

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**RENDERİNG ARTIK YAĞLARINDAN EMÜLGATÖR  
ÜRETİMİ VE MODEL GIDALARDA ARAYÜZEY  
(INTERFACIAL) REOLOJİK UYGULAMALARI**

**Hazırlayan  
Meryem GÖKSEL SARAÇ**

**Danışman  
Prof. Dr. Mahmut DOĞAN**

**Doktora Tezi**

**Ocak 2018  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**RENDERİNG ARTIK YAĞLARINDAN EMÜLGATÖR  
ÜRETİMİ VE MODEL GIDALARDA ARAYÜZEY  
(INTERFACIAL) REOLOJİK UYGULAMALARI**

**(Doktora Tezi)**

**Hazırlayan  
Meryem GÖKSEL SARAÇ**

**Danışman  
Prof. Dr. Mahmut DOĞAN**

**Ocak 2018  
KAYSERİ**

## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu tez çalışmasındaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



**Meryem GÖKSEL SARAÇ**

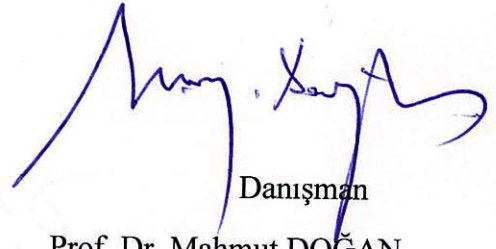


**“Rendering Artık Yağlarından Emülgatör Üretimi ve Model Gıdalarda Arayüzey (INTERFACIAL) Reolojik Uygulamaları”** adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.



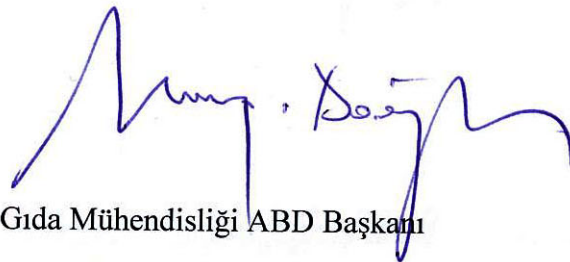
Tezi Hazırlayan

Meryem GÖKSEL SARAÇ



Danışman

Prof. Dr. Mahmut DOĞAN



Gıda Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Mahmut DOĞAN

Prof. Dr. Mahmut DOĞAN danışmanlığında **Meryem GÖKSEL SARAÇ** tarafından hazırlanan “**Rendering Artık Yağlarından Emülgatör Üretimi ve Model Gıdalarda Arayüzey (INTERFACIAL) Reolojik Uygulamaları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

26.01.2018

**JÜRİ:**

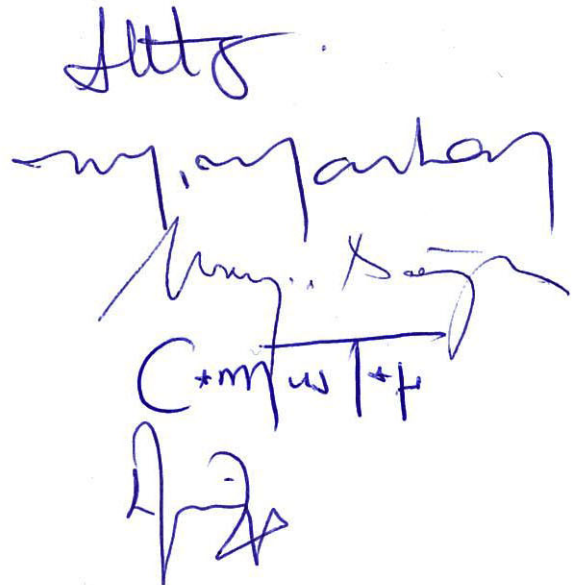
Başkan: Prof. Dr. Fahrettin GÖĞÜŞ

Üye : Prof. Dr. Medeni MASKAN

Üye : Prof. Dr. Mahmut DOĞAN

Üye : Doç. Dr. Mustafa ÇAM

Üye : Doç. Dr. Lütfiye EKİCİ

**ONAY:**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 30/01/2018 tarih ve 2018/06-17 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



**Enstitü Müdürü**  
**Prof. Dr. Mehmet AKKURT**

## TEŞEKKÜR

Öğrencilik ve mesleki hayatım boyunca örnek aldığım ve her konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Mahmut DOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme jürimde bulunan ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Doç. Dr. Mustafa ÇAM ve Doç. Dr. Lütfiye EKİCİ hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışması süresince desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Duygu ASLAN'a, Öğr. Gör. Kutlu ÇEVİK'e, Arş. Gör. Tülay BOYRAZ'a, Uzman Gıda Mühendisi Hatice YILDIZ'a, Gıda Mühendisi Gözde DURMUŞ'a ve Öğr.Gör. Tuğba DEDEBAŞ'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinasyon Birimi' ne (Proje No: FDK-2013-4561) ve BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında beni maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmasında cihaz kullanım izni vermesi ve her türlü yardımları için Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ne teşekkür ediyorum.

Bütün öğrenim hayatım boyunca maddi manevi tüm desteğini esirgemeyen ve her zaman evlatlarımın eğitimi için elinden geleni yapan annem Hatice GÖKSEL ve babam Hüseyin GÖKSEL'e, laboratuvarında çalıştığım ve Kayseri'de bulunduğum sürede hep yanımda olan kardeşim Gülsüm GÖKSEL ve varlığıyla ailemize neşe katan kardeşim Ceren GÖKSEL'e, doktora sürecimde hayatıma katılan ve bütün fedakarlığıyla bu süreci kolay geçirmemi sağlayan, hep yanımda ve destekçim olan kıymetli eşim Hakan SARAÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Meryem GÖKSEL SARAÇ

Ocak 2018, KAYSERİ

# RENDERİNG ARTIK YAĞLARINDAN EMÜLGATÖR ÜRETİMİ VE MODEL GIDALARDA ARAYÜZEY (INTERFACIAL) REOLOJİK UYGULAMALARI

Meryem GÖKSEL SARAÇ

Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Doktora Tezi, Ocak 2018  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahmut DOĞAN

## ÖZET

Bu çalışmada rendering tesisi artık yağından emülgatör çeşidi olan mono-,digliserit üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen emülgatörlerin ürün özellikleri belirlenmiştir. Rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi için kimyasal artıklar içermemesi nedeniyle enzimatik gliseroliz reaksiyonu tercih edilmiştir. Enzimatik gliseroliz reaksiyon şartları optimize edilirken lipaz enzimi olarak Novozyme 435 tercih edilmiştir. Mono-,digliserit üretimi için enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamında süre (1-27 saat), sıcaklık (50-80 °C), enzim (%5-20) ve gliserol (%5-20) konsantrasyonu değişimleri, çözücü (aseton, asetonitril, kloroform, metanol, etanol ve tert-bütanol), adsorban madde (silika jel ve moleculer elek) ve su ilavesinin (gliserol oranının %3.5'i) ve ultrason uygulamasının (ultrasonik prob ve ultrasonik banyo) etkisi çalışılmıştır. Ultrason uygulamasının emülgatörün fizikokimyasal ve reolojik özellikleri, oksidasyon testleri ve yağ asidi değişimleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi prosesi için tespit edilen optimum şartlarda üretimi gerçekleşen emülgatör karışımlarından preparatif kolon kromatografisi yöntemi ile üç farklı bileşimde emülgatör elde edilmiştir ve emülgatörler sırasıyla monogliserit, digliserit ve trigliserit bileşimlerine göre E100, E50-50 ve E50-40-10 kodlarıyla isimlendirilmişlerdir. Saflaştırma sonrası elde edilen emülgatör örneklerinin ise reolojik özellikleri ve emülsiyon stabiliteyi tespit edilmiştir. E50-40-10 emülgatörü reolojik özellikleri ve emülsiyon kararlılığı en iyi olan örnek olarak belirlenmiştir.

Saflaştırma aşaması sonrasında elde edilen E50-40-10 emülgatörü kullanım kolaylığı sağlamak ve raf ömrü uzatmak gibi nedenlerle mikroenkapsülasyon yöntemi ile püskürtmeli kurutucu kullanılarak toz forma dönüştürülmüştür. Mikroenkapsülasyon işleminde kaplama malzemesi olarak süt tozu ve peynir altı suyu proteini kullanılmıştır. Kaplama oranları kuru madde miktarı %10 ve %20, emülgatör/kaplama maddesi oranı

1:2 ve 1:3 olacak şekilde her bir kaplama maddesi için dört farklı oranda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen emülgatör örneklerinin mikroenkapsülasyon etkinliği, fizikokimyasal özellikleri, emülsiyon stabiliteleri, oksidasyon testleri ve yağ asidi değişimleri, reolojik özellikleri (yatışkın hal, dinamik ve arayüzey), SEM ve Floresans mikroskop görüntüleri belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında üretilen emülgatör örneklerinin emülsiyon formunda hazırlanan model ürünlerde oluşturduğu etkinin belirlenmesi için bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinde uygulaması yapılmıştır. Sütlü buz örnekleri miks ve dondurma formunda analiz edilmiştir. Bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin fizikokimyasal, reolojik ve duyusal analizleri gerçekleştirilmiştir. Duyusal analizlerin değerlendirilmesi için Çok Kriterli Karar Verme yöntemlerinden olan Basit Toplamlı Ağırlıklandırma (SAW) yöntemi uygulanmış ve en çok beğenilen ürün üretilen emülgatörler içinden PSP %10, 1:2 isimli emülgatör ile üretilen sütlü buz örneği olarak tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Rendering Artık Yağı, Enzimatik Gliseroliz, Ultrason, Emülgatör, Çözgen, Mikroenkapsülasyon, Süt Tozu, Peynir Altı Suyu Proteini, Bitkisel Yağlı Sütlü Buz

**PRODUCTION OF EMULSIFIER FROM RENDERING WASTE OIL AND  
APPLICATION INTERFACIAL RHEOLOGICAL PROPERTIES IN MODEL  
FOOD**

**Meryem GÖKSEL SARAÇ**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Ph.D. Thesis, January 2018**

**Supervisor: Prof. Dr. Mahmut DOĞAN**

**ABSTRACT**

In this study, the production of mono and diglyceride types of emulsifiers from rendering waste oil was actualized and the characteristics of products from the acquired emulsifiers were identified. The reaction of enzymatic glycerolysis was preferred for the production of emulsifiers from the rendering waste oil due to its not including of chemical waste. When the reaction conditions for enzymatic glycerolysis were being optimized, the lipase enzyme Novozyme 435 was preferred. For the production of mono and diglycerides, the effects of the time (1-27 hours), temperature (50-80 °C), concentration conversion of glycerol (5-20%) and enzymes (5-20 %), solvent (acetone, acetonitrile, chloroform, methanol, ethanol, and tert-butanol), absorbent material (silica gel and molecular sieve) and the inclusion of water (3.5% of the ratio of glycerol) and the application of ultrasound were studied. The effects of the application of ultrasound on the physiochemical and rheological characteristics, tests of oxidation and fatty acid changes of the emulsifier were identified. Three different compositions of emulsifier recovery was provided with the preparative column chromatography method from the emulsifier compound obtained after the reaction. The emulsifiers E100, E50-50 and E50-40-10 are named according to their monoglyceride, diglyceride and triglyceride compounds, respectively. The rheological and emulsion properties of the emulsifier samples were determined after the purification was obtained. E50-40-10 emulsifier rheological properties and emulsion stability were determined as the best examples.

The E50-40-10 emulsifier acquired after the purification stage was converted to powder form using the microencapsulation method and spray drier for reasons such as ensuring the ease of use and extending its shelf life. Milk powder and whey protein were used as coating materials in the process of microencapsulation. Coating ratios were carried out in four different ratios for each coating material such that the dry matter content of the

coating material was 10% and 20%, the emulsifier/coating material ratio was 1:2 and 1:3. The microencapsulation activity, physiochemical characteristics, emulsion stabilizers, oxidation tests and fatty acid changes, rheological characteristics (steady, dynamic, and interfacial), SEM and Fluorescence microscope images of the acquired emulsifier samples were identified.

The application of emulsifier samples produced in the context of this study was done in samples of mellorine for the identification of the effects that the emulsifier samples formed in model products prepared in emulsion form. The mellorine samples were analyzed in mix and ice cream forms. The physiochemical, rheological and sensory analyses of the mellorine samples were carried out. The Simple Additive Weighting method, a Multi-Criteria Decision Making Method, was applied for the sensory analysis evaluation and the emulsifier from the most favored emulsifiers from which products are produced named PSP 10%, 1:2 was determined as a sample of emulsifier and produced mellorine.

**Keywords:** Rendering Waste Oil, Enzymatic Esterification, Ultrasonic, Emulsifier, Solvent, Microencapsulation, Milk Powder, Whey Protein, Mellorine

## İÇİNDEKİLER

### RENDERİNG ARTIK YAĞLARINDAN EMÜLGATÖR ÜRETİMİ VE MODEL GIDALARDA ARAYÜZEY (INTERFACIAL) REOLOJİK UYGULAMALARI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK .....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI .....	iii
KABUL VE ONAY .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT .....	viii
İÇİNDEKİLER .....	x
KISALTMALAR VE SİMGELER .....	xvii
TABLolar LİSTESİ .....	xix
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xxii
<b>GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>

## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

<b>1.1. Emülsiyon ve Emülsiyon Sistemler .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.1. Emülsiyon Tipleri .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.2. Emülsiyon Oluşum Teorileri .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.3. Emülsiyonların Özellikleri .....</b>	<b>8</b>
<b>1.1.4. Emülsiyon Stabilitesi .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.4.1. Kimyasal Kararsızlık .....</b>	<b>10</b>
<b>1.1.4.2. Fiziksel Kararsızlık .....</b>	<b>10</b>
<b>1.2. Yüzey Aktif Maddeler .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2.1. Mono-,diglisaritler .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2.2. Mono-,diglisaritlerin Uygulama Alanları .....</b>	<b>17</b>

1.2.3. Mono-,digliserit Üretimi .....	19
1.2.4. Emülgatör Reolojisi.....	28
1.2.4.1. Arayüzey Reoloji Kavramı .....	30
1.3. Rendering Prosesi ve Ürünleri.....	31
1.4. Ultrason Uygulaması.....	33
1.4.1. Ultrason Sistem Bileşenleri.....	34
1.4.2. Ultrason Etki Mekanizması.....	34
1.4.3. Ultrason Cihazları .....	36
1.5. Mikroenkapsülasyon.....	39
1.5.1. Kaplama Malzemeleri .....	45
1.6. Bitkisel Yağlı Sütlü Buz .....	49

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal.....	51
2.1.1. Emülgatör Üretiminde Kullanılan Materyal .....	51
2.1.2. Mono-digliserit Saflaştırılmasında Kullanılan Materyal .....	52
2.1.3. Mikroenkapsülasyon Aşamasında Kullanılan Materyal .....	53
2.1.4. Ürün Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Materyal.....	53
2.1.5. Model Ürün Denemelerinde Kullanılan Materyal .....	54
2.1.6. Alet-Ekipman ve Cihazlar .....	55
2.2. Yöntem .....	56
2.2.1. Rendering Tesisi Artık Yağlarından Enzimatik Gliseroliz ile Emülgatör Üretimi.....	58
2.2.1.1. Enzim Oranı Değişiminin Emülgatör Üretimine Etkisinin Belirlenmesi.....	60
2.2.1.2. Gliserol Oranı Değişiminin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	62
2.2.1.3. Sıcaklık Değişiminin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi....	62

2.2.1.4. Reaksiyon Süresinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi ....	62
2.2.1.5. Çözgen İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi.....	62
2.2.1.6. Reaksiyon Ortamına Adsorban Madde İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	63
2.2.1.7. Reaksiyon Ortamına Su İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi.....	63
2.2.1.8. Rendering Tesisi Artık Yağına ve Reaksiyon Ortamına Ultrason Uygulamasının Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	63
2.2.2. Üretim Optimizasyon Denemeleri Neticesinde Elde Edilen Emülgatörlerin Ürün Kompozisyon Oranlarının Belirlenmesi.....	64
2.2.3.Ultrason Uygulaması ile Elde Edilen Emülgatörlerin Kontrol Grubuyla Kıyaslanma Analizleri.....	65
2.2.3.1.Kremalaşma İndeksi Analizi .....	65
2.2.3.2.Renk Tayini .....	66
2.2.3.3.Peroksit Sayısı Tayini.....	66
2.2.3.4. <i>p</i> -anisidin Değeri .....	66
2.2.3.5. Özgül Soğurma Değerleri Tayini .....	67
2.2.3.6. Yağ Asidi Kompozisyonu Tayini.....	67
2.2.3.7. Yatışkın Hal (Steady State) Reolojik Özellikler .....	68
2.2.3.8. Dinamik Titreşimli Kayma (Dynamic Shear) Akış Davranış Özellikleri .....	69
2.2.3.8.1. Basınç Süpürmesi (Stress Sweep) Testi.....	69
2.2.3.8.2. Frekans Süpürme (Frequency Sweep) Testi.....	69
2.2.4. Elde Edilen Emülgatörlerin Saflaştırılması .....	69
2.2.4.1. Emülgatör Çeşitlerinde Yapılan Analizler .....	71
2.2.4.1.1. Reolojik Analizler .....	71
2.2.4.1.2. Kremalaşma İndeksi Değerleri.....	71
2.2.4.1.3. Hidrofilik-Lipofilik Denge Analizi .....	71
2.2.5. Emülgatörlerin Mikroenkapsülasyonu .....	72
2.2.5.1. Emülsiyon Hazırlanması.....	72

2.2.5.2. Emülsiyonların Püskürtmeli Kurutucu ile Kurutulması.....	73
2.2.5.3. Mikroenkapsülasyon Yöntemi ile Elde Edilen Ürünlerin Analizleri.	74
2.2.5.3.1. Yüzey Lipit Analizi .....	74
2.2.5.3.2. Toplam Lipit Tayini.....	75
2.2.5.3.3. Mikroenkapsülasyon Etkinliği.....	75
2.2.5.3.4. Mikroenkapsülasyon Verimi.....	75
2.2.5.3.5. Renk Tayini .....	75
2.2.5.3.6. Su Aktivitesi ve pH Tayini .....	76
2.2.5.3.7. Yığın Yoğunluk ve Sıkıştırılmış Yoğunluk .....	76
2.2.5.3.8. Carr İndeksi.....	76
2.2.5.3.9. Kremalaşma İndeksi.....	76
2.2.5.3.10. Emülsiyon Aktivitesi.....	76
2.2.5.3.11. Emülsiyon Stabilite İndeksi .....	76
2.2.5.3.12. Damlacık Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçümü.....	78
2.2.5.3.13. Partikül Morfolojisi (SEM Görüntüleme).....	78
2.2.5.3.14. Floresan Mikroskop Görüntüleri .....	78
2.2.5.3.15. Peroksit, <i>p</i> -anisidin ve Özgül Soğurma (K232-K270) Analizleri.....	78
2.2.5.3.16. Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi.....	78
2.2.5.3.17. Toz Akış Özellikleri .....	79
2.2.5.3.18. Reolojik Özellikleri .....	80
2.2.5.3.18.1. Yatışkın Hal (Steady State) Reolojik Özellikleri.....	80
2.2.5.3.18.2. Dinamik Titreşimli Kayma (Dynamic Shear) Akış Davranış Özellikleri.....	80
2.2.5.3.18.3. Arayüzey (Interfacial) Reolojik Özellikler .....	81
2.2.6. Model Ürün Analizleri .....	82
2.2.6.1. Bitkisel Yağlı Sütü Buz Mikslerinin ve Dondurmanın Hazırlanması.....	82
2.2.6.1.1. Bitkisel Yağlı Sütü Buz Miks Analizleri .....	84

2.2.6.1.1.1. Reolojik Analizler.....	84
2.2.6.1.1.2. pH Tayini .....	85
2.2.6.1.1.3. Renk Değerleri.....	85
2.2.6.2. Bitkisel Yağlı Sütü Buz Analizleri.....	85
2.2.6.2.1. Hacim Artışı Tayini.....	85
2.2.6.2.2. Erime Oranı Tayini.....	85
2.2.6.2.3. Duyusal Analiz.....	86
2.2.7. İstatistiksel Analiz .....	88

### 3. BÖLÜM

#### BULGULAR

3.1. Emülgatör Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi .....	89
3.1.1. Enzim Oranı Değişiminin Emülgatör Üretimine Etkisinin Belirlenmesi..	89
3.1.2. Gliserol Oranı Değişiminin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi	92
3.1.3. Sıcaklık Değişiminin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	93
3.1.4. Reaksiyon Süresinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi.....	94
3.1.6. Reaksiyon Ortamına Adsorban Madde İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	98
3.1.7. Reaksiyon Ortamına Su İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi.....	99
3.1.8. Rendering Tesisi Artık Yağına ve Reaksiyon Ortamına Ultrason Uygulamasının Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	100
3.2. Üretim Optimizasyon Denemeleri Neticesinde Elde Edilen Emülgatörlerin Ürün Kompozisyon Oranlarının Belirlenmesi .....	103
3.3. Ultrason Uygulaması ile Elde Edilen Emülgatörlerin Kontrol Grubuyla Kıyaslanma Analizleri .....	104
3.3.1. Kremalaşma İndeksi Analizi .....	104
3.3.2. Renk Tayini.....	106
3.3.3. Peroksit, <i>p</i> -anisidin ve Özgül Soğurma Değerleri Tayini .....	107

3.3.4. Yağ Asidi Kompozisyonu Tayini.....	109
3.3.5. Yatışkın Hal (Steady State) Reolojik Özellikler .....	110
3.3.6. Dinamik Titreşimli Kayma (Dynamic Shear) Akış Davranış Özellikleri	112
3.4. Elde Edilen Emülgatörlerin Saflaştırılması ve Analizlerin Yapılması .....	114
3.4.1. Reolojik Analizler .....	116
3.4.2. Kremalaşma İndeksi Değerleri .....	118
3.4.3. Hidrofilik-Lipofilik Denge .....	119
3.5. Emülgatör Örneklerinin Mikroenkapsülasyonu.....	119
3.5.1. Toplam Lipit, Yüzey Lipit ve Mikroenkapsülasyon Etkinliği .....	120
3.5.2. Mikroenkapsülasyon Verimi .....	121
3.5.3. Renk Tayini.....	122
3.5.4. Su Aktivitesi ve pH Tayini .....	123
3.5.5. Yığın Yoğunluğu, Sıkıştırılmış Yoğunluk ve Carr İndeks Tayini .....	124
3.5.6. Kremalaşma İndeksi .....	125
3.5.7. Emülsiyon Aktivitesi .....	127
3.5.8. Emülsiyon Stabilite İndeksi .....	127
3.5.9. Damlacık Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçümü .....	128
3.5.10. Partikül Morfolojisi (SEM Görüntüleme) .....	133
3.5.11. Floresan Mikroskop Görüntüleri.....	137
3.5.12. Peroksit, <i>p</i> -anisidin ve Özgül Soğurma Analizleri .....	139
3.5.13. Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi .....	139
3.5.14. Toz Akış Özellikleri.....	140
3.5.15. Reolojik Özellikler.....	144
3.5.15.1. Yatışkın Hal (Steady State) Reolojik Özellikleri .....	144
3.5.15.2. Dinamik Titreşimli Kayma (Dynamic Shear) Akış Davranış Özellikleri .....	147
3.5.15.3. Arayüzey (Interfacial) Reolojik Özellikler .....	149
3.6. Model Ürün Analizleri.....	157
3.6.1. Bitkisel Yağlı Sütü Buz Miks Analizleri.....	158

3.6.1.1. Reolojik Analizler .....	158
3.6.1.2. Renk ve pH Değerleri .....	161
3.6.2. Bitkisel Yağlı Sütü Buz Analizleri .....	162
3.6.2.1. Hacim Artışı Tayini .....	162
3.6.2.2. Erime Oranı Tayini .....	163
3.6.2.3. Duyusal Analiz .....	164
3.6.2.3.1. Basit Toplamlı Ağırlıklandırma (SAW) Yöntemi .....	166

## 4. BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuç .....	168
4.1.1. Emülgatör Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi .....	169
4.1.2. Ultrason Uygulaması İle Elde Edilen Emülgatörlerin Kontrol Grubuyla Kıyaslanma Analizleri .....	175
4.1.3. Elde Edilen Emülgatörlerin Saflaştırılması ve Analizlerin Yapılması ....	178
4.1.4. Emülgatörlerin Mikroenkapsülasyonu ve Analizlerinin Değerlendirilmesi .....	179
4.1.5. Model Ürün Analizleri .....	186
4.2. Öneriler .....	188
KAYNAKLAR .....	190
EKLER .....	215
ÖZGEÇMİŞ .....	216

## KISALTMALAR VE SİMGELER

<b><u>Kısaltma</u></b>	<b><u>Anlamı</u></b>
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$a_w$	Su aktivitesi
$\text{Ca(OH)}_2$	Kalsiyum hidroksit
DG	Digliserit
dk	Dakika
E100	Monogliserit oranı %100 olan emülgatör
E50-40-10	Monogliserit (%50), digliserit (%40) ve trigliserit (%10) karışımı emülgatör
E50-50	Monogliserit (%50) ve digliserit (%50) karışımı emülgatör
EAI	Emülsiyon aktivite indeksi
ESI	Emülsiyon stabilite indeksi
$G'$	Depo modülü
g	Gram
$G''$	Viskoz modülü
$G''_i$	Arayüzey viskoz modülü
GC	Gaz kromatografisi
GC-MS	Gaz kromatografisi kütle spektrofotometresi
$G'_i$	Arayüzey depo modülü
HLD	Hidrofilik lipofilik denge
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
Hz	Hertz (Frekans birimi)
K	Kıvam katsayısını ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ )
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz (Frekans birimi)
KOH	Potasyum hidroksit
kV	Kilovolt
MDG	Enkapsülasyon işlemi uygulanmamış emülgatör
meq	Milliekuvalent

MG	Monogliserit
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MV	Mikroenkapsülasyon verimi
mV	Milivolt
n	Akış davranış indeksi
N	Normalite
NaOH	Sodyum hidroksit
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
Pa	Pascal
PMDG	Piyasadan alınan ticari emülgatör
PSP	Peynir altı suyu proteini
rpm	Dakikadaki devir sayısı
S/Y	Yağ içinde su emülsiyonu
S/Y/S	İki su fazı arasında yağ bulunan çoklu emülsiyon
SAW	Basit toplamlı ağırlıklandırma yöntemi
ST	Süt tozu
TG	Trigliserit
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UUE	Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör
UV	Ultraviyole
Y/S	Su içinde yağ emülsiyosunu
Y/S/Y	İki yağ fazı arasında su bulunan çoklu emülsiyon
$\eta_i$	Arayüzey viskozitesi
$\gamma$	Kesme hızını ( $s^{-1}$ )
$\sigma_y$	Başlangıç stresi
$\sigma$	Kesme stresi (Pa)

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Yağ/Su ve Su/Yağ emülsiyonlarının tanınma yöntemleri.....	7
Tablo 1.2. Partikül büyüklüklerine göre emülsiyon görünüşleri .....	9
Tablo 1.3. Mono-,digliseritlerin fonksiyonlarına göre uygulama alanları .....	18
Tablo 1.4. Emülgatörlerin gıda endüstrisinde kullanımı ile ilgili örnekler .....	19
Tablo 1.5. Mikrobiyal ve enzimatik yolla üretilmiş yüzey aktif maddelerin karşılaştırılması .....	23
Tablo 1.6. Enzimatik gliseroliz reaksiyonu ile mono-,digliserit üretim çalışmaları .....	27
Tablo 1.7. Ultrason teknolojinin kullanım alanları, mekanizmaları ve faydaları.....	38
Tablo 1.8. Mikroenkapsülasyon tekniklerinin basamakları.....	41
Tablo 1.9. Kaplama maddeleri ve kaplanacak maddeler uygulaması .....	47
Tablo 1.10. Püskürtmeli kurutma yöntemi ve farklı kaplama maddeleri ile enkapsüle edilen örnekler.....	48
Tablo 2.1. Mono-digliserit üretiminde kullanılan materyaller .....	52
Tablo 2.2. Mono-digliserit saflaştırılmasında kullanılan materyaller .....	53
Tablo 2.3. Ürün özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan materyaller.....	54
Tablo 2.4. Yenilebilir sütlü buz formülasyonunda kullanılan malzemeler ve markaları.....	54
Tablo 2.5. Tez çalışmasında kullanılan cihazların marka ve modelleri .....	55
Tablo 2.6. Mikroenkapsülasyon için hazırlanan emülsiyonların kaplama malzemesi ve kaplama oranları .....	73
Tablo 3.1. Ultrason uygulanarak üretilen ve kontrol grubu emülgatörleri ile hazırlanmış emülsiyonların renk değerleri.....	107
Tablo 3.2. Ultrason uygulanarak üretilen ve kontrol grubu emülgatörlerinin peroksit, <i>p</i> -anisidin ve <i>K232</i> ve <i>K270</i> değerleri .....	108
Tablo 3.3. Ultrason uygulanarak üretilen ve kontrol grubu emülgatör örneklerinin yağ asidi kompozisyonu .....	109
Tablo 3.4. Ultrason uygulanarak üretilen ve kontrol grubu emülgatörleri ile hazırlanan emülsiyonların reolojik özellikleri.....	112

Tablo 3.5. Saflaştırma sonrası elde edilen emülgatörlerin yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri.....	117
Tablo 3.6. Emülgatör örneklerinin HLD değeri .....	119
Tablo 3.7. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin toplam lipit, yüzey lipit ve mikroenkapsülasyon etkinliği değerleri .....	120
Tablo 3.8. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin mikroenkapsülasyon verimi değerleri .....	122
Tablo 3.9. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin renk değerleri.....	123
Tablo 3.10. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin su aktivitesi pH değerleri .....	123
Tablo 3.11. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluğu ve carr indeksi değerleri .....	124
Tablo 3.12. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen ST ve PSP kaplamalı emülgatörlerin peroksit, <i>p</i> -anisidin ve K232 ve K270 değerleri.....	139
Tablo 3.13. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen ST ve PSP kaplamalı emülgatörlerin yağ asidi kompozisyonu .....	140
Tablo 3.14. Enkapsüle ve ticari emülgatörlerin kohezyon indeksi değerleri ve buna bağlı olarak gösterdikleri akış özellikleri .....	141
Tablo 3.15. Enkapsüle ve ticari emülgatörlerin akış stabilitesi değerleri .....	142
Tablo 3.16. Enkapsüle ve ticari emülgatörlerin kekleşme ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri.....	144
Tablo 3.17. Mikroenkapsülasyon yöntemiyle süt tozu ile kaplanmış emülgatörlerin 5, 25 ve 45 °C'deki reolojik özellikleri .....	146
Tablo 3.18. Mikroenkapsülasyon yöntemiyle peynir altı suyu proteini ile kaplanmış emülgatörlerin 5, 25 ve 45 °C'deki reolojik özellikleri .....	147
Tablo 3.19. Emülgatör çeşitleri ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz misklerinin yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri .....	160
Tablo 3.20. Emülgatör çeşitleri ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz misklerinin renk ve pH değerleri .....	162

Tablo 3.21. Farklı emülgatörler ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz ağırlığı örneklerinin hacim artışı değerleri .....	163
Tablo 3.22. Farklı emülgatörler kullanılarak elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin duyusal analiz sonuçlarının kriterlere dayalı olarak alternatiflerin karşılaştırmalı matrisi .....	166
Tablo 3.23. Farklı emülgatörler kullanılarak elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin SAW yöntemine göre tercih sırası .....	167



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Emülsiyon tipleri; A) Yağ içinde su (S/Y), B) Su içinde yağ (Y/S).....	6
Şekil 1.2. Çoklu emülsiyon tipleri; a) Y/S/Y emülsiyonu, b) S/Y/S emülsiyonu .....	7
Şekil 1.3. Yer çekimine bağlı krema oluşum aşamaları .....	10
Şekil 1.4. Emülsiyon ortamda flokülasyon oluşumu.....	11
Şekil 1.5. Emülsiyon ortamda koaselens oluşumu .....	11
Şekil 1.6. Emülsiyon ortamda faz ayrımı, Y/S emülsiyonun S/Y emülsiyonuna dönüşümü .....	12
Şekil 1.7. Emülsiyon ortamda Ostwald olgunlaşması, .....	12
Şekil 1.8. Emülgatörün yapısı .....	13
Şekil 1.9. Gliserol ve yağ asidi esterifikasyonu (mono-,digliserit).....	21
Şekil 1.10. Trigliserit ve gliserolün interesterifikasyonu (mono-,digliserit).....	21
Şekil 1.11. Reolojik davranışların basit sınıflandırılması .....	29
Şekil 1.12. Arayüzey reoloji problemleri a) double wall ring prob b) du Noüy ring c) bicone prob.....	30
Şekil 1.13. Rendering tesisi akış şeması.....	32
Şekil 1.14. Ses frekans dağılım grafiği.....	33
Şekil 1.15. Kavitasyon oluşum mekanizması.....	35
Şekil 1.16. Kavitasyon oluşumu.....	35
Şekil 1.17. a) Ultrasonik banyo çalışma prensibi b) Ultrasonik banyo görüntüsü .....	37
Şekil 1.18. a) Ultrasonik prob çalışma prensibi b) Ultrasonik prob görüntüsü .....	37
Şekil 1.19. Enkapsüle ürünlerin morfolojileri .....	40
Şekil 1.20. Püskürtmeli kurutma tekniği .....	44
Şekil 2.1. Tez çalışması planı .....	57
Şekil 2.2. Mono-,digliserit üretim aşamaları .....	58
Şekil 2.3. Rendering tesisi artık yağı işlenmeden önce ve sonrası.....	59
Şekil 2.4. Rendering tesisi artık yağın filtre edilmeden önceki ve sonraki hali .....	59
Şekil 2.5. Mono-digliserit üretim optimizasyon basamakları .....	60
Şekil 2.6. Lipaz enziminin yıkanıp tekrar kullanılması.....	61

Şekil 2.7. Tez çalışması kapsamında ultrason uygulamaları .....	64
Şekil 2.8. Silika jel ile doldurulmuş, örnek yüklenmiş kolon .....	70
Şekil 2.9. Emülgatör saflaştırma işlem basamakları .....	70
Şekil 2.10. Mikroenkapsülasyon işlem basamakları .....	72
Şekil 2.11. Mikroenkapsülasyon aşaması püskürtmeli kurutma işlemi .....	74
Şekil 2.12. Toz akış özelliği tayininde kullanılan silindir ve hareketli bıçak sistemi.....	79
Şekil 2.13. Bicone prob ile ara yüzey reolojisi ölçüm ön işlemleri.....	81
Şekil 2.14. Emülgatör ilavesi ile ayçiçeği yağı-su ara yüzeyinde ölçüm .....	82
Şekil 2.15. Bitkisel yağlı sütlü buz üretim aşamaları .....	83
Şekil 2.16. Bitkisel yağlı sütlü buz hacim artışı .....	84
Şekil 2.17. Duyusal analiz için hazırlanan sütlü buz örnekleri .....	86
Şekil 2.18. Çok kriterli karar verme yöntemi karar göstergesi.....	87
Şekil 3.1. Enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamında kullanılan enzimin değişen oranlarının emülgatör miktarı üzerine etkisi .....	90
Şekil 3.2. Lipaz enziminin tekrar kullanılmasının mono-,digliserit üretim oranına etkisi .....	91
Şekil 3.3. Enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamında kullanılan gliserolün değişen oranlarının emülgatör miktarı üzerine etkisi .....	92
Şekil 3.4. Enzimatik gliseroliz reaksiyonunda değişen sıcaklığın emülgatör miktarı üzerine etkisi.....	94
Şekil 3.5. Enzimatik gliseroliz süresi değişiminin emülgatör miktarı üzerine etkisi .....	95
Şekil 3.6. Çözücü ilavesinin emülgatör bileşimi üzerine etkisi.....	96
Şekil 3.7. Yağ/çözücü oranı değişiminin emülgatör miktarı üzerine etkisi .....	98
Şekil 3.8. Adsorban madde ilavesinin emülgatör miktarı üzerine etkisi .....	99
Şekil 3.9. Reaksiyon ortamına su ilavesinin emülgatör miktarı üzerine etkisi .....	100
Şekil 3.10. Rendering tesisi artık yağına ön ultrason uygulamanın emülgatör miktarı üzerine etkisi.....	101

Şekil 3.11. Reaksiyon ortamına ultra <sup>s</sup> on uygulamanın emülgatör miktarı üzerine etkisi .....	102
Şekil 3.12. Monogliserit standardı (10bin mg/L) .....	103
Şekil 3.13. Üretim optimizasyonu sonrası elde edilen örneğin bileşim kromatogramı .....	104
Şekil 3.14. Ultrason uygulanmış emülgatör ile hazırlanan emülsiyonların kremalaşma indeks değerleri .....	105
Şekil 3.15. Kontrol grubu emülgatörü ile hazırlanan emülsiyonların kremalaşma indeks değerleri .....	106
Şekil 3.16. Kontrol grubu emülgatör örneği ile hazırlanmış emülsiyonların reolojik özellikleri .....	110
Şekil 3.17. Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör örneği ile hazırlanmış emülsiyonların reolojik özellikleri .....	111
Şekil 3.18. Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör örneği ile hazırlanmış emülsiyonların dinamik reolojik özellikleri .....	113
Şekil 3.19. Kontrol grubu emülgatör örneği ile hazırlanmış emülsiyonların dinamik özellikleri.....	114
Şekil 3.20. Piyasadan elde edilen emülgatörlerin mono, di ve trigliserit içerikleri.....	115
Şekil 3.21. Saflaştırma sonrası elde edilen emülgatörlerin yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri.....	117
Şekil 3.22. Saflaştırma sonrası elde edilen emülgatörler ile hazırlanan emülsiyonların kremalaşma indeksi değerleri.....	118
Şekil 3.23. ST ile kaplanmış emülgatörlerin kremalaşma indeksi değerleri .....	126
Şekil 3.24. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin kremalaşma indeksi değerleri .....	126
Şekil 3.25. PSP ve ST ile kaplanmış emülgatörlerin emülsiyon aktivite indeksi değerleri.....	127
Şekil 3.26. PSP ve ST ile kaplanmış emülgatörlerin emülsiyon stabilite indeksi değerleri.....	128
Şekil 3.27. PSP ve ST ile kaplanmış emülgatörlerin ve mono-,digliserit örneğinin zeta (ζ) potansiyeli.....	129
Şekil 3.28. Süt tozu ile kaplanmış örneklerinin zeta potansiyeli değerleri .....	130

Şekil 3.29. Peynir altı suyu proteini ile kaplanmış örneklerinin zeta potansiyeli değerleri.....	130
Şekil 3.30. Rendering tesisi artık yağından elde edilen mono-,digliserit örneğinin zeta potansiyeli değeri,.....	131
Şekil 3.31. PSP ve ST ile kaplanmış emülgatörlerin ve mono-,digliserit örneğinin ortalama damlacık boyutu değerleri.....	131
Şekil 3.32. ST ile kaplanmış emülgatörlerin damlacık boyutu dağılımları.....	132
Şekil 3.33. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin damlacık boyutu dağılımları.....	132
Şekil 3.34. Rendering tesisi artık yağından elde edilen mono-,digliserit örneğinin damlacık boyutu dağılımı.....	133
Şekil 3.35. ST %20,1:2 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme).....	133
Şekil 3.36. ST %20,1:3 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme).....	134
Şekil 3.37. ST %10,1:3 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme).....	134
Şekil 3.38. ST %10,1:2 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme).....	135
Şekil 3.39. PSP %20,1:3 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme).....	135
Şekil 3.40. PSP %20,1:2 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme).....	136
Şekil 3.41. PSP %10,1:3 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme).....	136
Şekil 3.42. PSP %10,1:2 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme).....	136
Şekil 3.43. Süt tozu ile kaplanmış örneklerin floresan mikroskop görüntüleri.....	137
Şekil 3.44. Peynir altı suyu proteini ile kaplanmış örneklerin floresan mikroskop görüntüleri.....	138
Şekil 3.45. MDG örneğinin floresan mikroskop görüntüsü.....	138

Şekil 3.46. PFSD testinde artan test hızlarına bağlı olarak emülgatörlerin sıkışma katsayısı değerleri.....	141
Şekil 3.47. Kekleşme testi sonucu emülgatör örneklerinin her bir döngüde gösterdikleri kekleşme yükseklik oranı değerleri.....	143
Şekil 3.48. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin 5, 25 ve 45 °C'deki yatışkın hal (Steady State) reolojik özellikleri.....	145
Şekil 3.49. ST ile kaplanmış emülgatörlerin yatışkın hal (Steady State) reolojik özellikleri.....	145
Şekil 3.50. ST ile kaplanmış emülgatörlerin dinamik titreşimli kayma (Dynamic Shear) akış davranış özellikleri .....	148
Şekil 3.51. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin dinamik titreşimli kayma (Dynamic Shear) akış davranış özellikleri .....	149
Şekil 3.52. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin yatışkın hal (steady state) arayüzey reolojik özellikleri .....	150
Şekil 3.53. ST ile kaplanmış emülgatörlerin yatışkın hal (steady state) arayüzey reolojik özellikleri .....	151
Şekil 3.54. Mono-,digliserit ve ticari mono-,digliserit emülgatörlerinin yatışkın hal (steady state) arayüzey reolojik özellikleri.....	151
Şekil 3.55. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin zaman süpürme (time sweep) arayüzey reolojik özellikleri.....	152
Şekil 3.56. ST ile kaplanmış emülgatörlerin zaman süpürme (time sweep) arayüzey reolojik özellikleri.....	153
Şekil 3.57. Mono-,digliserit ve ticari mono-,digliserit emülgatörlerinin zaman süpürme (time sweep) arayüzey reolojik özellikleri .....	153
Şekil 3.58. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri.....	154
Şekil 3.59. ST ile kaplanmış emülgatörlerin frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri.....	155
Şekil 3.60. Mono-,digliserit ve ticari mono-,digliserit emülgatörlerinin frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri .....	155

Şekil 3.61. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin basınç süpürme (strain sweep) arayüzey reolojik özellikleri.....	156
Şekil 3.62. ST ile kaplanmış emülgatörlerin basınç süpürme (strain sweep) arayüzey reolojik özellikleri.....	157
Şekil 3.63. Mono-,digliserit ve ticari mono-,digliserit emülgatörlerinin frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri .....	157
Şekil 3.64. Emülgatör çeşitleri ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz mikslerinin yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri .....	158
Şekil 3.65. Üretilen emülgatörler ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz mikslerinin dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) reolojik özellikleri.....	161
Şekil 3.66. Üretilen emülgatörler ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin örneklerinin erime analiz sonuçları .....	164
Şekil 3.67. Üretilen emülgatörler ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin duyusal analiz sonuçları.....	165

## GİRİŞ

Değişen hayat şartları ile temel ihtiyaç olan beslenme için tercih edilen gıda çeşitlerinde her geçen gün artış olmaktadır. Ürün çeşitliliğinin artması ile yeni ürün formülasyonu oluşturma ve depolama sürecinde ürün yapısında bozulmaların önlenmesi için çeşitli gıda katkı maddeleri kullanılmaktadır. Emülsiyon tekniği ile üretilen gıdalarda yapının oluşması ve ürün stabilitesinin sağlanması için katkı maddeleri grubundan emülgatörler kullanılmaktadır. Emülgatörler, yüzey gerilimini azaltarak gıdaların ince dispers yapıya kavuşmalarını sağlayan maddelerdir. İki faz arasındaki yüzeyde bulunan serbest enerjiyi azaltarak ve süresiz fazı oluşturan damlacıkların etrafında adsorbe edilmiş bir film oluşturarak stabiliteyi sağlamaktadırlar. Gıdaların uzayan raf ömürlerine bağlı olarak meydana gelebilecek fiziksel kusurları önleyen, reolojik, tekstür ve duyuşsal nitelikleriyle ilgili olumlu etkileri sağlayan emülgatörler, günümüzde çok yaygın kullanılan gıda katkı maddeleri grubudur. Yağ asitlerinin mono-,digliseritleri ise bu grupta yer almaktadır [1–3].

Mono-,digliseritler gıda sektöründe emülgatör olarak sıkça kullanılan gıda katkı maddelerindedir. Gıda katkı maddesi olarak instant gıda ürünlerinden süt sektörüne, et ürünlerinden fırıncılık ürünlerine kadar geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Yaygın olarak gıda sektöründe yağ ve su fazının beraber bulunduğu ürünlerde stabiliteyi sağlamak için kullanılan mono-,digliseritler genellikle bitkisel yağlardan üretilmektedirler. Türkiye’de kullanım oranının ise aylık 500 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Mono-,digliseritler emülsiyon sağlamak için başta mayonez, margarin ve dondurma yapımında; yağ ayrılmasını önlemek için sosis ve salam gibi et ürünlerinde, hacim artırmak ve nişasta redrogradasyonunu önlemek için fırıncılık ürünlerinde, çözünürlük sağlamak için ise baharat ve instant hazır çorba gibi ürünlerde kullanılmaktadır. Ancak kullanılan bu emülgatörler ülkemizde üretilmemekte ve yurt dışından ithal edilmektedir [3–5].

Rendering tesisleri ülkemizde birçok ilde bulunmakta et, et ile kemik ve kan unu türevi üretiminde kullanılmaktadır. Rendering ürünleri "hayvansal proteinler" ve "yağ" olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Hayvansal proteinler amino asit ve protein kaynağıdır. Bu sebeple hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Yağ olarak ifade edilen ikinci grup rendering ürününün toplanabilen kısmı endüstride çoğunlukla gres yağı adı verilen sanayi yağının yumuşatılması maksadıyla kullanılmaktadır. Et kemik unu üretimi için kemik kalıntılarında bulunan yağ haşlama prosesi ile uzaklaştırılmaktadır [6, 7]. Firmalarla yapılan görüşmeler neticesinde ülkemizde ortaya çıkan rendering yağ miktarı tahmini 180.000 ton/yıl'dır. Bu değerler göz önüne alındığında emülgatör üretimi için çok önemli bir kaynağa sahip olduğumuz görülmektedir. Emülgatör üretiminde hammadde olarak rendering yağı kullanılması, kaynaklarımızın daha uygun ve yeterli düzeyde ve katma değeri daha yüksek ürüne dönüştürülmesi noktasında önem arz etmektedir.

Gıda, ilaç, kozmetik ve kimya sanayinde çok yaygın kullanımı bulunan mono ve digliseritlerin ülkemiz yerli kaynakları kullanılarak üretilmesi çok önemlidir. Konu farklı bir noktadan ele alındığında rendering yağlarından elde edilen mono-,digliseritler sektörde yeni bir ürün olma özelliğini taşımaktadır. Tez çalışması bu kapsamda bir Ar-Ge çalışmasıdır. Emülgatörlerin yerli kaynaklarımızdan üretilmiş olması başta gıda, ilaç, kozmetik ve kimya sanayimizin daha ucuz emülgatör sağlamasına neden olacaktır. Gıda, ilaç, kozmetik ve kimya sanayimiz için alternatif yerli emülgatör üretimine dönük sektörel istihdamın oluşması tez çalışması çıktıları arasında yer almaktadır. Bu sayede rendering tesisi artık yağdan elde edilecek emülgatörler sanayide yeni girişimleri de ortaya çıkarabilecektir.

Konu çevre güvenliği açısından incelendiğinde artık yağların arıtımı noktasında yaşanan problemlerin önüne kısmen geçilmiş olacaktır. Kanalizasyona karışan artık yağlar çevre kirliliğine neden olmaktadır. Rendering firmaları artık yağlarını sanayide kullanıma sunamadıkları durumlarda kanala deşarj etmekte bu noktada özellikle belediyeler ve firmalar bu sorunla baş etmek için ciddi yatırımlar yapıp arıtma tesisleri kurmaktadır. Bu şekilde düzenli çalışmayan firmalar ise desarj işlemini doğrudan kanala yapmaktadır. Her iki durumda da artık yağlar ekonomik kayıplara ve çevre sorunlarına yol açmaktadır. Konu bu yönüyle de değerlendirildiğinde önemli bir çevre sorununun kısmen azaltılabileceği söylenebilir.

Tez çalışması kapsamında rendering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör örnekleri katı yağ formunda olduğu için kullanım kolaylığı sağlama ve raf ömrü süresini uzatma gibi üstünlükleri nedeniyle püskürtmeli kurutma tekniği ile toz forma dönüştürülmüştür. Bu aşamada kullanılan mikronenkapsülasyon uygulaması çekirdek ya da öz madde ismi verilen aktif maddenin etrafının kabuk ya da kaplama maddesi olarak anılan malzemeye kaplanması işlemidir [8, 9]. Püskürtmeli kurutma yöntemi mikroenkapsülasyon teknikleri içinde en yaygın kullanılan ve en eski yöntemlerden biridir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen son ürün ucuz, yüksek verimli ve kaliteli olmaktadır [10].

Püskürtmeli kurutma tekniğinde kaplama maddesi olarak karbonhidratlar, proteinler ve bazı lipit türleri kullanılmaktadır [11, 12]. Suda çözünürlük, viskozite, emülsifiye etme özelliği ve film oluşturma gibi fonksiyonel özellikler sebebiyle proteinler kaplama maddeleri içinde öne çıkmaktadır [13]. Proteinler içinde süt tozu ve peynir altı suyu protein konsantresi emülsiyon oluşturma özellikleri, kurutma işlemi açısından sağladığı üstünlükler ve kolay bulunabilme gibi özellikleri nedeniyle önemli kaplama maddeleri olarak değerlendirilmektedir [14, 15].

Emülgatör katkı maddesi grubunun en çok kullanıldığı ürünlerden bir tanesi emülsiyon formunda hazırlanan ve bir dondurma çeşidi olarak bilinen bitkisel yağlı sütlü buz ürünüdür. Bitkisel yağlı sütlü buz farklı üretim şekilleri ve üretim esnasında katılan farklı aroma ve tat bileşenleri ile çeşitli isimlere sahip olan, tüketici kitlesinde her yaş grubuna hitap eden ve çok tüketilen bir üründür. Bitkisel yağlı sütlü buz yapısında yağ globülleri, hava kabarcıkları ve buz kristalleri bulunmaktadır. Bu karma yapının homojen formda kalabilmesi için emülgatöre ihtiyaç duyulmaktadır. Emülgatörler bu kompleks yapı içinde yağ-su ve hava-yag arayüzeyinde gerilimi düşürerek stabil yapı sağlamakta ve dondurma formunun oluşmasına destek olmaktadır [16, 17].

Tez çalışması kapsamında;

- ✓ Rendering tesisi artık yağından enzimatik gliseroliz reaksiyonu ile emülgatör olan mono-,digliserit üretimi gerçekleştirilmiştir. Enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamında etkin olan süre, sıcaklık, enzim konsantrasyonu, gliserol konsantrasyonu, çözgen etkisi (aseton, asetonyril, kloroform, metanol, etanol ve

tert-bütanol), ultrason uygulamasının, adsorban madde (silika jel ve molekuler sieve) ve su ilavesinin etkisi çalışılmıştır.

- ✓ Rendering tesisi artık yağından mono-,digliserit üretim optimum şartlarının belirlenmesinin ardından elde edilen monogliserit, digliserit ve trigliserit karışımlarından belirlenen kombinasyonlarda emülgatörler elde etmek için preparatif kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Daha sonra en üstün özelliklere sahip emülgatör örneği püskürtmeli kurutma yöntemi ile kaplama maddeleri olarak süt tozu ve peynir altı suyu proteini kullanılarak enkapsüle edilip toz forma dönüştürülmüştür. Farklı deneme desenleri ile elde edilen toz emülgatör örneklerinin ürün özellikleri belirlenmiştir.
- ✓ Son aşamada ise enkapsülasyon uygulaması ile elde edilen ve yağ formundaki emülgatör örnekleri model ürün olarak seçilen bitkisel yağlı sütlü buz ürünüde denenmiş ve emülgatör örneklerinin oluşturdukları etkiler model üründe belirlenmiştir.
- ✓ Tez çalışması sonucunda yurt dışından ithal edilen mono-,digliseritlerden farklı olarak, yerli üretimin sağlanması ve bahsi geçen emülgatörün ilk kez rendering tesisi artık yağından elde edilmesi, üretim sürecinin optimizasyonu, yenilenmesi ve buna bağlı olarak ülkemizde yerli ve yeni çeşitte mono-,digliseritlerin üretilmesi sağlanmıştır. Farklı kaynaktan elde edilen emülgatör örnekleri emülsiyon oluşturma özelliğine sahip süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanarak toz forma dönüştürülmüştür.

# 1. BÖLÜM

## GENEL BİLGİLER

### 1.1. Emülsiyon ve Emülsiyon Sistemler

Emülsiyonlar, termodinamik olarak dayanıklı olmayan, dağılmış damlacıkları (globülleri) içeren birbiriyle karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılmasından oluşmuş homojen görünümlü, heterojen karışımlardır. Gıda, tarım, kozmetik ve farmasötik endüstrilerinde emülsiyon uygulamalarına sıkça rastlanmaktadır. Emülsiyon sistemler kötü tat ve kokuyu maskeleyerek, etkin herhangi bir bileşenin emilimini artırmak, kimyasal stabilite sağlamak ve yeni ürünler geliştirmek gibi üstünlüklere sahiptir [18].

Emülsiyon sistemler hidrofilik ve lipofilik olmak üzere temel olarak iki sistemden oluşmaktadır. İki faz emülsiyon sistemlerde iç ve dış faz olarak tanımlanmaktadır. Dış faz sürekli fazdır ve iç fazı damlacıklar halinde taşır. Emülsiyon ortamının oluşabilmesi için en az üç yapıya ihtiyaç vardır. Bunlar yağ fazı, su fazı ve emülgatördür [19]. Karışmayan hidrofilik lipofilik yapılar fiziksel bir karıştırma işlemi neticesinde damlacıklar halinde bir araya gelir ve uygulanan işlem bitince tekrar ayrılır. Homojen yapının sağlanabilmesi için emülgatöre ihtiyaç vardır [18].

#### 1.1.1. Emülsiyon Tipleri

Emülsiyon oluşumunda emülsiyon tipi, ortamdaki mevcut maddelerin konsantrasyonuna, emülgatör yapısına ve elde edilme şekline göre (ultraturaks, ultrasonik vb.) değişiklik gösterir. Örneğin emülgatörün hidrofilik kısmı baskın ise su içinde yağ, lipofilik kısmı baskın ise yağ içinde su emülsiyon ortamları elde edilir. Emülsiyonlar genel olarak su içinde yağ (Y/S) ve yağ içinde su (S/Y) şeklinde iki temel gruba ayrılırken iç içe yerleşmiş birbiriyle karışabilen iki fazın karışmayan başka bir faz

tarafından çevrelenmesi ile oluşan üç fazlı çoklu emülsiyonlarda bulunmaktadır (Şekil 1.1). Emülsiyon, yağ damlacıklarını su içinde içeriyorsa Y/S (su içinde yağ) emülsiyonu, su damlacıklarını yağ içinde içeriyorsa S/Y (yağ içinde su) emülsiyonu olarak tanımlanır. Gıda örneklerinde süt, krema, mayonez ve salata sosları S/Y emülsiyonuna, margarin ve tereyağı ise Y/S emülsiyonuna örnek olarak verilebilir [2, 20]. Emülsiyonlarında görülen genel özellikler; Y/S (su içinde yağ) emülsiyonlarında elektiriği iletme, su ile seyreltilebilme, suya benzer özellik gösterme, yıkanarak kolayca çıkma ve hızlı kuruma şeklinde iken S/Y (yağ içinde su) emülsiyonlarında zayıf elektrik iletkenliği, çözgen ve yağlar ile seyreltilebilme ve yağ kaplamasından dolayı zor yıkanarak uzaklaştırma şeklinde sıralanabilir [3].



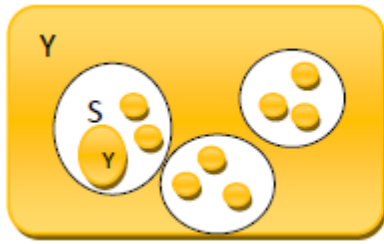
Şekil 1.1. Emülsiyon tipleri; A) Yağ içinde su (S/Y), B) Su içinde yağ (Y/S)

Yağ/Su ve Su/Yağ emülsiyonların boyama, filte kağıdına damlatma, UV ışığında gözlemlenme gibi uygulamalara gösterdikleri tepkiler farklıdır. Tablo 1.1’de görüldüğü üzere iki farklı emülsiyonun renk ve seyreltilebilme özellikleri, iletkenlik ve boyalara karşı gösterdikleri tepkilerde birbirinden farklıdır.

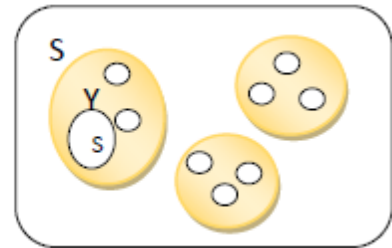
Çoklu emülsiyon sistemleri, emülsiyonu oluşturan sürekli faz ve iç faz damlacıklarından asılı iç faz damlacıklarının içinde dağılmış halde bulunan daha küçük, sürekli faz damlacıkların bulunduğu sistemlerdir. Diğer bir ifadeyle birbiriyle karışan iki aynı sıvının, bu sıvılarla karışmayan diğer bir sıvı faz tarafından sarılması ve ayrılması ile oluşan sistemlerdir. S/Y/S ve Y/S/Y şeklinde iki tip çoklu emülsiyon bulunmaktadır (Şekil 1.2). S/Y/S emülsiyonlarında iki su fazını birbirinden ayıran yağ iken Y/S/Y emülsiyonunda yağ fazlarını birbirinden ayıran su fazıdır. Bu tarz çoklu emülsiyon uygulamalarını oluşturmak stabiliteyi sağlayabilmek açısından oldukça zordur [2, 18, 20].

Tablo 1.1. Yağ/Su ve Su/Yağ emülsiyonlarının tanınma yöntemleri [20]

Özellikler	Yağ/Su Emülsiyonları	Su/Yağ Emülsiyonları
Renk	Genellikle süt beyazı	Yağın rengi belirler
Deride hissedilme	Başlangıçta yağsız	Yağlı
Seyreltme	Su ile seyreltilebilir	Yağ ile seyreltilebilir
Elektriksel iletkenlik	İletken	Çok az iletken ya da değil
Boyalarm etkisi		
<i>Yağda çözünen</i>	Globüler boyanır	Dış fazı boyanır
<i>Suda çözünen</i>	Dış faz boyanır	Globüler boyanır
Filtre kağıdına damlatılırsa	Su, hızla difüze olur	Su difüze olmaz, yağ çok yavaş difüze olur
UV ışığı altında	Işık yaymaz	Işık yayar



A



B

Şekil 1.2. Çoklu emülsiyon tipleri; a) Y/S/Y emülsiyonu, b) S/Y/S emülsiyonu

### 1.1.2. Emülsiyon Oluşum Teorileri

Emülsiyonların geniş yüzeyler arası alan göstermeleri ve oluşan bu alana bağlı sahip oldukları iç yüzey enerjileri dayanıklı olmamalarının sebepleri olarak gösterilmektedir. Bu nedenlerle birbiri içinde karışmayan iki sıvı karıştırıldığı zaman küçük damlalar halinde dağılırlar ve toplam yüzey alanı artış gösterir [21].

Emülsiyonlar birbiri içinde çözünmeyen iki ayrı fazdan oluşan sistemlerdir. Emülsiyon yapının oluşabilmesi için bu iki fazın birbiri içinde karışması ilk aşamadır. Bu ilk aşamanın gerçekleşebilmesi için ilk olarak iç fazın parçalanması gerekir, parçalanma mekanik ve kimyasal bir uygulama ile gerçekleştirilir. İkinci aşamada ise karışan bu fazlar arasında emülgatör tutunması ile film oluşturmak suretiyle stabilize sağlanır. Bu

noktada mekanik ya da kimyasal uygulama sonrasında oluşan formun bozulmaması için damlacıkların etrafının emülgatör ile kaplanma süresi emülsiyon oluşum için önemlidir [3].

Genel emülsiyon teorisi; yüzey aktif maddelerin iki karışmayan sıvının ara yüzeyinde meydana gelen gerilimi düşürmesi ve oluşan damlaların bir araya gelmesini önlemesi şeklinde açıklanmaktadır. Emülsiyon oluşum teorisi eş zamanlı olarak son ürünün stabilitesini de etkilemektedir. Yüzey aktif maddeler ile emülsiyon oluşum mekanizması üç teori ile ifade edilmektedir [18, 21].

### 1. Yüzey film teorisi (Arayüzey gerilimini düşürmek)

Emülgatörlerin arayüzey gerilimini ve serbest yüzey enerjisini düşürme özelliği nedeniyle dayanıklı emülsiyonlar oluşturması ilk teori olarak ifade edilmektedir.

### 2. Arayüzey filmi oluşturmak

Emülgatör ilavesi ile su-yağ arayüzeyinde bir film tabakası oluşur. Bu tabaka damlaların adhezyon ve kohezyonunu önler bu sayede koalesansa karşı mekanik bir bariyer sağlanmış olur.

### 3. Bir elektriksel çifte tabaka oluşturmak ve elektriksel bariyer sağlamak

Yüzey aktif maddeler polar yapıya sahiptirler ve bu sebeple emülsiyon yapısındaki damlaların birbirine elektriksel itme kuvveti uygulamasını engelleyerek stabil emülsiyonlar oluştururlar.

## 1.1.3. Emülsiyonların Özellikleri

Emülsiyonlar oluşum şekilleri ve yapıları gereği farklı özellikler göstermektedirler. Temel özellikler görünüş, pH, partikül büyüklüğü ve viskozite başlıkları altında incelenmektedir [20].

### a) Görünüş

Emülsiyonların görünüşü yağ ve su fazlarının özelliklerine ve oranlarına, yüzey aktif maddenin miktarına, emülsiyon hazırlama yöntemine ve sıcaklık uygulamasına bağlı olarak değişir.

## b) Partikül Büyüklüğü

Emülsiyonlarda partikül büyüklüğü iç fazdaki globüllerin çapı olarak tanımlanır.

Tablo 1.2. Partikül büyüklüklerine göre emülsiyon görünüşleri [20]

Partikül Büyüklüğü ( $\mu\text{m}$ )	Görünüş
>1	Beyaz
0.1-1	Mavi-Beyaz
0.05-0.1	Janjanlı-Yarı şeffaf
<0.05	Şeffaf

Emülgatör özelliği, emülsiyon hazırlama şekli ve emülsiyona ilave edilen diğer maddeler emülsiyonlarda partikül büyüklüğünü etkiler. Partikül büyüklüğü emülsiyonlarda viskozite, görünüş ve renk özelliklerini etkiler (Tablo 1.2).

## c) pH

Emülsiyon ortama ilave edilen etken maddeler ortam pH'sını etkiler, örneğin emülgatör iyonik olmayan formda ise emülsiyon pH'ı 3-10, katyonik emülgatör kullanıldığında ise pH 3-7 aralığında olmaktadır.

## d) Viskozite

Viskozite emülsiyonlarda çok önemli bir parametredir. Ticari olarak satışa sunulan ürünlerde raf ömrü belirlemek adına kontrol edilen en temel özelliktir. Viskozitede azalma yönünde gerçekleşen değişim raf ömrünün kısılması ve partikül büyüklüğünün artması olarak yorumlanır.

### 1.1.4. Emülsiyon Stabilitesi

Emülsiyon sistemlerin zamanla (depolama vb.) meydana gelebilecek değişimlere karşı gösterdiği direnç emülsiyon stabilitesi olarak tanımlanır. Emülsiyon formu fiziksel ve kimyasal sebeplerle değişime uğrayabilir ve bu yapı ne kadar dirençli ise emülsiyon özellikleri de o denli sabit kalır. Emülsiyonlarda değişim kimyasal ve fiziksel yöntemlerle gerçekleşebilir. Kimyasal kararsızlık hidroliz ve oksidasyon olarak iki gruba ayrılırken, fiziksel kararsızlık krema oluşumu, flokülasyon, faz ayrımı ve Ostwald olgunlaşması şeklinde tanımlanmaktadır [22–24].

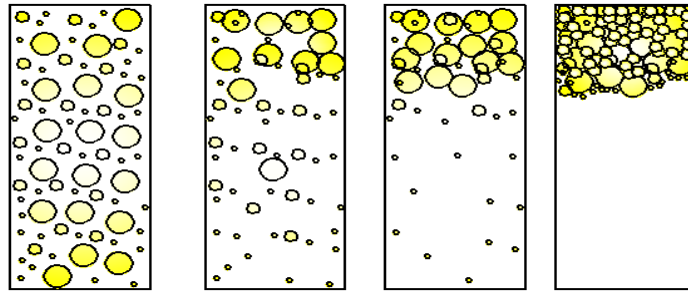
### 1.1.4.1. Kimyasal Kararsızlık

Emülsiyon yapının bozulmasında yağ fazın oksidasyona uğraması temel sorunlar arasında yer almaktadır. Oksidasyon sonucu bozulan yağ yapısı ile ürün yapısında bozulma ve dağılma, duyuşal açıdan ise acı ve tüketilemeyen ürün oluşmaktadır. Bu sorun genel olarak emülsiyon fazdaki yağ çeşidi ile değişkenlik göstermektedir. Emülsiyon ortamlarda lipit oksidasyonuna bağlı gerçekleşen kimyasal kararsızlık probleminin yaşanmaması için özellikle ticari ürünlere antioksidanlar ilave edilmektedir [18, 23, 25].

### 1.1.4.2. Fiziksel Kararsızlık

#### a) Krema Oluşumu

Emülsiyonlar genellikle birbiri içinde karışmayan ve yoğunluk farkına sahip iki sıvının karışması ile elde edilmektedirler.



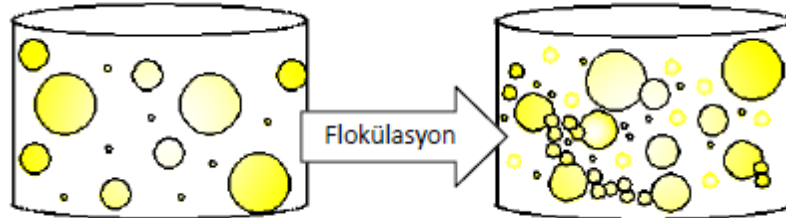
Şekil 1.3. Yer çekimine bağlı krema oluşum aşamaları

Bu iki faz yerçekimi etkisi altında hareket etmektedir. Emülsiyon tipi su içinde yağ ise dağılan fazın yoğunluğu kendini çevreleyen fazdan düşük olduğunda yapının üst kısmında toplanma eğilimi gösterir ve bu durum krema oluşumu olarak tanımlanır (Şekil 1.3) [24, 26].

#### b) Flokülasyon

Emülsiyon yapılarında sistemi oluşturan fazlardaki damlacıkların özellikleri değişmeksizin bir araya gelmesi bulanma yani flokülasyon olarak ifade edilmektedir (Şekil 1.4). Bu durum bazı gıdalarda raf ömrü azaltmaya neden olurken bazı ürünlere

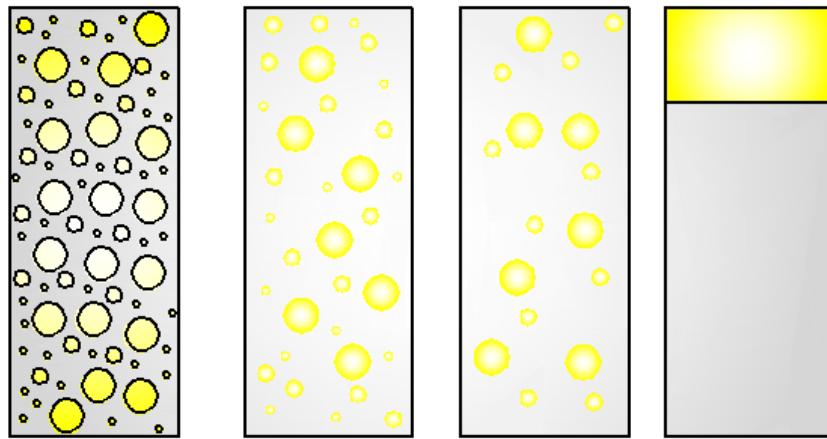
yapı düzelticisi etkisi olduğu için istenebilmektedir. Flokülasyon işleminin ürün için yapısal açıdan tekstür, duyuşsal açıdan (tat ve görünüm) ve genel olarak raf ömrü üzerinde etkisi bulunmaktadır [24, 27].



Şekil 1.4. Emülsiyon ortamda flokülasyon oluşumu

#### c) Birleşme (Koalesens)

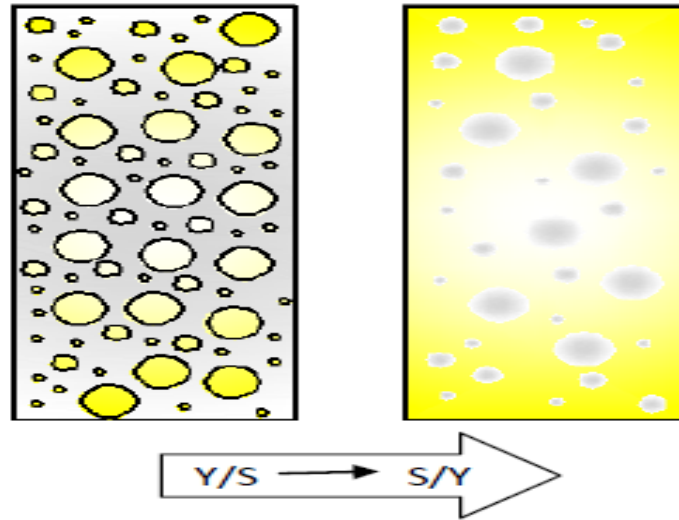
Damlacıkların birleşerek daha büyük damlacıklar oluşturması olayı koalesens olarak tanımlanır. Yağ ve su fazı arasında yüzey alanının azalması ile gerçekleşir ve damlacıklar birleştiği için kremalaşmayı hızlandırıcı etki gösterir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Emülsiyon ortamda koalesens oluşumu

#### d) Faz Ayrımı

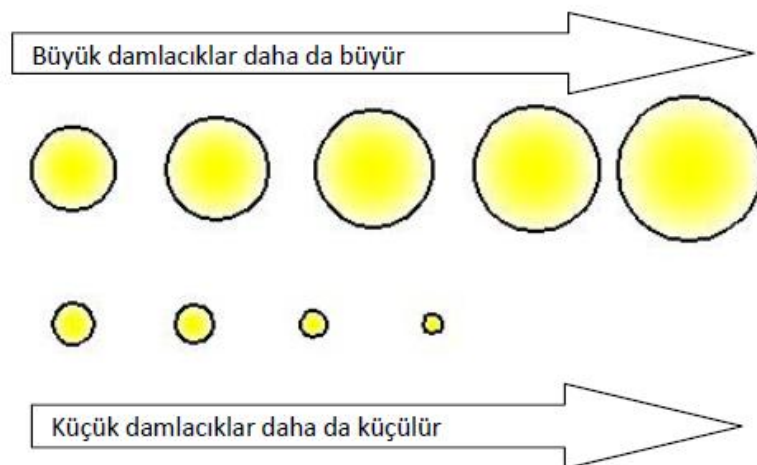
Faz ayrımı emülsiyon sistemlerde S/Y ve Y/S emülsiyonlarının birbirine dönüşümü olarak tanımlanır. Faz ayrımı tereyağı ve margarin üretiminde önemli ve istenilen bir dönüşüm olmasına rağmen başka ürünlerde tekstür, stabilite ve tat-aroma üzerinde olumsuz etkiler oluşturabilmektedir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Emülsiyon ortamda faz ayrımı, Y/S emülsiyonun S/Y emülsiyonuna dönüşümü

#### e) Ostwald Olgunlaşması

Dağılan fazın sürekli faz üzerinde difüze olması şeklinde oluşan sistemlere Ostwald olgunlaşması adı verilir. Bu noktada büyük damlacıklar dahada büyürken küçük damlacıklar küçülür (Şekil 1.7).

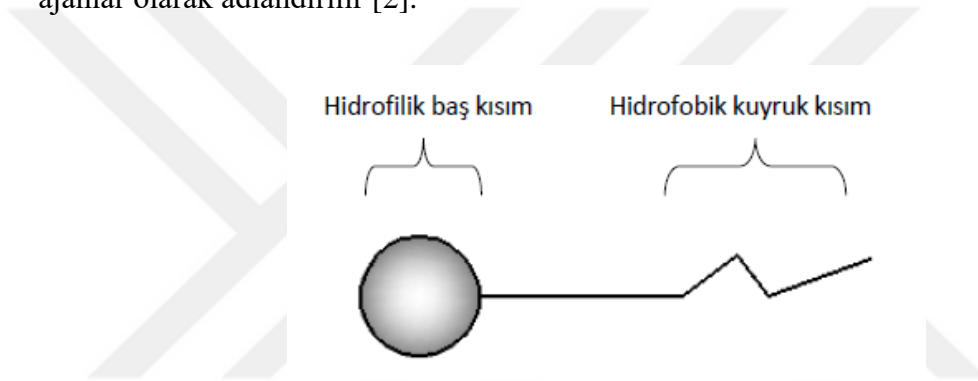


Şekil 1.7. Emülsiyon ortamda Ostwald olgunlaşması,

## 1.2. YüzeY Aktif Maddeler

YüzeY aktif maddeler gıdalarda yüzeY gerilimini azaltarak ince dispers yapının oluşmasını sağlayan maddelerdir. Gıda teknolojisinde sık olarak kullanılma nedenlerinin başında depolamaya bağlı gerçekteşebilen fiziksel kusurları önlemek ve azaltmak gelmektedir [1].

YüzeY aktif maddelerin işlevi molekülün bir ucunun suya (hidrofilik) ve diğer ucunun yağa karşı ilgisinin fazla olmasından (lipofilik) kaynaklanmaktadır (Şekil 1.8). Emülsiyon stabilitesini sağlayan yüzeY aktif maddeler emülgatör veya emülsiyon ajanlar olarak adlandırılır [2].



Şekil 1.8. Emülgatörün yapısı [2]

Hidrofilik gruplar (-OH ve  $-\text{CO}_2\text{H}$ ) sulu faz ile hidrofobik kısımlar (hidrokarbon zincirleri) yağ ile bağlanır.

YüzeY aktif maddeler genel olarak doğal ve yapay emülgatörler olarak iki gruba ayrılır. Doğal ve yapay emülgatörler kendi içlerinde iyonik ve iyonik olmayan emülgatörler olarak sınıflandırılırlar [1].

Doğal emülgatörler içinde iyonik grupta yer alan lesitin, yapay emülgatörler içinde ise iyonik yapıda olmayan mono-,digliseritler en çok kullanılan emülgatörler grubundadırlar [3].

YüzeY aktif maddelerde uzun zincirli yağ asitleri lipofilik kısımlarda, gliserol, laktat ya da aminoasit türevleri gibi bileşenlerde hidrofilik kısımlarda bulunur. İyonik özellik taşıyan ve taşımayan emülgatörlerin emülsiyon ortamlarında etkileri farklılık gösterir. Örneğin pH ve tuz değişimlerinde iyonik olmayan yüzeY aktif bileşenler daha stabil yapı gösterirler [3].

Emülgatörlerin sahip olması gereken özellikleri bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla;

1. Emülgatörler birbiri içinde karışmayan iki fazdan en az birinde çözünmelidirler.
2. Emülgatörler amfipatik özellik (zıt çözünme eğilimi) gösteren moleküllerden oluşmalıdırlar.
3. Emülgatör molekülleri ara yüzeyde tabakalar oluşturmalıdırlar.
4. Emülgatörler ara yüzeyde adsorpsiyon gösterip yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.
5. Emülgatörler misel oluşturmalıdırlar.
6. Emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma ve ısıtma gibi fonksiyonel özellikler göstermelidirler.

Genel olarak gıda sektöründe kullanılan emülgatörlerin, stabilitesinin uzun olması, diğer bileşenlere karşı inert olması, toksik ve tahriş edici yan etkilerinin olmaması, renk ve koku gibi duyuşal özellikler açısından fark edilmez olması ve en önemlisi ticari olarak değerlendirildiğinde ekonomik olması istenmektedir [2].

### **1.2.1. Mono-,digliseritler**

Yağ asitleri ve gliserolün oluşturduğu mono ve diesterler mono-,digliseritler olarak tanımlanır. Emülgatörler grubunda mono-,digliseritler önemli bir yer tutmaktadır ve gıda sektöründe sık olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak üretimleri trigliserit ve gliserolün yağ asidi değişimi ve gliserol-yağ asidi esterleşmesi ile üretilmektedir. Mono-,digliseritler doğada hayvansal ve bitkisel yağlarda eser oranlarda ve sindirim sisteminde trigliserit parçalanması şeklinde bulunabilirler. Endüstriyel olarak monogliserit, digliserit ve trigliserit şeklinde üretilirler [28].

Modern gıda üretim endüstrisi yüzey aktif maddeleri son üründe standart kalite ve uzun raf ömrü sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Gıdalar kompleks kolloidal sistemlerdir ve depolama sırasında tekstürde bozulma ve görünüş-roma gibi duyuşal özelliklerde kayıplar gözlenmektedir. Gıda emülgatörleri polar lipitlerdir, kolloidal stabiliteyi artırır ve arayüzey etkileşimlerini sağlarlar. Bu etkileşimler emülsiyon stabilitesi, köpük formasyonu ve raf ömrü artışı gibi özellikler için önemlidir [29].

Yunan bilim adamı Galen balmumunu 2. yüzyılda vücut losyonunda kullanmıştır ve bu uygulama literatüre ilk yüzey aktif bileşen uygulaması olarak geçmiştir. İlk emülgatör ise 19. yüzyıl başlarında asitlendirilmiş suda yağın dağıtılması için kullanılan yumurta sarısıdır ve mayonezde kullanılmıştır. Fakat yumurta sarısının kısa raf ömrüne sahip olması sebebiyle soyadan lesitin üretiminin gerçekleşmesine neden olmuştur [30].

İlk mono-,digliserit 1853 yılında Frenchman Berthelot tarafından sentezlenmiştir. Bu büyük buluş 1930 yıllarında mono-,digliseritlerin margarin endüstrisinde kullanılmasına sebep olmuştur [29]. Daha sonraları yağ parçacıklarının ince dispersiyonları olan mono-,digliserit içeren şorteningler üretilmiş ve 1936 yılında dondurma üretiminde kullanılmak üzere mono-,digliserit patenti alınmıştır [4].

Emülgatörler grubunda 20'den fazla emülgatör çeşidi bulunmaktadır. Mono-,digliseritler ve türevleri bu grubun %70'ini oluşturmaktadır ve bu oranla mono-,digliseritler emülgatörler arasında en önemli grup olmaktadır. Dünya emülgatör üretiminin 2004 yılında ortalama 300.000 metrik ton olduğu düşünülmekteydi [4]. 2017 yılında emülgatörlerin satış hacminin 2.6 milyon metrik ton olması beklenmektedir [5]. Türkiye'de ise mono-,digliserit kullanım miktarının aylık 500 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Genel olarak emülsiyon sağlamak için başta mayonez, margarin ve dondurma yapımında; yağ ayrılmasını önlemek için sosis ve salam gibi et ürünlerinde, hacim artırmak ve nişasta redrogradasyonunu önlemek için fırıncılık ürünlerinde, çözünürlük sağlamak için ise baharat ve instant hazır çorba gibi ürünlerde kullanılmaktadır. Ancak kullanılan bu emülgatörler yurt dışından ithal edilmektedir ve ülkemize herhangi bir üretimleri bulunmamaktadır.

Monogliserit ve digliserit hayvansal ve bitkisel kaynaklı yağlardan elde edilirler [31]. Ticari olarak %90 açilgliserol içeren monogliserit, digliserit ve trigliseritlerden oluşur. Yapıları gereği mono-,digliseritler iyonik olmayan yüzey aktif bileşenlerdir, geniş kullanım alanı bulunan bu yüzey aktif maddelerin herhangi bir yan etkisi bulunmamaktadır. Dünyadaki emülgatör üretiminin %75'i bu grupta yer almaktadır ve gıda katkısı olarak insan tüketimine uygun olduğu bilinmektedir [32].

Mono-,digliseritlerin beyaz-kahverengi renk aralığında ve sıvı-mumsu katı yapı aralığında çeşitleri vardır. Katı formu taneli ya da toz şeklinde kullanılacak son ürüne bağlı olarak değişebilir. Mono-,digliseritler suda çözünmezler fakat kararlı hidrate

dispersiyonlar oluştururlar. Saf monogliserit suyun içinde mono-,digliseritten daha iyi dağılılabirlik gösterir [29].

Monogliserit ve digliseritler hidrofilik ve hidrofobik bölümleri bulunması nedeniyle iyonik olmayan moleküllerdir [33]. Bu özellikleri ile monogliserit ve digliseritler yüksek oranda emülsiyon stabilitesi göstermektedirler. Dolayısıyla gıda, kimya, eczacılık ve kozmetik temel alanlarında geniş kullanım alanı bulmaktadırlar [34].

EPA ve DHA gibi bazı yağ asitleri diyetinde esansiyeldir ve kalp damar hastalıkları, kanser ve beyin rahatsızlıklarından korunma ve önlemede faydalı etkileri bulunmaktadır [35, 36]. Monogliserit ve digliserit örneklerinin omega 3 yağ asidi içermesi ürünün fonksiyonel gıda olmasının yanında besin ilavesi olarak anılmasını sağlar [33].

Mono-,digliseritlerin hacim verme ve emülsiyon oluşturma özelliklerinin yanı sıra başka olumlu etkileri de bulunmaktadır. Örneğin monolaurin, monomiristin ve monolinoleinin antimikrobiyal aktivitesi tespit edilmiştir [37]. Ayrıca yağ asitleri ve monogliseritler (laurik asit-monolaurik) insan ve hayvanlarda HIV, uçuk, grip virüslerini, *Listeria monocytogene* ve *Helicobacter pylori* gibi patojenik bakterileri lipit kaplaması ile yok ettiği belirlenmiştir [38, 39].

Emülgatörlerin etkinliği iki fazda çözünmesine bağlıdır. Emülgatörlerin çözünürlüğü hidrofilik lipofilik denge (HLD) analiziyle karakterize edilmektedir. HLD değerleri 1-20 aralığındadır. Düşük HLD değeri daha lipofilik emülgatör demektir. Genel olarak HLD değeri 1-6 aralığında olanlar su/yağ emülsiyonunda 12-18 aralığında olanlar ise yağ/su emülsiyonlarında stabildirler [40].

Dünya sağlık örgütü E471 koduyla alınan mono-,digliserit emülgatörünü üç özel şartla şu şekilde tanımlamaktadır;

- 1.Monogliserit ve digliserit içeriği en az %70 olmalıdır.
- 2.Monogliserit içeriği en az %30 olmalıdır.
- 3.Serbest yağ asidi %3, gliserol oranı %7 ve trigliserit oranı %10'dan fazla olmamalıdır [5].

Basit lipitlerin en polar bileşeni monogliserittir. Besinsel açıdan trigliseritlerle benzer özellik gösterirler. Tamamen sindirilebilirler ve günlük tüketimlerinde herhangi bir

sınırlama bulunmamaktadır [41]. Gıdalarda kullanımında tercihen yüksek saflıkta olmaları istenir [42] ve farklı açilgliserollerle karışım formlarının sinerji oluşturduğu ve daha iyi emülsiyon özelliği gösterdiği bilinmektedir [43]. Genel olarak margarin, süt ürünleri, fırıncılık ürünleri şekerleme sektöründe emülsifiye etme, stabil yapı sağlama ve ürün özelliklerini sabitleme gibi üstünlükleri nedeniyle kullanılmaktadır [44]. Yaygın olarak ürün kütle miktarının % 0.5'i oranında monogliserit kullanımı stabil emülsiyon oluşumu için uygundur. Monogliserit dondurmalarda emülgatör ve stabilizatör olarak, ekmekte gluten yapısını kuvvetlendirmek ve tazeliği korumak, içeceklerde durultma ajanı olarak, makarnada ise daha sağlam yapı ve daha az yapışkan ürün eldesi için kullanılır. Ayrıca tıp alanında aktif bileşen kontrollü emilimini sağlamak amacıyla ilaç yapımında kullanılmaktadır [42].

Monogliseritlerin sağlık üzerine olan etkilerinin araştırıldığı bazı çalışmalarda ise oleik asit içeren monogliseritlerin antioksidan oldukları, antidiyabetik ve antiaterojenik etki gösterdikleri belirlenmiştir [45]. Bu konu hakkında bazı patent çalışmaları da yapılmıştır. Monogliserit örneklerinde gıda ile alımın adından kandaki aşırı insülin yükselmesinin engellendiği tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında monogliseritlerin obezite ve diyabeti engellediği yönünde 2009 yılında US/2009/ 0124691 koduyla patent alınmıştır [46].

Digliserit doğal yağ komponentidir, emülgatör olarak kullanılır ve sağlık üzerine olumlu etkilerinin olduğu yönünde çalışmalar bulunmaktadır. Özellikle 1,3-DG, 1,2-DG izomerinden daha stabil ve iyi bir emülgatör özelliği göstermektedir [47]. Digliserit kalori değeri absorpsiyon katsayısı trigliseritlerle benzer özellik gösterir fakat trigliserite göre digliserit özellikle 1,3-DG yüksek seviyeye kolesterole karşı daha etkindir. Digliseritler kalp rahatsızlığı, diyabet, yüksek kan basıncı ve bazı kanser tipleri üzerinde olumlu etkiler göstermektedir [48]. Bu gibi nedenlerle digliserit zenginleştirilmesi yapılmış yağlar üretilmekte ve satışı yapılmaktadır [49].

### **1.2.2. Mono-,digliseritlerin Uygulama Alanları**

Mono-,digliserit emülgatörünün uygulama alanları ekmekçilik, dondurma, margarin ve şekerleme endüstrisidir. Fırıncılık sektörü %60'lık kullanım alanıyla en geniş sektördür (Tablo 1.3.).

Mono-,digliseritler emülsiyon oluşturma özelliğinin yanında gıdalarda emülsiyon stabilitesini korumak, nişasta ile kompleks oluşturarak üründe doku ve raf ömrü geliştirmek, gluten ile interaksiyona girip hamur özellikleri iyileştirmek ve yağ bazlı ürünlerde kıvam ve dokuyu yağ polimorfizmi kontrol ederek iyileştirmek gibi üstünlükleri ile de tercih edilmektedir [3].

Tablo 1.3. Mono-,digliseritlerin fonksiyonlarına göre uygulama alanları [4]

<b>Mono-,digliserit Fonksiyonelliliği</b>	<b>Uygulama Alanı</b>
Nişasta kompleksi oluşturma	Ekmek-fırıncılık sektörü
Havalandırma	Kekler, pastalar
Emülsiyon oluşturma	Margarin
Homojen karışım	Sakız-Şekerleme

Mono-,digliseritlerin gıdalarda kullanıldığı alanlardan (Tablo 1.4) bazı örnekler;

**EKMEK;** Gıda teknolojisinde mono-,digliserit kullanımının en yaygın olduğu alandır. Hamur karışımı sırasında mono-,digliseritler homojen dağılımı sağlar. Son ürün olan ekmekte ise fermantasyon stabilitesini artırır ilave olarak ise ekmeğin raf ömrünün artmasını sağlar. Ekmekçilik uygulamasıda mono-,digliseritler yaygın olarak kullanılmaktadır.

**KEK;** Mono-,digliseritler kek türevi ürünlere iki sebeple katılmaktadır. Bunlardan ilki hamurun kabarmasının sağlanması diğeri ise keklerde kırıntı oluşumun önlenmesidir. Mono-,digliseritlerin kek ve türevi ürünlerin yapısında sağladığı faydalar nedeniyle kullanımı yaygındır.

**MARGARİN;** Mono-,digliseritler margarinlerde su dağılımının homojen olması, sürülebilir yapının oluşması, kristal yapının stabil kalması, ağızda eriyen hoş duyuşsal özellikte ürün eldesinde kullanılır. Margarin geniş kullanım alanı bulan yağ ve su karışımı bir emülsiyon üründür.

**DONDURMA;** Dondurma yağ globülleri, hava kabarcıkları ve buz kristallerinin dağıldığı, şeker,protein ve tuz solüsyonlarından elde edilen kompleks bir sistemdir. Dondurma lezzeti ve tekstürü hava/su ve yağ/su arayüzeylerinin varlığıyla belirlenen bir üründür. Çeşitli formları bulunmaktadır ve tüketim oranı özellikle yaz aylarında artış gösteren ve her yaş grubu tarafından tercih edilen bir üründür. [4].

Tablo 1.4. Emülgatörlerin gıda endüstrisinde kullanımı ile ilgili örnekler [3]

Gıdalar	Etkileri
Margarin	s/y emülsiyonunun stabilizasyonu
Mayonez	s/y emülsiyonunun stabilizasyonu
Dondurma	y/s emülsiyonunun stabilizasyonu ve sert yapı oluşması
Sosis	Yağın ayrılmasının önlenmesi
Ekmek ve diğer fırıncılık ürünleri	Fırıncılık ürünlerinde hacim ve ekmek içi özelliklerin iyileştirilmesi, nişasta redrogradasyonunun önlenmesi
Çikolata	Çikolata özelliklerinin düzeltilmesi, yağ sızmasının önlenmesi
İstantan toz ürünler	Çözünürlüğün sağlanması
Baharat ekstraktları	Çözünürlüğün sağlanması

### 1.2.3. Mono-,digliserit Üretimi

Monogliseritler ve digliseritler alkolisiz, esterifikasyon ve trigliserit hidrolizi ile üretilmektedir [33]. Endüstriyel olarak ise açığliseroller alkali kataliz gliserolizi ile sıvı ve katı yağlardan elde edilmektedir [34].

Emülgatörler,

- Trigliseritlerin hidrolizi
- Trigliseritlerin gliserolizi
- Gliserol ve yağ asitlerinin direk esterifikasyonu
- Gliserol ve yağ asitlerinin metil esterlerinin transesterifikasyonu şeklinde üretilmektedirler [5]

Düşük maliyet ve kısa reaksiyon süresi gibi avantajlar kimyasal katalizin monogliserit ve digliserit üretiminde kullanım oranını artırmaktadır. Fakat yüksek sıcaklık oksidasyona, istenmeyen aromatik bileşenlere ve koyu renkli ürünlere sebep olmaktadır. Ayrıca ürün çoklu doymamış yağ asidi içeriyorsa ısıya hassas olması nedeniyle kayıplara yol açmaktadır [32].

Enzimatik kataliz reaksiyonu kimyasal prosesle kıyaslandığında daha saf ürünler ve daha az bozulmuş yağ yapısı gibi özellikleri ile daha hassas bir prosestir. Ayrıca enzimatik yöntemde son ürün saflaştırması kolaydır ve atıklar daha hızlı

uzaklaştırılabilir. Yöntem son derece az sorun içermektedir ve seçici enzimler ile daha saf ürünler elde edilebilir [34, 43].

Lipazların özelleştirilmesi kimyasal ve fiziksel modifikasyonlarla gerçekleştirilir ve bu yöntemle enzimlerin katalitik özellikleri, geri kazanım ve tekrar kullanım imkanları geliştirilebilir [50, 51].

Gliseroliz sistemi hidrofobik yağ fazı, hidrofilik gliserol fazı ve katı fazda immobilize enzim içermektedir. Bazı sistemlerde temel problem gliserol ve yağın düşük çözünürlüğüdür [52]. İlerleyen reaksiyon evrelerinde elde edilen monogliserit ve digliserit yapıları emülgatör özellik göstermekte ve hidrofobik-hidrofilik fazlarla ve tüm substratlarla etkileşime geçmekte bu sebeple dönüşüm oranı artmaktadır. Bu durumlar göz önüne alındığında herhangi bir çözgen ya da katkı maddesi ilavesi olmadan gliserol ve yağ substratları varlığında reaksiyon olmaktadır [53].

Başka bir alternatif ise düşük gliserol-yağ çözünürlüğünün uygun bir çözgenin gliseroliz reaksiyonuna ilavesidir. Çözgen ilavesi ile elde edilen homojen sistem sonucu kütle transferi kolaylaşır, yüksek reaksiyon verimi sağlanır ve reaksiyon süresi düşer [54, 55]. Bu aşamada ise organik çözgenin pahalı olması ve ortamdan uzaklaştırılması sorun olabilir [56, 57].

Çözünmeyen substrat problemi için uygulanan diğer bir yöntem ise yüzey aktif madde kullanımınıdır. Yüzey aktif maddeler amfipatik karakterdedir ve misel sistem formu oluşturabilirler. Gliseroliz sisteminde yüzey aktif madde kullanımı ve yüksek karıştırma oranı ile arayüzey alanı zenginleşir, substratların etkileşimi artar ve emülgatör oluşum oranı artar [43]. Ayrıca yüzey aktif madde içeren ve çözgen bulundurmeyen sistemler 'yeşil sistem' olarak tanımlanır ve düşük enerji gerektiren sistemlerdir [46].

Ekmek, kek, margarin, dondurma ve sakız üretimi olmak üzere çok alanda kullanılan mono-,digliseritler ticari olarak kimyasal, mikrobiyolojik ve enzimatik olmak üzere 3 farklı yöntem ile üretilmektedir.

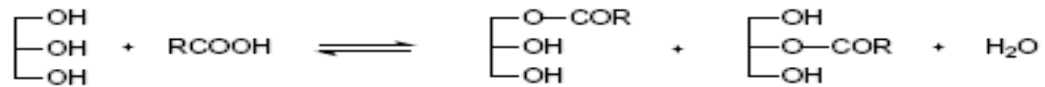
#### **a) Kimyasal Yolla Mono-,digliserit Üretimi**

Alkali kataliz varlığında yüksek sıcaklıkta esterifikasyon (Şekil 1.9) ve transesterifikasyon (Şekil 1.10) yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Kimyasal üretimde

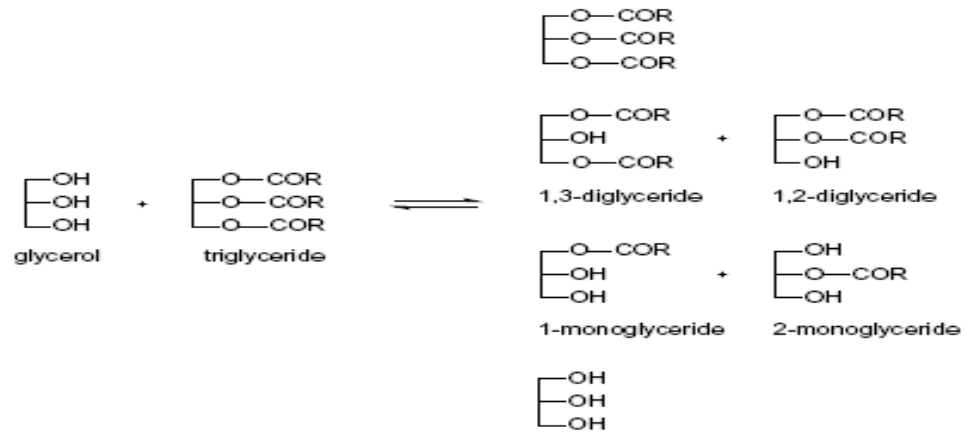
temel güçlük yüksek enerji ihtiyacı ve istenmeyen yan ürünlerdir. Ayrıca tüm yapısal izomerler karbonhidrat substratlarının varlığında elde edilebilirler.

Gliseroliz reaksiyonuna inorganik alkali katalist olan NaOH, KOH ya da Ca(OH)<sub>2</sub> benzeri kimyasal ilavesiyle 220-260 °C gibi yüksek sıcaklık aralığında çalışılması ile gerçekleşen işlem kimyasal yöntemle üretim olarak tanımlanır. Bu yöntem tercih edildiğinde genel olarak monogliserit oranı %10-60 aralığında değişmektedir. Monogliseritlerde saflık derecesini yükseltmek için bu yöntem sonunda moleküler distilasyon kullanılmaktadır [5, 43].

Yüksek sıcaklık kullanımı kimyasal esterifikasyonda atık kimyasal elde edilmesi ve üründe yanık koku ve koyu renk gibi sonuçlar oluşturur. Ayrıca yüksek sıcaklık çoklu doymamış yağ asidince zengin ısıya duyarlı mono-,digliserit üretimi için uygun değildir [5].



Şekil 1.9. Gliserol ve yağ asidi esterifikasyonu (mono-,digliserit) [4]



Şekil 1.10. Trigliserit ve gliserolün interesterifikasyonu (mono-,digliserit) [4]

### b) Mikrobiyal Yolla Mono-,digliserit Üretimi

Birçok bakteri ve mantar alkali ortamda geliştiğinde yüzey aktif lipidleri ekstrasellüler üretebilirler. Bu sayede hücre dışı mikrobiyal yüzey aktif madde üretimi mümkün

olmaktadır. Biyoçeşitliliğin olması ve büyük parti üretimler için ucuz bir yöntem olması sebebiyle dikkat çekmiş olsa da düşük son ürün konsantrasyonu sorunu nedeniyle çok fazla tercih edilmemektedir [58–60].

### **c) Enzimatik Yolla Mono-,digliserit Üretimi**

Birçok enzim hidroliz, alkoliz, yoğunlaştırma, açılme ya da esterifikasyon reaksiyonlarını katalizler. Bu durum monogliserit, fosfolipit, glikolipit ve aminoasit bazlı yüzey aktif bileşenleri hayvansal ve bitkisel yağlardan üretmeyi sağlarlar. Kimyasal yöntemle kıyaslandığında düşük enerji ihtiyacı, minimal termal bozulma ve yüksek biyobozunurluk ile avantajlı yöntem olarak adlandırılmaktadır [60, 61].

Doğaları gereği emülgatörler amfilik moleküllerdir. Yani hidrofobik ve hidrofilik kısımları bulunmaktadır. Enzimatik yolla mono-,digliserit üretiminde temel problem izole enzimi emülgatör sentezinde kullanmaktır. Emülgatör üretimi başlatıcı materyalin çözünürlüğünden etkilenir. Bu yüzden yüksek çözünürlüklü hidrofobik ve hidrofilik kısımları olan, reaksiyon ortamı sıcaklığında çalışan ve enzim aktivitesini düşürmeyen çözümlerle çalışmak gerekmektedir. Başka bir sorun ise enzim seçimidir. Seçilen enzimin üretimde nasıl kullanılacağı da önem arz etmektedir. Hidrolitik enzim kullanımı susuz ortamlardaki üretim prosesleri için uygundur. Fakat hidrolitik enzim grubunda olan lipaz, proteaz ve glikozidaz geniş bir kalite aralığındadır. Bu enzimler dayanıklıdır ve pahalı değildir. Ayrıca katalitik aktivitelerini ortaya çıkarmak için herhangi bir kofaktöre ihtiyaçları yoktur [60, 62].

Mono-,digliseritlerin enzimatik yöntemle üretilmesi endüstriyel üretim açısından sağlıklı ve fonksiyonel bir katkı maddesi olmasını sağlamaktadır [63]. Mikrobiyal ve enzimatik yolla üretilmiş yüzey aktif maddelerin karşılaştırılması Tablo 1.5’de verilmiştir [60].

Gıdaların uzayan raf ömürlerine bağlı olarak meydana gelebilecek fiziksel kusurları önleyen, viskozite, tekstür ve duyuşsal nitelikleriyle ilgili olumlu etkileri sağlayan emülgatörler, günümüzde çok yaygın kullanılan gıda katkı maddeleri grubudur [64].

Tablo 1.5. Mikrobiyal ve enzimatik yolla üretilmiş yüzey aktif maddelerin karşılaştırılması

Özellik	Mikrobiyal yolla üretilmiş yüzey aktif maddeler	Enzimatik yolla üretilmiş yüzey aktif maddeler
Avantajlar	-biyobozunur	-biyobozunur
	-çeşitli	-kolay yapısal değişiklik
	-düşük üretim maliyeti	-düşük geri kazanım maliyeti
	-in situ uygulamalar	-kolay saflaştırma
Dezavantajlar	-yüksek geri kazanım maliyeti	-yüksek enzim maliyeti
	-yüksek atık hacmi	-düşük substrat çözünürlüğü

Mono-,digliseritlerin gıda asitleri ile esterifiye edilmesi ile elde edilen asit esterleride değişik özelliklerinden dolayı gıda katkı maddeleri içinde tercih edilmektedir. Bu ürünlerde mono-,digliseritlerin serbest hidroksilik grupları kısa zincirli gıda asitleri ile esterifikasyona uğratılmaktadır. Üretimde kullanılan gıda asitleri asetik, sitrik, laktik ve tartarik asitlerdir. Asetik asitten üretilen ester ACETEM, laktik asitten üretilen ester LACTEM, sitrik asitten üretilen ester CITREM ve tartarik asit esteri mono-,digliserit ise TATEM olarak isimlendirilmektedir [65].

Enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamı hidrofobik olarak yağ fazı, hidrofilik olarak gliserol ve katı faz olarak enzim şeklinde üç fazlı bir sistemdir [52]. Fakat bu ortamda gliserol ve substratlar arasında çözülme problemi temel bir sorundur. Bazı literatürler gliseroliz reaksiyonu için gliserolün çözülebilir kısmının yeterli olduğunu söylerken [41, 53] bazı araştırmacılar ise zamanla oluşan monogliserit ve digliserit formunun substrat dağılımını artırması ve azalan yüzey gerilimi ile problemin ortadan kaldırıldığını savunmaktadırlar [66].

Gliserol trihidroksi şeker alkolüdür ve karbonhidrat-lipit metabolizması içinde ortaya çıkar. En yaygın doğal açıl grup taşıyıcısıdır ve triaçilgliserol gibi lipit sınıflarının temelidir [67]. Ticari olarak ise bir polialkol olan bu bileşen sabun üretimi sırasında ortaya çıkar ve propanla üretilir son zamanlarda ise biyodizel üretim atığı olarak yüksek miktarlarda elde edilmektedir. Terim olarak ise gliserol %95 gliserol içeren ticari olarak

saflaştırılmış ürünü ifade eder. Geleneksel olarak kozmetik, eczacılık ve gıda sanayinde kullanılmaktadır [68].

Lipaz trigliseritlerin ester bağlarını hidroliz ederek monogliserit, digliserit, serbest yağ asidi ve gliserol oluşumunu sağlar. Lipazlar 199-641 amino asitten oluşmuş polipeptit zincir içerirler. Genellikle enzimlerin fonksiyonelliği substratın aktif bölgesine erişimi sağlayan konformasyon değişimine bağlıdır. Bu bölge serin, aspartik asit ve histidin üçlüsünü içerir ve katalitik üçlü bölgesi adını alır [69]. Lipazlar substrat özgüllüğüne göre rastgele ya da spesifik olmayan lipazlar, bölge seçici lipazlar, yağ asidi seçici lipaz gibi farklı şekillerde sınıflandırılırlar [70]. Bu seçiciliklere ilave olarak birçok lipaz ester, alkol ve asit gibi yapılara özgüllükleri vardır [71]. Karakteristiği gereği reaksiyonu tersine çevirebilirler [50]. Hidroliz ve geri dönüşüm reaksiyonunun dengesi reaksiyon ortamındaki su aktivitesi ( $a_w$ ) ile belirlenmektedir [71, 72]. Reaksiyon ortamında su enzim tarafından kullanılır ve su miktarı enzim katalitik aktivitesinde önemli bir rol oynar [73]. Reaksiyon ortamında su varlığı kovalent olmayan etkileşimler süresinde enzimatik dinamikleri devam ettirir [51], maksimum enzim aktivitesi için ideal su içeriği biyokatalizöre göre değişir. Genel olarak su miktarı % 0.5-1 ve su aktivitesi ise 0.25-0.45 aralığında belirlenmiştir [74].

Lipazların katalitik aktivitesi yağ su ara yüzeyinde oluşur bu durumda biyokatalizörlerin polar ve apolar moleküllerin üzerinde etkisi olduğu anlamına gelmektedir [41]. Bu özellikleri nedeniyle katalizörler çok yönlüdür ve farklı proseslerde yağlarda biyolojik dönüşümleri gösterirler [50]. Lipaz katalitik aktiviteyi sadece su varlığında değil aynı zamanda su içeren organik çözümlerle çalışılan ortamlarda da gösterir [34, 72].

Lipaz transformasyonunda lipazın kullanılması kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre teknolojik avantajlar sağlamaktadır. Lipazın doğası gereği yapısında bulunan üstünlükler istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu elimine eder. Önceden planlanan kompozisyonlarda spesifik moleküller elde edilmesi sebebiyle ürünler yüksek katma değerde elde edilirler. Reaksiyon sonrası atıkları kimyasal yöntemle kıyasla daha azdır. Bu durum çevre güvenliği göz önüne alındığında daha etkin bir proses, artık maliyeti azaldığı için de daha ucuz bir proses olarak tanımlanır. İlave olarak enzim kataliz reaksiyonlu prosesler diğer tip proseslerle karşılaştırıldığında daha düşük yatırım maliyeti demektir [42].

Enzimatik reaksiyonlar enerji kaybını önlemek, substratın sıcaklık degradasyonunu önlemek ve toksik bileşen oluşumunu önlemek için ortalama değerlerde (pH, sıcaklık, basınç vb.) gerçekleştirilmektedir [51, 75]. Bu durum özellikle çoklu doymamış yağ asidi içeren örneklerde sıcaklık hassasiyeti sebebiyle önem arz etmektedir [34].

Bu durumların dışında lipazlarda düşük stabilite, düşük aktivite, seçicilik ve fiyat gibi bazı dezavantajlar bulunmaktadır [72]. Lipit biyodönüşümü enzimler modifiye edilerek daha fizibil hale getirilebilir [50]. Bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Özellikle immobilize lipaz kullanımı alternatif yöntem olarak geliştirilmiş bir tekniktir [39]. Ayrıca immobilize enzim tekrar tekrar kullanıldığı için oldukça ekonomiktir [73].

Enzimatik gliseroliz reaksiyonunda gliserol-yağ çözülmesi sorunu için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların başında çözgen denemeleri yer almaktadır ve genel olarak çözgen ilaveli uygulamalarda reaksiyon dönüşüm oranının arttığı gözlenmiştir [76]. Genel olarak kütle transferini artırması ve reaksiyon ortamında düşük çözünürlük probleminin ortadan kaldırılması için organik çözgenler kullanılmaktadır [54, 77]. Ayrıca çözgen kullanımı reaksiyon süresinde kısımlara neden olmaktadır [44].

Lipaz kataliz sistemlerde çözgen kullanılırken ' $\log P$ ' parametresinin doğru çözgen seçimi için bilinmesi gerekir.  $\log p$  çözgenin hidrofobikliği olarak tanımlanır ve octonal/su sistemindeki dağılım katsayısı olarak hesaplanır [54, 72]. Lipazın aktivitesi  $\log P < 2$  olan hidrofobik çözgenlerde düşüktür. Bu ortamlarda su-enzim interaksyonu modifiye edilir ve biyokatalizör denatüre olur. Diğer taraftan  $2 < \log P < 4$  aralığında aktivite değişkendir fakat  $\log P > 4$  durumunda hidrofobik çözgenlerde aktivite yüksektir [54, 73].

Hidrofobik çözgenler lipaz ve suyun ilgisini azaltmak, enzim tarafından katalizlenen reaksiyon oranını düşürmek ve ısıya dayanıklı enzim ve polar olmayan substratın çözünürlüğünü artırmak için ilave edilir [54, 72].

Organik çözgenler enzimlerde konformasyonel değişimlere neden olurlar. Bu durum su-enzim interaksyonunu modifiye eder ve sonuçta enzim substrat ilgisi ve substrat seçiciliğinde değişme gözlenir [54, 78]. Örneğin reaksiyon polar çözgenle gerçekleşirse yüksek oranda monogliserit fraksiyonu elde edilir. Fakat polarite düşükse ürünler digliserit ve trigliserit formuna dönüşür [77]. Diğer taraftan çözgensiz sistemlerde esterlerin molar fraksiyonları açıl zincirinin uzunluğuna göre de değişir [43].

Yapılan bir araştırmada ayııçek yağı ile enzimatik gliseroliz reaksiyonu gerekletirilmiştir. Çalışmada Novozyme 435, Lipzime RM IM ve Lipozime TL IM enzimleri kullanılmıştır. Çözgen olarak ise tert-bütanol seçilmiştir. Enzimler içerisinde Novozyme 435 yüksek monogliserit verimi sağlamıştır. Çalışma sonunda Novozyme 435 suya düşük ilgi gösterdiği ve sistem polaritesinden etkilenmediği tespit edilmiştir [56].

alışmalar göstermektedir ki mono-,digliserit eldesinde reaksiyon ortamı çok önemlidir. Enzim yapısı ve uygulama şekli son ürün eldesini etkilemektedir. Özelliğe reaksiyon ortamına ilave edilen çözgen reaksiyon son ürün yapı ve miktarını değiştirmektedir. Bu nedenle enzim aktivitesini kuvvetli bir şekilde etkileyen çözgenin doğru şekilde seçilmesi gerekir [46].

Bir çalışmada don yağı substrat olarak kullanılmıştır. Solvenin kullanılmadığı sistemde 0.37 g gliserol ve 6.67 g don yağı ile reaksiyon gerçekleşmiştir. Enzim *Pseudomonas sp.* den elde edilen lipazdır. 800 rpm'de manyetik karıştırıcıda sıcaklık kontrollü bir inkübasyon süreci gerçekleştirilmiştir. 60 °C'de 2 saat manyetik karıştırıcı ardından 55 °C'de 4 saat, 48 °C'de 3 gün inkübasyon ile esterifikasyon işlemi tamamlanmıştır. Reaksiyon sonunda %90 oranlarında digliserit elde edilmiştir [79]. Benzer başka bir çalışmada ise don yağı, palm olein ve palm stearinden denemeler yapılmıştır. Çalışmada monogliserit verimini artırmak için üç yeni uygulama yapılmıştır. Bunlar a) eşitli enzimlerin denenmesi, b) karışım enzimlerin tek lipazla karışlaştırılması ve c) reaksiyon sırasında iki kademeli sıcaklık uygulaması şeklinindedir. Don yağında en yüksek sonuç 42 °C'de *Pseudomonas sp.* den elde edilen lipaz ile %70 monogliserit verim oranıyla elde edilendir [80].

Tablo 1.6. Enzimatik gliseroliz reaksiyonu ile mono-,digliserit üretim çalışmaları

Lipaz Enzim Türü	Substrat	Optimize Koşullar	Ürün Formu ve Oranı	Kaynak
Novozym 435	Balık Yağı	Enzim: %15 (Substratın) Yağ/Gliserol: 1/1 Tert-bütanol/Substat :1/1 Sıcaklık: 70 °C	DG: % 43.10 TG: % 27.36	[46]
Chirazyme L9 ( <i>R.miehei</i> )	Balık Yağı	Enzim: % 8.5 (Substratın) Yağ/Gliserol: 0.89 (mol/mol) Sıcaklık: 45 °C Çözgensiz, 300 rpm, 24 saat	MG: %9 1,3- DG: % 18 1,2- DG: % 13	[53]
Lipozyme TL IM ( <i>Thermomyces lanuginosa</i> )	Ayçiçek Yağı	Enzim: % 20 (Substratın) Yağ/Gliserol: 1/1 (mol/mol) 1.aşama 40 °C, 300 rpm, 17 saat 2.aşama 5 °C, 200 rpm 7 saat Çözgensiz	MG: % 5 DG: %50 FFA: %8	[77]
Lipase AK ( <i>Pseudomonas fluorescens</i> )	Tuna Yağı	Yağ/Gliserol: 1/3 Sıcaklık: 45 °C Su %4 (Gliserolün) 300 rpm, 24 saat	MG: %24.6 DG: %30	[52]
Novozym 435	Ayçiçek Yağı	Enzim: %15 (Substratın) Yağ/Gliserol: 1/4.5 Tert-bütanol/Substat :1.5/1 Sıcaklık: 40 °C, 700 rpm, 2 saat	MG: %70 DG: % 27	[56]
Novozym 435	Ayçiçek Yağı	Enzim: %30 (Substratın) Yağ/Gliserol: 1/5 Tert-bütanol/Yağ:50mL/10g Sıcaklık: 50 °C, 150dk	MG: %83.6	[44]
Novozym 435	Zeytin Yağı	Enzim: %10 (Substratın) Yağ/Gliserol: 1/3 ve 1/6 Tert-bütanol/Yağ:1/1 Sıcaklık: 40 °C, 600 rpm 8 saat	MG:%53 DG:% 18	[81]
<i>Candida antartica B</i>	Soya Yağı	Enzim: %2 (Substratın) Gliserol/Yağ: 8/1 Sıcaklık: 70 °C, Su: %3.5 (Gliserolün)	MG: %21.72 DG: %46.63 TG: %25.06	[82]
Novozyme 435	Zeytin Yağı	Enzim: %7.5 (Substratın) Gliserol/Yağ: 2/1 Çözgen/Yağ:4/1 (n-bütane) Yüzey Aktif Madde: AOT* 600 rpm 2 saat	MG:%80	[63]
Fermase CALB 10000	Ayçiçek Yağı	Enzim: % 15 (Substratın) Yağ / Gliserol: 1/5 5 saat (9 çözgen denenmiştir) Tert-bütanol (en iyi sonuç)	MG:%80	[5]

AOT: Sodyum-bis-2-etil-hexyl

#### 1.2.4. Emülgatör Reolojisi

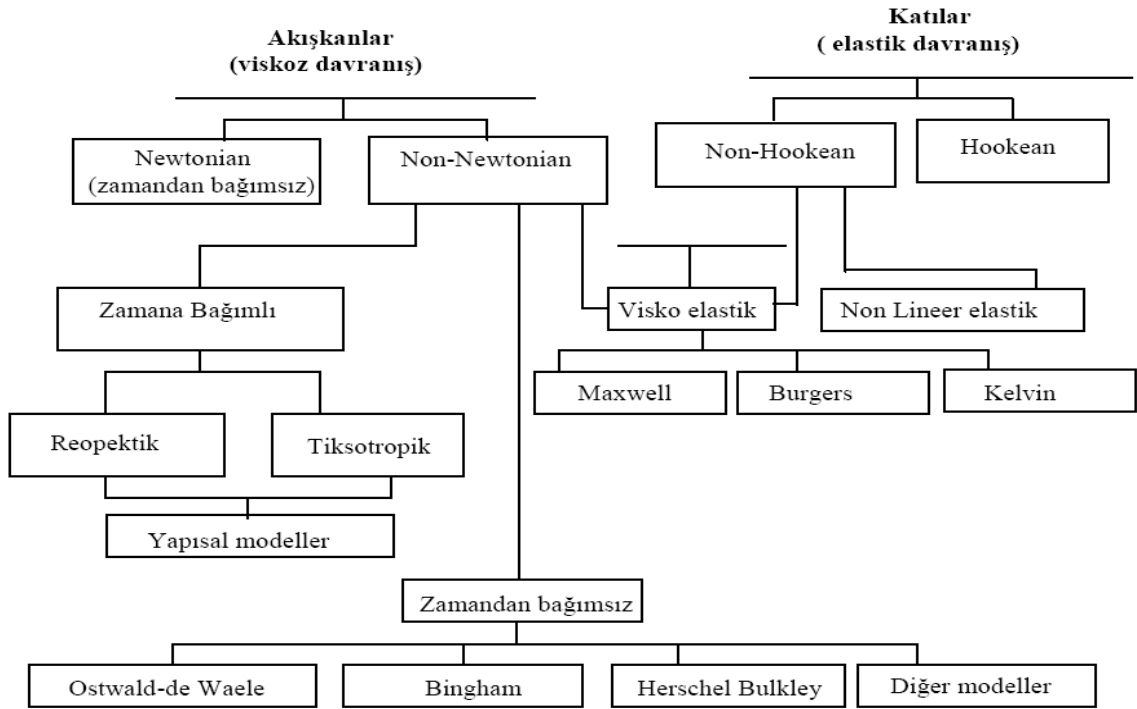
Reoloji M.Reiner ve E.C.Binghaam tarafından bilimsel bir alan haline getirilmiş ve Yunanca akma kelimesinden türetilmiştir [83]. Zamana bağlı deformasyon maddelerde gerilme altında gerçekleşir. Bu sebeple reoloji maddelerde mekanik kuvvet etkisiyle meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalı olarak tanımlanır. Mekanik etkiler neticesinde oluşan reoloji bilimi işleme, paketlenme ve muhafaza süreçlerinden geçen gıda örneklerinde önem kazanmaktadır. Gıda ürünlerinde bahsi geçen süreçlerde mekanik gerilmeler deformasyon oluşturmaktadır. Bu sebeplerle reoloji bilimi son zamanlarda gıda örneklerinde gelişerek önem kazanmaktadır [84]. Gıda alanında reoloji ile alakalı viskozite, akma gerilimi ve kayma hızı gibi değerler belirlenmektedir [85]. Reoloji bilimi temel olarak gerilim ve gerinim değerleri üzerinden ifade edilmektedir. Gerilim birim alana uygulanan kuvvet gerinim ise birim uzunluktaki deformasyondur [86]. Bir örneğe kuvvet uygulandığı zaman örnekte deformasyon gözlenir. Bu uygulama gerilme, uzama, sıkıştırma, kayma, bükme ve yığın şeklinde gerçekleşebilir [87]. Deformasyon ölçüsü olarak tanımlanan gerinim diğer bir ifade ile bağıl yer değiştirmedir [84]. Deformasyon sonucunda üründe kayma akışı, genişlemeli/uzamalı akış ve hacimsel akış şeklinde üç akış gözlenebilir [88]. Gıdalarda deformasyonun etkisi ile viskoz akış (sıvı davranış), elastik deformasyon (katı davranış) ve viskoelastite gözlenir (Şekil 1.11) [84].

Sıvılar akış özelliklerine göre Newton tipi ve Newton tipi olmayan akışkanlar diye iki gruba ayrılırlar. Newton tipi akışlarda kesme hızı viskoziteden bağımsız iken kesme stresi ile doğrusal özellik gösterir. Bu özelliklerin aksi davranış gösteren sıvılar ise Newton tipi olmayan akışkanlar olarak tanımlanır [87, 89].

Çeşitli sıvı ve yarı sıvı gıdaların akış davranışlarının belirlenmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n + \sigma^0$$

Bu denklikte; K kıvam katsayısı ve n akış davranış indeksini ifade etmektedir [89].



Şekil 1.11. Reolojik davranışların basit sınıflandırılması [87, 89]

Sıvı ve yarı sıvı maddelerin akışkanlık özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan çeşitli metotlar vardır. Bu metotlar üslü-yasa (Ostwal-de-Walle), Hershel-Bulkey, Casson ve Bingham modelleridir.

Üslü Yasa Modeli  $\sigma = K\dot{\gamma}^n$

Hershel-Bulkey  $\sigma = K_H \dot{\gamma}^n + \sigma_Y$

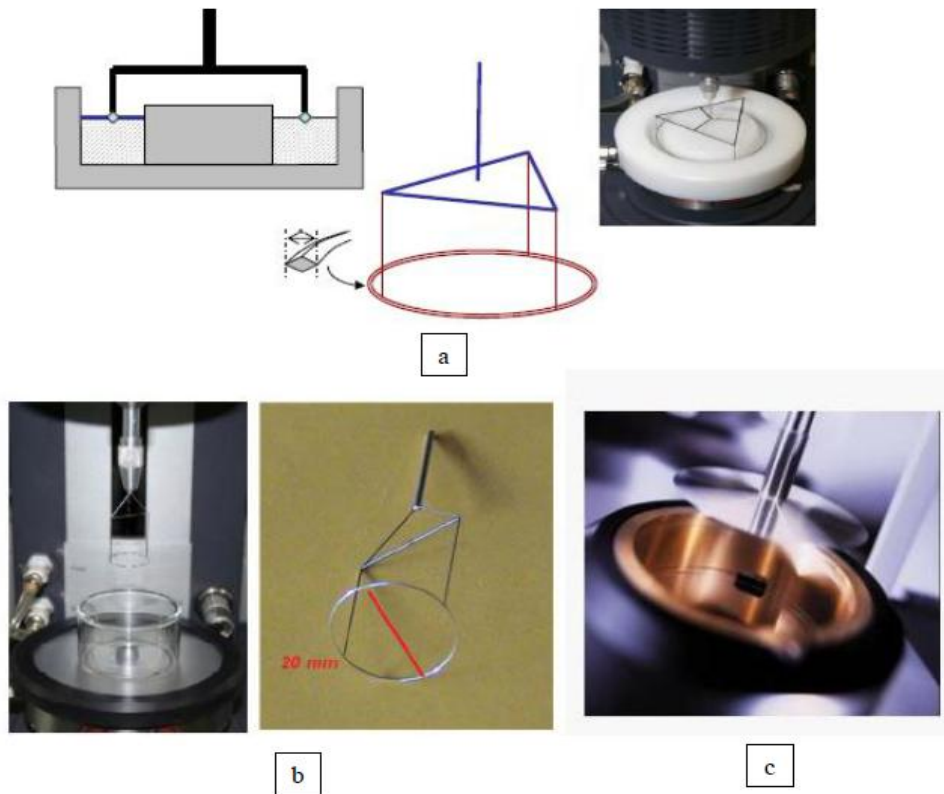
Casson  $\sigma^{0.5} = K_C \dot{\gamma}^{0.5} + \sigma_Y^{0.5}$

Bingham Modeli  $\sigma = \eta_B \dot{\gamma} + \sigma_Y$

Bu eşitliklerde  $\sigma$  kesme stresi (Pa),  $\dot{\gamma}$  kesme hızını ( $s^{-1}$ ),  $n$  akış davranış indeksi,  $K$  kıvam katsayısını ( $Pa \cdot s^n$ ) ve  $\sigma_Y$  ise başlangıç stresi göstermektedir. Bu akış davranış modellerinden üslü yasa modeli gıdaların akış davranış özelliğinin belirlenmesinde en çok kullanılan modeldir [89].

### 1.2.4.1. Arayüzey Reoloji Kavramı

Arayüzey kavramının oluşabilmesi için birbirinden farklı iki fazın ortamda bulunması gerekmektedir. Fazlar gıda sistemlerinde genellikle sıvı/sıvı ve sıvı/hava şeklinde olmaktadır. Arayüzey tanımı emülsiyon ve köpük kavramı sistemlerinde önem kazanmakta ve çalışılmaktadır. Emülsiyon sistemler birbiri içinde çözünmeyen iki sıvı fazın karışarak oluşturduğu homojen yapılarıdır. Bu iki fazın etkileşim içinde bulunduğu ve stabil konumun sağlandığı alan arayüzey olarak tanımlanır. Emülsiyon oluşturmanın temeli bu arayüzeyde gerilimi düşürmek ve geniş bir arayüzey oluşturmaktır [18]. Arayüzey reolojisinde arayüzey kayma modellerinin ölçülmesi, sabit ve dinamik özelliklerin belirlenmesi arayüzey deformasyonu ve akışın reometre ile ölçülmesiyle gerçekleşir [90].



Şekil 1.12. Arayüzey reoloji problemleri a) double wall ring prob b) du Noüy ring c) bicone prob [91]

Reometre ile arayüzey reolojik özellikler belirlenirken üç farklı prob ile çalışılmaktadır. Bunlar ‘du Noüy ring’, ‘bicone prob’ ve ‘double wall ring prob’ başlıklarıdır.

Arayüzey ölçümleri yapılırken ölçüm yönteminin (prob) doğru seçilmesi önemlidir. Emülsiyon sistem çalışmalarında bikonik (bicone) problar tercih edilmektedir [90].

### 1.3. Rendering Prosesi ve Ürünleri

Et kombinaları ve mezbahanelerde büyük ve küçükbaş hayvan kesimleri yapılmaktadır. Et kombinalarında ise et üretimi yanında ayrıca et-kemik, kemik, kan unu gibi hayvan beslenmesinde, rendering yağları gibi sabun endüstrisinde, safra gibi kimya endüstrilerinde kullanılan ürünler de üretilmektedir. Canlı hayvandan kesim sonucunda insan tüketimine uygun son ürün karkas elde edilirken beraberinde sakatatlar ve yenmeyen atıklar elde edilir. Kontrollü kesimler neticesinde hijyen kuralları ve diğer yasal düzenlemeler kontrol altına alınır. Kesimhanelerde kesim sonucunda elde edilen karkas dışında beyin, dil, yürek, böbrek, karaciğer, dalak, işkembe ve bağırsak gibi sakatatlar, deri, kemik, kıllar, kan, ayaklar, tırnak ve boynuz gibi yenilemeyen atıklar elde edilir [92].

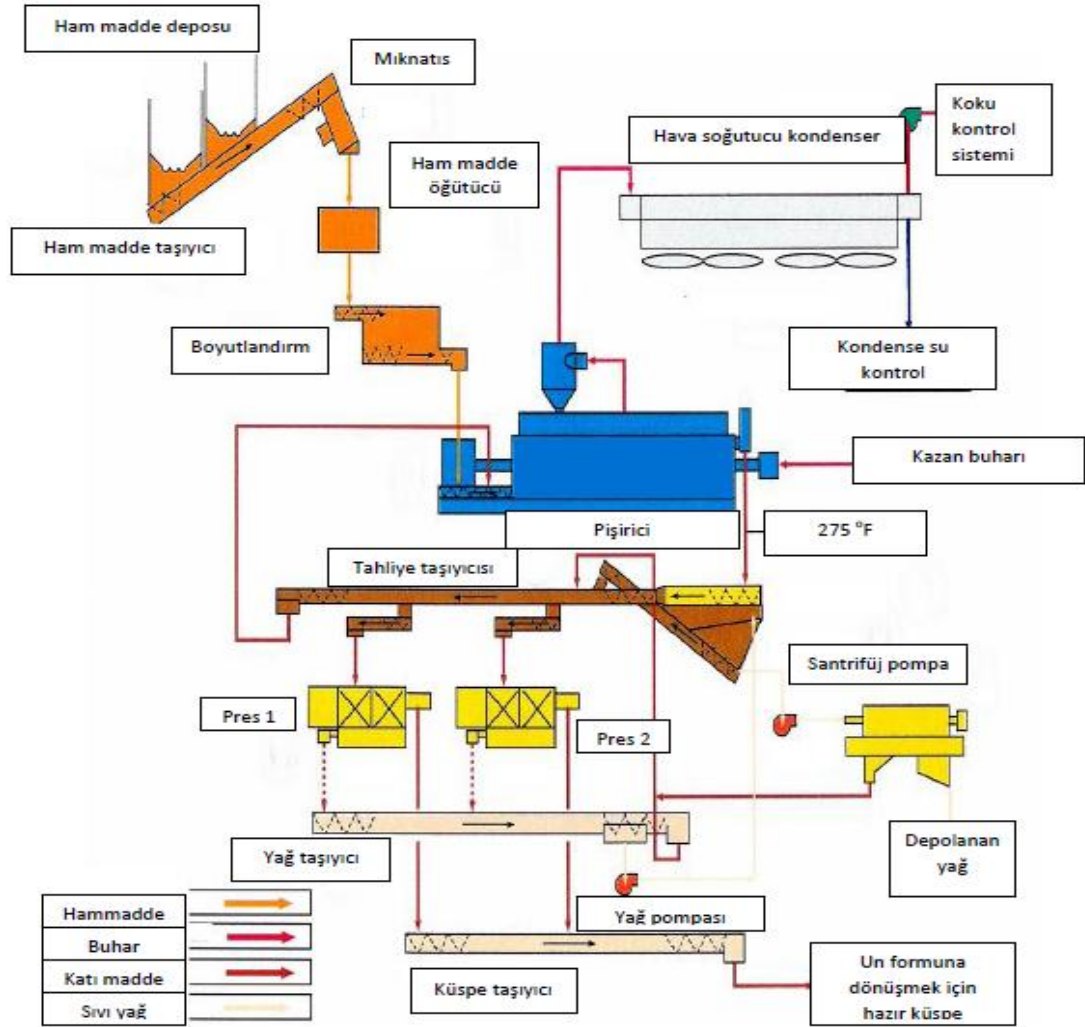
Sabun üretimi için kemik yağı kullanımı yüzyıllar öncesine dayansa da kesim hayvanları artıklarının dönüşümü için rendering prosesi kullanımı 20. yüzyılda başlamıştır. İlk olarak hayvan artıklarının değerlendirilmesi sonrasında ise karkastan kalanların dönüşümü için kullanılmıştır [92].

Rendering prosesi hayvan karkasları ve onlardan kalan artıkların işlendiği temel procestir. Rendering işlemi genel olarak artıkların parçalanması ve ezilmesi işlemi olarak ifade edilir. Fakat proses sırasında yabancı parçaların uzaklaştırılması, kesme, karıştırma, ön ısıtma, pişirme ve yağ, protein ve mineral madde ayrılma basamakları bulunmaktadır (Şekil 1.13) [6].

Rendering prosesi sonucunda et unu, et-kemik unu, kemik unu, kan unu, tüy unu ve hayvansal yağlar şeklinde farklı ürünler elde edilmektedir. Bahsi geçen ürünler bileşimlerinde bulunan mineraller ve yüksek protein içeriği gibi üstünlükleri ile yem sanayinde aranan kaynaklar haline almışlardır [7].

Rendering üretim sistemleri ıslak, kuru, kesikli ve devam eden sistemler şeklinde dört gruba ayrılmaktadır. Islak rendering prosesinde pişirme sırasında sisteme su verilmektedir. Kuru rendering prosesinde basınçlı buhar ile pişirme yapılmaktadır.

Kesikli sistemde proses ıslak ve kuru olmasına bakılmasının kademeli olarak çalışmaktadır. Devam eden sistemler ise ısıtma, ayırma ve soğutma basamakları tek proseste gerçekleştirilmektedir [93].



Şekil 1.13. Rendering tesisi akış şeması [6]

Yağ olarak ifade edilen ikinci grup rendering ürününün toplanabilen kısmı endüstride çoğunlukla gres yağı adı verilen sanayi yağının yumuşatılması maksadıyla kullanılmaktadır. Toplanamayan kısım ise çevreye artık olarak verilmekte ve artık su arıtma tesislerinde yağ arıtma işlemi ciddi problem oluşturmaktadır. TÜİK verilerine göre ülkemizde 2016 yılı sığır üretimi 14 milyon 222 bin baş hayvandır [94]. Ülkemizde rendering tesisleri hemen her ilde bulunmaktadır. Resmi rakamlar olmasa da rendering firmalarının belirttiği ortalama günlük kemik işleme kapasitesi 100-150 ton'dur ve bu rakamların %10'u rendering kemik yağı olarak elde edilmektedir.

#### 1.4. Ultrason Uygulaması

Ses taneciklerin denge halinde bulunan bir ortamdaki mekanik titreşimleridir. Ses kaynağı ses verebilen ortam, frekans ise titreşim süresinde saniyedeki devir sayısına verilen isimlerdir [95].

Frekanslarına göre mekanik dalgalar işitilebilir dalgalar, ses altı dalgalar ve ses üstü dalgalar olarak üç gruba ayrılır.

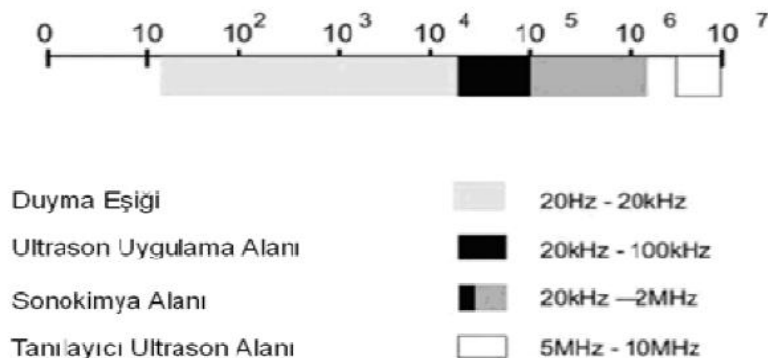
a) İşitilebilir (sonic) dalgalar, 20-20.000 Hz aralığında insan kulağının duyabildiği dalgalardır. Müzik aletleri ve konuşma sırasında ağızdan çıkan sesler bu grupta yer almaktadır.

b) Ses altı dalgalar (infrasonic), insan kulağının duyamacağı aralıkta işitilebilir mertebenin altında bulunan deprem dalgaları gibi ses dalgalarını içeren gruptur.

c) Ses üstü dalgalar (ultrasonic), duyulabilir mertebenin üstündeki frekanslarda olan dalgalardır [96, 97].

Ultrasonik enerji ilk olarak denizaltıların tespit edilmesi amaçlı kullanılmıştır. Deniz suyunun tuzlu ve aşırı elektrik iletkenliğine sahip olması nedeniyle elektromanyetik dalgaların etkin kullanımına engel olması neticesinde akustik dalgalar keşfedilmiştir. Paul Langevin ilk defa 1917 yılında askeri amaçlı olarak ultrasonik enerjiyi bulmuştur ve ultrasonik enerjinin mucidi olarak bilinir [95].

Ses frekansı Hertz (1devir/saniye) olarak tanımlanır. İnsan duymasına uygun aralık 20 Hz ile 20 kHz aralığında yayılan frekanslardır (Şekil 1.14). Ultrason uygulamalarında ise frekans aralığı 20 kHz ile 100 kHz arasındadır. Ultrason katı, sıvı ve gaz ortamlardan geçebilir [96, 98, 99].



Şekil 1.14. Ses frekans dağılım grafiği [98]

### 1.4.1. Ultrason Sistem Bileşenleri

Ultrason sistemleri, elektrik akımını alternatif akıma çeviren bir jeneratör, alternatif akımı mekanik titreşime dönüştüren bir dönüştürücü ve mekanik titreşimi sıvı ortama aktaran bir dağıtıcı olmak üzere üç temel kısımdan oluşurlar [100, 101].

Ultrason sistemlerinde üç tip dönüştürücü kullanılmaktadır [102].

1. Gaz zorlamalı dönüştürücü: Isık ve sirenleri kullanılmaktadır.
2. Sıvı zorlamalı dönüştürücü: Sıvı zorlaması ile titreşim oluşur ve dayanıklı bir dönüştürücüdür.
3. Elektromekanik dönüştürücü: Analitik cihazlar kullanılmaktadır.
  - a. Manyetostriktif dönüştürücü
  - b. Piezoelektrik dönüştürücü

Manyetostriktif dönüştürücüler mıknatıssal büzülme etkisini kullanarak çalışırlar. Nikel ve demir gibi maddelerde şekil değiştirme etkisi bulunan elektromanyetik cihazlardır. Dayanıklı yapıları ve geniş sürücü gücü avantajları arasında yer alırken 100 kHz altında frekans aralığında çalışması ve ısınmaya bağlı çalışma hassasiyeti dezavantajları arasında yer alır [101, 103, 104].

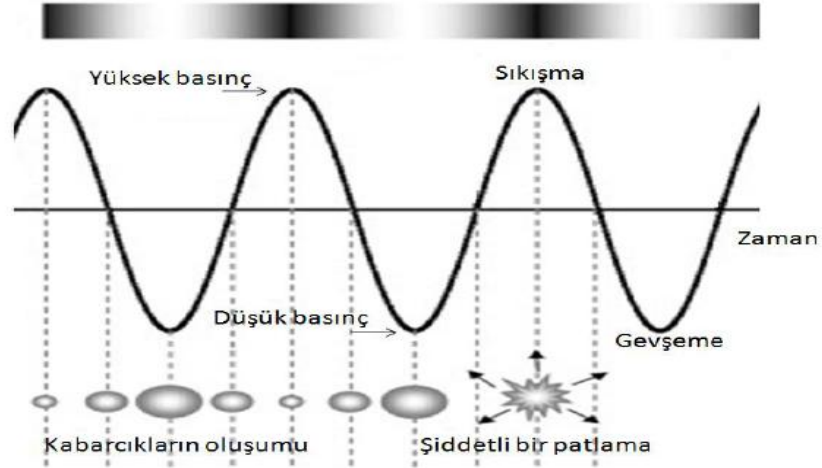
Piezoelektrik dönüştürücüler ise üzerine mekanik basınç uygulanan kristal ve seramik malzemelerde elektriksel gerilim olması şeklinde ifade edilmektedir. En yaygın kullanılan sistemlerdir. Verim oranı yüksek ve tüm ultrason aralıklarında kullanılmaktadırlar. Ultrason üretiminde kuartz, lityum sülfat, kadminyum sülfat, çinko oksit, kurşun titanat gibi malzemeler kullanılmaktadır [95, 101–103].

### 1.4.2. Ultrason Etki Mekanizması

Ultrason uygulamasının temel etki mekanizması temizleme ve ekstraksiyon işlemlerinin nasıl gerçekleştiğini açıklamak üzere tanımlanmıştır. Ultrason etkisi ile ortamda şiddetli titreşimler meydana gelir ve bu titreşimler sonucunda bileşenlerin yapısal zararlar görmesi ile ortamdan ayrılması, faz ayrımı ve çökme gibi durumlar gerçekleşir [105].

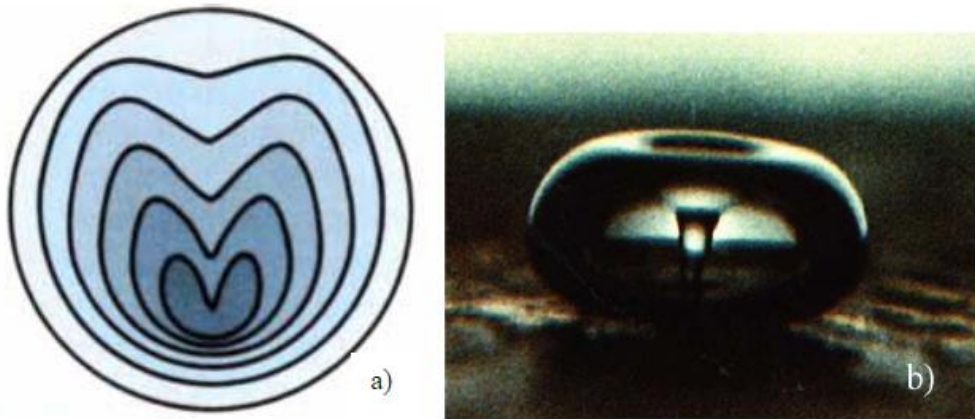
Akustik akış ultrason etki mekanizmasının açıklanmasında kullanılan bir diğer tanımlamadır. Sıvı ortamlarda titreşimle beraber akustik akış ortaya çıkar. Bu durum

özellikle ekstraksiyon ve temizleme işlemlerinin yapıldığı proseslerde kütle transfer etkinliğini artırması nedeniyle etki sağlamaktadır [101, 105].



Şekil 1.15. Kaviteasyon oluşum mekanizması [106]

Akustik kaviteasyon ultrason uygulamasında ana etki mekanizması olarak tanımlanır. Kaviteasyon sıvı ortamlarda oluşan kabarcıkların büyümesi ve son noktada patlaması olarak açıklanır (Şekil 1.15). Bu durum için kabarcıkların salınım yapması ardından ultrason eşik değerini geçmesi ve en nihayetinde geçici ya da kararlı kaviteasyon formuna dönüşmesi şeklinde gerçekleşir [104, 107]. Kaviteasyon oluşum görseli Şekil 1.16'da verilmiştir.



Şekil 1.16. Kaviteasyon oluşumu [108]

Geçici kavitasyon yüksek ses yoğunluğunda, 20 kHz frekansta ve prob sistemde gerçekleşir. Ultrason etkisiyle oluşan kabarcıklar kendi rezonans sınırlarında kavitasyon durumuna geçerler ve hızlı bir şekilde çökerler. Kabarcıkların çöküşüyle ortamda yüksek sıcaklık, yüksek basınç, şok dalgaları ve hidrojetler gözlenir [101, 104, 105].

Kararlı kavitasyon, oluşan kabarcıkların birleşerek 200 kHz frekans değeri üzerinde oluşturdukları kavitasyon şeklidir. Rezonans değerleri sınırına ulaşan kabarcıklar birleşerek yavaş çökme gerçekleştirirler. Yavaş çökme nedeniyle kabarcıklar büyüme göstererek çoğalırlar [101, 105].

Kavitasyon eşiği;

- Ses dalgası frekansına
- Akustik basınç büyüklüğüne
- Kabarcığın başlangıç yarıçapına bağlı olarak değişir [109].

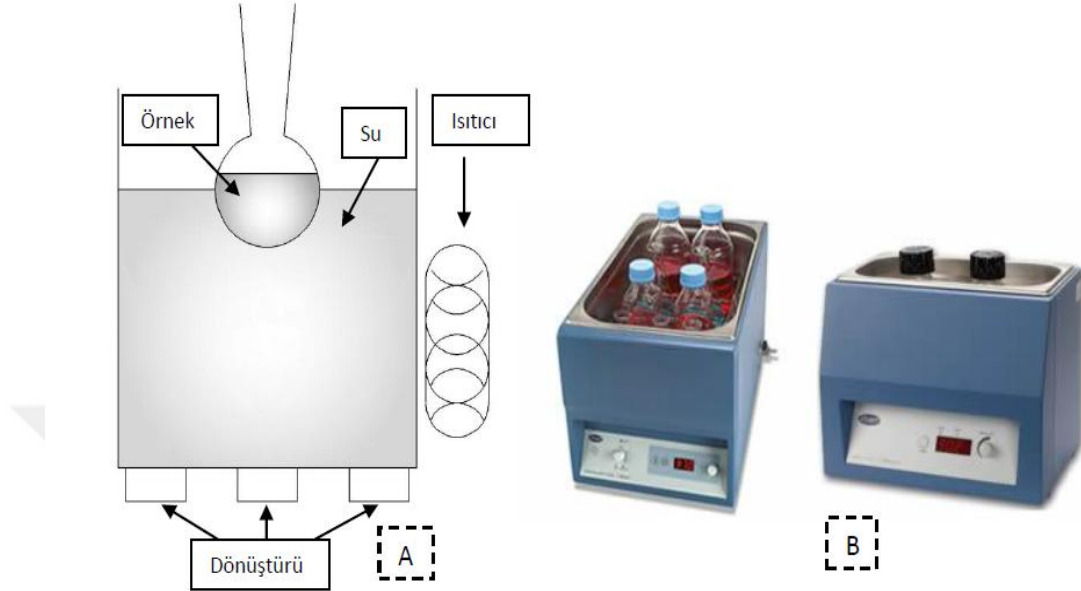
Ultrason uygulamasında yüksek frekans (300-500 kHz) ile çalışıldığında akustik kavitasyonla zayıf fiziksel etki (kesme, türbülans vb.) ve yüksek reaktif oranı elde edilirken düşük frekansta (20 kHz) çalışıldığında güçlü fiziksel etki, düşük reaktif oranı elde edilir [105].

### 1.4.3. Ultrason Cihazları

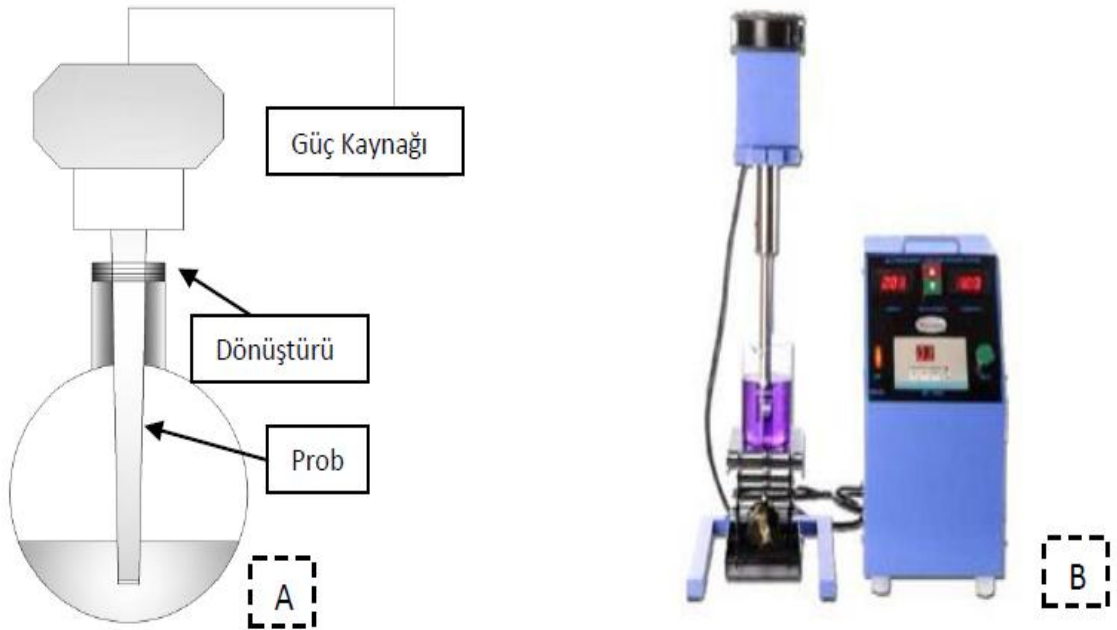
Ultrason uygulamasında mekanik titreşimlerin elde edilmesi için ultrasonik banyo ve ultrasonik prob olmak üzere iki tip cihaz kullanılır. Ultrasonik banyo Şekil 1.17'de görüldüğü üzere sıvı ortam içermesi ve sıvı içinde ses dalgalarının daha homojen dağılması nedeniyle daha yaygın kullanılan sistemdir. Fakat ultrasonik banyoda sabit frekans, düşük akustik aktivite ve sıcaklık kontrolünde yaşanan sorunlar gibi dezavantajlar bulunmaktadır [98].

Ultrasonik prob uygulamasında ise prob direk ürüne temas ettiği için enerji ortama direk aktarılır, lokalize olur ve kavitasyon verimli gerçekleşir (Şekil 1.18). Örnek kabı içinde yaklaşık 100 kat daha fazla ultrasonik şiddet sağlanır. Bu üstünlere karşılık prob uygulamasının sahip olduğu bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Bunlar ultrasonik banyoda olduğu üzere sıcaklık kontrolü sağlanamaması ve sabit frekans aralığı bulunması şeklindedir. Ayrıca sadece ultrasonik prob uygulamasında görülen radikal

oluşma ihtimali ve metalik yüzeyde erozyona bağlı metal kontaminasyonu oluşma riskleri de bulunmaktadır [110].



Şekil 1.17. a)Ultrasonik banyo çalışma prensibi [96] b)Ultrasonik banyo görüntüsü



Şekil 1.18. a) Ultrasonik prob çalışma prensibi [96] b) Ultrasonik prob görüntüsü

Tablo 1.7. Ultrason teknolojinin kullanım alanları, mekanizmaları ve faydaları

Uygulama	Mekanizma	Fayda	Kaynak
Ekstraksiyon	Çözücünün artan kütle transferi, ve serbest kalan bitki hücre dokusu	Artan ekstraksiyon verimi	[111, 112]
Isı transferi	Sonik uygulanması sonucunda artan kavitasyon ve akustik akış nedeniyle ısı transferi	Ürünlerin ısıma soğuma ve kurumasının düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmesi	[113, 114]
Fermantasyon	Enzim işlemleri, canlı dokunun harekete geçmesi ve artan substrat transferi	Hızlı fermantasyon işlemleri	[115]
Emülsiyon oluşturma	Mikro akış ile emülsiyon oluşumu	Efektif maliyet	[116, 117]
Kristalleştirme	Kristal oluşumunun modifikasyonu ve çekirdeklenmesi	Kristal oluşumunda boyut küçültme	[118]
Filtrasyon	Sınır tabakasının bozulması	Akışın kolaylaşması, kirliliğin azalması	[119]
Ayırma	Basınçlı düğüm noktalarında bileşenlerin toplanması	Ayırma yöntemlerinde kimyasal olmayan yöntem olarak yer alma	[120]
Viskozite Değiştirme	Tersinir ve tersinmez yapısal modifikasyon, çapraz bağlama ve yeniden yapılanmayı içeren sonokimyasal modifikasyon	Azalan katkı maddeleri, gelişen yeni teknolojiler	[121]
Köpük giderme	Basınç dalgalarının kabarcık çökmesine neden olması	Artan üretim verimi, köpük giderici kimyasalların azaltılması veya giderilmesi	[122]
Ekstrüzyon	Mekanik titreşim, azaltılmış sürtünme	Verimlilik artışı	[123]
Enzim ve mikrobiyal inaktivasyon	Mikrobiyal hücre zarlarına doğrudan kavitasyon hasarı, artan ısı ile deformasyon	Daha düşük sıcaklıklarda inaktivasyon sağlama	[124]

Ultrason teknolojisi ekstraksiyon, emülsiyon oluşturma, filtrasyon, seperasyon, viskozite değiştirme, köpük giderimi, inaktivasyon, fermantasyon ve ısı transferi gibi başlıklar altında sağladığı faydalar nedeniyle kullanılmaktadır (Tablo 1.7).

Gıda teknolojisi alanında ise düşük yoğunluklu ultrason uygulaması katı yağ indeksini belirlenmesi, şarap ve hamurda fermantasyon, süt koagülasyonu, bisküvilerin tekstürü, peynirde yüzey çatlakları ve ette yağ oranı belirlenmesinde kullanılmaktadır [125, 126]. Yüksek yoğunluklu ultrason işlemi ise gıda endüstrisinde ekstraksiyon, enzim inaktivasyonu, kurutma, emülsiyon oluşturma gibi alanlarda kullanılmaktadır [127].

Ultrason uygulaması gliseroliz reaksiyonları için son dönemde faydalı uygulama olarak anılmaktadır. Özellikle yüksek viskoziteli ve çözünme problemi yaşanan ortamlardaki reaksiyonlarda kimyasal, fiziksel ve biyolojik proseslerde kullanılmaktadır [128]. Ayrıca çevreci uygulama olarak anılan metodun günümüzde organik kimya, biyokimya ve biyoteknolojide farklı uygulamaları bulunmaktadır [129].

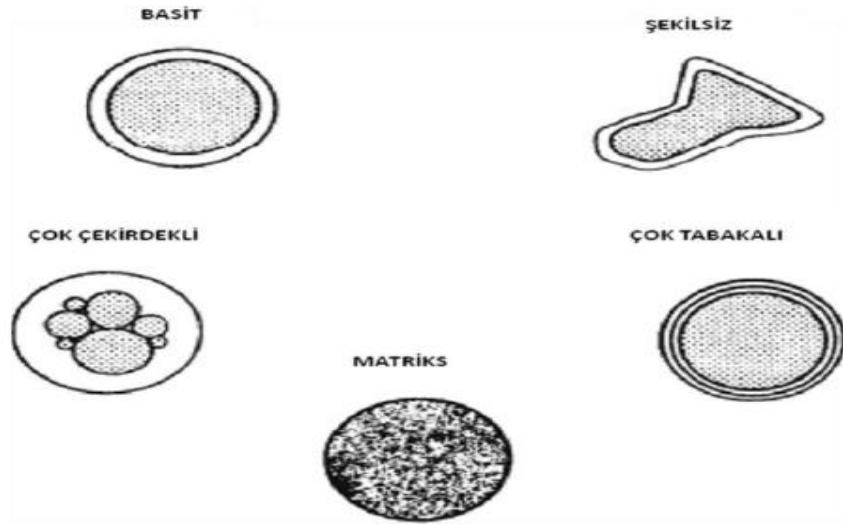
Enzimatik gliseroliz reaksiyonlarında ultrason uygulamalarının etkisi tam olarak açıklanamamaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde bu konu ile alakalı iki yaklaşımdan bahsedilmektedir. Bunlardan birincisi enzimin toz ve kataliz olarak kullanıldığı reaksiyonlarda ultrason uygulaması ile ortamda partikül boyutunun azalması ve yüzey alanının artması akabinde ise enzim substrat etkileşiminin ve reaksiyon oranının artması şeklindedir [130, 131]. İkinci yaklaşımda ise ultrason etkisiyle oluşan kavitasyon neticesinde reaksiyon oranının artmasıdır. Bu mekanizmanın nasıl gerçekleştiği net bir şekilde açıklanamasa da sıvı molekül hareketiyle aktif bölgeye substrat girişinin artması ve kolay olması şeklinde olduğu düşünülmektedir [115].

### **1.5. Mikroenkapsülasyon**

Enkapsülasyon işlemi temel olarak maddenin başka bir madde tarafından kaplanması olarak ifade edilir [8]. Kaplanan maddelerin boyutları farklılık gösterebilir, partikül boyutu 0.2-5000 µm aralığında olursa kapsül mikrokapsül olarak tanımlanır. Mikroenkapsülasyon işlemi ise aktif maddenin (çekirdek, öz madde) etrafının bir ya da birden fazla madde (duvar, kabuk, kaplama maddesi, membran) ile kaplanmasıyla elde edilen yapı şeklinde tanımlanır [9, 132].

Mikroenkapsüller kaplama yapılan çekirdek maddesi ve kaplama yapımında kullanılan madde ve maddelerin çeşiti, cinsi, oranı, fizikokimyasal özellikleri ile kaplama yöntemine (türü, uygulama şartları) göre farklı yapıda ve morfolojide olabilirler (Şekil 1.19) [8].

Enkapsülasyon uygulamaları eczacılık, kimya, gıda ve kozmetik gibi farklı alanlarda geniş kullanım imkanı bulsa da [133, 134], tarihte ilk olarak 1950'lerde karbonsuz kopya kağıt üretimi için yapılan çalışmalar ile ortaya çıkmıştır [135].



Şekil 1.19. Enkapsüle ürünlerin morfolojileri [8]

Mikroenkapsülasyon uygulamasının gıda sektöründe çalışılması ise yaklaşık 60 yıllık bir geçmişe sahiptir [11]. Mikroenkapsülasyon işlemi ile kaplanmış maddeyle içerden ve dışarıdan herhangi bir geçiş olamamakta ve bu sayede tat, aroma ve reaksiyona girebilecek madde transfer kontrolü sağlanabilmektedir [136]. İlk aşamalarda sıvı materyali katı hale getirmek ve hoş giden-gitmeyen kokuyu hapsetmek gibi amaçlar ile yapılan mikroenkapsülasyon işlemi zamanla özelleşmiş ve uygun zaman ve ortamda kontrollü salınım sağlanması gibi amaçlarla yapılmaya başlamıştır. Bunun gibi üstün özellikler ile mikroenkapsülasyon uygulaması ilaç sektöründe yaygın kullanım alanı bulurken gıda alanında lezzet ve besleyici bileşenlerin istenen yerde ortaya çıkması gibi sebeplerle duyuşal özellikleri, istenemeyen esmerleşme reaksiyonları gibi durumları engellmesi ile kimyasal özellikleri ve emilim etkinliğinin kontrol edilmesi nedeniyle doz miktarında azalma sağlanması nedeniyle ekonomik açıdan önem kazanmıştır [11, 137].

Mikroenkapsülasyon uygulamasının gıda sektöründe artarak ilgi görmesi ve geniş kullanım alanı bulmasının nedenleri [138];

- Kaplanmış materyali dış etkilere karşı koruma (nem, ışık, sıcaklık vb.)

- Kaplanan madde sıvı ya da uçucu bir bileşense buharlaşarak gerçekleşen kaybın önlenmesi
- Ürünün taşınma işleminin enkapsülasyon ile kolaylaşması
- Kaplanan materyalde kontrollü salınımın sağlanabilmesi (uygun ortam ve zamanda ortaya çıkma)
- Duyusal açıdan kötü koku ve tadın baskılanması
- Ortamda başka bileşenlerle gerçekleşebilecek istenmeyen reaksiyonların önlenmesi
- Elde edilen üründe seyreltme ve homojen ürün sağlama gibi üstünlüklerin bulunması şeklinde sıralanabilir.

Mikroenkapsülasyon işlemlerinin son dönemlerde yaygın olarak kullanılması, kaplanacak madde ve kaplama maddesinin özellikleri ve proses maliyeti gibi durumlar nedeniyle farklı enkapsülasyon teknikleri zamanla gelişmiştir (Tablo 1.8) [11, 140].

Tablo 1.8. Mikroenkapsülasyon tekniklerinin basamakları [11, 141]

<b>Mikroenkapsülasyon Tekniği</b>	<b>Temel Enkapsülasyon İşlem Basamakları</b>
Püskürtmeli Kurutma	Dispersiyon hazırlama
	Homojenizasyon sağlama
	Beslenen dispersiyonun atomize edilmesi
	Atomize partiküllerin kurutulması
Püskürtmeli Dondurma	Dispersiyon hazırlama
	Homojenizasyon sağlama
	Beslenen dispersiyonun atomize edilmesi
Ekstrüzyon	Enkapsülasyon sıvısının hazırlanması
	Kaplanacak maddenin eritilmiş polimerle dispersiyonu
	Kaplanacak maddenin ve kalama materyalinin dehidre sıvı içerisinden geçirilmesi
Akışkan Yatak Kaplama	Enkapsülasyon sıvısının hazırlanması
	Kaplanacak maddenin akışkan forma getirilmesi
	Kaplama yapılması

Tablo 1.8.(Devam) Mikroenkapsülasyon tekniklerinin basamakları

<b>Mikroenkapsülasyon Tekniği</b>	<b>Temel Enkapsülasyon İşlem Basamakları</b>
Dondurarak Kurutma	Kaplanacak madde ve karışımın birleştirilmesi Dondurarak kurutma
Santrifüjle Ekstrüzyon	Kaplanacak madde çözelti hazırlama Kaplama sıvısı hazırlama Kaplanacak madde ve kaplama sıvısının ekstüzyonu
Çoklu Faz Oluşturma	Üçlü kimyasal sıvı faz (bibirine karışmayan) oluşturulması Dinlendirme (kaplanmış malzeme için) Katılaştırma ( kaplanmış malzeme için)
Santrifüjlü Süspansiyon Ayırma	Kaplama maddesi ve kaplanacak malzemenin karıştırılması Dönen disk üzerinde kapsül oluşturma Kuru forma dönüştürme
Kristalizasyon	Sakkaroz sıvısı hazırlanması Kaplanacak maddenin sakkaroz ile bir araya getirilmesi Sakkaroz krisalizasyon sıcaklığında kurutma
Lipozom Tutuklama	Mikrofludizasyon Ultrasonikasyon Evaporasyon
Kompleks İçeriği Hazırlama	Karıştırma, öğütme yada püskürterek kurutma yöntemiyle kompleks hazırlama

Dondurarak kurutma işlemi liyofilizasyon olarak isimlendirilen cihazla gerçekleştirilmektedir. Temel olarak kurutma işlemi dondurma ve donduruma işleminden sonra buzun süblimleştirme ile ortamdan uzaklaştırılması şeklindedir [142]. Sistem ısıya duyarlı malzemeler ile çalışıldığında tercih edilen temel mikroenkapsülasyon tekniklerindedir. Genel olarak kaplama malzemesi tercihinde

suda çözünür polimerler tercih edilmektedir. Yöntemin dezavantajı ise kurutma işleminin uzun sürede gerçekleşmesi ve enerji kullanımının fazla olmasıdır [143, 144].

Püskürtmeli dondurma yöntemi ile mikroenkapsülasyon uygulaması düşük nem içeriğine sahip ürünlerde uygulanmaktadır. Kaplama maddesi olarak erime noktası yüksek olan yağlar tercih edilmektedir. Prensip olarak püskürtmeli kurutma yöntemine benzerlik göstermektedir. Sıvı kaplama malzemesi ile kaplanmış malzeme soğuk hava ile atomize edilir [143, 145].

Ekstrüzyon yöntemi ile mikroenkapsülasyon uygulaması genel olarak aroma bileşenlerinin kaplanmasında kullanılmaktadır. İşlemin çok düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, elde edilen ürünlerde gaz difüzyonunun az ve raf ömrünün uzun olması yöntemin avantajlarından biridir. Bu üstünlüklere karşı maliyetin yüksek olması, aroma tutunma ve çözünürlük problemleri dezavantaj olarak sayılmaktadır[8, 143, 145, 146].

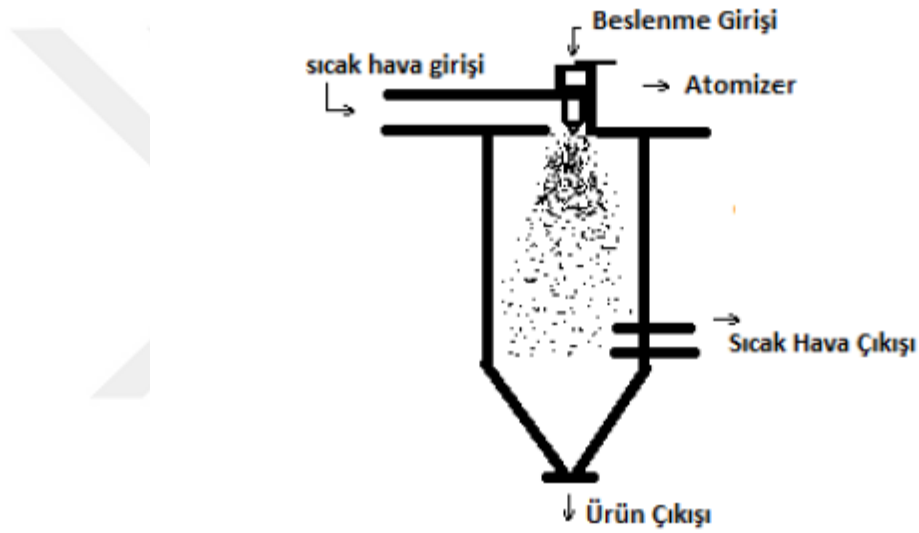
Akışan yatak kaplama yöntemi gıda sektörüne nazaran eczacılık ve kozmetik sektörlerinde daha yaygın kullanılmaktadır. Temel olarak kurutma işlemi kaplanacak maddenin hava akımı ile askıda bırakılması ve atomizer ile kaplayıcı maddenin püskürtülmesi şeklinde gerçekleşmektedir [13, 142].

Koaservasyon tekniği bir diğer mikroenkapsülasyon çeşididir ve mikroenkapsülasyon uygulamasının orijinal yöntemi olarak bilinmektedir. Yöntemin prensibi kaplama maddesi sıvısının çözüldüğü ortamdan ayrılması ve kaplanacak maddeyi sarması şeklindedir[11, 147].

Damlatma metodu ise daha çok laboratuvar uygulamalarında kullanılan özellikle kalsiyum-aljinat yapısı elde etmek amaçlı geliştirilmiş bir yöntemdir. Yöntemde kaplama maddesi ve kaplanacak madde şırınga sistemi yardımıyla dağıtıcı bir faza damlatılarak kapsüller elde edilir [142].

Püskürtmeli kurutma yöntemi mikroenkapsülasyon teknikleri içinde ucuz, yüksek verimli ve iyi kaplanmış son ürün eldesi gibi üstünlükleri nedeniyle en yaygın kullanılan ve en eski yöntemlerden biridir [10, 12]. Püskürtmeli kurutma işlemi gıda sektörünün yanı sıra ilaç, kozmetik, seramik gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Gıda sektöründe özellikle süt, kahve, çay, sebze-meyve suları, peynir altı suyu gibi ürünlerin işlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [148] .

Sistem sıvı ya da emülsiyon yapıdaki ürünün sıcak hava ile teması ve kısa süre içinde toz forma dönüşmesi şeklinde çalışmaktadır. Sıvı ortam sıcak hava ortamına atomize edilir bu sayede yüzey genişler ve aniden kuruma gerçekleşir. Püskürtmeli yönteminde taşıma amaçlı hava ve inert gaz olarak azot kullanılmaktadır [140]. Damlacıktan su uzaklaşması neticesinde kuruyan tanecikler sistemi terk ederek toplama kabında birikirler [149] (Şekil 1.20). Elde edilen kapsüle ürün yüksek sıcaklıklarda prosesleniyor olmasına rağmen sürenin kısa olmasından dolayı yaş termometre sıcaklığını aşmamakta ve zarar görmemektedir [138].



Şekil 1.20. Püskürtmeli kurutma tekniği [150]

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyon işlemi atomizasyon, oluşan damlacık ile sıcak havanın teması, su buharlaşması ve kurutulan ürünün alınması şeklinde 4 temel aşamadan oluşmaktadır.

Atomizasyon mikroenkapsülasyon işleminde kaplanacak olan madde ile hazırlanan emülsiyon formdan elde edilen damlacığın sıcak hava ile temasını sağlamaktadır. Atomizasyon işlemi genel olarak pnömatik atomizer, basınçlı nozul, dönen disk nozul ile iki akışlı nozul ve sonik nozul kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Son ürün karakterini ve yapısını atomizer önemli derecede etkilemektedir [140, 151].

Damlacık ile sıcak havanın teması aşamasında atomizerin konumu ve atomizer üzerinde hava dağılımını sağlayan hava dağıtıcısı ürünün kuruması için en temel etkenlerdir. Bu aşamada istenen duruma hızlı buharlaştırma ve yüksek kalitede ürün eldesidir. Toz

forma dönüştürülecek ürün hava ile aynı yönde ve aynı zamanda cihaza beslenir. Bu sırada ürün sıcak hava (155-200°C) ile karşılaşarak anında buharlaşma gerçekleşir. Sıcak havanın atomizerden çıkan ürünle karşılaşması neticesinde ısı transferi gerçekleşir ve suyun uzaklaşması ile kuruma işlemi gerçekleşmiş olur [140]. Kurutma işleminden sonra toz forma dönüşen ürün yer çekimi etkisiyle aşağı doğru kayarak vakum etkisi ile toplama haznesinde birikir [152].

Gıda alanında püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyon uygulamaları genel olarak aroma maddeleri, emülgatörler, bitkisel yağlar, bitki ekstraktları, asitlendiriciler, aminoasitler, renklendiriciler, esansiyel yağlar, enzimler, bakteriler, mineraller, tuzlar, şekerler ve vitaminler ile gerçekleştirilmektedir [153].

Püskürtmeli kurutma yöntemi diğer yöntemler ile kıyaslandığında düşük maliyeti ve kolay uygulanma özelliği ile öne çıkmaktadır. Özellikle dondurarak kurutma işleminden ortalama 30-50 kat daha düşük maliyetlidir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile düzenli şekilde (genellikle küre şeklinde) granüller elde edilmektedir. [154].

Püskürtmeli kurutma yöntemi; maliyet düşüklüğü, ürün kalitesi ve veriminde artış, iyi çözünürlük, küçük boyut ve stabilitesi yüksek kapsüller ile diğer yöntemlerden üstündür. Buna karşın ürün homojenliğinin düşük olması, kaplama materyalinin sınırlı sayıda bulunması ve sıcaklık toleransı düşük ürünlerde çalışılmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır [13].

### **1.5.1. Kaplama Malzemeleri**

Mikroenkapsülasyon yöntemi ile kaplanmış son ürün özellikleri enkapsülasyon proses şartları ve kaplama malzemesi ile doğrudan ilgilidir. Kaplama maddesi kaplanacak ürünün özellikleri ve son ürün özelliklerine göre değişiklik gösterir. İyi bir kaplama malzemesi şu özelliklere sahip olmalıdır;

- Kurutma öncesi oluşturulan emülsiyon ortamında yapı düzenleyici olmalıdır ve reolojik özellikleri iyi olmalıdır.
- Kaplanacak madde ve emülsiyon ortamındaki herhangi bir bileşen ile etkileşime girmemeli, proses ortamına karşı inert olmalıdır.
- Kaplanacak malzemeyi işlem sırasında ve son ürün depolama sürecinde iyi kaplamalı ve stabil yapıda tutabilmelidir.

- Ortamda bulunan kaplama ve kaplanacak madde dışındaki çözücülerden kolay ayrılmalıdır.
- Kaplanan malzemeyi dış etkenlere karşı korumalıdır ve gıda ürünü olarak tüketilebilir özelliklere sahip olmalıdır.
- Kaplanan malzemeyi istenilen ortamda aktif hale getirecek çözünme özelliğine sahip olmalıdır.
- Maliyeti düşük ve kaplanan malzemeyi etkilemeyecek duyuşsal özelliklerde olmalıdır [11, 12].

Mikroenkapsülasyon teknolojisinde karbonhidratlar, gamlar ve proteinler temel kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber selülozlar (karboksimetil selüloz, metilselüloz vb.), lipitler (mum, parafin vb.), lipozomlar, karragenan ve aljinat gibi deniz türevi ürünler ve mikrobiyal ve hayvansal polisakkarit grubunda yer alan birçok malzeme farklı ürünlerin kaplanmasında çalışılmaktadır (Tablo 1.9) [155].

Kaplama maddelerinden en çok kullanılan maltodekstrindir. Etki mekanizması ise film oluşturma olarak tanımlanır. Düşük maliyeti yanı sıra kaplama ortamında hacim artırma, kıvam oluşturma ve topaklanma önleme gibi sağladığı olumlu faydaları ile tercih edilmektedir. Kurutma sırası yapışması ve emülsifiye etme kapasitesinin düşük olması ise dezavantajları arasındadır. Dezavantajlı durumları ortadan kaldırmak için diğer kaplama malzemeleri ile kombinasyon çalışmaları yapılmaktadır [156].

Gamlar arasında en çok kullanılan kaplama maddesi ise gam arabiktir. Kaplama maddeleri içinde emülsiyon oluşturma özelliği, film oluşturma kapasitesi ve çözünürlüğünün yüksek olmasından dolayı geniş kullanım alanı bulmaktadır. Buna karşın enkapsülasyon aşamasından sonra elde edilen ürün yarı geçirgen olduğundan oksidasyon gibi bozulmalar gam arabik ile kaplanmış malzemelerde görülmektedir [13, 138].

Yağ mikroenkapsülasyonunda ise en yaygın olarak gam arabik-maltodekstrin, süt protein grubu kullanılmaktadır.

Tablo 1.9. Kaplama maddeleri ve kaplanacak maddeler uygulaması [11]

<b>Kaplama maddesi grubu</b>	<b>Kaplama malzemeleri</b>	<b>Kullanılan mikroenkapsülasyon tekniği</b>
Karbonhidratlar	Nişasta, maltodekstrinler, kitozan, mısır şurubu katı fazı, dekstran, modifiye nişasta, siklodekstrinler	Ekstrüzyon, Püskürtmeli kurutma, Dondurarak kurutma, Koazervasyon, Kompleks içeriği hazırlama
Selüloz	Karboksimetilselüloz, metilselüloz, etil selüloz, selülozasetat-fitalat, selülozasetat-bütilat-fitalat	Püskürtmeli kurutma, Koazervasyon,
Gam	Gam akasya, agar, sodyum alginat	Püskürtmeli kurutma
Lipidler	Vaks, parafin, balmumu, diaçilgliseroller, sıvı yağlar, katı yağlar	Emülsiyon, Lipozom, film oluşturma
Proteinler	Glutein, kazein, jelatin, albumin, peptinler, peyniraltı suyu proteini	Emülsiyon, Püskürtmeli kurutma

Protein ile kaplama işleminde peynir altı suyu proteinleri, süt proteinleri, kazein, jelatin gibi hayvansal proteinlerin yanında soya ve bezelye gibi bitkisel proteinlerde kullanılmaktadır.

Proteinler suda çözünürlükleri, viskoziteleri, emülsifiye etme özelliği ve film oluşturma gibi fonksiyonel özellikleri sebebiyle kaplama maddeleri içinde öne çıkmaktadır [13]. Proteinler içinde süt proteini grubundan kazein ve peynir altı suyu protein konsantresi emülsiyon oluşturma özellikleri ve kurutma işlemi açısından sağladığı üstünlükler nedeniyle öne çıkmaktadır [14].

Tablo 1.10. Püskürtmeli kurutma yöntemi ve farklı kaplama maddeleri ile enkapsüle edilen örnekler

<b>Kaplanan malzeme</b>	<b>Kaplama malzemesi</b>	<b>Hava giriş sıcaklığı (°C)</b>	<b>Hava çıkış sıcaklığı (°C)</b>	<b>Enkasülasyon amacı</b>	<b>Literatür</b>
Süt yağı	PST protein ve laktoz	160	80	Oksidasyon engelleme	[157]
Zeytinyağı (sızma)	Modifiye nişasta, laktoz, jelatin, maltodekstrin, gam arabik	165	-	Oksidasyon engelleme	[158]
Nane yağı	Maltodekstrin	150	80	Aroma koruma, oksidasyon engelleme	[159]
Avakado yağı	PST protein, maltodekstrin	180	80	Oksidasyon engelleme	[160]
Balık yağı	Mısır şurubu tozu, lesitin, sodyum kazeinat	210	95	Oksidasyon engelleme	[161]
Limon yağı	$\beta$ -siklodekstrin	160	60	Aroma koruma, oksidasyon engelleme	[162]
Ton balığı yağı	Lesitin, kitozan	180	-	Oksidasyon engelleme	[163]
Palm yağı	Gam arabik, sodyum kazeinat	180	113	Oksidasyon engelleme	[164]
Soya yağı	Sodyum kazeinat	180	95	Oksidasyon engelleme	[165]

Yağsız süt tozu ticari olarak kaplama maddeleri içinde en ucuz olanlarından bir tanesidir ve tüketimi fazla olduğu için temin edilmesi daha kolaydır. Kaplama özellikleri açısından incelendiğinde ise emülsiyon ve film oluşturma gibi üstünlükleri bulunmaktadır [15]. Tablo 1.10'da yağ ürünlerinde enkapsülasyon uygulamaları gösterilmiştir.

## 1.6. Bitkisel Yağlı Sütlü Buz

Dondurma ve türevleri bileşiminde yer alan malzemeler ve üretim şekillerine göre farklı ifadelerle tanımlanmakta ve gerek tadı gerekse oluşturduğu serinletici his nedeniyle yaygın olarak tüketilmektedir [166].

Genel olarak dondurma sınıflandırması şu şekilde yapılmaktadır;

- Sade dondurma (süt ve ürünleri kullanılarak yapılan dondurmalar)
- Bitkisel yağlı sütlü buz (süt proteini ve bitkisel yağlar ile yapılan dondurmalar)
- Gelato (yumurta sarısı içeren dondurmalar)
- Dondurulmuş yoğurt (laktik asit bakterileri içeren dondurmalar)
- Sütlü buz (düşük oranda süt yağı içeren dondurmalar)
- Sorbe (meyve bazlı şekerli şurup şeklindeki dondurulmuş ürünler)
- Şerbet (sorbe tipi süt veya krema içeren dondurulmuş ürünler)
- Sulu buz (aroma ve renklendirici içeren dondurulmuş şeker şurubu)
- Meyveli buz (meyve suyu içeren dondurulmuş ürünler) [167]

Dondurma hakkında dünya genelinde bu kadar farklı sınıflandırmalar varken Türkiye’de Türk Gıda Kodeksi kapsamında “Dondurma Tebliği” ve “Yenilebilir Buzlu Ürünler Tebliği” şeklinde iki gruba ayrılmıştır. Yenilebilir Buzlu Ürünler Tebliğinde ürünler su buzu, meyveli buz, sorbe, sütlü buz ve bitkisel yağlı sütlü buz olmak üzere beş gruba ayrılmıştır. Yenilebilir sütlü buz ürününde bitkisel yağ veya süt yağı ağırlıkça en az %5, süt proteini ise en az %2.2 oranında olmalıdır [16].

Yenilebilir sütlü buz dondurmaya benzeyen, dondurma grubunda yer alan ve tüketim oranı çok yüksek olan ürünlerdendir. Bileşiminde yağ, yağsız süt tozu, şeker, gam, emülgatör ve aroma maddeleri yer almaktadır [168].

Yenilebilir sütlü buzlar yağ globülleri, hava kabarcıkları ve dispers buz kristallerinden oluşan karma bir yapıdır. Emülgatörler bu kompleks yapıda yağ-su ve yağ-hava ara yüzey gerilimini düşürme, stabil emülsiyon formları oluşturma ve miks yapısından dondurma formuna dönüşü sağlama görevlerini üstlenmektedir. Bu nedenle dondurma bileşiminde yer alan emülgatör yapısı, çeşidi ve kullanılan miktarı son ürün özelliklerini etkilemektedir [17].

Dondurma üretiminde farklı emülgatör kullanımının dondurma üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmada emülgatör olarak lesitin ve mono-digliserit tercih edilmiştir. Çalışma sonucunda en iyi hacim artış oranı ile en düşük erime oranı %0.6-1.0 arasında mono-di gliseritli örneklerde gözlenmiştir. Duyusal değerlendirmeler neticesinde ise emülgatör çeşidi ve oranının duyusal tercihleri etkilediği belirlenmiştir. Örnekler içinde ise %1 mono-,digliserit içeren dondurmalar kabul edilebilirlik açısından en yüksek puanları almıştır [169].

Başka bir çalışmada ticari önemi olan emülgatörlerin miktar değişimlerinin dondurmanın özellikleri üzerinde oluşturduğu etkiler çalışılmıştır. Emülgatör miktarında yapılan değişmelerin dondurma örneklerinin pH, yağ ve toplam kurumadde değerlerini istatistiksel olarak incelendiğinde etkilemediğini, viskozite, hacim artış oranı, erime oranı ve penetrometre değerlerinde ise etkinin önemli olduğu gözlenmiştir [170].

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmamızda rendering tesisi artık yağlarından mono-,digliserit emülgatörünün üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışma dört aşamada planlanmıştır. İlk aşaması rendering tesisi artık yağından optimum şartlarda mono-,digliserit karışımlarının elde edilmesidir. İkinci aşama ise reaksiyon ortamından karışım halinde elde edilen mono-di-trigliserit örneğinin, mono, mono-di ve mono-di-trigliserit şeklinde üç farklı kompozisyonda son ürün formuna dönüştürülmesi için yapılan preparatif kolon ile saflaştırma aşamasıdır. Üçüncü aşama yapılan analizler sonucunda emülsiyon özellikleri iyi çıkan mono-di-trigliserit formunun peynir altı suyu proteini ve yağsız süt tozu ile mikroenkapsülasyon uygulaması ile toz forma dönüştürülmesidir. Son aşama ise, toz ve sıvı emülgatör karışımlarının model olarak seçilen bitkisel yağlı sütlü buz ürününde uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır.

#### 2.1. Materyal

##### 2.1.1. Emülgatör Üretiminde Kullanılan Materyal

Çalışma kapsamında hammadde olarak kullanılan rendering tesisi artık yağları Kem-San Et Kemik Yağ ve Tarım Ürünleri San. ve Tic. Ltd. (Kayseri) ve KRV Yağ ve Kemik Sanayi San. Tic. A.Ş. (Sakarya) firmalarından temin edilmiştir. Rendering tesisi artık yağları emülgatör üretiminde hammadde olarak kullanılmadan önce içinde barındırdığı safsızlıklardan uzaklaştırmak için önce kaba filtreden sonra whatman filtresinden süzölmüştür.

Enzimatik gliseroliz reaksiyonunda yüksek sıcaklığa dayanıklı olan ve akrilik reçinede immobilize edilmiş lipaz enzimi (Novozyme 435) kullanılmıştır. Lipaz enzimi *Candida antarctica* tarafından üretilmiştir. Seçilen enzim yapısı gereği reaksiyonlarda tekrar

kullanılabilmektedir. Bu sebeple her reaksiyondan sonra enzim ortamdan süzülerek alınmış ve 3-4 kez izopropanolle yıkanıp, kurutulup, tekrar kullanılmıştır.

Gliserol, enzimatik gliseroliz reaksiyonunun temel bileşenidir ve emülgatör üretiminde kullanılmaktadır.

Moleküler sieve ve silika jel adsorban madde olarak reaksiyon ortamında gliserol ve yağ arasında etkileşimi artırmak için reaksiyon verimi esas alınarak optimum şartlar belirlenirken kullanılmıştır. Mono-digliserit üretiminde kullanılan malzemeler Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Mono-digliserit üretiminde kullanılan materyaller

<b>Materyal</b>	<b>Marka</b>
Lipaz Enzimi ( $\geq 5,000$ U/g)	Sigma, ABD (Novozyme 435)
Gliserol	Sigma Aldrich, ABD
Metanol	Sigma Aldrich, ABD
Aseton	Sigma Aldrich, ABD
Asetonitril	Sigma Aldrich, ABD
Kloroform	Sigma Aldrich, ABD
Etanol	Sigma Aldrich, ABD
Tert-bütanol	Sigma Aldrich, ABD
Moleculer Sieve	Sigma Aldrich, ABD
Silika jel	Merck, Almanya
Izopropanol	Scharlau, İspanya

### 2.1.2. Mono-digliserit Saflaştırılmasında Kullanılan Materyal

Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen emülgatör karışımından farklı konsantrasyonlarda mono, di ve trigliserit içeren emülgatörler elde etmek ve kullanılan enzimi geri kazanmak için saflaştırma aşaması yapılmıştır. Saflaştırma aşamasında kullanılan materyalin marka ve modelleri Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Mono-digliserit saflaştırılmasında kullanılan materyaller

<b>Materyal</b>	<b>Marka</b>
Silika jel (0.063-0.200 mm)	Merck, Almanya
Prepetarif Cam Kolon (1.6-50 cm)	İldam, Türkiye
Whatman No:1	Sigma Aldrich, ABD
Kloroform	Sigma Aldrich, ABD
Metanol	Sigma Aldrich, ABD
Phenogel Kolon (PLgel kolon (5µm, 7.5X300mm)	Agilent, ABD
Tetrahydrofuran	Merck, Almanya
Monogliserit Standardı	Supelco, Sigma Aldrich, ABD
Trigliserit Standardı	Supelco, Sigma Aldrich, ABD

### 2.1.3. Mikroenkapsülasyon Aşamasında Kullanılan Materyal

Elde edilen farklı konsantrasyonlardaki emülgatör örneklerinin toz forma dönüştürülmesi için gerçekleştirilen enkapsülasyon işleminde yağsız süt tozu (Pınar A.Ş, Türkiye) ve peynir altı suyu proteini (%35) (Enka A.Ş, Türkiye) kullanılmıştır. Yağsız süt tozu ve peynir altı suyu proteini emülsiyon oluşturma özelliği, ucuz ve kolay bulunabilmelerinin yanısıra ve literatürde bu materyallerin kullanıldığı herhangi bir çalışma olmaması sebebiyle tercih edilmiştir.

### 2.1.4. Ürün Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Materyal

Elde edilen emülgatör örnekleri üretim ve mikroenkapsülasyon aşamasında ürün özellikleri ve üstünlüklerinin belirlenmesi amacıyla farklı analizler yapılmıştır. Bu analizlerde kullanılan materyaller ve marka bilgileri Tablo 2.3’de belirtilmiştir.

Tablo 2.3. Ürün özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan materyaller

<b>Materyal</b>	<b>Marka</b>
Asetik asit	Sigma Aldrich, ABD
Kloroform	Sigma Aldrich, ABD
Potasyum iyodür	Sigma Aldrich, ABD
Sodyum tiyosulfat	Sigma Aldrich, ABD
Nişasta	Merck, Almanya
İzooktan	Merck, Almanya
p-anisidin	Sigma Aldrich, ABD
Hegzan	Sigma Aldrich, ABD
Potasyum hidroksit	Merck, Almanya
Metanol	Sigma Aldrich, ABD
Petrol eteri	Sigma Aldrich, ABD
Sodium dodecyl sulfate	Sigma Aldrich, ABD
Nile Blue A	Alfa Aesar GMBh & CoKG,Karlsruhe Almanya
Sorbent tüpü	Tenax Carbograph (Markes)

### 2.1.5. Model Ürün Denemelerinde Kullanılan Materyal

Çalışma neticesinde elde edilen emülgatör örnekleri ve toz formlarının ürün formülasyonunda gösterdikleri etkileri belirlemek için model ürün denemeleri yapılmıştır. Ürün olarak bitkisel yağlı sütlü buz seçilmiştir. Bitkisel yağlı sütlü buz üretimi ve analizleri esnasında kullanılan malzemeler ve markaları Tablo 2.4'te belirtilmiştir.

Tablo 2.4. Yenilebilir sütlü buz formülasyonunda kullanılan malzemeler ve markaları

<b>Materyal</b>	<b>Marka</b>
Şeker	Karatoprak Gıda San.Tic. A.Ş., Türkiye
Süt tozu (yağsız)	Pınar A.Ş, Türkiye
Bitkisel yağ	Ülker A.Ş.,Türkiye
Stabilizatör (Ksantan Gum)	Sigma Aldrich, ABD

### 2.1.6. Alet-Ekipman ve Cihazlar

Tez çalışması kapsamında kullanılan cihazlar marka ve modellerine göre Tablo 2.5’de belirtilmiştir.

Tablo 2.5. Tez çalışmasında kullanılan cihazların marka ve modelleri

<b>Cihaz</b>	<b>Marka</b>
Isıtıcılı Çalkalamalı Su Banyosu	Memmert,WNB14, Almanya
Etüv	Memmert, Almanya
Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	Agilent 1100, ABD
Gaz Kromatografisi	Agilent, ABD
Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrofotometresi	Agilent 5975 C VL MSD, ABD
Peristaltik Pompa	Seko, Türkiye
Ultrasonik Su Banyosu	Kudos, Türkiye
Ultrason (Prob) Uygulama Cihazı	Hielscher Ultrasound Tech., UP400S, Almanya
Taramalı Elektron Mikroskobu SEM	LEO 440, ABD
Zetasizer ZS90	Malvern Instruments, İngiltere
Püskürtmeli Kurutucu	Buchi Mini B-290, Almanya
Terazi	AND, GH 200, Japonya
Saf Su Cihazı	ELGA, purelab, İngiltere
pH metre	WTW, Inolab, Almanya
Homojenizatör (ultra-turaks)	IKA, T25, Almanya
Renk Ölçüm Cihazı	Konica-Minolta, CR400, Japonya
Santrifüj Cihazı	Hettich-320, Almanya
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Stuart, CC 162, İngiltere
Spektrofotometre	UV-1800 Shimadzu, Japonya
Su Aktivitesi Tayin Cihazı	Aqua Lab 2.0, ABD
Tekstür Analiz Cihazı	Stable Micro System (TA-XT2 Plus, İngiltere
Reometre	ThermoHAAKE, Mars III, Karlsruhe, Almanya
Sprey Kurutucu	Buchi B-290, İsviçre
Dondurma Makinası	Simac II Gelataio GC 5000, İtalya
Floresan Mikroskop	Nicon-Eclipse Ti-S, ABD

## 2.2. Yöntem

Tez çalışması dört temel başlıkta planlanmış ve çalışılmıştır. Şekil 2.1’de ana hatlarıyla tez kapsamında yapılan çalışmalar akım şeması olarak verilmiştir.

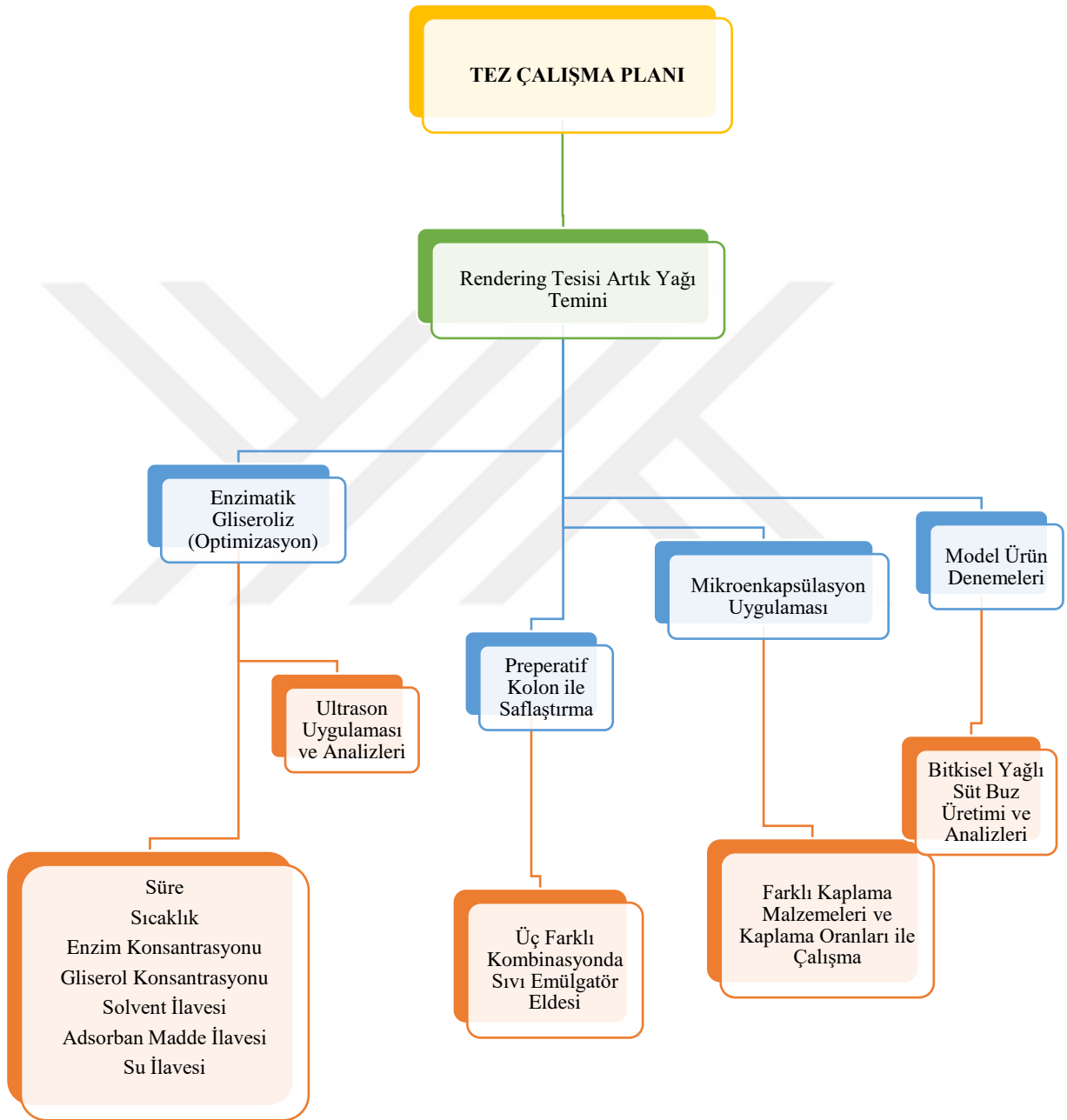
İlk aşama rendering tesisi artık yağlarından enzimatik gliseroliz yöntemi ile optimum emülgatör üretim prosesinin belirlenmesidir. Bu kısımda reaksiyon ortamında etkin olan süre, sıcaklık, enzim konsantrasyonu, gliserol konsantrasyonu, çözügen etkisi (aseton, asetonitril, kloroform, metanol, etanol ve tert-bütanol), adsorban etkisi (silika jel ve molecular sieve), su ilavesinin etkisi ve ultrason uygulamasının etkisi çalışılmıştır.

İkinci aşamada reaksiyon sonucunda elde edilen trigliserit, digliserit ve monogliserit karışımlarından belirlenen konsantrasyonlarda emülgatörler elde etmek için preparatif kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

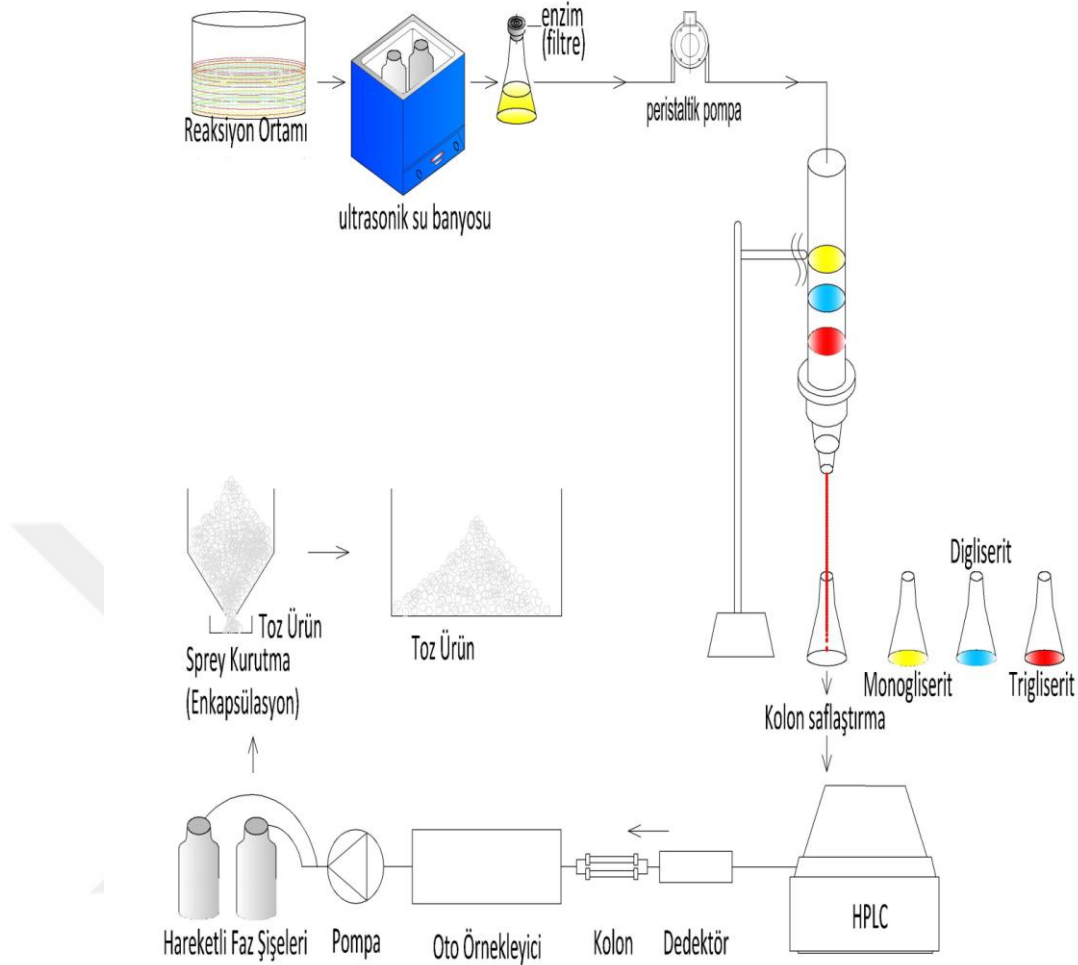
Üçüncü aşama ise yapılan analizler sonucunda en yüksek emülsiyon özellikleri gösteren emülgatör (E50-40-10) örneğinin enkapsüle edilerek toz forma dönüştürülmesidir. Bu aşamada enkapsülasyon malzemesi olarak yağsız süt tozu ve peynir altı suyu proteini tercih edilmiştir. Enkapsülasyon işleminde her bir kaplama maddesi için dört farklı deneme deseni çalışılmıştır. Kuru madde miktarı ve kaplama maddesi/yağ oranı değiştirilerek analizler (toplam lipit, yüzey lipit oranı, emülsiyon özellikleri v.b.) ve SEM görüntüleri ile en uygun kaplama oranları belirlenmiştir. Bu aşamanın sonunda farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip alternatif emülgatör türevleri elde edilmiştir.

Dördüncü ve son aşamada ise üretimi gerçekleştiren emülgatör örnekleri model gıdalarda uygulanarak son ürün üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Model ürün olarak seçilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin miks formu ve dondurulmuş son hali üzerinden analizler yapılmıştır. Tez kapsamında yeni bir kaynaktan elde edilen, üretim prosesinde yeni uygulamalar barındıran ve farklı kaplama maddeleri ile enkapsüle edilen emülgatör örneklerinin emülsifiye ürünlerdeki etkisi belirlenmiş ve tartışılmıştır.

Şekil 2.2’ de mono-,digliserit üretimi ile mikroenkapsülasyon işlem basamakları gösterilmektedir. Enzimatik gliseroliz reaksiyonu ile elde edilen ve saflaştırma işlemlerinden geçen emülgatörler toz forma mikroenkapsülasyon tekniği ile püskürtmeli kurutucu kullanılarak dönüştürülmüştür.



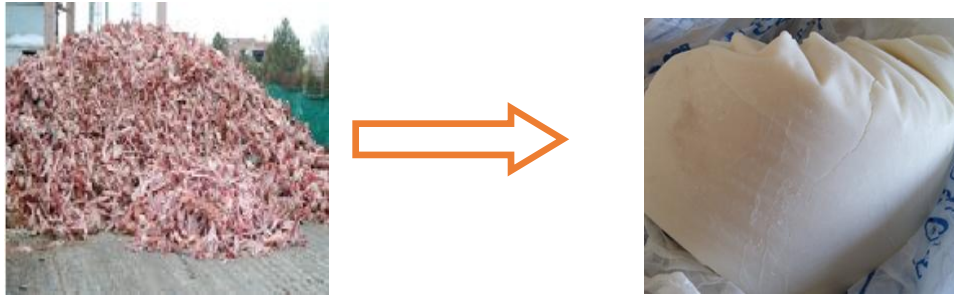
Şekil 2.1. Tez çalışması planı



Şekil 2.2. Mono-,digliserit üretim aşamaları

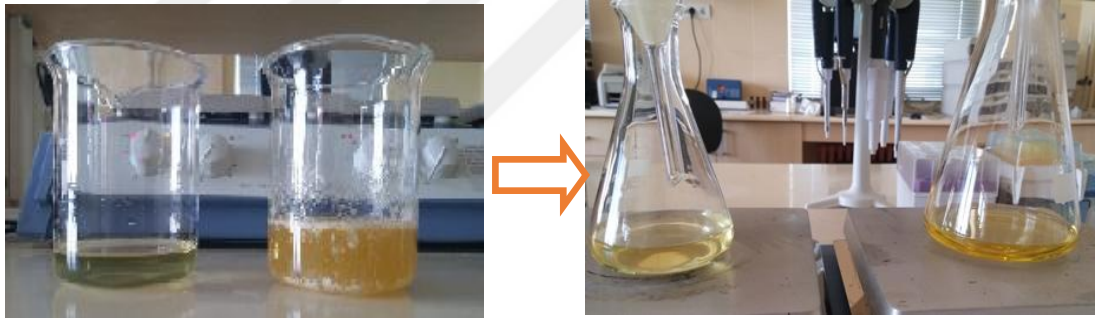
### 2.2.1. Rendering Tesisi Artık Yağlarından Enzimatik Gliseroliz ile Emülgatör Üretimi

Rendering tesisi artık yağından emülgatör çeşidi olan mono-,digliseritlerin üretimi için farklı parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Esterifikasyon işlemi için enzimatik yöntem tercih edilmiştir. Enzimatik yöntem ile emülgatör üretiminde düşük sıcaklıklarda (60-80°C) çalışılmakta ve yüksek verim elde edilmektedir. Ağır kimyasal kullanımı ve atık kimyasalların uzaklaştırılması problemi yoktur. Ayrıca sıcaklık uygulaması düşük olması sebebiyle istenmeyen bileşenlerde meydana gelmemektedir. Rendering tesisinde et-kemik unu olarak işlenecek kemikler ve proses sonu artık yağ olarak elde edilmiş formu Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Rendering tesisi artık yağı işlenmeden önce ve sonrası

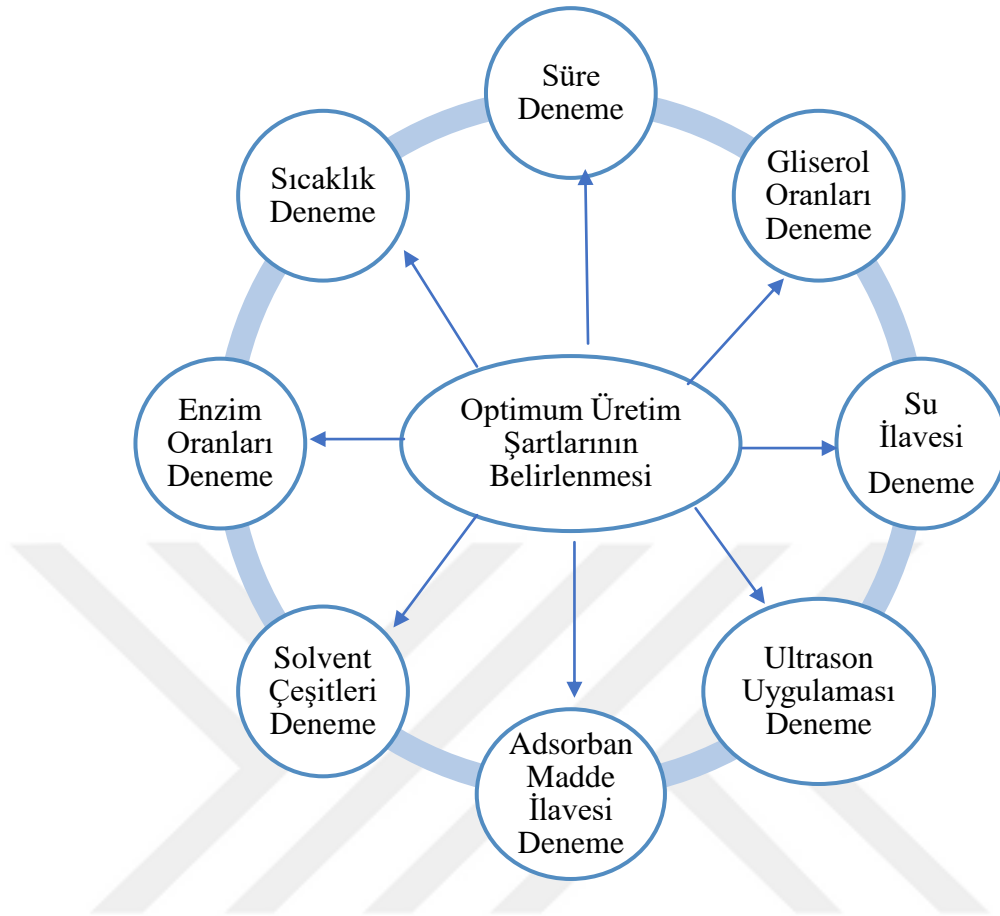
Rendering tesisi artık yağı deodorize edilmiştir, serbest yağ asitliği %3.5-4, sabunlaşma sayısı 190-200, erime noktası 35-40 °C aralığında tespit edilmiştir. Rendering tesisi artık yağı mevcut safsızlıklarından arındırılmak için reaksiyon öncesi 125 mm'lik whatman filtreden geçirilmiştir (Şekil 2.4.)



Şekil 2.4. Rendering tesisi artık yağının filtre edilmeden önceki ve sonraki hali

Rendering tesisi artık yağından emülgatör üretim prosesi için daha önce farklı hammaddelerden enzimatik esterifikasyon yöntemi ile mono-digliserit üretimi çalışılmış olan kaynaklardan faydalanılmış ve proseslerde bazı modifikasyonlar yapılmıştır [5, 82, 171].

Üretim optimizasyonu için temelde 8 parametre değiştirilerek çalışılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir. Sıcaklık, süre, gliserol miktarı, enzim miktarı, adsorban madde ve su ilavesi, çözügen çeşitlerinin ve ultrason uygulamanın etkisi optimum üretim parametreleri olarak çalışılmıştır. (Şekil 2.5).



Şekil 2.5.Mono-digliserit üretim optimizasyon basamakları

Reaksiyon şartları, uygulanan parametrelerin fazla olması nedeniyle herhangi bir matematiksel optimizasyon modeline uygun bulunamamıştır. Bu sebeple her bir deneme deseninde diğer şartlar sabit tutularak optimum değer bulunmuş ve sonraki parametre elde edilen optimum şartlar üzerinden çalışılmıştır. Reaksiyon ortamını sabitlemek ve etkin çalışma ortamı oluşturabilmek adına ilk aşamada ısıtıcı manyetik karıştırıcı ve çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. Yapılan ön denemeler sonunda özellikle çözen ilavesi denemelerinde manyetik karıştırıcıya bağlı termometre ölçümü sırasında uçucu olan çözenlerden kayıp yaşandığı görülmüştür. Bu sebeple reaksiyon sıcaklık kontrolü çalkamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bütün üretim denemeleri farklı zamanlarda aynı şartlarda yapılan iki tekerrür üretim şeklinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen emülgatör karışımları analiz zamanına kadar  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de depolanmıştır.

#### 2.2.1.1. Enzim Oranı Değişiminin Emülgatör Üretimine Etkisinin Belirlenmesi

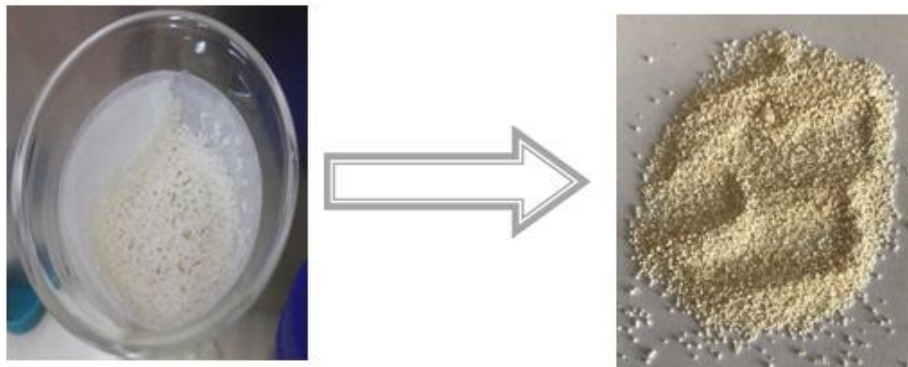
Rendering tesisi artık yağından emülgatör türevleri elde etmek için yapılan çalışmada enzimatik esterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek için tercih edilen lipaz enzimi

Novozyme 435 olarak seçilmiştir. Enzim konsantrasyonu başlığında optimum oranın tespit edilmesi için %5, 10, 15 ve 20 şeklinde dört farklı enzim oranı ile ağzı kapaklı cam şişede 10 g rendering artık yağı ve %10 gliserol bulunan reaksiyon ortamında 60°C reaksiyon sıcaklığında çalışılmıştır.

Üretim optimizasyon çalışmasında enzim konsantrasyonu belirlendikten sonra lipaz enziminin tekrarlanan esterifikasyon reaksiyonlarında kullanılma etkinliğinin saptanması için mono-,digliserit üretimleri yapılmıştır. Her bir üretimde aynı enzim kullanılarak elde edilen emülgatör miktarları yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde analiz edilmiştir. Bu sayede tekrar kullanılan enzimin mono-,digliserit verimi üzerindeki etkisi ve tekrarlanan kullanımlarda enzim ömrü hesaplanmıştır.

İmmobilize lipaz enzimi her bir reaksiyondan sonra izopropanol ile yıkanarak (3-4 kez) yağdan arındırılmış tekrar kullanılmak üzere oda sıcaklığında kurutulmuş ve -18 °C'de bir sonraki kullanım için depolanmıştır (Şekil 2.6).

Mono-,digliserit üretiminde inorganik katalizör kullanımı yerine lipaz uygulanması düşük sıcaklıkta çalışma, enerji kazanımı ve açık renkli örnek eldesi gibi bazı avantajlar sağlamaktadır [32, 172]. Enzim prosesinin finansal açıdan diğer yöntemlerle yarışabilmesi için immobilize lipaz kullanılması önerilmiştir [173]. Novozyme 435 büyük gözenekli immobilize resin enzimidir. Isıya dayanıklı ve maksimum aktivite sıcaklığı 70-80 °C'dir [171].



Şekil 2.6. Lipaz enziminin yıkanıp tekrar kullanılması

### **2.2.1.1. Gliserol Oranı Değişiminin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Mono-digliserit karışımlarında en etkin reaksiyon dönüşüm oranının belirlenmesi için yapılan optimum parametre belirleme işleminde gliserol dört farklı oranda (%5,10,15 ve 20) çalışılmıştır. Enzim oranının belirlendiği şartlar sabit tutularak yapılan üretim sonuçlarında kompozisyon tayinleri yapılarak en etkin gliserol oranı tespit edilmiştir.

### **2.2.1.3. Sıcaklık Değişiminin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Rendering tesisi artık yağından mono-digliserit türevleri elde etmek için yapılan çalışmada dört farklı sıcaklık ( 50, 60, 70 ve 80 °C) üzerinde deneme yapılmıştır. Sıcaklık dışında reaksiyon ortamında enzim, gliserol ve yağ oranları sabit tutularak dört farklı sıcaklıkta her bir sıcaklık için iki tekerrür şeklinde üretim yapılmıştır.

### **2.2.1.4. Reaksiyon Süresinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Enzimatik esterifikasyon yöntemi ile mono-digliserit türevleri üretim aşamasında sıcaklık, enzim ve gliserol konsantrasyonu ve çözen ilavesi parametrelerinde optimum şartlar belirlendikten sonra reaksiyon süresi için çalışma yapılmıştır. Reaksiyon süresinin etkisinin belirlenmesi için bu aşamaya kadar tespit edilen optimum çalışma koşulları ile 1-27 saat aralığında üretimler çalkalamalı su banyosunda yapılmıştır. Emülgatör oluşum analizi için her seferde 1 mL örnek alınacağı bu da reaksiyonda ürün kompozisyonu değişikliğine sebep olacağı için üretim deneme deseninde bulunan her saat için ayrı üretimler yapılmıştır. Her bir üretim farklı zamanlarda iki tekerrür şeklinde gerçekleştirilmiştir.

### **2.2.1.5. Çözen İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Mono-digliserit üretiminde çözen ilavesi etkisinin araştırılması için etanol, kloroform, metanol, asetonitril, aseton ve tert-bütanol çözen olarak seçilmiştir. Üretim için seçilen çözenler, yağ/çözen oranı 1 olacak şekilde reaksiyon ortamına eklenmiştir. Reaksiyon bu aşamaya kadar optimum şartları tespit edilen sıcaklık, enzim ve gliserol oranları sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Üretim optimizasyonu çözen başlığında optimum şartlar için çözen belirlenmesi aşamasında altı çözgenten en uygununun tercih edilmesinden sonra, seçilen çözen için optimum oran belirlenmesi şeklinde devam etmiştir. Bu aşamada yağ/çözen oranı 0.5-

1 ve 2 şeklinde tasarlanarak üretimler yapılmış ve trigliserit dönüşümleri tespit edilmiştir. Bu şekilde rendering tesisi artık yağından emülgatör elde edilmesi için uygun çözümler çeşidi ve optimum yağ/çözgen oranı tespit edilmiştir.

#### **2.2.1.6. Reaksiyon Ortamına Adsorban Madde İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

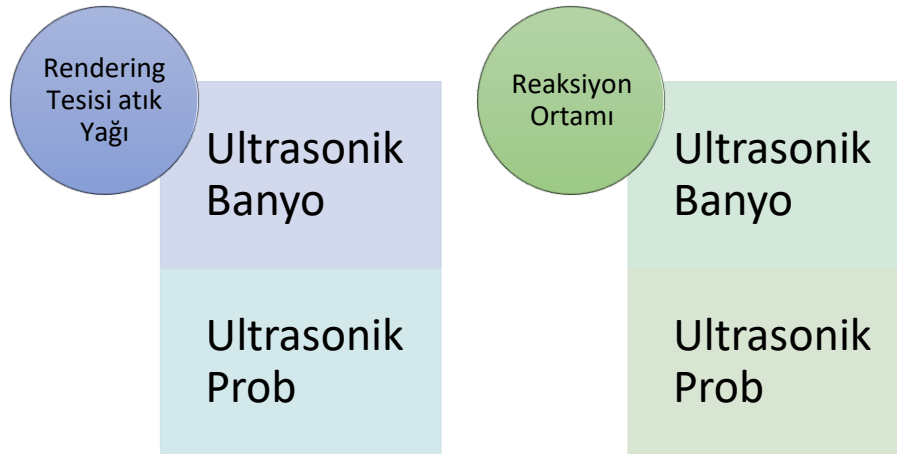
Emülgatör üretiminde literatürde bulunan çalışmalarda gliserolün yağ içinde çözünürlüğünün az olması [174, 175] ve reaksiyon sırasında oluşan suyun esterifikasyon reaksiyonunu hidroliz reaksiyonuna dönüştürmesi [176, 177] gibi sorunların ortadan kaldırılması için ortama adsorban madde ilave edildiği görülmüştür. Bu çalışmada ise adsorban madde olarak silika jel ve moleküler sieve (elek) tercih edilmiş ve diğer şartların sabit kaldığı reaksiyon ortamına 20 mg olacak şekilde ilave edilmiştir. Analiz sonuçları aynı şartlarda adsorban madde ilavesi olmayan kontrol örneğiyle kıyaslanarak yorumlanmıştır.

#### **2.2.1.7. Reaksiyon Ortamına Su İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Enzimlerin yapılarını koruyabilmeleri ve esterifikasyon reaksiyon ortamında gliserol-yağ ara yüzeyinde tutunabilmeleri için suya ihtiyaçları vardır. Bu sebeple yapılan çalışmalarda reaksiyon ortamlarına su ilavesi denemeleri literatürde bulunmaktadır [171]. Bu doğrultuda literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde en yüksek trigliserit dönüşümü sağlayan oranda su ilavesi (gliserol miktarının %3.5'i) yapılarak üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Su ilaveli ortamdan elde edilen ürün aynı şartlarda fakat su eklenmemiş şekilde üretilen kontrol örneği ile karşılaştırmalı analiz edilmiş ve rendering tesisi artık yağında gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonuna suyun etkisi araştırılmıştır.

#### **2.2.1.8. Rendering Tesisi Artık Yağına ve Reaksiyon Ortamına Ultrason Uygulamasının Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Ultrason işlemi son dönemlerde bir çok alanda uygulanma imkanı bulmaktadır. Bu çalışmada emülgatör üretimi için hammadde olan rendering tesisi artık yağına ve enzimatik esterifikasyon ortamına uygulanmıştır. Çalışma kapsamında ultrason uygulaması ultrasonik su banyosu içinde ve ultrasonik prob uygulaması şeklinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Tez çalışması kapsamında ultrason uygulamaları

Ultrasonik prob uygulamasında hammadde ve reaksiyon ortamı 24 kHz frekans ile 3 dakika ultrason uygulamasına tabi tutulmuştur. Cihaz probu 22 cm çapında titanyumdur ve maksimum enerji yoğunluğu  $85 \text{ W/cm}^2$  ve genliği  $120 \mu\text{m}$ 'dir.

Ultrasonik banyo ise 40 kHz frekans ile hammadde olan rendering tesisi artık yağına 30 dk boyunca, emülgatör üretim süresinde ise yapılan ön denemeler neticesinde reaksiyon ortamına 1 saat sıcaklık kontrollü olarak uygulanmıştır.

### 2.2.2. Üretim Optimizasyon Denemeleri Neticesinde Elde Edilen Emülgatörlerin Ürün Kompozisyon Oranlarının Belirlenmesi

Üretim optimizasyon denemeleri neticesinde elde edilen bütün örnekler yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak trigliseritten dönüşümleri hesaplanmıştır. Bu aşamada boyut dışlama kromatografisi kullanılmıştır ve tri, di ve monogliseritlerin molekül ağırlıklarına göre ayırım yapılmıştır. Boyut dışlama yönteminde kullanılan HPLC kolonları phenogel kolon olarak tercih edilmiştir ve iki adet seri bağlama şeklinde kullanılmıştır [5].

#### Çalışma koşulları:

- Kolon: Phenogel Kolon (300 x 7.8 mm, 5  $\mu\text{m}$  partikül büyüklüğü)
- Kolon sıcaklığı: 40°C
- Mobil faz akış hızı: 1 mL/dk
- Mobil faz: Tetrahidrofur

➤ Dedektör: Refraktif indeks

Örnek hazırlama:

1 mL yağ örneği 10 mL tetrahidrofuran ile vortekslenerek HPLC için hazırlanmıştır. Daha sonra 0.2 µm'lik PTFE şırınga filtreden geçirilmiştir. Aynı yöntem ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan monogliserit ve trigliserit standartları ile pikler belirlenmiştir.

**2.2.3.Ultrason Uygulaması ile Elde Edilen Emülgatörlerin Kontrol Grubuyla Kıyaslanma Analizleri**

Ultrason üretimi optimizasyon kısmında bahsedildiği şekilde hammadde olan rendering tesisi artık yağına ve reaksiyon ortamına uygulanmıştır. Ultrason uygulanarak gerçekleşen reaksiyon sonucunda (UUE) ve ultrason uygulanmadan gerçekleşen (kontrol) reaksiyon sonucunda elde edilen emülgatör örnekleri arasında herhangi bir fark olup olmadığının belirlenmesi için bazı analizler yapılmıştır. Bu analizler kremalaşma indeksi, emülsiyon ortamı renk değerleri, peroksit değeri, p-anisidin, K232 ve K270, yağ asidi kompozisyonu ve reolojik özellikleri (yatışkan hal ve dinamik titreşimli kayma) şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Emülsiyon formda yapılan tüm analizler için emülsiyon yapılar ayçiçeği yağı ve su ortamında hazırlanmıştır. Emülsiyon oluşumunda ultraturaks kullanılmıştır. Çalışılacak oranların ayarlanmasından sonra karışım formları ultraturaks ile 24.000 rpm hızda 5 dakika karıştırıldıktan sonra emülsiyon form oluşmuş ve örnekler analiz için hazır hale gelmiştir.

**2.2.3.1.Kremalaşma İndeksi Analizi**

Kremalaşma indeksi tayini için ultrason uygulanarak elde edilmiş örnekler ve kontrol grupları % 0.25, 0.5 ve 1 olmak üzere üç farklı konsantrasyonla ayçiçek yağı-su emülsiyonu şeklinde hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Analiz için 1.5 cm iç çap x 12 cm yükseklik değerlerine sahip 10 mL göstergeli cam test tüpleri kullanılmıştır. Emülsiyon örnekleri iki tekerrür ve her tekerrürde üç paralel olacak şekilde +4 °C' de 14 gün boyunca izlenmiş 1., 7. ve 14. gün analiz sonuçları kaydedilmiştir. Bahsi geçen sürelerde örneklerin toplam serum yüksekliği (Hs) ve toplam emülsiyon yüksekliği (Ht)

tespit edilerek aşağıda geçen formülle kremalaşma indeksi değerleri belirlenmiştir [178].

$$\text{Kremalaşma İndeksi (\%)} = \frac{H_s}{H_t} \times 100$$

### 2.2.3.2. Renk Tayini

Örneklerin % 0.25, 0.5 ve 1 olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan emülsiyon formları renk tayin cihazı ile  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri belirlenerek analiz edilmiştir. Analiz öncesi Hunter renk skalasına göre sonuç veren cihaz kalibre edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre  $L^*$  değeri rengin parlaklığını,  $a^*$  değeri kırmızılığı,  $b^*$  değeri ise; sarılığı ifade etmektedir. Analiz iki tekerrür şeklinde hazırlanmış her bir örnek için altı paralel ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.3.3. Peroksit Sayısı Tayini

Ultrason uygulanarak üretilmiş emülgatörler ile kontrol grubu emülgatörlerinin peroksit değerleri tespit edilirken 2 g örnek üzerine 25 mL asetik asit-kloroform karışımı (3:2 v/v) ilave edilmiştir. Bu şekilde yağ tamamen çözüldürüldükten sonra 1 mL doymuş KI ilave edilmiştir. Örnekler 1 dakika süre ile çalkalama işleminin ardından ve 5 dk karanlık ortamda bekletilmiştir. 5 dakika sonunda 75 mL destile su ve 1 mL %1`lik nişasta çözeltisi ilave edilmiş ve 0.01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir [179].

Peroksit değeri aşağıda belirtilen formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit Sayısı} = \frac{V \times T \times 1000}{m} \text{ meq g O}_2/\text{kg}$$

V: Harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi, mL

T: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

m: Örnek ağırlığı, g

### 2.2.3.4. *p*-anisidin Değeri

Farklı üretim yöntemleriyle elde edilen emülgatör örneklerinin ikincil oksidasyon ürünleri tespitinde *p*-anisidin testi yapılmıştır. Bu sayede emülgatör üretimi sırasında uygulanan sıcaklık ve ultrason uygulamasının ürün yapısında oluşturduğu etkiler tespit

edilmiştir. Analiz için 0.5 g emülgatör örneği, 25 mL hacmindeki balon jøjeye tartılmış ve izooktanil ile tamamlanmıştır. Ardından hazırlanan karışımdan 5 mL alınıp üzerine 1 mL *p*-anisidin ilave edilerek 10 dk karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Aynı işlem örnek ilave edilmeden hazırlanıp kör numunesi oluşturulmuştur. Örneklerin izooktana karşı 350 nm’de absorbens değeri okunmuştur. *p*-anisidin değeri aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmıştır [180].

$$p\text{-anisidin Değeri (AV)}=25 \times (1.2A_2 - A_1) / m$$

$A_2$ : *p*-anisidin ile hazırlanmış olan solüsyonun absorbens değeri

$A_1$ : izooktan ile hazırlanmış olan solüsyonun absorbens değeri

$m$ : Örnek ağırlığı (g)

#### 2.2.3.5. Özgül Soğurma Değerleri Tayini

Özgül soğurma analizi K232 ve K270 değerleri belirlenerek yapılmıştır. K232 hidroperoksit ve konjuge dienlerin, K270, karbonil bileşenler ve konjuge trienlerin göstergesidir. Bu analizde ultrason uygulanarak üretilmiş emülgatörlerin proses sırasında oksidasyon ürünlerinde değişim olup olmadığı belirlenmiştir. Analiz için 0.25 g örnek balon jøjeye tartılmış hekzan ile 25 mL’ye tamamlanmış ve çözündürülmüştür UV spektrofotometrede 232, 266, 270, 274 nm dalga boylarında absorbens değerleri kaydedilmiştir. Bu yöntem ile konjügedienler 232 nm’de, aldehit ve keton gibi ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumu ise 270 nm’de tespit edilmiştir. Analiz sonuçları aşağıda verilen formül ile hesaplanmaktadır [180].

Dalga boyundaki soğurma değeri =  $A / (c \times l)$

$A$ : 232 ve 270 nm dalga boyunda ölçülen absorbens

$c$ : Çözeltideki konsantrasyonu (g/100 mL)

$l$ : Küvetteki ışık yolu ( 1 cm)

#### 2.2.3.6. Yağ Asidi Kompozisyonu Tayini

Ultrason uygulanmış ve kontrol grubu şeklinde üretilen emülgatör örneklerinde uygulanan prosesin yağ asidi kompozisyonu üzerine etkisi belirlenmiştir. Analiz için 100 mg örnek ve 10 mL hekzan 20 mL’lik bir test tüpüne alınarak çözülmüş ardından 100 µL metanolde hazırlanmış 2N potasyum hidroksit ile vortekste karıştırılmıştır.

Karışım 4100 rpm'de 10 dk santrifüj edildikten sonra tüplerden viallere 2 mL alınarak GC örnek haznesine yerleştirilmiş ve aşağıda belirtilen çalışma şartlarında analizler yapılmıştır [181].

Çalışma koşulları:

- Kolon: Supelco HP 88 kapiler kolon (100 m x 0.25 mm ID, 0.2 µm HP 88)
- Dedektör: FID (Alev İyonlaştırıcı Dedektör)
- İnjektör hacmi 1 µL
- İnjektör sıcaklığı 250 °C
- Taşıyıcı gaz: Helyum, akış hızı: 2 mL/dakika
- Split oranı: 1/50

### 2.2.3.7. Yatışkın Hal (Steady State) Reolojik Özellikler

Ultrason uygulanarak üretilmiş örnekler ve kontrol grubu örneklerinin % 0.25, 0.5 ve 1 oranında hazırlanan emülsiyonları (ayçiçek yağı-su) görünür viskozite değerleri ve akış davranış özelliklerinin tespiti 25 °C'de yapılmıştır. Reolojik özelliklerin belirlenmesinde plaka-plaka konfigürasyonu ile kesme kontrollü ve peltier sistemli reometre kullanılmıştır. Hazırlanan örnekler 1 mL olacak şekilde mikropipet yardımıyla plaka üzerine konulmuştur. Örnekler 0.1-100 s<sup>-1</sup> kesme aralığında kesme gerilimi, kesme hızı ve görünür viskozite değerleri şeklinde analiz edilmiştir. Her bir analizde 25 adet veri elde edilmiştir. Bütün analizler iki tekerrür ve her tekerrürde üç paralel analiz edilmiştir. RheoWin Data Pro yazılımı veri eldesinde RheoWin Data Manager yazılımları verilerin analizinde kullanılmıştır. Ostwald de Waele, Hershel-Bulkey, Casson ve Bingham Modelleri örnekler üzerinde denenmiştir. Modellere ait formülasyonlar aşağıda verilmiştir [182].

Ostwald de Waele Modeli  $\sigma = K\gamma^n$

Hershel-Bulkey  $\sigma = K_H\gamma^n + \sigma_Y$

Casson  $\sigma^{0.5} = K_C\gamma^{0.5} + \sigma_Y^{0.5}$

Bingham Modeli  $\sigma = \eta_B\dot{\gamma} + \sigma_Y$

Bu formüllerde,  $\sigma$ : uygulanan basıncı (Pa)  $\dot{\gamma}$ : kesme hızını (1/s)

$n$ : akış davranış indeksi  $K$ : kıvam katsayısını ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ )

$\eta'$ : bingham plastik viskozite değerini ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

$\sigma_0$ : akma (sünme, yield stress) gerilimini ( $\text{Pa}$ ) ifade etmektedir.

### **2.2.3.8. Dinamik Titreşimli Kayma (Dynamic Shear) Akış Davranış Özellikleri**

Örneklerin dinamik reolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak basınç süpürmesi testi (stress sweep test) ardından ise frekans süpürme testi (frequency sweep test) yapılmıştır [182].

#### **2.2.3.8.1. Basınç Süpürmesi (Stress Sweep) Testi**

Emülgatör örneklerinin dirençli yapı gösterdikleri ve deformasyondan etkilenmedikleri bölgenin belirlenmesi için basınç süpürmesi (stress sweep) testi yapılmıştır. Test örneklerin viskoelastik alanlarının belirlenmesi işlemi 0.1-10 Hz aralığında peltier sistemli reometre ile gerçekleştirilmiştir. Plakalar arasına 1 mL emülsiyon örneği (ayçiçek yağı-su) pipet yardımıyla konulmuş ve 25 °C sıcaklık değerinde ölçümler yapılmıştır.

#### **2.2.3.8.2. Frekans Süpürme (Frequency Sweep) Testi**

Örneklerin basınç süpürmesi testi sonucunda viskoelastik özelliklerini belirlemede kullanılan reolojik değerler belirlenmiştir. Elde edilen değerler neticesinde örneklerin frekans süpürme testi 0.2 Pa basınç altında gerçekleştirilerek depo modülü ( $G'$ ) ve viskoz modülü ( $G''$ ) değerleri belirlenmiştir. Frekans süpürme testinde peliter sistemli sıcaklık kontrollü reometre kullanılmıştır. Basınç süpürme testi için hazırlanan emülsiyon örneklerinden 1 mL alarak plakalar arasına koyularak 25 °C'de frekans süpürme testi yapılmıştır. Frekans süpürme testi her bir örnek için 2 tekerrür ve 3 paralel şekilde gerçekleştirilmiş ve her analiz için reometrede 19 veri alınmıştır. Analiz sonuçları  $G'$  ve  $G''$  değerleri ile yorumlanmıştır.

### **2.2.4. Elde Edilen Emülgatörlerin Saflaştırılması**

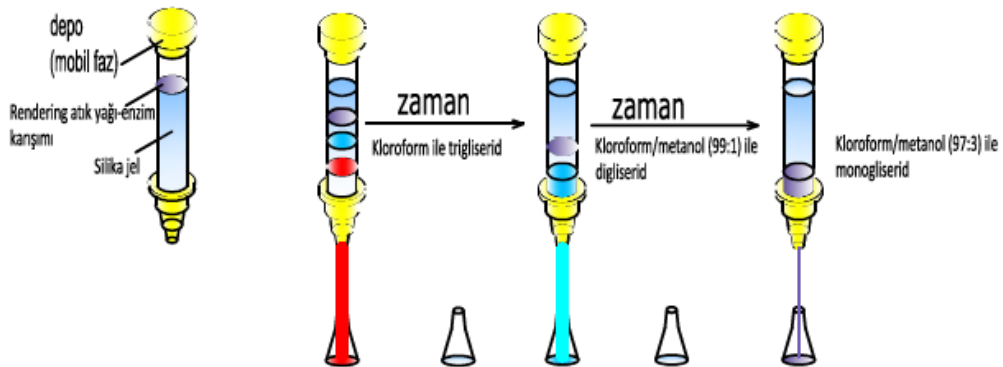
Reaksiyon tamamlandıktan sonra enzim süzme yöntemiyle ortamdan uzaklaştırılmıştır. Saflaştırma işlemi için 50 cm uzunluğunda 1,6 cm çapında cam kolon kullanılarak preparatif kolon uygulaması yapılmıştır, Kolon dolgu materyali Şekil 2.8'de görüldüğü üzere 100 mL kloroform içinde çözündürülmüş 25 g silika jeldir (0.063-0.200 mm).

Akış hızı 1.3 mL/dk olan peristaltik pompa ile besleme gerçekleştirilmiştir. 350 mg emülgatör karışımı 1.5 mL kloroform içinde çözündürülerek kolona yüklenmiştir. Emülgatör karışımındaki trigliseritler 100 ml kloroform ile, digliseritler 100 ml kloroform/metanol (99:1, v/v) karışımı ile, monogliseritler ise 100 mL kloroform/metanol (97:3, v/v) karışımı ile kolondan çıkış sürelerindeki farklılıktan yararlanılarak saf formda elde edilmişlerdir (Şekil 2.9).



Şekil 2.8. Silika jel ile doldurulmuş, örnek yüklenmiş kolon

Elde edilen saf formdaki emülgatörler 2.2.2 numaralı başlıkta anlatılan yöntemle HPLC’de kompozisyon testine tabi tutulmuşlardır. Bu aşamada 3 farklı kombinasyonda emülgatör eldesi gerçekleşmiştir. Emülgatörlerin %100 monogliserit formunda olana E100, %50-50 monogliserit-digliserit karışımında olana E50-50, %50-40-10 monogliserit-digliserit- trigliserit karışımında olana E50-40-10 kodu verilmiştir.



Şekil 2.9. Emülgatör saflaştırma işlem basamakları

### 2.2.4.1. Emülgatör Çeşitlerinde Yapılan Analizler

Rendering tesisi artık yağından enzimatik esterifikasyon yöntemi ile elde edilen emülgatör karışımları preparatif kolon saflaştırmasından sonra sırasıyla monogliserit, digliserit ve trigliserit bileşimlerine göre E100, E50-50 ve E50-40-10 isimleriyle kodlanarak üç formda elde edilmiş ve analizlere tabi tutulmuştur.

#### 2.2.4.1.1. Reolojik Analizler

Üç farklı emülgatör örneğinin reolojik analizleri yapılarak viskozite değerlerinde ve akış davranış özelliklerinde kompozisyona bağlı bir değişim olup olmadığı belirlenmiştir. Bu amaçla yatışkın hal (steady state) reoloji verileri E100, E50-50 ve E50-40-10 örneklerinden 3 farklı oranla (%0.25, 0.5 ve 1) hazırlanan emülsiyon örneklerinde 25 °C'de peltierli reometre kullanılarak analiz edilmiştir. Analizin yapılmasında ve yorumlanmasında 2.2.3.7. başlığında yer alan prosedür kuralları uygulanmıştır [183].

#### 2.2.4.1.2. Kremalaşma İndeksi Değerleri

E100, E50-50 ve E50-40-10 örneklerinin kremalaşma indeksi değerleri %1 oranında emülgatör içeren ayçiçeği yağı ve su emülsiyon ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz için cam bölmeli tüplere konulan örnekler +4 °C' de depolanmış ve 14 gün boyunca izlenerek 1., 7. ve 14. günlerde gerçekleşen faz ayrımları kaydedilerek sonuçlar yorumlanmıştır. Analiz prosedürü 2.2.3.1. bölümünde bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve yorumlanmıştır [178].

#### 2.2.4.1.3. Hidrofilik-Lipofilik Denge Analizi

Emülgatörlerin su ve yağ fazında çözünme özelliklerinin belirlenmesi için hidrofilik lipofilik denge oranından faydalanılır. Hidrofilik lipofilik denge analizi emülgatör örneklerinin sabunlaşma sayısı ve asit sayısı analiz sonuçlarıyla aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmaktadır [184].

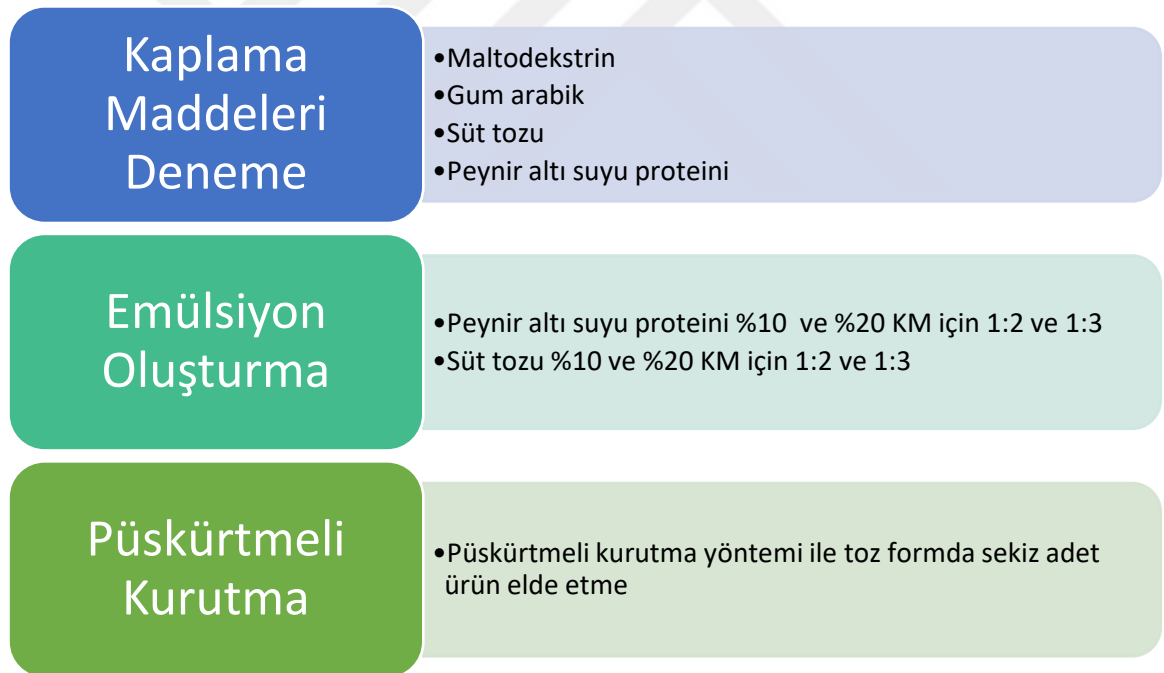
$$HLD=20\left(1-\frac{S}{A}\right)$$

S: Esterin sabunlaşma sayısı

A: Asit sayısı

### 2.2.5. Emülgatörlerin Mikroenkapsülasyonu

Emülgatör saflaştırma basamağından sonra yapılan analizler ile en uygun değerlerin elde edildiği örnek grubu çeşitli kaplama malzemeleri ile kaplanarak toz forma dönüştürülmüştür. Kaplama malzemesi olarak seçilen maltodekstrin, gum arabik, peynir altı suyu proteini (%35 protein) ve yağsız süt tozu numuneleri ön denemelere tabi tutulmuştur. Bu amaçla 4 kaplama maddesi ile kremalaşma indeksi analizi gerçekleştirilmiştir. Sabit bir kaplama oranı ile emülsiyon ortamları hazırlanmış oda sıcaklığında faz ayrımları gözlenmiştir. Ön değerlendirmede maltodekstrin ve gum arabik yüksek faz ayrımı ile tercih edilmemiş ve çalışma bu noktadan sonra peynir altı suyu proteini ve yağsız süt tozu ile devam etmiştir. Şekil 2.10'da mikroenkapsülasyon işlem basamakları gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Mikroenkapsülasyon işlem basamakları

#### 2.2.5.1. Emülsiyon Hazırlanması

Püskürtmeli kurutma öncesi emülgatörlerin kaplama maddesi ve saf su ile emülsiyon formlarının oluşturulması gerekmektedir. Emülsiyon mikroenkapsülasyon yöntemi ile elde edilmiş son ürün özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple emülsiyonun etkin ve standart bir şekilde oluşturulması önemlidir. Tezin bu aşamasında emülgatör

karışımı peynir altı suyu proteini ve süt tozu ile kaplanmış ve farklı kuru madde ve kaplama malzemesi oranları ile toplamda 8 adet toz ürün elde edilmiştir. Tablo 2.6'da verilen oranlar ile kurutma öncesi emülsiyonlar hazırlanmıştır.

Tablo 2.6. Mikroenkapsülasyon için hazırlanan emülsiyonların kaplama malzemesi ve kaplama oranları

<b>Kaplama Malzemesi</b>	<b>Kuru Madde Miktarı (%)</b>	<b>Yağ:Kaplama Maddesi Oranı</b>	<b>Örnek Kodu</b>
Süt tozu (yağsız)	10	1:2	ST %10, 1:2
Süt tozu (yağsız)	10	1:3	ST %10, 1:3
Süt tozu (yağsız)	20	1:2	ST %20, 1:2
Süt tozu (yağsız)	20	1:3	ST %20, 1:3
Peynir altı suyu proteini	10	1:2	PSP %10, 1:2
Peynir altı suyu proteini	10	1:3	PSP %10, 1:3
Peynir altı suyu proteini	20	1:2	PSP %20, 1:2
Peynir altı suyu proteini	20	1:3	PSP %20, 1:3

Emülsiyon hazırlama işlemi ultraturaks ile 24.000 rpm hızda 5 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir çalışma süresince emülsiyonlar oda sıcaklığında sabit tutulmuştur.

### 2.2.5.2. Emülsiyonların Püskürtmeli Kurutucu ile Kurutulması

Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan sprey kurutucu atomizer nozzle çapı 2.8 mm olan laboratuvar tipi kurutucudur. Emülgatörlerin püskürtmeli kurutma işlemi ile toz forma dönüştürülmesi için çalışma şartları besleme hızı 8 mL/dakika, kuru hava debisi 600 L/saat, aspiratör hızı %100, çıkış sıcaklığı 110-115 °C, giriş sıcaklığı 180 °C ve pompa hızı %30 olarak ayarlanmıştır. Emülsiyon formundan kurutma işlemi yapılırken homojen besleme sağlanması ve sıcaklığın sabit tutulması için (35 °C) besleme esnasında ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 2.11).

Püskürtmeli kurutma işlemi boyunca toz forma dönüşen ürün son ürün toplama haznesinde birikmiştir. Kurutma işlemi tamamlandıktan ve cihaz soğuduktan sonra hazneden alınmıştır. Bu şekilde yağ formatında elde edilmiş olan emülgatör örneği iki farklı kaplama maddesi ile kaplanarak toz forma dönüştürülmüştür. Her kaplama maddesi için dört farklı kaplama oranı çalışılmıştır. Bu şekilde mikroenkapsülasyon

aşaması neticesinde toplamda sekiz adet toz ürün elde edilmiştir. Toz ürünler ve katı yağ formundaki emülgatörler analizler yapılarak kıyaslanmıştır.



Şekil 2.11. Mikroenkapsülasyon aşaması püskürtmeli kurutma işlemi

### 2.2.5.3. Mikroenkapsülasyon Yöntemi ile Elde Edilen Ürünlerin Analizleri

Mikroenkapsülasyon uygulaması ile süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile farklı kaplama oranları ile elde edilen toz emülgatör örneklerinin karşılaştırma analizleri yapılmıştır.

#### 2.2.5.3.1. Yüzey Lipit Analizi

Yüzey lipit analizi için 1 g toz forma getirilmiş emülgatör örneği erlene ilave edilmiş üzerine 5 mL petrol eteri aktarıldıktan sonra 5 dakika çalkalanmış ve filtre kâğıdından süzümüştür. Süzüntü daha önceden sabit tartıma getirilmiş darası alınmış cam beherlere aktarılmıştır. Bu işlem iki kez daha tekrarlandıktan sonra süzüntüler 105 °C’de 1 saat tutulmuştur. Sabit tartıma gelmiş örnekler için tartımlar yapıldıktan sonra sonuçlar yüzde oranlar üzerinden belirtilmiştir. Analizler üçer paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir [185].

### 2.2.5.3.2. Toplam Lipit Tayini

Toplam lipit tayini için soxhlet ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Fakat kaplama maddelerinde protein oranını yüksek olması nedeniyle örneklere ekstraksiyon yapılmadan ön işlemler uygulanmış ve klasik yöntem modifiye edilmiştir. Bu uygulamalar 15 dakika ultrasonik banyo içinde bekletme ve sonrasında bir gece soğuk ekstraksiyon yapılmasıdır. Ön işlemler uygulanmış örneklere hekzan ile soxhlet ekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve toplam lipit miktarı yüzde olarak hesaplanmıştır [181].

### 2.2.5.3.3. Mikroenkapsülasyon Etkinliği

Mikroenkapsülasyon etkinliği temel olarak lipit yapısında bulunan emülgatör örneklerinin kaplama malzemeleri ile ne kadar etkin kaplandığının göstergesidir. Bu sebeple toz formdaki emülgatörlerin yüzey lipit ve toplam lipit oranlarından formül yardımıyla mikroenkapsülasyon etkinliği hesaplanmıştır. Hesaplama aşağıda belirtilen formül ile yapılmıştır [186].

$$\text{Mikroenkapsülasyon Etkinliği} = \frac{\text{Toplam Lipit Miktarı} - \text{Yüzey Lipit Miktarı}}{\text{Toplam Lipit Miktarı}} \times 100$$

### 2.2.5.3.4. Mikroenkapsülasyon Verimi

Mikroenkapsülasyon verimi (MV) temel olarak püskürtmeli kurutucuya giren toz ürün miktarı ve kurutma sonucu elde edilen son ürün miktarlarının oranlanması ile elde edilen değerdir. Farklı kaplama maddeleri ve kaplama oranları ile kurutulan sekiz adet emülgatör örneğinin mikroenkapsülasyon verimi aşağıda belirtilen formülle hesaplanmıştır [187].

$$MV = \frac{\text{Kurutma Sonrası Elde Edilen Ürün Miktarı}}{\text{Emülsiyona İlave Edilen Kuru Madde Miktarı}} \times 100$$

### 2.2.5.3.5. Renk Tayini

Püskürtmeli kurutucu ile elde edilen toz emülgatörler renk değerleri açısından analiz edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak toz formları sonrasında ise %1 oranında emülgatör içeren ayçiçeği yağı-su emülsiyonlarının renk değerleri belirlenmiştir. Hunter renk skalasına göre analiz yapan renk tayin cihazı ile örneklerin  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri belirlenmiştir.

### 2.2.5.3.6. Su Aktivitesi ve pH Tayini

Otomatik su aktivitesi tayin cihazı kullanılarak 25 °C’ de mikroenkapsüle toz ürünlerin su aktivitesi değerleri belirlenmiştir.

Otomatik pH metre kullanılarak emülsiyonların pH değerleri ölçülmüştür.

### 2.2.5.3.7. Yığın Yoğunluk ve Sıkıştırılmış Yoğunluk

Mikroenkapsüle toz ürünlerin yığın yoğunluğu analizi hacmi sabit ve bilinen bir cam malzemeye (25 mL’lik mezür) 15 mL kadar toz ürünün hiçbir sarsıntı ve harekete müsaade etmeden doldurulması ve tartılması şeklinde ( $\rho$  yığın  $g/cm^3$ ) hesaplanmıştır. Sıkıştırılmış yoğunluk ise mezürde bulunan aynı örneği saniyede 1 vuruş olacak şekilde sert bir zemine 180 kez vurma neticesinde hacim ölçülmesi ve oranlanması şeklinde ( $\rho$  sıkıştırılmış  $g/cm^3$ ) hesaplanmıştır [132].

### 2.2.5.3.8. Carr İndeks

Carr indeks değerleri sıkıştırılmış yoğunluk ve yığın yoğunluk değerlerinin arasındaki farka göre hesaplanmaktadır. Mikroenkapsüle toz ürünlerin carr indeks değerleri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır [188].

$$\text{Carr İndeks Değeri} = \frac{\text{Sıkıştırılmış Yoğunluk} - \text{Yığın Yoğunluğu}}{\text{Sıkıştırılmış Yoğunluk}} \times 100$$

### 2.2.5.3.9. Kremalaşma İndeksi

Mikroenkapsüle toz ürünlerin kremalaşma indeksi değerleri 1.,7. ve 14. gün emülsiyon faz ayrımları gözlenerek analiz edilmiştir. Analiz ayrıntıları ile daha önce 2.2.3.1. bölümünde bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve yorumlanmıştır [178].

### 2.2.5.3.10. Emülsiyon Aktivitesi

Süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanarak toz forma dönüştürülmüş emülgatör örneklerinin emülsiyon stabiliteyi belirlenmiştir. Bunun için %1 emülgatör (toz formda) içeren ayçiçeği yağı-su emülsiyonlarından 10  $\mu$ L alınıp üzerine 5 mL %0.1 (w/v) sodium dodecyl sulfat (SDS) içeren 0.1 M fosfat tamponu eklenmiştir. Ardından küvetlere (yol boyu:1cm) konularak 500 nm dalga boyunda spektrofotometrede absorbans değerleri kaydedilmiştir. Ölçümler 0.,1. ve 24. saatlerde tekrarlanmıştır. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi iki aşamalı gerçekleştirilmiştir. İlk olarak

emülsiyonların türbidite ( $T$ ) değerleri sonrasında emülsiyon aktivite indeks değerleri hesaplanmıştır [189].

1. aşama türbidite hesaplanması:

$$\text{Türbidite (T)} = \frac{2,303 \times A}{I}$$

A: Absorbans değeri (500 nm'de)

I: Küvet yol boyu

2. aşama emülsiyon aktivitesi indeksi (EAI) hesaplanması:

$$\text{EAI} = \frac{2 \times T \times D}{C \times 10000 \times \phi}$$

T: Türbidite değeri

D: Seyreltme faktörü

C: Emülsiyonun birim hacmi başına protein ağırlığı ( $\text{g/ml}^{-1}$ )

10000: Düzeltme faktörü

$\phi$ : Hacimsel yağ fraksiyonu

**2.2.5.3.11. Emülsiyon Stabilite İndeksi**

Mikroenkaapsülasyon yöntemi ile toz formda elde edilen emülgatör örneklerinin emülsiyon stabilite indeksi değerleri 0. ve 24. saat türbidite değerlerinin belirlenmesi ile hesaplanmıştır. %1 emülgatör içeren emülsiyonlar 24 saat sonraki türbidite değerinin belirlenmesi için  $+4$  °C'de bekletilmiştir [189]. Emülsiyon stabilite indeksi değeri aşağıda belirtilen formülle hesaplanmıştır.

$$\text{ESI} = \frac{T_x \Delta t}{\Delta T}$$

T: 0. saatteki türbidite değeri

$\Delta T$ : Türbidite değerinde depolama süresince meydana gelen değişiklik

$\Delta t$ : Zaman aralığı

### **2.2.5.3.12. Damlacık Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçümü**

Püskürtmeli kurutucu ile elde edilmiş toz formdaki emülgatör örneklerinin damlacık boyutu ve zeta potansiyeli analizi Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde (ERNAM) yapılmıştır. Analiz ZetaSizer cihazı ile yapılmış ZetaSizer Software programı ile yorumlanmıştır. Analiz için %1 emülgatör içeren ayçiçeği yağı-su emülsiyonları hazırlanmıştır. Ölçüm sırasında emülsiyonlar hacimsel olarak 100 kat seyreltilerek analizler iki tekerrür üç paralel olarak yapılmıştır.

### **2.2.5.3.13. Partikül Morfolojisi (SEM Görüntüleme)**

Mikroenkapsüle toz emülgatörlerin partikül yapısı ve gözeneklerini incelenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Analiz Erciyes Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM) laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin SEM görüntüleri 20 kV' da 500, 1.000, 2.000 ve 5.000 kat büyütülerek alınmıştır.

### **2.2.5.3.14. Floresan Mikroskop Görüntüleri**

Mikroenkapsülasyon yöntemi ile elde edilmiş toz örneklerden hazırlanmış emülsiyonların morfolojileri hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla floresan mikroskopu ile görüntüleri alınmıştır. Yağ fazının floresan mikroskop altında görünür olması amacıyla, numunelerin yağ fazı floresan boyama özelliğine sahip Nile Red boyası ile boyanmıştır. Floresan mikroskopta elde edilen görüntüler 20x büyütme oranında kaydedilmiştir. Analiz Erciyes Üniversitesi GENKÖK merkezinde gerçekleştirilmiştir.

### **2.2.5.3.15. Peroksit, *p*-anisidin ve Özgül Soğurma (K232-K270) Analizleri**

Emülgatör örneklerinin uygulanan proses ve sıcaklık gibi parametrelerden dolayı oksidasyon ürünlerinde meydana gelen değişimleri peroksit, *p*-anisidin, K232 ve K270 analizleri ile gözlemlenmiştir. Analizler için yağ toz yapıdan ekstrakte edilmiş (soğuk ekstraksiyon) ve ardından sırasıyla 2.2.3.2, 2.2.3.3 ve 2.2.3.4 başlıklarındaki yöntemler ile analiz edilmiştir.

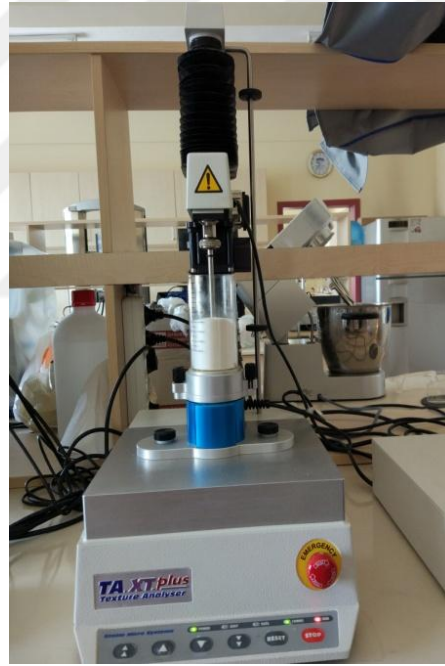
### **2.2.5.3.16. Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi**

Mikroenkapsülasyon prosesi ile yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem gören toz emülgatör örneklerinde, yüzeyin kaplanmış olmasının ve sıcaklık uygulamasının yağ asidi kompozisyonu üzerinde etkisinin araştırılması için GC'de yağ asidi profil analizi

yapılmıştır. Analiz için kaplanarak toz bir yapıda bulunan emülgatörlerin soğuk ekstraksiyon yöntemi ile yağı alınmış ve 2.2.3.5. başlığında yer alan prosedür ile yağ asidi kompozisyon tayini yapılmıştır.

### 2.2.5.3.17. Toz Akış Özellikleri

Toz akış analizinde süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanmış emülgatörler ve piyasadan alınmış toz emülgatörler kıyaslanarak analiz edilmiştir. Toz akış analizinde kohezyon, toz akış hızı bağımlılık (PFSD testi) ve kekleşme (caking test) testleri yapılmıştır. Analiz için tekstür cihazı ile cam silindir (120 mm yükseklik ve 50 mm iç çapı olan dikey ve 48 mm çap) ve özel bıçak (10 mm yüksekliğe sahip yatay ve dikey düzlemde hareket eden) kullanılmıştır.



Şekil 2.12. Toz akış özelliği tayininde kullanılan silindir ve hareketli bıçak sistemi

Toz ürünlerde kekleşme (caking) istemeyen bir durumdur. Bu amaçla toz ürünlerde ürün toz akış özelliklerinin değerlendirilmesi kekleşme kuvveti önemli bir analizdir. Analiz silindir içerisindeki toz örneğin sıkıştırılması ve silindir yüksekliğinin hesaplanması temeline dayanır. Bu amaçla toz örnek beş kez tekrarlanan bir döngüyle sıkıştırılır ve kekleşme kuvveti hesaplanır [190, 191].

PFSD testi 10, 20, 50 ve 100 mm.s<sup>-1</sup> şeklinde artan hızlarla 5 setten ve 2 döngüden oluşmuştur. Sistemde aşağı doğru gerçekleşen hareket sıkıştırma yukarı doğru

gerçekleşen hareket kaldırma amaçlıdır. Kuvvet/mesafe eğrisinin altındaki pozitif alandan döngülerdeki sıkıştırma katsayısı hesaplanmıştır. Analiz sırasında  $10\text{mm.s}^{-1}$  ile 2 final döngüsü gerçekleşmektedir ve bu iki döngüde gerçekleşen sıkışma katsayılarının oranı ile akış stabilitesi indeksi belirlenmiştir [192].

Kohezyon yapının birbirine yapışması olarak ifade edilen toz akış özelliğidir. Kohezyon testi, toz numunelerde kohezyon indeksi ve kohezyon katsayısı değerlerinin elde edilmesi için yapılmıştır. Analiz öncesi cihaz numunenin homojen bir yapı kazanması için iki döngüyle karışım yapmıştır. Daha sonra 3 analiz döngüsü gerçekleşmiş ve  $50\text{mm.s}^{-1}$  hızda bıçağın yukarı doğru hareketi ile kohezyon katsayısı hesaplanmıştır [193].

Kohezyon katsayısı, kekleşme derecesi ve toz akış hızı bağımlılık testleri Texture Exponent 32 yazılımı ile hesaplanmış ve tablolar halinde veriler elde edilmiştir.

#### **2.2.5.3.18. Reolojik Özellikleri**

Mikroenkapsülasyon yöntemi ile toz formda farklı kaplama kompozisyonu ile elde edilmiş emülgatör örneklerinin reolojik davranış özellikleri yatışkın hal (steady state) reolojik özellikler, dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) akış davranış özellikleri ve ara yüzey (interfacial) reolojik özellikleri olarak üç ayrı başlıkta incelenmiştir.

##### **2.2.5.3.18.1. Yatışkın Hal (Steady State) Reolojik Özellikleri**

Süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanarak toz hale getirilen toplam 8 adet emülgatör örneğinin yatışkın hal reolojik özellikleri 5, 25 ve 45 °C'lerde çalışılmıştır. Emülgatör örnekleri için ayçiçeği yağı-su emülsiyon ortamı %1 emülgatör içerecek şekilde hazırlanmış ve çalışma sıcaklığına uygun olarak sabit sıcaklıkta tutulmuş ve akış davranış özellikleri çalışılmıştır. Paralel plakalı sistemde peltierli sıcaklık kontrollü reometre ile örneklerin görünür viskozite, kıvam katsayısı ve akış davranış indeksi değerleri belirlenmiştir. Genel analiz prosedürü 2.2.3.7. başlığında anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

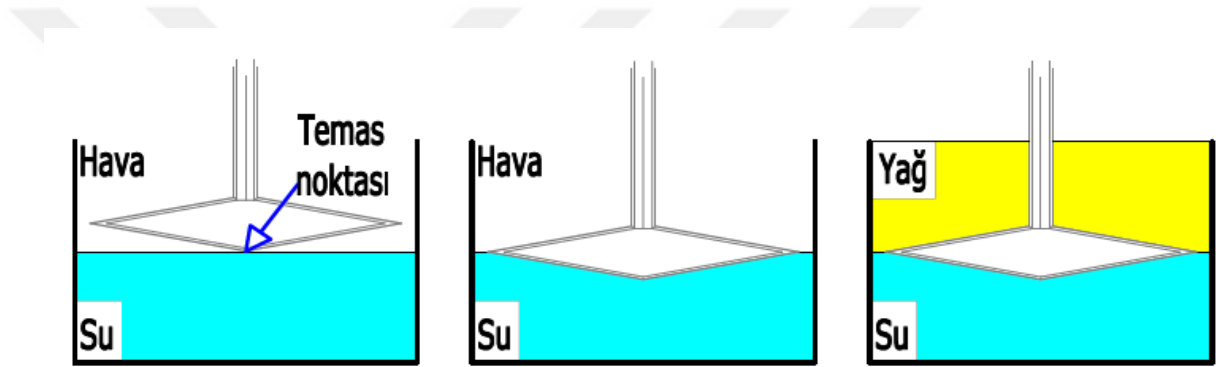
##### **2.2.5.3.18.2. Dinamik Titreşimli Kayma (Dynamic Shear) Akış Davranış Özellikleri**

Emülgatör örneklerinin dinamik titreşimli kayma akış özelliklerinin belirlenmesi için ilk olarak viskoelastik bölgelerinin tespit edilmesi gerekir bu amaçla basınç süpürmesi (stress sweep) testi uygulanmıştır. Analiz için 0.1-10 Hz arasında ölçümler yapılmış

dinamik titreşimli akış davranış özellikleri belirlenmiştir. Ardından örneklerin frekans süpürmesi (frequency sweep) testi 0.2 Pa basınç altında gerçekleştirilerek örneklerin depo modülü ( $G'$ ), viskoz modülü ( $G''$ ) değerleri 5, 25 ve 45 °C'lerde belirlenmiştir. Analiz için ayrıntılı prosedür 2.2.3.8. numaralı başlıkta yer almaktadır.

### 2.2.5.3.18.3. Arayüzey (Interfacial) Reolojik Özellikler

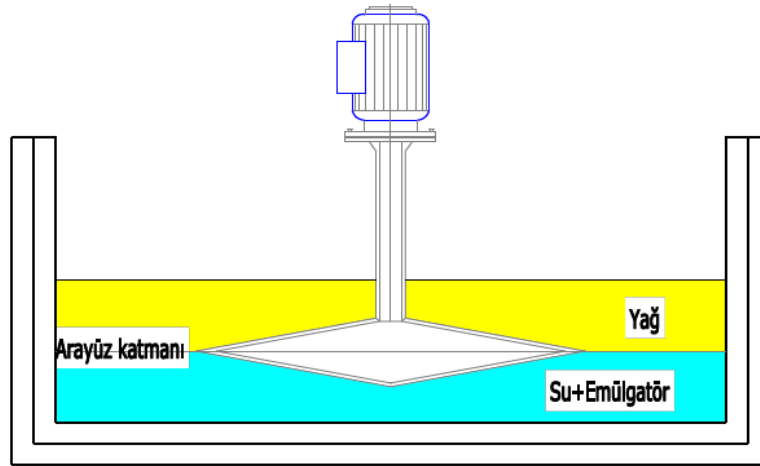
Rendering tesisi artık yağından elde edilen emülgatörlerden mikroenkapsülasyon yöntemi ile edile edilen emülgatörlerin ayçiçeği yağı-su ara yüzeyinde gösterdikleri etkilerin belirlenmesi için ara yüzey reolojisi çalışılmıştır. Çalışma peltier sistemli reometrede Bicone probu (BC 68/5Ti) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.13. Bicone prob ile ara yüzey reolojisi ölçüm ön işlemleri

Analiz için ilk önce cihaz ve prob kalibrasyonları yapılmıştır. Daha sonra yoğunluğu fazla olan ve altta kalacak olan sıvı form (su) belirtilen çizgi aralığına kadar doldurulmuştur ve cihaz için gap yüksekliği (23.00 mm) belirlenmiştir (Şekil 2.13). Yapılan bu ilk ölçüm neticesinde data değerlendirme merkezi açılarak  $F_n$  ve  $h$  değerleri ile grafik çizilmiştir. Elde edilen bu grafik üzerinden  $F_n$  değerinin negatiften pozitifte geçtiği alan ideal pozisyon olarak seçilmiştir. Grafik üzerinden hesaplanan denklem neticesinde gap yüksekliği belirlenmiştir. 45 dk beklendikten sonra tekrar analiz başlatılmış ve sonuçlar alınmıştır (Şekil 2.14).

Bu aşamadan sonra arayüzey reolojik analizler yatışkın hal (steady state) ve dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) arayüzey özelliklerinin belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.14. Emülgatör ilavesi ile ayçiçeği yağı-su ara yüzeyinde ölçüm

Dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) arayüzey reolojisi analizleri zaman süpürme (time sweep), frekans süpürme (frequency sweep) ve basınç süpürme (strain sweep) testleri ile gerçekleştirilmiştir. Zaman süpürme (time sweep) testi genlik (amplitude) değeri  $\gamma = 0.1\%$ , açısal frekans  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$  değerlerinde 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Frekans süpürme testi  $\omega = 0.1-10 \text{ rad s}^{-1}$  aralığında  $\gamma = 0.1\%$  lineer bölge değerinde, basınç süpürme testi ise  $\gamma = 0.01-100\%$  ve  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$  değerlerinde çalışılmıştır [194].

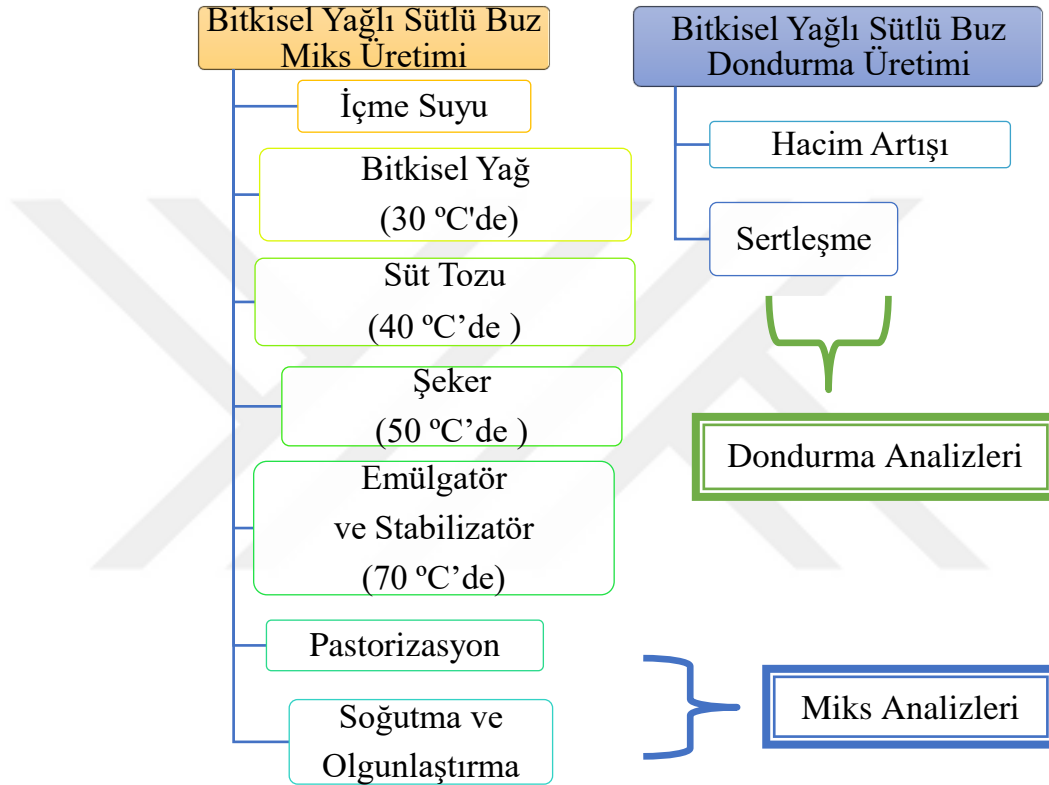
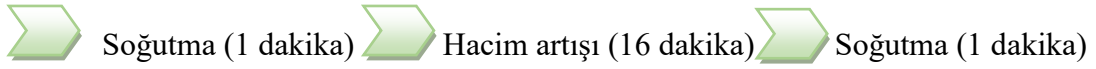
## 2.2.6. Model Ürün Analizleri

Rendering tesisi artık yağından elde edilen emülgatörler süt tozu ve peynir altı suyu ile kaplandığı için model ürün olarak dondurma benzeri ürün grubuna giren bitkisel yağlı yenilebilir sütlü buz tercih edilmiştir.

### 2.2.6.1. Bitkisel Yağlı Sütlü Buz Mikslerinin ve Dondurmanın Hazırlanması

Bitkisel yağlı sütlü buz üretimi iki temel aşamada gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.15). Bitkisel yağlı sütlü buz formülasyonunda %14 şeker, %11 yağsız süt tozu, %7 bitkisel yağ, %0.3 emülgatör ve %0.2 oranında stabilizatör bulunmaktadır. Su içerisine ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile sıcaklık kontrolü yapılarak sırasıyla 30 °C’de bitkisel yağ, 40 °C’de süttozu, 50 °C’de şeker, 70 °C’de kuru karışım ilave edilmiştir. Ardından buzlu miks karışımı 85 °C’de 30 saniye süreyle pastörize edilmiştir. Pastörizasyon sonrası soğutulan mikse 4 °C’de 22 saat süreyle olgunlaştırma basamağı uygulanmıştır.

Farklı emülgatör ile hazırlanmış bitkisel yağlı sütlü buz mikslarının hacim artış ve dondurmaya işlenmesi ev tipi dondurma makinesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir mikslerde hacim artış prosesi şu şekilde uygulanmıştır;



Şekil 2.15. Bitkisel yağlı sütlü buz üretim aşamaları

Örnekler hacim artışı işleminden sonra (Şekil 2.16) paketlenerek ve sertleştirme işlemi için derin dondurucuda -18 °C'de 24 saat depolanmıştır.



Şekil 2.16. Bitkisel yağlı sütlü buz hacim artışı

### 2.2.6.1.1. Bitkisel Yağlı Sütlü Buz Miks Analizleri

Mikroenkapsülasyon yöntemi ile elde edilen toz formdaki emülgatörler ve yarı-katı haldeki emülgatör örneğinden hazırlanan dondurma miksleri reolojik analizleri, pH ve renk analizleri yapılmıştır.

#### 2.2.6.1.1.1. Reolojik Analizler

Farklı emülgatörler ile hazırlanan bitkisel yağlı sütlü buz örnekleri reolojik açıdan akış davranış özellikleri ve viskozitesi ile incelenmiştir. Dondurma miksleri 4 °C'de 22 saat süren olgunlaştırma işleminin ardından 20 °C'de peltierli reometre ile yatışkın hal (steady state) reolojik özellikler, dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) akış davranış özellikleri açısından incelenmiştir.

Yatışkın hal (steady state) reolojik özellikler 0.1-100 s<sup>-1</sup> kesme aralığında plaka plaka ölçüm sistemine pipet ile 1 mL örnek koyularak çalışılmıştır. Ostwald de Waele, Hershel-Bulkey, Casson ve Bingham Modelleri örnekler üzerinde çalışılmış ve bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin modellerden hangisine uyduğu çalışılmıştır. Analiz daha önce 2.2.3.8. başlığında anlatıldığı şekliyle gerçekleştirilmiştir.

Dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) akış davranış özellikleri için ilk olarak basınç süpürme testi uygulanmıştır. Basınç süpürmesi testinden elde edilen basınç aralığında frekans süpürme testi gerçekleştirilerek örneklerin depo modülü (G'), viskoz modülü (G'') değerleri 20°C'de belirlenmiştir. Analiz için ayrıntılı prosedür 2.2.3.8. numaralı başlıkta yer almaktadır.

### 2.2.6.1.1.2. pH Tayini

Bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin pH değerleri pH metre kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla pH metre probu mikse daldırılmış, ekrandaki pH sabitlendikten sonra, örneklere ait pH değerleri kaydedilmiştir.

### 2.2.6.1.1.3. Renk Değerleri

Farklı emülgatör örnekleri ile elde edilen dondurma misklerinin renk değerlerinde değişim olup olmadığı Hunter renk skalasına göre ölçüm yapan renk tayin cihazı ile belirlenmiştir. Renk tayin cihazı ölçüm öncesi siyah ve beyaz renkler ile kalibre edilmiştir. Sonuçlar  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri olarak verilmiştir.

### 2.2.6.2. Bitkisel Yağlı Sütlü Buz Analizleri

Olgunlaştırma, hacim artışı ve sertleşme aşamalarından sonra sütlü buz yapısını almış farklı emülgatörler ile üretilmiş ürünlerde hacim artışı, erime tayini ve duyu analizler yapılmıştır.

#### 2.2.6.2.1. Hacim Artışı Tayini

Sütlü buz örneklerinin hacim artışı tayini sabit ve eşit hacimli bir plastik kap kullanılarak yapılmıştır. Yöntemin prensibi aynı hacimde sütlü buz örneklerinin miks formunda ve dondurma yapısındaki ağırlıklarının oranlanmasıdır. Bu amaçla hacim artış oranı aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmıştır [195].

$$\%H = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \times 100$$

H: Örneklerin hacim artış oranı

H<sub>1</sub>: Aynı hacimde miks ağırlığı

H<sub>2</sub>: Aynı hacimdeki dondurma ağırlığı

#### 2.2.6.2.2. Erime Oranı Tayini

Erime oranı tayini için çelikten yapılmış bir elek, beher, etüv ve terazi kullanılmıştır. - 18 °C'de 24 saat bekletilen örnekler tel elek üzerine konulmuştur, elek altında terazi ve üzerinde darası alınmış beher bulunmaktadır. 30, 45, 60 ve 75 dakika boyunca eriyen kısımlar tartılmış ve aşağıda bulunan formül yardımı ile hesaplamalar yapılmıştır [196].

$$\%EO = \frac{E1}{E2} \times 100$$

EO: % erime oranı

E<sub>1</sub>: 30, 45, 60 ve 75 dakika boyunca meydana gelen erimemiktarı (g)

E<sub>2</sub>: Sütli buz örneğinin ağırlığı (g)

### 2.2.6.2.3. Duyusal Analiz

Rendering tesisi artık yağından elde edilen ardından süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile enkapsüle edilen emülgatör örnekleri ile piyasadan alınan emülgatör örnekleri bitkisel yağlı sütli buz örneğinde uygulanmıştır. Analizler Erciyes Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde eğitimli 30 panelist tarafından yapılmıştır. Analiz için Ek 1’de belirtilen panel formu kullanılmıştır. Analiz için sütli buz örnekleri plastik kaplar içerisinde sertleşme işleminden sonra 24 saat olgunlaştırarak hazırlanmıştır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Duyusal analiz için hazırlanan sütli buz örnekleri

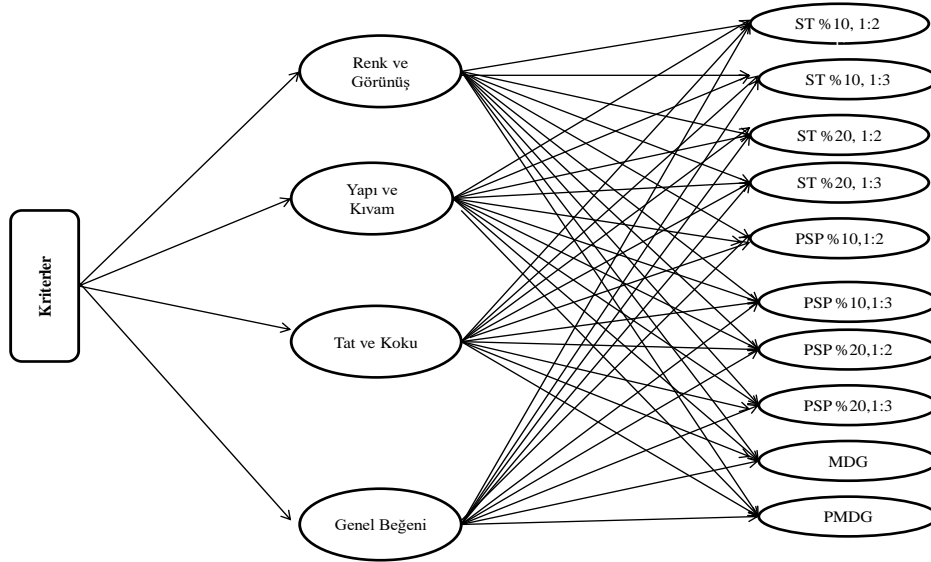
#### 2.2.6.2.3.1. Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi

Duyusal analiz sonuçları çok kriterli karar verme yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Çok kriterli karar verme yöntemlerinden SAW (Basit Toplamlı Ağırlıklandırma) duyusal değerlendirme amacıyla kullanılmıştır. Şekil 2.18’de gösterilen değerler üzerinden modelleme yapılmıştır.

#### Basit Toplamlı Ağırlıklandırma (SAW) Yöntemi

SAW yöntemi Churchman ve Ackoff [197] tarafından portföy seçim probleminde uygulanarak literatüre kazandırılmıştır. Simple Additive Weighting olarak tanımlanan SAW yöntemi literatürde Basit Toplamlı Ağırlıklandırma olarak da bilinmektedir. SAW

yöntemi çok kriterli karar verme yöntemleri içinde yaygın kullanımı olan yöntemlerden bir tanesidir [198–200]. SAW yöntemi algoritması iki basamaktan oluşmaktadır.



Şekil 2.18. Çok kriterli karar verme yöntemi karar göstergesi, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

### Adım 1: Karar Matrisinin Normalize Edilmesi

Karar matrisi aşağıda verilen formülle hesaplanarak oluşturulmaktadır. Formülde;  $m$  alternatif sayısını,  $n$  kriter sayısını,  $i$  satırı ve  $j$  sütunu ifade etmektedir.

$$r_{ij} = \begin{cases} \frac{x_{ij}}{\max x_{ij}} & i=1, \dots, m; \quad j=1, \dots, n \text{ fayda kriteri için} \\ \frac{\min x_{ij}}{x_{ij}} & i=1, \dots, m; \quad j=1, \dots, n \text{ fayda kriteri için} \end{cases}$$

### Adım 2: Alternatiflerin Tercih Değerlerinin Hesaplanması

Her bir alternatifin toplam tercih değerleri aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$S_i = \sum_{j=1}^m w_j r_{ij}$$

Formülde  $j$  kriterinin ağırlığını ve  $S$  alternatif tercih değerini göstermektedir. Hesaplanan alternatif tercih değerleri, sıfırdan büyük, birden küçük ve bire eşit olmalıdır. Yüksek değerine sahip olan alternatif ilk sırada yer almaktadır. Daha yüksek  $S_i$  değeri alternatifinin daha fazla tercih edileceği anlamına gelmektedir.

### **2.2.7. İstatistiksel Analiz**

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin istatistikî olarak değerlendirilmesinde SPSS Statistics 17.0 paket programı kullanılmıştır. Analiz sonuçlarının kendi içinde ortalama kıyaslamasında tek faktör varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Gruplar arasındaki farklılıkların belirlenmesi amacıyla da Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

## 3. BÖLÜM

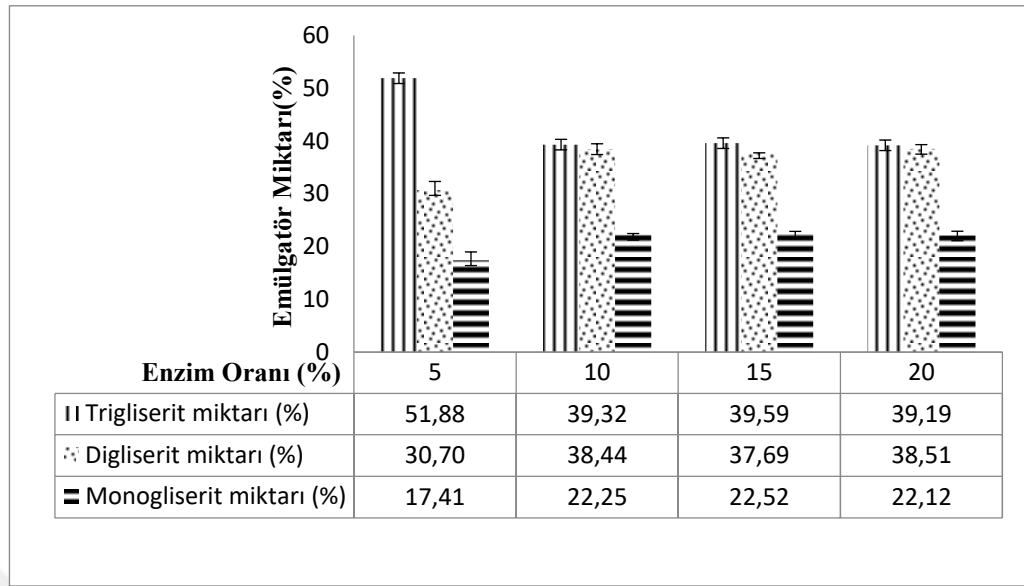
### BULGULAR

#### 3.1. Emülgatör Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi gerçekleştirilmiştir. Enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamında süre, sıcaklık, enzim ve gliserol konsantrasyonu değişimleri, çözücü (aseton, asetonytril, kloroform, metanol, etanol ve tert-bütanol), adsorban madde (silika jel ve molecular sieve) ve su ilavesinin ve ultrason uygulamasının etkisi çalışılmıştır. Yapılan üretimler sonucunda optimum emülgatör üretim şartları belirlenmiştir.

##### 3.1.1. Enzim Oranı Değişiminin Emülgatör Üretimine Etkisinin Belirlenmesi

Rendering tesisi artık yağından emülgatör çeşidi olan mono-,digliserit eldesi için yapılan enzimatik gliseroliz reaksiyonunda optimum enzim oranının belirlenmesi için %5, 10, 15 ve 20 olmak üzere dört farklı enzim oranı çalışılmıştır. Reaksiyon şartları sabit tutularak 10 g rendering artık yağı ve %10 gliserol bulunan reaksiyon ortamında 60°C reaksiyon sıcaklığında yapılan üretimler sonucunda elde edilen ürünlerin kompozisyonu Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Enzim konsantrasyon değişimi rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi reaksiyonunda trigliserit parçalanma oranını etkilemektedir. Değiştirilen üretim şartlarında enzimatik gliseroliz reaksiyonu sonucunda elde edilen emülgatör örnekleri toplam mono-,digliserit, monogliserit ve digliserit oranları üzerinden yorumlanmıştır. Toplam mono-,digliserit miktarları göz önüne alındığında %5 enzim ilavesi ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen toplam ürün miktarı %48.12 olarak belirlenmiştir.



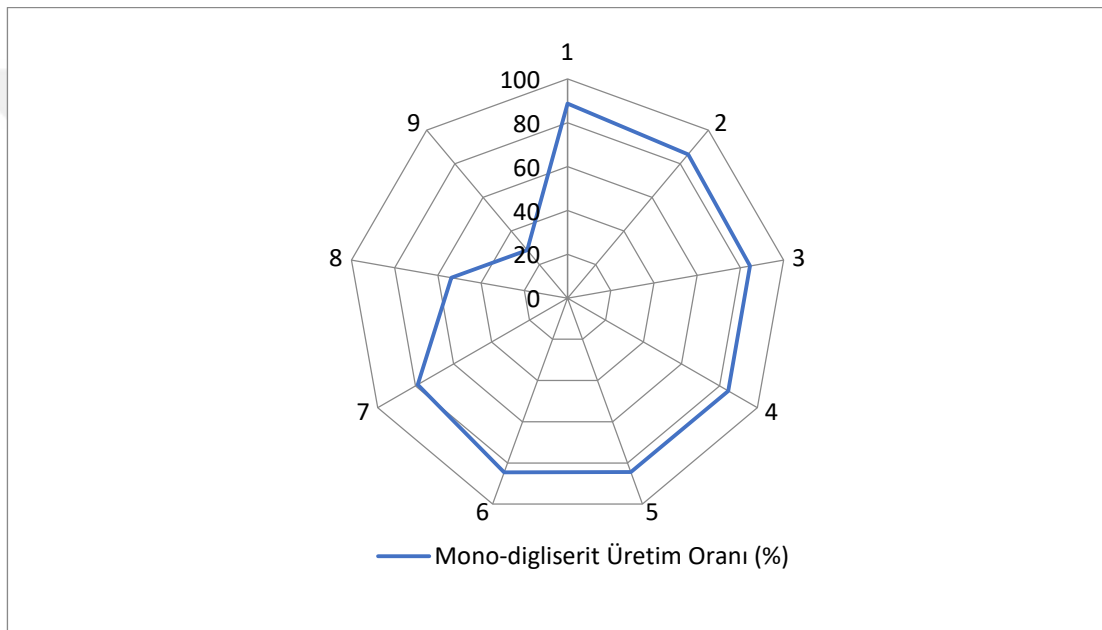
Şekil 3.1. Enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamında kullanılan enzimin değişen oranlarının emülgatör miktarı üzerine etkisi

Reaksiyona ilave edilen enzim oranı %10'a çıkarıldığında ise sabit tutulan reaksiyon şartlarında elde edilen ürün miktarı %60.68 oranında tespit edilmiştir. Diğer bütün şartlar sabit olduğu için maksimum dönüşüm ortalama %60 değerlerinde bulunmuştur. Toplam trigliserit parçalanması göz önüne alındığında enzim oranının %5'den %10'a çıkması reaksiyon ortamında %12.56 oranında daha fazla bir dönüşüm sağlamıştır. Fakat enzim oranının %10 değerinden sonra artışı reaksiyon ortamında istatistiksel açıdan önemli bir fark oluşturmamıştır ( $p>0.05$ ).

Reaksiyon sonucunda elde edilen digliserit miktarları açısından inceleme yapıldığında elde edilen en düşük digliserit miktarı %5 enzim içeren reaksiyon ortamında %30.70 değeri ile, en yüksek digliserit miktarı ise %38.51 değeri ile %20 enzim içeren reaksiyon ortamında gerçekleşmiştir. Elde edilen digliserit miktarında reaksiyon ortamına enzim ilavesinde gerçekleşen artış değerlendirildiğinde trigliserit parçalanma değerlerine benzer durumlar gözlenmiştir. Enzim oranı %5 olduğunda en düşük ürün eldesi gözlenirken enzim oranının %10'dan sonraki artışlarında istatistiksel bir fark görülmemiştir ( $p>0.05$ ). Veriler değerlendirildiğinde sabit reaksiyon ortamında digliserit verimi açısından optimum enzim oranı %10 olarak belirlenmiştir.

Enzimatik gliseroliz reaksiyonu sonucunda rendering tesisi artık yağından farklı enzim oranları denenmesi neticesinde elde edilen monogliserit miktarları Şekil 3.1'de

verilmiştir. Digliserit fraksiyonunun elde edilmesi işleminde gözlemlendiği üzere monogliserit üretiminde de enzim oranının %5'den %10'a çıkışında elde edilen ürün miktarında %4.81 değerinde bir artış gözlenmiştir. Enzim oranları kıyaslandığında %10, 15 ve 20 oranları arasında monogliserit üretim miktarı açısından önemli bir fark bulunmamıştır ( $p>0.05$ ). En yüksek üretim %15 enzim oranında %22.52 değeri ile tespit edilmesine rağmen istatistiksel açıdan aradaki farkın önemsiz olması ve enzim miktarında gözlenen artışın ticari bir kayıp olması sebebiyle monogliserit üretimi için %10 enzim konsantrasyonu optimumum kullanım oranı olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Lipaz enziminin tekrar kullanılmasının mono-,digliserit üretim oranına etkisi

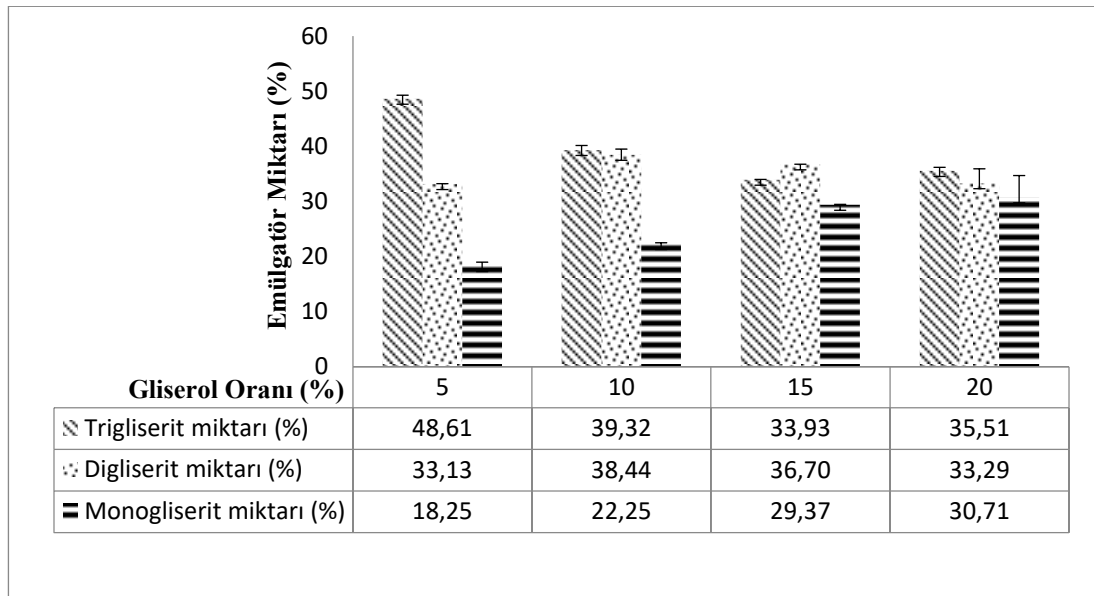
Enzimatik gliseroliz işlemi için tercih edilen lipaz enzimi (Novozyme 435) aynı şartlarda tekrarlanan reaksiyonlarda kullanılmıştır ve her bir reaksiyon sonrası elde edilen ürün kompozisyonu hesaplanmıştır. Bu sayede enzimin aktivitesi rendering tesisi artık yağı hammaddesiyle optimum şartlarda çalışma durumunda belirlenmiştir. Şekil 3.2'de görüldüğü üzere lipaz enzimi optimum şartlarda ilk kullanımda %88.65 oranında trigliserit parçalanması gerçekleşmiştir. Takip eden kullanımlarda 7. uygulama sonunda trigliserit parçalanması %78.89 değerlerinde iken 8. kullanımda bu değer %53.78 aralığına düşmüştür. 9. kullanımda %23.55 oranında trigliserit parçalanması gerçekleşmiştir.

Mevcut sonuçlar doğrultusunda lipaz enziminin rendering tesisi artık yağından emülgatör üretiminin gerçekleştirildiği reaksiyon koşullarında 7 defa kontrollü tekrar kullanımının mümkün olduğu söylenebilir.

### 3.1.2. Gliserol Oranı Değişiminin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Emülgatör üretimi için tasarlanan enzimatik gliseroliz reaksiyonunda gliserol oranı değişiminin trigliserit parçalanması sonucu elde edilen emülgatörlerin miktarları üzerinde oluşturduğu etki Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Gliserol oranı %5, 10, 15 ve 20 oranlarında değiştirilmiş ve sabit reaksiyon ortamına ilave edilmiştir.

Toplam mono-,digliserit miktarları göz önüne alındığında gliserol miktarının artışı ile elde edilen ürün veriminin arttığı fakat %20 gliserol içeren reaksiyon ortamında ürün veriminde azalma olduğu tespit edilmiştir. Sırasıyla %5 ve %10 gliserol içeren ortamlarda elde edilen toplam emülgatör miktarı %51.38 ve %60.68 oranında hesaplanmıştır. En yüksek mono-,digliserit %66.07'lik değer ile %15 gliserol içeren reaksiyon ortamında elde edilmiştir. %20 gliserol içeren üretim ortamında bu değer %63.99 oranına düşmüştür. Bu veriler ışığında mono-,digliserit karışımı için optimum gliserol oranı %15 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamında kullanılan gliserolün değişen oranlarının emülgatör miktarı üzerine etkisi

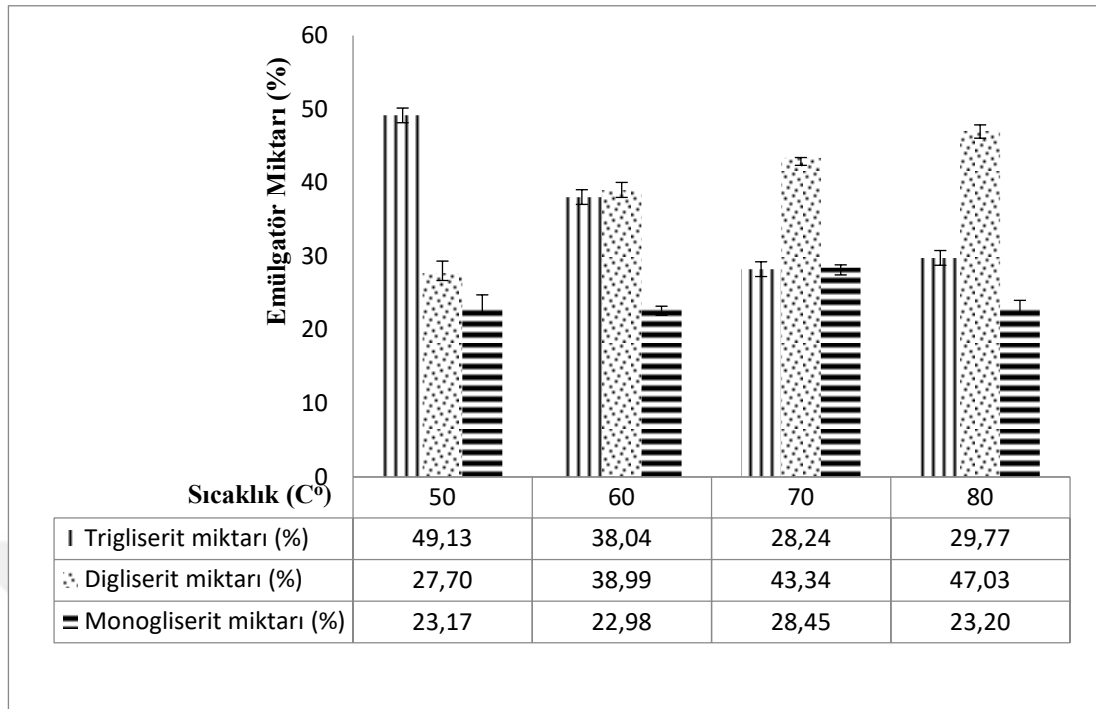
Monogliserit ve digliserit örnekleri bağımsız olarak incelendiğinde reaksiyon ortamına ilave edilen gliserol miktarındaki artış ile reaksiyon sonucu elde edilen monogliserit miktarında artış gözlenmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen en düşük monogliserit miktarı %18.25 değeri ile %5 gliserol içeren reaksiyon ortamında en yüksek değer ise %30.71 oranı ile %20 gliserol ilave edilmiş ortamda elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında gliserol konsantrasyonu değiştirilerek yapılan çalışmalar sonucunda monogliserit miktarları göz önüne alındığında örnekler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Digliserit üretimi incelendiğinde reaksiyon ortamında gliserol konsantrasyonundaki artış ile doğrusal bir bağlantı gözlenmemiştir. Son ürün miktarı göz önüne alındığında digliserit miktarı adına en verimli reaksiyon %10 gliserol içeren şartlarda gerçekleşmiştir. En az ürün elde edilen reaksiyon ise %5 gliserol varlığında gerçekleşmiştir. Ayrıca oranlar arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ( $p < 0.05$ ).

### **3.1.3. Sıcaklık Değişiminin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Enzimatik gliseroliz reaksiyonlarında enzim kaynaklı trigliserit parçalanması gerçekleştirildiği ve hammadde olarak yağ ile çalışıldığı için duyuşal özelliklerde oluşabilecek istenmeyen değişimler sebebiyle çalışma sıcaklığı önem arz etmektedir. Bu nedenlerle tez kapsamında dört farklı sıcaklık çalışılmış ve enzim aktivitesinin sürdüğü ürün veriminin en yüksek olduğu şartlar belirlenmiştir (Şekil 3.4).

Optimum reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonunda reaksiyon sıcaklığının 50 °C'den 80°C'ye artması ile digliserit bileşeninin miktarı %27.70 değerinden %47.03 değerine artış göstermiştir. En yüksek oranda digliserit eldesi 80°C'de gerçekleşmiştir. Artan sıcaklık değişimine bağlı olarak üretimi gerçekleşen digliserit örneklerin miktarları arasında istatistiksel açıdan fark bulunmaktadır ( $p < 0.05$ ).



Şekil 3.4. Enzimatik gliseroliz reaksiyonunda değişen sıcaklığın emülgatör miktarı üzerine etkisi

Emülgatör olarak ticari satışı yapılan mono-,digliseritler genellikle karışım formunda buldukları için üretim sonucunda mono-,digliseritlerin toplam oranları üzerinden de değerlendirme yapılmıştır. Sıcaklığın artışı ile mono-,digliserit miktarında artış gözlenmiştir fakat en yüksek değer 70 °C'deki sıcaklıkta %71.98 oranıyla belirlenirken, 80 °C'deki sıcaklıkta bu değer %70.23 oranında gözlenmiştir. Sıcaklık değişimi üretim faaliyetlerine ticari kayıplara neden olacağından ve bu iki değer arasında istatistiksel bir fark bulunmadığı ( $p>0.05$ ) için optimum emülgatör üretim şartı için sıcaklık 70 °C olarak uygun bulunmuştur.

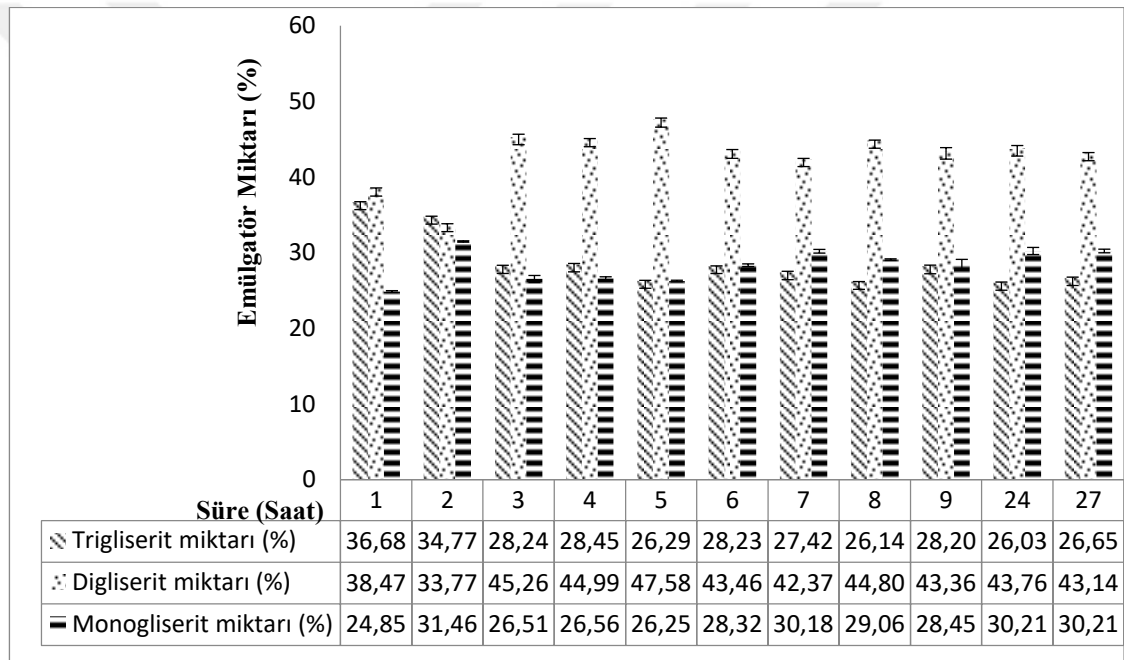
### 3.1.4. Reaksiyon Süresinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Enzimatik gliseroliz reaksiyon süresi optimum üretim şartlarının belirlenmesinde en önemli parametrelerden bir tanesidir. Süre, sıcaklık ve enzim uygulaması ile yağda acılaşmaya dayalı aromatik bozulmaların önlenmesi ve maliyet hesaplaması açısından oldukça önemli bir üretim sabitidir.

Çalışma kapsamında 27 saate kadar reaksiyon gerçekleştirilmiş ve her bir süre denemesi için bağımsız örnekler üretilmiştir. Şekil 3.5'de görüldüğü üzere trigliserit parçalanması sonucu oluşan monogliserit ve digliserit örnekleri süre değişimi ile farklı dönüşümler

göstermektedir. Süre değişimine bağlı olarak örnek miktarları incelendiğinde istatistiksel açıdan farklılık gösterdiği tespit edilmiştir ( $p < 0.05$ ). En yüksek digliserit miktarı ürün bileşimindeki %47.58'lik oranı ile 5 saat süren reaksiyon sonucunda elde edilmiştir. En yüksek monogliserit miktarı 2.saat sonunda gerçekleştirilen kompozisyon analizi ile belirlenmiştir.

Emülsiyon üretiminde gerekli reaksiyon sürenin tespit edilmesinde istenilen durum en az sürede gerçekleşen optimum dönüşümdür. Bu nedenle en yüksek dönüşüm oranlarından biri olan %73.71 toplam mono-,digliserit oranı ile 5 saat reaksiyon süresi optimum süre kabul edilmiştir.



Şekil 3.5. Enzimatik gliseroliz süresi değişiminin emülgatör miktarı üzerine etkisi

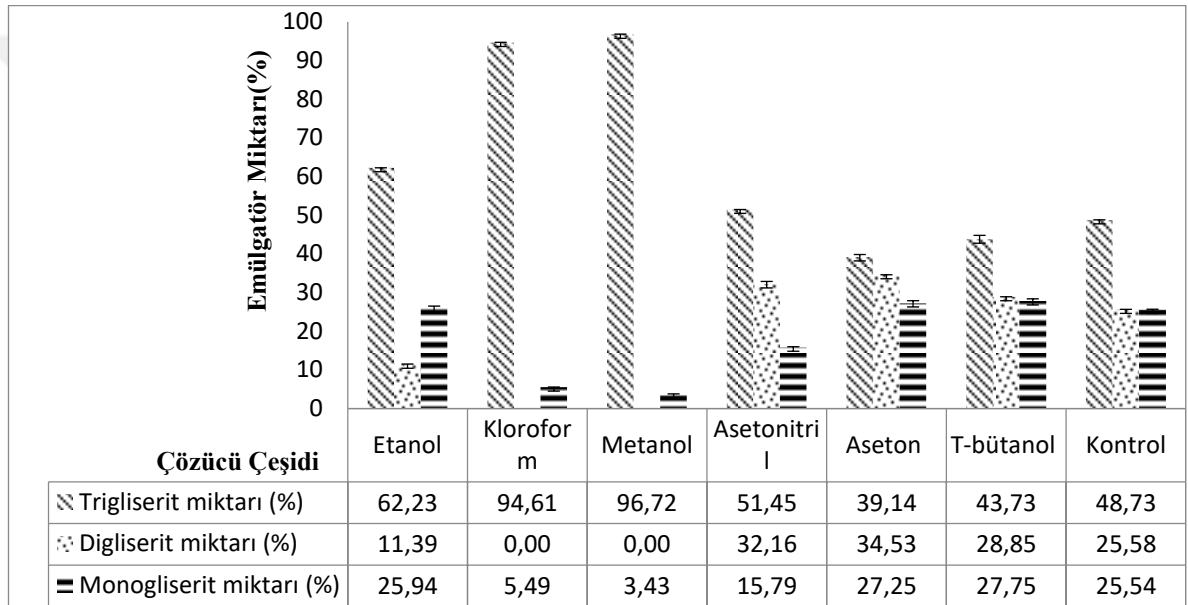
### 3.1.5. Çözücü İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi çalışmasında reaksiyon ortamına ilave edilen farklı çözücülerin etkisi araştırılmıştır. Çözücü olarak etanol, kloroform, metanol, asetonitril, aseton ve tert-bütanol seçilmiş ve çözücü/yağ oranı 1 olacak şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).

Kontrol grubu olarak ifade edilen sabit reaksiyon şartlarında çözücü konmayarak gerçekleştirilmiş reaksiyon sonucu elde edilen örnekte uygulama sonucunda %48.73 oranında trigliserit kalmıştır. Elde edilen ürünler ise %25.58 oranıyla digliserit ve

%25.54 oranıyla monogliserittir. Kontrol grubunda yüzde olarak mono-,digliserit miktarı birbirine yakın bulunmuştur.

Reaksiyon ortamına çözücü ilavesinin çalışıldığı bu başlıkta ilk denemeler sonucunda kloroform ve metanol çözücülerinin ilave edildiği örnekler sırasıyla %94.61 ve %96.72 oranlarında parçalanmamış trigliserit içerdiği gözlenmiştir. Kloroform ve metanol kullanılan reaksiyonlarda sırasıyla %5.49 ve %3.43 oranında monogliserit üretimi gerçekleşmiştir.



Şekil 3.6. Çözücü ilavesinin emülgatör bileşimi üzerine etkisi

Etanolün çözen olarak seçildiği reaksiyon koşullarında tri, di ve monogliserit miktarları sırasıyla %62.23, %11.39 ve %25.94 oranlarında belirlenmiştir. Etanolün kullanıldığı reaksiyon ortamlarında en yüksek oranın monogliserit üretiminde ve daha sonra digliserit üretiminde olduğu gözlenmiştir.

Asetonitril çözücüsüyle kurgulanan üretim şartlarında reaksiyon sonucunda %32.16 oranında digliserit elde edilirken, monogliserit %15.79 oranında tespit edilmiştir. Asetonitril ile gerçekleşen reaksiyon ortamında ortalama %50 trigliserit parçalanması gerçekleşmiştir. Asetonitril ile emülgatör üretimi reaksiyon ortamında kloroform ve

metanol çözenlerinden sonra en düşük miktarda monogliserit elde edilmiştir. Digliserit miktarı ise diğer kombinasyonlara oranla daha yüksek değerde bulunmuştur.

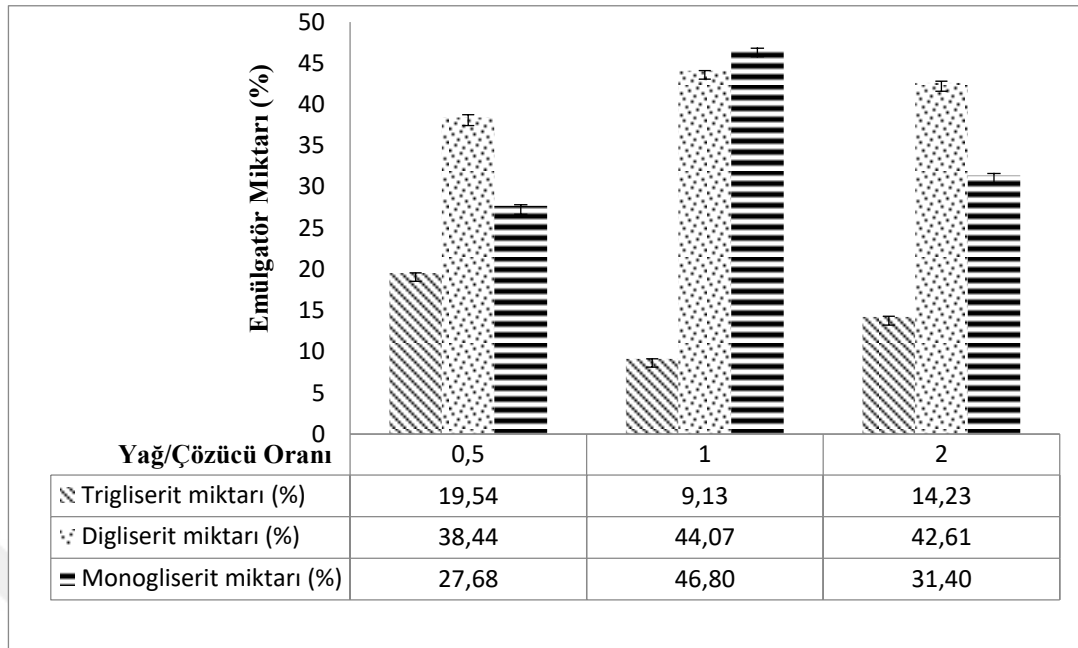
Tersiyer bütanol ile hazırlanan üretim deseninde reaksiyon sonucunda kontrol grubuna göre daha fazla trigliserit parçalanması gözlenmiştir. Enzimatik gliseroliz reaksiyon sonucunda elde edilen emülgatör örneği analiz edildiğinde digliserit bileşeni %28.85 oranında bulunurken monogliserit bileşeni %27.75 oranında tespit edilmiştir.

Farklı çözücülerin reaksiyon ortamındaki etkileri araştırılırken çözücü olarak kullanılan aseton kontrol grubuyla kıyaslandığında ilave edildiği reaksiyon ortamında en düşük trigliserit oranına (%39.14) sahip örnek grubunu oluşturmuştur. Aynı zamanda Şekil 3.6'da görüldüğü üzere en yüksek digliserit bileşeni çözücüler içerisinde aseton örneğinde elde edilmiştir.

Toplam mono-,digliserit oranı göz önüne alındığında ise %61.78 oranı ile en yüksek verimde emülgatör üretiminin aseton varlığında gerçekleştiği görülmektedir. Çözücülerin ilave edildiği reaksiyonlardan elde edilen emülgatör örneklerinin bileşenleri incelendiğinde tüm örnekler arasında istatistiksel açıdan fark önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Farklı çözücü çeşitlerinin yağ/çözücü oranı 1 olacak şekilde ilave edildiği reaksiyon koşulları sonucunda Şekil 3.6'de görüldüğü üzere kontrol grubuna kıyasla en yüksek trigliserit dönüşümü aseton varlığında elde edilmiştir. Bu nedenle aseton çözeninin yağ/çözücü oranı 0.5, 1 ve 2 olacak şekilde enzimatik gliseroliz reaksiyonları çalışılmış ve optimum çözücü miktarı tespit edilmiştir (Şekil 3.7). Reaksiyon sonucunda üç farklı çözücü oranından elde edilen monogliserit, digliserit ve trigliserit örneklerinin miktarları birbirinden farklı olarak belirlenmiş ve istatistiksel olarak aralarındaki fark önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

En yüksek mono-,digliserit oranları sırasıyla %44.07 ve %46.80 olarak yağ/çözücü oranı 1 olan reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. En düşük üretim ise yağ/çözücü oranı 0.5 olan reaksiyonda belirlenmiştir. Çözücüler içinden aseton örneği ile hazırlanmış rendering tesisi artık yağından emülgatör üretiminde enzimatik gliseroliz reaksiyonu için optimum yağ/çözücü oranı 1 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.7. Yağ/çözücü oranı değişiminin emülgatör miktarı üzerine etkisi

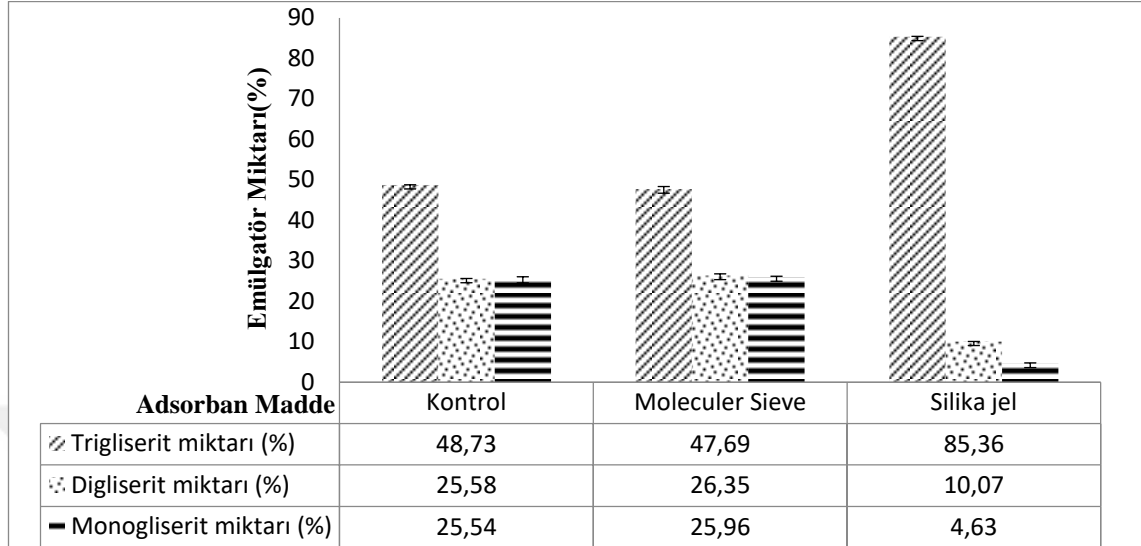
### 3.1.6. Reaksiyon Ortamına Adsorban Madde İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Optimum üretim şartlarının enzimatik gliseroliz reaksiyonunda belirlenmesi aşamasında gliserol ve enzimin homojen dağılmasını sağlamak için reaksiyon ortamına adsorban madde ilavesi yapılmıştır. Çalışmanın bu aşamasında adsorban olarak silika jel ve molecular sieve (moleküler elek) seçilmiştir. Adsorban ilaveli reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünlerin emülgatör analizleri Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Silika jel ilaveli reaksiyon ortamında toplam mono-,digliserit dönüşümü %14.70 oranında saptanmış ve kontrol grubuna kıyasla en düşük emülgatör eldesi bu şartlarda gerçekleşmiştir.

Reaksiyon sonucunda moleküler sieve eklenmiş reaksiyonun emülgatör üretiminde daha verimli olduğu gözlenmiştir. Moleküler sieve ilaveli reaksiyon şartlarında elde edilen mono-,digliserit oranı son ürün içinde %52.31’dir. Fakat moleküler elek ile üretilen emülgatör miktarı kontrol grubu kıyaslandığında istatistiksel açıdan aralarında bir fark bulunmamıştır ( $p>0.05$ ).

Rendering tesisi artık yağından enzimatik gliseroliz yöntemi ile emülgatör üretiminde ortama adsorban madde ilavesi gerekli bulunmamıştır. Çalışılan adsorban maddeler

kontrol grubundan daha düşük trigliserit dönüşümü olan reaksiyonlar oluşmasını sağlamışlardır.

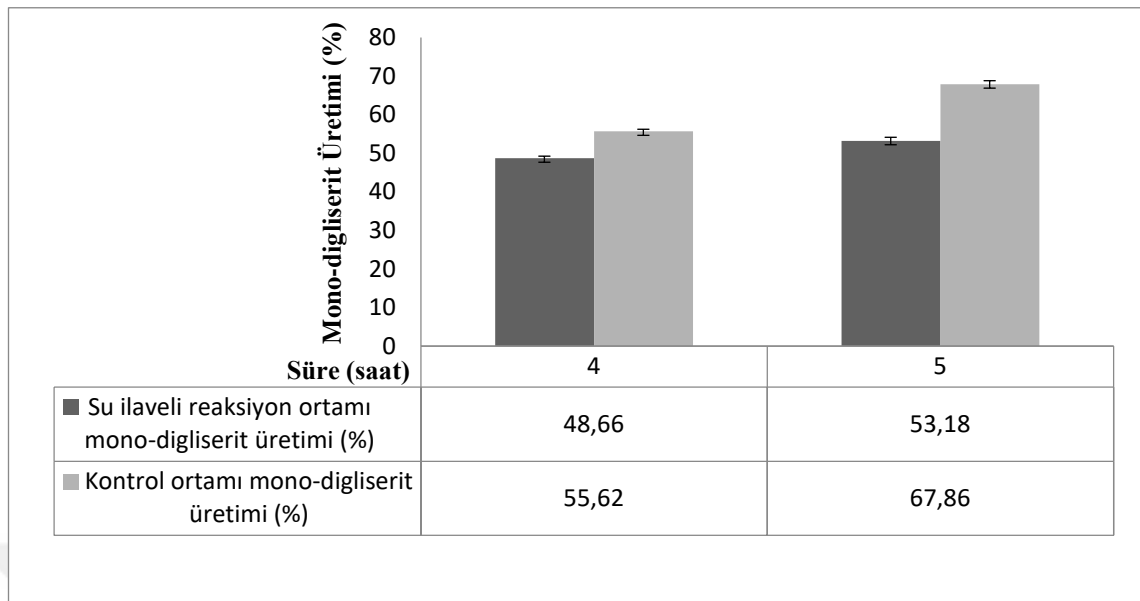


Şekil 3.8. Adsorban madde ilavesinin emülgatör miktarı üzerine etkisi

### 3.1.7. Reaksiyon Ortamına Su İlavesinin Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Yağ ve gliserolün homojen karışmasının sağlanması ve kullanılan enzimin aktivasyonunun sağlanabilmesi nedeniyle reaksiyon ortamına gliserol miktarının %3.5'i oranında su ilave edilerek emülgatör üretimleri yapılmıştır. Çalışmalar reaksiyon ortamında 4. ve 5. saat numunelerinin analiz edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Su ilaveli reaksiyonda ve kontrol ortamında üretilmiş toplam mono-,digliserit miktarlarının 4 ve 5. saat değerleri Şekil 3.9'da verilmiştir. Su ilaveli reaksiyon ortamında üretilen mono-,digliserit miktarları 4. ve 5. saatte kontrol grubundan daha az oranda elde edilmiştir. Zaman arttıkça su ilaveli ortamda artış %4.52 oranında iken kontrol grubundaki artış %12.23 değerine ulaşmıştır. Rendering tesisi artık yağından enzimatik yöntem ile mono-,digliserit üretiminin gerçekleştirildiği reaksiyon ortamına su ilavesinin olumlu bir etkisinin bulunmadığı görülmüştür.



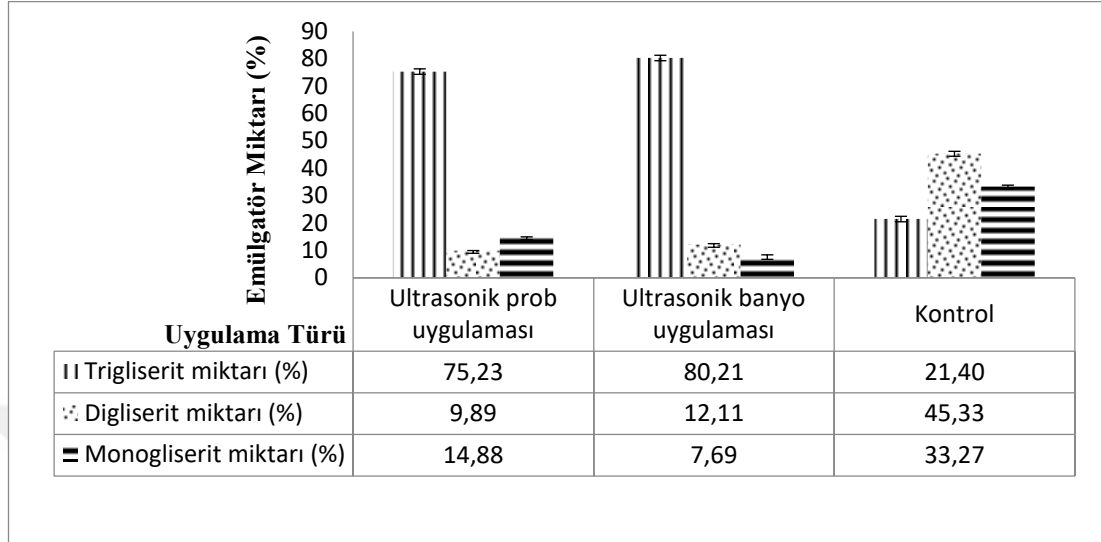
Şekil 3.9. Reaksiyon ortamına su ilavesinin emülgatör miktarı üzerine etkisi

### 3.1.8. Rendering Tesisi Artık Yağına ve Reaksiyon Ortamına Ultrason Uygulamasının Emülgatör Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Rendering tesisi artık yağından emülgatör üretim prosesinde ultrason iki farklı aşamada uygulanmıştır. Bunlardan ilki rendering tesisi artık yağına hammadde olarak reaksiyon öncesinde uygulanmıştır. Hammaddeye ultrason uygulaması ultrasonik prob ve ultrasonik banyo şeklinde gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise ultrason enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamına yine ultrasonik prob ve ultrasonik banyo şeklinde uygulanmıştır.

Rendering tesisi artık yağına proses öncesi ultrason uygulaması cihaz olarak ultrasonik prob ve ultrasonik banyo şeklinde gerçekleştirilmiştir. Uygulama sonucu elde edilen emülgatörlerin kompozisyonları Şekil 3.10'da verilmiştir. Kontrol grubu olan ve ultrason uygulanmamış yağ örneği ile emülgatör üretimi için yapılan enzimatik gliseroliz reaksiyonu sonrası elde edilen emülgatör miktarı ultrason uygulaması yapılan rendering artık yağlarından elde edilen emülgatör örneklerinden fazla miktarda tespit edilmiştir. Yağ örneğine uygulanan ultrason, prob başlık ile gerçekleştirildiğinde ortamda yağ numunesinin %75.23'ü trigliserit formunda kalırken ultrasonik banyo uygulamasında trigliserit miktarı %80.20 oranında saptanmıştır. Kontrol grubu yağı ile üretilmiş emülgatör örneğinde trigliseri oranı %21.40 olarak belirlenirken digliserit ve

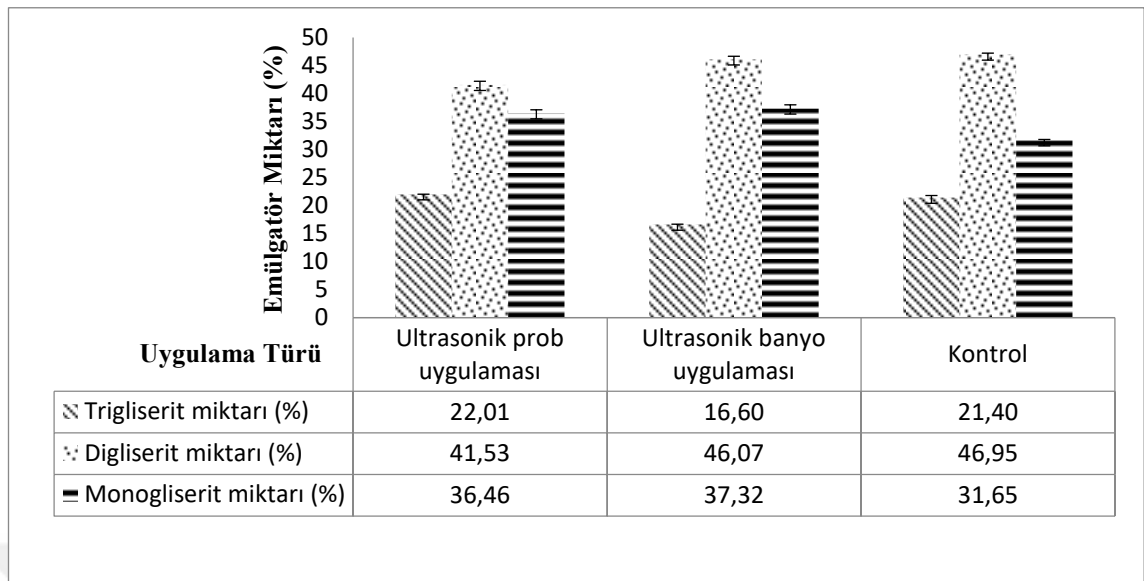
monogiliserit miktarları da ultrason uygulanmış örneklerden elde edilen emülgatörlerden daha yüksek oranlarda belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Rendering tesisi artık yağına ön ultrason uygulamanın emülgatör miktarı üzerine etkisi

Ultrasonik banyo ve prob uygulaması kendi arasında kıyaslandığında, ultrasonun banyo şeklinde uygulandığı yağ örneğinden elde edilen emülgatörde digliserit miktarı prob uygulamasından fazla, monogliserit miktarı ise daha düşük oranda belirlenmiştir.

Ultrason uygulaması hammadde üzerinde çalışıldıktan sonra reaksiyon ortamında reaksiyon süresi içinde belirtilen yöntemlerde ultrasonik banyo ve ultrasonik prob uygulaması çalışılmıştır. Ultrasonik banyo uygulamasında süreç çalkalamalı su banyosunda gerçekleşen reaksiyon sırasında yöntemde belirtilen şartlarda ultrasonik banyo içinde reaksiyona devam etme şeklinde yapılmıştır. Ultrasonik prob uygulamasında benzer şekilde reaksiyon devam ederken belirtilen şartlarda prob vesilesiyle ultrason işlemine hazırlanan örneğin maruz bırakılması şeklinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. Reaksiyon ortamına ultra<sup>s</sup>on uygulamanın emülgatör miktarı üzerine etkisi

Reaksiyon ortamına uygulanan ultrason işlemi neticesinde elde edilen ürünlerin kompozisyon analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Reaksiyon sonunda ultrason etkisi ile trigliserit dönüşüm oranları incelendiğinde ultrasonik banyo uygulaması sonucunda ortamda parçalanmadan kalan trigliserit oranı %16.60 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan ultrasonik prob uygulamasında ortamda %22.01 oranında parçalanmamış trigliserit tespit edilmiştir. Kontrol grubu olarak ifade edilen ve üretim sırasında ultrason uygulaması yapılmamış olan reaksiyon sonucunda ise trigliserit miktarı %21.40 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler üzerinden yorum yapıldığında ultrasonik banyo uygulamasının kontrol grubuna kıyasla reaksiyon dönüşüm oranını artırdığı söylenebilir.

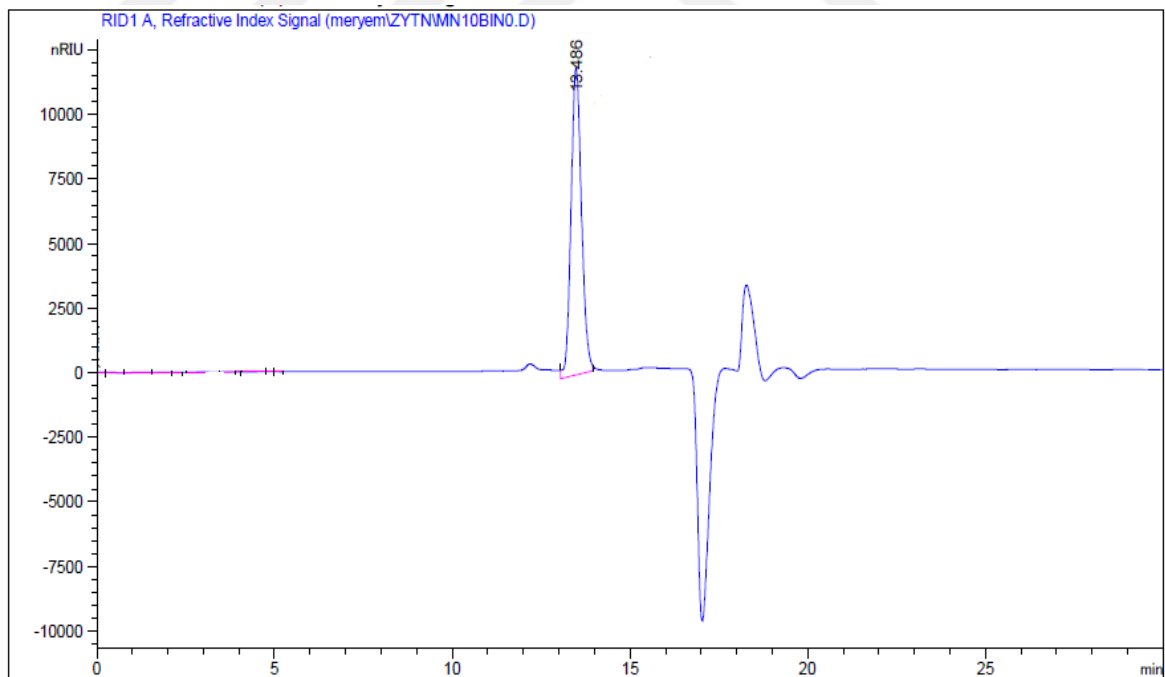
Ultrasonun diğliserit miktarı üzerine etkisi yorumlandığında ise örneklerin diğliserit miktarları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuş ( $p<0.05$ ) ve en yüksek değer kontrol örneğinde tespit edilmiştir. En düşük diğliserit üretim miktarı ise ultrasonik prob uygulamasının yapıldığı reaksiyon şartlarında elde edilmiştir.

Reaksiyon çıktısı olarak elde edilen emülgatör örneklerinde monogliserit miktarlarını incelendiğinde en yüksek değer %37.32 oranı ile ultrasonik banyo uygulamasında, en düşük değer ise kontrol grubunda saptanmıştır. Örnekler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ).

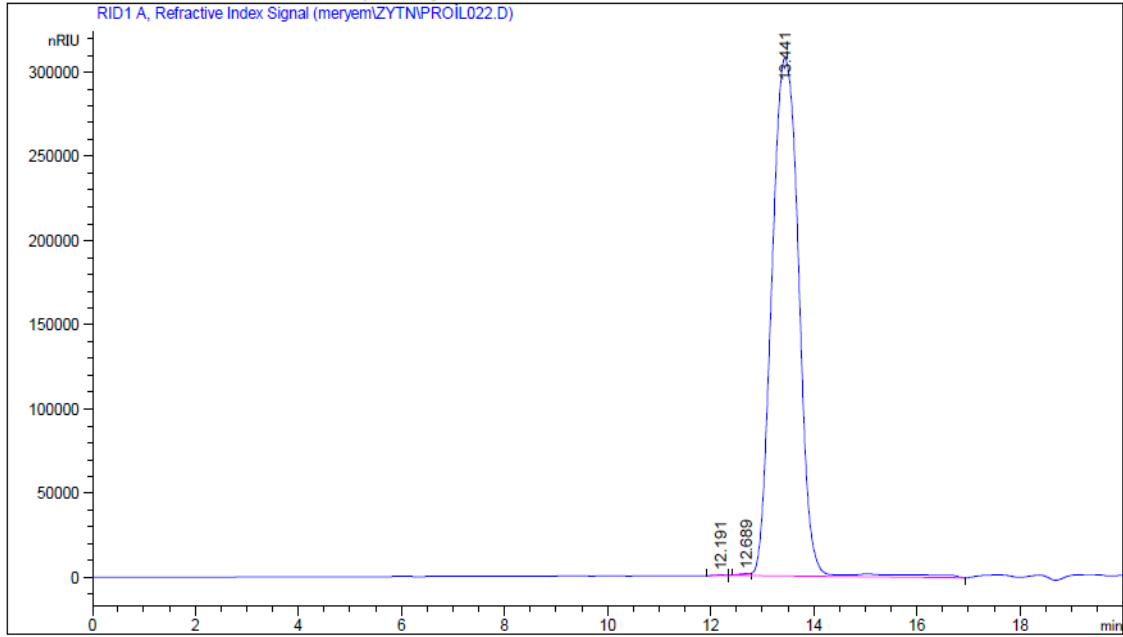
### 3.2. Üretim Optimizasyon Denemeleri Neticesinde Elde Edilen Emülgatörlerin Ürün Kompozisyon Oranlarının Belirlenmesi

Rendering tesisi artık yağdan emülgatör üretimi nedeniyle optimum şartların belirlenmesi için yapılan uygulamalardan elde edilen örneklerin içerik analizi HPLC’de boyut dışlama kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Bunun için ilk olarak monogliserit ve digliserit standartları sisteme yüklenmiş ve çıkış dakikaları kaydedilerek örneklerin bileşim analizleri yapılmıştır.

Enzimatik gliseroliz reaksiyonu sonucu elde edilen emülgatör örneklerinin miktar tayini için kullanılan prosedür ile monogliserit ve digliserit standartları analiz edilmiş ve HPLC şartlarında çıkış süreleri belirlenmiştir. Monogliserit standardı kromatogramı Şekil 3.12’de gösterilmektedir. Üretim optimizasyonu sonucunda elde edilen örneklerden yapılan saflaştırma işlemi sonucunda elde edilen E100 örneği Şekil 3.13’de gösterilmektedir. Örnek %96.14 monogliserit ve %1.70 oranında digliserit içermektedir.



Şekil 3.12. Monogliserit standardı (10bin mg/L)



Şekil 3.13. Üretim optimizasyonu sonrası elde edilen örneğin bileşim kromatogramı

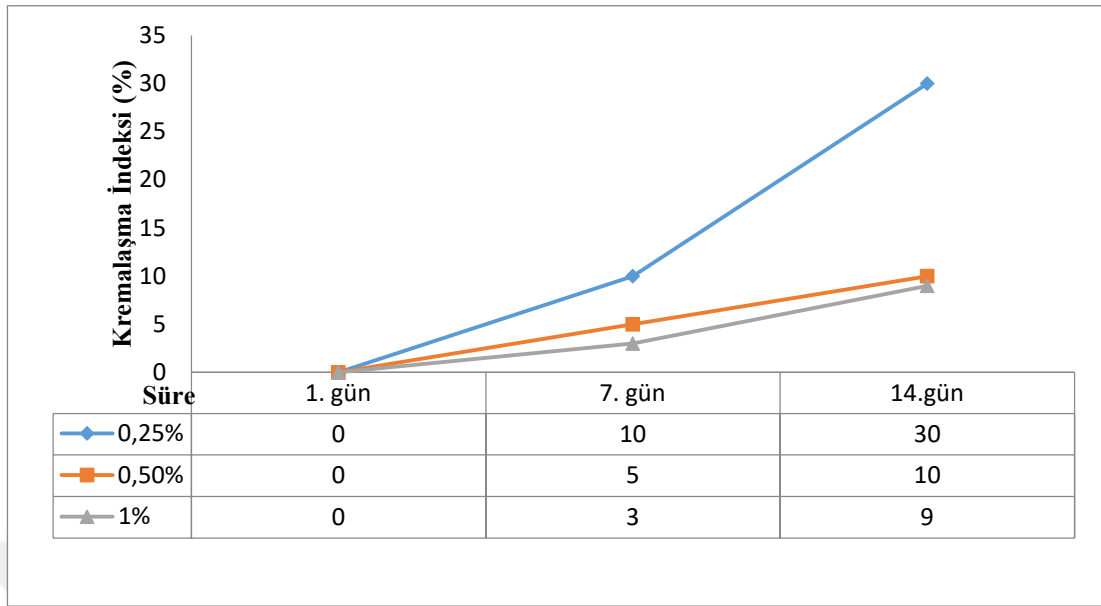
### 3.3. Ultrason Uygulaması ile Elde Edilen Emülgatörlerin Kontrol Grubuyla Kıyaslanma Analizleri

Ultrason uygulanarak gerçekleşen reaksiyon sonucunda (UUE) ve ultrason uygulanmadan gerçekleşen (kontrol) reaksiyonla elde edilen mono-,digliserit karışımlarının aralarında fark olup olmadığının belirlenmesi için bazı analizler yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları aşağıda verilmiştir.

#### 3.3.1. Kremalaşma İndeksi Analizi

Kremalaşma indeksi değeri emülsiyon yapılarında önemli bir parametredir. Kremalaşma indeksi analizi için %1, 0.5 ve 0.25 oranında emülgatör içeren %50-%50 ayçiçek yağı ve su emülsiyonları hazırlanmış ve 14 gün süreyle faz ayrımları gözlenmiştir.

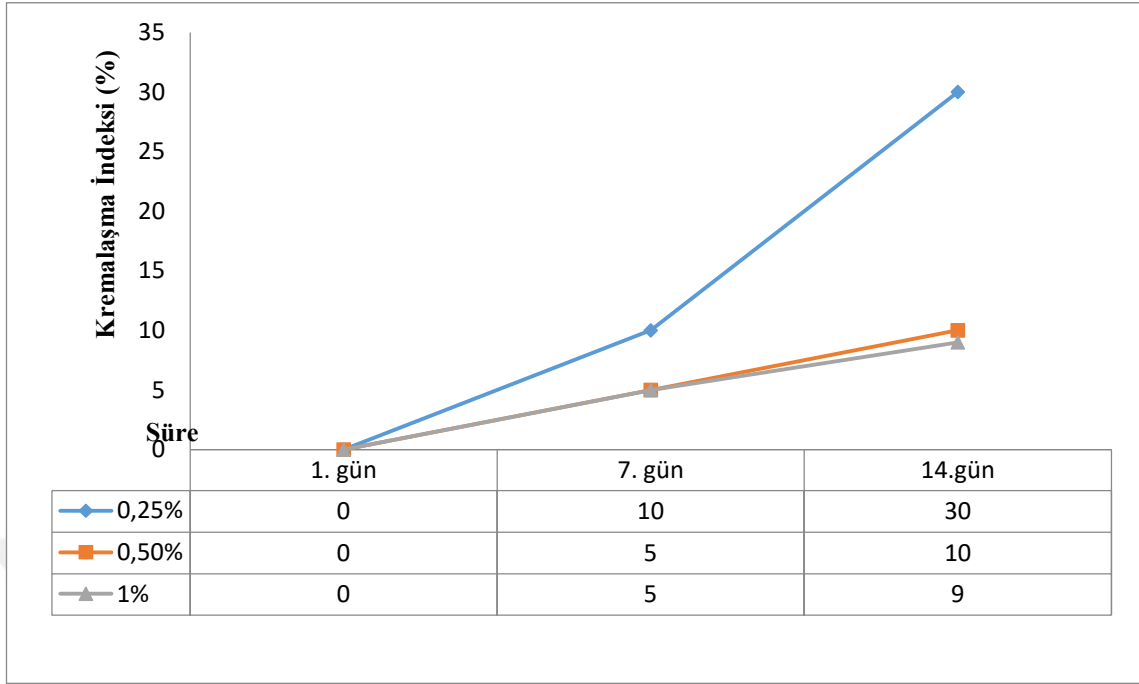
Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör örneklerinin 14 gün boyunca faz ayrımları tespit edilerek yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen kremalaşma indeksi değerleri Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Ultrason uygulanmış emülgatör ile hazırlanan emülsiyonların kremalaşma indeks değerleri

Kremalaşma indeksi değerleri incelendiğinde ultrason uygulanarak elde edilen örneklerin emülsiyon ortamında konsantrasyon değişimleri 1.günde kremalaşma indeksi değerinde herhangi bir farklılık oluşturmadığı gibi bütün örneklerde faz ayrımı da gözlenmemiştir. 7.gün sonundaki analizler sonucunda yapılan hesaplamalar ile %0.25 oranında mono-,digliserit karışımı içeren örnekte %10 kremalaşma indeksi değeriyle en yüksek faz ayrımının olduğu belirlenmiştir. 14.gün verilerinde yine en yüksek kremalaşma indeksi değeri %0.25 emülgatör içeren emülsiyon ortamında %30 oranı ile tespit edilmiştir. Örnekler arasında ise kremalaşma indeksi değerleri açısından 0., 7. ve 14.gün verileri karşılaştırıldığında emülsiyonlarda emülgatör oranı değişiminin kremalaşma indeksi değerlerini etkilediği gözlenmiştir ( $p < 0.05$ ).

Kontrol grubu olarak isimlendirilen ultrason uygulanmayarak elde edilmiş emülgatör örnekleri kullanılarak üretilen emülsiyonların kremalaşma indeksi analiz sonuçları Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Üç farklı konsantrasyonda hazırlanmış emülsiyonlardan %0.25 oranında emülgatör içeren örnek 7. ve 14.günlerde kremalaşma indeksi değerlerinde en yüksek faz ayrımı göstermiştir. Diğer emülsiyon örneklerinde zamana karşı kremalaşma indeksi verilerindeki değişim incelendiğinde %0.5 ve %1 oranında emülgatör içeren emülsiyonların analiz sonuçları arasında istatistiksel açıdan bir fark olmadığı belirlenmiştir ( $p > 0.05$ ). Fakat süre uzadıkça kontrol grubu emülgatörü ile hazırlanan emülsiyonların tamamında faz ayrımı ve kremalaşma indeksi değerleri artmaktadır.



Şekil 3.15. Kontrol grubu emülgatörü ile hazırlanan emülsiyonların kremalaşma indeks değerleri

Ultrason uygulanarak elde edilen ve kontrol grubu emülgatörleri kremalaşma indeksi analiz sonuçları açısından kıyaslandığında örneklerin kremalaşma indeksi değerlerinde herhangi bir fark tespit edilmemiştir ( $p>0.05$ ). Rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi aşamasında ultrason uygulaması gerçekleştirildiğinde elde edilen emülgatörün kremalaşma indeksi değerlerinin kontrol emülgatörüne göre farklı olmadığı gözlenmiştir.

### 3.3.2. Renk Tayini

Emülgatör üretiminde ultrason uygulanmasının emülsiyon yapılarında renk değişimine neden olup olmadığının belirlenmesi amacıyla renk tayini yapılmıştır. Analiz için kontrol grubu emülgatörü ve ultrason uygulanarak elde edilen emülgatörlerden üç farklı konsantrasyonda emülsiyonlar hazırlanmıştır.

Emülgatör üretiminde ultrason uygulamasının emülsiyon ortamda oluşturacağı etkileri belirlemek için ayçiçeği yağı su emülsiyonları hazırlanmıştır.

Tablo 3.1. Ultrason uygulanarak üretilen ve kontrol grubu emülgatörleri ile hazırlanmış emülsiyonların renk değerleri

	Ultrason Uygulanan Emülgatör Emülsiyonu			Kontrol Emülgatör Emülsiyonu		
	%0.25	%0.5	%1	%0.25	%0.5	%1
<i>L*</i>	31.10±0.09 <sup>a</sup>	32.89±0.06 <sup>b</sup>	33.72±0.02 <sup>c</sup>	26.15±0.06 <sup>d</sup>	27.22±0.05 <sup>e</sup>	30.66±0.01 <sup>f</sup>
<i>a*</i>	-1.45±0.04 <sup>a</sup>	-1.42±0.02 <sup>a</sup>	-1.10±0.01 <sup>b</sup>	-1.65±0.01 <sup>c</sup>	-1.63±0.03 <sup>c</sup>	-1.23±0.02 <sup>d</sup>
<i>b*</i>	8.40±0.05 <sup>a</sup>	8.30±0.03 <sup>b</sup>	6.88±0.03 <sup>c</sup>	10.20±0.03 <sup>d</sup>	9.89±0.06 <sup>e</sup>	7.30±0.00 <sup>f</sup>

\* Aynı satırdaki farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir.  $p < 0.05$ , ±; standart sapma

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan emülsiyon örneklerinin renk değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Üretim esnasında ultrason uygulamanın ve konsantrasyon değişiminin renk değerleri üzerindeki etkisinin belirlendiği analizde beyazlık göstergesi olarak ifade edilen *L\** değerinde örnekler arasında fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. En yüksek *L\** değeri 33.72 ile %1 UUE emülgatörü bulunan ortamda en düşük değer ise 26.15 ile %0.25 kontrol emülgatörü içeren ortamda tespit edilmiştir.

Renk ölçüm sonuçlarından bir tanesi olan *a\** değerleri hazırlanan emülsiyonlarda incelendiğinde UUE örnekleri için %0.5 ve %0.25 oranında emülgatör ile elde edilen ortamda ve kontrol grubu içinde yine %0.25 ve %0.5 emülgatör içeren örneklerin *a\** değerleri açısından istatistiksel olarak önemli bir fark bulunamamıştır ( $p > 0.05$ ). Fakat %1 oranında emülgatör ilave edilen örneklerde fark bulunmaktadır.

Örneklerin *b\** değerleri 6.88-10.20 aralığında tespit edilmiştir. Kontrol grubu emülgatörü ile üretilen emülsiyonların *b\** değerleri ile UUE emülgatörü ile elde edilen emülsiyonların *b\** değerleri arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Emülgatör konsantrasyonu arttıkça *b\** değerinde azalma gözlenmiştir.

### 3.3.3. Peroksit, *p*-anisidin ve Özgül Soğurma Değerleri Tayini

Oksidasyon ve oksidasyon ürünlerinin göstergesi olan peroksit, *p*-anisidin ve K232 ve K270 değerlerinin proses esnasında uygulanan ultrason işlemi ile son ürün emülgatörde nasıl bir değişim gösterdiğinin belirlenmesi amacıyla analizler yapılmıştır.

Tablo 3.2. Ultrason uygulanarak üretilen ve kontrol grubu emülgatörlerinin peroksit, *p*-anisidin ve K232 ve K270 değerleri

	Peroksit Değeri (meq O <sub>2</sub> /kg)	<i>p</i> -anisidin	K232	K270
<b>UUE</b>	26.35±0.04 <sup>a</sup>	7.45±0.03 <sup>a</sup>	6.08±0.02 <sup>a</sup>	0.50±0.01 <sup>a</sup>
<b>Kontrol</b>	22.63±0.01 <sup>b</sup>	1.72±0.02 <sup>b</sup>	5.93±0.03 <sup>b</sup>	0.46±0.03 <sup>b</sup>

\* Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05, ±;standart sapma, UUE: Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör örneği

Analiz sonuçları kontrol üretimi ile kıyaslanarak Tablo 3.2’de verilmektedir. Ultrason uygulanarak üretilmiş emülgatör örneğinin peroksit değeri 26.35 meq O<sub>2</sub>/kg kontrol grubunun ise 22.63 meq O<sub>2</sub>/kg olarak tespit edilmiştir. Veriler ışığında yapılan istatistiksel değerlendirmelerde ultrason uygulamasının peroksit değeri üzerinde etkisinin önemli olduğu söylenebilir (p<0.05).

Birincil oksidasyon ürünleri hakkında bilgi veren diğer parametre ise K232 değeridir. K232 değeri içinde peroksit sonuçlarında olduğu üzere ultrason uygulaması ile artış gözlenmiştir (p<0.05).

İkincil oksidasyon ürünleri göstergesi kabul edilen K270 değeri UUE grubunda kontrol grubuna göre yüksek olarak hesaplanmıştır. Kontrol grubunda 0.46 olarak belirlenen bu değer ultrason prosesi ile üretilen örnekte 0.50 olarak saptanmıştır (p<0.05).

*p*-anisidin değeri açısından örnekler kıyaslandığında ultrason uygulanan örnekte bu değer 7.45 olduğu ve bu değer diğer örneklerden yüksek tespit edildiği Tablo 3.2’de görülmektedir. Kontrol grubunda ise bu değer 1.72 olarak saptanmıştır. Emülgatör üretiminde ultrason uygulaması ile elde edilen mono-,digliseritlerin *p*-anisidin değerinde kontrol grubuna kıyasla artış olduğu belirlenmiştir(p<0.05).

Elde edilen analiz sonuçları ışığında birincil oksidasyon ürünleri göstergesi olan peroksit ve K232 değerleri ve ikincil oksidasyon ürünleri göstergesi olan *p*-anisidin ve K270 değerleri üretim sürecine ultrasonun dahil edilmesi ile elde edilen ürünlerde kontrol grubu emülgatörüne kıyasla daha yüksek değerlerde tespit edilmiştir. Ultrason uygulaması neticesinde ürünlerde oksidasyon artışı gözlenmektedir.

### 3.3.4. Yağ Asidi Kompozisyonu Tayini

Emülgatör üretimi için gerçekleştirilen enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamına ultrason uygulamasının son ürün yağ asidi kompozisyonunda değişikliğe sebep olup olmadığının tespiti için yağ asidi kompozisyonu tayini gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin yağ asidi kompozisyonu analiz sonucu elde edilen veriler Tablo 3.3'te gösterilmiştir. Yağ asidi kompozisyonu tayininde en yüksek oranda tespit edilen yağ asidi oleik asit (C<sub>18:1</sub>) olmuştur. Oleik asit ultrason prosesi ile üretilen emülgatör örneğinde %37.67 oranında kontrol örneğinde ise %38.94 oranında belirlenmiştir.

Tablo 3.3. Ultrason uygulanarak üretilen ve kontrol grubu emülgatör örneklerinin yağ asidi kompozisyonu

Yağ Asidi	UUE Emülgatörünün Yağ Asidi Oranı (%)	Kontrol Emülgatörünün Yağ Asidi Oranı (%)
C <sub>14:0</sub>	3.33±0.01 <sup>a</sup>	3.36±0.01 <sup>a</sup>
C <sub>16:0</sub>	26.33±0.02 <sup>a</sup>	25.64±0.01 <sup>a</sup>
C <sub>16:1</sub>	23.25±0.01 <sup>a</sup>	22.67±0.02 <sup>a</sup>
C <sub>17:1</sub>	3.45±0.02 <sup>a</sup>	3.85±0.02 <sup>a</sup>
C <sub>18:0</sub>	4.22±0.01 <sup>a</sup>	4.33±0.02 <sup>a</sup>
C <sub>18:1</sub>	37.67±0.03 <sup>a</sup>	38.94±0.01 <sup>a</sup>
C <sub>20:4</sub>	0.48±0.02 <sup>a</sup>	0.55±0.02 <sup>a</sup>

\* Aynı satırdaki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel açıdan önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05, UUE:Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör, Kontrol: Ultrason uygulanmayarak üretilen emülgatör ±;standart sapma,

Yağ asidi kompozisyonu tayininde palmitik asit (C<sub>16:0</sub>) %26.33 ve %25.64 oranlarıyla sırasıyla ultrason uygulanarak elde edilen emülgatör ve kontrol emülgatöründe tespit edilmiştir. En yüksek yağ asidi oranına sahip 3. yağ asidi ise palmitoleik asittir (C<sub>16:1</sub>) analiz sonucu elde edilen değerler ise %23.25 ve %22.67 şeklindedir.

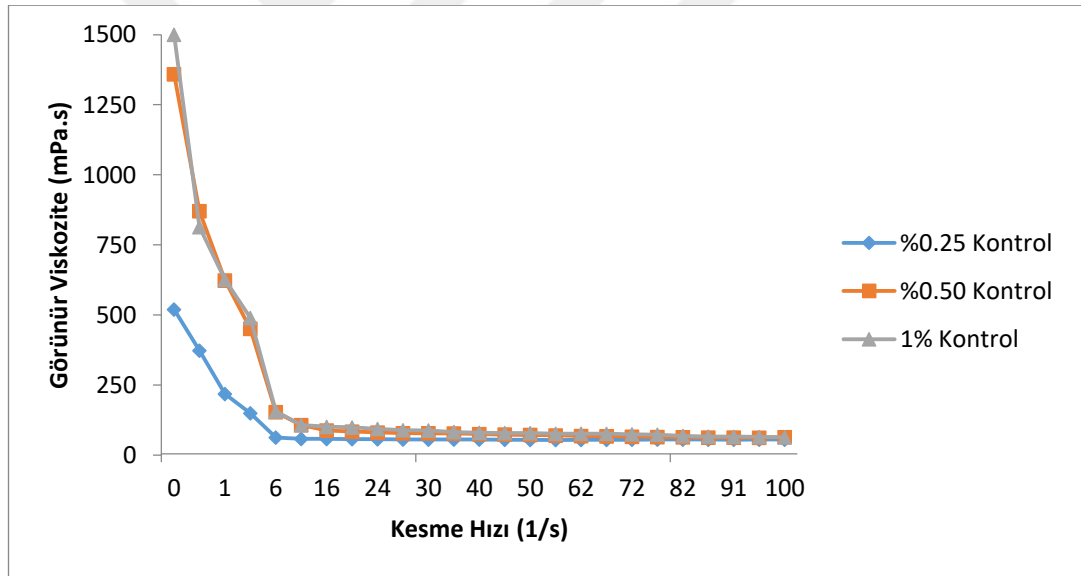
Rendering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör örneklerinde stearik asit (C<sub>18:0</sub>), heptadekanoik asit (C<sub>17:1</sub>), miristik asit (C<sub>14:0</sub>) ve araşhidonik asit (C<sub>20:4</sub>) tespit edilen diğer yağ asidi bileşenleridir (Tablo 3.3).

Emülgatör üretim prosesine ultrason uygulanmasının son ürün bileşiminde yağ asidi kompozisyonuna etkisi açısından incelendiği bu analizde emülgatör örneklerinin yağ asidi kompozisyonu açısından aralarında herhangi bir fark gözlenmemiştir ( $p>0.05$ ).

### 3.3.5. Yatışkın Hal (Steady State) Reolojik Özellikler

Hazırlanan emülsiyonların yatışkın hal reolojik özellikleri incelenerek elde edilen sonuçlara göre de örneklerin kesme hızına karşı görünür viskozite değerleri grafiğe aktarılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda hazırlanan tüm örneklerin artan kesme hızı ile birlikte viskozitesinin azaldığı gözlenmiştir.

Kontrol emülgatörü olarak ifade edilen ve üretimi sırasında ultrason uygulaması olmayan emülgatörlerin 25 °C'de 1-100 s<sup>-1</sup> kesme aralığında göstermiş oldukları akış davranış özellikleri görünür viskozite değeri üzerinden Şekil 3.16'da ifade edilmiştir.

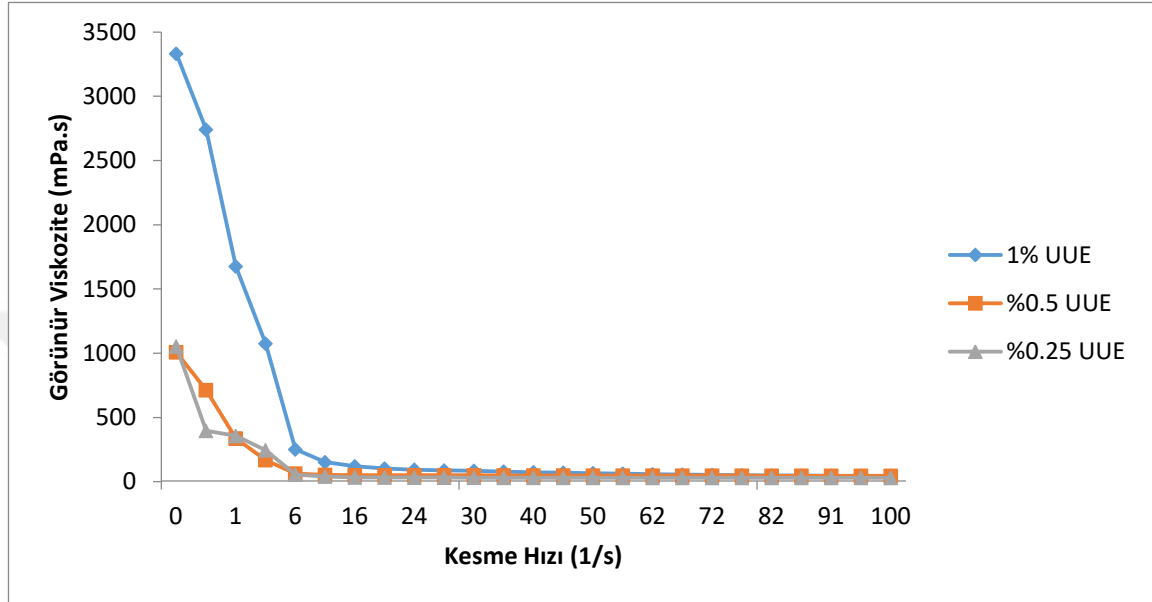


Şekil 3.16. Kontrol grubu emülgatör örneği ile hazırlanmış emülsiyonların reolojik özellikleri

Kontrol emülgatöründen üç farklı konsantrasyonda ayçiçeği-su emülsiyonu oluşturulmuş ve 50s<sup>-1</sup> kesme aralığında görünür viskozite değerleri saptanmıştır. Emülgatör oranlarının %1, %0.5 ve %0.25 olduğu emülsiyonların görünür viskozite değerleri sırasıyla 78.67, 72.98 ve 54.44 mPa.s olarak tespit edilmiştir. Emülsiyonların görünür viskozite değeri mono-,digliserit miktarı arttıkça artış göstermektedir.

Enzimatik gliseroliz reaksiyonuna ultrason uygulaması yapılarak gerçekleştirilen üretim prosesi sonucunda elde edilen emülgatörlerin kesme hızına karşı görünür viskozite

değerlerindeki değişim Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Emülgatörler ile hazırlanan emülsiyonlarda kesme hızında yaşanan artış ile görünür viskozite değerlerinde azalma grafiği elde edilmektedir.



Şekil 3.17. Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör örneği ile hazırlanmış emülsiyonların reolojik özellikleri

Ağızda hissedilen akış özelliğinin göstergesi olan  $50 \text{ s}^{-1}$  kesme hızında UUE emülgatörleri ile %1, %0.5 ve %0.25 oranlarında hazırlanan emülsiyonların görünür viskozite değerleri 66.15, 47.56 ve 30.24 mPa.s olarak tespit edilmiştir.

Görünür viskozite değerleri kıyaslandığında örneklerin viskozite değerleri arasında istatistiksel açıdan önemli oranda fark ( $p < 0.05$ ) olduğu bulunmuştur. Emülgatör üretim prosesinde ultrason uygulaması ile elde edilen emülgatörler ile hazırlanan emülsiyon örneklerinin görünür viskozite değerleri kontrol grubuyla hazırlanan emülsiyonların viskozite değerlerinden daha düşük elde edilmiştir. Ultrason muamelesi emülgatörler ile hazırlanan emülsiyonların görünür viskozite değerlerinde azalma olmasına neden olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerin reolojik analiz sonuçlarından elde edilen  $R^2$  değerlerinin incelenmesinin ardından örneklerin Herschel-Bulkley akış modeline uyduğu ( $R^2 > 0.99$ ) sonucuna ulaşılmıştır. Herschel-Bulkley modeline göre örneklere eklenen farklı oranlardaki yağ ve uygulanan ultrason işleminin akış davranış

indeksi (n) ve kıvam katsayısı (K) değerlerinde meydana getirdiği değişim Tablo 3.4’de ifade edilmiştir.

Tablo 3.4. Ultrason uygulanarak üretilen ve kontrol grubu emülgatörleri ile hazırlanan emülsiyonların reolojik özellikleri

Reolojik Değerler	UUE Emülgatörü Emülsiyonu			Kontrol Emülgatörü Emülsiyonu		
	%0.25	%0.50	%1	%0.25	%0.50	%1
<b>K (Pa.s<sup>n</sup>)</b>	0.02±0.01 <sup>a</sup>	0.04±0.01 <sup>b</sup>	0.25±0.02 <sup>c</sup>	0.05±0.01 <sup>d</sup>	0.11±0.00 <sup>e</sup>	0.25±0.02 <sup>c</sup>
<b>n</b>	1.02±0.02 <sup>a</sup>	1.00±0.01 <sup>a</sup>	0.98±0.01 <sup>b</sup>	1.04±0.02 <sup>a</sup>	0.98±0.03 <sup>b</sup>	0.98±0.01 <sup>b</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0.99±0.01 <sup>a</sup>	0.99±0.03 <sup>b</sup>	1.00±0.02 <sup>c</sup>	0.99±0.01 <sup>d</sup>	1.00±0.02 <sup>e</sup>	0.99±0.01 <sup>f</sup>
<b>n<sub>50</sub>(mPa.s)</b>	30.24±0.02 <sup>a</sup>	47.56±0.01 <sup>b</sup>	66.15±0.03 <sup>c</sup>	54.44±0.02 <sup>d</sup>	72.98±0.01 <sup>e</sup>	78.67±0.02 <sup>f</sup>

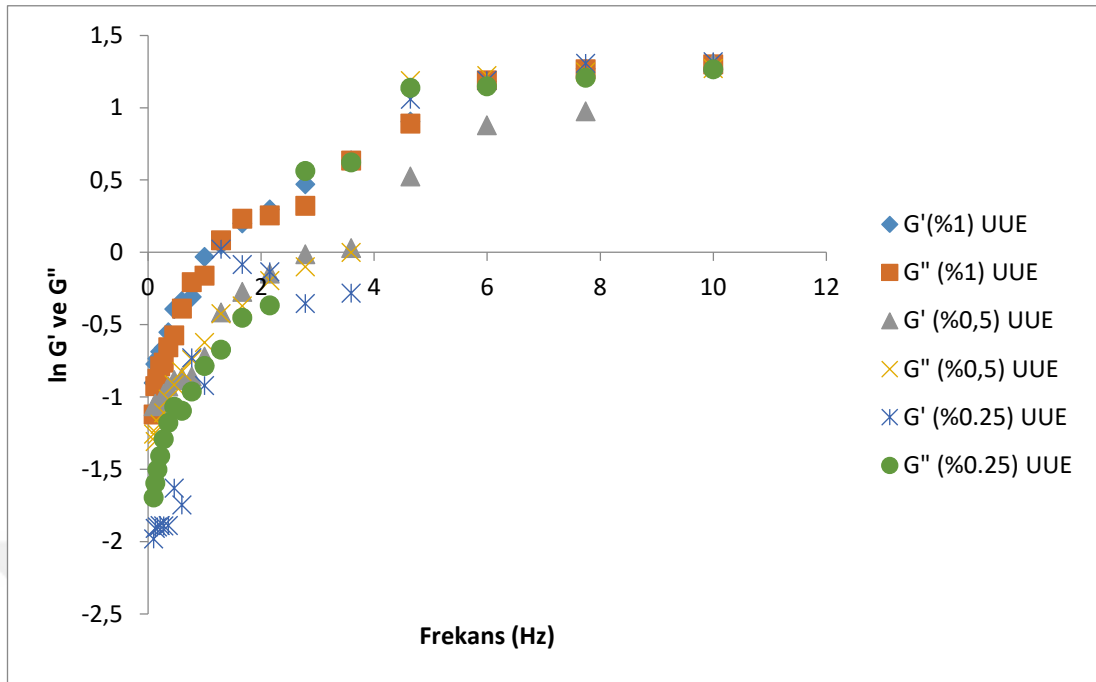
\* Aynı satırdaki farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05, ±;standart sapma, K: Kıvam katsayısı, n:Akış davranış indeksi, n<sub>50</sub>:Görünür viskozite, UUE:Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör

Emülsiyonlarda emülgatör karışım oranının artması ile kıvam katsayısı (K) değerinde artış gözlenmiştir. Kıvam katsayısı değerleri kontrol grubu örneklerinde emülgatör konsantrasyonu artışına göre sırasıyla 0.05, 0.11 ve 0.25 Pa.s<sup>n</sup>, UUE emülgatörü ile elde edilmiş emülsiyonlarda 0.02, 0.04 ve 0.25 Pa.s<sup>n</sup> olarak tespit edilmiştir.

Araştırma kapsamında hazırlanan örneklerin akış davranış indeksi değerleri incelendiğinde genel itibariyle ultrason uygulamasının ve emülgatör konsantrasyon artışının örneklerin n değerlerinde değişikliğe neden olduğu saptanmıştır. n değerlerinin 0.98-1.04 arasında değiştiği belirlenmiştir.

### 3.3.6. Dinamik Titreşimli Kayma (Dynamic Shear) Akış Davranış Özellikleri

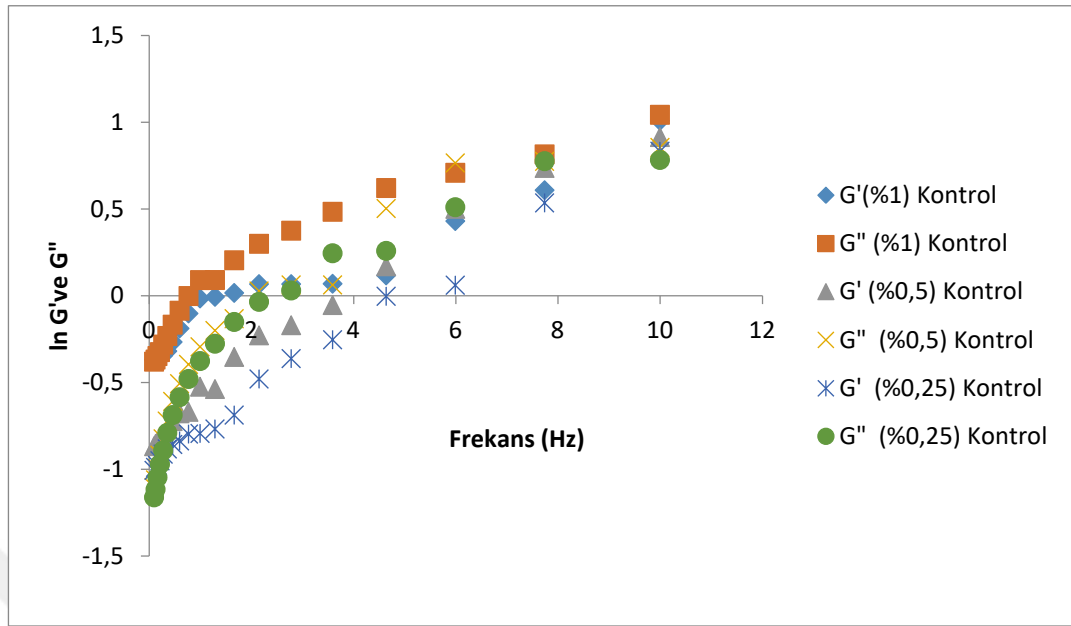
Reolojik analizlerden dinamik titreşimli kayma akış davranış özellikleri ultrason uygulanan ve uygulanmadan elde edilen emülgatörlerde 25 °C’de belirlenmiştir. Yapılan reolojik analizlerde elastik modülü (G') viskoz modülünden (G'') büyük ise (G'>G'') deformasyon elastik olarak tanımlanır ve sonucunda geri kazanılabilir. Aksi durumda G'< G'' olması halinde deformasyon için uygulanan enerji materyal tarafından dağıtılır ve sonuç olarak örnek sıvı özellik gösterir.



Şekil 3.18. Ultrason uygulanarak üretilen emülgatör örneği ile hazırlanmış emülsiyonların dinamik reolojik özellikleri

UUE emülgatör örneğinden üç farklı konsantrasyonda emülsiyonlar hazırlanmış dinamik titreşimli kayma reolojik özellikleri belirlenmiştir. Şekil 3.18'de UUE emülgatörünün elastik modülü ( $G'$ ) ve viskoz modülünün ( $G''$ ) 1-10 Hz frekans aralığında logaritmik gösterimleri bulunmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde tüm konsantrasyonlarda viskoz modülün elastik modülden daha yüksek sonuçlar verdiği görülmektedir. UUE emülgatörü ile hazırlanan tüm emülsiyonlar viskoz özellik göstermektedir. Ayrıca emülsiyon yapıda emülgatör miktarındaki artış, elastik modül ve viskoz modülde artışa neden olmaktadır.

Kontrol emülgatörü olarak isimlendirilen ve üretiminde ilave bir uygulama prosesi bulunmayan emülgatör karışımının, ultrason uygulaması ile üretilen karşılaştırma grubuyla arasında herhangi bir fark olup olmadığının belirlenmesi için dinamik titreşimli kayma reolojik analizleri yapılmıştır. Şekil 3.19'da kontrol grubu emülgatörünün %1, %0,5 ve %0,25 oranlarında katılması ile hazırlanan ayçiçeği yağı-su emülsiyonlarının dinamik reolojik özellikleri gösterilmiştir. Bu grupta kontrol grubuyla benzer özellikler göstererek viskoz modülünde elastik modülden daha yüksek değerler elde edilmiştir. Ayrıca bu değerler UUE emülgatöründen elde edilen verilere yakın şekilde saptanmıştır. Emülsiyonlar elastik özellik göstermemiş ve konsantrasyon artışıyla elastik modülü ( $G'$ ) viskoz modülünde ( $G''$ ) artış tespit edilmiştir.

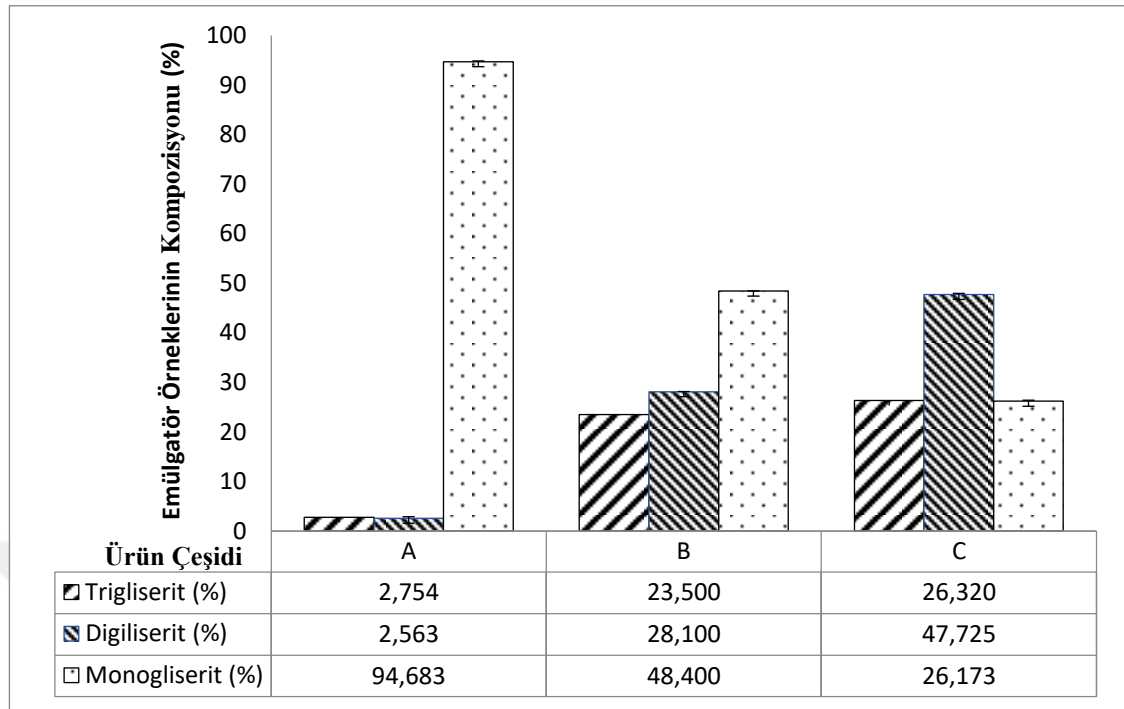


Şekil 3.19. Kontrol grubu emülgatör örneği ile hazırlanmış emülsiyonların dinamik özellikleri

### 3.4. Elde Edilen Emülgatörlerin Saflaştırılması ve Analizlerin Yapılması

Tez çalışmasında bu aşamaya kadar rendering tesisi artık yağından optimum koşullarda mono-,digliserit dönüşümünün sağlanması ve yüksek verimde emülgatör eldesi için çalışmalar yapılmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen emülgatör karışımından üç farklı konsantrasyonda emülgatörler elde edilmiştir. Bu aşama için preperatif kolon saflaştırılması cam kolonun silika jel ve kloroformla doldurulması ve kloroform-metanol kombinasyonları ile monogliserit, digliserit ve trigliserit safılaştırılmalarının yapılması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Emülgatör karışımındaki trigliseritler 100 mL kloroform ile, digliseritler 100 mL kloroform/metanol (99:1, v/v) karışımı ile, monogliseritler ise 100 mL kloroform/metanol (97:3, v/v) karışımı ile kolondan çıkış sürelerindeki farklılıktan yararlanılarak saf formda elde edilmişlerdir. Saf ürün analizleri HPLC'de yapıldıktan sonra emülgatörlerin %100 monogliserit formunda olana E100, %50-50 monogliserit-digliserit karışımında olana E50-50, %50-40-10 monogliserit-digliserit- trigliserit karışımında olana E50-40-10 isimleri verilmiştir.



Şekil 3.20. Piyasadan elde edilen emülgatörlerin mono-, di ve trigliserit içerikleri. <sup>A,B,C</sup> firmalardan sağlanan ticari emülgatörler

Bu aşamada ticari olarak piyasada satılan mono-,digliserit emülgatörleri toplanarak ürün kompozisyonları belirlenmiştir. Ticari olarak satışı gerçekleşen üç farklı üretici firmanın tedarik yöntemiyle sağladığı mono-,digliserit emülgatörü A, B ve C isimleriyle kodlanarak ürün bileşim analizleri kromatografik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.20’de gösterildiği üzere üç farklı emülgatör örneğinin bileşimi birbirinden farklıdır. Monogliserit oranı %94.68 ile A koduyla isimlendirilen ticari emülgatör örneğinde en yüksek değerde tespit edilmiştir. En düşük monogliserit oranı ise C koduyla isimlendirilen emülgatör örneğinde %23.32 değeri ile belirlenmiştir. C koduyla isimlendirilen ticari emülgatör örneğinde digliserit miktarı %47.72 ile en yüksek oranda tespit edilmiştir. Yüksek saflıkta monogliserit bulunduran ürünler olduğu gibi digliserit ve monogliserit oranlarının bireysel olarak fazla olduğu örneklerde tespit edilmiştir. Kompozisyon dağılımının farklılığı emülgatörlerin içine katıldığı hedef ürün ve ürün proseslenme şartlarından kaynaklandığı söylenebilir.

### 3.4.1. Reolojik Analizler

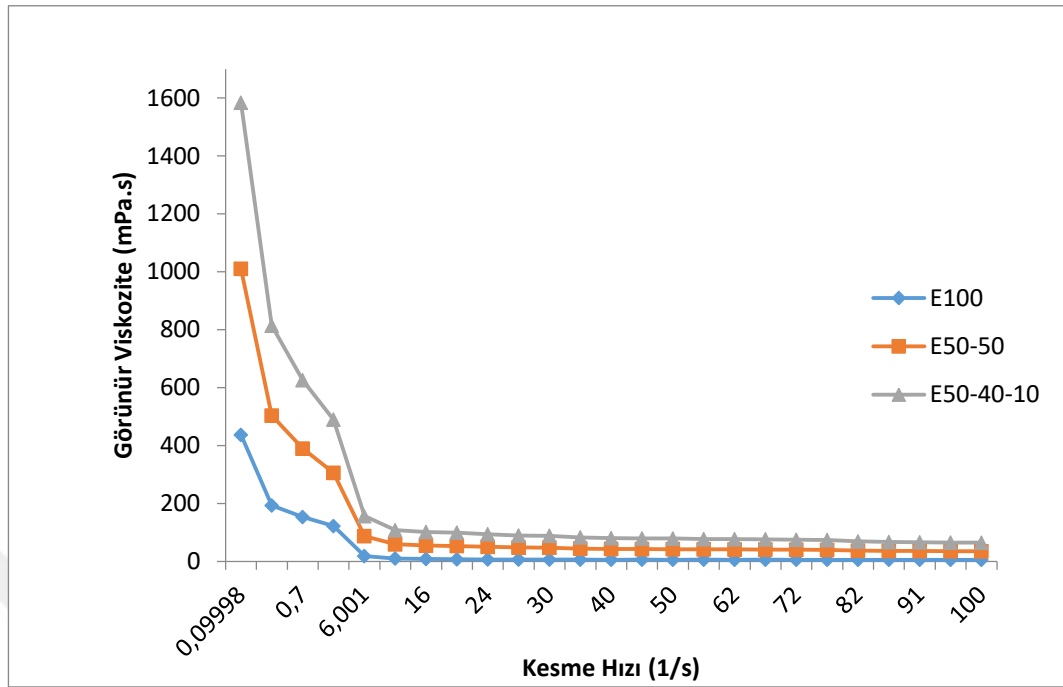
Saflaştırma aşaması sonucunda elde edilen üç farklı kompozisyondaki E100, E50-50 ve E50-40-10 emülgatörlerinin reolojik davranışlarının belirlenmesi amacıyla yatışkın hal (steady state) reolojik analizler 25 °C’de %1 oranında emülgatör içeren ayçiçeği yağı su emülsiyonlarında gerçekleştirilmiştir.

E100, E50-50 ve E50-40-10 kodlaması ile hazırlanan emülgatör örneklerinin akış davranış özelliklerinin gösterildiği kesme hızı görünür viskozite değerleri Şekil 3.21’de ifade edilmiştir. Kesme hızının artışı ile üç farklı emülgatör örneğinde görünür viskozite değerlerinde azalma tespit edilmiştir. En yüksek görünür viskozite değerleri E50-40-10 koduyla %50 monogliserit, %40 digliserit ve %10 trigliserit içeren üründe tespit edilirken en düşük görünür viskozite değerleri E100 ismine sahip saf monogliserit örneğinde belirlenmiştir.

Emülgatör örneklerinin kıvam katsayısı, akış davranış indeksi ve görünür viskozite değerleri Tablo 3.5’de verilmiştir. Emülsiyonlar  $R^2 > 0.99$  değeriyle Herschel-Bulkley modeline uygun olarak bulunmuştur.

Farklı kombinasyonlardaki emülgatörler ile elde edilmiş emülsiyonların kıvam katsayıları incelendiğinde en yüksek kıvam katsayısı 0.25 Pa.s<sup>n</sup> değeri ile E50-40-10 emülgatöründe en düşük K değeri ise E100 örneğinde 0.01 Pa.s<sup>n</sup> değeri ile hesaplanmıştır. Kıvam katsayısı saf monogliserit varlığında en düşük değere sahip olarak tespit edilmiştir. Kıvam katsayıları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli olarak tespit edilmiştir ( $p < 0.05$ ).

Örneklerin akış davranış indeksi değerleri birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir. Aralarında istatistiksel açıdan herhangi bir fark tespit edilememiştir ( $p > 0.05$ ).



Şekil 3.21. Saflaştırma sonrası elde edilen emülgatörlerin yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri

Tablo 3.5. Saflaştırma sonrası elde edilen emülgatörlerin yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri

Emülgatörler	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	n <sub>50</sub> (mPa.s)
<b>E100</b>	0.01±0.00 <sup>a</sup>	1.08±0.02 <sup>a</sup>	1.00±0.00 <sup>a</sup>	5.62±0.02 <sup>a</sup>
<b>E50-50</b>	0.07±0.01 <sup>b</sup>	1.00±0.00 <sup>b</sup>	0.99±0.02 <sup>a</sup>	47.14±0.01 <sup>b</sup>
<b>E50-40-10</b>	0.25±0.02 <sup>c</sup>	0.98±0.00 <sup>b</sup>	1.00±0.01 <sup>a</sup>	78.67±0.01 <sup>c</sup>

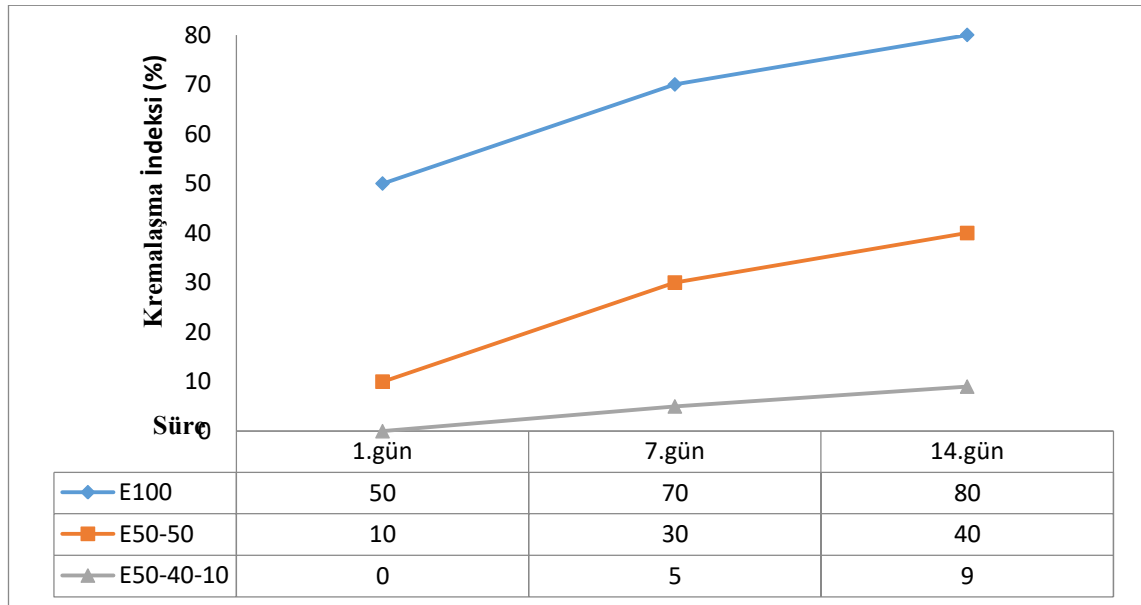
\*Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, E100: %100 monogliserit içeren örnek, E50-50: %50-50 mono ve digliserit içeren örnek, E50-40-10: %50-40-10 oranında mono, di ve trigliserit içeren örnek

Rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi çalışmasında emülgatör formülasyonunda bulunan monogliserit, digliserit ve trigliserit oranlarının viskozite üzerine olan etkisi incelendiğinde E50-40-10 emülgatörü en yüksek görünür viskozite değerine sahip olarak belirlenmiştir. Saf monogliserit içeren E100 örneği ise en düşük görünür viskozite değerinde tespit edilmiştir. Bu durum mono-di ve trigliserit karışımı emülgatörlerin viskozitesi yüksek emülsiyonlar oluşturduğunu göstermektedir.

### 3.4.2. Kremalaşma İndeksi Değerleri

Kremalaşma indeksi analizi emülsiyon dayanımı hakkında fikir veren temel analizlerden bir tanesidir. Yağ-su emülsiyonlarında faz ayrımı önemli bir sorun olması nedeniyle uygun emülgatör formülasyonu tespitinde kremalaşma indeksi analizi önem arz etmektedir. Şekil 3.22’de E100, E50-50 ve E50-40-10 emülgatörlerine ait kremalaşma indeksi değerleri verilmiştir.

Emülgatör örneklerinin kremalaşma indeksi analizi sonucunda kremalaşma indeksi değeri en düşük olan dolayısıyla faz ayrımı en az geręekleřmiř örnek E50-40-10 olarak tespit edilmiştir. 14.gün sonunda faz ayrımı % 9 olarak hesaplanmıştır. En yüksek kremalaşma indeksi değerlerine sahip emülgatör 1.gün sonunda %50, 14.gün sonunda ise %80 kremalaşma indeksi değeriyle E100 örneği olarak belirlenmiştir. Kremalaşma indeksi değerinde artış faz ayrımının göstergesi olduğu için emülsiyon ortamında %1 oranında emülgatör varlığında ve 4 °C’de stabilitesi en düşük örnekler sırasıyla E100 ve E50-50 şeklinde belirlenmiştir. E50-40-10 örneği ise en stabil ve dayanıklı emülsiyonu oluşturan emülgatör olarak ifade edilebilir.



Şekil 3.22. Saflaştırma sonrası elde edilen emülgatörler ile hazırlanan emülsiyonların kremalaşma indeksi değerleri

### 3.4.3. Hidrofilik-Lipofilik Denge

Hidrofilik lipofilik denge analizi sabunlaşma sayısı ve asit sayısı analizleri yapılarak formülle hesaplanan emülgatörün hidrofilik ya da lipofilik eğilim göstermesini ifade eden tanımdır. HLD değeri 0-20 aralığında hesaplanmaktadır. Sonuç artarak 20'ye doğru yaklaştıkça emülgatör hidrofilik özellik göstermektedir ve bu sayede Y/S emülsiyonu oluşturma özelliği ortaya çıkmaktadır. Aksi durumda ise emülgatör lipofilik özellik göstererek yağ içinde su emülsiyonu oluşturmaktadır.

Tablo 3.6. Emülgatör örneklerinin HLD değeri

	<b>E100</b>	<b>E50-50</b>	<b>E50-40-10</b>
<b>HLD Değeri</b>	13±0.01 <sup>a</sup>	13±0.02 <sup>a</sup>	14±0.01 <sup>a</sup>

\*Aynı satırdaki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, HLD: Hidrofilik lipofilik denge, E100: %100 monoglisericit içeren örnek, E50-50: %50-50 mono ve diglisericit içeren örnek, E50-40-10: %50-40-10 oranında mono, di ve triglisericit içeren örnek

Farklı ürün bileşimlerine sahip emülgatörlerin HLD değeri Tablo 3.6'da gösterilmiştir. Emülgatörlerin HLD değerleri arasında istatistiksel açıdan bir fark gözlenmemiştir (p<0.05). Sonuçlar 13 ve 14 olarak hesaplanmıştır ve bu değere karşılık gelen emülgatör berrak emülsiyon oluşturma özelliğine sahiptir. Ayrıca rendering tesisi artık yağından elde edilen bu emülgatör örnekleriyle oluşan emülsiyon Y/S yani su içinde yağ tipi emülsiyon şeklinde oluşacaktır.

### 3.5. Emülgatör Örneklerinin Mikroenkapsülasyonu

Tez çalışmasında bu aşamaya kadar yapılan analizler doğrultusunda elde edilen emülgatörlerin raf ömrünü uzatmak, kullanımını ve depolanmasını kolaylaştırmak ve rendering artık yağından üretilmesi nedeniyle sahip olduğu istenmeyen koku vb. bileşenleri maskeleyerek amacıyla toz forma dönüştürülmesi için mikroenkapsülasyon işlemi uygulanmıştır. Üretilen emülgatörlerde yapılan analizler sonucunda en stabil emülsiyon yapı oluşturan ve viskozitesi yüksek olan E50-40-10 emülgatörü bu aşamadan sonra çalışılmak için seçilmiş ve enkapsülasyon uygulamasında kullanılmıştır. Mikroenkapsülasyon uygulaması emülgatör örneklerinin emülsiyon yapılarının oluşturulması ve püskürtmeli kurutucuda toz hale dönüştürülmesi işlem basamaklarında gerçekleştirilmiştir. Mikroenkapsülasyon işleminde kaplama maddesi olarak peynir altı suyu proteini (%35 protein) ve yağsız süt tozu kullanılmıştır. Her bir

kaplama malzemesi için 4 farklı kaplama oranı çalışılmıştır. Elde edilen örnekler süt tozu için ST %10 1:2, ST %10 1:3, ST %20 1:2, ST %20 1:3, peynir altı suyu proteini için PSP %10 1:2, PSP %10 1:3, PSP %20 1:2, PSP %20 1:3 şeklinde isimlendirilmişlerdir.

### 3.5.1. Toplam Lipit, Yüzey Lipit ve Mikroenkapsülasyon Etkinliği

Kaplanmış emülgatör ürünlerinde yüzey lipit ve toplam lipit tayini kaplama etkinliği değerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca kaplama işleminin ne kadar etkin gerçekleştiğinin de göstergesidir.

Tablo 3.7. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin toplam lipit, yüzey lipit ve mikroenkapsülasyon etkinliği değerleri

Örnekler	Yüzey Lipit Tayini (%)	Toplam Lipit Tayini (%)	Mikroenkapsülasyon Etkinliği (%)
ST %10 1:2	9.10±0.01 <sup>a</sup>	18.12±0.01 <sup>a</sup>	49.78±0.01 <sup>a</sup>
ST %10 1:3	11.12±0.02 <sup>b</sup>	28.13±0.00 <sup>b</sup>	60.47±0.01 <sup>b</sup>
ST %20 1:2	5.47±0.03 <sup>c</sup>	21.72±0.01 <sup>c</sup>	74.82±0.02 <sup>c</sup>
ST %20 1:3	3.78±0.01 <sup>d</sup>	25.14±0.03 <sup>d</sup>	84.96±0.01 <sup>d</sup>
PSP %10 1:2	10.11±0.01 <sup>e</sup>	19.14±0.02 <sup>e</sup>	47.18±0.02 <sup>e</sup>
PSP %10 1:3	7.70±0.02 <sup>f</sup>	28.07±0.01 <sup>f</sup>	72.57±0.01 <sup>f</sup>
PSP %20 1:2	7.18±0.02 <sup>g</sup>	29.12±0.02 <sup>g</sup>	75.34±0.02 <sup>g</sup>
PSP %20 1:3	4.93±0.01 <sup>h</sup>	16.02±0.01 <sup>h</sup>	69.23±0.01 <sup>h</sup>

\*Aynı sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±standart sapma, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen emülgatör örneklerinin yüzey lipit tayini sonuçları Tablo 3.7' de verilmiştir. Örneklerin yüzey lipit tayini sonuçları istatistiksel açıdan farklılık göstermektedir (p<0.05). ST %20 1:3 örneği %3.78 yüzey lipit değeri ile en düşük, ST %10 1:3 örneğinde %11.12 yüzey lipit oranı ile en yüksek değere sahip olarak hesaplanmıştır.

Toplam lipit tayini analizi için emülgatör örnekleri değerlendirildiğinde emülgatörlerin toplam lipit değerleri istatistiksel açıdan birbirinden farklı olarak belirlenmiştir (p<0.05). Toplam lipit tayini değerleri her bir emülgatör örneğinin kaplanan lipit oranına yakın sonuçlarda belirlenmiştir.

Mikroenkapsülasyon etkinliği enkapsülasyon işleminin etkin gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında fikir edinmemizi sağlayan önemli analizlerdendir. ST %20 1:3 örneği %84.96 oranıyla kaplama etkinliği en yüksek çıkan örnek olmuştur. Bu durum lipit örneğinin %20 kuru madde ve 1:3 emülgatör/kaplama madde oranıyla çalışıldığında süt tozu kaplama maddesinde en etkin kaplama işleminin gerçekleştirildiğinin göstergesidir. Yüzey lipit oranının düşük olması lipitin süt tozu tarafından kaplanarak iç kısımda tutulduğunu ifade etmektedir. Mikroenkapsülasyon etkinliğinin en düşük oranda tespit edildiği örnek %47.18 oranıyla PSP %10 1:2 örneği olmuştur. Peynir altı suyu proteini için bu şartlarda yapılan çalışma emülgatör enkapsülasyonu için uygun görülmemiştir.

### **3.5.2. Mikroenkapsülasyon Verimi**

Mikroenkapsülasyon verimi (MV), kurutma işleminde beslenen emülsiyonun kuru madde miktarının işlem sonrasında elde edilen toz ürün miktarına oranıdır. Kurutma verimi olarak da adlandırılmaktadır. Burada kullanılan kaplama maddelerinin özellikleri önem taşımaktadır.

Rendering tesisi artık yağından enzimatik gliseroliz yöntemi ile elde edilen mono-,digliserit örneğinin süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanması sonucu elde edilen örneklerin mikroenkapsülasyon verim değerleri Tablo 3.8’de gösterilmiştir. PSP ile kaplanan örneklerin kaplama verimi ST ile kaplanan örneklerden daha fazla değerlerde tespit edilmiştir. PSP ile kaplanan ürünlerde en yüksek kaplama verimi %68.4 oranı ile PSP %20, 1:3 örneğinde, en düşük kaplama verimi ise %50.3 oranıyla PSP %10, 1:3 örneğinde belirlenmiştir. ST örnekleri için ise en yüksek değer %53.1 oranı ile ST %20, 1:3, en düşük değer ise %39.6 oranı ile ST%10,1:3 örnekleriyle elde edilmiştir.

Tablo 3.8. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin mikroenkapsülasyon verimi değerleri

<b>Süt Tozu</b>				
Kaplama Oranı	<b>%10, 1:3</b>	<b>%10, 1:2</b>	<b>%20, 1:3</b>	<b>%20, 1:2</b>
MV	%39.6±1.1 <sup>a</sup>	%41.2±1.2 <sup>a</sup>	%53.1±1.8 <sup>b</sup>	%49.5±1.4 <sup>b</sup>
<b>Peyir Altı Suyu Proteini</b>				
Kaplama Oranı	<b>%10, 1:3</b>	<b>%10, 1:2</b>	<b>%20, 1:3</b>	<b>%20, 1:3</b>
MV	%50.3±2.1 <sup>b</sup>	%51.5±2.3 <sup>b</sup>	%68.4±1.4 <sup>c</sup>	%65.0±1.8 <sup>c</sup>

\*Aynı satırdaki ve sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerlerin istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, MV:Mikroenkapsülasyon verimi, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

Kuru madde oranındaki artış her iki kaplama malzemesinde de kaplama verimi değerlerinde artışa neden olmuştur. ST ve PSP kaplamalarında en yüksek verimli ürünler kuru madde miktarının %20 olduğu denemelerde elde edilmiştir. Emülgatör örneklerinin MV analiz sonuçları arasında istatistiksel açıdan fark tespit edilmiştir(p<0.05).

### 3.5.3. Renk Tayini

Mikroenkapsülasyon prosesi ile püskürtmeli kurutucuda toz forma dönüştürülen E50-40-10 emülgatörü ST ve PSP kaplama malzemeleri ile toz forma dönüştürülmüştür. Emülgatör çeşitleri %1 oranında emülsiyon ortamına ilave edilerek ayçiçek yağı-su emülsiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan emülsiyonların renk değerleri analiz edilmiştir ve sonuçlar Tablo 3.9'da verilmiştir. Peynir altı suyu proteini ile kaplanmış emülgatör örneklerinin  $L^*$  değerleri süt tozu ile kaplanan örneklerden daha yüksek sonuçlarda tespit edilmiştir. En yüksek  $L^*$  değeri 27.08 olarak PSP %10,1:2 örneğinde, en düşük değer ise ST %10,1:3 örneğinde 20.22 olarak tespit edilmiştir. Renk analizinin diğer ölçümleri olan  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri PSP ve ST kaplama malzeme ve kaplama oranı farkı ile herhangi bir değişim göstermemiştir.

Tablo 3.9. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin renk değerleri

Örnekler	<i>L</i> *	<i>a</i> *	<i>b</i> *
PSP %20,1:2	26.25±0.20 <sup>a</sup>	-0.39±0.05 <sup>a</sup>	19.40±0.38 <sup>a</sup>
PSP %20,1:3	24.43±0.07 <sup>a</sup>	-0.37±0.01 <sup>a</sup>	18.76±0.04 <sup>a</sup>
PSP %10,1:2	27.08±0.72 <sup>a</sup>	-0.38±0.04 <sup>a</sup>	19.14±0.38 <sup>a</sup>
PSP %10,1:3	25.03±0.61 <sup>a</sup>	-0.39±0.01 <sup>a</sup>	18.12±0.35 <sup>a</sup>
ST %20,1:3	21.29±0.02 <sup>b</sup>	-0.36±0.03 <sup>a</sup>	20.59±0.08 <sup>a</sup>
ST %20,1:2	20.52±0.01 <sup>b</sup>	-0.37±0.35 <sup>a</sup>	19.54±0.01 <sup>a</sup>
ST %10,1:2	21.44±0.01 <sup>b</sup>	-0.38±0.01 <sup>a</sup>	20.20±0.01 <sup>a</sup>
ST %10,1:3	20.22±0.01 <sup>b</sup>	-0.36±0.01 <sup>a</sup>	19.99±0.01 <sup>a</sup>

\*Aynı sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerlerin istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir.  $p<0.05$ .  
±;standart sapma, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

### 3.5.4. Su Aktivitesi ve pH Tayini

Enkapsüle edilmiş emülgatör örneklerinin su aktivitesi ve pH sonuçları Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin su aktivitesi pH değerleri

Örnekler	$a_w$	pH
PSP %20,1:2	0.163±0.00 <sup>a</sup>	6.92±0.02 <sup>a</sup>
PSP %20,1:3	0.174±0.01 <sup>b</sup>	6.88±0.01 <sup>b</sup>
PSP %10,1:2	0.203±0.02 <sup>c</sup>	6.89±0.01 <sup>c</sup>
PSP %10,1:3	0.177±0.01 <sup>d</sup>	6.98±0.03 <sup>d</sup>
ST %20,1:3	0.180±0.01 <sup>e</sup>	7.10±0.01 <sup>e</sup>
ST %20,1:2	0.181±0.00 <sup>f</sup>	6.87±0.02 <sup>f</sup>
ST %10,1:2	0.192±0.01 <sup>g</sup>	6.78±0.00 <sup>g</sup>
ST %10,1:3	0.198±0.01 <sup>h</sup>	6.81±0.01 <sup>h</sup>

\*Aynı sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir.  $p<0.05$ .  
±;standart sapma, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

Örneklerin su aktivitesi ve pH değerleri kaplama maddesi ve kaplama oranı değişimine göre farklı sonuçlar göstermektedir. PSP %10,1:2 en yüksek su aktivitesine sahip

örnektir. En düşük su aktivitesi ise PSP %20,1:2 örneğiyle 0.163 değeri ile elde edilmiştir. Emülsiyonların pH değerleri ise 6.78 ile 7.10 değerleri arasında tespit edilmiştir. Kaplama maddesi ve kaplama oranının pH değeri üzerinde belirgin bir etkisi bulunamamıştır.

### 3.5.5. Yığın Yoğunluğu, Sıkıştırılmış Yoğunluk ve Carr İndeks Tayini

Mikroenkapsülasyon uygulamasında kaplama maddeleri ve kaplama oranlarındaki farklılık ürünlerin yığın halindeki ve sıkıştırılmış ağırlıklarının değişimine sebep olmaktadır. Özellikle depolama esnasında sıkıştırılma durumu göz önüne alındığında ürün karakterizasyonunda yığın yoğunluğu ve sıkıştırma yoğunluğu önem arz etmektedir.

Tablo 3.11. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluğu ve carr indeksi değerleri

Örnekler	Yığın Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Sıkıştırılmış Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )	Carr indeksi
PSP %20,1:2	0.43±0.01 <sup>a</sup>	0.86±0.01 <sup>a</sup>	50.00±0.01 <sup>a</sup>
PSP %20,1:3	0.44±0.02 <sup>a</sup>	0.68±0.01 <sup>b</sup>	35.29±0.02 <sup>b</sup>
PSP %10,1:2	0.32±0.01 <sup>b</sup>	0.53±0.02 <sup>c</sup>	39.62±0.01 <sup>c</sup>
PSP %10,1:3	0.39±0.01 <sup>b</sup>	0.60±0.02 <sup>b</sup>	35.00±0.02 <sup>b</sup>
ST %20,1:3	0.36±0.02 <sup>b</sup>	0.73±0.02 <sup>d</sup>	50.68±0.03 <sup>a</sup>
ST %20,1:2	0.33±0.03 <sup>c</sup>	0.74±0.01 <sup>b</sup>	55.40±0.01 <sup>d</sup>
ST %10,1:2	0.29±0.01 <sup>b</sup>	0.64±0.01 <sup>d</sup>	54.68±0.02 <sup>d</sup>
ST %10,1:3	0.28±0.02 <sup>c</sup>	0.63±0.01 <sup>b</sup>	55.55±0.01 <sup>d</sup>

\*Aynı sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

Emülgatör çeşitlerinin yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk ve carr indeksi sonuçları Tablo 3.11’de ifade edilmiştir. Yığın yoğunluğu testi değerlendirildiğinde PSP ile kaplanan örneklerin yığın yoğunluğu değerlerinin ST ile kaplanan örneklere göre daha fazla olduğu görülmektedir. En yüksek yığın yoğunluğu PSP %20,1:3 örneğinde analiz edilmiştir. En düşük yığın yoğunluğu sonucu 0.28 g/mL değeri ile kurumadde oranı %10 ve kaplama oranı emülgatör/ST 1:3 olan süt tozu ile kaplanmış örnekte elde

edilmiştir. Enkapsülasyon aşamasında kaplama oranı değişkenlerinden biri olan kuru madde oranında artış yığın yoğunluğu sonucun da artışa neden olmuştur.

Sıkıştırılmış yoğunluk testinde aynı ağırlıktaki örneğin sıkıştırma işlemi sonucu oluşan son hacim göz önüne alınarak hesaplama yapılmıştır. Örneklerin sıkıştırılmış yoğunluğu sonuçları 0.53-0.86 g/mL aralığında hesaplanmıştır. Yığın yoğunluğunda olduğu gibi kaplama parametrelerinden kuru madde miktarındaki artışa bağlı olarak sıkıştırılmış yoğunluk verileri de artış göstermiştir. En yüksek sıkıştırılmış yoğunluk sonucu PSP %20,1:2 örneğinde, en düşük sıkıştırılmış yoğunluk değeri ise PSP %10,1:2 isimli örnekte tespit edilmiştir.

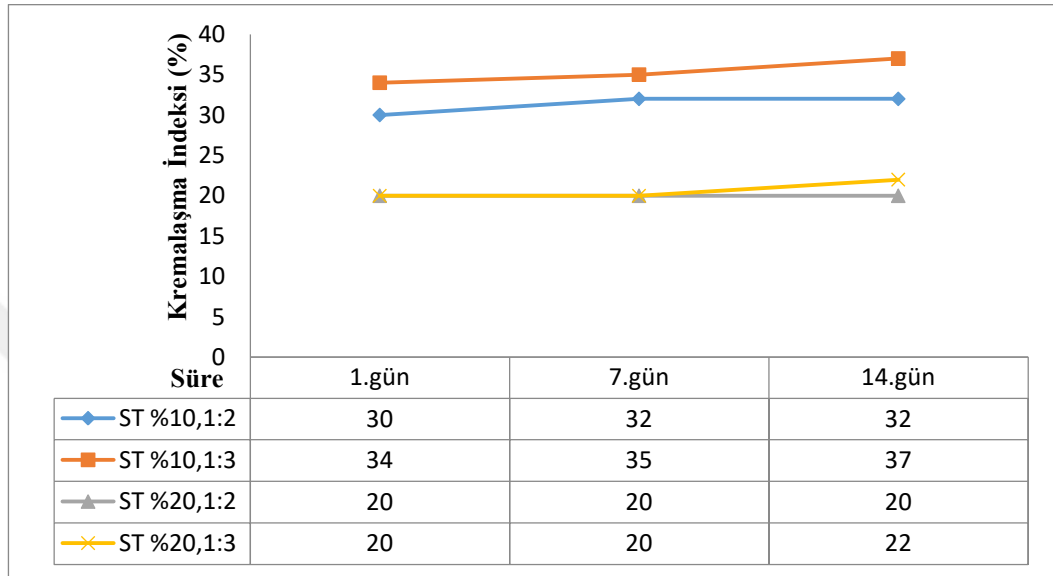
Sıkıştırılmış yoğunluk ve yığın yoğunluğu verileri ile oranlama yapılarak elde edilme carr indeksi sonuçları Tablo 3.12’de ifade edildiği gibi geniş bir aralıkta hesaplanmıştır. Emülgatör örnekleri carr indeksi sonuçları 35.00 ve 55.55 değerleri arasında saptanmışlardır. PSP %10,1:3 ve PSP %20, 1:3 örnekleri için carr indeksi sonucu 35.00 değerinde iken ST %10,1:3 ve ST %20,1:2 örneğinde 55.55 olarak belirlenmiştir.

### **3.5.6. Kremalaşma İndeksi**

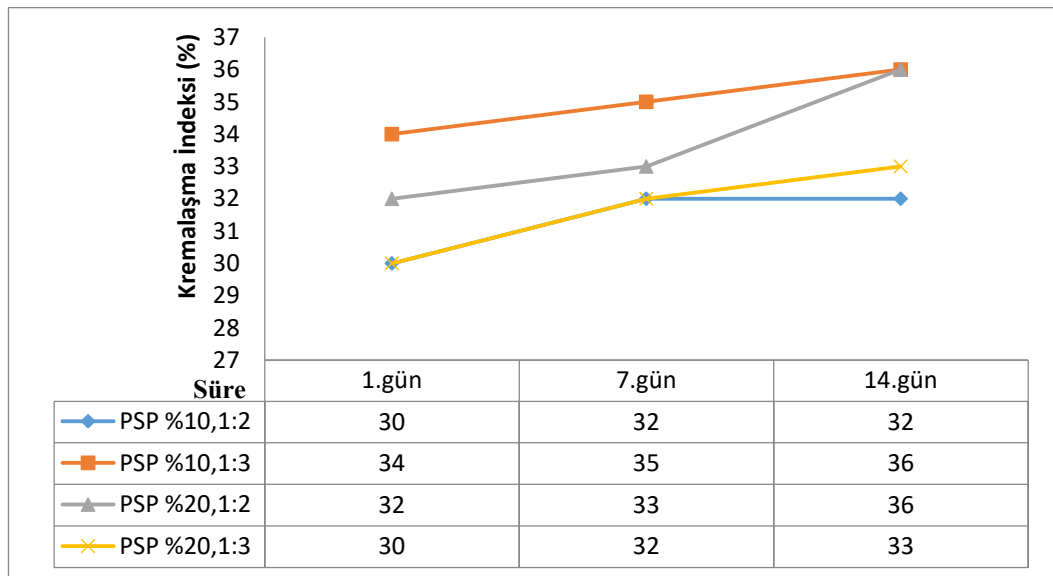
Kremalaşma indeksi değeri emülsiyon yapıların dayanımını gösteren temel analizlerden bir tanesidir. Zamanla yapıda meydana gelen faz ayrımı emülsiyon kalitesini göstermektedir. Süt tozu kaplama maddesi olarak kullanılan dört farklı kaplama oranı ile elde edilen emülgatörlerin ayçiçeği yağı ve su emülsiyon ortamındaki kremalaşma indeksi değerleri Şekil 3.23’de gösterilmiştir. Süt tozu ile kaplanmış örneklerde %20 kuru madde oranı ile elde edilmiş örneklerde faz ayrımı çok az olmuş ve kremalaşma indeksi değerleri düşük çıkmıştır. ST %20, 1:2 örneği 1.günden 14.güne kadar sabit kremalaşma indeksi sonuçları göstermiştir. Kuru madde oranı %10 olan örnekler birbirlerine yakın kremalaşma indeksi değerlerine sahiptirler. Kremalaşma indeksi oranları en yüksek olan örnek ST%10, 1:3 örneği olurken en stabil yapı ST%20, 1:2 örneğinde elde edilmiştir.

Kaplama malzemesi olarak yüksek protein içeriğinden dolayı çalışılan peynir altı suyu proteini ile kaplanarak üretilen emülgatör örneklerinin kremalaşma indeksi değerleri Şekil 3.24’de ifade edilmiştir. PSP ile kaplanan örneklerde kremalaşma indeksi değerleri açısından kuru madde miktarı ya da kaplama oranı bakımından bir ilişki

belirlenmemiştir. Kremalaşma indeksi değerleri en düşük olan örnekler PSP %10, 1:2 ve PSP %20, 1:3 olarak belirlenmiştir. Faz ayrımı zamanla artan ve yüksek kremalaşma indeksi değerlerine sahip örnekler ise PSP %10, 1:3 ve PSP %20,1:2 olarak saptanmıştır.



Şekil 3.23. ST ile kaplanmış emülgatörlerin kremalaşma indeksi değerleri, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

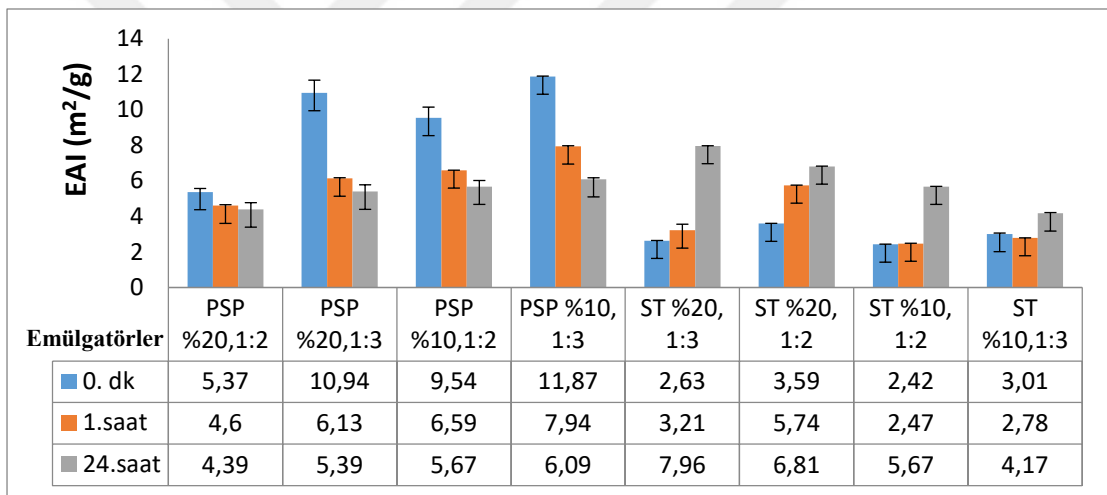


Şekil 3.24. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin kremalaşma indeksi değerleri, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

### 3.4.7. Emülsiyon Aktivitesi

Emülsiyon aktivite indeksi (EAI) emülsiyon yapılarının kararlılığı hakkında fikir veren bir diğer analiz yöntemidir. Şekil 3.25’de PSP ve ST kaplama maddeleri ile kaplanmış emülgatörlerin emülsiyon aktivite indeksi sonuçlarını 0., 1. ve 24. saat sonundaki değişimleri görülmektedir.

PSP ile kaplanmış tüm örneklerde sürenin artışıyla emülsiyon aktivite indeksi değerlerinde azalış görülmektedir. 0.saat örneklerinde en yüksek EAI değeri kaplama oranı 1:3 olan PSP örneklerinde 10.94 ve 11.87 ( $m^2/g$ ) değerleri ile tespit edilmiştir. PSP %20, 1:2 örneği ise PSP kaplaması ile elde edilen örnekler içinde en düşük EAI değerlerine sahip örnek olarak bulunmuştur.



Şekil 3.25. PSP ve ST ile kaplanmış emülgatörlerin emülsiyon aktivite indeksi değerleri, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

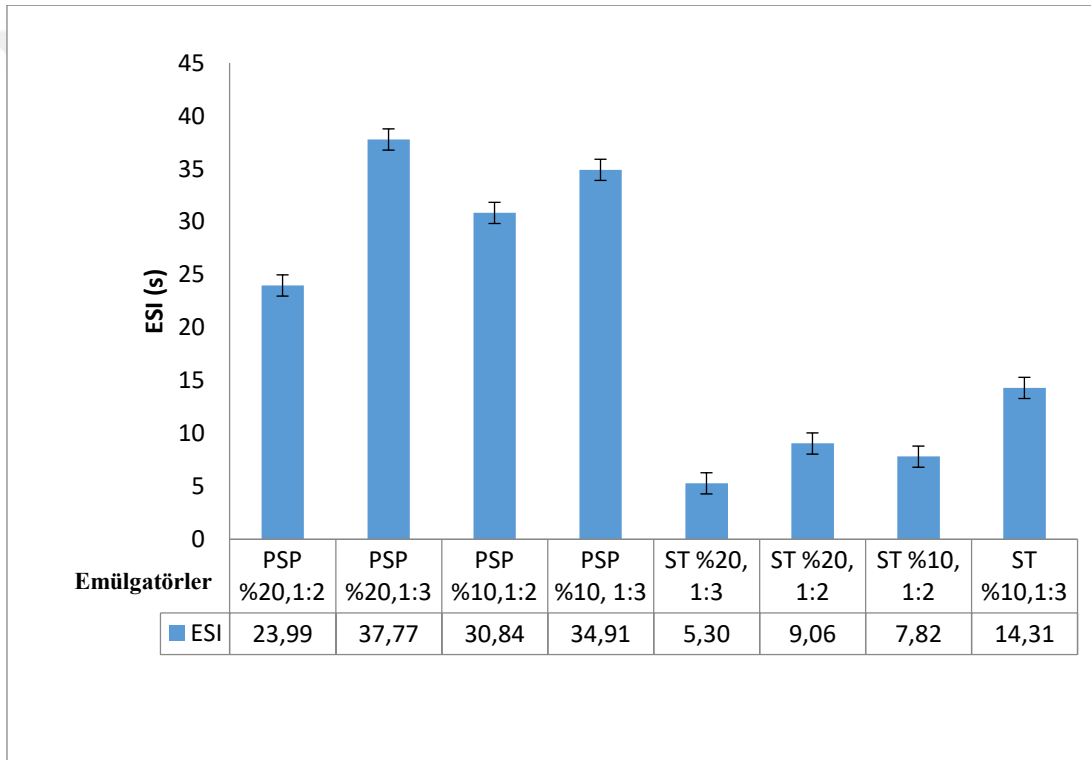
ST ile kaplanmış ürünlerde süre artışıyla beraber EAI değerlerinde artış gözlenmiştir. Genel olarak 0.saat örnekleri PSP kaplamalarına göre daha düşük oranlarda EAI değerleri göstermiştir. ST kaplamalarda kuru madde oranı %20 olduğu örneklerde kuru madde oranı %10 olanlardan daha yüksek EAI değerleri tespit edilmiştir.

### 3.5.8. Emülsiyon Stabilite İndeksi

Farklı kaplama şartları ile üretilmiş emülgatörlerden hazırlanan emülsiyonların dayanımlarını değerlendirmek amacıyla emülsiyon stabilitesi deneyi gerçekleştirilerek sonuçlar Şekil 3.26’da gösterilmiştir.

Emülgatörlerin emülsiyon stabilitesi analizi sonucunda PSP ile kaplanmış ürünlerin emülsiyon stabilite indeksi değerleri ST ile kaplanmış emülgatör örneklerine göre daha yüksek olarak tespit edilmiştir. PSP ile kaplanmış grupta en yüksek ESI değeri PSP %20,1:3 örneğinde, en düşük ESI değeri ise PSP%20,1:2 örneğinde belirlenmiştir.

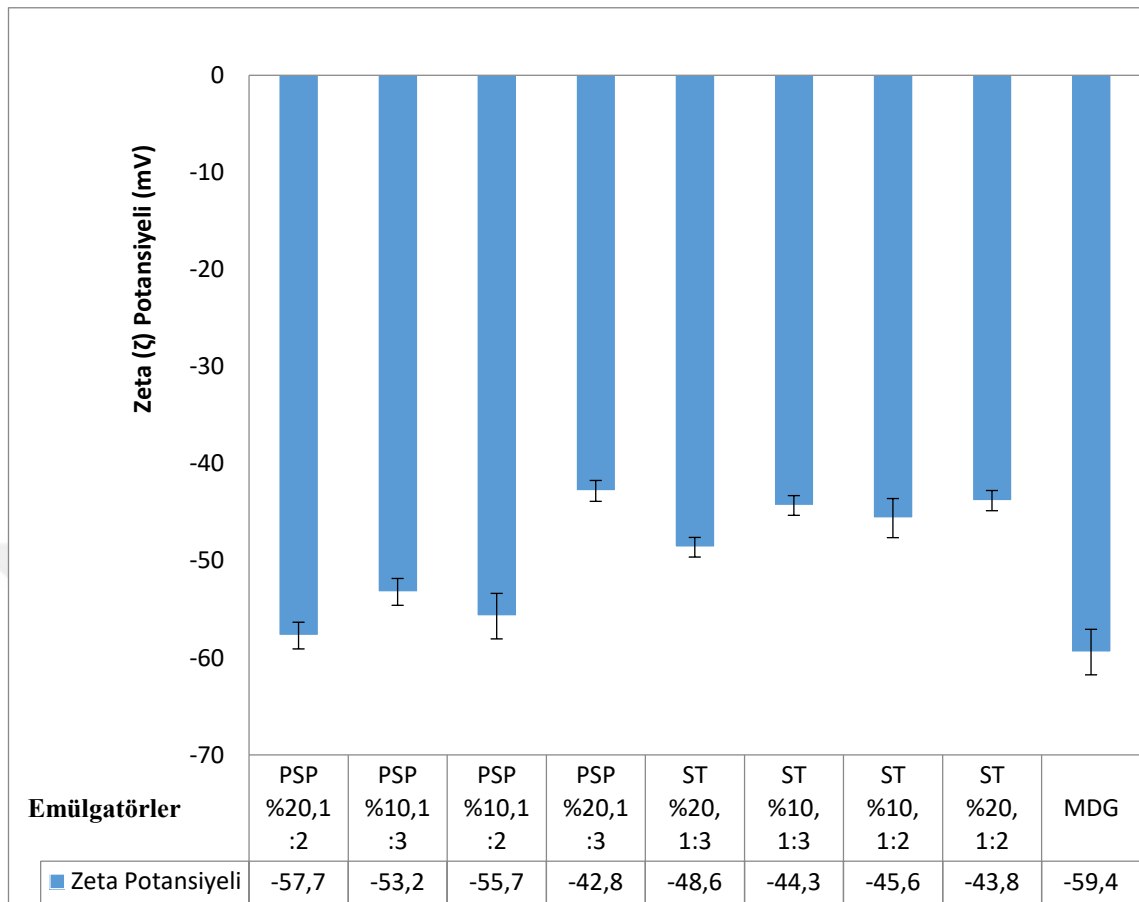
ST ile kaplanmış emülgatörler emülsiyon stabilite indeksi analizinde çok düşük değerlerde tespit edilmiştir. Bu durum PSP ile kaplanmış örneklerin daha yüksek stabilite gösterdiğini ifade etmektedir. ST grubu içerisinde en düşük ESI değeri ST%20,1:3 örneğinde, en yüksek ESI değeri ise ST %10,1:3 örneğiyle tespit edilmiştir.



Şekil 3.26. PSP ve ST ile kaplanmış emülgatörlerin emülsiyon stabilite indeksi değerleri, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

### 3.5.9. Damlacık Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçümü

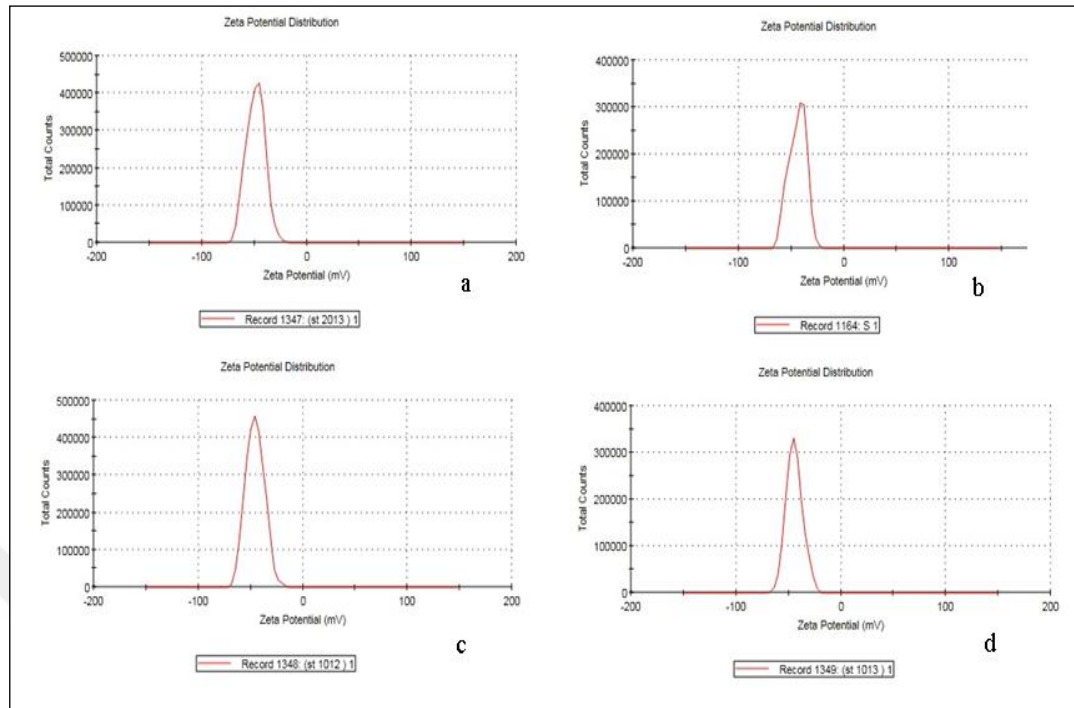
Farklı kaplama maddeleri ve kaplama oranları ile elde edilen emülgatörler ve enkapsülasyon işlemi uygulanmamış (MDG) örneğinin zeta ( $\zeta$ ) potansiyeli ölçüm sonuçları Şekil 3.27’da verilmiştir.



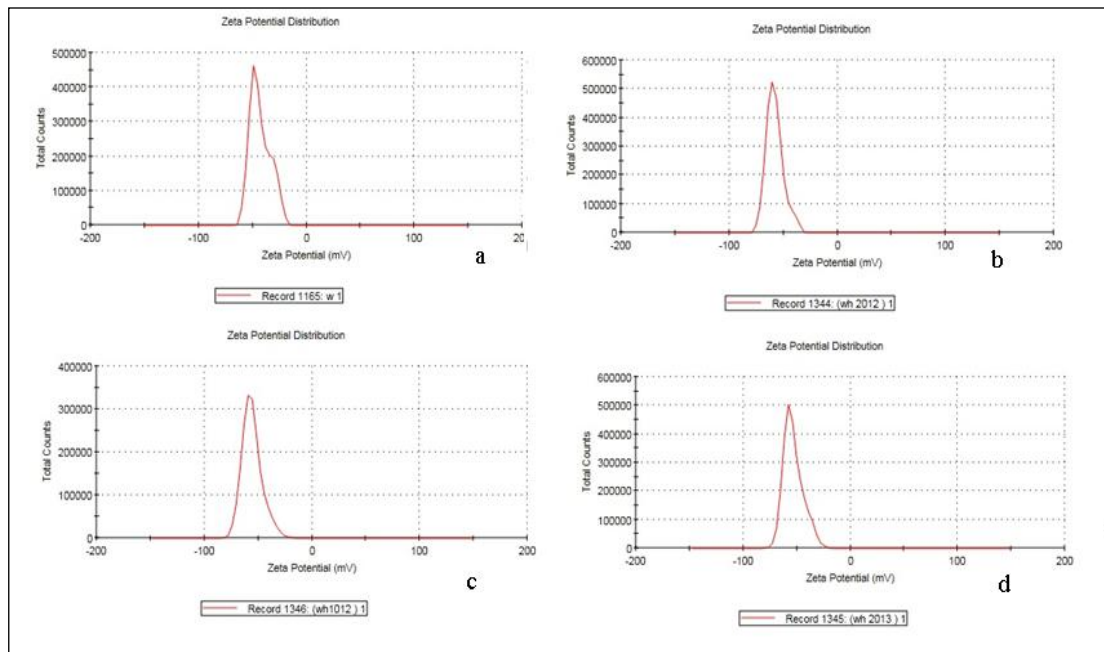
Şekil 3.27. PSP ve ST ile kaplanmış emülgatörlerin ve mono-,digliserit örneğinin zeta (ζ) potansiyeli, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör

Örneklerin zeta (ζ) potansiyeli değerleri incelendiğinde en düşük değer kaplanmamış mono-,digliserit karışımında  $-59.4 \pm 0.02$  mV değeri ile elde edilmiştir. En yüksek zeta potansiyeli ise  $-42.8 \pm 0.03$  mV değeri ile PSP%20,1:3 örneğinde belirlenmiştir. Genel olarak kaplama maddeleri kıyaslandığında ST kaplama grubunun PSP grubuna göre daha yüksek zeta potansiyeli değerine sahip olduğu görülmektedir.

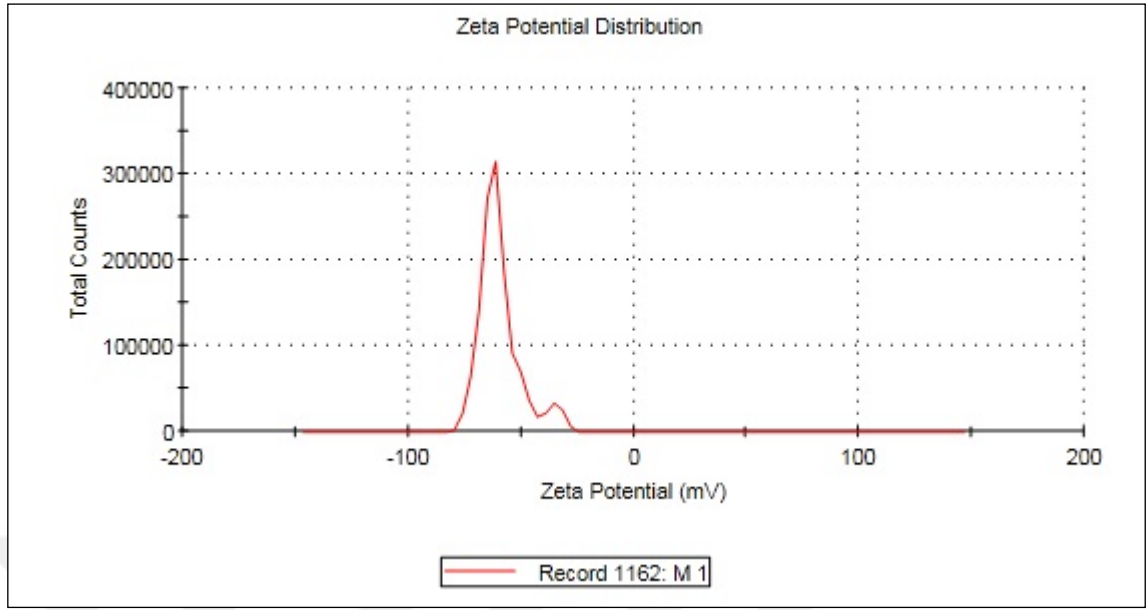
Şekil 3.28, 3.29 ve 3.30'da ST ve PSP kaplama emülgatörleri ve kaplanmamış mono-,digliserit örneğinin zeta potansiyeli değerleri ifade edilmiştir.



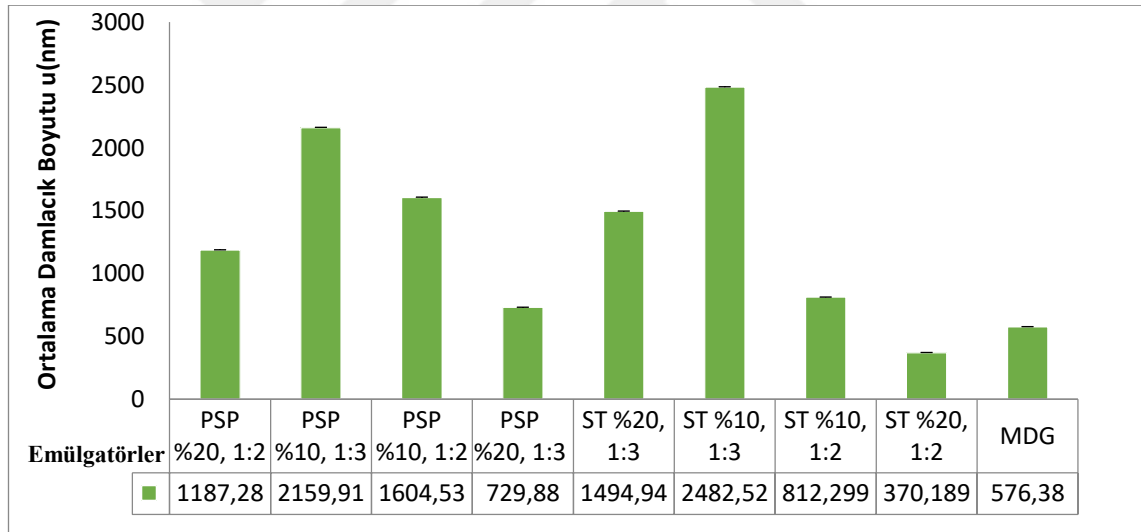
Şekil 3.28. Süt tozu ile kaplanmış örneklerinin zeta potansiyeli değerleri a) ST%20,1:3 b)ST%20,1:2 c)ST %10,1:2 d)ST%10,1:3, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı



Şekil 3.29. Peynir altı suyu proteini ile kaplanmış örneklerinin zeta potansiyeli değerleri a)PSP %20,1:3 b)PSP %20,1:2 c)PSP %10,1:2 d)PSP %10, 1:3, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

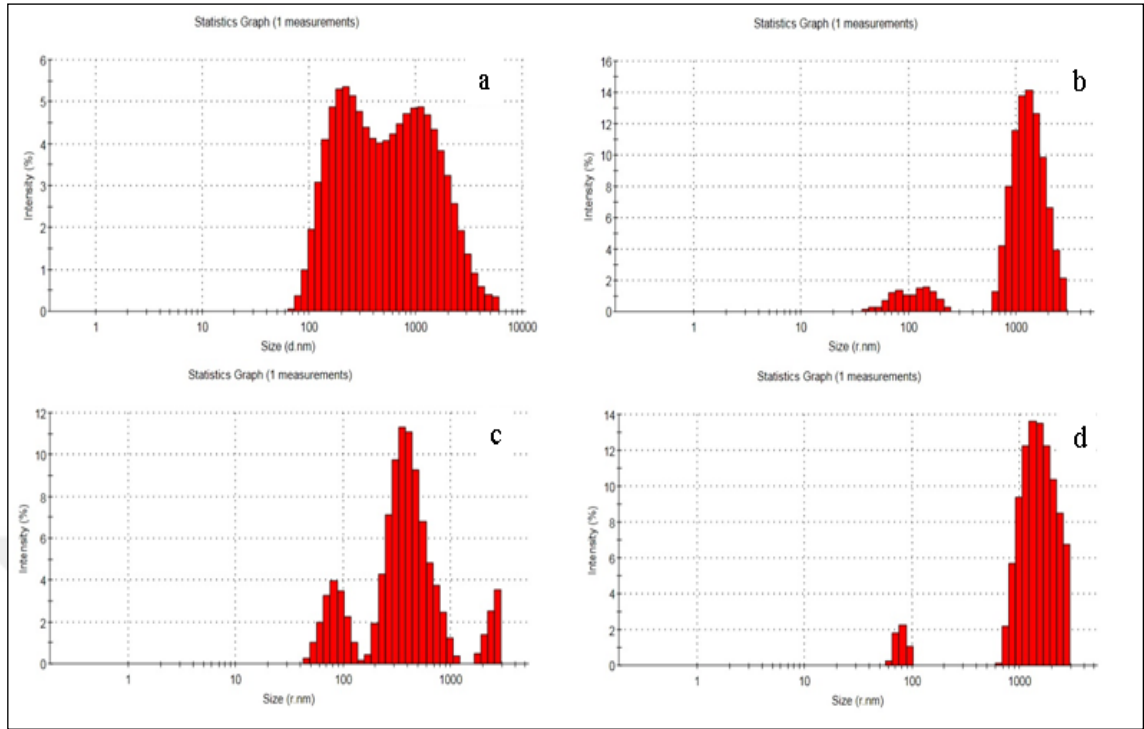


Şekil 3.30. Rendering tesisi artık yağından elde edilen mono-,digliserit örneğinin zeta potansiyeli değeri,

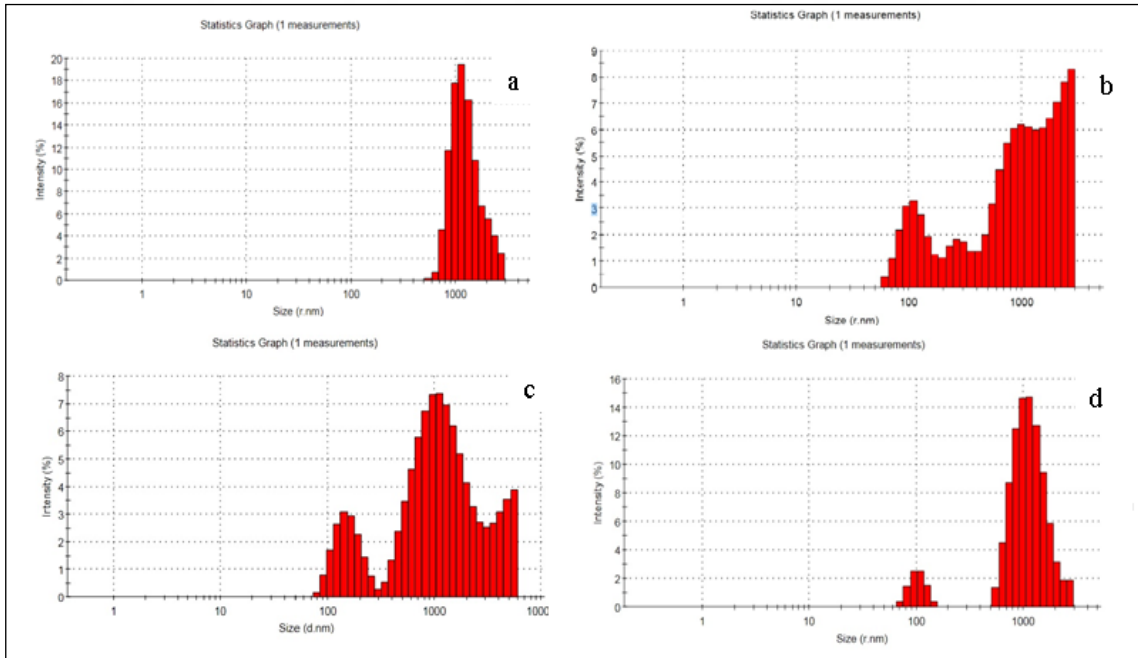


Şekil 3.31. PSP ve ST ile kaplanmış emülgatörlerin ve mono-,digliserit örneğinin ortalama damlacık boyutu değerleri, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör

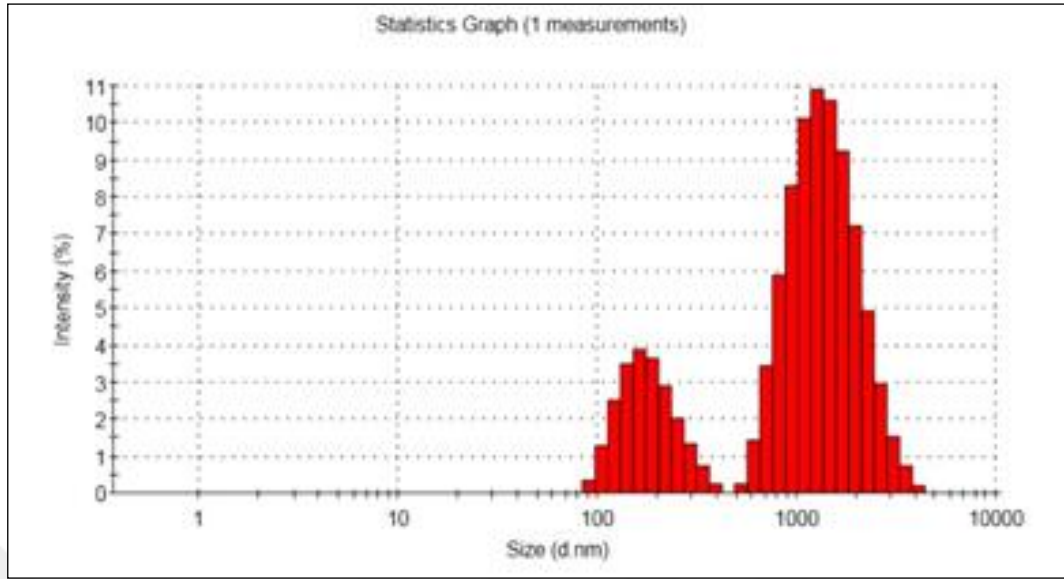
Örneklerinin damlacık boyutu sonuçları Şekil 3.31’de verilmiştir. Damlacık boyutu en yüksek olan emülsiyon ortamı ST %10,1:3 emülgatörü ile hazırlanmış ve boyut sonucu 2482.52 nm olarak hesaplanmıştır. En düşük damlacık boyutu ise 370.1887 ile ST%20,1:2 emülgatörü ile hazırlanan örnekte tespit edilmiştir. Damlacık boyutu analizi için emülgatör konsantrasyon artışı ya da kaplama maddesi değişimi ile ilişkilendirilebilecek sonuçlar elde edilmemiştir.



Şekil 3.32. ST ile kaplanmış emülgatörlerin damlacık boyutu dağılımları a) ST %20,1:2 b) ST %20,1:3 c) ST%10,1:2 d)ST %10,1:3, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı



Şekil 3.33. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin damlacık boyutu dağılımları a) PSP %20,1:3 b) PSP %20,1:2 c) PSP %10,1:3 d) PSP%10,1:2, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

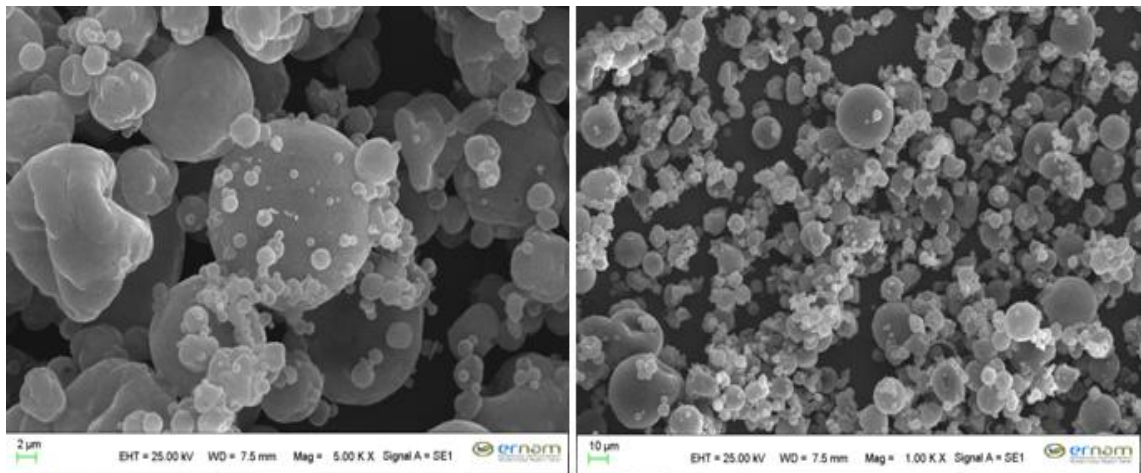


Şekil 3.34. Rendering tesisi artık yağından elde edilen mono-,digliserit örneğinin damlacık boyutu dağılımı

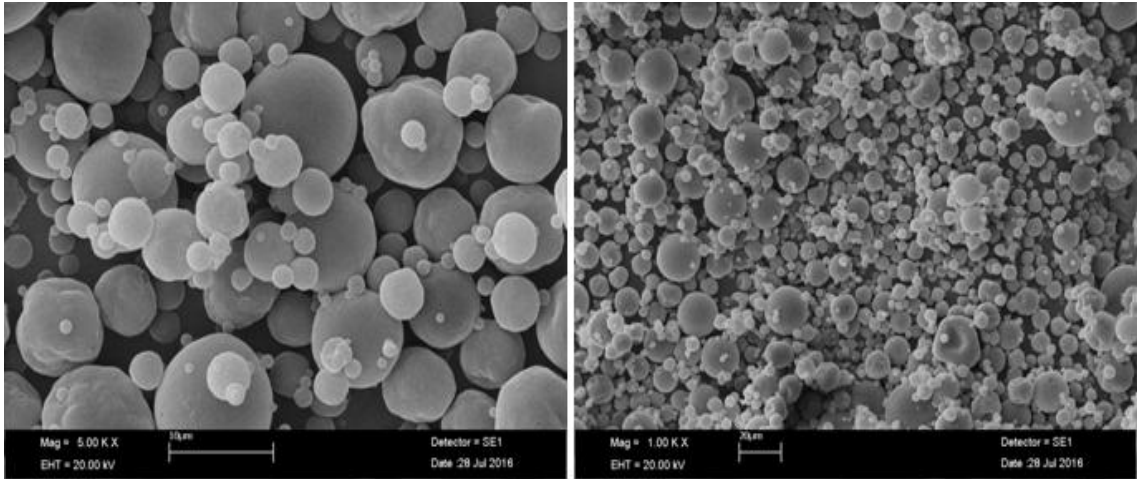
Şekil 3.32, 3.33 ve 3.34’de ST ve PSP kaplama emülgatörleri ve kaplanmamış mono-,digliserit örneğinin damlacık boyutu değerleri ifade edilmiştir.

### 3.5.10. Partikül Morfolojisi (SEM Görüntüleme)

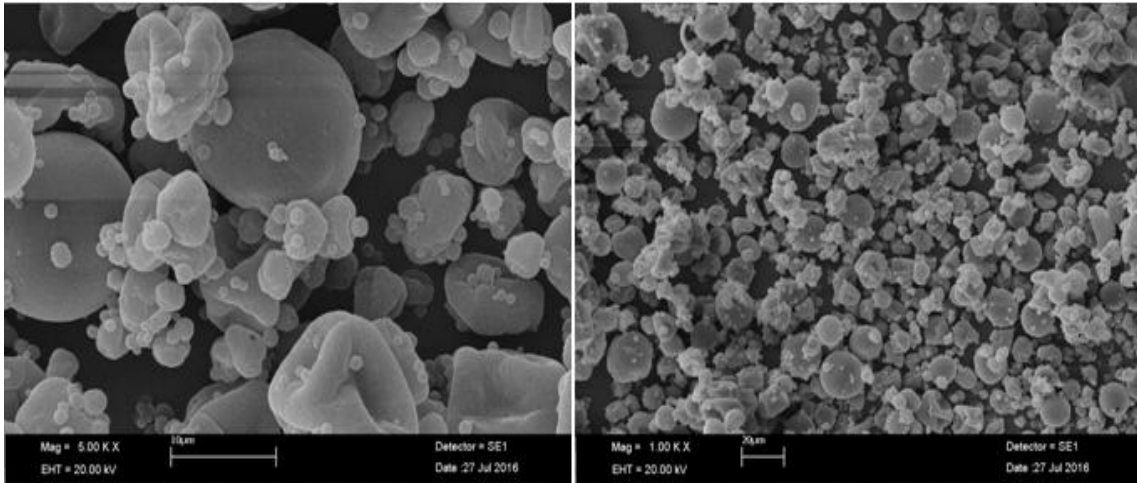
Kurutma işlemi sonrasında mikroenkapsüle toz ürünlerin görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile alınmıştır. Mikrokapsüllerin görüntüleri farklı oranlarda büyütülerek mikrokapsüllerin partikül yapıları incelenmiştir.



Şekil 3.35. ST %20,1:2 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme)

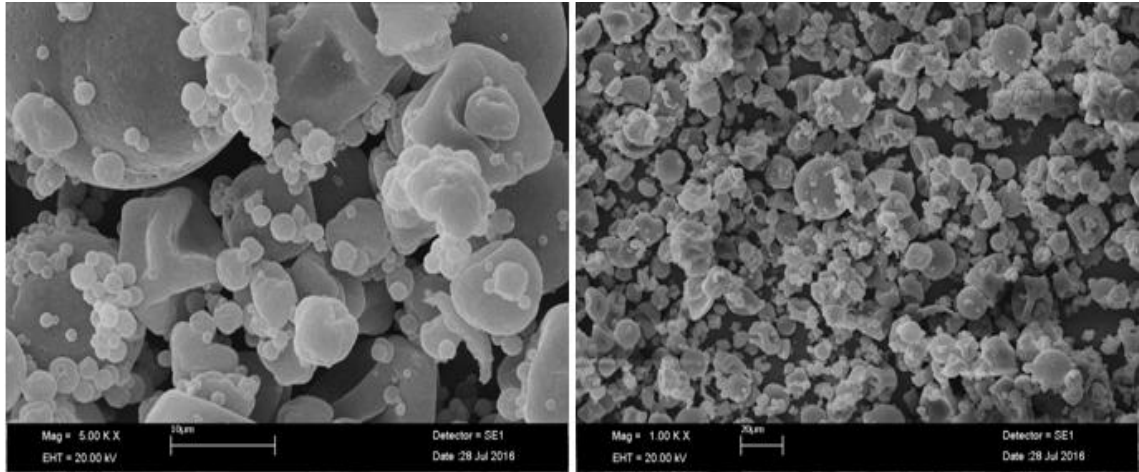


Şekil 3.36. ST %20,1:3 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme)

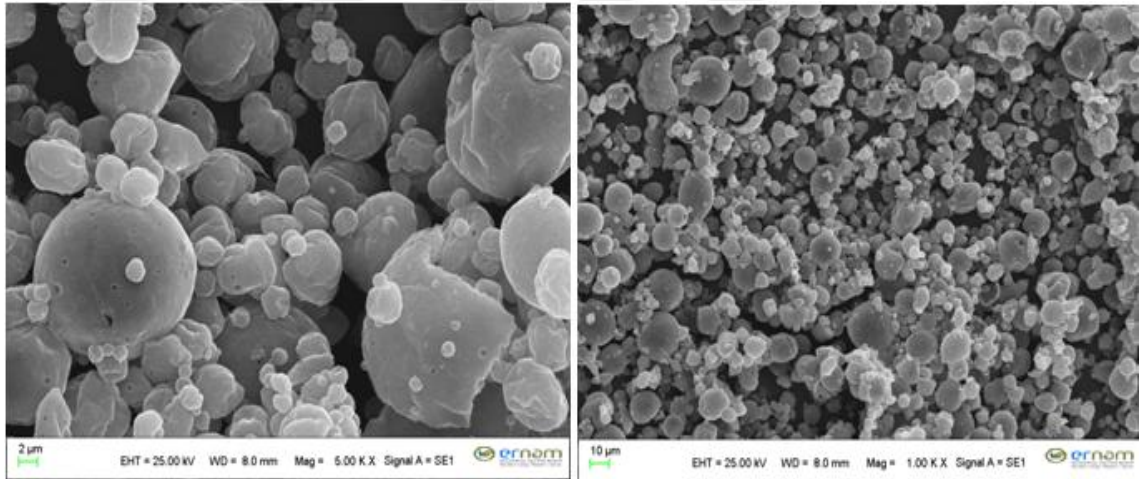


Şekil 3.37. ST %10,1:3 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme)

Şekil 3.35, Şekil 3.36, Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de süt tozu ile %20,1:2, %20,1:3, %10,1:2, %10,1:3 oranlarında kaplama yapılmış emülgatör örneklerinin 5.000 ile 1.000 kat büyütülmüş görüntüleri verilmiştir. Süt tozu ile mikroenkapsülasyon uygulamasında kuru madde miktarındaki artış ürün morfolojisinde daha düzgün sonuçlar alınmasına neden olmuştur.

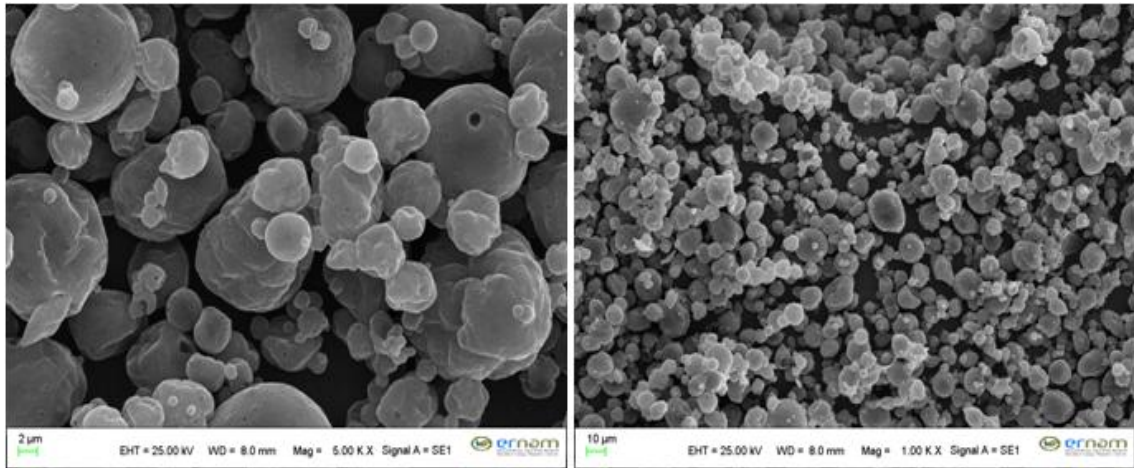


Şekil 3.38. ST %10,1:2 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme)

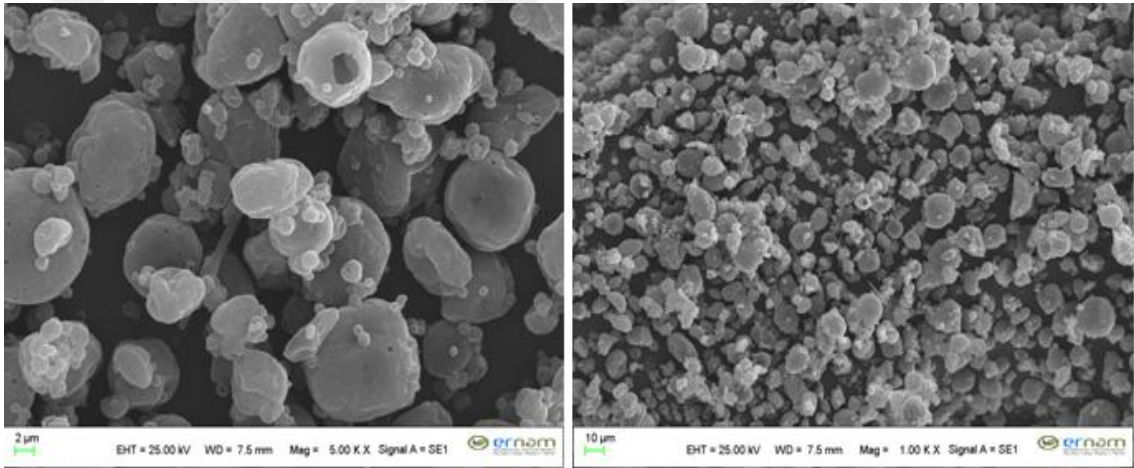


Şekil 3.39. PSP %20,1:3 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme)

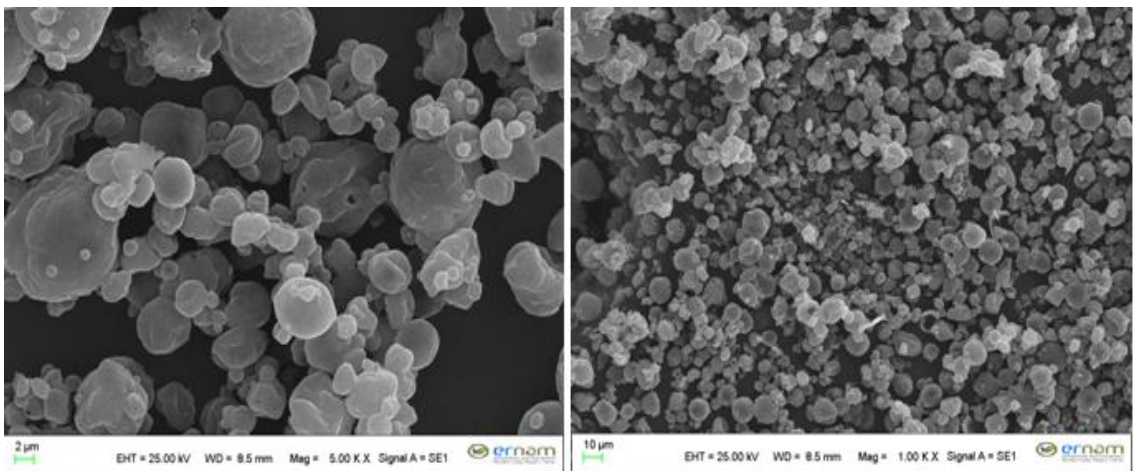
Şekil 3.39, Şekil 3.40, Şekil 3.41 ve Şekil 3.42'de PSP ile %20,1:2, %20,1:3, %10,1:2, %10,1:3 oranlarında kaplama yapılmış emülgatör örneklerinin 5.000 ile 1.000 kat büyütülmüş görüntüleri verilmiştir. ST ile enkapsüle edilen örneklerin PSP ile üretilenlere kıyasla daha düzgün yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 3.40. PSP %20,1:2 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme)



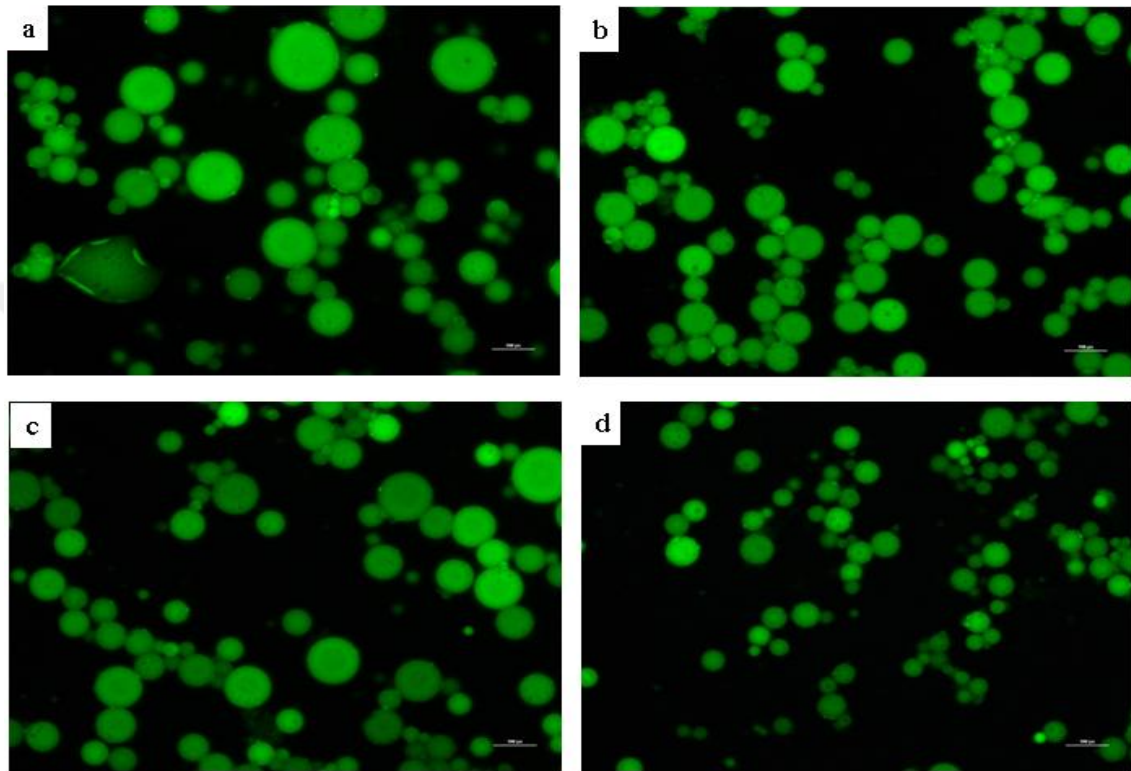
Şekil 3.41. PSP %10,1:3 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme)



Şekil 3.42. PSP %10,1:2 oranı ile kaplanmış emülgatörün partikül yapısı (5.000 kat ve 1.000 kat büyütme)

### 3.5.11. Floresan Mikroskop Görüntüleri

Elde edilen emülgatör örneklerinden %1 oranında ilave edilmesiyle hazırlanan emülsiyon yapılarının 20x büyütme oranında alınmış floresan mikroskop görüntüleri Şekil 3.43 ve Şekil 3.44' de verilmiştir.



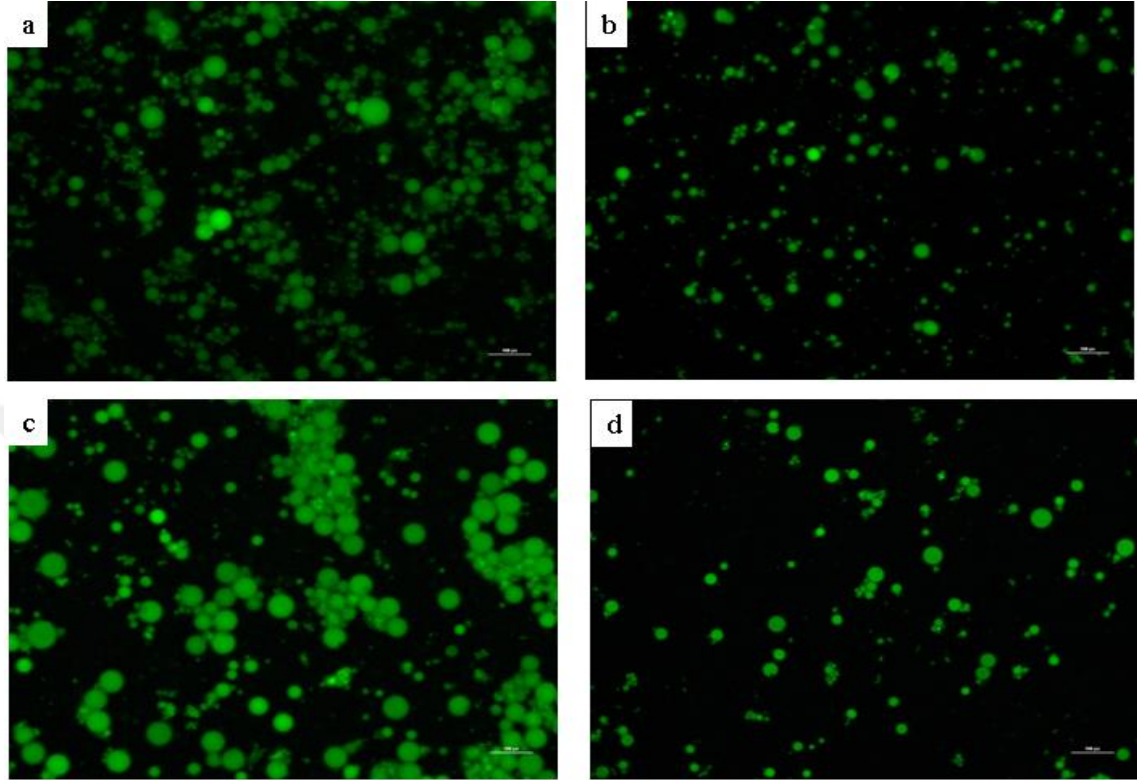
Şekil 3.43. Süt tozu ile kaplanmış örneklerin floresan mikroskop görüntüleri a) ST %20,1:2 b) ST %20,1:3 c) ST%10,1:2 d)ST %10,1:3

Şekil 3.43'de rendering tesisi artık yağından elde edilmiş ve kaplama maddesi ST seçilen ve püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen emülgatörlerin homojen büyük halkalar halinde dağılımı gerçekleşmiş emülsiyon formları görülmektedir. ST örneklerinde emülgatör/kaplama maddesi oranının 1:2 olduğu örneklerde daha büyük yapılar tespit edilmiştir.

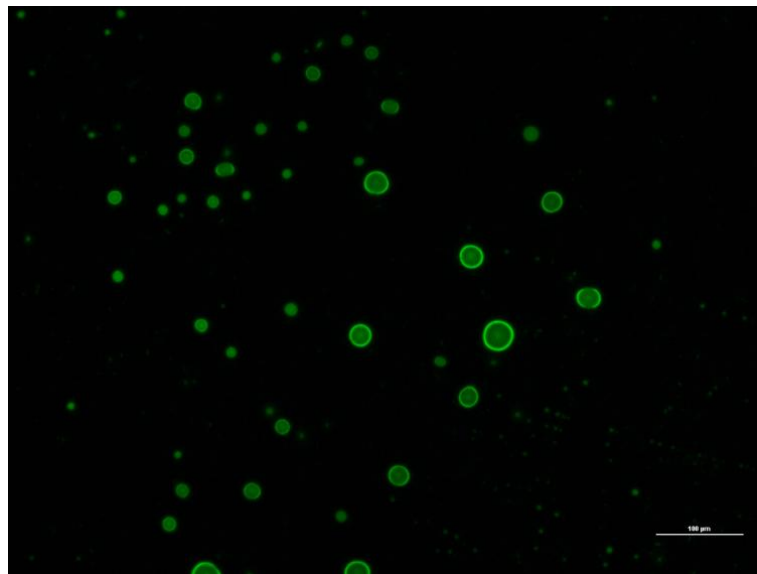
PSP ile kaplanan emülgatörlerde ise daha küçük ve kümelenmiş yapıda emülsiyonlar oluşturmuştur. Kaplama oranı 1:2 olan emülgatörlerde daha yoğun ve homojen yapılar gözlenmiştir. Bu durum ortamdaki emülgatör miktarının artışı ile orantılı, homojen yapının oluştuğu şeklinde yorumlanabilir (Şekil 3.44).

Mikroenkapsülasyon uygulaması olmadan elde edilen mono-,digliserit karışımının Şekil 3.45'te görüldüğü üzere dağınık ve homojen olmayan emülsiyon görüntüleri elde

edilmiştir. Emülgatör üretiminde uygulanan mikroenkapsülasyon işlemi emülsiyon yapılarında homojen oluşumların gerçekleşmesine neden olmaktadır.



Şekil 3.44. Peynir altı suyu proteini ile kaplanmış örneklerin floresan mikroskop görüntüleri a) PSP %20,1:2 b) PSP %20,1:3 c) PSP %10,1:2 d) PSP %10,1:3



Şekil 3.45. MDG örneğinin floresan mikroskop görüntüsü

### 3.5.12. Peroksit, *p*-anisidin ve Özgül Soğurma Analizleri

Mikroenkapsülasyon işlemi püskürtmeli kurtucuda yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için kaplama işlemi sırasında yağ formundaki emülgatör örneğinde oksidasyon göstergesi olan peroksit, *p*-anisidin ve K232-K270 analizleri yapılmıştır (Tablo 3.12).

Ultrason uygulaması ile kontrol grubun kıyaslamasının yapıldığı Tablo 3.12’de yer alan kontrol grubu ile ST ve PSP kaplamaları emülgatörlerin sonuçları kıyaslanmıştır.

Kontrol grubunun (herhangi bir ek uygulama yapılmamış) peroksit, *p*-anisidin ve K232-K270 değerleri sırasıyla 22.63 meq O<sub>2</sub>/kg yağ, 1.72, 5.93 ve 0.46 olarak hesaplanmıştır. Kaplama maddesi değişiminin ve mikroenkapsülasyon uygulamasının emülgatörlerde oksidasyon ürünleri göstergesi olan peroksit, *p*-anisidin ve K232-K270 değerleri üzerinde etkisi gözlenmemiştir ( $p>0.05$ ). Ayrıca kontrol grubuyla kıyaslandığında (Tablo 3.11 ve 3.12) mikroenkapsülasyon uygulamasının emülgatör üretiminde peroksit, *p*-anisidin ve K232-K270 değerlerinde önemli bir artışa neden olmadığı görülmektedir.

Tablo 3.12. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen ST ve PSP kaplamalı emülgatörlerin peroksit, *p*-anisidin ve K232 ve K270 değerleri

	Peroksit Değeri (meq O <sub>2</sub> /kg yağ)	<i>p</i> -anisidin	K232	K270
<b>ST Emülgatör</b>	23.57±0.02 <sup>a</sup>	1.75±0.03 <sup>a</sup>	5.38±0.01 <sup>a</sup>	0.53±0.02 <sup>a</sup>
<b>PSP Emülgatör</b>	23.79±0.03 <sup>a</sup>	1.73±0.02 <sup>a</sup>	5.34±0.02 <sup>a</sup>	0.56±0.01 <sup>a</sup>

\*Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerlerin istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir.  $p<0.05$ . ±;standart sapma, ST: Süt tozu, PSP: Peynir altı suyu proteini

### 3.5.13. Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi

Rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi gerçekleştikten sonra toz formda emülgatörler elde etmek için mikroenkapsülasyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada yağ asidi kompozisyonunda değişim olup olmadığının gözlenmesi için yağ asidi kompozisyonu analizi yapılmıştır. ST kaplamalı ve PSP kaplamalı emülgatörlerin yağ asidi kompozisyonu Tablo 3.13’de verilmiştir.

Tablo 3.13. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen ST ve PSP kaplamalı emülgatörlerin yağ asidi kompozisyonu

YağAsidi	ST Emülgatör Örneğinin Yağ Asidi Oranı (%)	PSP Emülgatör Örneğinin Yağ Asidi Oranı (%)
C <sub>14:0</sub>	5.33±0.01 <sup>a</sup>	5.36±0.01 <sup>a</sup>
C <sub>16:0</sub>	24.33±0.02 <sup>a</sup>	23.64±0.01 <sup>a</sup>
C <sub>16:1</sub>	22.25±0.01 <sup>a</sup>	23.67±0.02 <sup>a</sup>
C <sub>17:1</sub>	4.45±0.02 <sup>a</sup>	4.85±0.02 <sup>a</sup>
C <sub>18:0</sub>	4.22±0.01 <sup>a</sup>	4.33±0.02 <sup>a</sup>
C <sub>18:1</sub>	36.67±0.03 <sup>a</sup>	37.94±0.01 <sup>a</sup>
C <sub>20:4</sub>	1.48±0.02 <sup>a</sup>	1.55±0.02 <sup>a</sup>

\*Aynı satırdaki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, ST: Süt tozu, PSP: Peynir altı suyu proteini

Emülgatör örneklerindeki yağ asidi kompozisyonunda en yüksek yağ asidi oleik asit (C<sub>18:1</sub>) olarak tespit edilmiştir. Palmitik asit (C<sub>16:0</sub>) %24.33 ve %23.64 oranlarıyla sırasıyla ST emülgatör ve PSP emülgatör grubunda tespit edilmiştir. En yüksek yağ asidi oranına sahip 3. yağ asidi ise palmitoleik asittir (C<sub>16:1</sub>) ve analiz sonucu elde edilen değerler %22.25 ve %23.67 şeklindedir.

Stearik asit (C<sub>18:0</sub>), heptadekanoik asit (C<sub>17:1</sub>), miristik asit (C<sub>14:0</sub>) ve araşhidonik asit (C<sub>20:4</sub>) ise mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen örneklerinde tespit edilen diğer yağ asidi bileşenlerdir.

### 3.5.14.Toz Akış Özellikleri

Farklı kaplama maddeleri ile toz forma dönüştürülmüş emülgatör örneklerinin toz akış özellikleri ticari olarak satılan mono-,digliserit örneği (PMDG) ile kıyaslanmıştır.

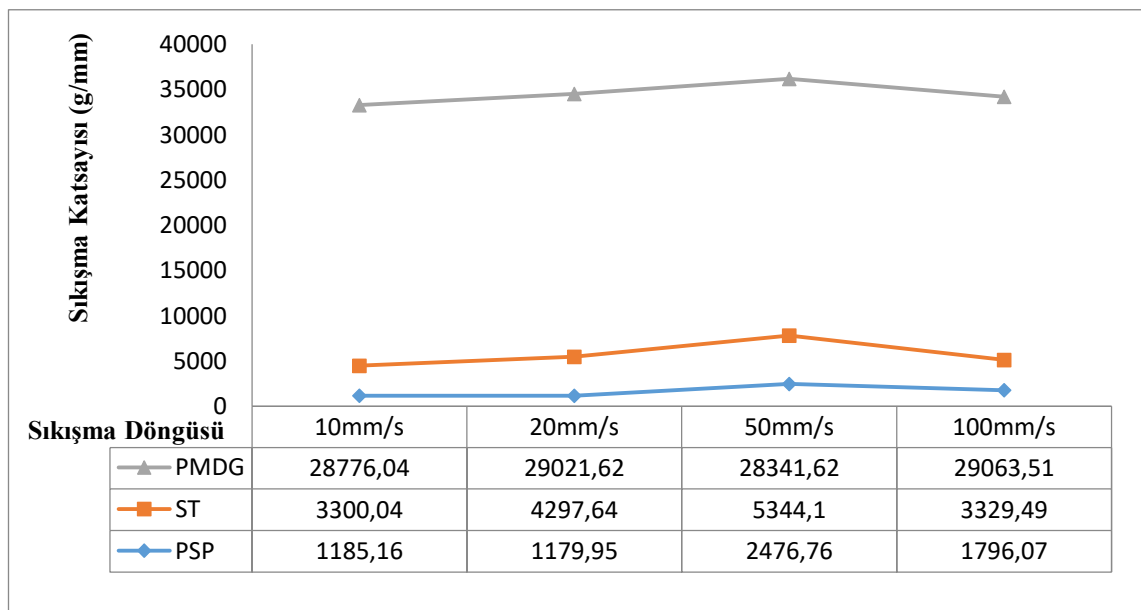
Toz akış özellikleri emülgatörlerin raf ömrü süresince gösterdikleri depolama özellikleri ve kaplama ateryali değişiminin bahsi geçen bu özelliklere olan etkisini göstermektedir.

Tablo 3.14. Enkapsüle ve ticari emülgatörlerin kohezyon indeksi değerleri ve buna bağlı olarak gösterdikleri akış özellikleri

Örnekler	Kohezyon İndeksi	Akış Özelliği
ST Enkapsüle Ürün	13.73±3.45 <sup>a</sup>	Kolay akış
PSP Enkapsüle Ürün	10.59±2.95 <sup>b</sup>	Serbest akış
PMDG	26.56±2.47 <sup>c</sup>	Yoğun şekilde kohezif

\*Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, PMDG: Piyasadan alınan ticari mono-,digliserit

Tablo 3.14’de örneklerin kohezyon indeksi değerleri ve bu değerlere karşılık gelen akış özellikleri verilmiştir. Kohezyon indeksi en yüksek olan örnek akış indeksi 26.56 değeri ile PMDG kodu verilmiş ticari emülgatör olarak belirlenmiştir. Yüksek akış indeksi değeri ile akış özelliği yoğun şekilde kohezif olarak tanımlanmaktadır. ST ve PSP ile kaplanmış örnekler kıyaslandığında, ST emülgatörünün 13.73 kohezyon indeksi değeri ile kolay akış, PSP emülgatörünün ise 10.59 değeri ile serbest akış özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Kaplama maddesindeki değişim kohezyon indeksi değerini ve dolayısıyla akış özelliğini etkilemekte ve değiştirmektedir.



Şekil 3.46. PFSD testinde artan test hızlarına bağlı olarak emülgatörlerin sıkışma katsayısı değerleri

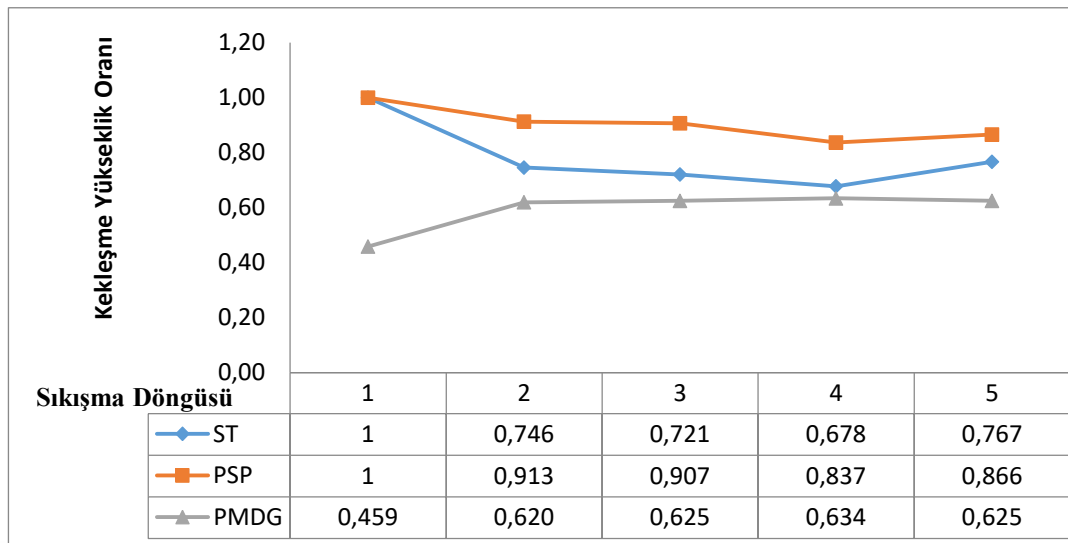
PFSD testlerinde sıkışma katsayıları her sıkışma döngüsündeki kuvvet/mesafe eğrisinin altındaki pozitif alandan hesaplanmaktadır. Emülgatör örneklerinin sıkışma katsayısı değerlerinin hesaplanması için artan test hızlarına bağlı gösterdikleri sıkışma katsayıları Şekil 3.46’da gösterilmiştir. Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen emülgatör örnekleri içinde en düşük sıkışma katsayısı PSP’nin kaplama maddesi olarak kullanıldığı emülgatörlerde tespit edilmiştir. Süt tozu ile kaplanmış örnekler ise peynir altı suyu proteini ile kaplanmış örneklerden daha fazla sıkışma katsayısı değerine sahip çıkmıştır. Ticari olarak satışa sunulmuş ve piyasada kullanılan emülgatör örneği ise ST ve PSP kaplamalı ürünlerden çok yüksek değerlerde sıkışma katsayısı değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Test hızının 50 mm/s değerine kadar artan uygulamasında sıkışma katsayısının artış gösterdiği belirlenmiştir. Test hızı 50 mm/s’den 100 mm/s değerine çıkarken ise sıkışma katsayısında azalma gözlenmiştir. Akış hızı artışına bağlı sıkışma katsayısı azalma durumunun gözlenmesi üründe serbest akış gerçekleştiğinin göstergesi olarak tanımlanmaktadır.

Tablo 3.15. Enkapsüle ve ticari emülgatörlerin akış stabilitesi değerleri

Örnekler	Akış Stabilitesi Değerleri
PSP Enkapsüle Ürün	1.18±1.35 <sup>a</sup>
ST Enkapsüle Ürün	0.96±1.76 <sup>b</sup>
PMDG	0.94±2.18 <sup>c</sup>

\*Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir.  $p < 0.05$ . ±; standart sapma, ST:Süt tozu, PSP:Peyir altı suyu proteini, PMDG:Piyasadan toplanan mono-,diğliserit

Tablo 3.15’ de emülgatör örneklerine ait PFSD testinden elde edilen akış stabilitesi değerleri verilmiştir. Akış stabilitesi değeri 1’in altında ve üstünde olması durumuna göre yorumlanmaktadır. Analiz sonucunun 1’in altında olması analiz sırasında granülasyon olduğunu, 1’in üstünde olması ise granülasyonun gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır. Analiz sonucunda akış stabilitesi indeksi değerleri PSP, ST ve PMDG emülgatörlerinde sırasıyla 1.18, 0.96 ve 0.94 değerlerinde bulunmuştur. PSP ile enkapsüle emülgatörün akış stabilitesi değeri 1’in üstünde bulunduğu için granülasyon gerçekleşmediği sonucuna ulaşılmıştır. ST enkapsüle emülgatör ve PMDG örneğinin analiz sırasında granüle olduğu akış stabilite değerinin 1’in altında belirlenmesi sonucunda tespit edilmiştir.



Şekil 3.47. Kekleşme testi sonucu emülgatör örneklerinin her bir döngüde gösterdikleri kekleşme yükseklik oranı değerleri

Emülgatör örneklerinin döngü sayısına karşı gösterdikleri kekleşme yükseklik oranları Şekil 3.47’de gösterilmiştir. Örneklerin döngü sayısındaki değişime karşı gösterdikleri kekleşme yüksekliği incelendiğinde genel olarak tüm döngü hesaplarında PMDG emülgatörünün en düşük kekleşme yüksekliği oranına sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda PMDG emülgatörü 2. döngüye kadar kekleşme yükseliği oranını artırsa da sonraki döngülerde sabit değerler göstermiştir. ST ve PSP kaplamalı emülgatörler kekleşme yüksekliğine ilk döngüde aynı yükseklik oranından başlamıştır. Sonraki döngülerde PSP kaplamalı ürünün en yüksek kekleşme yüksekliği oranı değerine sahip olduğu saptanmıştır. ST ve PSP kaplı ürünler 4. döngüye kadar azalan kekleşme yüksekliği oranı gösterebilir de 5. döngüde kekleşme yüksekliğinde tekrar artış gözlenmiştir.

Mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen ve kontrol grubu amaçlı ticari olarak satışı gerçekleşen emülgatörün kekleşme ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri Tablo 3.16’da ifade edilmiştir. Değerler incelendiğinde en yüksek kekleşme kuvvetine sahip ürün PMDG emülgatörü olarak tespit edilmiştir. Enkapsüle ürünler kıyaslandığında ise ST kaplamalı emülgatör 11315.45 g.mm kekleşme kuvveti ve 1149.84 g ortalama kekleşme kuvveti değeri ile üretilen emülgatörler içerisinde en yüksek değere sahip ürün olarak bulunmuştur. PSP kaplamalı ürün en düşük kekleşme değerlerine sahip ürün olarak belirlenmiştir. Örneklerin toz akış özellikleri arasında istatistiksel açıdan fark önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Tablo 3.16. Enkapsüle ve ticari emülgatörlerin kekleşme ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri

Örnekler	Kekleşme Kuvveti (g.mm)	Ortalama Kekleşme Kuvveti (g)
ST Enkapsüle Ürün	11315.45±5.37 <sup>a</sup>	1149.84±3.12 <sup>a</sup>
PSP Enkapsüle Ürün	2342.49±3.59 <sup>b</sup>	1135.05±2.51 <sup>b</sup>
PMDG	44347.53±2.39 <sup>c</sup>	1233.16±3.92 <sup>c</sup>

\*Aynı sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±:standart sapma,ST:Süt tozu, PSP:Peyir altı suyu proteini, PMDG:Piyasadan toplanan mono-,digliserit

### 3.5.15. Reolojik Özellikler

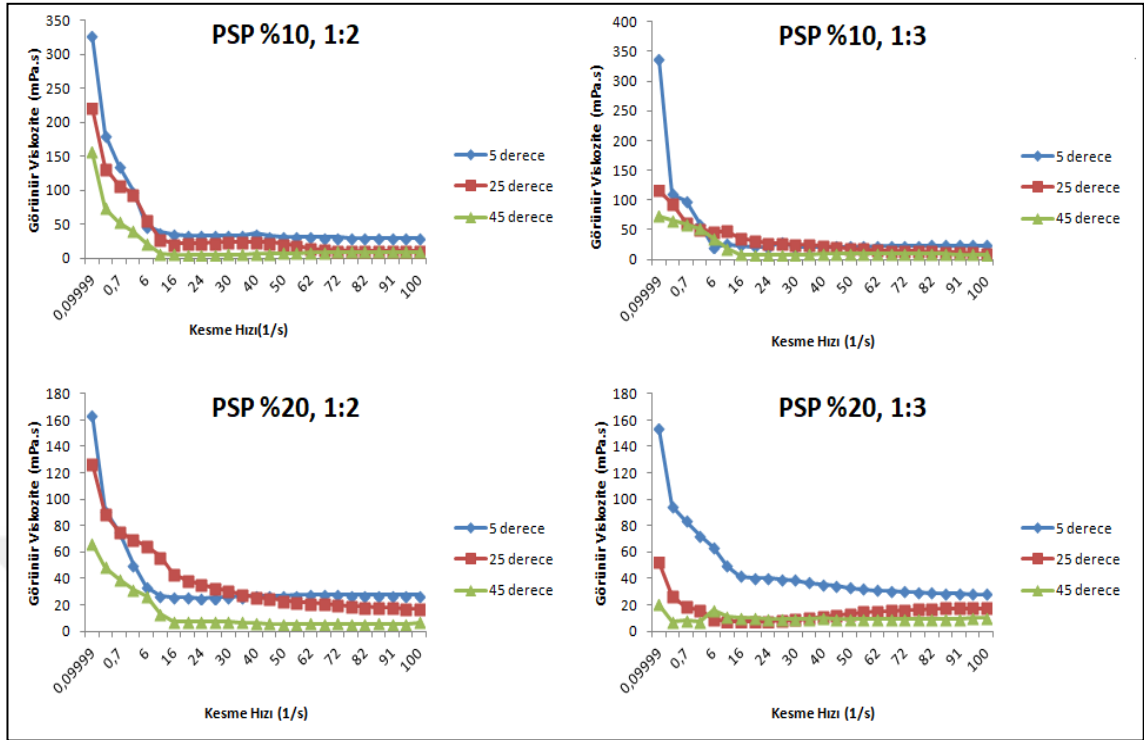
Mikroenkapsülasyon yöntemi ile toz hale getirilmiş mono-,digliserit örneklerinin reolojik analizleri 3 temel başlıkta yapılmıştır.

#### 3.5.15.1. Yatışkın Hal (Steady State) Reolojik Özellikleri

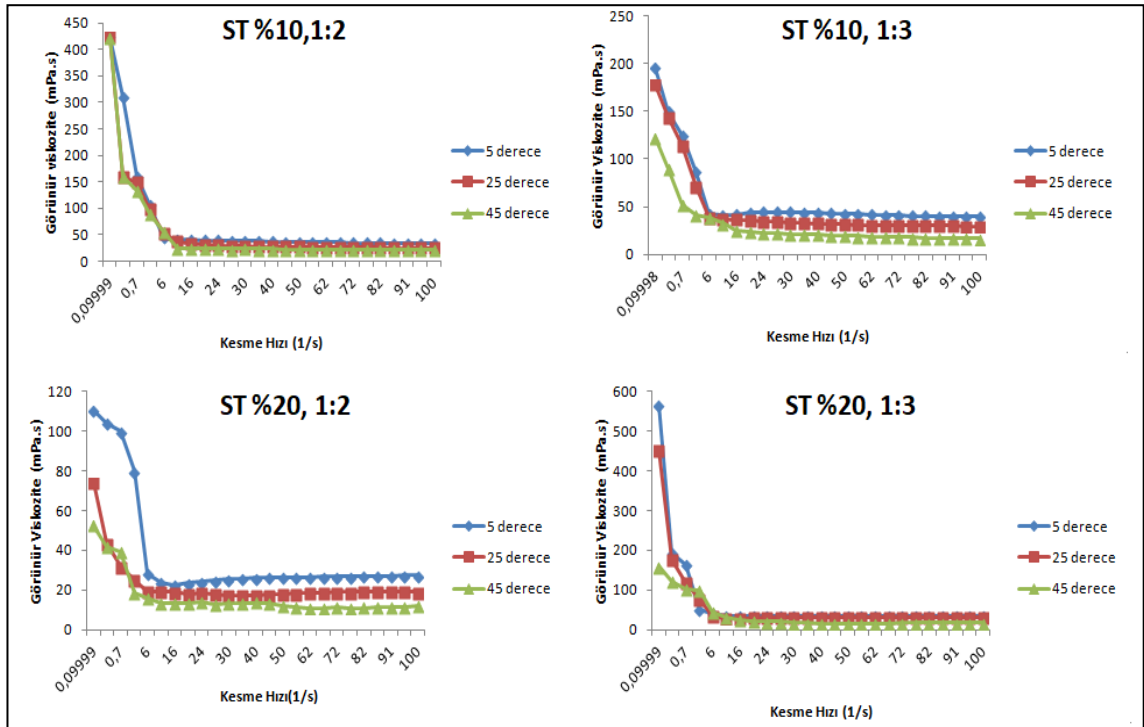
Rendering tesisi artık yağından enzimatik gliseroliz yöntemi ile üretilmiş mono-,digliserit emülgatörünün püskürtmeli kurutucu ile süt tozu ve peynir altı suyu proteini kaplama maddeleriyle toz forma dönüştürülmüş formlarının 5, 25 ve 45 °C'deki yatışkın hal reolojik özellikleri belirlenmiştir.

Peynir altı suyu protein ile kuru madde ve emülgatör/kaplama maddesi oranları değiştirilerek elde edilen dört farklı örneğin değişen kesme hızına karşı görünür viskozite değerleri Şekil 3.48'de ifade edilmiştir. Bütün örneklerde kesme hızının artışıyla görünür viskozite değerlerinde azalma saptanmıştır. Sıcaklık artışı ise görünür viskozite değerlerinde azalmalara neden olmuştur.

Süt tozu ile hazırlanan örneklerde kesme hızının artışı görünür viskozite değerinde azalmaya neden olmuştur (Şekil 3.49). ST %20 1:2, %20 1:3, %10 1:2 ve %10 1:3 örneklerinde çalışılan en düşük sıcaklık olan 5 °C'de en yüksek görünür viskozite değerleri kaydedilmiştir. Veriler tüm örneklerde değerlendirildiğinde sıcaklığın artışı ile görünür viskozite değerlerinde azalma olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3.48. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin 5, 25 ve 45 °C'deki yatışkın hal (Steady State) reolojik özellikleri, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı



Şekil 3.49. ST ile kaplanmış emülgatörlerin yatışkın hal (Steady State) reolojik özellikleri, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

ST ve PSP örnekleri karşılaştırıldığında ST örneklerinin görünür viskozite değerlerinin tüm örnekler adına daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Fakat ST ve PSP kaplamalı tüm ürünlerde akış davranış özellikleri örneklerin Newton olmayan akış tipi olduğunu ortaya koymaktadır. Örneklerin yatışkın hal reolojik verileri Newton olmayan akış tiplerinden kesme incelmeye gösteren predoplastik akış davranışına sahip olduklarını açıklamaktadır. ST ve PSP kaplamalı emülgatör örneklerinin  $R^2$  değerlerinin incelenmesinin ardından örneklerin Herschel Bulkley akış modeline uyduğu ( $R^2 > 0.998$ ) sonucuna ulaşılmıştır. Örneklerin kıvam katsayısı, akış davranış indeksi ve görünür viskozite değerleri Tablo 3.17 ve Tablo 3.18’de verilmiştir.

Tablo 3.17. Mikroenkapsülasyon yöntemiyle süt tozu ile kaplanmış emülgatörlerin 5, 25 ve 45 °C’deki reolojik özellikleri

Sıcaklık	Örnekler	K(Pa.s <sup>n</sup> )	n	n <sub>50</sub> (mPa.s)
5°C	ST %10,1:2	0.04±0.00 <sup>a</sup>	0.92±0.01 <sup>a</sup>	37.76±0.02 <sup>a</sup>
	ST%10,1:3	0.05±0.01 <sup>b</sup>	0.91±0.02 <sup>b</sup>	42.57±0.01 <sup>b</sup>
	ST%20,1:2	0.01±0.05 <sup>c</sup>	1.10±0.02 <sup>c</sup>	46.56±0.01 <sup>c</sup>
	ST%20,1:3	0.03±0.01 <sup>d</sup>	0.98±0.02 <sup>d</sup>	35.72±0.02 <sup>d</sup>
25°C	ST %10,1:2	0.02±0.02 <sup>e</sup>	0.99±0.01 <sup>e</sup>	26.78±0.01 <sup>e</sup>
	ST%10,1:3	0.02±0.01 <sup>f</sup>	0.98±0.02 <sup>d</sup>	31.51±0.01 <sup>f</sup>
	ST%20,1:2	0.01±0.02 <sup>g</sup>	1.10±0.00 <sup>c</sup>	18.04±0.02 <sup>g</sup>
	ST%20,1:3	0.02±0.02 <sup>h</sup>	1.04±0.02 <sup>f</sup>	32.13±0.00 <sup>h</sup>
45°C	ST %10,1:2	0.02±0.04 <sup>e</sup>	1.02±0.01 <sup>g</sup>	21.99±0.01 <sup>i</sup>
	ST%10,1:3	0.05±0.04 <sup>a</sup>	0.91±0.00 <sup>b</sup>	19.61±0.02 <sup>g</sup>
	ST%20,1:2	0.07±0.01 <sup>i</sup>	1.17±0.01 <sup>h</sup>	12.04±0.01 <sup>i</sup>
	ST%20,1:3	0.08±0.02 <sup>i</sup>	1.18±0.03 <sup>h</sup>	15.73±0.01 <sup>j</sup>

\*Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, K: Kıvam katsayısı, n:Akış davranış indeksi, n<sub>50</sub>:Görünür viskozite, ST:Süt tozu, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

Tablo 3.18. Mikroenkapsülasyon yöntemiyle peynir altı suyu proteini ile kaplanmış emülgatörlerin 5, 25 ve 45 °C'deki reolojik özellikleri

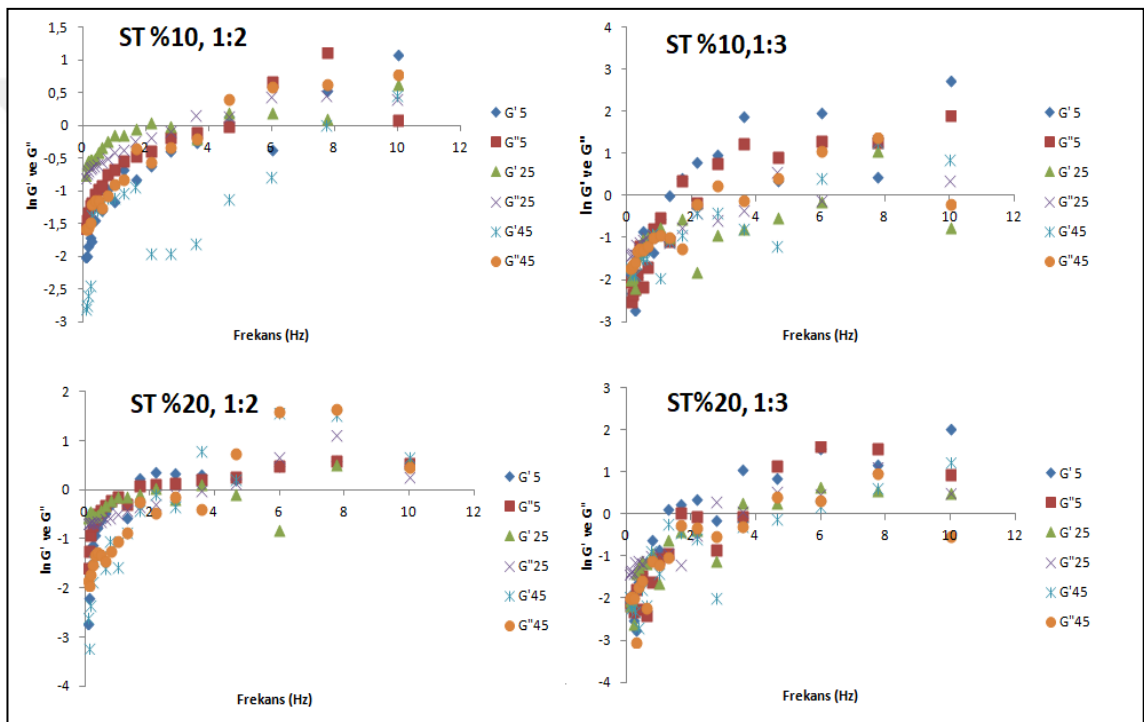
Sıcaklık	Örnekler	K(Pa.s <sup>n</sup> )	n	n <sub>50</sub> (mPa.s)
5 °C	PSP % 10,1:2	0.01±0.01 <sup>a</sup>	1.04±0.01 <sup>a</sup>	32.14±0.00 <sup>a</sup>
	PSP% 10,1:3	0.01±0.00 <sup>b</sup>	0.90±0.02 <sup>b</sup>	20.36±0.00 <sup>b</sup>
	PSP% 20,1:2	0.02±0.05 <sup>c</sup>	1.05±0.02 <sup>a</sup>	27.24±0.01 <sup>c</sup>
	PSP% 20,1:3	0.06±0.02 <sup>d</sup>	1.35±0.01 <sup>c</sup>	32.93±0.02 <sup>a</sup>
25 °C	PSP % 10,1:2	0.01±0.02 <sup>e</sup>	0.99±0.00 <sup>b</sup>	21.79±0.02 <sup>d</sup>
	PSP% 10,1:3	0.02±0.01 <sup>f</sup>	0.98±0.01 <sup>b</sup>	19.07±0.01 <sup>e</sup>
	PSP% 20,1:2	0.04±0.02 <sup>g</sup>	1.10±0.02 <sup>a</sup>	23.53±0.02 <sup>f</sup>
	PSP% 20,1:3	0.00±0.02 <sup>h</sup>	1.00±0.01 <sup>a</sup>	13.06±0.00 <sup>g</sup>
45 °C	PSP % 10,1:2	0.00±0.02 <sup>i</sup>	1.02±0.01 <sup>a</sup>	7.07±0.01 <sup>h</sup>
	PSP% 10,1:3	0.01±0.03 <sup>i</sup>	0.99±0.00 <sup>b</sup>	9.34±0.02 <sup>i</sup>
	PSP% 20,1:2	0.01±0.01 <sup>j</sup>	1.00±0.01 <sup>a</sup>	5.58±0.01 <sup>i</sup>
	PSP% 20,1:3	0.01±0.01 <sup>k</sup>	1.08±0.02 <sup>a</sup>	9.20±0.01 <sup>i</sup>

\*Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, K: Kıvam katsayısı, n:Akış davranış indeksi, n<sub>50</sub>:Görünür viskozite PSP:Peynir altı suyu proteini, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

### 3.5.15.2. Dinamik Titreşimli Kayma (Dynamic Shear) Akış Davranış Özellikleri

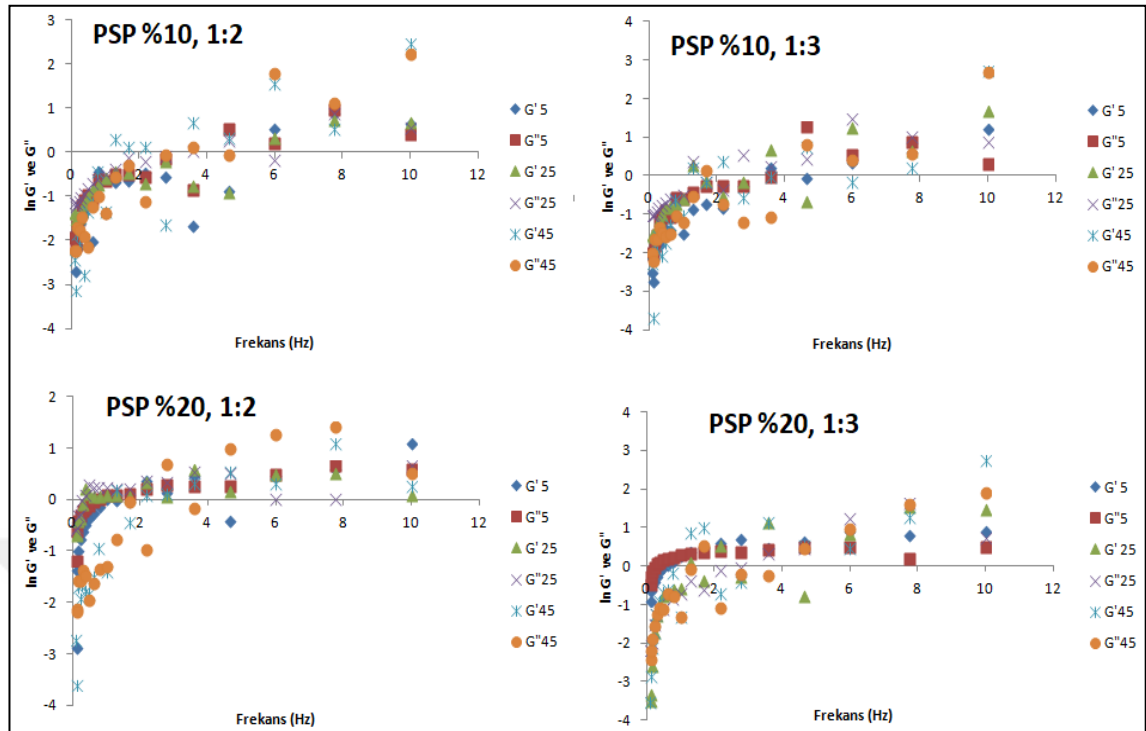
Örneklerin dinamik faz kesme reogramları Şekil 3.50 ve Şekil 3.51'de verilmiştir. Faz kesme reogramları frekansa karşı G' ve G'' değerlerinin logaritması alınarak hazırlanmıştır. Genel olarak tün örneklerde elastik (G') ve viskoz (G'') modülleri frekansa bağlı olarak artış göstermiştir. Örneklerin elastik modülü (G') viskoz modülünden (G'') büyükse ürün elastik yani geri kazanımlı olarak tanımlanırken viskoz modül (G'') elastik modülünden (G') fazla ise örnek sıvı yani viskoz ürün olarak ifade edilmektedir.

ST kaplamalı örneklerde üç farklı sıcaklıkta yapılan çalışmalar sonucunda ST %20 1:2, ST%20, 1:3, ST%10, 1:2 ve ST%10,1:3 örneklerinin sıcaklık değişimine bağlı olarak dinamik reolojik özelliklerinin değiştiği sonucuna ulaşılmıştır. ST ile kaplanmış tüm örnekler 5 °C ve 25 °C sıcaklık değerinde elastik (G') modül sonuçları viskoz (G'') modülden fazla tespit edilmiştir. Fakat sıcaklığın 45 °C'ye çıkması ile bu durum tam tersine dönmüştür. Örneklerin viskoz modül (G'') elastik modülden (G') fazla olarak belirlenmiş ve örnekler bu sıcaklık değerinde viskoz özellik gösterir şekilde tanımlanmıştır.



Şekil 3.50. ST ile kaplanmış emülgatörlerin dinamik titreşimli kayma (Dynamic Shear) akış davranış özellikleri, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

PSP kaplamalı ürünlerde 5, 25 ve 45 °C de örneklerin dinamik reolojik özellikleri belirlenmiştir. Şekil 3.50'de görüldüğü üzere örneklerin kuru madde oranlarındaki artış ile G' ve G'' değerlerinde artış tespit edilmiştir. PSP ile dört farklı kaplama oranında kaplanarak elde edilen emülgatör örneklerinin tamamında sıcaklık değişiminden etkilenmeksizin viskoz modül (G'') elastik modülden (G') yüksek oranlarda bulunmuştur. Bu durumda PSP kaplamalı örneklerde viskoz yapının hakim olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3.51. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin dinamik titreşimli kayma (Dynamic Shear) akış davranış özellikleri, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

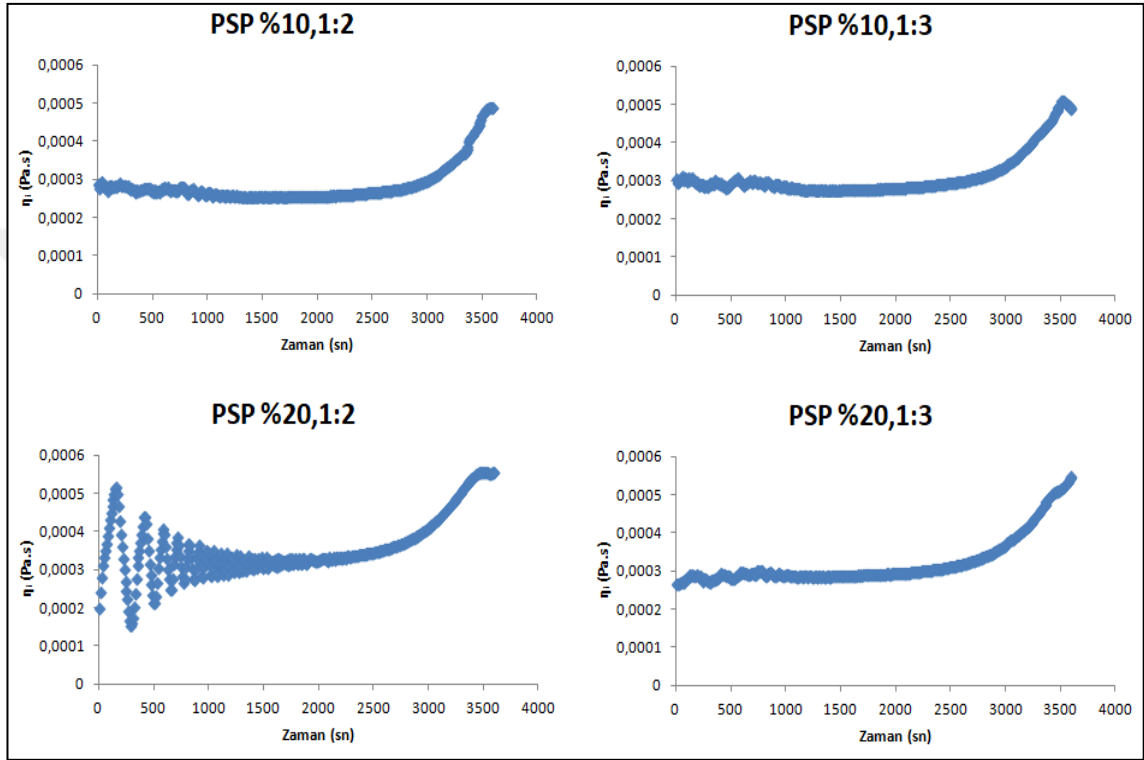
### 3.5.15.3. Arayüzey (Interfacial) Reolojik Özellikler

Mikroenkapsülasyon uygulaması ile toz forma dönüştürülen emülgatör örneklerinde arayüzey reolojik analizleri yatışkın hal (steady state) ve dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) arayüzey özelliklerinin belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) arayüzey reolojisi analizleri zaman süpürme (time sweep), frekans süpürme (frequency sweep) ve basınç süpürme (strain sweep) testleri şeklinde yapılmıştır.

Arayüzey reolojik özelliklerin ifade edilmesinde kullanılan ilk analiz yatışkın hal (steady state) arayüzey reolojik özelliklerin belirlenmesidir. Şekil 3.52’de PSP kaplamalı emülgatörler, Şekil 3.53’de ST kaplamalı emülgatörler, Şekil 3.54’de ise MDG (mikroenkapsülasyon uygulanmamış emülgatör) ve PMDG (ticari satışı gerçekleşen) emülgatörlerinin yatışkın hal (steady state) arayüzey özellikleri gösterilmiştir.

PSP kaplamalı ürünlerde zamana bağlı arayüzey viskozitesi ( $\eta_i$ ) değerleri incelendiğinde PSP %10,1:2 ve PSP %10,1:3 örneklerinin benzer davranış gösterdikleri belirlenmiştir.

PSP %20,1:2 örneğinde ilk 1000 saniye boyunca 0.0002 ve 0.0005 Pa.s değerlerinde salınım gösterdiği tespit edilmiştir. PSP %10,1:2, PSP %10,1:3 ve PSP %20,1:2 örneklerinde ortalama 3400.saniyeden sonra arayüzey viskozitesinde düşüş saptanmıştır. PSP %20,1:3 örneği ise diğer örneklere göre arayüzey viskozitesi değerinde zamanla artış göstermiştir.

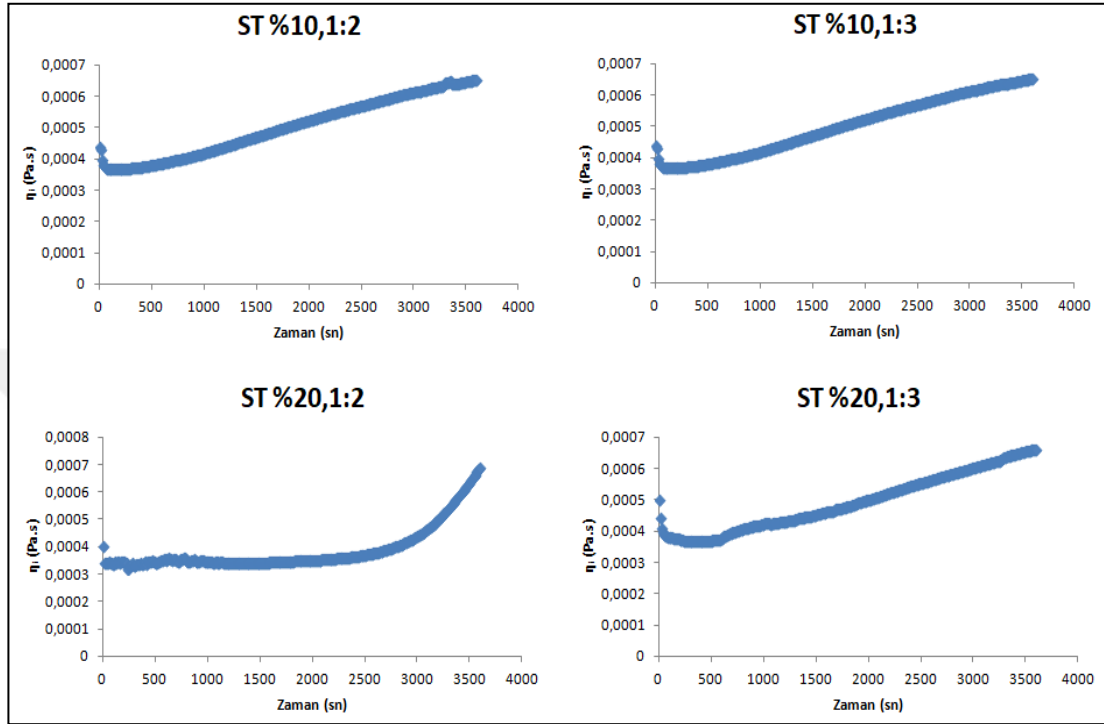


Şekil 3.52. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin yatışkın hal (steady state) arayüzey reolojik özellikleri, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

Zamana bağlı arayüzey viskozite değişiminin ST ile kaplanmış emülgatör örneklerindeki değişimlerinin araştırılması sonucunda ST %10,1:2 ve ST%10,1:3 örnekleri benzer arayüzey özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. ST %20,1:2 örneğinde zamanla arayüzey viskozitesindeki değişim ortalama 2000.saniyeye kadar sabit sonrasında artış göstermiştir. ST %20, 1:3 örneği ise ilk 500 saniye boyunca arayüzeyde viskozite değerinde düşüş sonrasında sabit artış sergilemiştir.

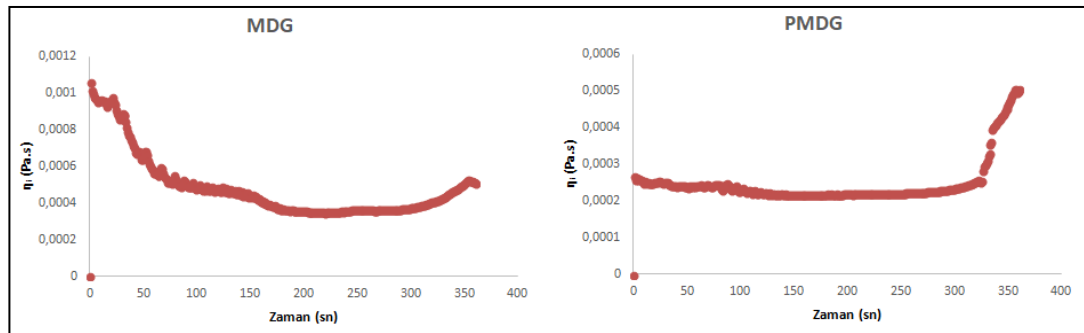
Rendering tesisi artık yağından enzimatik gliseroliz yöntemi ile üretilmiş emülgatör karışımı olan emülgatör (MDG) ve ticari olarak satışı yapılan ve piyasadan toplanmış (PMDG) örneklerinin su ve ayçiçeği yağı arayüzeyinde arayüzey viskozite ( $\eta_i$ ) değerleri Şekil 3.52’de ifade edildiği şekilde tespit edilmiştir. MDG örneği ortalama 3000.saniye

değerine kadar viskozite değerinde azalma sonraki 600 saniye boyunca ise artış gözlenmiştir. PMDG örneğinde ise ortalama 3400.saniye ye kadar sabit viskozite değeri gösterdiği sonrasında ise artış olduğu saptanmıştır.



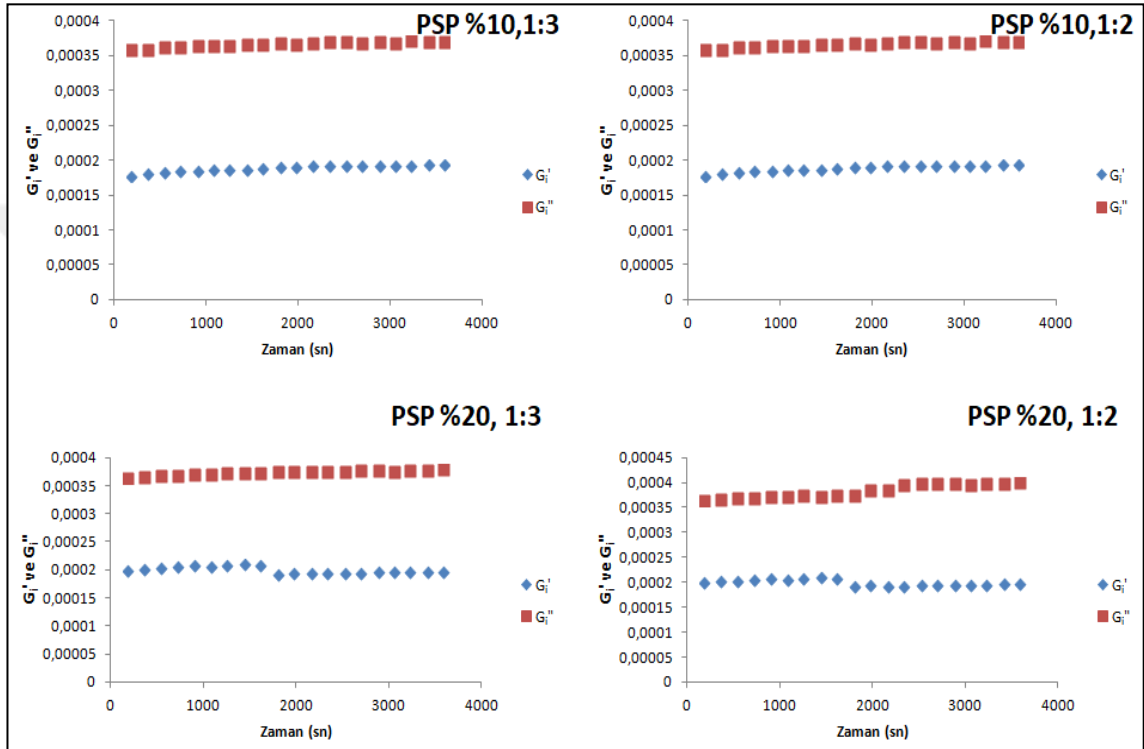
Şekil 3.53. ST ile kaplanmış emülgatörlerin yatışkın hal (steady state) arayüzey reolojik özellikleri, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

Su ve ayçiçeği yağı arayüzeyinde yapılan arayüzey viskozitesi analizi sonucunda örneklerin arayüzey viskozite değerlerinin mikroenkapsülasyon uygulanması, kaplama maddesi ve kaplama oranlarındaki değişimle farklılık gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3.54. Mono-,digliserit ve ticari mono-,digliserit emülgatörlerinin yatışkın hal (steady state) arayüzey reolojik özellikleri, MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen mono-,digliserit, PMDG: Piyasadan alınan ticari mono-,digliserit

Arayüzey reolojik analizlerde arayüzeyde reolojik açıdan gerçekleşen durumların tespitinde kullanılan bir diğer analiz zaman süpürme (time sweep) testidir. Zaman süpürme analizi kaplanmış tüm örnekler, MDG ve PMDG örneklerinde uygulanmıştır. Analiz sonuçları PSP kaplamalı ürünler için Şekil 3.55, ST kaplamalı ürünler için Şekil 3.56 ve MDG-PMDG ürünleri için Şekil 3.57’de ifade edilmiştir.

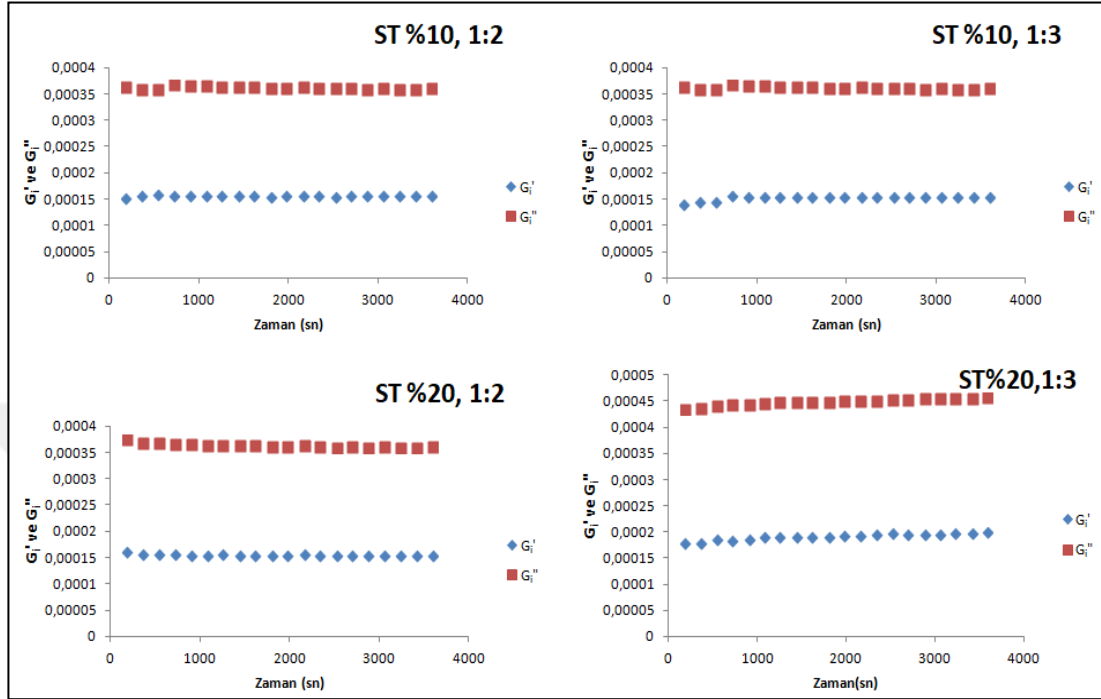


Şekil 3.55. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin zaman süpürme (time sweep) arayüzey reolojik özellikleri, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

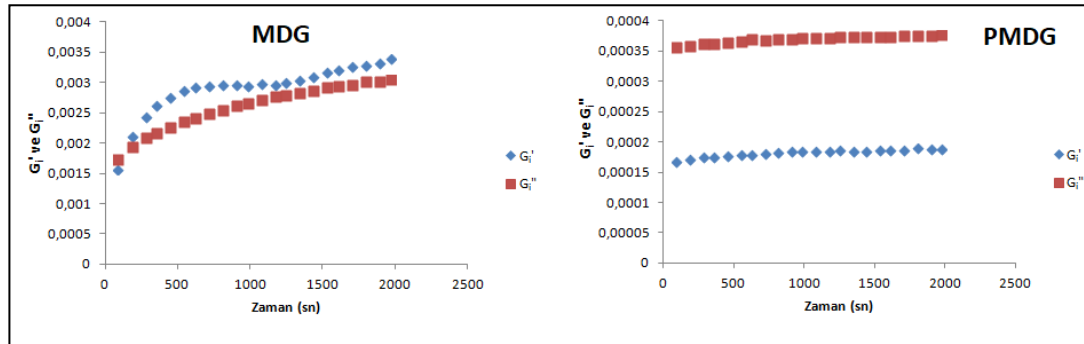
PSP ile kaplanmış örneklerde zaman süpürme testi sonucunda zamana bağlı  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerlerinde ki değişim incelendiğinde PSP %10,1:2 ve PSP %10 1:3 örneklerinin zamana göre  $G'_i$  ve  $G''_i$  sonuçlarındaki değişimin paralel olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde PSP %10,1:2 ve PSP %20,1:3 örneklerinde zaman değişimi ile arayüzeyde tespit edilen  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerleri yakın sonuçlar şeklinde belirlenmiştir. Genel olarak PSP kaplamalı ürünlerde enkapsülasyon şartlarından kuru madde oranındaki değişim ile  $G'_i$  ve  $G''_i$ 'de artış olduğu analiz sonuçları tarafından ortaya konulmuştur.

ST kaplamalı dört emülgatör incelendiğinde ST %10,1:2, ST%10,1:3 ve ST%20,1:2 örneklerinin  $G'_i$  ve  $G''_i$  sonuçları açısından benzer grafiklere sahip olduğu ve zaman

süpürme testi sonuçlarının çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Fakat ST%20, 1:3 örneğinde diğer üç örnekten çok daha yüksek  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 3.56. ST ile kaplanmış emülgatörlerin zaman süpürme (time sweep) arayüzey reolojik özellikleri, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı



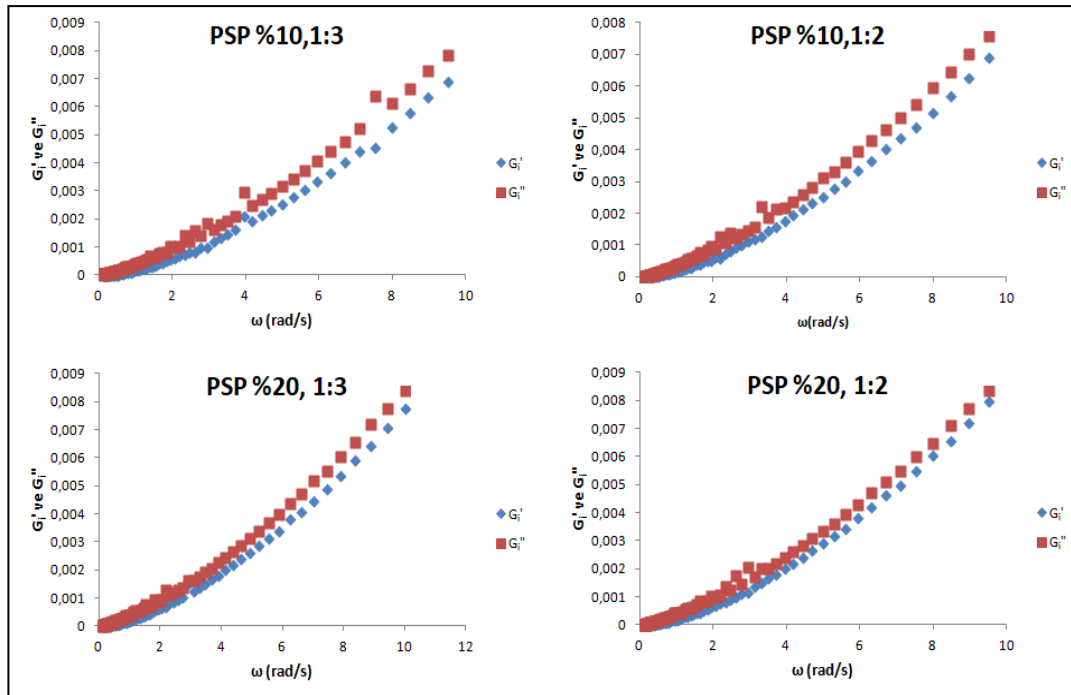
Şekil 3.57. Mono-,digliserit ve ticari mono-,digliserit emülgatörlerinin zaman süpürme (time sweep) arayüzey reolojik özellikleri, MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen mono-,digliserit, PMDG: Piyasadan alınan ticari mono-,digliserit

MDG örneği zaman süpürme testi sonucunda diğer tüm örneklerden farklı bir davranış sergilemiş ve  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerleri zamana bağlı doğrusal olmayan bir artış göstermiştir. PMDG emülgatörü ise ST ve PSP ile kaplı örneklere benzer  $G'_i$  ve  $G''_i$  sonuçları ile zaman süpürme testinde diğer örneklere yakın grafikler elde edilmesini sağlamıştır.

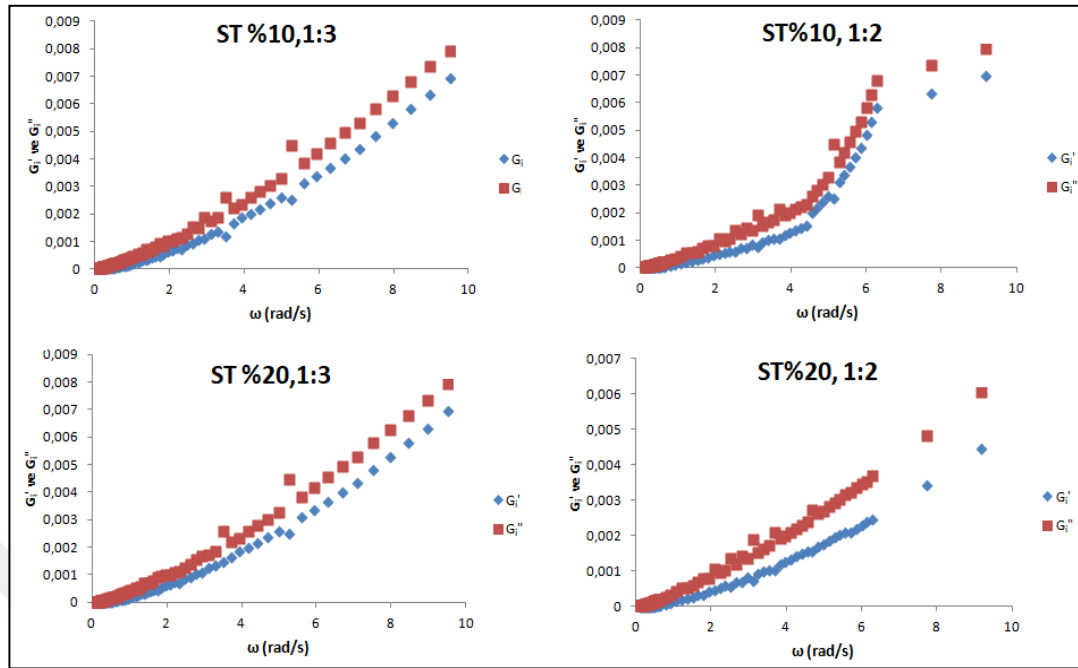
Arayüzeyde reolojik davranışın belirlenmesi amacıyla yapılan bir diğer analiz frekans süpürme (frequency sweep) testidir. Örneklerin frekans süpürme testi sonucunda  $\omega$  (rad/s) değerine karşı elde edilen  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerleri ile grafikler çizilmiştir. PSP ile kaplı ürünlerin frekans süpürme davranışları Şekil 3.58, ST ile kaplı ürünlerin frekans süpürme davranışları Şekil 3.59 ve MDG ve PMDG ürünleri için frekans süpürme testi sonuçları Şekil 3.60'da gösterilmiştir.

PSP ile kaplanmış PSP %20:2, PSP %20 1:3, PSP %10 1:2 ve PSP %10 1:3 örneklerinin frekans süpürme testi sonucunda değişen frekans değerlerine karşı  $G'_i$  ve  $G''_i$  sonuçlarıyla çizilen grafikler incelendiğinde bütün örneklerin frekans değişimi neticesinde yakın  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerlerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

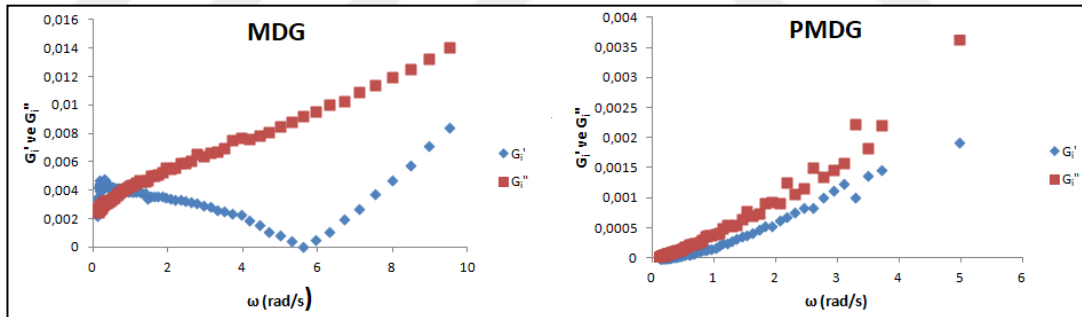
ST ile kaplanmış ürünlerde ise frekans süpürme testi sonuçları ST %20,1:3 ve ST %20, 1:3 örneklerinde benzer  $G'_i$  ve  $G''_i$  sonuçları tespit edilmiştir. ST %10, 1:2 ve ST %20,1:2 örnekleri ise  $\omega$  (rad/s) değeri 8 ve 10 (rad/s) aralığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. ST %10, 1:2 örneğinde ise  $\omega$  (rad/s) değeri 4-6 (rad/s) aralığındayken  $G'_i$  ve  $G''_i$  hızlı bir artış olduğu belirlenmiştir. ST örneklerinde kaplama oranı değişimi  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerleri farklılık göstermiştir.



Şekil 3.58. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

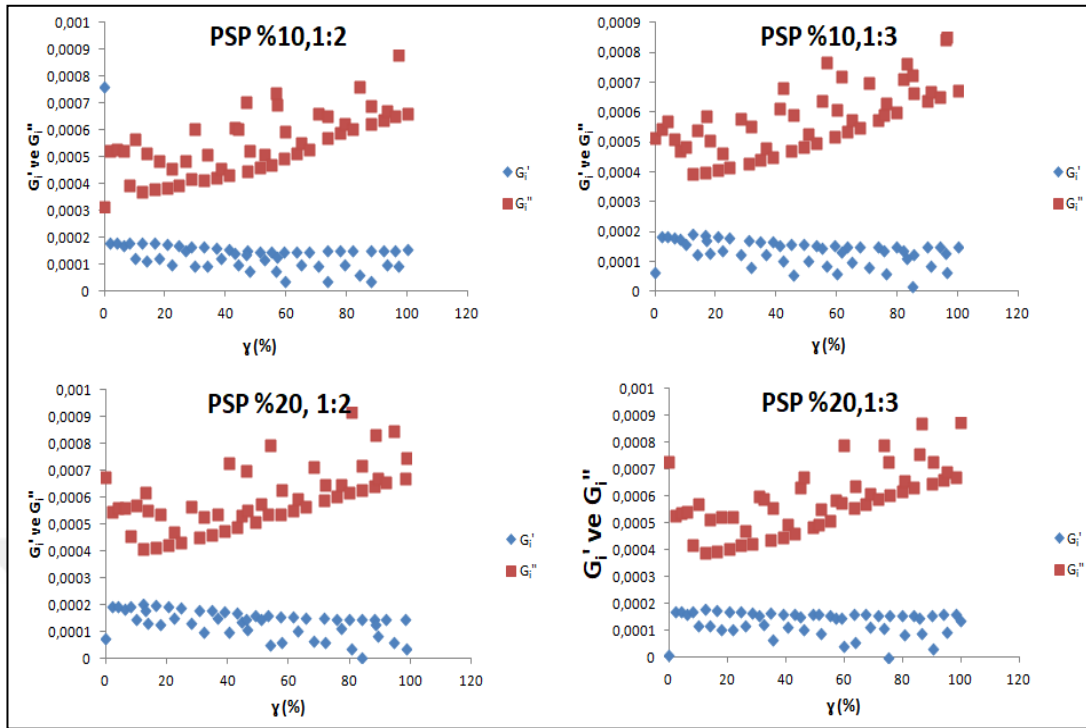


Şekil 3.59. ST ile kaplanmış emülgatörlerin frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı



Şekil 3.60. Mono-,digliserit ve ticari mono-,digliserit emülgatörlerinin frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri, MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen mono-,digliserit, PMDG: Piyasadan alınan ticari mono-,digliserit

MDG örneğinde frekans süpürme testi sonuçları incelendiğinde  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerlerinin sıfırdan başlamadığı bulunmuştur. MDG örneğinde  $G'_i$  değerinin diğer örneklerde belirlenen değerlerin tam tersi şekilde 6 rad/s frekans değerine kadar azalma olduğu sonrasında ise artış olduğu saptanmıştır.  $G''_i$  değeri ise değişen frekans değerlerine göre doğrusal artış gözlenmiştir. PMDG örneği ise kaplanmış örneklere benzer arayüzey reolojik özellikler sergilemiştir.

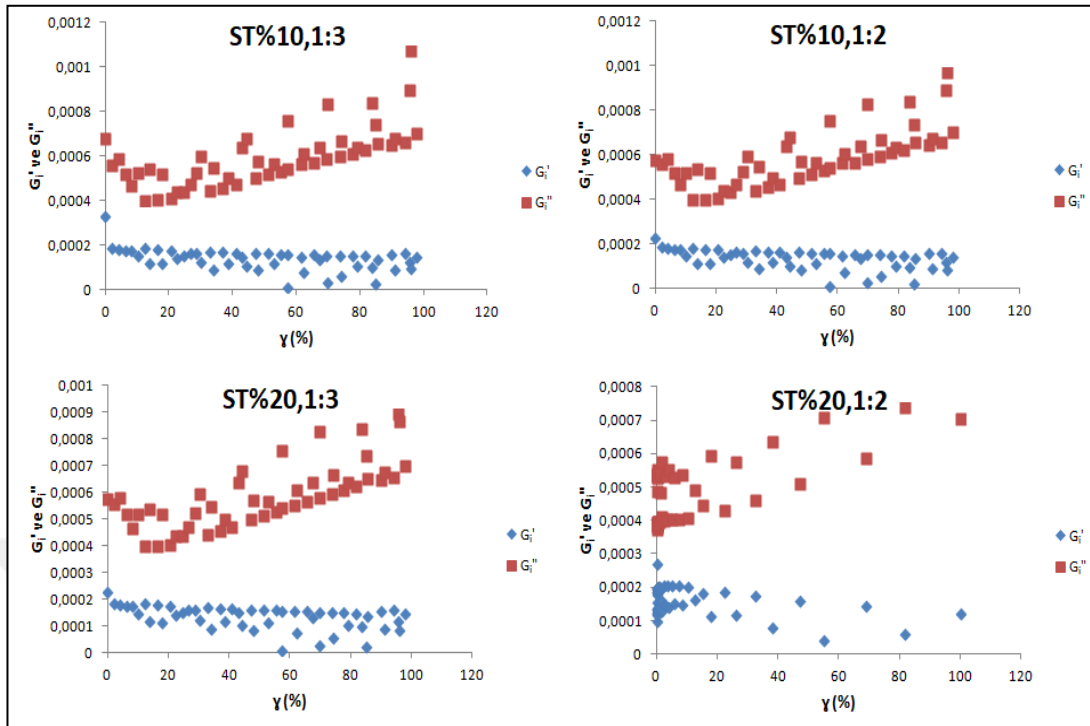


Şekil 3.61. PSP ile kaplanmış emülgatörlerin basınç süpürme (strain sweep) arayüzey reolojik özellikleri, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı

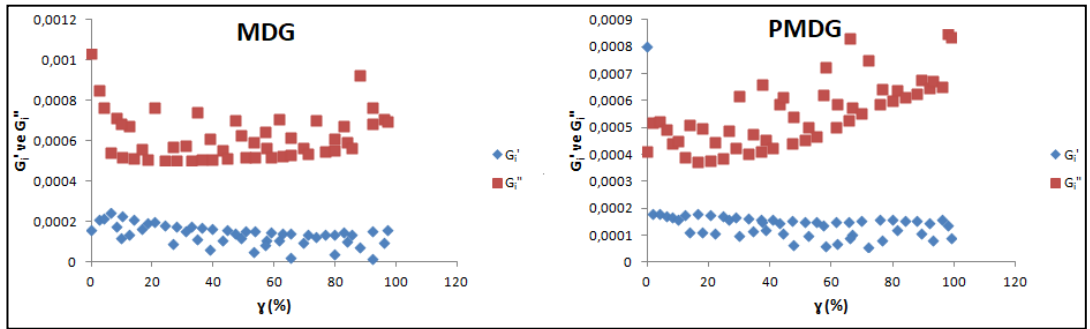
Arayüzey reolojik özelliklerin belirlenmesinde yapılan bir diğer analiz basınç süpürmesi (strain sweep) testi sonuçları Şekil 3.61, Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'de ifade edilmiştir. PSP ile kaplanmış örneklerin basınç süpürmesi testi sonuçları kaplama oranındaki değişimden etkilenmeksizin benzer  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerlere sahip bulunmuştur.

ST ile kaplanmış örneklerde ise sadece ST%20, 1:2 örneği diğer emülgatörlerden farklı  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerlerde tespit edilmiştir.

MDG örneği basınç süpürme testinde  $G''_i$  azalan bir eğim göstermiştir. PMDG örneği ise kaplanmış emülgatör örneklerine benzer  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerlere sahip bulunmuştur. Genel olarak tüm emülgatör örneklerinde  $G''_i$  değeri  $G'_i$  değerinden yüksek tespit edilmiştir.



Şekil 3.62. ST ile kaplanmış emülgatörlerin basınç süpürme (strain sweep) arayüzey reolojik özellikleri, ST:Süt tozu kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı



Şekil 3.63. Mono-,digliserit ve ticari mono-,digliserit emülgatörlerinin frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri, MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen mono-,digliserit, PMDG: Piyasadan alınan ticari mono-,digliserit

### 3.6.Model Ürün Analizleri

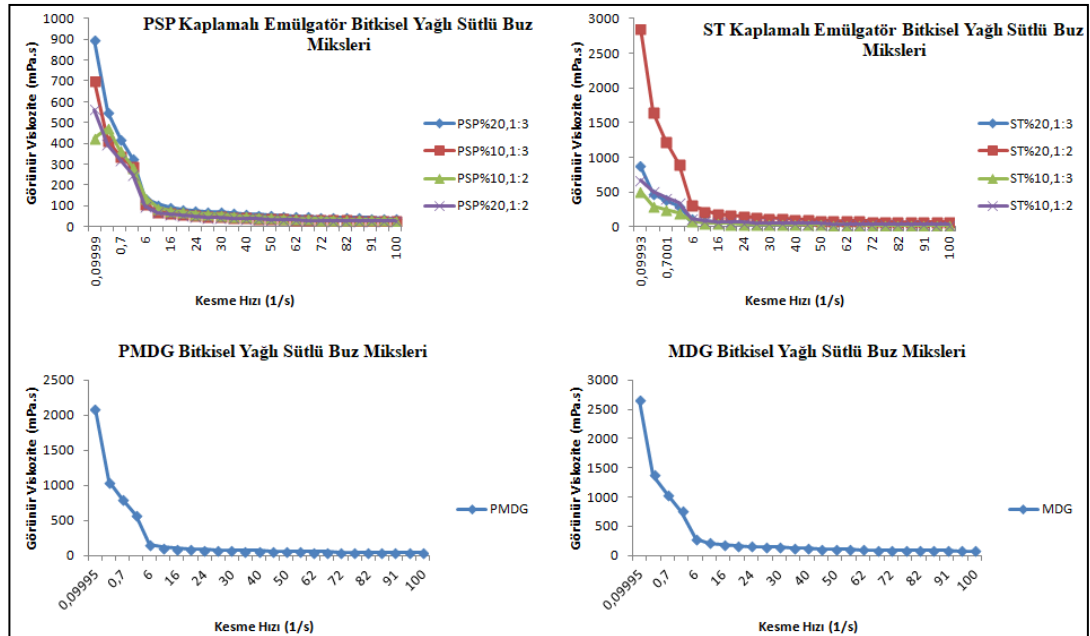
Rendering tesisi artık yağından elde edilen emülgatörün ve mikroenkapsülasyon uygulaması ile süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanmış emülgatörlerin model ürün olarak seçilen bitkisel yağlı sütlü buz dondurma örneğinde uygulaması yapılmıştır. Dondurma ürünlerinde yapılan analizler miks ve dondurma analizi şeklinde iki temel başlıkla gerçekleştirilmiştir.

### 3.6.1. Bitkisel Yağlı Sütü Buz Miks Analizleri

#### 3.6.1.1. Reolojik Analizler

Bitkisel yağlı sütü buz miksleri hazırlandıktan sonra reolojik davranışları yatışkın hal ve dinamik özellikler olmak üzere iki grupta incelenmiştir.

Emülgatörler ile hazırlanan yenilebilir sütü buz mikslерinin yatışkın hal (steady state) reolojik analiz sonuçları, kesme hızına karşı görünür viskozite değerleri şeklinde Şekil 3.64'de ifade edilmiştir. Bitkisel yağlı sütü buz mikslерinin kesme hızına karşı görünür viskozite değerleri incelendiğinde ST kaplamalı emülgatörler ile üretilen bitkisel yağlı sütü buz örnekleri için en yüksek viskozite değerleri %20, 1:2 örneğinde tespit edilmiştir. PSP ile kaplanmış emülgatör örneklerinden elde edilen bitkisel yağlı sütü buz örneklerinde diğer emülgatör örneklerine nazaran daha düşük viskozite değerleri gözlenmiştir. PSP emülgatörlü bitkisel yağlı sütü buz örnekleri artan kesme hızı karşısında benzer görünür viskozite değişimleri göstermişlerdir. Bitkisel yağlı sütü buz örnekleri üretiminde kullanılan bütün emülgatör örneklerinde yatışkın hal reolojik özellikler incelendiğinde kesme hızında meydana gelen artış ile dondurma mikslерinin görünür viskozite değerlerinde azalma tespit edilmiştir.



Şekil 3.64. Emülgatör çeşitleri ile elde edilen bitkisel yağlı sütü buz mikslерinin yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

Farklı emülgatör çeşitleri ile hazırlanan bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin akış davranış özellikleri Tablo 3.19'da verilmiştir. Yapılan reolojik analizler sonucunda bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin tamamının Herschel Bulkley modeline uyduğu ( $R^2 > 0.999$ ) sonucuna ulaşılmıştır. Bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin kıvam katsayıları incelendiğinde süt tozu ile kaplanarak hazırlanan emülgatör örneklerinden ST%20, 1:2 örneğinin en yüksek kıvam katsayısı değerine 0.841 Pa.s<sup>n</sup> ile sahip olduğu, en düşük K değerinin ise ST%10, 1:3 örneğinde 0.135 Pa.s<sup>n</sup> değeri ile tespit edildiği görülmektedir. PSP ile kaplanmış emülgatörlerden üretilen bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin K değerleri 0.183 Pa.s<sup>n</sup> (PSP %20,1:2) ile 0.332 Pa.s<sup>n</sup> (PSP %10,1:2) aralığında saptanmıştır. MDG yenilebilir sütlü buz örneğinde K değeri 0.686 Pa.s<sup>n</sup>, PMDG örneğinde ise 0.267 Pa.s<sup>n</sup> değerlerinde tespit edilmiştir. Ticari olarak elde edilen emülgatör örneğinin kıvam katsayısı tez kapsamında elde edilen örneklerden daha düşük bulunmuştur. ST ile kaplamalı emülgatör örnekleri ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz miksi çeşitlerinden kontrol grubu olan kaplanmamış MDG örneğinden daha yüksek kıvam katsayısı değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin akış davranış indeksi değerleri 0.446-0.601 aralığında tespit edilmiştir. Örneklerin görünür viskozite değerleri istatistiksel açıdan önemli derecede farklı bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). ST ile kaplanmış emülgatör örnekleri ile hazırlanmış bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin görünür viskozite değerleri yorumlandığında en yüksek viskozite sonucuna ST %20, 1:2 örneğinde 98.150 mPa.s değeri ile, en düşük viskozite değeri ise 31.825 mPa.s değeri ile ST %10, 1:3 örneğinde tespit edildiği görülmektedir.

PSP ile kaplanmış emülgatör örnekleri ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin görünür viskozite değerleri 35.250-55.860 mPa.s aralığında belirlenmiştir. Rendering tesisi artık yağı ile elde edilen emülgatör örneği MDG ile hazırlanmış bitkisel yağlı sütlü buz miksinin görünür viskozite değeri 106.700 mPa.s, ticari olarak satılan mono-,digliserit örneği ile hazırlanan bitkisel yağlı sütlü buz örneğinin ise görünür viskozite değeri 58.785 mPa.s olarak saptanmıştır.

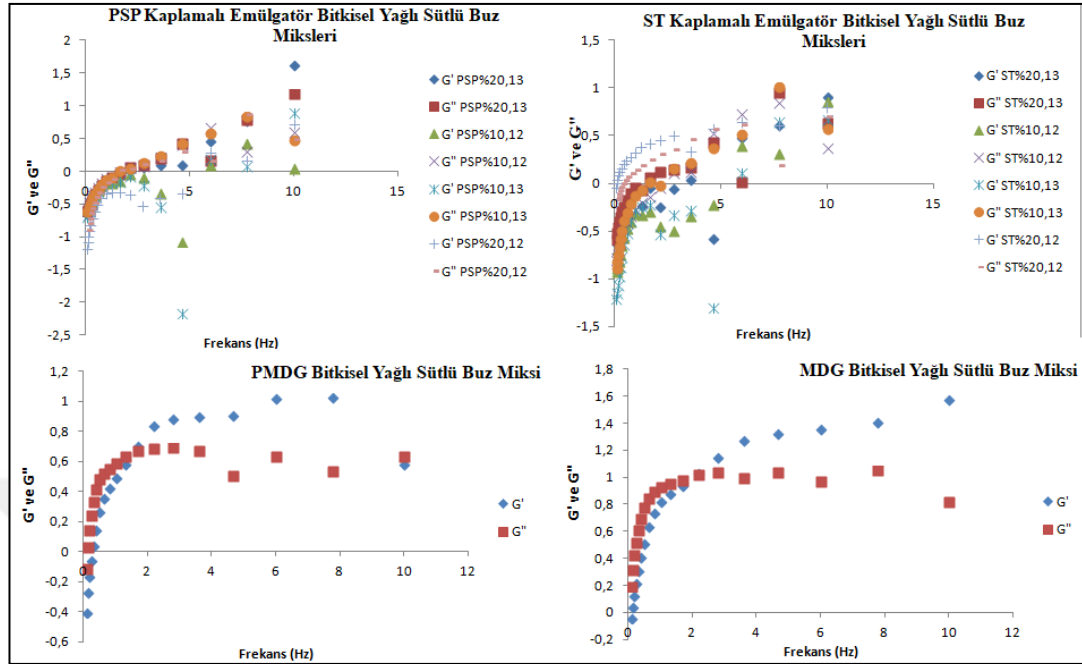
Tablo 3.19. Emülgatör çeşitleri ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz misklerinin yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri

Bitkisel Yağlı Sütlü Buz Miksleri	K(Pa.s <sup>n</sup> )	n	n <sub>50</sub> (m Pa.s)
ST%10,1:2	0.27±0.00 <sup>a</sup>	0.53±0.01 <sup>a</sup>	44.73±0.00 <sup>a</sup>
ST%10,1:3	0.13±0.01 <sup>b</sup>	0.60±0.01 <sup>b</sup>	31.82±0.01 <sup>b</sup>
ST%20,1:2	0.84±0.02 <sup>c</sup>	0.44±0.01 <sup>c</sup>	98.15±0.01 <sup>c</sup>
ST%20,1:3	0.28±0.00 <sup>d</sup>	0.56±0.00 <sup>d</sup>	42.85±0.02 <sup>d</sup>
PSP%10,1:2	0.33±0.02 <sup>e</sup>	0.49±0.01 <sup>e</sup>	46.10±0.01 <sup>e</sup>
PSP%10,1:3	0.19±0.02 <sup>f</sup>	0.55±0.01 <sup>f</sup>	39.75±0.02 <sup>f</sup>
PSP%20,1:2	0.18±0.01 <sup>g</sup>	0.57±0.02 <sup>g</sup>	35.25±0.03 <sup>g</sup>
PSP%20,1:3	0.30±0.01 <sup>h</sup>	0.55±0.01 <sup>f</sup>	55.86±0.01 <sup>h</sup>
MDG	0.68±0.02 <sup>1</sup>	0.52±0.00 <sup>h</sup>	106.70±0.03 <sup>1</sup>
PMDG	0.26±0.01 <sup>i</sup>	0.54±0.01 <sup>1</sup>	58.78±0.02 <sup>i</sup>

\*Aynı sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ±;standart sapma, K: Kıvam katsayısı, n:Akış davranış indeksi, n<sub>50</sub>:Görünür viskozite, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

Görünür viskozite sonuçları kıyaslandığında emülgatörler örnekleri içinde en yüksek görünür viskozite değeri MDG emülgatörü ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz miksinde tespit edilirken ona en yakın viskozite değeri ST %20, 1:2 emülgatöründe elde edilmiştir.

Bitkisel yağlı sütlü buz mikserlerinin dinamik titreşimli reolojik özelliklerinin faz kesme reogramları Şekil 3.65’de ifade edilmiştir. Farklı emülgatörlerin ilavesiyle elde edilmiş bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinde G" değerinin G'den yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Bu durumda bitkisel yağlı sütlü buz mikserleri sıvı özellik sergilemekte viskoz grupta yer almaktadır. Kuru madde miktarındaki artış G' ve G" değerlerinde artışa neden olmaktadır.



Şekil 3.65. Üretilen emülgatörler ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz mikserlerinin dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) reolojik özellikleri, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

### 3.6.1.2. Renk ve pH Değerleri

Farklı emülgatör örnekleri ile hazırlanmış bitkisel yağlı sütlü buz mikserlerinin  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  ve pH değerleri Tablo 3.20'de gösterilmiştir. Beyaz-siyah skalasını gösteren  $L^*$  değeri en yüksek 16.97 değeri ile PSP %20, 1:2 örneğinde, en düşük  $L^*$  değeri ise 13.69 ile MDG örneğinde tespit edilmiştir. Bitkisel yağlı sütlü buz mikserlerinde  $a^*$  değerleri 6.25 ile 6.99 arasında belirlenmiştir.

Renk parametrelerinden  $b^*$  değerleri ise en düşük MDG bitkisel yağlı sütlü buz miksinde 22.75 değeri ile en yüksek ise 27.88 değeri ile PSP %20, 1:2 örneğinde tespit edilmiştir. pH değerleri ise 6.67-6.78 değerleri arasında saptanmıştır.

Tablo 3.20. Emülgatör çeşitleri ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz misklerinin renk ve pH değerleri

Örnekler	<i>L</i> *	<i>a</i> *	<i>b</i> *	pH
PSP %10,1:2	16.61±0.54 <sup>a</sup>	6.99±0.15 <sup>a</sup>	27.69±0.32 <sup>a</sup>	6.67±0.00 <sup>a</sup>
PSP %10,1:3	16.00±0.89 <sup>b</sup>	6.84±0.06 <sup>b</sup>	25.95±1.81 <sup>a</sup>	6.69±0.01 <sup>a</sup>
PSP %20,1:2	16.97±0.46 <sup>a</sup>	6.84±0.05 <sup>b</sup>	27.88±0.68 <sup>a</sup>	6.68±0.02 <sup>a</sup>
PSP %20,1:3	15.33±0.05 <sup>c</sup>	6.88±0.04 <sup>a</sup>	24.47±0.16 <sup>b</sup>	6.76±0.01 <sup>b</sup>
ST %10,1:2	15.55±0.14 <sup>c</sup>	6.56±0.04 <sup>c</sup>	25.73±0.25 <sup>c</sup>	6.72±0.00 <sup>c</sup>
ST %10,1:3	16.78±0,01 <sup>a</sup>	6.82±0.12 <sup>b</sup>	27.77±0.01 <sup>a</sup>	6.74±0.01 <sup>c</sup>
ST %20,1:2	14.89±0.06 <sup>d</sup>	6.25±0.01 <sup>d</sup>	24.60±0.03 <sup>b</sup>	6.77±0.02 <sup>b</sup>
ST %20,1:3	15.90±0.14 <sup>e</sup>	6.81±0.04 <sup>b</sup>	26.20±0.25 <sup>b</sup>	6.78±0.00 <sup>b</sup>
MDG	13.69±0.01 <sup>f</sup>	6.85±0.02 <sup>b</sup>	22.75±0.02 <sup>d</sup>	6.68±0.02 <sup>a</sup>
PMDG	16.53±0.00 <sup>a</sup>	6.83±0.01 <sup>b</sup>	23.54±0.01 <sup>e</sup>	6.67±0.01 <sup>a</sup>

\*Aynı sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir.  $p<0.05$ . ±;standart sapma, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

### 3.6.2. Bitkisel Yağlı Sütlü Buz Analizleri

#### 3.6.2.1. Hacim Artışı Tayini

Bitkisel yağlı sütlü buz miksleri olgunlaştırma aşamasından sonra dondurma formuna dönüşmektedir. Hacim artışı tayini sabit hacimde miks ağırlığı ve bitkisel yağlı sütlü buz ağırlığı hesaplanarak belirlenen dondurma için önemli bir analiz türüdür. Farklı emülgatör örnekleri ile hazırlanan bitkisel yağlı sütlü buz ağırlığı örneklerinin hacim artışı değerleri Tablo 3.21’de verilmiştir.

Süt tozu ile kaplanmış emülgatörler ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin hacim artışı oranı %25.9 ile %36.8 değerleri arasında bulunmuştur Hacim artış oranı ST kaplamalı ürünlerde emülgatör kaplama oranı 1:3 olan örneklerle hazırlanmış bitkisel yağlı sütlü buz ürünlerinde daha yüksek tespit edilmiştir.

Tablo 3.21.Farklı emülgatörler ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz ağırlığı örneklerinin hacim artışı değerleri

Bitkisel Yağlı Sütlü Buz Örnekleri	Hacim Artışı (%)
ST %20,1:2	25.9±0.01 <sup>a</sup>
ST %20,1:3	36.8±0.00 <sup>b</sup>
ST %10,1:2	27.8±0.00 <sup>c</sup>
ST %10,1:3	28.7±0.01 <sup>d</sup>
PSP %20,1:2	29.6±0.00 <sup>e</sup>
PSP %20,1:3	29.8±0.01 <sup>e</sup>
PSP%10,1:3	24.2±0.00 <sup>f</sup>
PSP %10,1:2	30.3±0.01 <sup>e</sup>
MDG	24.5±0.00 <sup>f</sup>
PMDG	25.4±0.00 <sup>g</sup>

\*Aynı sütündeki farklı küçük harfle belirtilen değerler istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir.  $p<0.05$ . ±;standart sapma, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

PSP kaplamalı ürünlerde ise hacim artış oranları, %24.2 değeri ile PSP %10, 1:3 ürünü ile en düşük, %30.3 sonucuyla PSP %10, 1:2 örneği ile en yüksek değer aralığında belirlenmiştir.

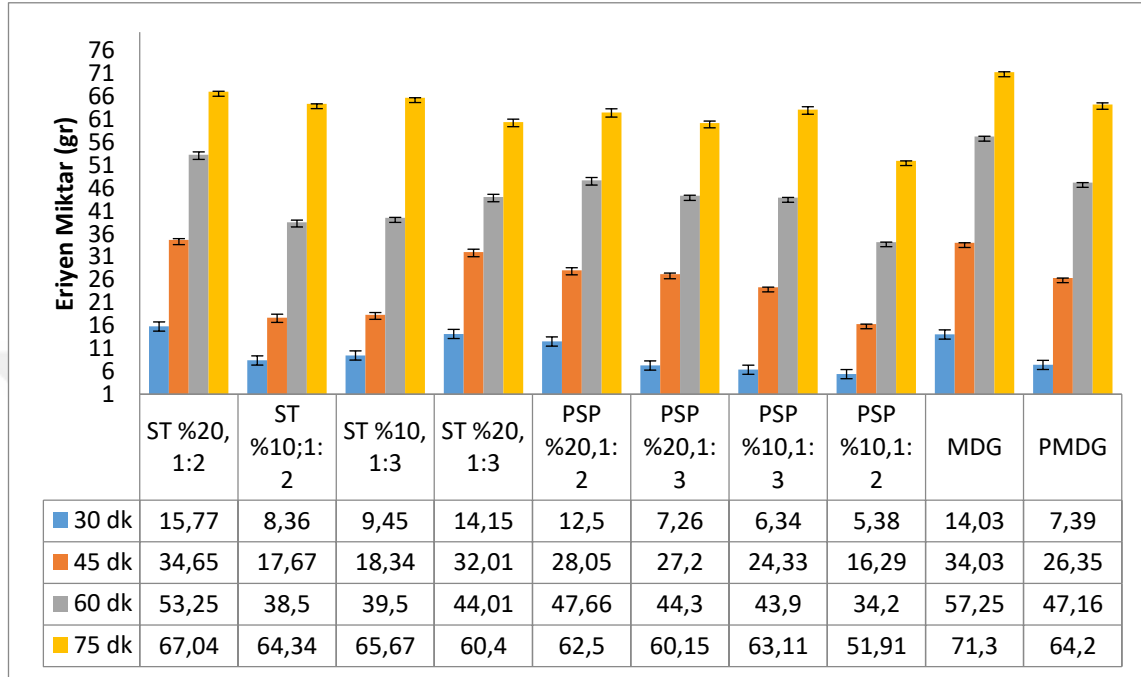
MDG ve PMDG örnekleri sırasıyla %24.5 ve % 25.4 hacim artışı oranlarıyla genel olarak diğer emülgatör örnekleri içinde en düşük değerlere sahip olarak bulunmuştur. Bu durum kaplama maddesi ile üretilen emülgatörler arasında hacim artışı analizi adına sinerjistik etki olduğu şeklinde yorumlanabilir.

### 3.6.2.2.Erime Oranı Tayini

Aynı üretim şartlarında ve aynı hammaddeler ile farklı emülgatörler kullanılarak üretilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin erime tayini sonuçları Şekil 3.66'da ifade edilmiştir.

Bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin tamamında bütün analiz süreleri adına örnekler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). İlk 30dk'da en yüksek erime oranı ST %20, 1:2 örneğinde 15.77 g ile tespit edilmiştir. Yine aynı süre için en

düşük erime oranı 5.38 g ile PSP %10, 1:2 örneğinde belirlenmiştir. 45. dk'da yine aynı örnekler ile en yüksek erime oranı 34.65 g, en az erime oranı ise 16.29 g şeklinde saptanmıştır.

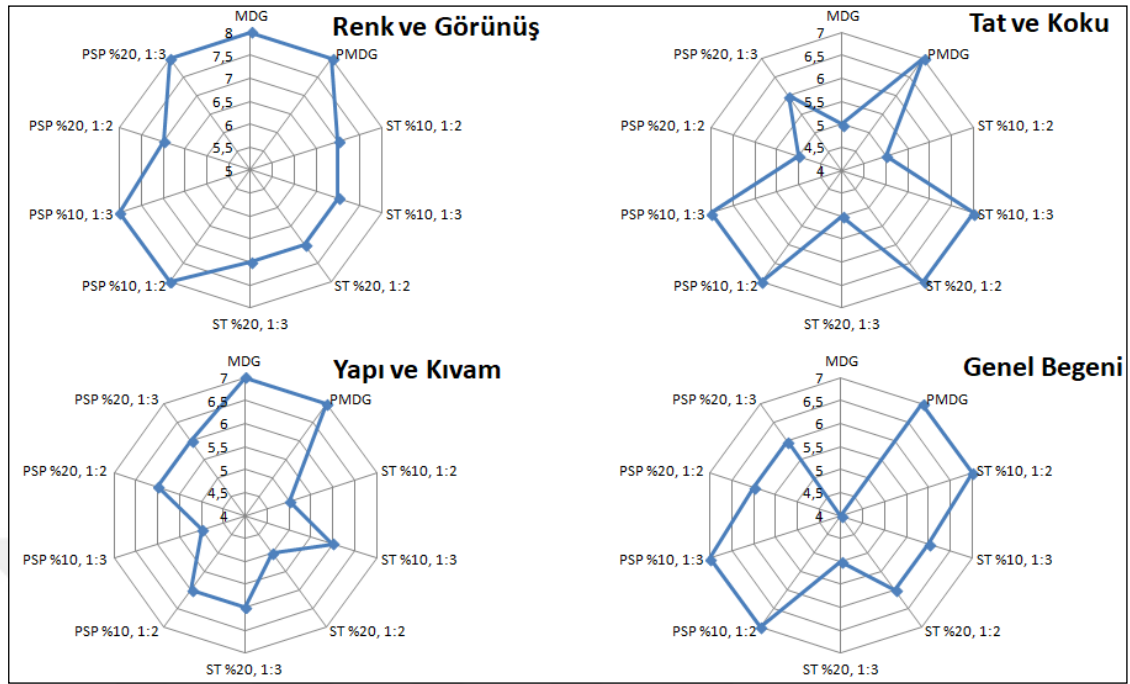


Şekil 3.66. Üretilen emülgatörler ile elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin erime analiz sonuçları, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

PSP %10, 1:2 örneği 60.dk ve 75.dk larda sırasıyla 34.2 g ve 51.91 g eriyen bitkisel yağlı sütlü buz miktarı ile erime oranı en düşük örnek olarak bulunmuştur. 45.dk ya kadar erime oranı en yüksek örnek ST %20, 1:2 örneği iken 60.dk ve 70.dk'da MDG örneği ile yapılan bitkisel yağlı sütlü buz erime oranı en yüksek olan ürün olarak saptanmıştır.

### 3.6.2.3.Duyusal Analiz

Rendering tesisi artık yağından elde edilen ve sonrasında mikroenkapsülasyon uygulaması ile süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanan emülgatör örneklerinin model gıda olarak seçilen bitkisel yağlı sütlü buz örneğine ilave edilmesi sonucunda duyuşal açıdan kabul edilebilirliğinin belirlenmesi için duyuşal analizler yapılmıştır.



Şekil 3.67. Üretilen emülgatörler ile elde edilen bitkisel yağlı sütlu buz örneklerinin duyu analiz sonuçları, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

Emülgatör örneklerinin ilave edildiği dondurmalarda tat ve koku, renk ve görünüş, yapı ve kıvam ve genel beğeni başlıkları ile duyu analizler gerçekleştirilerek emülgatör kaynaklı farklılık olup olmadığı tespit edilmiş ve Şekil 3.67'de analiz sonuçları verilmiştir.

Tat ve koku başlığı incelendiğinde, en az sevilen ve en düşük puanı olan örnek MDG bitkisel yağlı sütlu buz örneği olurken, PMDG, PSP %10, 1:2, PSP %10,1:3, ST %20, 1:2 ve ST %10, 1:3 örnekleri tat ve koku açısından en yüksek puanı alarak en çok beğenilen bitkisel yağlı sütlu buz örnekleri olmuştur.

Yapı ve kıvam başlığında en yüksek puanları alarak bu alanda en beğenilen ürünler MDG ve PMDG bitkisel yağlı sütlu buz olmuştur. PSP %10, 1:3 ve ST %10,1:2 örnekleri ile üretilen bitkisel yağlı sütlu buz yapı ve kıvam özellikleri adına en düşük puanları alarak bu başlık adına en uygun olmayan emülgatör maddesi olarak saptanmıştır.

Renk ve görünüş özelliklerinin incelendiği başlıkta en düşük değerlendirme puanını alarak en az tercih edilen ürün PSP %20, 1:2 örneği olmuştur. En kabul edilebilir

şekilde değerlendirilerek en yüksek puanları renk ve görünüş başlığından alan örnekler ise MDG, PMDG, PSP %20,1:3, PSP %10, 1:3 ve PSP %10, 1:2 emülgatörleri ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buzlar olmuştur.

Genel beğeni başlığında en düşük puanı alan MDG emülgatörü ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz olmuştur. En çok beğenilen ve yüksek puanları alan ürünler ise PMDG, ST %10, 1:2, PSP %10, 1:2 ve PSP %10, 1:3 örnekleri ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz örnekleri olarak tespit edilmiştir.

### 3.6.2.3.1. Basit Toplamlı Ağırlıklandırma (SAW) Yöntemi

Çok kriterli karar verme yöntemlerinden olan SAW modeli duyusal analizlerin değerlendirilmesi amacıyla uygulanmıştır. Bitkisel yağlı sütlü buz örneklerine ait karar matrisleri Tablo 3.22’de verilmiştir.

Tablo 3.22. Farklı emülgatörler kullanılarak elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin duyusal analiz sonuçlarının kriterlere dayalı olarak alternatiflerin karşılaştırmalı matrisi

Örnekler	Normalize Karar Matrisi (NKM)				Ağırlıklandırılmış NKM				Toplam
	TK	RG	YK	GB	TK	RG	YK	GB	
MDG	0.08	0.11	0.12	0.07	0.01	0.01	0.03	0.03	0.08
PMDG	0.12	0.11	0.12	0.12	0.02	0.01	0.03	0.04	0.10
ST %10, 1:2	0.08	0.09	0.08	0.12	0.01	0.01	0.02	0.04	0.08
ST %10, 1:3	0.12	0.09	0.10	0.10	0.02	0.01	0.03	0.04	0.09
ST %20, 1:2	0.12	0.09	0.08	0.10	0.02	0.01	0.02	0.04	0.08
ST %20, 1:3	0.08	0.09	0.10	0.08	0.01	0.01	0.03	0.03	0.08
PSP %10, 1:2	0.12	0.11	0.10	0.11	0.02	0.01	0.03	0.04	0.09
PSP %10, 1:3	0.12	0.11	0.08	0.11	0.02	0.01	0.02	0.04	0.09
PSP %20, 1:2	0.08	0.09	0.10	0.10	0.01	0.01	0.03	0.04	0.08
PSP %20, 1:3	0.10	0.11	0.10	0.10	0.02	0.01	0.03	0.04	0.09

TK: Tat ve koku, RG:Renk ve görünüş, YK:Yabancı tat ve koku, GB: Genel Beğeni, ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

SAW testi sonucu en beğenilen tercih edilen örnek toplam ağırlıklandırılmış karar matrisi değeri üzerinden 0.0990 değeri ile PMDG örneği olarak belirlenmiştir. Bütün kriterler üzerinden yapılan değerlendirmeler sonucunda PMDG örneğinden sonra sırasıyla tercih edilme sırası PSP %10 1:2, PSP %10 1:3, ST%10 1:3, PSP %20 1:3, ST

%10 1:2, ST %20 1:2, PSP %20 1:2, ST %20 1:3 ve MDG örnekleri şeklinde gerçekleşmiştir (Tablo 3.23).

Tablo 3.23. Farklı emülgatörler kullanılarak elde edilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin SAW yöntemine göre tercih sırası

Dondurma Örnekleri	Önem Derecesi
PMDG	0.0990
PSP % 10,1:2	0.0944
PSP % 10,1:3	0.0899
ST % 10,1:3	0.0876
PSP % 20,1:3	0.0856
ST % 10,1:2	0.0839
ST % 20,1:2	0.0830
PSP % 20,1:2	0.0823
ST % 20,1:3	0.0762
MDG	0.0753

ST:Süt tozu kaplama, PSP: Peynir altı suyu proteini kaplama, %10 ve %20: Kuru madde miktarı, 1/2 ve 1/3: Emülgatör/kaplama malzemesi oranı MDG: Redering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör, PMDG: Piyasadan alınan ticari emülgatör

PMDG örneğinden sonra en çok beğenilen örnek PSP % 10,1:2 emülgatörü ile yapılan bitkisel yağlı sütlü buz olarak belirlenmiştir. Bu doğrultuda tez çalışması kapsamında elde edilen emülgatörlerden PSP % 10,1:2 emülgatörü en çok beğenilen bitkisel yağlı sütlü buz örneğinin üretilmesini sağlamıştır. Kaplanmamış emülgatör olan MDG ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz en az tercih edilen bitkisel yağlı sütlü buz olarak saptanmıştır.

## 4. BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 4.1. Tartışma ve Sonuç

Yapılan tez çalışmasında ülkemizde herhangi bir kaynaktan üretimi bulunmayan emülgatör çeşitlerinden olan mono-,digliserit türevlerinin rendering tesisi artık yağından üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim için enzimatik gliseroliz yöntemi uygulanmıştır. Reaksiyon sırasında enzim olarak Novozyme 435 koduyla bilinen lipaz enzimi kullanılmıştır. İlk aşamada sıcaklık, süre, enzim ve gliserol konsantrasyonu değişimi, çözügen ilavesi, reaksiyon ortamına adsorban madde ve su ilavesi, rendering artık yağına ve reaksiyon ortamına ultrason uygulaması gibi değişkenler üzerinde çalışılarak optimum üretim şartları belirlenmiştir. Ultrason uygulaması hammadde olan rendering tesisi artık yağına ve enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamına ultrasonik prob ve ultrasonik banyo şeklinde 2 başlıkta uygulanmıştır. Bu sayede literatüre katkı sağlanmıştır. Üretim optimizasyon kısmında son olarak farklı kompozisyonlarda elde edilen emülgatör türevlerinin analizleri yapılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece hem gıda sektöründe hemde kozmetik ve eczacılık alanlarında yaygın kullanımını bulunan katkı maddelerinden olan emülgatörün yerli ve farklı bir kaynaktan üretimi gerçekleştirilmiştir. Sanayiye uyarlanması durumunda ülke ekonomisine katkı sağlayacak bu çalışma hammaddenin rendering tesisi artık yağı olması nedeniyle literatürde katkı sağlamıştır.

Emülgatör üretimi optimum şartlarda gerçekleştirildikten sonra tercih edilen mono-,digliserit türevi emülgatör örneği süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile farklı kaplama oranlarıyla toz forma dönüştürülerek sekiz farklı emülgatör elde edilmiştir. Emülgatör üretiminde kullanılan mikroenkapsülasyon uygulamasında kaplama maddesi olarak süt tozu ve peynir altı suyu proteininin kullandığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Kaplama maddelerinde ki bu farklılık tez çalışmasına bu noktada orjinallik kazandırmanın yanında literatür içinde yenilikler içermektedir. Bu aşamadan sonra elde edilen tüm emülgatörlerin emülsiyon yapılarıdaki özelliklerinin belirlenmesi için analizler yapılmıştır. Emülsiyon oluşumu için önemli bir aşamada olan su-yağ arayüzeyinde arayüzey reolojik analizleri yatışkın hal (steady state) ve dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) arayüzey özelliklerinin belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) arayüzey reolojisi analizleri zaman süpürme (time sweep), frekans süpürme (frequency sweep) ve basınç süpürme (strain sweep) testleri şeklinde yapılmıştır.

Tez çalışmasının son aşamasında mikroenkaasülasyon uygulaması ile kaplanarak toz forma dönüştürülmüş emülgatör örnekleri, tezin ilk aşamasında elde edilen mono-,digliserit karışımı ve ticari olarak satışı gerçekleşen kontrol amaçlı temin edilmiş emülgatör örnekleri model olarak seçilen bitkisel yağlı sütlü buz grubu dondurma örneğinde uygulanarak miks ve dondurma analizleri yapılmıştır. Reoloji, fizikokimyasal analizler, hacim artışı, erime tayini ve duyuşal özellikler bütün emülgatör örnekleri ile üretilmiş bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinde çalışılmıştır. Duyusal sonuçların değerlendirilmesi adına Çok Kriterli Karar Verme Yöntemlerinden olan Basit Toplamlı Ağırlıklandırma (SAW) Yöntemi kullanılarak duyuşal analizlerde değerlendirilen dört başlık, kriterleri belirlenerek duyuşal açıdan en çok tercih edilen dondurma örneği belirlenmiştir.

#### **4.1.1. Emülgatör Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi**

Emülgatör üretiminde optimum şartlar belirlenirken sıcaklık, süre, enzim ve gliserol konsantrasyonu değişimi, çözgen ilavesi, reaksiyon ortamına adsorban madde ve su ilavesi, artık yağa ve reaksiyon ortamına ultrason uygulaması başlıklarında çalışmalar yapılmıştır.

Sıcaklık denemesinde 50, 60, 70 ve 80 °C'de dört farklı sıcaklıkta diğer tüm değişkenler sabit tutularak çalışılmıştır. Analizler sonucunda toplam dönüşüm oranı 70 °C sıcaklık değerinde %71.98 oranı ile en yüksek değerde tespit edilmiştir. Bu sebeple rendering tesisi artık yağından enzimatik gliseroliz yöntemi ile mono-,digliserit üretim prosesinde 70 °C sıcaklık değeri optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sıcaklık enzimatik gliseroliz reaksiyonunda önemli iki rol oynamaktadır. Bunlardan ilki her enzimin optimum bir çalışma sıcaklığı vardır ve bu sıcaklık derecesine dikkat

edilmelidir. İkincisi ise reaksiyon ortamında yüksek sıcaklık viskoziteyi düşürmekte böylece substrat difüzyonunu ve çözünürlüğü artırmaktadır [52]. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı son ürün kompozisyonunu da etkilemektedir. Düşük reaksiyon sıcaklığı yüksek miktarda digliserit eldesi sağlamaktadır [79]. Zhong et al. [128] soya yağından digliserit üretimi için aseton varlığında ultrason uygulaması ve manyetik karıştırmanın etkilerini araştırdıkları çalışmalarında sıcaklığın 35 °C'den 45 °C'ye artışında elde edilen digliserit içeriğinin arttığını fakat 45 °C'den 55 °C'ye sıcaklık artışında digliserit miktarında herhangi bir değişim olmadığını tespit etmişlerdir. Balık yağının substrat olarak kullanıldığı, enzim olarak Novozyme 435'in substrat miktarının %15'i oranında katıldığı reaksiyon ortamında 70 °C sıcaklık değerinde digliserit oranı %43.10 olarak tespit edilmiştir [46]. Zeytinyağından monogliserit üretiminin araştırıldığı başka bir çalışmada Novozyme 435 enzimi substratın %10 oranında reaksiyona ilave edilmiştir. Sıcaklık 40 °C'de sabit tutulmuştur ve elde edilen ürün verimi monogliserit için %53, digliserit için %18 olarak tespit edilmiştir. Rendering tesisi artık yağında yapılan enzimatik gliseroliz reaksiyonunda ise sıcaklık artışı ile digliserit miktarında artış devam etmiştir. Fakat monogliserit üretiminde sıcaklığın 70 °C'ye kadar olan artışı monogliserit verimini artırmış fakat 80 °C'de gerçekleşen reaksiyonda verimde azalma tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresinde meydana gelen değişimin emülgatör üretimine olan etkisinin araştırılması amacıyla 27 saat süreyle diğer tüm değişkenler sabit tutularak üretimler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi monogliserit, digliserit ve trigliserit miktarlarında önemli değişimler meydana getirmiştir. Reaksiyon süresinin tespitinde istenilen durum en az sürede gerçekleşen optimum trigliserit parçalanmasıdır. Bu nedenle reaksiyon sonucunda elde edilen en yüksek mono-,digliserit oranlarından biri olan %73.8 değeridir ve reaksiyon süresinin 5 saat olduğu şartlarda elde edilmiştir. Rendering tesisi artık yağından enzimatik gliseroliz yöntemi ile mono-,digliserit üretimi için optimum reaksiyon süresi 5 saat olarak tespit edilmiştir. Değişen çözücülerin, enzim ve gliserol konsantrasyonlarının ayçiçeği yağından emülgatör üretimi üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada ortalama 6 saat sonrasında monogliserit üretiminin sabit bir oranda kaldığı 6.saate kadar artış gösterdiği tespit edilmiştir [5]. Palm olein yağından çözücü varlığında gliseroliz reaksiyon şartlarının belirlendiği başka bir çalışmada 24 saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen monogliserit, digliserit, trigliserit ve serbest yağ asitleri oranları 15. saat sonrasında sabit üretim

miktarları gözlenmiştir [201]. Reaksiyon süresi substrat çeşidi ve oranı, ortamda çözücü varlığı, gliserol ve enzim oranları gibi reaksiyon şartlarından etkilenmektedir. Bu nedenle farklı kaynaklardan mono-,digliserit üretimi düşünüldüğünde yeni proses tasarımları yapılmalıdır.

Enzim konsantrasyonu değişiminin emülgatör üretimine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla reaksiyon ortamına katılan enzim miktarları %5, 10, 15 ve 20 oranında değiştirilerek üretimler gerçekleştirilmiştir. Enzim oranının %5'den %10 çıkması ile reaksiyon ortamında trigliserit dönüşümü hızlanırken %10'dan sonraki konsantrasyonlarda elde edilen mono-,digliserit miktarlarında önemli farklar bulunmamıştır. Bu nedenle rendering tesisi artık yağının hammadde olarak kullanıldığı emülgatör üretim reaksiyon ortamı için optimum enzim oranı %10 olarak belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyonda kullanılan enzim immobilize lipaz enzimidir ve enzimin tekrarlanan reaksiyon ortamlarında kullanımı araştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda Novozyme 435 enzimi bahsedilen reaksiyon şartlarında 7 kez yüksek reaksiyon verimi sağlamaktadır. Enzimin 8. kullanımdan sonra reaksiyon verimi düştüğü için enzimin tekrarlanan kullanım sayısı 7 olarak belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada ayçiçeği yağından emülgatör üretimi için enzimatik gliseroliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Üretim esnasında enzimin dört farklı konsantrasyonda (%5, 10, 15 ve 20) reaksiyon ortamına ilavesi ile oluşan monogliserit miktarları tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda reaksiyon ortamında enzim konsantrasyonu %5 ve %10 iken monogliserit üretiminde artış gözlenmemiştir fakat enzim oranının %15'e artışı ile elde edilen monogliserit miktarı da en yüksek değere ulaşmıştır. Enzim oranı %20 olduğunda ise monogliserit verimi düşmeye başlamıştır [5]. Diğer taraftan başka bir çalışmada ise zeytin yağından n-hegzan ve sodyum-bis-2-etil-hexyl varlığında Novozyme 435 enziminin konsantrasyonu %5, 7.5 ve 10 olacak şekilde değiştirilerek mono-,digliserit üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon oranı enzim konsantrasyonunun artışı ile artmamıştır fakat 6.saat sonunda monogliserit oluşumları %5, 7.5 ve 10 oranında enzim içeren reaksiyonlarda sırasıyla %48, 68 ve 46 olarak tespit edilmiştir [63]. Enzim konsantrasyonun belli bir orandan sonraki artışında reaksiyon oranının düşmesi, kütle transferinin sınırlanması, enzimin yüksek konsantrasyonlarda kümeleşmesi ve neticesinde enzim aktif bölgesi ile substratın birleşmemesi şeklinde açıklanmaktadır [202, 203].

Yağ ve gliserolün viskozitesinin yüksek olması substrat konsantrasyonunun enzime erişimini sınırlandırmaktadır. Bu durum enzim substrat etkileşimini engellediği için ürün dönüşüm oranını düşürebilmektedir. Bu sebeple reaksiyon ortamına uygun gliserol miktarını belirlemek önemlidir. Teorik olarak yağa göre gliserolün artması tepkimeye giren reaktan dengesini artırır. Ayrıca *Le-chatelier* prensibine göre ürün dönüşümüne gliserol yardımcı olur. Aynı zamanda gliserol sistem polaritesi ve homojenliğe etki etmenin yanında termal ve çözgen deaktivasyonuna karşı etken bir stabilizatördür [43, 52, 56, 201]. Bu nedenle rendering tesisi artık yağdan emülgatör üretimi prosesinde optimum gliserol miktarı belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Gliserol miktarı %5, 10, 15 ve 20 oranında değiştirilerek elde edilen emülgatör miktarları hesaplanmıştır. En yüksek mono-,digliserit miktarı %66.07'lik değer ile %15 gliserol içeren reaksiyon ortamında elde edilmiştir. Rendering tesisi artık yağdan elde edilen emülgatör çalışmasında reaksiyon ortamına %20 gliserol eklendiğinde üretilen mono-,digliserit oranlarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle optimum gliserol miktarı %15 olarak belirlenmiştir. Enzim ve gliserol yapısı gereği hidrofildir. Bu yüzden gereğinden fazla gliserol enzimin etrafını kaplar bu durum ise enzimde topaklaşma ve deaktivasyona neden olur. Fazla gliserol uygulamasının sonucunda ise monogliserit ve digliserit üretimi azalır [204].

Reaksiyon ortamına organik çözgen ilavesinin çalışıldığı enzimatik gliseroliz reaksiyonunda çözücü olarak etanol, kloroform, metanol, asetonitril, aseton ve tert-bütanol seçilmiş ve çözücü/yağ oranı 1 olacak şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda toplam mono-,digliserit oranı göz önüne alındığında %61.78 değeri ile kontrol grubuna göre en yüksek verimli ürün aseton varlığında tespit edilmiştir. Palm yağından yapılan bir çalışmada aseton, izooktan, hekzan ve kombinasyonları çözücü olarak çalışılmıştır. Aseton/izooktan oranı 3:1 v/v ile en yüksek monogliserit (%27.29) eldesi gerçekleşmiştir. İzooktan en düşük monogliserit verimi (%7.62) sağlarken asetonla oluşturduğu sinerji neticesinde en yüksek sonuç elde edilmiştir [201]. Çözücü ilavesi genel olarak kütle transferini artırması ve reaksiyon ortamında düşük çözünürlük probleminin ortadan kaldırılması için uygulanmaktadır [54, 77]. Ayrıca çözücü kullanımı reaksiyon süresinde kısaltmalara neden olmaktadır [44]. Diğer taraftan çözgen ilavesi düşük viskozitede kütle transferine yardım ederek karışım homojenitesi ve stabilitesini artırır. Buna ek olarak reaksiyon karışımında çözücü ilavesi *Michaelis-Menten* eşitliğine göre reaksiyon oranını düşürür [56]. Bu

yüzden optimum çözücü miktarının belirlenmesi önemlidir. Çalışmanın devamında çözücü olarak seçilen aseton ile çözgeninin yağ/çözgen oranı 0.5, 1 ve 2 olacak şekilde yeni denemeler yapılmış ve optimum çözgen miktarı tespit edilmiştir. En yüksek mono-,digliserit oranları sırasıyla %46.80 ve %44.07 olarak yağ/çözgen oranı 1 olan reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. En düşük üretim ise yağ/çözgen oranı 0.5 olan reaksiyonu sonrası belirlenmiştir.

Enzimatik gliseroliz reaksiyon ortamına adsorban madde ilave edilerek reaksiyon dönüşüm oranlarının belirlenmesi bir başka optimum üretim yöntemi denemesidir. Adsorban madde olarak moleküler sieve (elek) ve silika jel kullanılmıştır. Rendering tesisi artık yağından enzimatik gliseroliz yöntemi ile emülgatör üretiminde ortama adsorban madde ilavesi gerekli bulunmamıştır. Çalışılan adsorbanlar kontrol grubundan daha yüksek sonuçlar oluşturmamıştır. Moleküler elek ve silika jel gibi nem tutar katı maddelerin kullanıldığı gliseroliz, katı faz gliserolizi olarak adlandırılmaktadır [205]. Aseton gibi polar çözücüler enzimlerden suyu uzaklaştırmak eğilimindedirler. Bu durum enzimlerin polar çözücüler içinde düşük katalitik aktivite göstermelerinin temel nedeni olarak açıklanmaktadır. Ortamdaki fazla su son üründe hidrolize sebep olması nedeniyle istenmez [176, 177]. Gliseroliz reaksiyonunda gliserit formunda 1 mol su bulunmaktadır. Bu nedenle reaksiyon devam ederken üretilen fazla su reaksiyonu hidrolize dönüştürür. Çeşitli yöntemler kullanılarak oluşan su ortamdan uzaklaştırılmaya çalışılmaktadır. Moleculer sieve (moleküler elek, sentetik zeolit) reaksiyon ortamında su uzaklaştırıcı olarak bilinmektedir ve digliseritlerin monoglisertlere dönüşümünü hızlandırmaktadır. Yapılan bir çalışmada moleküler elek kullanımının monogliserit ve digliserit eldesi üzerine etkisi çalışılmıştır. Dört farklı su konsantrasyonunda (0, %0.5, %1 ve %2) moleküler elek eklenmiş ve eklenmemiş örneklerde kıyaslama yapılmıştır. Moleküler elek eklenen örneklerde özellikle monogliserit oluşumunda artışlar gözlenmiştir. En fazla değişim ise %2 oranında su varlığında tespit edilmiştir. Moleküler elek eklenen örnek %34 daha fazla monogliserit dönüşümü sağlamıştır [206]. Gliseroliz reaksiyonunda gliserolün yağ içindeki düşük çözünürlüğü problemi için moleküler elek dışında silika jelle kullanılmaktadır. Berger ve Schneider [175] çözünürlük problemini çözmek için gliseroliz reaksiyonunda silika jel ile çalışmışlardır. Ayrıca bu uygulama ile gliserolün enzim aktivitesini düşürerek immobilize enzimde oluşturduğu topaklanma sorununun da çözüldüğü görülmüştür. Yine başka bir çalışmada gliserolün absorpsiyonu için silika jelle çalışılmıştır ve

esterifikasyon reaksiyonunda başarılı sonuçlar elde edilmiştir [174]. Silika jel kullanımında silika jelin enzim içinde kalması ve beraber kuruma ihtimalleri göz önüne alınmalıdır. Bu yüzden silika jel/gliserol karışımın ve enzimin su aktivitesinin ayarlanmış olması önemlidir [205].

Reaksiyon ortamına su ilavesi optimum emülgatör üretim şartlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalardandır. Enzimler yapılarını koruyabilmek için minimum miktarda suya ihtiyaç duyarlar. Su içeriği enzimlerin yağ-su ara yüzeyinde rol alması ve çalışabilmesi nedeniyle önemlidir. Ayrıca açıl-enzim kompleks formu içinde su miktarı önemlidir [171]. Fakat aşırı su açıl migrasyonuna neden olmaktadır ve mono- ve digliserit oluşumunu olumsuz etkilemektedir [52]. Bu sebeple suyun etkisini araştırmak için çalışmalar yapılmıştır. Fregolente et al. [171] beş farklı enzim çeşidi kullanarak çözücü kullanılmayan ortamda maksimum trigliserit dönüşümü üzerinde çalışmışlardır. Kapalı sistemde kurguladıkları reaksiyon ortamında gliserol ve soya yağının farklı konsantrasyonları, beş farklı lipaz çeşidi ve gliserol oranının %3.5'i olacak şekilde ekstra su ilavesi ile 40-70 °C sıcaklık aralığında 300 RPM manyetik karıştırıcıda 24 saat çalışılmıştır. Çalışma sonucunda su ilaveli örneklerde trigliserit dönüşümünde kontrol gruplarına göre iyi sonuçlar elde edilmiştir. Fakat hidroliz ve gliseroliz reaksiyonlarının yarışmasından dolayı reaksiyon sonunda serbest yağ asidi oranında artış gözlenmiştir. Enzimlerden ticari ismiyle Novozyme 435 soya yağından 24 saat sonunda %48 digliserit ve %32 monogliserit dönüşümü sağlayarak su varlığında en yüksek verim elde edilen enzim olmuştur. Gliseroliz reaksiyonunda ilave ekstra su serbest lipaz kullanıldığında yüksek oranda serbest yağ asidi oluşumuna neden olur. Fakat lipazın hidroliz reaksiyonunu gliseroliz reaksiyonundan daha çok yönettiği sistemlerde fazla su gereklidir. Piyatheerawong et al. [207] ticari olarak *Candida Antarctica B*'den hazırlanan immobilize lipaz kullandığı gliseroliz reaksiyonunda %1'den düşük nem miktarlarında en yüksek dönüşümün gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Ayrıca gliserol ve suyun hidrofilik özelliği nedeniyle gliserolün %1'den daha az su içeren ortamlarda ayrımı çok zordur. Bu yüzden reaksiyon ortamlarının %1-2 oranında su içermesi istenir [5]. Bu nedenlerle tez çalışmasında reaksiyon ortamına literatürde tespit edilmiş olan (gliserol miktarının %3.5'u) oranda su ilaveli üretimler yapılmıştır. Su ilaveli reaksiyon ortamında üretilen mono-,digliserit miktarları 4. ve 5. saatte kontrol grubundan daha az oranda elde edilmiştir. Rendering tesisi artık yağdan enzimatik yöntem ile mono-,digliserit üretiminin gerçekleştirildiği reaksiyon ortamında su ilavesi olumlu bir etki

oluşturmamıştır. Bu durum rendering tesisi artık yağı, Novozyme 435 ve gliserol ile oluşturulan reaksiyon ortamının yeterli miktarda nem içerdiği dolayısıyla ekstra suya ihtiyaç olmadığı şeklinde açıklanabilir.

Ultrason uygulamasının rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi prosesindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla ultrasonik prob ve ultrasonik banyo uygulaması gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda yapılan içerik analizi ile ürün içinde ki trigliserit miktarı ultrasonik banyo uygulamasında %16.60, ultrasonik prob uygulamasında ise %22.01 ve kontrol grubu üretim ile %21.40 değeri ile tespit edilmiştir. Ultrasonik banyo uygulaması en düşük trigliserit miktarı ile en etkin yöntem olarak belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada zeytin yağından mono-,digliserit eldesinde ultrason etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon ortamı çözücü olmadan, 65 °C'de, gliserol/yağ oranı 2:1 ve enzim olarak Novozym 435 şeklinde kurgulanmıştır. Çalışma sonunda ultrasonik banyo ve ultrasonik prob uygulamasında daha yüksek verimde ürün dönüşümü sağlamıştır [129]. Başka bir çalışmada soya yağından diaçilgliserol üretimi çalışılmıştır. İki farklı enzim denemesi neticesinde ultrasonik banyo uygulamasının verim üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir [208]. Çözücü ve ultrason etkinliğinin çalışıldığı başka bir çalışmada ise çözücü yokluğunda düşük frekanslı ultrason uygulamasının yağ ve gliserolün çözünürlüğüne etkisinin sınırlı olduğu, fakat çözücü ilavesi ile durumun tersine döndüğü gözlenmiştir. Ayrıca kullanılan çözücüler arasında asetonun ultrason uygulamasında en başarılı çözücü olduğu tespit edilmiştir [128]. Tez çalışmasında ise çözücü olarak asetonun seçilmesi ve ultrason uygulamasında kullanılması neticesinde yağ ve gliserol çözünürlüğünün arttığı bu sayede yüksek verimli üretim gerçekleştiği söylenebilir.

#### **4.1.2. Ultrason Uygulaması İle Elde Edilen Emülgatörlerin Kontrol Grubuyla Kıyaslanma Analizleri**

Ultrason uygulanarak elde edilen emülgatör örneği ile kontrol grubu (ultrason uygulanmadan üretilmiş) emülgatörünün kremalaşma indeksi, renk değerleri, peroksit, *p*-anisidin ve K232 ve K270 değerleri, yağ asidi kompozisyonu ve reolojik özellikleri açısından karşılaştırılmıştır.

Emülsiyon oluşturma özelliklerinin tespitinde temel analizlerden biri olarak kullanılan kremalaşma indeksi değerleri açısından kontrol grubu ve UUE örnekleri arasında herhangi bir fark tespit edilmemiştir. Fakat renk değerleri açısından  $L^*$  parametresi

UUE örneklerinde daha yüksek tespit edilmiştir.  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri incelendiğinde konsantrasyona bağlı değişim iki emülgatör içinde benzer grafik çizilmiştir ve kontrol ve UUE örnekleri arasında renk değerleri açısından da farklılıklar tespit edilmiştir. Literatürde emülgatör üretiminde ultrason uygulanması ve elde edilen emülgatör örneklerinin proses açısından kıyaslanmasına dair çalışmalar yer almamaktadır.

Ultrason uygulaması neticesinde elde edilen emülgatör örneklerinin peroksit değerlerinde kontrol grubuna kıyasla ciddi artışlar gözlenmiştir. Ultrason uygulamasının peroksit değerleri üzerinde etkisi genellikle emülsiyon oluşturma konusunda yapılan çalışmalar ile karşımıza çıkmaktadır. Çalışmalar sonucunda peroksit sayısı değerleri incelendiğinde ultrason uygulamasının emülsiyonların peroksit değerinde istatistiksel olarak önemli farklılıklar meydana getirdiğini görülmektedir. Yapılan bir çalışmada ayçiçeği yağının peroksit sayısı değerinin ultrason uygulamasından önce 5.38 meq  $O_2/kg$ ; US uygulamasından sonra ise 5.69 meq  $O_2/kg$  olduğunu ve peroksit sayısında büyük bir değişikliğin olmadığı tespit edilmiştir [209]. Paradiso et al. [210] yaptıkları çalışmada ultrason uygulamasının emülsiyonun yağ fazının peroksit sayısı değerinde istatistiksel açıdan önemli bir değişime neden olduğunu, Chemat et al. [211] çalışmasında ise ultrasonun yemeklik yağlarda oksidatif bozulmaya neden olduğunu rapor etmişlerdir.

*p*-anisidin değeri ikincil oksidasyon ürünlerinin göstergesidir. Kedibalığı yağında yapılan bir çalışmada 25, 70 ve 100 °C’lerde değişen ağartma sıcaklıklarında yağda meydana gelen *p*-anisidin değişimi gözlenmiştir. 25 °C’de 0.17 olan *p*-anisidin değeri 100 °C’de 0.70 değerine ulaşmıştır [212]. Tez çalışması kapsamında yapılan analizler sonucunda kontrol grubunda 1.72 olan *p*-anisidin değeri, UUE örneğinde 7.45 olarak tespit edilmiştir. Yağ örneklerinde iyi kalite göstergesi *p*-anisidin değeri için 2’nin altında olması şeklinde yorumlanmaktadır [213]. Ultrason uygulaması ile mono-,digliserit üretiminde *p*-anisidin değerinde ve dolayısıyla oksidasyon ürünlerinde artış gözlenmiştir.

Biricil ve ikincil oksidasyon gelişimin göstergesi K232 ve K270 değerleri için yapılan bir çalışmada soğuk pres kenevir, keten ve kanola tohum yağlarının K232 değerleri sırasıyla 1.53, 2.08 ve 2.21 şeklinde ve K270 değerleri bütün örnekler için 0.02 olarak tespit edilmiştir [213]. Tez çalışması kapsamında ise K232 ve K270 değerleri ultrason uygulanmış örnekte kontrol grubundan fazla oranlarda belirlenmiştir. Bu durum mono-

,diğiliserit üretiminde ultrason uygulamasının üründe oksidasyonu artırdığı şeklinde yorumlanmaktadır.

Tez çalışmasında yağ asidi kompozisyonu incelemesinde UUE örneği ve kontrol grubunda tespit edilen yağ asitleri aynı bulunmuştur ve yağ asitlerinin oranları arasında istatistiksel açıdan farklılık tespit edilmemiştir. Ultrason uygulaması emülgatör örneğinde yağ asidi kompozisyonu açısından değişime neden olmamaktadır. Yapılan bir çalışmada piezoelektrik güç çevirici ile yüksek frekanslı ultrason ve ayçiçeği yağı kullanarak oluşturulan emülsiyonların yağ asidi kompozisyonunda herhangi bir değişimin görülmediğini tespit edilmiştir [214]. Başka bir çalışmada ise ayçiçek yağı kullanılarak yapılan uygulamada yağ asidi kompozisyonu tayininde linoleik asit miktarının ultrason uygulaması ile azaldığı bildirilmiştir [209]. Literatürde ultrason uygulaması sonucu yapılan analizlerde karşılaşılan farklı sonuçların frekans ve süre gibi ultrason uygulama proseslerindeki farklılıktan kaynaklanabileceği düşünülmektedir [215].

Emülgatör örnekleri reolojik davranışları açısından incelediğinde yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri her iki emülgatör içinde Herschel-Bulkley modeline uygun bulunmuştur ve artan kesme hızına karşı görünür viskozite değerleri azalmıştır. Görünür viskozite ve kıvam katsayısı değerleri incelendiğinde emülsiyon içinde her iki emülgatör konsantrasyonu artışı ile  $K$  ve  $n_{50}$  değerlerinde artış saptanmıştır. Örnekler arasında ise kontrol emülgatöründe UUE emülgatörüne göre daha yüksek kıvam katsayısı ve görünür viskozite değerleri tespit edilmiştir. Ultrason uygulaması ile yatışkın hal reolojik değerlerinde başta viskozite olmak üzere azalma olduğu belirlenmiştir. Dinamik titreşimli reolojik özelliklerin belirlendiği çalışmada kontrol grubu emülgatörü ile UUE emülgatöründen üç farklı konsantrasyonda emülsiyonlar hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Her iki emülgatör türü için de hazırlanan emülsiyonlarda viskoz modülün elastik modülden daha yüksek tespit edilmiştir ve bu sebeple emülsiyonlar viskoz olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca emülsiyon içinde emülgatör konsantrasyonunun artışı her iki örnek içinde elastik ( $G'$ ) ve viskoz ( $G''$ ) modül değerlerinde artışa neden olmaktadır. Mono ve diğiliserit üretiminde ultrason uygulaması ile elde edilen emülgatör örneklerinin reolojik açıdan kontrol grubuyla arasında dinamik özellikler açısından her iki örnekte viskoz yapı oluşturduğu için fark bulunamazken, yatışkın hal reolojik özelliklerde ciddi farklılıklara sebep olmuştur.

### 4.1.3. Elde Edilen Emülgatörlerin Saflaştırılması ve Analizlerin Yapılması

Üretim optimizasyonu sonrasında elde edilen tri, di ve monogliserit karışımlarından istenilen konsantrasyonlarda emülgatörler elde etmek için preparatif cam kolon saflaştırması yapılmıştır. Bu amaçla cam kolon silika jel ve kloroformla dolgu malzemesi hazırlanmış kolona dolurma işlemi yapılmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan kloroform-metanol karışımları ile uygun formlarda emülgatör örnekleri hazırlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında ticari olarak satışa sunulan üç farklı mono-,digliserit örneği temin edilmiş ve HPLC’de bileşen analizi yapılmıştır. Piyasadan toplanan bu üç emülgatörden sadece bir tanesinin saf monogliserit olduğu diğer ikisinin trigliserit, digliserit ve monogliserit karışımları olduğu tespit edilmiştir.

Saflaştırma sonrası E100, E50-50 ve E50-40-10 emülgatörleri sırasıyla sahip oldukları monogliserit, digliserit ve trigliserit yüzde oranları ile kodlanmışlardır. Örneklerin emülsiyon yapıdaki özelliklerinin belirlenmesi için kremalaşma indeksi tayini ve hidrofilik-lipofilik denge analizleri yapılmıştır. Ayrıca yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri belirlenmiştir. E100, E50-50 ve E50-40-10 emülgatörlerinde kremalaşma indeksi değerleri kıyaslandığında en stabil örnek E50-40-10 örneği olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde zeytin yağından emülgatör üretiminin yapıldığı çalışmada emülgatörler 7 farklı oranda mono, di ve trigliserit karışımı şeklinde hazırlanmıştır. Emülsiyon stabilitesi testleri sonucunda en düşük emülsiyon stabilitesinin E98 koduyla adlandırılan %98 oranında monogliserit içeren örnekte olduğu belirlenmiştir [216]. Tez kapsamında yapılan çalışma neticesinde de saf monogliserit içeren örneğin emülsiyon içinde stabilitesinin düşük olduğu belirlenmiştir. Reolojik analizler neticesinde 3 örneğinde artan kesme hızına karşı görünür viskozite değerlerinde azalma olduğu ve Herschel Bulkley reolojik modeline uygun oldukları saptanmıştır. Fakat görünür viskozite ve kıvam katsayısı değerleri incelendiğinde örnekler arasındaki farkın çok önemli derecede olduğu görülmektedir. Görünür viskozite değerleri sırasıyla E50-40-10, E50-50 ve E100 örnekleri için 78.67, 47.14 ve 5.62 mPa.s olarak belirlenmiştir. Farklı kombinasyonlarda hazırlanan emülgatörlerin görünür viskozite değerleri kremalaşma indeksi değerleri ile aynı doğrultuda saptanmıştır.

HLD değeri emülgatörün hidrofilik ya da lipofilik eğilim göstermesini ifade eden sayısal bir çizelge olarak tanımlanır. Çizelge sıfır ile yirmi arasında derecelenmiş ve yorumlanmıştır. 20 ye doğru yaklaştıkça hidrofilik özellik artar. Emülgatörün HLD

değeri arttıkça (>8) su içinde çözülme ve dolayısıyla Y/S emülsiyonu oluşturma özelliği artarken, düşük HLD değerlerinde ( $\leq 6$ ) S/Y emülsiyonları oluşturma durumu gözlenir [18]. Rendering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör örneklerinin farklı oranlarda hazırlanan çeşitlerinin HLD analizleri sabunlaşma sayısı ve asit sayısı değerleri belirlenerek hesaplanmıştır. Emülgatörlerin HLD değerleri 13 ve 14 olarak belirlenmiştir. Bu durumda emülgatör örnekleri Y/S emülsiyonu oluşturacağı ve suda dağıldıklarında yarı saydam-berrak çözeltiler oluşturacağı tespit edilmiştir.

#### **4.1.4. Emülgatörlerin Mikroenkapsülasyonu ve Analizlerinin Değerlendirilmesi**

Tez çalışmasında bu aşamaya kadar yapılan üretimler ve analizler sonucunda mikroenkapsülasyon uygulaması için seçilen emülgatör karışımı E50-40-10 emülgatördür. Bu aşamadan sonra yağsız süt tozu ve peynir altı suyu proteini (%35) kaplama maddesi olarak seçilmiştir. Kaplama oranları için kuru madde miktarı %10 ve %20, emülgatör/kaplama maddesi oranı ise 1:2 ve 1:3 olarak belirlenmiştir. Bu şekilde emülsiyonlar hazırlanarak püskürtmeli kurutucudan toz formda kaplanmış emülgatörler elde edilmiştir.

Peynir altı suyu proteininin kaplama maddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada protein içeriği yüksek olması nedeniyle PSP'nin etkin koruma sağladığını tespit etmişlerdir [217]. Başka bir çalışmada süt yağının kaplanmasında peynir altı suyu proteini kullanılmıştır ve enkapsülasyon verimi %90 olarak saptanmıştır [218]. Bir diğer çalışmada ise portakal yağının mikroenkapsülasyonunda kaplama materyali olarak tercih edilen peynir altı suyu proteinlerinin oksidasyona karşı çok iyi bir koruyucu oluşturduğu tespit edilmiştir [219].

Süt tozunun kaplama maddesi olarak kullanıldığı çalışmada ise palm olein yağı ve %10 palm stearin içeren palm olein yağının süt tozu ve maltodekstrin ile mikroenkapsülasyonu çalışılmıştır. Çalışma sonunda süt tozu kaplama ile mikroenkapsülasyon etkinliğinin artmasının yanında peroksit değerlerinde azalma gözlenmiştir [153]. Süt orjinli kaplama maddelerinin balık yağı mikroenkapsülasyonunda üstün yönleri başka bir çalışmada tespit edilmiştir [161].

Rendering tesisi artık yağının süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile mikroenkapsülasyonu sonrasında elde edilen ST %10 1:2, ST %10 1:3, ST %20 1:2, ST %20 1:3, PSP %10 1:2, PSP %10 1:3, PSP %20 1:2 ve PSP %20 1:3 olmak üzere sekiz

adet emülgatör örneğinin yüzey lipit ve toplam lipit analizleri yapılmış ve sorasında mikroenkapsülasyon etkinliği hesaplanmıştır. Mikroenkapsülasyon etkinliği ST örnekleri için %49.78 ile %84.96, PSP örnekleri için ise %47.18 ve %75.34 değerleri aralığında belirlenmiştir. Mikroenkapsülasyon etkinliğinin literatürde bulunan çalışmalara [220] göre düşük olmasının nedeni toplam lipit miktarının ürüne katılan lipit miktarı üzerinden değil, kurutma sırasında kayıp olacağının düşünülmesi nedeniyle lipit analizi yapılarak hesaplanmasından kaynaklanmaktadır. Peyir altı suyu proteini ve maltodekstrin ile yapılan başka bir çalışmada toz ürünlerin mikroenkapsülasyon etkinliği değerlerinin %60.59 ile %92.30 arasında bulunmuştur [186].

Mikroenkapsülasyon verimi kapsül uygulamalarında önemli bir değerlendirme kriteridir. Emülgatör karışımı için seçilen kaplama maddeleri ile yapılan hesaplamalar sonucunda ST kaplamalı ürünler için mikroenkapsülasyon verimi %39.6 ile %53.1, PSP kaplamalı emülgatörler için %50.3 ile %68.4 aralığında bulunmuştur. PSP kaplaması daha verimli ürünler elde edilmesini sağlamaktadır. Bu durum PSP'nin ST'ye göre daha ağır ve akışkan olması ve dolayısıyla püskürtmeli kurutucudan vakumla kolay çekilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada keten tohumu yağı mikroenkapsülasyonu araştırılmıştır ve kaplama verimleri %35.46 ile %52.60 aralığında tespit edilmiştir [221]. Süt tozunun kaplama maddesi olarak kullanıldığı başka bir çalışmada ise palm yağı mikroenkapsülasyon uygulaması yapılmıştır. Süt tozu ile kaplanan yağ örneklerinin mikroenkapsülasyon verimi %15.75 ile %31.78 aralığında saptanmıştır [153]. Tez kapsamında elde edilen emülgatör örneklerinin literatürde yağ kaplaması üzerine yapılan çalışmalardan çok daha yüksek oranlarda mikroenkapsülasyon verimi değerlerine sahip olduğu bulunmuştur.

Emülgatör örneklerinin emülsiyon ortamda renk değerlerinin belirlenmesi için %1 oranında emülgatör içeren ayçiçeği yağı-su (%50-%50) emülsiyonları hazırlanmış ve renk değerleri belirlenmiştir.  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri PSP ve ST kaplama örneklerine göre değişmezken  $L^*$  değerleri PSP ile kaplı ürünlerde ST emülgatörlerine göre daha yüksek tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen emülgatörler ile üretilen emülsiyonların pH değerleri ise 6.78 ile 7.10 değerleri arasında tespit edilmiştir. Toz formdaki emülgatörlerin su aktivitesi tayini değerleri 0.163-0.203 aralığında belirlenmiştir. Yapılan benzer bir çalışmada mikroenkapsülasyon yöntemi ile püskürtmeli kurutucuyla elde edilen örneklerin su aktivitesi değerleri 0.241 ile 0.272 şeklinde analiz edilmiştir

[221]. Süt tozu kaplaması ile elde edilen palm yağı tozlarının su aktivitesi ise 0.12 ile 0.17 aralığında belirlenmiştir [153].

Süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanan emülgatör örneklerinin yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk ve carr indeksi analizleri yapılarak ürünlerin karakterizasyonunun belirlenmesi ve depolama süresinde meydana gelebilecek durumların öngörülmesi istenmiştir. Yığın yoğunluk değerleri PSP ile kaplanmış örneklerde daha fazla tespit edilmiştir. Carr indeksi sonuçları ise ST kaplamalı ürünlerde daha yüksek değerlerde saptanmıştır. Yapılan bir çalışmada peynir altı suyu tozu izolatu ve maltodekstrin karışımlarıyla hazırlanan toz ürünlerin yığın yoğunluk değerleri 0.25 ile 0.28 (g/cm<sup>3</sup>) aralığında tespit edilmiştir [160]. Domain ve Wasak [222] yapmış oldukları çalışmada toz ürünlerin yığın yoğunluk değerlerinin 0.430 ile 0.489 (g/cm<sup>3</sup>), sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin 0.695 ile 0.765 (g/cm<sup>3</sup>) arasında olduğunu belirlenmişlerdir. Balık yağının toz forma dönüştürüldüğü başka bir çalışmada ise yığın yoğunluk değerlerinin 0.235 ile 0.259 (g/cm<sup>3</sup>) aralığında tespit edilmiştir [223]. Püskürtmeli kurutucu kullanılan başka bir çalışmada ise toz ürünün yığın yoğunluğu 0.33 (g/cm<sup>3</sup>), sıkıştırılmış yoğunluğu 0.59 (g/cm<sup>3</sup>), carr indeksi 0.44 olarak hesaplanmıştır [188].

Emülsiyonların dayanımlarının değerlendirilmesinde kullanılan diğer bir parametre de kremalaşma indeksi ve emülsiyonların koalesansa olan duyarlılığıdır. Genel olarak koalesans yağ ayırımını teşvik ederek y/s emülsiyonlarının raf ömrünü azaltıcı etki yapar. Kremalaşma indeksi de yağ damlacıklarının yerçekimi, kolloidal ve mekanik güçler dolayısıyla damlacık membranında kopmalar meydana gelmesine ve bu nedenden dolayı da koalesansa olan duyarlılığın bir göstergesi olarak ifade edilir [224]. Tez çalışmasında farklı kaplama maddeleri ve kaplama oranları ile elde edilen emülgatörlerden ST kaplamalı grupta zamanla faz ayrımları çok fazla gerçekleşmemiş ve daha stabil yapılar gözlenmiştir. Özellikle kuru madde oranı %20 olan kaplamalar daha stabil yapı gösterirken %10 olan örneklerde ortalama %3 değerinde kremalaşma indeksi artışı gözlenmiştir. PSP kaplamalı örneklerde zamana karşı gösterdikleri faz ayırımında benzer davranışlar sergilemişlerdir. Kremalaşma indeksi değerleri %30-36 aralığında belirlenmiş ve zamanla değişim %2-4 oranında gerçekleşmiştir. Fakat PSP kaplı ürünlerin 1.günden itibaren kremalaşma indeksi değerleri ST örneklerine göre daha yüksek hesaplanmıştır.

Reddy and Fogler'a [225] göre emülsiyonun türbiditesi, emülsiyon yapıyı oluşturan partiküllerin konsantrasyonu ve büyüklüklerinin bir göstergesidir ve bu nedenle emülsiyon stabilitesi türbiditede zamanla meydana gelen değişimle belirlenebilir. Yapılan bu tez çalışması kapsamında hazırlanan emülsiyonların aktivite ve stabilite değerlerinin belirlenmesinde Pearce and Kinsella' nın [224] emülsiyonların türbiditesindeki değişimi esas alarak gerçekleştirdiği metot kullanılmıştır. Bir birim proteinin stabilize ettiği yüzey alanı emülsiyon aktivitesi indeksi değeri hesaplamasında kullanılır. EAI, proteinlerin yağların ara-yüzeyi ve su fazını absorbe etme yeteneğini ifade eder. Tez çalışmasında mikroenkapsülasyon yöntemi ile elde edilen emülgatör örneklerinin EAI değerleri incelendiğinde PSP kaplı örneklerde bu değerlerin zaman artışı ile azaldığı, ST örneklerinde ise artış gösterdiği belirlenmiştir. ST örnekleri için en düşük ve en yüksek EAI değerleri sırasıyla 2.41 m<sup>2</sup>/g ve 7.96 m<sup>2</sup>/g olarak saptanırken aynı değerler PSP örneklerinde sırasıyla 4.39 m<sup>2</sup>/g ve 11.87 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada ticari peynir altı suyu proteinin kullandığı emülsiyonlarda EAI değeri 230 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir [226]. Başka bir çalışmada ise %3 oranında protein içeren ve yüksek hızlı homojenizasyon tekniği ile üretilen emülsiyonlarda EAI sonucu 22 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir [189]. Emülsiyon yapılarında EAI değeri için gözlenen bu kararsızlığın yağ-su arayüzeyinde yeteri kadar emülgatör bulunmaması ve bu sebeple adsorban katmanında azalma olması nedeniyle gerçekleştiği savunulmaktadır [227].

Emülsiyon stabilite indeksi (ESI) değeri emülsiyon yapılarında yapı dayanımının başka bir göstergesidir [227]. Çalışma kapsamında PS ve ST kaplı emülgatörlerin ESI değerleri belirlenmiştir. Hesaplamalar sonunda PSP örneklerinin tamamının ST örneklerinden çok yüksek oranlarda ESI değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. PSP %20, 1:3 örneği 37.77 s değeri ile en yüksek ESI sonucuna sahip olmuştur. ST kaplı ürünler içerisinde en yüksek ESI değeri 14.31 s olarak belirlenmiştir. Bu durum PSP kaplama maddesinin ortalama %35 oranında protein içermesi nedeniyle yağsız süt tozuna göre daha dayanıklı emülsiyonlar oluşturması şeklinde açıklanabilir.

Zeta potansiyeli emülsiyon stabilite değerlendirmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Zeta potansiyeli hakkında yapılan bir çalışmada  $\omega$ -3 yağ asitlerinin y/s emülsiyonlarındaki etkisi araştırılmış zeta potansiyeli değerinin - 54 ve - 35 mV olarak belirlenmiştir [228]. Başka bir çalışmada ise % 10 oranında orta zincir

uzunluklu trigliserid ve farklı emülgatörler kullanılmıştır elde edilen emülsiyonların zeta potansiyeli değerleri -53.4 ile -9.7 mV arasında değiştiği tespit edilmiştir [229]. Tez çalışması kapsamında mikroenkapsülasyon uygulaması ile elde edilen sekiz adet toz örnek ve E50-40-10 şeklinde isimlendirilen emülgatör karışımının zeta potansiyel değerleri -59.4 ile -42.8 mV aralığında belirlenmiştir. Genel olarak zeta potansiyeli değeri için kaplama maddesi ve oranı değişimine yönelik bir bağlantı kurulamamıştır. Fakat ESI sonuçları ile zeta potansiyeli değerleri paralellik göstermektedir. Yüksek zeta potansiyeline sahip örneklerin ESI değerleride yüksek bulunmuştur.

Damlacık boyutu analizi incelendiğinde elde edilen emülgatör örneklerinin damlacık boyutları 370.1887 nm ile 2482.52 nm aralığında tespit edilmiştir. En yüksek damlacık boyutu ST kaplamalı emülgatörlerde ST %10, 1:3 örneğinde, PSP kaplamalı örneklerde ise PSP %10,1:3 örneğinde belirlenmiştir. MDG örneğinde ise damlacık boyutu 576.37 nm olarak saptanmıştır. Yapılan bir çalışmada farklı emülgatörlerin kullanıldığı yağ/su emülsiyonlarının ortalama damlacık boyutunun 137.9-188.8 nm arasında belirlenmiştir [229]. Başka bir çalışmada ise portakal içeceği emülsiyonları hazırlanmış ve damlacık boyutu analizleri yapılmıştır ve sonuçlar 880-1530 nm aralığında belirlenmiştir [230]. Emülsiyonların damlacık boyutu küçüldükçe ESI değerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Mikroenkapsülasyon işlemi sonrasında elde edilen toz ürünlerin görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile alınmıştır. Süt tozu ile mikroenkapsülasyon uygulamasında kuru madde miktarındaki artış ürün morfolojisinde daha düzgün sonuçlar elde edilmiştir. ST kaplamalı ürünler PSP kaplamalı ürünlere göre daha düzgün yapıda ürünler elde edilmiştir. Yapılan bir çalışmada peynir altı suyu tozu ile elde edilen toz ürünlerin partikül yapıları düzenli tespit edilmiştir [160]. Partikül yapıları incelendiğinde kapsül uygulamasında yüzeyde bulunan yağ miktarının topaklanma ile ilgili olduğu ve ürün morfolojisini etkilediği ifade edilmektedir [165]. Başka bir çalışmada ise balık yağı süt tozu ile kaplanmıştır ve ürün morfolojisinde pürüzsüz bir yapı tespit edilmiştir [231]. Maciel et al. [232] yaptıkları çalışmada *Lactobacillus acidophilus La-5*'ı tatlı peynir altı suyu tozu ve süt tozu ile püskürtmeli kurutma tekniğiyle kaplayarak son ürün özelliklerini araştırmışlardır. Kaplanmış ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde görüntülerin tez çalışması kapsamında elde edilen kapsül ürünlerle benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Mikroenkapsülasyon uygulaması ile birlikte elde edilen emülgatör örneklerinin emülsiyonların mikro-yapılarında meydana gelen değişimin incelenmesi amacıyla örneklerin Nile Blue A boyası (floresan boyası) altında floresan mikroskop ile görüntüleri elde edilmiştir. ST mikroenkapsülasyon uygulaması ile toz forma dönüştürülmüş emülgatörlerin homojen büyük halkalar halinde dağılımı gerçekleşmiş emülsiyon formları görülmektedir. PSP ile elde edilmiş toz formlar ise daha küçük ve kümelenmiş yapıda emülsiyonlar oluşturmuştur.

Mikroenkapsülasyon yöntemi ile toz formda elde edilen emülgatör örneklerinin peroksit, *p*-anisidin ve K232-K270 değerleri püskürtmeli kurutma yöntemi ve kaplama maddesi değişiminden etkilenip etkilenmeme durumunun belirlenmesi için analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda ST ve PSP kaplama maddesi değişiminin oksidasyon ürünleri üzerinde bir değişime neden olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca püskürtmeli kurutma yönteminde yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması da peroksit, *p*-anisidin ve K232-K270 değerlerinde önemli bir artışa neden olmamıştır. Bu durum emülsiyon halinde hazırlanarak püskürtmeli kurutucuya beslenen emülgatörlerin direk sıcaklıkla temas halinde olmaması ve oksidasyon artışının gözlenmemesi şeklinde yorumlanabilir. Yapılan bir çalışmada palm yağı süt tozu ve maltodekstrin ile püskürtmeli kurutucuda kaplanmıştır. Peroksit değerlerinin incelenmesi sonucunda yağsız süt tozu ve maltodekstrin kullanılan örnekler incelendiğinde yağsız süt tozu ile kaplanan örneklerin peroksit değerleri daha düşük belirlenirken, karbonhidrat kaynaklı maltodekstrinin peroksit değeri daha yüksek tespit edilmiştir [153].

Toz formda elde edilen emülgatör örneklerinin yağ asidi kompozisyonu kaplama maddesi değişimi ve uygulanan kurutma şartları ile değişim gösterip göstermediğinin belirlenmesi için analiz edilmiştir. Kaplama maddesi değişimi bu analizlerde farklılık oluşturmamıştır.

Farklı kaplama maddeleri ile enkapsüle edilen toz ürünlerin toz akış özelliklerinin kaplama maddesi değişiminden etkilenme durumu incelenmiştir. Ayrıca piyasadan ticari olarak satışa sunulan emülgatör örneğinde PMDG koduyla toz akış özellikleri belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında kohezyon indeksi değeri ST kaplı üründe 13.73, PSP kaplı üründe 10.59 ve PMDG örneğinde 26.56 olarak hesaplanmıştır. Akış stabilitesi indeksi değerleri ise ST, PSP ve PMDG ürünlerinde sırasıyla 0.96, 1.18 ve 0.94 olarak belirlenmiştir. Kekleşme kuvveti değerleri ise ST kaplamalı ürünlere

11315.446 g.mm, PSP kaplamalı ürünlerde 2342.496 g.mm ve PMDG ürününde 44347.532 g.mm olarak tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada peynir altı suyu proteini ile farklı toz içecekler hazırlanmıştır toz akış analizi sonucunda kohezyon indeksi değerlerinin 15.087- 29.164 arasında, akış stabilitesi değerlerinin 0.96-1.12 arasında belirlenmiştir [233].

Toz kaplı emülgatör örneklerinin reolojik özellikleri 3 farklı sıcaklık (5, 25 ve 45 °C) değerinde yatışkın hal (steady state) ve dinamik reolojik özellikleri incelenmiştir. Bu analizler için %1 emülgatör içeren ayçiçeği yağı-su emülsiyonları hazırlanmıştır. ST ve PSP kaplamalı emülgatör örnekleri yatışkın hal reolojik değerlerinin incelenmesinin ardından örneklerin Herschel Bulkley akış modeline uygun olduğu bulunmuştur. Sıcaklığın artışı ile görünür viskozite değerlerinde azalma belirlenmiştir. Bütün örneklerin değişen sıcaklıklarda kesme hızında meydana gelen artışla görünür viskozite değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Dinamik reolojik veriler incelendiğinde emülgatör örneklerinin tamamında viskoz modül ( $G''$ ) elastik modülden ( $G'$ ) fazla olarak belirlenmiştir. ST ve PSP kaplamalı ürünler %1 oranda katılarak hazırlanan emülsiyon örnekleri viskoz yapıda tespit edilmiştir.

Emülgatör örneklerinin arayüzey özellikleri yatışkın hal (steady state) ve dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) arayüzey özelliklerinin belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Dinamik titreşimli kayma (dynamic shear) arayüzey reolojisi analizleri zaman süpürme (time sweep), frekans süpürme (frequency sweep) ve basınç süpürme (strain sweep) testleri şeklinde yapılmıştır. Yatışkın hal ara yüzey reolojik özellikler ilk 1500 saniye aralığında salınım gösteren sonrasında sabit değerlerde artış gösteren arayüzey viskozite sonuçları elde edilmiştir. Zaman süpürme (time sweep) arayüzey reolojik özellikler incelendiğinde  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerleri yakın sonuçlarda tespit edilmiştir. Frekans süpürme (frequency sweep) arayüzey reolojik özellikleri incelendiğinde değişen frekans değerlerine karşı  $G'_i$  ve  $G''_i$  sonuçlarıyla çizilen grafiklerde bütün örneklerin frekans değişimi neticesinde yakın  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerlerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Örneklerin basınç süpürme (strain sweep) arayüzey reolojik özellikleri incelendiğinde ST ve PSP örneklerinde benzer sonuçlar belirlenmiştir fakat MDG örneğinde basınç süpürme testinde  $G''_i$  azalan bir eğim göstermiştir. PMDG örneği ise kaplanmış emülgatör örneklerine benzer  $G'_i$  ve  $G''_i$  değerlere sahip bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada soya proteini ve hidrolizatları

arayüzey özellikleri belirlenmiştir. Reolojik veriler incelendiğinde proteinlerin arayüzey viskoelastisitesi ve adsorpsiyon miktarının emülsiyon kararlılığı üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu tespit edilmiştir [234]. Yapılan çalışmalarda arayüzey reolojik özellikleri arayüzey oluşmasını sağlayan birbiri içinde karışmayan sıvılara ve ortama ilave edilen emülgatör formundaki maddenin özelliklerine (protein içeriği vb.) bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir [234–236].

#### 4.1.5. Model Ürün Analizleri

Rendering tesisi artık yağından elde edilen emülgatör karışımı emülgatörün (MDG) ve mikroenkapsülasyon uygulaması ile süt tozu ve peynir altı suyu proteini kaplanması şekline elde edilen toz emülgatörlerin model ürün olarak seçilen bitkisel yağlı sütlü buz örneğinde uygulaması çalışılmıştır. Bitkisel yağlı sütlü buz analizleri, bitkisel yağlı sütlü buz miksi ve bitkisel yağlı sütlü buz dondurmasında yapılan analizler diye iki başlıkta gerçekleştirilmiştir.

Miks analizlerinden ilki yatışkın hal (steady state) ve dinamik reolojik özelliklerdir. Toz formunda elde edilen sekiz emülgatör, MDG ve PMDG örnekleri ile bitkisel yağlı sütlü buz miksleri hazırlanmıştır. Bütün bitkisel yağlı sütlü buz miksleri Herschel Bulkley modeline uygun tespit edilmiştir. En yüksek görünür viskozite değeri 106.70 mPa.s ile MDG örneğinde tespit edilmiştir. En düşük değer ise 31.82 mPa.s değeri ile ST%10, 1:2 örneğinde belirlenmiştir. Kesme hızındaki artış ile görünür viskozite değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Benzer şekilde farklı sebze suları ile hazırlanan dondurma mikslерinde kesme hızı artışı ile görünür viskozite değerlerinde düşme tespit edilmiştir [17]. Dondurma benzeri ürünlerde viskozitenin hacim artışı ve hava tutma özellikleri için temel gösterge olduğu bilinmektedir [197]. Dondurma üretiminde proteaz ve peptonun emülgatör olarak kullanımının son ürün üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada emülgatörler için kontrol grubu olarak ticari mono-,digliserit kullanılmıştır. Sıcaklık değişiminin dondurma miks reolojisinde oluşturduğu etkiler incelendiğinde sıcaklık artışı ile mono-,digliserit emülgatörü ile üretilen dondurmanın K değerinde azalma olduğu (110-90 mPas), akış davranış indeksi (n) değerinin ise 0.91-0.92 aralığında olduğu tespit edilmiştir [237]. Karasu [238] bazı yağ çeşitleri ve farklı gam maddeleri ile bitkisel yağlı sütlü buz miksleri hazırlamıştır. Hazırlanan örnek mikslерinin 20 °C'deki kıvam katsayısı ve akış davranış indeksi değerleri, sırasıyla, 0.3019-1.710, 0.2609-0.7174 arasında değişiklik gösterdiğini bildirmiştir. Örneklere ait

görünür viskozite değerlerinin artan kesme hızı ile birlikte düştüğü vurgulanmıştır. Dondurma miksinin viskozitesi, mikse ilave edilen yağ, stabilizatör ve diğer katkı maddelerinin bileşimi ve kalitesi ilave olarak toplam kurumadde miktarı tarafından etkilenmektedir [239].

Farklı emülgatörlerin ilavesiyle elde edilmiş bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinde  $G''$  değerinin  $G'$ 'den yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Bu durumda bitkisel yağlı sütlü buz miksleri sıvı özellik sergilemekte viskoz grupta yer almaktadır. Enkapsülasyon işleminde kuru madde miktarındaki artış  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde artışa neden olmaktadır. Pirinç sütü ile düşük kalorili dondurma üretiminin yapıldığı çalışmada sade dondurmanın  $G''$  değerinin tüm sıcaklık değerlerinden  $G'$  değerinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir ve sade dondurma miksinin akıcı bir davranışta olduğu belirlenmiştir [240].

Bitkisel yağlı sütlü buz mikslерinin renk değerlerinde yapılan incelemeler neticesinde  $a^*$  değerleri 6.25 ile 6.99 arasında belirlenmiştir.  $b^*$  değerleri 22.75 ile 27.88 aralığında tespit edilmiştir. Beyaz-siyah skalasını gösteren  $L^*$  değeri en yüksek 16.97 değeri ile PSP %20, 1:2 örneğinde, en düşük  $L^*$  değeri ise 13.69 ile MDG örneğinde tespit edilmiştir. pH değerleri ise 6.67-6.78 değerleri arasında saptanmıştır. Karasu [238] farklı stabilizatör ve yağ örnekleri deneyerek ürettiği bitkisel yağlı sütlü buzların renk değerlerini incelemiştir. Bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin  $L^*$  değerleri 56.54-63.38 aralığında,  $a^*$  değerleri -5.10 ile -3.51 aralığında ve  $b^*$  değerleri ise -2.76 ile 0.63 aralığında belirlenmiştir. Renk analiz sonuçlarıdaki farklılığın bitkisel yağlı sütlü buz üretiminde kullanılan hammaddelerin (özellikle yağ ve emülgatör) değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Dondurma benzeri ürünlerde yapıdaki hava kalite ve verim için çok önemlidir. Dondurmaya emülgatör olarak mono-,digliserit ilavesi yağ globüllerinin stabilizasyonunu sağlamakta ve bu sayede yapı içindeki havanın artışı ve tutunması sağlanmaktadır [241, 242]. Tez çalışması kapsamında üretilen emülgatörler ile hazırlanan bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin hacim artışı değerleri %24.2 ile %36.8 aralığında tespit edilmiştir. Innocente et al. [237] çalışmasında kontrol grubu olarak ürettiği ticari mono-,digliserit kullanarak hazırladığı dondurma örneğinin hacim artış oranını %32.8 olarak belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında üretilen bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinin hacim artış oranları literatür çalışmaları ile benzerlik göstermiştir.

Erime oranı dondurma ve dondurma benzeri ürünlerde kritik performans parametresi olarak değerlendirilmektedir. Bu durum duyuusal değerlendirmelerde erime oranının etkisinden kaynaklanmaktadır [243]. Erime oranı yapıda kümeleşme olması ve yağın stabilizasyonunun bozulmasından etkilenmekte ve bu özelliklere göre değişim göstermektedir [244]. Tez çalışmasında bitkisel yağlı sütlü buz örneklerinde ilk 30dk'da en yüksek erime oranı ST %20, 1:2 örneğinde 15.77 g değeri ile tespit edilmiştir. Yine aynı süre için en düşük erime oranı %5.38 g ile PSP %10, 1:2 örneğinde belirlenmiştir. 45. dk'da yine aynı örnekler ile en yüksek erime oranı 34.65 g, en az erime oranı ise 16.29 g şeklinde saptanmıştır. PSP %10, 1:2 örneği 60.dk ve 75.dk larda sırasıyla 34.2 g ve 51.91 g eriyen bitkisel yağlı sütlü buz miktarı ile erime oranı en düşük örnek olarak bulunmuştur. 45.dk ya kadar erime oranı en yüksek örnek ST %20, 1:2 örneği iken 60.dk ve 70.dk'da MDG örneği ile yapılan bitkisel yağlı sütlü buz erime oranı en yüksek olan ürün olarak saptanmıştır.

Emülgatör örneklerinin ilave edildiği bitkisel yağlı sütlü buz tat ve koku, renk ve görünüş, yapı ve kıvam ve genel beğeni başlıkları ile duyuusal analizler gerçekleştirilerek emülgatör kaynaklı farklılık olup olmadığı tespit edilmiştir. Bu aşamada kriterler arasından en uygun ürünün seçilmesi için Çok Kriterli Karar Verme Yöntemlerinden SAW uygulanarak en çok tercih edilen ürünler sıralanmıştır. En beğenilen ürün PMDG örneği olarak seçilmiştir. Sonrasında tercih edilme sırası PSP %10 1:2, PSP %10 1:3, ST%10 1:3, PSP %20 1:3, ST %10 1:2, ST %20 1:2, PSP %20 1:2, ST %20 1:3 ve MDG örnekleri şeklinde gerçekleşmiştir. Literatürde gıda örneklerinde çok kriterli karar verme tekniklerinin kullanıldığı çalışma sayısı çok sınırlıdır. Modelleme olarak bu tekniğin kullanımını birden fazla başlıkta yapılan duyuusal analizlerin sonuçlarının yorumlanmasında önem arz etmektedir. Bitkisel yağlı sütlü buz örneğinde farklı sebze sularının ilave edilmesinin dondurma örneklerinde oluşturduğu etkinin belirlenmesi için yapılan çalışmada duyuusal değerlendirmesi için çok kriterli karar verme tekniklerinden TOPSİS kullanılmıştır. Örnekler içerisinde en çok beğenilen kırmızı lahana ile üretilen bitkisel yağlı sütlü buz örneği olmuştur [245].

## 4.2. Öneriler

Tez çalışması kapsamında rendering tesisi artık yağından emülgatör üretimi gerçekleştirilmiştir. Yağ formunda bulunan emülgatör örneğinin stabilitesini artırmak ve kullanımını kolaylaştırmak amacıyla süt tozu ve peynir altı suyu proteini ile kaplanarak

toz formda elde edilmiştir. Çalışma boyunca üretimi gerçekleştiren tüm emülgatörler model ürünlerde denenerek ürün yapısında oluşan etkileşimler belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra;

- Rendering tesisi artık yağdan emülgatör üretimi için farklı üretim şartları denenebilir. Kombin etkiler araştırılarak optimum üretim şartları çalışılabilir.
- Emülgatör üretimi için kimyasal gliseroliz yöntemi çalışılarak iki üretim yönteminde elde edilen son ürünlerin özellikleri araştırılabilir.
- Enzimatik gliseroliz reaksiyonu için farklı enzimler çalışılarak rendering tesisi artık yağı adına üretim denemeleri yapılabilir.
- Saflaştırma aşamasında tez çalışması için üç farklı kombinasyon çalışılmıştı, çalışmanın devamında monogliserit, digliserit ve trigliserit kombinasyonları değiştirilerek yeni üretimler yapıp ürün karakterizasyonları çıkarılabilir.
- Mikroenkapsülasyon aşamasında sabit püskürtmeli kurutma şartları üzerinde çalışılmıştır. Sıcaklık, aspiratör şartları vb. değiştirilerek yeni üretimler gerçekleştirilebilir. Bu sayede emülgatör örneklerinin ürün özelliklerinde meydana gelen değişimler belirlenebilir.
- Kaplama maddesi olarak süt tozu ve peynir altı suyu tozu çalışılmıştır. Bu aşamada farklı kaplama maddeleri uygulanabilir, farklı konsantrasyonlarda karışımlar hazırlanarak optimum kaplama maddesi belirlenebilir.
- Üretilen emülgatör çeşitlerinin raf ömrü çalışmaları yapılabilir, üretim optimizasyon aşamasında yapılan analizler ile depolama süresinde meydana gelen değişimler gözlemlenebilir.
- Elde edilen emülgatör örnekleri model ürün olarak bitkisel yağlı sütlü buz örneğinde denenmiştir. Bu aşamada elde edilen emülgatörler başka model gıdalarda uygulanarak etkileri araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

1. Demirci, M., 2012. Gıda Kimyası, Kişisel Yayınlar, İstanbul, 230s.
2. Akgün, Ü., 2010. Farklı HLB değerlerinin vinil asetat-ko-butil akrilit emülsiyon polimerizasyonu üzerine etkilerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 100 s.
3. Saldamlı, İ., 2017. Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 682s.
4. Moonen, B. H. H., 2004. Mono- and diglycerides, pp. 40–58. *In: Emulsifiers in Food Technology*, (Eds. R. j. Whittehurst).
5. Naik, M. K., Naik, S. N., Mohanty, S., 2014. Enzymatic glycerolysis for conversion of sunflower oil to food based. **Catalysis Today**, **237**, 145–149.
6. Auvermann Kalbasi, A. B., Ahmed, A., 2004. Rendering. *In: Carcass Disposal: A Comprehensive Review*, National Agricultural Biosecurity Center, Kansas State University.
7. Büyükşahin, H., 1985. Hayvansal kökenli yemlerin hayvan beslemedeki yeri. **Yem Sanayi Dergisi**, **44**, 10–18.
8. Gibbs, B. F., Kermasha, S., Alli, I. C. N., 1999. Encapsulation in the food industry: a review. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, **50**, (3):213–224.
9. Güngör, Ö., 2013. Zeytinyağının Püskürtmeli Kurutma Yöntemi İle Mmikroenkapsülasyonunun D-OptimalL Dizayn İle Optimizasyonu, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 173 s.
10. Arshady, R., 1993. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation** **10**, (4):413–435.
11. Desai, K. G. H., Jin Park, H., 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, **23**, (7):1361–1394.
12. Shahidi, F., Han, X.Q., 1993. Encapsulation of food ingredients. **Critical Review in Food Science and Nutrition**, **33**, 501–547. 1993.
13. Madene, A. Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S., 2006. Flavour encapsulation and controlled release - A review. **International Journal of Food Science and**

**Technology**, **41**, (1):1–21.

14. Turasan, H., 2014. Encapsulation of Rosemary Essential Oil, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 108 s.
15. Shamaei, S., Seiedlou, S.S., Aghbashlo, M., Tsotsas, E., Kharaghani, A., 2017. Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material and drying conditions on physicochemical properties of microcapsules. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, **39**, 101–112.
16. Anonim, 2005. Türk Gıda Kodeksi Yenilebilir Buzlu Ürünler Tebliği, Tebliğ No: 2005/43.
17. Öztürk, G., 2012. Bazı Sebze Sularının Bitkisel Yağlı Sütlü Buz Üretiminde Kullanımının Reolojik, Fizikokimyasal ve Fonksiyonel Yönden İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s.
18. Çelebi, N., 2009. Emülsiyonlar, ss. 277–279. *In: Modern Farmosetik Teknolojisi, Türk Eczacılar Birliği Eczacılık Akademisi Yayını.*
19. Rhodes, C.T., 1979. Disperse systems: solubilized products, suspensions, and emulsions. pp. 329–357. *In: Modern Pharmaceutics*, (Eds. C. T. Banker, G.S., Rhodes) Marcel Dekker, Inc, New York.
20. Gönül, N., 2000. Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara, 98s.
21. Rieger, M., 1986. Emulsions, pp. 502–533. *In: The Theory and Practice of Industrial Pharmacy*, (Eds. Lachman, L., Lieberman, H., Kanig, J.L.,) Philadelphia.
22. Walstra, P., 1996. Emulsion stability. pp:1-64 *In: Encyclopedia of Emulsion Technology*, (Eds. Becher, E.) Marcel Dekker, New York.
23. McClements, D., Decker, E., 2000. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. **Journal of Food Science**, **65**, (8):1270–1282.
24. Ketenoğlu, O., 2010. Yüksek Kayma Hızında Parçalanmış Bazı Bitkisel Liflerin Emülsiyon Stabilitesine Etkisi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 64s.

25. Coupland, J. N., McClements, D. J., 1996. Lipid oxidation in food emulsions. **Trends in Food Science & Technology**, **7**, (3):83–91.
26. Robins, M. M., 2000. Lipid emulsions. **Grasas Y Aceites**, **51**, 26–34.
27. Luyten, T., Jonkman, H., Kloek, M., van Vliet, W., 1993. Creaming behaviour of dispersed particles in dilute xanthan solutions. pp 224-230. *In: Food Colloids and Polymers: Stability and Mechanical Properties*, (Eds. W. P. Dickinson, E.,) Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
28. Tayyar, M., Çıbık, T., 2011. Gıda Kimyası. Bursa: Dora Yayınları, 282 s.
29. Krog, N. J., 1990. Food Emulsifiers: Their chemical and physical properties, pp. 127–180. *In: Food Emulsions*, (Eds. S. E. Larsson, K., Friberg,) Marcel Dekker, New York.
30. Hasenhuettl, G. L., Hartel, R. W., 2008. Food Emulsifiers and Their Applications, Springer-Verlag New York, 426pp.
31. ISEO, 2006. Food Fats and Oils, s. 44, New York (Web page: <http://www.iseo.org/>) (Erişim Tarihi: Temmuz 2017).
32. Ferreira-Dias, S., Correia, A. C., Baptista, F. O., Da Fonseca, M. M. R., 2001. Contribution of response surface design to the development of glycerolysis systems catalyzed by commercial immobilized lipases. **Journal of Molecular Catalysis - B Enzymatic**, **11**, (4–6):699–711.
33. Devi, B. L. A. P., Zhang, H., Damstrup, M. L., Guo, Z., Zhang, L., Lue, B. M., Xu, X., 2008. Enzymatic synthesis of designer lipids. **Oilseeds and Fats, Corps Gras Lipides**, **15**, (3):189–195.
34. Gunstone, F. D., 1999. Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **79**, (12): 1535–1549.
35. Kris-Etherton, P. M., Harris, W. S., Appel, L. J. 2002. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. **Circulation**, **106**, (21): 2747–2757.
36. Hartvigsen, M. S., Mu, H., Høy, C. E., 2003. Influence of maternal dietary n-3 fatty acids on breast milk and liver lipids of rat dams and offspring - A preliminary study. **Nutrition Research**, **23**, (6): 747–760.

37. Chaibi, A., Ababouch, L. H., Busta, F. F., 1996. Inhibition of bacterial spores and vegetative cells by glycerides. **Journal of Food Protection**, **59**, (7): 716–722.
38. Lieberman, S., Enig, M.G., dan Preuss, H. G., 2006. A review of monolaurin and lauric acid: natural virucidal and bactericidal agents. **Journal of Food Protection**, **12**, (6):310–314.
39. Freitas, L., Paula, A. V., dos Santos, J. C., Zanin, G. M., de Castro, H. F., 2010. Enzymatic synthesis of monoglycerides by esterification reaction using *Penicillium camembertii* lipase immobilized on epoxy SiO<sub>2</sub>-PVA composite. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **65**, (1–4): 87–90.
40. Linden, G., Lorient, D., 1999. Lipid chemistry-fat substitutes. pp. 289-314. *In: New Ingredients in Food Processing*, (Eds.G., Linden, D., Lorient), Woodhead Publishing.
41. Grompone, M.A., 2012. Mono- y di-glicéridos. *In: Temas Selectos en Aceites y Grasas*, Editora Blücher, São Paulo, Brazil.
42. Xu, X., 2004. Biocatalysis for lipid modifications, pp. 239–263. *In: Nutritionally enhanced edible oil and oilseed processing*, (Eds. N. T. Dunford & H. B. Dunford) Ed. AOCS Press.
43. Bornscheuer, U. T., 1995. Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols. **Enzyme and Microbial Technology**, **17**, (7):578–586.
44. Damstrup, X., Jensen, M. L., Sparso, T., Kiil, F. V., Jensen, S. Z., Xu, A. D., 2005. Solvent optimization for efficient enzymatic monoacylglycerol production based on a glycerolysis reaction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **82**, (8):559–564.
45. Cho, K., Hong, J., Lee, K., 2010. Monoacylglycerol (MAG)-oleic acid has stronger antioxidant, anti-atherosclerotic, and protein glycation inhibitory activities than MAG-palmitic acid. **Journal of Medical Food**, **13**, (1):99–107.
46. Feltes, M. M. C., Vladimir Oliveira, J., Treichel, H., Block, J. M., de Oliveira, D., Ninow, J. L., 2010. Assessment of process parameters on the production of diglycerides rich in omega-3 fatty acids through the enzymatic glycerolysis of fish oil. **European Food Research and Technology**, **231**, (5): 701–710.

47. Lo, S.-K., Tan, C.-P., Long, K., Yussof, M. S. A., Lai, O.-M. 2008. Diacylglycerol oil—properties, processes and products: a review. **Food Bioprocess Technology**, **1**, 223–233.
48. Matsuo, N., Tokimitsu, I., 2001. Metabolic characteristics of diacylglycerol. **Inform**, **12**, 1098–1102.
49. Morita, O., Knapp, J. F., Tamaki, Y., Varsho, B. J., Stump, D. G., Nemec, M. D., 2008. Effects of dietary diacylglycerol oil on embryo/fetal development in rats. **Food and Chemical Toxicology**, **46**, (7): 2510–2516.
50. Villeneuve, P., Muderhwa, J. M., Graille, J., Haas, M. J., 2000. Customizing lipases for biocatalysis: A survey of chemical, physical and molecular biological approaches. **Journal of Molecular Catalysis - B Enzymatic**, **9**, (4–6): 113–148,.
51. Osborn, H. T., Akoh, C. C., 2002. Structured lipids – novel fats with medical , nutraceutical and food applications. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, **1**, 93–103.
52. Pawongrat, R., Xu, X., H-Kittikun, A., 2007. Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK. **Food Chemistry**, **104**, (1): 251–258.
53. Torres, Jr, C., Lin, B., Hill, C. G., 2002. Lipase-catalyzed glycerolysis of an oil rich in eicosapentaenoic acid residues. **Biotechnology Letters**, **24**, 667–673.
54. Monteiro, J. B., Nascimento, M. G., Ninow, J. L., 2003. Lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerol in a homogeneous system. **Biotechnology Letters**, **25**, (8): 641–644.
55. Barouh, N., Piombo, G., Goli, T., BarÉa, B., Pina, M., Lago, R., Villeneuve, P., 2008. Enzymatic production of conjugated linoleic acid monoacylglycerols from dehydrated isomerized castor bean oil. **Journal of Food Lipids**, **15**, (1): 13–27.
56. Yang, T., Rebsdorf, M., Engelrud, U., Xu, X., 2005. Enzymatic production of monoacylglycerols containing polyunsaturated fatty acids through an efficient glycerolysis system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **53**, (5): 1475–1481.

57. Fiametti, K. G., Rovani, S., De Oliveira, D., Corazza, M. L., Treichel, H., Vladimir Oliveira, J., 2009. Kinetics of solvent-free lipase-catalyzed production of monoacylglycerols from olive oil in aerosol-OT surfactant. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, **48**, (2): 708–712.
58. Youssef, N. H., Duncan, K. E., Nagle, D. P., Savage, K. N., Knapp, R. M., McInerney, M. J., 2004. Comparison of methods to detect biosurfactant production by diverse microorganisms. **Journal of Microbiological Methods**, **56**, (3): 39–347.
59. Khopade, A., Ren, B., Liu, X. Y., Mahadik, K., Zhang, L., Kokare, C., 2012. Production and characterization of biosurfactant from marine *Streptomyces* species B3. **Journal of Colloid and Interface Science**, **367**, (1): 311–318.
60. Şekeroğlu, G., 2000. Production and Characterization of Enzymatically Produced Surfactant. Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66s.
61. Lin, S. C., 1996. Biosurfactants: Recent Advances. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, **66**, (2): 109–120.
62. Vulfson, E., 1998. Enzymatic synthesis of surfactants, pp. 279–298. *In: Novel Surfactants: Preparation, Applications and Biodegradability*, (Eds: K., Holmberg) Marcel Dekker, Inc, New York.
63. Valério, A., Fiametti, K. G., Rovani, S., Franceschi, E., Corazza, M. L., Treichel, H., de Oliveira, D., Oliveira, J. V., 2009. Enzymatic production of mono- and diglycerides in compressed n-butane and AOT surfactant. **Journal of Supercritical Fluids**, **49**, (2): 216–220.
64. Güven, K., Karaca, M., Yaşar, O.B., 2010. Düşük yağ oranlı kahramanmaraş tipi dondurma üretiminde farklı emülgatörlerin kullanımının dondurmaların özellikleri üzerine etkileri. **Gıda**, **35**, (2): 97–104.
65. Gaupp, R., Adams, W., 2015. Acid Esters of Mono- and Diglycerides, pp. 93-120. *In: Emulsifiers in Food Technology*, (Eds: V., Norm) Wiley Library.

66. Moquin, P. H. L., Temelli, F., 2008. Production of monoolein from oleic acid and glycerol in supercritical carbon dioxide media: A kinetic approach. **Journal of Supercritical Fluids**, **44**, (1): 40–47.
67. Gunstone, F. D., Herslöf, B. G., 2012. Lipid Glossary 2. Elsevier, 21-30s.
68. Mota, C. J. a., Da Silva, C. X. a. Gonçalves, V. L. C., 2009. Glycerochemical: new products and processes from glyceride to biodiesel production. **Química Nova**, **32**, (3): 639–648.
69. Jaeger, K. E., Reetz, M. T., 1998. Microbial lipases form versatile tools for biotechnology. **Trends in Biotechnology**, **16**, (9): 396–403.
70. Rousseau, D., Marangoni, A. G., 2002. The effects of interesterification on the physical properties of fats, pp. 479–527. *In: Physical properties of lipids*, (Eds. A. G. Marangoni & S. S. Narine) Marcel Dekker, New York.
71. Wanasundara, U. N., Shahidi, F., 1997. Biotechnological methods for concentrating omega-3 fatty acids from marine oils, pp. 225–233. *In: Seafood safety, processing, and biotechnology*, (Eds. F., Shahidi, M. J., Yvonne, D., Kitts) Lancaster: Technomic.
72. Cheetham, P. S. J., 1995. Principles of industrial biocatalysis and bioprocessing, pp. 83–234. *In: Handbook of Enzyme Biotechnology*, (Eds. A. Wiseman) Cornwall: Ellis Horwood Limited.
73. Adlercreutz, P., 1996. Modes of using enzymes in organic media. *In: Enzymatic Reactions in Organic Media*, pp. 9–42. (Eds. A. M. P. Koskinen , A. M. Klivanov) Ed. London: Chapman & Hall.
74. Villeneuve, P., 2007. Lipases in lipophilization reactions. **Biotechnology Advances**. **25**, (6): 515–536.
75. Mu, H., Høy, C.-E., 2000. Effects of different medium-chain fatty acids on intestinal absorption of structured triacylglycerols. **Lipids**, **35**, (1): 83–89.
76. Borg, P., Girardin, M., Rovel, B., Barth, D., 2000. Comparison between two processes for the enzymatic synthesis of tridocosahexaenoylglycerol in a solvent-free medium. **Biotechnology Letters**, **22**, 777–781.

77. Yang, Y.-C., Vali, S. R., Ju, Y.-H., 2003. A process for synthesizing high purity monoglyceride. **Journal of Chinese Institute of Chemical Engineering**, **34**, (6): 617–623.
78. Yesiloglu, I., Kilic, Y., 2004. Lipase-catalyzed esterification of glycerol and oleic acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **81**, (3): 281–284.
79. Tsuneto, Y., Tae, K. S., Katsuyoshi, K., Koizumi, Y., 1994. High-yield diacylglycerol formation by solid-phase enzymatic glycerolysis of hydrogenated beef tallow. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **71**, (3): 339–342.
80. McNeill, G. P., Yamane, T., 1991. Further improvements in the yield of monoglycerides during enzymatic glycerolysis of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, **68**, (1): 6–10.
81. Krüger, R. L., Valério, A., Balen, M., Ninow, J. L., Oliveira, J. V., de Oliveira, D., Corazza, M. L., 2010. Improvement of mono and diacylglycerol production via enzymatic glycerolysis in tert-butanol system. **European Journal of Lipid Science and Technology**, **112**, (8): 921–927.
82. Fregolente, P. B. L., Pinto, G. M. F., Wolf-Maciel, M. R., Filho, R. M., 2010. Monoglyceride and diglyceride production through lipase-catalyzed glycerolysis and molecular distillation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, **160**, (7): 1879–1887.
83. Yazan, Y., 2002. Reoloji ve kozmetolojideki yeri. **Türkiye Klinikleri Kozmetoloji Dergisi**, **3**, (2): 115–128.
84. Barbosa-Canovas, A., Ibarz, G. V., 2002. Rheology of food products. pp. 89–142. *In: Unit Operations in Food Engineering*, (Eds: A., Barbosa-Canovas, G. V., Ibarz, )CRC Press, USA.
85. Vélez-Ruiz, J., 2002. Relevance of rheological properties in food process engineering. *In: Engineering and Food for the 21st Century*, (Eds. J. Welti-Chanes, G. V. Barbosa-Cánovas, J. M. Aguilera) CRC Press, USA.
86. Tabilo-Munizaga, G., Barbosa-Cánovas, G. V., 2005. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, **67**, (1–2): 147–156.

87. Steffe, J. F., 1996. Rheological methods in food process engineering. **Agricultural Engineering**, **23**, (2): 249-250.
88. Macosko, C., 1994. Rheology: Principles, Measurements and Applications. NewYork: VCH Publishers Inc, 550 s.
89. Kasnak, C., 2009. Dondurulmuş Organik Vişnenin Depolama Süresince Bazı Duyusal Yapısal ve Reolojik Özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon, 96 s.
90. Erni, P., Windhab, E. J., Gunde, R., Graber, M., Pfister, B., Parker, A., Fischer, P., 2007. Interfacial rheology of surface-active biopolymers: Acacia senegal gum versus hydrophobically modified starch. **Biomacromolecules**, **8**, (11):3458–3466.
91. Mondy, L., Brooks, C., Grillet, A., Moffat, H., Koehler, T., Yaklin, M., Reichert, Walker, M. L., Cote, R., Castañeda, J., 2010. Surface Rheology and Interface Stability, Sandia Report, November.
92. Romans, K. W., Costello, J.R., Carlson, W.J., Greaser, C.W., Jones, M.L., 2001. Packing house by products. *In: The Meat We Eat*, Danville, Illinois: Interstate Publishers, Inc.
93. Franco, D.A., Swanson, W., 1996. The original recyclers. The Animal Protein Producers Industry, The National Renderers Association.
94. TÜİK, 2016. Hayvansal Üretim İstatistikleri, 2016.
95. Kılıçarslan, Ç., 2011. Ultrasound Yöntemi ile Meşe Palamudundan Tanen Ekstraksiyonu ve Ekstraktın Tabaklayıcı Özelliklerine Etkisinin Araştırılması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 125 s.
96. Özyurt, V. H., 2013. Fındık Zarı ve Keçiboynuzu Fenolik Bileşiklerinin ve Diyet Lifinin Ultrasonik ve Klasik Ekstraksiyon Eldelerinin Karşılaştırılması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 187 s.
97. Erte, E., 2007. Siyah Üzümde (Vitis Vinifera L.) Bulunan Resveratrol'ün Üretim Veriminin Artırılmasına Ses Ötesi Dalgaların Etkisi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 126 s.

98. Yılmaz, T., 2011. Domates İşleme Atıklarından Ultrason Destekli Likopen Ekstraksiyonu İşleminin Optimizasyonu. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 128 s.
99. Dinçer, C., 2014. Ultrases Pastörizasyon ve Membran Konsantrasyon Yöntemlerinin Karadut (Morus Nigra l) Suyu Konsantresi Üretiminde Uygulanabilirliğinin Araştırılması. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Antalya, 187 s.
100. Fellows, P., 2000. Processing using electric fields, high hydrostatic pressure, light or ultrasound., pp. 210-226. *In: Food Processing Technology: Principles and Practice.* (Eds. P., Fellows) New York: CRC Press.
101. Uzunoğlu, T. P., 2012. Yüksek Güçlü Ultrases İşleminin Kısa ve Uzun Ömürlü Ayranın Mikrobiyolojik ve Duyusal Özelliklerine Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 95 s.
102. De Castro, F. P., Capote, M. D. L., 2006. Introduction: fundamentals of ultrasound and basis of its analytical uses, pp. 1–34. *In: Analytical Applications of Ultrasound,* (Eds. M. D. L., De Castro, F. P., Capote) Elsevier.
103. Mason, T. J., 1998. Power ultrasound in food processing. The way forward, pp. 105–126. *In: Ultrasound in Food Processing,* (Eds. T.J., Mason, M.J.W., Povey,) Springer US.
104. Feng, W., Yang, H., 2011. Ultrasonic processing, pp. 109–134. *In: Nonthermal Processing Technology for Food,* (Eds. Zhang, H. Q., BarbosaCánovas, G. V., Balasubramaniam, V. M., Dunne, C. P., Farkas, D. F., Yuan, J. T. C.,) IFT Press, India.
105. Ashokkumar, M., Bhaskaracharya, R., Kentish, S., Lee, J., Palmer, M., Zisu, B., 2010. The ultrasonic processing of dairy products- An overview. **Dairy Science Technology**, **90**, 147–168.
106. Soria, A.C., Villamiel, M., 2010. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: A review, **Trends in Food Science and Technology**, **21**, (7): 323–331.

107. Salazar, J., Chavez, J. A., Turo, A., Garcia-Hernandez, M. J., 2009. Effect of ultrasound on food processing, pp. 65–84. *In: Novel Food Processing, Effects on Rheological and Functional Properties*, (Eds. Ahmed, J., Ramaswamy, H. S., Kasapis, S., Boye, J. I.) CRC Press, USA.
108. Suslick, K. S., 1989. The chemical effects of ultrasound. **Scientific American**, **260**, (2): 80–86.
109. Condon, S., Raso, J., Pagan, R., 2005. Microbial inactivation by ultrasound, pp. 423–442. *In: Novel Food Processing Technologies*, (Eds. Barbosa Canovas, G. V., Tapia, M. S., Cano, M. P.,) CRC Press.
110. Capelo, J.L., Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 1999. Solid-liquid extraction of copper from slurried samples using high intensity probe sonication for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **50**, 905–911.
111. Knorr, D., 2003. Impact of non-thermal processing on plant metabolites. **Journal of Food Engineering**, **56**, (2–3): 131–134.
112. Vilkuh, K., Mawson, R., Simons, L., Bates, D., 2008. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry-A review. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, **9**, (2): 161–169.
113. Fuente-Blanco, S. de la., de Sarabia, E. RF., Acosta-Aparicio, V. M., Blanco-Blanco, A., Gallego-Juárez, J. A., 2006. Food drying process by power ultrasound. **Ultrasonics**, **44**, 523-527.
114. Kim, H. Y., Kim, Y. G., Kang, B. H., 2004. Enhancement of natural convection and pool boiling heat transfer via ultrasonic vibration. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, **47**, (12–13):2831–2840.
115. Sinisterra, J. V., 1992. Application of ultrasound to biotechnology: an overview. **Ultrasonics**, **30**, (3): 180–185.
116. Hongyu, W., Hulbert, G. J., Mount, J. R., 2000. Effects of ultrasound on milk homogenization and fermentation with yogurt starter. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, **1**, (3): 211–218.

117. Freitas, S., Hielscher, G., Merkle, H. P., Gander, B., 2006. Continuous contact- and contamination-free ultrasonic emulsification - A useful tool for pharmaceutical development and production. **Ultrasonics Sonochemistry**, **13**, (1): 76–85.
118. Zheng, L., Sun, D. W., 2006. Innovative applications of power ultrasound during food freezing processes - A review. **Trends in Food Science and Technology**, **17**, (1):16–23.
119. Muthukumar, S., Kentish, S. E., Ashokkumar, M., Stevens, G. W., 2005. Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, **258**, (1–2): 106–114.
120. Pangu, G.D., Feke, D.L., 2004. Acoustically aided separation of oil droplets from aqueous emulsions. **Chemical Engineering Science**, **59**, 3183–3193.
121. Seshadri, R., Weiss, J., Hulbert, G. J., Mount, J., 2003. Ultrasonic processing influences rheological and optical properties of high-methoxyl pectin dispersions. **Food Hydrocolloid**, **17**, (2):191–197.
122. Morey, M., Deshpande, N., Barigou, M., 1999. Foam destabilization by mechanical and ultrasonic vibrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, **219**, (1): 90–98.
123. Akbari Mousavi, S. A. A., Feizi, H., Madoliat, R., 2007. Investigations on the effects of ultrasonic vibrations in the extrusion process. **Journal of Materials Processing Technology**, **187–188**, 657–661.
124. Villamiel, M., De Jong, P., 2000. Inactivation of *Pseudomonas fluorescens* and *Streptococcus thermophilus* in Trypticase Soy Broth and total bacteria in milk by continuous-flow ultrasonic treatment and conventional heatin. **Journal of Food Engineering**, **45**, (3): 171–179.
125. Ahmed, J., Ramaswamy, H. S., Kasapis, S., Boye, J. I., 2009. Novel Food Processing: Effects on Rheological and Functional Properties. CRC Press, USA, 510pp.

126. Awad, T. S., Moharram, H. A., Shaltout, O. E., Asker, D., Youssef, M. M., 2012. “Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. **Food Research International**, **48**, (2): 410–427.
127. Salazar, J., Chávez, J. A., Turó, A., García-Hernández, M. J., 2009. Effects on Rheological and Functional Properties. CRC Press, USA, 510pp.
128. Zhong, N., Li, L., Xu, X., Cheong, L. Z., Zhao, X., Li, B., 2010. Production of diacylglycerols through low-temperature chemical glycerolysis. **Food Chemistry**, **122**, (1): 228–232.
129. Fiametti, K. G., Sychoski, M. M., De Cesaro, A., Furigo, A., Bretanha, L. C., Pereira, C. M. P., Treichel, H., De Oliveira, D., Oliveira, J. V., 2011. Ultrasound irradiation promoted efficient solvent-free lipase-catalyzed production of mono- and diacylglycerols from olive oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, **18**, (5): 981–987.
130. Halling, P.J., 2002. Enzymic conversions in organic and other low water media, pp. 259–285. *In: Enzymatic Catalysis in Organic Synthesis*, (Eds. Drauz, K., Waldmann H.,) Wiley- VCH.
131. Gupta, M.N., 1992. Enzymes function in organic solvents. **European Journal of Biochemistry**, **203**, 25–32.
132. Tatar, F., 2012. Balık (*Engraulis encrasicolus* L.) Yağının Mikroenkapsülasyonunda Hemiselülozun Kaplayıcı Madde Olarak Kullanımı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 120 s.
133. Heinzen, C., 2002. Microencapsulation solve time dependent problems for foodmakers. **European Food and Drink Review**, **3**, 27–30.
134. Augustin, B., Sanguansri, M.A., Margetts, L., Young, C., 2001. Microencapsulation of food ingredients. **Food Australia**, **53**, 220–223.
135. Green, B.K., Scheicher, L., 1995. Pressure Sensitive Record Materials, Patent 2 217 507, 1995.

136. Anwar, S. H., Weissbrodt, J., Kunz, B., 2010. Microencapsulation of fish oil by spray granulation and fluid bed film coating. **Journal of Food Science**, **75**, (6):359-371.
137. Anal, H., Singh, A.K., 2007. Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery. **Trends in Food Science and Technology**, **18**, 240–251.
138. Koç, M., Sakin, M., Ertekin, F. K., 2010. Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, **16**, (1): 77–86.
139. Shahidi, F., Han, X., 1993. Encapsulation of food ingredients. **Critical Review in Food Science and Nutrition**, **33**, (6): 501–547.
140. Gharsallaoui, A., Roudau, T., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R., 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International** **40**, 1107–1121.
141. Zungur, A., 2013. Mikroenkapsülasyon İşleminin Ekstra Sızma Zeytinyağı Tozunun Depolanması Sırasında Oksidatif Stabilité, Sorpsiyon Ve Fiziksel Kalite Kriterleri Üzerine Etkisi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 169 s.
142. Zuidam, N.J., Shimoni, E., 2010. Overview of Microencapsulation for Use in Food Products or Process and Methods to Make Them, pp. 3–29. *In: Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*, (Eds.N. J. Zuid).
143. Cánovas, G.V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H., 2005. Physical Properties, Processing, and Functionality, pp. 199–218. *In: Food Powders*, Kluwer Academic/Plenum Publishers.
144. Gouin, S., 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, **15**, 330–347.
145. Augustin, M.A., Hemar, Y., 2009. Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. **Chemical Society Reviews**, **38**, 902–912.

146. Gouin, S., 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing Technologies and trends. **Food Science & Technology**, **15**, 330–347.
147. Risch, S., 1995. Encapsulation: overview of uses and techniques. **ACS Symposium Series**, **7**, 2–7.
148. Koç, B., Kaymak Ertekin, F., 2010. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. **Gıda Teknolojisi Derneği Dergisi**, **35** (1): 63–70.
149. Duman, Ş., 2010. Püskürtmeli Kurutma Tekniği ile ZNO-PVA Kompozit Tozlarının Hazırlanması ve Bu Tozların Yüksek Sıcaklık Davranışlarının Etüdü. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 127s.
150. İçyer, N. C., 2012. Nar Kabuğu Fenolik Bileşiklerinin Su ile Ekstraksiyonu ve Ekstraktların Mikroenkapsülasyonu. Erciyes üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 110s.
151. Kandansamy, K., Somasundaram, P.D., 2012. Microencapsulation of colors by spray drying- A review. **International Journal of Food Engineering**, **8** (2): 1–17.
152. Dinçel, E., 2015. Kakao Yağı Enkapsülasyonunun Çikolatada Yağ Kusmasına Etkisinin İncelenmesi”, İstanbul Aydın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 85 s.
153. Çevik, K., 2017. Palm Yağı ve Fraksiyonlarının Püskürtmeli Kurutma Yöntemiyle Mikroenkapsülasyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 77s.
154. Desorby, S. A., Netto, F. M., Labuza, T. P., 1997. Comparison of spraydrying, drum-drying and freeze-drying for beta carotene encapsulation and preservation. **Journal of Food Science**, **62** (6): 1159–1162.
155. Nedovic, V., Kalusevic, A., Monojlevic, V., Levic, S., Bugarski, B., 2011. An overview of encapsulation technologies for food applications. **Procedia Food Science**, **1**: 1806 – 1815.

156. Chronakis, I.S., 1998. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, **38** (7): 599–637.
157. Young, S.L., Sarda, X., Rosenberg, M., 1993. Microencapsulating properties of whey proteins 1. microencapsulation of anhydrous milk fat. **Journal of Dairy Science**, **76**: 2868–2877.
158. Calvo, P., Gonza'lez-Gom'mez, D., Herna'ndez, T. and Lozano, M., 2010. Microencapsulation of extra-virgin olive oil by spray drying: influence of wall material and olive quality. **European Journal of Lipid Science and Technology**, **112**: 852–858.
159. Adamiec, J., 2009. Moisture sorption characteristics of peppermint oil microencapsulated by spray drying. **Drying Technology**, **27**: 1363–1369.
160. Bae E.K., Lee, S.J., 2008. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of Microencapsulation**, **25** (8): 549–560.
161. Keogh, M.K., O'Kennedy, B.T., Kelly, J., Auty, M.A., Kelly, P.M., Fureby, A., Haahr and A.M., 2001. Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. **Journal of Food Science**, **66**: 217–224.
162. Baik, M.Y., Suhend ro, E.L., Nawar, W.W., McClements, D.J., Decker, E.A., Chinachoti, P., 2004. Effects of antioxidant and humidity on the oxidative stability of microencapsulated fish oil. **Journal the American Oil Chemists' Society**, **81**: 355–360.
163. Jimenez, M., Garcia, H.S., Beristain, C.I., 2004. Spray-drying microencapsulation and oxidative stability of conjugated linoleic acid. **European Food Research and Technology**, **219**: 588–592.
164. Dian, N.L.H.M., Sudin, N., Yusoff, M. S. A., 1996. Characteristics of microencapsulated palm-based oil as affected by type of wall material. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **70** (4): 422–426.

165. Hogan, S.A., McNamee, B.F., O’Riordan, E.D., O’Sullivan, M., 2001. Microencapsulating properties of sodium caseinate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **49** (4): 1934–1938.
166. Tekinşen, O.C., Tekinşen, K.K., 2008. Dondurma, Temel Bilgiler, Teknoloji, Kalite Kontrolü. Selçuk Üniversitesi Basımevi, Konya, 189 s.
167. Clarke, C., 2004. The science of ice cream. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 187 s.
168. Aime, D.B., Arntfield, S. D., Malcolmson, L. J., Ryland, D., 2001. Textural analysis of fat reduced vanilla ice cream products. **Food Research International**, **34** (2–3): 237–246.
169. Atsan, E., Çağlar, A., Dondurmanın bazı fiziksel ve duyuşal özellikleri üzerine farklı emülgatörlerin etkisi. **Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi**, **39** (1): 75–81.
170. Koçan, D., Koçak, C., 2002. Vanilyalı dondurma üretiminde quest admul mg 4143 emülgatörünün farklı kullanım oranlarının dondurma niteliklerine etkisi. **Gıda**, **35** (2): 369–377.
171. Fregolente, P. B. L., Fregolente, L. V., Pinto, G. M. F., Batistella, B. C., Wolf-Maciel, M. R., Filho, R.M., 2008. Monoglycerides and diglycerides synthesis in a solvent-free system by lipase-catalyzed glycerolysis. **Applied Biochemistry. Biotechnology**, **146** (1-3): 165–172.
172. Yesiloglu, Y., 2004. Immobilized lipase-catalyzed ethanolysis of sunflower oil. **Journal the American Oil Chemists' Society**, **81** (2): 157–160.
173. Ferreira-Dias, S., Correia, A.C., Da Fonseca, M.M.R., 2003. Response surface modeling of glycerolysis catalyzed by *Candida rugosa* lipase immobilized in different polyurethane foams for the production of partial glycerides. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **21** (1-2) : 71–80.
174. Castillo, E., Dossat, V., Marty, A., Condoret, J. S., Combes, D., 1997. The role of silica gel in lipase-catalyzed esterification reactions of high-polar substrates. **Journal the American Oil Chemists' Society**, **74** (2): 77–85.

175. Berger, M., Schnelder, M. P., 1992. Enzymatic esterification of glycerol II. Lipase-catalyzed synthesis of regioisomerically pure 1(3)-rac-monoacylglycerols. **Journal the American Oil Chemists' Society**, **69** (10): 961–965.
176. Svensson, I., Wehtje, E., Adlercreutz, P., Mattiasson, B., 1994. Effects of water activity on reaction rates and equilibrium positions in enzymatic esterifications. **Biotechnology Bioengineering**, **44** (5): 549–556.
177. Yahya, A.R.M., Anderson, W.A., Moo-Young, M., 1998. Ester synthesis in lipase-catalyzed reactions. **Enzyme and Microbial Technology**, **23** (7-8): 438–450.
178. Firebaugh, J.D., Daubert, C.R., 2005. Emulsifying and Foaming Properties of a Derivatized Whey Protein Ingredient. **International Journal of Food Properties**, **8** (2): 243–253.
179. Uncu, E.B., 2008. Farklı Lamine Ambalajların Öğütülmüş Fındıklarda Oksidasyon ve Toplam Tokoferol Düzey Üzerine Etkileri. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50 s.
180. Yıldırım, G., 2009. Effect Of Storage Time On Olive Oil Quality. İzmir İleri Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 177 s.
181. AOAC, 2000. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, 17. Baskı, Washington.
182. Aslan, D., Dogan, M., 2017. The influence of ultrasound on the stability of dairy-based, emulsifier-free emulsions: rheological and morphological aspect. **European Food Research and Technology**, <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2966-3>.
183. Aslan, D., 2015. Ultrason tekniği ile farklı fonksiyonel yağlar kullanılarak yeni süt bazlı emülsiyonların geliştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 103 s.
184. Gadhane, A., 2014. Determination of hydrophilic-lipophilic balance value. **International Journal of Science and Research**, **3** (4): 573–575.

185. Velasco, J., Marmesat, S., Dobarganes, C., Márquez-Ruiz, G., 2006. Heterogeneous aspects of lipid oxidation in dried microencapsulated oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **54** (5): 1722–1729.
186. Pauletti, M., Amestoy, P., 1999. Butter microencapsulation as affected by composition of wall material and fat. **Journal of Food Science**, **64** (2): 279–282.
187. Ahn, J.-H., Kim, Y.-P., Seo, E.-M., Choi, Y.-K., Kim, H.-S., 2008. Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. **Journal Food Engineering**, **84** (2): 327–334.
188. Turchiuli, C., Fuchs, M., Bohin, M., Cuvelier, M.E., Ordonnaud, C., Peyrat-Maillard, M.N., Dumoulin, E., 2005. Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration. **Innovative Food Science & Emerging Technology**, **6** (1): 29–35.
189. Manoi, K., Rizvi, S. S. H., 2009. Emulsification mechanisms and characterizations of cold, gel-like emulsions produced from texturized whey protein concentrate. **Food Hydrocolloids**, **23** (7): 1837–1847.
190. Benkovic, M., Bauman, I., 2009. Flow properties of commercial infant formula powders. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, **3** (6): 407–411.
191. Altuntaş, F., 2015. Prebiyotik Hazır Etsiz Toz Çiğ Köfte Üretimi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 72 s.
192. de Freitas Eduardo, M., da Silva Lannes, S. C., 2007. Use of texture analysis to determine compaction force of powders, **Journal Food Engineering**, **80** (2): 568–572.
193. Landillon, V., Cassan, D., Morel, M.H., Cuq, B., 2008. Flowability, cohesive, and granulation properties of wheat powders. **Journal Food Engineering**, **86** (2): 178–193.
194. Baldursdottir, L., Fullerton, S.G., Nielsen, M.S., Jorgensen, S.H., 2010. Adsorption of proteins at the oil/water interface—observation of protein adsorption by interfacial shear stress measurements. **Colloids Surfaces B: Biointerfaces**, **79** (1): 41–46.

195. Marshall, R. T., Goff, H. D., Hartel, R. W., 2003. Ice cream. New York: Aspen Publishers, 371 pp.
196. Cotrell, J.F.L., Pass, G., Phillips, G.O., 1978. Assessment of polysaccharides as ice cream stabilizers. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **30**: 1085–1089.
197. Churchman, C.W., Ackoff, R.L., 1954. An approximate measure of value. **Journal of the Operations Research Society of America**, **2** (2): 172–187.
198. Peter C. Fishburn, 1967. Additive Utilities With Incomplete Product Sets: Application To Priorities and Assignments, **Operations Research**, **15**, (3): 537–542.
199. Gwo-Hshiang, T., Huang J.J., 2010. Multiple attribute decision making: methods and applications. CRC Press. 335 s.
200. Dogan, M., Aslan, D., Aktar, T., Goksel Sarac, M., 2016. A methodology to evaluate the sensory properties of instant hot chocolate beverage with different fat contents: multi-criteria decision-making techniques approach. **European Food Research Technology**, **242** (6): 953–966.
201. Kaewthong, W., H-Kittikun, A., 2004. Glycerolysis of palm olein by immobilized lipase PS in organic solvents. **Enzyme Microbial Technology**, **35** (2-3): 218–222.
202. Watanabe, T., Shimizu, M., Sugiura, M., Sato, M., Kohori, J., Yamada, N., Nakanishi, K., 2003. Optimization of reaction conditions for the production of DAG using immobilized 1,3-regiospecific lipase lipozyme RM IM. **Journal the American Oil Chemists' Society**, **80** (12): 1201–1207.
203. Yang, T., Rebsdorf, M., Engelrud, U., Xu, X., 2005. Monoacylglycerol synthesis via enzymatic glycerolysis using a simple and efficient reaction system. **Journal Food Lipids**, **12**(4): 299–312.
204. Cheong, L. Z., Tan, C. P., Long, K., Affandi Yusoff, M. S., Arifin, N., Lo, S. K., Lai, O.M., 2007. Production of a diacylglycerol-enriched palm olein using lipase-catalyzed partial hydrolysis: Optimization using response surface methodology. **Food Chemistry**, **105** (4): 1614–1622.

205. Elfman-Börjesson, I., Härröd, M., 1999. Synthesis of monoglycerides by glycerolysis of rapeseed oil using immobilized lipase. **Journal the American Oil Chemists' Society**, **76** (6): 701–707.
206. Kapoor, M., Gupta, M.N., 2012. Obtaining monoglycerides by esterification of glycerol with palmitic acid using some high activity preparations of *Candida antarctica* lipase B. **Process Biochemistry**, **47** (3): 503–508.
207. Piyatheerawong, W., Iwasaki, Y., Xu, X., Yamane, T., 2004. Dependency of water concentration on ethanolysis of trioleoylglycerol by lipases. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymati**, **28** (1) : 19–24.
208. Babicz, I., Leite, S.G.F., de Souza, R.O.M.A., Antunes, O.A.C., 2010. Lipase-catalyzed diacylglycerol production under sonochemical irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, **17** (1): 4–6.
209. Chemat, F., Grondin, I., Costes, P., Moutoussamy, L., Sing, A.S.C., Smadja, J., 2004. High power ultrasound effects on lipid oxidation of refined sunflower oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, **11** (5): 281–285.
210. Paradiso, V. M., Giarnetti, M., Summo, C., Pasqualone, A., Minervini, F., Caponio, F., 2015. Production and characterization of emulsion filled gels based on inulin and extra virgin olive oil. **Food Hydrocolloids**, **45**: 30–40.
211. Chemat, F., Grondin, I., Sing, A.S.C., Smadja, J., 2004. Deterioration of edible oils during food processing by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, **11** (1): 13–15.
212. Srimiati, M., Kusharto, C.M., Tanziha, I., Suseno, S. H., 2015. Effect of different bleaching temperatures on the quality of refined catfish (*Clarias gariepinus*) oil. **Procedia Food Science**, **3**: 223–230.
213. Teh, S.S., Birch, J., 2013. Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. **Journal Food Composition Analysis**, **30** (1): 26–31.
214. Kaci, M., Meziani, S., Arab-Tehrany, E., Gillet, G., Desjardins-Lavisse, I., Desobry, S., 2014. Emulsification by high frequency ultrasound using piezoelectric transducer: Formation and stability of emulsifier free emulsion. **Ultrason. Sonochemistry**, **21** (3): 1010–1017.

215. Kowalski, R., Kowalska, G., Jamroz, J., Nawrocka, A., Metyk, D., 2015. Effect of the ultrasound-assisted preliminary maceration on the efficiency of the essential oil distillation from selected herbal raw materials. **Ultrason. Sonochemistry**, **24**: 214–220.
216. Kantekin Erdogan, M. N., 2014. Kısmi Gliseritlerin Mayonezin Emülsiyon Stabilitesi ve Reolojisi Üzerine Etkisi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 66 s.
217. Rosenberg, M., Sheu, T.Y., 1996. Microencapsulation of volatiles by spray-drying in whey protein-based wall systems. **International Dairy Journal**, **6** (3): 273–284.
218. Young, S. L., Sarda, X., Rosenberg, M., 1993. Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat. **Journal Dairy Science**, **76** (10): 2868–2877.
219. Kim, Y.D., Morr, C.V., Schenz, T.W., 1996. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Liquid orange oil emulsion particles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **44** (5): 1308–1313.
220. Tonon, R.V., Grosso, C.R.F., Hubinger, M.D., 2011. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. **Food Research International**, **44** (1): 282–289.
221. Kaushik, P., Dowling, K., McKnight, S., Barrow, C.J., Adhikari, B., 2016. Microencapsulation of flaxseed oil in flaxseed protein and flaxseed gum complex coacervates. **Food Research International**, **86**: 1–8.
222. Domian, E., Wąsak, I., 2008. Microencapsulation of rapeseed oil based on the spray drying method. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, **58** (4): 477–483.
223. Aghbashlo, M., Mobli, H., Madadlou, A., Rafiee, S., 2012. The correlation of wall material composition with flow characteristics and encapsulation behavior of fish oil emulsion. **Food Research International**, **49** (1): 379–388.

224. Pearce, K.N., Kinsella, J.E., 1978. Emulsifying properties of proteins: Evaluation of a turbidimetric technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **26** (3): 716–723.
225. Reddy, S.R., Fogler, H.S., 1981. Emulsion stability: Determination from turbidity. **Journal Colloid Interface Science**, **79** (1): 101–104.
226. Liu, F., Tang, C.H., 2011. Cold, gel-like whey protein emulsions by microfluidisation emulsification: Rheological properties and microstructures. **Food Chemistry**, **127** (4): 1641–1647.
227. Dalgleish, D.G., 1997. Adsorption of protein and the stability of emulsions. **Trends in Food Science and Technology**, **8** (1): 1–6.
228. Julio, L.M., Ixtaina, V.Y., Fernández, M.A., Sánchez, R.M.T., Wagner, J.R., Nolasco, S.M., Tomás, M.C., 2015. Chia seed oil-in-water emulsions as potential delivery systems of  $\omega$ -3 fatty acids. **Journal Food Engineering**, **162**: 48–55.
229. Zeeb, B., Saberi, A. H., Weiss, J., McClements, D. J., 2015. Retention and release of oil-in-water emulsions from filled hydrogel beads composed of calcium alginate: impact of emulsifier type and pH. **Soft Matter**, **11** (11): 2228–2236.
230. Mirhosseini, H., Tan, C. P., Hamid, N. S. A., Yusof, S., 2008. Optimization of the contents of arabic gum, xanthan gum and orange oil affecting turbidity, average particle size, polydispersity index and density in orange beverage emulsion. **Food Hydrocolloids**, **22** (7): 1212–1223.
231. Aghbashlo, M., Mobli, H., Madadlou, A., Rafiee, S. 2013. Influence of wall material and inlet drying air temperature on the microencapsulation of fish oil by spray drying. **Food Bioprocess Technology**, **6** (6): 1561–1569.
232. Maciel, G.M., Chaves, K. S., Grosso, C. R. F., Gigante, M. L., 2014. Microencapsulation of *Lactobacillus acidophilus* La-5 by spray-drying using sweet whey and skim milk as encapsulating materials. **Journal Dairy Science**, **97** (4): 1991–1998.
233. Aygün, T., 2017. Peynir Altı Suyu Kullanılarak Meyve Aromalı Toz İçecek Üretimi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 86 s.

234. Li, W., Wang, Y., Zhao, H., He, Z., Zeng, M., Qin, F., Chen, J., 2016. Improvement of emulsifying properties of soy protein through selective hydrolysis: Interfacial shear rheology of adsorption layer. **Food Hydrocolloids**, **60**: 453–460.
235. Oliveira, P.F., Santos, I. C. V. M., Vieira, H. V. P., Fraga, A. K., Mansur, C. R. E., 2017. Interfacial rheology of asphaltene emulsions in the presence of nanoemulsions based on a polyoxide surfactant and asphaltene dispersant. **Fuel**, **193**: 220–229.
236. Li, W., Wang, Y., Zhao, H., He, Z., Zeng, M., Qin, F., Chen, J., 2016. Effects of soluble soy polysaccharides and gum arabic on the interfacial shear rheology of soy  $\beta$ -conglycinin at the air/water and oil/water interfaces. **Food Hydrocolloids**, **76** : 123-130.
237. Innocente, N., Comparin, D., Corradini, C., 2002. Proteose-peptone whey fraction as emulsifier in ice-cream preparation. **International Dairy Journal** **12**: 69–74.
238. Karasu S., 2009. Yenilebilir Bitkisel Yağlı sütlü Buzun Reolojik Özelliklerinin Optimize Edilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s.
239. Soukoulis, C., Chandrinos, I., Tzia, C., 2008. Study of the functionality of selected hydrocolloids and their blends with  $\kappa$ -carrageenan on storage quality of vanilla ice cream. **LWT-Food Science and Technology**, **41** (10): 1816-1827.
240. Ersöz, N.B., 2012. Pirinç Sütü İle Düşük Kalorili Dondurma Üretimi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 220s.
241. Goff, H. D., 2000. Controlling ice-cream structure by examining fat: Protein interactions. **Australian Journal of Dairy Technology**, **55**: 78–81.
242. Campbell, I. J., Pelan, B. M. C. 1998. The influence of emulsion stability on the properties of ice cream. pp. 25–36. *In*: Ice cream (Eds. W. Buchheim) International Thomson Publishing, New York.

243. Tharp, B. W., Forrest, B., Swan, C., Dunning, L., Hilmo, M. 1998. Basic factors affecting ice-cream meltdown, pp. 54–64. *In*. Ice cream (Eds. W. Buchheim) International Thomson Publishing, New York.
244. Krog, N., 1998. The use of emulsifiers in ice cream. pp. 37–44. *In*. Ice cream (Eds. W. Buchheim) International Thomson Publishing, New York.
245. Ozturk, G., Dogan, M., Toker, O.S., 2014. Physicochemical, functional and sensory properties of mellorine enriched with different vegetable juices and TOPSIS approach to determine optimum juice concentration. **Food Bioscience**, **7**: 45–55.



## EKLER

Ek 1. Bitkisel Yağlı Sütü Buz Duyusal Panel Formu [17]

<i>Panelist Adı-Soyadı</i>		
<i>Örnek No.....</i>		
<i>Özellik</i>	<i>Nitelik</i>	<i>Puan</i>
<b>RENK VE GÖRÜNÜŞ</b>	<b>Çok İyi</b>	9
	<b>İyi</b> -Net olmayan renk -Görünümü biraz bozuk	7
	<b>Az Kusurlu</b> -Tabi olmayan renk	5
	<b>Kusurlu</b> -Görünüm çok bozuk	3
<b>YAPI VE KIVAM</b>	<b>Çok İyi</b>	9
	<b>İyi</b> -Sert ve sıkı	7
	<b>Az Kusurlu</b> -Delikli hava kabarcıklı -Yapışkan -Gevşek dağılgan -Çamurumsu, ıslak	5
	<b>Kusurlu</b> -Kristallenmiş	3
<b>TAT VE KOKU</b>	<b>Çok İyi</b>	9
	<b>İyi</b> -Düşük asitlik -Şeker azlığı -Şeker fazlalığı	7
	<b>Az Kusurlu</b> -Acı, yağimsı, maltımsı -Sütten gelebilecek yem kokusu -Aroma eksikliği -Aroma azlığı -Pişmiş tat	5
	<b>Kusurlu</b> -Küf tadı -Ekşimsi tat -Mayamsı tat -Acı ve sabunumsu	3
<b>GENEL BEĞENİ</b>	Çok Beğendim	9
	Beğendim	7
	Beğenmedim	5
	Hiç Beğenmedim	3

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Meryem GÖKSEL SARAÇ

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 05.01.1985/Kayseri

Medeni Durumu: Evli

Tel: 0 553 279 60 55

e-mail: [mgoksel@cumhuriyet.edu.tr](mailto:mgoksel@cumhuriyet.edu.tr)

### EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2011-
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2008-2011
Lisans	Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü	2004-2008
Lisans (Yandal)	Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü	2005-2008

### YAYINLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- 1.Doğan M., Göksel Saraç M., Toker Ö. S., (2017). Investigation of rheological synergistic interactions between hydrocolloids and starch in milky cacao beverages model: principal component analyses. European Food Research and Technology, 243(6), 1031-1039.
- 2.Göksel Saraç M., Doğan M., (2016). Incorporation of dietary fiber concentrates from fruit and vegetable wastes in butter effects on physicochemical textural and sensory properties. European Food Research and Technology, 242(8), 1331-1342
- 3.Doğan M., Aslan D., Aktar T., Göksel Saraç M., (2016). A methodology to evaluate

the sensory properties of instant hot chocolate beverage with different fat contents multi criteria decision making techniques approach. *European Food Research and Technology*, 242(6), 953-966.

4.Karaman S., Kesler Y., Göksel Saraç M., Doğan M., Kayacıer A., (2014). Rheological and some Physicochemical Properties of Selected Hydrocolloids and their Interactions with Guar Gum Characterization using Principal Component Analysis and Viscous Synergism Index. *International Journal of Food Properties*, 17(8), 1655-1667.

5.Doğan M., Toker Ö. S., Aktar T., Göksel Saraç M., (2013). Optimization of Gum Combination in Prebiotic Instant Hot Chocolate Beverage Model System in Terms of Rheological Aspect Mixture Design Approach. *Food and Bioprocess Technology*, 6(3), 783-794.

6.Göksel Saraç M., Doğan M., Toker Ö. S., Özgen S., Sarioğlu K., Oral R. A., (2013). The Effect of Starch Concentration and Temperature on Grape Molasses Rheological and Textural Properties. *Food and Bioprocess Technology*, 6(1), 259-271.

7.Toker Ö. S., Doğan M., Göksel Saraç M., (2012). Prediction Of Rheological Parameters Of Model Instant Hot Chocolate Beverage By Adaptive Neuro Fuzzy Inference System. *Milchwissenschaft-Milk Science International*, 67(1), 22-25.

8.Doğan M., Toker Ö. S., Göksel Saraç M.,(2011). Rheological Behaviour of Instant Hot Chocolate Beverage Part 1 Optimization of the Effect of Different Starches and Gums. *Food Biophysics*, 6(4), 512-518.

**B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler :**

1.Göksel M., Doğan M., Application Of Different Vegetable And Fruit Dietary Fibers In Model Mayonnaise. *The International Food Congress "Novel Approaches in Food Industry (/)(Yayın No:1083778)*

2. Göksel M., Doğan M., Rheological And Optical Properties Of Köfter. "Traditional Foods From Adriatic to Caucasus (/)(Yayın No:1083792)

3. Goksel M., Doğan M., Fatty Acid Composition And Some Chemical Properties Of Circassian Kashar Cheese. *Proceedings of the 1 st International Symposium on Traditional Foods from Adriatic to Caucasus (/)(Yayın No:1083790)*

4. Doğan M., Sarioğlu K., Kayacıer A., Göksel M., Oral R., Toker Ö.S., Rheological And Chemical Properties Of Prebiotic Butter Cream Effect Of Storage Time. *Rheology Trends: from nano to macro systems, Lisbon, Portugal (/)(Yayın No:1083787)*

- 5.**Doğan M., Toker Ö. S., Göksel M., Effect Of Concentration Of Inulin On Rheological Properties Of Model Instant Hot Chocolate Beverage The International Food Congress. The International Food Congress "Novel Approaches in Food Industry (/)(Yayın No:1083783)
- 6.**Doğan M., Toker Ö.S., Göksel M., Effect Of Concentration Of Inulin On Rheological Properties Of Model Instant Hot Chocolate Beverage. The International Food Congress "Novel Approaches in Food Industry (/)(Yayın No:1083796)
- 7.**Göksel M., Doğan M., Production Of Orange Albedo Dietary Fiber By Product And Its Rheological Behavior In Mayonnaise Model. 1st International Congress on Food Technology (/)(Yayın No:1083794)
- 8.**Hastaoğlu E., Göksel Saraç M., Dinçel B., (2017). Production Techniques of Madimak Tea (*Polygonum cognatum* Meissn). International Congress on Medicinal and Aromatic Plants (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3763831)
- 9.**Hastaoğlu E., Göksel Saraç M., Keskin Z. S., Yozgat F., (2015). Effects of Nisin and Natamycin on Microbiological and Physicochemical Qualities of Meatball Supplied From Yıldızeli Sivas. International Congress On Advances In Veterinary Sciences & Technics | ICAVST 2016 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:2976072)
- 10.**Göksel Saraç M., Doğan M., (2017). Akasya Zamkı Mikroenkapsülasyonu ile Elde Edilen Yüzey Aktif Maddelerin Reolojik Özellikleri. İç Anadolu Bölgesi 3.Tarım ve Gıda Kongresi (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3763877)
- 11.**Göksel Saraç M., Doğan M., (2016). Obtaining Monoglycerides by Enzymatic Esterification from Rendering Waste Oil. 18th World Congress of Food Science and Technology/ Dublin (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:2976102)
- 12.**Doğan M., Aslan D., Özgür A., Göksel Saraç M., (2016). The Effect of the Different Particle Size and Roasting Degrees on Physicochemical and Flow Properties of Coffee Arabica Principal Component Analyses Aspect. 18th World Congress of Food Science and Technology/ Dublin (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3100480)
- 13.**Doğan M., Özgür A., Aslan D., Göksel Saraç M., (2016). Investigation of the Interaction between Flow and Physicochemical Properties of Different Food Fibers. 18th World Congress of Food Science and Technology/ Dublin (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3100353)
- 14.**Göksel Saraç M., Doğan M., (2016). Rheological Behavior of Tomato Ketchup The Effect Stone Pear Dietary Fiber Concentration and Temperature. The xvııth

International Congress on Rheology (ICR2016) (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:2976025)

**15.**Doğan M., Aslan D., Aktar T., Göksel Saraç M., (2015). Rheological and Sensory Properties of Instant Hot Chocolate Application Different Multi criteria Decision Techniques to Determine Optimum Fat Composition. The 7th International Symposium on Food Rheology and Structure - ISFRS 2015 (Özet Bildiri/)

**D. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :**

**1.** Hastaoğlu E., Göksel Saraç M., Keskin Z. S.,Yozgat F., (2017). The Effects of Nisin and Natamycin on the Microbiological, Chemical and Sensorial Qualities of Meatballs. Cumhuriyet Science Journal, 38(4), 845-855., Doi: 10.17776/csj.349817.

**2.** Göksel M., Doğan M., (2009). Beslenmemizde Çikolatanın Rolü Ve Çikolata Üretiminde Kullanılan Ambalaj Materyalleri. Packworld, 71, 136-142.

**Ödüller**

Yayın Teşvik, Erciyes Üniversitesi, 2013.

Yayın Teşvik, TÜBİTAK, 2013.

Yayın Teşvik, TÜBİTAK, 2013.

Yayın Teşvik, Erciyes Üniversitesi, 2013.

Yayın Teşvik, TÜBİTAK, 2017.

**Projelerde Yaptığı Görevler:**

1.Nisin ve Natamisin'in Yıldızelin deki Kasaplardan Alınan Kıymalardan Yapılan Köftelerin Mikrobiyolojik Kimyasal ve Fiziksel Kalitesi Üzerine Etkileri, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, , 25/07/2014 - 06/04/2016 (ULUSAL)

2. TÜBİTAK TOVAG, TÜBİTAK PROJESİ, Araştırmacı, 2010-2012 (ULUSAL)

3.Farklı Gıda Lif Kaynaklarının Arastırılması, Üretimi, Kimyasal Karakter Zisyonu Ve Model Olarak Seç Len Bazı Ürünlerde", BAP Y.Lisans, FBY09-1091, Yardımcı Araştırmacı, 2011

4.Rendering Atık Yağlarından Emülgatör Üretimi ve Model Gıdalarda Arayüzey (INTERFACIAL) Reolojik Uygulamaları", BAP Doktora, FDK-2013-4561, Yardımcı Araştırmacı, Devam Ediyor