

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YÜZEY AKTİF MADDELERİN ÇEŞNİ ADHEZYON
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Elif KAPLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Gıda Mühendisliği Programı

Danışman
Doç. Dr. Ömer Said TOKER

Eş Danışman
Prof. Dr. Nevzat KONAR

Ocak, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YÜZEY AKTİF MADDELERİN ÇEŞNİ ADHEZYON
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Elif KAPLAN tarafından hazırlanan tez çalışması 26.01.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ömer Said TOKER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Prof. Dr. Nevzat KONAR
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ömer Said TOKER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Salih KARASU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK, Üye
Namık Kemal Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Ömer Said TOKER ve Eş Danışmanım Prof. Dr. Nevzat KONAR sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Bazı Yüzey Aktif Maddelerin Çeşni Adhezyon Özelliklerine Etkisi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Elif KAPLAN



Aileme...

TEŞEKKÜR

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünde lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca bilimsel araştırma yapmanın önemini her daim vurgulayan, her türlü desteğini ve değerli görüşlerini benimle paylaşan sayın danışmanım Doç. Dr. Ömer Said TOKER'e ve eş danışmanım Prof. Dr. Nevzat KONAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Eti Gıda Ar-Ge Merkezi'ndeki kariyer hayatımda, her zaman değerleri fikirleriyle bana yol gösteren Teknoloji ve Ürün Geliştirme Grup Başkanı Ahmet GÖRGÜLÜ'ye ve Gıda Ar-Ge Müdürü Serdar MARAŞLI'ya teşekkürü borç bilirim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünden arkadaşım Esra AKDENİZ'e teknik destekleri ve yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen uygulamalardaki destek ve yardımları için değerli ekip arkadaşım Mustafa İPEK, Kübra KÖŞKER başta olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, bana olan inançlarıyla beni her zaman cesaretlendiren, sürekli motive eden sevgili aileme teşekkür ederim.

ELİF KAPLAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Daha Önce Yapılan Çalışmalar	4
2.2 Kraker Üretim Prosesleri	7
2.2.1 Ön Karıştırma.....	8
2.2.2 Karıştırma	8
2.2.3 İnceltme ve Şekil Verme.....	9
2.2.4 Pişirme	9
2.2.5 Yağlama ve Çeşnilendirme	9
2.2.6 Soğutma.....	10
2.2.7 Paketleme	10
2.3 Akışkan Madde Özellikleri.....	10
2.4 Yüzey Aktif Maddeler	15
2.4.1 Sorbitan Tristereate (STS)	17
2.4.2 Lesitin	19
2.5 Adhezyon Etkileşimleri.....	20
2.5.1 Moleküller Arası Kuvvetler ve Elektrostatik Kuvvetler	21

2.5.2 Sıvı Köprüler	22
2.5.3 Katı Köprüler.....	25
2.5.4 Mekanik Kilitlenme	26
2.6 Adhezyon Ölçüm Yöntemleri.....	26
MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1 Materyal.....	28
3.2 Yöntem	28
3.2.1 Çubuk Kraker Örneklerinin Hazırlanması.....	28
3.2.2 Yağlama	28
3.2.3 Çeşnilendirme	29
3.2.4 Deneme Planı.....	29
3.2.5 Yağ-Emülgatör Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri.....	30
3.2.6 Çubuk Kraker Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri	30
3.2.6.1 Çubuk Kraker Yüzeylerinin Modellenmesi	30
4 ARAŞTIRMA BULGULARI	35
4.1 Yağ-Emülgatör Örneklerine Ait Fizikokimyasal Özellikler	35
4.1.1 Katı Yağ İçeriği.....	35
4.1.2 Mikro Yapı Özellikleri	37
4.2 Çubuk Kraker Örneklerine Ait Fizikokimyasal Özellikler	45
4.2.1 Çubuk Kraker Yüzey Morfolojisi	45
4.2.2 Adhezyon Oranı	46
4.2.2 Nem İçeriği	48
4.2.3 Su Aktivitesi	48
4.2.4 Sertlik	49
4.2.5 Duyusal Özellikler	49
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	52
KAYNAKÇA	55
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	60

SİMGE LİSTESİ

r	Korelasyon katsayısı
μm	Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
a_w	Su aktivitesi
$\%$	Yüzde
γ	Yüzey gerilimi



KISALTMA LİSTESİ

Cl	Klor
cm	Santimetre
CGS	Santimetre gram saniye
DE	Dekstroz eşdeğer
Dyn	Dyne
gf	Gramforce
mN	Milnewton
Na	Sodyum
Pa	Pascal
SE	Sakarov stearat
SFC	Solid fat content (Katı yağ içeriği)
SI	Systeme international (Uluslararası birimler sistemi)
SMP	Sorbitan monopalmitat
STO	Sorbitan trioleat
STS	Sorbitan tristereat
WPI	Whey protein isolate

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kraker üretim akış şeması	8
Şekil 2.2	Konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak a) früktoz b) maltodekstrin c) laktoz d) Whey protein izolatu çözeltilerinin yüzey gerilimi ve çekme mukavemetinin değişimi	11
Şekil 2.3	Bazı sıvıların yüzey geriliminin sıcaklık ile değişimi	14
Şekil 2.4	Emülgatörlerin genel yapısı.....	16
Şekil 2.5	Kakao yağı mikro yapıları	18
Şekil 2.6	a) Sıvı köprüler b) Katı köprüler c) Van der waals kuvvetleri d) Elektrostatik kuvvetler e) Mekanik kilitlenmeler	21
Şekil 2.7	Sıvı köprüler a) Pendular durum b) Füniküler durum c) Kapiler durum d) Tam doygunluk	24
Şekil 3.1	Çubuk kraker örneklerinde çeşni adhezyon oranının ölçülmesi.....	31
Şekil 4.1	70 °C'de yağ örneklerinin mikro yapıları.....	40
Şekil 4.2	45 °C'de yağ örneklerinin mikro yapıları.....	41
Şekil 4.3	20 °C'de yağ örneklerinin mikro yapıları.....	42
Şekil 4.4	20 °C'den 45 °C'ye ısıtılmış yağ örneklerinin mikro yapıları.....	43
Şekil 4.5	45 °C'den 60 °C'ye ısıtılmış yağ örneklerinin mikro yapıları.....	44
Şekil 4.6	Çubuk kraker A-A kesiti	45
Şekil 4.7	Çubuk kraker B-B kesiti.....	45
Şekil 4.8	Çubuk kraker yüzey morfolojisi.....	46

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Çeşitli konsantrasyonlarda maltodekstrin (DE 6), laktoz ve whey protein izolatı (WPI) çözeltilerinin viskozitesi.....	11
Tablo 2.2 Bazı sıvıların yüzey gerilimleri	14
Tablo 4.1 Yağ- emülgatör örneklerinin katı yağ içerikleri	35
Tablo 4.2 Çeşnili çubuk kraker örneklerine ait adhezyon oranı	47
Tablo 4.3 Çeşnili çubuk kraker örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri	49
Tablo 4.4 Çeşnili çubuk kraker örneklerinin panelist puanları	51



Bazı Yüzey Aktif Maddelerin Çeşni Adhezyon Özelliklerine Etkisi

Elif KAPLAN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç.Dr. Ömer Said TOKER

Eş Danışman: Prof. Dr. Nevzat KONAR

Gıda yüzeylerinde ürüne lezzet kazandırmak amacıyla farklı aromatik maddelerle çeşnilendirme yapılmaktadır. Çeşnilendirme ürünün görünümünü, lezzetini ve genel kabul edilebilirliğini önemli ölçüde etkileyen bir uygulamadır. Gıda yüzeylerine eklenen aromatik bileşenler zayıf tutunma nedeni ile tüketiciye ulaşana kadar üretim prosesleri, paketlenme, depolama ve sevkiyat gibi birçok noktada önemli kayıplar gösterebilmektedir. Bu çalışmada, çubuk kraker yüzeyine eklenen çeşni maddesinin yüzeye tutunmasında rol alan adhezyon kuvvetleri ve etkileşimleri araştırılmış, yağlı kraker yüzeyine eklenen çeşni maddesinin adhezyonunda yüzey aktif maddelerin etkileri incelenmiştir. Çeşni adhezyon oranı, mekanik titreşim uygulaması ile dökülen çeşni parçacıklarının tartılması esasına dayalı bir yöntem ile belirlenmiştir. Kraker yüzeyi 3D tarayıcı ile modellenmiş ve yüzey yağı bileşimine ağırlıkça %0,1; %0,3; %0,5; %1,0; %2,0 ve %3 sorbitan tristearate (STS) ve %1,0; %2,0 ve %3 lesitin eklenmiştir. Örneklerin

katı yağ içeriği belirlenmiş ve polarize ışık mikroskobu ile mikro yapıları görüntülenmiştir. Çeşnili çubuk kraker örneklerinde ise çeşni adhezyon oranı, nem içeriği, su aktivitesi, kırılma sertliği değerleri analiz edilmiş ve duyuşal özelliklerinin belirlenmesi için panel testi uygulanmıştır. Çeşnili çubuk kraker kontrol örneğine ait adhezyon oranı %37,42 iken, yağ maddesi bileşimine sorbitan tristearate eklenen örneklerde adhezyon oranı %46,64 - %80,73 aralığında, lesitin içeren örneklerde bu değerler %43,70 - %53,57 aralığında saptanmıştır. Yağ maddesi bileşimine lesitin ve sorbitan tristearate eklenmesinin çeşni maddesinin adhezyon oranına etkisi önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Çeşnili kraker örneklerinin nem içeriği %3,10 - %5,07; su aktivitesi değerleri 0,22 – 0,34 arasında ve kırılma sertliği 568,17 gf arasında belirlenmiştir.

Yüzeyi yağ ile kaplı gıda sistemlerinde, yağ bileşimine yüzey aktif maddelerin ilave edilmesi, yağın fiziksel özelliklerini ve gıda yüzeyindeki davranışını değiştirerek yağlı yüzeye eklenen aromatik bileşenlerin adhezyon özelliklerini etkileyebileceği sonucuna varılmıştır. Yapılan laboratuvar çalışmalarının endüstriyel üretim hatlarında da benzer etkileri göstermesi durumunda, tedarik zinciri boyunca lezzetin korunması, hammadde tasarrufu ve sürdürülebilirlik, üretimde operasyonel kolaylıklar gibi birçok konuya katkı sağlaması mümkündür.

Anahtar Kelimeler: Adhezyon, tutunma, emülgatör, lesitin, sorbitan tristearate

The Effect of Some Surface Active Agents on Adhesion Properties of Seasoning

Elif KAPLAN

Department of Food Engineering

Msc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Omer Said TOKER

Co-Advisor: Prof. Dr. Nevzat KONAR

Food surfaces are seasoned with different aromatic substances for the purpose of adding flavor to the product. Seasoning is an application that significantly affects the appearance, taste and general acceptability of the product by consumers. Due to the weak adhesion of aromatic components added to food surfaces, significant losses on these components until they reach the consumer may occur at many points such as production processes, packaging, storage and shipment. In this study, the adhesion forces and interactions involved in the adhesion of the seasoning material added to the surface of the stick cracker were investigated, the effects of surfactants on the adhesion of the seasoning material added to the surface of the oily cracker were examined. The seasoning adhesion rate was determined by a method based on weighing spilt seasoning particles with the application of mechanical vibration. The cracker surface was modeled with a 3D scanner and 0,1%; 0,3%; 0,5%; 1,0%; 2,0% and 3,0% sorbitan tristearate (STS) and 1,0%; 2,0% and 3,0% lecithin by weight were added to the oil composition on the cracker surface. The fat content of the samples was determined and their

microstructures were visualized by polarized light microscope. In seasoned stick cracker samples; adhesion rate, moisture content, water activity, fracture hardness values were analyzed and the panel test was applied in order to determine sensory properties of the samples. While the adhesion rate belonged to seasoned cracker control sample was 37,42%, the adhesion rate in the samples with sorbitan tristearate added to the oil composition was in the range of 46,64% - 80,73%, and these values were detected in the range of 43,70% - 53,57%, in the samples containing lecithin. The effect of the addition of lecithin and sorbitan tristearate to the oil composition on the adhesion rate of the seasoning material was found significant ($p < 0,05$). Moisture content of seasoned cracker samples was 3,10% - 5,07%; water activity values 0,22 – 0,34; fracture hardness was determined between 495,57 gf – 568,17 gf.

It was concluded that in oil-coated food systems, the addition of surfactants to the oil composition may affect the adhesion properties of aromatic components added to the oily surface by changing the physical properties of oil and its behavior on the food surface. In the situation in which the laboratory studies show similar effects on industrial production lines, it is possible for these studies to contribute to many issues such as preservation of taste throughout the supply chain, raw material saving and sustainability, and operational convenience in production.

Keywords: Adhesion, adherence, emulsifier, lecithin, sorbitan tristereate.

1.1 Genel Bilgiler

Tat alma duyusu, işitme, görme, dokunma ve koku gibi 5 duyu organımızdan birisidir. Gıdaların tadı tatlı, tuzlu, ekşi, acı ve umami olarak 5 temel tat niteliği ile belirtilse de görünüm, ses, doku ve koku da yeme deneyimi için oldukça önemlidir. Bu sebeple gıdayı yeme deneyimi 5 duyunun tümü ile ilişkilendirilmektedir. (Gravina vd., 2013).

Gıdanın lezzeti, tüketilebilirliği açısından en önemli duyuşal özelliklerinden birisidir. Çeşni maddeleri ise, gıda uygulamalarında lezzetin yapı taşları olup iştah uyarıcı etkiye sahiptir, gıdaya lezzet, renk ve doku kazandırmaktadır. Çeşni kelimesi (spice) Latince çeşit (species) anlamından gelmektedir. Çeşni ifadesi aromatik, hoş ve keskin koku gibi özellikler için yetiştirilen bitkinin çeşitli kısımlarını ifade etmektedir. Bitkinin yaprak (kişniş, kari, defne ve nane), berry (yenibahar, ardıç ve karabiber), ağaç kabuğu (tarçın), çekirdek (Hindistan cevizi), gövde (Frenk soğanı), sap (limon otu), köksap (zencefil, zerdeçal ve havlıcan), kök (selam otu), çiçek (safran), çiçek soğanı (sarımsak ve soğan), meyve (yıldız anason, kakule ve şili biberi) ve çiçek tomurcuğu (karanfil) kısımları çeşni maddesi olarak kullanılabilir (Raghavan, 2006). Çeşni maddelerinde tuz, lezzet arttırıcı (genellikle monosodyum glutamat), asit düzenleyici, ekstrakt, yağ, uçucu yağ ve topaklaşmayı önleyici ajanlar da yardımcı bileşenler olarak kullanılabilir.

Çeşni maddeleri taze, kurutulmuş, bütün, öğütülmüş, sıvı veya toz ekstrakt gibi çeşitli formlarda bulunabilir. Uygulama yöntemi, proses parametreleri, son üründe arzu edilen özellikler ve raf ömrüne göre çeşninin formatı belirlenmektedir. Taze çeşni maddeleri, eklendiği gıdaya gevrek doku, çekici renk ve taze bir tat verir. Fesleğen, kari yaprağı, zencefil veya nane gibi bazı taze çeşniler, yüksek oranda uçucu (esansiyel) yağ içeriği nedeniyle taze olduklarında güçlü bir aromaya sahiptir. Ancak uçucu yağlar yüksek sıcaklıklarda hızla

bozunur, kesildiğinde veya ezildiğinde oda sıcaklığında dahi kaybolabilirler. Taze çeşni maddeleri, çeşitli işlemlerle kimyasal bileşim ve oranları değişerek farklı lezzet profillerine sahip yeni bir çeşni maddesine dönüştürülebilir. Örneğin, bazı şili biberlerini tütülemek, ızgara yapmak veya kurutmak onların lezzetini ve rengini önemli ölçüde değiştirir. Taze çeşni maddelerinin koku, tat, renk ve dokuları stabil olmayıp genellikle depolama ve işleme sırasında olumsuz etkilenir. Mevsimsel bulunabilirlik, raf ömrü, maliyet de çeşni maddelerinin taze olarak kullanımını kısıtlayan diğer unsurlardır. Bu nedenlerle, özellikle endüstriyel anlamda kuru çeşni maddeleri ve ekstrakt kullanımı daha yaygındır. (Raghavan, 2006).

Aromatik bileşenler gıdalarda birçok işleve sahiptir. Birincil işlevleri gıdaları tatlandırmak, renk ve doku sağlamasıdır. Bunun yanı sıra, koruyucu, besleyici ve sağlık üzerine olumlu etkileri de mevcuttur. Baharatlar antioksidan, flavonoid, fenolik bileşik, tanen, alkaloid, fenolik diterpen ve vitamin içerikleri ile geniş bir biyoaktif bileşik grubu olarak tanımlanırlar (Srinivasan, 2014).

Antioksidan maddelerin, yağ oksidasyonu üzerinde koruyucu etkileri olduğu bilinmektedir. Gıdalara antioksidan madde eklendiğinde, acılaşıma kontrol edilir, toksik oksidasyon ürünlerinin oluşumu gecikir, besin kalitesini korunur ve ürünler daha uzun süre muhafaza edilebilir (Yashin vd., 2017). Baharatlardan antioksidanların elde edilmesi ve kullanımı ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Bitki ve baharatların bazılarının antioksidan etkilerinin, sentetik antioksidanlardan daha fazla olduğunu kanıtlayan çalışmalar mevcuttur (Çoban ve Patır, 2010).

Gıdaların albenisini ve raf ömrünü önemli derecede etkileyebilen çeşni maddelerinin aynı zamanda sağlık üzerinde olumlu etkileri olduğu da bilinmektedir. Ancak çeşni maddeleri gıda yüzeylerine eklendiğinde zayıf tutunan partiküller tedarik zincirinin çeşitli aşamalarında kayba uğrayabilmektedir. Toz maddelerin yüzey tutunabilirliğinin geliştirilmesi, özellikle çeşnilerin yaygın kullanıldığı atıştırmalık gıda teknolojisi için önem taşımaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Gıda yüzeylerine eklenen çeşni maddeleri bulunduğu ürünün tat, görünüm, genel beğeni gibi özelliklerini doğrudan etkileyebilen bileşenlerdir. Gıda yüzeylerine eklenen aromatik toz bileşenler tüketiciye ulaşana kadar üretim ve tedarik zincirinin birçok aşamasında ürün yüzeyinde yeterince tutunamayıp hammadde kayıplarına neden olabilmektedir.

Bu çalışma ile,

- Çeşnili çubuk kraker ürününde yağlı kraker yüzeyine eklenen çeşni maddesinin adhezif özelliklerinin iyileştirilmesi,
- Hammadde kayıplarının azaltılması ve verimlilik artışı,
- Aynı miktarda çeşni kullanımı ile daha lezzetli ürün veya
- Daha az çeşni kullanımı ile aynı lezzet profili,
- Üretim formülasyonunda verilen lezzetin tedarik zinciri boyunca korunması,
- Üretim hatlarında çeşni maddelerinin geri beslenmesi, tartılması, depolanması gibi operasyonlar için harcanan işçilik ve enerjinin azaltılması gibi operasyonel kolaylıklar,

hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Bazı emülgatörler, eklendikleri yağ maddesinin yüzey özelliklerini, mikro yapı ve morfolojisini, kristalizasyon kinetiğini ve diğer fiziksel özelliklerini değiştirebilmektedir. Pürüzlü gıda yüzeylerine eklenen yağ bileşimine yüzey aktif maddelerin dahil edilmesi yağlı gıda yüzeyine eklenen çeşni maddesinin adhezyon özelliklerini etkilemektedir.

2.1 Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Gıdaların genel beğenisini, lezzetini ve görünümünü etkileyebilen önemli uygulamalardan birisi de gıda yüzeylerine eklenen çeşni maddeleridir. Atıştırmalık gıda sektöründe kraker, bisküvi, cips gibi gıdalarda fırınlama sonrasında gıda yüzeyi taşıyıcı bir madde (genellikle yağ) ile kaplanarak üzerine çeşni maddeleri eklenebilmektedir. Ancak gıda yüzeylerine eklenen çeşni maddeleri proses, paketlenme, depolama ve sevkiyat gibi tedarik zincirinin çeşitli aşamalarında zayıf tutunma nedeni ile gıda yüzeylerinden uzaklaşabilmektedir. Toz maddelerin yüzey tutunabilirliğinin geliştirilmesi, özellikle çeşnilerin yaygın kullanıldığı atıştırmalık gıda teknolojisi için önem taşımaktadır. İki yüzey arasındaki tutunabilirliğin iyileştirilmesi, proses kayıplarının azaltılması ile ürün maliyetine, üretim aşamasında operasyonel kolaylıklara, aynı zamanda başlangıçtaki lezzetin tedarik zinciri boyunca korunarak tüketici beklenti ve memnuniyetine de katkı sunması söz konusudur. Bu amaçla farklı bileşenlerin yardımcı materyal olarak kullanılması ile proses geliştirme ve iyileştirme çalışmaları yürütülebilmektedir. Örneğin, Armstrong ve Barringer, (2013) tarafından bir çalışmada kraker yüzeyine serpilmiş tuz, barbekü, ranch, sour creams & soğan ve kakao tozlarının yüzeye tutunmasının incelendiği çalışmada çeşitli hidrokolloidler kullanılmıştır. Bunlar, gellan gam, kappa karagenan, metilselüloz, gam karaya, gam arabik, guar gam, modifiye nişasta ve maltodekstrindir. Bu hidrokolloidler kakao tozu ile çözünürlük uyumsuzluğu gösterdiğinden bu maddenin yüzey tutunma özelliğinin geliştirilmesinde etkisiz bulunmuşlardır. Toz ile benzer hidrofobikliğe sahip çözeltilerin en yüksek adhezyonu sağladığı belirtilmiştir. Kakao tozu haricinde diğer tozlar içerisinde hidrokolloid konsantrasyonunun adhezyon üzerindeki etkisi, hidrokolloid tipine ve konsantrasyonuna bağlı olduğu ve çoğu gam için en uygun konsantrasyon %0.5 olarak belirlendiği vurgulanmıştır. Yapılan bu çalışmada yağ yerine hidrokolloid

kullanımı adhezyonu geliştirebilmiş veya aynı adhezyonu koruyabilmiştir. Baharat gibi küçük toz partiküllerin gıda yüzeyine yapıştırılması için hidrokolloidlerin yağ ve şekerin yerini alabileceği böylece yağ ve şekerin ikame edilmesiyle kalori azaltımının mümkün olduğu ifade edilmiştir.

Karasu ve Ermiş (2019) de, adhezyon özelliklerinin geliştirilmesi için yardımcı materyal olarak yapıştırıcı, doğal kıvam verici, tekstür geliştirici ve viskoziteyi artırıcı gibi özellikleri ile *Lactobacillus brevis* E25 suşlarından izole edilen ekzopolisakkaritlerin (EPS) kullanılabilirliğini araştırmıştır. Yapılan çalışmada, EPS'nin cips yüzeyinde tuz yapışması üzerine olumlu bir etki gösterebileceği belirtilmiş, tuz hariç diğer tüm tozlar (cam, nişasta, kakao tozu, ksantan gam ve kırmızı biber tozu) için optimum EPS konsantrasyonu %20 olduğu ve tuz için optimum EPS konsantrasyonunun %40 olduğu belirtilmiştir.

Toz maddelerin yüzey tutunabilirliğinde bir diğer önemli husus ise partikül boyutudur. Çeşni maddeleri genel olarak parçacıklar formundadır. Parçacık yapışmasının parçacık ağırlığına oranı ile parçacık boyutunun karesi arasındaki ters ilişki; birim hacim başına düşen daha yüksek yüzey alanına işaret eder. Bu ilişki ise küçük parçacıkların birbirlerine ve yüzeylere büyük parçacıklardan çok daha güçlü yapışmalarının temelini oluşturur (Schubert, 1987). Birim hacim başına yüzey alanındaki artışın bir sonucu olarak, küçük parçacıklarda yüzey kuvvetleri yerçekimi kuvvetlerine baskın hale gelir. Van der Waals kuvvetinin etkisi, temas alanına ve iki yüzey arasındaki mesafeye bağlıdır ve parçacıklar birbiriyle yakın temas halinde olduğunda maksimum seviyeye ulaşır. Parçacık boyutunun artması, parçacıklar arası mesafenin artmasıyla van der Waals kuvvetlerinin etkisini ve parçacık temas alanını azaltır (Adhikari vd., 2001).

Tuz partikülleri ile hedef gıda yüzeyi arasındaki yapışmanın incelendiği bir çalışmada, tuz partikül boyutu ile yapışma güçlü bir şekilde ilişkili bulunmuş ($R^2 = 0.97$), tuz boyutunun küçülmesiyle tuzun kraker yüzeyine tutunmasının önemli ($p < 0.05$) ölçüde arttığı bildirilmiştir (Sumonsiri ve Barringer, 2011). Buck ve Barringer (2007) tarafından yürütülen çalışmada ise, tuz partikül boyutunun yapışma üzerindeki etkisi, yüzeyinde yağ içermeyen patates cipslerde daha etkili olduğu bildirilmiştir. Bunun sebebi, yüzeydeki yağ miktarı azaldıkça kılcal

kuvvetlerin azalması ve van der Waals kuvvetlerinin baskın hale gelmesi ile açıklanabilir. Çünkü van der Waals kuvvetleri yakın menzilde etkili olabilen zayıf bağlar olarak tanımlanır, yüzeydeki yağ içeriği azaldıkça tuz ile yağlı gıda yüzeyi arasındaki temas alanındaki artış yapışmayı arttırmaktadır.

Enggalhardjo ve Narsimhan (2005) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, tortilla cips yüzeyindeki yağ miktarının adhezyon kuvvetlerine etkisi incelenmiş, tortilla yüzeyindeki %24 soya yağı içeriği %28'e ulaştığında adhezyon kuvvetlerinde önemli derecede ($p < 0.05$) artış gözlemlenirken soya yağı içeriği %28'den %32'e arttığında adhezyon kuvvetlerinde önemli ($p > 0.05$) derecede bir artış olmadığı belirtilmiştir. Buck ve Barringer (2007) tarafından yürütülen çalışmada patates cips üzerinde tuz taneciklerinin tutunması incelenmiş, patates cips üzerindeki yağ miktarı arttığında tuz taneciklerinin adhezyon oranının arttığı bildirilmiştir.

Adhezyon etkileşimlerinde partikül boyutunun yanı sıra partikül geometrisinin incelendiği çalışmalar da mevcuttur. Buck ve Barringer (2007) tarafından yürütülen çalışmada, yüzeyi yağsız patates cipslerde kübik ve pulsu şekle sahip tuz kristalleri aynı oranda yapışma göstermiş ancak dendritik tuz kristalleri kübik tuz kristallerinden daha düşük yapışma göstermiştir ($p < 0.05$). Dendritik tuz kristalleri, yüksek özgül yüzey alanına sahip gözenekli, yıldız şeklindeki tuz kristalleridir. Michalski vd., (2007) parçacık ne kadar gözenekli olursa, mekanik kilitlenmelerin de fazla olacağını belirtmiştir ancak Buck ve Barringer (2007) tarafından yapılan çalışmada beklenenin aksine, kübik tuz kristalleri dendritik tuz kristallerinden daha yüksek yapışma sağlamıştır. Bununla birlikte, Buck ve Barringer (2007) partikül boyutu küçüldükçe partikül geometrisinin adhezyon üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını bildirmiştir. Aynı çalışmada, yüzeyinde yüksek miktarda yağ içeren örneklerde, güçlü kılcal kuvvetler nedeni ile, partikül geometrisinin adhezyon üzerinde önemli bir etkisi olmadığı bildirilmiştir ($p > 0.05$). Partikül geometrisinin adhezyon üzerindeki etkisinin tam olarak anlaşılması için daha fazla çalışma yapılmalıdır.

Viskozite ve yüzey geriliminin adhezyon kuvvetleri ile etkisi incelenmiş ve soya fasulyesi yağının yüzey geriliminin 34,1 nN/m'den 27,43 nN/m'ye düşmesi için soya fasulyesi yağına %10 monooleat (Span 80) eklenmiştir. Düşük yüzey

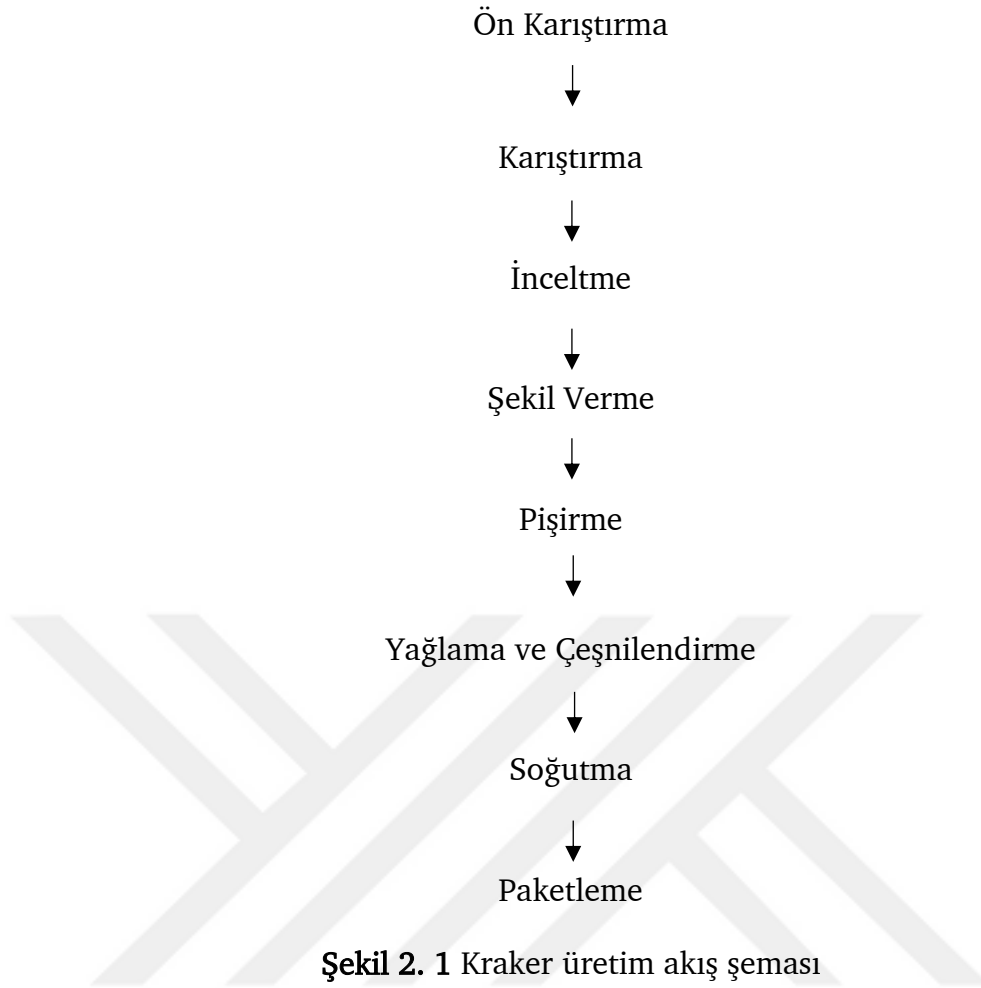
gerilimine sahip yağda daha fazla baharat kaybı olmuştur ancak 27,43 mN/m ve 34,12 mN/m yüzey gerilimleri için yapışma kuvveti arasındaki farkın önemli olmadığı belirtilmiştir ($p>0.05$). Aynı çalışma kapsamında 55.1 cP değerindeki soya fasüyesi yağı ile 72.2 cP viskozite değerindeki zeytin yağ kullanılarak adhezyon kuvvetleri ölçülmüş ve iki örneğe ait adhezyon oranları arasında farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı bildirilmiştir (Enggalhardjo ve Narsimhan, 2005).

Günümüze kadar, gıda yüzeylerinde toz maddelerin tutunabilirliği konusunda, toz maddelerinin partikül boyut ve geometrisi, iki yüzey arasındaki polaritenin uyumu, akışkan maddenin viskozite ve yüzey gerilmesi, yüzeydeki yağ içeriği ve yardımcı bileşen olarak çeşitli hidrokoloid ve ekzopolisakkaritlerin etkileri araştırılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında ise, kraker yüzeyindeki çeşni maddelerinin adhezyon özelliklerinin iyileştirilmesi için yardımcı bileşen olarak bazı yüzey aktif maddelerin (sorbitan tristereat ve lesitin) etkileri araştırılmıştır.

Yapılan çalışmaların daha iyi anlaşılabilmesi için kaynak araştırmaları bölümünde kraker üretim prosesleri, fırınlanmış gıda yüzeylerine püskürtülen akışkan maddenin (bu çalışma için yağ) özellikleri, yüzey aktif maddeler, adhezyon etkileşimleri ve adhezyon ölçüm yöntemleri detaylandırılacaktır.

2.2 Kraker Üretim Prosesleri

Unlu mamüller genel ve yaygın diyetle önemli bir yere sahiptir. Dünyada ve Türkiye'de buğday esaslı gıdalar toplum beslenmesinde temel ürünler arasında görülmektedir. Bu nedenle ülkemizde faaliyet gösteren gıda firmalarının çoğunluğunu (%65) un ve unlu mamüller sektörü oluşturmaktadır (Altınar, 2015). Bu ürünler arasında yer alan krakerlerin üretiminde ise farklı hammadde seçimi, bileşim, hamur işleme yöntemi ve tekstürel farklılıklar mevcuttur. Üretim süreci genel olarak tartım ve ön karışım, karıştırma, şekil verme ve pişirme adımlarını içermektedir. Kraker üretim proseslerine dair akış şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



2.2.1 Ön Karıştırma

Un ve şeker gibi toz malzemeler genellikle pnömatik sistemlerle taşınırken su ve sıvı yağ gibi sıvı malzemeler miksere pompalanarak taşınmaktadır. Küçük bileşenler genellikle su ile karıştırılır ve ardından karıştırıcıya eklenir. Yağsız süt tozu gibi bileşenler topaklaşma eğilimindedir. Bu nedenle karıştırma sırası önemlidir (Chavan vd., 2016).

2.2.2 Karıştırma

Karıştırma aşamasının birincil amacı, belirlenen süre içerisinde homojen bir hamur elde etmek ve eklenen bileşenlerin tam ve homojen şekilde dağılmasını sağlamaktır. Kraker hamurunda karıştırma esas olarak katı bileşenlerin yağ ve su gibi bir ortamda çözünmesi, dağılması, yoğrulması, hamurun gelişmesi ve hamurun daha sonraki aşamalar için bantlı taşıyıcılara aktarılmasını içerir. Karıştırma süresi un özellikleri, formülasyon, karıştırma esnasındaki hamur

sıcaklığı, hamur yapısı ve son ürüne bağlı olarak 15-25 dakika arasında değişebilir (Chavan vd., 2016).

2.2.3 İnceltme ve Şekil Verme

Şekillendirme işlemi her ürün tipine özgü olarak değişmekte olup genel olarak üç farklı ana yöntem olarak;

-Açma, laminasyon ve kesme

-Rotary kalıplama

-Ekstrüzyon ile şekil verme şeklindedir (Chavan vd., 2016).

2.2.4 Pişirme

Piştirme aşaması en önemli üretim sürecidir. Son ürün kalitesi ve raf ömrü, fırının etkinliğine bağlıdır. Pişme esnasında hamurun yoğunluğu değişir, yapı gözenekli hale gelir, hamur nemi uzaklaşır ve renk değişimleri gerçekleşir. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan fırınlar genellikle ürünün etrafındaki atmosferi ısı eşanjörleri aracılığıyla doğrudan veya dolaylı olarak ısıtan petrol gazı, yağ veya elektrik gibi yakıtlarla çalışır. Bant ve tepsiler de fırın içerisinde piştirme yüzeyi olarak role sahiptirler. Fırın bandı ürün altındaki ısı transferini etkileyerek son ürün kalitesinde değişimlere neden olur. Bu sebeple bant seçimi ürüne özgü olarak değişmektedir. Bant, delikli veya deliksiz sürekli bir çelik levha ve tel örgü şeklinde olabilir (Chavan vd., 2016).

2.2.5 Yağlama ve Çeşnilendirme

Pek çok tuzlu kraker fırın çıkışında henüz sıcakken yağlamaya tabi tutulur. Ürünler fırın bandı sonrasında üzerine orta sıcaklıkta yağın püskürtüldüğü bir süreçten geçer. Yağ, basınç vasıtası ile nozzledan, dönen disklerden ya da elektrotatik yük vasıtası ile ürün yüzeyine dağıtılabılır.

Ürüne eklenen yağ sosunun, ürün ağırlığının %8-%18'i arasında olduğu belirtilmiştir. Sadece ürün yüzeyine ya da her iki yüzeye de uygulanabilen yağ sosu uygulaması ürün görünümüne, rengine ve yeme kalitesine katkıda bulunur. Aroma ilavesi söz konusu olduğu üretimlerde, bu bileşen(ler) pişmeden önce hamura eklendiğinde fırın sonrasında etkinliğini kaybedebilir. Bu gibi durumlarda

yağ sosu aşamasında aromalı yağ uygulanabilir veya yağlı kraker yüzeyine toz çeşni maddeleri eklenebilir.

Püskürtme amaçlı kullanılan yağın oksidasyona maruz kalması olasıdır. Bu nedenle oksidasyona dirençli bir katı veya sıvı yağın kullanılması tavsiye edilir ve tercih edilen yağ genellikle doymamış yağ asitleri düşük olduğu için hindistan cevizi yağıdır (Manley, 2011).

2.2.6 Soğutma

Fırın çıkışında ürünler hala yumuşak ve sıcaktır. Bu nedenle paketlenmeden önce ürünler soğutulmalıdır. Soğutmanın yetersiz olması durumunda ürün sıcak ve yumuşaksa paketleme aşamasında şekli bozulabilir. Ayrıca ambalaj malzemesi büzüşebilir ve paketli ürün içerisindeki su buharı yoğunlaşarak ürün kalitesini olumsuz etkileyebilir. Endüstriyel üretimde fırından çıkan ürün yaklaşık 100°C sıcaklığa sahip olup, soğutma süreci fırın çıkışında başlar (Manley, 2011).

2.2.7 Paketleme

Bisküvi kraker gibi unlu mamüller yapıları gereği oldukça higroskopiktir. Bulunduğu ortamdan nem çekme eğilimindedirler. Bu sebeple hedef nem değerine ulaştıktan sonra anında koruma gereklidir. Farklı işlev ve gereksinimlere sahip birincil, ikincil ve üçüncül ambalajlar ile paketlenip depolama ve sevkiyat için uygun hale getirilirler (Manley, 2011).

2.3 Akışkan Madde Özellikleri

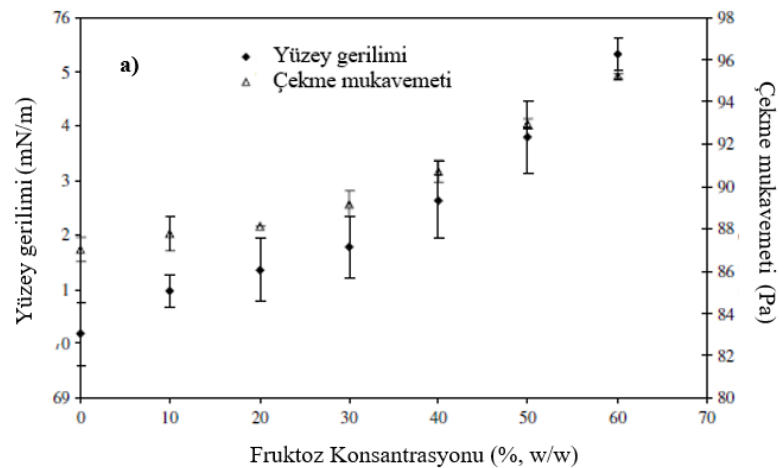
Gıda maddelerinin yüzey enerjilerinin ve temas yüzeylerinin yapışkanlığa olan etkileri önemli araştırma konuları arasındadır (Bhandari ve Howes, 2005). Spray kurutma esnasında partikül damlacıklarının ve yumuşak parçacıkların kurutucu cidarlarına yapışma eğilimi, toz endüstrisinde karşılaşılan önemli problemler arasındadır (Langrish ve Fletcher, 2003). Yapışma analizi geliştirilerek kurutulan damlacıkların yapışkanlığı incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, spray kurutucuda toz parçacıkların cidara yapışmaması için damlacık kohezyon kuvvetinin, damlacık prob arayüzeyindeki adhezyon kuvvetinden daha büyük olması gerektiği bildirilmiştir. Damlacığın yüzeye yapışmaması için, viskozitenin yüksek olması gerektiği öngörülmüştür (Adhikari ve Barringer, 2003).

Aynı çalışmada, gıda yapışkanlığının hem yüzey kuvvetleri (yüzey gerilimi) hem de akışkan özellikleri (viskozite) ile ilgili olabileceği ileri sürülmüştür. Bununla beraber, hangisinin yapışkanlıkta önemli ve baskın olduğu sorusuna yanıt bulmak için karbonhidrat ve protein çözeltileri ile yapılan bir çalışmada yüzey gerilimi ve viskozitenin yapışkanlığı göstergesi olan çekme mukavemeti ile olan ilişkisi incelenmiştir. Bu bağlamda, maltodekstrin, whey protein izolatu (WPI) ve laktozun yüzey gerilimi ve viskozitesinin konsantrasyona bağlı olarak değişimi incelenmiştir (Adhikari vd., 2007). Viskozite ölçüm sonuçları Tablo 2.1 'de yer almaktadır. Konsantrasyona bağlı yüzey gerilimi ve çekme mukavemetine dair grafikler ise Şekil 2.2'dedir.

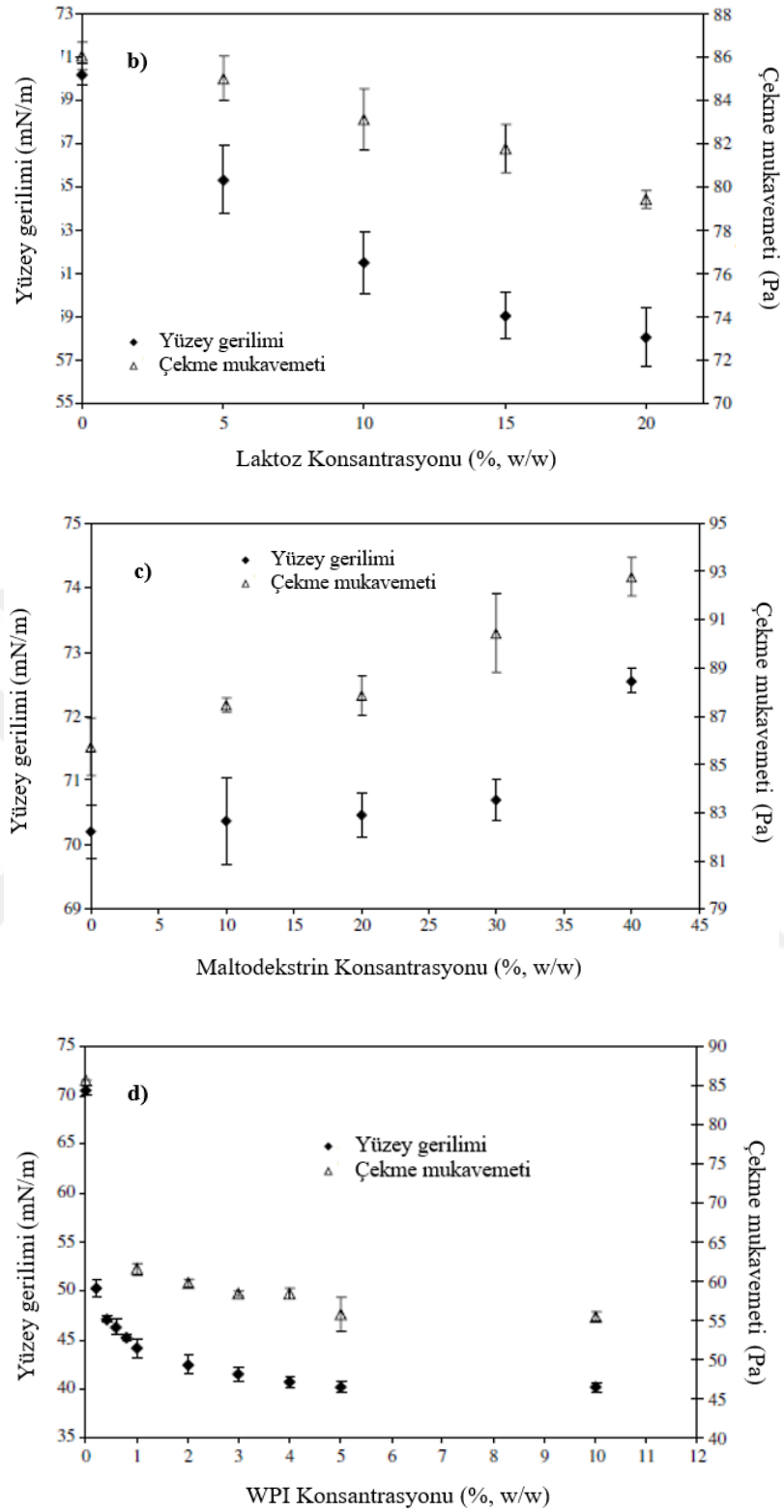
Tablo 2. 1 Çeşitli konsantrasyonlarda maltodekstrin (DE 6), laktoz ve whey protein izolatu (WPI) çözeltilerinin viskozitesi (Adhikari vd., 2007)

Maltodekstrin (DE 6)		Laktoz		Whey Protein İzolatu (WPI)	
K (%)	Viskozite (mPas)	K (%)	Viskozite (mPas)	K (%)	Viskozite (mPas)
0	0.80±0.1	0	0.80±0.10	1	1.00±0.00
10	2.10±0.00	5	1.01±0.01	2	1.13±0.05
20	7.63±0.19	10	1.24±0.04	3	1.33±0.05
30	30.47±0.40	15	1.43±0.05	4	1.60±0.00
40	137.07±1.15	20	1.81±0.05	5	2.03±0.11

DE= Dekstroz eşdeğeri, mPas= millipascal.saniye, WPI= Whey Protein İzolatu, mN/m= millinewton/metre.



Şekil 2. 2 Konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak a) früktoz b) maltodekstrin c) laktoz d) Whey protein izolatu çözeltilerinin yüzey gerilimi ve çekme mukavemetinin değişimi (Adhikari vd., 2007)



Şekil 2.2 Konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak a) früktoz b) maltodekstrin c) laktöz d) Whey protein izolatı çözeltilerinin yüzey gerilimi ve çekme mukavemetinin değişimi (devamı) (Adhikari vd., 2007)

Yapılan tüm ölçümler sonrasında, yapışkanlığın bir göstergesi olarak çekme mukavemetinin yüzey gerilimi ile iyi bir korelasyon gösterirken viskozitenin yapışkanlığın zayıf göstergesi olduğu kanıtlanmıştır. Çalışılan konsantrasyon ve sıcaklık aralıklarında, yapışkanlığa viskoz kuvvetlerden ziyade yüzey kuvvetlerinin hakim olduğu sonucuna varılmıştır (Adhikari vd., 2007).

2.3.1 Yüzey Özellikleri

Yüzey özellikleri yalnız adhezyon bağlarının oluşmasında değil, aynı zamanda bağ oluştuktan sonra gerilimin transferinde de önemli role sahiptir. Sıvıların yüzey gerilimi kaynaklı yüzeydeki kuvvet eşitsizliğine karşı koymak için moleküller birbirinden daha uzak olma eğilimindedir. Böylece yüzey düzleminde etki eden kuvvet de artar. Bu da sıvının bir film benzeri yapıya sahip olduğu hissini uyandırır. Kübik form, herhangi üç boyutlu bir malzemenin en düşük yüzey alanına sahip formudur. Doğada her şey en düşük enerji durumuna meyilli olduğundan dolayı sıvı damlacıkları da küresel olma eğilimindedir. Böylece yüzey enerjisi en aza indirilir (Israelachvili, 2011).

2.3.1.1 Yüzey Gerilimi ve Ara Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi yüzeyin 1 cm² artırılması için birim uzunluğa uygulanan kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Yüzey geriliminin birimi SI sisteminde mN/m (millinewton.metre⁻¹) CGS sisteminde ise dyn/cm'dir. Suyun yüzey gerilimi oda sıcaklığında 72.8 dyn/cm'dir. Yani suyu oda sıcaklığında 1cm² genişletebilmek için 72.8 dyn/cm'lik bir enerjiye ihtiyaç vardır. Yüzey gerilimi "γ" simgesiyle gösterilir (Aydar ve Bağdatlıoğlu, 2014).

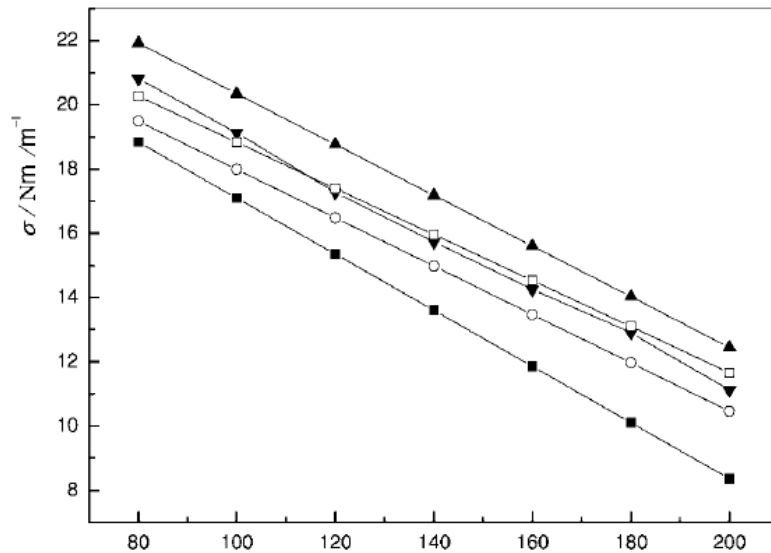
Sıvı-sıvı veya katı-sıvı arayüzeyleri için arayüzey gerilimi terimi kullanılır. Arayüzey gerilimi ya da arayüzey serbest enerjisi, bir arayüzey alanının izotermal ve tersinir olacak şekilde arttırmak için gereken iş olarak ifade edilir. Bir maddenin sıvı fazı ile başka bir maddenin katı, sıvı veya gaz fazı arasındaki adhezyon kuvvetleri, arayüzey geriliminde bulunan ana kuvvetlerdir. Yüzey gerilimi ile beraber kohezyon kuvvetleri de arayüzey geriliminde rol oynarlar (Aydar, 2012). Bazı sıvılara ait yüzey gerilimi değerleri Tablo 2.2 'de yer almaktadır.

Tablo 2. 2 Bazı sıvıların yüzey gerilimleri

Sıvı	Sıcaklık (°C)	Yüzey Gerilimi (mN/m)
Etanol	25	22,2
Palm Yağı	23	30,8
Mısır Yağı	25	34,6
Zeytinyağı	20	35,8
Su	25	72,0
Civa	23	485,5

Yüzeyde bulunan moleküller ile derinlerde bulunan moleküller arasındaki farklılık derecesi, sudaki güçlü hidrojen bağ kuvvetleri nedeniyle özellikle çok belirginleşir (Speight, 2020). Moleküller arası kuvvetler arttıkça yüzey gerilimi artış gösterir. Örneğin, su moleküllerine ait hidrojen bağları benzen molekülündeki moleküller arası kuvvetlerden güçlü olduğundan oda koşullarındaki suyun yüzey gerilimi 72 mN/m, benzenin ise >28.2 mN/m'dir (Aydar, 2014).

Sıvıların yüzey gerilimi, sıcaklık arttığında genellikle doğrusal olarak azalır (Aydar 2012). Bu azalma, artan sıcaklıkla moleküller arasındaki kohezyon kuvvetlerinin azalmasının bir sonucudur (Lindeburg, 2006). Şekil 2.3'de bazı sıvıların yüzey geriliminin sıcaklıkla ilişkisi yer almaktadır (Chen vd., 2008).



P=1.6 MPa: ■, benzene; ○, toluene; □, p-xilen; ▼, m-xilen; ▲, o-xilen

Şekil 2. 3 Bazı sıvıların yüzey geriliminin sıcaklık ile değişimi (Chen vd., 2008)

Gıda endüstrisinde kızartma, fırınlama, emülsifikasyon gibi işlemlerin iyileştirilmesi için ve yeni gıda tasarımlarının gerçekleştirilmesinde yüzey özellikleri önemli role sahiptir (Aydar ve Bağdathoğlu, 2014). Yüzey gerilimi damıtma, absorpsiyon, ekstraksiyon ve emülsiyon dahil birçok süreçte etkili işleve sahiptir. Yüzey gerilimini etkileyen parametreler, lipid cinsi moleküller arası kuvvetler, ortam sıcaklığı olarak belirtilmiştir (Aydar, 2012).

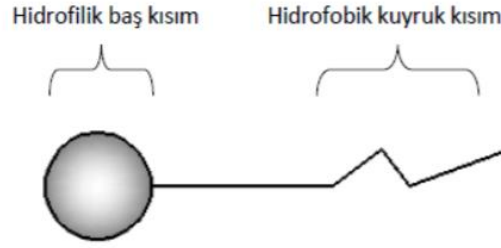
2.4 Yüzey Aktif Maddeler

Emülgatörler, birbirine karışmayan iki sıvı arayüzeyindeki hareket eden yüzey aktif maddeler olarak tanımlanmaktadır. Başlıca rolleri emülsiyon oluşumunu teşvik etmek ve emülsiyonu stabilize etmektir. Emülgatör molekülleri, yağ ile reaksiyona giren yağda çözünür, lipofilik kısım ve su ile reaksiyona giren suda çözünür, hidrofilik kısım olmak üzere temel olarak iki kısımdan oluşur. Bu etkileşimler, damlacığın yüzey gerilimini azaltır ve karıştırma sırasında daha küçük damlacıklara bölünmesine olanak sağlar, böylece daha kararlı bir emülsiyon oluşturmaya yardımcı olmaktadır (Miller, 2016).

Emülgatörlerin gıdalardaki işlevleri, hidrofilik ve lipofilik özelliklerine göre belirlenmektedir. Çoğu gıda emülgatörü, düşük bir polariteye sahiptir, sıvı ve katı yağlarda çözünür, ancak suda dağılmayabilir. Bu tür lipofilik emülgatörler, arayüzlerde adsorbe edilir veya katı ve sıvı yağların kristalleşme davranışını etkiler. Daha büyük bir polar grup veya anyonik özellikleri nedeniyle güçlü hidrofilik özelliklere sahip diğer emülgatörler ise suda doğrudan dağılabilir. Bu tür hidrofilik emülgatörler ise yağ/su (oil in water) arayüzlerinde güçlü bir şekilde adsorbe edilir (Faergemand ve Krog, 2003). Şekil 2.4'de emülgatörlerin genel yapısı gösterilmiştir.

Emülgatörler, gıda endüstrisinde emülsiyonlaştırıcı, stabilize, hacim, yumuşaklık, havalandırma ve raf ömrünü iyileştirmek için kullanılmaktadır. (Garbolino vd., 2005). Bazı emülgatörlerin ise birden fazla teknolojik işlevi vardır. Örneğin, karboksimetilselüloz stabilizatör, koyulaştırıcı, sıkılaştırıcı ajan, jelleştirici ajan, kaplama ajanı veya nem tutucu olarak da davranabilir. Emülgatörler, yağın kristal boyutu ve kristal özelliklerinin modifikasyonu ile sonuçlanan yüzey özelliklerini

değiştirerek yağların polimorfik transformasyonunda da önemli ajanlardır (Garti 1988).



Şekil 2. 4 Emülgatörlerin genel yapısı (Saraç, 2018)

Emülgatör maddeler, yağ bazlı ürünlerde yağın kristalizasyonunu kontrol ederek kristal ağ yapısını değiştirmek amaçlı kullanılabilirler. Bazı emülgatörler, triaçilgliserollerle (TAG) beraber kristalleşebildikleri ve böylece bazı polimorfik dönüşümleri önleyebildikleri veya erteleyebildikleri için kristal yapı değiştiriciler ve polimorfik yapı geciktirici ajanlar olarak kullanılmaktadır. Emülgatörler ayrıca TAG'dan önce kristalleşerek çekirdeklenmeyi hızlandırıp kristal yapı için tohum olarak davranırlar (Garbolino vd., 2005). Yağa yapılan emülgatör ilavesi ilgili sistemin kristal morfolojisini üç şekilde değiştirebilir:

1. Emülgatörlerin, safsızlık olarak hareket ettiği yağ sistemlerinde, emülgatörlerin sınırlı karışabilirliği nedeniyle polimorfik kristal büyümesini desteklemesi veya geciktirebilmesi,
2. Emülgatörlerin yüksek karışabilirliği ile farklı moleküler bileşiklere dönüşmesi,
3. Katı yağ ve emülgatörün toplam karışmazlığı, kristal oluşumu için tohum gibi davranması.

Emülgatörlerin kristallenmeyi geciktirme veya hızlandırma etkileri ise kimyasal yapılarındaki lipofilik kısmının özellikleri ile ilişkilidir. Emülgatörlerin yağ kristalleri üzerindeki başlıca etkileri, yağ çekirdeklenmesi, polimorfik geçişler ve kristal büyümesi şeklindedir. Bu etkiler, kristal boyutu, katı yağ içeriği (SFC) ve kristal ağ düzeni gibi yağın fiziksel özelliklerini değiştirir. Genel olarak, benzer açıl grupları kristallenmeyi desteklerken, farklı açıl grupları kristallenmeyi geciktirici etki gösterir. Bununla birlikte emülgatör ilavesi ile kristal boyutu küçülmektedir (Miskandar vd., 2005).

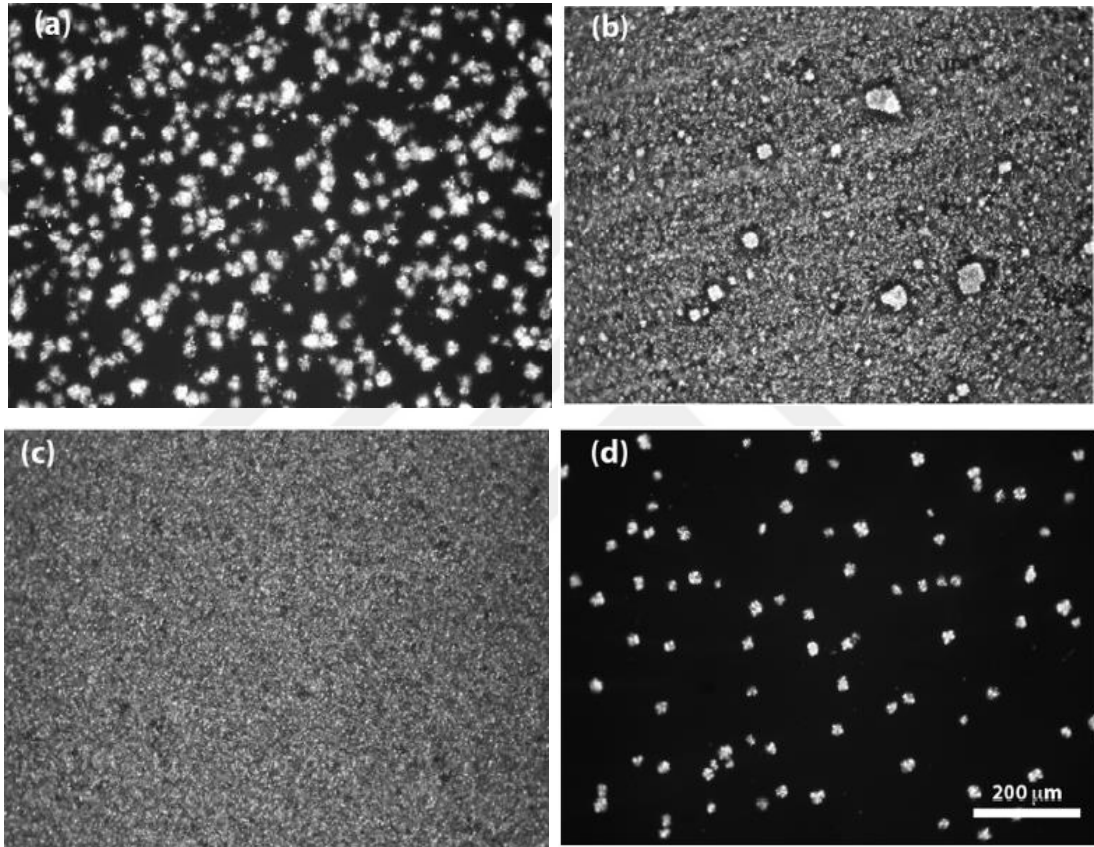
2.4.1 Sorbitan Tristereate (STS)

Lipofilik emülgatörler (water in oil), kristal ağ yapısını değiştirici maddeler olarak kullanılabilir. Sorbitan tristereat da kristal ağ yapısını değiştiren lipofilik emülgatörlerden biridir (Faergemand ve Krog, 2003). Sorbitan esterler, sorbitol ve bir yağ asidi molekülünün, genellikle stearik, oleik, palmitik veya laurik asidin, esterleşmesiyle oluşan lipofilik, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerdir. Bu çeşitlilik nedeniyle farklı esterleşme dereceleri ile birleştirildiğinde, TAG kristal özellikleri üzerinde önemli etkilere sahip sorbitan esterlerin üretilmesi mümkündür. Katı haldeki yüzey aktif madde esterlerinin erken aşamada kakao yağı katılaşmasını hızlandırırken daha sonraki aşamada büyümeyi bastırdığı belirtilmiştir. Sorbitan esterleri içerisinde STS'nin en güçlü etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Sonwai vd., 2017).

Sorbitan yağ asidi esterlerinin (mono laurat, monopalmitat, monostearat ve tristearat) palm yağı, palm çekirdeği yağı ve ayçiçek yağı içeren bir yağ karışımının tekstürel özelliklerinin yanı sıra kristal morfolojisi üzerinde de bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Kakao yağı kristalizasyonu erken aşamasında (0-3 saat), 30 dakika sonunda $17 \pm 2 \mu\text{m}$ çapındaki küreciklerin olduğu 3 saat sonunda küreciklerin $33 \pm 4 \mu\text{m}$ çapına ulaştığı belirtilmiştir (Şekil 2.5a). 3 saat sonunda, monoesterlerle karıştırılan kakao yağında, sürfaktanların kendilerini de içerdiği düşünülen büyük agregatlar ($15\text{-}60 \mu\text{m}$) saptanmıştır (Şekil 2.5b). %5 (w/w) STS içeren yağda ise benzer bir aglomerasyon oluşmamıştır. Bunun yerine, STS'nin yalnızca kakao yağı ile doğrudan etkileşime girdiği fikrini destekleyen ince, kompakt bir mikro-yapı görüntülenmiştir (Şekil 2.5c). Sıvı haldeki yüzey aktif maddelerin ise, 3 saat sonunda çapı $21 \pm 4 \mu\text{m}$ olan küçük küreciklerle, kontrol kakao yağına kıyasla daha düşük kristal sayısına bağlı olarak kristalizasyon hızını düşürdüğü bildirilmiştir. Şekil 2.5'de 22.5°C 'de 3 saat kristallenme süreci boyunca polarize ışık mikroskobu ile mikro yapısı incelenen %5 sorbitan monopalmitat (SMP), sorbitan tristereat (STS) ve sorbitan trioleat (STO) içeren kakao yağının kristal yapılarına dair görseller yer almaktadır (Sonwai vd., 2017).

STS'nin polimorfik yapılara etkisiyle ilişkili olarak, yüksek erime noktalı kristallerin oluşumunu geciktirirken orta erime noktalı kristallerin oluşumunu

kolaylaştırdığı ifade edilmiştir. Yağa STS ilavesinin erime noktasını düşürdüğü belirtilmiştir. Erime noktasındaki düşüşün benzer yapıdaki kristallerin oluşmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Ortamda çok benzer kristaller olması durumunda erime noktasında bir azalma gözlemlenebilir. Bu nedenle, çalışılan konsantrasyonlarda STS ilavesinin daha homojen kristallerin oluşumu ile sonuçlanması mümkündür (Domingues vd., 2015).



a) kontrol, (b) sorbitan monopalmitat (c) sorbitan tristereat (d) sorbitan trioleat'ı %5 (w/w) içeren kakao yağları

Şekil 2. 5 Kakao yağı mikro yapıları (Sonwai vd., 2017)

Emülgatörler, hidrofilik gruplarının kimyasal bileşimi ve sayısına bağlı olarak itici kuvvetler uygular (Sangwal, 2007). Sakaroz stearat (SE) ve STS'nin yağın kıvamına olan etkisinin incelendiği bir çalışmada 15°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, STS ilavesinin, SE ile elde edilene göre daha yüksek yağ kıvamı ile sonuçlandığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, sakarozun hidrofilik bölge hacminin sorbitaninkinden daha yüksek olması ve SE içeren yağdaki itici kuvvetlerin STS

içeren yağdaki itici kuvvetlerden daha yüksek olmasıdır. Bu sebeple STS ilavesi, SE ile karşılaştırıldığında yağın hareketliliğini daha çok kısıtlamıştır. Yapılan bu çalışmada, incelenen tüm konsantrasyonlarda STS'nin eklenmesi, daha yüksek SFC'ye, daha yüksek stabilizasyon hızına, daha düşük erime noktasına, daha homojen kristallerin oluşumuna, kristallerin daha iyi dağılımına ve kompakt yüzey yapısına neden olmuştur (Domingues vd., 2015).

Palm yağına STS ilavesinin incelendiği bir çalışmada, STS'nin lipofilik uçları TAG yapısındaki yağ asitleri ile etkileşime girerek molekül içerisine kolayca yerleşerek küçük kristaller oluşturmuştur. STS'nin palm yağına ilavesi ile düşük erime noktalı TAG'lere sahip olein karışımlarında kristallerin büyümesini teşvik ettiği belirtilmiştir. Bununla birlikte çok daha düşük erime noktalı TAG'leri içeren karışımlarda STS seviyesi arttıkça kristal büyümesinin engellendiği gözlemlenmiştir. Aynı emülgatörün aynı yağ içerisinde farklı konsantrasyonlarının tam tersi etki yapabileceği de daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Miskandar vd., 2005).

2.4.2 Lesitin

Lesitin, hem lipid hem de sulu fazlarda bir yüzey aktif madde olarak hareket edebilen, amfifilik emülgatörlerden birisidir. Yağa lesitin ilavesiyle beraber, parçacıkların iyi yerleşmesi nedeniyle oluşan kristaller çok küçük olduğu için viskozitedeki artış düzeyinin önemsiz olduğu belirtilmiştir. Emülgatör içermeyenlere kıyasla %0.03 lesitin içeren karışımların SFC'lerindeki artış, lesitin kristalizasyonu teşvik edici etkisini göstermiştir. Genel olarak yağa lesitin ilavesinin farklı seviyeleri, farklı kristallenme hızları ile sonuçlanmış olup, yağ kütlesinin hareketini yavaşlaması viskozite artışına da neden olmuştur (Miskandar vd., 2005).

Soya lesitini, TAG'ler ile etkileşime girdiğinde kristal indükleyici veya inhibe edici olarak etki gösterebilir. Eğer lizofosfatidilkolin ve fosfatidilinositol uçları bakımından zenginse polar uçlar daha çok olup yavaş çekirdeklenme ve kristal büyüme etkileri gösterir. Bunun yanı sıra fosfatidilkolin açısından zengin apolar uçlara sahip lesitin hızlı nükleasyon gelişimine neden olabilir (Dimmick, 1999).

2.5 Adhezyon Etkileşimleri

Adhezyon etkileşimleri, sıvı ve katıları oluşturmak üzere atom veya molekülleri bir araya getirmek için birbirine bağlayan çekici kuvvetlerden kaynaklanan fiziksel bir olgudur. Adhezyon kuvvetlerini anlamak için önce atomlar veya moleküller arasında var olan kuvvet ve etkileşimlerin anlaşılması önemlidir (Israelachvili, 2011). Adhezyon, iki farklı cismi ayırmak için gerekli enerji veya kuvvet olarak tanımlanmıştır. İki yüzeyi ayırmada gerekli maksimum kuvvet yapışma kuvveti olarak adlandırılır ve aynı zamanda ayırma esnasında ihtiyaç duyulan enerji yapışma işi olarak tanımlanmıştır. İlgili enerji hem ayırma hem de aynı yüzeyler arasındaki temasın oluşumunda etkilidir. Parçacık yapışma kuvveti, parçacığın ayrılması için gereken kuvvet veya enerjiye eşittir (Meng, 2013).

Gıda endüstrisinde toz partiküllerin gıda yüzeylerine adhezyonu, ürün kalitesinde önemli etkiye sahip olup aynı zamanda görünüm ve tadı da etkilemektedir. Bunun yanı sıra toz partiküllerin adhezyonu, dozajının belirlenmesinde etkili olurken proses kayıpları ile de ilişkilendirilmektedir. Gıda matriksleri, bileşim ve yapıları bakımından kompleks ve çeşitlidir; bu sebeple adhezyon teorilerini gıda sistemlerinde tüm ürün türlerinde genel yasalar olarak uygulanması zordur (Armstrong ve Barringer, 2013). Parçacıklar arası çekim kuvvetlerinin başlıcaları;

-Moleküller arası kuvvetler ve elektrostatik kuvvetler

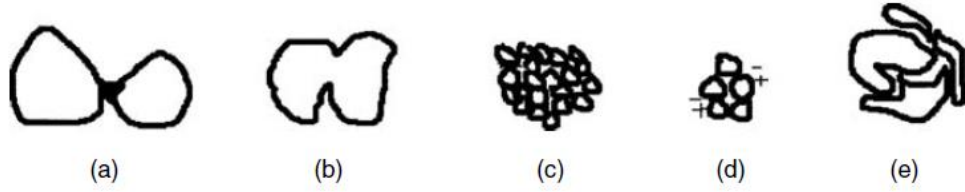
-Mobil Sıvı Köprüler

-Immobil Sıvı Köprüler

-Katı Köprüler

-Mekanik Kilitlenmedir (Armstrong ve Barringer, 2013).

Şekil 2.6'da parçacıklar arasındaki çekim kuvvetleri şematize edilmiştir (Bhandari, 2007).



Şekil 2. 6 a) Sıvı köprüler b) Katı köprüler c) Van der Waals kuvvetleri d) Elektrostatik kuvvetler e) Mekanik kilitlenmeler (Bhandari, 2007)

2.5.1 Moleküller Arası Kuvvetler ve Elektrostatik Kuvvetler

2.5.1.1 Van Der Waals Etkileşimleri

Moleküler olarak pürüzsüz yüzeylere sahip sistemlerde elektrostatik yükün eksikliğinde, parçacık ve yüzey arasındaki adhezyon kuvveti, katının molekülleri arasındaki London-van der Waals kuvvetleriyle ilişkilendirilmiştir (Corn, 1961). Van Der Waals etkileşimlerinin, yakın atomların dış elektron bulutlarının zorlukla değiştiği mesafede meydana geldiği bildirilmiştir. Bu etkileşim içerisinde, yönsüz bir çekim ile spesifik olmayan yük dalgalanmaları meydana gelir ve oluşan etkileşimlerin şiddeti ile parçacıklar arasında mesafe arasında güçlü ilişki bulunmaktadır. Her bir etkileşimin enerjisi yaklaşık 4 kJ/mol'dür. Bu enerji çözültideki bir molekülün ortalama kinetik enerjisi (2,5 kJ/mol) ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır (Pollard, 2010). Van der Waals kuvveti, parçacıklar birbirleriyle yakın temas halindeyken maksimumdur. Parçacık yüzeylerinde adsorplanmış hareketsiz sıvı filmlerin varlığı, etkili parçacıklar arası mesafedeki bir azalma sağlayarak van der Waals çekici kuvvetlerinin etkisini artırır (Papadakis ve Bahu, 1992). Etkili parçacıklar arası mesafe azaltılmazsa, sıvının varlığının van der Waals ve elektrostatik etkileşimleri koruduğunu ve böylece bu adhezyon kuvvetlerini zayıflattığı belirlenmiştir (Pollard, 2010). Ayrıca bu kuvvetlerin ilgili parçacıkların arasındaki temas alanı ile de orantılı olduğu belirtilmiştir. İki parçacık arasındaki van der Waals kuvvetlerini artırılması için temas alanı da artırılmalı ve/veya parçacık yüzeyleri arasındaki mesafe azaltılmalıdır (Dopfer vd., 2013).

Van der Waals çekici kuvvetleri genellikle hareketli sıvı köprülerinden kaynaklanan kuvvetlerden çok daha düşüktür (Armstrong ve Barringer 2013). Optimum koşullar altında van Der Waals etkileşimleri 40 kJ/mol'a kadar bağlanma enerjisine ulaşabilir (Pollard, 2017).

2.5.1.2 Elektrostatik Kuvvetler

Elektrostatik kuvvetler, yük taşıyan atomlar veya moleküller arasında meydana gelir. Bu kuvvetler aynı zamanda Coulombic kuvvetler olarak da bilinir. Aynı elektrik yükleri taşıyan parçacıklar birbirlerine itme, zıt elektrik yükleri içeren parçacıklar ise birbirlerine çekme kuvveti uygularlar (Israelachvili, 2011).

Elektrostatik kuvvetler, kovalent bağ dışındaki atomlar arasındaki en güçlü etkileşim kuvvetleri olarak belirtilmiştir. Bu kuvvetler, adhezyon kuvvetlerinde potansiyel eleman olarak incelenmiştir. Tüm adhezyon davranışları elektrostatik kuvvetler ile açıklanamaz. Bununla beraber, elektrostatik kuvvetler iyonik bağların ve kristal oluşumunda birincil rolü üstlenirler. Örneğin NaCl gibi iyonik bir kristalde Na atomundan Cl atomuna bir elektron aktarılır. Bu esnada ortaya çıkan iyonlar Coloumb Yasası ile açıklanan bir çekme kuvveti uygularlar. Bu şekilde oluşan iyonik bir bağı kırmak için gereken enerji çok büyük olup genellikle 100 kcal/mol veya daha fazladır. Ayrıca, artan yüzey pürüzlülüğü ile beraber elektrostatik kuvvetlerin sahip olduğu yükten dolayı adhezyonda artış olduğu ifade edilmiştir (Israelachvili, 2011; Corn, 1961).

2.5.2 Sıvı Köprüler

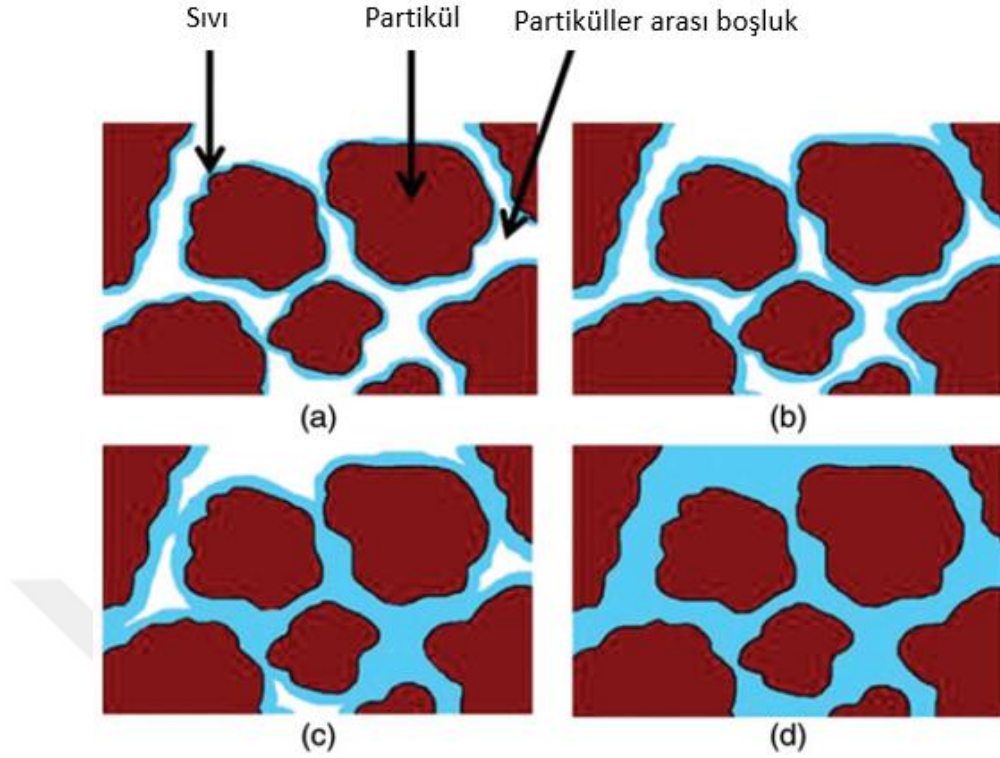
Yüzeyler arasında oluşan adhezyon ve kohezyon, sıvı köprülerin bir fonksiyonudur. Sıvı köprülerde partikül yüzeyleri, partiküller arasına konumlanan sıvıdan dolayı bağlayıcı kuvvetler ile bir arada tutulur. Bir sıvı iki partikül arasında köprü oluşturuyor ise, sıvı köprünün iç ve dış basınç farklılığından dolayı yüzey gerilim kuvveti olarak tanımlanan kuvvet etkili olur. Temas eden partiküller arasında sıvı köprülerin oluşumunun bir sonucu olarak çekici kılcal kuvvetler meydana gelir. Bir sıvı köprünün kılcal kuvvetleri her zaman çekici bir güç oluşturur. Sıvı köprülerin oluşumu sıvı tarafından ıslanan çevre boyunca uygulanan negatif basınç ve ara yüzey gerilimi ile katı parçacıkların bir şekilde çekilmesi ile son bulur (Armstrong ve Barringer, 2013).

Sıvı köprülerin oluşumuna toz maddelerin topaklaşması örnek olarak verilebilir. Bağlı nem, partiküller arasında sıvı köprülerin oluştuğu kritik eşiğe geldiğinde, partiküller arasında bağ kuvvetinde bir artış olur ve toz yapışkan bir form kazanabilir. Adsorblanmış nem bağının aksine, bir sıvı köprü oluştuğunda, katı

parçacıklar arasında fiziksel temas gerektirmeden parçacıklar arasında çekici bir kuvvet meydana gelir. Oluşan kuvvetler, statik bir tozun yeniden yapılandırılmasına neden olacak kadar yüksek olabilir ve depolama boyunca tozlarda topaklanma oluşumunda rol oynayabilir (Harnby, 1997).

Sıvı köprülerin oluşma nedenleri arasında parçacıkların dış yüzeylerinin erimesi, ıslanması, çözünmesi veya partikül içerisinden akışkan içeriğin salınması olarak sayılabilir. Aynı partiküller arasında oluşan bu köprülerde kohezyon esaslı yüzey gerilimi ve kılcal özellikler hakim olurken, farklı partiküller arasında gerçekleşmesi durumunda ise bu etkileşimler adhezyon temellidir. Su gibi çözücülerin ortamdan uzaklaşmasıyla beraber hareketli sıvı köprüler, katı köprülere dönüşür. Yağ gibi düşük erime noktasına sahip bileşenlerin varlığı da sıvı köprüleri oluşturabilir. Bu tip su içermeyen bağlar, tozda bulunan katı içerikle genelde uyumsuzluk içerisinde olup zayıf etkileşim göstermektedir. Oluşan sıvı köprülerin sıcaklık dalgalanması nedeniyle katı köprülere dönüşümü, bağların daha güçlü olmasına neden olur (Bhandari, 2007). Oluşan sıvı köprüler, mobil ve immobil sıvı köprüler olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir (Armstrong ve Barringer 2013). Mobil sıvı köprüler, sıvı partiküller arasındaki bölgeyi doldurur ve bu sistem üç grupta incelenir; (i) Pendular, (ii) Füniküler ve (iii) Kapiler.

Mobil sıvı köprüler içerisinde, sıvının katıya adhezyonu ve sıvı moleküller içerisindeki kohezyon, çekme gerilimini iletmek ve kılcal basıncı sürdürmek için yeterli güce sahiptir. Teorikte kapiler durumdaki kuvvet, pendular durumdaki kuvvetin üç katıdır. Füniküler kuvvet ise iki durum arasında olup orta kuvvettedir. Mobil sıvı köprülerdeki sıvı ve katının sahip olduğu durumların gücü, sıvının yüzey gerilimi, aglomerasyonun gözenekliliği ve partikül çapından etkilenir (Armstrong ve Barringer 2013). Mobil sıvı köprülerin pendular, füniküler ve kapiler durum ve kapiler durumdan sonraki tam doyumluk hali ise Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Chen vd., 2018).



Şekil 2. 7 Sıvı köprüler a) Pendular durum b) Füniküler durum c) Kapiler durum d) Tam doygunluk (Chen vd., 2018)

Pendular halde bulunan sıvı, parçacıklar arasındaki toplam boşluk alanının yalnızca bir kısmını doldurur. Sıvı ile doldurulan sınırlı hacim nedeniyle partiküller arasında birbirine tam bağlı olmayan sıvı köprüler oluşur. Katı-sıvı-gaz arayüzünde, sıvı köprüde negatif basınçla beraber yüzey gerilimi oluşur. Böylece, her iki partikülü de karşılıklı olarak çekilmesiyle sonuçlanır ancak sadece sıvı-gaz arayüzeyinde bulunan arayüzey kuvvetleri bağlanma kuvvetlerine katılırlar. Füniküler hal ise, pendular ile kapiler hal arasındaki geçiş halidir. Füniküler durumda sıvı köprüleri, partiküller arası boşluk sıvı ile dolmuştur fakat bu doluluk kapilerde olduğu oranda değildir. Parçacıklar arası boşluklarda bir miktar gaz bulunurken sıvı ise kılcal durumdakine benzer sürekli bir ağ oluşturur (Armstrong ve Barringer 2013).

Kapiler durumda, partiküller arası bölge neredeyse tamamen sıvı ile dolmuştur. Arayüzey kuvvetleri sadece aglomerasyonların yüzeyinde bulunarak bağlayıcı kuvvetlere yol açar. Böylece en yüksek güce sahip durum olarak konumlandırılır (Armstrong ve Barringer, 2013). Kapiler kuvvetlerin oluşumu ve oluşma gücünün bağıl nem, temas açısı ve parçacıkların boyutuna bağlı olduğu belirlenmiştir

(Dörmann ve Schmid, 2015). Mobil sıvı köprüler içerisinde kılcal köprülerin toz formdaki katı partiküllerin katı yüzeylere göstermiş olduğu adhezyon özellikleri, partiküllerin ve gözenekli ortamların konsolidasyonu, toz partiküllerin ıslanma özelliklerini, lateks filmlerin elde edilmesi, köpük önleyici gibi birçok sistem için önemli olduğu belirtilmiştir (Kralchevsky vd., 2001). Küre ve plaka yüzeyleri arasındaki kapiler kuvvetlerin, düşük viskoziteli bir sıvı köprüden gelen van der Waals kuvvetlerinden yaklaşık 5 kat daha büyük olduğu tespit edilmiştir (Daniel vd., 2013).

Sıvı köprülerin hareketinin sınırlandırılmasıyla beraber daha güçlü immobil sıvı köprüler oluşur. Immobil sıvı köprü sistemlerinde parçacıklar arasında ince viskoz bağlayıcı katmanlar bulunur (Adhikari vd., 2001). Hareketi sınırlandırılmış sıvı köprülerin gerilmesi, katı-sıvı arayüzeyindeki adhezyon kuvvetleri ve bağlayıcıdaki kohezyon kuvvetleri içerisinde zayıf olan kuvvetin üstesinden gelene kadar fayda sağlar. Bu, immobil sıvı köprülerin bağlanma mukavemetinin, mobil sıvı köprülerin bağlanma mukavemetinden daha güçlü olmasıyla açıklanır (Armstrong ve Barringer, 2013).

Immobilize sıvı köprünün katı köprüye dönüşüm mekanizması, yüzey enerjisi tarafından yönlendirilen viskoz akış olarak belirtilmiştir (Bika vd., 2005). Sıvı içerisinde orta veya daha yüksek moleküler ağırlıklı çözünmüş moleküller mevcutsa, viskoelastik bir köprü meydana gelir dolayısıyla viskozite artar ve parçacıkları bir arada tutan kuvvete de viskoz kuvvetler hakim olur (Dopfer vd., 2013).

2.5.3 Katı Köprüler

Katı köprüler, son ürün ve uygulanan prosese bağlı olarak çeşitli şekillerde oluşturulabilir. Yüksek sıcaklıklar, moleküllerin katı köprü oluşturmak üzere temas ettikleri noktalarda bir parçacıktan diğer parçacığa yayılan erimiş bir malzeme köprüsüne yol açabilir. Biraraya getirilen partiküllerin çözünürlüğü ve yüzeydeki sıvının çözünürlüğüne bağlı olarak, güçlü tersinmez katı köprü bağları veya van der Waals kuvvetleriyle karşılaştırılabilir derecede zayıf katı köprü bağları oluşabilir (Adhikari vd., 2001).

Çözünmüş malzemelerin kristalizasyonu yoluyla katı köprülerin oluşumu, yeniden kristalize olmuş köprü modeli olarak isimlendirilir. Yeniden kristalize olmuş köprü modelinde, bağlayıcı sıvı, sıvı köprülerin oluşumu sırasında önemli miktarda katıyı çözer. Ardından ıslak partiküller kurur ve sisteme mekanik dayanıklılık katan katı köprülerin oluşumu için partiküller arasındaki sıvı buharlaşır. Bu bağın gücü ortamdaki katı miktarına ve kristal yapıya bağlı olarak değişkenlik gösterir. (Armstrong ve Barringer, 2013).

2.5.4 Mekanik Kilitlenme

Parçacık yüzeylerindeki pürüzlü yapıların adhezyondan sorumlu faktörler arasında olduğu belirtilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü, temas yüzeyi alanını arttırıp malzemeler arasındaki sürtünmeyi de arttırarak adhezyonu kuvvetlendirir (Armstrong ve Barringer, 2013). Polimer yapıların temas ettiği yüzeylerdeki gözeneklere nüfuz etmeleri mekanik kilitlenme vasıtası ile oluşacak bağların gücünü arttırılabilir (Kim vd., 2010).

Mekanik adhezyon teorisi, pürüzlü ve gözenekli yüzeylerle ilişkili bulunmuştur. Yüzey pürüzlülüğü ve adhezyon üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada, pürüzlü yüzeylerde yapışma, artan yüzey alanıyla beraber atomların özünde daha yüksek yüzey enerjisi etkili olduğu bildirilmiştir (Packham, 2003).

2.6 Adhezyon Ölçüm Yöntemleri

Toz partiküllerin yüzeylere yapışma kuvvetini ölçümlemek üzere çeşitli metotlar kullanılmıştır. Bunlar; atomik kuvvet mikroskobu (Mittal ve Demejo, 1995), adhezyon olan yüzeye yatay ya da dikey olarak hava akımı uygulamaları (Shukla ve Henthorn, 2009), santrifüj (Salazar-Banda ve ark., 2007), elektrik alan (Takeuchi, 2006), darbe uygulaması (Ermis ve ark., 2009), ultrasonik uygulamalar veya mekanik titreşim uygulamaları (Otles, 2008; Vahdat vd., 2013) olarak sıralanabilir. Adhezyon oranını belirlemedeki en basit yöntem, yüzeyde tutunan tozların ve geriye kalanlarının ağırlıklarının tartılmasıdır. Mekanik titreşimli tabla hareketi sonucu gıda yüzeyinden uzaklaşan tozların tartılması da pratik bir yöntem olarak belirtilmiştir (Michalski ve ark., 1997; Suderman ve Cunningham, 1981). Ermis ve ark. (2009, 2011) tarafından serbest düşme sonucu

Çarpma ilkesine dayalı yeni bir adhezyon test cihazı geliştirilmiştir. Adhezyon ölçümü için uygulanan bu metotların çoğu uygulamaya özgü olup ve genel kullanım açısından sınırlayıcı faktörlere sahiptirler.

Atomik kuvvet mikroskobu ile adhezyon ölçümü diğer metotlara göre daha güvenilir olup doğruluğu yüksek sonuçlar vermektedir. Dezavantajları ise tekil partikül üzerinde ölçüm yapması ve pahalı olmasıdır (Karasu ve Ermiş 2019). Bu alışma kapsamında kullanılan çeşni maddesi ise birden fazla toz partikül içermektedir. Bunun yanı sıra çalışma kapsamında kullanılan çubuk kraker yüzeylerinin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu karakterize edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü, üzerine eklenen maddenin migrasyonunu ve yüzeydeki yağ miktarını önemli etkileyebilir. Yüzey pürüzlülüğü ve yüzeydeki yağ miktarı ise adhezyonu etkileyen önemli faktörler arasındadır (Armstrong ve Barringer, 2013; Corn, 1961; Packham, 2003).

eşni maddesinin kompleks bir bileşime sahip olması ve kraker yüzeyinin atomik kuvvet mikroskobu için elverişli olmaması sebebi ile bu çalışmada endüstriyel üretim hatlarını (özellikle konveyör bant ve paketleme makinalarını) simüle etmek amacıyla mekanik titreşimli elek kullanılarak ağrılık esaslı adhezyon ölçümü yapılmıştır.

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan çubuk kraker ürünü, püskürtme yağı (palm kernel), lesitin (ayçiçek), sorbitan tri stereate ve baharat karışımlarından oluşan çeşni maddesi ETİ Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş'den (Eskişehir, Türkiye) temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çubuk Kraker Örneklerinin Hazırlanması

Hazırlanan kraker hamuru silindirlerden geçerek inceltilmiştir. İnceltilmiş hamur kesme kalıbından geçerek çubuk şeklinde şeritlere ayrılmıştır. Çubuk şeklindeki hamur, belirlenen uzunluklarda kesme işleminden geçmiştir. Hamur hazırlama, inceltme ve şekillendirme aşamalarından geçmiş çubuk krakerler fırınlanmıştır. Çalışmada kullanılan çubuk kraker örneklerinin tümü aynı bileşime sahip olup ve aynı proses koşullarında hazırlanmıştır.

3.2.2 Yağlama

Yağlama işlemi püskürtme tabancası (Krautzberger, HS25-HVLP HV 3, Almanya) ile tüm ürünlerde aynı yöntem ile yapılmıştır. Yağ 45°C'ye ısıtıldıktan sonra belirlenen konsantrasyonlarda lesitin ve STS emülgatörleri içeren karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan emülgatör konsantrasyonları STS için; 0,1; 0,3; 0,5; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 g/100 mL'dir. Lesitin konsantrasyonları ise 1,00; 2,00; 3,00 g/100 mL'dir. Eklenen emülgatörün iyice çözünmesi ve homojen karışması için yağ-lesitin karışımı 70°C'ye kadar ısıtılmıştır. Yağ püskürtme işleminden önce karışım 45°C'ye soğuması için oda koşullarında bekletilmiştir. Isıtma işlemleri içi mikrodalga fırın (Arçelik, MD 674, Bolu, Türkiye) ile sağlanmıştır. Hazırlanan yağ karışımı uygulama sıcaklığına geldikten sonra 25 adet çubuk kraker yan yana dizilerek püskürtme tabancası ile çubuk kraker yüzeyleri yağlanmıştır.

3.2.3 Çeşnilendirme

Çeşnilendirme aşaması tüm örneklerde aynı olacak şekilde uygulanmış olup sırasıyla aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır:

- 25 adet çubuk kraker için 1 gram çeşni maddesi tartılmıştır.
- Metal çay süzgeci yardımı ile yağlı kraker yüzeyine çeşni serpmeye işlemi yapılmıştır.
- Tartılan çeşni maddesinin kraker yüzeyine denk gelen miktarı $0,752 \pm 0,015$ g olduğu belirlenmiştir ve tüm örneklerdeki çeşni miktarı 0,752 g olarak kabul edilmiştir.

Çeşnilendirme aşamasında tartılan 1,00 g çeşni maddesinin kraker yüzeyine denk gelen miktarı çalışmanın başlangıç aşamalarında tespit edilmiş, diğer tüm uygulamalarda çeşni miktarının 0,752 g olduğu kabul edilmiştir. Bunun sebebi, tüm uygulamalarda kraker yüzeyine denk gelen çeşni maddesinin ağırlığı kaydedilseydi bu süre zarfında yağ bileşimi hızlıca kraker içerisine nüfuz edecek ve endüstriyel koşullarda yağ ile çeşni maddesi arasında kurulan sıvı köprülerin oluşumuna izin verilmemiş olacaktır.

3.2.4 Deneme Planı

STS içeren yağlı karışımlarda 6, lesitin içeren yağlı karışımlarda 3 örnek olup emülgatör içermeyen kontrol örneği ile beraber toplamda 10 örnek hazırlanmıştır. Deneme planındaki örnekler aşağıda tanımlanmıştır:

K: Yağlama aşamasında lesitin ve STS eklenmemiş kontrol örneği

01S: 100 mL yağ karışımında 0,1 g STS içeren örnek

03S: 100 mL yağ karışımında 0,3 g STS içeren örnek

05S: 100 mL yağ karışımında 0,5 g STS içeren örnek

1S: 100 mL yağ karışımında 1,0 g STS içeren örnek

2S: 100 mL yağ karışımında 2,0 g STS içeren örnek

3S: 100 mL yağ karışımında 3,0 g STS içeren örnek

1L: 100 mL yağ karışımında 1.0 g lesitin içeren örnek

2L: 100 mL yağ karışımında 2.0 g lesitin içeren örnek

3L: 100 mL yağ karışımında 3.0 g lesitin içeren örnek

3.2.5 Yağ-Emülgatör Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

3.2.5.1 Katı Yağ İçeriğinin Belirlenmesi

Analizi yapılacak örnekler 70°C'ye gelinceye kadar mikrodalga fırında eritilip homojenize edilmiştir. Örneklerin katı yağ içerikleri 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarda Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi (Bruker NMR Analyzer mqone The Minispec, Bruker Optics, Inc., Billerica, Mass., ABD) ile belirlenmiştir. Örnekler 0 °C'de 1 saat bekletilmiştir, ölçüm yapılacak diğer sıcaklıklar için 30 dakika bekletildikten sonra cihaza yerleştirilip katı yağ içerikleri minispec plus programından okunmuştur. Analizler 3 kez tekrarlanmıştır. (Coupland, 2001).

3.2.5.2 Mikro Yapının Görüntülenmesi

Yağ-emülgatör karışımı örneklerle ait kristal mikro yapı görüntüleri peltier ısıtma/soğutma sistemine sahip polarize ışık mikroskobu (Leica DM 2500, Almanya) kullanılarak elde edilmiştir. Analiz koşulları 2°C/dk hız ile 90°C'den 20°C'ye soğutma, 20°C'de 1 dakika bekleme ve 20°C'den 60°C'ye ısıtma şeklinde uygulanmıştır. Görüntüler 40X objektif lens ile alınmıştır.

3.2.6 Çubuk Kraker Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

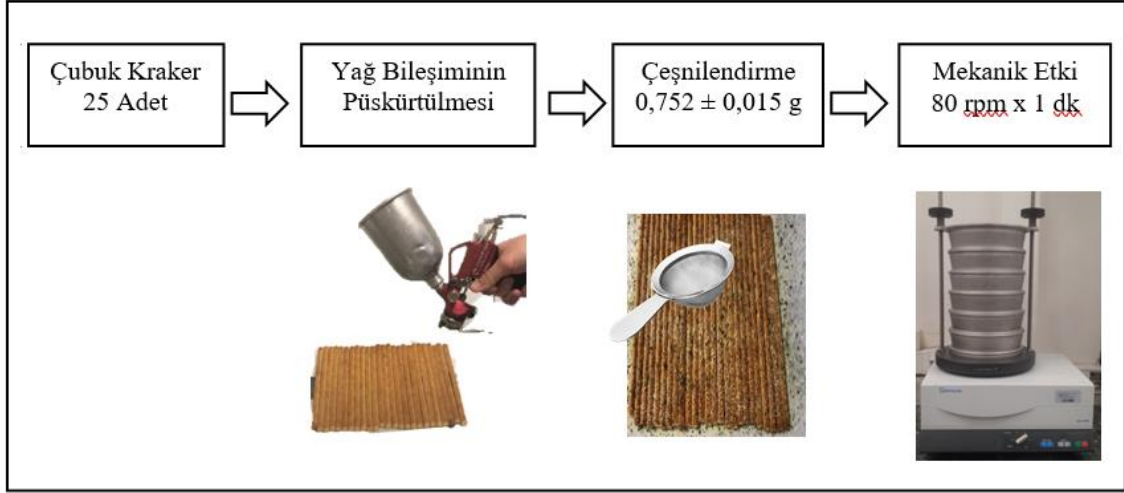
3.2.6.1 Çubuk Kraker Yüzeylerinin Modellenmesi

Çubuk kraker örneklerinin yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi için kraker yüzeyleri üç boyutlu tarayıcı (Artec 3D Scanner, EVA-S 3D, ABD) ile taranarak modellenmiştir. Pürüzlü yapıya neden olan gözeneklere ait değerler kraker boyu (A-A) ve eni (B-B) olmak üzere iki kesitte gösterilmiştir.

3.2.6.2 Adhezyon Oranının Ölçülmesi

25 adet çeşnilendirilmiş çubuk krakerler mekanik titreşimli elek (Retsch, AS200, Almanya) kullanılarak 80 rpm'de 1 dakika boyunca mekanik etkiye maruz bırakılmıştır. 1 dakika sonunda elek altı değer olan çeşni toplam kütlesi hassas terazi (Radwag, AS220 R2 Plus, Radom, Polonya) ile belirlenmiştir. Adhezyon oranı Denklik 1.1'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Çeşnili çubuk kraker örneklerinde adhezyon ölçümü aşamaları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

$$\text{Adhezyon (\%)} = \frac{[0,752 \text{ g } \text{çeşni maddesi} - \text{Dökülen } \text{çeşni maddesi (g)}]}{0,752 \text{ g}} \times 100 \quad (1.1)$$



Şekil 3. 1 Çubuk kraker örneklerinde çeşni adhezyon oranının ölçülmesi

3.2.6.3 Nem İçeriğinin Belirlenmesi

Halojen ısıtıcılı nem tayin cihazı (Mettler Toledo, HB43-S, ABD) kullanılarak örneklerin nem içeriği 120°C'de 3 tekrarlı olarak tayin edilmiştir.

3.2.7.4 Su Aktivitesinin Belirlenmesi

Aqualab su aktivitesi tayin cihazı (Aqualab 4TE, Pullman, ABD) ile çiylenme noktasının tespiti tekniğine göre örneklerin su aktivitesi değerleri tayin edilmiştir. 2 g örnek 25°C'de 3 tekrarlı olarak a_w değerleri ölçülmüştür (Certel ve Ertugay, 1996).

3.2.6.5 Sertlik Değerlerinin Belirlenmesi

Örneklerin sertlik değerleri tekstür analiz cihazı (Stable Micro System TA.XT. Plus, Birleşik Krallık) kullanılarak analiz edilmiştir. HDP/90 çalışma platformu ile HDP/3PB kırma bükme donanımı kullanılarak belirlenmiştir. Murugkar vd., (2015) tarafından uygulanan yöntemde test hızı 0,5 mm/sn olacak şekilde modifiye edilerek uygulanmıştır.

3.2.6.6 Duyusal Özelliklerinin Belirlenmesi

Çubuk kraker üretim süreçlerinde yağlama aşamasında lesitin ve STS ilavesinin duyusal özelliklerine etkisinin saptanması için panel testi uygulanmıştır.

Görünüm, koku, toz çeşni miktarı, yağlılık hissi, acılık & ransidite, sertlik, ağızda bıraktığı tat, aroma oranı ve genel beğeni olmak üzere toplam 9 parametre 11 eğitimli panelist tarafından puanlanmıştır. Duyusal analiz için oluşturulan panel formu Şekil 3.2 de verilmiştir.



DUYUSAL DEĞERLENDİRME FORMU

Belirlenen parametreleri, altında yazan açıklamalar doğrultusunda 1 ile 7 arasında puanlayınız.

1) Görünüm

1 Aşırı Kötü	2 Oldukça Kötü	3 Kötü	4 Orta	5 İyi	6 Oldukça İyi	7 Aşırı İyi
-----------------	-------------------	-----------	-----------	----------	------------------	----------------

2) Koku

1 Aşırı Kötü	2 Oldukça Kötü	3 Kötü	4 Orta	5 İyi	6 Oldukça İyi	7 Aşırı İyi
-----------------	-------------------	-----------	-----------	----------	------------------	----------------

3) Üründeki Toz Çeşni Miktarı

1 Aşırı Kötü	2 Oldukça Kötü	3 Kötü	4 Orta	5 İyi	6 Oldukça İyi	7 Aşırı İyi
-----------------	-------------------	-----------	-----------	----------	------------------	----------------

4) Yağlılık Hissi

1 Aşırı Kötü	2 Oldukça Kötü	3 Kötü	4 Orta	5 İyi	6 Oldukça İyi	7 Aşırı İyi
-----------------	-------------------	-----------	-----------	----------	------------------	----------------

5) Acılık & Ransidite

1 Aşırı Kötü	2 Oldukça Kötü	3 Kötü	4 Orta	5 İyi	6 Oldukça İyi	7 Aşırı İyi
-----------------	-------------------	-----------	-----------	----------	------------------	----------------

6) Sertlik

1 Aşırı Yumuşak	2 Oldukça Yumuşak	3 Yumuşak	4 Ne Yumuşak Ne Sert	5 Sert	6 Oldukça Sert	7 Aşırı Sert
--------------------	----------------------	--------------	-------------------------	-----------	-------------------	-----------------

7) Ağızda Bıraktığı Tat

1 Aşırı Kötü	2 Oldukça Kötü	3 Kötü	4 Orta	5 İyi	6 Oldukça İyi	7 Aşırı İyi
-----------------	-------------------	-----------	-----------	----------	------------------	----------------

8) Aroma Oranı

1 Aşırı Düşük	2 Oldukça Düşük	3 Düşük	4 Orta	5 Yüksek	6 Oldukça Yüksek	7 Aşırı Yüksek
------------------	--------------------	------------	-----------	-------------	---------------------	-------------------

9) Genel Beğeni

1 Aşırı Kötü	2 Oldukça Kötü	3 Kötü	4 Orta	5 İyi	6 Oldukça İyi	7 Aşırı İyi
-----------------	-------------------	-----------	-----------	----------	------------------	----------------

Şekil 3.2 Çeşnili çubuk kraker duyusal değerlendirme formu

3.2.6.7 İstatistiksel Analizler

Örneklere ait analiz sonuçları ortalama $\pm$ standard sapma olarak verilmiştir. Analiz verilerinin istatistiki olarak önemini belirtmek için SPSS yazılımı ile ANOVA varyans analizi ve Tukey çoklu karşılaştırma testi gerçekleştirilmiştir.



4.1 Yağ-Emülgatör Örneklerine Ait Fizikokimyasal Özellikler

4.1.1 Katı Yağ İçeriği

Çubuk kraker örneklerinin yüzey sıcaklıkları 20-25°C aralığında iken 45°C'ye ısıtılmış yağ bileşimi kraker yüzeyine püskürtülmüştür. Bu sebeple örneklerin katı yağ içerikleri 20°C'den itibaren ölçülmüştür. Kontrol, STS ve lesitin içeren yağ örneklerinin 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C'deki katı yağ içeriği Tablo 4.1'de verilmiştir. Aynı sıcaklık değerinde örnekler arasındaki farklılık Tukey çoklu karşılaştırma testi ile analiz edilmiştir.

Tablo 4. 1 Yağ- emülgatör örneklerinin katı yağ içerikleri

Örnek	20°C	25°C	30°C	40°C
K	1,76±1,27 ^a	0,22±0,07 ^a	0,11±0,06 ^a	0,11±0,07 ^a
01S	2,14±0,09 ^b	0,25±0,02 ^a	0,14±0,03 ^{ab}	0,13±0,02 ^a
03S	2,21±0,01 ^b	0,21±0,06 ^a	0,20±0,03 ^{abc}	0,19±0,06 ^{abc}
05S	2,22±0,01 ^b	0,37±0,03 ^{ab}	0,22±0,01 ^{abc}	0,17±0,06 ^{ab}
1S	2,47±0,01 ^c	0,56±0,14 ^b	0,35±0,05 ^{bcd}	0,28±0,05 ^{abc}
2S	2,94±0,11 ^d	1,23±0,14 ^d	0,46±0,12 ^d	0,36±0,07 ^{cd}
3S	4,01±0,10 ^e	2,20±0,05 ^e	0,99±0,11 ^f	0,36±0,07 ^{cd}
1L	4,26±0,20 ^g	0,94±0,11 ^c	0,38±0,10 ^{cd}	0,24±0,10 ^{abc}
2L	4,38±0,05 ^{gh}	0,94±0,07 ^c	0,49±0,05 ^{de}	0,34±0,12 ^{bc}
3L	4,56±0,08 ^h	1,20±0,02 ^d	0,72±0,19 ^e	0,60±0,10 ^e

Farklı harfler, aynı yağ içeriğine sahip numuneler arasında önemli farklılıkları gösterir (p<0.05).

Yağ bileşimine yüzey aktif maddelerin eklenmesi durumunda yağ maddesinin katı yağ içeriğinin değişebileceği yönünde çalışmalar mevcuttur. Buradaki

mekanizmanın, emülgatör maddelerin TAG'dan önce kristalleşerek çekirdeklenmeyi hızlandırıp kristallenme aşamasında tohum olarak davranması ya da beraber kristallenme olduğu belirtilmiştir (Garbolino vd., 2005). Çalışma kapsamında yağ bileşimine STS ve lesitin ilavesi örneklerin katı yağ içeriğini farklı sıcaklıklarda önemli derecede ($p < 0.05$) etkilemesi literatürdeki diğer çalışmalar ile uyumludur (Garbolino vd., 2005; Domingues vd., 2018; Domingues vd., 2015).

20°C'de emülgatör içermeyen kontrol yağ örneğinin katı yağ içeriği %1,76 iken 100 mL'sinde 0,1 g; 0,3 g; 0,5 g; 1,0 g; 2,0 g ve 3,0 g STS içeren örneklerin katı yağ içerikleri %2,14 ile %4,88 arasında değişkenlik göstermiştir. En düşük katı yağ içeriğine sahip örnek STS ve ya lesitin içermeyen kontrol örneği olup diğer örneklerden önemli farklılığa sahiptir ($p < 0.05$). 100 mL'sinde 0,1 g; 0,3 g ve 0,5 g STS içeren örneklerin katı yağ içerikleri arasında önemli fark saptanmamıştır ($p > 0.05$). 0,5 g STS/100 mL yağ örneği ile 1,0 g STS/100 mL yağ örneği arasındaki fark önemli olup, 20°C'deki mikroskop görüntülerinde de bu fark gözlemlenebilmiştir. 0,5 g STS/100 mL yağ örneğinden sonra STS konsantrasyonu arttıkça katı yağ içeriği önemli artış göstermiştir ($p < 0.05$). 1,0 g lesitin /100 mL yağ örneğinin katı yağ içeriği %4,26 olarak saptanmış olup, kontrol örneğine göre daha yüksek katı yağ içeriğine sahiptir. 1,0 g/100mL lesitin içeren örneğin katı yağ içeriği ise 3,0 g/100 mL lesitin içeren örnekten daha düşük saptanmıştır ($p < 0.05$). 20°C'de aynı konsantrasyonlarda STS ve lesitin içeren örneklerle ait katı yağ içeriği verilerine göre, lesitin içeren yağ örneklerinin katı yağ içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

25 °C'de kontrol, 0,1 g STS/100 mL yağ, 0,3 g STS /100 mL yağ, 0,5 g STS/100 mL yağ örneklerinin katı yağ içerikleri arasında fark saptanmamıştır ($p > 0.05$). 20 °C'de 0,5 g STS/100 mL ile 1,0 g STS/100 mL örneğinin katı yağ içerikleri arasındaki fark önemli iken ($p < 0.05$) 25 °C'de katı yağ içerikleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildi ($p > 0.05$). Sıcaklığın 20°C'den 25°C'ye yükselmesi ile katı içeriğindeki önemli farklılık daha yüksek konsantrasyonlarda görülmüştür. 1,0 g STS / 100 mL' den itibaren 3,0 g STS/100 mL'ye kadar katı yağ içeriği % 0,56 - % 2,88 arasında artış göstermiş ve bu artış önemli olarak tespit edilmiştir ($p < 0.05$). 25°C'de 2,0 ve 3,0 g STS içeren yağ örneği aynı seviyedeki lesitinli örneğe göre daha fazla katı yağ içeriğine sahiptir.

30°C'de örneklerin katı yağ içerikleri %0,11 ile %0,99 arasında değişkenlik göstermiştir. En yüksek katı yağ içeriğine sahip örnek 3S örneği olan 3,0 g STS içeren yağ örneği olarak saptanmıştır. Tüm örneklerin katı yağ içeriği %1'in altında belirlenmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 30°C'ye yükselmesi ile katı içeriğindeki anlamlı farklılık, 20°C'den 25°C'ye geçişe göre daha yüksek konsantrasyonlarda görülmüştür; 30 °C'de 2,0 g STS içeren yağ örneğinden itibaren katı yağ içeriği önemli derecede artış göstermiştir ($p<0.05$). 40°C'de tüm örneklerin katı yağ içeriği %1 'in altında (%0,11 - %0,60) saptanmıştır.

Domingues vd., (2018), %1, %2, %3, %4 ve %5 konsantrasyonlarında STS ve sükroz stereat içeren palm yağı örneklerinin 10 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda katı yağ içeriklerini incelemiş, hem STS hem de sükroz stereatın katı yağ içeriğini arttırdığını belirtmişlerdir. Ancak yapılan çalışmada katı yağ içeriğindeki artışın önemli olup olmadığı bilgisine yer verilmemiştir. Aynı çalışmada, emülgatör madde ile yağ maddesinin birlikte kristalleşme mekanizması ile, yağ bileşimine STS ilavesinin kristallenme hızını arttırdığı belirtilmiştir. Garti (2002) ve Miskandar vd., (2006) tarafından yapılan çalışmalarda da lesitin palm ve palm olein yağı üzerinde katı yağ içeriğini arttırdığı belirtilmiştir. Bu çalışma kapsamında palm bazlı yağa lesitin ve STS ilave edilmesi literatür ile benzer şekilde katı yağ içeriğinde artışlara neden olmuştur. Aynı sıcaklık ve konsantrasyonda genel olarak lesitin STS'ye göre katı yağ içeriğini daha çok arttırmıştır. Ancak mikro yapı görüntülerinde (Şekil 4.1 – Şekil 4.5) aynı sıcak ve konsantrasyonlarda STS içeren yağ örneklerinde kristal yapılar görülürken lesitin içeren örneklerde herhangi bir kristallenme görülememiştir. Bunun olası sebeplerine mikro yapı özellikleri kısmında yer verilmiştir.

4.1.2 Mikro Yapı Özellikleri

Kontrol yağ örneği ve farklı konsantrasyonlarda STS ve lesitin içeren yağ örneklerinin sıcaklığa bağlı mikro yapılarındaki değişiklikleri Şekil 4.1 - Şekil 4.5'de yer almaktadır. Mikro-yapı görüntüleme öncesinde yağ bileşimine eklenen yüzey aktif maddelerin tamamıyla çözünmesi için yağ örnekleri 90°C'ye ısıtılmıştır. 90 °C'den 70°C 'ye soğutma sonrasındaki mikro-yapı görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiş ve 70°C'de tüm örnekler eriyik formda görüntülenmiştir.

Soğutma işlemi 70°C'den sonra 45°C'ye kadar sürdürülmüş ve bu sıcaklıktaki mikro-yapı görüntüleri Şekil 4.2 'de verilmiştir. 45°C 'de kontrol, 01S, 03S, 05, 1S ve 3S örneği başlangıçtaki (70°C) yapıya benzer şekilde mikro-yapıya sahip olmuştur. 45°C sıcaklıktaki 2.0 g STS içeren örnekten itibaren STS içeren örneklerde iz miktarda kristal yapılar görüntülenmiştir. Lesitin içeren örneklerde ise başlangıç durumundan görsel olarak farklı bir görüntü elde edilememiştir.

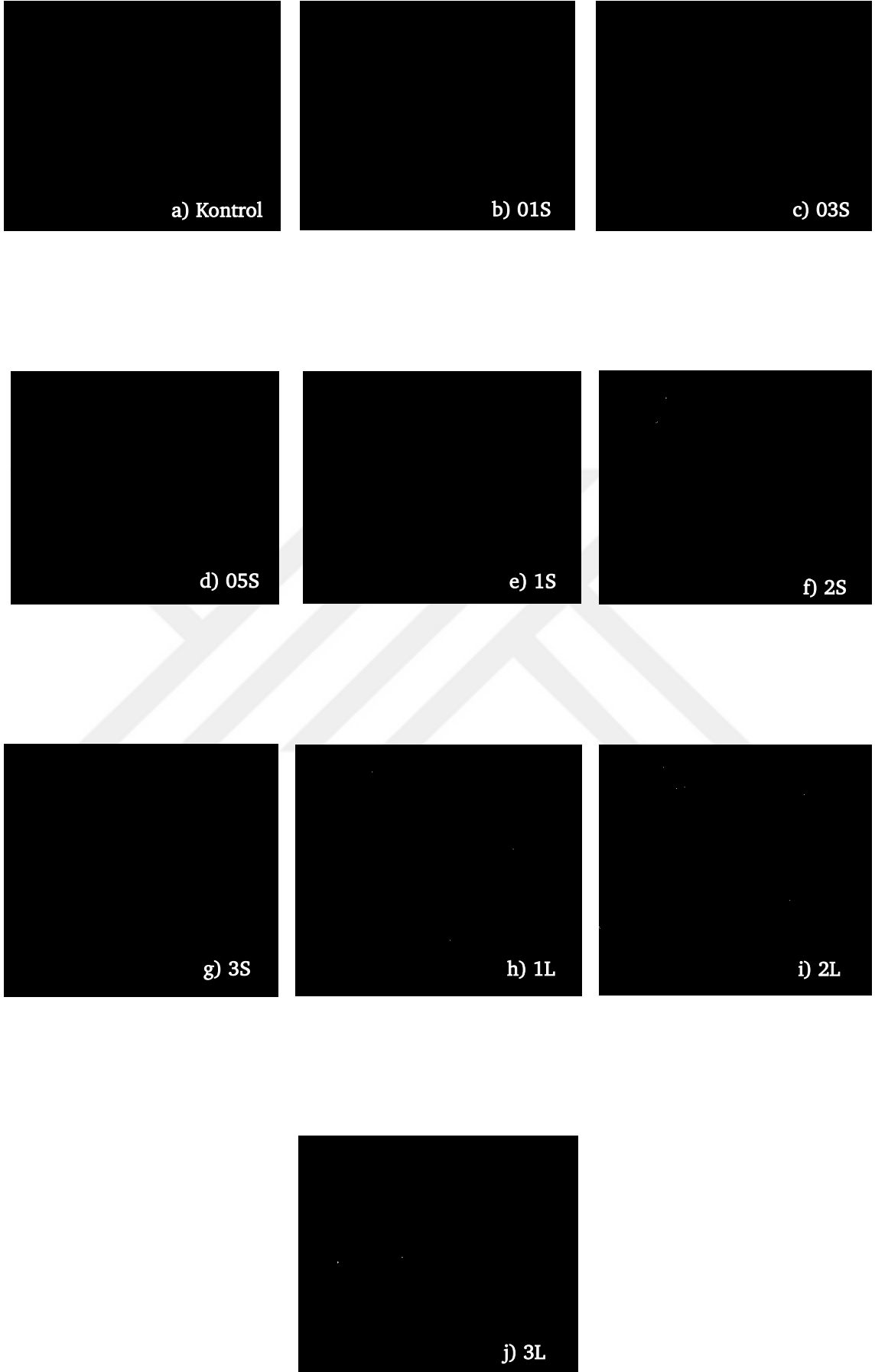
Soğutma işlemi 45°C'den 20°C'ye devam edilmiş ve örnek 20°C'de 1 dakika boyunca bekletilmiştir. 1 dakika bekletilme aşamasının sebebi, yağ örnekleri kraker yüzeyine püskürtüldükten sonra çeşni serpmeye ve titreşimli eleğe yerleştirilme süresinin mikro yapı analiz koşullarına dahil edilmesidir. 20°C'deki mikro-yapı görüntüleri Şekil 4.3 'de yer almaktadır. Özellikle 0,3 g STS/100 mL örneğinden itibaren STS içeren tüm örneklerde mikro yapılarında farklılıklar gözlemlenmiştir. 1,0 g STS/100 mL yağ örneğinde kristal sayısında artış görülmüş, 2,0 g STS/100 mL örneğinde ise kristal boyutlarında büyüme görülmüştür. Kristal sayısı ve kristal boyutlarındaki büyüme 3,0 g STS/100 mL örneğinde daha da belirgin hale gelmiştir. 3,0 g STS içeren yağ örneğinin mikroskop görüntülerinde ise diğer örneklerden farklı olacak şekilde bölgesel olmayan her yerde görülen kristal büyümeleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.3g).

20°C sıcaklıktan sonra örnekler 45°C'ye değin ısıtılmış olup, bu işlem sonrası mikro yapı görüntüleri Şekil 4.4'de yer almaktadır. 20°C'den 45°C'ye ısıtma sonrası ile 45°C'ye soğutma sonrası mikro-yapılarda farklılıklar görülmemiştir.

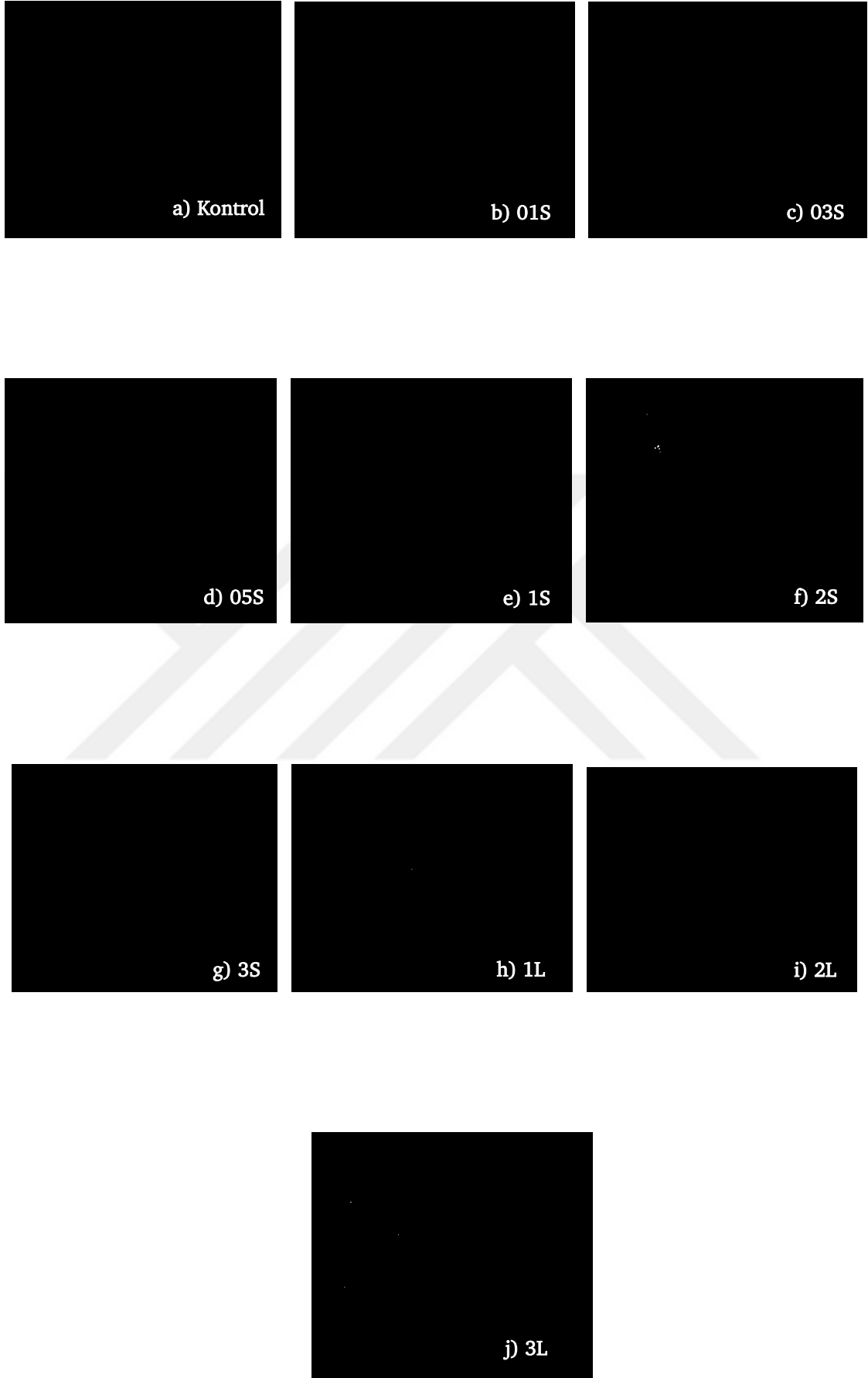
Sorbitan esterlerinin kakao yağı kristalleşme davranışı üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, yüzey aktif maddenin yapısı ve konsantrasyonu, kakao yağının kristalleşme kinetiğini etkilediği bildirilmiştir. Sonwai vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada, katı haldeki yüzey aktif maddelerin erken aşamada kakao yağının kristalleşmesini hızlandırırken, daha sonraki aşamalarda kristal büyümesini bastırdığı belirtilmiştir. Çalışılan yüzey aktif maddeler içerisinde STS'nin bu yönde en güçlü etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada %5 STS ilave edilerek örneklerin mikro yapıları polarize ışık mikroskobu ile incelenmiştir. 22.5 °C'de %5 STS içeren kakao yağında kontrole göre STS içeren örneklerde daha küçük-ince ve çok sayıda kristallerin oluştuğu ve bu örneğin daha

sıkı kompakt bir yağ morfolojisine sahip olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada ise 20°C’de maksimum %3 STS içeren palm bazlı yağ örnekleri incelenmiş ve kontrol örneğinde herhangi bir kristal yapı görülmezken en yüksek konsantrasyonda STS içeren örnekte, 3S, belirgin şekilde kristallenmeler görülmüştür, Sonwai vd., (2007)’ne benzer sıkı kompakt bir yağ morfolojisi görülmemiştir. Bunun en temel sebebi yağ kaynağının farklı olmasıdır çünkü her yüzey aktif madde yağ bileşiminde bulunan yağ asidi profiline göre farklı konsantrasyonlarda farklı kristalizasyon davranışlarına sebep olabilir. Diğer etkenler ise görüntüleme esnasında uygulanan soğutma hızı ve kristallenme için beklenen süre ve STS konsantrasyonu olabilir.

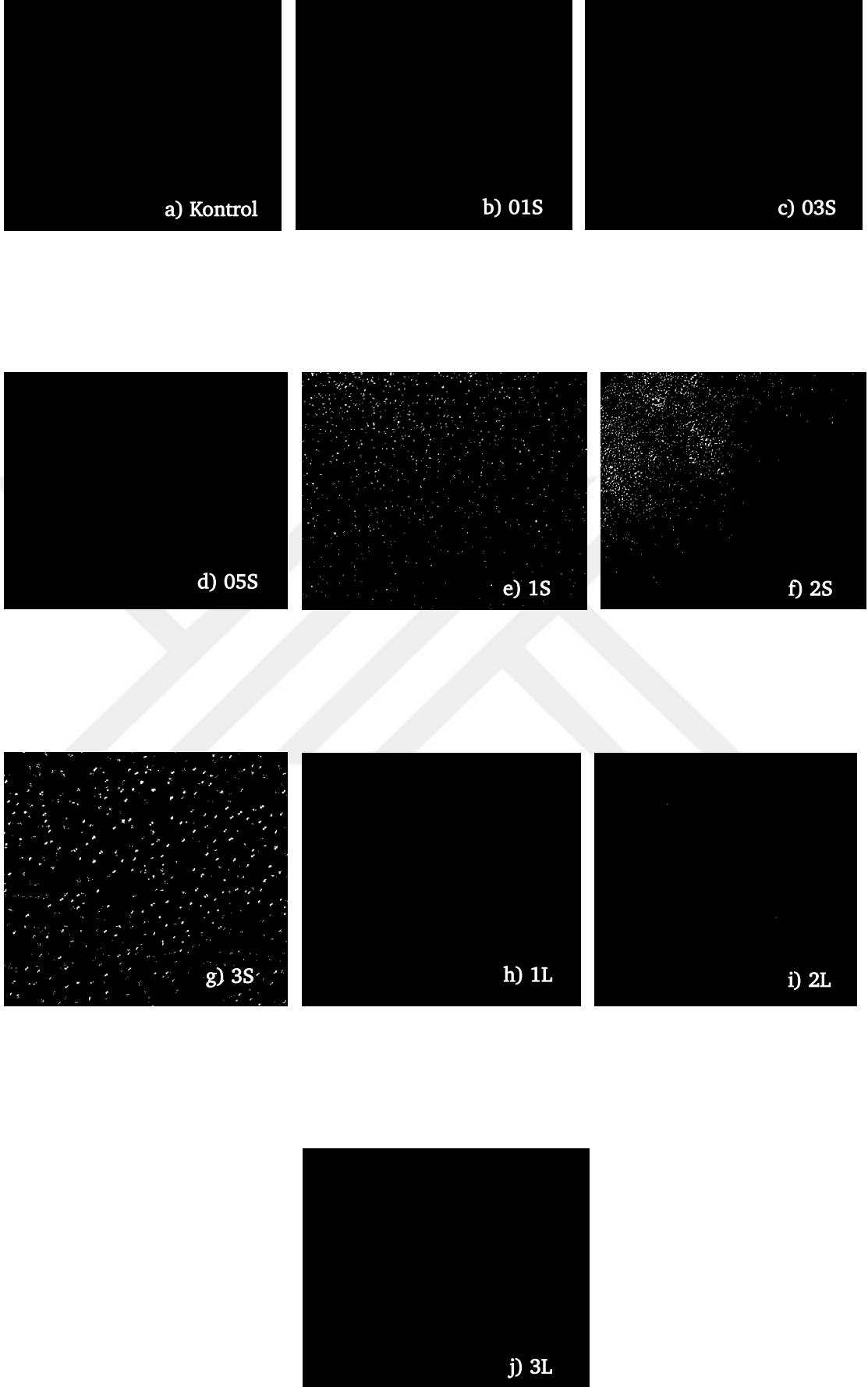
20 °C’de yağ örneklerinin katı yağ içerikleri (Tablo 4.1) incelendiğinde, aynı konsantrasyonda lesitin içeren örneklerin katı yağ içerikleri STS içeren örneklerden daha yüksekken mikro yapı görüntülerinde (Şekil 4.4) lesitin içeren örneklerde kristal görülmemiştir. Bunun sebebi, STS ve lesitin kristalizasyon kinetiklerinin farklı olması olabilir. Bununla birlikte, özellikle 05S örneğinden itibaren STS konsantrasyonu arttıkça katı yağ içeriğindeki artış mikro yapı görüntüleri ile uyumludur. Ayçiçek lesitini STS maddesinden daha yavaş bir kristalizasyona neden olabilir, lesitinli örneklerde kristalizasyonun görüntülenmesi için 2 °C/dk soğutma hızı yeterli olmayabilir. Bu konunun netleşmesi için daha düşük bir soğuma hızında örneklerin mikro yapıları ve termal özellikleri incelenmelidir.



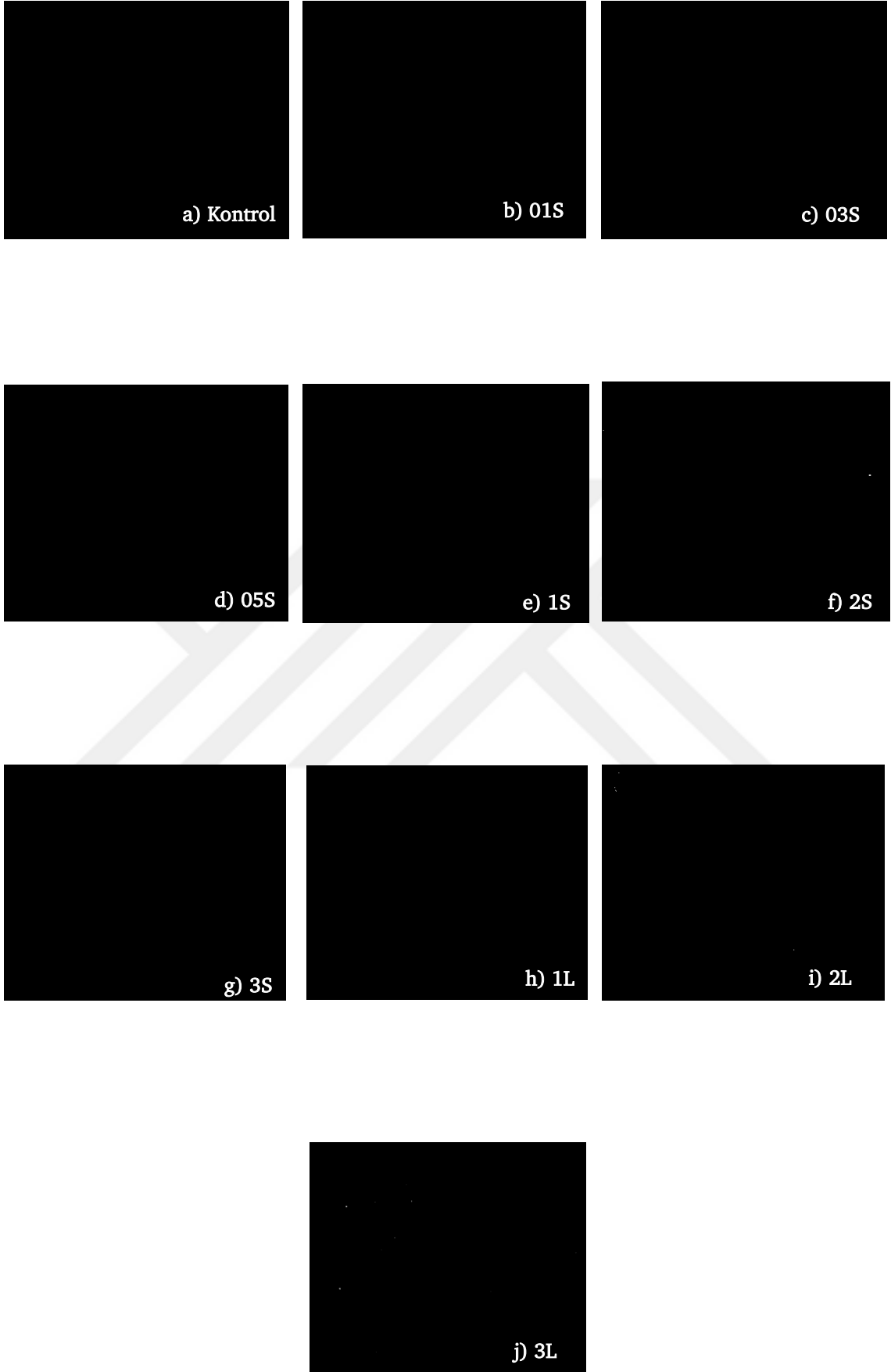
Şekil 4. 1 70 °C’de yağ örneklerinin mikro yapıları



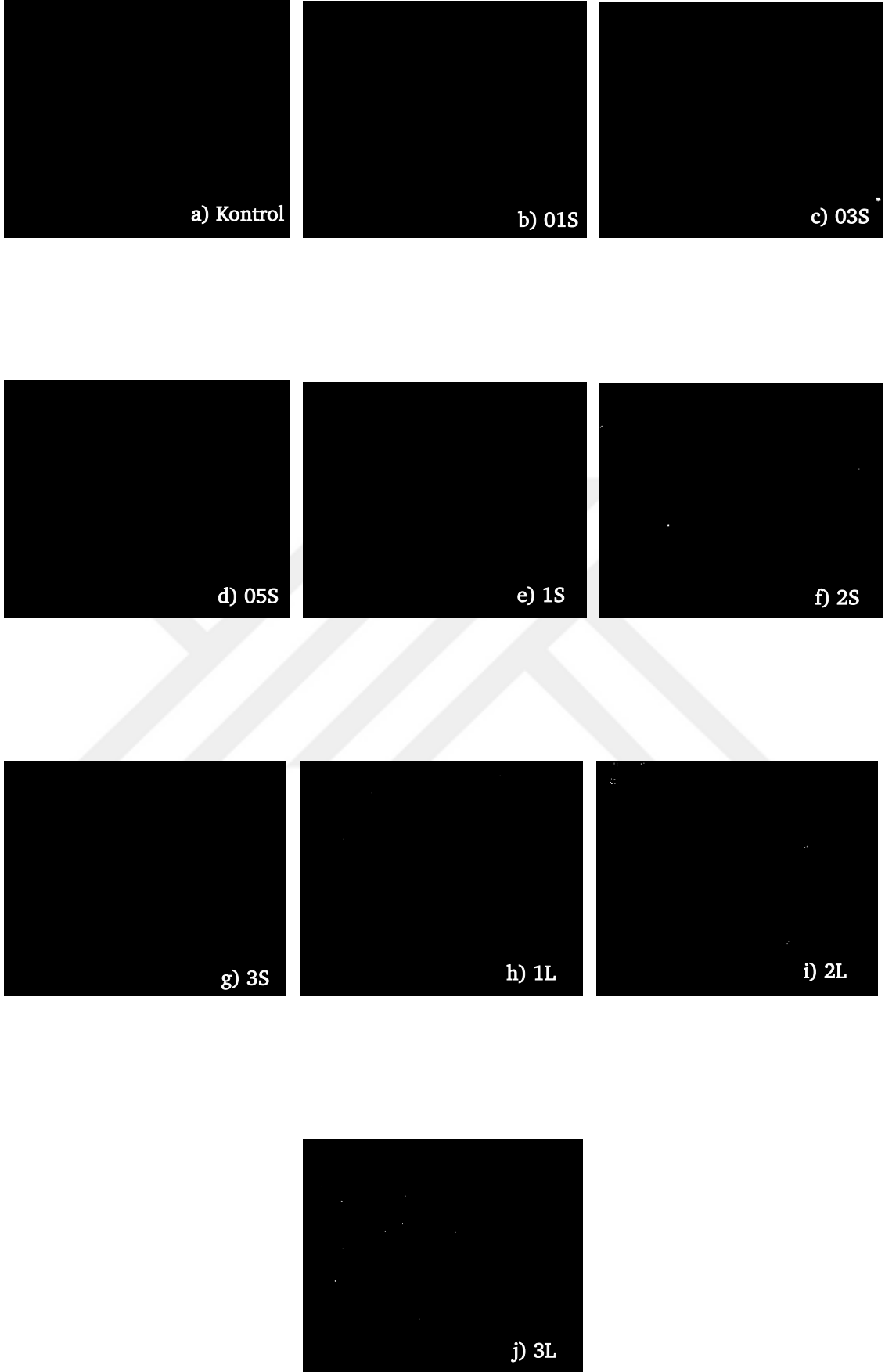
Şekil 4. 2 45 °C’de yağ örneklerinin mikro yapıları



Şekil 4. 3 20 °C’de yağ örneklerinin mikro yapıları



Şekil 4. 4 20 °C'den 45 °C'ye ısıtılmış yağ örneklerinin mikro yapıları

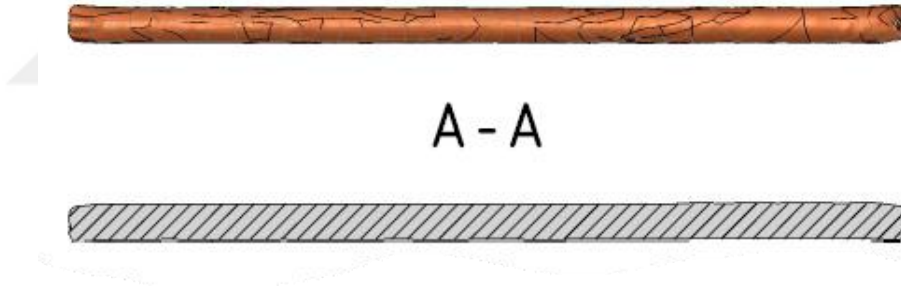


Şekil 4. 5 45 °C'den 60 °C'ye ısıtılmış yağ örneklerinin mikro yapıları

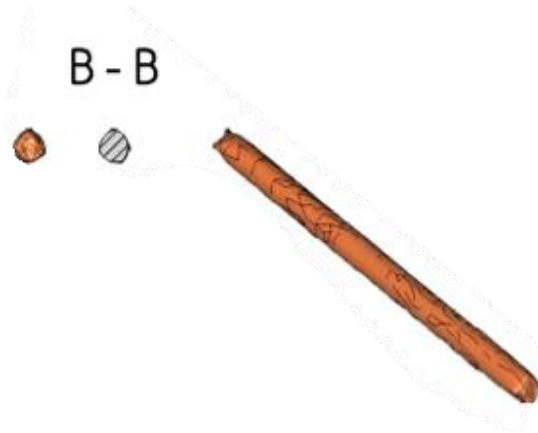
4.2 Çubuk Kraker Örneklerine Ait Fizikokimyasal Özellikler

4.2.1 Çubuk Kraker Yüzey Morfolojisi

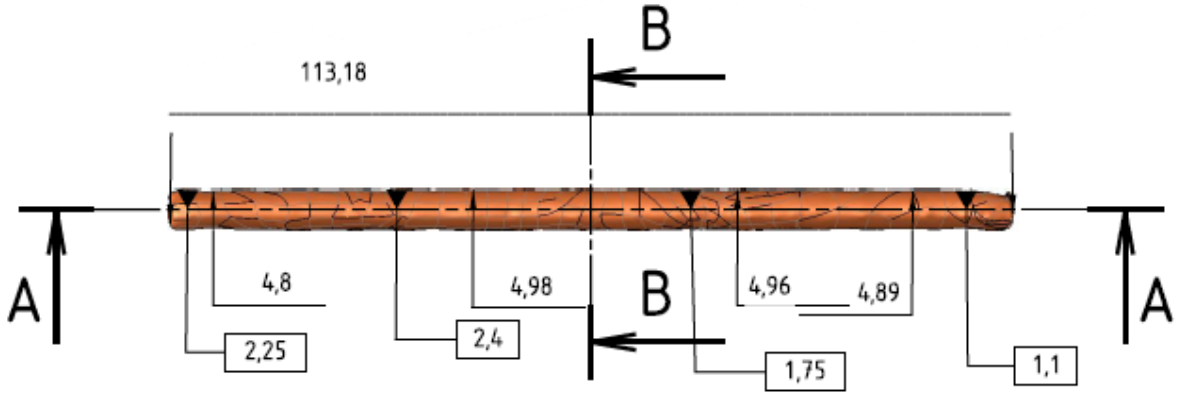
İki farklı yüzey arasında adhezyonda etkili olan kuvvet ve etkileşimlerden biri de şekle bağlı mekanik kilitlenmelerdir. Mekanik kilitlenmelerde yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması adhezyon etkileşimlerini arttırdığı bildirilmiştir (Michalski vd., 2007). Çubuk kraker örneklerinin yüzey pürüzlülüğünü incelemek üzere kraker yüzeyleri üç boyutlu tarayıcı (Artec, 3D Scanner, EVA-S 3D, ABD) ile modellenmiştir. Pürüzlü yapıya neden olan gözeneklere ait değerler kraker boyu (A-A) ve eni (B-B) olmak üzere iki farklı kesitte ayrı ayrı belirtilmiştir. Ölçüm yapılan kesitler Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4.8 üzerinde kalın ok ile gösterilen değerler A-A kesitine, ince ok ile gösterilen ve kutucuk içerisinde belirtilen değerler B-B kesitine ait değerlerdir. Şekil 4.8 üzerinde çubuk kraker yüzeyinde yer alan gözenekler milimetre (mm) cinsinden gösterilmiş ve gösterilen değerler kraker yüzeyindeki en büyük 4 gözeneği temsil etmektedir.



Şekil 4. 6 Çubuk kraker A-A kesiti



Şekil 4. 7 Çubuk kraker B-B kesiti



Sayısal değerler milimetre (mm) cinsindendir.

Şekil 4. 8 Çubuk kraker yüzey morfolojisi

Çubuk kraker yüzey morfolojisi incelendiğinde pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sebeple, kraker yüzeyine yağ maddesi püskürtülmeden önce doğrudan çeşnilendirme yapılarak pürüzlü kraker yüzeyi ile toz partiküller arasında mekanik kilitlenmelerin adhezyonu artırabileceği düşünülmüştür: Fırınlanmış kraker yüzeylerine çeşni maddesi eklendikten sonra yağ püskürtülmüştür. Ancak çeşnilendirme sonrası yağ püskürtme esnasında çeşni maddeleri kraker yüzeyinden uzaklaşmıştır. Çubuk kraker yüzey alanının çok küçük olması ve yağ püskürtme aşamasında çeşni maddelerinin etrafa saçılması nedeniyle çeşnilendirme sonrası yağlama yapılmasının adhezyona olan etkisi incelenememiştir.

4.2.2 Adhezyon Oranı

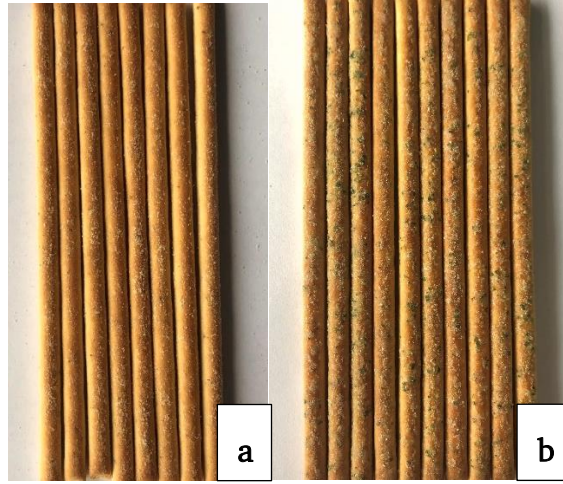
Fırınlama prosesi sonrasında farklı yağ bileşimleri ile (lesitin ve STS içeren yağlı karışımlar) yüzeyleri kaplanmış çubuk kraker örneklerine aynı miktar (0,752 g) çeşni maddesi eklenmiştir. Çeşnilendirilmiş çubuk kraker örnekleri 80 rpm'de 1 dakika boyunca mekanik titreşime maruz bırakılmıştır. Mekanik titreşim sonrası kraker yüzeyinde tutunmayan partiküllerin tartımı esasına göre adhezyon oranı hesaplanmıştır (Denklik 1.1). Tüm örneklerle ait adhezyon oranları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4. 2 Çeşnili çubuk kraker örneklerine ait adhezyon oranı

Örnek	Adhezyon (%)
K	37,42±3,57 ^a
01S	46,64±2,77 ^b
03S	55,04±2,68 ^{bc}
05S	59,83±2,90 ^c
1S	77,56±2,38 ^{de}
2S	74,85±2,41 ^d
3S	80,73±2,55 ^e
1L	53,57±4,28 ^b
2L	52,88±3,18 ^b
3L	43,70±5,71 ^b

Farklı harfler, aynı yağ içeriğine sahip numuneler arasında önemli farklılıkları gösterir ($p<0.05$).

Yağlı çubuk kraker üzerine eklenen çeşni maddesinin yüzey aktif madde içermeyecek şekilde yağlama yapıldığı kontrol örneğinde adhezyon oranı %37,42 olarak saptanmıştır. 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0 ve 3,0 g/100 mL STS içeren örneklerin adhezyon oranları sırasıyla %46,64; %55,04; %59,83; %77,56; %74,85 ve %80,73 olarak ölçülmüştür. Yağ maddesi içerisinde 1,0; 2,0 ve 3,0 g/100 mL lesitin içeren örneklerin adhezyon oranları sırasıyla %53,57, %52,88 ve %43,70 saptanmıştır. Fırınlama işlemi sonrasında kraker yüzeylerine eklenen yağ maddesinin bileşimine STS ve lesitin ilavesi, yağlı kraker yüzeyine eklenen çeşni maddesinin yüzeye tutunmasını arttırmıştır ($p<0.05$). Aynı konsantrasyonda STS ve lesitin içeren örneklerde, STS içeren örneklerin lesitin içeren örneklerden daha yüksek adhezyon oranına sahip olduğu görülmektedir ($p<0.05$). En yüksek adhezyon oranı olan 3,0 g STS/100 mL yağlı karışım (3S) örneğindeki adhezyon %80,73 olarak saptanmıştır. Kontrol örneği ve en yüksek adhezyon oranına sahip örnekçe (3S) ait görseller Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4. 9 Adhezyon ölçümü sonrası a) kontrol b) en yüksek adhezyon oranına sahip 3S örneklerine ait çubuk kraker görselleri

4.2.2 Nem İçeriği

Çeşnili çubuk kraker örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.3 'de gösterilmiştir. Yağ içerisine eklenen STS ile çeşnili çubuk krakerin nem içeriği arasında korelasyon katsayısı (r) 0,82 olarak belirlenmiş olup, lesitin ile çeşnili çubuk krakerin nem içeriği arasındaki korelasyon katsayısı (r) 0,42 olarak saptanmıştır. Yağ içerisine emülgatör madde eklendiğinde çeşnili çubuk krakerin nem seviyesi artış göstermiştir ($p < 0.05$). Lesitin veya STS içermeyen kontrol ürüne ait nem içeriği %3,10 olarak saptanmıştır. Yağ içerisine 0.1 g/100 mL STS ve 1.0 g/100 mL lesitin ilavesinden itibaren nem içeriğindeki artış kontrole göre önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). 01S, 03S ve 05S örneklerinin nem değerleri arasındaki fark önemli bulunmamakla birlikte kontrole göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. 1S, 2S ve 3S örneklerinin nem değerleri %4,37 ile %4,54 arasında olup, aynı miktarda lesitin içeren yağ örnekleri olan 1L, 2L ve 3L örneklerinin nem değerleri ise %4,88 ile %5,07 arasında tespit edilmiştir. Aynı konsantrasyonlarda STS ve lesitin içeren kraker örneklerinin nem içeriklerine incelendiğinde, püskürtme yağına lesitin ilavesinin STS ilavesine göre çeşnili çubuk kraker örneklerinin nem içeriğini daha çok arttırdığı gözlemlenmiştir ($p < 0.05$).

4.2.3 Su Aktivitesi

Çeşnili çubuk kraker örneklerine ait su aktivitesi değerleri Tablo 4.3 'de gösterilmiş olup 0,22 ile 0,34 arasında değişkenlik göstermiştir. Yağ içerisine

eklenen emülgatör madde konsantrasyonu ile kraker su aktivitesi değerleri arasında doğrusal bir ilişki görülmemiştir ($r=0,163$).

4.2.4 Sertlik

Çeşnili çubuk kraker örneklerinin sertlik değerleri ise 495,57 ile 568,17 gF arasında değişmektedir. Tüm örnekler için sertlik değerleri Tablo 4.3’de verilmiş olup örneklerin sertlik değerleri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır ($p>0.05$). Kraker üzerine eklenen yağ maddesi içerisinde çeşitli konsantrasyonlarda lesitin ve sorbitan tristereat eklenmesi çeşnili çubuk krakerlerin son ürün nem içeriğini önemli ($p<0.05$) derecede etkilerken sertlik değerleri üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır ($p>0.05$).

Tablo 4. 3 Çeşnili çubuk kraker örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri

Örnek	Nem (%)	Su Aktivitesi	Sertlik (gF)
K	3,10 ± 0,05 ^a	0,26 ± 0,01 ^a	543,50 ± 24,02 ^a
01S	3,56 ± 0,08 ^b	0,23 ± 0,00 ^b	568,17 ± 39,88 ^a
03S	3,38 ± 0,15 ^b	0,22 ± 0,01 ^b	557,00 ± 19,27 ^a
05S	3,56 ± 0,05 ^b	0,23 ± 0,01 ^b	555,00 ± 13,49 ^a
1S	4,37 ± 0,11 ^c	0,32 ± 0,01 ^c	565,50 ± 23,65 ^a
2S	4,49 ± 0,14 ^c	0,32 ± 0,00 ^{cd}	508,00 ± 14,21 ^a
3S	4,54 ± 0,06 ^c	0,32 ± 0,01 ^c	495,57 ± 19,97 ^a
1L	4,88 ± 0,10 ^d	0,33 ± 0,01 ^{cd}	515,20 ± 27,56 ^a
2L	5,07 ± 0,05 ^d	0,33 ± 0,01 ^{cd}	532,14 ± 30,11 ^a
3L	4,99 ± 0,10 ^d	0,34 ± 0,00 ^d	529,67 ± 38,51 ^a

Harfler, aynı yağ içeriğine sahip numuneler arasında önemli farklılıkları gösterir ($p<0.05$).

4.2.5 Duyusal Özellikler

Çeşnili çubuk kraker örnekleri, 11 eğitimli panelist tarafından Şekil 3.1 ‘de gösterildiği gibi görünüm, koku, ürünün toz çeşni miktarı, yağlılık hissi, acılık ve ransidite, sertlik, ağızda bıraktığı tat, aroma oranı ve genel beğeni parametreleri üzerinden 7’lik skala kullanılarak değerlendirilmiştir. Örnek sayısı (10) ve değerlendirme parametrelerinin sayısı (9) fazla olabileceğinden tüm örnekler rastgele 4 farklı gruba ayrılmış, aynı panelistler tarafından 4 oturumda duyusal

değerlendirmeler yapılmıştır. Duyusal analiz sonuçları Tablo 4.4 'de yer almaktadır.

Eğitimli panelistler tarafından yapılan puanlamalara göre, görünüm puanları 4,09 ile 5,36 arasında değişmiştir. Bunlar içerisinde en yüksek puana sahip örnek sırasıyla 3S örnekleridir. Bunun yanı sıra tüm örneklerin görünüm puanları arasında önemli farklılık belirlenmemiştir ($p>0.05$). Koku parametresine ait puanlar 3,00 ile 4,23 arasında değişkenlik göstermiş ve tüm örneklerin koku puanları arasında önemli farklılık saptanmamıştır ($p>0.05$). Yağ ile kaplanmış, çeşnilendirilmiş ve çeşnilendirme sonrası mekanik etkiye maruz bırakılmış çeşnili çubuk krakerler üzerinde bulunan nihai toz çeşni miktarları panelistler tarafından puanlanmıştır. Kraker üzerindeki toz çeşni miktarı 3,36 ile 4,82 arasında puana sahiptir. Uygulama esnasında örnekler arasındaki toz çeşni miktarındaki fark görsel olarak hissedilebilirken bu ayrım duyusal analiz puanlarına önemli derecede yansımamıştır ($p>0.05$). Bunun sebebi, tüm örneklerin 3 farklı oturumda panelistlere rastgele dağıtılması ve panelistlerden toz çeşni miktarı için herhangi bir sıralama talep edilmemesi olabilir. Toz çeşni miktarı arasındaki farkın duyusal analiz sonuçlarına yansıyabilmesi için duyusal analiz testlerinin tek oturumda yapılması, toz çeşni miktarı için örnekler arasında sıralama yapıldığı bir panel testi planlanabilir. Çeşnili krakerlerin yağlılık hissi 4,05 ile 4,59 arasında, acılık ve ransidite 3,82 ile 4,45 arasında, sertlik değeri 3,73 ile 4,82 arasında, tüketim sonrası ağızda bıraktığı tat 3,73 ile 4,36 arasında puana sahiptir ($p>0.05$). Aroma oranı ise 3,82 ile 4,45 arasında puana sahiptir ($p>0.05$). Tüm çeşnili krakerlerin genel beğeni puanları incelendiğinde, 3,64 ile 4,40 arasında olup örneklerin genel beğeni puanları arasında önemli fark olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$). Duyusal değerlendirme parametrelerine ait puan ortalamaları istatistiksel olarak birbiri ile aynı bulunmuştur. Bunun nedeni olarak çubuk kraker duyusal analiz örneklerinin rastgele 4 gruba bölünüp panelistler tarafından kontrol örneği ile kıyaslamaksızın ayrı oturumlarda gerçekleştirilmesi olabilir. Tüm örneklerin puanlarına ait ortalama ve standart sapmaları Tablo 4.4 'de verilmiştir.

Tablo 4. 4 Çeşnili çubuk kraker örneklerinin duyuusal değerlendirme panel puanları

Örnek Kodu	Değerlendirme Parametreleri								
	Görünüm	Koku	Toz Çeşni Miktarı	Yağlılık Hissi	Acılık Ransidite	Sertlik	Ağızda Bıraktığı Tat	Aroma Oranı	Genel Beğeni
K	4,59±0,86 ^a	3,82±1,27 ^a	3,36±1,12 ^a	4,05±0,85 ^a	3,82±1,08 ^a	4,55±0,93 ^a	3,73±1,42 ^a	3,82±0,98 ^a	3,64±1,12 ^a
01S	4,68±0,84 ^a	3,64±1,31 ^a	3,64±1,12 ^a	4,14±0,90 ^a	3,91±1,30 ^a	4,82±0,87 ^a	3,82±1,33 ^a	3,82±0,98 ^a	3,73±1,01 ^a
03S	4,77±0,93 ^a	4,23±1,42 ^a	3,77±0,75 ^a	4,41±0,97 ^a	4,45±0,93 ^a	4,27±1,10 ^a	3,91±1,04 ^a	4,00±1,10 ^a	3,64±0,67 ^a
05S	4,86±1,00 ^a	3,95±0,91 ^a	3,91±1,45 ^a	4,59±1,32 ^a	4,32±1,38 ^a	4,05±1,35 ^a	4,00±0,89 ^a	4,27±1,01 ^a	4,00±0,77 ^a
1S	4,73±1,19 ^a	3,91±1,30 ^a	3,73±0,79 ^a	4,55±1,51 ^a	4,18±1,33 ^a	3,73±0,70 ^a	3,73±1,42 ^a	3,82±1,47 ^a	3,82±0,98 ^a
2S	4,82±1,33 ^a	3,82±1,17 ^a	4,27±1,17 ^a	4,55±1,29 ^a	4,09±1,30 ^a	4,36±0,81 ^a	4,27±0,79 ^a	3,83±1,04 ^a	4,09±1,14 ^a
3S	5,36±0,92 ^a	3,55±1,04 ^a	4,82±0,90 ^a	4,45±1,37 ^a	4,09±1,22 ^a	4,45±1,04 ^a	3,73±1,01 ^a	3,91±0,79 ^a	4,18±0,75 ^a
1L	4,32±0,84 ^a	3,73±1,01 ^a	4,00±0,94 ^a	4,45±1,21 ^a	4,45±1,37 ^a	4,27±1,47 ^a	3,73±1,35 ^a	4,09±1,14 ^a	3,90±1,20 ^a
2L	4,09±0,94 ^a	3,00±0,63 ^a	4,82±1,33 ^a	4,36±1,03 ^a	4,45±1,21 ^a	3,73±1,01 ^a	4,27±1,01 ^a	4,45±0,93 ^a	4,20±0,79 ^a
3L	5,00±0,89 ^a	4,09±1,30 ^a	4,64±1,21 ^a	4,55±1,29 ^a	4,45±1,04 ^a	4,36±1,12 ^a	4,36±1,21 ^a	4,45±0,82 ^a	4,40±0,92 ^a

11 panelist tarafından yapılan puanlamanın ortalama ve varyans analizi, farklı harfler aynı numuneler arasında önemli farklılıkları gösterir (p<0.05).

Gıda endüstrisinde kraker, cips ve bisküvi gibi atıştırılabilir ürünlerde gıda yüzeylerine çeşitli aromatik bileşenler ile ürüne farklı lezzet ve görünüm kazandırılmaktadır. Ancak üretim, depolama ve sevkiyat gibi üretim ve tedarik zincirinin birçok noktasında zayıf tutunma nedeni ile bu bileşenler kayba uğrayabilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında gıda sistemlerinde çeşni maddelerinin ürün yüzeyine tutunmasında etkili olabilecek kimyasal bağlar ve etkileşimler araştırılmış, iki yüzey arasındaki adhezyon kuvvetlerinin daha güçlü oluşabilmesi için yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmalar çeşnili çubuk kraker ile yürütülmüş olup fırınlanmış çubuk kraker üzerine eklenen yağ maddesi bileşimine sorbitan tristereat ve lesitin ilave edilerek adhezyon oranları ölçülmüştür. İki yüzey arasındaki (yağlı kraker yüzeyi ve çeşni partikülleri) adhezyon oranının ölçülmesi için çeşnilendirilmiş çubuk kraker ürünleri mekanik titreşimli elek ile 80 rpm'de 1 dakika boyunca mekanik etkiye maruz bırakılmış ve zayıf tutunan partiküller gıda yüzeyinden uzaklaşmıştır. Kraker yüzeyinden uzaklaşan çeşni partiküllerinin ağırlığından yola çıkarak adhezyon oranı yüzdesel olarak hesaplanmıştır. Bu yöntem ile ölçülen adhezyon oranı kontrol ürün için %37,42 olarak saptanmıştır. Başlangıçta yağ maddesi bileşimine lesitin ve sorbitan tristereat (STS) için belirlenen konsantrasyonlar 100 mL karışımda 1,0; 2,0 ve 3,0 gram lesitin ve sorbitan tristereat içeren yağlı karışım olarak belirlenmiştir. 1,0 g STS/100 mL yağlı karışım, 2,0 g STS/100 mL yağlı karışım ve 3,0 g STS/100 mL yağlı karışım için adhezyon oranları sırasıyla %77,56; %74,85 ve %80,73 olarak saptanmış, aynı konsantrasyonlardaki lesitinli yağ karışımları için adhezyon oranları sırasıyla %53,57; %52,88 ve %43,70 olarak belirlenmiştir. Aynı konsantrasyonda lesitin ve STS içeren yağ örneklerinin kullanıldığı çubuk kraker örneklerinde STS içeren örneklerin adhezyon oranı daha yüksek saptanmıştır. Bu sebeple daha düşük konsantrasyonda sorbitan tristereat içeren yağ örnekleri (0,1 g; 0,3 g ve 0,5 g STS/100 mL yağlı karışım) çalışma

planına dahil edilmiş ve çeşnili kraker üzerindeki adhezyon oranları ölçülmüştür. 0,1 g STS/100 mL yağ örneği için adhezyon oranı %46,64; 0,3 g STS/100 mL yağ örneği için %55,04; 0,5 g STS/100 mL yağ örneği için %59,83 olarak ölçülmüştür.

Lesitin ve STS içeren yağ örneklerinin 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C'de katı yağ içerikleri tayin edilmiştir. STS ve lesitin ilavesi yağın katı yağ içeriğini önemli derecede etkilemiş, hem STS hem de lesitin varlığı 20°C'de katı yağ içeriğinin artmasına neden olmuştur ($p < 0.05$). 20°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katı yağ içeriği, daha yüksek konsantrasyonda emülgatör içeren örneklerde artış göstermiştir ($p < 0.05$). Katı yağ içeriği ile adhezyon oranı arasında doğrusal bir ilişki saptanmamıştır ($r = 0,157$).

Belirlenen konsantrasyonlarda yağ bileşimine STS ve lesitin eklenen örneklerin polarize ışık mikroskobu ile mikro-yapıları görüntülenmiştir. Örneklerin mikro yapılarındaki en belirgin farklılık 20°C'de görülmüştür. Mikroskop görüntülerinde konsantrasyona bağlı olarak %3 STS içeren yağın daha belirgin ve çok sayıda kristal oluşturduğu gözlemlenmiştir. Yağ bileşiminde belirli konsantrasyonlarda STS maddesinin varlığı yağın kristallenmesini başlatıcı ve hızlandırıcı etki gösterdiği düşünülmüştür. Bununla ilişkili olarak kraker yüzeyine daha hızlı kristalleşebilen bir yağ uygulandığında yağ maddesinin akış özelliklerinin değişmesiyle beraber pürüzlü kraker yüzeyine olan migrasyonunu da etkilediği gözlemlenmiştir. Yağ maddesi pürüzlü kraker matriksi içerisine daha yavaş migre olmuş ve uygulama esnasında çeşni maddesi ile yağ maddesinin daha fazla temas edebilmesine olanak sağladığı görülmüştür. Böylece çeşni partikülleri ile akışkan yağ fazı arasında daha güçlü sıvı köprülerin kurulduğu düşünülmektedir.

Çeşnilendirilmiş çubuk kraker örneklerine dair nem miktarı, su aktivitesi değeri, kırılma sertliği analiz edilmiş ve panel testi yapılmıştır. Nem miktarı %3,10 ile %5,07 arasında, su aktivitesi 0,22 ile 0,34 değerleri arasında değişkenlik göstermiştir. Gıda yüzeylerine eklenen serpmeye & kaplama yağına yüzey aktif maddelerin eklenmesinin nem miktarı ve su aktivitesi değerlerini önemli derecede etkileyebileceği saptanmıştır. Bu yüzden yağ bileşimine emülgatör madde eklenmesi durumunda son ürün raf ömrü çalışmalarının yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çubuk krakerlerin sertlik değerleri ise 495,57 gf ile 568,17

gf arasında saptanmıştır. Yağ bileşimine ilave edilen emülgatör maddelerin çubuk kraker kırılma sertliği üzerinde önemli derecede etkisi olmadığı tespit edilmiştir ($p>0.05$). Benzer şekilde, yapılan duyuusal değerlendirmelerde sertlik puanları arasında önemli bir farklılık tespit edilmemiştir ($p>0.05$). Duyusal değerlendirmelerde toz çeşni miktarının en yüksek olduğu 3,0 g STS/100 mL yağlı karışım örneği iken bu veriler arasında önemli farklılık tespit edilmemiştir ($p>0.05$).

Sonuç olarak, pürüzlü bir gıda yüzeyine püskürtülen yağın bileşimi, üzerine eklenen partiküllerin adhezyonunda önemli bir faktör olabileceği tespit edilmiştir. Kuvvetli ve stabil bir adhezyon ortamının sürekliliği için yüzey karakterizasyonu, partikül boyut dağılımı, yüzeydeki akışkan madde miktarı, yüzey gerilimi ve çekme mukavemeti faktörleri kontrol altında olmalıdır. Gıda yüzeyinin ve toz partikülün karakterizasyonu doğrudan adhezyonu etkileyen faktörler olduğundan adhezyon ölçümlerinin gerçek yüzeylerde yapılması tercih sebebi olabilir. Bu doğrultuda ileri çalışmalarda, kompleks bileşime sahip toz partiküllerin çeşitli karakterlerdeki gıda yüzeylerinde adhezyon özelliklerinin güvenli, hızlı ve pratik incelenebilmesi için yeni analiz yöntemleri geliştirilmelidir.

Çalışma kapsamında, gıda endüstrisinde cips, kraker, bisküvi gibi çeşitli ürün gruplarında kullanılan çeşni maddelerinin temas ettiği yağlı yüzeylerde daha güçlü tutunması için yağ bileşimine yüzey aktif maddelerin eklenmesi laboratuvar koşullarında olumlu sonuçlar göstermiştir. Ancak laboratuvar da yapılan uygulamaların endüstriyel ölçekli denemeleriyle beraber son ürün raf ömrü testlerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışması ile, gıda endüstrisinde partikül adhezyonu konusundaki kısıtlı çalışmalara orijinal bir katkı sağlanmıştır.

- Adhikari B, Howes T, Shrestha A, Bhandari BR. (2007). Effect of surface tension and viscosity on the surface stickiness of carbohydrate and protein solutions. *Journal of Food Engineering*, 79(4):1136-1143. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.002>
- Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B. R., & Truong, V. (2003). In situ characterization of stickiness of sugar-rich foods using a linear actuator driven stickiness testing device. *Journal of Food Engineering*, 58(1), 11–22. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00328-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00328-X)
- Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B.R., & Truong, V. (2001). Stickiness in foods: A review of mechanisms and test methods. *Int J Food Properties*, 4(1):1-33.
- Altınar, D.D. (2015). Sağlıklı bir atıştırma: Enerjisi azaltılmış kraker üretimi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 155 s., Doktora Tezi.
- Armstrong, M. E., & Barringer, S. A. (2013). Improving adhesion of seasonings to crackers with hydrocolloid solutions. *Journal of Food Science*, 78(11), 1704-1712. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12266>
- Aydar, A.Y., & Bağdatlıoğlu, N. (2014). Yemeklik yağların yüzey gerilimi ve temas açılarının belirlenmesinde uygulanan yöntemler. *Akademik Gıda*, 12(1), 108-114.
- Aydar, A. Y. (2012). Determination of Contact Angle of Olive oil and Canola Oil on a PTFE surface at Elevated Temperatures. (Master Science dissertation, MSc. Thesis, Faculty of Food Bioprocessing and Nutrition Sciences, North Carolina State University).
- Bhandari, B. R. (2007). Preservation by Controlling Water, Structure and Atmosphere In M. S. Rahman (Ed.), *Handbook of Food Preservation* (2nd ed., pp. 387-403). CRC Press.
- Bhandari, B. R., & Howes, T. (2005). Relating the stickiness property of foods undergoing drying and dried products to their surface energetics. *Drying Technology*, 23(4), 781–797.
- Bika, D., Tardos G.I., Panmai, S., Farber, L., & Michaels, J. (2005). Strength and morphology of solid bridges in dry granules of pharmaceutical powders. *Powder Technology*, 150(2005):104-116. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.11.024>
- Buck, V.E, & Barringer, S.A. (2007). Factors dominating adhesion of NaCl onto potato chips. *Journal of food science*, 72(8), E435-E441. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00505.x>
- Certel, M., & Ertugay, M. F. (1996). Gıdalarda su aktivitesinin kontrol ve belirleme yöntemleri-ii. *Gıda Dergisi*, 21(5).
- Chavan, R.S., Sandeep, K., Basu, S., & Bhatt, S. (2016). Biscuits, Cookies, and Crackers: Chemistry and Manufacture. In B. Caballero, P. Finglas & F. Toldrá

(Eds.), *Encyclopedia of Food and Health*, (1st ed., pp. 437–444). doi:10.1016/b978-0-12-384947-2.00076-3

Chen, J., Williams, K., Chen, W., Shen, J., & Ye, F. (2018). A review of moisture migration in bulk material. *Particulate Science and Technology*, 38(2), 1–14. <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1504152>

Chen, Z., Xia, S., & Ma, P. (2008). Measuring surface tension of liquids at high temperature and elevated pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(3), 742–744.

Corn, M. (1961). The adhesion of solid particles to solid surfaces, I. a Review, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 11(11), 523–528. <https://doi.org/10.1080/00022470.1961.10468032>

Coupland, J. (2001). Determination of solid fat content by nuclear magnetic resonance. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, (1), D3-1.

Çoban Ö., & Patır B. (2010). Antioksidan etkili bazı bitki ve baharatların gıdalarda kullanımı. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5 (2): 7–19.

Dimmick, P.S. (1999). Compositional effect on crystallization of cocoa butter. In N. Widlak (Ed.), *Physical Properties of Fats, Oils and Emulsifiers* (pp.140–162). AOCS Press,

Domingues, M. A. F., Da Silva, T. L. T., Ribeiro, A. P. B., Chiu, M. C., & Gonçalves, L. A. G. (2018). Structural characteristics of crystals formed in palm oil using sorbitan tristearate and sucrose stearate. *International Journal of Food Properties*, 21(1), 618–632.

Domingues, M. A. F., Ribeiro, A. P. B., Chiu, M. C., & Gonçalves, L. A. G. (2015). Sorbitan and sucrose esters as modifiers of the solidification properties of zero trans fats. *LWT-Food Science and Technology*, 62(1), 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.01.008>

Dopfer, D., Palzer, S., Heinrich, S., Fries, L., Antonyuk, S., Haider, C. and Salman, A. D. (2013). Adhesion mechanisms between water soluble particles. *Powder technology*, 238, 35–49. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.029>

Dörmann, M., & Schmid, H.J. (2015). Simulation of Capillary Bridges between Particles. *Procedia Engineering*, 102(23), 1–423. doi:10.1016/j.proeng.2015.01.102

Enggalhardjo, M., & Narsimhan, G. (2005). Adhesion of dry seasoning particles onto tortilla chip. *Journal of Food Science*, 70(3), 215–222.

Ermis, E., Farnish, R.J., Berry, R.J. and Bradley, M.S.A. (2011). Centrifugal tester versus a novel design to measure particle adhesion strength and investigation of effect of physical characteristics (size, shape, density) of food particles on food surfaces. *Journal of Food Engineering*, 104: 518–524.

Ermis, E., Farnish, R.J., Berry, R.J. and Bradley, M.S.A. (2009). Direct Measurement Of Powder Flavor Adhesion Onto Crisp Surface Using A Novel Adhesion Tester. *Particulate Science and Technology*, 27 (4): 362–372.

- Faergemand, M., & Krog, N. (2003). Using emulsifiers to improve food texture. In B. M. McKenna (Ed.), *Texture in food*. (pp. 216-250). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781855737082.2.216>
- Garbolino, C., Bartoccini, M., & Flöter, E. (2005). The influence of emulsifiers on the crystallisation behaviour of a palm oil-based blend. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(9), 616-626. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200501186>
- Garti, N. (1988). Effects of surfactants on crystallization and polymorphic transformation of fats and fatty acids. In N. Garti & K. Sato (Eds.) *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids* (pp. 267–303), Marcel Dekker.
- Gravina, S. A., Yep, G. L., & Khan, M. (2013). Human biology of taste. *Annals of Saudi medicine*, 33(3), 217-222. <https://doi.org/10.5144/0256-4947.2013.217>
- Harnby, N. (1997). The mixing of cohesive powders. In N. Harnby, M. F. Edwards, & A. W. Nienow (Eds.), *In Mixing in the Process Industries* (2nd ed., pp. 79–98). <https://doi.org/10.1016/B978-075063760-2/50026-3>
- Israelachvili, J. N. (2011). Interactions Involving Polar Molecules, In J. N. Israelachvili (Ed.), *Intermolecular and Surface Forces* (3rd ed., pp. 71-90). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375182-9.10004-1>
- Kim, W. S., Yun, I. H., Lee, J. J., & Jung, H. T. (2010). Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer–metal interfaces using micro-patterned surface topography. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(6), 408-417. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.05.004>
- Kralchevsky, P. A., & Nagayama, K. (2001). Capillary bridges and capillary-bridge forces. In P.A. Kralchevsky, Nagayama, K. (Eds.), *Particles at fluid interfaces and membranes* (pp. 469-502). Elsevier.
- Langrish, T. A. G. and Fletcher, D. F. (2003). Prospects for the modelling and design of spray dryers in the 21st century. *Drying Technology*, 21(2), 197–215. <https://doi.org/10.1081/DRT-120017743>
- Lindeburg, M. (2006). *Mechanical engineering reference manual: for the PE exam. 12th ed.* Professional Publication: Belmont, California, 12, pp 1296-1297.
- Manley, D. (Ed.). (2011). *Manley's technology of biscuits, crackers and cookies* (4th ed.). Woodhead Publishing Limited, United Kingdom.
- Meng, Y. (2013). Electrostatic Field Effects on Friction. In Wang Q.J., Chung Y. W. (Eds.), *Encyclopedia of Tribology* (pp. 918-921). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_462
- Michalski, M.C., Desobry, S., & Hardy, J. (1997). Food materials adhesion: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37(7), 591–619. <https://doi.org/10.1080/10408399709527791>
- Miller, R. (2016). Emulsifiers: Types and uses. In B. Caballero, P.M. Finglas, & F. Toldra (Eds.), *Encyclopedia of Food and Health*. (498–502). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00249-X>

- Miskandar, M. S., Che Man, Y. B., Abdul Rahman, R., Nor Aini, I., & Yusoff, M. S. A. (2006). Effects of emulsifiers on crystallization properties of low-melting blends of palm oil and olein. *Journal of Food Lipids*, 13(1), 57-72.
- Mittal, K.L. and Demejo, A. (1995). *Fundamental of Adhesion And Interfaces*. VSP Press 95–108.
- Murugkar, D.A., Gulati, P., Kotwaliwale, N., & Gupta, C. (2015). Evaluation of nutritional, textural and particle size characteristics of dough and biscuits made from composite flours containing sprouted and malted ingredients. *Journal of Food Science Technology*, 52(8), 5129-5137.
- Otles, S. (2008). Modification of surface properties of biopowders by dry particle coating. *Génie des procédés*, 283.
- Packham, D. E. (2003). Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(6), 437-448. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00068-X)
- Papadakis, S.E. and Bahu, R.E. (1992). The sticky issues of drying. *Drying Technology: An International Journal* 10(4), 817-837. <https://doi.org/10.1080/07373939208916484>
- Pocius, A. V. (1997). The basics of intermolecular forces and surface science. *Adhesion and adhesive technology*. Carl Hanser Verlag. <https://doi.org/10.3139/9783446431775.004>
- Pollard, T. D. (2010). A guide to simple and informative binding assays, *Molecular Biology of the Cell*, 21(23), 4061-4067.
- Raghavan, S. (2006). Forms, functions, and applications of spices. In Raghavan, D (Ed.), *Handbook of Spices, Seasonings, and Flavorings* (2nd ed., pp. 25-53). CRC Press.
- Salazar-Banda, G.R., Felicetti, M.A., Gonçalves, J.A.S., Coury, J.R. and Aguiar, M.L. (2007). Determination of The Adhesion Force Between Particles And A Flat Surface, Using The Centrifuge Technique. *Powder Technology*, 173: 107–117.
- Sangwal, K. (2007). Additives and crystallization processes in industries. In Additives and crystallization processes: From fundamentals to applications (pp. 319-379). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Saraç, M.G. (2018). Rendering artık yağlarından emülgatör üretimi ve model gıdalarda arayüzey (interfacial) reolojik uygulamaları, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 247s., Doktora Tezi.
- Schubert, H. (1987). Food particle technology Part I: Properties of particles and particulate food systems. *Journal of Food Engineering*, 6(1), 1-32. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(87\)90019-7](https://doi.org/10.1016/0260-8774(87)90019-7)
- Shukla, N. and Henthorn, K.H. (2009). Effect Of Relative Particle Size on Large Particle Detachment From a Microchannel. *Microfluidics and Nanofluidics*, 6: 521–527.

- Sonwai, S., Podchong, P., & Rousseau, D. (2017). Crystallization kinetics of cocoa butter in the presence of sorbitan esters. *Food Chemistry*, 214, 497-506. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.092>
- Speight, J. G. (2020). Thermodynamics of Water, *Natural Water Remediation*. (pp. 131–163). doi:10.1016/B978-0-12-803810-9.00004-8
- Srinivasan, K. (2014). Antioxidant potential of spices and their active constituents. *Critical Reviews In Food Science And Nutrition*, 54(3), 352-372. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.585525>
- Sumonsiri, N., & Barringer, S. A. (2011). Effect of sodium chloride and food target properties on nonelectrostatic and electrostatic coating. *Journal of Electrostatics*, 69(6), 578-586.
- Takeuchi, M. (2006). Adhesion Forces Of Charged Particles. *Chemical Engineering Science*, 61: 2279–2289.
- Vaclavik, V. A., & Christian, E. W. (2008). Food emulsions and foams. In (V. A. Vaclavik & E. W. Christian Eds.), *Essential of Food Science*, (3rth ed., pp. 311-318.). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69940-0_13
- Vahdat, A.S., Azizi, S. ve Cetinkaya, C. (2013). Nonlinear Dynamics of Adhesive Micro-Spherical Particles on Vibrating Substrates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27: 1712–1726.
- Yashin, A., Yashin, Y., Xia, X., & Nemzer, B. (2017). Antioxidant activity of spices and their impact on human health: A review. *Antioxidants*, 6(3), 70.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Kaplan, E., Toker Ö.S., Maraşlı, S., Akdeniz, E., İpek, M. (2021). “ Yüzey Aktif Maddelerin Çeşni Adhezyon Özelliklerine Etkisi”, Akdeniz 6. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, 23-24 Ekim 2021, Adana.

