

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**FARKLI ORANLARDA YAĞ İÇEREN
MARGARİN EMÜLSİYONLARINDA KULLANILAN
HİDROFİLİK VE LİPOFİLİK AROMA
MADDELERİNİN SALINIMININ VE LEZZETE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ceyda DADALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yeşim ELMACI

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 07.09.2018

**Bornova-İZMİR
2018**

Ceyda DADALI tarafından doktora tezi olarak sunulan “Farklı Oranlarda Yağ İçeren Margarin Emülsiyonlarında Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Aroma Maddelerinin Salınımının ve Lezzete Etkisinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 07.09.2018 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı	:Prof. Dr. Yeşim ELMACI
Raportör Üye	:Dr. Öğr. Üyesi Perihan KENDİRCİ
Üye	:Prof. Dr. Gülden OVA
Üye	:Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU
Üye	:Dr. Öğr. Üyesi Murat ZORBA

İmza

(Handwritten signatures and initials)
11-471

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “Farklı Oranlarda Yağ İçeren Margarin Emülsiyonlarında Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Aroma Maddelerinin Salınımının ve Lezzete Etkisinin Araştırılması” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

07/ 09 / 2018



Ceyda DADALI

ÖZET**FARKLI ORANLARDA YAĞ İÇEREN MARGARİN
EMÜLSİYONLARINDA KULLANILAN HİDROFİLİK VE
LİPOFİLİK AROMA MADDELERİNİN SALINIMININ VE
LEZZETE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

DADALI, Ceyda

Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yeşim ELMACI

Eylül 2018, 186 sayfa

Bu çalışmanın ilk aşmasında tereyağı aroması eklenen margarin uçucu bileşenlerinin Tepe Boşluğu-Katı Faz Mikroekstraksiyon koşulları optimize edilmiştir. Bu amaçla Yanıt Yüzey Yöntemi Box-Behnken dizaynı kullanılmıştır. Yöntemde fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi bağımsız değişken olarak atanmıştır. Toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı olmak üzere iki yanıt kullanılmıştır. Optimizasyon yanıtında toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı maksimize edilmiştir. Tepe Boşluğu-Katı Faz Mikroekstraksiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi analizleri sonucunda toplam uçucu bileşen alanına fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresinin lineer etkisi ve ekstraksiyon sıcaklığı ile ekstraksiyon süresinin quadratik etkisinin olduğu ancak interaksiyon etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Uçucu bileşen sayısına ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresinin lineer etkisinin, ekstraksiyon sıcaklığının quadratik etkisinin olduğu ancak fiber tipinin lineer etkisi ve interaksiyon etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Margarine eklenen tereyağı aromasının optimum ekstraksiyon koşulunun DVB/CAR/PDMS fiberi kullanılarak, 47.54°C sıcaklıkta 33.63 dakika sürdürülerek sağlandığı tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında hidrofilik ya da lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinler üretilmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerde 2,3-bütandion, bütanoik asit etil esteri, bütirik asit ve vanilin uçucu bileşenleri tespit edilmiştir. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde ise 2,3-bütandion, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon,

bütanoik asit, hegzanoik asitve δ -dekalakton uçucu bileşenleri belirlenmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde yağ oranının artışıyla birlikte 2,3-bütandion, bütanoik asit salınımının arttığı, bütanoik asit etil esteri ve vanilin salınımının ise azaldığı belirlenmiştir. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde de 2,3-bütandion, bütanoik asit salınımının yağ oranının artmasıyla birlikte arttığı, ancak 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, hegzanoik asitve δ -dekalakton salınımının yağ oranı yüksek olan model margarinlerde daha az olduğu tespit edilmiştir. Bütanoik asit etil esteri, 2-nonanon, 2-undekanon, hegzanoik asit ve δ -dekalakton salınımının emülgatör kullanım oranının artışıyla azaldığı belirlenmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde meyvemsi koku, meyvemsi tat ve vanilya kokusu yoğun algılanan karakterlerdir. Bu özellikler düşük yağlı margarinlerde daha yoğun olarak algılanmıştır. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde tereyağı kokusu, tereyağı tadı, peynir kokusu ve peynir tadı yoğun algılanan karakterler olup, söz konusu karakterler yağ oranı yüksek olan margarinlerde daha yoğun olarak algılanmıştır. Hidrofilik ve lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin uçucu bileşenleri ve duyuşsal özellikleri kullanılarak Cluster ve Temel Bileşen Analizi uygulanmıştır. Uçucu bileşenlere göre lipofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin bir grup, hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin ise ayrı bir grup oluşturduğu belirlenmiştir. Duyusal özelliklerine göre ise hidrofilik ve lipofilik tereyağı aroması içeren ürünler iki ayrı ana grup oluşturmuştur.

Çalışma sonucunda margarinde kullanılan tereyağı aromasının optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. Margarinin ve aroma maddelerinin yapısına bağlı olarak uçucu bileşen salınımının ve margarininin duyuşsal özelliklerinin değiştirilebileceği saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: Hidrofilik tereyağı aroması, lezzet, lipofilik tereyağı aroması, model margarin, tereyağı aroması, uçucu bileşen salınımı

ABSTRACT**THE INVESTIGATION OF RELEASE OF HYDROPHILIC AND
LYPOPHILIC AROMA COMPOUNDS USED IN MARGARIN
EMULSIONS CONTAINING DIFFERENT FAT RATIO AND
THEIR EFFECT ON FLAVOUR**

DADALI, Ceyda

PhD in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yeşim ELMACI

September 2018, 186 pages

In the first stage of this study Headspace-Solid Phase Microextraction conditions of the volatile compounds of the butter aroma added margarine were optimized. For this purpose, Response Surface Methodology and Box-Behnken design was used. In this method fiber type, extraction temperature and extraction time was assigned as independent variables. Two responses were used, total volatile compound area and number of volatile compounds. Total volatile compound area and number of volatile compounds was maximized for optimisation response. As result of Headspace-Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometer analysis it was determined that fiber type, extraction temperature, extraction time showed linear effect and extraction temperature, extraction time showed quadratic effect on total volatile compound area, on the other hand interaction effect was not determined. Extraction temperature, extraction time showed linear effect and extraction temperature showed quadratic effect on number of the volatile compounds, although fiber type did not show any linear effect and interaction on the number of the volatile compounds. Optimum extraction conditions for butter aroma added margarine was provided with DVB/CAR/PDMS fiber, at 47.54°C and 33.63 minutes duration.

In the second stage, model margarines containing hydrophilic or lipophilic butter flavour were produced. In model margarines produced by adding

hydrophilic butter flavour 2,3-butanedione, butanoic acid ethyl ester, butyric acid and vanillin volatile compounds were detected. In model margarines containing lipophilic butter flavour 2,3-butanedione, 2-heptanone, 2-nonanone, 2-undecanone, butanoic acid, hexanoic acid and δ -decalactone volatile compounds were determined. With the increase in fat content the release of 2,3-butanedione, butanoic acid increased, on the other hand the release of butanoic acid ethyl esters and vanillin, decreased in model margarines containing hydrophilic butter flavour. It was found that in model margarines containing lipophilic butter flavour the release of 2,3-butanedione and butanoic acid increased with increasing fat content but the release of 2-heptanone, 2-nonanone, 2-undecanone, hexanoic acid and δ -decalactone was lower in model margarines with high fat content. It was determined that the release of butanoic acid ethyl ester, 2-nonanone, 2-undecanone, hexanoic acid and δ -decalactone decreased with increasing emulsifier usage. In model margarines containing hydrophilic butter flavour fruity smell, fruity taste and vanilla smell were intensely perceived characters. These properties were perceived more intensely in low fat margarines. In model margarines with lipophilic butter flavour, butter smell, butter taste, cheese smell and cheese taste were intensely perceived characters and they were perceived more intensely in margarines with high fat content. Cluster Analysis and Principal Component Analysis were applied by using volatile components and sensory properties of model margarines containing hydrophilic and lipophilic butter flavour. According to the volatile components, margarines containing hydrophilic butter aroma formed one group and margarines containing lipophilic butter aroma formed a separate group. According to the sensory properties, the products containing hydrophilic and lipophilic butter aroma constituted two main groups.

As a result of the study, the optimum extraction conditions of the butter aroma used margarine were determined. It was found that the volatile compound release and the sensory properties of the margarine could be altered depending on the structure of the margarine and flavourings.

Keywords: Hydrophilic butter flavour, flavour, lipophilic butter flavour, model margarine, butter flavour, volatile compound release

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yeşim ELMACI'ya,

Tezimin tüm aşamalarını takip eden tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Gülden OVA, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Perihan KENDİRCİ'ye

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesinde destek sağlayan Aromsa, Besin Aroma ve Katkı Maddeleri San. ve Tic. A.Ş.'ye ve E.Ü. Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne, desteklerinden dolayı TÜBİTAK- Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığına,

Çalışmamın duysal değerlendirmesinde yer alan değerli panelistlerim Sayın Prof. Dr. Yeşim ELMACI, Sayın Ar. Gör. Dr. Onur ÖZDİKİCİLER, Sayın Saeid CHOBDAR, Sayın Ayça KORKMAZ, Sayın Burcu GÖRAL'a,

Çalışmalarımın her aşamasında beni destekleyen aileme, her zaman yanımda olan eşim Aykut DADALI'ya, hayatımıza renk katan kızım Defne DADALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ (devam).....	xvi
ŞEKİLLER DİZİNİ (devam).....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ (devam).....	xviii
ŞEKİLLER DİZİNİ (devam).....	xix
ŞEKİLLER DİZİNİ (devam).....	xx
ŞEKİLLER DİZİNİ (devam).....	xxi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)	xxiii
ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)	xxiv
ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)	xxv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1. Margarin Tarihçesi ve Sınıflandırılması	4
2.2. Margarin Yapısı	9
2.3. Margarin Üretiminde Kullanılan Katkılar.....	10
2.3.1. Emülgatörler.....	10
2.3.2. Antioksidanlar	11
2.3.3. Aroma maddeleri.....	11

2.3.4. Antimikrobiyal maddeler	13
2.3.5. Renk maddeleri ve vitaminler	13
2.4. Margarin Üretimi	13
2.5. Uçucu Bileşen Salınımı	15
2.5.1. Yağ fazının uçucu bileşen salınımına etkisi.....	16
2.5.2. Emülgatörlerin uçucu bileşen salınımına etkisi	18
2.5.3. Kıvam artırıcıların uçucu bileşen salınımına etkisi	19
2.5.4. Diğer emülsiyon özellikleri.....	20
2.6. Uçucu Bileşen Analizinde SPME Tekniğinin Kullanılması.....	20
2.7. SPME Koşullarına Etki Eden Faktörler.....	21
2.7.1. Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi	21
2.7.2. Fiber tipi ve kalınlığı.....	23
2.7.3. Karıştırma	24
2.7.4. Tuz eklenmesi ve pH ayarlanması	24
2.7.5. Örnek hacmi	25
2.8. Yanıt Yüzey Yöntemi	25
2.8.1. Gıdalarda uçucu bileşen analizinde yanıt yüzey yönteminin kullanılması	26
2.9. Margarinle İlgili Yapılan Diğer Çalışmalar.....	31
3. MATERYAL VE METOT	36
3.1. Materyal.....	36
3.2. Metot.....	36
3.2.1. SPME ile tereyağı aromasının ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu	37
3.2.2. Model margarin üretimi	43
3.2.3. Uçucu bileşen salınımı	46
3.2.4. Doku analizi	47
3.2.6. Katı yağ içeriği analizi	47
3.2.7. Reolojik özelliklerinin belirlenmesi.....	48

3.2.8. Renk analizi.....	49
3.2.9. Duyusal değerlendirme	49
3.2.10. İstatistiksel değerlendirme.....	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
4.1. SPME ile Tereyağı Aromasının Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu	55
4.1.1. Optimizasyon denemelerinde tespit edilen uçucu bileşenler	55
4.1.2. SPME parametrelerinin optimizasyonu için modelin oluşturulması.....	66
4.1.3. Toplam uçucu bileşen alanının modelin yanıtı olarak incelenmesi	72
4.1.4. Uçucu bileşen sayısının modelin yanıtı olarak incelenmesi.....	76
4.1.5. Optimizasyon	79
4.1.6. Optimizasyon sonuçlarının deneysel doğrulanması	81
4.2. Model Margarinlerde Tespit Edilen Uçucu Bileşenler	83
4.3. Model Margarinlerde Uçucu Bileşen Salınımı Bulguları	87
4.4. Doku Analizi Bulguları.....	117
4.5. Katı Yağ İçeriği Analizi Bulguları.....	122
4.6. Reolojik Özellikler.....	125
4.7. Renk Analizi Bulguları	141
4.8. Duyusal Değerlendirme Bulguları	145
4.9. Model Margarinlerin Kimyasal Özellikleri ve Duyusal Analizi Bulgularının Değerlendirilmesi.....	157
5. SONUÇ	159
KAYNAKLAR DİZİNİ	163
ÖZGEÇMİŞ	186
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Türkiye’de 2005-2015 yılları arasında margarin tüketimi (MÜMSAD, 2018).....	9
3.1. Model margarin üretimi.....	44
3.2. Reometre (TA, Discovery HR-3 Hybrid Rheometer)	48
4.1. CAR/PDMS fiberiyle 30°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	57
4.2. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 20 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	58
4.3. PDMS/DVB fiberiyle 50°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	59
4.4. PDMS/DVB fiberiyle 30°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	59
4.5. CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	60
4.6. PDMS/DVB fiberiyle 40°C’de 40 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	61
4.7. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 40°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	61
4.8. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 40 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	62
4.9. PDMS/DVB fiberiyle 40°C’de 20 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10. CAR/PDMS fiberiyle 40°C’de 20 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı.....	63
4.11. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 30°C’de 40 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı.....	64
4.12. CAR/PDMS fiberiyle 40°C’de 40 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı.....	65
4.13. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 30°C’de 20 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı.....	65
4.14. Toplam uçucu bileşen alanı için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler	73
4.15. Toplam uçucu bileşen alanı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi DVB/CAR/PDMS)	74
4.16. Toplam uçucu bileşen alanı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi PDMS/DVB).....	75
4.17. Toplam uçucu bileşen alanı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi CAR/PDMS).....	75
4.18. Uçucu bileşen sayısı için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler	76
4.19. Uçucu bileşen sayısı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi DVB/CAR/PDMS)	77
4.20. Uçucu bileşen sayısı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi PDMS/DVB).....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.21. Uçucu bileşen sayısı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi CAR/PDMS).....	79
4.22. Doğrulama denemelerine ait kromatogram	82
4.23. 80S1 örneklerine ait kromatogram	88
4.24. 80S0.5 örneklerine ait kromatogram	88
4.25. 80S0.1 örneklerine ait kromatogram	89
4.26. 70S1 örneklerine ait kromatogram	89
4.27. 70S0.5 örneklerine ait kromatogram	90
4.28. 70S0.1 örneklerine ait kromatogram	90
4.29. 60S1 örneklerine ait kromatogram	91
4.30. 60S0.5 örneklerine ait kromatogram	91
4.31. 60S0.1 örneklerine ait kromatogram	92
4.32. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2,3-bütandion alanı değişimi.....	93
4.33. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin bütanoik asit etil esteri alanı değişimi.....	94
4.34. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin bütanoik asit alanı değişimi.....	95
4.35. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin vanilin alanı değişimi	96

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.36. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı değişimi.....	97
4.37. Hidrofilik tereyağı aroması içeren %60 yağlı margarinin uçucu bileşen alanlarının %80 yağlı margarinin uçucu bileşen alanına oranı	98
4.38. 80Y1 örneklerine ait kromatogram.....	99
4.39. 80Y0.5 örneklerine ait kromatogram.....	99
4.40. 80Y0.1 örneklerine ait kromatogram.....	100
4.41. 70Y1 örneklerine ait kromatogram.....	100
4.42. 70Y0.5 örneklerine ait kromatogram.....	101
4.43. 70Y0.1 örneklerine ait kromatogram.....	101
4.44. 60Y1 örneklerine ait kromatogram.....	102
4.45. 60Y0.5 örneklerine ait kromatogram.....	102
4.46. 60Y0.1 örneklerine ait kromatogram.....	103
4.47. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2,3-bütandion alanı değişimi.....	106
4.48. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2-heptanon alanı değişimi.....	106
4.49. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2-nonanon alanı değişimi.....	107

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.50. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2-undekanon alanı değişimi.....	108
4.51. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin bütanoik asit alanı değişimi.....	109
4.52. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin hegzanoik asit alanı değişimi.....	110
4.53. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin δ-dekalakton alanı değişimi.....	111
4.54. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı	112
4.55. Lipofilik tereyağı aroması %60 yağlı margarinin uçucu bileşen alanlarının %80 yağlı margarinin uçucu bileşen alanına oranı	113
4.56. Model margarinlerin uçucu bileşenlerine göre Cluster analizi ile gruplandırılması.....	115
4.57. Model margarinlerin uçucu bileşenlerine ait biplot diyagramı	116
4.58. Model margarinlerin örneklerine ait sertlik grafiği	119
4.59. Model margarinlerin örneklerine ait doku analiz grafiği	119
4.60. Model margarin örneklerinin G' değerleri	127
4.61. Lineer viskoelastik bölge grafiği	128
4.62. 80S1 örneğinin frekans tarama grafiği	129
4.63. 80S0.5 örneğinin frekans tarama grafiği	130

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.64. 80S0.1 örneğinin frekans tarama grafiği.....	130
4.65. 70S1 örneğinin frekans tarama grafiği.....	131
4.66. 70S0.5 örneğinin frekans tarama grafiği.....	131
4.67. 70S0.1 örneğinin frekans tarama grafiği.....	132
4.68. 60S1 örneğinin frekans tarama grafiği.....	132
4.69. 60S0.5 örneğinin frekans tarama grafiği.....	133
4.70. 60S0.1 örneğinin frekans tarama grafiği.....	133
4.71. 80Y1 örneğinin frekans tarama grafiği	134
4.72. 80Y0.5 örneğinin frekans tarama grafiği	134
4.73. 80Y0.1 örneğinin frekans tarama grafiği	135
4.74. 70Y1 örneğinin frekans tarama grafiği	135
4.75. 70Y0.5 örneğinin frekans tarama grafiği	136
4.76. 70Y0.1 örneğinin frekans tarama grafiği	136
4.77. 60Y1 örneğinin frekans tarama grafiği	137
4.78. 60Y0.5 örneğinin frekans tarama grafiği	137
4.79. 60Y0.1 örneğinin frekans tarama grafiği	138
4.80. Model margarinlerin L* değerleri.....	143

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.81. Model margarinlerin a* değerleri.....	143
4.82. Model margarinlerin b* değerleri.....	144
4.83. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat, koku ve doku özelliklerine ait örümcek ağı diyagramı	149
4.84. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat, koku ve doku özelliklerine ait örümcek ağı diyagramı	154
4.85. Model margarinlerin koku, tat ve doku özelliklerine göre Cluster analizi ile gruplandırılması.....	155
4.86. Model margarinlerin tat koku ve doku özelliklerine ait biplot diyagramı	157

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Margarinin sınıflandırılması (TGKY, 2008)	6
2.2. Süt yağlı margarinin sınıflandırılması (TGKY, 2008).....	7
2.3. Türkiye’de 2005-2015 yılları arasında margarin tüketimi (MÜMSAD, 2018)	8
2.4. Tereyağında bulunan aroma bileşenleri (Schieberle et al., 1993; Peterson and Reineccius, 2003a, Spanier et al., 2007; Mallia et al., 2008).....	12
2.5. Analit tipine bağlı olarak kullanılması önerilen fiber tipleri (Pala ve Yüceer, 2006; Anonim, 2017)	23
2.6. Gıdalarda uçucu bileşen analizinde SPME koşullarının optimizasyonunda yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı çalışmalar (Dadalı ve Elmacı, 2016)	28
3.1. Aroma bileşenlerinin ekstraksiyonu için bağımsız değişkenler ve seviyeleri	41
3.2. Box-Behnken dizayn ile oluşturulan deneme planı	42
3.3. Margarin üretim koşulları	45
3.4. Margarin üretiminde konsantrasyonu değişmeyen bileşenlerin kullanım oranları	46
3.5. Düşük yağlı margarinlerin duyuşal değerlendirmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Clegg et al., 1996).....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.6. Margarin ve tereyağlarının duysal değerdirmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Michicich et al., 1999).....	50
3.7. Tatlı krema tereyağlarının duysal değerdendirilmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Lozano et al., 2007).....	50
3.8. Tereyağı ve margarin ikamesi oleojellerin duysal değerdendirilmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Yılmaz and Öğütücü, 2015)	51
3.9. Tereyağlarının duysal değerdirmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Demirkol et al., 2016).....	51
3.10. Hidrofilik tereyağı aroması eklenen margarin duysal değerdendirilmesinde kullanılan terimler.....	52
3.11. Lipofilik tereyağı aroması eklenen margarin duysal değerdendirilmesinde kullanılan terimler.....	53
4.1. Margarin örneklerinde tespit edilen aroma bileşenleri	56
4.2. Deneme deseninde yer alan bağımsız değışkenlere karşılık elde edilen yanıtlar	67
4.3 Her bir yanıt üzerine lineer, kuadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu	70
4.4 Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler.....	71
4.5 Optimum nokta doğrulama sonuçları	81
4.6 Optimum noktada ortalama deneysel değerdelerin modelden tahminlenen değerdeler ile karşılaştırılması	82

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.7. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenler.....	84
4.8. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenler.....	85
4.9. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenlerin logPow ve suda çözünürlük değerleri	86
4.10. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenlerin logPow ve suda çözünürlük değerleri	87
4.11. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin uçucu bileşen alanları	93
4.12. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı.....	97
4.13. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin uçucu bileşen alanları	104
4.14. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı.....	112
4.15. Model margarin örneklerine ait sertlik değerleri	118
4.16. Model margarinlerin 20, 30 ve 35°C’de SFC sonuçları	122
4.17. Model margarin örneklerinin G' değerleri	126
4.18. Model margarin örneklerinin renk değerleri.....	142

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge

Sayfa

4.19	Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin koku özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala).....	146
4.20	Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala).....	147
4.21.	Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin doku özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala).....	148
4.22	Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin koku özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala).....	151
4.23	Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala).....	152
4.24.	Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin doku özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala).....	153

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
C.V.	Varyasyon Katsayısı
G"	Akışkanlık modülüsü
G'	Elastik modülüs
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
NaCl	Sodyum klorür
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
(NH ₄) ₂ SO ₄	Amonyum sülfat
Pa	Paskal
R ²	Regresyon Katsayısı
R ² _{adj}	Düzeltilmiş Regresyon Katsayısı
X ₁	Fiber tipi
X ₂	Ekstraksiyon sıcaklığı
X ₃	Ekstraksiyon süresi
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ANOVA	Tek yönlü varyans analizi
CAR/PDMS	Karboksen/Polidimetilsiloksan
CW/DVB	Karbovaks/Divinilbenzen
CW/TPR	Karbovaks/Kaplanmış reçine
DVB/CAR/PDMS	Divinilbenzen/Karboksen/Polidimetilsiloksan
eV	Elektronvolt
GC	Gaz kromatografisi
gf	Gram kuvvet
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
HS	Tepe Boşluğu
Hz	Hertz
LC	Sıvı kromatografisi
mEq	Miliekivalan
MS	Kütle spektrometresi
MÜMSAD	Margarin üreticileri ve mutfak ürünleri ve margarin sanayicileri derneği
O/W/O	Çok katlı emülsiyon

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PA	Poliakrilat
PCA	Temel bileşen analizi
PDMS	Polidimetilsiloksan
SFC	Katı yağ içeriği
pNMR	Pulsed Nükleer Manyetik Rezonans
ppb	Milyarda bir
PTFE	Politetrafloroetilen
SPME	Katı faz mikroekstraksiyon
UA	Uçucu bileşen alanı
US	Uçucu bileşen sayısı

1. GİRİŞ

Margarin pahalı ve hammadde temini nedeniyle üretimi kısıtlı olan tereyağına alternatif olarak geliştirilmiş ikame bir üründür. Dünya çapında margarin üretiminin ve tüketiminin sürekli artması margarini önemli bir gıda haline getirmektedir (Laia et al., 2000). Margarin ve tereyağı yağ içinde su emülsiyonu olan ürünlerdir. Margarin emülsiyonunda bulunan yağ ve su oranı üretildiği ülkeye ve kullanım amacına göre değişmektedir (Pothiraj et al., 2012). Margarine olan ilgilinin sürekli artması nedeniyle çeşitli sertlikte, kahvaltılık, hamurışı gibi kategorilerde, aroma maddesi eklenmiş margarinler üretilmektedir. Ülkemizde aroma maddesi eklenmiş margarinler genellikle tereyağı aroması eklenerek üretilmektedir. Margarin üretiminde kullanılan tereyağı aromaları margarinin su ya da yağ fazına eklenmek üzere hazırlanmaktadır. Hidrofilik yapıda olan tereyağı aromaları margarinin su fazına, lipofilik yapıda olan tereyağı aromaları ise margarinin yağ fazına eklenmektedir.

Bir gıdanın tüketici tarafından kabulü ürünün duyu özelliklerine özellikle lezzetine bağlıdır. Margarine eklenen tereyağı aroması da ürünün lezzetini ve tüketici memnuniyetini etkilemektedir. Margarinde kullanılan aroma maddesinin salınımı ürünün genel lezzet özelliklerini değiştirmektedir. Margarin gibi emülsiyon yapılarında uçucu bileşenlerin salınımı uçucu bileşenlerin yağ fazı, ara yüzey, su fazı ve tepe boşluğu (Head Space, HS) arasında partiyon ve kütle transferini içermektedir (Taylor, 1998). HS konsantrasyonundaki değişiklik ve salınım hızı toplam lezzet algısını üzerine etkili olmaktadır. Uçucu bileşenlerin emülsiyondan salınımı uçucu bileşenin fizikokimyasal özelliğiyle beraber emülsiyonun bileşimi ve özelliklerinden etkilenmektedir (Guichard 2002; van Ruth et al., 2002; Miettinen et al., 2002; Karaïskou et al., 2008). Margarin üretiminde kullanılan yağ oranı ve emülgatör oranının değişimi de uçucu bileşen salınımını etkilemektedir.

Uçucu bileşen analizlerinde yüksek vakumlu buhar distilasyonu, eş zamanlı destilasyon ekstraksiyon, buhar distilasyonu, tuzak ile tutma (purge and trap) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler zaman alıcı ve yüksek yatırım

maliyeti getiren yöntemlerdir (Mondello et al, 2005). Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) tekniği ise toksik organik çözenlerin kullanımını gerektirmeyen, yüksek sayıda uçucu bileşenlerin düşük teşhis limitinde tespitini sağlamaktadır. Bileşen ekstraksiyonu ve konsantrasyonu tek bir aşamada yapılmakta, örnek hazırlama aşaması çok az zaman gerektirmekte olup diğer yöntemlere göre daha ucuz bir tekniktir (Zhu and Chai 2005; Pinho et al., 2006; Rodrigues et al., 2008; Charry-Parra et al., 2011). Yöntemin yüksek hassasiyeti nedeniyle düşük örnek miktarıyla çalışılabilmekte ve kolon su ya da çözügene maruz kalmamaktadır (Lochow et al., 2005). SPME tekniğinde tepe boşluğunda bulunan bileşikler konsantre eden kaplanmış silika fiber kullanılmaktadır (Snow and Slack 2002; Saison et al., 2008). Örnekten uçucu ve yarı uçucu bileşiklerin ekstrakte edilmesi sağlanmaktadır. Analiz edilecek örnek çeşidine bağlı olarak farklı polaritelerde fiber tipleri kullanılmaktadır. SPME koşullarının optimizasyonunda fiber tipinin seçimi en önemli aşamayı oluşturmaktadır (Mondello et al, 2005). SPME ile yapılan optimal deneysel koşullar fiber kaplaması, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi, örnek hacmi, iyonik şiddet gibi ekstraksiyon koşullarına bağlıdır (Ribeiro et al., 2010; Ma et al., 2013; Bezerra et al., 2016). SPME tekniğiyle yapılan birçok çalışmada ekstraksiyon parametreleri ayrı ayrı incelenmekte olup, bu parametrelerin değerlendirildiği bütün koşulların ayrı ayrı denenmesi ve faktörler arasında interaksiyonu incelememesi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Yanıt Yüzey Yöntemi ile tüm parametrelerin ayrı ayrı ve interaksiyon etkileri incelenebilmekte, aynı zamanda deneme sayısı azaltılmakta, matematiksel model oluşturularak verilerin tahminlenmesi sağlanmaktadır (Rodriguez-Bencomo et al., 2012).

Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiş olup, ilk aşamada margarin üretiminde kullanılan tereyağı aromasının HS-SPME-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) tekniği ile ekstraksiyon koşulları Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. İkinci aşamada ise, hidrofilik ve lipofilik aroma maddeleri kullanılarak model margarin emülsiyonları üretilmiş, emülsiyonun yağ ve emülgatör oranına bağlı olarak hidrofilik ve lipofilik aroma maddelerinin salınımı ve lezzete etkisi belirlenmiştir. Çalışma sonucunda margarine eklenen tereyağı aromasının tespit edilen optimum HS-SPME-GC-MS koşulları literatürdeki açığı kapatmayı sağlamakta ve tereyağı, margarin uçucu bileşen

alışmalarına ışık tutmaktadır. Ayrıca bu çalışma sonucunda elde edilen verilerin margarin üreticilerinin kullanacağı aroma maddesinin margarinin yapısına bağlı olarak uçucu bileşen salınımını ve buna bağlı olarak lezzeti etkileyebileceği konusunda yol gösterici olacağı düşünölmektedir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Margarin Tarihçesi ve Sınıflandırılması

Pahalı ve üretimi kısıtlı olan tereyağına alternatif olarak geliştirilmiş olan margarin yağ içinde su emülsiyonu olan üründür. Başlangıçta hayvansal yağlar kullanılarak hazırlanan margarin günümüzde genellikle bitkisel yağlar kullanılarak hazırlanmaktadır (Hasenhuettl and Hartel, 2008; Laia et al., 2010).

Avrupa’da Sanayi Devrimiyle birlikte popülasyonun çiftçilikten sanayiye doğru kayması süt arzının azalması nedeniyle talebi karşılayamamasına ve tereyağı fiyatının artışına neden olmuştur. 1869 yılında III. Napolyon ordunun ihtiyacı için ve halkın da rahatlıkla satın alabileceği tereyağına benzer, ancak onun yerine geçebilecek ürünü bulmaları için bir yarışma düzenlemiştir. Bu yarışma sonucunda ödülü Mége Mouriés iç yağı ve süt karışımından hazırladığı tereyağı benzeri ürünle kazanmış ve patent almıştır. Bu karışımın karıştırılıp, soğutulması sonucunda oluşan iri kristalleri inciye benzeten Mége Mouriés Latince inci anlamına gelen margarita’dan esinlenerek ürüne “margarin” ismini vermiştir. Tereyağına göre oldukça ucuz bir ürün olan margarine olan ilgi giderek artmış ve hammadde sıkıntısı yaşanmaya başlamıştır (Gunstone and Padley,1997). Alman kimyager Wilhelm Normann tarafından hidrojenasyon tekniğinin keşfedilmesinden sonra sıvı bitkisel yağlara hidrojenasyon işlemi uygulanması ile margarin üretiminde hayvansal katı yağ yerine hidrojene bitkisel yağlar kullanılmaya başlanmıştır. İlk olarak 1909 yılında hidrojene pamuk yağı margarin üretiminde kullanılmaya başlamış, 1945 yılında tamamen bitkisel yağlardan margarin üretilmiştir. 1952 yılında ise Türkiye’de ilk kez margarin üretilmiştir.

Günümüzde, trans yağ asitlerinin kardiyovasküler risk taşıyabileceği gerekçesiyle yeni teknolojiler kullanılarak trans yağ içeriği çok düşürülmüş margarinler üretilmeye başlanmıştır. Bu margarinlerin üretimi için 1960'larda başlayan fraksiyon teknolojisi ile 1980'lerde keşfedilip 1995 sonrası geliştirilen interesterifikasyon teknolojisi kullanılmaktadır (MÜMSAD, 2010).

Margarin üretiminde yaşanan diğer gelişmeler yıllara göre aşağıda sıralanmıştır.

1947: yağda çözünen boyalar yerine karotenler margarinlerde renklendirici olarak kullanılmaya başlamıştır.

1950: Margarin ambalajında kullanılan alüminyum folyo iç kaplama parşömen ambalajdan daha iyi oksidasyona karşı koruma ve daha kaliteli görünüm sağlamıştır.

1952: Daha yumuşak yapıda ve soğukken sürülebilen margarin üretilmiştir.

1952: Yumuşak margarin tüp ambalaj içinde üretilmiş ancak talebin az olması üzerine geri çekilmiştir.

1956: Margarin daha düşük erime noktasına sahip yağlar kullanılarak üretilmiş ve süt yağı lezzetlendirmek amacıyla kullanılmıştır.

1957: Amerika Birleşik Devletinde kişi başı margarin tüketimi tereyağı tüketimini geçmiştir.

1958: Çoklu doymamış esansiyel yağ asidi olan linoleik asitçe zengin mısır yağı margarinlerde kullanılmıştır.

1962: İlk olarak masada servis edilebilir plastik kapta kase tipi margarin yüksek oranda çoklu doymamış/doymuş oranına sahip aspir yağından üretilmiştir.

1963: Sıvı margarin sıkıştırılabilen plastik ambalajda sunulmuştur.

1964: Margarinin içerdiği kalorinin yarısına sahip olan diyet margarin üretilmiştir.

1975: %60 yağ oranına sahip diyet ya da klasik margarin özelliği göstermeyen sürülebilir formda margarin (spread) üretilmiştir.

1981: %5 - 40 arasında tereyağı içeren margarin tereyağı karışımları birçok margarin ve tereyağı işleyicisi tarafından üretilmiştir. Tereyağı ile margarin arasında fiyatlandırılan bu ürün, margarinin gelişmiş özelliği ve daha iyi tereyağı lezzetini birlikte sağlamıştır.

1994: Margarinlerde deniz ürünlerinden elde edilen yağların kullanımına izin verilmiştir.

1998: Sterol/stanol esterleri içeren kolesterol azaltma etkisi olan margarinler üretilmiştir.

2006: Trans yağın etikette yazma zorunluluğu getirilmiştir (O'Brien, 2008).

2007 yılında ise Margarin Üreticileri ve Mutfak Ürünleri ve Margarin Sanayicileri Derneği (MÜMSAD) üyesi margarin üreticileri trans yağ içermeyen margarin üretmeye başlamış ve etiketlerine “Trans Yağ Yoktur” ifadesini eklemiştir.

Türk Gıda Kodeksi, Sürülebilir Yağlar/Margarin ve Yoğun Yağlar Tebliği’ne göre toplam yağ içeriğinin en fazla %3’ü oranında süt yağı içerebilen sürülebilir yağlar piyasaya sunulmuş ve toplam yağ oranlarına göre adlandırılmaktadır.

- Margarin: Ağırlıkça en az %80, en fazla %90 oranında yağ içeriğine sahip ürünü,
- Margarin - Dörtte üç yağlı: Ağırlıkça en az %60, en fazla %62 oranında yağ içeriğine sahip ürünü,
- Margarin - Yarım yağlı: Ağırlıkça en az %39, en fazla %41 oranında yağ içeriğine sahip ürünü,
- Margarin - “%....” yağlı: Ağırlıkça aşağıdaki oranlarda yağ içeriğine sahip ürünleri;
 - Yağ içeriği ağırlıkça en az %10 ve %39’dan az
 - Yağ içeriği ağırlıkça %41’den fazla ve %60’dan az
 - Yağ içeriği ağırlıkça %62’den fazla ve %80’den az olarak ifade edilmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Margarinin sınıflandırılması (TGKY, 2008)

Ürün adı	Yağ içeriği (Ağırlıkça, %)
Margarin	$\%80 \leq \text{Yağ} \leq \%90$
Dörtte üç yağlı margarin	$\%60 \leq \text{Yağ} \leq \%62$
Yarım yağlı margarin	$\%39 \leq \text{Yağ} \leq \%41$
Margarin - “%....” yağlı	$\%10 \leq \text{Yağ} < \%39$
	$\%41 < \text{Yağ} < \%60$
	$\%62 < \text{Yağ} < \%80$

Toplam yağ içeriğinin en az %10'u en fazla %80'i oranında süt yağı içeren sürülebilir yağlar piyasaya sunulmuş olup toplam yağ oranlarına göre adlandırılmaktadırlar.

- Süt yağlı margarin: Ağırlıkça en az %80, en fazla %90 oranında yağ içeriğine sahip olan ürünü,
- Süt yağlı margarin- Dörtte üç yağlı: Ağırlıkça en az %60, en fazla %62 oranında yağ içeriğine sahip olan ürünü
- Süt yağlı margarin- Yarım yağlı: Ağırlıkça en az %39, en fazla %41 oranında yağ içeriğine sahip olan ürünü,
- Süt yağlı margarin - “%....” yağlı: Ağırlıkça aşağıdaki oranlarda yağ içeriğine sahip ürünleri;
 - Yağ içeriği ağırlıkça en az %10 ve %39'dan az
 - Yağ içeriği ağırlıkça %41'den fazla ve %60'dan az
 - Yağ içeriği ağırlıkça %62'den fazla ve %80'den az olarak ifade edilmektedir (Çizelge 2.2).

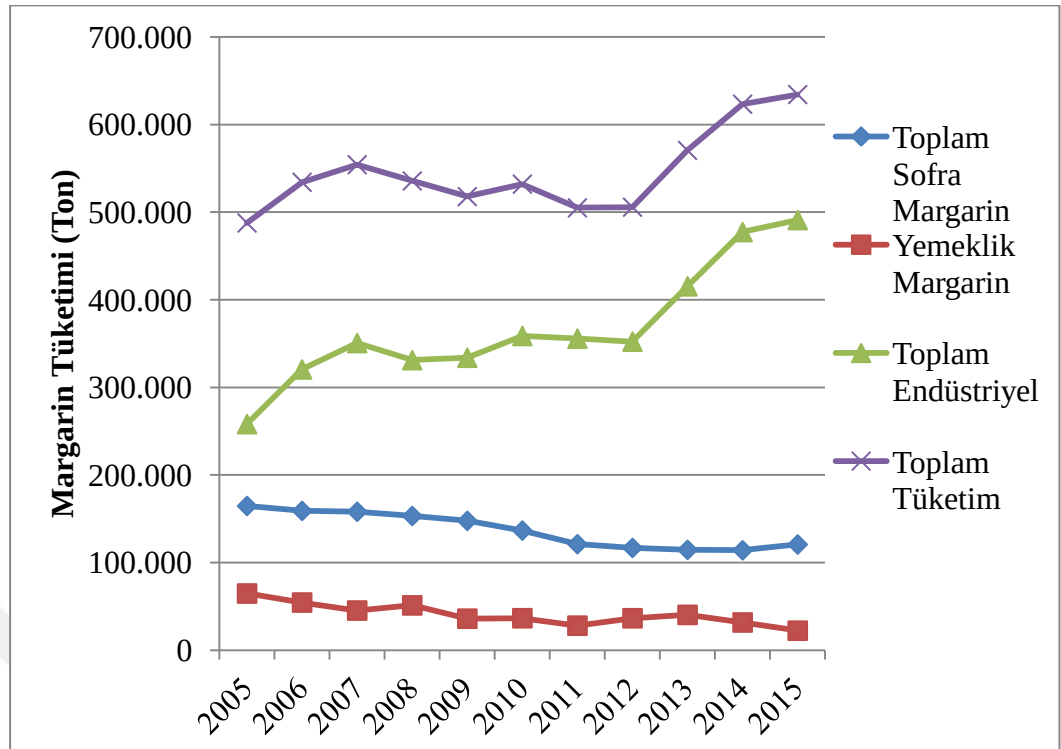
Çizelge 2.2. Süt yağlı margarinin sınıflandırılması (TGKY, 2008)

Ürün adı	Yağ içeriği (ağırlıkça, %)
Süt yağlı margarin	$\%80 \leq \text{Yağ} \leq \%90$
Süt yağlı margarin- Dörtte üç yağlı:	$\%60 \leq \text{Yağ} \leq \%62$
Süt yağlı margarin- Yarım yağlı:	$\%39 \leq \text{Yağ} \leq \%41$
Süt yağlı margarin - “%....” yağlı	$\%10 \leq \text{Yağ} < \%39$
	$\%41 < \text{Yağ} < \%60$
	$\%62 < \text{Yağ} < \%80$

Türkiye’de 2005-2015 yılları arasındaki MÜMSAD verilerine göre toplam sofrası tipi margarin ve yemeklik margarin tüketiminin giderek azaldığı ancak endüstriyel tipteki margarin tüketiminin ise arttığı görülmüştür (Çizelge 2.3). Sofra tipi margarinlerin tüketiminin sadece 2015 yılında 2014 yılına göre arttığı gözlemlenmiştir. Toplam margarin tüketiminin ise 2005 yılından 2015 yılına doğru gidildiğinde artmaktadır (Şekil 2.1).

Çizelge 2.3. Türkiye’de 2005-2015 yılları arasında margarin tüketimi (MÜMSAD, 2018)

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Paket	125.748	126.743	124.726	121.166	113.374	105.426	92.376	88.733	86.126	84.164	88.501
Kase	39.015	32.367	33.449	32.151	34.410	31.254	28.751	28.148	28.566	30.015	32.276
Toplam Sofra Margarin	164.763	159.110	158.175	153.317	147.784	136.680	121.127	116.881	114.692	114.179	120.777
Yemeklik Margarin	64.849	54.533	45.410	51.282	36.126	36.632	28.147	36.594	40.430	31.762	22.460
Toplam Endüstriyel	258.196	320.631	350.736	331.212	333.998	358.803	355.844	352.338	415.513	477.450	491.158
Toplam Tüketim	487.808	534.274	554.321	535.811	517.908	532.115	505.118	505.813	570.635	623.391	634.395



Şekil 2.1. Türkiye’de 2005-2015 yılları arasında margarin tüketimi (MÜMSAD, 2018)

2.2. Margarin Yapısı

Margarin yağ içinde su emülsiyonu olup sürekli fazı yağ oluşturmaktadır (Hasenhuettl and Hartel, 2008). Su damlacıkları (1-20 μm) yağ fazı içerisinde dispers durumdadır (Rousseau et al., 2003). Su fazı su, tuz, koruyuculardan oluşurken, yağ fazı sıvı ve katı yağ karışımı, emülgatör, antioksidan ve vitaminden oluşmaktadır (Sellami et al., 2012). Düşük yağ oranına sahip margarinlerde ise su fazında ayrıca katkıları kullanılmaktadır. Margarindeki yağ oranının azalması margarinin görünüşünü, lezzetini ve dokusunu etkilemektedir (Abdeldaiem et al., 2014). Düşük yağlı margarinlerde dört tip katkının kullanılması gerektiği belirtilmiştir. Bu katkıları; viskozite artırıcı, jelleştirici, faz ayırımı önleyici ve sinerjist etki gösterici ajanlardır. Söz konusu ajanların kullanımıyla emülsiyon kırılması önlenirken, ağızda daha iyi aroma salınımı sağlanmakta aynı zamanda sineresisin önüne geçilmektedir (Cheng et al., 2008). Tek bir biyopolimerin bu etkiyi göstermesi mümkün olmayıp genellikle proteinlerle beraber polisakkarit kombinasyonları kıvam artırıcı veya jelleştirici

olarak kullanılmaktadır (Chronakis and Kasapis, 1995; Stathopoulos et al., 2009). Biyopolimerler yeterli konsantrasyonda kullanıldığında çapraz bağlanıp su içinde karmaşık, birbirine bağlı ağ oluşturmaktadır (Chronakis and Kasapis, 1995). Protein yapıda jelatin, peynir altı suyu proteini, süt proteini; polisakkarit yapıda karragenan, aljinat, pektin gibi katkıları kullanılmaktadır (Evangelidou et al., 1997; Abdeldaiem et al., 2014).

2.3. Margarin Üretiminde Kullanılan Katkıları

Margarin üretiminde kullanılan katkıları emülgatörler, antioksidanlar, aroma maddeleri, antimikrobiyal maddeleri, renk maddeleri ve vitaminler olarak gruplandırılmaktadır.

2.3.1. Emülgatörler

Emülgatörler yüzey aktif bileşikler olup su ve yağ fazı arasındaki yüzey gerilimini azaltırlar. Kristalizasyon işlemi öncesinde sıvı emülsiyonda suyun dağılmasını sağlayarak stabil ve homojen yapı elde edilmesini sağlarlar. Margarinlerde en çok kullanılan emülgatör, yağ asidi mono ve digliseritleridir. Lesitin de margarin üretiminde emülgatör olarak kullanılmakta olup, kullanılan diğer emülgatörlerin etkinliğini artırmaktadır. Lesitin aynı zamanda sıçramayı önleyici etki göstermekte, kazein ve laktozun yanmasını engellemektedir (Sinha, 2007). Düşük yağlı margarinlerde lesitin kullanımı emülsiyon stabilitesini azaltıp, yağ sızmasına neden olabilmekte, bununla beraber ağızda emülsiyon kırılmasını yavaşlatmaktadır. Düşük yağlı margarinlerde lesitin kullanılması durumunda her formülasyon için kullanılacak lesitin seviyesi araştırılmalıdır (O'Brien, 2009). Yağ asitlerinin poligliserol esterleri, sitrik asit mono ve digliseritleri de margarin üretiminde emülgatör olarak kullanılmaktadır (Gunstone and Padley, 1997; Hasenhuettl and Hartel, 2008).

2.3.2. Antioksidanlar

Margarinlerin raf ömrünün artırılması, oksidasyonun yavaşlatılması ve önlenmesi amacıyla antioksidanlar kullanılmaktadır. Antioksidanlar hayvansal yağlarla hazırlanan formülasyonlarda kullanılmakta olup genellikle bitkisel formülasyonlarda kullanımına gerek duyulmamaktadır. Bitkisel yağlarda bulunan tokoferoller birçok margarin formülasyonu için gerekli oksidatif stabiliteyi sağlamaktadır. Gallatlar, bütıl hidroksitoluen, bütıl hidroksianisol antioksidan olarak kullanılmaktadır. Sitrik, tartarik, fosforik asitler ise antioksidan sinerjisti olarak kullanılmaktadır. Söz konusu maddeler, yağlardaki oksidatif tepkimeyi başlatan veya hızlandıran Cu, Fe gibi metalleri bağlayarak sinerjistik etki göstermektedirler (Kayahan 2002).

2.3.3. Aroma maddeleri

Margarin üretiminde tereyağı aroması kullanılmaktadır. Tereyağı aromaları karışım halinde olup yağ asitlerini, nonalakton ve undekalakton gibi laktonları, bütanoik asit, keton ve aldehitleri içermektedir. Tereyağ üretiminde meydana gelen diasetil birçok tereyağı aroması ana bileşeni durumundadır. Tereyağında bulunan aroma bileşenleri Çizelge 2.4'te özetlenmiştir. Margarinin ağızda erime hızıyla belirlenen ağız hissi lezzet algısını etkilemektedir. Ağız hissi yağın erime özellikleri, emülgatör, protein ve stabilizör seçimiyle değişen emülsiyon sıklığı ve üretim tekniğinden etkilenmektedir. İdeal olarak margarin ağızda erimeli, aroma maddeleri salınıp hoş giden yeme hissi yaratmalıdır. Hamurumsu, mumlu yapı lezzeti maskelemekte veya aroma bileşenlerinin hızlı salınımı bunaltıcı etki yaratmaktadır. Ayrıca margarinin su fazına eklenen antimikrobiyal etkisi olan tuz da margarine lezzet vermek amacıyla kullanılmaktadır (O'Brien, 2009).

Çizelge 2.4. Tereyağında bulunan aroma bileşenleri (Schieberle et al., 1993; Peterson and Reineccius, 2003a, Spanier et al., 2007; Mallia et al., 2008)

Bileşik	Duyusal tanım
Asitler	
Bütanoik asit	Tereyağımsı, tatlımsı, peynirimsi, ransit
Hegzanoik asit	Yakıcı, küflü, peynirimsi
3-Metil bütanoik asit	Peynirimsi
Aldehitler	
2-Metilbutanal	Çikolata, meyvemsi
3-Metilbutanal	Çikolata
Hegzanal	Yeşil, yağlı
Nonanal	Vaksımsı, yağlı, çiçeğimsi
(E)-2-Nonenal	Yeşil, don yağı, yağlı
(Z)-2-Nonenal	Yeşil, yağlı
(Z)-4-Heptenal	Yeşil, yağlı, krema, bisküvitimsi
(E,E)-2,4-Dekadienal	Yağlı
trans-4,5-Epoksi-(E)-2-dekenal	Metalik
Metional	Pişmiş patates
Ketonlar	
2,3-Bütandion	Tereyağımsı
2-Heptanon	Mavi peynir
1-Heksen-3-on	Sebzemsi, metalik
1-Okten-3-on	Mantarımsı
Laktonlar	
δ-Hegzalakton	Krema, çikolata, tatlı aromatik
δ-Oktalakton	Hindistan cevizimsi, şeftali
δ-Dekalakton	Hindistan cevizimsi, şeftali
γ-Dodekalakton	Şeftali
(Z)-6-Dodeken-γ-lakton	Şeftali
Sülfürlü bileşikler	

Çizelge 2.4. (devam) Tereyağında bulunan aroma bileşenleri (Schieberle et al., 1993
Peterson and Reineccius, 2003a, Spanier et al., 2007)

Dimetil sülfid	Mısırsımsı, taze balkağı
Dimetil trisülfir	Sarmısak, sülfürlü
Misel bileşikler	
3-Metil-1H-indol	Naftalin, fekal
2,5-Dimetil-4-hidroksi-3-[2H]-furanon	Tatlı karamel benzeri

2.3.4. Antimikrobiyal maddeler

Margarinlerde mikrobiyal gelişimin önlenmesi için sorbik asit, benzoik asit ve sodyum, kalsiyum tuzları antimikrobiyal olarak kullanılmaktadır. Benzoik asit bakteriyel gelişime daha iyi etki ederken, sorbik asit küf ve mayalara etki etmektedir. Lezzet amacıyla margarine eklenen tuz da antimikrobiyal etki göstermektedir (O'Brien, 2009).

2.3.5. Renk maddeleri ve vitaminler

Tereyağı benzeri rengin margarine verilebilmesi için yaygın olarak β -karoten renklendirici olarak kullanılmaktadır. Biksin ve laktoflavinler de renklendirici olarak kullanılabilmekte ancak tereyağı benzeri rengi en iyi veren β -karoten olduğu için tercih edilmektedir. Margarin yapısını zenginleştirmek amacıyla A, D ve E vitaminleri yağ fazına eklenmektedir (Kayahan, 2002; Sinha, 2007).

2.4. Margarin Üretimi

Yağ içinde su emülsiyonu olarak gerçekleşen margarin üretimi

- Su fazının hazırlanması
- Yağ fazının hazırlanması
- Emülsiyonun oluşturulması
- Soğutma ve kristalizasyon

- Temperlenme ve yoğrulması aşamalarından oluşmaktadır (Kayahan, 2002).

Margarin üretiminde su fazı, su ve suda çözünen bileşenlerden oluşmaktadır. Sodyum klörür (NaCl), süt, süttozu, peynir altı suyu proteini, asitliği düzenleyici, antimikrobiyal maddeler ve suda çözünen aroma maddeleri su fazında çözündürülmektedir. Yağ fazı hazırlanırken öncelikle margarin üretiminde kullanılacak son ürün özelliklerine bağlı olarak seçilen yağ karışımının erime sıcaklığının 5-10°C üzerine çıkartılarak sıvı forma geçmesi sağlanır. Sıvı forma geçen yağ fazına yağda çözünen bileşenler eklenmektedir. Yağda çözünen bileşenler emülgatörler, renk maddeleri, antioksidan ve yağda çözünen aroma maddelerinden oluşmaktadır. Emülsifikasyon prosesi öncesinde su ve yağ fazı ayrı ayrı hazırlanmaktadır (O'Brien, 2008).

Emülsiyon hazırlama aşamasında yüksek karıştırma altında yağ fazı içinde su fazının homojen şekilde dağılması sağlanmaktadır. Bu aşamada amaç homojen karışım elde etmenin yanı sıra stabil bir emülsiyon da elde etmektir. Yağ fazı içine su fazının eklenme hızı önemlidir. Su fazı çok hızlı olarak yağ fazına eklendiğinde damlacıklar birleşmekte ve emülsiyon kırılmaktadır.

Emülsiyon aşamasından çıkan ürün soğutmaya alınmaktadır. Emülsiyonun soğutulması ve kristalizasyonu margarinin dokusal özelliklerini önemli seviyede etkilemektedir. Kristalizasyon aşaması ile margarin kararlı bir emülsiyon oluşturmaktadır. Yağların kristalizasyonunda 3 temel form görülmektedir. Bu 3 form α , β^1 ve β olarak sıralanmaktadır. α en az, β^1 orta, β ise en yüksek dayanıklılığa sahip kristal formudur. Kristallerin birbirine dönüşümü α 'dan β^1 'a, β^1 'dan ise β 'a olarak gerçekleşmektedir. Oluşan dönüşüm geri dönüşümsüz olarak gerçekleşmektedir. Sadece yağın eritilmesiyle kristal yapı bozulabilmektedir. Margarin yapısındaki kristalin polimorfolojik özelliği margarinin dokusunu etkilemektedir. Margarin üretiminde öncelikle α formu oluşmakta ve hızlıca β^1 formuna dönüşmektedir. β^1 margarin üretiminde iyi plastisiteyi veren küçük iğne yapılı istenen kristal formudur. Bu formda kristal içeren margarin ekmeğe sürülebilme özelliğine sahiptir. Daha büyük yapıdaki β formu oluşması ise

margarinde kumluluğa sebep olmaktadır (Gunstone and Padley,1997; Hasenhuettl and Hartel, 2008).

Emülsiyonun temperlenmesi ve yoğrulması aşamasında daha dayanıklı ve sıkı bir yapı kazanması sağlanır. Margarinlerin dayanıklı kıvamı ve sürülebilir yapısının sağlanmasında mekanik işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Mekanik işlem sırasında oluşan kristallerin gruplandırılması, eriyen kristallerin tekrar kristal formuna geçmesi sağlanır. Margarin emülsiyonu soğutulup kristalize edilirken çok az miktarda sıvı formda gliserit ortamda kalır, fazla miktarda gliserit ise kristalleşip katı forma geçer. Ancak oluşan yapı margarinden beklenen plastisite özelliğini göstermez. Katı ve sıvı gliseritler arasında uygun oranı sağlamak için margarin olgunlaşma aşamasına tabi tutulur. Olgunlaşmada emülsiyon 10-15°C de tutulur. Düşük ve yüksek sıcaklıkta eriyen karışık kristal yapının bozulmasını önlemek için sıcaklık 20°C üstüne çıkmamalıdır. Margarinin soğutulması sırasında oluşan α kristalleri olgunlaşma aşamasında β^1 kristal yapısına dönüşürken istenen fiziksel özellikte margarin üretilir. Olgunlaşma aşamasında katı ve sıvı gliserit fazları arasındaki oranın 40:60 veya 35:65 olması sağlanır (Kayahan, 2002).

2.5. Uçucu Bileşen Salınımı

Uçucu lezzet bileşenleri burun içindeki olfaktori epitelindeki reseptörlere temas ettiğinde ya da ortonasal olarak direkt koklandığında, retronasal olarak çiğneme/yutma sırasında iletilmektedir (Mao et al., 2013). Uçucu bileşenlerin salınımı termodinamik ve kinetik iki ana faktör tarafından kontrol edilmektedir. Termodinamik faktör uçucu bileşenin uçuculuğu, kinetik faktör ise emülsiyondan havaya kütlenin geçişte gösterdiği dirençtir. Termodinamik faktör matriks içinde partisyonu, kinetik faktör ise uçucu bileşenlerin salınım hızını belirlemektedir (Roberts and Taylor, 2000).

Gıda emülsiyonlarında su fazı, yağ fazı ve emülsiyon ara yüzeyi istenen bazı yapısal ve uçucu bileşenlerin salınımını modifiye edecek şekilde dizayn edilmektedir (McClements and Li, 2010). Emülsiyondan uçucu bileşenin salınımı,

uçucu bileşenlerin yağ fazı, ara yüzey, su fazı ve tepe boşluğu arasında partiyon ve kütle transferini içermektir (Taylor, 1998). Tepeboşluğu konsantrasyonundaki değişiklik ve salınım hızı toplam lezzet algısını etkilemektedir. Uçucu bileşenlerin emülsiyondan salınımı uçucu bileşenin fizikokimyasal özelliğiyle beraber (Guichard 2002; van Ruth et al. 2002, Relkin et al. (2004), McClements, 2005) emülsiyonun bileşimi ve özelliklerinden etkilenmektedir (Miettinen et al., 2002; Karaïskou et al., 2008).

2.5.1. Yağ fazının uçucu bileşen salınımına etkisi

Emülsiyon sistemlerinden uçucu bileşen salınımında birçok lezzet bileşeninin lipofilik olması nedeniyle yağ en önemli role sahiptir. Yağlar uçucu bileşenler için prekürsör ve solvent olarak davranmakta ve uçucu bileşenlerin salınımını module etmektedir (Roberts and Taylor, 2000; Innocente et al., 2014).

Emülsiyonun yapısındaki yağ oranı (Guyot et al., 1996; Bayarri et al., 2006; Weel et al., 2004), yağın içindeki yağ asitlerinin karbon uzunluğu (Dickinson and Lorient, 1995; Rabe et al., 2003, Roberts et al., 2003), doymunluk seviyesi (Welsh and Williams, 1989; Roberts et al. 2003; Roudnitzky et al., 2003), katı ya da sıvı formda olması (Roberts et al., 2003) aroma salınımını etkilemektedir.

Yapılan çalışmalarda yağ oranının azalmasının lipofilik uçucu bileşenlerin salınımını ivmelendirdiği, dolayısıyla yağ oranı düşürülen emülsiyonlarda lipofilik uçucu bileşenlerin tepe boşluğu konsantrasyonunu arttığı tespit edilmiştir. Roberts et al. (2003) emülsiyonda kullanılan süt yağı oranının artışıyla lipofilik özellik gösteren uçucu bileşenlerin salınımının arttığını tespit etmiştir. Ancak hidrofilik uçucu bileşenler için aynı durum geçerli değildir. Yapılan *in vivo* ve statik tepeboşluğu çalışmalarında hidrofilik uçucu bileşenlerin lipofilik uçucu bileşenlerden farklı salınım davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Uçucu bileşen salınımında yağ oranının etkisinin çok baskın olması nedeniyle emülsiyon bileşiminde değişikliğin etkisini baskılamaktadır. Yapılan bir araştırmada protein ve laktozla lipofilik uçucu bileşenlerin bağlandığı tespit edilmiş, ancak ortama %1.3 yağ eklendiğinde bu etki gözlenmemiştir (Roberts, and Taylor, 2000).

Giroux et al. (2007) ayçiçek yağı oranının ve peynir altı suyu protein oranının uçucu bileşen salınımına etkisini araştırmıştır. Yağ içeriğinin %1'den %8'e artırılmasının, protein oranının %0.1'den %3.16'ya artırılmasından sekiz kat daha fazla uçucu bileşen salınımını azalttığını tespit etmişlerdir.

Emülsiyonda kullanılan yağların yağ asidi karbon uzunluğu yağın polaritesini etkilemektedir. Birçoğu lipofilik olan uçucu lezzet bileşenleri yağ asidinin karbon uzunluğu arttıkça daha yüksek bağlanma ilgisi göstermektedir (Dickinson and Lorient, 1995). Roberts et al. (2003) yağ tipinin süt yağından (C16, C18) orta zincirli trigliserite dönüştürüldüğünde (C6, C8) uçucu bileşen salınımında değişiklik yaratmadığını saptamıştır. Ancak Rabe et al. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada C14 ya da C16 karbon sayılı yağ asitlerini içeren yağlardan oluşan emülsiyondaki lipofilik aroma bileşenlerinin salınımının C9 karbon sayılı yağ asitlerini içeren emülsiyonlardan daha fazla olduğunu tespit etmiştir. Bu durum karbon sayısı uzunluğunun tek başına uçucu bileşenlerin yağa afinitesini açıklamak için yeterli olmadığını açıklamıştır.

Uçucu bileşen salınımına etki eden diğer bir faktör ise yağın doygunluğudur. Yapılan bir çalışmada zeytinyağ/su partiyon katsayısının zeytinyağında ayçiçek yağından daha düşük olduğu belirlenmiştir (Welsh and Williams, 1989). Roberts et al. (2003) farklı yağların uçucu bileşen salınımına etkisini araştırmıştır. Yağ olarak stearin ve olein kullanılmış ve stearin kullanıldığında aroma salınımının oleine göre daha az ve yavaş olduğu tespit edilmiştir. Tespit edilen bu bulguların aksine Roudnitzky et al. (2003), etil hegzanoatın farklı oranlarda oleik, linoleik, linonelik asit içeren bitkisel yağlarda salınımı araştırmış ve doymamışlık derecesi arttıkça salınımın azaldığını belirlemiştir.

Yağın katı ya da sıvı formda olması da uçucu bileşen salınımına etki etmektedir. Uçucu bileşenlerin sıvı yağda dağılıma uğradığı, katı yağın ise migrasyonu önlediği belirtilmiştir. Roberts et al. (2003) 10°C ve 25°C'de palm yağı, hindistan cevizi yağı, süt yağı ve orta zincirli trigliserit kullanılarak katı yağ miktarının uçucu bileşen salınımına etkisini araştırmıştır. Katı yağ miktarı en yüksek olan palm yağı ile hazırlanan emülsiyonun uçucu bileşen salınımının en

düşük olduğu tespit edilmiştir. Katı formdaki yağın uçucu bileşeni tuttuğu ve salınımını engellediği bulgulanmıştır. Ancak 50°C’de palm yağı içeren örnekte katı yağ kalmadığında uçucu bileşen salınımında fark olmadığı belirlenmiştir.

2.5.2. Emülgatörlerin uçucu bileşen salınımına etkisi

Proteinler emülgatör olarak kullanıldığında uçucu bileşenlerle arasında interaksyon oluşmaktadır. Proteinlerin ara yüzeyde adsorbe olması aromayı maskelemekte ya da uçucu bileşenlerin proteinlerin bağlanma bölgelerine girişini desteklemektedir. Bu durumda bileşiğin uçuculuğu ve salınımı azalmaktadır (Dickinson and Lorient, 1995; Rogacheva et al., 1999). Charles et al. (2000a), salata sosu emülsiyonunda kullanılan protein bazlı emülgatör oranının artışıyla hidrofobik uçucu bileşenlerin salınımının azaldığını tespit etmiştir.

Vauthey et al. (2000) emülsiyonlarda monogliserit kullanımının hem hidrofilik hem de lipofilik uçucu bileşenlerin salınımını arttırdığını tespit etmiştir. Ancak Landy et al. (2007) yaptığı çalışmada lipofilik uçucu bileşenlerin monogliserit kullanımıyla daha fazla tutulduğunu belirlemiştir. Phan et al. (2008), sodyum kazeinat kullanarak oluşturduğu emülsiyona %0.25 oranında monogliserit eklediğinde lipofilik ve amfifilik uçucu bileşenlerin salınımlarının azaldığını saptamıştır. Monogliseritlerin aroma salınımını azaltmasıyla ilgili birçok mekanizma öne sürülmüştür. Monogliseritlerin hidrofilik ve lipofilik kısım içermeleri nedeniyle hem hidrofilik hem lipofilik uçucu bileşenlerle interaksiyona girerek moleküllerin hem yağ hem de su fazındaki bileşenlere olan afinitesi etkilenmektedir. Bunun sonucunda uçucu bileşenin yağ, su ve tepe boşluğuna olan salınım davranışları etkilenmektedir. Ayrıca monogliseritler ara yüzeyde adsorbe olup, ara yüzeyin bariyer özelliğini güçlendirerek tepe boşluğuna salınımı zorlaştırmaktadır (Calligaris et al., 2010). Diğer bir görüş ise monogliseritin emülsiyon viskozitesini artırmasına bağlı olarak Stokes–Einstein yasasına göre difüzyonlarını azaltmaktadır (Karaïskou et al., 2008). Monogliseritlerin su fazından daha çok yağ fazında yer alması nedeniyle lipofilik bileşenlerin salınımına daha çok etkisi olduğu belirtilmiştir (Mao et al., 2013).

Li et al. (2016) farklı emülgatörlerin ve kullanım oranlarının uçucu bileşen salınımına etkisini araştırmıştır. Emülgatör olarak Tween 80, lesitin ve sukroz yağ asidi %0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 oranlarında kullanılmıştır. Çalışmada Tween 80 oranının artışıyla uçucu bileşen salınımının arttığı, emülgatör olarak lesitin kullanıldığında salınımın %0.2 oranında arttığı ancak %0.5 oranında ise salınımın azaldığı gözlenmiştir. Sukroz yağ asidinin %0.1, 0.4 ve 0.5 oranında kullanılmasının aroma salınımında fark yaratmadığı ancak %0.2 ve 0.3 konsantrasyonlarında kullanıldığında uçucu bileşen salınımının diğer konsantrasyonlara göre daha az olduğu belirlenmiştir.

2.5.3. Kıvam artırıcıların uçucu bileşen salınımına etkisi

Emülsiyonlarda stabiliteyi sağlamak viskoziteyi artırmak ve dolayısıyla dokusal özellikleri iyileştirmek amacıyla bazı kıvam artırıcılardan faydalanılmaktadır. Kıvam artırıcıların oluşturduğu jel ağı uçucu bileşenleri içinde tutup salınımını engellemektedir. Pektinin hidrofobik kısmı ile uçucu bileşiğin alkil grubu van der Waals bağları ile interaksyona girmektedir. Pektinin karboksil grubundaki disasosiyeye olmamış hidrojen atomları ile uçucu bileşiğin paylaşılmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağıyla interaksyon oluşmaktadır (Braudo et al., 2000). Hidroksipropil metilselüloz alil disülfiti bağlayarak uçucu bileşen salınımını azaltmaktadır (Ferry et al., 2006).

Kıvam artırıcı ajanlar emülsiyonun dokusal özelliklerini de etkileyerek uçucu bileşen salınımını etkilemektedir. Lezzet algısı birçok uçucu bileşen için kıvam artışıyla beraber baskılanmaktadır. Stokes-Einstein eşitliğine göre de uçucu bileşen difüzyonu viskozite artışıyla beraber azalmaktadır. Pektin ve guar gam içeren emülsiyon sistemlerinin aroma salınımını yavaşlattığı tespit edilmiştir (Karaïskou et al., 2008). Uçucu bileşiklerden lipofilik olanların salınımının daha fazla etkilendiği ve jelleştirici ajanlarının etkilerinin salınımına etkisinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Aroma salınımına pektin ve nişastanın jelatinden daha düşük etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Boland et al., 2004).

2.5.4. Diğer emülsiyon özellikleri

Uçucu bileşen salınımına etki eden diğer bir faktör ise tuzdur. Tuzlama etkisi (salting out) adı verilen ortama tuz ilavesi lezzet algısını artırmaktadır. Ortama tuz eklendiğinde hidrofilik uçucu bileşenlerin sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Lipofilik bileşenler için ise ortama tuz ilavesi su fazındaki konsantrasyonun düşmesine ve lipofilik bileşenlerin yağ fazına ve gaz fazına hareket etmelerine neden olmaktadır. Bu mekanizmayla tuz ilavesi uçucu bileşenlerin salınımını artırmaktadır (Benjamin et al., 2012).

Emülsiyon damlacık çapının da uçucu bileşen salınımına etki ettiği tespit edilmiş ancak yapılan çalışmalarda kesin bir fikir birliğine varılmamıştır. Bu konuyla ilgili olarak ilk görüş damlacık çapı küçük olan emülsiyonların daha geniş ara yüzeye sahip olması ve merkezden ara yüzeye olan mesafe kısalması nedeniyle ulaşması kolaylaşmakta, salınımı artmaktadır. (Linforth et al., 2002; McClements 2005). Ancak bazı çalışmalarda da damlacık çapının küçülmesinin daha geniş ara yüzeyde daha fazla emülgatör absorbe olmasını sağladığı belirtilmiştir. Ara yüzeyde daha fazla emülgatörün absorbe olmasının da aroma salınımını yavaşlattığı tespit edilmiştir (Charles et al., 2000b; van Ruth et al., 2002).

2.6. Uçucu Bileşen Analizinde SPME Tekniğinin Kullanılması

SPME tekniği analiz edilecek matrikste bulunan bileşenleri silika üzerine ince polimerik sabit fazla kaplanmış fibere ekstrakte eden basit, hızlı ve duyarlı örnek hazırlama yöntemidir (Frazey et al., 1998). İlk olarak Pawliszyn tarafından 1990 yılında geliştirilmiş olan SPME tekniği 1993 yılında ise ticari olarak üretilmeye başlanmıştır (Arthur and Pawliszyn, 1990; Alver et al., 2012). SPME tekniğinde kullanılan enjektör dolgu materyali ile kaplı fiber ve fiber üzerinde polar ya da apolar karakterde ince fiber kaplamasından meydana gelmektedir (Zhang and Pawliszyn 1993). Film tabakası örnek matriksindeki bileşikler adsorpsiyon ya da absorpsiyon yoluyla konsantre etmektedir (Kataoka et al., 2000).

Bu teknikte, ekstraksiyon işlemi ürünün tepe boşluğuna ya da içine daldırılarak gerçekleştirilmektedir. HS ekstraksiyon tekniğinde örneğin buhar fazı fiber ile etkileşim halinde olup fiber örnek ile temas halinde değildir. Buhar fazındaki bileşenler difüzyon yolu ile fibere ulaşmaktadır. Doğrudan ürün içine daldırılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonda ise fiber örnek ile temas ederek ekstraksiyon sağlanmaktadır (Pawliszyn, 1995; Kataoka et al., 2000; Mester and Sturgeon, 2005). SPME genellikle GC, GC-MS, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) veya sıvı kromatografisi (LC)-MS ile birlikte kullanılmaktadır (Kataoka et al., 2000). SPME tekniğinde vial içerisine yerleştirilen örneğin uçucu bileşenleri tepe boşluğunda denge haline getirilir. Ardından SPME enjektörü septum delinerek vial içine yerleştirilir. SPME fiberi enjektörden çıkarılır ve fiber vial içinde tutularak bileşenlerin fibere adsorbe veya absorbe olması sağlanır. Ekstraksiyon tamamlanınca fiber enjektör içine alınıp vialden çıkartılır. Desorpsiyon işlemi için enjektör GC enjeksiyon bölümüne yerleştirilir. Fiber enjektörden çıkartılıp adsorbe veya absorbe olmuş bileşenin desorpsiyonu sağlanır. Fiber enjektör içine alınıp enjektör GC'den çıkartılır.

Uygulanışı hızlı ve pratik bir yöntem olan SPME geliştirildiğinden günümüze kadar gıda, çevre, biyoloji gibi alanlarda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Junting et al., 1998; Picó et al. 2007; Olariu et al. 2010). Gıdalarda da uçucu bileşen analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.7. SPME Koşullarına Etki Eden Faktörler

SPME koşullarına etki eden faktörler ekstraksiyon koşulları ve süresi, fiber tipi ve kalınlığı, karıştırma, tuz eklınmesi ve pH ayarlanması, örnek hacmi başlıkları altında incelenmektedir.

2.7.1. Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi

HS-SPME tekniği fiber kaplaması, tepe boşluğu ve örnek olmak üzere üç faz arasındaki analitin dengesine bağlıdır (Zhang et al., 2009). Tepe boşluğunda

bulunan bileşenlerin analizi, vial içerisindeki örneğin uçucu bileşenlerinin buhar basıncına bağlı olmakla birlikte uçucu bileşenlerin buhar basıncını ve dengesini etkileyen iki önemli faktör ekstraksiyon sıcaklığı ve süresidir (Ho et al., 2006). SPME tekniğinde ekstraksiyon sıcaklığının artışı, uçucu bileşenleri bulundukları matrikse bağlayan enerji bariyerlerini yenmelerini sağlamakta aynı zamanda kütle transferi prosesi için buhar basıncını artırmaktadır (Alexandrou et al., 1992; Ho et al., 2006). Bu durum uçucu bileşiklerin tepe boşluğuna doğru salınmasını kolaylaştırmaktadır (Zhang and Pawliszyn, 1993). Ekstraksiyon süresinin artışı analiz edilen uçucu bileşiğin fibere daha fazla bölgeden tutunması için destek olmaktadır. Ancak çok uzatılmış ekstraksiyon süresi, ekstraksiyonun etkinliğini etkilememekte veya bazı durumlarda desorpsiyona neden olabilmektedir (Balasubramanian and Panigrahi, 2011). Ekstraksiyon süresi, yüksek kaynama noktasına sahip bileşiklerin ekstraksiyonuna etki ederken, düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerde daha düşük etkiye sahiptir. Ekstraksiyon süresinin artması yüksek kaynama noktasına sahip bileşiklerin ekstraksiyonunun etkinliğini iyileştirip tespit edilen pik alanını artırmaktadır. Ancak süredeki artış düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerde aynı etkiyi göstermemektedir (Ho et al., 2006). Ekstraksiyon koşullarından sıcaklık ve süre yakından ilişkili olup, sıcaklıktaki artışla daha kısa sürede ekstraksiyon gerçekleşmesi sağlanırken bu durum analiz süresini hızlandırmaktadır. Düşük kaynama noktasına sahip bileşikler düşük ekstraksiyon sıcaklığı ve kısa ekstraksiyon süresinde ekstrakte edilebilirken, yüksek kaynama noktasına sahip uçucu bileşikler yüksek ekstraksiyon sıcaklığı ve uzun ekstraksiyon süresinde daha iyi ekstrakte edilebilmektedir (Mestres et al., 2000). Ekstraksiyonda sıcaklık artışı uçucu bileşiğin matriksten salınımını kolaylaştırmaktadır. Uçucu bileşenin içinde bulunduğu matriks ile üzerindeki tepeboşluğu konsantrasyonlarının birbirine oranı olarak tanımlanan partiyon katsayısı ekstraksiyon sıcaklığının artışıyla birlikte azalmakta ve bileşenin fiber tarafından adsorpsiyonu azalmaktadır. Buna bağlı olarak dengedeysen daha düşük miktarda uçucu bileşen ekstrakte edilmektedir (Zhang and Pawliszyn, 1993). Bu duruma ek olarak ekstraksiyon sıcaklığının artışı ekstraksiyon hızını artırmakta, partiyon katsayısının azalmasıyla sonuçlanmakta ve ekstraksiyon prosesinin duyarlılığının azalmasına neden olmaktadır (King et al., 2003). Optimizasyonla ekstraksiyon hızı ve duyarlılığı arasında iyi bir denge kurulmalıdır. Ekstraksiyonun yeterli duyarlılıkta ve kısa

ekstraksiyon süresinde gerçekleşmesi için ekstraksiyon sıcaklık ve süresinin optimize edilmesi önemlidir (Pawliszyn, 2000).

2.7.2. Fiber tipi ve kalınlığı

SPME tekniğinde analiz edilecek bileşiklerin ekstraksiyonunun etkin şekilde yapılması için fiber seçimi önemli bir aşamadır. Ticari olarak farklı kaplamalara sahip birçok fiber mevcuttur. Bu fiberler arasından analiz edilecek bileşiğin polaritesine uygun fiber tipinin seçilmesi gerekmektedir. Analiz edilecek bileşiklerin polaritesi ve molekül ağırlığına bağlı olarak kullanımı tavsiye edilen fiber tipi Çizelge 2.5’te verilmiştir. Apolar yapıdaki bileşikler apolar tipteki fiber, polar bileşikler ise polar fiber kaplamasıyla daha iyi ekstrakte edilmektedir. Fiberlerin polariteleri düşükten yükseğe doğru sırasıyla Karbovaks/Kaplanmış reçine (CW/TPR), Karbovaks/Divinilbenzen (CW/DVB), Polidimetilsiloksan/Divinilbenzen (PDMS/DVB), Poliakrilat (PA), Divinilbenzen/Karboksen/Polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS), Karboksen/Polidimetilsiloksan (CAR/PDMS), Polidimetilsiloksan (PDMS) olarak sınıflandırılmıştır (Kataoka et al., 2000).

Çizelge 2.5. Analit tipine bağlı olarak kullanılması önerilen fiber tipleri (Pala ve Yüceer, 2006; Anonim, 2017)

Analit tipi	Fiber tipi
Gazlar ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler (MA 3-225)	75 µm/85 µm CAR/PDMS
Uçucular (MA 60-275)	100 µm PDMS
Uçucular, aminler ve nitro-aromatik bileşikler (MA 50-300)	65 µm PDMS/DVB
Polar yarı uçucular (MA 80-300)	85 µm PA
Polar olmayan yüksek molekül ağırlıklı bileşikler (MA 125-600)	7 µm PDMS
Polar olmayan yarı uçucular (MA 80-500)	30 µm PDMS
Alkoller ve polar bileşikler (MA 40-275)	60 µm CW
Aroma bileşikleri: uçucular ve yarı uçucular C3-C20 (MA 40-275)	50/30 µm DVB/CAR/PDMS

İz bileşen analizleri	50/30 μm DVB/CAR/PDMS (2 cm)
Aminler ve polar bileşikler	60 μm PDMS/DVB

Fiber kalınlığı da ekstraksiyonu etkilemekte olup kalın fiber kaplaması uçucu bileşikleri tutmakta ve kayıp olmadan GC enjeksiyon ünitesine transferi sağlamaktadır. İnce fiber kaplaması, hızlı difüzyonu ve yüksek kaynama noktasına sahip bileşiklerin termal desorpsiyon esnasında salınımını sağlamaktadır. Kalın fiber kaplaması ise kaynama noktası yüksek bileşikler etkin şekilde örnek matriksinden alırken, desorpsiyon süresinin uzamasına neden olmaktadır (Anonim, 1999).

2.7.3. Karıştırma

Örneğin karıştırılması özellikle yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerin ekstraksiyonunu hızlandırmakta ve ekstraksiyon süresini kısaltmaktadır. Ancak değişken olarak uygulanan karıştırma işlemi hiç karıştırma uygulanmadan yapılan ekstraksiyona göre ekstraksiyon duyarlılığını azaltmaktadır (Anonim, 1999; Prosen and Zupancic-Karlj, 1999). Artan karıştırma hızıyla örnek matriksinde bulunan bileşiklerin fibere transferi hızlanmakta ve dengeye geliş süresi kısılmasına rağmen, çok yüksek hızda uygulanan karıştırma da dengeye geliş süresini etkileyerek ölçüm hassasiyetinin azalmasına neden olmaktadır (Kataoka et al., 2000).

2.7.4. Tuz eklenmesi ve pH ayarlanması

Örneğe tuz eklenmesi özellikle polar bileşiklerin, uçucuların çözünürlüğünü azaltmakta ve ekstraksiyon verimini artırmaktadır (Anonim, 1999). NaCl, sodyum bikarbonat (NaHCO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3) ve amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) bu amaçla kullanılmaktadır (Kataoka et al., 2000). %25-30 oranında örneğe eklenen NaCl örneğin pH değerini değiştirmekte, iyonik gücü artırmakta ve bazı bileşenlerin çözünürlüğünü azaltmaktadır. Tuz eklenen bileşiğin suda

çözünürlüğünün azalmasıyla birlikte tepe boşluğuna geçen bileşik miktarı artmakta ve fiber tarafından daha fazla ekstrakte edilmektedir (Prosen and Zupancic-Karlj, 1999; Zhang et al., 1994; Ayhan ve Döş, 2004). İz bileşen analizlerinde tuz gerekliken, partiyon katsayısı yüksek olan bileşenlerde ekstraksiyonu artırmak için tuza gerek yoktur. pH'nın değiştirilmesi bazı bileşenlerin çözünürlüğünü azaltmaktadır. Asidik ve bazik bileşikler daha etkin olarak sırayla asidik ve bazik pH değerlerinde daha iyi ekstrakte edilmektedir. Tuz ilavesi ve pH ayarlamasının birlikte yapılması bileşiklerin tepe boşluğundan ekstraksiyon verimini artırmaktadır (Anonim, 1999).

2.7.5. Örnek hacmi

Uçucu bileşen konsantrasyonu 50 ppb veya daha düşük olduğunda denge konsantrasyona bağlı olduğu için örnek hacmindeki değişim ekstraksiyonu etkilememektedir. Ancak daha yüksek konsantrasyonlarda örnek hacmindeki değişim önemlidir. Yüksek konsantrasyonda ve 5 ml üzerindeki örnek hacminde ekstraksiyon etkinliği düşmektedir. Eğer örnekteki analitin konsantrasyonu bilinmiyorsa örnek hacmi 1-5 ml arasında tutulmalı ve tüm analizlerde sabit hacimle çalışılmalıdır (Anonim, 1999).

2.8. Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi 1951 yılında Box ve Wilson tarafından denemelerin optimum koşullara ulaşması amacıyla geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Box and Draper (2007) yanıt yüzey yöntemini empirik model geliştirilmesi ve bu modelin değerlendirilmesi için kullanılan istatistiksel teknikler topluluğu olarak tanımlamıştır. Myers ve Montgomery (1995) ise yanıt yüzey yöntemini proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin beraber kullanıldığı bir yöntem olarak ifade etmiştir. Deneme setlerinden türetilen modellerin kullanıldığı yanıt yüzey yöntemi gıda bilimi ve teknolojisi alanında yaygın olarak kullanılan bir optimizasyon tekniğidir (Koç ve Kaymak-Ertekin 2010). Yanıt yüzey yöntemi eleme denemeleri, bölge araştırması ve optimizasyon olmak üzere 3 aşamadan meydana gelmektedir.

Eleme denemeleri yapılarak yanıtlar üstünde etkili olan faktörlerin istatistiksel olarak önemli olanları seçilmektedir. Faktör sayısının azaltılması ile yapılacak deneme sayısı azalmaktadır. Deneme sayısının azalması maliyeti düşürmekte ve denemeler için harcanacak zamanı azaltmaktadır. İkinci aşama olan bölge araştırmasında eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin yanıt oluşturdıkları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Optimum noktaya yaklaştıkça yanıt yüzeydeki eğrilik daha belirginleşmektedir. Üçüncü aşama ise optimum noktaya yaklaşıldığında başlamaktadır. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta çevresinde genellikle ikinci dereceden polinomial modelle tahminlenen önemli bir eğrilik göstermektedir. Elde edilen model optimum noktanın araştırılmasında kullanılmaktadır (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010; Eren, 2011). Yanıt yüzey yönteminin sağladığı birçok avantaj bulunmaktadır. Daha az deneme yapılarak daha fazla bilgiye ulaşılmaktadır. Bağımsız değişkenlerin etkileri birlikte araştırılmaktadır. Bağımlı değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişki matematiksel modelle tanımlanmaktadır (Myers and Montgomery, 1995). İlk olarak kimya endüstrisinde uygulanan yanıt yüzey yöntemi sonradan fiziksel bilimler ve mühendislik, sosyal bilimler ve gıda endüstrisini de içeren farklı alanlarda da uygulanmıştır (Eren, 2011). Söz konusu yöntemin gıdada uygulandığı alanlardan biri de SPME tekniği kullanılarak yapılan uçucu bileşen analizinde ekstraksiyon koşullarının optimize edilmesidir.

2.8.1. Gıdalarda uçucu bileşen analizinde yanıt yüzey yönteminin kullanılması

Gıdalarda uçucu bileşen analizlerinde SPME tekniği birçok üründe kullanılmaktadır. Uçucu bileşenlerin SPME ile ekstraksiyonunu etkileyen fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi, örnek hacmi gibi parametreler bulunmaktadır. Uçucu bileşen analizinin doğru olarak yapılabilmesi için ekstraksiyon basamağının doğru uygulanması gerekmektedir. Bu nedenle SPME koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir. Optimizasyonda yanıt yüzey yöntemi kullanılarak deneme sayısı azaltılıp, değişkenlerin interaksiyon etkileri incelenerek optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmektedir. Yapılan literatür

taramasında uçucu bileşen analizinde üzüm, bira, şarap, kahve ve et gibi çeşitli gıdalarda optimum ekstraksiyon koşullarının belirlenmesinde yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı görülmüştür (Çizelge 2.6).



Çizelge 2.6. Gıdalarda uçucu bileşen analizinde SPME koşullarının optimizasyonunda yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı çalışmalar (Dadalı ve Elmacı, 2016)

Gıda	Tasarım	Bağımlı değişken	Bağımsız değişken	Kaynak
Evodia cinsi meyve	Merkezi bileşik tasarım	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı	Pellati et al., 2005
Yaz trüf mantarı (Tuber aestivum)	Merkez tümleşik tasarım	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı	Dı'az et al., 2009
Arabika kahve	Merkezi tümleşik sınırlı tasarım	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı	Ribeiro et al., 2010
Acı biber (Capsicum frutescens)	Merkez tümleşik tasarım	Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı	Junior et al., 2011
Salam	Merkezi bileşik tasarım	Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı	Wagner and Franco, 2012
Şarap	Merkezi bileşik tasarım	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi NaCl miktarı	Bileşen alanı	Barros et al., 2012
Bira	Merkezi bileşik tasarım	Örnek hacmi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı	Rodriguez-Bencomo et al., 2012

Çizelge 2.6. (devam) Gıdalarda uçucu bileşen analizinde SPME koşullarının optimizasyonunda yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı çalışmalar (Dadalı ve Elmacı, 2016)

Gıda	Tasarım	Bağımlı değişken	Bağımsız değişken	Kaynak
Bira	Merkezi bileşik tasarım	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi O (2,3,4,5,6-pentafluorobenzil) hidroksilamin hidroklorür Miktarı	Bileşen alanı	Moreira et al., 2013
Pişmiş dana eti	Merkezi tümleşik sınırlı tasarım	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı	Ma et al., 2013
Şarap	Merkezi bileşik tasarım	Ekstraksiyon süresi pH değeri NaCl miktarı	Bileşen alanı	Burin et al., 2013
Bira	D-Optimal	Fiber tipi Örnek hacmi Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi Karıştırma	Bileşen alanı	Leça et al., 2015
Böğürtlen	Box-Behnken	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı ve furan türevi miktarı	D'Agostino et al., 2015

Çizelge 2.6. (devam) Gıdalarda uçucu bileşen analizinde SPME koşullarının optimizasyonunda yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı çalışmalar (Dadalı ve Elmacı, 2016)

Gıda	Tasarım	Bağımlı değişken	Bağımsız değişken	Kaynak
Şarap	Merkez tümleşik tasarım	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı Izoamil asetat alanı Bileşen sayısı	Arcanjo et al., 2015
Şarap ve üzüm	Box-Behnken	Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	İyonik şiddet	Sadoughi et al., 2015
Peynir	Merkez tümleşik tasarım	Dengeye geliş süresi Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen sayısı	Bezerra et al., 2016
Surinam kirazı (Eugenia uniflora L.) yaprağı	Merkezi bileşik tasarım	Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi	Bileşen alanı	Mesquita et al., 2017
Şeker kamışı likörü	Merkezi bileşik tasarım	Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi Desorpsiyon süresi	Bileşen alanı	Zacaroni et al., 2017
Beyaz peynir	Merkezi tümleşik tasarım	Ekstraksiyon sıcaklığı Ekstraksiyon süresi Karıştırma hızı	Bileşen alanı	Salum et al., 2017

2.9. Margarinle İlgili Yapılan Diğer Çalışmalar

Laia et al. (2000), ürettikleri deneysel margarin ile ticari olarak satılan margarinin bazı fiziksel ve dokusal özelliklerini 20°C ve 30°C'de depolayarak kıyaslamıştır. 20°C'de 12 hafta depolanan deneysel margarinin peroksit değerinin 1.38 mEq O₂/kg'dan 1.40 mEq O₂/kg'a, ticari margarinin peroksit değerinin ise 1.28 mEq O₂/kg'dan 1.40 mEq O₂/kg'a çıktığı, 30°C'de 12 hafta depolanan deneysel margarinlerin peroksit değerinin ise 1.70 mEq O₂/kg'dan 1.74'e mEq O₂/kg'a ticari margarinin peroksit değerinin ise 1.50 mEq O₂/kg'dan 1.54 mEq O₂/kg'a çıktığı belirlenmiştir. Örneklerin katı yağ içeriğinin (SFC) depolama boyunca arttığı 20°C'de depolanan deneysel margarinde %25.3-37.8 arasında, ticari margarinde ise %10.4-22.1 arasında; 30°C'de depolanan deneysel margarinde %14.8-22.9 arasında, ticari margarinde ise %5.3-14.9 arasında olduğu belirlenmiştir. Ürünlerin elastik modülüs (storage modülüs, G') değerlerinin depolama sıcaklığına bağlı olarak değiştiği, deneysel margarinlerin G' değerinin 2.21x10⁵-12.00x10⁵kPa aralığında, ticari margarinin ise 2.76x10⁵-10.50x10⁵kPa aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Kolanowski et al. (2004), balık yağı ile zenginleştirilmiş sürülebilir margarinlerin oksidatif stabilitesi ile dokusal ve duyuşal özelliklerini değerlendirmiştir. Kontrol örneğinin başlangıçta 0.28 meq aktif oksijen/kg olan peroksit değeri 3 ayın sonunda 0.91 meq aktif oksijen/kg değerine ulaşmıştır. Balık yağıyla zenginleştirilmiş margarinin peroksit değerinin 0.25 mEq O₂/kg'dan 1.01 mEq aktif oksijen/kg'a çıktığı belirlenmiştir. Örneklerin sertlikleri arasında fark olmadığı ve 3-4 N arasında sertliğin değiştiği tespit edilmiştir. Duyusal değerlendirmede örneklerin balık lezzeti, sertlik, sürülebilirlik ve genel kabul özellikleri değerlendirilmiş olup, örnekler arasında fark olmadığı belirlenmiştir.

Glibowski et al. (2008) yağ oranı %20-80 arasında değişen margarin ve tereyağı örneklerinin reolojik ve dokusal özelliklerini araştırmıştır. Çalışmada yağ kaynağının, ölçüm sıcaklığının ve yağ oranının ürünlerin reolojik ve dokusal özelliklerini etkilediğini tespit etmiştir. 5°C'de ve 20°C'de yapılan ölçümlerde istatistiksel olarak fark olduğu tespit edilmiştir (p<0.05). Yüksek sertlik ve düşük

sürülebilir değerler yüksek yağ içeriğine sahip ürünlerde gözlenmiştir. Genel olarak süt yağı içeren ürünlerin ise sertliğinde artış ve sürülebilirliğinde düşüş tespit edilmiştir. En iyi sürülebilirlik özelliğine düşük yağ içeriğindeki ürünlerin sahip olduğu belirlenmiştir. Tüm örneklerin tiksotropik özellik gösterdiği ve görünür viskozite ile sürülebilirlik ve sertlik arasında korelasyon olmadığı, sertlik ve sürülebilirlik arasında yüksek korelasyon olduğu tespit edilmiştir.

Cheng et al. (2008), %30 yağ oranına sahip margarinlerde balık jelatini ve pektin kullanımının reolojik ve dokusal özelliklerine etkisini araştırmıştır. Çalışmada balık jelatini:pektin oranı 3:0, 2:1, 1:1, 1:2 olacak şekilde toplam margarin ağırlığının %3'ü oranında kullanılmıştır. Margarinlerin doku ve reolojik özellikleri belirlenmiştir. Margarinlerin sertlik, sıkıştırılabilirlik ve dış yapışkanlık özellikleri belirlenmiştir. Sertlik değerlerinin 163.97-251.10 g aralığında, sıkıştırılabilirlik değerlerinin 1993.17-2868.33 g.s, dış yapışkanlığın ise 1301.00 - 2053.83 g.s arasında değiştiği tespit edilmiştir. Reolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan sıcaklık tarama testinde G' değerinin sıcaklık artışıyla beraber arttığı ve 25°C'de tamamen erimenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ürünlerin erime özelliği ve sabit sıcaklıkta G' değerinin sırasıyla balık jelatini:pektin oranı 1:2 1:1 2:1 3:0 olan ürünlerde azaldığı belirlenmiştir.

Alexa et al. (2010), %60 yağ içeren margarinlerde k-karragenan kullanımının reoloji, doku ve oksidatif stabiliteye etkisini araştırmıştır. Çalışmada üretilen margarinlerde 0-7.5 g/kg konsantrasyon aralığında k-karragenan kullanılmış ve 60 gün süreyle depolanmıştır. k-karragenan konsantrasyonunun artışıyla su fazının viskozitesinin arttığı belirlenmiştir. Margarin örneklerinin sertliği ve G' değerleri depolama boyunca artmıştır. k-karragenan içermeyen örneğin sertliği depolama süresince 11.13 N'dan 13.20 N'a çıkmıştır. Margarin örneklerinin oksidasyonunun belirlenmesinde kullanılan peroksit değeri tüm örneklerde artmıştır. Kontrol örneğinde peroksit değeri 0.72 mEq O₂/kg'dan 2.33 mEq O₂/kg'a çıktığı ve k-karragenanın ise antioksidan özellik göstermediği belirlenmiştir.

Liu et al. (2010) yaptıkları araştırmada palm yağı bazlı iki farklı margarini araştırmıştır. Bu margarinlerden biri istenmeyen özellikte aşırı sert (A), diğeri ise

ticari olarak kabul edilebilir sertliktedir. Margarinlerin sertlik, SFC, lipit kompozisyonu, kristalizasyon davranışları ve mikro yapıları araştırılmıştır. Doku ölçümü için margarinler 15, 20, 25 ve 30°C'de 24 saat bekletilmiştir. Margarinlerin 15°C'deki sertlik değerleri birbirine çok yakinken, sıcaklık 25°C'ye çıktığında sertlikleri arasındaki fark artmaktadır. Margarin A'nın sertliği 15°C'de 743 g iken 25°C'de 204 g'a düşmüştür. Margarin B'nin sertliği ise sıcaklık 15°C'den 25°C'ye çıktığında 703 g'dan 55 g'a düşmüştür. SFC ölçümü pulsed Nükleer Manyetik Rezonans (pNMR) ile gerçekleştirilmiştir. Margarin B'nin %SFC değerinin Margarin A'dan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. %SFC değeri margarin A için 5°C'de %72.6, 40°C'de ise %12.72'ye düşmektedir. Margarin B'nin %SFC değeri ise 5°C'de %78.32, 405°C'de ise %13.30 seviyesindedir.

Shiota et al. (2011), yağ karışımı ve yağ içinde su emülsiyonunda monogliserit tipinin aroma salınımına etkisini incelemiştir. Yağ karışımına su eklenerek emülsiyon oluşturulduğunda ortama su fazının eklenmesi bütanoik asit ve hegzanoik asit konsantrasyonunu artırmakta ve algılan toplam peynirimsi aromayı azaltmaktadır. Lipofilik karakterli uçucu bileşikler su fazı içeren emülsiyon ürünlerde, sadece yağ karışımı içeren ürünlere kıyasla tepe boşluğuna daha kolay salınmaktadır. Metilketonlar, esterler ve laktonların karbon zincir uzunluğu arttıkça emülsiyondan salınımı artmaktadır. Ayrıca laktonların salınımı emülgatör olarak doymuş yağ asitlerinin monogliseritleri kullanıldığında, doymamış yağ asitlerinin monogliseritlerine göre daha fazla olmaktadır. Monogliserit eklenmiş yağ karışımının 5°C'deki SFC değeri %17.42-18.14 arasındayken, emülsiyonda %13.78-13.70 arasına düşmektedir. SFC değeri 37°C'deki yağ karışımı için %1.94-2.01 arasında, emülsiyon için ise %1.74-2.05 arasında tespit edilmiştir. Uçucu bileşen salınımına SFC değerinin etki etmediği belirlenmiştir. Ürünlerin ayrıca sabit frekans değerinde sıcaklığa bağlı olarak (5-50°C) G' değerleri belirlenmiştir. 5-20°C aralığında G' değerlerinde fark olmadığı ancak 30-40°C aralığında ise G' değerinin emülsiyonlarda daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Saadi et al. (2012), margarinde kullandıkları palm olein, palm stearin oranının ürünün doku, reoloji ve SFC içeriğine etkisini incelemiştir. Örneklerde

palm olein, palm stearin oranı 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 ve 0:100 olarak değiştirilmiş ve 8 hafta süreyle depolanmıştır. Margarinlerin SFC oranı örnekteki palm stearin oranı arttıkça ve depolama süresi boyunca artmaktadır. Başlangıçta %7.2-40.5 arasında değişen SFC değeri 8 hafta sonunda %9.5-%43.7 aralığına çıkmaktadır. Yumuşaklık değerleri örneklerin palm olein miktarı arttıkça artmakta ve depolama boyunca yumuşaklık azalmaktadır. Depolama başında 39.7 -21.2 mm aralığında olan yumuşaklık değeri, depolama sonunda 36.2-19.7 mm'ye düşmektedir. Margarinlerin G' değerleri de palm stearin miktarı arttıkça ve depolama süresi boyunca artmaktadır. Depolamanın başlangıcında 3.0-117 kPa aralığındayken depolamanın 8. haftasında 5.2-198.4 kPa aralığına çıkmaktadır.

O'Dwyer et al. (2013), çok katlı emülsiyon (O/W/O) tekniğini kullanarak ω -3 açısından zengin margarin üretmişlerdir. Üretilen margarinlerde yağ tipinin (keten yağı, balık yağı, keten-balık yağı karışımı) margarinin lipit oksidasyonu, reolojisi ve sertliğine etkisini araştırmıştır. Balık yağı kullanılan margarinlerin keten yağı kullanılan margarinlere göre daha yüksek hidroperoksit ve p-anisidin değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Keten ve balık yağı karışımı kullanılan margarinlerde (C:F; 72:28, 85:15, 95:5) keten yağı oranı arttıkça hidroperoksit ve p-anisidin değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Yapılan reolojik ölçümlerde C:F (95:5), C:F (85:15) örneğinin en yüksek G' değerine (sırasıyla 25.50×10^6 ve 21.37×10^6 Pa), kontrolün ise en düşük G' değerine (6.5×10^6 Pa) sahip olduğu, sertlik ölçümü sonucuna göre ise C:F (95:5) örneğinin 255.90 N ile en sert, 136.36 N ile kontrolün yumuşak margarin örneği olduğu tespit edilmiştir.

Lefébure et al. (2013), margarin üretim parametrelerinin (emülsifikasyon sıcaklığı, emülsifikasyon hızı, bıçaklı sıyırıcı hızı, bıçaklı sıyırıcı sıcaklığının, dinlendirme sıcaklığı) fizikokimyasal özelliklerine etkisi araştırmıştır. Emülsiyon sıcaklığı 45 ve 55°C, emülsifikasyon hızı 400 rpm ve 500 rpm, bıçaklı sıyırıcı hızı 400 rpm ve 500 rpm, bıçaklı sıyırıcı sıcaklığı 15 ve 20°C, dinlendirme sıcaklığı 15 ve 20°C olarak denenmiştir. Elde edilen margarinler 15 ve 20°C'de depolanmıştır. 15°C'de depolanan margarinlerin SFC değerlerinin birbirine yakın olduğu (%29.1-31.9), ancak depolama süresince azaldığı (%26.6-32.2) saptanmıştır. 20°C'de depolanan margarinlerde ise proses etkisi daha net ortaya çıkmış ve SFC 1 hafta sonra %19.9-%26.1, 3 hafta sonra ise %20.5-%28.8

aralığına çıkmıştır. Margarinlerin sertliği ise 15 ve 20°C’de depolanan margarinlerde proses koşullarına bağlı olarak değişmiştir. 15°C’de 1 hafta depolanan margarinlerde sertlik 430-840 g aranda, 3 hafta sonunda ise 380-890 g arasındadır. 20°C’de 1 hafta depolanan margarinlerde ise 215-540 g, 3. hafta ise 310-610 g arasındadır.

Estevez et al. (2013), yağ içinde su emülsiyonunda kullanılan su oranı, emülgatör oranı ve bıçaklı sıyrıcıda kullanılan karıştırma hızının emülsiyonun bazı mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. Su oranı %20 ve 40, emülgatör oranı %0, 0.1 ve 0.4 ile bıçaklı sıyrıcı karıştırma hızı 100 ve 300 rpm olarak denenmiştir. Emülsiyonların yağ bazında SFC içeriği, su oranı ve karıştırma hızından etkilenmediği belirlenmiştir. Ancak emülgatör ilavesi SFC içeriğini düşürmekte olup, emülgatör oranının değiştirilmesi SFC’i etkilememektedir. Emülsiyonların sertliğine su oranının etki ettiği tespit edilmiştir. 12°C’de kristalizasyon çıkışındaki emülsiyonun su oranının artışının emülsiyonda sertliğin artmasına neden olduğu tespit edilebilmiştir. Ancak emülsiyonlar 4°C’de 24 saat depolandıktan sonra %20 su oranına sahip olan emülsiyonun (49865.69 gf/mm) %40 su oranına sahip emülsiyondan (49865.69 gf/mm) daha sert olduğu saptanmıştır. %20 su içeren emülsiyonun SFC içeriğinin %40 su içeren üründen daha yüksek olması nedeniyle sertliğin arttığı belirlenmiştir. Emülgatör ilavesinin ve emülgatör oranının artmasının ürünün sertliğinin artmasına neden olduğu saptanmıştır. Bu durumda gözlenen sertlik artışını SFC ile ilişkilendirilemediği tespit edilmiştir. Emülsiyona eklenen emülgatör ve oranının artışı daha küçük damlacık çapındaki moleküllerin oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. Daha küçük damlacık çapına sahip moleküller oluşması viskoziteyi artırdığı ve damlacıklar arasında hidrodinamik interaksyonu artırdığı öne sürülmüştür. Bıçaklı sıyrıcıda kullanılan karıştırma hızının artışının kristal ağının oluşumuna girişim yapmakta olduğu ve daha yumuşak ürün elde edilmesini sağladığı tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada margarinde kullanılan tereyağı aroma bileşenlerinin ekstraksiyonun optimizasyonunda materyal olarak bitkisel margarin (Sana, Unilever), hidrofilik ve lipofilik sıvı tereyağ aroması (Aromsa, Besin Aroma ve Katkı Maddeleri San. ve Tic. A.Ş.) kullanılmıştır. Model margarin üretiminde palm, pamuk, kanola, ayçiçek yağları (Küçükbay Yağ ve Deterjan San. A.Ş.), hidrofilik tereyağı aroması (Aromsa, Besin Aroma ve Katkı Maddeleri San. ve Tic. A.Ş.), lipofilik tereyağı aroması (Aromsa, Besin Aroma ve Katkı Maddeleri San. ve Tic. A.Ş.), lesitin (Aromsa, Besin Aroma ve Katkı Maddeleri San. ve Tic. A.Ş.), yağ asitlerinin mono ve digliseritleri (Selim Esans Kimyevi Maddeler İthalat ve Toptan Dah. Tic. Ltd. Şti.), NaCl (Carlo Erba Reagents), laktik asit (Smart Kimya Tic. Ltd. Şti.), potasyum sorbat (Smart Kimya Tic. Ltd. Şti.), yağsız süt tozu (Pınar Süt Mamülleri San. A.Ş.), peynir altı suyu proteini (Hard Line Nutrition, Kavi Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti.) kullanılmıştır. Uçucu bileşenlerin ekstraksiyonunda DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS, PDMS fiberleri (Supelco, Bellefonte, PA, USA), Kovats indeksinin hesaplanmasında C7-C30 alkan karışımı (Supelco, Bellefonte, PA, USA) kullanılmıştır.

3.2. Metot

Metot bölümünde SPME ile tereyağı aromasının ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu, model margarin üretimi, uçucu bileşen salınımı, doku analzi, katı yağ içeriği analizi, reolojik özellikler, renk analizi, duyuşal değerlendirme ve istatistiksel değerlendirmeye yer verilmiştir.

3.2.1. SPME ile tereyağı aromasının ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu

3.2.1.1. Fiber seçimi

Fiber seçimi amacıyla yapılan ön denemelerde tereyağının uçucu bileşen analizinde SPME yöntemini kullanan Kim et al. (2005), Lozano et al. (2007), Kurtovic et al. (2011), Shiota et al. (2011), tarafından önerilen fiberler denenmiştir. Bu amaçla;

- 50/30 μm 'lik DVB/CAR/PDMS
- 85 μm 'lik CAR/PDMS
- 65 μm 'lik PDMS/DVB
- 100 μm 'lik PDMS fiberleri kullanılmıştır.

Ön denemelerde bu fiberler arasında ekstraksiyon etkinliği en düşük olan PDMS fiberi elenerek DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS, PDMS/DVB olmak üzere 3 farklı fiber kullanılarak tüm denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.2. İç standart seçimi

Yapılan literatür taramasında tereyağının aroma analizlerinde

- izopropil asetat (Hernaindez et al., 1995),
- 2-etilbütirik asit ve 2-metil-3-heptanon (Lozano et al. 2007)
- 2,3-pentandion (Macciola et al., 2008; Gokce et al., 2014)
- 1-pentanol (Shiota et al., 2011)
- 2-metil-3-heptanon ve 2-metil valerik asit (Öğütçü et al., 2015a)

iç standartlarının kullanıldığı belirlenmiştir. Bu iç standartlar arasından analizlerde DB-WAX kolonunun kullanıldığı 2,3-pentandion seçilmiştir. Seçilen

iç standart piki herhangi bir uçucu bileşenle çakışmamakta ve alıkonma zamanı uçucu bileşenlerin arasında kalmaktadır.

3.2.1.3. Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin seçimi

Tereyağındaki aroma bileşenlerinin SPME ile ekstraksiyonunda Chen et al., (2010); Shiota et al. (2011) ekstraksiyon sıcaklığını 37°C, Adahchour et al. (1999); Adahchour et al. (2005) ve Lozano et al. (2007) 40°C, Povolo and Contarini (2003) Kurtovic et al. (2011) 45°C olarak seçmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan sıcaklıklar göz önüne alınarak ekstraksiyon sıcaklığı;

- 30°C
- 40°C
- 50°C olarak belirlenmiştir

Ekstraksiyon süresi;

- 20 dakika
- 30 dakika
- 40 dakika olmak üzere üç farklı süre seçilmiştir.

3.2.1.4. Örneklerin hazırlanması

Piyasada satılan tereyağı aroması içermeyen margarin 40°C'ye ısıtılıp eritilmiştir. Eriyen margarinden 10 g örnek 40 ml'lik vial tartılmış, örnek ağırlığının %0.82 oranında tereyağ aroması eklenmiştir. İç standart olan 2,3-pentandiondan 1 µl eklendikten sonra vialler teflon kaplı silikon septa ile kapatılmıştır. Örnekler vorteks karıştırıcıda 5 dakika karıştırılarak homojen hale gelmesi sağlanmıştır.

3.2.1.5. Tepe boşluğu-katı faz mikroekstraksiyon yöntemi

Bölümün 3.2.1.4'te anlatıldığı şekilde hazırlanan 10 g örnek 40 ml'lik septalı vialle alınmıştır. Vialler 30, 40 veya 50°C'deki blok ısıtıcısına yerleştirilmiştir. Vialin tepeboşluğuna SPME fiberi yerleştirilip 20, 30 veya 40 dakika bekletilerek tepe boşluğundaki aroma bileşenlerin fiber üzerine adsorbe edilmesi sağlanmıştır. Süre sonunda vialden çıkarılan fiber GC-MS cihazına enjekte edilmiştir. Fiber enjeksiyon bloğunda tutularak adsorbe olan uçucu bileşenlerin desorpsiyonu sağlanarak GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.6. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi

Margarin örneklerinden SPME ile izole edilen aroma bileşenlerinin analizleri Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde bulunan HP 6980 GC/HP 5973MS model GC-MS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tereyağı aromasının analizinde ön denemelerde kullanılan GC-MS koşulları aşağıda verilmiştir:

- Cihaz: HP 6980 GC/ HP 5973 MS
- Kolon: DB-Wax (60 m x 0.25 mm x 0.50 µm)
- Enjeksiyon sıcaklığı: 250°C
- Enjeksiyon modu: Bölünmesiz (splitless)
- Taşıyıcı gaz: He, 1.0 ml/dk
- Kütle aralığı: 50-550
- Elektron enerjisi: 70 eV
- Auxiliary sıcaklığı: 240°C
- MS kaynağı: 240°C
- MS kuadrapol: 150°C
- MS kütüphanesi: WILEY ve NIST

Ön denemelerde fırın sıcaklık programı:

- 50°C (5 dk) / 4°C/dk artışla / 240°C (10 dk) olarak kullanılmıştır.

Analiz süresini kısaltmak amacıyla

- 50°C (5 dk) / 5°C/dk artışla / 240°C (10 dk)
- 50°C (5 dk) / 6°C/dk artışla / 240°C (10 dk)
- 50°C (5 dk) / 7°C/dk artışla / 240°C (10 dk)
- 50°C (5 dk) / 8°C/dk artışla / 240°C (10 dk)
- 50°C (5 dk) / 10°C/dk artışla / 240°C (10 dk)

denenmiş ve sonraki analizlerde 50°C (5 dk) / 8°C/dk artışla / 240°C (10 dk) fırın sıcaklık programı kullanılmıştır.

Margarindeki uçucu bileşenler WILEY ve NIST kütüphaneleri kullanılarak tanımlanmıştır. Ayrıca aynı kromatografik koşullarda enjekte edilen C7-C30 alkan karışımı yardımıyla Eş.1'e göre uçucu bileşenlerin Kovats Alıkonma İndeksi (RI) hesaplanmıştır (Hışıl, 2013).

$$RI = 100 * C_i + 100 * (C_j - C_i) * [(T_x - T_i) / (T_j - T_i)] \quad (\text{Eş. 1})$$

C_i : bileşikten önce elute edilmiş indeks standardın karbon sayısı

C_j : bileşikten sonra elute edilmiş indeks standardın karbon sayısı

T_i : bileşikten önce elute edilmiş indeks standardın alıkonma süresi

T_j : bileşikten sonra elute edilmiş indeks standardın alıkonma süresi

T_x : bileşiğin alıkonma süresi

3.2.1.7. Deneysel dizayn ve istatistiksel analiz

Margarinde kullanılan tereyağı aromasının SPME ile ekstraksiyon koşullarının optimize edilmesi için Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılmıştır. Yanıtlar ile değişkenler arasındaki matematiksel modellerin geliştirilebilmesi için gerekli olan deneysel veriler Box-Behnken dizaynı kullanılarak elde edilmiştir. Deneme planı modellemesi Design-Expert 10 yazılımında gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon için iki nümerik ve bir kategorik faktör kullanılmıştır.

Yapılan literatür taraması sonucunda fiber tipi (X_1), ekstraksiyon sıcaklığı (X_2) ve ekstraksiyon süresi (X_3) bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Fiber tipleri, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresinin alt ve üst seviyesi bölüm 3.2.1’de ve 3.2.3’de anlatıldığı gibi literatür araştırması sonucunda belirlenmiştir. Çizelge 3.1’de çalışmada denenen bağımsız değişkenler ve seviyelerine yer verilmiştir. Toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı bağımlı değişken olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Aroma bileşenlerinin ekstraksiyonu için bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Kodlanmış seviyeler		
	-1	0	+1
X_1 , Fiber tipi	PDMS/DVB	DVB/CAR/PDMS	CAR/PDMS
X_2 , Ekstraksiyon sıcaklığı (°C)	30	40	50
X_3 , Ekstraksiyon süresi (Dakika)	20	30	40

Bağımsız değişken olarak seçilen fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi ile oluşturulan 17 denemeyi içeren deneme deseni Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Box-Behnken dizayn ile oluşturulan deneme planı

Deneme No	Fiber tipi	Ekstraksiyon sıcaklığı (°C)	Ekstraksiyon süresi (Dakika)
1	CAR/PDMS	30	30
2	DVB/CAR/PDMS	50	20
3	PDMS/DVB	50	30
4	PDMS/DVB	30	30
5	CAR/PDMS	50	30
6	PDMS/DVB	40	40
7	DVB/CAR/PDMS	40	30
8	DVB/CAR/PDMS	40	30
9	DVB/CAR/PDMS	50	40
10	PDMS/DVB	40	20
11	CAR/PDMS	40	20
12	DVB/CAR/PDMS	40	30
13	DVB/CAR/PDMS	30	40
14	DVB/CAR/PDMS	40	30
15	CAR/PDMS	40	40
16	DVB/CAR/PDMS	40	30
17	DVB/CAR/PDMS	30	20

Elde edilen verilerin regresyon analizi sonucu yanıt için aşağıdaki modeller oluşturulacaktır. Toplam uçucu bileşen alanı (UA) ve uçucu bileşen sayısı (US) modellerden tahminlenen yanıtlardır. β_0 sabit, β_i lineer, β_{ii} kuadratik, β_{ij} interaksiyon sabitleridir. X_1 , X_2 ve X_3 ise bağımsız değişkenleri simgelemektedir (Eş. 2, Eş. 3).

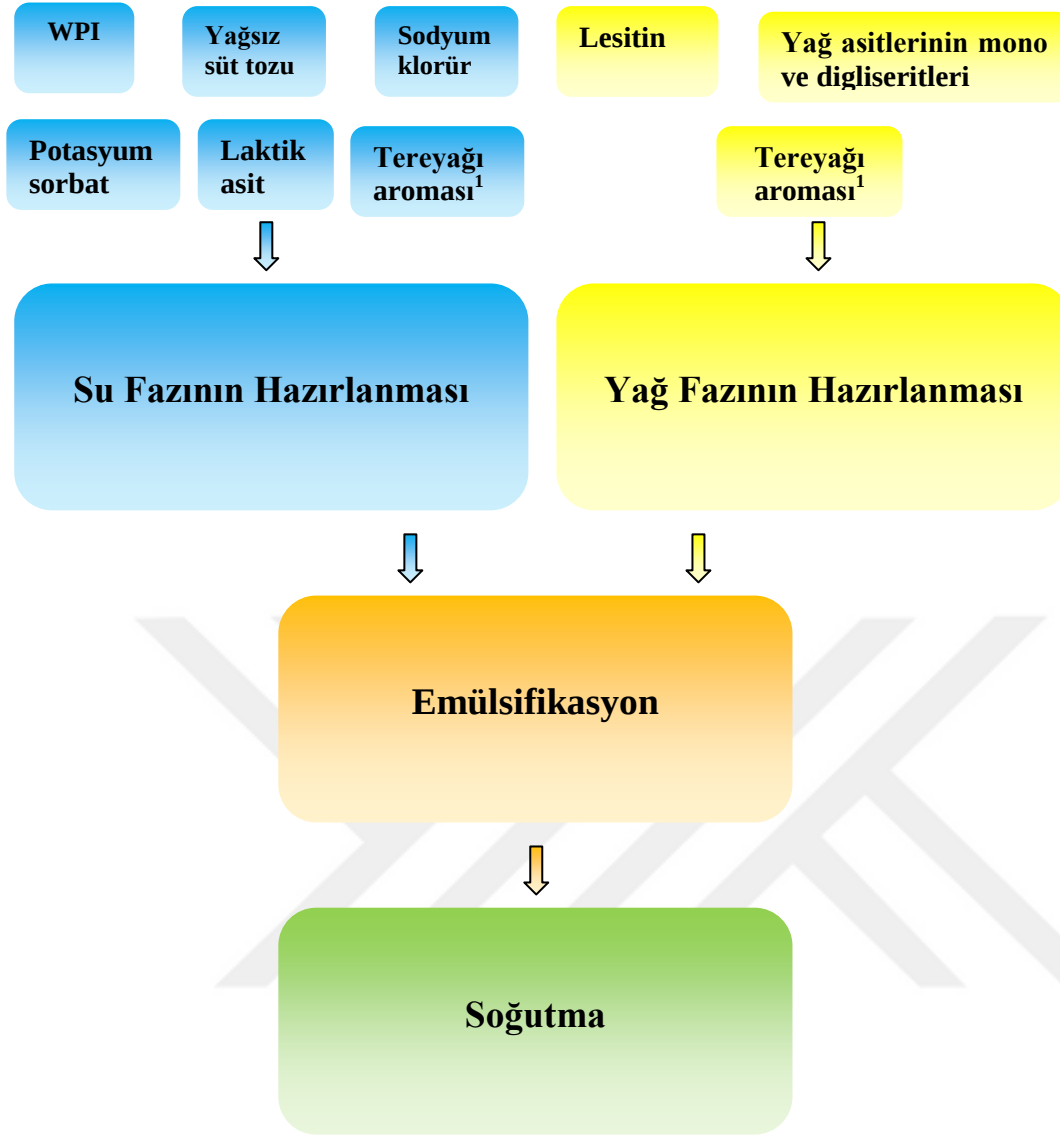
$$UA = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{1,1} X_1^2 + \beta_{2,2} X_2^2 + \beta_{3,3} X_3^2 + \beta_{1,2} X_1 X_2 + \beta_{1,3} X_1 X_3 + \beta_{2,3} X_2 X_3 \quad (\text{Eş.2})$$

$$US = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{1,1} X_1^2 + \beta_{2,2} X_2^2 + \beta_{3,3} X_3^2 + \beta_{1,2} X_1 X_2 + \beta_{1,3} X_1 X_3 + \beta_{2,3} X_2 X_3 \quad (\text{Eş.3})$$

Modele göre belirlenen optimum fiber, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi koşullarında da beş deneme yapıp gerçekleştirilmiş ve optimum nokta deneysel olarak da doğrulanmıştır.

3.2.2. Model margarin üretimi

Model margarin üretiminde Shiota et al. (2011) ve Lefébure et al. (2013) tarafından önerilen model margarin üretimi modifiye edilerek kullanılmıştır. Suda çözünen bileşenlerin su fazında, yağda çözünen bileşenlerin yağ fazında çözündürülmesi sağlanmıştır. Su fazında peynir altı suyu proteini izolatu (WPI), yağsız süttozu, potasyum sorbat, sodyum klorür ve laktik asit 120 rpm'de manyetik karıştırıcıda (MSH-20D, Daihan Scientific) karıştırılarak çözündürülmüştür. Emülsiyonda kullanılacak yağın sıcaklığı 55°C'ye getirilerek tamamen erimesi sağlanmıştır. Eriyen yağ fazında lesitin, yağ asitlerinin mono ve digliseritleri 120 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözündürülmüştür. Tereyağı aroması ise üretim koşuluna bağlı olarak su ya da yağ fazında çözündürülmüştür. Hazırlanan yağ fazının sıcaklığı 55°C'de su banyosunda tutularak (B 465, Büchi) 3000 rpm karıştırma (Ultra Turrax T25, IKA) ile 55°C'deki su fazı damla damla eklenerek emülsifiye olması sağlanmıştır. Hazırlanan emülsiyon ceketli beherde 200 rpm hızda (HT-120DX, Daihan Scientific) karıştırılarak 10°C'ye soğutulmuştur (Şekil 3.1). Margarinlerin yağ oranı, emülgatör karışımı oranı değiştirilmiş ve tereyağı aroması su ya da yağ fazında kullanılmıştır. Çizelge 3.3'de margarin üretim koşullarına yer yerilmiştir. Margarin formülasyonunun WPI, yağsız süt tozu, potasyum sorbat, sodyum klorür, laktik asit ve tereyağı aromasının kullanım oranı sabit tutulmuştur (Çizelge 3.4).



¹: Tereyağı aroması üretim parametresine bağlı olarak yağ ya da su fazına eklenmiştir

Şekil 3.1. Model margarin üretimi

Çizelge 3.3. Margarin üretim koşulları

Deneme no	Ürün kodu	Yağ (%)	Oranı	Emülgatör karışımı (%)	Emülgatör oranı	Aroma maddesinin kullanıldığı faz
1	80S1	80		1		Su
2	80S0.5	80		0.5		Su
3	80S0.1	80		0.1		Su
4	70S1	70		1		Su
5	70S0.5	70		0.5		Su
6	70S0.1	70		0.1		Su
7	60S1	60		1		Su
8	60S0.5	60		0.5		Su
9	60S0.1	60		0.1		Su
10	80Y1	80		1		Yağ
11	80Y0.5	80		0.5		Yağ
12	80Y0.1	80		0.1		Yağ
13	70Y1	70		1		Yağ
14	70Y0.5	70		0.5		Yağ
15	70Y0.1	70		0.1		Yağ
16	60Y1	60		1		Yağ
17	60Y0.5	60		0.5		Yağ
18	60Y0.1	60		0.1		Yağ

Çizelge 3.4. Margarin üretiminde konsantrasyonu değişmeyen bileşenlerin kullanım oranları

Bileşen	Konsantrasyon (%)
WPI	1.00
Yağsız süttozu	1.00
Potasyum sorbat	0.10
Sodyum klorür	0.20
Laktik asit	0.08
Tereyağı aroması	0.82

3.2.3. Uçucu bileşen salınımı

Model margarin örneklerinde kullanılan hidrofilik ve lipofilik tereyağı uçucu bileşenlerinin salınımının belirlenmesi amacıyla HS-SPME-GC-MS tekniğinden faydalanılmıştır.

3.2.3.1. Tepe boşluğu-katı faz mikroekstraksiyon yöntemi

Model margarinlerin uçucu bileşen salınımının belirlenmesi amacıyla HS-SPME yönteminde kullanılan fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi optimize edilmiştir. Bölüm 4.1.5’de anlatıldığı şekilde tespit edilen optimum ekstraksiyon koşulları DVB/CAR/PDMS fiberi kullanılarak, 47.54°C sıcaklıkta 33.63 dakika sürdürülerek sağlanmıştır. Bu nedenle model margarin örneklerinin aroma salınımının belirlenmesi için HS-SPME yöntemi DVB/CAR/PDMS fiberi ile 47.54°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 33.63 dakika ekstraksiyon süresi kullanılmıştır.

Bölüm 3.2.1.4’te anlatıldığı şekilde hazırlanan 10 g model margarin örnekleri 40 ml’lik politetrafloroetilen (PTFE) kaplı silikon septalı vialle alınmıştır. Vialler 47.54°C’deki blok ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Vialin tepeboşluğuna SPME fiberi yerleştirilip 33.63 dakika bekletilerek tepe boşluğundaki uçucu bileşenlerin fiber üzerine adsorbe edilmesi sağlanmıştır.

33.63 dakika sonunda vialden çıkarılan fiber GC-MS cihazına enjekte edilmiştir. Fiber enjeksiyon bloğunda tutularak adsorbe olan uçucu bileşenlerin desorpsiyonu sağlanmış ve GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi analizi

Model margarinlerin GC-MS analizi Bölüm 3.2.1.6’da anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

3.2.4. Doku analizi

Margarin örneklerinin sertlik ölçümü doku analizörü (Texture Analyzer TA-XT Plus, Stable Micro Systems Ltd., Godalming, UK) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Margarinler 200 g’lık plastik kaplarda 4°C’deki buzdolabından çıkarıldıktan hemen sonra doku ölçümüne alınmıştır. Analizde O’Dwyer et al. (2013) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Margarinlerin sertliğinin belirlenmesinde paslanmaz çelik 45° konik prop P/45 kullanılmıştır. Proben 10 mm derinliğe ulaşması için gerekli kuvvet tespit edilmiştir. Yöntemde kullanılan parametreler aşağıda özetlenmiştir:

- Mod: sıkıştırmadaki kuvvet
- Test öncesi hız: 1.0 mm/s
- Test hızı: 2.0 mm/s
- Test sonrası hız: 1.0 mm/s
- Mesafe: 10 mm
- Tetikleme kuvveti: 100 g
- Yük hücresi: 5 kg
- Ölçüm başlığı: 45° konik prop

3.2.6. Katı yağ içeriği analizi

Model margarin örnekleri 20, 30 ve 35°C’lik su banyosunda 30 dk bekletilmiş ve margarinlerin katı yağ içeriği, Bruker Minispec PC 100 Pulsed

NMR (Almanya) spektrometresi kullanılarak 20, 30 ve 35°C sıcaklıktaki %SFC olarak belirlenmiştir (Van den Enden ve ark., 1982).

3.2.7. Reolojik özelliklerinin belirlenmesi

Model margarin örneklerinin reolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla frekans tarama (frequency sweep) testi uygulanmıştır (Nikolić et al., 2014). Frekans tarama testi reometre (TA, Discovery HR-3 Hybrid Rheometer, UK) ve 40 mm çapında paralel plaka geometrisi kullanılarak, 2 mm boşlukta yapılmıştır. Frekans tarama testinde kullanılan reometre Şekil 3.2’de görülmektedir. Analiz süresince peltier sıcaklık kontrol ünitesi ile sıcaklık 4°C’de sabit tutulmuştur. Frekans tarama testi öncesinde örneklerin lineer viskoelastik özellik gösterdiği basınç değeri belirlenmiştir. Bu amaçla 1 Hz sabit frekansta 0.01 Pa ile 1000 Pa arasında lineer viskoelastik bölge taraması yapılmıştır. 2 Pa gerilimde lineer viskoelastik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Frekans tarama 2 Pa sabit gerilimde testleri 0.1-100 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiş elastik modülüs (storage modulus, G') akışkanlık modülüs (loss modulus, G'') değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Reometre (TA, Discovery HR-3 Hybrid Rheometer)

3.2.8. Renk analizi

Model margarinlerin renginin belirlenmesinde kolorimetre (Konika Minolta, CR-300) kullanılmıştır. Margarin örneklerinin renk değerleri L^* (aydınlık), a^* (yeşillik (-a)/kırmızılık (+a), b^* (mavilik (-b)/sarılık (+b)) olarak ifade edilmiştir.

3.2.9. Duyusal değerlendirme

Model margarinlerin duyusal değerlendirmesinde Onoğur ve Elmacı (2011) tarafından önerilen tanımlayıcı duyusal değerlendirme tekniği kullanılmıştır. Tanımlayıcı duyusal değerlendirmeyi gerçekleştiren panelistler Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü öğrenci ve çalışanlarından 5 temel tat, tat eşikleri ve koku testleri uygulanarak seçilmiştir. Yaşları 23-54 arasında değişen 2 erkek 4 kadın toplam 6 panelist ile 9 oturumda 1'er saatlik eğitim gerçekleştirilmiştir. Panelist eğitiminde Çizelge 3.5, Çizelge 3.6, Çizelge 3.7, Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9'da verilen tereyağı ve margarine ait tat, koku ve doku ile ilgili duyusal terimlerden faydalanılmıştır (Clegg et al., 1996; Michicich et al., 1999; Lozano et al., 2007; Yılmaz and Öğütücü 2015; Demirkol et al., 2016).

Çizelge 3.5. Düşük yağlı margarinlerin duyusal değerlendirmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Clegg et al., 1996)

Tanımlayıcı terim (Lezzet)	Tanımlayıcı terim (Doku)
Tuzlu	Sertlik
Tereyağı	Yapışkanlık
Peynir	Jelatinimsi
Eksi	Sulu
Sabun/balık	Vaksımsı
Tatlı	Tozlu
Margarin	Boğucu
Fındık	Kırılma hızı
Unlu	Kalıntı yağ
Bitkisel yağ	
Buruk	

Çizelge 3.6. Margarin ve tereyağlarının duyuşal değerdendirmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Michicich et al., 1999)

Tanımlayıcı terim (Lezzet)	Tanımlayıcı terim (Doku)
Depo	Sarı
Tereyağı	Beyaz
Yağı	Sulu
Tatlı	Ufalanan
Ransit	Parlak
Margarin	Donuk
Tütsü	Pullu

Çizelge 3.7. Tatlı krema tereyağlarının duyuşal değerdendirilmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Lozano et al., 2007)

Tanımlayıcı terim	Tanım
Diasetil/kültüre edilmiş	Kültüre edilmiş süt ürünlerinin tatlı koku karakteri
Süt yağı/lakton	Süt yağı, lakton ve hindistan cevizi kokusu
Pişmiş/fındık	Pişmiş süt ve konserve mısır kokusu
Buzdolabı/bayat	Buzdolabında bekletilmiş gıdanın verdiği bayat koku
Boya	Duvar boyası ve okside yağların verdiği koku
Tuzlu	NaCl'nin verdiği tat

Çizelge 3.8. Tereyağı ve margarin ikamesi oleojellerin duyusal değerlendirilmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Yılmaz and Öğütücü, 2015)

Tanımlayıcı terim	Tanım
Sertlik	Örneği bıçakla kesmek için gerekli kuvvet
Sürülebilirlik	Örneğin ince tabaka halinde yüzeye sürülebilme kolaylığı
Sıvılaşma	Örnek ekmek üstüne sürüldüğünde erime miktarı
Otumsu	Taze kesilmiş çimen kokusu
Sütlü	Taze süt lezzeti
Ransit	Okside yağ kokusu
Yağlı	Yağlı lezzet
Tatlı	Şekerin verdiği tat
Tuz	Tuzun verdiği tat
Vaksımsı	Vaksların verdiği aroma
Kumlu	Ağızda sert partiküllü his
Soğutucu	Ağız içindeki soğuk hissi
Ağız kaplayıcı	Damakta yağ birikmesi

Çizelge 3.9. Tereyağlarının duyusal değerlendirmesinde kullanılan tanımlayıcı terimler (Demirkol et al., 2016)

Tanımlayıcı terim	Tanım
Pişmiş	Pişmiş süt kokusu
Peynir altı suyu proteini	Peynir altı suyu proteini tozu kokusu
Krema	Süt yağından elde edilen krema kokusu
Ransit	Bütirik asit kokusu
Margarin benzeri	Margarin kokusu
Tatlı aromatik	Tatlı koku
Okside	Bayat/okside yağ kokusu
Depo/plastik	Depo kokusu
Bayat	Bayat lezzet
Tatlı	Şekerin verdiği tatlı algısı

Eğitimlerde panelistlerle beraber lipofilik ve hidrofilik tereyağı aroması içeren margarin örneklerine ayrı ayrı duyuşal değerdendirmesinde kullanılacak terimler geliştirilmiştir. Hidrofilik ve Lipofilik tereyağı aroması kullanılan margarin örneklerinin duyuşal değerdendirmesinde kullanılan terimler sırasıyla Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.10. Hidrofilik tereyağı aroması eklenen margarin duyuşal değerdendirilmesinde kullanılan terimler

Tanımlayıcı terim	Tanım	Referans
Koku		
Vanilya	Vanilya kokusu	Vanilin
Meyvemsi	Kırmızı meyve kokusu	Meyve aromalı sakız
Krema	Süt kreması kokusu	Süt kreması
Tereyağı	Tereyağı kokusu	Tereyağı
Tat		
Tereyağı	Tereyağı tadı	Tereyağı
Krema	Süt kreması tadı	Süt kreması
Peynir	Tulum peyniri tadı	Tulum peyniri
Okside	Okside yağ tadı	Bekletilmiş yağ
Tuzlu	Tuzlu	0.43 g/l sodyum klorür çözeltisi
Doku		
Erime hızı	Margarinin ağıza alındığında tamamen erime hızı	En yavaş: iç yağı en hızlı: zeytin yağı
Sertlik	Margarinin ısırılması için gerekli kuvvet	En az: yoğurt en çok: iç yağı
Kalıntı yağ	Margarin yutulduktan sonra ağızda kalan yağ	En az: zeytin yağı en fazla: iç yağı

Çizelge 3.11. Lipofilik tereyağı aroması eklenen margarin duyusal değerlendirilmesinde kullanılan terimler

Tanımlayıcı terim	Tanım	Referans
Koku		
Tereyağı	Tereyağı kokusu	Tereyağı
Krema	Süt kreması kokusu	Süt kreması
Peynir	Tulum peyniri kokusu	Tulum peyniri
Hayvanımsı	Büyükbaş hayvan kokusu	Referans kullanılmamıştır
Margarin	Margarin tadı	Margarin
Okside	Okside yağ kokusu	Bekletilmiş yağ
Tat		
Tereyağı	Tereyağı tadı	Tereyağı
Krema	Süt kreması tadı	Süt kreması
Peynir	Tulum peyniri tadı	Tulum peyniri
Okside	Okside yağ tadı	Bekletilmiş yağ
Tuzlu	Tuzlu	0.43 g/l sodyum klorür çözeltisi
Doku		
Erime Hızı	Margarinin ağıza alındığında tamamen erime hızı	En yavaş: iç yağı en hızlı: zeytin yağı
Sertlik	Margarinin ısırılması için gerekli kuvvet	En az: yoğurt en çok: iç yağı
Kalıntı yağ	Margarin yutulduktan sonra ağızda kalan yağ	En az: zeytin yağı en fazla: iç yağı

Panellerde model margarin örnekleri plastik kapaklı kaplarda +4°C'deki buzdolabından çıkarıldığı anda panelistlere sunulmuştur. Örneklerle birlikte tuzsuz etimek ve su verilmiştir. Her panelde en fazla 2 örnek değerlendirilmiş olup tüm oturumlar 10:30-11:00 ve/veya 14:30-15:00 saatleri arasında gerçekleştirilmiştir. Margarinler için eğitim aşamasında belirlenen duyusal terimlerin yoğunluğu 0-50 mm'lik grafik skala kullanarak oybirliği metodu ile değerlendirilmiştir. Duyusal analiz sonuçları örümcek ağı diyagramları kullanılarak gösterilmiştir.

3.2.10. İstatistiksel değerlendirme

Tez kapsamında üç tekrarlı yapılan analiz sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi SPSS 16.0 Windows paket programı (SPSS 16.0 for Windows) ile yapılmıştır. Ortalamalar arasındaki farklılık ANOVA (Analyses of Variance) ve Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılarak değerlendirilmiştir.

Model margarin örnekleri arasındaki ilişkiyi tespit etmek amacıyla tanımlayıcı uçucu bileşen salınımı ve duyuşal analiz bulguları Cluster analizi kullanılarak elde edilen dendrogramlar ile değerlendirilmiştir. Verilerin değerlendirilmesi için Pearson korelasyon matrisi bazlı Temel Bileşen Analizi (PCA) kullanılmıştır. Cluster ve PCA analizleri için XLSTAT 2018 deneme sürümü kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde SPME ile tereyağı aromasının ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu, model margarinlerde tespit edilen uçucu bileşen salınımı, doku analizi, reolojik özellikler, renk analizi, duyuşal değerdendirme bulgu ve tartişmasına yer verilmiştir.

4.1. SPME ile Tereyağı Aromasının Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu

4.1.1. Optimizasyon denemelerinde tespit edilen uçucu bileşenler

SPME ekstraksiyon koşullarının optimize edilmesi amacıyla geręekleřtirilen denemeler sonucunda margarinde tespit edilen aroma bileşenlerine ve bu bileşenlerin ait olduğu kimyasal grup, alıkonma zamanı, kovats indeksi ve duyuşal tanımına Çizelge 4.1’de yer verilmiştir. Margarin örneklerinde 2,3-bütandion, dimetil disülfid, nonanal, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton, δ -dekalakton olmak üzere 8 farklı bileşen tespit edilmiştir. Tespit edilen bileşenler arasında 2,3 bütandion keton; dimetil disülfid sülfürlü bileşik; nonanal aldehit; bütanoik asit, hegzanoik asit ve oktanoik asit asit; γ -nonalakton, δ -dekalakton ise lakton sınıfına girmektedir.

Çizelge 4.1. Margarin örneklerinde tespit edilen aroma bileşenleri

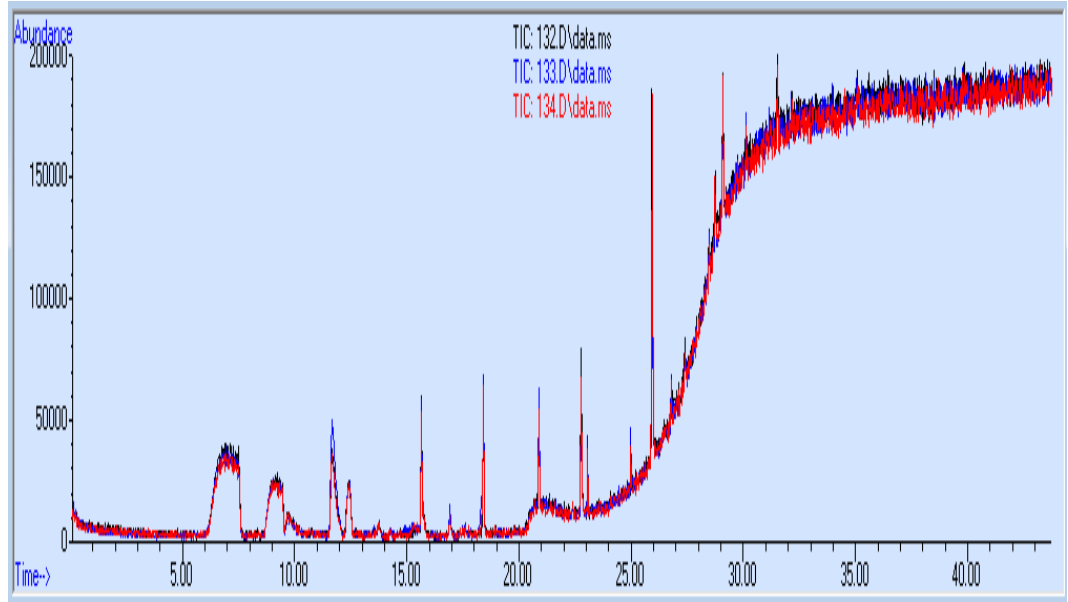
Kimyasal grup	Bileşen	Alıkonma zamanı (dakika)	Kovats indeksi	Duyusal tanım¹
Keton	2,3 bütandion	9.71	989	Tereyağımsı
Sülfürlü bileşik	Disülfit dimetil	12.10	1086	Karnabaharimsı, sarımsağımsı
Aldehit	Nonanal	18.92	1412	Mantar, çiçeğımsi, yeşil, vaksımsı, yağımsı
Asit	Bütanoik asit	22.71	1643	Peynirimsi, terimsi, fekal, çürük
Asit	Hegzanoik asit	25.88	1865	Hamurumsu, terimsi, küflü peynirimsi, keskin
Asit	Oktanoik asit	28.68	2084	Keçimsi, vaksımsı, sabunumsu, küfümsü, ransit, meyvemsi, peynirimsi, terimsi
Lakton	γ -nonalakton	29.04	2114	Şeftalimsi, hindistan cevizimsi
Lakton	δ -dekalakton	31.45	2201	Vaksımsı, tatlımsı

¹: Lecanu et al., 2002; Peterson and Reineccius, 2003a; Peterson and Reineccius, 2003b; Lozano et al., 2007; Mallia et al., 2008; Zellner et al., 2008; Acree and Arn, 2016; Kurtovic et al., 2011

Deneme deseninde yer alan ekstraksiyon koşullarından CAR/PDMS fiberiyle 30°C’de 30 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.1’de, DVB/CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 20 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.2’de, PDMS/DVB fiberiyle 50°C’de 30 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.3’te, PDMS/DVB fiberiyle 30°C’de 30 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.4’te, CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 30 dakika süren

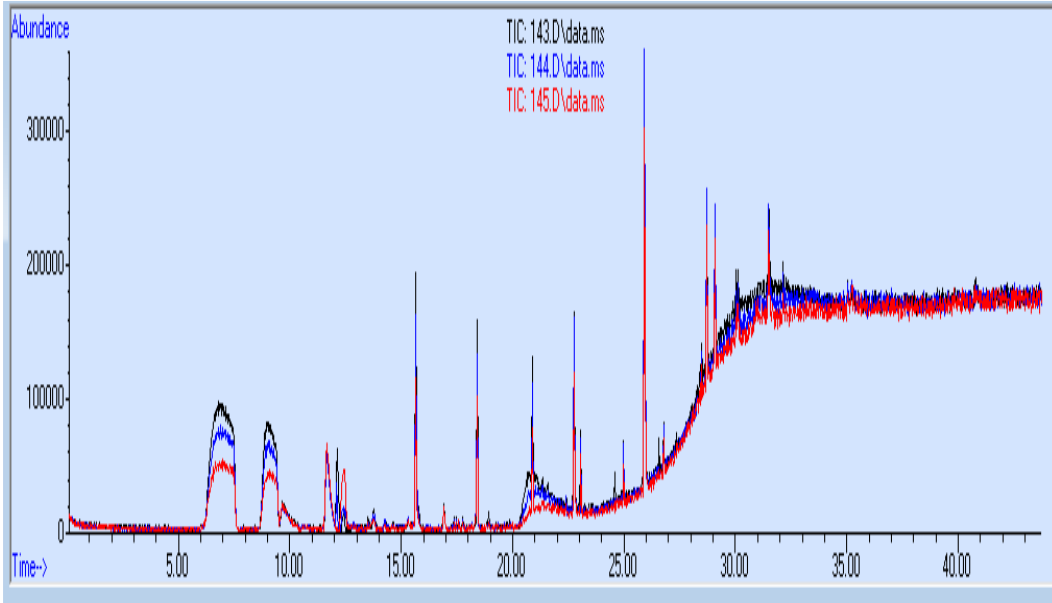
ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.5'te, PDMS/DVB fiberiyle 40°C'de 40 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.6'da, DVB/CAR/PDMS fiberiyle 40°C'de 30 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.7'de, DVB/CAR/PDMS fiberiyle 50°C'de 40 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.8'de, PDMS/DVB fiberiyle 40°C'de 20 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.9'de, CAR/PDMS fiberiyle 40°C'de 20 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.10'da, DVB/CAR/PDMS fiberiyle 30°C'de 40 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.11'de, CAR/PDMS fiberiyle 40°C'de 40 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.12'de, DVB/CAR/PDMS fiberiyle 30°C'de 20 dakika süren ekstraksiyon sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.13'te verilmiştir.

CAR/PDMS fiberiyle 30°C'de 30 dakikalık ekstraksiyonla 2,3-bütandion, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton, δ -dekalakton uçucu bileşenleri tespit edilmiştir. Tepsit edilen uçucu bileşen alanı 1.0665 olarak saptanmıştır (Şekil 4.1).



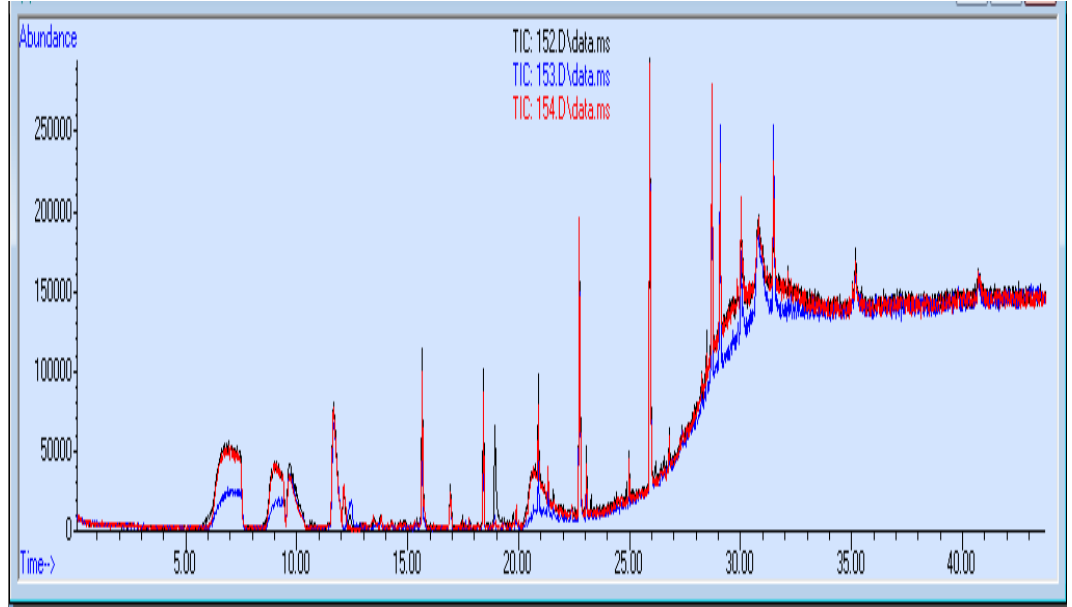
Şekil 4.1. CAR/PDMS fiberiyle 30°C'de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

DVB/CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 20 dakika süren ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, dimetil disülfid, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton uçucu bileşenleri saptanmıştır. Toplam uçucu bileşen alanı 2.94353 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2).



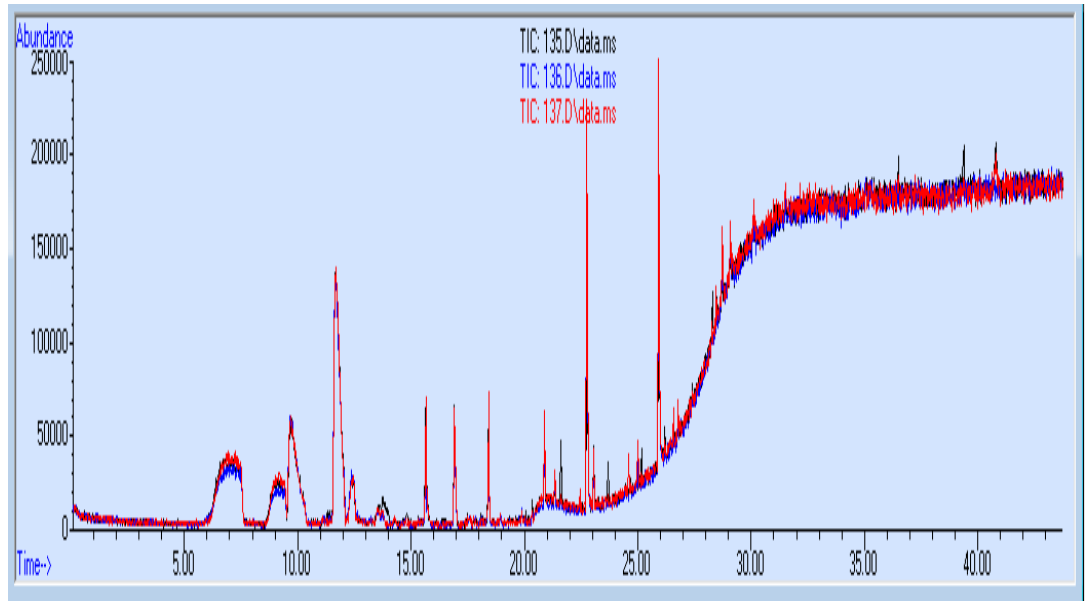
Şekil 4.2. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 20 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

PDMS/DVB fiberiyle 50°C’de 30 dakikalık ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, dimetil disülfid, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton uçucu bileşenleri tespit edilmiştir. Toplam uçucu bileşen alanı 3.54877 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3).



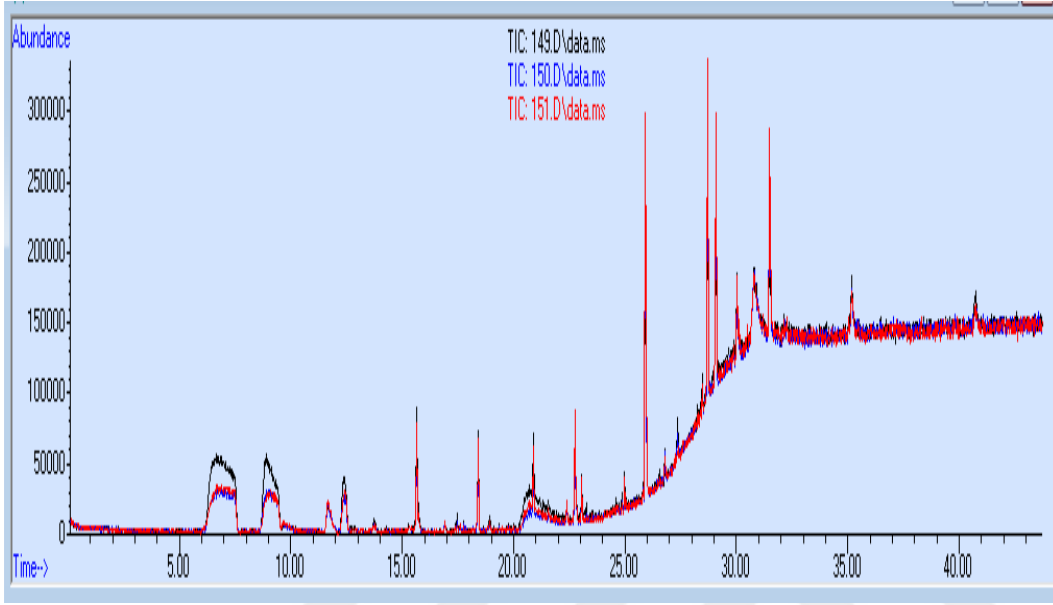
Şekil 4.3. PDMS/DVB fiberiyle 50°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

PDMS/DVB fiberi kullanılarak 30°C’de 30 dakikalık ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit ve γ -nonalakton uçucu bileşenleri saptanmıştır. Toplam uçucu bileşen alanı 2.33744 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4).



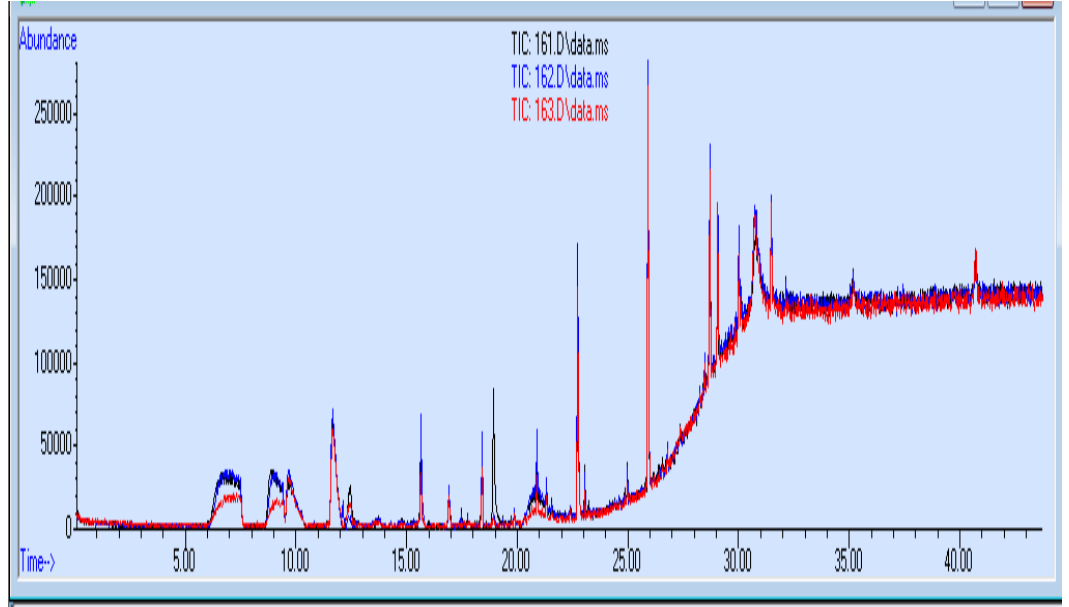
Şekil 4.4. PDMS/DVB fiberiyle 30°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

CAR/PDMS fiberi kullanılarak 50°C’de 30 dakika süren ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, dimetil disülfid, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton uçucu bileşenleri saptanmıştır. Toplam uçucu bileşen alanı 2.88108 olarak tespit edilmiştir. (Şekil 4.5).



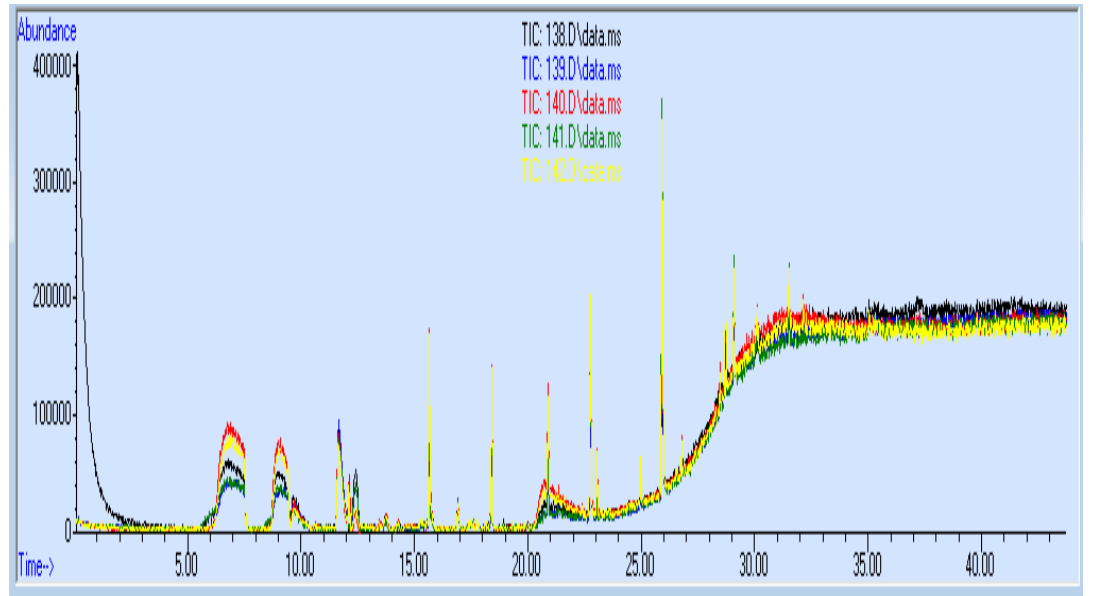
Şekil 4.5. CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

PDMS/DVB fiberi kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon sıcaklığı 40°C, ekstraksiyon süresi ise 40 dakika olan ekstraksiyonla 2,3-bütandion, dimetil disülfid, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton bileşenleri tespit edilmiştir. Toplam uçucu bileşen alanı 3.02459 olarak saptanmıştır (Şekil 4.6).



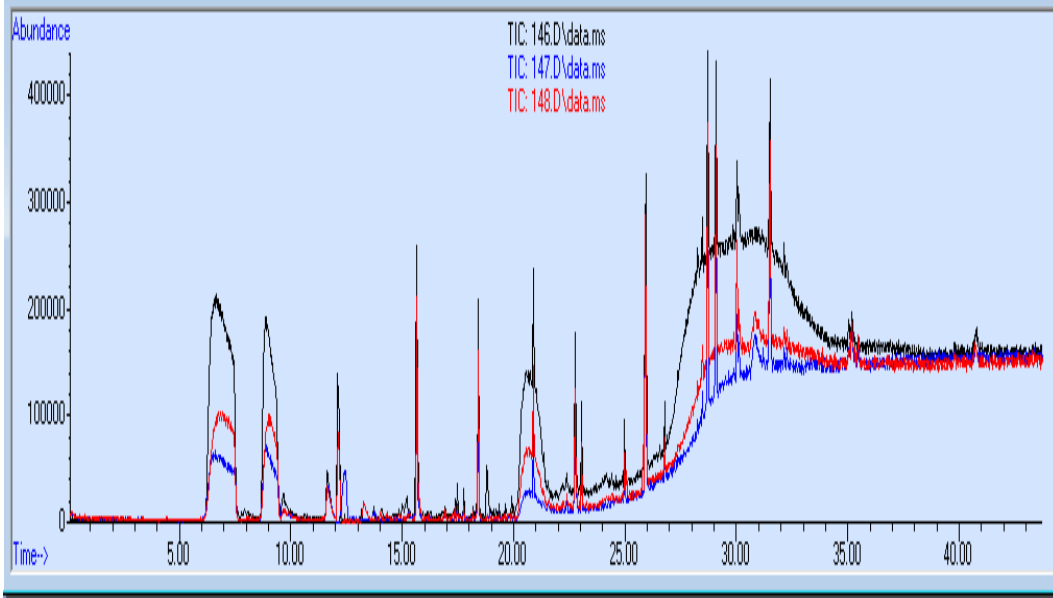
Şekil 4.6. PDMS/DVB fiberiyle 40°C’de 40 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

DVB/CAR/PDMS fiberi kullanılarak 40°C’de 30 dakika süren ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, dimetil disülfid, nonanal, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton bileşenleri tespit edilmiştir. Tespit edilen toplam uçucu bileşen alanı 2.80404-3.28538 aralığındadır (Şekil 4.7).



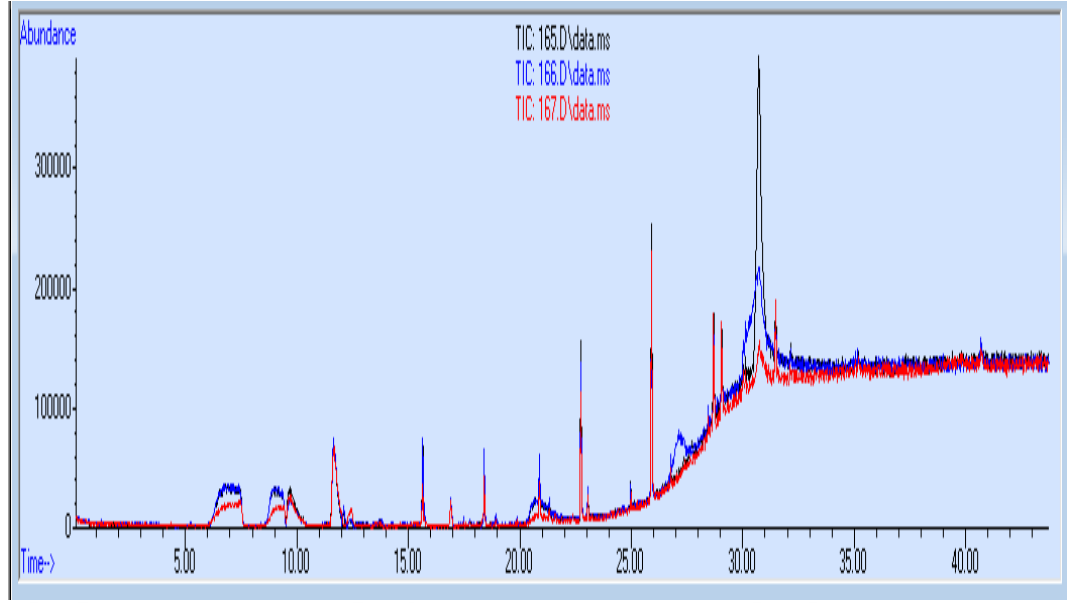
Şekil 4.7. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 40°C’de 30 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

DVB/CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 40 dakikalık ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, dimetil disülfit, nonanal, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton bileşenleri tespit edilmiştir. Toplam uçucu bileşen alanı ise 3.6545 olarak bulgulanmıştır (Şekil 4.8).



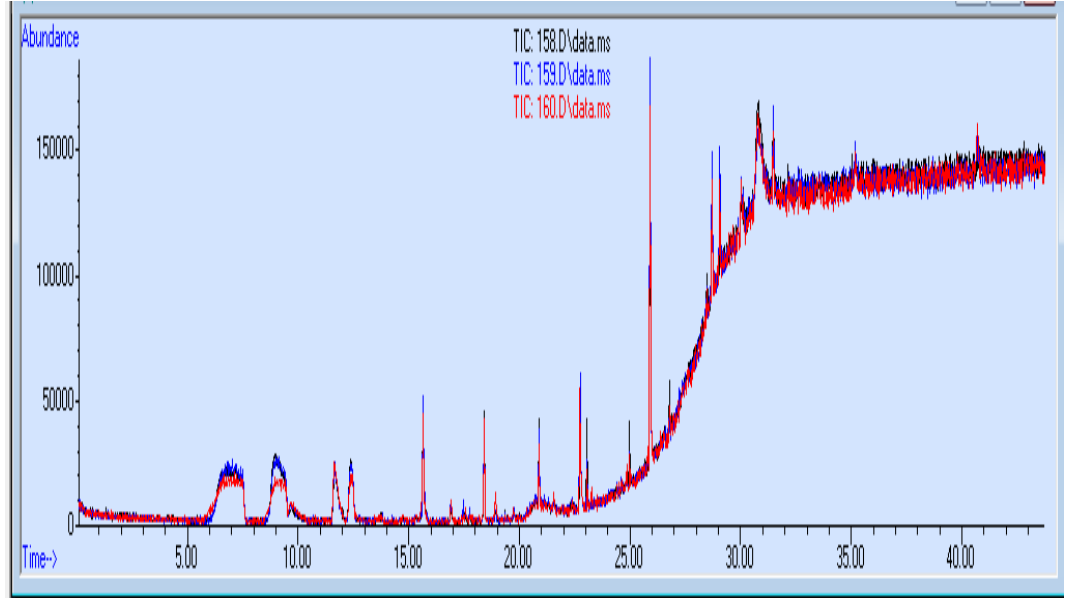
Şekil 4.8. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 50°C’de 40 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

PDMS/DVB fiberi kullanılarak 40°C’de 20 dakika süren ekstraksiyon koşuluyla toplam alanı 2.24293 olan 2,3-bütandion, nonanal, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton bileşenleri belirlenmiştir (Şekil 4.9).



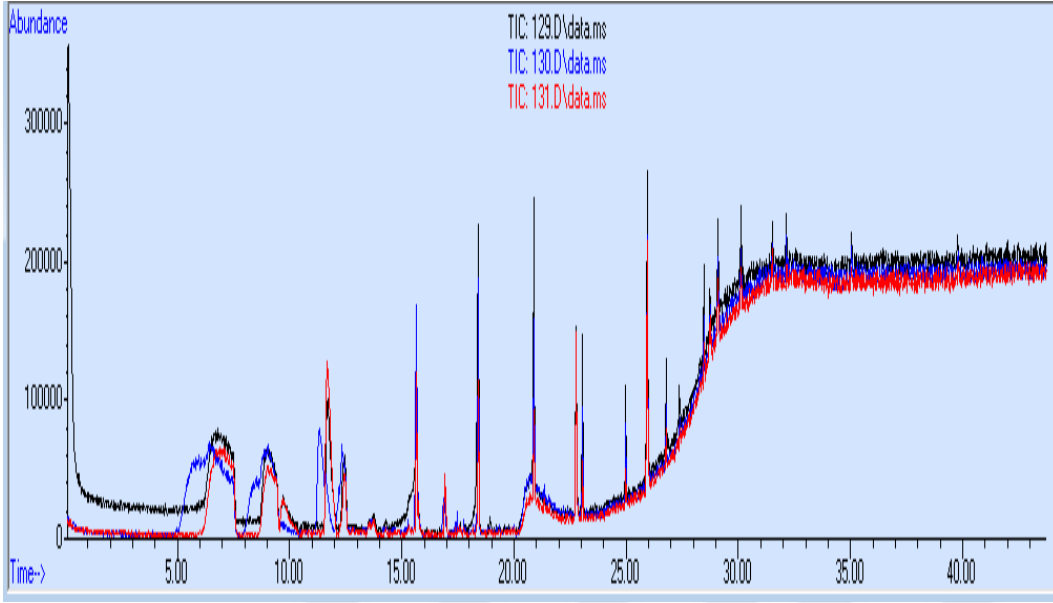
Şekil 4.9. PDMS/DVB fiberiyle 40°C’de 20 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

CAR/PDMS fiberi kullanılarak 40°C ekstraksiyon sıcaklığı, 20 dakika ekstraksiyon süresi koşuluyla 2,3-bütandion, nonanal, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton bileşenleri bulgulanmıştır. Toplam uçucu bileşen alanı ise 1.19712 olarak tespit edilmiştir. (Şekil 4.10).



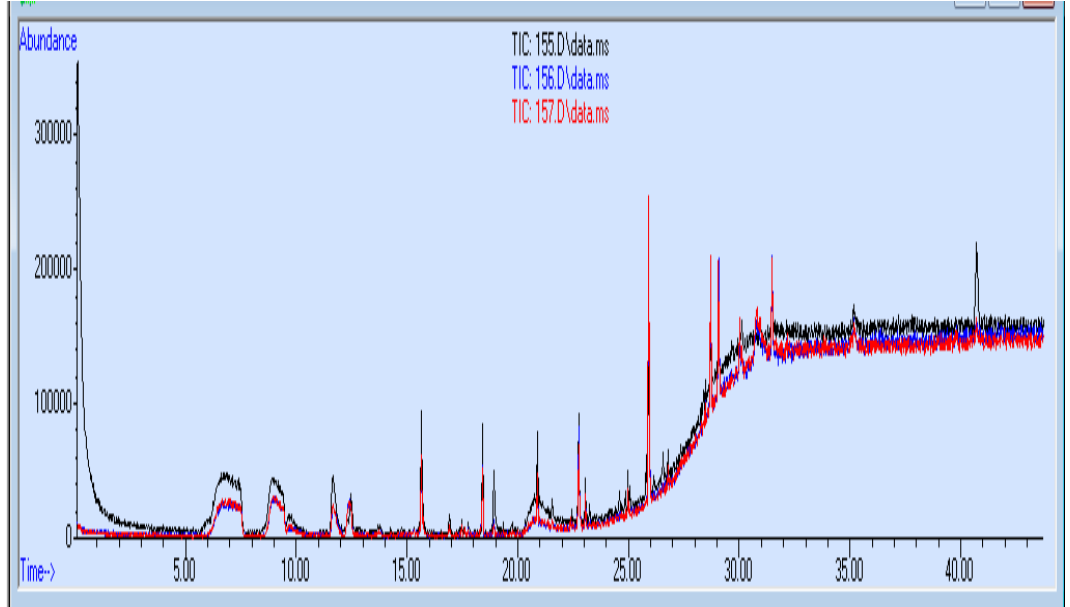
Şekil 4.10. CAR/PDMS fiberiyle 40°C’de 20 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

DVB/CAR/PDMS fiberi kullanılarak 30°C’de 40 dakikalık ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton uçucu bileşenleri saptanmıştır. Bu bileşenlerin toplam alanı 1.8774 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.11).



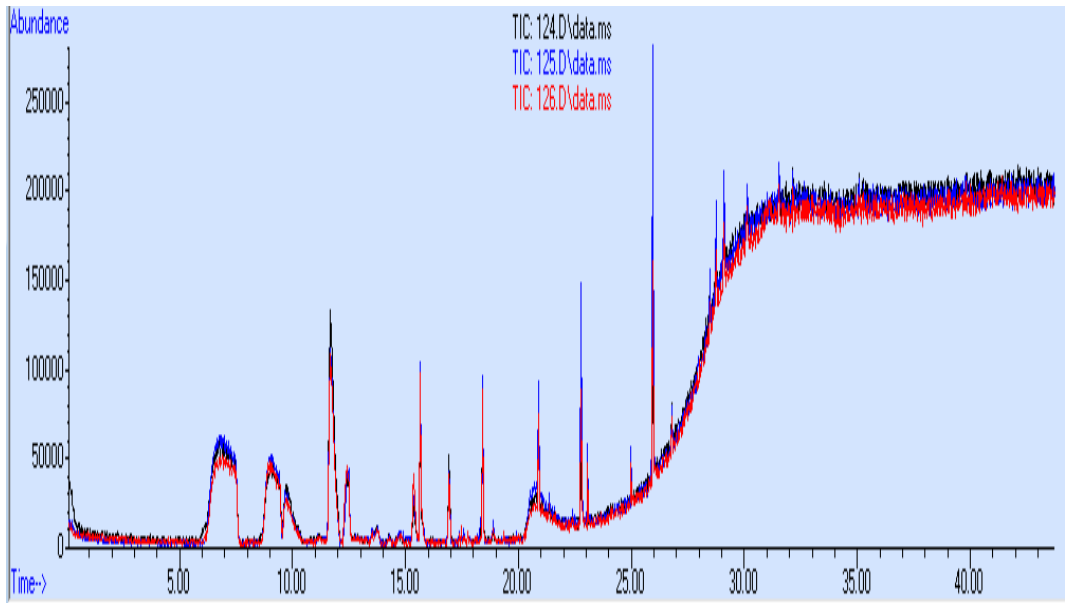
Şekil 4.11. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 30°C’de 40 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

CAR/PDMS fiberi kullanılarak 40°C’de 40 dakikalık ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, nonanal, bütanoik asit, hegzanoik asit, oktanoik asit, γ -nonalakton ve δ -dekalakton uçucu bileşenleri belirlenmiştir. Söz konusu uçucu bileşenlerin toplan alanı 1.79668 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. CAR/PDMS fiberiyle 40°C’de 40 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

DVB/CAR/PDMS fiberiyle 30°C’de 20 dakika süren ekstraksiyon koşuluyla 2,3-bütandion, bütanoik asit ve hegzanoik asit uçucu bileşenleri tespit edilmiştir. Toplam uçucu bileşen alanı 1.32387 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13. DVB/CAR/PDMS fiberiyle 30°C’de 20 dakikalık ekstraksiyonun kromatogramı

4.1.2. SPME parametrelerinin optimizasyonu için modelin oluşturulması

SPME-GC-MS tekniği düşük maliyeti, analizde az örnek gerektirmesi, çözgen kullanılmaması ve kolay uygulanabilir olmasıyla araştırma ve kalite kontrol aşamalarında uygulanabilir bir tekniktir.

SPME tekniğinde fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi en önemli parametrelerdir. Bu nedenle çalışmada margarine eklenen tereyağı aromasının ekstraksiyon koşullarının optimize edilmesi için bağımsız değişken olarak fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi seçilmiştir. Tereyağı kullanılarak yapılan çalışmalar baz alınarak DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS ve PDMS/DVB fiberleri, 30-50°C arasında değişen ekstraksiyon sıcaklığı ve 20-40 dakika arasında değişen ekstraksiyon süresi deneme deseninde kullanılmıştır. Bu ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu amacıyla Yanıt Yüzey Yöntemi 17 denemeyi içeren Box-Behnken dizaynı kullanılmıştır. SPME tekniğinin etkinliğinin belirlenmesinde yaygın olarak toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı kullanılmıştır. Bu nedenle optimizasyonda toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı olmak üzere iki yanıt bağımlı değişken olarak yer almıştır.

Optimizasyonda bağımsız değişkenlerle her yanıt arasındaki ilişkiyi açıklayan matematiksel modelde her bir değişkenin öncelikle lineer etki terimleri, daha sonra kuadratik ve interaksiyon etki terimleri sırası ile toplu halde eklenmiş ve kareler toplamındaki artış ve model uygunsuzluğu testi (lack of fit) değerleri analiz edilmiştir.

Deneme deseninde yer alan analizlerin sonucu Çizelge 4.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı yanıtları için kuadratik terimlerin eklenmesinin modelleri önemli ölçüde geliştirdiği belirlenmiştir. Toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısının tahminlenmesi için en uygun model tipinin kuadratik model olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Deneme deseninde yer alan bağımsız değişkenlere karşılık elde edilen yanıtlar

Deneme no	Fiber tipi	Sıcaklık (°C)	Süre (Dakika)	Toplam uçucu bileşen alanı ¹	Uçucu bileşen sayısı
1	CAR/PDMS	30	30	1.06655	6
2	DVB/CAR/PDMS	50	20	2.94353	7
3	PDMS/DVB	50	30	3.54877	7
4	PDMS/DVB	30	30	2.33744	5
5	CAR/PDMS	50	30	2.88108	7
6	PDMS/DVB	40	40	3.02459	7
7	DVB/CAR/PDMS	40	30	2.80404	7
8	DVB/CAR/PDMS	40	30	3.26585	8
9	DVB/CAR/PDMS	50	40	3.6545	8
10	PDMS/DVB	40	20	2.24293	7
11	CAR/PDMS	40	20	1.19712	7
12	DVB/CAR/PDMS	40	30	3.28538	8
13	DVB/CAR/PDMS	30	40	1.87774	6
14	DVB/CAR/PDMS	40	30	3.07491	8
15	CAR/PDMS	40	40	1.79668	7
16	DVB/CAR/PDMS	40	30	3.17	8
17	DVB/CAR/PDMS	30	20	1.32387	3

¹: Uçucu bileşen alanı iç standardın alanına bölünerek hesaplanmıştır.

Yapılan analizler sonucunda elde edilen deneysel verilerin kuadratik modele uydurulmasına ilişkin varyans analizi Çizelge 4.3'te verilmiştir. Elde edilen modelin, model uygunsuzluğunun önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir (Myers and Montgomery,1995; Castillo, 2007). Hem toplam uçucu bileşen alanı hem de uçucu bileşen sayısı göz önünde bulundurulduğunda model, %99 güven seviyesinde önemli ve model uygunsuzluğu (lack of fit) %95 güven seviyesinde önemsiz çıkmıştır (Çizelge 4.3).

Fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi bağımsız değişkenlerinin toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı yanıtları üzerindeki lineer, interaksiyon ve kuadratik etkilerinin istatistiksel analizine de Çizelge 4.3'te yer verilmiştir. Etkilerin istatistiksel olarak model açısından önemliliği F ve p -değerlerinden bulunmuştur. p -değeri 0.05'ten büyük olan etkiler önemsiz kabul edilmiş ve bu terimler model hiyerarşisine zarar vermeden modelden çıkarılmıştır.

Buna göre toplam uçucu bileşen alanına fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresinin lineer, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin kuadratik etkilerinin olduğu ancak değişkenlerin interaksiyon etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Toplam uçucu bileşen alanına etki eden bağımsız değişkenlerin fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi olduğu bulgulanmıştır. Uçucu bileşen sayısına ise fiber tipinin etki etmediği, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresinin lineer ve ekstraksiyon sıcaklığının kuadratik etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Uçucu bileşen sayısına en çok etki eden bağımsız değişkenin ekstraksiyon sıcaklığı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

HS-SPME tekniği fiber kaplaması, tepe boşluğu ve örnek olmak üzere üç faz arasındaki analitin dengesine bağlıdır (Zhang et al., 2009). Tepe boşluğunda bulunan bileşenlerin analizi, vial içerisindeki örneğin uçucu bileşenlerinin buhar basıncına bağlı olmakla beraber uçucu bileşenlerin buhar basıncını ve dengesini etkileyen iki önemli faktör ekstraksiyon sıcaklığı ve süresidir (Ho et al., 2006). SPME yönteminde ekstraksiyon sıcaklığının artışı uçucu bileşenlerin içinde bulundukları matrikse bağlayan enerji bariyerlerini yenmelerini sağlamaktadır (Alexandrou et al., 1992). Aynı zamanda kütle transferi prosesi için buhar basıncını artırmaktadır (Ho et al., 2006). Bu durum uçucu bileşiklerin tepe boşluğuna doğru salınmasını kolaylaştırmaktadır (Zhang and Pawliszyn, 1993).

Ekstraksiyon süresinin artışı analizlenen uçucu bileşiğin fibere daha fazla bölgeden tutunması için desteklemektedir. Ancak çok uzatılmış ekstraksiyon süresi ekstraksiyon etkinliğini etkilememekte veya bazı durumlarda desporpsiyona neden olabilmektedir (Balasubramanian et al., 2011). Ekstraksiyon süresi yüksek kaynama noktasına sahip bileşiklerin ekstraksiyonuna etki ederken,

düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerde daha düşük etkiye sahiptir. Ekstraksiyon süresinin artması yüksek kaynama noktasına sahip bileşiklerin ekstraksiyonunun etkinliğini iyileştirip tespit edilen pik alanını artırmaktadır. Ancak süredeki artış düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerde aynı etkiyi göstermemektedir (Ho et al. 2006).

Ekstraksiyon koşullarından sıcaklık ve süre yakından ilişkili olup, sıcaklıktaki artışla daha kısa sürede ekstraksiyon gerçekleşmesi sağlanırken bu durum analiz süresini hızlandırmaktadır. Düşük kaynama noktasına sahip bileşikler düşük ekstraksiyon sıcaklığı ve kısa ekstraksiyon süresinde ekstrakte edilebilirken, yüksek kaynama noktasına sahip uçucu bileşikler yüksek ekstraksiyon sıcaklığı ve uzun ekstraksiyon süresinde daha iyi ekstrakte edilebilmektedir (Mestres et al. 2000).

Ekstraksiyonda sıcaklık artışı uçucu bileşiğin matriksten salınımını kolaylaştırmakla birlikte, partiyon katsayısının azalmasına bağlı olarak bileşenin fiber tarafından adsorpsiyonu azalmaktadır. Buna bağlı olarak dengedeysen daha düşük miktarda uçucu bileşen ekstrakte edilmektedir (Zhang and Pawliszyn, 1993). Bu duruma ek olarak ekstraksiyon sıcaklığının artışı ekstraksiyon hızını artırmakta, dağılım katsayısının azalmasıyla sonuçlanmakta ve ekstraksiyon prosesinin duyarlılığının azalmasına neden olmaktadır (King et al., 2003).

Çizelge 4.3. Her bir yanıt üzerine lineer, kuadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Toplam uçucu bileşen alanı		Uçucu bileşen sayısı	
		Kareler Toplamı	p-Değeri	Kareler Toplamı	p-Değeri
Model	11	11.25	< 0.0001	25.55	0.0059
X₁-Fiber	2	3.46	< 0.0001	0.44	0.3757
X₂-Sıcaklık	1	5.16	< 0.0001	10.12	0.0007
X₃-Süre	1	0.88	0.0005	2.00	0.0218
X₁ X₂	2	0.11	0.0982	1.37	0.1026
X₁ X₃	2	0.009984	0.7186	2.00	0.0562
X₂ X₃	1	0.006171	0.5380	1.00	0.0676
X₂²	1	0.11	0.0405	6.84	0.0017
X₃²	1	1.28	0.0002	1.16	0.0542
Kalıntı	5	0.071		0.93	
Model	1	0.014	0.3757	0.13	0.4734
Uygunsuzluğu					
Saf Hata	4	0.057		0.80	
Toplam	16	11.32		26.47	

Elde edilen modelin uygulunun belirlenmesinde kullanılan regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_{adj}), varyasyon katsayısı (C.V.) ve Adequate Precision değerlerine Çizelge 4.4'te yer verilmiştir. Regresyon katsayısı R^2 , deneysel verideki model tarafından açıklanabilen varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmıştır (Myers ve Montgomery, 1995).

Toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı yanıtları için R^2 değerlerinin sırasıyla 0.9938 ve 0.9651 olduğu belirlenmiştir. Bu değerlerin yüksek olması varyasyonun büyük bölümünün modeller tarafından açıklandığını göstermektedir.

İstatistiksel olarak anlamsız olsa dahi modele yeni terim eklenmesi R^2 'yi artırmaktadır. Bu hatayı önlemek için R^2_{adj} değerinin kullanılması gerekmektedir (Myers ve Montgomery, 1995). R^2 değerleri ile R^2_{adj} değerlerinin birbirine yakın

olduğu gözlenmiş olup, R^2_{adj} değerinin toplam uçucu bileşen alanı için 0.9800, uçucu bileşen sayısı için 0.8882 olduğu tespit edilmiştir. R^2_{adj} değerinin her iki model için de yüksek olduğu belirlenmiştir. R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu durum modellerin istatistiksel olarak anlamsız terimleri içermediğini göstermektedir.

Her iki yanıt için de modelin varyasyon katsayısının düşük olduğu belirlenmiştir. Varyasyon katsayısı deneysel verilerdeki kalıntı varyasyonun ortalamaya bağlı bir ölçüsüdür. Varyasyon katsayısı toplam uçucu bileşen alanı için 4.62, uçucu bileşen sayısı için 6.30 olarak tespit edilmiştir. Büyük varyasyon katsayısı değerleri, verilerin ortalamadan çok fazla saptıklarını, küçük varyasyon katsayısı değerleri ise verilerin hemen hemen ortalamayla aynı değere sahip olduğunu göstermektedir (Lazić, 2004). Her iki modelin de varyasyon katsayısının küçük olması verilerin ortalamadan çok sapmadığını, ortalamaya yakın olduğunu göstermektedir.

Bir regresyon modelinin daha sonra yapılacak gözlemler için bir tahminleme modeli olarak kullanılabilmesi için ise Adequate Precision kullanılması önerilmektedir. Adequate Precision değerinin 4'ten büyük olması gerekmektedir (Myers ve Montgomery, 1995). Modelin değerlendirilmesine göre Adequate Precision değeri toplam uçucu bileşen alanı için 26.330, uçucu bileşen sayısı için 13.830 olarak tespit edilmiş olup 4'ten büyük olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.4).

Modelin uygunluğu için kullanılan R^2 , R^2_{adj} , %C.V. ve Adequate Precision istatistikleri ile modelin istatistiksel olarak uygun olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler

	Toplam uçucu bileşen alanı	Uçucu bileşen sayısı
R^2	0.9938	0.9651
R^2_{adj}	0.9800	0.8882
%C.V.	4.62	6.30
Adeq Precision	26.330	13.836

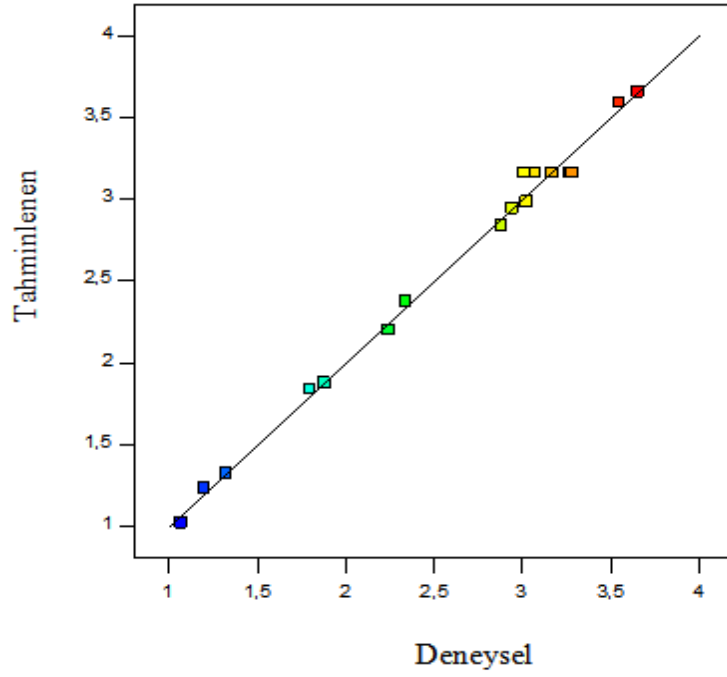
4.1.3. Toplam uçucu bileşen alanının modelin yanıtı olarak incelenmesi

SPME koşullarının belirlenmesinde kullanılan en önemli parametre toplam uçucu bileşen alanıdır. SPME yönteminde toplam uçucu bileşen alanına fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ile ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin kuadratik etkilerinin olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.3).

SPME kullanılarak ve GC-MS ile analiz edilen toplam uçucu bileşen alanı (UA) için regresyon analizi sonucunda elde edilen model denklemi DVB/CAR/PDMS fiber tipi için kodlanmış değişkenler cinsinden Eş. 4'te verilmiştir. Eş. 4 kullanılarak tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişkiye Şekil 4.14'te yer verilmiştir. SPME yöntemiyle ekstrakte edilen toplam uçucu bileşen alanı için modelden elde edilen veriler ile deneysel verilerin uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.14).

$$UA = -8.22905 + 0.2044X_2 + 0.34727X_3 - 0.00159139X_2^2 - 0.00552269X_3^2$$

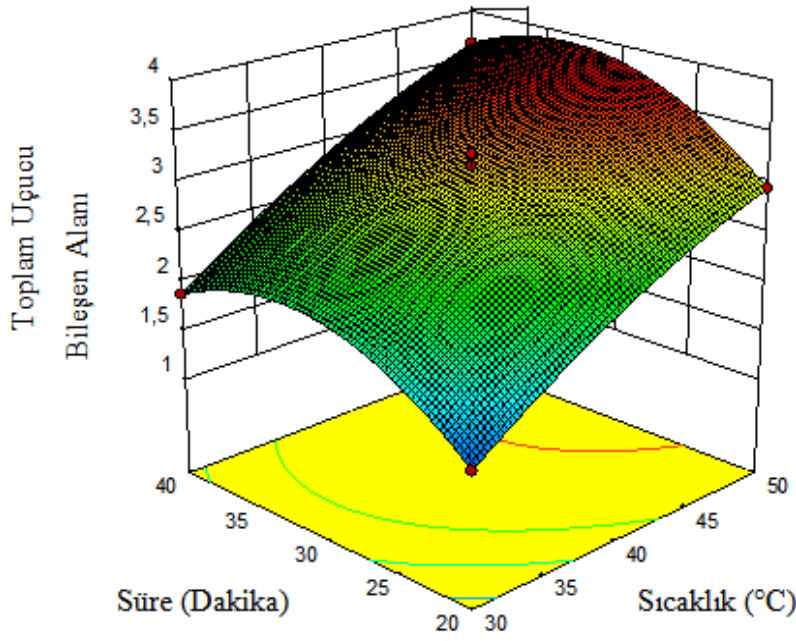
(Eş. 4)



Şekil 4.14. Toplam uçucu bileşen alanı için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

Bağımsız değişkenlerin toplam uçucu bileşen alanı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, elde edilen model kullanılarak yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi birinin sabit tutulup, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir.

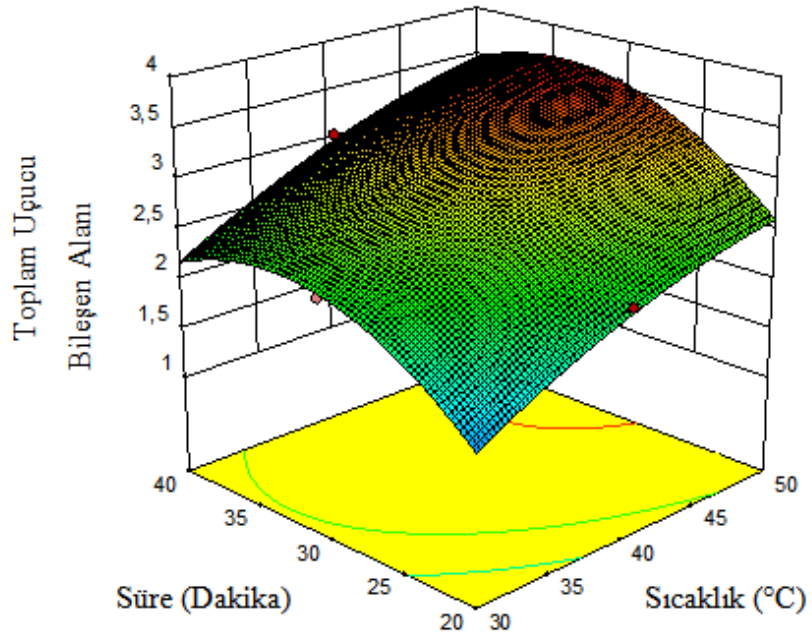
DVB/CAR/PDMS fiber tipi için, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresine bağlı olarak toplam uçucu bileşen alanındaki değişimi gösteren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.15'te verilmiştir. Toplam uçucu bileşen alanının ekstraksiyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak arttığı şekilden görülmektedir. Ekstraksiyon süresindeki artışla toplam uçucu bileşen alanı artmakta; ancak ekstraksiyon süresinin orta noktasından sonra azalış sergilemektedir.



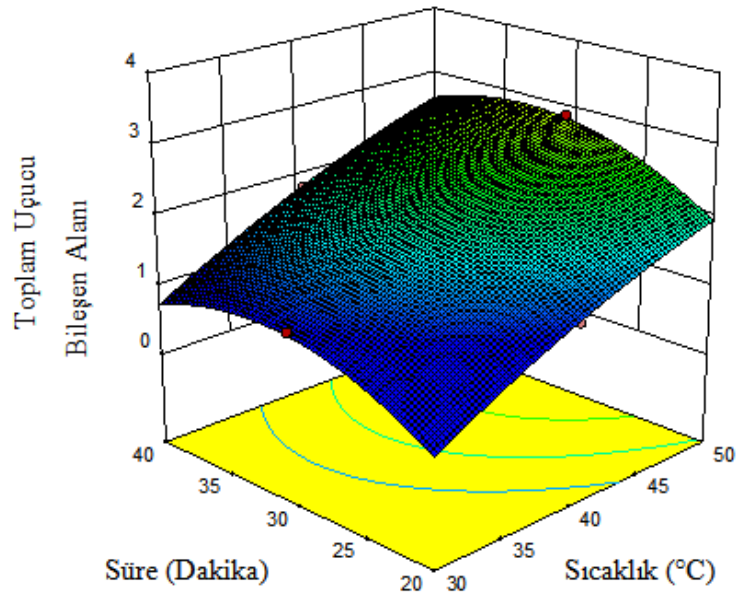
Şekil 4.15. Toplam uçucu bileşen alanı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi DVB/CAR/PDMS)

Şekil 4.16’da PDMS/DVB fiberi için ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresinin fonksiyonu olarak toplam uçucu bileşen alanındaki değişimi gösteren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri verilmiştir. CAR/PDMS fiberi tipi için, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresine bağlı olarak toplam uçucu bileşen alanındaki değişimi gösteren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.17’de görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi PDMS/DVB ve CAR/PDMS fiberleri kullanıldığında da toplam uçucu bileşen alanını etkilemektedir.

PDMS/DVB ve CAR/PDMS fiberleri kullanıldığında ekstraksiyon etkinliğinin DVB/CAR/PDMS fiberine göre daha düşük olması nedeniyle tespit edilen toplam uçucu bileşen alanının daha düşük olduğu izohips eğrilerinden de görülmektedir. Toplam uçucu bileşen alanının değişimi DVB/CAR/PDMS ile benzer olup ekstraksiyon süresindeki artışla toplam uçucu bileşen alanı artmakta; ancak ekstraksiyon süresinin orta noktasından sonra azalış sergilemektedir.



Şekil 4.16. Toplam uçucu bileşen alanı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi PDMS/DVB)



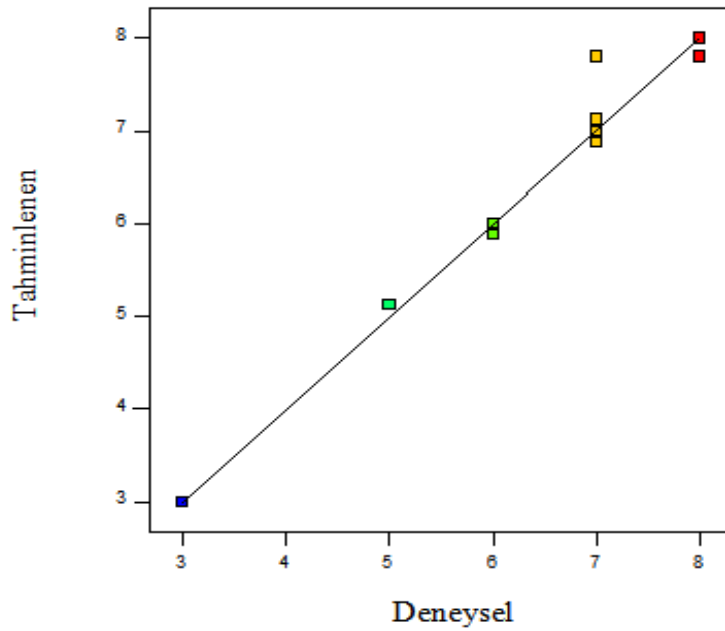
Şekil 4.17. Toplam uçucu bileşen alanı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi CAR/PDMS)

4.1.4. Uçucu bileşen sayısının modelin yanıtı olarak incelenmesi

SPME koşullarının optimizasyonunda kullanılan bir başka yanıt da tespit edilen uçucu bileşen sayısıdır. Gerçekleştirilen analizler sonucunda Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi fiber tipinin tespit edilen uçucu bileşen sayısına etki etmediği ancak ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresinin ve ekstraksiyon sıcaklığının kuadratik etkisinin olduğu belirlenmiştir.

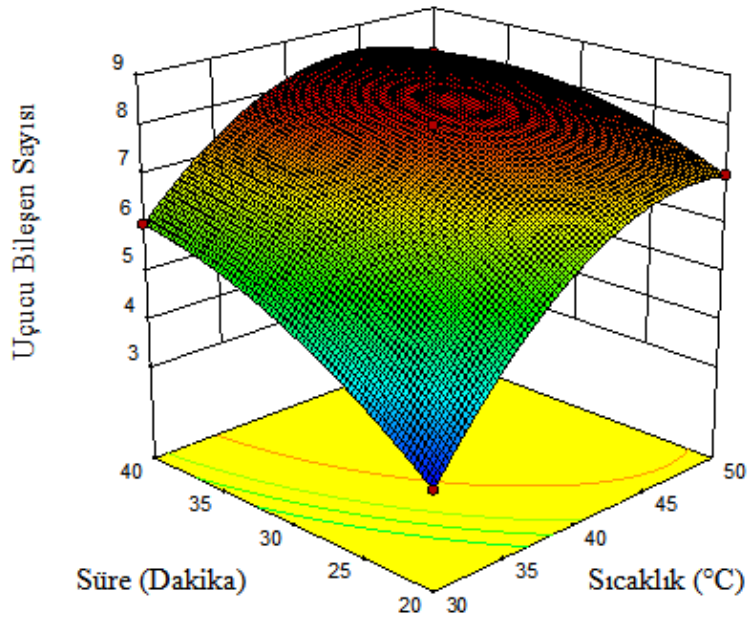
SPME kullanılarak ekstrakte edilip GC-MS ile tespit edilen uçucu bileşen sayısı için regresyon analizi sonucunda elde edilen model denklemi DVB/CAR/PDMS fiber tipi için kodlanmış değişkenler cinsinden Eş. 5'te verilmiştir. Eş. 5 kullanılarak tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.18'de görülmektedir. SPME yöntemiyle ekstrakte edilen uçucu bileşen sayısının modelden elde edilen veriler ile deneysel verilerin uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.18)

$$US = -32.32500 + 1.3200 \cdot X_2 + 0.61500 \cdot X_3 - 0.00525000 \cdot X_2^2 \quad (\text{Eş. 5})$$



Şekil 4.18. Uçucu bileşen sayısı için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

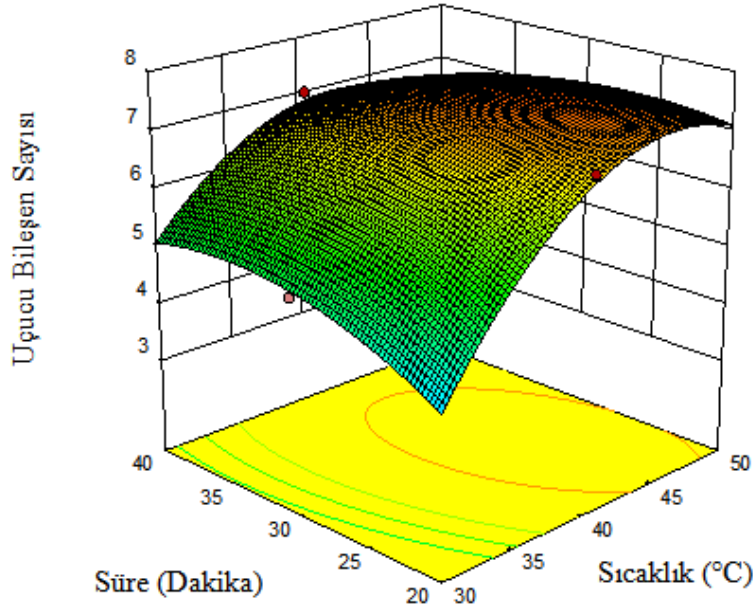
SPME’da DVB/CAR/PDMS fiberi kullanıldığında ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresine bağlı olarak uçucu bileşen sayısındaki değişimi gösteren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.19’da gösterilmiştir. SPME tekniği ile ekstrakte edilen uçucu bileşenlerin sayısının ekstraksiyon sıcaklığındaki ve ekstraksiyon süresindeki artışla beraber arttığı, sonra ise azalış yönünde eğilim gösterdiği gözlenmiştir.



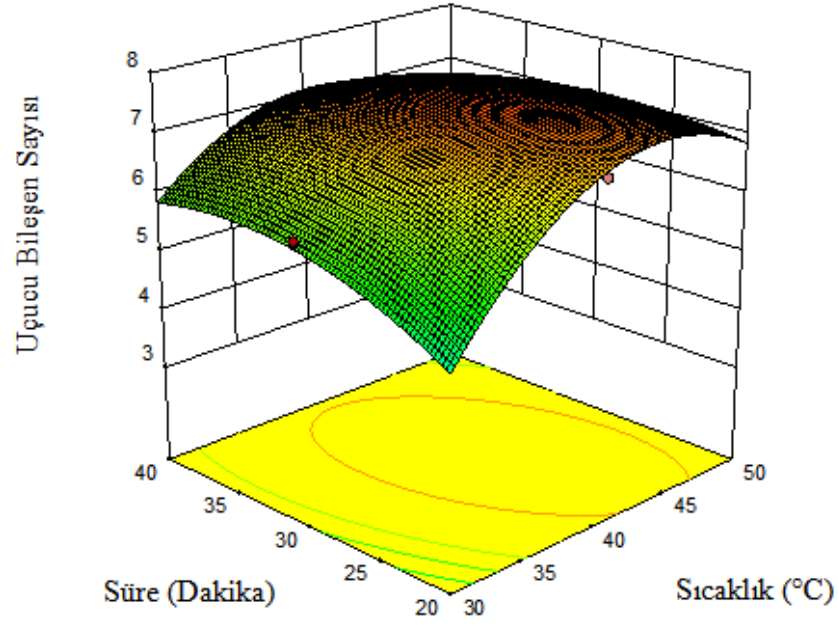
Şekil 4.19. Uçucu bileşen sayısı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi DVB/CAR/PDMS)

PDMS/DVB fiberi için ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresine bağlı olarak toplam uçucu bileşen alanındaki değişimi gösteren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.20’de verilmiştir. CAR/PDMS fiberi tipi için, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresinin fonksiyonu olarak toplam uçucu bileşen sayısındaki değişimi gösteren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.21’de bulunmaktadır. Şekil 4.20 ve Şekik 4.21’den görüldüğü gibi hem ekstraksiyon sıcaklığı hem de ekstraksiyon süresi PDMS/DVB ve CAR/PDMS fiberleri için uçucu bileşen sayısına etki etmektedir. PDMS/DVB ve CAR/PDMS fiberleri

kullanıldığında tespit edilen uçucu bileşen sayısının DVB/CAR/PDMS fiberiyle tespit edilen uçucu bileşen sayısından daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ekstraksiyon süresi ve sıcaklığının artışıyla beraber PDMS/DVB ve CAR/PDMS fiberleriyle tespit edilen uçucu bileşen sayısının arttığı sonra ise azalış eğilimi gösterdiği saptanmıştır.



Şekil 4.20. Uçucu bileşen sayısı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi PDMS/DVB)



Şekil 4.21. Uçucu bileşen sayısı için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi (Fiber tipi CAR/PDMS)

4.1.5. Optimizasyon

SPME tekniği kullanılarak margarindeki aroma bileşenlerinin ekstraksiyonunda toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı dikkate alınarak optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. Box-Behnken deneme desenine göre yapılan ekstraksiyon denemelerinde toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı olmak üzere iki farklı optimizasyon yanıtı kullanılmıştır. Seçilen bu yanıtların ekstraksiyonu etkileyen en önemli parametreler olduğu düşünülmektedir. Optimizasyonda ekstraksiyon sıcaklığı 30-50°C, ekstraksiyon süresi 20-40 dakika aralığında seçilmiştir. Optimum SPME ekstraksiyon koşullarının belirlenmesinde yanıtlar için kuadratik modeller kullanılmıştır. Desirability fonksiyonu yaklaşımı uygulandığında optimum nokta çözümlerinden birinci çözümdeki faktör seviyeleri seçilmiştir. Bu noktada faktör seviyeleri DVB/CAR/PDMS fiber tipi, 47.54°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 33.63 dakika ekstraksiyon süresidir.

Desirability fonksiyonu yaklaşımında sistemin yanıtları üzerindeki öncelikleri ve istekleri desirability fonksiyonları oluşturarak optimizasyona dahil edilmektedir. Desirability fonksiyonu, tüm yanıtların bir araya getirildiği, 0-1 arasında değişen yanıt indeksidir ve bu değer 1'e yaklaşması belirlenen kriterlerin sağlandığını göstermektedir (Lazić, 2004).

Optimum ekstraksiyon koşulu olan 47.54°C ekstraksiyon sıcaklığı, 33.63 dakika süren ekstraksiyonla modelden toplam uçucu bileşen alanı 3.764, uçucu bileşen sayısı modelden 8.363 olarak tahminlenmiştir.

Povolo and Contarini (2003), tereyağındaki uçucu bileşenlerin ekstraksiyonunda DVB/CAR/PDMS fiberini 45°C ekstraksiyon sıcaklığını ve 30 dakika ekstraksiyon süresini seçmiştir. Adahchour et al. (2005) tereyağı örneklerinin aroma analizinde CAR/PDMS ve Carbowax/DVB fiberleri beraber kullanmıştır. Ekstraksiyon sıcaklığını her iki fiber için 40°C, ekstraksiyon süresini ise CAR/PDMS için 20 dakika, Carbowax/DVB için ise 60 dakika olarak belirlemiştir. Chen et al. (2010), tereyağı örneklerinde diasetil analizini PDMS/DVB fiberi kullanarak 37°C'de 30 dakika süreyle gerçekleştirmiştir. Shiota et al. (2011), margarine eklenen aroma karışımının ekstraksiyonunu DVB/CAR/PDMS fiberini 37°C ekstraksiyon sıcaklığını ve 60 dakika ekstraksiyon süresini seçerek yapmıştır. Kurtovic et al. (2011), süt kremasındaki uçucu bileşenlerin analizinde CAR/PDMS fiberini kullanarak 45°C'de 22 dakika süreyle uçucu bileşenleri ekstrakte etmiştir.

Optimizasyon sonucunda optimum ekstraksiyon koşullarını veren DVB/CAR/PDMS fiberi Povolo and Contarini (2003) tarafından tereyağında uçucu bileşen analizinde kullanılan fiber tipi ve Shiota et al. (2011) tarafından margarine kullanılan aroma karışımının analizinde kullanılan fiber tipiyle uyumludur.

Optimum ekstraksiyon sıcaklığı ise 47.54°C olup, tereyağı ve süt kreması kullanılarak yapılan SPME yöntemiyle uçucu bileşen ekstraksiyonunda kullanılan 45°C ekstraksiyon sıcaklığına çok yakındır. Ancak Chen et al., (2010); Shiota et

al. (2011) tarafından kullanılan 37°C, Adahchour et al. (1999); Adahchour et al. (2005) ve Lozano et al. (2007) tarafından kullanılan 40°C ekstraksiyon sıcaklığından daha yüksektir.

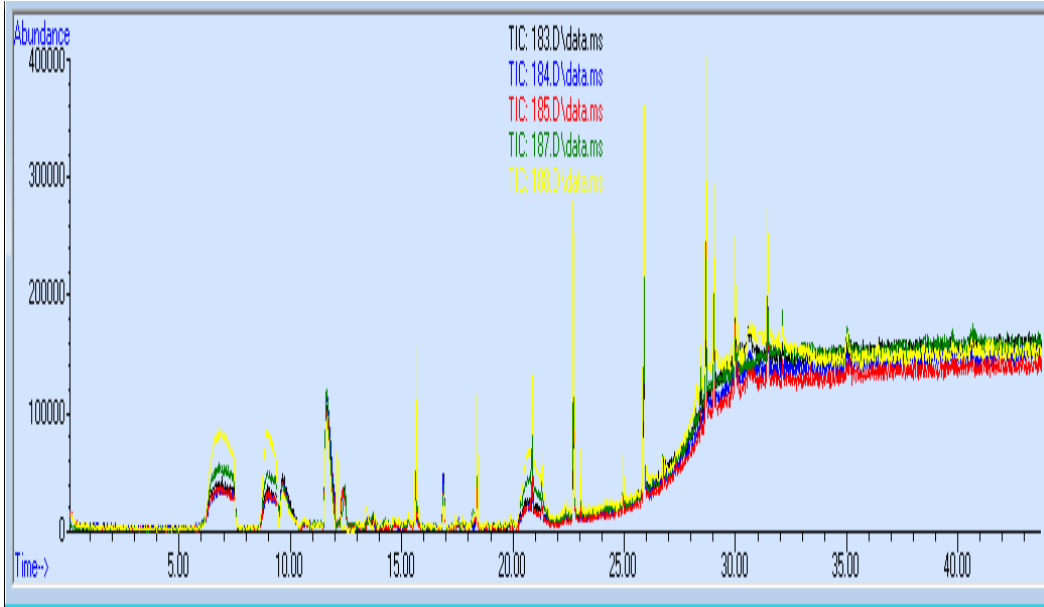
Yapılan doğrulama denemeleri sonucunda toplam uçucu bileşen alanı ortalama 3,6310, uçucu bileşen sayısı 7.8 olarak belirlenmiştir. Modelden tahminlenen değer ile deneysel olarak belirlenen değerlerin birbirine yakın olduğu istatistiksel olarak aralarında fark olmadığı tespit edilmiştir ($p>0.05$).

4.1.6. Optimizasyon sonuçlarının deneysel doğrulanması

Optimum nokta sonuçlarının doğrulanması, belirlenen matematiksel optimum noktada; ekstraksiyon sıcaklığı 47.54°C, 33.63 dakika ekstraksiyon süresi boyunca gerçekleştirilmiştir. Doğrulama denemelerinin sonuçları ve sonuçların ortalaması Çizelge 4.5'te ve doğrulama denemelerine ait kromatogramlar Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları

Deneme no	Toplam uçucu bileşen alanı	Uçucu bileşen sayısı
1	3,0998	8
2	3,7609	8
3	3,9022	8
4	3,4482	8
5	3,9440	7
Ortalama	3,6310	7.8



Şekil 4.22. Doğrulama denemelerine ait kromatogram

Modelden tahminlenen toplam uçucu bileşen alanı değerinin 3.764 olduğu belirlenirken, doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama uçucu bileşen alanı ise 3,6310 olarak belirlenmiştir. Modelden tahminlenen değer ile deneysel olarak belirlenen değerlerin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Uçucu bileşen sayısı modelden 8.363 olarak tahminlenmiş olup deneysel verilerden ortalama uçucu bileşen sayısı 7.8 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması

Yanıt	Tahminlene n değer	Ortalama deneysel sonuç	Standart hata	Fark	p- değeri
Toplam	3.764	3.6310±0.3550	0.1587	0.1333	0.4480
Uçucu Bileşen Alanı					
Uçucu	8.363	7.800±0.4472	0.200	-0.563	0.1100
Bileşen Sayısı					

Toplam uçucu bileşen alanı ve uçucu bileşen sayısı için doğrulama denemelerinden elde edilen sonuçlar ile modelden elde edilen değerler arasında Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi istatistiksel olarak önemli fark olmadığı (p -değeri <0.05) tespit edilmiştir.

4.2. Model Margarinlerde Tespit Edilen Uçucu Bileşenler

Model margarinlerin optimize edilmiş ekstraksiyon koşullarında GC-MS ile belirlenen uçucu bileşenler ve bu bileşenlerin ait olduğu kimyasal grup, alıkonma zamanı, kovats indeksi ve duyusal tanımı hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinler için Çizelge 4.7’de, lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinler için Çizelge 4.8’de yer almaktadır.

Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarin örneklerinde 2,3 bütandion, bütanoik asit etil esteri, bütanoik asit ve vanilin olmak üzere 4 farklı bileşen tespit edilmiştir. Tespit edilen bileşenler arasında;

2,3 bütandion- keton,
bütanoik asit etil esteri- ester,
bütanoik asit- asit,
vanilin- aldehit sınıfına girmektedir.

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarin örneklerinde 2,3 butandion, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, bütanoik asit, hegzanoik asit, δ -dekalakton olmak üzere 7 farklı bileşen tespit edilmiştir. Lipofilik tereyağı aroması model margarinlerde saptanan bileşikler arasında;

2,3 bütandion, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon- keton,
bütanoik asit, hegzanoik asit- asit,
 δ -dekalakton- lakton sınıfına dahil olmaktadır.

Çizelge 4.7. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenler

Kimyasal Grup	Bileşen	Alıkonma Zamanı (dakika)	Kovats İndeksi	Duyusal Tanım¹
Keton	2,3 bütandion	9.71	989	Tereyağımsı
Ester	Bütanoik asit etil ester	11.01	1041	Mevemsi, muz, çilek, ananas
Asit	Bütanoik asit	22.71	1643	Peynirimsi, terimsi, fekal, çürük
Aldehit	Vanilin	37.99	2599	Vanilya

¹: Lecanu et al., 2002; Peterson and Reineccius, 2003a; Peterson and Reineccius, 2003b; Lozano et al., 2007; Mallia et al., 2008; Zellner et al., 2008; ; Kurtovic et al., 2011; Acree and Arn, 2016

Çizelge 4.8. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenler

Kimyasal Grup	Bileşen	Alıkonma Zamanı (dakika)	Kovats İndeksi	Duyusal Tanım ¹
Keton	2,3 bütandion	9.71	989	Tereyağımsı
Keton	2-heptanon	14.56	1188	Sütümsü, peynirimsi
Keton	2-nonanon	18.69	1396	Sıcak sütümsü, peynirimsi
Keton	2-undekanon	22.20	1607	Çiçeğımsi, sütümsü
Asit	Bütanoik asit	22.71	1643	Peynirimsi, terimsi, fekal, çürük
Asit	Hegzanoik asit	25.88	1865	Hamurumsu, terimsi, küflü peynirimsi, keskin
Lakton	δ-dekalakton	31.45	2201	Vaksımsı, tatlımsı

¹: Lecanu et al., 2002; Peterson and Reineccius, 2003a; Peterson and Reineccius, 2003b; Pionnier and Hugelshofer 2006, Lozano et al., 2007; Mallia et al., 2008; Zellner et al., 2008; ; Kurtovic et al., 2011; Acree and Arn, 2016.

Bir bileşiğin hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin belirlenmesinde oktanal/su partiyon katsayısı (logPow) ve sudaki çözünürlük özelliklerinden faydalanılmaktadır. Partiyon katsayısı bir bileşiğin iki faz arasında denge halinde dağılımını ifade eden değerdir. LogPow sabit sıcaklıkta oktanol ve suyun dengede bulunduğu iki fazlı sistemin özelliğidir. Bileşiğin oktanol ve su arasında denge konsantrasyonu oranı Pow değerini vermektedir (Eş 6). Pow değeri veya logaritması alınarak hesaplanan logPow değeri apolar bileşikler için büyük, yüksek polar bileşikler için ise küçüktür.

Pow=oktanal fazındaki konsantrasyon/su fazındaki konsantrasyon

(Eş. 6)

Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenlerin logPow değerleri ve sudaki çözünürlük değerleri Çizelge 4.9'da yer almaktadır. Bu verilere göre 2,3 butandion -1.34 ile logPow değeri en düşük, 2.32 mol/L ile de sudaki çözünürlüğü en yüksek olan uçucu bileşendir. Bütanoik asit etil esteri ise 1.804 ile logPow değeri en yüksek, sudaki çözünürlüğü 0,0498 mol/L değeri ile en az olan bileşiktir.

Çizelge 4.9. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenlerin logPow ve suda çözünürlük değerleri

Bileşen	LogPow ¹	Suda çözünürlük (mol/L) ²
2,3 bütandion	-1.34	2.3200 (20°C'de)
Bütanoik asit etil esteri	1.80	0.0498 (20°C'de)
Bütanoik asit	0.79	0.1149 (25°C'de)
Vanilin	1.21	0.0657 (20°C'de)

1: Spafiu et al., 2009; Anonim, 2009a; Anonim, 2009b; Anonim, 2009c.

2: Yalkowsky et al. 2016.

Lipofilik tereyağı aroması eklenen model margarinlerde tespit edilen uçucu bileşenlerin logPow değerleri ve sudaki çözünürlük değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelge 4.10'da yer alan verilere göre 2,3 butandion -1.34 ile logPow değeri en düşük, 2.32 mol/L ile de sudaki çözünürlüğü en yüksek olan uçucu bileşendir. 2-undekanon ise 4.09 ile logPow değeri en yüksek, sudaki çözünürlüğü 0,0384 mol/L değeri ile en az olan uçucu bileşiktir.

Çizelge 4.10. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarin örneklerinde tespit edilen uçucu bileşenlerin logPow ve suda çözünürlük değerleri

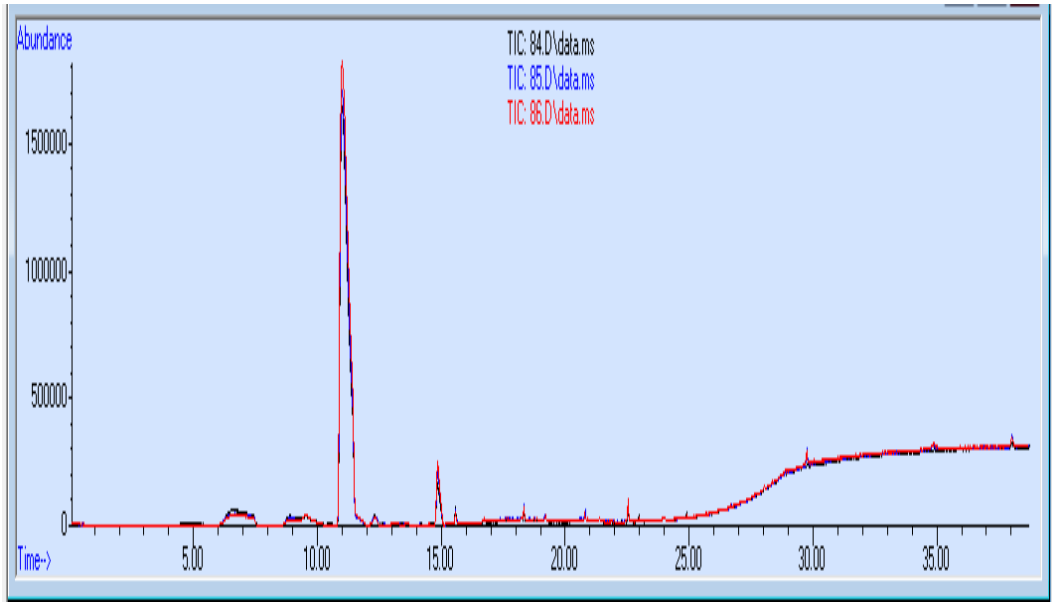
Bileşen	LogPow ¹	Suda çözünürlük (mol/L) ²
2,3 bütandion	-1.34	0.0383 (20°C'de)
2-heptanon	1.98	0.0026 (20°C'de)
2-nonanon	3.14	0.0001 (20°C'de)
2-undekanon	4.09	0.1149 (25°C'de)
Bütanoik asit	0.79	0.0883 (20°C'de)
Hegzanoik asit	1.92	0.0023 (20°C'de)
δ-dekalakton	2.47	0.0384 (20°C'de)

1: Spafiu et al., 2009.

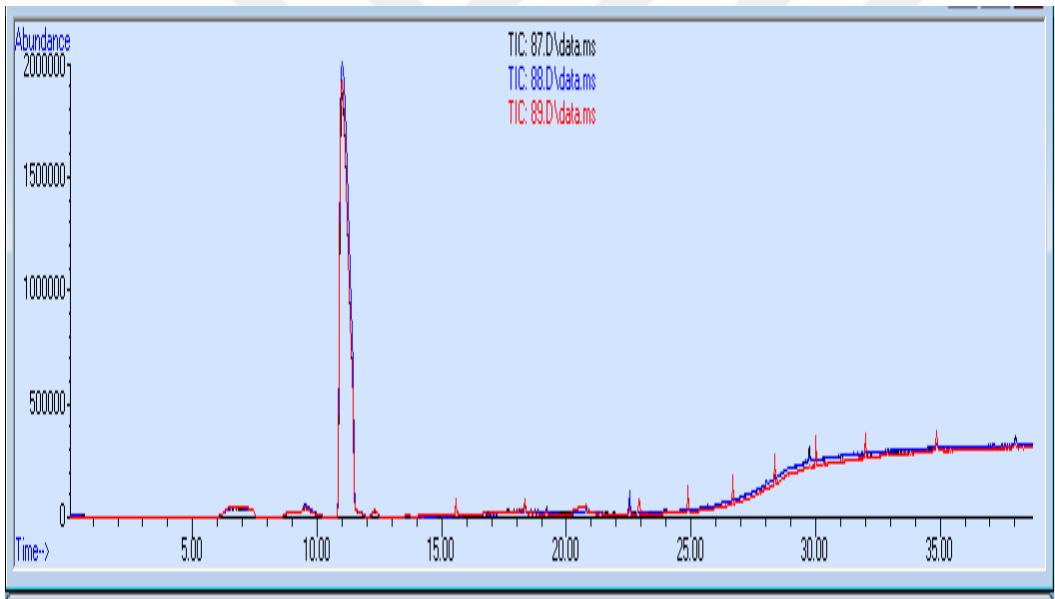
2: Spafiu et al., 2009, Yalkowsky et al., 2016.

4.3. Model Margarinlerde Uçucu Bileşen Salınımı Bulguları

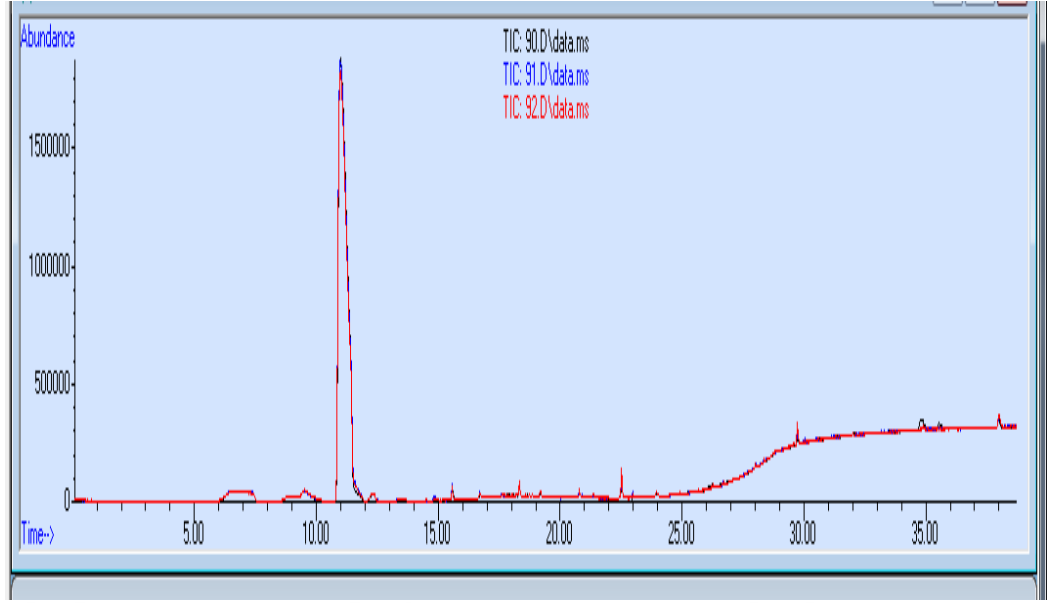
Margarinlerin aroma salınımının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen GC-MS analizleri sonucunda elde edilen 80S1 örneğinin kromatogramı Şekil 4.23'te, 80S0.5 örneğinin kromatogramı Şekil 4.24'te, 80S0.1 örneğinin kromatogramı Şekil 4.25'de, 70S1 örneğinin kromatogramı Şekil 4.26'da, 70S0.5 örneğinin kromatogramı Şekil 4.27'de, 70S0.1 örneğinin kromatogramı Şekil 4.28'de, 60S1 örneğinin kromatogramı Şekil 4.29'da, 60S0.5 örneğinin kromatogramı Şekil 4.30'da, 60S0.1 örneğinin kromatogramı Şekil 4.31'de yer almaktadır.



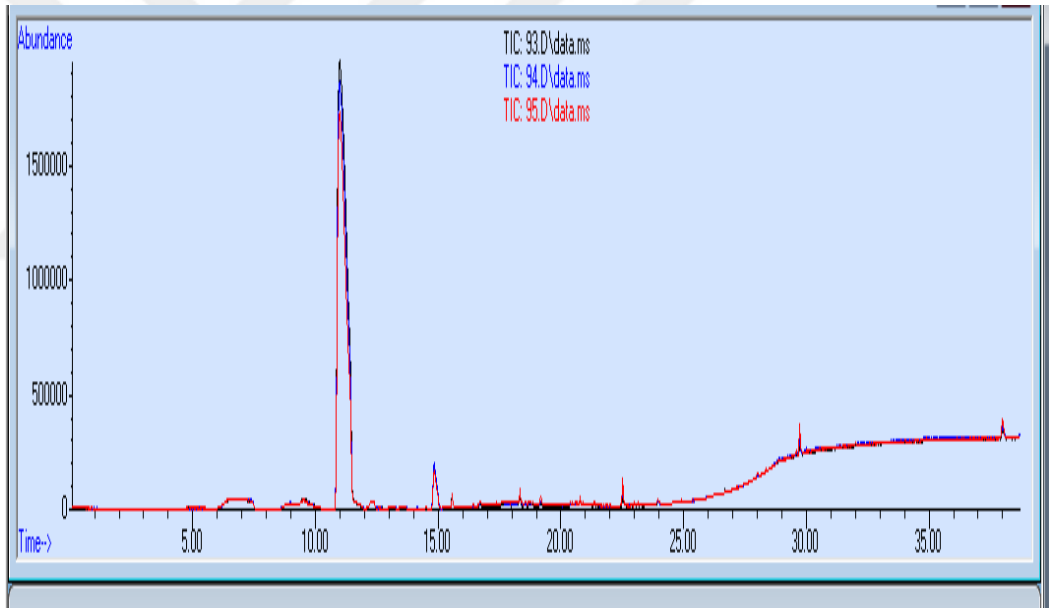
Şekil 4.23. 80S1 örneklerine ait kromatogram



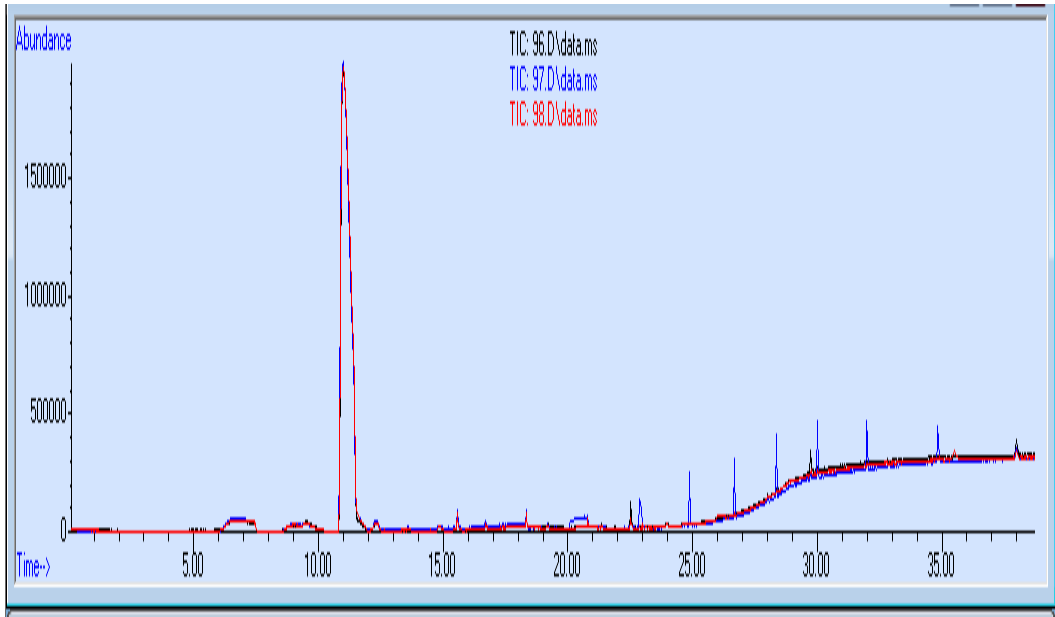
Şekil 4.24. 80S0.5 örneklerine ait kromatogram



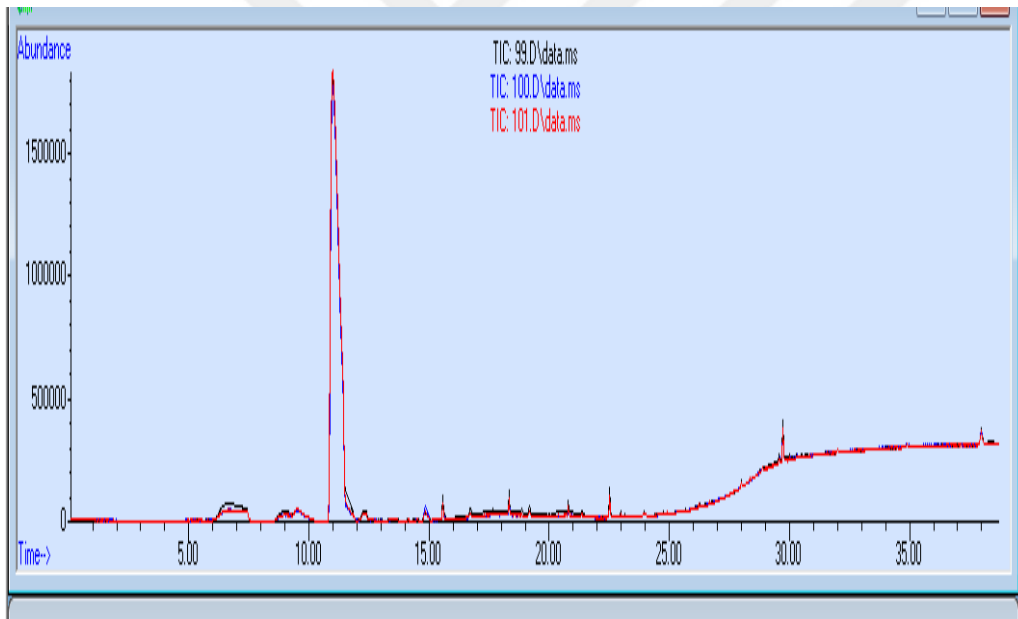
Şekil 4.25. 80S0.1 örneklerine ait kromatogram



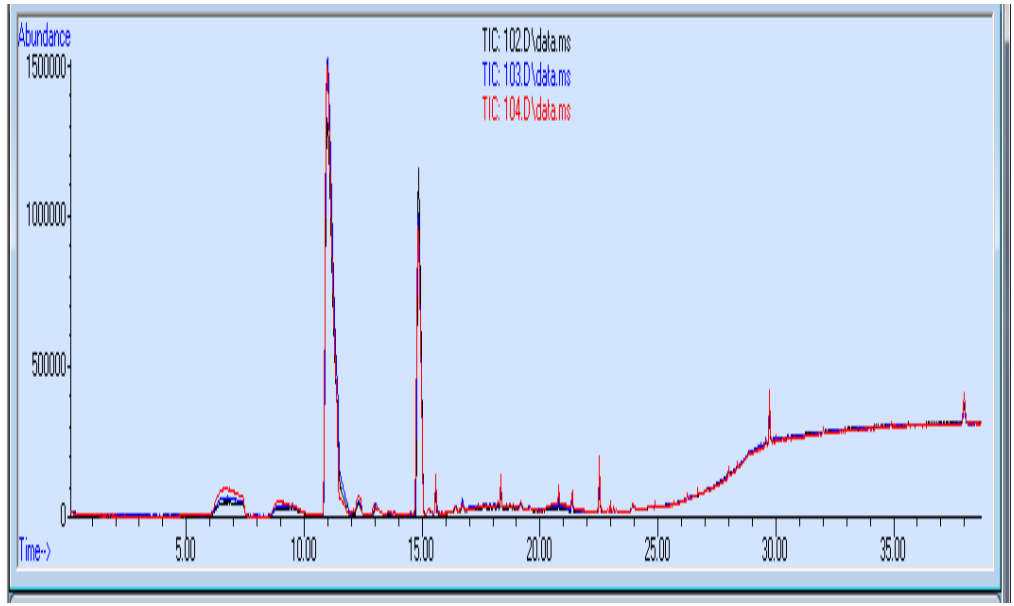
Şekil 4.26. 70S1 örneklerine ait kromatogram



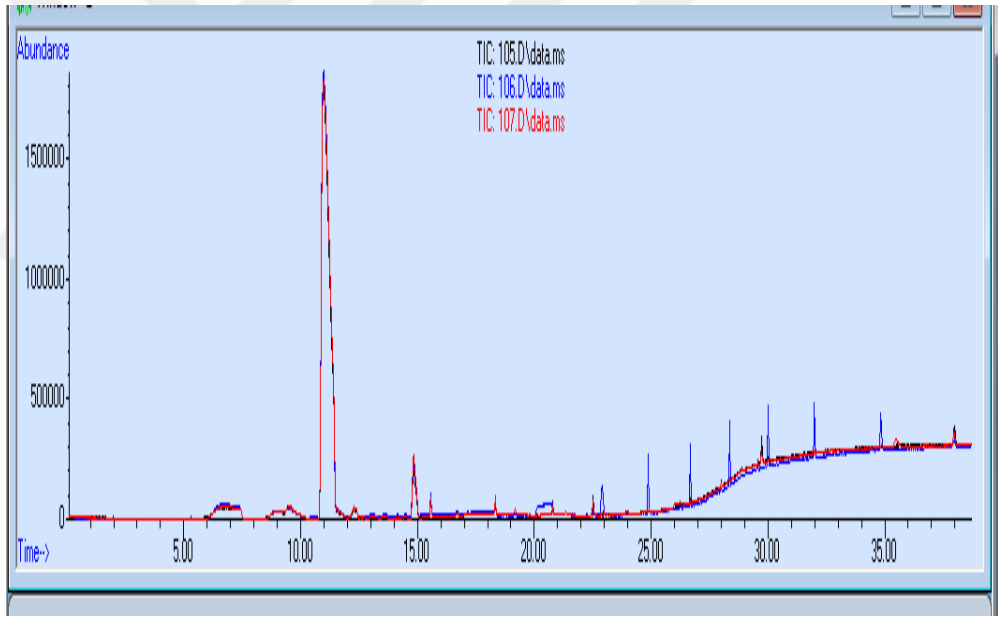
Şekil 4.27. 70S0.5 örneklerine ait kromatogram



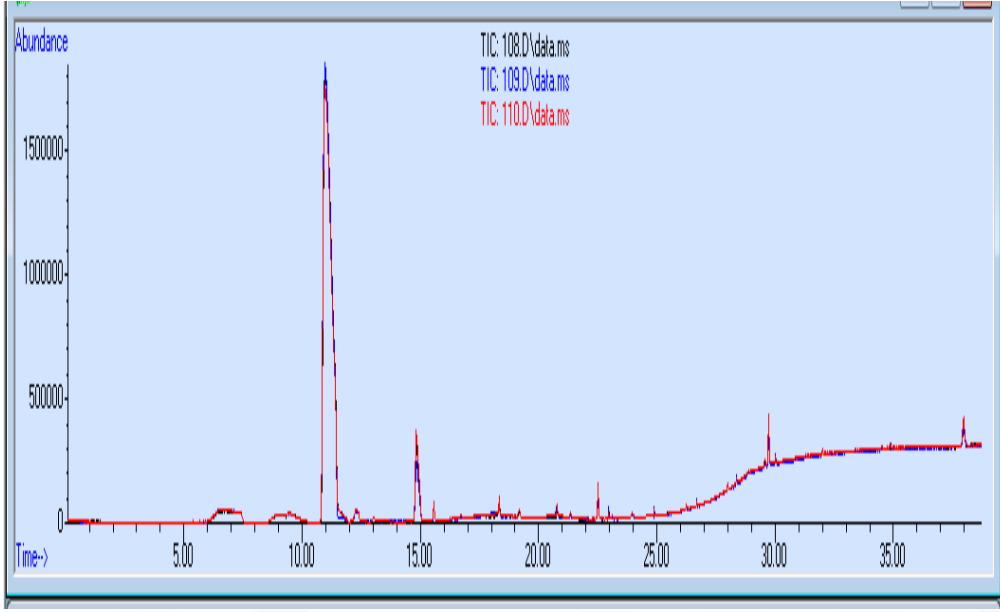
Şekil 4.28. 70S0.1 örneklerine ait kromatogram



Şekil 4.29. 60S1 örneklerine ait kromatogram



Şekil 4.30. 60S0.5 örneklerine ait kromatogram



Şekil 4.31. 60S0.1 örneklerine ait kromatogram

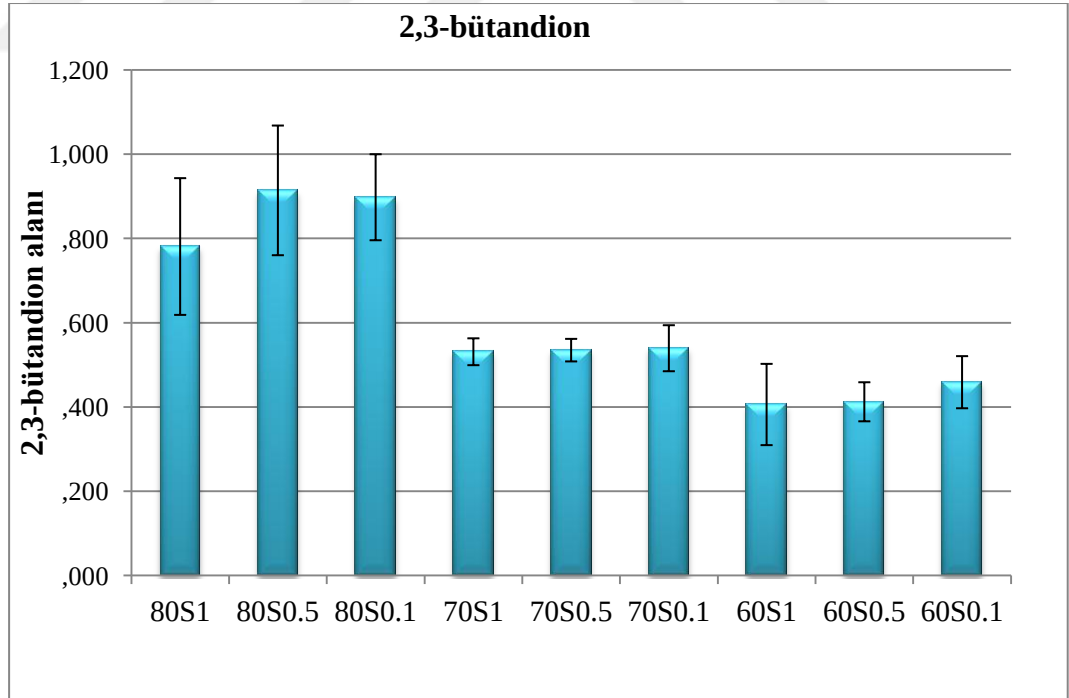
Hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerin uçucu bileşenleri olan 2,3-bütandion, bütanoik asit etil esteri, bütanoik asit ve vanilinin alanları Çizelge 4.11’de yer almaktadır. Analiz edilen model margarinlerin 2,3-bütandion salınımları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu tespit edilmiştir (p -değeri <0.05) (Ek 1). Örneklerin 2,3-bütandion alanları 0.41 ile 0.91 arasında değişmektedir. En düşük 2,3-bütandion içeriğine sahip örneklerin 60S1 ve 60S0.5 örnekleri olduğu, en yüksek 2,3-bütandion içeriğine ise 80S0.5 örneğinin sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yağ oranının 2,3-bütandion salınımına önemli etkisi olduğu belirlenmiştir (p -değeri <0.05). Yağ oranının artışıyla beraber 2,3-bütandion salınımının da arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.32). Yağ oranı %80 olan margarinlerin 2,3-bütandion salınımının %70 ve %60 yağlı margarinlerden fazla olduğu bulgulanmıştır. Ancak %70 ve %60 yağlı margarinlerin 2,3-bütandion salınımları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olmadığı saptanmıştır (p -değeri >0.05). %60, %70 ve %80 margarinler için emülgatör oranının değişiminin 2,3-bütandion salınımına etki etmediği belirlenmiştir (p -değeri >0.05).

Çizelge 4.11. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin uçucu bileşen alanları^{1,2}

	2,3 bütandion	Bütanoik asit etil esteri	Bütanoik asit	Vanilin
80S1	0.78±0.16 ^a	13.22±1.55 ^a	0.15±0.01 ^c	0.12±0.03 ^a
80S0.5	0.91±0.15 ^a	14.42±1.82 ^a	0.15±0.03 ^c	0.13±0.02 ^a
80S0.1	0.90±0.10 ^a	16.04±0.55 ^{ab}	0.15±0.02 ^c	0.13±0.03 ^a
70S1	0.53±0.03 ^b	18.96±1.69 ^{bc}	0.15±0.03 ^c	0.15±0.01 ^a
70S0.5	0.53±0.03 ^b	19.41±2.45 ^{bc}	0.15±0.02 ^c	0.15±0.04 ^a
70S0.1	0.54±0.05 ^b	19.58±3.13 ^{bc}	0.15±0.02 ^c	0.16±0.04 ^a
60S1	0.41±0.10 ^b	21.60±1.88 ^{cd}	0.09±0.02 ^a	0.22±0.04 ^b
60S0.5	0.41±0.05 ^b	22.30±3.16 ^{cd}	0.10±0.03 ^a	0.24±0.03 ^b
60S0.1	0.46±0.06 ^b	24.21±1.17 ^d	0.11±0.03 ^{abc}	0.25±0.04 ^b

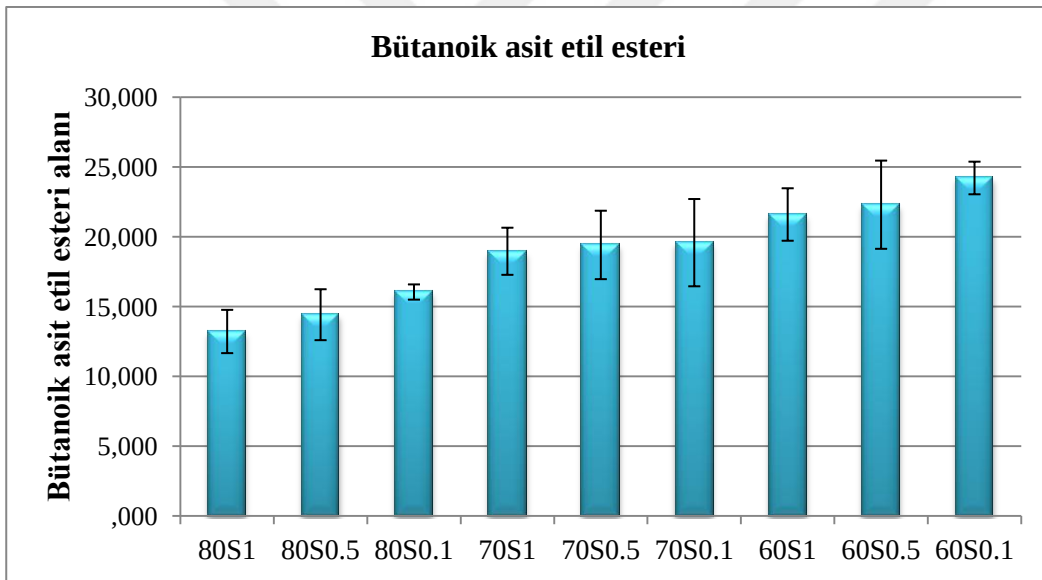
¹: Uçucu bileşen alanları iç standardın alanına bölünerek hesaplanmıştır.

²: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).



Şekil 4.32. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2,3-bütandion alanı değişimi

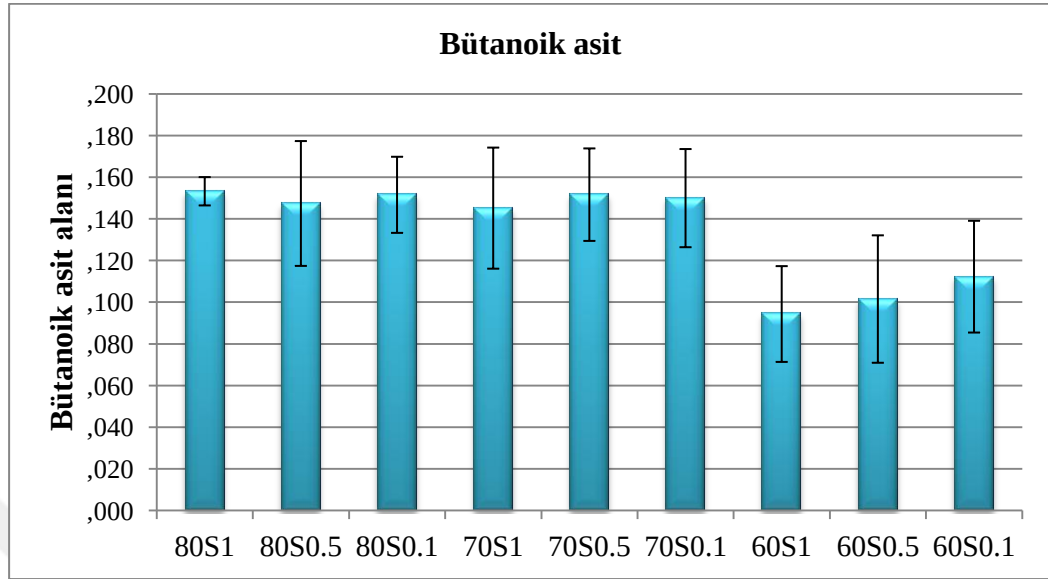
Model margarinlerin bütanoik asit etil esteri alanları 24.21-13.22 arasında değişmektedir (Çizelge 4.11). Örneklerin bütanoik asit etil esteri salınımları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu belirlenmiştir (p -değeri <0.05) (Ek 1). Bütanoik asit etil esteri salınımı en fazla olan örneğin 60S0.1 (24.21), bütanoik asit etil esteri salınımı en az olan örneklerin ise 80S1 ve 80S0.5 (13.22 ve 14.42) olduğu saptanmıştır. Örneklerin yağ oranının bütanoik asit etil esteri salınımına etki ettiği gözlemlenmiştir (p -değeri <0.05). Şekil 4.33'te görüldüğü gibi yağ oranı artışının bütanoik asit etil esteri salınımını azalttığı tespit edilmiştir (p -değeri <0.05). Model margarinlerde kullanılan emülgatör oranının bütanoik asit etil esteri salınımını etkilediği bulgulanmıştır. Her yağ oranı için emülgatör oranının yüksek olduğu ürünlerde salınımın daha az olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.33. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin bütanoik asit etil esteri alanı değişimi

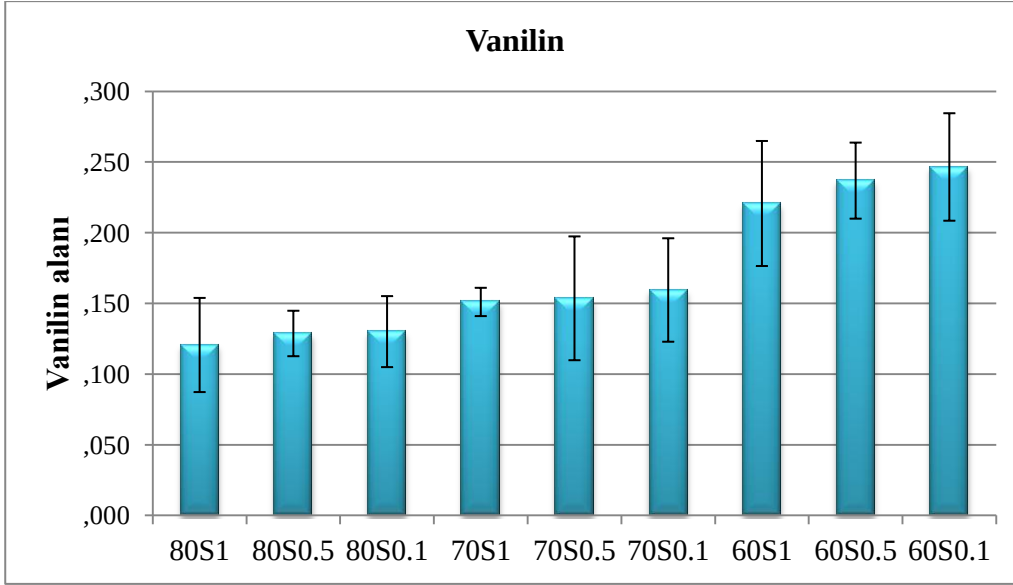
Hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerin bütanoik asit salınımları 0.15 ile 0.09 arasında değişmektedir (Çizelge 4.11). Örneklerin bütanoik asit salınımları arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir (p -değeri <0.05) (Ek 1). Yağ oranı %80 ve %70 olan ürünlerin bütanoik asit salınımları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olmadığı bulgulanmıştır (p -değeri >0.05). Ancak yağ oranının %60'a düşmesiyle bütanoik asit salınımı da

azalmaktadır (Şekil 4.34). Model margarinlerde kullanılan emülgatör oranının ise bütanoik asit salınımını etkilemediği tespit edilmiştir (p -değeri >0.05).



Şekil 4.34. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin bütanoik asit alanı değişimi

Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin vanilin alanı Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi 0.12-0.25 arasındadır. 80S1 örneğinin en düşük vanilin salınımı, 60S0.1 örneğinin ise en yüksek vanilin salınımı gösterdiği saptanmıştır (Şekil 4.35). Model margarin örneklerinin vanilin salınımı arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p -değeri <0.05) (Ek 1). Yağ oranı artışının vanilin salınımını azalttığı tespit edilmiş olup, %70 ve %80 yağlı margarinlerin vanilin salınımları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamaktadır. %60 yağ içeriğine sahip margarinlerin vanilin salınımının %70 ve %80 yağlı margarinlerden daha fazla olduğu bulgulanmıştır. Ancak ürünlerde kullanılan emülgatör oranının vanilin salınımını etkilemediği belirlenmiştir.



Şekil 4.35. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin vanilin alanı değişimi

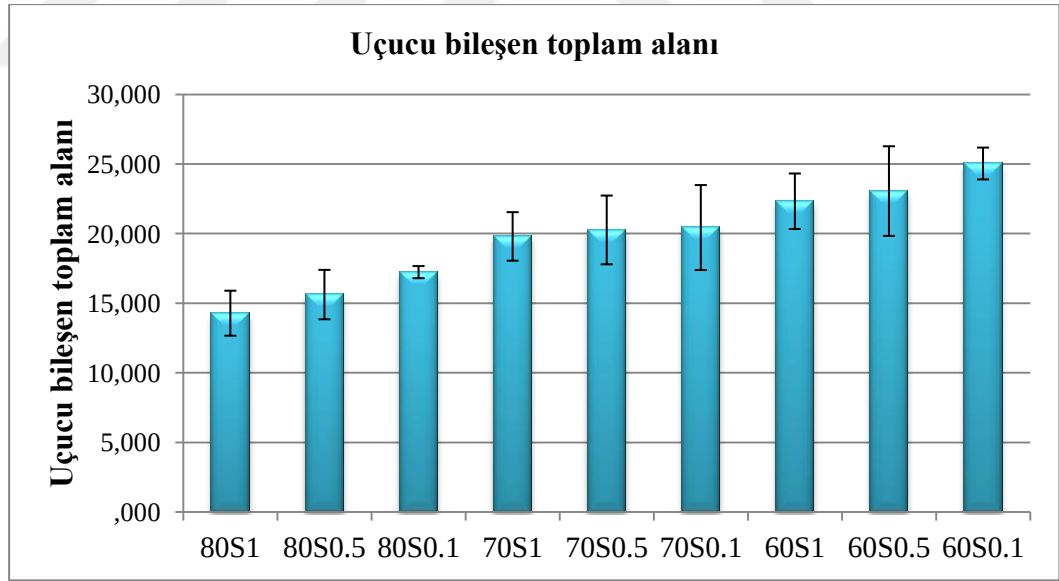
Çizelge 4.12’de hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerin uçucu bileşenlerinin toplam alanı yer almaktadır. Margarinlerin toplam alanının 14.27-25.03 arasında olduğu tespit edilmiştir. En düşük toplam alana sahip örneğin 80S1, en yüksek toplam alana sahip örneğin ise 60S0.1 örneği olduğu belirlenmiştir. Örneklerin toplam alanı arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu belirlenmiştir (p -değeri<0.05) (Ek 1). Yağ oranının uçucu bileşen toplam alanına etki ettiği tespit edilmiştir. Örneklerin yağ oranının artmasıyla uçucu bileşenlerin toplam salınımı azalmaktadır (p -değeri<0.05). Yağ oranı %80 ve %60 olan model margarinlerde kullanılan emülgatör oranının toplam uçucu bileşen salınımını etkilediği saptanmıştır. Emülgatör oranının artışıyla toplam uçucu bileşen salınımının azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.36). Ancak %70 yağlı margarinde emülgatör oranının istatistiksel olarak önemli seviyede toplam uçucu bileşen salınımına etki etmediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı^{1,2}

Uçucu bileşen toplam alanı	
80S1	14.27±1.62 ^a
80S0.5	15.61±1.78 ^a
80S0.1	17.22±0.44 ^{ab}
70S1	19.79±1.74 ^{bc}
70S0.5	20.26±2.47 ^{bc}
70S0.1	20.43±3.05 ^{bc}
60S1	22.32±2.00 ^{cd}
60S0.5	23.05±3.22 ^{cd}
60S0.1	25.03±1.14 ^e

¹: Uçucu bileşen alanları iç standardın alanına bölünerek hesaplanmıştır.

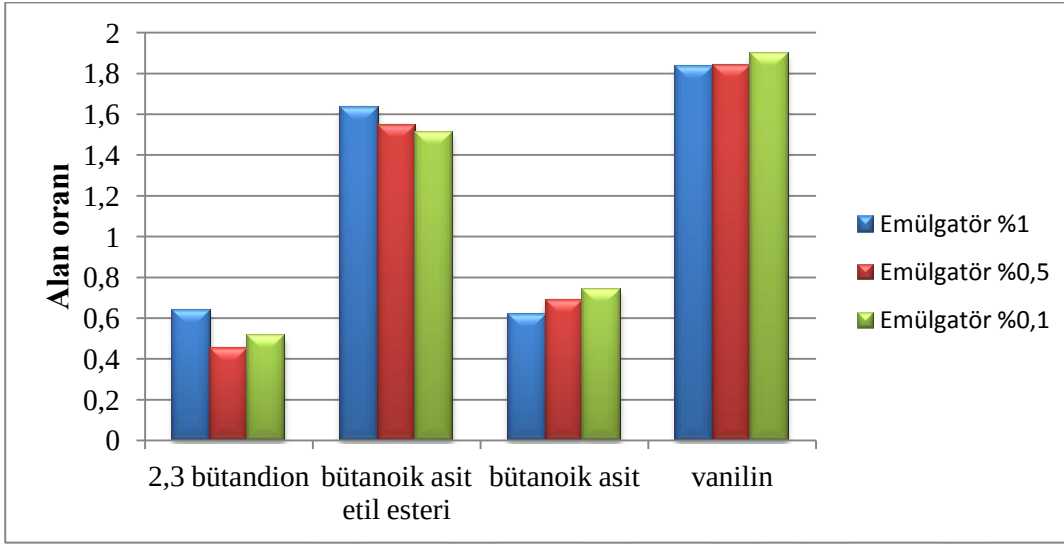
²: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).



Şekil 4.36. Hidrofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı değişimi

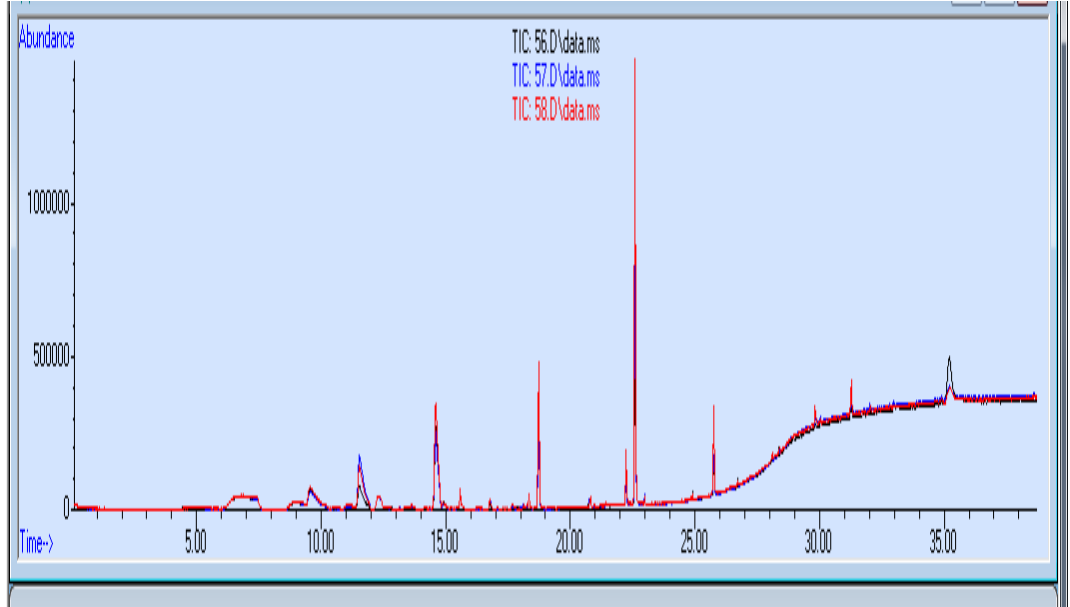
Hidrofilik tereyağı aroması içeren %60 yağlı margarinin uçucu bileşenlerinin alanlarının %80 yağlı margarinin uçucu bileşenlerinin alanına oranlanmasıyla elde edilen grafik Şekil 4.37’de verilmiştir. Bu oranın değeri

1'den büyük olan uçucu bileşikler düşük yağ oranında yüksek salınım göstermektedir. Şekil 4.37'ye göre oranı 1'den küçük olan 2,3-bütandion ve bütanoik asidin salınımı yüksek yağ içeriğine sahip ürünlerde fazlayken, oranı 1'den büyük olan bütanoik asit etil ester ve vanilinin salınımı yağ oranı düşük olan margarinde daha fazladır.

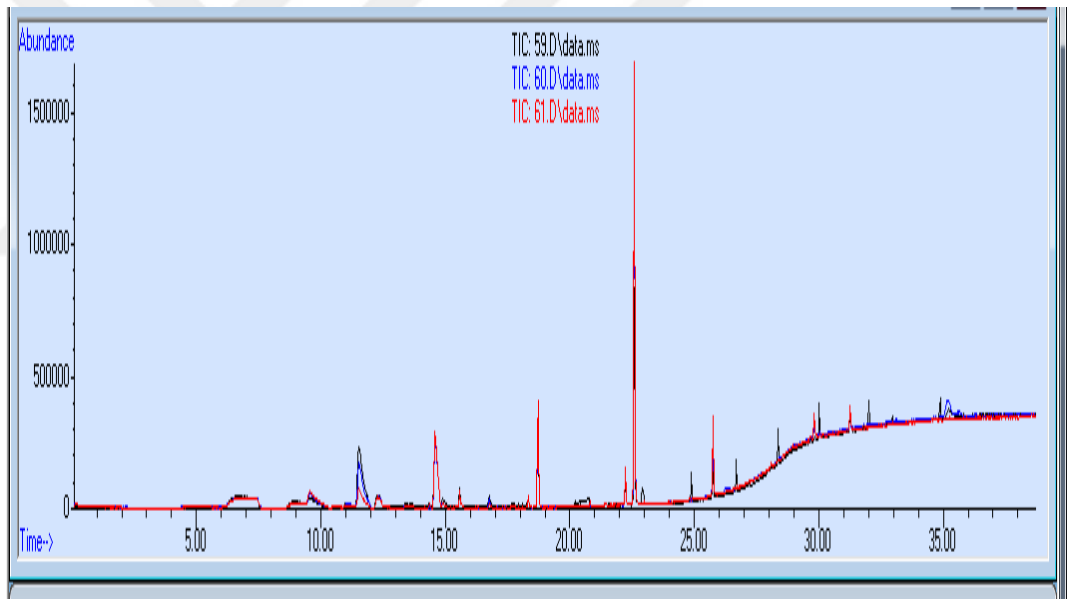


Şekil 4.37. Hidrofilik tereyağı aroması eklenen %60 yağlı margarinin uçucu bileşen alanlarının %80 yağlı margarinin uçucu bileşen alanına oranı

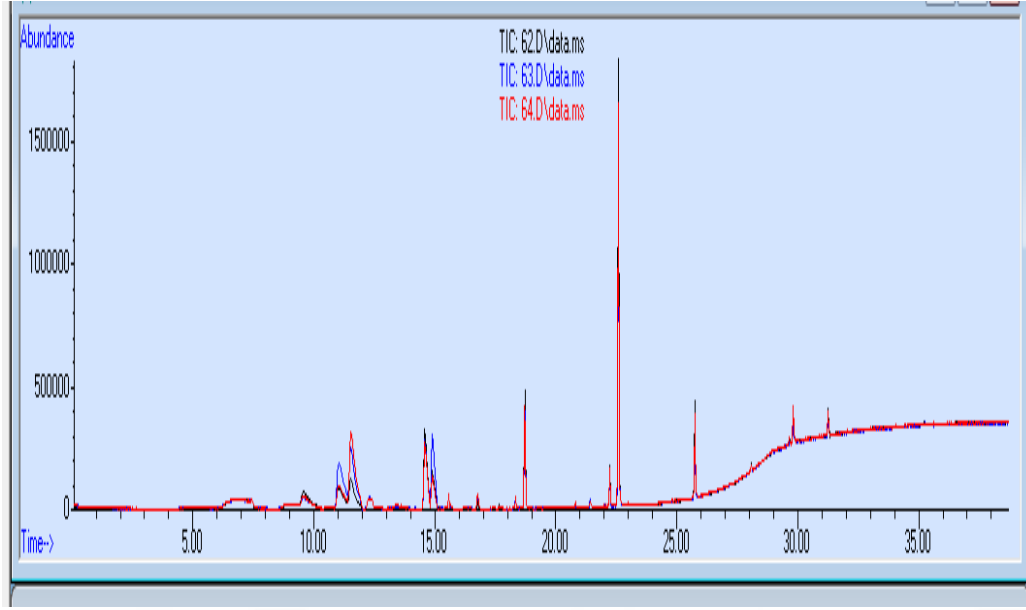
Lipofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerin GC-MS analizleri sonucunda elde edilen kromatogramlar 80Y1, 80Y0.5, 80Y0.1, 70Y1, 70Y0.5, 70Y0.1, 60Y1, 60Y0.5 ve 60Y0.1 örnekleri için sırasıyla Şekil 4.38, Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da yer almaktadır.



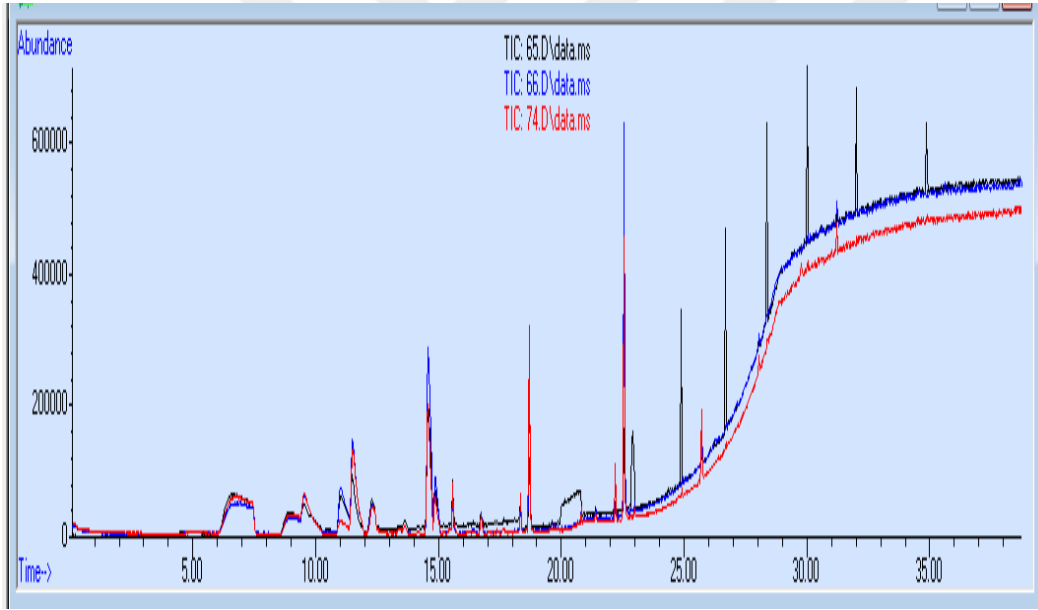
Şekil 4.38. 80Y1 örneklerine ait kromatogram



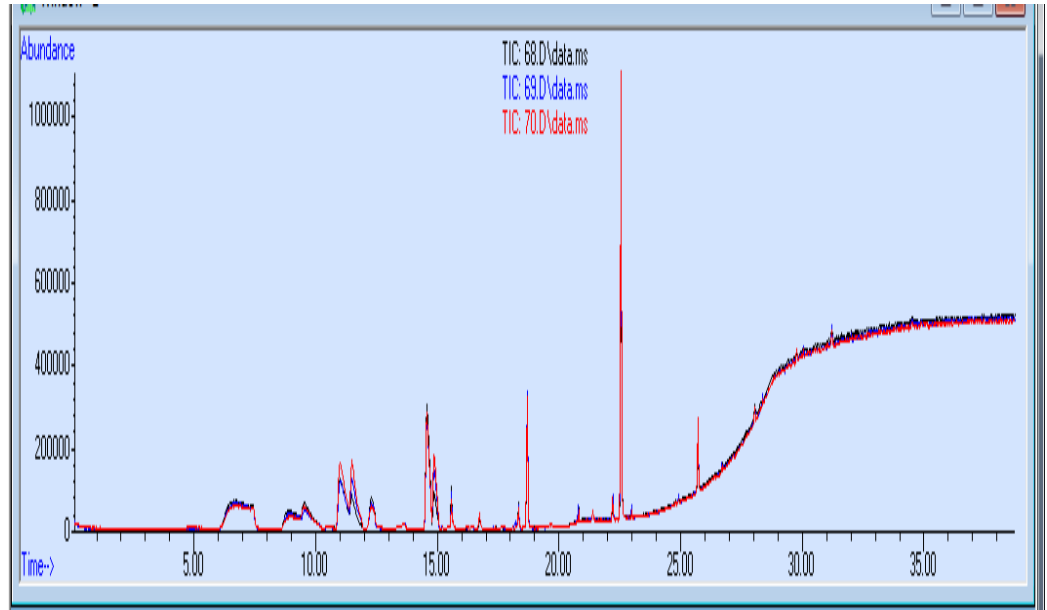
Şekil 4.39. 80Y0.5 örneklerine ait kromatogram



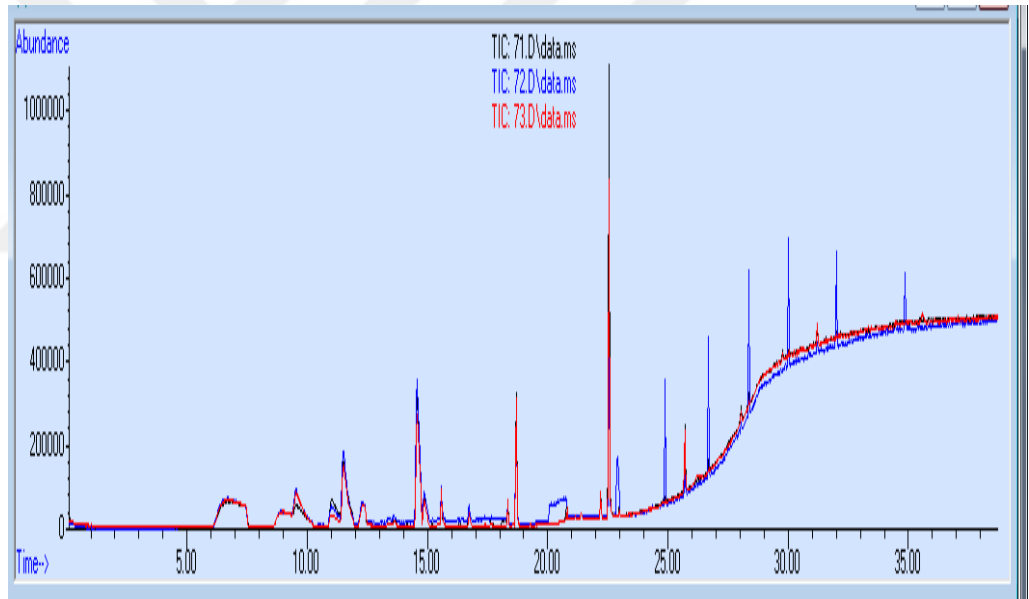
Şekil 4.40. 80Y0.1 örneklerine ait kromatogram



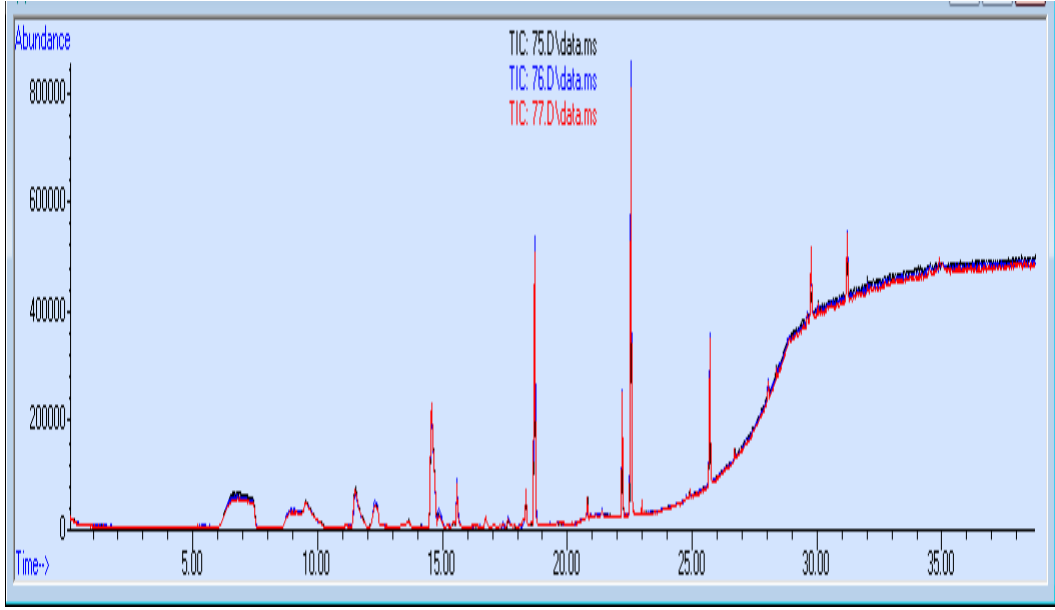
Şekil 4.41. 70Y1 örneklerine ait kromatogram



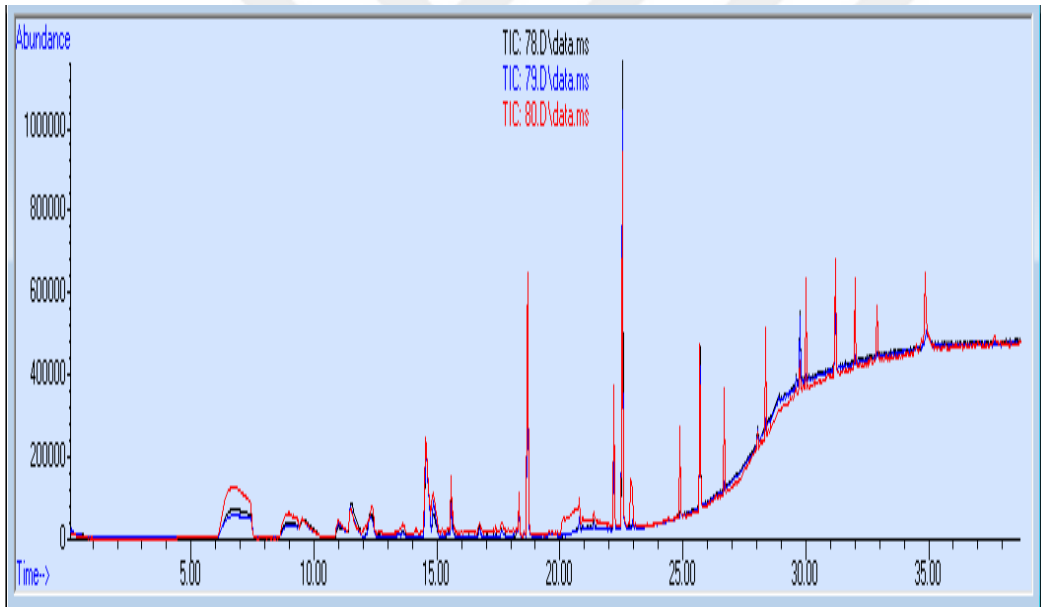
Şekil 4.42. 70Y0.5 örneklerine ait kromatogram



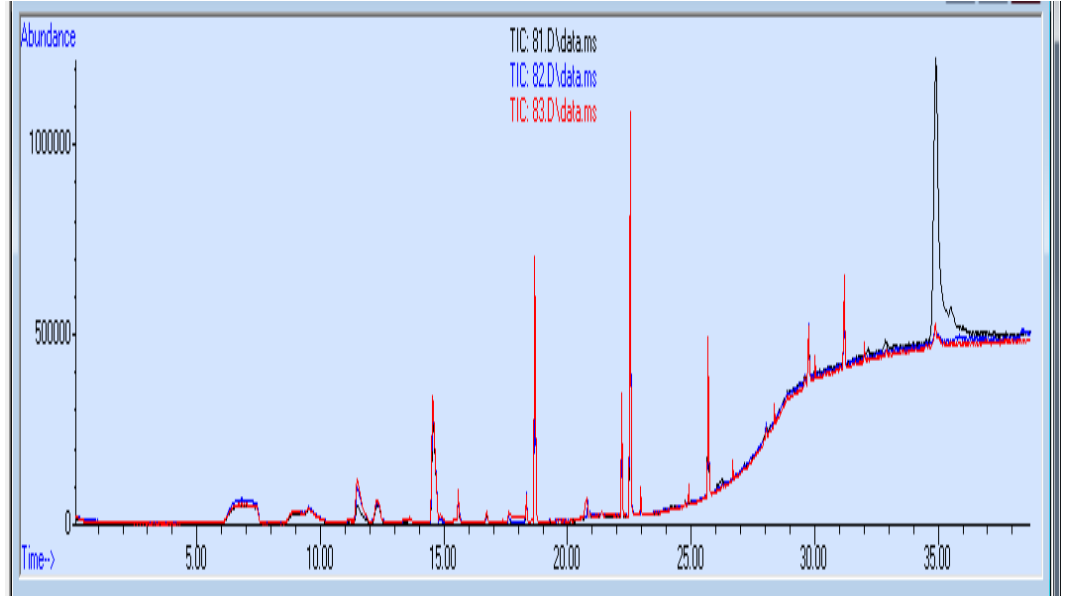
Şekil 4.43. 70Y0.1 örneklerine ait kromatogram



Şekil 4.44. 60Y1 örneklerine ait kromatogram



Şekil 4.45. 60Y0.5 örneklerine ait kromatogram



Şekil 4.46. 60Y0.1 örneklerine ait kromatogram

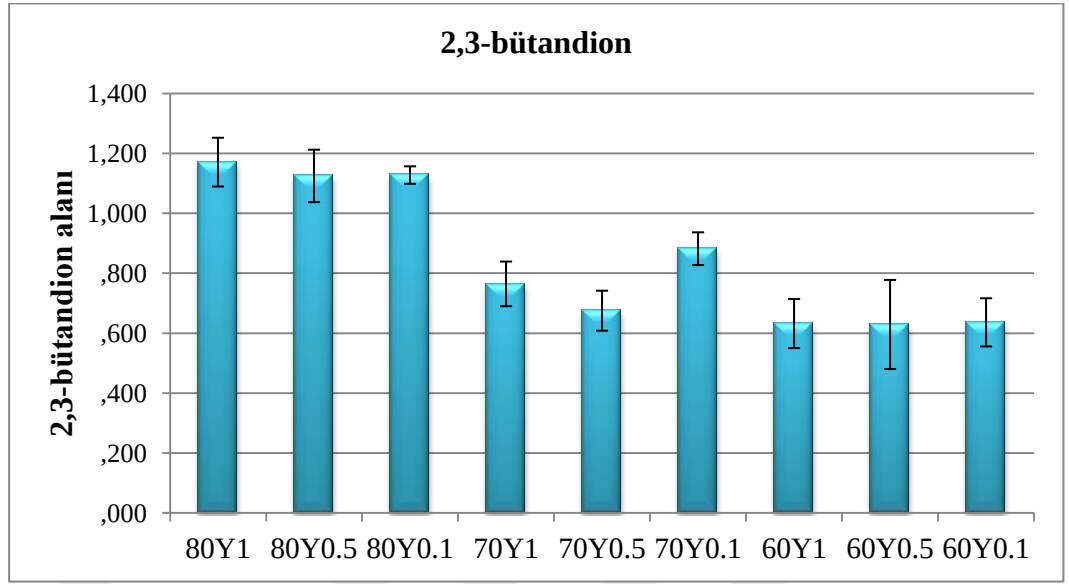
Lipofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerde tespit edilen 2,3-bütandion, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, bütanoik asit, hegzanoik asit ve δ -dekalakton uçucu bileşenlerinin alanları Çizelge 4.13'te yer almaktadır. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin 2,3-bütandion alanı 0.63 ile 1.17 aralığında değişmektedir. En düşük 2,3-bütandion salınımı 60Y0.5 ve 60Y1 örneklerinde, en yüksek 2,3-bütandion salınımı ise 80Y1 örneklerinde gözlemlenmiştir. Margarinlerin 2,3-bütandion salınımında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir (p -değeri <0.05) (Ek 2). Model margarinlerin yağ oranının değişimi 2,3-bütandion salınımını değiştirmektedir. Yağ oranının artışı 2,3-bütandion artışına sebep olmaktadır. Model margarinlerde kullanılan emülgatör oranının değişimi ise 2,3-bütandion salınımını değiştirmemektedir (Şekil 4.47).

Çizelge 4.13. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin uçucu bileşen alanları^{1,2}

Ürün	2,3-bütandion	2-heptanon	2-nonanon	2-undekanon	Bütanoik asit	Hegzanoik asit	δ-dekalakton
80Y1	1.17±0.08 ^c	1.22±0.11 ^a	0.81±0.18 ^a	0.14±0.05 ^a	1.46±0.19 ^b	0.39±0.04 ^a	0.06±0.01 ^a
80Y0.5	1.13±0.09 ^c	1.16±0.18 ^a	0.85±0.04 ^a	0.16±0.05 ^a	1.67±0.22 ^b	0.39±0.04 ^a	0.07±0.02 ^a
80Y0.1	1.13±0.03 ^c	1.19±0.06 ^a	0.87±0.04 ^a	0.19±0.04 ^a	1.59±0.20 ^b	0.41±0.05 ^a	0.07±0.01 ^a
70Y1	0.76±0.07 ^{ab}	1.22±0.08 ^a	1.03±0.12 ^b	0.25±0.03 ^{ab}	1.79±0.18 ^b	0.45±0.04 ^a	0.12±0.02 ^{ab}
70Y0.5	0.68±0.07 ^a	1.15±0.17 ^a	1.13±0.05 ^{bc}	0.26±0.02 ^{ab}	1.83±0.12 ^b	0.48±0.04 ^{ab}	0.12±0.03 ^{ab}
70Y0.1	0.88±0.05 ^b	1.26±0.21 ^a	1.20±0.07 ^{cd}	0.33±0.04 ^b	1.71±0.14 ^b	0.48±0.05 ^{ab}	0.16±0.03 ^b
60Y1	0.63±0.08 ^a	1.81±0.18 ^b	1.34±0.01 ^{de}	0.55±0.07 ^c	0.89±0.04 ^a	0.56±0.05 ^c	0.36±0.05 ^c
60Y0.5	0.63±0.15 ^a	1.96±0.10 ^b	1.40±0.05 ^e	0.57±0.18 ^c	0.94±0.09 ^a	0.58±0.09 ^{bc}	0.38±0.05 ^c
60Y0.1	0.64±0.08 ^a	1.92±0.16 ^b	1.49±0.06 ^e	0.59±0.06 ^c	0.91±0.06 ^a	0.59±0.08 ^{bc}	0.40±0.06 ^c

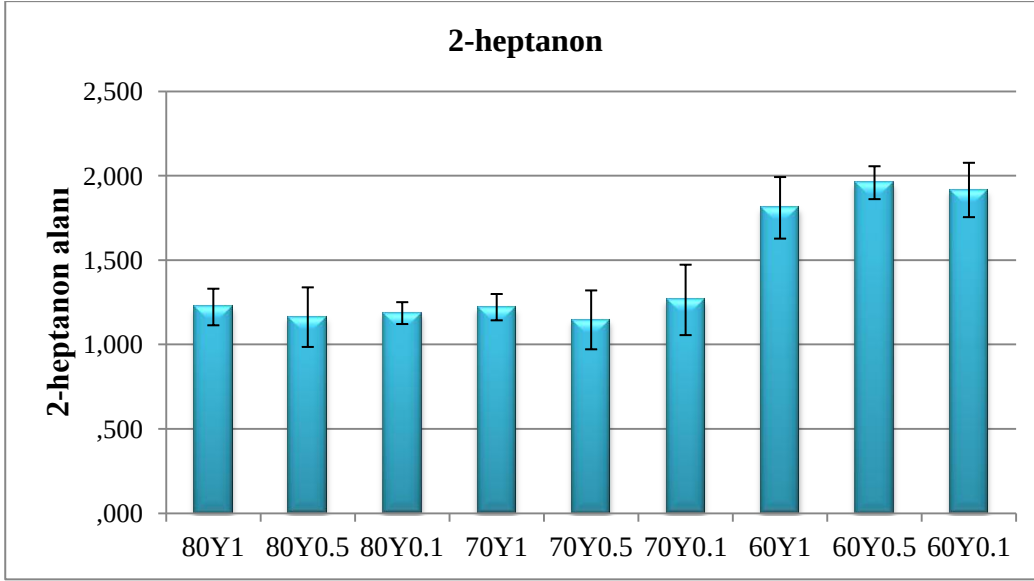
¹: Uçucu bileşen alanları iç standardın alanına bölünerek hesaplanmıştır.

²: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).



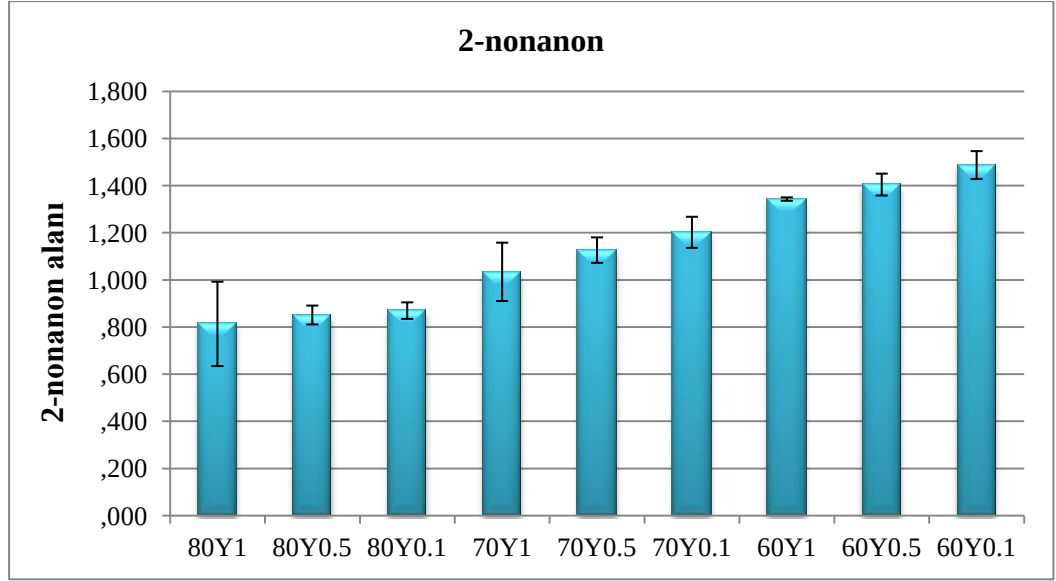
Şekil 4.47. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2,3-bütandion alanı değişimi

Lipofilik tereyağı aroması eklenen margarinlerin 2-heptanon alan değerleri Çizelge 4.13 yer almaktadır. Bu verilere göre margarinlerin 2-heptanon alanları 1.15 ile 1.96 aralığında değişmektedir. 70Y0.5 margarini en düşük 2-heptanon salınımına 60Y0.5 margarini ise en yüksek 2-heptanon salınımına sahip margarindir. Ürünlerin 2-heptanon salınımları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark mevcuttur (p -değeri <0.05) (Ek 2). Margarinlerin yağ oranı arttıkça 2-heptanon salınımı azalmaktadır (Şekil 4.48). %80 ve %70 yağlı margarinlerin 2-heptanon salınımları arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmamaktadır (p -değeri >0.05). Ancak %60 yağlı margarinin 2-heptanon salınımı %80 ve %70 yağlı margarinlerden daha yüksektir. Model margarinlerde kullanılan her yağ oranında emülgatör oranın 2-heptanon salınımına istatistiksel olarak önemli etkisi bulunmamaktadır (p -değeri >0.05).



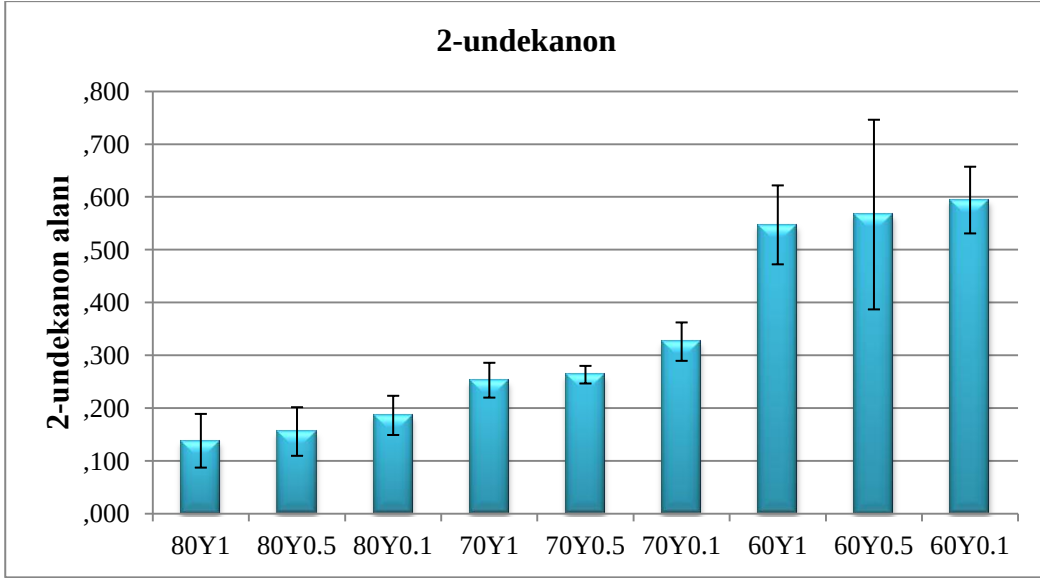
Şekil 4.48 Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2-heptanon alanı değişimi

Model margarinlerin 2-nonanon alan değerleri Çizelge 4.13’de yer almaktadır. Ürünlerin 2-nonanon alanları 0.81-1.49 aralığında değişmektedir. En yüksek 2-nonanon salınımına sahip olan ürün 60Y0.1, en düşük 2-nonanon salınımına sahip olan ürün ise 80Y1 margarinidir. Örneklerin 2-nonanon salınımları arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p -değeri<0.05) (Ek 2). %60, %70 ve %80 yağlı model margarinlerin 2-nonanon salınımı istatistiksel olarak önemli seviyede birbirinden farklıdır. Yağ oranının artışıyla 2-nonanon salınımının azaldığı tespit edilmiş olup %80 yağlı margarinlerin 2-nonanon salınımı en düşüktür (Şekil 4.49). Margarinlerdeki emülgatör oranının artmasıyla da 2-nonanon salınımı azalmaktadır. Ancak 2-nonanon salınımına emülgatör oranının %80 ve %60 yağlı margarinlerde istatistiksel olarak önemli bir etkisi tespit edilmezken, emülgatör kullanım oranının %70 yağlı margarinlerde istatistiksel olarak anlamlı fark yarattığı tespit edilmiştir (p -değeri<0.05).



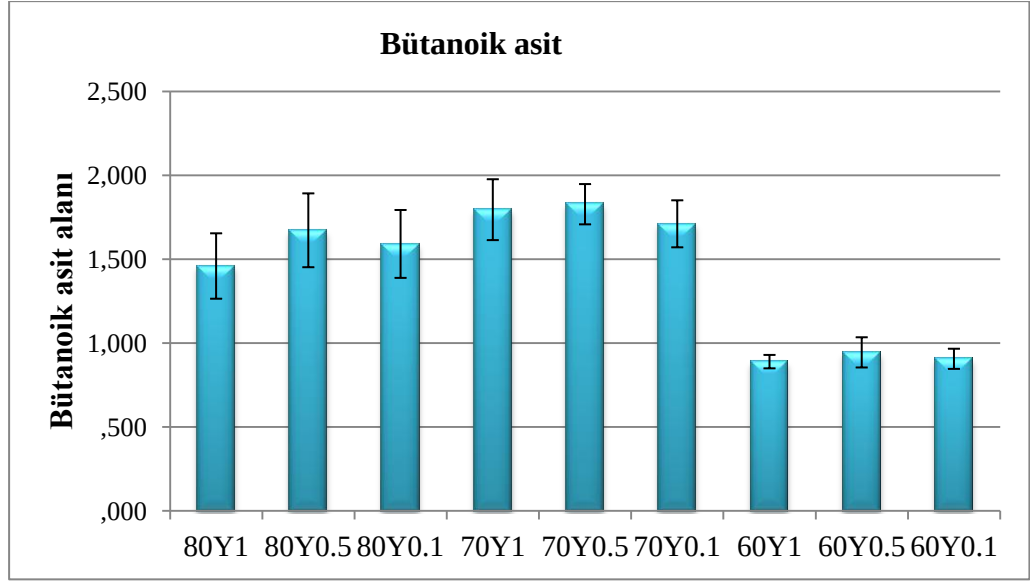
Şekil 4.49. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2-nonanon alanı değişimi

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin 2-undekanon alan değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Bu verilere göre model margarinlerin 2-undekanon alanı 0.14-0.59 aralığında yer almaktadır. 80Y1 örneğinin 2-undekanon salınımı en yüksekken 60Y0.1 örneğinin salınımı en düşüktür. Model margarin örneklerinin salınımları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark mevcuttur (p -değeri <0.05) (Ek 2). Ürünlerin yağ oranının değişmesinin uçucu bileşen salınımına etki ettiği tespit edilmiştir. Yağ oranının artmasıyla 2-undekanon salınımının azaldığı bulgulanmıştır (Şekil 4.50). Margarinlerin üretiminde kullanılan emülgatör oranının artışıyla 2-undekanon salınımı azalsa da istatistiksel olarak önemli seviyede etki etmediği belirlenmiştir (p -değeri <0.05).



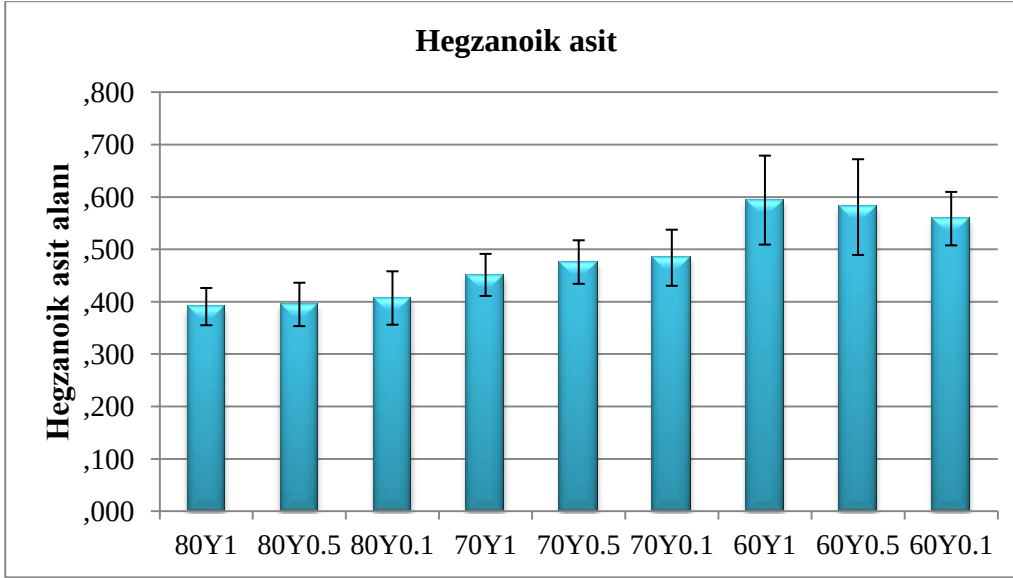
Şekil 4.50. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin 2-undekanon alanı değişimi

Lipofilik tereyağı aroması içeren margarinleri bütanoik asit alan değerleri Çizelge 4.13'te yer almaktadır. Bu verilere göre model margarinlerin bütanoik asit alanı 0.89 ile 1.46 arasında değişmektedir. En düşük bütanoik asit salınımına 60Y1, en yüksek bütanoik asit salınımına ise 80Y0.5 ürününün sahip olduğu belirlenmiştir. Örnekler arasında istatistiksel olarak önemli seviye fark olduğu tespit edilmiştir (p -değeri <0.05) (Ek 2). Model margarinin yapısındaki yağ oranının da bütanoik asit salınımını etkilediği bulgulanmıştır. Yağ oranının artmasıyla bütanoik asit salınımının da istatistiksel olarak anlamlı seviyede arttığı tespit edilmiştir (p -değeri <0.05). %80 ve %70 yağlı model margarinlerin bütanoik asit salınımının %60 yağlı margarinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.51). Margarin formülasyonunda kullanılan emülgatör oranının ise bütanoik asit salınımına etki etmediği saptanmıştır (p -değeri >0.05).



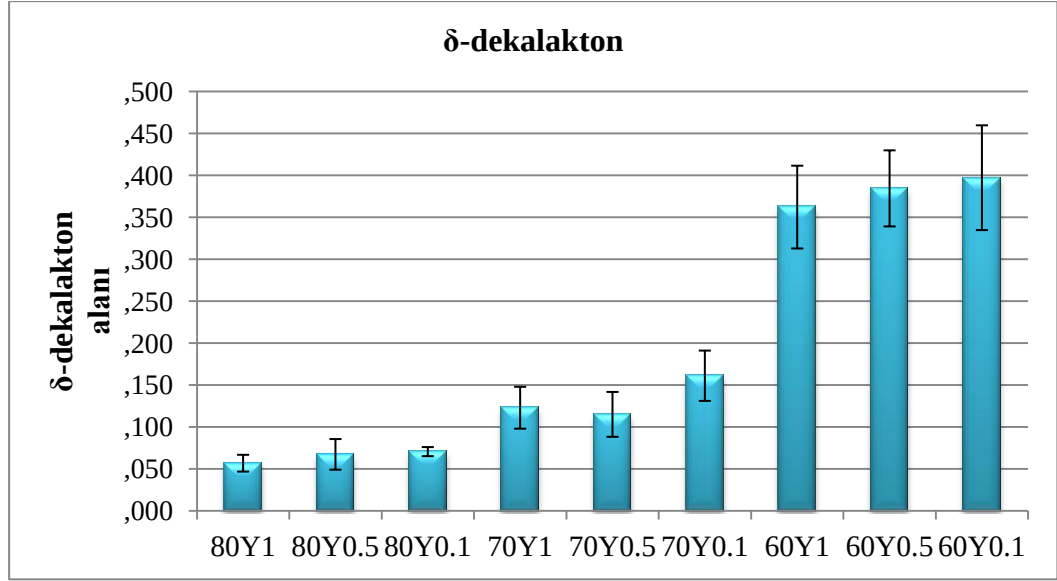
Şekil. 4.51. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin bütanoik asit alanı değişimi

Model margarinlerin hegzanoik asit alan değerleri Çizelge 4.13'te yer almaktadır. Lipofilik tereyağı aromalı margarinlerin hegzanoik asit alanı 0.39 ile 0.59 aralığındadır. 80Y1 ve 80Y0.5 örneklerinde en düşük hegzanoik asit salınımı, 60Y0.1 örneğinde ise en yüksek hegzanoik asit salınımı gözlenmiştir. Ürünler arasında istatistiksel olarak anlamlı seviyede hegzanoik asit salınımında fark vardır (p -değeri <0.05) (Ek 2). Margarin üretiminde kullanılan yağ oranının hegzanoik asit salınımını etkilediği belirlenmiştir (Şekil 4.52). Yağ oranının artışıyla hegzanoik asit salınımının azaldığı gözlenmiştir. %60 yağ içerikli margarinin hegzanoik asit salınımının %80 ve %70 yağlı margarinden yüksek olduğu saptanmıştır (p -değeri <0.05). Margarinlerdeki emülgatör oranının hegzanoik asit salınımını etkilediği ve emülgatör oranının artışıyla salınımın azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.52. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin hegzanoik asit alanı değişimi

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin δ -dekalakton alan değerleri Çizelge 4.13'te yer almaktadır. Model margarinlerin δ -dekalakton değerleri 0.06-0.40 aralığındadır. En düşük δ -dekalakton salınımı 80Y1, en yüksek δ -dekalakton salınımı ise 60Y0.1 örneğinde gözlenmiştir. Örneklerin δ -dekalakton salınımı arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p -değeri<0.05) (Ek 2). Margarinin yağ oranının δ -dekalakton salınımına etkisi olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.53). Yağ oranının artışı δ -dekalakton salınımını azaltmaktadır (p -değeri<0.05). %60, %70 ve %80 yağlı margarinlerin δ -dekalakton salınımı birbirinden farklı olup, en düşük δ -dekalakton salınımının %80 yağlı margarinlere ait olduğu tespit edilmiştir. Emülgatör oranı %0.1 olduğunda sadece %70 yağlı margarinde δ -dekalakton salınımının arttığı bulgulanmıştır (p -değeri<0.05).



Şekil 4.53. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin δ -dekalakton alanı değişimi

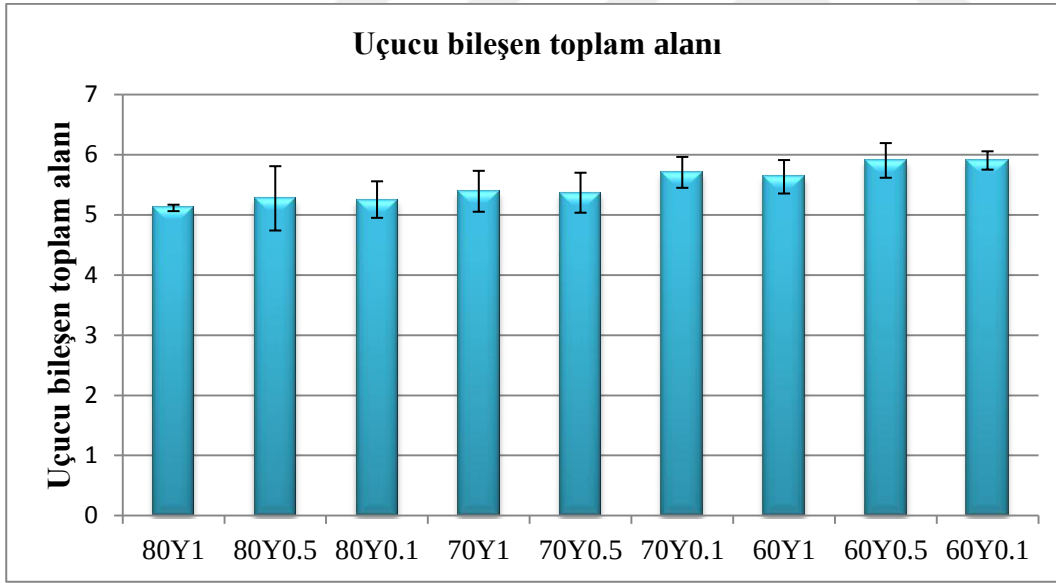
Lipofilik tereyağı eklenen model margarinlerin uçucu bileşenleri 2,3-bütandion, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, bütanoik asit, hegzanoik asit ve δ -dekalakton toplam alanı Çizelge 4.14'te yer almaktadır. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı 5.11 (80Y1) ile 5.90 (60Y0.1) aralığında değişmektedir. Ürünlerin uçucu bileşen toplam alanları arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu belirlenmiştir (p -değeri<0.05) (Ek 2). Model margarinlerin yağ oranının artışıyla birlikte uçucu bileşen toplam alanı azalmaktadır. En düşük uçucu bileşen salınımına %80 yağlı margarinler sahipken, en yüksek uçucu bileşen salınımına %60 yağlı margarinler sahiptir (Şekil 4.54). Toplam uçucu bileşen alanına ise kullanılan emülgatör oranının istatistiksel olarak anlamlı etkisi bulunmamaktadır (p -değeri>0.05)

Çizelge 4.14. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı^{1,2}

Ürün	Uçucu bileşen toplam alanı
80Y1	5.11±0.05 ^a
80Y0.5	5.27±0.53 ^a
80Y0.1	5.25±0.30 ^a
70Y1	5.39±0.34 ^{ab}
70Y0.5	5.36±0.33 ^{ab}
70Y0.1	5.70±0.26 ^{ab}
60Y1	5.63±0.28 ^{ab}
60Y0.5	5.90±0.29 ^b
60Y0.1	5.90±0.15 ^b

¹: Uçucu bileşen alanları iç standardın alanına bölünerek hesaplanmıştır.

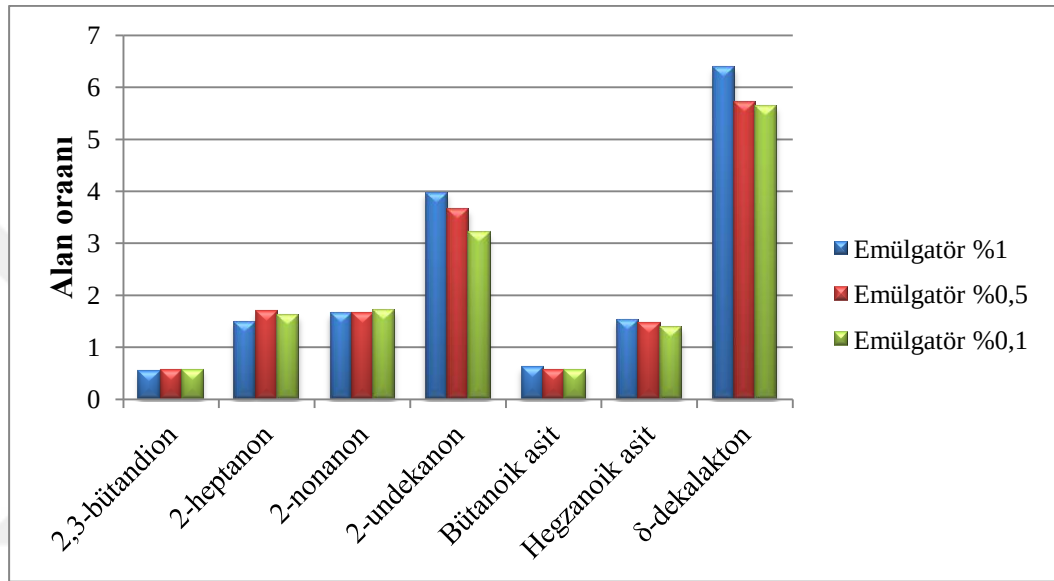
²: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p-değeri<0.05).



Şekil 4.54. Lipofilik tereyağı aroması eklenmiş model margarinlerin uçucu bileşen toplam alanı

Lipofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen %60 yağ oranına sahip model margarinlerin uçucu bileşen alanlarının %80 yağ oranına sahip model margarinlerin uçucu bileşen alanlarına bölünmesiyle oluşturulan oran grafiği Şekil 4.55'te yer almaktadır. Alanların oran değerinin 1'den büyük olması uçucu bileşenin düşük

yağ oranına sahip margarinlerde daha yüksek salınımına sahip olduğunu göstermektedir. Buna göre 2,3-bütandion ve bütanoik asit alan oranları 1'den küçük olduğu için düşük yağlı margarinlerde yüksek yağlı margarinlere göre daha az salınımına sahiptir. Ancak 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, hegzanoik asit ve δ -dekalakton oranları 1'den büyüktür. Bu durum 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, hegzanoik asit ve δ -dekalaktonun düşük yağlı margarinlerde daha fazla salınım gösterdiğini belirtmektedir.



Şekil 4.55. Lipofilik tereyağı aroması eklenen %60 yağlı margarinin uçucu bileşen alanlarının %80 yağlı margarinin uçucu bileşen alanına oranı

Margarinlerde kullanılan tereyağı aromalarından hidrofilik olan su fazına, lipofilik olan yağ fazına eklenerek üretimde kullanılmıştır. Tereyağı aroması hidrofilik olsa dahi içinde bulunan uçucu bileşenlerin hidrofilik ve lipofilik karakterde olanları mevcuttur. Giroux et al. (2007) log Pow değeri 1'den küçük olan bileşikler hidrofilik olarak tanımlanmaktadır. Bu bilgiler ışığında 2,3 bütandion (logPow=-1.34) ve bütanoik asit (logPow=-0.79) hidrofilik özellik göstermektedir. Ancak hidrofilik tereyağı aromasındaki bütanoik asit etil ester (logPow=1.80) ve vanilin (logPow=1.21) ise lipofilik özellik göstermektedir.

Lipofilik tereyağı aromasında da bulunan 2,3-bütandion ve bütanoik asit hidrofilik; 2-heptanon (logPow=1.98), 2-nonanon (logPow=3.17), 2-undekanon

(logPow=4.09), hegzanoik asit (logPow=1.92), ve δ -dekalakton (logPow=2.47) lipofilik özelliktedir.

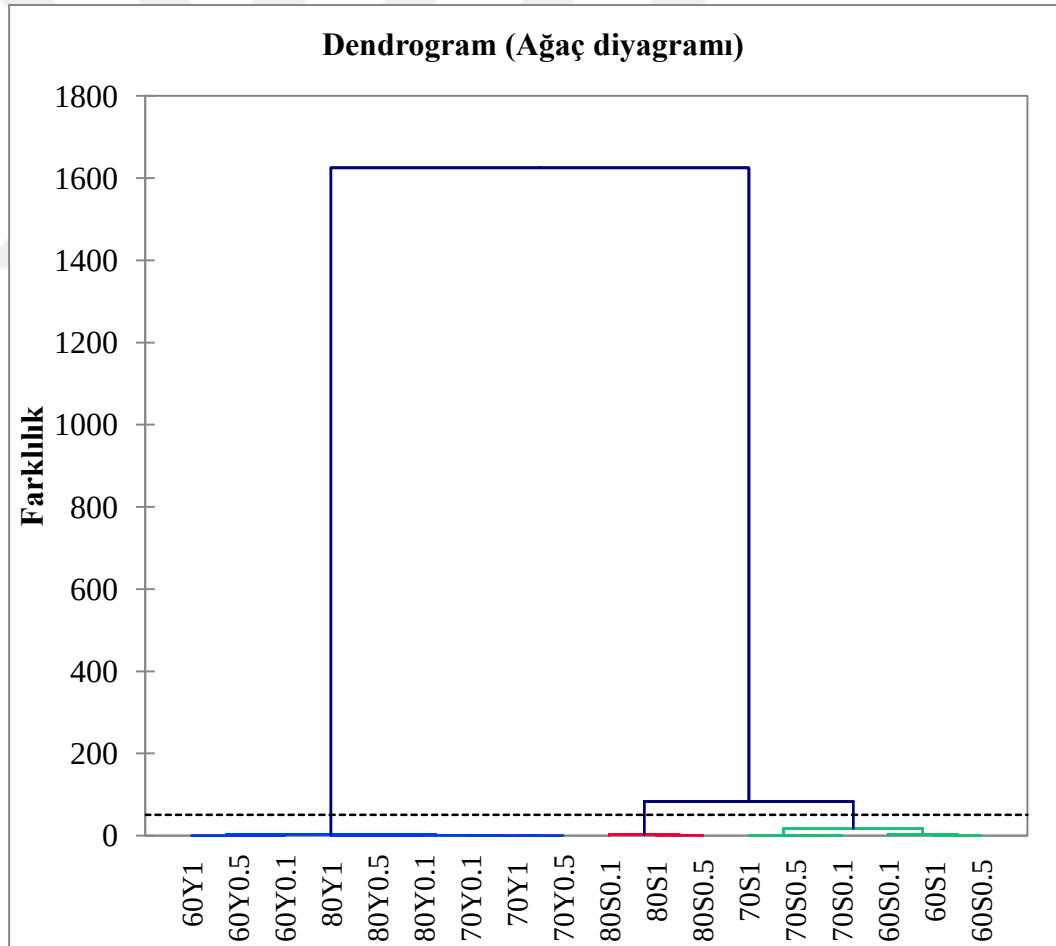
Genel olarak uçucu bileşen salınımı değerlendirildiğinde hidrofilik yapıda olan 2,3-bütandion ve bütanoik asit salınımı yağ oranı artışıyla birlikte artmaktadır. Hidrofilik özellikteki 2,3-bütandion ve bütanoik asit su fazında da yağ fazında da kullanıldığında yağ oranının artışı yine salınımı artırmaktadır. Nitekim, Siota et al. (2003) yaptığı araştırmada hidrofilik karakterde olan 2,3-bütandion ve bütanoik asit salınımının yağ oranının artışıyla beraber arttığını tespit etmiştir. Roberts et al. (2003) de 2,3-bütandion salınımının yağ oranından etkilenmediğini tespit etmiştir.

Bu çalışmada lipofilik özellikteki bütanoik asit etil esteri, vanilin, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, hegzanoik asit ve δ -dekalakton bileşikleri için yağ oranının azalmasının uçucu bileşen salınımını artırdığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda yağ oranının azalmasının lipofilik uçucu bileşenlerin salınımını ivmelendirdiği, dolayısıyla yağ oranı düşürülen emülsiyonlarda lipofilik uçucu bileşenlerin tepe boşluğu konsantrasyonunu arttığı tespit edilmiştir (Roberts et al. 2003). Giroux et al. (2007) lipofilik yapıda olan etil hegzanoatın; Shiota et al. (2013) 2-pentanon, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, etil asetat, metil hegzanoat, etil hegzanoat, γ -dekalakton, δ -dekalakton salınımının yağ oranının artışıyla arttığını tespit etmiştir.

Bu çalışmada lipofilik karakterdeki bazı uçucu bileşiklerin: bütanoik asit etil esteri, 2-nonanon, 2-undekanon, hegzanoik asit ve δ -dekalakton salınımının emülgatör kullanım oranından etkilendiği ancak hidrofilik bileşikler için ise etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca emülgatör oranının artışının lipofilik uçucu bileşen salınımını azalttığı belirlenmiştir. Mao et al. (2013) monoglisitlerin su fazından daha çok yağ fazında yer alması nedeniyle lipofilik bileşenlerin salınımına daha çok etkisi olduğunu belirtmiştir. Emülgatörün uçucu bileşen salınımını azaltması Calligaris et al. (2010) tarafından emülgatörün ara yüzeyde adsorbe olup, ara yüzeyin bariyer özelliğini güçlendirerek tepe boşluğuna salınımı zorlaştırmasıyla açıklanmaktadır. Başka bir görüşe göre de emülsiyon

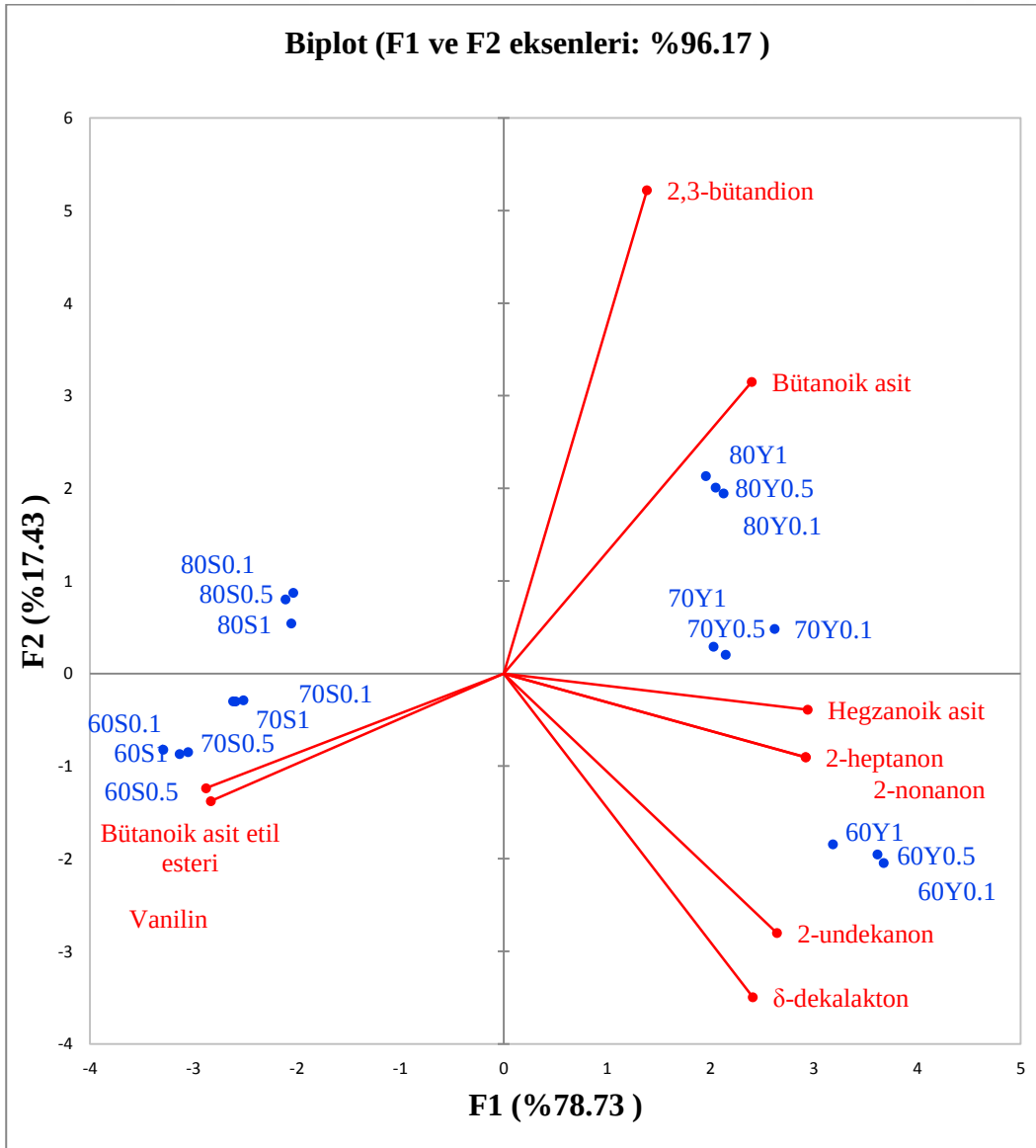
kıvamının artmasıyla difüzyonun azalması ilişkilendirilmektedir (Karaiskou et al., 2008).

Hidrofilik ve lipofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen yağ ve emülgatör oranları farklı olan model margarinlerin aralarındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla uçucu bileşen alanları kullanılarak Cluster ve Temel Bileşen Analizi (PCA) uygulanmıştır. Cluster analizi sonucunda iki ana grup olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.56). Lipofilik tereyağı eklenerek üretilen margarinler bir grup, hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen margarinler ise ikinci grubu oluşturmaktadır. Hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin kendi içlerinde ayrıca %80 yağ oranına sahip olan bir alt grup, %70 ve %60 yağ oranına sahip model margarinlerin ise ikinci bir alt grup oluşturduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.56. Model margarinlerin uçucu bileşenlerine göre Cluster analizi ile gruplandırılması

Bu grupların oluşmasında etkili olan uçucu bileşenlerin belirlenmesi amacıyla uygulanan PCA sonucunda toplam varyasyonun %96.17'sini oluşturan F1 ve %7.43'ünü oluşturan F2 olmak üzere 2 temel bileşen elde edilmiştir (Şekil 4.57). F1 ve F2 bileşenleri kullanılarak çizilen biplot diyagramına göre hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin farklılaşmasında bütanoik asit etil esteri ve vanilin etkili olmuştur. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin %80 ve %70 yağlı olanlarının farklılaşmasına 2,3-butandion ve bütanoik asit; %60 yağlı olanların farklılaşmasında ise 2-nonanon, 2-heptanon, 2-undekanon, hegzanoik asit ve δ -dekalakton etkili olmuştur.



Şekil. 4.57. Model margarinlerin uçucu bileşenlerine ait biplot diyagramı

4.4. Doku Analizi Bulguları

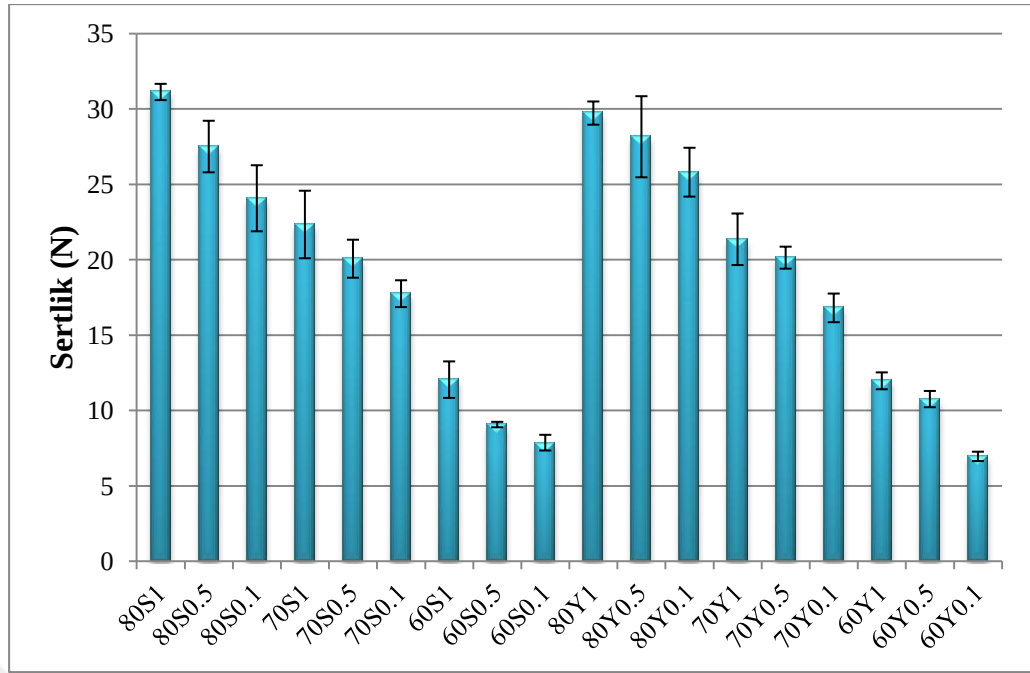
Margarin örneklerinin doku analizi sonucunda elde edilen sertlik verileri Çizelge 4.15'te ve Şekil 4.58'de yer almaktadır. Margarin örneklerinde 45° konik prop kullanılarak probun margarin içinde 10 mm ilerleyebilmesi için gerekli maksimum kuvvet sertlik olarak tanımlanmıştır. Margarin örneklerinin doku ölçüm grafiği Şekil 4.60'da verilmiştir. Doku analizi sonuçlarına göre örneklerin sertlik değerleri 31.12 N ile 6.95 N arasında değişmektedir. Örneklerin sertlik değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmaktadır (p -değeri <0.05) (Ek 3). Analiz edilen örnekler arasında en sert örneklerin 31.12 N ve 29.72 N ile sırasıyla 80S1 ve 80Y1 olduğu tespit edilmiştir (p -değeri <0.05). En yumuşak örneklerin ise 60S0.1 ve 60Y0.1 örnekleri olduğu bulgulanmıştır (p -değeri <0.05).

Elde edilen veriler doğrultusunda yağ oranının margarinin sertliğine etki ettiği, margarinin yağ oranı arttıkça sertliğinin de arttığı belirlenmiştir. Ayrıca üründe kullanılan emülgatör oranının da sertliği değiştirdiği saptanmıştır. Yüksek oranda emülgatör kullanımı margarinin daha sert olmasına neden olmaktadır. Aroma maddesinin kullanıldığı fazın ise genel olarak ürünün sertliğini değiştirmedeği tespit edilmiştir.

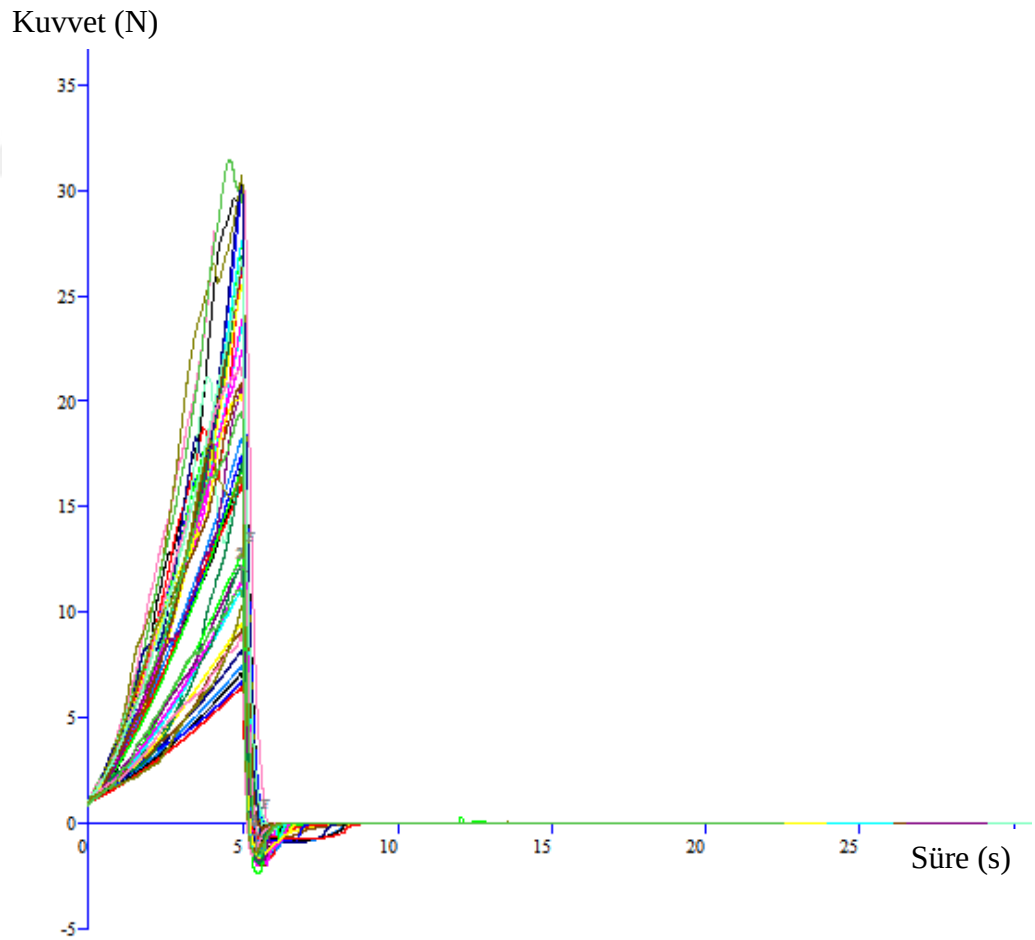
Çizelge 4.15. Model margarin örneklerine ait sertlik değerleri¹

Ürün	Sertlik (N)
80S1	31,12±0,54 ^k
80S0.5	27,50±1,71 ^{ij}
80S0.1	24,07±2,19 ^{gh}
70S1	22,33±2,24 ^{fg}
70S0.5	20,06±1,26 ^{ef}
70S0.1	17,74±0,89 ^{de}
60S1	12,04±1,21 ^c
60S0.5	9,06±0,18 ^{abc}
60S0.1	7,86±0,52 ^{ab}
80Y1	29,72±0,77 ^{jk}
80Y0.5	28,15±2,69 ^{ijk}
80Y0.1	25,80±1,62 ^{hi}
70Y1	21,35±1,71 ^{fg}
70Y0.5	20,13±0,73 ^{ef}
70Y0.1	16,80±0,95 ^d
60Y1	11,96±0,56 ^c
60Y0.5	10,75±0,54 ^{bc}
60Y0.1	6,95±0,31 ^a

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).



Şekil 4.58. Model margarin örneklerine ait sertlik grafiği



Şekil 4.59. Model margarin örneklerine ait doku analiz grafiği

Kolanowski et al. (2004), %45 yağlı balık yağı ile zenginleştirilmiş sürülebilir margarinlerin oksidatif stabilitesi ile dokusal ve duyusal özelliklerini değerlendirmiştir. Balık yağıyla zenginleştirilmiş ürünlerin sertliklerinde fark olmadığını ve sertliğin 3-4 N arasında değiştiğini tespit etmiştir.

Glibowski et al. (2008) yağ oranı %20-%80 arasında değişen margarin ve tereyağı örneklerinin reolojik ve dokusal özelliklerini araştırmıştır. Yüksek sertlik ve düşük sürülebilir değerler yüksek yağ içeriğine sahip ürünlerde gözlenmiştir. En iyi sürülebilirlik özelliğine düşük yağ içeriğindeki ürünlerin sahip olduğu belirlenmiştir.

Alexa et al. (2010), %60 yağ içeren margarinlerde k-karragenan kullanımının reoloji, doku ve oksidatif stabiliteye etkisini araştırmıştır. Kontrol örneğinin sertliği depolama süresince 11.13 N'dan 13.20 N'a çıkmıştır.

Liu et al. (2010) yaptıkları araştırmada palm yağı bazlı iki farklı margarini sertlik, SFC, lipid kompozisyonu, kristalizasyon davranışları ve mikro yapıları araştırmıştır. Bu margarinlerden biri istenmeyen özellikte aşırı sert (A), diğeri ise ticari olarak kabul edilebilir sertliktedir (B). Margarin A'nın sertliği 15°C'de 743 g iken 25°C'de 204 g'a düşmüştür. Margarin B'nin sertliği ise sıcaklık 15°C'den 25°C'ye çıktığında 703 g'dan 55 g'a düşmüştür.

O'Dwyer et al. (2013) çok katlı emülsiyon (O/W/O) tekniğini kullanarak ω -3 açısından zengin margarin üretmişlerdir. Keten yağı:balık yağı oranı 95:5 olan margarinin 255.90 N ile en sert, 136.36 N ile kontrolün yumuşak margarin örneği olduğu tespit edilmiştir.

Lefébure et al. (2013), margarin üretim parametrelerinin (emülsifikasyon sıcaklığı, emülsifikasyon hızı, bıçaklı sıyrıcı hızı, bıçaklı sıyrıcı sıcaklığının, dinlendirme sıcaklığı) fizikokimyasal özelliklerine etkisini araştırmıştır. 15°C'de 1 hafta depolanan margarinlerde sertlik 430-840 g arasında, 3 hafta sonunda ise 380-890 g arasındadır. 20°C'de 1 hafta depolanan margarinlerde ise sertliğin 215-540 g, 3. hafta ise 310-610 g arasında olduğu saptanmıştır.

Estevez et al. (2013), yağ içinde su emülsiyonunda kullanılan su oranı, emülgatör oranı ve bıçaklı sıyrıcıda kullanılan karıştırma hızının emülsiyonun bazı mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. 4°C'de 24 saat depolandıktan sonra %20 su oranına sahip olan emülsiyonun (49865.69 gf/mm) %40 su oranına sahip emülsiyondan (42191.66 gf/mm) daha sert olduğu saptanmıştır. Emülgatör ilavesinin ve emülgatör oranının artmasının ürünün sertliğinin artmasına neden olduğu saptanmıştır.

Model margarinlerin sertlik değerleri Kolanowski et al. (2004), Liu et al. (2010) ve Lefébure et al. (2013) tarafından tespit edilen sertlik değerlerinden yüksek, Alexa et al. (2010) ile yakın (11.13-13.20 N'), O'Dwyer et al. (2013) tarafından tespit edilen sertlik değerlerinden (136.36-255.90 N) ise düşüktür. Ürünlerin sertlikleri arasındaki farklılığın yağ oranı, yağ kompozisyonu ve üretim koşullarının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışma sonucunda yağ oranının sertliğe etki ettiği ve sertliğin artmasına neden olduğu bulgulanmıştır. Glibowski et al. (2008) de margarinlerin yağ oranının artmasıyla sertliğinin arttığını ve sürülebilirliğinin azaldığını belirlemiştir. Elde edilen verilerle uyumlu olarak Estevez et al. (2013) da yağ içinde su emülsiyonunda yağ oranı %80 olan emülsiyonun (49865.69 gf/mm) yağ oranı %60 olan emülsiyondan (42191.66 gf/mm) daha sert olduğunu tespit etmiştir. Benzer olarak Tiwari et al. (2014) da %80 yağlı margarinin (0.9 N) %60 yağlı margarinden (ölçülemeyecek kadar yumuşak) daha sert olduğunu saptamıştır. Ürünün yağ oranının artmasıyla daha yaygın kristal ağları oluşmakta ve doku testi ölçümü yapılırken de daha fazla kristal bağının kırılması ve/veya yer değiştirmesi sertliğin daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Ayrıca yağ oranının artışıyla berebar ürünün SFC de arttığı için ürün daha sertleşmektedir (Estevez et al., 2013).

Model margarinlerde kullanılan emülgatör oranının artmasıyla ürünün sertliğinin de arttığı belirlenmiştir. Emülgatör oranının artmasıyla ürünün sertliğinin artışı SFC ile ilişkilendirilmemektedir. Genel olarak emülgatör oranının artmasıyla emülsiyonda oluşan damlacıkların çapı azalmakta ve damlacıklar

arasındaki mesafe kısalmaktadır. Bu durum damlacıklar arasındaki interaksyonu artırarak sertliğin artmasıyla sonuçlanmaktadır (Estevez et al., 2013).

4.5. Katı Yağ İçeriği Analizi Bulguları

Model margarin örneklerine ait 20, 30 ve 35°C’de ölçülen SFC değerleri Çizelge 4.16’da verilmiştir. Elde edilen verilere göre margarinlerin 20°C’deki SFC değerleri %20.43-29.16 arasında, 30°C’deki SFC değerleri %8.1-11.98 arasında, 35°C’deki SFC değerleri ise %3.18-7.78 arasında olduğu belirlenmiştir. 20°C’deki en düşük %SFC değeri 60S1, en yüksek %SFC değeri 80Y1 örneğine aittir. 30°C’de gerçekleştirilen ölçümlerde en düşük %SFC değeri 60Y1, en yüksek %SFC değeri 80Y0.5 örneğine aittir. 35°C’de en düşük %SFC 60S0.1, en yüksek %SFC 80Y0.5 örneğindir. Model margarinlerin SFC değerleri arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir (p -değeri<0.05) (Ek 4). Genel olarak analizin gerçekleştiği her üç sıcaklıkta da yağ oranının SFC değerine istatistiksel olarak önemli etkisi mevcuttur (p -değeri<0.05). Yağ oranının artmasıyla beraber SFC değerinin de arttığı tespit edilmiştir. Model margarinlerde kullanılan emülgatör oranının ve aroma maddesinin su ya da yağ fazında olmasının SFC değerlerini etkilemediği belirlenmiştir.

Çizelge 4.16. Model margarinlerin 20, 30 ve 35°C’de SFC sonuçları¹

Ürün	%SFC		
	20°C	30°C	35°C
80S1	28.91±0.83 ^c	11.79±0.37 ^c	7.65±0.49 ^d
80S0.5	27.82±1.02 ^c	11.34±0.40 ^c	7.71±0.84 ^d
80S0.1	28.25±1.34 ^c	11.40±0.57 ^c	6.81±0.98 ^d
70S1	24.90±0.28 ^b	9.05±0.64 ^{ab}	4.46±0.20 ^{bc}
70S0.5	25.15±0.49 ^b	8.91±0.57 ^{ab}	4.64±0.12 ^c
70S0.1	25.10±0.57 ^b	8.80±0.42 ^{ab}	4.72±0.29 ^c
60S1	20.43±0.60 ^a	8.41±0.28 ^{ab}	3.31±0.28 ^a
60S0.5	21.17±0.39 ^a	8.15±0.35 ^a	3.47±0.38 ^a
60S0.1	21.00±0.11 ^a	7.97±0.28 ^a	3.18±0.23 ^a
80Y1	29.16±0.37 ^c	11.35±0.64 ^c	7.23±0.31 ^d
80Y0.5	28.23±0.27 ^c	11.98±0.33 ^c	7.78±0.65 ^d

Çizelge 4.16. (devam) Model margarinlerin 20, 30 ve 35°C’de SFC sonuçları¹

Ürün	%SFC		
	20°C	30°C	35°C
80Y0.1	28.95±0.92 ^c	11.88±0.95 ^c	7.07±0.11 ^d
70Y1	24.47±0.64 ^b	9.40±0.45 ^b	4.75±0.28 ^c
70Y0.5	24.81±0.72 ^b	9.05±0.57 ^{ab}	4.60±0.42 ^c
70Y0.1	24.18±0.22 ^b	8.97±0.74 ^{ab}	4.77±0.19 ^c
60Y1	20.48±0.40 ^a	8.10±0.28 ^a	3.62±0.28 ^{ab}
60Y0.5	20.80±0.49 ^a	7.87±0.52 ^a	3.32±0.29 ^a
60Y0.1	20.95±0.23 ^a	8.10±0.28 ^a	3.43±0.30 ^a

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).

Margarinlerin içerdiği yağ kristali miktarını belirleyen SFC değeri margarinin birçok ürün karakteristiğini belirlemektedir. SFC margarinin genel görünüşü, ambalajlama kolaylığı, organoleptik özellikleri, sürülebilme kolaylığı ve yağ sızması hakkında bilgi vermektedir (Chu et al., 2002; Lida et al., 2002).

Margarinler gibi yüksek yağ içeriğine sahip ürünlerde SFC endüstride mekanik özellikleri tahmin etmek amacıyla bir indikatör olarak kullanılmaktadır. Ancak yapılan bazı çalışmalarda SFC değerinin tek başına yeterli ve güvenilir olmadığı tespit edilmiştir (Moziar, 1989; Braipson-Danthine and Deroanne, 2004; Liu et al., 2010). SFC ile birlikte son ürünün sürülerebilirlik ve görünüş gibi özelliklerini etkileyen doku ve kıvam ölçümlerinin margarinlerin kalite kontrol ölçümlerinde yapılması gerektiği belirtilmiştir (Greenwell, 1981; Liu et al., 2010; Zhang et al., 2005; Lefébure et al., 2013).

20 ve 22°C’de SFC değeri oda sıcaklığında ürünün stabilitesi ve yağ sızıntısı hakkında bilgi vermektedir. SFC değeri bu sıcaklıklarda %10’dan yüksek olduğunda yağ sızması engellenmiş olmaktadır. 35 ve 37°C’de SFC değeri margarinin ağızda yapışkanlığı ve uçucu bileşen salınımıyla ilgili bilgi vermektedir. %3.5’den daha düşük SFC değeri olan margarinler vaksımsı ağız hissi yaratmadan vücut sıcaklığında tamamen erimektedir (Lida and Ali, 1998; Karabulut et al., 2004).

Petrauskaite et al. (1998), analiz ettiği 4 farklı margarin örneğinin SFC değerinin 10°C'de %43.0-50.8, 20°C'de %25.4-32.8, 30°C'de ise %8.9-21.4 aralığında olduğunu belirlemiştir.

Laia et al. (2000) deneysel olarak ürettikleri margarinlerin SFC değerinin 20°C'de %25 ile %37.8, 30°C'de %14.8 ile 22.9 aralığında olduğunu tespit etmiştir.

Liu et al. (2010), margarin üretiminde kullandıkları yağın kompozisyonunun etkisini araştırmıştır. Aşırı sert ve kabul edilebilir sertlikteki iki farklı margarin değerlendirilmiş olup aşırı sert margarinin SFC değeri %5, 10, 21.1, 26.7, 33.3 ve 40°C'de sırasıyla %72.06, 68.19, 46.6, 35.7, 20.27 ve 12.72 olarak tespit edilmiştir. Sertliği kabul edilebilir derecede olan margarinin SFC değeri %5, 10, 21.1, 26.7, 33.3 ve 40°C'de sırasıyla %78.32, 75.11, 52.32, 39.37, 20.27 ve 13.30 olarak saptanmıştır.

Saadi et al. (2012), margarinde formülasyonunda kullandıkları palm olein, palm stearin oranının ürünün SFC içeriğine etkisini araştırmıştır. Margarin formülasyonuna bağlı olarak 28°C'de SFC değerinin %7.2-40.3 aralığında değiştiği saptanmıştır.

Proses koşullarının ve emülsiyon kompozisyonunun ürüne etkilerini araştıran çalışmada SFC değerine etkisi araştırılmıştır. Emülgatör kullanılmadığında 12°C'de SFC değeri %16.35 iken %0.1 oranında emülgatör kullanıldığında %14.04, %0.4 oranında emülgatör kullanıldığında %14.56 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin SFC değerleri arasında istatistiksel fark olmadığı belirlenmiştir (Estevez et al., 2013).

Shiota et al. (2013), model margarin emülsiyonlarında yağ oranının ve emülgatör tipinin etkisini incelemiştir. %70 yağlı oieik asit monogliseriti eklenmiş emülsiyonun 5 ve 37°C'de SFC değeri sırasıyla %13.78 ve %1.74; %70 yağlı palmitik asit monogliseriti eklenmiş emülsiyonun 5 ve 37°C'de SFC değeri sırasıyla %13.70 ve %2.05 olarak tespit edilmiştir. Sadece yağ karışımı olan oleik

asit monogliseriti eklenmiş ürünün 5 ve 37°C’de SFC değeri sırasıyla %17.42 ve %1.94, palmitik asit monogliseriti eklenmiş yağ karışımının ise 5 ve 37°C’de SFC değeri sırasıyla %17.42 ve %1.94, sadece yağ karışımı olan palmitik asit monogliseriti eklenmiş ürünün 5 ve 37°C’de SFC değeri %17.42 ve %2.01 olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda 20°C’deki SFC değerleri %20.43-29.16 aralığında olduğu belirlenmiş olup bu değerlerin Petrauskaite et al. (1998) (%25.4-32.8) ve Laia et al. (2000) (%25-37.8) tarafından tespit edilen değerlerle uyumlu; Liu et al. (2000) tarafından bulgularan değerlerden (%46.6 ve %52.2) düşük olduğu görülmektedir. 30°C’deki SFC değerleri %8.1-11.98 aralığında tespit edilmiş olup Saadi et al. (2012) tarafından belirlenen değerlere (28°C’de %7.2-40.3) yakın, Petrauskaite et al. (1998) (%25.4-32.8) ve Laia et al. (2000) (%14.8 ile %22.9) tarafından belirlenen değerlerden düşüktür. 35°C’deki SFC değerleri ise %3.18-7.78 aralığında olduğu saptanmış olup Shiota et al. (2013) tarafından belirlenen değerden yüksek (37°C’de %1.74-2.01), Liu et al. (2010) tarafından belirlenen değerden (33.3°C’de %20.27) düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Yağ oranının SFC değerine etkisi olduğu saptanmış olup, ürünlerdeki yağ oranının artmasıyla SFC de artmaktadır (p -değeri<0.05). Shiota et al. (2013) de yaptığı araştırmada %70 yağlı emülsiyonun SFC değerinin sadece yağdan oluşan karışımdan düşük olduğunu tespit etmiştir.

Bu çalışma sonucunda emülgatör oranının SFC değerine etki etmediği tespit edilmiştir. Çalışma sonucunu destekleyen Estevez et al. (2013) tarafından yapılan araştırmada da emülgatör oranının %0.1’den %0.4’e çıkması SFC değerinde istatistiksel olarak önemli değişikliğe neden olmamıştır (p -değeri<0.05).

4.6. Reolojik Özellikler

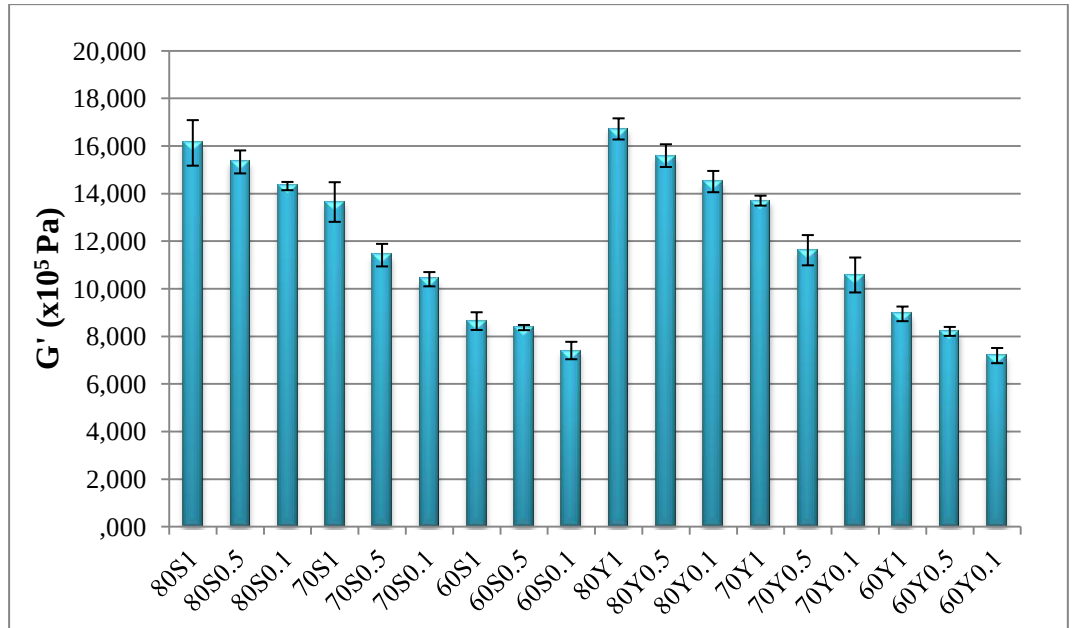
Model margarinerin frekans tarama testi sonuçları Çizelge 4.17 ve Şekil 4.60’da verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre örneklerin G' değerlerinin 7.19×10^5 - 16.72×10^5 Pa aralığında olduğu belirlenmiştir. En yüksek G' değerine 80Y1

örneğin, en düşük G' değerine 60Y0.1 örneğinin sahip olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin G' modülüs değerleri arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p -değeri <0.05) (Ek 5). Çizelge 4.17'den görüldüğü gibi örneklerin yağ oranının artışıyla G' değeri de artmaktadır (p -değeri <0.05). Emülgatör oranının da G' değerine etki ettiği tespit edilmiş olup emülgatör oranı arttıkça G' değeri de artmaktadır. Ancak aroma maddesinin kullanıldığı fazın G' değerine etki etmediği saptanmıştır (p -değeri >0.05).

Çizelge 4.17. Model margarin örneklerinin G' değerleri¹

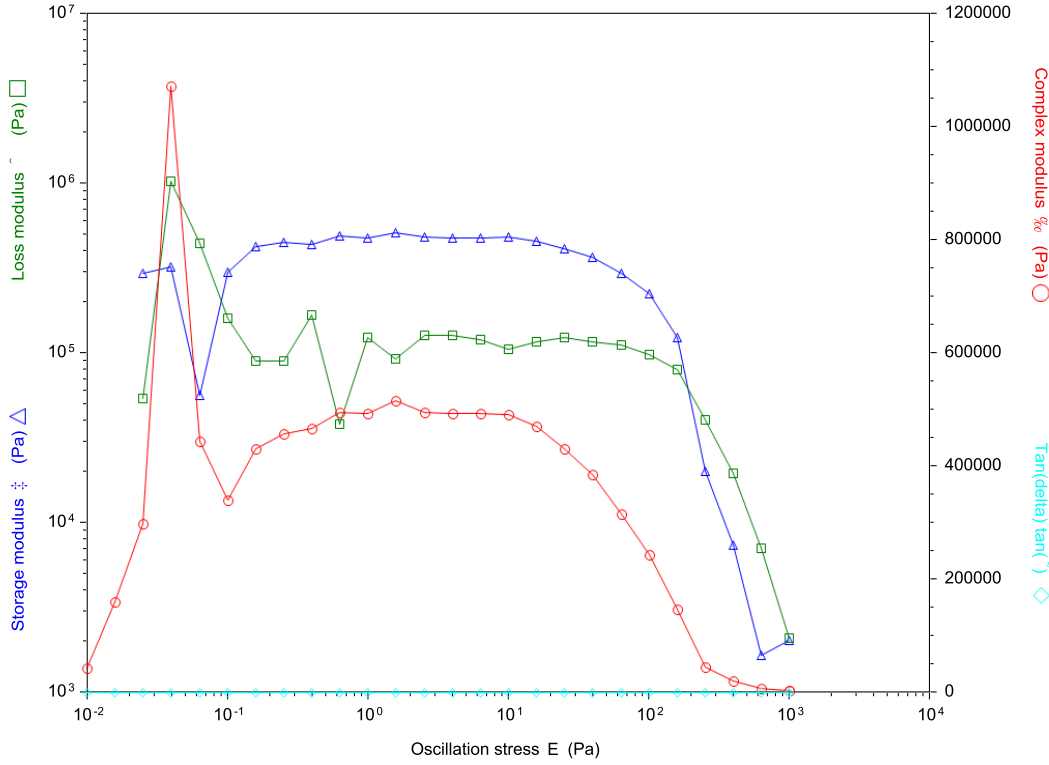
Ürün	G' ($\times 10^5$ Pa)
80S1	16.13 $\pm$ 0.96 ^{gh}
80S0.5	15.33 $\pm$ 0.48 ^g
80S0.1	14.31 $\pm$ 0.17 ^f
70S1	13.64 $\pm$ 0.83 ^f
70S0.5	11.41 $\pm$ 0.47 ^e
70S0.1	10.40 $\pm$ 0.30 ^d
60S1	8.64 $\pm$ 0.37 ^c
60S0.5	8.37 $\pm$ 0.11 ^c
60S0.1	7.40 $\pm$ 0.37 ^{ab}
80Y1	16.72 $\pm$ 0.44 ^h
80Y0.5	15.59 $\pm$ 0.48 ^g
80Y0.1	14.50 $\pm$ 0.45 ^f
70Y1	13.70 $\pm$ 0.21 ^f
70Y0.5	11.62 $\pm$ 0.64 ^e
70Y0.1	10.58 $\pm$ 0.73 ^d
60Y1	8.94 $\pm$ 0.31 ^c
60Y0.5	8.21 $\pm$ 0.19 ^{bc}
60Y0.1	7.19 $\pm$ 0.32 ^a

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri <0.05).



Şekil 4.60. Model margarin örneklerinin G' değerleri

Lineer viskoelastik bölgede (linear viscoelastic region) ürünün G' ve G'' değerleri gerinim değerine bağlı olmamaktadır (Nesterenko et al. 2014). Yapılan frekans tarama testi ürünün lineer viskoelastik bölgedeki gerinim değerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.61'de görüldüğü gibi model margarinin G' ve G'' değerlerinin değişmediği bölgeden 2 Pa gerinim değeri seçilmiş ve frekans tarama testi 2 Pa'da yapılmıştır.



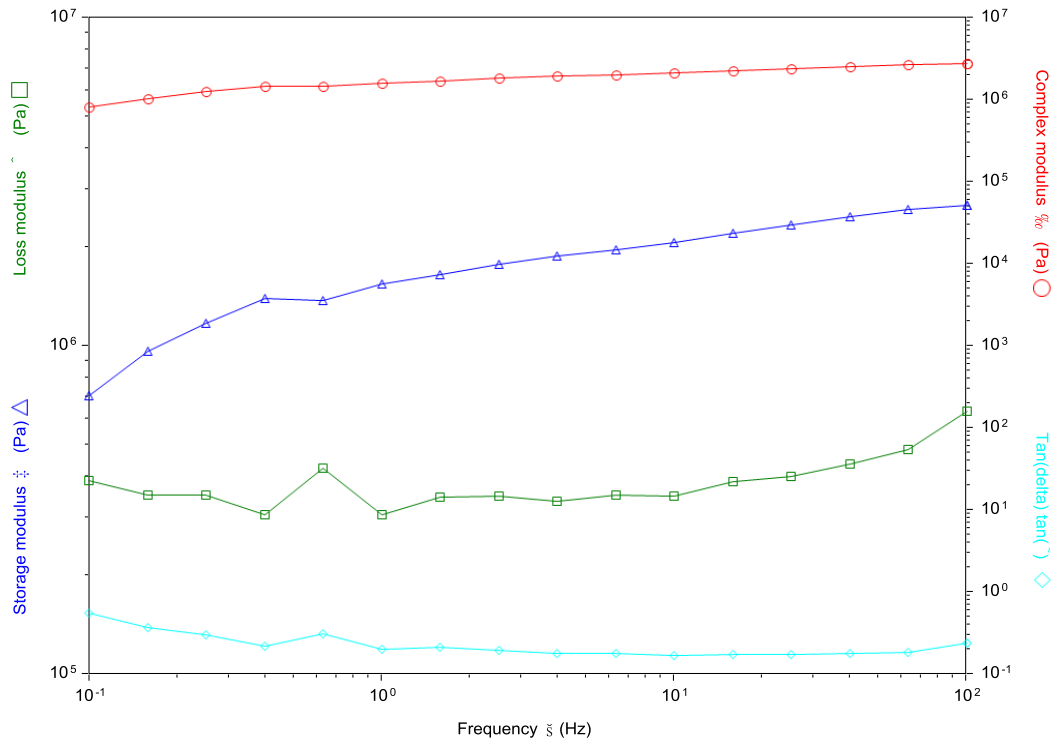
Şekil 4.61. Lineer viskoelastik bölge grafiği

Nikolić et al. (2014) de bal kabağı çekirdeği tozunun düşük yağlı margarinlerde kullanım olanığını araştırdığı çalışmada ürünün lineer viskoelastik özellik gösterdiği gerinim değerinin 5 Pa olduğunu tespit etmiştir.

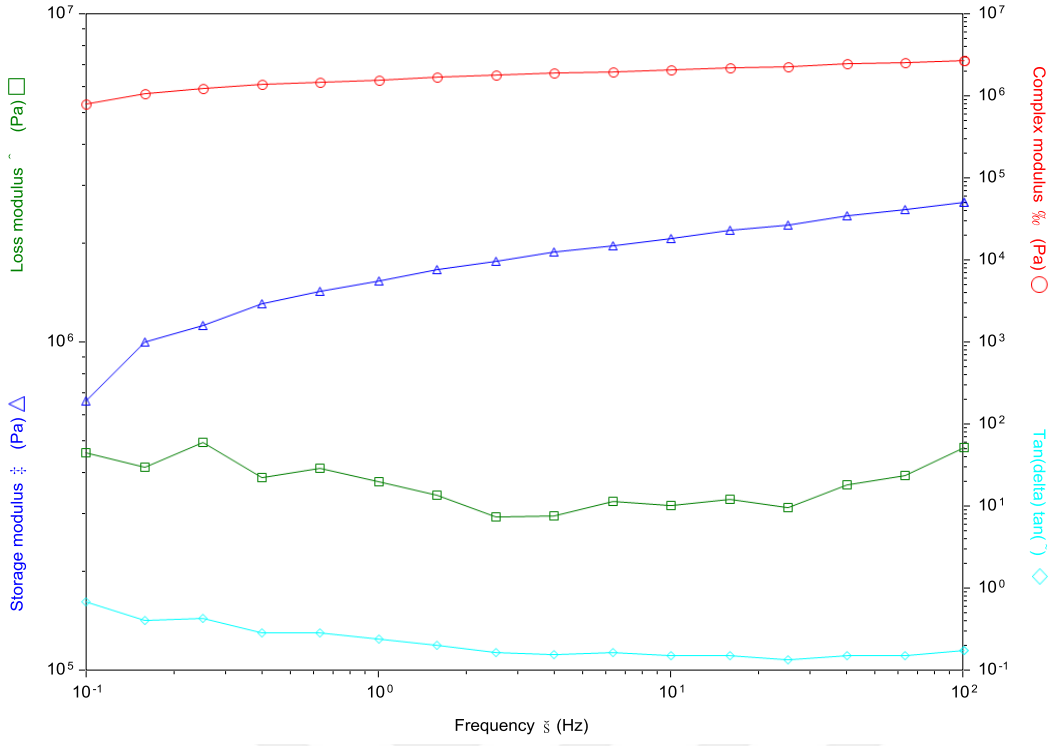
G' değeri örnekte depolanan enerjiyi, G'' modülüs ise örnekteki enerji kaybını ifade etmektedir (Liu et al., 2010; Nesterenko et al. 2014). G' ürünün elastik katı benzeri yapısı, G'' değeri ise akışkanlığı hakkında bilgi vermektedir. G' değerinin G'' değerinden büyük olması katı benzeri özelliğinin akışkanlığından yüksek olduğunu göstermektedir. G'' değerinin G' değerine oranlanmasıyla tespit edilen $\tan \delta$ değerinin de 1'den küçük olması ürünün elastikliğinin akışkanlığından daha fazla olduğunu belirtmektedir (Cheong et al., 2009).

Şekil 4.62, Şekil 4.63, Şekil 4.64, Şekil 4.65, Şekil 4.66, Şekil 4.67, Şekil 4.68, Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.71, Şekil 4.72, Şekil 4.73, Şekil 4.74, Şekil 4.75, Şekil 4.76, Şekil 4.77, Şekil 4.78, Şekil 4.79'da sırasıyla 80S1, 80S0.5, 80S0.1, 70S1, 70S0.5, 70S0.1, 60S1, 60S0.5, 60S0.1, 80Y1, 80Y0.5, 80Y0.1, 70Y1, 70Y0.5, 70Y0.1, 60Y1, 60Y0.5, 60Y0.1 örneklerine ait frekans

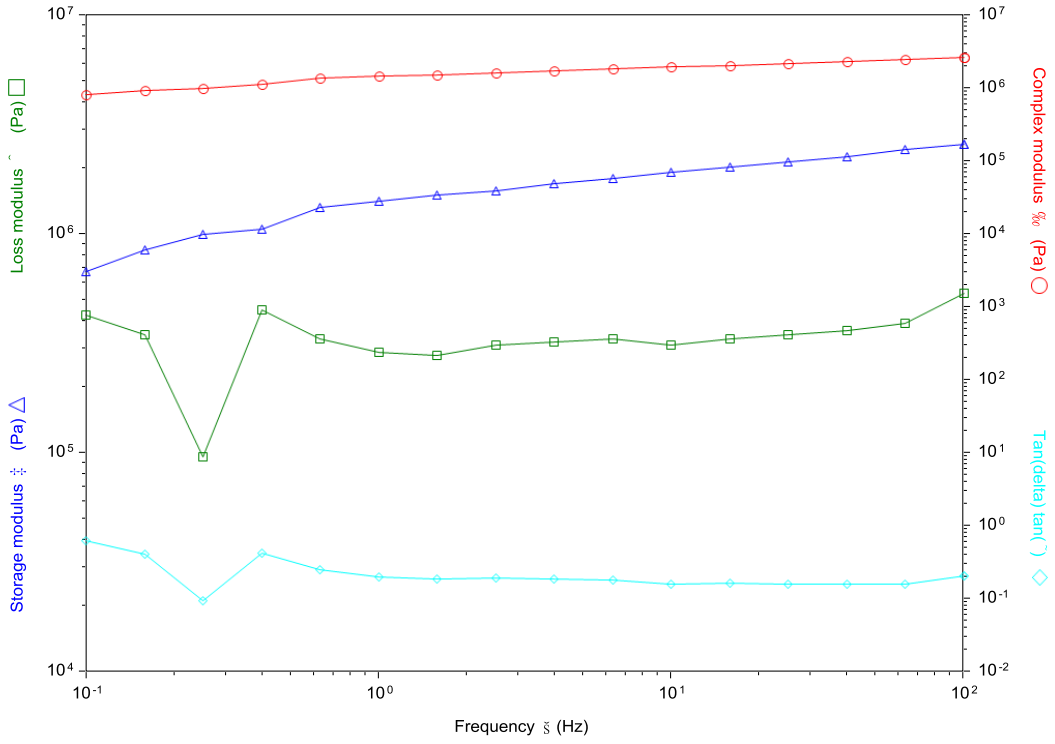
tarama testinin grafikleri verilmiştir. Analiz edilen bütün model margarin örneklerinin G' değerlerinin frekans artışıyla beraber arttığı gözlenmektedir. Deneme deseninde yer alan bütün model margarinlerin analiz edilen frekanslarda G' modülüs değerinin G'' değerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bütün örneklerde $\tan \delta$ değerinin 1'den küçük olduğu görülmektedir. Bu durum model margarinlerin katı benzeri davranış gösterdiğini açıklamaktadır. Nikolić et al. (2014) tarafından bal kabağı çekirdeği tozunu düşük yağlı margarinlerde kullandığı çalışmada da $\tan \delta$ değeri 0.172–0.243 aralığındadır. Alexa et al. (2010) k-karragenan içeren emülsiyon örneklerinin $\tan \delta$ değerinin de 1 den küçük olduğu ve 0.15-0.25 aralığında olduğunu belirlemiştir.



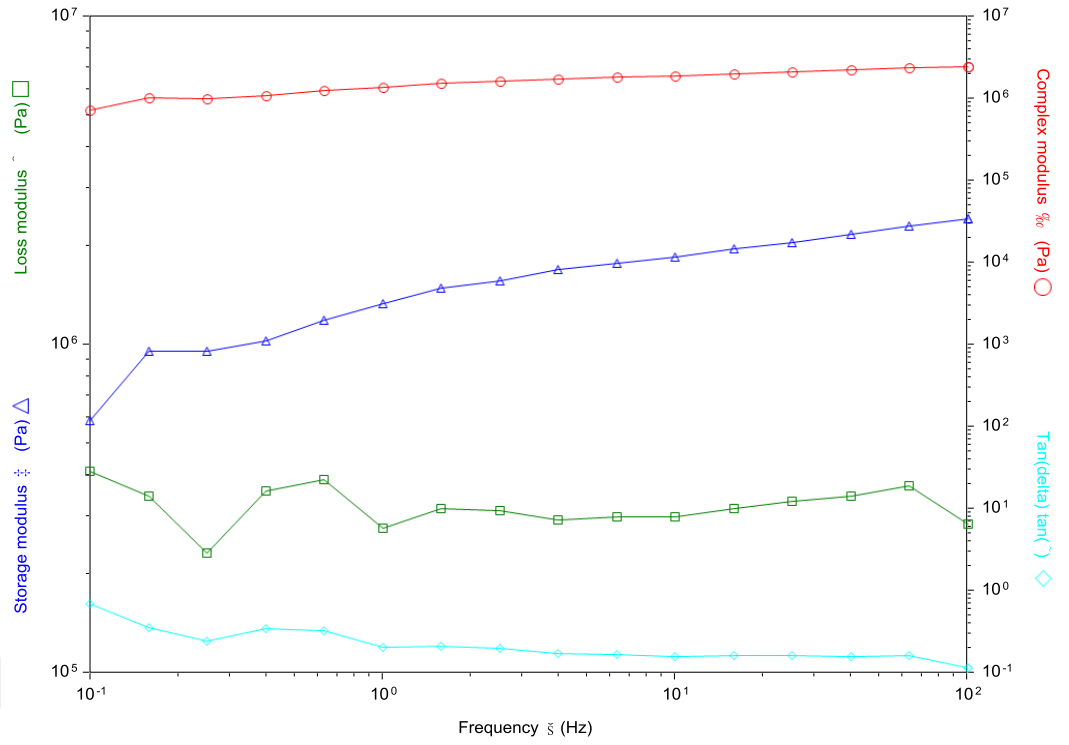
Şekil 4.62.80S1 örneğinin frekans tarama grafiği



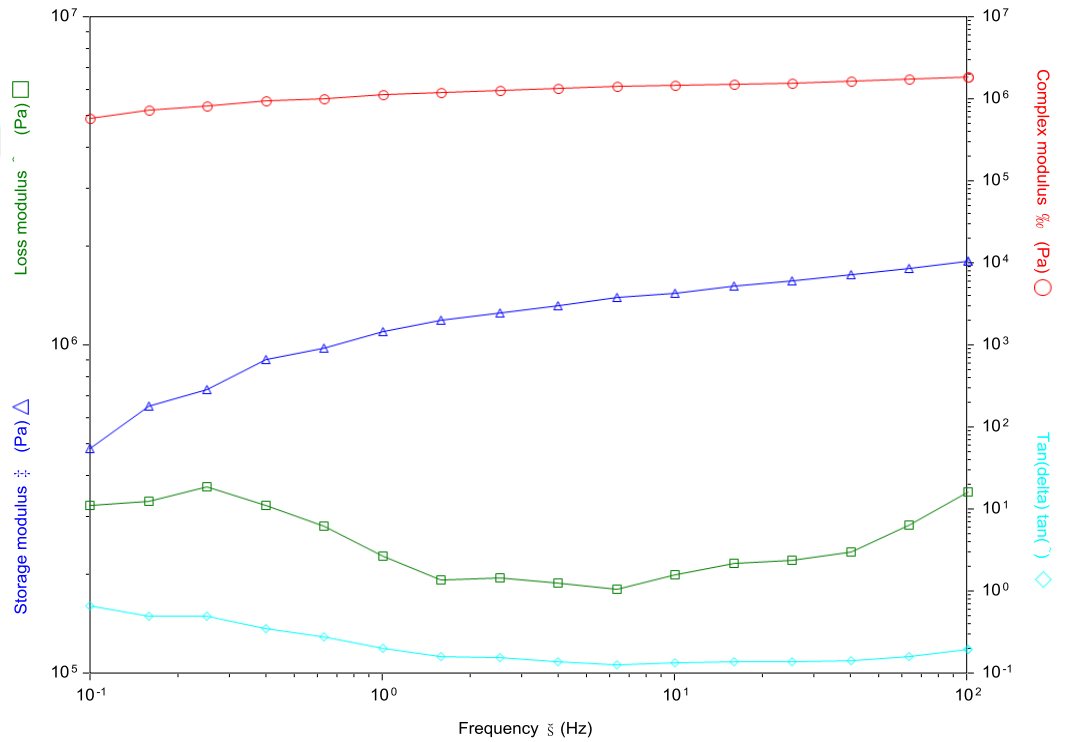
Şekil 4.63. 80S0.5 örneğinin frekans tarama grafiği



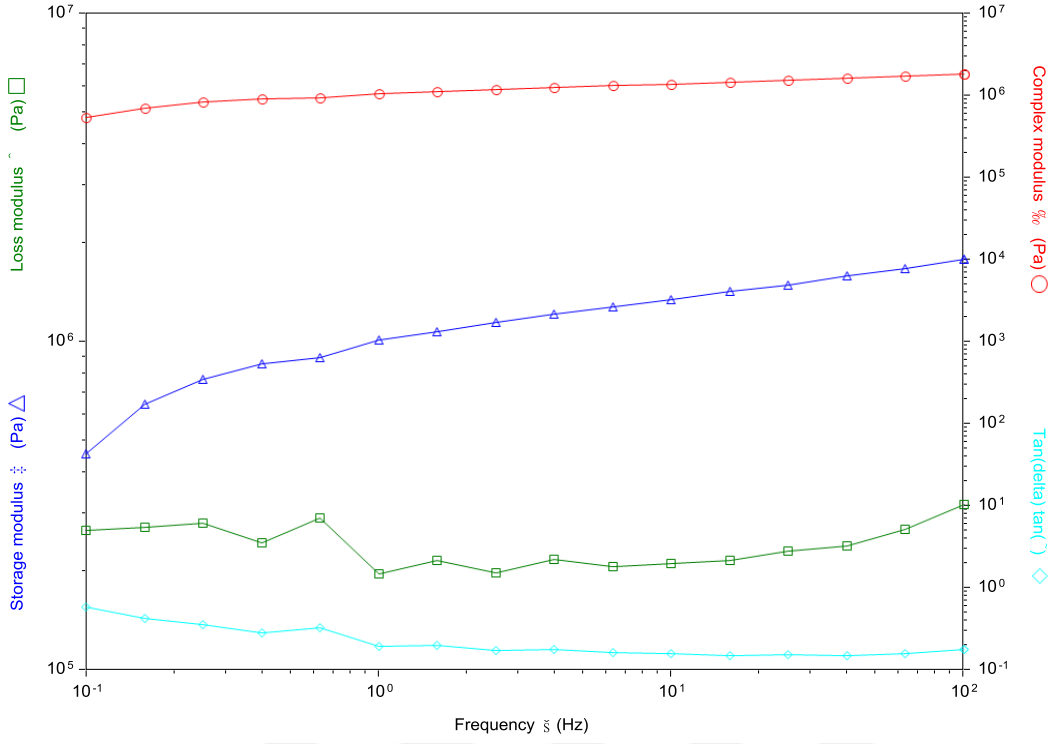
Şekil 4.64. 80S0.1 örneğinin frekans tarama grafiği



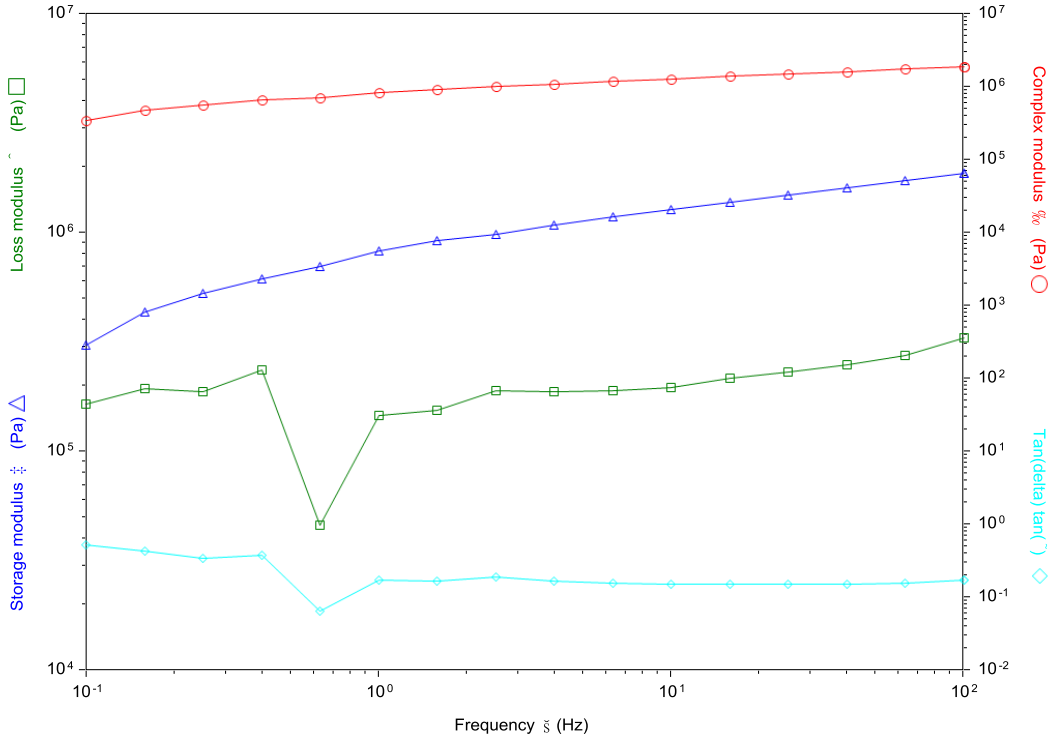
Şekil 4.65. 70S1 örneğinin frekans tarama grafiği



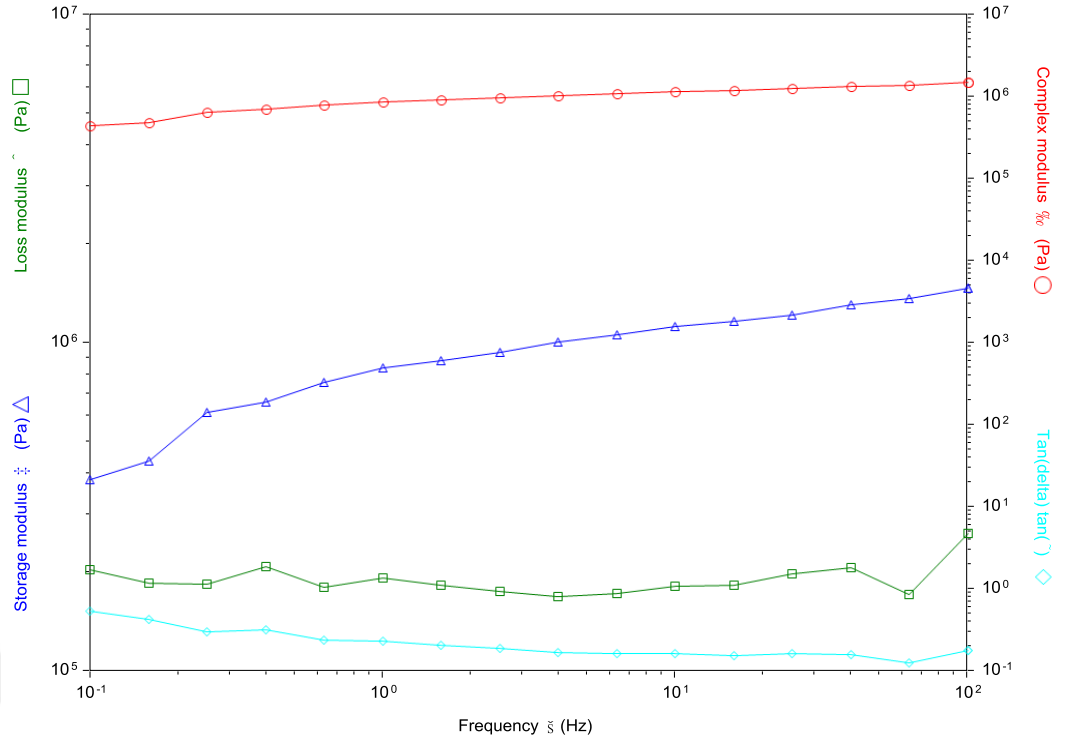
Şekil 4.66. 70S0.5 örneğinin frekans tarama grafiği



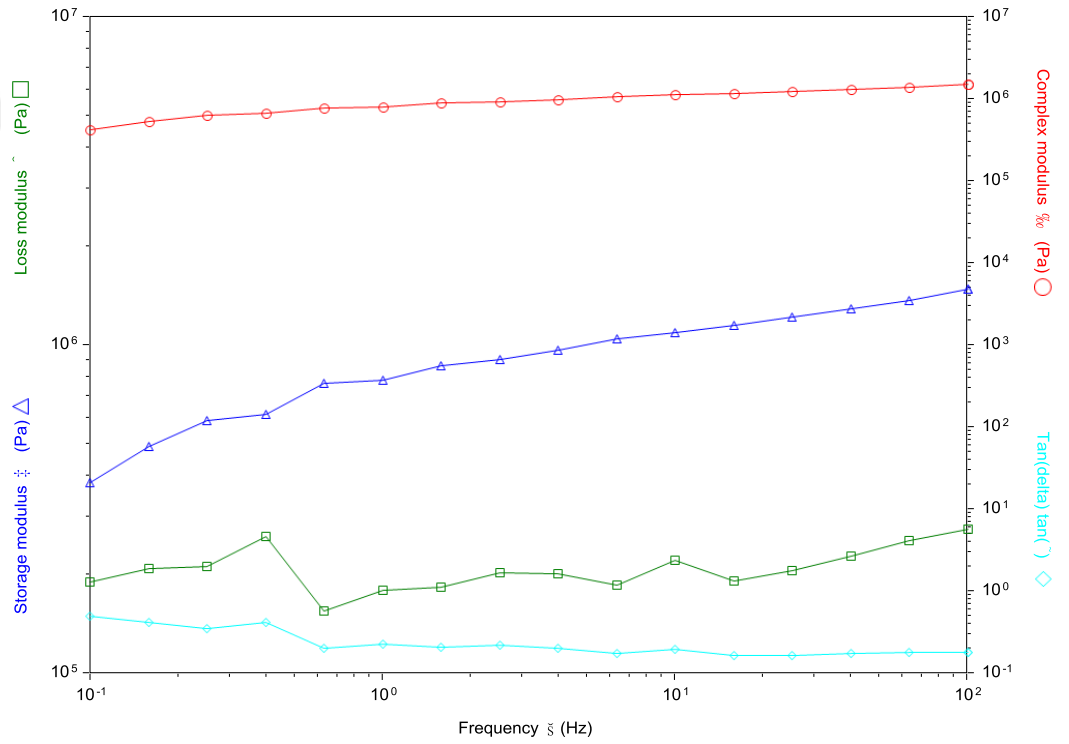
Şekil 4.67. 70S0.1 örneğinin frekans tarama grafiği



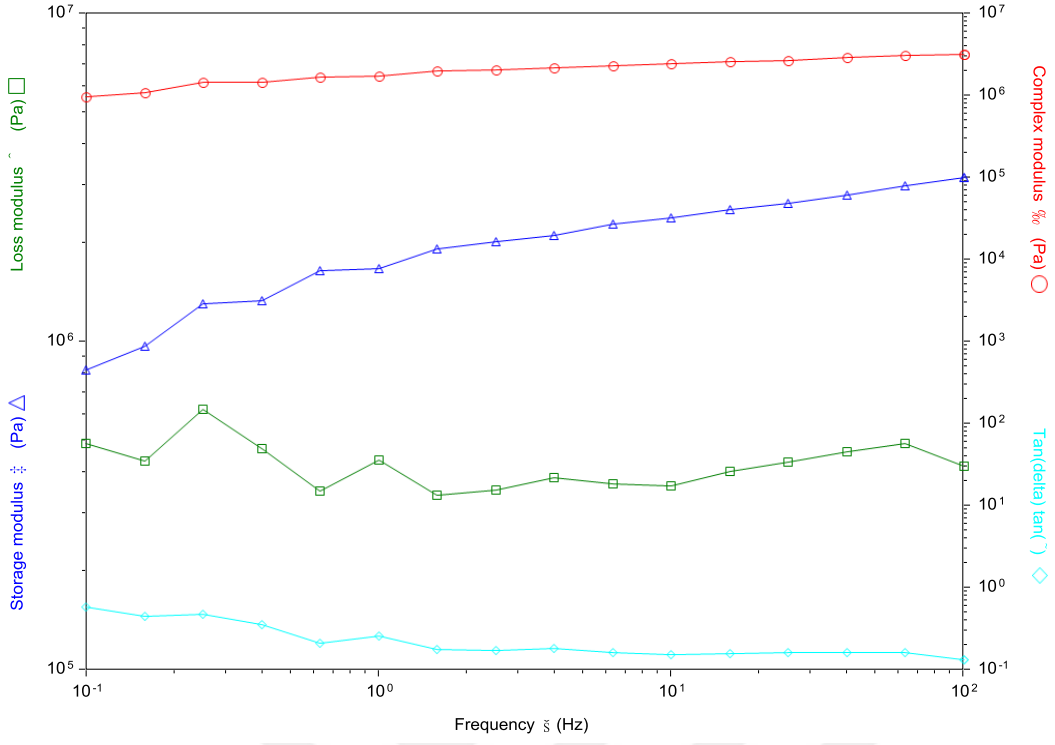
Şekil 4.68. 60S1 örneğinin frekans tarama grafiği



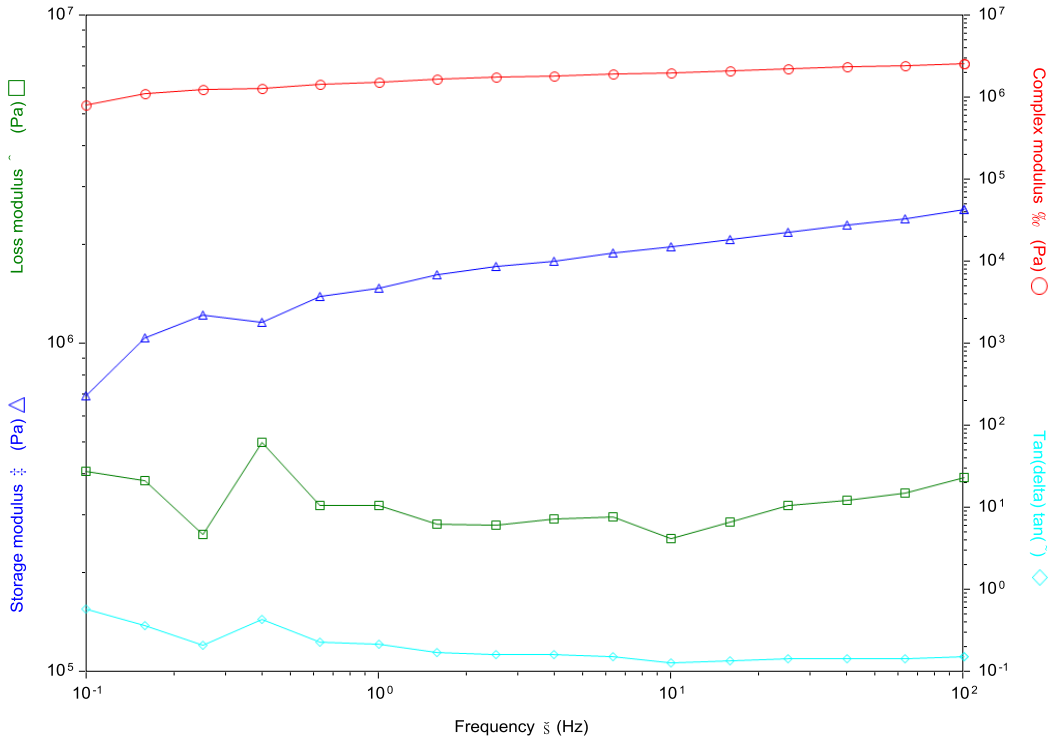
Şekil 4.69. 60S0.5 örneğinin frekans tarama grafiği



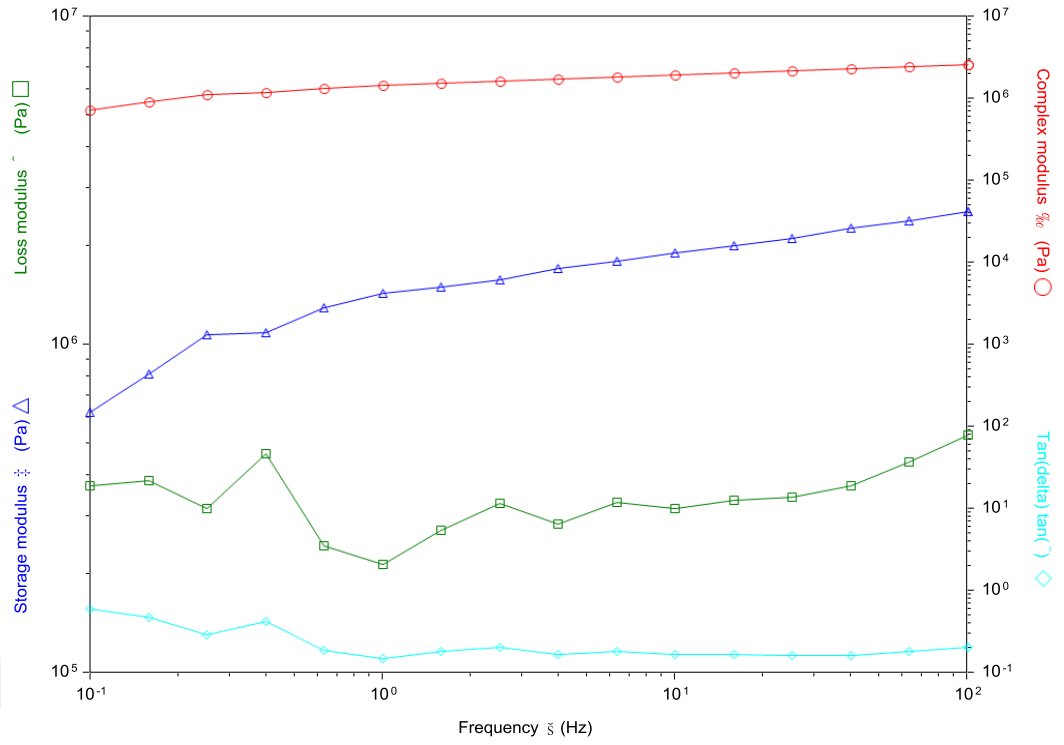
Şekil 4.70. 60S0.1 örneğinin frekans tarama grafiği



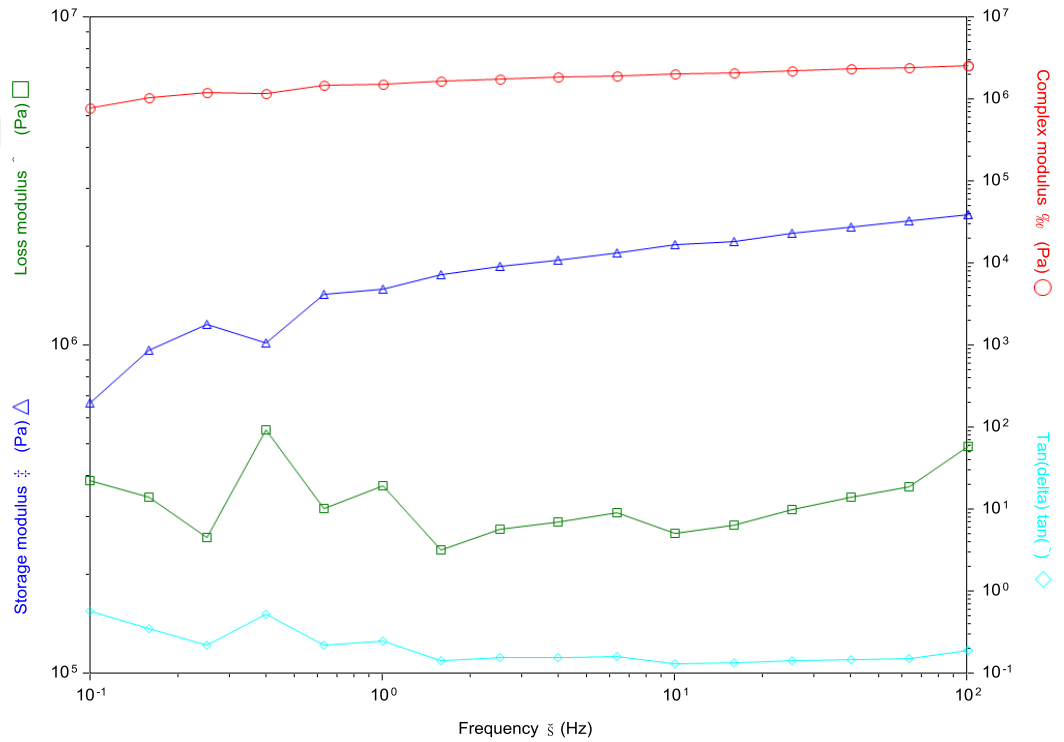
Şekil 4.71. 80Y1 örneğinin frekans tarama grafiği



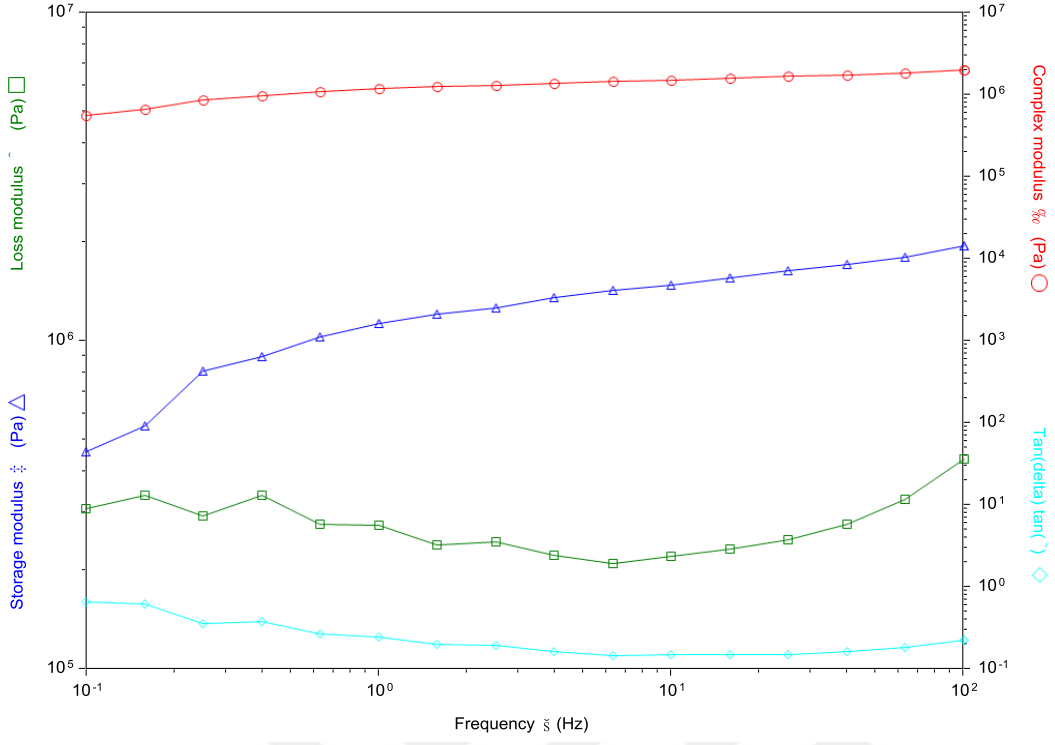
Şekil 4.72. 80Y0.5 örneğinin frekans tarama grafiği



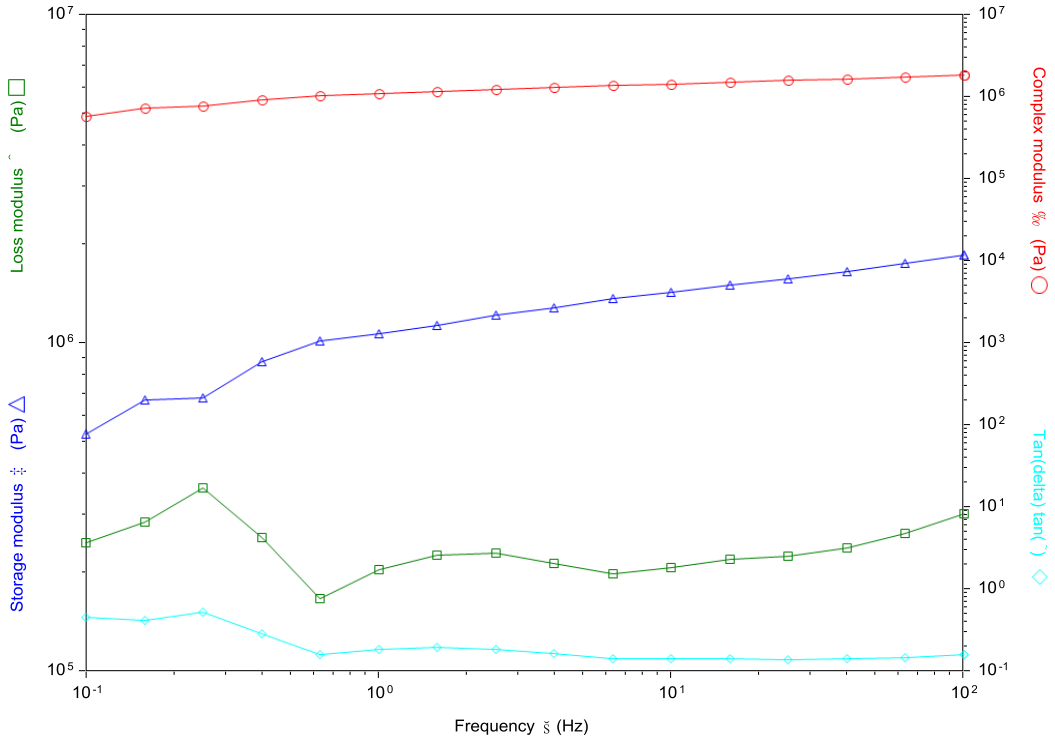
Şekil 4.73. 80Y0.1 örneğinin frekans tarama grafiği



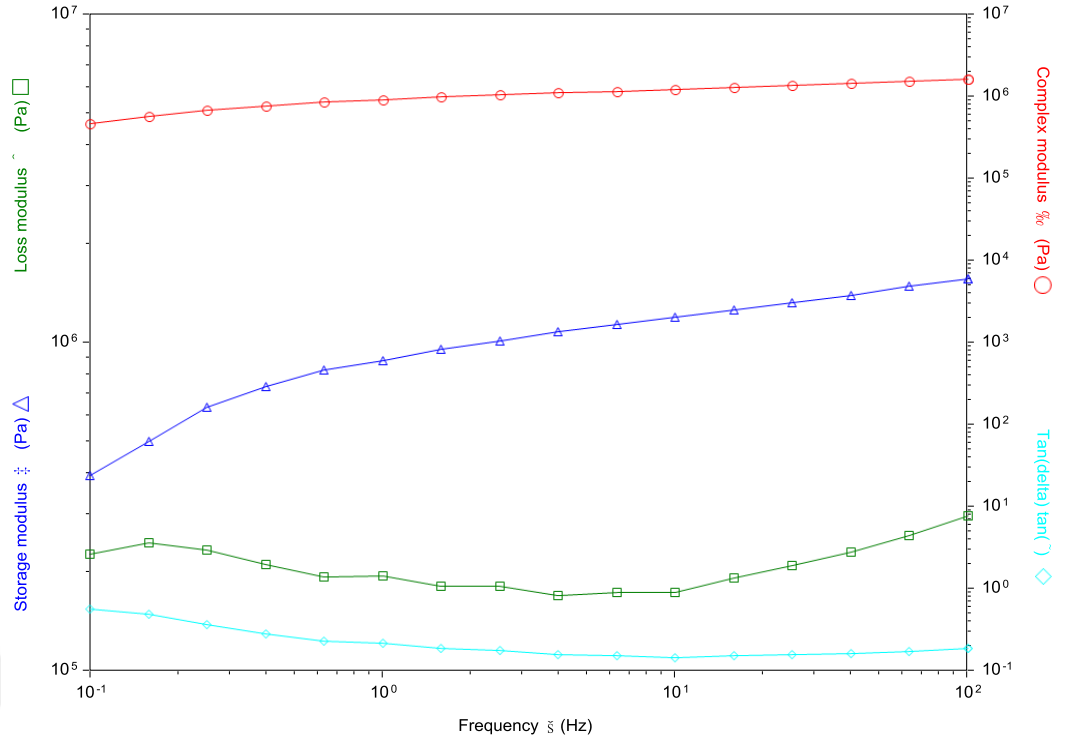
Şekil 4.74. 70Y1 örneğinin frekans tarama grafiği



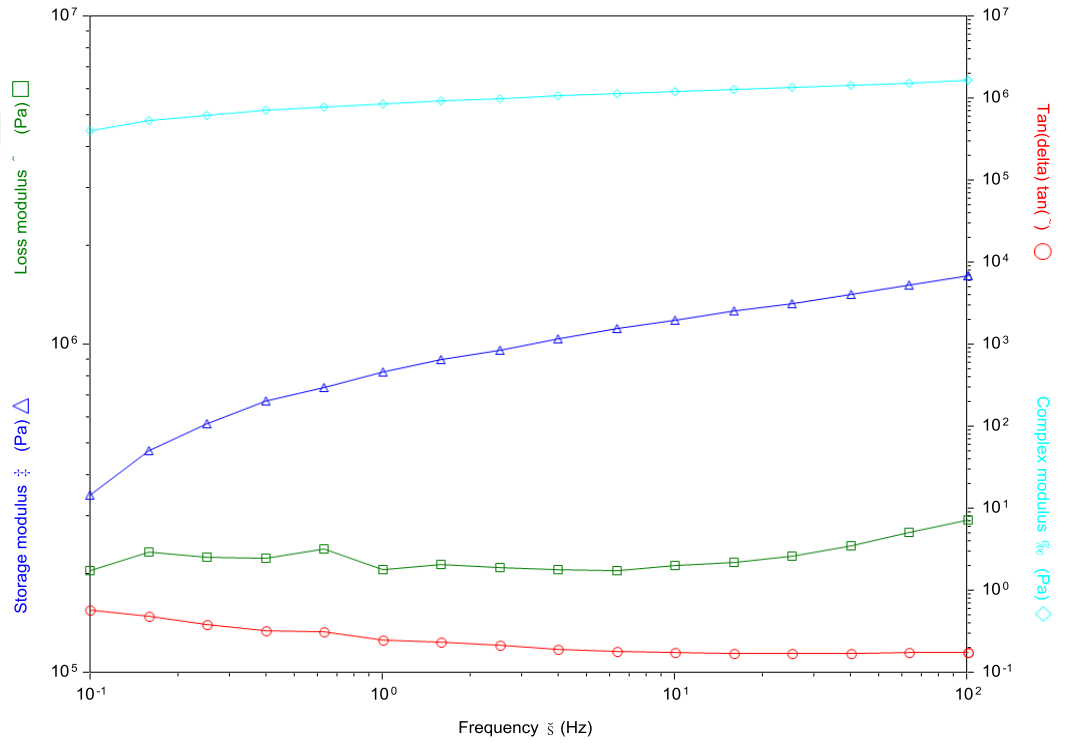
Şekil 4.75. 70Y0.5 örneğinin frekans tarama grafiği



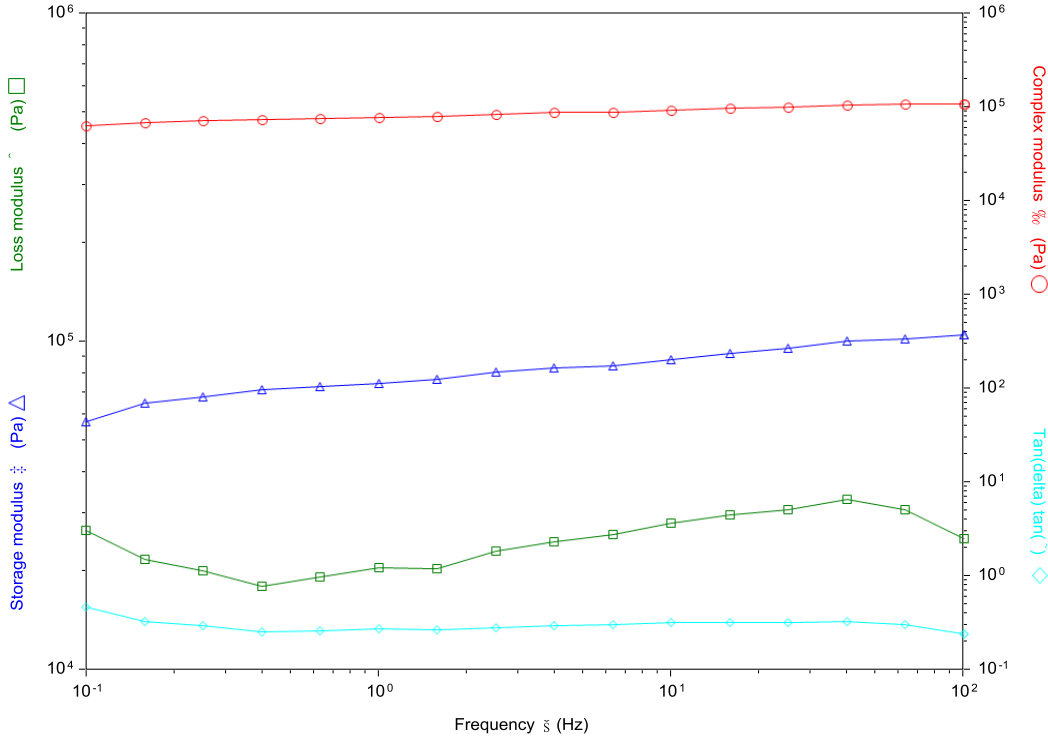
Şekil 4.76. 70Y0.1 örneğinin frekans tarama grafiği



Şekil 4.77. 60Y1 örneğinin frekans tarama grafiği



Şekil 4.78. 60Y0.5 örneğinin frekans tarama grafiği



Şekil 4.79. 60Y0.1 örneğinin frekans tarama grafiği

Laia et al. (2000), ticari olarak satılan margarinle deneysel olarak ürettiği margarinin 20 ve 30°C’de reolojik özelliklerini kıyaslamıştır. Deneysel olarak üretilen margarinin G' değeri depolama başlangıcında 20 ve 30°C’de sırasıyla 6.27×10^5 Pa ve 3.33×10^5 Pa’dır. Deneysel margarinin 12 hafta sonunda G' değeri 20 ve 30°C’de sırasıyla 12.00×10^5 Pa ve 2.81×10^5 Pa’dır. Ticari olarak üretilen margarinin ise depolama başlangıcında G' değeri 20 ve 30°C’de sırasıyla 9.23×10^4 Pa ve 4.60×10^5 Pa’dır. Ticari margarinin 12 haftalık depolama sonunda G' değeri 20 ve 30°C’de sırasıyla 6.92×10^5 Pa ve 3.94×10^4 Pa’dır.

Alexa et al. (2010), maragarin emülsiyonlarında 0, 0.625, 1.25, 2.5, 5, 7.5 g/kg konsantrasyonunda k-karragenan kullanımının depolama boyunca reolojik özelliklerine etkisini incelemiştir. Analiz edilen örneklerin G' değerinin 100-200 kPa arasında değiştiği ve her örneğin G' değerinin 31 günlük depolama boyunca arttığı saptanmıştır.

Rukke et al. (2010), margarin ve tereyağı örneklerinin reolojik özelliklerini araştırmıştır. Çalışmada %81 yağlı tereyağı ve %40 yağlı tereyağı, palm yağı karışımı; %80 ve %40 yağlı margarin örneklerini kullanmıştır. Çalışmada analiz

edilen örneklerin G' değerlerinin 10^5 ile 10^7 Pa aralığında olduğu, margarin ve tereyağının yağ oranının artmasının G' değerinin artmasına neden olduğu saptanmıştır.

Saadi et al. (2012) margarin emülsiyonlarının depolama süresince reolojik özelliklerine etkisini incelemiştir. Depolama başlangıcında 3-117 kPa aralığında olan G' değeri 8 haftalık depolama sonunda 5.2-198.4 kPa aralığına çıkmaktadır.

O'Dwyer et al. (2013), ω -3 açısından çok katlı emülsiyon (O/W/O) kullanarak elde ettikleri margarinlerde yağ tipinin (keten tohumu yağı, balık yağı, keten tohumu-balık yağı karışımı) reolojik özelliklere etkisini araştırmıştır. Yapılan reolojik ölçümlerde keten tohumu:balık yağı oranı 95:5 ve 85:15 olan örneklerin en yüksek G' değerine (sırasıyla 25.50×10^6 ve 21.37×10^6 Pa), kontrolün ise en düşük G' değerine (6.5×10^6 Pa) sahip olduğunu tespit etmiştir.

Shakerardekani et al. (2013), fıstık ezmesinde kullanılan emülgatör ve şeker oranının reolojik özellikler üzerine etkisini incelemiştir. Çalışmada %30 şeker içeren 0.75 oranında monogliserit kullanılan fıstık ezmesinin G' değeri 324500 Pa iken monogliserit oranı %1.5'e çıkarıldığında G' değeri 332100 Pa'a çıkmaktadır. Benzer olarak %25 şeker içeren fıstık ezmesinde de monogliserit oranı %0.75'ten %1.5'e çıktığında G' değeri 324000 Pa'dan 872200 Pa'a çıkmaktadır.

Rønholt et al. (2014), tereyayağındaki yağ oranının depolama boyunca reolojik özelliklerine etkisini incelemiştir. Yağ oranının %78'den %80'e çıkması G' değerinin artmasına neden olmaktadır. Aynı yağ oranına sahip ancak soğutma hızı farklı olan margarinlerin G' değerlerinin farklı olduğu ve hızlı soğutulan margarinin G' modülüs değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Pehlivanoğlu et al. (2018) margarin ve oleojellerin reolojik özelliklerini araştırmıştır. Margarinin G' değerinin 10^7 Pa, oleojellerin G' değerinin ise 10^5 - 10^6 Pa aralığında olduğu tespit edilmiştir. Tüm örneklerin G' değerlerinin G'' değerlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir.

Doan et al. (2018), %80 yağlı model margarin emülsiyonlarının bazı dokusal ve reolojik özelliklerini incelemiştir. Emülsiyonun yağ fazında palm yağı, ayçiçek yağı ve pirinç kepeği yağı kullanılmıştır. Emülsiyonların G' değerlerinin 10^6 Pa seviyesinde olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan önceki çalışmalarla kıyaslandığında model margarinlerin G' değeri Laia et al (2000) ($2.81-12.00 \times 10^5$ Pa), Rukke et al. (2010) (10^5-10^7 Pa) ve Pehlivanoglu et al. (2018) (10^5-10^7 Pa) tarafından tespit edilen değerlere yakındır. Ancak Saadi et al. (2012) (3×10^3 Pa- 1.98×10^5 Pa) tarafından belirlenen G' değerlerinden yüksek, O'Dwyer et al. (2013) ($6.5 \times 10^6-25.5 \times 10^6$ Pa) tarafından belirlenen değerlerden düşüktür. Saadi et al, (2012) 20 ve 30°C'de ölçüm yapılmasının G' değerinin daha düşük çıkmasına neden olduğunu ifade etmiştir. O'Dwyer et al. (2013) tarafından belirlenen değerlerin daha yüksek olması ise ürün formülasyonun ve üretim tekniğinin farklılığından kaynaklanmaktadır.

Model margarinlerde kullanılan yağ oranının artması örneklerdeki G' değerinin artmasına neden olmaktadır (p -değeri <0.05). Rukke et al. (2010) da margarin ve tereyağı örneklerinde yağ oranının artışının G' değerinin artmasıyla sonuçlandığını tespit etmiştir. Benzer olarak Rønholt et al. (2014) tereyağının yağ oranının artışıyla beraber G' değerinin arttığını belirlemiştir.

Çalışma sonucunda emülgatör oranının artışıyla beraber ürünün G' değerinin arttığı gözlenmiştir (p -değeri <0.05). Bu sonucu destekleyen Shakerardekani et al. (2013), tarafından yapılan çalışmada fıstık ezmesinde emülgatör olarak kullanılan monoglisericit oranının artmasıyla G' modülüsünün de arttığı görülmektedir. Emülgatör oranının artışıyla birlikte ürünlerin G' değerlerinin artması sertlikte olduğu gibi damlacık çapının küçülüp, damlacıklar arasındaki interaksiyonun artmasıyla beraber daha stabil bir emülsiyon oluşturulmasıyla ilişkilendirilmektedir (Shakerardekani et al. 2013).

4.7. Renk Analizi Bulguları

Model margarin örneklerine ait L^* , a^* ve b^* değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir. Elde edilen ürünlerin L^* değerlerinin 84.47 (60Y0.1) ile 86.54 (70Y1) arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Margarinlerin L^* değerlerinin yüksek olması beyaz ve parlak özellik gösterdiğini belirtmektedir (Şekil 4.80). ANOVA testi sonucunda örneklerin L^* değerleri arasında istatistiksel olarak önemli fark olmadığı, margarinlerdeki yağ oranının, emülgatör oranının ve aroma maddesinin kullanıldığı fazın L^* değerine etki etmediği saptanmıştır (p -değeri <0.05) (Ek 6).

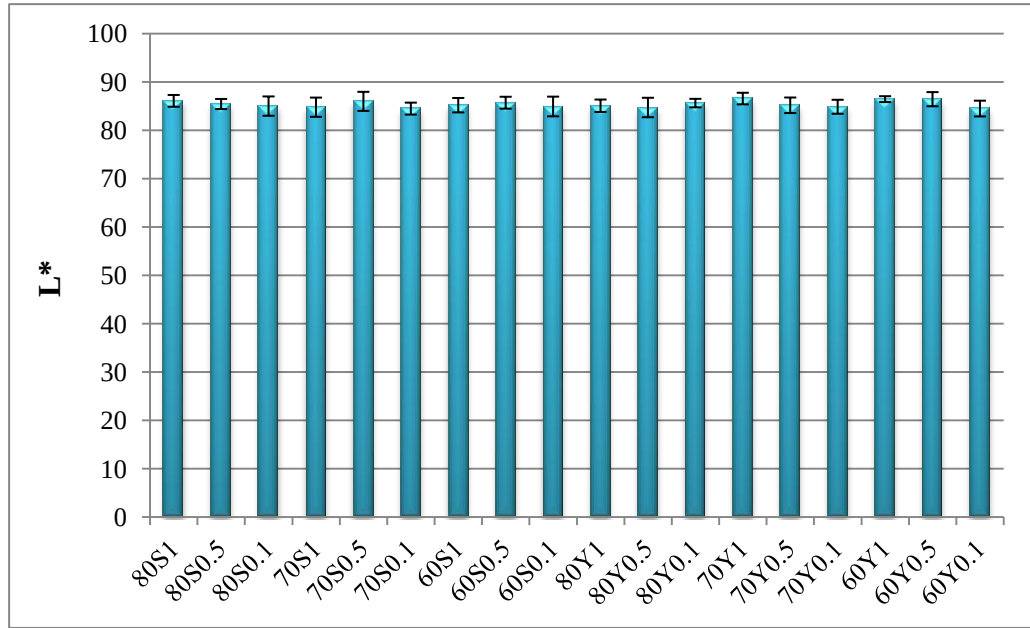
Bütün örneklerin a^* değerleri negatif olarak tespit edilmiştir. Örneklerin a^* değerleri -0.56 ile -2.41 aralığında belirlenmiştir (Şekil 4.81). Bu durum margarinlerde kırmızılık olmadığı ancak düşük seviyede yeşillik olduğunu göstermektedir. Örneklerin a^* değerlerinin arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu bulgulanmıştır (p -değeri <0.05) (Ek 6). En fazla yeşillik özelliğini 80S0.1 örneğinin, en az yeşillik özelliğini ise 60Y1 örneğinin gösterdiği tespit edilmiştir.

Model margarinlerin b^* değerleri pozitif olarak tespit edilmiş olup, ürünlerde sarılık olduğu ancak maviliğin yer almadığı bulgulanmıştır. Örneklerin b^* değerlerinin 13.77 ile 9.57 aralığında değiştiği saptanmıştır (Şekil 4.82). ANOVA testi sonucunda margarinlerin b^* değerleri arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir (p -değeri <0.05) (Ek 6). En fazla sarılık özelliğini 80S1 ve 80Y1 örneklerinin gösterdiği belirlenmiştir. 60S0.1 ve 60Y0.1 örneklerinin ise en az sarılığa sahip örnekler olduğu gözlemlenmiştir (p -değeri <0.05). Genel olarak margarinlerin yağ oranının ve emülgatörün artmasıyla sarılık değerinin arttığı, aroma maddesinin kullanıldığı fazın ise ürünün sarılık değerine etki etmediği belirlenmiştir.

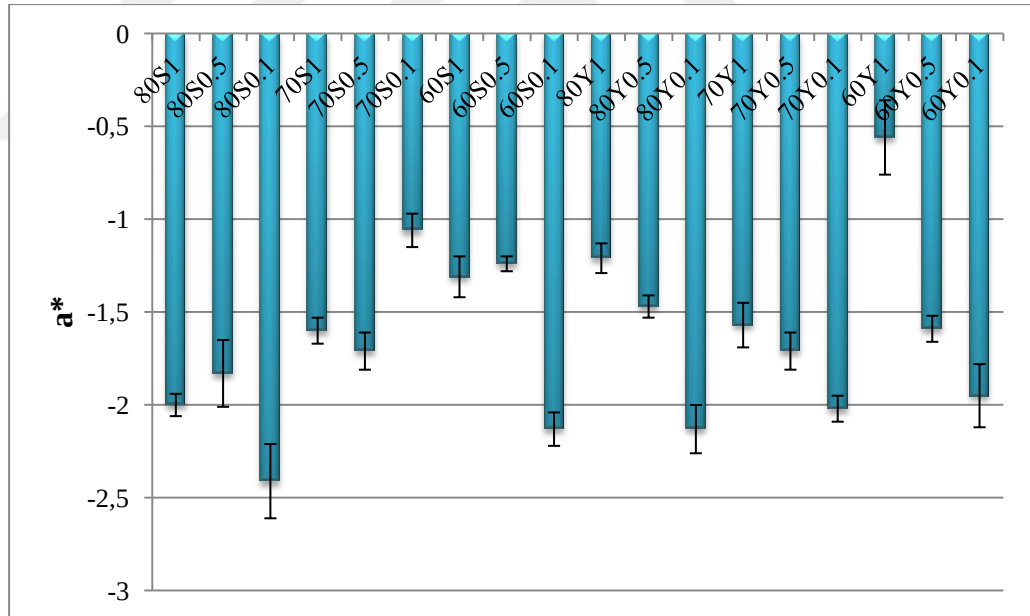
Çizelge 4.18. Model margarin örneklerinin renk değerleri¹

Ürün	L*	a*	b*
80S1	86.06±1.22 ^a	-2.00±0.06 ^{ab}	13.77±0.27 ^g
80S0.5	85.41±1.05 ^a	-1.83±0.18 ^{abc}	12.12±0.69 ^{de}
80S0.1	84.98±2.00 ^a	-2.41±0.20 ^a	11.70±0.32 ^{cd}
70S1	84.75±1.99 ^a	-1.60±0.07 ^{abc}	12.50±0.31 ^{ef}
70S0.5	85.96±1.97 ^a	-1.71±0.10 ^{abc}	11.51±0.33 ^{cd}
70S0.1	84.46±1.24 ^a	-1.06±0.09 ^{cd}	10.50±0.27 ^b
60S1	85.17±1.49 ^a	-1.31±0.11 ^{bcd}	10.61±0.19 ^b
60S0.5	85.68±1.23 ^a	-1.24±0.04 ^{bcd}	10.08±0.22 ^{ab}
60S0.1	84.90±2.04 ^a	-2.13±0.09 ^{ab}	9.57±0.22 ^a
80Y1	85.05±1.29 ^a	-1.21±0.08 ^{bc}	13.58±0.54 ^g
80Y0.5	84.69±2.01 ^a	-1.47±0.06 ^{bc}	12.83±0.42 ^f
80Y0.1	85.60±0.88 ^a	-2.13±0.13 ^{ab}	11.38±0.84 ^c
70Y1	86.54±1.2 ^a	-1.57±0.12 ^{abc}	11.65±0.47 ^{cd}
70Y0.5	85.15±1.61 ^a	-1.71±0.10 ^{abc}	11.77±0.08 ^{cd}
70Y0.1	84.84±1.45 ^a	-2.02±0.07 ^{ab}	10.58±0.16 ^b
60Y1	86.42±0.61 ^a	-0.56±0.20 ^d	10.69±0.43 ^b
60Y0.5	86.41±1.47	-1.59±0.07 ^{abc}	10.34±0.24 ^b
60Y0.1	84.47±1.63	-1.95±0.17 ^{abc}	9.66±0.41 ^a

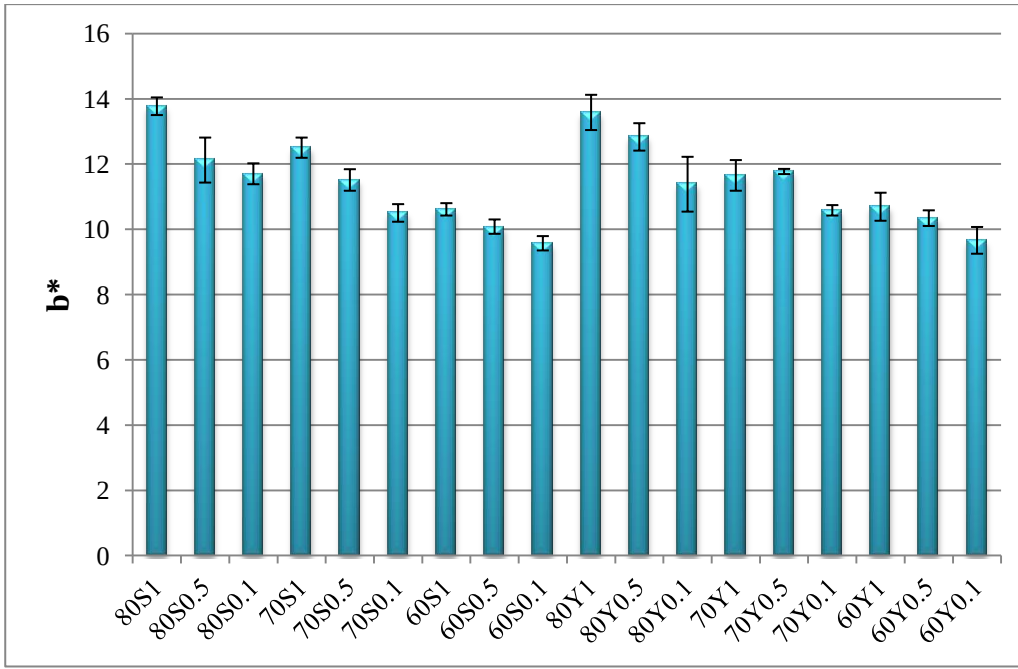
¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).



Şekil 4.80. Model margarinlerin L* değerleri



Şekil 4.81. Model margarinlerin a* değerleri



Şekil 4.82. Model margarinlerin b* değerleri

Öğütücü et al. (2015b) margarin ikamesi olarak kullanılan oleojel emülsiyonların renk, doku, erime noktası, morfoloji ve oksidatif stabilite özelliklerini araştırmıştır. Örneklerin L* değerleri 68.71 ile 76.06 aralığında, a* değerleri -2.54 ile -7.86 aralığında, b* değerleri ise 21.95-26.18 aralığında tespit edilmiştir.

Tiwari et al. (2014) sütlu tatlı üretiminde kullanılacak ticari margarin ile çalışmada üretilen %80 ve %60 yağlı margarinlerin renk, doku, serbest yağ asidi, yağ asidi kompozisyonu peroksit değerlerini araştırmıştır. Ticari margarinin L*, a* ve b* değerleri sırasıyla 80.73, -3.70 ve 27.84 olarak tespit edilmiştir. %80 yağlı margarinin L*, a* ve b* değerleri sırasıyla 72.16, -0.43 ve 53.57; %60 yağlı margarinin L*, a* ve b* değerleri ise 76.00, -1.02 ve 46.44 olarak belirlenmiştir.

Idris et al. (1996) Malezya’da satılan İngiltere, Avusturalya, Japonya ve Malezya’da üretilmiş toplam 7 farklı margarinin renk, doku, yağ asidi ve trigliserit kompozisyonu, katı yağ içeriği, yumuşama ve erime noktaları, kristalizasyon sıcaklığı ve polimorfik yapılarını incelenmiştir. İncelenen margarin

örneklerinin L^* değerleri 79.4 ile 84.0 aralığında, a^* değerleri -0.5 ile -3.9 aralığında, b^* değerleri ise 34.3 ile 55.3 aralığında tespit edilmiştir.

Model margarin örneklerinin L^* değerlerinin Tiwari et al. (2014) ve Idris et al. (1996) tarafından tespit edilen L^* değerlerine yakın olduğu belirlenmiştir. Ögütçü et al. (2015b), Tiwari et al. (2014) ve Idris et al. (1996) tarafından yapılan çalışmalarda olduğu gibi örneklerin kırmızılığının olmadığı ancak düşük seviyede yeşil özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Model margarin örneklerinde en sarı örneklerin %80 yağlı margarinler olduğu tespit edilmiş olup, yağ oranının azalışıyla b^* değeri düşmektedir. Tiwari et al. (2014) tarafından yapılan çalışmada da %80 yağlı margarinin b^* değerinin (53.57), %60 yağlı margarinin b^* değerinden (46.44) daha yüksek olduğu saptanmıştır. Model margarin üretiminde renklendirici kullanılmaması nedeniyle b^* değeri diğer margarinlerden daha düşük olarak bulgulanmıştır.

4.8. Duyusal Değerlendirme Bulguları

Hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerin koku özelliklerine ait duyusal değerlendirme sonucunda belirlenen yoğunluk puanları Çizelge 4.19'de görülmektedir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren tüm örneklerde tereyağı, krema, meyvemsi ve vanilya koku özellikleri tespit edilmiştir. Ürünlerin tereyağı kokusu arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu saptanmıştır (p -değeri<0.05). En fazla tereyağı kokusu 80S1 örneğinde, en az tereyağı kokusu 70S0.5 örneğinde belirlenmiştir. %60 ve %70 yağlı margarinlerin tereyağı kokusu arasında istatistiksel olarak önemli fark yoktur. Ancak tereyağı kokusu %80 yağlı margarinlerde %60 ve %70 yağlı margarinlerden daha yoğun saptanmıştır. Hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen bütün margarinlerde en yoğun algılan koku özelliğinin meyvemsilik olduğu tespit edilmiştir (p -değeri<0.05). Model margarinlerin yağ oranının artması algılanan meyvemsi kokuyu azaltmaktadır. Model margarinlerdeki vanilya kokusu yoğunluğu 1.30 ile 1.92 arasında tespit edilmiştir. Ürünlerin vanilya kokusu arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p -değeri<0.05). Yüksek yağlı margarinlerde vanilya kokusu daha fazla algılanmaktadır (Ek 7).

Çizelge 4.19. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin koku özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala)¹

Ürün	Tereyağı	Krema	Meyvemsi	Vanilya
80S1	1,25±0.43 ^b	0,83±0.29 ^{abc}	2,83±0.29 ^{bc}	1,30±0.26 ^{ab}
80S0.5	0,92±0.14 ^{ab}	0,75±0.24 ^{abc}	2,63±0.25 ^b	1,16±0.25 ^a
80S0.1	0,94±0.13 ^{ab}	0,81±0.13 ^{abc}	2,25±0.29 ^a	1,50±0.41 ^{abc}
70S1	0,58±0.14 ^a	0,58±0.14 ^a	2,83±0.29 ^{bc}	1,67±0.29 ^{abc}
70S0.5	0,63±0.14 ^a	1,13±0.25 ^c	2,88±0.25 ^{bc}	1,13±0.25 ^a
70S0.1	0,83±0.12 ^a	0,67±0.14 ^{ab}	3,33±0.23 ^{cd}	1,33±0.29 ^{ab}
60S1	0,88±0.14 ^a	1,00±0.00 ^{bc}	3,33±0.58 ^{cd}	1,83±0.29 ^{bc}
60S0.5	0,67±0.20 ^a	0,92±0.14 ^{bc}	3,83±0.29 ^d	1,83±0.25 ^{bc}
60S0.1	0,75±0.25 ^a	1,00±0.00 ^{bc}	3,17±0.29 ^{bc}	1,92±0.38 ^c

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).

Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat özelliklerine ait yoğunluk puanları Çizelge 4.20’da yer almaktadır. Hidrofilik tereyağı aroması içeren örneklerde tereyağı, krema, meyvemsi, okside ve tuzlu tat algılanmıştır. Duyusal değerlendirme sonucuna göre ürünlerde algılanan tereyağı tadı arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p -değeri<0.05). En yoğun tereyağı tadı 80S0.1 örneğinde algılanmış olup, yağ oranının artışıyla algılanan tereyağı tadı da artmaktadır. Ürünlerin krema tadı arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmamaktadır (p -değeri>0.05). Meyvemsi tadın ise model margarinlerde en yoğun algılanan tat özelliği olduğu saptanmıştır. Meyvemsi tat %60 ve %70 yağlı model margarinlerde %80 yağlı margarinden daha yoğun olarak algılanmıştır (p -değeri<0.05). Model margarinlerde algılanan okside tat özelliği arasında istatistiksel olarak anlamlı fark belirlenmemiştir (p -değeri>0.05). Örneklerin tuzlu tadı arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p -değeri<0.05). Tuzlu tat en az 80S0.1 örneğinde, en fazla ise 70S0.1 örneğinde saptanmıştır (Ek 7).

Çizelge 4.20. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala)¹

Ürün	Tereyağı	Krema	Meyvemsi	Okside	Tuzlu
80S1	0,92±0.14 ^{bc}	0,67±0.14 ^a	1,83±0.29 ^a	0,17±0.12 ^a	0,92±0.14 ^{abc}
80S0.5	0,92±0.13 ^{bc}	0,92±0.13 ^a	1,83±0.25 ^a	0,25±0.13 ^a	0,83±0.35 ^{abc}
80S0.1	1,19±0.38 ^c	0,75±0.20 ^a	1,50±0.41 ^a	0,25±0.00 ^a	0,56±0.13 ^a
70S1	0,92±0.14 ^{bc}	0,75±0.25 ^a	2,67±0.58 ^b	0,25±0.13 ^a	0,92±0.14 ^{abc}
70S0.5	0,69±0.13 ^{ab}	0,63±0.25 ^a	2,75±0.29 ^b	0,44±0.13 ^a	0,75±0.20 ^{ab}
70S0.1	0,75±0.25 ^{ab}	0,58±0.14 ^a	2,66±0.29 ^b	0,17±0.14 ^a	1,17±0.29 ^c
60S1	0,67±0.29 ^{ab}	0,92±0.14 ^a	2,92±0.00 ^b	0,25±0.13 ^a	0,75±0.00 ^{ab}
60S0.5	0,50±0.00 ^a	0,92±0.14 ^a	3,17±0.14 ^b	0,25±0.00 ^a	0,92±0.14 ^{abc}
60S0.1	0,58±0.14 ^{ab}	0,75±0.14 ^a	2,83±0.25 ^b	0,17±0.14 ^a	0,83±0.14 ^{abc}

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).

Hidrofilik tereyağı aroması eklenen model margarinlerin doku özelliklerine ait yoğunluk puanları Çizelge 4.21’de verilmiştir. Örneklerin erime hızı arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir (p -değeri <0.05). Yağ oranının erime hızına etki ettiği saptanmış olup, düşük yağlı margarinlerde erime hızı daha fazladır (p -değeri <0.05). Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin kalıntı yağ yoğunluk puanları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmaktadır (p -değeri <0.05). Kalıntı yağ en az 60S0.1 örneğinde saptanırken, diğer örneklerin kalıntı yağ miktarlarında istatistiksel olarak anlamlı fark olmadığı tespit edilmiştir (p -değeri >0.05). Model margarinlerin sertlik değerleri arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir (p -değeri <0.05). En yumuşak algılanan örneğin 60S0.1, en sert algılanan örneğin ise 80S1 olduğu belirlenmiştir. Margarinlerin yağ oranının ve emülgatör oranının artışıyla algılanan sertliğin arttığı belirlenmiştir (Ek 7).

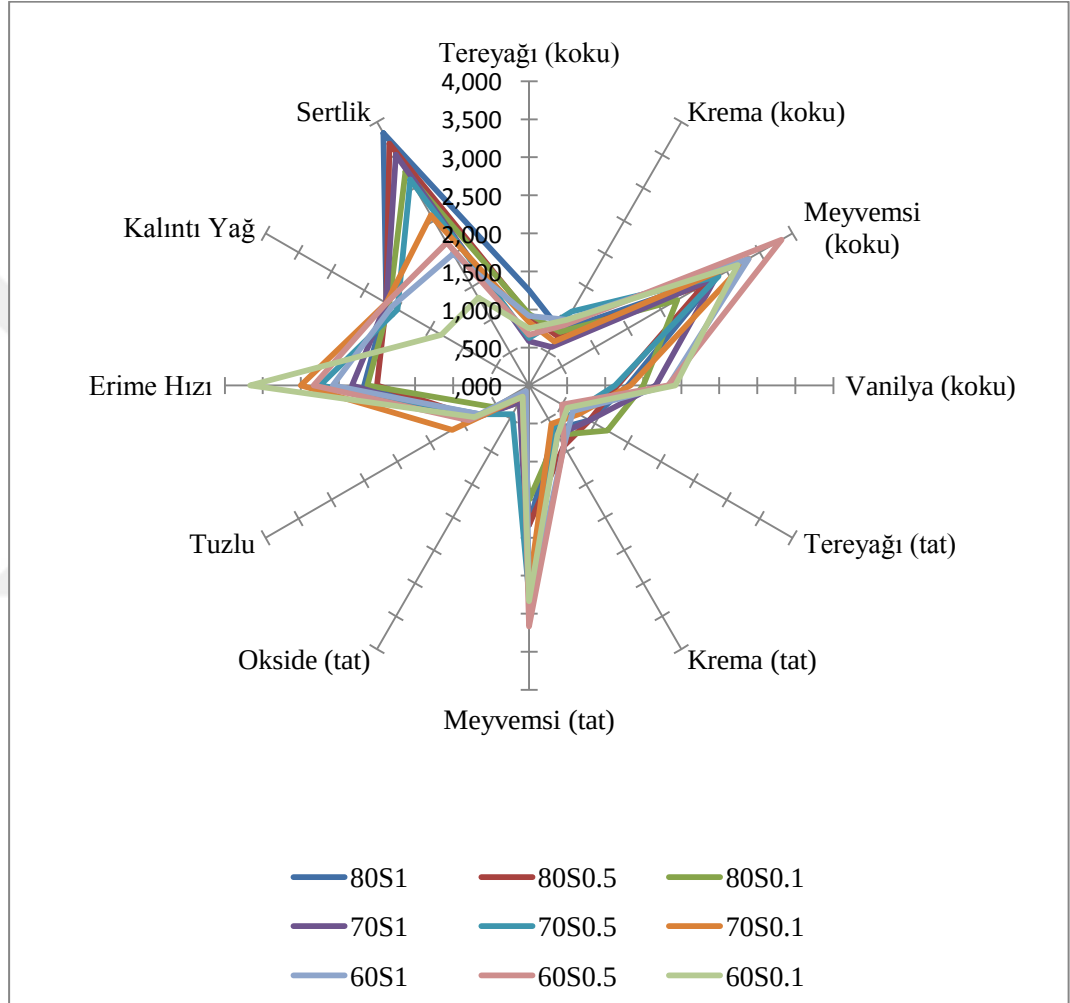
Çizelge 4.21. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin doku özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala)¹

Ürün	Erime Hızı	Kalıntı Yağ	Sertlik
80S1	2.17±0.29 ^{ab}	2.17±0.29 ^b	3.83±0.29 ^e
80S0.5	2.00±0.41 ^a	2.17±0.25 ^b	3.67±0.41 ^{de}
80S0.1	2.13±0.25 ^{ab}	2.13±0.25 ^b	3.25±0.29 ^d
70S1	2.33±0.29 ^{abc}	2.17±0.29 ^b	3.50±0.50 ^{de}
70S0.5	2.75±0.29 ^{cd}	2.00±0.41 ^b	3.13±0.25 ^d
70S0.1	3.00±0.00 ^d	2.17±0.29 ^b	2.58±0.14 ^c
60S1	2.58±0.14 ^{bcd}	2.08±0.14 ^b	2.00±0.00 ^b
60S0.5	2.83±0.29 ^d	2.17±0.29 ^b	2.17±0.29 ^{bc}
60S0.1	3.67±0.29 ^e	1.33±0.29 ^a	1.33±0.58 ^a

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri <0.05).

Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin duyuşal değerdendirmeyle belirlenen koku, tat ve doku özelliklerinin yoğunluk değerdleriyle oluşturulan örümcek ağı diyagramı Şekil 4.83’te yer almaktadır. Grafikten de görüldüğü gibi hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerde meyvemsi koku ve meyvemsi tatın en yoğun algılanan karakterler

olduğu bulgulanmıştır. Tereyağı tadı ve kokusu yağ oranı yüksek olan margarinlerde daha yoğun olarak algılanırken, meyvemsi tat ve koku ile vanilya kokusu yağ oranı düşük olan margarinlerde daha fazla algılanmaktadır. Yağ oranı yüksek olan margarinlerin sertlik ve kalıntı yağ değerleri yüksekken erime hızı daha yavaştır.



Şekil 4.83. Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat, koku ve doku özelliklerine ait örümcek ağı diyagramı

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin duysal değerlendirmeye belirlenen koku özelliklerine ait yoğunluk puanları Çizelge 4.22’de verilmiştir. Lipofilik tereyağı aroması içeren örneklerde tereyağı, krema, peynir, hayvanımsı, margarin ve okside koku algılanmıştır. Margarinlerin koku özellikleri incelendiğinde tereyağı ve peynir kokusunun ürünlerde en yoğun

saptanan koku özellikleri olduğu tespit edilmiştir. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarin tereyağı kokusu arasında istatistiksel olarak önemli fark saptanmıştır (p -değeri <0.05). Yağ oranı yüksek olan ürünlerin tereyağı ve peynir kokusunun daha yoğun olduğu belirlenmiştir. Krema kokusunun yağ oranı düşük olan model margarinlerde daha yoğun olduğu belirlenmiştir (p -değeri <0.05). Hayvanımsı koku ise en az 60Y0.1 en fazla 80Y1 örneğinde algılanmıştır. Ürünlerin margarin kokusu arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu belirlenmiştir (p -değeri <0.05) (Ek 8). Margarin kokusunun yoğunluğu en az olan ürünler 60Y0.5 ve 60Y0.1 ürünleridir. 80Y0.5 ve 80Y0.1 örnekleri ise margarin kokusunun en yoğun olduğu örneklerdir.



Çizelge 4.22. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin koku özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala)¹

Ürün	Tereyağı	Krema	Peynir	Hayvanımsı	Margarin	Okside
80Y1	3.25±0.29 ^{ef}	0.50±0.00 ^{ab}	3.30±0.27 ^{ef}	1.40±0.22 ^f	1.30±0.27 ^{cd}	1.05±0.27 ^e
80Y0.5	3.63±0.25 ^f	0.44±0.13 ^a	3.63±0.25 ^f	0.94±0.13 ^{cde}	1.63±0.25 ^d	0.88±0.14 ^{cd}
80Y0.1	3.38±0.14 ^{ef}	0.56±0.06 ^{abc}	2.88±0.25 ^d	0.75±0.20 ^{bcd}	1.50±0.41 ^d	0.69±0.24 ^{bc}
70Y1	2.13±0.25 ^c	0.94±0.13 ^{cd}	2.50±0.41 ^{cd}	0.50±0.00 ^{ab}	1.50±0.41 ^d	0.50±0.00 ^{ab}
70Y0.5	2.90±0.55 ^{de}	0.69±0.38 ^{abcd}	2.10±0.22 ^{bc}	1.05±0.27 ^{de}	0.65±0.14 ^{ab}	0.70±0.11 ^{bc}
70Y0.1	2.60±0.42 ^d	0.80±0.27 ^{abcd}	2.80±0.45 ^d	1.10±0.22 ^e	1.00±0.35 ^{bc}	0.70±0.21 ^{bc}
60Y1	1.30±0.27 ^a	0.88±0.25 ^{bcd}	1.25±0.29 ^a	0.88±0.25 ^{cde}	1.00±0.41 ^{bc}	0.31±0.24 ^a
60Y0.5	1.63±0.25 ^{ab}	1.06±0.31 ^e	1.88±0.25 ^b	0.69±0.24 ^{bc}	0.50±0.00 ^a	0.50±0.00 ^{ab}
60Y0.1	1.88±0.25 ^{bc}	1.05±0.27 ^e	1.13±0.10 ^a	0.38±0.13 ^a	0.50±0.13 ^a	0.63±0.11 ^{bc}

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri<0.05).

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin duyuşal değerklenme sonucunda belirlenen tat özelliklerinin yoğunluk puanları Çizelge 4.23'te yer almaktadır. Lipofilik tereyağı aroması içeren örneklerde tereyağı, krema, peynir, okside ve tuzlu tat algılanmıştır. Lipofilik aroma içeren margarinlerde en yoğun algılanan tat özelliğı tereyağıdır. Tereyağı tadı ürünlere bağılı olarak istatistiksel olarak önemli seviyede değışmektedir (p -değeri <0.05). Tereyağı tadı en az 60Y0.1, en yoğun 80Y0.5 örneğinde saptanmıştır. Tereyağı tadının yağ oranı %80 olan ürünlere %70 ve %60 yağlı olan ürünlere göre daha yoğun olduğı belirlenmiştir. Model margarinlerin krema tadı arasında istatistiksel olarak önemli fark tespit edilmiştir (p -değeri <0.05). Krema tadı yağ oranı düşük olan margarinlerde daha yoğun olarak saptanmıştır (p -değeri <0.05). Margarin örneklerinin peynir tadı arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p -değeri <0.05). Yağ oranının artışına bağılı olarak peynir tadında da artış gözlenmiştir. Okside tat yoğunluğu 0.31 ile 1.00 aralığındadır. En az okside tat 60Y0.1 örneğinde, en fazla okside tat ise 70Y0.5 örneğindedir (p -değeri <0.05). Tuzlu tat yoğunluğu 1.88- 1.20 aralığındadır. 80Y1, 80Y0.5 ve 70Y1 örnekleri en az tuzlu tat algılanan, 60Y0.5 ve 60Y0.1 ise en fazla tuzlu tat algılanan ürünlere (p -değeri <0.05) (Ek 8).

Çizelge 4.23. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala)¹

Ürün	Tereyağı	Krema	Peynir	Okside	Tuzlu
80Y1	3.25±0.29 ^{de}	1.13±0.25 ^a	2.10±0.22 ^c	0.55±0.11 ^{abc}	1.20±0.27 ^a
80Y0.5	3.50±0.00 ^e	1.13±0.25 ^a	2.69±0.24 ^d	0.75±0.29 ^{cde}	1.25±0.29 ^a
80Y0.1	3.13±0.03 ^{de}	1.25±0.5 ^{ab}	2.88±0.14 ^d	0.88±0.14 ^{de}	1.63±0.25 ^{ab}
70Y1	2.88±0.25 ^{cd}	1.50±0.19 ^{abc}	1.63±0.48 ^b	0.56±0.13 ^{abc}	1.25±0.29 ^a
70Y0.5	2.70±0.21 ^{bc}	1.38±0.25 ^{ab}	1.70±0.27 ^{bc}	1.00±0.31 ^e	1.65±0.22 ^{ab}
70Y0.1	2.30±0.27 ^{ab}	1.60±0.22 ^{abc}	1.70±0.45 ^{bc}	0.55±0.11 ^{abc}	1.60±0.42 ^{ab}
60Y1	2.60±0.42 ^{bc}	1.70±0.27 ^{bc}	1.25±0.29 ^{ab}	0.44±0.13 ^{ab}	1.50±0.41 ^{ab}
60Y0.5	2.31±0.24 ^{ab}	1.63±0.48 ^{abc}	1.00±0.00 ^a	0.69±0.24 ^{bcd}	1.75±0.29 ^b
60Y0.1	2.19±0.24 ^a	1.95±0.11 ^c	1.13±0.11 ^a	0.31±0.09 ^a	1.88±0.09 ^b

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri <0.05).

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin doku özelliklerinden erime hızı, kalıntı yağ ve sertlik özellikleri değerlendirilmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24'te yer almaktadır. Ürünlerin erime hızı istatistiksel olarak önemli seviyede farklıdır (p -değeri <0.05). Yağ oranının ve emülgatör oranının ürünün erime hızına etki ettiği tespit edilmiştir. Yağ oranının ve emülgatör oranının artışıyla erime hızı yavaşlamaktadır. Ürünlerin ağızda bıraktığı kalıntı yağ yoğunluğu istatistiksel olarak farklıdır (p -değeri <0.05). Yüksek yağlı ve emülgatör oranı fazla olan ürünlerin kalıntı yağ yoğunluğu daha fazla saptanmıştır. Model margarinlerin duyusal değerlendirme sonucunda algılanan sertliğinin yağ oranının artışıyla birlikte arttığı tespit edilmiştir (p -değeri <0.05) (Ek 8)

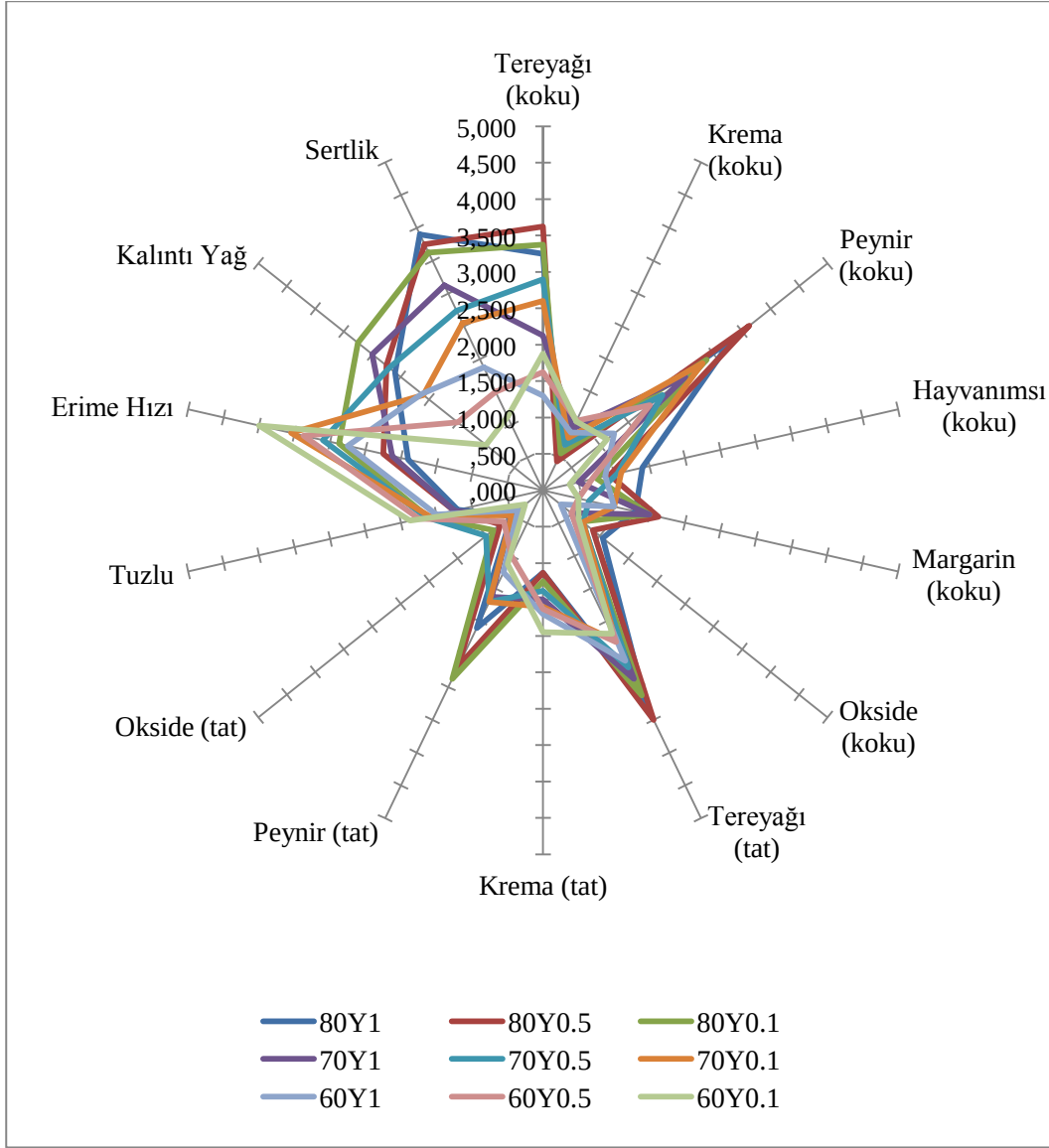
Çizelge 4.24. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin doku özelliklerine ait yoğunluk puanları (0-5 Skala)¹

Ürün	Erime Hızı	Kalıntı Yağ	Sertlik
80Y1	1.90±0.22 ^a	2.60±0.42 ^{bc}	3.90±0.22 ^f
80Y0.5	2.25±0.29 ^b	2.75±0.29 ^{cd}	3.75±0.29 ^f
80Y0.1	2.88±0.25 ^{cd}	3.25±0.29 ^e	3.63±0.25 ^f
70Y1	2.13±0.25 ^{ab}	3.00±0.41 ^{cd}	3.13±0.25 ^e
70Y0.5	3.10±0.22 ^{de}	2.70±0.67 ^{bc}	2.74±0.25 ^d
70Y0.1	3.55±0.11 ^f	2.10±0.22 ^b	2.55±0.11 ^d
60Y1	2.75±0.29 ^c	2.13±0.25 ^b	1.88±0.25 ^c
60Y0.5	3.38±0.25 ^{ef}	1.50±0.41 ^a	1.50±0.41 ^b
60Y0.1	4.00±0.08 ^g	1.00±0.21 ^a	1.13±0.07 ^a

¹: Küçük harfler satırlar arasında olmak üzere istatistiksel farklılığı göstermektedir (p -değeri <0.05).

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin duyusal değerlendirmeye belirlenen özelliklerinin yoğunluk değerleriyle meydana getirilen örümcek ağı diyagramı Şekil 4.84'te yer almaktadır. Şekil 4.84'te görüldüğü gibi lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tereyağı kokusu, tereyağı tadı, peynir kokusu ve peynir tadının en yoğun algılanan karakterler olduğu belirlenmiştir. Yağ oranı yüksek olan margarinlerde tereyağı tadı ve kokusu ile peynir tadı ve kokusu daha yoğun olarak algılanmıştır; ancak

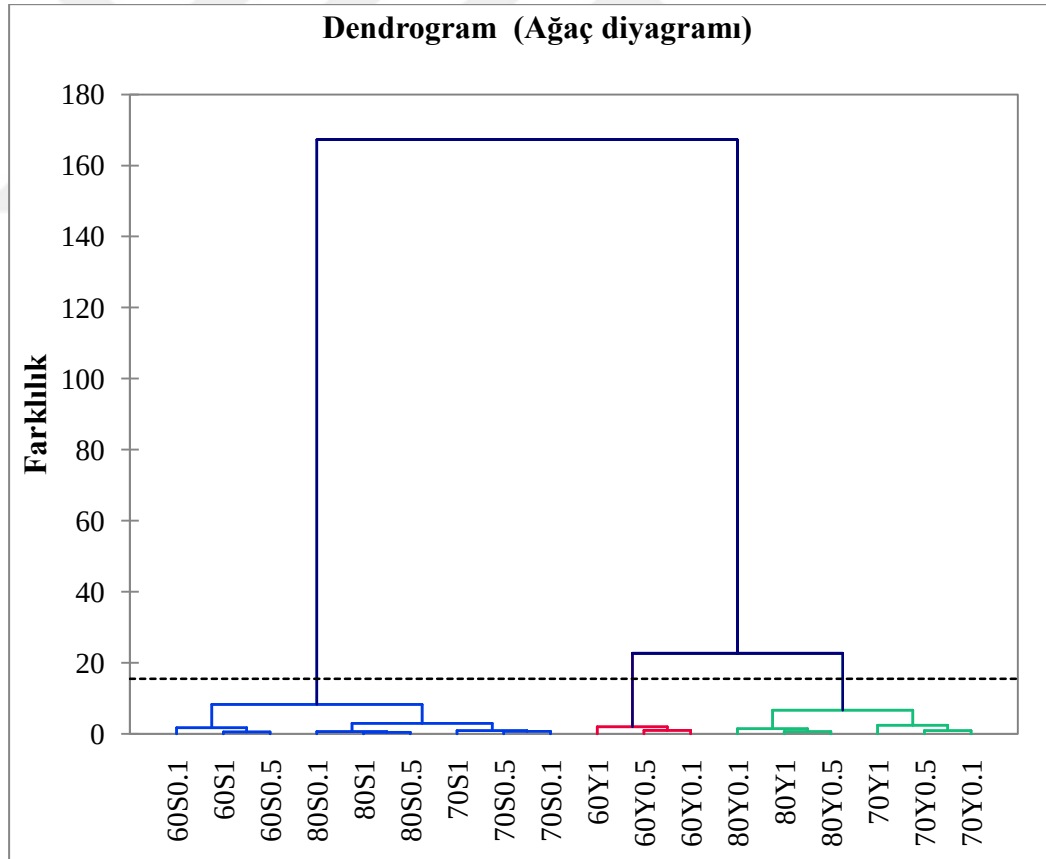
krema tadı ve kokusu yağ oranı düşük margarinlerde daha yoğun algılanmıştır. Serlik ve kalıntı yağ ise yağ oranı yüksek olan margarinlerde daha fazla olup, bu ürünlerin erime hızı daha yavaştır.



Şekil 4.84. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerin tat, koku ve doku özelliklerine ait örümcek ağı diyagramı

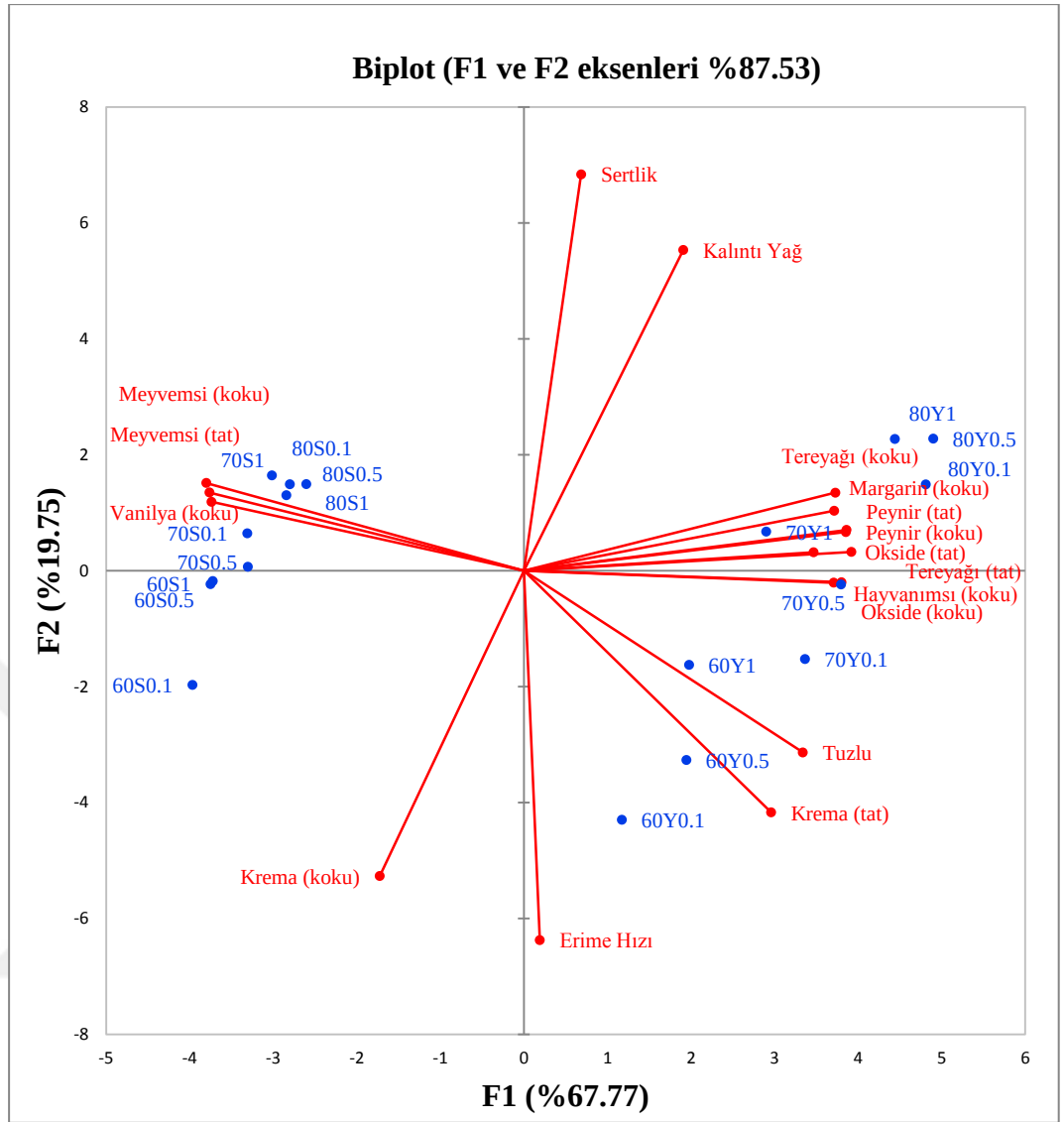
Hidrofilik ve lipofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen yağ ve emülgatör oranları farklı olan model margarinlerin aralarındaki ilişkiyi değerlendirmek

amacıyla duyuşal değerdendirme kullanılarak Cluster ve PCA uygulanmıştır. Cluster analizi sonucunda iki ana grup oluştuğu belirlenmiştir (şekil 4.85). Lipofilik tereyağı içeren model margarinler bir grup, hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinler ise ayrı bir grup oluşturmaktadır. Her iki ana grubun altında iki adet alt grup oluştuğu tespit edilmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin alt gruplarının birini %60 yağlı hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinler, diğerini ise %70 ve %80 yağlı hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin oluşturduğu bulgulanmıştır. Lipofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin alt gruplarının birincisini %60 yağlı lipofilik tereyağı aroması içeren margarinler, ikincisini ise %70 ve %80 yağlı lipofilik tereyağı aroması içeren margarinler oluşturmaktadır. Ürünlerin gruplanmasında eklenen aroma maddesi ve yağ oranının etkili olduğu ancak emülgatör oranının etki etmediği belirlenmiştir.



şekil 4.85. Model margarinlerin koku, tat ve doku özelliklerine göre Cluster analizi ile gruplandırılması

Ürünlerin gruplaşmasında etkili olan tat, koku ve doku karakterlerinin belirlenmesi amacıyla PCA uygulanmıştır. PCA sonucunda toplam varyasyonun %67.77'sini oluşturan F1 ve %19.75'ini oluşturan F2 olmak üzere iki temel bileşen elde edilmiştir (Şekil 4.86). F1 ve F2 bileşenleri kullanılarak çizilen biplot diyagramına göre hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin farklılaşmasında meyvemsi koku, meyvemsi tat, vanilya kokusu ve krema kokusu etkili olmuştur. Hidrofilik tereyağı aroması içeren %60 yağlı olanların alt grup oluşturmasında ise krema kokusu etkili olmuştur. Lipofilik tereyağı aroması içerenlerin farklılaşmasında ise tereyağı kokusu, tereyağı tadı, peynir kokusu, peynir tadı, okside koku, okside tat, margarin kokusu, hayvanımsı koku, krema tadı ve tuzlu karakterlerinin etkili olduğu tespit edilmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerde %60 yağlı olanların ayrılmasında krema tadı ve tuzlu karakterlerin etkili olduğu belirlenmiştir



Şekil 4.86. Model margarinlerin tat koku ve doku özelliklerine ait biplot diyagramı

4.9. Model Margarinlerin Kimyasal Özellikleri ve Duyusal Analizi Bulgularının Değerlendirilmesi

Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde tespit edilen uçucu bileşenler ve tanımlayıcı duyusal değerlendirmede kullanılan karakterler kıyaslandığında 2,3-bütandionun tereyağı tat ve koku karakterini, bütanoik asit etil esterinin meyvemsi tat ve koku karakterini, bütanoik asitin peynir tadı karakterini, vanilinin vanilya kokusunu sağladığı bulgulanmıştır.

Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinler arasında yağ oranı düşük olan margarinlerde bütanoik asit etil esteri ve vanilin salınımının yüksek olması sebebiyle duyuşal değerdendirmede de meyvemsi koku ve tat ile vanilya kokusu daha yoğun olarak algılanmıştır. Ancak 2,3-butandion ve bütanoik asit salınımının yağ oranı düşük olan model margarinlerde daha az olması sebebiyle duyuşal değerdendirmede de tereyağı koku ve tadı ile peynirimsi tat yağ oranı düşük olan ürünlerde daha az algılanmıştır.

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde tespit edilen uçucu bileşenler ve tanımlayıcı duyuşal değerdendirmede kullanılan karakterler kıyaslandığında ise 2,3-bütandionun tereyağı tat ve koku karakterini, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon ve δ -dekalaktonun krema koku ve tat karakterini, bütanoik asit ve hegzanoik asitin peynir koku ve tat karakterini sağladığı tespit edilmiştir.

Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerden yağ oranı düşük olanların 2,3-butandion ve bütanoik asit salınımının daha az olmasından dolayı duyuşal değerdendirmede de tereyağı tat ve kokusu ile peynir tat ve kokusu düşük yağlı margarinlerde daha fazla algılanmıştır. Düşük yağlı margarinlerde 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon ve δ -dekalaktonun salınımının daha fazla olması sebebiyle de duyuşal değerdendirmede algılanan krema koku ve tat karakterleri daha yoğun olarak algılanmıştır.

5. SONUÇ

Bu çalışma iki aşamada yürütülmüş olup, ilk aşamada tereyağı aroması eklenen margarinin uçucu bileşenlerinin ekstrakte edilmesinde HS-SPME tekniğinin optimize edilmesi, ikinci aşamada ise margarinde hidrofilik ve lipofilik tereyağı aromasının salınımının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, Yanıt Yüzey Yöntemi ve Box-Behnken dizayn ile margarinin uçucu bileşenlerinin ekstrakte edilmesinde HS-SPME tekniğinde kullanılacak fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi optimize edilmiştir. DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS fiberleri, 30, 40 ve 50°C ekstraksiyon sıcaklığı, 20, 30, 40 dakika ekstraksiyon süresi bağımsız değişken olarak denenmiştir. Bağımlı değişken olarak uçucu bileşen toplam alanı ve tespit edilen uçucu bileşen sayısı seçilmiştir.

Yapılan denemeler sonucunda elde edilen verilerin kuadratik modele uydurulmasına ilişkin varyans analizi sonucuna göre uçucu bileşen toplam alanına fiber tipi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresinin lineer, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin kuadratik etkilerinin olduğu ancak, değişkenlerin interaksiyon etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Uçucu bileşen sayısına ise fiber tipinin etki etmediği, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresinin lineer ve ekstraksiyon sıcaklığının kuadratik etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Uçucu bileşen sayısına en çok etki eden bağımsız değişkenin ekstraksiyon sıcaklığı olduğu belirlenmiştir.

Optimizasyonda uçucu bileşen toplam alanı ve tespit edilen uçucu bileşen sayısı maksimize edilerek optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. Tereyağı aroması içeren margarin uçucu bileşenlerinin optimum ekstraksiyon koşulunun DVB/CAR/PDMS fiberi kullanılarak, 47.54°C sıcaklıkta 33.63 dakika sürdürülerek sağlandığı tespit edilmiştir. Bu optimum ekstraksiyon koşullarındaki uçucu bileşen alanının 3.764, uçucu bileşen sayısının ise 8.363 olduğu belirlenmiştir. Yapılan doğrulama denemelerinin modelden elde edilen verilerle uyumlu olduğu saptanmıştır.

Margarinde hidrofilik ve lipofilik tereyağı aromasının salınımının belirlenmesi amacıyla yağ oranı %60, 70 ve 80; üretimde kullanılan emülgatör oranı %0.1, 0.5 ve 1 olan model margarinlerin su ya da yağ fazına aroma maddesi eklenerek 18 farklı ürün elde edilmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması margarinin su fazına, lipofilik tereyağı aroması ise margarinin yağ fazına eklenmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması eklenen model margarinlerde 2,3-bütandion, bütanoik asit etil esteri, bütanoik asit ve vanilin uçucu bileşenleri tespit edilmiştir. Lipofilik tereyağı aroması içeren margarinlerde ise 2,3-bütandion, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, bütanoik asit, hegzanoik asit ve δ -dekalakton uçucu bileşenleri belirlenmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerde yağ oranının artışıyla birlikte hidrofilik karakterde 2,3-bütandion, bütanoik asit salınımının arttığı ancak, lipofilik karakterde olan bütanoik asit etil esteri ve vanilin salınımının ise azaldığı belirlenmiştir. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde de hidrofilik karakterde olan 2,3-bütandion, bütanoik asit salınımının yağ oranının artmasıyla birlikte arttığı ancak, lipofilik karakterdeki 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, hegzanoik asit ve δ -dekalakton salınımının yağ oranı yüksek olan model margarinlerde daha az olduğu tespit edilmiştir.

Lipofilik karakterdeki bazı uçucu bileşiklerin: bütirik asit etil esteri, 2-nonanon, 2-undekanon, hegzanoik asit ve δ -dekalakton salınımının emülgatör kullanım oranının artışıyla azaldığı, hidrofilik bileşikler için ise etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Hidrofilik ve lipofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen yağ ve emülgatör oranları farklı olan model margarinlerin aralarındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla uçucu bileşen alanları kullanılarak uygulanan Cluster ve PCA sonucunda lipofilik tereyağı eklenerek üretilen margarinlerin bir grup, hidrofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen margarinler ise ikinci grubu oluşturduğu belirlenmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin kendi içlerinde ayrıca %80 yağ oranına sahip olanlar bir alt grup, %70 ve %60 yağ oranına sahip model margarinlerin ise ikinci bir alt grup oluşturduğu tespit edilmiştir.

Margarinlerin sertlik ve G' değerlerinin yağ oranının ve emülgatör oranının artışıyla beraber arttığı ancak aroma maddesinin kullanıldığı fazın etkisinin

olmadığı tespit edilmiştir. Margarinler %SFC değeri ise yağ oranı yüksek olan ürünlerde daha fazla olmakla beraber kullanılan emülgatör oranının ve aroma maddesinin kullanıldığı fazın %SFC değerine etki etmediği bulgulanmıştır.

Hidrofilik tereyağı aroması içeren model margarinlere uygulanan tanımlayıcı duysal değerlendirme sonucunda meyvemsi koku, meyvemsi tat ve vanilya kokusunun yoğun algılanan özellikler olduğu ve yağ oranı düşük olan ürünlerde daha fazla algılandığı belirlenmiştir. Lipofilik tereyağı aroması içeren model margarinlerde ise tereyağı kokusu, tereyağı tadı, peynir kokusu ve peynir tadı yoğun algılanan karakterlerdir. Söz konusu özelliklerin yağ oranı yüksek olan ürünlerde daha yoğun olarak algılandığı tespit edilmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren ürünlerde meyvemsi ve vanilya özelliklerinin düşük yağlı ürünlerde fazla olması bütanoik asit etil esteri ve vanilinin salınımının yağ oranının azalmasıyla birlikte artmasıyla ilişkilendirilmektedir. Lipofilik tereyağı aroması içeren ürünlerde ise tereyağı ve peynir özelliklerinin yüksek yağlı margarinlerde daha yoğun algılanması 2,3-bütandion ve bütanoik asit salınımının yağ oranı yüksek olan margarinlerde salınımının daha fazla olmasının sonucudur.

Hidrofilik ve lipofilik tereyağı aroması eklenerek üretilen model margarinlerin aralarındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla duysal değerlendirme sonuçları kullanılarak uygulanan Cluster ve PCA sonucunda hidrofilik ve lipofilik tereyağı aroması içeren ürünlerin iki ana grup ve bu iki ana grup altında ikişer alt grup olduğu belirlenmiştir. Hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin alt gruplarının birini %60 yağlı, diğerini ise %70 ve %80 yağlı hidrofilik tereyağı aroması içeren margarinler oluşturmaktadır. Lipofilik tereyağı aroması içeren margarinlerin alt gruplarının birincisini %60 yağlı ikincisini ise %70 ve %80 yağlı lipofilik tereyağı aroması içeren margarinler oluşturmaktadır. Ürünlerin gruplanmasında eklenen aroma maddesi ve yağ oranının etkili olduğu ancak emülgatör oranının etki etmediği belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma ile;

- Margarinlerde kullanılan tereyağı aromasının HS-SPME ile optimum ekstraksiyon koşulları tespit edilmiştir.

- Margarinde su ya da yağ fazında kullanılan aroma maddesinin salınımına bileşenin hidrofilik/lipofilik karakterde olmasının etki ettiği saptanmıştır.
- Margarindeki yağ oranı ve emülgatör oranının uçucu bileşen salınımını değiştirdiği tespit edilmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen bu veriler margarin üreticilerinin proseslerinde kullandıkları margarin formülasyonuna bağlı olarak aroma maddelerinin salınımını ve lezzete etkisini tespit etmesinde yol gösterici olacağı düşünülmektedir. Ancak, model margarin oluşturularak yürütülen bu çalışmanın pilot ölçekte gerçekleştirilmesi önem taşımaktadır.



KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdeldaiem, A. M., Jin, Q., Liu, R., and Wang, X., 2014, Effect of Calcium Chloride on the Preparation of Low-fat Spreads from Buffalo and Cow Butter, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 13(4):519-526.

Acree, T. and Arn, H., 2016, “Flavornet and human odor space”, <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (Erişim tarihi 24.02.2018.)

Adahchour, M., Vreuls, R.J.J., van der Heijden, A. and Brinkman, U.A.T., 1999, Trace-level determination of polar flavour compounds in butter by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 844:295–305.

Adahchour, M., Wiewel, J., Verdel, R., Vreuls, R.J.J. and Brinkman, U.A.T., 2005, Improved determination of flavour compounds in butter by solid-phase (micro)extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1086:99–106.

Alexa, R.I., Mounsey, J.S., O’Kennedy, B.T. and Jacquier, J.C., 2010, Effect of κ -carrageenan on rheological properties, microstructure, texture and oxidative stability of water-in-oil spreads. *LWT-Food Science and Technology*, 43(6):843-848.

Alexandrou, N., Lawrence, M. J. and Pawliszyn, J., 1992, Cleanup of complex organic mixtures using supercritical fluids and selective adsorbents, *Analytical Chemistry*, 64(3):301-311.

Alver, E., Demirci, A. and Özcimder, M., 2012, Microextraction methods, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 30: 75-90.

Anonim, 2009a, “International Program on Chemical Safety, Diacetyl”, <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1168.htm> (Erişim tarihi:08.04.2018)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Anonim, 2009b, “International Program on Chemical Safety, Butanoic acid”, <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1334.htm> (Erişim tarihi:08.04.2018)

Anonim 2009c, “International Program on Chemical Safety, Vanilin”, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/121335.pdf> (Erişim tarihi:08.04.2018)

Anonim, 1999. Solid phase microextraction: Theory and optimization of conditions. Bulletin 923A. Supelco, Bellefonte, Pa.

Anonim, 2017, “Selection Guide for Supelco SPME Fibers” <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical/selecting-spme-fibers.html> (Erişim tarihi: 10.03.2018).

Arcanjo, N.M.D., Bezerra, T.K.A., da Silva, F.L.H., Madruga, M.S., 2015, Optimization of the HS-SPME-GC/MS technique for determining volatile compounds in red wines made from Isabel grapes (*Vitis labrusca*), *Food Science and Technology*, 35(4):676-682.

Arthur, C.L. and Pawliszyn, J., 1990, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Analytical Chemistry*, 62(19):2145-2148..

Ayhan Z ve Döş A., 2004, Gıdalarda katı faz mikroekstraksiyon tekniği ile flavor analizi, *Gıda*, 29(2): 169-175.

Balasubramanian, S. and Panigrahi, S., 2011, Solid-phase microextraction (SPME) techniques for quality characterization of food products: a review, *Food and Bioprocess Technology*, 4(1), 1-26.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Barros E.P., Moreira, N., Pereira, G.E., Leite, S.G.F., Rezende, C.M. and de Pinho, P.G., 2012. Development and validation of automatic HS-SPME with a gas chromatography-iontrap/massspectrometry method for analysis of volatiles in wines, *Talanta*, 101: 177-186.

Bayarri, S., Taylor, A.J. and Hort, J., 2006, The role of fat in flavor perception: effect of partition and viscosity in model emulsions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(23):8862-8868.

Benjamin, O., Silcock, P., Leus, M. and Everett, D. W., 2012, Multilayer emulsions as delivery systems for controlled release of volatile compounds using pH and salt triggers. *Food Hydrocolloid*, 27:109–118.

Bezerra, T.K.A., Araújo, A.R.R., Arcanjo, N.M.D, da Silva F.L.H., Queiroga, R.D.C.R.D., Madruga, M.S., 2016, Optimization of the HS-SPME-GC/MS technique for the analysis of volatile compounds in caprine Coalho cheese using response surface methodology. *Food Science and Technology (Campinas)*, 36(1), 103-110.

Boland, A.B., Buhr, K., Giannouli, P. and van Ruth, S. M., 2004, Influence of gelatine, starch, pectin and artificial saliva on the release of 11 flavour compounds from model gel systems, *Food Chemistry*, 86:401–411.

Box, G.E.P and Draper N.R. 2007. Empirical Model Building and Response Surfaces, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York.

Braipson-Danthine, S. and Deroanne, C., 2004, Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings, *Food Research International*, 37(10), 941-948.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Braudo, E.E., Plashchina, I.G., Kobak, V.V., Golovnya, R.V., Zhuravleva, I.L. and Krikunova, N.I., 2000, Interactions of flavour compounds with pectic substances, *Nahrung-Food*, 44:173–177.

Burin, V.M., Marchand, S., de Revel, G., Bordignon-Luiz, M.T., 2013, Development and validation of method for heterocyclic compounds in wine: Optimization of HS-SPME conditions applying a response surface methodology, *Talanta*, 117: 87–93.

Calligaris, S., Pieve, S.D., Arrighetti, G. and Barba, L., 2010, Effect of the structure of monoglyceride–oil–water gels on aroma partition. *Food Research International*, 43(3):671-677.

Castillo, E.D., 2007, Process Optimization, a Statistical Approach, Springer Science + Business Media, LLC, New York 462p

Charles, M., Rosselin, V., Beck, L., Sauvageot, F. and Guichard, E., 2000a, Flavor release from salad dressings: sensory and physicochemical approaches in relation with the structure, *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 48(5):1810-1816.

Charles, M., Lambert, S., Brondeur, P., Courthaudon, J.L. and Guichard, E., 2000b, Influence of formulation and structure of an oil-in-water emulsion on flavor release, *ACS Symposium Series*, 763:342–354.

Charry-Parra, G., DeJesus-Echevarria M. and Perez, F.J., 2011, Beer volatile analysis: optimization of HS/SPME coupled to GC/MS/FID, *Journal of Food Science*, 76(2): C205-C211.

Chen, Y., Shirey, R.E. and Sidisky, L.M., 2010, Determination of diacetyl in butter and air samples by spme coupled with GC–MS, *Chromatographia*, 72, 999–1004.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cheng, L.H., Lim, B.L., Chow, K.H., Chong, S.M. and Chang Y.C., 2008, Using fish gelatin and pectin to make a low-fat spread, *Food Hydrocolloids*, 22:1637–1640.

Cheong, L.Z., Tan, C.P., Long, K., Yusoff, M.S.A. and Lai, O.M., 2009, Physicochemical, textural and viscoelastic properties of palm diacylglycerol bakery margarine during storage, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(8):723-731.

Chronakis, I.S. and Kasapis, S., 1995, A rheological study on the application of carbohydrate protein incompatibility to the development of low fat commercial spreads *Carbohydrate Polymers*, 28:361-313.

Chu, B.S., Ghazali, H.M., Lai, O.M., Man, Y.C. and Yusof, S., 2002, Physical and chemical properties of a lipase-transesterified palm stearin/palm kernel olein blend and its isopropanol-solid and high melting triacylglycerol fractions, *Food Chemistry*, 76(2):155-164.

Clegg, S.M., Moore, A.K. and Jones, S.A., 1996, Low-fat Margarine Spreads as Affected by Aqueous Phase Hydrocolloids, *Journal of Food Science*, 61(5):1073-1079.

Dadalı, C. ve Elmacı, Y., 2017, Gıdalarda Uçucu Bileşen Analizinde Katı Faz Mikroekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonunda Yanıt Yüzey Yönteminin Kullanılması, *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 5(10), 1173-1183.

D'Agostino, M.F., Sanz, J., Sanz, M.L., Giuffrè, A.M., Sicari, V. and Soria, A.C., 2015, Optimization of a solid-phase microextraction method for the gas chromatography–mass spectrometry analysis of blackberry (*Rubus ulmifolius* Schott) fruit volatiles, *Food Chemistry*, 178:10–17.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Demirkol, A., Güneşer, O. and Yuceer, Y.K., 2016, Volatile Compounds, Chemical and Sensory Properties of Butters Sold in Çanakkale, *Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(1), 99-108.

Di'az, P., Iba'n'ez, E., Reglero, G. and Sen'ora'ns, F.J., 2009, Optimization of summer truffle aroma analysis by SPME: Comparison of extraction with different polarity fibres, *LWT - Food Science and Technology*, 42: 1253–1259.

Dickinson, E. and Lorient, D., 1995, Food Macromolecule and Colloids, The Royal Society of Chemistry, London, 380p.

Doan, C.D., Tavernier, I., Danthine, S., Rimaux, T. and Dewettinck, K., 2018, Physical compatibility between wax esters and triglycerides in hybrid shortenings and margarines prepared in rice bran oil, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(3):1042-1051.

Eren, İ., 2011, Yağlarda membran teknolojisiyle Degumming ve asitlik giderme İşlemlerinin optimizasyonu, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, İzmir, Türkiye.

Estevez, A.C., Toro-Vazquez, J.F. and Hartel, R.W., 2013, Effects of processing and composition on the crystallization and mechanical properties of water-in-oil emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(8):1195-1201.

Evangelidou, V., Alevisopoulos, S., Kasapis, S., 1997, Application of stress-controlled analysis to the development of low fat spreads, *Journal of Texture Studies*, 28, 319–335.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ferry, A.L., Hort, J., Mitchell, J.R. and Cook, D.J., Lagarrigue, S. and Pamies, B., 2006, Viscosity and flavour perception: why is starch different from hydrocolloids, *Food Hydrocolloid*, 20:855–862.

Fraze, P.A., Barkley R.M. and Sievers, R.E., 1998, Solid-phase microextraction with temperature programmed desorption for the analysis of iodination disinfection byproducts, *Analytical Chemistry*, 70: 638–644.

Giroux, H.J., Perreault, V. and Britten, M., 2007, Characterization of hydrophobic flavour release profile in oil-in-water emulsion, *Journal of Food Science*, 72:S125–S129.

Glibowski, P., Zarzycki, P. and Krzepkowska, M., 2008, The rheological and instrumental textural properties of selected table fats, *International Journal of Food Properties*, 11(3), 678-686.

Gokce, R., Akdogan, A., Divrikli, U. And Elci, L., 2014, Simultaneous determination of diacetyl and acetoin in traditional turkish butter stored in sheep's rumen (Karinyagi), *Grasas Y Aceites*, 65 (1):010.

Greenwell, B., 1981, Chilling and crystallization of shortenings and margarines, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58(3):206-208.

Guichard, E., 2002, Interactions between flavor compounds and food ingredients and their influence on flavor perception. *Food Reviews International*, 18:49–70.

Gunstone, F.D. and Padley, F.B., 1997, *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 849p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Guyot, C., Bonnafont, C., Lesschaeve, I., Issanchou, S., Voilley, A. and Spinnler, H.E., 1996, Effect of fat content on odor intensity of three aroma compounds in model emulsions: δ -decalactone, diacetyl, and butyric acid, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44:2341–2348.

Hasenhuettl, G.L. and Hartel, R.W., 2008, Food Emulsifiers and Their Applications, Second Edition, Springer Science+Business Media, New York, 426p.

Hernaindez, E.J.G., Estepa, R.G. and Rivas, I.R., 1995, Analysis of diacetyl in yogurt by two new spectrophotometric and fluorimetric methods, *Food Chemistry*, 53:315-319.

Hışıl, Y., 2013, Enstrümental Gıda Analizleri, 8. Baskı, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 545s.

Ho, C.W., Wan Aida, W.M., Maskat, M.Y. and Osman, H., 2006, Optimization of headspace solid phase microextraction (HS-SPME) for gas chromatography mass spectrometry (GC–MS) analysis of aroma compound in palm sugar (*Arenga pinnata*), *Journal of Food Composition and Analysis*, 19:822–830.

Idris, N.A., Tang, T.S. and Chong, C.L., 1996 Chemical composition and physical properties of soft (tub) margarines sold in Malaysia, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(8):995-1001.

Innocente, N., Marchesini, G. and Biasutti, M., 2014, Effect of high-pressure homogenization on the retention of selected aroma compounds in model dairy emulsions, *International Journal of Food Science and Technology*, 49:1992–2000.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Junior, S.B., de Melo, A.D.M.T., Zini, C.A. and Godoy, H.T., 2011, Optimization of the extraction conditions of the volatile compounds from chili peppers by headspace solid phase micro-extraction, *Journal of Chromatography A*, 1218(21):3345-3350.

Junting, L., Peng, C. and Suzuki, O., 1998, Solid-phase microextraction (SPME) of drugs and poisons from biological samples, *Forensic Science International*, 97(2-3), 93-100.

Karabulut, I., Turan, S. and Ergin, G., 2004, Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends, *European Food Research and Technology*, 218(3):224-229.

Karaïskou, S., Blekas, G. and Paraskevopoulou, A., 2008, Aroma release from gum arabic or egg yolk/xanthan-stabilized oil-in-water emulsions, *Food Research International*, 41:637–645.

Kataoka, H., Lord, H.L. and Pawliszyn, J., 2000, Applications of solid-phase microextraction in food analysis, *Journal of chromatography A*, 880(1-2):35-62.

Kayahan, M., 2002, Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri, Metu Press, Ankara, 262s.

King, A.J., Readman, J.W. and Zhou, J.L., 2003, The application of solid-phase micro-extraction (SPME) to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Environmental Geochemistry and Health*, 25:69–75.

Kim, B.H., Shewfelt, R.L., Lee, H. and Akoh, C.C., 2005, Sensory Evaluation of Butterfat-Vegetable Oil Blend Spread Prepared with Structured Lipid Containing Canola Oil and Caprylic Acid, *Journal of food science*, 70(7).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Koç, B. ve Kaymak-Ertekin, F., 2010, Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları, *Gıda*, 35(1):63-70.

Kolanowski, W., Swiderski, F., Jaworska, D. and Berger, S., 2004, Stability, sensory quality, texture properties and nutritional value of fish oil-enriched spreadable fat. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(15):2135-2141.

Kurtovic, I., Marshall, S.N., Miller, M.R. and Zhao, X., 2011, Flavour development in dairy cream using fish digestive lipases from chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) and new zealand hoki (*Macrurus novaezealandiae*), *Food Chemistry*, 127:1562–1568.

Laia, O. M., Ghazalia, H. M., Cho, F. and Chong, C. L., 2000, Physical and textural properties of an experimental table margarine prepared from lipase-catalysed transesterified palm stearin: palm kernel olein mixture during storage, *Food Chemistry*, 71(2):173-179.

Landy, P., Pollien, P., Rytz, A., Leser, M.E., Sagalowicz, L., Blank, I. and Spadone, J.C., 2007, Model studies on the release of aroma compounds from structured and nonstructured oil systems using proton-transfer reaction mass spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55:1915–1922.

Lazić, Ž.R., 2004, Design of Experiments in Chemical Engineering, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 620p.

Lecanu, L., Ducruet, V., Jouquand, C., Gratadoux, J.J. and Feigenbaum, A., 2002, Optimization of headspace solid-phase microextraction (spme) for the odor analysis of surface-ripened cheese, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50:3810-3817.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Leça, J.M., Pereira, A.C., Vieira, A.C., Reis, M.S. and Marques, J.C., 2015, Optimal design of experiments applied to headspace solid phase microextraction for the quantification of vicinal diketones in beer through gas chromatography-mass spectrometric detection, *Analytica Chimica Acta*, 887:101-110.

Lefébure, É., Ronkart, S., Brostaux, Y., Béra, F., Blecker, C. and Danthine, S., 2013, Investigation of the influence of processing parameters on physicochemical properties of puff pastry margarines using surface response methodology, *LWT-Food Science and Technology*, 51(1):225-232.

Li, J. J., Dong, M., Liu, Y. L., Zhang, L. L., Zhang, Y., Yang, Z. Y., Ren, J.N., Pan S.Y. and Fan, G., 2016, Effect of food emulsifiers on aroma release, *Molecules*, 21(4):511.

Lida, H.M.D.N. and Ali, A.R.M., 1998, Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(11):1625-1631.

Linforth, R., Martin, F., Carey, M., Davidson, J. and Taylor, A.J., 2002, Retronasal transport of aroma compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50:1111–1117.

Liu, Y., Meng, Z., Shan, L., Jin, Q. and Wang, X., 2010, Preparation of specialty fats from beef tallow and canola oil by chemical interesterification: physico-chemical properties and bread applications of the products, *European Food Research and Technology*, 230(3): 457.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lochow, E., Peschmann, P. and Hellwig, C., 2005, Determination of beer fermentation by-products via gas chromatography, *Brauwelt International*, 23:270–271.

Lozano, P.R., Miracle, E.R., Krause, A.J., Drake, M. and Cadwallader, K.R., 2007, Effect of cold storage and packaging material on the major aroma components of sweet cream butter, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(19):7840-7846.

Ma, Q.L., Hamid, N., Bekhit, A.E.D., Robertson, J. and Law, T.F., 2013, Optimization of headspace solid phase microextraction (HS-SPME) for gas chromatography mass spectrometry (GC–MS) analysis of aroma compounds in cooked beef using response surface methodology, *Microchemical Journal*, 111: 16–24.

Macciola, V., Candela, G. and De Leonardis, A., 2008, Rapid gas-chromatographic method for the determination of diacetyl in milk, fermented milk and butter, *Food Control* 19:873–878.

Mallia, S., Escher, F. and Schlichtherle-Cerny, H., 2008, Aroma-active compounds of butter: a review, *European Food Research and Technology*, 226(3):315-325.

Mao, L., Roos, R.H. and Miao, S., 2013, Volatile release from self-assembly structured emulsions: effect of monoglyceride content, oil content, and oil type, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 1427–1434.

McClements, D. J. and Li, Y., 2010, Structured emulsion-based delivery systems: Controlling the digestion and release of lipophilic food components, *Advances in Colloid and Interface Science*, 159:213–228.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

McClements, D.J., 2005, Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 632p

Mester, Z. and Sturgeon, R., 2005, Trace element speciation using solid phase microextraction, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(9-10):1243-1269.

Mestres, M., Marti, M.P., Busto, O. and Guasch, J., 2000, Analysis of low-volatility organic sulphur compounds in wines by solid-phase microextraction and gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 881:583–590.

Mesquita, P. R., Nunes, E. C., dos Santos, F. N., Bastos, L. P., Costa, M. A., Rodrigues, F. D. M. and de Andrade, J. B., 2017, Discrimination of *Eugenia uniflora* L. biotypes based on volatile compounds in leaves using HS-SPME/GC–MS and chemometric analysis, *Microchemical Journal*, 130:79-87.

Michicich, M., Vickers, Z., Martini, M. C. and Labat, J. B., 1999, Consumer acceptance, consumption and sensory attributes of spreads made from designer fats, *Food Quality and Preference*, 10(2):147-154.

Miettinen, S.M., Tuorila, H., Piironen, V., Vehkalahti, K. and Hyvönen, L., 2002, Effect of emulsion characteristics on the release of aroma as detected by sensory evaluation, static headspace gas chromatography, and electronic nose, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50:4232–4239.

Mondello, L., Costa, R., Tranchida, P.Q., Chiofalo, B., Zumbo, A., Dugo, P. and Dugo, G., 2005, Determination of flavor components in Sicilian goat cheese by automated HS-SPME-GC, *Flavour and Fragrance Journal*, 20: 659–665.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Moreira N, Meireles S, Brandão T, de Pinho PG., 2013, Optimization of the HS-SPME–GC–IT/MS method using a central composite design for volatile carbonyl compounds determination in beers, *Talanta*, 117: 523–531.

Moziar, C., 1989, Effect of tempering on the physical properties of shortening, *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 22(3):238-242.

MÜMSAD, 2010, “Margarin Üreticileri ve Mutfak Ürünleri ve Margarin Sanayicileri Derneği, Margarinin Tarihçesi”, <http://www.mumsad.org.tr/margarin/margarinin-tarihcesi> (Erişim tarihi: 06.02.2018)

MÜMSAD, 2018, “Margarin Üreticileri ve Mutfak Ürünleri ve Margarin Sanayicileri Derneği, Margarin İç Tüketim İstatistikleri”, http://www.mumsad.org.tr/assets/userfiles/files/2005-2015margarin_%C3%9CRET%C4%B0M_tablosu.pdf (Erişim tarihi: 06.02.2018)

Myers, R.H. and Montgomery, D.C., 1995, Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 700p.

Nesterenko, A., Drelich, A., Lu, H., Clausse, D. and Pezron, I., 2014, Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457:49-57.

Nikolić, I., Dokić, L., Krstonošić, V., Šereš, Z. and Šoronja–Simović, D., 2014, Possibility of the Production of Functional Low-Fat Food Spread of Hull-Less Pumpkin Seed Flour from Rheological and Textural Aspect, *Journal of Texture Studies*, 45(4):324-333.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

O'Brien, R.D., 2008, Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications, Third Edition, CRC Press, Florida, 680p.

O'Dwyer, S.P., O'Beirne, D., Eidhin, D.N., Hennessy, A.A. and O'Kennedy, B.T., 2013, Formation, rheology and susceptibility to lipid oxidation of multiple emulsions (O/W/O) in table spreads containing omega-3 rich oils, *LWT-Food Science and Technology*, 51(2):484-491.

Olariu, R. I., Vione, D., Grinberg, N., & Arsene, C., 2010, Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33(9-12):1174-1207.

Onoğur, T.A. ve Elmacı, Y., 2011, Gıdalarda Duyusal Değerlendirme, 2. Baskı, Sidas Medya, İzmir, 134s.

Öğütçü, M., Arifoğlu, N. and Yılmaz, E., 2015b, Preparation and characterization of virgin olive oil-beeswax oleogel emulsion products, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(4):459-471.

Öğütçü, M., Yılmaz, E. and Güneşer, O., 2015a, Influence of storage on physicochemical and volatile features of enriched and aromatized wax organogels, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92:1429–1443.

Pala Ç.U. ve Yüceer Y.K., 2006, Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) tekniğinin aroma maddelerinin analizinde kullanımı, Dünya Gıda, <http://www.dunyagida.com.tr/haber/kati-faz-mikroekstraksiyon-spme-tekniginin-aroma-maddelerinin/1892> (Erişim tarihi: 29.03.2018).

Pawliszyn, J., 1995, New directions in sample preparation for analysis of organic compounds, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 14(3):113-122.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pawliszyn, J., 2000, Theory of solid-phase microextraction, *Journal of Chromatographic Science*, 38(7):270-278.

Pehlivanoglu, H., Demirci, M. and Toker, O. S., 2018, Rheological properties of wax oleogels rich in high oleic acid. *International Journal of Food Properties*, 1-12.

Pellati, F., Benvenuti, S., Yoshizaki, F., Bertelli, D. and Rossi, M.C., 2005, Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry analysis of the volatile compounds of Evodia species fruits, *Journal of chromatography A*, 1087(1-2):265-273.

Peterson, D.G. and Reineccius, G.A., 2003a, Determination of the aroma impact compounds in heated sweet cream butter, *Flavour and Fragrance Journal*, 18(4):320-324.

Peterson, D.G. and Reineccius, G.A., 2003b, Characterization of the volatile compounds that constitute fresh sweet cream butter aroma, *Flavour and Fragrance Journal* 18:215–220.

Petrauskaite, V., De Greyt, W., Kellens, M. and Huyghebaert, A., 1998, Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(4):489-493.

Phan, V.A., Liao, Y.C., Antille, N., Sagalowicz, L., Robert, F. and Godinot, N., 2008, Delayed volatile compound release properties of selfassembly structures in emulsions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56:1072–1077.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Picó, Y., Fernández, M., Ruiz, M. J. and Font, G., 2007, Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70(2):117-131.

Pinho, O., Ferreira, I. and Santos, L., 2006, Method optimization by solid-phase micro-extraction in combination with gas chromatography with mass spectrometry for analysis of beer volatile fraction, *Journal of Chromatography A*, 1121:145–153.

Pionnier, E. and Hugelshofer, D., 2006, Flavour science: recent advances and trends. Elsevier, Amsterdam, pp 233–236

Pothiraj, C., Zuñiga, R., Simonin, H., Chevallier, S. and Le-Bail, A., 2012, Methodology assessment on melting and texture properties of spread during ageing and impact of sample size on the representativeness of the results, *Journal of Stored Products and Postharvest Research*, 3(10):137-144.

Povolo, M. and Contarini, G., 2003, Comparison of solid-phase microextraction and purge-and trap methods for the analysis of the volatile fraction of butter, *Journal of Chromatography A*, 985:117–125.

Prosen, H. and Zupancic-Karlj, L., 1999, Solid-phase microextraction, *Trends Analytical Chemistry*, 18(4):272-282.

Rabe, S., Krings, U. and Berger, R. G., 2003, Influence of oil-in-water emulsion characteristics on initial dynamic flavour release, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83:1124–1133.

Relkin, P., Fabre, M. and Guichard, E., 2004, Effect of fat nature and aroma compound hydrophobicity on flavor release from complex food emulsions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52, 6257–6263.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ribeiro, J.S., Teófilo, R.F., Augusto, F. and Ferreira, M.M.C., 2010, Simultaneous optimization of the microextraction of coffee volatiles using response surface methodology and principal component analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 102: 45–52.

Roberts, D.D. and Taylor, A., 2000, Flavour Release, American Chemical Society, Washington, 484p.

Roberts, D.D., Pollien, P. and Watzke, B., 2003, Experimental and modelling studies showing the effect of lipid type and level on flavour release from milk-based liquid emulsions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:189–195.

Rodrigues F., Caldeira, M. and Camara, J.S., 2008, Development of a dynamic headspace solid-phase microextraction procedure coupled to GC–qMSD for evaluation the chemical profile in alcoholic beverages, *Analytica Chimica Acta*, 609:82–104.

Rodriguez-Bencomo, J.J., Muñoz-González, C., Martín-Álvarez, P.J., Lázaro, E., Mancebo, R., Castañé, X. and Pozo-Bayón, M.A., 2012, Optimization of a HS-SPME-GC-MS procedure for beer volatile profiling using response surface methodology: application to follow aroma stability of beers under different storage conditions, *Food Analytical Methods*, 5: 1386–1397.

Rogacheva, S., Espinosa-Diaz, M. A. and Voilley, A., 1999, Transfer of aroma compounds in water–lipid systems: Binding tendency of b-lactoglobulin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47:259–263.

Rønholt, S., Kirkensgaard, J.J.K., Mortensen, K. and Knudsen, J.C., 2014, Effect of cream cooling rate and water content on butter microstructure during four weeks of storage, *Food Hydrocolloids*, 34:169-176.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Roudnitzky, N., Irl, H., Roudaut, G. and Guichard, E., 2003, Influence of fat nature on flavour release. In: Flavour Research at the Dawn of the Twenty-First Century, 10th Weurman Flavour Research Symposium, pp. 136–139. Le Quere, J. L. and Etievant, P. X., Eds., Lavoisier, Paris, France.

Rousseau, D., Zilnik, L., Khan, R. and Hodge, S., 2003, Dispersed Phase Destabilization in Table Spreads, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(10):957-961.

Rukke, E. O., Kottage, D., Abrahamsen, R. K. and Schüller, R. B., 2010, Rheological studies of butter and margarine exposed to repeated breaks in the cooling chain, *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 18:11-17.

Saadi, S., Ariffin, A. A., Ghazali, H. M., Abdulkarim, M. S., Boo, H. C. and Miskandar, M. S., 2012, Crystallisation regime of w/o emulsion [eg multipurpose margarine] models during storage, *Food Chemistry*, 133(4):1485-1493.

Sadoughi, N., Schmidtke, L.M., Antalick, G., Blackman, J.W. and Steel, C.C., 2015, Gas chromatography–mass spectrometry method optimized using response surface modeling for the quantitation of fungal off-flavors in grapes and wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63(11):2877-2885.

Saison, D., De Shutter, D.P. and Delvaux, F.R., 2008, Optimization of a complete method for the analysis of volatiles involved in the flavour stability of beer by solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1190:342–349.

Salum, P., Erbay, Z., Kelebek, H. and Selli, S., 2017, Optimization of headspace solid-phase microextraction with different fibers for the analysis of volatile compounds of white-brined cheese by using response surface methodology, *Food Analytical Methods*, 10(6):1956-1964.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Schieberle, P., Gassenmeier, K., Guth, H., Sen, A. and Grosch, W., 1993, Character impact odour compounds of different kinds of butter, *LWT-Food Science and Technology*, 26(4):347-356.

Sellami, M., Ghamgui, H., Frikha, F., Gargouri, Y. and Background, N.M., 2012, Enzymatic transesterification of palm stearin and olein blends to produce zero-trans margarine fat, *BMC Biotechnology*, 12(48):1-8.

Shakerardekani, A., Karim, R., Ghazali, H. M. and Chin, N. L., 2013, The effect of monoglyceride addition on the rheological properties of pistachio spread, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(10):1517-1521.

Shiota, M., Isogai, T., Iwasawa, A. and Kotera, M., 2011, Model studies on volatile release from different semisolid fat blends correlated with changes in sensory perception, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(9):4904-4912.

Sinha, N., 2007, Handbook of Food Products Manufacturing, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 1221p.

Snow, N.H., Slack, G.C., 2002, Headspace analysis in modern gas chromatography, *Trends in Analytical Chemistry*, 21:608–17.

Spafiu, F., Mischie, A., Ionita, P., Beteringhe, A., Constantinescu, T. and Balaban, A. T., 2009, New alternatives for estimating the octanol/water partition coefficient and water solubility for volatile organic compounds using GLC data (Kovàts retention indices), *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*, 174-194.

Spanier, A.M., Shahidi, F., Parliment, T.H., Mussinan, C., Ho, C. T. and Contis, E. T., 2007, Food flavors and chemistry: advances of the new millennium. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 666p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Stathopoulos, C.E., Chockchaisawasdee, S., Doyle, J., O'Kennedy, B.T. and Mounsey, J.S., 2009, Effect of mineral fortification on textural and oxidative stability of reduced-fat spreads, *International Journal of Food Properties*, 12:368–378.

Taylor, A.J., 1998, Physical chemistry of flavour, *Internatioal Journal of Food Science and Technology*, 33:53–62.

TGKY, 2008, Türk Gıda Kodeksi Sürülebilir Yağlar/Margarin ve Yoğun Yağlar Tebliği, Tebliğ No:2008/21, Resmi Gazete Sayısı: 26879.

Tiwari, S., Chetana, R., Puttaraju, S. and Khatoon, S., 2014, Physico-chemical characteristics of burfi prepared by using medium chain triglyceride rich margarines, *Journal of Food Science and Technology*, 51(1):136-141.

Van den Enden, J.C., Rossell, J.B., Vermaas, L.F. and Waddington, D., 1982, Determination of the solid fat content of hard confectionary butters, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 59(10):433-439.

Van Ruth, S.M., King, C. and Giannouli, P., 2002, Influence of lipid fraction, emulsifier fraction, and mean particle diameter of oil-in-water emulsions on the release of 20 aroma compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50:2365–2371.

Vauthey, S., Visani, P., Frossard, Ph., Garti, N., Leser, M.E. and Watzke, H. J., 2000, Release of volatiles from cubic phases: monitoring by gas sensor, *Journal of Dispersion science and Technology*, 21: 263–278.

Wagner R, Franco M.R.B., 2012, Effect of the variables time and temperature on volatile compounds extraction of salami by solid phase microextraction, *Food Anal. Methods*, 5:1186–1195.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Weel, K.G.C., Boelrijk, A.E.M., Burger, J.J., Jacobs, M.A., Gruppen, H., Voragen, A.G.J. and Smit, G., 2004, Effect of emulsion properties on release of esters under static headspace, in vivo, and artificial throat conditions in relation to sensory intensity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52:6572–6577.

Welsh, F.W. and Williams, R.E., 1989, The use of vegetable oils to recover compounds from aqueous solutions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 46:169–178.

Yalkowsky, S.H., He, Y. and Jain, P., 2016, Handbook of aqueous solubility data, CRC press, Florida, 1620p

Yilmaz, E. and Ögütçü, M., 2015, Oleogels as spreadable fat and butter alternatives: sensory description and consumer perception, *RSC Advances*, 5(62):50259-50267.

Zacaroni, L.M., Sales, P.F., Cardoso, M.D.G., Santiago, W.D. and Nelson, D.L., 2017, Response surface optimization of SPME extraction conditions for the analysis of volatile compounds in Brazilian sugar cane spirits by HS-SPME-GC–MS, *Journal of the Institute of Brewing*, 123(2):226-231.

Zellner, B.D., Dugo, P., Dugo, G. and Mondello, L., 2008, Gas chromatography–olfactometry in food flavour analysis, *Journal of Chromatography A*, 1186:123–143.

Zhang, H., Jacobsen, C. and Adler-Nissen, J., 2005, Storage stability study of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to margarines produced by conventional methods. I. Physical properties, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107:530-539.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhang, Y., Gao, B., Zhang, M., Shi, J. and Xu, Y., 2009, Headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry analysis of the volatile components of longan (*Dimocarpus longan* Lour.), *European Food Research and Technology*, 229, 457–465.

Zhang, Z. and Pawliszyn, J., 1993, Headspace solid-phase microextraction, *Analytical Chemistry*, 65:1843–1852.

Zhang, Z., Yang, M. J. and Pawliszyn, J., 1994, Solid-phase microextraction. A solvent-free alternative for sample preparation, *Analytical chemistry*, 66(17):844A-853A.

Zhu, J.Y. and Chai, X.S., 2005, Some recent developments in headspace gas chromatography, *Current Analytical Chemistry*, 1:79–83.

ÖZGEÇMİŞ

Ceyda DADALI 1988 yılında İzmir’de doğmuştur. İlköğretim ve lise eğitimini İzmir’de tamamlamıştır. 2006 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başlamıştır. 2010 yılında lisans eğitimini tamamlamış ve aynı yıl Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Bilimleri Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2012 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. Aynı yıl Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Bilimleri Bilim Dalında doktora eğitime başlamış ve Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi kadrosuna girmiştir. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.