

$$\% \text{ sabunlaşmayan maddeler} = \frac{100xa}{p}$$

a: kalıntının ağırlığı,g

p: örneğin ağırlığı,g

3.3. İstatistiki Analizler

İstatistiki değerlendirmelerde tesadüf parselleri deneme deseni kullanılmış, varyans analizi yapılarak istatistiki açıdan önemli olan gruplar LSD testi ile karşılaştırılmıştır (Turan 1995).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1. Fiziksel ve Kimyasal Analizlerin Tartışılması

4.1.1. Kayma Noktası

Kahvaltılık margarin örneklerinde çizelge 4.1`de görüldüğü gibi kayma noktası değerleri en az 32.5°C , en fazla 36°C ve ortalama 34.6°C olarak bulunmuştur.

Yapılan varyans analizinde çizelge 4.2`de görüldüğü gibi firmalar arası farklılık önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur. Çizelge 4.3`te ise LSD %1`e göre yapılan sıralamada VI , VII no`lu firmalar "a" , V no`lu firma "b" , III no`lu firma "c" ve IV no`lu firma "d" grubuna girmişlerdir.

Çizelge 4.1. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Kayma Noktası Değerleri(°C)

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X _{ort} |
|--------------|-------------|------|------|------|------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| III | 34 | 33.5 | 34 | 34 | 33.5 | 33.8 |
| IV | 33 | 33 | 32.5 | 33 | 33 | 32.9 |
| V | 35 | 35 | 34.5 | 35 | 35 | 34.9 |
| VI | 36 | 35.5 | 35.5 | 36 | 36 | 35.8 |
| VII | 36 | 36 | 35.5 | 35.5 | 36 | 35.8 |
| Genel Toplam | | | | | | 34.6 |

Çizelge 4.2. Kayma Noktası Değerleri (°C) Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|--------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 32.46 | 8.115** | 124.85 | 2.87 | 4.43 |
| Deneysel Hata | 20 | 1.3 | 0.065 | | | |
| Genel | 24 | 33.76 | | | | |

** : $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir.

Çizelge 4.3. Firmaların Kayma Noktası Değerlerinin LSD %1 'e Göre Gruplandırılması

| Firmalar | Ort. Kayma Noktası Değerleri | Farklı Gruplar LSD %1 |
|----------|------------------------------|-----------------------|
| VI | 35.8 | a |
| VII | 35.8 | a |
| V | 34.9 | b |
| III | 33.8 | c |
| IV | 32.9 | d |

Aynı harf ile işaretlenmiş olanlar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Araştırmada kullanılan margarin örneklerine ait kayma noktası değerleri, vücut sıcaklığının altında bulunmuştur. Bu da örneklerimizin sağlık açısından uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca TSE 2812 Bitkisel Margarin Standardında (Anonim 1991a) ve Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde (Aydın 1976) belirtilen (en çok 36°C) kayma noktası değerine uymaktadır.

Lee ve Shin (1972), Kore' de üretilen margarinler üzerine yaptıkları çalışmada örneklerin ortalama kayma noktası değerini 34.9°C olarak bildirmişlerdir.

DeMan ve ark.(1991), yumuşak margarinler üzerine yaptıkları çalışmada margarinlerin kayma noktalarının 27.3-34.2°C arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Yıldız(1993), kahvaltılık margarin örneklerinde yaptığı araştırmada margarinlerin kayma noktası değerini 34-37 °C olarak bildirmiştir.

Bulguların yukarıda verilen çalışmalara ait değerlerle de uyum içinde olduğu görülmektedir.

Sıvı margarinler , sıvı olduğu için kayma noktası tayini yapılmamıştır.

4.2. Kırılma İndisi

Çizelge 4.4.'te görüldüğü gibi kahvaltılık margarin örneklerinde kırılma indisi değerleri en az 1.4585 , en fazla 1.4610 ve ortalama 1.4600 olarak bulunmuştur.

Sıvı margarin örneklerinde ise çizelge 4.4'te görüldüğü gibi kırılma indisi değerleri en az 1.4645 , en fazla 1.4650 ve ortalama 1.4650`dir.

Sıvı margarinler ve kahvaltılık margarinler için yapılan varyans analizinde firmalar arası farklılıklar önemsiz bulunmuştur (çizelge 4.5 ve çizelge 4.6).

Çizelge 4.4. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Kırılma İndisi Değerleri

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X_{ort} |
|--------------|-------------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 1.4650 | 1.4650 | 1.4650 | 1.4650 | 1.4650 | 1.4650 |
| II | 1.4645 | 1.4645 | 1.4645 | 1.4645 | 1.4645 | 1.4640 |
| Genel Toplam | | | | | | 1.4650 |
| III | 1.4610 | 1.4610 | 1.4610 | 1.4610 | 1.4610 | 1.4610 |
| IV | 1.4615 | 1.4615 | 1.4615 | 1.4615 | 1.4615 | 1.4620 |
| V | 1.4605 | 1.4605 | 1.4605 | 1.4605 | 1.4605 | 1.4610 |
| VI | 1.4595 | 1.4595 | 1.4595 | 1.4595 | 1.4595 | 1.4590 |
| VII | 1.4585 | 1.4585 | 1.4585 | 1.4585 | 1.4585 | 1.4590 |
| Genel Toplam | | | | | | 1.4600 |

I. ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.5. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Kırılma İndisi Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.87 | 4.43 |
| DeneySEL Hata | 20 | 0.00 | 0.00 | | | |
| Genel | 24 | 0.00 | | | | |

not: İstatistik açıdan gruplar arasındaki fark önemsizdir ($p < 0.01$)

Çizelge 4.6. Sıvı Margarın Örneklerinin Kırılma İndisi Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.32 | 11.26 |
| Deneysel Hata | 8 | 0.00 | 0.00 | | | |
| Genel | 9 | 0.00 | | | | |

not: İstatistiki açıdan gruplar arasındaki fark önemsizdir ($p < 0.01$)

Sıvı margarınların kırılma indisi değerleri ile ilgili kaynak araştırması sırasında herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

Yıldız (1993), kahvaltılık margarınler üzerine yaptığı çalışmada kırılma indisi dağılımını 1.4650-1.4690 arasında bulmuştur.

Elde edilen değerler, bu değerlerden daha düşük bulunmuştur. Değerler ancak düzeltme faktörü ile çarpıldığında bu değerlerle uyum göstermektedir. Yıldız (1993)'ın bulduğu değerlere düzeltme uygulanıp uygulanmadığı bildirilmemiştir. Çalışmada kırılma indisi 40°C 'de okunduğu için düzeltme faktörü uygulanmamıştır.

Ayrıca TSE 2812 Bitkisel Margarın Standardında (Anonim 1991a) ve Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde (Aydın 1976) kırılma indisi hakkında bilgi verilmemiştir.

4.3. Su Oranı

Denemeye alınan kahvaltılık margarın örneklerinde saptanan su oranı değerleri çizelge 4.7'de görüldüğü gibi en az % 13.83 , en fazla % 15.20 ve ortalama % 14.52 olarak bulunmuştur.

Sıvı margarın örneklerinde ise çizelge 4.7'de görüldüğü gibi su oranı değerleri en az % 15.15 , en fazla % 16.02 ve ortalama % 15.55 olarak bulunmuştur.

Yapılan varyans analizinde kahvaltılık margarın örneklerinin su oranı değerlerinin firmalar arası farklılığı önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur(Çizelge 4.8).

LSD %1'e göre yapılan sıralamada , V ve III no`lu firmalar "a", VII, VI, V no`lu firmalar ise "b" grubuna girmişlerdir(Çizelge 4.9).

Sıvı margarin için yapılan varyans analizinde çizelge 4.10`da görüldüğü gibi firmalar arası farklılık önemli ($p<0.05$) bulunmuştur.

Çizelge 4.7. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Su Oranı Değerleri (%)

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X_{ort} |
|--------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 15.45 | 15.48 | 15.22 | 15.15 | 15.51 | 15.36 |
| II | 15.29 | 16.02 | 15.90 | 15.67 | 15.83 | 15.74 |
| Genel Toplam | | | | | | 15.55 |
| III | 14.85 | 14.83 | 14.85 | 14.83 | 14.88 | 14.85 |
| IV | 13.83 | 14.33 | 14.00 | 13.85 | 14.23 | 14.05 |
| V | 14.97 | 15.20 | 15.08 | 15.06 | 15.06 | 15.07 |
| VI | 14.38 | 14.40 | 14.05 | 14.10 | 14.57 | 14.30 |
| VII | 14.45 | 14.82 | 14.00 | 14.24 | 14.17 | 14.34 |
| Genel Toplam | | | | | | 14.52 |

I . ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.8. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Su Oranı Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|--------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 3.598 | 0.899** | 21.958 | 2.87 | 4.43 |
| Deneysel Hata | 20 | 0.819 | 0.041 | | | |
| Genel | 24 | 4.417 | | | | |

** : $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir

Çizelge 4.9. Kahvaltılık Margarin Firmalarının Su Oranı Değerleri Ortalamalarının LSD %1 'e Göre Gruplandırılması

| Firmalar | Ort. Su Oranı(%) | Farklı Gruplar LSD %1 |
|----------|------------------|-----------------------|
| V | 15.07 | a |
| III | 14.85 | a |
| VII | 14.34 | b |
| VI | 14.30 | b |
| IV | 14.05 | b |

Aynı harf ile işaretlenmiş olanlar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Çizelge 4.10. Sıvı Margarin Örneklerinin Su Oranı Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 0.361 | 0.361** | 6.745 | 5.32 | 11.26 |
| Deneysel Hata | 8 | 0.428 | 0.054 | | | |
| Genel | 9 | 0.789 | | | | |

** : $p < 0.05$ düzeyinde önemlidir.

Araştırmada kullanılan kahvaltılık margarin örneklerine ait su oranı (%) değerleri ,TSE 2812 Bitkisel Margarin Standardında (Anonim 1991a) belirtilen (en çok % 16) su oranı değerine uymaktadır.

Lee ve Shin (1972), Kore'de üretilen margarinler üzerine yaptıkları çalışmada örneklerin ortalama su oranını % 16.15 olarak bildirmişlerdir.

Wills ve ark. (1982), Avustralya piyasasında satılan çoklu doymamış yağ asitlerini içeren kahvaltılık margarinlerde ortalama su oranını % 15.00 , diğer kahvaltılık margarinlerde ise ortalama su oranını % 15.40 olarak bulmuşlardır.

Tüler (1991), Trakya bölgesinde satılan kahvaltılık margarinler üzerine yaptığı araştırmada su oranı değerlerinde iki örnek dışında kalanların tamamının Türk standartlarında belirtilen değerlere uyduklarını bildirmiştir.

Bulguların bu çalışmalara ait değerlerle de uyum içinde olduğu görülmektedir.

Sıvı margarinlerin su miktarları değerleri ile ilgili kaynak araştırması sırasında herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

Su oranı değerlerinde görülen farklılıklar margarin formülasyonlarının farklı olmasından ileri gelmektedir.

4.4. Yağ Oranı

Çizelge 4.11' de görüldüğü gibi kahvaltılık margarin örneklerinin yağ oranı değerleri en az % 84.15 , en fazla % 86.77 ve ortalama % 84.24 olarak bulunmuştur.

Sıvı margarin örneklerinde ise yağ oranı değerlerinin en az % 83.18 , en fazla % 84.55 ve ortalama % 83.97 olduğu çizelge 4.11' de görülmektedir.

Yapılan varyans analizinde çizelge 4.12'de ve çizelge 4.13' de görüldüğü gibi kahvaltılık ve sıvı margarinlerin örnekleri yağ miktarlarının firmalar arası farklılığı önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur. Çizelge 4.14 'de ise kahvaltılık margarinler için LSD %1 'e göre yapılan sıralamada VII no'lu firma "a" , IV , VI no'lu firmalar "b", III, V no'lu firmalar ise "c" grubuna girmişlerdir.

Çizelge 4.11. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Yağ Oranı Değerleri(%)

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X_{ort} |
|--------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 84.22 | 84.21 | 84.53 | 84.55 | 84.04 | 84.31 |
| II | 83.87 | 83.69 | 83.85 | 83.55 | 83.18 | 83.63 |
| Genel Toplam | | | | | | 83.97 |
| III | 84.41 | 84.38 | 84.42 | 84.90 | 84.49 | 84.52 |
| IV | 85.38 | 85.49 | 85.51 | 85.87 | 85.48 | 85.55 |
| V | 84.76 | 84.28 | 84.31 | 84.31 | 84.15 | 84.36 |
| VI | 85.25 | 85.33 | 85.46 | 85.49 | 85.13 | 85.33 |
| VII | 86.62 | 86.77 | 86.11 | 86.57 | 86.12 | 86.44 |
| Genel Toplam | | | | | | 85.24 |

I . ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.12. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Yağ Oranı Değerlerinin(%) Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|----------------|---------------------|-----------------|--------------------|--------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 14.133 | 3.533** | 70.512 | 2.87 | 4.43 |
| Deneyisel Hata | 20 | 1.002 | 0.050 | | | |
| Genel | 24 | 15.135 | | | | |

** : $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir

Çizelge 4.13. Sıvı Margarin Örneklerinin Yağ Oranı Değerlerinin(%) Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|----------------|---------------------|-----------------|--------------------|--------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 1.163 | 1.163** | 18.046 | 5.32 | 11.26 |
| Deneyisel Hata | 8 | 0.515 | 0.064 | | | |
| Genel | 9 | 1.678 | | | | |

** : $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir

Çizelge 4.14. Kahvaltılık Margarin Firmalarının Yağ Oranı Değerleri(%) Ortalamasının LSD % 1 'e Göre Gruplandırılması

| Firmalar | Ort. Yağ Oranı(%) | Farklı Gruplar LSD %1 |
|----------|-------------------|-----------------------|
| VII | 86.44 | a |
| IV | 85.55 | b |
| VI | 85.33 | b |
| III | 84.52 | c |
| V | 84.36 | c |

Aynı harf ile işaretlenmiş olanlar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Araştırmada kullanılan kahvaltılık margarinlerde bulunan tüm yağ oranı değerleri, TSE 2812 Bitkisel Margarin Standardında (Anonim 1991a) ve Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde (Aydın 1976) belirtilen (kütlice en az % 82) yağ oranı değerine uymaktadır. Araştırmada kullanılan sıvı margarinlerde bulunan tüm yağ oranı değerleri ise FDA standartlarında belirtilen (en az % 80) yağ oranı değerine paralellik göstermektedir(Delamarre and Batt 1999).

Kohiyama ve ark. (1992),Fransa ve İspanya piyasasındaki ticari margarinlerle yaptıkları çalışmada, Fransa'daki tüm margarin çeşitlerinin % 80'nin üzerinde yağ , İspanya'daki margarin çeşitlerinin bazılarında ise % 80'nin altında yağ içeriği bulmuşlardır.

Bulgular bu değerler ile de uyum göstermektedir.

Yağ miktarı değerlerinde görülen farklılıklar, firmalardaki margarin formülasyonlarının farklı olmasından ileri gelmektedir

4.5. Tuz Oranı

Kahvaltılık margarin örneklerinin tuz oranı değerlerinin en az % 0.11, en fazla % 0.34 ve ortalama % 0.19 olduğu çizelge 4.15 'te görülmektedir.

Sıvı margarin örneklerinde ise çizelge 4.15'te görüldüğü gibi tuz oranı değerleri en az % 0.15 , en fazla % 0.32 ve ortalama % 0.23 ' tür.

Yapılan varyans analizinde, kahvaltılık margarin örneklerinin firmalar arası farklılığının önemli ($p<0.01$) bulunduğu Çizelge 4.16 'da görülmektedir. Sıvı margarinlerde de Çizelge 4.17 'de görüldüğü gibi firmalar arası farklılık önemli ($p<0.05$) bulunmuştur. Kahvaltılık margarinler için LSD % 1'e göre yapılan sıralamada III no'lu firma "a" , IV, VII ,VI ve V nolu firmalar ise " b" grubuna girmiştir(Çizelge 4.18).

Çizelge 4.15. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Tuz Oranı Değerleri(%)

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X_{ort} |
|--------------|-------------|------|------|------|------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 0.19 | 0.24 | 0.15 | 0.21 | 0.17 | 0.19 |
| II(Tuzlu) | 0.24 | 0.28 | 0.18 | 0.32 | 0.32 | 0.27 |
| Genel Toplam | | | | | | 0.23 |
| III(Tuzlu) | 0.32 | 0.34 | 0.12 | 0.27 | 0.29 | 0.27 |
| IV | 0.17 | 0.16 | 0.15 | 0.23 | 0.18 | 0.18 |
| V | 0.11 | 0.18 | 0.16 | 0.13 | 0.17 | 0.15 |
| VI | 0.13 | 0.13 | 0.18 | 0.17 | 0.20 | 0.16 |
| VII | 0.17 | 0.20 | 0.15 | 0.17 | 0.20 | 0.18 |
| Genel Toplam | | | | | | 0.19 |

I . ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.16. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Tuz Oranı Değerlerinin(%) Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 0.044 | 0.011** | 5.030 | 2.87 | 4.43 |
| Deneysel Hata | 20 | 0.043 | 0.002 | | | |
| Genel | 24 | 0.087 | | | | |

** : $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir

Çizelge 4.17. Sıvı Margarin Örneklerinin Tuz Oranı Değerlerinin(%) Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 0.014 | 0.014** | 6.093 | 5.32 | 11.26 |
| Deneysel Hata | 8 | 0.019 | 0.002 | | | |
| Genel | 9 | 0.033 | | | | |

** : $p < 0.05$ düzeyinde önemlidir

Çizelge 4.18 Kahvaltılık Margarin Firmalarının Tuz Oranı Değerlerinin(%) Ortalamalarının LSD % 1 'e Göre Gruplandırılması

| Firmalar | Ort. Tuz Oranı (%) | Farklı Gruplar LSD %1 |
|----------|--------------------|-----------------------|
| III | 0.27 | a |
| IV | 0.18 | b |
| VII | 0.18 | b |
| VI | 0.16 | b |
| V | 0.15 | b |

Aynı harf ile işaretlenmiş olanlar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Kahvaltılık margarinlerde bulunan tuz oranı değerlerinin (IV. firmanın 4. ekerrürü (0.23) dışında) TSE 2812 Bitkisel margarin Standardında (Anonim 1991a) ve Gıda Maddeleri Tüzüğü' nde bildirilen (tuzsuz margarinler için en çok % 0.2 , tuzlu margarinler için ise en çok %2) değerlerine uydukları gözlenmiştir.

Wills ve ark. (1982), Avustralya piyasasında satılan çoklu doymamış yağ asidi içeren kahvaltılık margarinlerde ortalama tuz oranını % 1.9 ve diğer kahvaltılık margarinlerde ise tuz oranını % 2.4 olarak bildirmişlerdir.

Bulguların , yukarıda verilen çalışmaya ait değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir.

Sıvı margarinlerin tuz miktarları ile ilgili kaynak araştırması sırasında herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

Tuz oranı değerlerinde görülen farklılıklar yine margarin formülasyonlarının farklı olmasından ileri gelmektedir.

4.6. Serbest Yağ Asitleri Miktarı

Kahvaltılık margarin örneklerinde saptanan serbest yağ asitleri miktarının en az % 0.22 , en fazla % 0.45 ve ortalama % 0.32 olduğu çizelge 4.19 'da görülmektedir.

Sıvı margarin örneklerinde ise çizelge 4.19'da görüldüğü gibi serbest yağ asitleri miktarı en az % 0.06 , en fazla % 0.72 ve ortalama % 0.22 dir.

Yapılan varyans analizinde kahvaltılık ve sıvı margarinlerin serbest yağ asitleri miktarlarının firmalar arası farklılığı önemsiz bulunmuştur(çizelge 4.20 ve çizelge 4.21).

Çizelge 4.19 . Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Serbest Yağ Asitleri Miktarları (%)

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X _{ort} |
|--------------|-------------|------|------|------|------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 0.11 | 0.17 | 0.72 | 0.34 | 0.22 | 0.31 |
| II | 0.11 | 0.06 | 0.06 | 0.23 | 0.22 | 0.14 |
| Genel Toplam | | | | | | 0.22 |
| III | 0.45 | 0.39 | 0.28 | 0.34 | 0.39 | 0.37 |
| IV | 0.39 | 0.22 | 0.22 | 0.39 | 0.39 | 0.32 |
| V | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.33 | 0.38 | 0.27 |
| VI | 0.33 | 0.28 | 0.22 | 0.39 | 0.39 | 0.32 |
| VII | 0.33 | 0.28 | 0.28 | 0.33 | 0.39 | 0.32 |
| Genel Toplam | | | | | | 0.32 |

I . ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.20 . Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Serbest Yağ Asitleri Miktarlarının Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 0.023 | 0.006 | 1.110 | 2.87 | 4.43 |
| DeneySEL Hata | 20 | 0.104 | 0.005 | | | |
| Genel | 24 | 0.127 | | | | |

not: İstatistiki açıdan gruplar arasındaki fark önemsizdir.

Çizelge 4.21 . Sıvı Margarin Örneklerinin Serbest Yağ Asitleri Miktarlarının (%) Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 0.077 | 0.077 | 2.240 | 5.32 | 11.26 |
| Deneysel Hata | 8 | 0.265 | 0.033 | | | |
| Genel | 9 | 0.342 | | | | |

not: İstatistiki açıdan gruplar arasındaki fark önemsizdir.

Kahvaltılık margarin örneklerinin serbest yağ asitleri (%) değerleri , TSE 2812 Bitkisel Margarin Standardında (Anonim 1991a) belirtilen (en çok : % 1,5) serbest yağ asitleri değerinin çok altında tespit edilmiştir.

Örneklerimizin serbest yağ asidi miktarının düşük olması, hem beslenme hem de sağlık açısından uygun olduklarını ve margarinlerin iyi koşullarda muhafaza edildiğini de göstermektedir.

Sıvı margarinlerin serbest yağ asidi değerleri ile ilgili kaynak araştırması sırasında herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

4.7. Peroksit Sayısı

Çizelge 4.22`de görüldüğü gibi kahvaltılık margarin örneklerinde peroksit sayısı değerleri en az 0.39 , en fazla 5.18 ve ortalama 1.35 olarak bulunmuştur.

Sıvı margarin örneklerinde ise çizelge 4.22`de görüldüğü üzere peroksit sayısı değerleri en az 1.18 , en fazla 2.06 ve ortalama 1.53`tür.

Yapılan varyans analizinde gibi kahvaltılık ve sıvı margarinlerin peroksit sayısı değerlerinin firmalar arası farklılığı önemsiz bulunmuştur (çizelge 4.23 ve çizelge 4.24).

Çizelge 4.22. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Peroksit Sayısı Değerleri

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X _{ort} |
|--------------|-------------|------|------|------|------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 1.48 | 1.54 | 2.06 | 1.63 | 1.18 | 1.58 |
| II | 1.47 | 1.93 | 1.51 | 1.24 | 1.27 | 1.48 |
| Genel Toplam | | | | | | 1.53 |
| III | 1.16 | 2.43 | 1.58 | 1.09 | 0.75 | 1.40 |
| IV | 1.71 | 1.06 | 1.19 | 0.94 | 0.86 | 1.15 |
| V | 1.56 | 1.58 | 1.65 | 0.89 | 0.68 | 1.27 |
| VI | 1.53 | 1.47 | 5.18 | 1.02 | 0.39 | 1.92 |
| VII | 1.38 | 0.77 | 1.56 | 0.58 | 0.79 | 1.02 |
| Genel Toplam | | | | | | 1.35 |

I. ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.23. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Peroksit Sayısı Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 2411 | 0.603 | 0.677 | 2.87 | 4.43 |
| Deneysel Hata | 20 | 17.801 | 0.890 | | | |
| Genel | 24 | 20.12 | | | | |

not: İstatistiki açıdan gruplar arasındaki fark önemsizdir.

Çizelge 4.24. Sıvı Margarin Örneklerinin Peroksit Sayısı Değerlerinin Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 0.022 | 0.022 | 0.249 | 5.32 | 11.26 |
| Deneysel Hata | 8 | 0.710 | 0.089 | | | |
| Genel | 9 | 0.732 | | | | |

not: İstatistiki açıdan gruplar arasındaki fark önemsizdir.

Kahvaltılık margarin örneklerinden sadece VI. firmanın 3. tekerrüründe tespit edilen 5,18 değeri , TSE 2812 Bitkisel Margarin Standardında (Anonim 1991a) belirtilen (en çok 5) değerinin üzerindedir ve kullanım sınırının dışındadır.

Tüler (1991), Trakya bölgesinde satılan kahvaltılık margarinler üzerine yaptığı araştırmada, peroksit sayısı değerlerinde bir örnek dışında kalanların tamamının Türk standartlarında belirtilen değerlere uyduklarını bulmuştur.

Bulgular yukarıda verilen çalışmaya ait bilgilerle de uyum içindedir.

Sıvı margarinlerin peroksit sayısı değerleri ile ilgili kaynak araştırması sırasında herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

Kayahan (1998), otooksidasyon tepkimelerinin ilk kademe ürünleri olan hidroperoksitlerin, tatsız ve kokusuz maddeler olduklarından , yağların tüketilebilirliği açısından, tat ve kokuda belirgin bir değişiklik oluşturmadıklarını ancak hidroperoksitlerin parçalanıp ikinci kademe ürünleri olarak uçucu maddelerin oluşması sonucunda yağlarda tat ve koku değişimine bağlı kalite düşüşleri olduğunu bildirmiştir.

4.8. İyot Sayısı

Kahvaltılık margarin örneklerinde çizelge 4.25`de görüldüğü üzere iyot sayısı değerleri en az 45 , en fazla 62 ve ortalama 55 olarak bulunmuştur.

Sıvı margarin örneklerinde ise çizelge 4.25`de belirtildiği gibi iyot sayısı değerleri en az 75 , en fazla 79 ve ortalama 77`dir.

Yapılan varyans analizinde çizelge 4.26`de görüldüğü üzere kahvaltılık margarin örneklerinin firmalar arası farklılığı önemli ($p<0.01$) bulunmuştur. Sıvı margarinlerde de firmalar arası farklılığın önemli ($p<0.01$) bulunduğu çizelge 4.27`de görülmektedir.

Kahvaltılık margarinler için LSD %1'e göre yapılan sıralamada IV no'lu firma "a", III no'lu firma "b" , V no'lu firma "c" , VI no'lu firma "d" , VII no'lu firma ise "e" grubuna girmiştir(Çizelge 4.28).

Çizelge 4.25. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin İyot Sayısı Değerleri

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X _{ort} |
|--------------|-------------|----|----|----|----|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 79 | 78 | 78 | 78 | 79 | 78 |
| II | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Genel Toplam | | | | | | 77 |
| III | 60 | 60 | 60 | 59 | 60 | 60 |
| IV | 62 | 61 | 62 | 62 | 61 | 62 |
| V | 58 | 57 | 58 | 57 | 58 | 58 |
| VI | 51 | 52 | 51 | 52 | 52 | 52 |
| VII | 45 | 45 | 46 | 46 | 45 | 45 |
| Genel Toplam | | | | | | 55 |

I . ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.26. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin İyot Sayısı Değerleri Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 884.400 | 221.100** | 789.640 | 2.87 | 4.43 |
| Deneysel Hata | 20 | 5.600 | 0.280 | | | |
| Genel | 24 | 890.000 | | | | |

** : p<0.01 düzeyinde önemlidir.

Çizelge 4.27. Sıvı Margarin Örneklerinin İyot Sayısı Değerleri Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 28.900 | 28.900** | 192.667 | 5.32 | 11.26 |
| Deneysel Hata | 8 | 1.200 | 0.150 | | | |
| Genel | 9 | 30.100 | | | | |

** : p<0.01 düzeyinde önemlidir.

Çizelge 4.28. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin İyot Sayısı Değerleri Ortalamalarının LSD %1'e göre Gruplandırılması

| Firmalar | Ort. İyot Sayısı Değerleri | Farklı Gruplar LSD %1 |
|----------|----------------------------|-----------------------|
| IV | 62 | a |
| III | 60 | b |
| V | 58 | c |
| VI | 52 | d |
| VII | 45 | e |

Aynı harf ile işaretlenmiş olanlar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Sıvı margarinlerin iyot sayısı değerleri ile ilgili kaynak araştırması sırasında herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

TSE 2812 Bitkisel Margarin Standardında (Anonim 1991a) ve Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde (Aydın 1976) iyot sayısı hakkında bilgi verilmemiştir.

Konematsu ve ark.(1971), yumuşak margarinlerde yaptıkları çalışmalarda margarinlerin iyot sayılarının kış mevsiminde en yüksek değerlerde, yaz mevsiminde ise en düşük değerlerde olduklarını gözlemişlerdir.

Lee ve Shin (1972), Kore 'de üretilen margarinler ile yaptıkları araştırmada margarinlerin ortalama iyot sayılarını 76.4 olarak bulmuşlardır.

Yıldız (1993), kahvaltılık margarinler üzerine yaptığı çalışma sonucunda margarinlerin iyot sayısı değerlerini 69-75 olarak bildirmiştir.

Bulgular yukarıda verilen çalışmalara ait değerlerle uyum içindedir.

Kullanılan yağın hidrojenasyon derecesi, yağın doymuş ve doymamış yağ asitleri içerikleri iyot sayısını etkilemektedir. Doymamış yağ asitleri oranı arttıkça iyot sayısında aynı paralel artış olmaktadır.

4.9. Sabunlaşma Sayısı

Çizelge 4.29'da görüldüğü üzere kahvaltılık margarinlerin sabunlaşma sayısı değerleri en az 175 , en fazla 192 ve ortalama 185 olarak bulunmuştur.

Sıvı margarinlerin ise çizelge 4.29'da görüldüğü gibi sabunlaşma sayısı değerleri en az 170 , en fazla 175 ve ortalama 173'tür.

Yapılan varyans analizi sonucunda kahvaltılık margarin örneklerinin firmalar arası farklılığının önemli ($p < 0.01$) bulunduğu çizelge 4.30'da görülmektedir. Sıvı margarinlerde de çizelge 4.31'de görüldüğü üzere firmalar arası farklılık önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur.

Kahvaltılık margarinler için yapılan LSD %1'e göre yapılan sıralamada IV no'lu firma "a", V no'lu firma "b", VI ve VII no'lu firmalar "c", III no'lu firma ise "d" grubuna girmektedir (Çizelge 4.32).

Çizelge 4.29. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Sabunlaşma Sayısı Değerleri

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X_{ort} |
|--------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 174 | 175 | 174 | 175 | 175 | 175 |
| II | 171 | 170 | 171 | 171 | 171 | 171 |
| Genel Toplam | | | | | | 173 |
| III | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 |
| IV | 192 | 191 | 192 | 191 | 192 | 192 |
| V | 187 | 187 | 186 | 187 | 187 | 187 |
| VI | 185 | 184 | 185 | 185 | 185 | 185 |
| VII | 185 | 185 | 184 | 185 | 185 | 185 |
| Genel Toplam | | | | | | 185 |

I . ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.30. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Sabunlaşma Sayısı Değerleri Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|----------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 730.400 | 182.600** | 1014.444 | 2.87 | 4.43 |
| Deneysel Hata | 20 | 3.600 | 0.180 | | | |
| Genel | 24 | 734.000 | | | | |

**: $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir.

Çizelge 4.31. Sıvı Margarin Örneklerinin Sabunlaşma Sayısı Değerleri Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 36.100 | 36.100** | 144.400 | 5.32 | 11.26 |
| Deneysel Hata | 8 | 2.000 | 0.250 | | | |
| Genel | 9 | 38.100 | | | | |

**: $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir.

Çizelge 4.32. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Sabunlaşma Sayısı Değerleri Ortalamalarının LSD %1'e göre Gruplandırılması

| Firmalar | Ort. Sabunlaşma Sayısı | Farklı Gruplar LSD %1 |
|----------|------------------------|-----------------------|
| IV | 192 | a |
| V | 187 | b |
| VI | 185 | c |
| VII | 185 | c |
| III | 175 | d |

Aynı harf ile işaretlenmiş olanlar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Sıvı margarinlerin sabunlaşma sayısı ile ilgili kaynak araştırmasında herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

TSE 2812 Bitkisel Margarin Standardında (Anonim 1991a) ve Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde (Aydın 1976) sabunlaşma sayısı hakkında bilgi verilmemiştir.

Lee ve Shin (1972), Kore'de üretilen margarinler üzerine yaptıkları çalışmada margarinlerin ortalama sabunlaşma sayısını 161 olarak bildirmişlerdir.

Yıldız (1993), kahvaltılık margarinler üzerine yaptığı araştırmada margarinlerin sabunlaşma sayılarının 176-196 arasında olduğunu bildirmiştir.

Bulguların yukarıda verilen çalışmalara ait değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Sabunlaşma sayılarında görülen farklılıklar margarinlerin hidrojenasyon derecesinin farklı olmasından ileri gelmektedir. Ayrıca, margarine yağdan başka ilave edilen maddelerin oranlarının da farklı olması, sabunlaşma sayısının farklı olmasına neden olmuştur.

4.10. Sabunlaşmayan Maddeler Oranı

Çizelge 4.33'de görüldüğü gibi kahvaltılık margarinlerin sabunlaşmayan maddeler oranı değerleri (%) en az 0.21 , en fazla 0.74 ve ortalama 0.46`dır.

Sıvı margarinlerde ise sabunlaşmayan maddeler oranı değerlerinin (%) en az 0.50 , en fazla 0.64 ve ortalama 0.57 olduğu çizelge 4.33`de görülmektedir.

Yapılan varyans analizi sonucunda kahvaltılık margarin örneklerinin firmalar arası farklılığının önemli ($p<0.01$) bulunduğu çizelge 4.34`de görülmektedir. Sıvı margarinlerde de çizelge 4.35`de görüldüğü gibi firmalar arası farklılık önemli ($p<0.01$) bulunmuştur.

Kahvaltılık margarinler için LSD %1`e göre yapılan sıralamada IV ve VI no`lu firmaların "b", III no`lu firmanın "d", VII no`lu firmanın "c", V no`lu firmanın "a" grubuna girdiği çizelge 4.36`da görülmektedir.

Çizelge 4.33. Kahvaltılık ve Sıvı Margarin Örneklerinin Sabunlaşmayan Maddeler Oranı Değerleri (%)

| Firmalar | Tekerrürler | | | | | X_{ort} |
|--------------|-------------|------|------|------|------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I | 0.55 | 0.52 | 0.50 | 0.55 | 0.53 | 0.53 |
| II | 0.61 | 0.63 | 0.59 | 0.61 | 0.64 | 0.62 |
| Genel Toplam | | | | | | 0.57 |
| III | 0.50 | 0.52 | 0.48 | 0.50 | 0.49 | 0.50 |
| IV | 0.24 | 0.22 | 0.21 | 0.21 | 0.24 | 0.22 |
| V | 0.36 | 0.34 | 0.37 | 0.35 | 0.34 | 0.35 |
| VI | 0.73 | 0.74 | 0.70 | 0.71 | 0.68 | 0.71 |
| VII | 0.48 | 0.49 | 0.52 | 0.48 | 0.50 | 0.49 |
| Genel Toplam | | | | | | 0.46 |

I. ve II. sıvı margarin , diğerleri kahvaltılık margarin firmalarıdır.

Çizelge 4.34. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Sabunlaşmayan Maddeler Oranı Değerleri (%) Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|-----------------|------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 4 | 0.667 | 0.167** | 567.109 | 2.87 | 4.43 |
| Deneysel Hata | 20 | 0.006 | 0.000 | | | |
| Genel | 24 | 0.673 | | | | |

** : $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir.

Çizelge 4.35. Sıvı Margarin Örneklerinin Sabunlaşmayan Maddeler Oranı Değerleri (%) Firmalar Arası Varyans Analizi

| Veri Kaynağı | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | Kritik F Değeri | |
|---------------|---------------------|-----------------|--------------------|--------|-----------------|-------|
| | | | | | %5 | %1 |
| Firmalar | 1 | 0.018 | 0.018** | 44.554 | 5.32 | 11.26 |
| Deneysel Hata | 8 | 0.003 | 0.000 | | | |
| Genel | 9 | 0.022 | | | | |

** : $p < 0.01$ düzeyinde önemlidir.

Çizelge 4.36. Kahvaltılık Margarin Örneklerinin Sabunlaşmayan Maddeler Oranı Değerleri (%) Ortalamalarının LSD %1'e göre Gruplandırılması

| Firmalar | Ort. % Sabunlaşmayan Madde Oranı Değerleri | Farklı Gruplar LSD %1 |
|----------|--|-----------------------|
| VI | 0.71 | b |
| III | 0.50 | d |
| VII | 0.49 | c |
| V | 0.35 | a |
| IV | 0.22 | b |

Aynı harf ile işaretlenmiş olanlar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.

Sıvı margarinlerin sabunlaşmayan maddeler ile ilgili kaynak araştırması sırasında herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

TSE 2812 Bitkisel Margarin Standardında (Anonim 1991a) ve Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde (Aydın 1976) sabunlaşmayan maddeler oranı hakkında bilgi verilmemiştir.

Yıldız (1993), kahvaltılık margarinler üzerinde yaptığı araştırma sonucunda margarinlerin sabunlaşmayan maddeler oranı değerlerinin % 0.22 - 0.98 arasında olduğunu bildirmiştir.

Bulguların yukarıda verilen çalışmaya ait değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Margarinlerin formülasyonunda kullanılan yağ dışındaki ilave maddeler ve kullanılan yağın rafinasyon derecesi margarinler arasında sabunlaşmayan maddeler oranının farklı olmasına neden olmuştur.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Araştırmada elde edilen veriler sonucunda , görüldüğü gibi kahvaltılık margarin örnekleri (tuz oranı değerlerinde, IV. firmanın 4. tekerrürü ve peroksit sayısı değerlerinde , VI. firmanın 3. tekerrürü dışında) TSE 2812' e ve Gıda Maddeleri Tüzüğüne (Anonim 1991a , Aydın 1976) uygun bulunmuştur. Sıvı margarinler ile ilgili elimizde bir standart bulunmadığı için (FDA' da belirtilen yağ oranı dışında) sıvı margarin örneklerinden elde edilen veriler karşılaştırılamamıştır (Delamarre and Batt 1999).

Ülkemizde daha çok yumuşak ve sıvı margarinlerin üretimi yaygınlaştırılmalı ve tüzük ve standartların yaptırım gücünün daha caydırıcı olmasına özen gösterilmelidir. Ayrıca en kısa zamanda sıvı margarinlerle ilgili bir standart oluşturulmalıdır.

KAYNAKLAR

ALLEN, R.R. 1982 . Hydrogenation. Bailey`s Industrial Oil and Fat Products, Volume 2 (Ed. by D. Swern), Fourth Edition, John Wiley & Sons. p. 1-90.

ANONİM. 1977 . Free Fatty Acids . A.O.C.S, Official Method Ca5a-40 . 2p.

ANONİM. 1991a . Bitkisel Margarin TS 2812 . Ankara. 26 s.

ANONİM. 1991b . Bitkisel Yağ Sanayii . Özel İhtisas Komisyonu Raporu , DPT, Kasım . Ankara. 44 s.

ANONİM. 1997. Yemeklik Yağ Sanayii . Gıda Teknolojisi , 2(10): 22-23.

AYDIN, M . 1976. Gıda Kontrolü ve Mevzuatı . T. Odalar Birliği Matbaası, Ank. s. 453- 464.

BAŞOĞLU, F. 2001. Yağların Hidrojenasyonu ve Margarin Üretim Teknolojisi. Uludağ Ü. Fen Bilimleri E. Yüksek Lisans Dersi Notları (Basılmamış). 116 s .

BR`AT, J. J. POKORN`Y. 1999. Fatty Acid Composition of Margarines and Cooking Fats Available on the Czech Market . Journal of Food Composition and Analysis 2000(13): 337-343.

BÜTÜN , Y. 1993. Bitkisel Yağlar ve Beslenmemizdeki Önemi . Tarım ve Köy Dergisi , 87 : 19-21.

CHRYSAM, M.M. 1985 . Table Spreads and Shortenings. Bailey`s Industrial Oil and Fat Products , Volume 3 (Ed. T. Applewhite), John Wiley & Sons. p. 54-86.

DELAMARRE, S., C.A. BATT. 1999. The Microbiology and Historical Safety of Margarine. Food Microbiology , 16 : 327-333.

DeMAN, L., J.M. DeMAN, B. BLACKMAN. 1989. Physical and Textural Evaluation of Some Shortenings and Margarines. JAOCS, 66(1):128-132

DeMAN, L., C.F. SHEN, J.M. DeMAN. 1991. Composition, Physical and Textural Characteristics of Soft (Tub) Margarines. JAOCS, 68(2):70-73

DEMİRCİ, M., M. ALPASLAN. 1993. Bitkisel Yağ Teknolojisi . Tekirdağ Ü. Ziraat F. Ders Notu: 72 , Yayın no: 115 , Tekirdağ. 126 s.

DOĞAN, A., F. BAŞOĞLU. 1982. Yemeklik Bitkisel Yağ Kimyası ve Teknolojisi Uygulama Kılavuzu. Ankara Ü. Ziraat F. Yayınları: 799, Uygulama Kılavuzu: 210 , Ankara. s. 17-40.

D'SOUZA, V., J.M. DeMAN, L. DeMAN. 1992. Chemical and Physical Properties of the Solid Fats in Commercial Soft Margarines. JAOCS, 69(12):1198-1205.

FOMUSO, L.B., C.C. AKOH. 2001. Enzymatic Modification of High – Laurate Canola to Produce Margarine Fat . J. Agric. Food Chem., 49 (9): 4482-4487.

GÜMÜŞKESEN, A.S. 1999. Bitkisel Yağ Teknolojisi . Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, Yayın no: 5 , İzmir. 182 s.

GÜNDÜÇ, N. 1995. Piyasadaki Margarinlerin Trans Yağ Asiti Niceliği ve Kan Kolesterolü Üzerine Etkisi , Yüksek Lisans Tezi , Ege Ü. Fen Bilimleri E. İzmir. 87s.

KANEMATSU, H., F. NINOMIYA, E. MORISE, I. NIIYA, M. IMAMURA. 1971. Annual Periodical Fluctuation in Physical and Chemical Properties of Soft Type Margarine. Journal of the Japanese Society of Food and Nutrition, 24(2): 83-88.

KAYAHAN , M. 1998. Lipidler. İ.Saldamlı (Editör), Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. s. 107-191.

KESKİN, H. 1981. Besin Kimyası. İstanbul Ü. Yayınları no: 288 , cilt I. s. 586-663.

KOHİYAMA, M., A. BABA, T. MARUYAMA, H. KANEMATSU, I. NIIYA. 1992. Properties of Commercially Available Margarine and Butter on the Market in France and Spain. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 40(9):661-673(1993)

LEE, H.R., H.S. SHIN. 1972 . Studies on Physical and Chemical Properties of Korean Margarines. Korean Journal of Food Science and Technology, 4 (3). p. 187-193.

MASKAN, M. 1992. Storage Stability of Margarine. Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi . Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. 99 s.

PEHLİVANOĞLU , H. 1992. Kahvaltılık Margarin Üretiminde Çeşitli kültür Kombinasyonları ile Farklı Depolama Koşullarının Fiziksel , Kimyasal , Mikrobiyolojik ve Duyusal Özelliklerine Etkisi . Yüksek Lisans Tezi , Tekirdağ Ü. Ziraat F. Gıda Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı . 99s.

PEHLİVANOĞLU , H. 1998. Farklı Yağ Kompozisyonları ile Kahvaltılık Margarin Yapımı ve Bekleme Süresi Boyunca Yağların Fiziksel , Kimyasal ve Mikrobiyolojik Özellikleri Üzerine Etkileri . Doktora Tezi , Trakya Ü. Ziraat F. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı . 116s.

ROSSELL, J.B., J.L.R. PRITCHARD. 1991. Analysis of Oil Seeds, Fats and Fatty Foods. Elsevier, London. p. 423-441.

STAUFFER, C.E. 1996. Fats and Oils. Eagan Press, St.Paul , Minnesota. p. 47-61.

TUĞLULAR , T. 2000. Bitkisel Yağ Sektörü . Gıda , 11(6). 42.

TURAN, Z.M. 1995. Araştırma ve Deneme Metodları. Ders notları no: 62 , Uludağ Ü. Ziraat F., Bursa. 121 s.

TÜLER, Ş. 1991. Trakya Bölgesinde Satılan Kahvaltılık Margarınların Fiziksel , Kimyasal ve Mikrobiyolojik Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Ü. Gıda Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı. 74s.

WILLS, R.B.H., P.R. MYERS, H.GREENFIELD. 1982. Composition of Australian Foods. 14. Margarines and Cooking Fats. Food Technology in Australia,34(5):240-244.

YAZICIOĞLU, T. 1988. Yemeklik Yağ Teknolojisi. Uludağ Ü. Ziraat F. Ders Notları: 33 , Bursa. s. 65-81.

YILDIZ, M. 1993. Kahvaltılık Margarınların Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi , İstanbul Ü. Sağlık Bilimleri E. Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı . 57s.

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmamı yakın ilgi ve uyarıları ile yönlendiren hocam Sayın Prof. Dr. Fikri Başoğlu'na , bana yüksek lisans yapmam konusunda destek olan annem, babam ve ağabeyime, tezimin her aşamasında hem maddi hem de manevi olarak benden desteğini esirgemeyen bilgisayar mühendisi Kağan Konak' a teşekkürlerimi sunuyorum.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Bursa'da doğmuştur. İlk, orta ve lise öğrenimini burada tamamlamıştır. 1999 yılında Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nden haziran döneminde mezun olmuş ve 2000 yılında yine aynı bölümde yüksek lisansına başlamıştır. Şu anda da yüksek lisansına devam etmektedir.