

Yapılandırılmış yağların enzimatik üretimi

Cansu AKGÜL*¹
Meryem BADAYMAN²

Geliş tarihi / Received: 10.05.2019

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 15.06.2019

Kabul tarihi: 21.06.2019

Öz

Yapılandırılmış yağlar, triaçilgliserollerin doğal yapısında bulunan yağ asitlerinin birbirleri ile ya da farklı yağ asitlerinin yerleştirilmesi ile değiştirilmesidir. Yapılandırılmış yağlar, başka bir ifade ile moleküler yapıları belirlenmiş olan triaçilgliserol türleri olarak tanımlanabilir. Yeni nesil yağlar olarak ifade edilen yapılandırılmış yağlar, yağların kullanım fonksiyonlarını geliştirmek için ya da yağların besinsel özelliklerini geliştirerek hastalıkların önlenmesinde veya tedavi edilmesinde kullanılmak üzere sentezlenebilmektedir. Yapılandırılmış yağlar, fonksiyonel gıdalar olarak tanımlanabilirler. Bazı lipit modifikasyonları yapılarak yağ bazlı ürünlere sağlık üzerine belirli faydalar sağlayabilecek fonksiyonel özellikler kazandırılabilir ya da bu ürünlerde çeşitlilik artırılabilir, ürüne istenen işleme özellikleri kazandırılabilir veya üretim maliyetleri azaltılabilir. Yapılandırılmış yağların sentezlenmesi, enzimatik veya kimyasal sentez yöntemleri ile genetik yapılarının modifikasyonu ya da yağ içeren tohumların ıslah çalışmaları veya mikrobiyal sentez yöntemi gibi biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Enzimatik sentez yönteminde, lipaz enzimi kullanılarak sulu olmayan ortamda, esterleşme, alkoliz, asidoliz ve transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Bu reaksiyonların gerçekleştirilmesinde, enzimatik sentez yöntemleri tercih edilmesinin nedenleri; düşük sıcaklıkta katalizlenmeleri, su olmayan koşullarda stabil ve aktif olmaları, reaksiyonu katalizleme gücünün yüksek olması, enzimlerin yüksek substrat seçicilikleri ve kofaktör gerektirmemeleridir. Bunun yanı sıra enzimatik sentezin en önemli avantajlarından biri, yan ürün oluşumunu engellemeleridir. Bu çalışmada, yapılandırılmış yağların gıdalarda potansiyel kullanım alanları, üretim yöntemleri ve enzimatik yöntemin diğer yapılandırılmış yağ üretim yöntemleri üzerindeki üstünlüğü konusunda bilgi vermek amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yağ, yapılandırılmış yağ, enzim, lipaz

¹ Öğr. Gör., İstanbul Aydın Üniversitesi Anadolu BİL Meslek Yüksekokulu Gıda Kalite Kontrolü ve Analizi Programı, cansuakgul@aydin.edu.tr.

² Öğr. Gör., İstanbul Aydın Üniversitesi, Anadolu BİL Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Programı, mbadayman@aydin.edu.tr.

Enzymatic production of structured oils

Abstract

The structured oils are modified triacylglycerol by altering the positions of the natural fatty acids or by the placement of new fatty acids on the structure of the triacylglycerols. In other words structured oils are certain types of defined molecular structure of triacylglycerol. Structured oils, expressed as new generation oils, can be synthesized for use in the prevention or treatment of diseases by improving the use functions of the oils or improving the nutritional properties of the oils. Structured oils are defined as functional foods. Some lipid modifications can be used to impart functional properties to oil-based products that can provide specific benefits to health, or to increase diversity in these products, to impart desired processing properties to the product, or to reduce production costs. The synthesis of structured oils may be accomplished by enzymatic or chemical synthesis methods, by microbial synthesis, or by biological methods such as breeding of fatty seeds or alteration of genetic constructs. In the enzymatic synthesis method, esterification, alcoholysis, acidolysis and transesterification reactions can be performed in the non-aqueous environment using the lipase enzyme. In the enzymatic synthesis method, esterification, alcoholysis, acidolysis and transesterification reactions can be performed in the non-aqueous environment using the lipase enzyme. In the realization of these reactions, the reasons for preferring enzymatic synthesis methods are; low temperature catalysis, stability and activity in non-water conditions, high reaction catalytic power, high substrate selectivities of enzymes and cofactor non-requirements. In addition, one of the most important advantages of enzymatic synthesis is the inhibition of by-product formation. In this work, it is aimed to give information about the potential uses of structured oils on foods, production methods, and the superiority of the enzymatic method over other structured oil production methods.

Keywords: Oil, structured oil, enzyme, lipase.

Giriş

Yapılandırılmış yağlar kavramı, gliserol omurgasındaki yağ asitleri bileşiminin değişmesini, yağ asitlerinin kendi aralarında yer değiştirmesini sağlayarak yağların fiziksel ve/veya fizyolojik özelliklerinin iyileştirilmesini ifade etmektedir.

Yağların özelliklerinin modifikasyon çalışmaları ile istenilen şekilde değiştirilebilmesi mümkündür. Katı yağların ve bitkisel yağların kombinasyonları ile sentezlenen yapılandırılmış yağlar, mükemmel teknolojik ve besinsel özelliklere sahip ürünler oluşturabilmektedir.

Yapılandırılmış yağların sentezlenmesi, en çok enzimatik veya kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bunun yanı sıra genetik yapının modifikasyonu, yağlı tohumların ıslah çalışmaları veya mikroorganizmalardan sentez yöntemi ile de yapılandırılmış yağların sentezi gerçekleştirilebilmektedir (Aroujo ve ark., 2016).

Katalizör olarak lipaz enzimleri kullanılarak gerçekleştirilen yağ sentez reaksiyonları ile, anne sütü yağına benzer yapılandırılmış triaçilgliseroller (TAG), kalorisi azaltılmış yağlar, kakao yağı ikameleri, çoklu doymamış yağ asitleri ile zenginleştirilmiş TAG'ler üretilmektedir (Aroujo ve ark., 2016; Yeşilçubuk ve Karaali, 2008). Enzimatik sentez yöntemi ile hedeflenen ürün elde edilebilmekte, yan ürün oluşumu engellenmekte ve üretim maliyetleri azaltılmaktadır. Bu özellikler yapılandırılmış yağ üretim teknikleri arasında enzimatik yöntemin tercih sebebi olmasına avantaj sağlamaktadır (Khodadadi ve Kermasha, 2014). Son yıllarda enzimatik sentez ile yapılandırılmış yağların üretiminde en çok tercih edilen reaksiyonlar, enzimatik interesterifikasyon reaksiyonlarıdır (Elibal, 2009).

Bu çalışmada, yapılandırılmış yağların üretim yöntemleri konusunda bilgi vermek, gıdalarda kullanım alanları ve yapılandırılmış yağ üretim teknikleri arasında enzimatik sentez yönteminin tercih edilme nedenlerinin ortaya konulması amaçlanmaktadır.

Yapılandırılmış yağ üretim teknikleri

Yapılandırılmış yağların sentezlenmesi, enzimatik veya kimyasal sentez yöntemleriyle, genetik yapının modifikasyonu ile, mikroorganizmalardan sentez yöntemiyle ya da yüksek yağlı bitki tohumlarının ıslah çalışmaları gibi yöntemlerle yapılabilmektedir. Çalışmalar enzimatik veya kimyasal olarak yapılandırılmış TAG'lerin benzer yağ asidi bileşimlerine sahip olan harmanlanmış yağlara kıyasla benzer veya bazı durumlarda daha fazla fayda sergilediğini göstermektedir (Aroujo ve ark., 2016).

Yapılandırılmış yağlar, hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilmesinin yanı sıra reaktörlerde fermente edilerek gelişmesi sağlanan mikroorganizmalar tarafından da sentez edilmektedir. Basit bir yapıya sahip olan mikrobiyal kaynaklı yağlar, hayvansal ve balık yağlarına göre pestisit, ağır metal ve kolesterol içermemesinden dolayı avantaj sağlamaktadır. Mikrobiyal kaynaklardan elde edilen yağlar, özellikle eikosapentaenoik asit (EPA) ve dokosaheksanoikasit (DHA) gibi çoklu doymamış esansiyel yağ asidi kaynaklarıdır. Çoklu doymamış yağ asitlerinin, *Mortiella alpina*, *Mortiella isabellina* ve *Crythecodium cohni* gibi mikroorganizmalardan elde edildiği çalışmalar bulunmaktadır (Can, 2004).

Yeni yağlar bitkisel kaynaklardan üç şekilde elde edilebilmektedir. Birinci yöntem, yeni bir yağ asidi ve/veya TAG profiline sahip bir bitkinin ticari üretime uygun hale getirilmesidir. İkinci yaklaşımda, çeşitliliğe sahip bir gen havuzu kullanarak istenen özelliklere sahip uygun türler tohum ıslahı yöntemleriyle çarpazlanmaktadır. Üçüncü yöntem ise arzu edilen yağ asidi ve TAG'lerin biyolojik sentezi için gerekli olan genler uygun kaynaklardan temin edilip, klonlanarak transfer edilebilmektedir. Genetik yapının değiştirilmesi soya fasulyesi, kolza tohumu ve diğer yüksek oranda yağ içeren bitki tohumlarına uygulanan bir yöntemdir (Can, 2004).

Kimyasal yöntemle yapılandırılmış yağların sentezinde orta ve uzun zincirli TAG karışımları hidroliz edilmektedir. Hidroliz reaksiyonu sonunda oluşan yağ asitleri karışımının yeniden esterleşme reaksiyonlarına katıldığı işlem transesterifikasyon olarak tanımlanmaktadır. Transesterifikasyonun gerçekleşmesi için susuz koşullar ve yüksek sıcaklık gereklidir. Reaksiyon alkali metal ve alkali metal alkilatı katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Kimyasal transesterifikasyon işleminde değişik TAG çeşitleri oluşur ve bu oluşan TAG'lerin içinde oluşumu arzu edilmeyen ve uzaklaştırılması problem olan TAG'ler de mevcuttur. Yapılandırılmış yağlar, Orta Uzun Uzun ve Uzun Orta Uzun ya da Uzun Orta Orta ve Orta Uzun Orta yağ asitleri dizilimi modelindedir ve oluşması arzu edilmeyen orta ve uzun zincirli yağ asitleri içeren TAG'ler de içermektedir (Çağlar, 2009; He ve ark., 2018).

Kimyasal yolla gerçekleştirilen yapılandırılmış yağ sentezinde, TAG'lerde açıl gruplarının tamamen rastgele dağılımları, yağın stabilitesinin sağlanmasında ve erime özelliğinin düzenlenmesinde, margarin ve

sürme (spread) üretiminde tekstürel özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Rodri ve ark, 2009).

Enzim kullanarak yapılandırılmış yağ üretimi

Yapılandırılmış yağların enzimatik üretimi, lipaz enzimi katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Enzimatik sentez reaksiyonlarında amaç, yüksek verim ve saflıkta, istenen özelliklere sahip ürün üretmektir. Lipazlar (triaçilgliserol açıl hidrolaz) hidrolaz grubuna girmektedir; ancak esterazların özel bir grubunun etkilerini de ortaya koymaktadır. Lipaz kaynakları hayvan, bitki ve mikroorganizma kaynaklı olabilir (Hellner ve ark., 2010).

Genellikle suda çözünmeyen uzun zincirli yağ asitleri içeren TAG'lerde lipitlere karşı lipazlar yüksek bir enzim aktivitesi göstermektedir. Lipazlar sulu olmayan ortamda, esterleşme, alkoliz, asidoliz ve transesterifikasyon reaksiyonlarını katalize edebilmektedir. Hidroliz ve transesterleşme reaksiyonlarını düşük sıcaklıkta katalizlemeleri, su olmayan koşullarda stabil ve aktif olmaları, reaksiyonu katalizleme güçlerinin yüksek olması, enzimlerin yüksek substrat seçicilikleri, yan ürün oluşumunu engellemeleri ve kofaktör gerektirmemeleri, en önemli avantajlarından (Araujo ve ark., 2016; Çağlar, 2009).

Lipazlar (açilgliserolhidrolazlar), endüstriyel uygulamalarda doğal TAG'lerdeki karboksilik ester bağlarının hidrolizini katalize etmek için kullanılan biyokatalistlerdir. Lipazlar, doğal TAG'lerin kimyasal yapılarının fizikokimyasal özelliklerini ve/veya sağlık yararlarını iyileştirmek için yağların modifikasyonunda kullanılabilir. Örneğin metabolizma ve sağlıkla ilgili spesifik etkileri olan n-3 ailesi uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitleri, lipaz katalizli reaksiyonlar yoluyla yağlardan TAG'lere dahil edilebilmektedir (Araujo ve ark., 2016).

Mikrobiyal kaynaklı lipazların kemo, regio ve enantiospesifik davranışları, sanayinin büyük ilgisini çekmektedir. *Aspergillus niger*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus miehei*, *Mucor javanicus*, *R. javanicus* ve *Yarrowia lipolytica* gibi mikrobiyal lipazların çoğu, substrattan ürün olarak 1,3-konumlu spesifik 2-monoaçilgliserol ve 1,2- ve 3-diaçilgliserol oluşumunu sağlamaktadır. *A. niger*'den alınan lipaz, en iyi verimi ve enantiyoselektifliği vermektedir (Araujo ve ark., 2016).

Bebek formülasyonları için enzimatik interesterifikasyon yöntemi ile orta ve uzun zincirli TAG'ler ile zenginleştirilmiş YY'ların hazırlanması üzerine yapılan bir çalışmada; orta ve uzun zincirli TAG'ler açısından zengin YY'lar, solventsiz bir sistemde orta zincirli TAG'lerle araşidonik asidin tek hücre yağlarının lipaz katalizli interesterifikasyonu ile sentezlenmiştir. Farklı kaynaklardan elde edilen dört ticari immobilize lipaz, orta uzun zincirli TAG verimi bakımından karşılaştırılmış, en yüksek verimin, bir biyolojik katalizör olarak *Candida antarctica*'dan Lipozim 435 ile elde edildiği belirtilmiştir (Korma ve ark., 2018)

Zhang, ve ark. (2018)'nin yaptığı çalışmada ferulik asit ile yapılandırılmış lipidler açısından zengin bir dizi fonksiyonel yağ, ultrasound ön uygulaması altında trigliseritler ile etil ferulat (EF) enzimatik transesterifikasyonu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan Yapılandırılmış yağların, antioksidan aktivitesi, ham yağa göre 1.0 ila 8.1 kat daha fazla arttığı belirtilmiştir.

Behenik asit ile zenginleştirilerek hazırlanan yapılandırılmış yağların, fareler üzerinde yapılan denemelerinde; YY'ların anti-obezite etkileri sunduğu ve araşidonik ve dokosaheksanoik yağ asitlerinin seviyelerini geliştirdiği, behenik asidin dışkıda lipit atılımını arttırdığı belirtilmiştir (Moreira ve ark., 2017).

Enzimatik süreci ve ürün verimini etkileyen faktörler

Enzimatik prosesi ve verimi etkileyen çok fazla etmen bulunmaktadır. Ortamın pH'si, substrat mol oranı, ortamda bulunan su miktarı, tepkime sıcaklığı, ışık ve inkübasyon süresi, ürün verimini etkileyen etmenlerdir (Korma ve ark, 2017).

Tepkimelerde kullanılan lipazın türü, yükü, miktarı, etkinliği, TAG'lere göre değişen seçiciliği, tepkimeyi etkileyen önemli etkenlerdir. Lipazların yağ asidi ve pozisyonel seçiciliği arzu edilen TAG'lerin sentez edilmesi için maksimum verimin elde edilmesine imkân vermektedir. Örneğin *Rhizopus niveus*, *Rhizomucor miehei*, *Rhizopus delemar* ve *Rhizopus javanicus* gibi mikroorganizmalardan sentezlenen sn-1,3 seçiciliğe sahip lipazlar, TAG yapısında sn1 ve sn3 bölgelerinde radikal grup değişimini sağlamakta, sn2 bölgesinde değişiklik olmamaktadır. Konum seçiciliği bulunmayan lipazlar ise *Pseudomonas sp.* ve *Candida sp.* gibi mikroorganizmalardan sentez edilirler (Bakır, 2006; Yang ve ark., 2003).

Enzimlerin çalışmasına etki eden en önemli faktörlerden biri sıcaklıktır. Reaksiyon sıcaklığı yükseldiğinde tepkime hızı artış göstermektedir. Belirli bir sıcaklığın üstüne çıkıldığında tepkime hızı azalır ve bir süre sonra tamamen durur. Enzimler yüksek sıcaklıklarda inaktif forma dönüşmektedir. Lipazların bir çoğu için optimum çalışma sıcaklığı 30-62 °C aralığındadır. Sıcaklığın yağa sitlerinin çözünme hızı üzerine de etkisi bulunmaktadır. Uzun zincirli yağ asitleri, kısa zincirli yağ asitlerine göre daha hızlı çözünmektedir. Sıcaklığın reaksiyon karışımının viskozitesi ve açıl transferi üzerinde etkisi bulunmaktadır (Çağlar, 2009).

Sulu çözeltilerde pH'ın enzim aktivitesi üzerindeki etkisi bilinmektedir, çözücülerdeki enzimler de pH'dan etkilenmektedir. Organik çözücüde kullanılan bir lipaz için pH değerinin optimum olması gerekmektedir. Enzimler için optimum pH değeri değişmekle birlikte, çoğu lipaz, pH 6 ila 9 arasında optimum değere sahiptir (Öztürk, 2007). Reaksiyon içindeki su miktarı, reaksiyonun yönünü, verimini ve hızını etkilemektedir. Substrat miktarının artırılması, TAG yapısındaki yağ asidi miktarını artırır, yüksek miktarda substrat eklenmesi ise enzim inaktivasyonuna neden olabilmektedir. Yapılandırılmış yağların enzimatik yöntemle üretiminde, uzun reaksiyon sürelerinin açıl migrasyonunu arttırdığı bildirilmektedir (Çağlar, 2009; Ye ve ark., 2017).

Enzimle yapılandırılmış yağ üretiminin avantajları

Lipaz katalizörlüğü ile YY sentezinin en önemli avantajlarından biri, enzimin seçici özellik göstermesidir. Bu özellik ile TAG'lerin yapısındaki yağ asitleri, enzimatik reaksiyonlarda istenen pozisyonlara yerleştirilebilmektedir (Yeşilçubuk, 2007). Lipaz enziminin yağ asidi selektif özelliğinden, istenilen yağ asidi profiline sahip fonksiyonel gıdaların ve nutrasetik gıdaların üretilmesinde, yağların besleyici özelliklerini geliştirmesinde yararlanılmaktadır. Lipazların substratın nem miktarından etkilenmiyor olmaları, onları kimyasal katalizörlere üstün kılmaktadır.

Akanbi ve Barrow (2015)'un yaptığı EPA'nın emu yağına lipaz varlığında katalizasyonu ile YY üretimi üzerine yaptığı çalışmada, geleneksel kimyasal katalizörlerden ziyade lipazların kullanılmasının bir avantajı, lipazların, yağ asitlerini gliserol omurgası üzerinde spesifik konumlara dahil etme yeteneği ve böylece iyileştirilmiş fonksiyonel özellikleri veya biyoyararlanımı olan daha spesifik olarak uyarlanmış lipitleri üretme kabiliyeti olduğunu bildirmiştir.

Enzimatik sentez reaksiyonları, kimyasal sentez reaksiyonlarına göre daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonların gerçekleşmesi, istenilen yağ asidi profiline sahip ürünlerin oluşması, reaksiyon sonucunda daha az istenmeyen ürün oluşması ya da hiç oluşmaması gibi sebeplerle avantaj sağlamaktadır. Orta zincirli yağ asitlerinin spesifik dağılımını gerektiren Yapılandırılmış yağlar, kimyasal olarak sentezlenemezler, daha ziyade, regio-spesifik lipazlar kullanılarak enzimatik olarak, sentezlenebilmektedir (Khodadadi ve ark, 2013; Gökçe, 2011). Yapılandırılmış lipid üretiminde enzimatik sentezin avantajları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1: Enzimatik sentez yönteminin yapılandırılmış yağ üretiminde avantajları (Çağlar 2009).

Enzimatik sentez yönteminin yapılandırılmış yağ üretiminde avantajları
1- İstenen yağ asitlerinin pozisyon özel birleşimi,
2- Bölgesel-seçici sentez,
3-Yeni ürünlerin sentezi,
4- Ilımlı reaksiyon koşulları,
5- İstenmeyen yan reaksiyon ve ürünlerin azaltılması,
6-Prosesin kolay kontrolü,
7- Yağın özelliklerinin ve fonksiyonlarının geliştirilmesi,
8- Üretim kolaylığı
9- Ucuz kaynaklardan sağlanan yağların değerlendirilmesi,
10- Tedavi ve gıda kullanımı gibi uygulamalarda sentez,
11- Kemoselektif sentez,
12- Enantioselektif sentez.

Sonuç

Yapılandırılmış yağlar, yağ asitleri kompozisyonu ve/veya bölgesel dağılımı açısından yeniden yapılandırılmış olan triaçilgliserollerdir. Bu nedenle geniş çapta fonksiyonel veya nutrasötik uygulamalara sahip, modifiye veya sentetik yağlar olarak adlandırılır. Yapılandırılmış yağlar, türlerine göre farklı şekilde sentezlenebilir. Yapılandırılmış yağlar, genellikle gıdanın kalorisini azaltmak, yağın yapısını çoklu doymamış yağ asitleri ile zenginleştirmek veya yağın erime noktasını değiştirmek gibi istenen özellikler kazandırmak için sentezlenmektedir.

Enzimatik yöntem ile lipaz katalizörlüğünde yapılandırılmış yağ üretimi, enzimin seçicilik özelliği nedeniyle istenen yağ asidi profiline sahip bir TAG yapısı oluşumuna olanak sağlamaktadır. Örneğin orta zincirli yağ asitlerinin spesifik dağılımını gerektiren yapılandırılmış yağlar, kimyasal olarak sentezlenemezler, daha ziyade bölgesel seçiciliği olan lipazlar kullanılarak enzimatik olarak, sentezlenebilmektedir. Enzimatik prosesin ürünlerinin kolaylıkla saflaştırılabilir ve atıkları ayrıştırılabilir olması ve böylece çevresel kirlilik azaltılabilmesi gibi avantajları nedeniyle enzimatik yöntem yapılandırılmış yağ sentezinde tercih sebebi olmaktadır. Düşük sıcaklıkta enzim kullanımının prosesin maliyetini düşürdüğü çalışmalarda bildirilmiştir.

Enzimatik yapılandırılmış yağ üretim proseslerinin birçok avantajı olmasına rağmen, ticari üretim başlangıç aşamasındadır. Enzimlerin endüstriyel gelişimde kullanılmasını engelleyen faktörler; sn2 bölgesel-seçici lipazın bulunmaması, enzimin fiyatı, büyük ölçek problemleridir. Ticari enzimlerde genel olarak yüksek fiyatların endüstriyel uygulamalarda kullanımını sınırlandırmasına rağmen, yeni ekonomik immobilize lipazların geliştirilmesi, endüstrinin daha iyi özelliklere sahip dengeli ürünler üretmesi için fırsat sağlamaktadır.

Kaynaklar

[1] Akanbi, T.O., Barrow, C.J. (2015). Lipase-catalysed incorporation of EPA into emu oil: Formation and characterisation of new structured lipids. *Journal of Functional Foods*,19: 801-809.

[2] Araujo, M.E.M.B., Campos, P.R.B., Alberto, T.G., Contesini, F.J., Carvalho, P.O. (2016). Synthesis of structured triacylglycerols enriched in n-3 fatty acids by immobilized microbial lipase. *Brazilian Journal of Microbiology*, 47: 1006-1013.

[3] Bakır, N. (2006). Enrichment of hazelnut oil with conjugated linoleic acid by lipase and production of functional / structured lipid, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] Can, A. (2004). Lipaz Enzimi Kullanarak Fındık Yağının Uzun Zincirli Çoklu Doymamış Omega-3 Yağ Asitlerince Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [5] Çağlar, H. (2009). Tripalmitinin Konjuge Linoleik Asit ve Laurik Asit ile Enzimatik Asidolizi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] Elibal, B. (2009). Kanola Yağından Kudret Narı Yağ Asitleri (klna) ile Yapılandırılmış Yağ Üretimi ve Reaksiyon Koşullarının Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] Gökçe, J. (2011). Engerek Otu Tohumu Yağı ve Laurik Asit Kullanarak Enzimatik Yöntemle Düşük Kalorili Yağ Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] He, Y., Lia, J., Guoa, Z., Chen, B. (2018). Synthesis of novel medium-long-medium type structured lipids from microalgae oil via two-step enzymatic reactions, *Process Biochemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.02.005>.
- [9] Hellner, G., Toke, E.R., Nagy, V., Szakacs, G., Poppe, L. (2010). Integrated enzymatic production of spesific structured lipid and phytosterol ester compositons. *Process Biochemistry*, 45: 1245-1250.
- [10] Khodadadi, M., Aziz, S., St-Louis, R., Kermasha, S. (2013). Lipase-catalyzed synthesis and characterization of flaxseed oil-based structured lipids. *Journal of Funtional Foods*, 5: 424-433.
- [11] Khodadadi, M., Kermasha, S. (2014). Modeling lipase-catalyzed interesterification of flaxseed oil and tricaprylin for the synthesis of structured lipids, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 102: 33-40.
- [12] Korma, S.A., Zou, X., Ali, A.H., Abed, S.M., Jin, Q., Wang, X. (2018). Preparation of structured lipids enriched with medium-and long-chain triacylglycerols by enzymatic interesterification for infant formula. *Food and Bioproducts Processing*, 107: 121-130.
- [13] Moreira, D.K.T., Santos, P.S., Gambero, A., Macedo G.A. (2017). Evaluation of structured lipids with behenic acid in the prevention of obesity. *Food Research International*. 95: 52-58.

- [14] Öztürk, T. (2007). Optimization of caprylic acid incorporation into corn oil via enzymatic acidolysis using response surface methodology (M.Sc. Thesis), Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, Istanbul.
- [15] Rodri, R.C., Gibon, V. (2009). Chemical and enzymatic interesterification of a blend of palm stearin: soybean oil for low trans-margarine formulation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 86: 681-697.
- [16] Yeşilçubuk, N.Ş. (2007). Anne sütü yağına benzer yapılandırılmış yağ üretimi (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Yang, T., Xu, X., He, C., Li, L. (2003). Lipase-catalyzed modification of lard to produce human milk fat substitutes. *Food Chemistry*. 80: 473-481.
- [18] Ye, Q.G.A., Bellissimo, N., Singh, H., Rousseau, D. (2017). Modulating fat digestion through food structure design. *Progress in Lipid Research*. 68: 109-118.
- [19] Yeşilçubuk, N.Ş., Karaali, A. (2008). Gamma-linolenik asit ile zenginleştirilmiş anne sütü yağına benzer yapılandırılmış yağların üretimi. *İTÜ Mühendislik Dergisi*. 7(4): 60-71.
- [20] Zhang, H., Zhenga, M., Shi, J., Tanga, H., Denga, Q. (2018). Huang, F., Luoc, D. (2018). Enzymatic preparation of “functional oil” rich in feruloylated structured lipids with solvent-free ultrasound pretreatment. *Food Chemistry*. 248: 272-278.