



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**POTANSİYEL ORGANOJELATÖRLERLE YENİ OLEOJELLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**EDA KESKİN USLU**

**Tez Danışmanı**

**Prof. Dr. EMİN YILMAZ**

**ÇANAKKALE – 2022**





T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM

**POTANSİYEL ORGANOJELATÖRLERLE YENİ OLEOJELLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

EDA KESKİN USLU

Tez Danışmanı

Prof. Dr. EMİN YILMAZ

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma (TÜBİTAK) kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: TOVAG-217O094

ÇANAKKALE – 2022



T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Eda KESKİN USLU tarafından Prof. Dr. Emin YILMAZ yönetiminde hazırlanan ve **27/05/2022** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Potansiyel Organojelatörlerle Yeni Oleojellerin Geliştirilmesi ve Karakterize Edilmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

Prof. Dr. Emin YILMAZ

.....

(Danışman)

Prof. Dr. Yonca KARAGÜL YÜCEER

.....

Prof. Dr. Murat TAŞAN

.....

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

.....

Dr. Öğr. Üyesi Buket AYDENİZ GÜNEŞER

.....

Tez No : 10466366

Tez Savunma Tarihi : 27/05/2022

.....  
Doç. Dr. Yener PAZARCIK

Enstitü Müdürü

27/05/2022

## ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Eda KESKİN USLU

27/05/2022

## TEŞEKKÜR

Akademik kariyerim ve doktora eğitimimin gerçekleştirilmesinde bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, desteğini bugüne kadar ve sonrasında da yanımda hissettiğim, çalışma disiplini kendime prensip edinmiş olduğum ve öğrencisi olmaktan büyük gurur duyduğum saygı değer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Emin YILMAZ'a,

Çalışmam boyunca bana yol göstererek bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan kıymetli jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. Yonca KARAGÜL YÜCEER, Sayın Doç. Dr. Uğur CENGİZ, Sayın Prof. Dr. Murat TAŞAN ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Buket AYDENİZ GÜNEŞER'e

Çalışmamın her aşamasında desteklerini hissettiğim ve aynı projede yer almaktan büyük keyif aldığım çalışma arkadaşlarım Gıda Yük. Müh. Ceren ÖZ ve Gıda Yük. Müh. Buse TOKSÖZ'e

Polarize ışık mikroskobu görüntülerinin elde edilmesine imkan sunan Sayın Prof. Dr. Özcan YİĞİT'e, mum oleojelleri ve düşük yağlı hidrokolloid içermeyen mayonez örneklerinin duyu analizlerine vakitlerini ayıran panel üyelerine,

TÜBİTAK-1001 programı kapsamında TOVAG-217O094 numaralı proje ile tez çalışmamı destekleyen TÜBİTAK'a

Yaşamımın her evresinde bana inancı sonsuz olan değerli aile üyelerim ve dostlarıma,

Tanıştığımız günden beri sonsuz sevgi ve desteğini yanımda hissettiğim, yaptığım her işte fedakarlığıyla destek olan, aldığım her kararda arkamdaki dik duruşuyla kuvvet veren, hayatımı güzelleştiren ve değerli olmasını sağlayan sevgili eşim Yusuf USLU ve ailemize katıldığı andan itibaren yüzümüzü gülümseten kızım Asel Duru USLU'ya teşekkürlerimi sunarım.”

Eda KESKİN USLU  
Çanakkale, Mayıs 2022

## ÖZET

# POTANSİYEL ORGANOJELATÖRLERLE YENİ OLEOJELLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

Eda KESKİN USLU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı/Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emin Yılmaz

27/05/2022, 373

Bu tez çalışmasında, daha önce oleojel üretiminde araştırılmamış veya kısmen araştırılmış bazı organojelatörlerle (kısmi hidrojene hayvansal yağ; çay, portakal kabuğu, dut, gül, kolza tohumu, balina, ve yün muımları; gliserol mono-oleat ve kolesterol; poligliserol stearat ve gliserol monostearat; laurik asit;  $\gamma$ -CD-MOF; bazı emülgatörler; kitosan, kitin, gam arabik, inülin, pektin, siklodekstrin karbonhidrat polimerleri; nohut, darı, arpa, jelatin, yumurta akı ve ipek fibroini proteinleri) yeni oleojeller ve emüljeller geliştirilmiştir. Ayrıca bilinen bazı organojelatörlerle kontrol örnekleri de üretilmiş ve karşılaştırma amaçlı olarak analiz edilmiştir. Emüljel üretiminde yağ fazı içinde sabitlenmiş hidrojel sistemi ile yapılandırma tekniği de bir yenilik olarak geliştirilmiştir. Ayrıca seçilen başarılı iki oleojel kullanılarak %50 yağ içeren, nişasta ve diğer karbonhidratları içermeyen düşük-yagli mayonez ürünleri geliştirilmiştir. Geliştirilen yeni oleojellerin fiziko-kimyasal (MJK, kristal oluşum zamanı, yağ bağlama kapasitesi, KYİ, renk, FFA, PV gibi), termal (ergime ve kristallenme sıcaklık ve entalpileri), mikro-yapısal (polarize ışık mikroskobu), kristal morfolojisi (X-ışını kırınım deseni), stabilite (santrifüj testi), reolojik özellikler (gerinim, frekans, yapısal yenilenme ve sıcaklık rampa testleri) ve bazılarında duyuusal analizler ve tüketici testleri gerçekleştirilmiştir. Literatür için birçoğu ilk ürün olmak üzere geliştirilen oleojellerin büyük çoğunluğunun dayanıklı, ergime ve akış özelliklerinin gıda ürünlerinde kullanıma oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen yeni oleojellerin doğrudan gıda (margarin ve sürülebilir yağlar), gıda ingrediyesi (fırıncılık, et, süt ürünleri,

Çikolata vb.), ve diğer (ilaç, kozmetik vb.) alanlarında uygulama araştırmaları önerilmiştir. Geliřtirilen mayonezlerin yapısal ve duyuşal özellikleri ile ticari muadilleri ile benzer özelliklerde olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca kalori oranı oldukça dūřuk ve esansiyel yaę asitlerinin kaynağı olarak geliştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Oleojel, Emūlsiyon oleojeli, Organojelatr, Mayonez, Reoloji, Stabilitte





## ABSTRACT

### IMPROVING AND CHARACTERIZING NEW OLEOGELS WITH POTENTIAL ORGANOGELEATORS

Eda KESKİN USLU

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Doctoral Dissertation in Food Engineering

Advisor: Prof. Dr. Emin YILMAZ

27/05/2022, 373

In this thesis, it was aimed to form new oleogels/emulsion gels with some organogelators (partially hydrolysed tallow; tea, orange peel, mulberry, rose, canola seed, whale spermaceti, and lanolin waxes; glycerol mono-oleate and cholesterol; polyglycerol stearate and glycerol monostearate; lauric acid;  $\gamma$ -CD-MOF; some amphiphiles; chitosan, chitin, gum arabic, inulin, pectin, cyclodextrine carbohydrate polymers; chickpea, millet, barley, gelatine, egg white and silk fibroin proteins) which have not been or have limited been searched for this purpose. In addition, control samples with known organogelators were prepared and analysed. Emulgels were prepared with hydrogel droplets in oil phase as a new approach. Further, with selected two new oleogels, low-fat mayonnaises with 50% oil content without any starch or other carbohydrates were developed. The physico-chemical (MJK, crystal formation time, oil adsorption capacity, KYİ, color, FFA, PV), thermal (melting and crystallization temperatures and enthalpies), micro-structural (polarized light microscopy), crystalline morphology (X-ray diffraction patterns), stability (centrifuge test), rheological properties (amplitude, frequency, time sweeps and temperature ramp tests), and in some samples sensory descriptive analysis and consumer tests were conducted. Most of the newly developed oleogels were shown to be stable, with proper melting and flow properties to be applied in food products. It was suggested that these new oleogels could be used directly as food (margarine, spreadable fats), food ingredient (bakery, meat, dairy products, chocolate etc.), and in other (drug, cosmetics etc.) areas. It was observed that the

new mayonnaises were quite similar to the commercial samples. Further, they were low calorie and sources of essential fatty acids.

**Keywords:** Oleogel, Emulsion oleogel, Organogelators, Mayonnaise, Rheology, Stability



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xvi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xxi

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

1.1. Yemelik yağlar.....	1
1.2. Geleneksel Yağ Modifikasyon Teknikleriyle Katı (Sert) Yağ Üretimi.....	3
1.3. Oleojeller ve Üretim Teknolojisi.....	5
1.3.1. Oleojel Oluşum Mekanizması.....	6
1.3.2. Organojelatörler ve Organojelatörlerin Jelleşme Davranışları.....	8
Emülsiyon Oleojel Sistemleri.....	17
1.4 Gıda Endüstrisinde Oleojel Uygulamaları.....	19
1.5 Oleojeller Alanında Araştırma ve Geliştirme İhtiyaçları.....	24

## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

26

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL YÖNTEM

3.1. Materyaller.....	35
3.2 Yöntemler.....	36

3.2.1	Hidrolize Hayvan İç Yağı Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	36
3.2.2.	Farklı Doğal Mumlar (Vaks) ile Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	37
3.2.3.	Laurik Asit Kullanılarak Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	40
3.2.4.	Gliserol Monostearat – Poligliserol Stearat ve Bunların Emülgatör Kombinasyonları ile Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	41
3.2.5.	Gliserol Monooleat-Kolesterol Oleojelleri ve Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	43
3.2.6.	Pektin Emülsiyon Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	44
3.2.7.	$\gamma$ -Siklodekstrin Metal Organik Kafes (MOF) yapı ile Emülsiyon Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	46
3.2.8.	$\alpha$ (alfa) - $\beta$ (beta) – $\gamma$ (gama) Siklodekstrin Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	47
3.2.9.	Saponin Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	49
3.2.10	Kitin Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	50
3.2.11	Kitosan Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	52
3.2.12	İnülin Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	53
3.2.13	Gam Arabik Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	54
3.2.14	Bitkisel Protein Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	55
3.2.15	Hayvansal Protein Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi.....	58
3.2.16	Optimum Özelliklerdeki Oleojellerin Hidrokolloid İçermeyen Düşük Yağlı Mayonez Üretiminde Kullanılabilme Potansiyellerinin Araştırılması.....	61
	Geliştirilen Oleojellerin Hidrokolloid İçermeyen Düşük Yağlı Mayonez Üretiminde Kullanılması.....	61
3.3.	Metotlar.....	62
3.3.1	Fiziksel Analizler.....	62
	Minumum Jel Oluşum Konsantrasyonunun (%MJK) Belirlenmesi.....	62
	Kristalizasyon Oluşum Zamanının (KOZ) Belirlenmesi.....	63

Yağ Bağlama Kapasitesinin (%YBK) Belirlenmesi.....	63
Santrifüj Stabilite Testi.....	63
Renk Tayini.....	64
pH Tayini.....	64
3.3.2 Kimyasal Analizler.....	64
Serbest Yağ Asitliği.....	64
Peroksit Sayısı.....	65
Yağ Asidi Kompozisyonunun Belirlenmesi.....	65
3.3.3 Enstrümental Analizler.....	67
NMR ile Katı Yağ İçeriğinin (% KYİ) Belirlenmesi.....	67
GC/MS Uçucu Bileşenlerinin Belirlenmesi.....	67
3.3.4 Yapısal Analizler.....	68
X-Işınları Kırınım Deseni Analizi (XRD).....	68
Polarize Işık Mikroskopisi (PLM) Görüntü Analizi.....	68
Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi.....	69
3.3.5 Termal Analizler.....	70
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Termal Özelliklerin Belirlenmesi.....	70
3.3.6 Duyusal Analizler.....	70
Duyusal Tanımlama Testi (QDA).....	70
Tüketici Beğeni Testi (5-noktalı hedonik skala) .....	73

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yeni Oleojelatörlerle Ayçiçek Yağı Oleojellerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	74
4.1.1. Hidrolize Hayvan İç Yağı Oleojelleri.....	74
4.1.2. Farklı Doğal Mumlar (Vaks) ile Geliştirilen Oleojeller.....	92
Bitkisel Kaynaklı Mum Oleojelleri.....	92
Hayvansal Kaynaklı Mum Oleojelleri.....	112
4.1.3. Laurik Asit ve Laurik Asit-Emülgatör Oleojelleri.....	132
4.1.4. Gliserol Monostearat (GMS) - Poligliserol Stearat (PGS) ve Bunların Emülgatör Kombinasyonlarının Oleojelleri.....	143
4.1.5. Gliserol Monooleat-Kolesterol Oleojelleri ve Emülsiyon Oleojelleri.....	159

4.1.6. Pektin Emülsiyon Oleojelleri.....	174
4.1.7. $\gamma$ -Siklodekstrin Metal Organik Kafes (MOF) yapı Emülsiyon Oleojelleri.....	191
4.1.8. $\alpha$ (alfa) – $\beta$ (beta) – $\gamma$ (gama) Siklodekstrin Emülsiyon Oleojelleri Emülsiyon Oleojelleri.....	203
4.1.9. Saponin Emülsiyon Oleojelleri.....	218
4.1.10 Kitin Emülsiyon Oleojelleri.....	229
4.1.11 Kitosan Emülsiyon Oleojelleri.....	240
4.1.12 İnülin Emülsiyon Oleojelleri.....	252
4.1.13 Gam Arabik Emülsiyon Oleojelleri.....	266
4.1.14 Bitkisel Protein Emülsiyon Oleojelleri.....	279
4.1.15 Hayvansal Protein Emülsiyon Oleojelleri.....	294
4.2. Geliştirilen Oleojellerle Hidrokolloid İçermeyen Düşük Yağlı Mayonez Eldesi...	307

## BEŞİNCİ BÖLÜM SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Sonuç ve Öneriler.....	335
KAYNAKÇA.....	343
EKLER.....	I
EK 1. MUM OLEOJEL ÖRNEKLERİ İÇİN ANKET FORMU.....	II
EK 2. MAYONEZ ÖRNEKLERİ İÇİN ANKET FORMU .....	III
EK 3. MAYONEZ ÖRNEKLERİ İÇİN TÜKETİCİ BEĞENİ TESTİ.....	V
EK 4. HAYVAN İÇ YAĞI OLEOJELLERİNE AIT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	VI
EK 5. BİTKİSEL MUM OLEOJELLERİNE AIT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ...	VII
EK 6. HAYVANSAL MUM OLEOJELLERİNE AIT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	VIII
EK 7. LAURİK ASİT VE LAURİK ASİT-AMFİFİL OLEOJELLERİNE AIT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	IX
EK 8. GLİSEROL MONOSTEARAT-POLİGLİSEROL STEARAT VE BAZI EMÜLGATÖR KOMBİNASYONLARI İLE HAZIRLANAN OLEOJELLERİNE AIT X-IŞINLARI KIRINIM DESEN.....	X
EK 9. GLİSEROL MONOLEAT-KOLESTEROL OLEOJELLERİ/EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AIT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XI
EK 10. PEKTİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AIT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XII

EK 11. $\gamma$ -SİKLODEKSTRİN METAL ORGANİK KAFES YAPI (MOF) EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XIII
EK 12. $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -SİKLODEKSTRİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XIV
EK 13. SAPONİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XV
EK 14. KİTİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XVI
EK 15. KİTOSAN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XVII
EK 16. İNÜLİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XVIII
EK 17. GAM ARABİK EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XIX
EK 18. BİTKİSEL PROTEİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XX
EK 19. HAYVANSAL PROTEİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ.....	XXII
ÖZGEÇMİŞ.....	XXIV

## SİMGELER VE KISALTMALAR

%	Yüzde
°C	Santigrad derece
A.Ş.	Anonim Şirketi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
$\alpha$ -CD	Alfa siklodekstrin
AOCS	Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
$\beta$ CD	Beta siklodekstrin
BP	Arpa unu
BsW	Balmumu
BW	Dut mumu
C	Kitin
Cho	Kolesterol
CNT	Kontrol
COM	Ticari
CP	Nohut unu
Dk	Dakika
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EW	Yumurta akı
F68	Plorunic F68
FAO	Food and Agriculture Organization-Gıda ve Tarım Örgütü
FB	Fibroin
FFA	Serbest yağ asitliği
FID	Alev İyonizasyon Dedektörü
G	Gram
GA	Gam arabik
GC	Gaz Kromatografisi
$\gamma$ -CD	Gama siklodekstrin
GL	Jelatin
GMC	Gliserol monooleat-kolesterol
GMO	Gliserol monooleat



GMS	Gliserol monostearat
HCl	Hidroklorik Asit
HLB	Hidrofobik hidrofilik balans
HIPE	Yüksek iç faz emülsiyon oleojelleri
HMP	Yüksek metoksilli pektin
HTF	Hidrolize hayvan iç yağı
İ	İnülin
K	Kitosan
Kodeks	Gıda Kodeksi
KOH	Potasyum Hidroksit
KOZ	Kristal oluşum zamanı
L	Litre
LA	Laurik asit
LMP	Düşük metoksilli pektin
LnW	Lanolin-yün mumu
M	Molarite
µm	Mikrometre
MDG	Mono digliserit
Meq	Miliekivalent
MG	Mono gliserit
mg	Miligram
MJK	Minimum jel konsantrasyonu
mL	Mililitre
MOF	Metal organik kafes
N	Normalite
NaOH	Sodyum Hidroksit
nm	Nanometre
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OW	Portakal kabuğu mumu
PGS	Poligliserol stearat
PV	Peroksit değeri
QDA	Kantitatif Tanımlayıcı Analiz

rpm	Dakikada Tamamlanan Devir Sayısı
RsW	Gül mumu
RW	Kolza tohumu mumu
s	Saniye
ShW	Şellak mumu
SP	Darı unu
SP20	Sorbitan Monostearat 20
SP60	Sorbitan Monostearat 60
SP65	Sorbitan Monostearat 65
SP80	Sorbitan Monostearat 80
SSG	Çöven saponini emülsiyon oleojeli
SO	Ayçiçek yağı
SW	Ayçiçek mumu
$T_c - T_m$	Kristalizasyon- Ergime Sıcaklıkları
TF	Hayvan iç yağı
TSG	Çay saponini emülsiyon oleojeli
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
TW	Çay mumu
TW20 / T20	Polisorbat 20
TW40 / T40	Polisorbat 40
TW60 / T60	Polisorbat 60
TW80 / T80	Polisorbat 80
WsW	Balina mumu
YBK	Yağ bağlama kapasitesi
$\Delta H_c - \Delta H_m$	Kristalizasyon- Ergime Entalpileri

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1</b>	Gıda alanında kullanılan oleojelatörler ve yapılandırma davranışları.....	14
<b>Tablo 2</b>	Oleojellerin gıda ürünlerine uygulamaları.....	21
<b>Tablo 3</b>	Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	37
<b>Tablo 4</b>	Geliştirilen bitkisel mum oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	38
<b>Tablo 5</b>	Geliştirilen hayvansal mum oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	39
<b>Tablo 6</b>	Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	41
<b>Tablo 7</b>	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellerin örnek kodları ve formülasyonları.....	42
<b>Tablo 8</b>	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	44
<b>Tablo 9</b>	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait örnek kodları ve formülasyonları.....	45
<b>Tablo 10</b>	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes (MOF) yapı emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	47
<b>Tablo 11</b>	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	48
<b>Tablo 12</b>	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	50
<b>Tablo 13</b>	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	51
<b>Tablo 14</b>	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	52
<b>Tablo 15</b>	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	54

<b>Tablo 16</b>	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	55
<b>Tablo 17</b>	Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	57
<b>Tablo 18</b>	Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları.....	60
<b>Tablo 19</b>	Üretilen mayonezlere ait örnek kodları ve formülasyonları.....	62
<b>Tablo 20</b>	Farklı doğal mumlarla hazırlanan oleojellerin duyuşal tanımlama testinde (QDA) kullanılan tanımlayıcı terimler ve referansları.....	71
<b>Tablo 21</b>	Üretilen mayonez örneklerinin duyuşal tanımlama testinde (QDA) kullanılan tanımlayıcı terimler ve referansları.....	72
<b>Tablo 22</b>	Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	78
<b>Tablo 23</b>	Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerine ve kullanılan hammaddelere ait yağ asidi bileşimi.....	81
<b>Tablo 24</b>	Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerine ait termal özellikler.....	84
<b>Tablo 25</b>	Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	85
<b>Tablo 26</b>	Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	96
<b>Tablo 27</b>	Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait termal özellikler.....	98
<b>Tablo 28</b>	Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	100
<b>Tablo 29</b>	Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait duyuşal tanımlama analiz sonuçları.....	109
<b>Tablo 30</b>	Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	115
<b>Tablo 31</b>	Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait termal özellikler.....	118
<b>Tablo 32</b>	Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	119
<b>Tablo 33</b>	Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait duyuşal tanımlama analiz sonuçları.....	129

<b>Tablo 34</b>	Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	133
<b>Tablo 35</b>	Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait termal özellikler.....	136
<b>Tablo 36</b>	Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	138
<b>Tablo 37</b>	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	146
<b>Tablo 38</b>	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait termal özellikler...	149
<b>Tablo 39</b>	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	151
<b>Tablo 40</b>	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	162
<b>Tablo 41</b>	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler.....	164
<b>Tablo 42</b>	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları....	165
<b>Tablo 43</b>	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	178
<b>Tablo 44</b>	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler...	180
<b>Tablo 45</b>	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	181
<b>Tablo 46</b>	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes yap (MOF) yapı emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	193
<b>Tablo 47</b>	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes yap (MOF) yapı emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler.....	194
<b>Tablo 48</b>	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes yap (MOF) yapı emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları....	196
<b>Tablo 49</b>	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	206

<b>Tablo 50</b>	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler.....	207
<b>Tablo 51</b>	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	208
<b>Tablo 52</b>	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	220
<b>Tablo 53</b>	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler.	221
<b>Tablo 54</b>	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	222
<b>Tablo 55</b>	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	231
<b>Tablo 56</b>	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler.....	232
<b>Tablo 57</b>	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	233
<b>Tablo 58</b>	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	242
<b>Tablo 59</b>	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler..	243
<b>Tablo 60</b>	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	244
<b>Tablo 61</b>	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	255
<b>Tablo 62</b>	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler....	256
<b>Tablo 63</b>	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	257
<b>Tablo 64</b>	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	268
<b>Tablo 65</b>	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler.....	269
<b>Tablo 66</b>	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	270
<b>Tablo 67</b>	Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	282

<b>Tablo 68</b>	Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler.....	283
<b>Tablo 69</b>	Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	285
<b>Tablo 70</b>	Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	296
<b>Tablo 71</b>	Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler.....	297
<b>Tablo 72</b>	Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları.....	298
<b>Tablo 73</b>	Geliştirilen mayonezlere ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	311
<b>Tablo 74</b>	Üretilen mayonez örneklerine ait duyuşal tanımlama analiz sonuçları.....	316
<b>Tablo 75</b>	Üretilen mayonez örneklerine ait tüketici tanımlama testi sonuçları.....	318
<b>Tablo 76</b>	Üretilen mayonez örneklerinin uçucu bileşen kompozisyonları...	320
<b>Tablo 77</b>	4 °C’de 90 gün süre ile depolanan mayonezlere ait bazı fizikokimyasal özellikler.....	330

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Organojellerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 2	Oleojel oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	8
Şekil 3	Yağ yapılandırma sistemleri.....	10
Şekil 4	Geliştirilen hayvan iç yağı, hidrolize hayvan iç yağı, monogliserit ve monogliserit + digliserit oleojelleri.....	37
Şekil 5	Geliştirilen bitkisel mum oleojelleri.....	38
Şekil 6	Bitkisel mum oleojellerinin üretiminde kullanılan bitkisel mumlar.....	39
Şekil 7	Geliştirilen hayvansal mum oleojelleri.....	39
Şekil 8	Hayvansal mum oleojellerinin üretiminde kullanılan hayvansal mumlar.....	40
Şekil 9	Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojelleri (LA-O (2): %20 laurik asit, LA-O (1): %15 laurik asit) .....	41
Şekil 10	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojeller.....	43
Şekil 11	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojelleri.....	44
Şekil 12	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojelleri.....	46
Şekil 13	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes (MOF) yapı emülsiyon oleojelleri.....	47
Şekil 14	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojelleri.....	49
Şekil 15	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojelleri.....	50
Şekil 16	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojelleri.....	51
Şekil 17	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojelleri.....	53
Şekil 18	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojelleri.....	54
Şekil 19	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojelleri.....	55
Şekil 20	Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojelleri.....	58



<b>Şekil 21</b>	Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojelleri.....	60
<b>Şekil 22</b>	Çalışmada üretilen mayonez örnekleri (COM-M ticari mayonez) .....	62
<b>Şekil 23</b>	Geliştirilen hidrolize hayvan iç yağı oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	86
<b>Şekil 24</b>	Hidrolize hayvan iç yağı oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	87
<b>Şekil 25</b>	Hidrolize hayvan iç yağı oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	89
<b>Şekil 26</b>	Hidrolize hayvan iç yağı oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	91
<b>Şekil 27</b>	Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	100
<b>Şekil 28</b>	Bitkisel mum oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	102
<b>Şekil 29</b>	Bitkisel mum oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	104
<b>Şekil 30</b>	Bitkisel mum oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	106
<b>Şekil 31</b>	Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	120
<b>Şekil 32</b>	Hayvansal mum oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.	122
<b>Şekil 33</b>	Hayvansal mum oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları...	125
<b>Şekil 34</b>	Hayvansal mum oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları..	127
<b>Şekil 35</b>	Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	138
<b>Şekil 36</b>	Laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	139
<b>Şekil 37</b>	Laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	140
<b>Şekil 38</b>	Laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	142
<b>Şekil 39</b>	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	151

<b>Şekil 40</b>	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait frekans tarama testi sonuçları.....	153
<b>Şekil 41</b>	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait zaman tarama testi sonuçları.....	156
<b>Şekil 42</b>	Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	158
<b>Şekil 43</b>	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	166
<b>Şekil 44</b>	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	168
<b>Şekil 45</b>	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	171
<b>Şekil 46</b>	Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	173
<b>Şekil 47</b>	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	182
<b>Şekil 48</b>	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	184
<b>Şekil 49</b>	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	187
<b>Şekil 50</b>	Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	189
<b>Şekil 51</b>	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes yapı (MOF) yapı emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	196
<b>Şekil 52</b>	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes yapı (MOF) yapı emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları...	198
<b>Şekil 53</b>	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes yapı (MOF) yapı emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları...	200
<b>Şekil 54</b>	Geliştirilen $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes yapı (MOF) yapı emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları...	202

<b>Şekil 55</b>	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	209
<b>Şekil 56</b>	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	211
<b>Şekil 57</b>	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	213
<b>Şekil 58</b>	Geliştirilen $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	216
<b>Şekil 59</b>	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	222
<b>Şekil 60</b>	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	224
<b>Şekil 61</b>	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	226
<b>Şekil 62</b>	Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	228
<b>Şekil 63</b>	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	233
<b>Şekil 64</b>	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	235
<b>Şekil 65</b>	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	237
<b>Şekil 66</b>	Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	239
<b>Şekil 67</b>	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	245
<b>Şekil 68</b>	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	247
<b>Şekil 69</b>	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	249
<b>Şekil 70</b>	Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	251
<b>Şekil 71</b>	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	257

<b>Şekil 72</b>	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	259
<b>Şekil 73</b>	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	262
<b>Şekil 74</b>	Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	264
<b>Şekil 75</b>	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	270
<b>Şekil 76</b>	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	272
<b>Şekil 77</b>	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	275
<b>Şekil 78</b>	Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	277
<b>Şekil 79</b>	Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	286
<b>Şekil 80</b>	Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	288
<b>Şekil 81</b>	Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	292
<b>Şekil 82</b>	Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları.....	299
<b>Şekil 83</b>	Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları.....	302
<b>Şekil 84</b>	Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.....	306
<b>Şekil 85</b>	Üretilen mayonezlere ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri.....	310
<b>Şekil 86</b>	Üretilen mayonez örneklerine ait frekans tarama testi sonuçları.	323
<b>Şekil 87</b>	Üretilen mayonez örneklerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları.	326
<b>Şekil 88</b>	Üretilen mayonez örneklerine ait crep testi sonuçları.....	328

# BİRİNCİ BÖLÜM

## GİRİŞ

### 1.1. Yemelik Yağlar

Temel gıda bileşenlerinden biri olan, insan ve hayvan beslenmesinde önemli bir rol oynayan yağlar üç değerli bir alkol olan gliserin ile farklı zincir uzunluğuna sahip yağ asitlerinin oluşturduğu esterler, bir başka ifadeyle trigliseritlerdir. Yemelik yağ olarak kullanılan bitkisel ve hayvansal yağlar %98-99 oranında saf trigliserit, %0.5 - 2.0 oranında da farklı miktarlarda mono- ve digliseritler, fosfatidler, serebrositler, steroller, yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler (A, D, E ve K), renk ve koku maddeleri gibi minör bileşenleri içermektedir. Yağlar sudan düşük yoğunlukta fakat daha yüksek viskoziteli, suda çözünmezken eter, kloroform, hekzan, karbon tetraklorür vb. organik çözücülerde çözünebilen ergime noktalarındaki farklılıklara göre oda sıcaklığında katı veya sıvı hallerde olabilen gıda maddeleridir (Wan, 2000; Başoğlu, 2012).

Hidrofobik özellikli yağlar ile hidrofilik karakterli karbonhidratlar ve proteinler, bir organizmanın canlılığını ve yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gerekli olan yapı taşı ve enerji kaynaklarıdır. Yağları karbonhidrat ve proteinlerden ayıran en önemli özellik birim ağırlıkta daha yüksek enerji verebilme özellikleridir. Yağların diğer önemli işlevleri ise şu şekilde özetlenebilmektedir:

- Hücre, organ ve dokuların yapılarında yer alarak canlıların anatomik yapısının oluşması ve korunmasında önemli rol oynarlar,
- Önemli fonksiyonlara sahip yağda eriyen A, D, E, K vitaminleri, karotenoidler gibi lipitte çözünür biyoaktif maddeler, steroid hormonları, hormon benzeri bileşiklerin (eikosanoidler) öncüsüdür,
- Hayvansal organizmanın sentezleyemediği esansiyel yağ asitleri gibi elzem bileşenler için tek kaynaktırlar,
- Canlıların beslenmesinde iştah açıcı etkisinin yanı sıra daha uzun süre tokluk hissi meydana getirirken vücut sıcaklığının korunmasında da izolator görevi üstlenirler,
- Kızartma ve kavurmalarda ısı transfer ortamı yaratırken, fırıncılık ürünlerinde arzu edilen yapı ve aromanın oluşumunda etkilidirler,

- Çikolata ürünlerinin erirken verdiği duyuşal his, tam yağlı süttten elde edilen dondurmanın pürüzsüzlüğü ve hamur teknolojisinde gluten proteini ile birlikte gaz kabarcıklarının stabilizasyonunu sağlayarak istenilen tekstürel özellikleri kazandırılması görevini üstlenirler (Pakseresht ve Tehrani 2020; Kayahan, 2003).

Günlük beslenmede tüketilen yağ miktarı insanların yaşadığı ülke ve iklimlere, yaş ve cinsiyete bağılı olarak enerji ihtiyaçlarına göre farklılık göstermektedir. Özellikle soğuk ülkelerde yaşayan insanların sıcak ülkelere yaşayanlara göre günlük enerji ihtiyaçlarının daha büyük bir kısmını diyetlerindeki yağlardan sağladığı belirtilmektedir. 1995 verilerine göre Türkiye’de kişi başına tüketilen yağ miktarı 21 kg/yıl iken 2014 yılında artarak 21.9 kg/yıl ‘a ulaşmış bu rakam Hindistan’da 15 kg/yıl, Çin’de 26 kg/yıl, ABD’ de 57 kg/yıl ve AB ülkelerinde ise 60 kg/yıl olarak tespit edilmiştir. FAO’ nun 2014 istatistiklerine göre kişi başına tüketilen yağ miktarının dünya ortalaması 26 kg/yıl olarak belirlenmiştir. Ayrıca ülkemizde kişi başına tüketilen yağların 21 kg/yıl’ ı sıvı yağ olarak tercih edilirken, 3.6 kg/yıl margarin, 2.3 kg/yıl tereyağı ve 1.0 kg/ yıl miktarlarında hayvansal yağ tüketildiğı bildirilmiştir (Kayahan, 2003; Başoğlu, 2012; Arnoğlu, 2016).

Oda sıcaklığında sahip olduğı yapı itibariyle yemeklik yağları likit, yarı-katı ve sert (katı) yağlar olarak gruplandırmak mümkündür. İçerdiği yağ asitlerinin doymamış derecesi, karbon zincir uzunluğu ve izomerik formları, trigliseridlerin moleküler konfigürasyonu ve yağın işlenme durumuna göre söz konusu katı ve sıvı yağların fiziksel özellikleri değışiklik gösterebilmektedir. Yağların fiziksel durumları kullanım olanaklarını belirlemesi açısından önem taşımaktadır. Likit yağlar sınıfında yer alan salata ve kızartma yağları normal oda sıcaklığında tamamen sıvı haldedir. Sürülebilir sertlikteki kahvaltılık margarinler, emülsiyon yapıdaki mayonez ve salata dressingleri yarı-katı yağlı gıdalara, oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda (16-21 °C) katı (sert), vücut sıcaklığında kolayca eriyebilen kakao tereyağı; ekmek, kek kurabiye vb. fırıncılık ürünlerinin temel bileşeni olan şorteningler sert (katı) yağlara örnek verilebilmektedir (Nas vd., 2001; O’Brien, 2004).

## 1.2. Geleneksel Yağ Modifikasyon Teknikleriyle Katı (Sert) Yağ Üretimi

Sıvı ve katı yağlar teknolojisi, gıda endüstrisinin şüphesiz en temel alanlarından biridir. Özellikle, margarin, şortening, çikolata, unlu mamüller ve et ürünleri gibi gıda formülasyonlarının ana bileşenlerden biri olan bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağların, gıda ürününün tekstürel (tutarlılık, sürülebilirlik, sertlik vb.) ve organoleptik (görünüm, koku, tat vb.) özelliklerinden büyük ölçüde sorumlu olmaları tartışılmaz bir konudur. Gıda sektöründe farklı uygulamalar için katı ve/veya yarı katı konsistensdeki yağlar önemli bir yere sahiptir. Fakat doğal katı yağların sınırlı oluşu, sıvı yağların çeşitli modifikasyon teknikleriyle yapılandırılmasını zorunlu kılmaktadır. Belirlenen sıcaklık aralıklarında trigliseritlerin bazı modifikasyon yöntemleriyle katı-sıvı dengesinin değiştirilmesi, pek çok kullanım alanına sahip yeni ürünlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Geleneksel yağ modifikasyonunda hidrojenasyon, interesterifikasyon ve fraksiyone kristalizasyon yöntemleriyle sıvı ve katı yağların temel yapısı hammadde özelliklerine bağlı kalınarak istenen plastisite profiline göre tasarlanabilmektedir (Patel, 2018; Keskin Uslu ve Yılmaz, 2019; Chaves vd., 2018; O'Briens, 2004).

1902 yılında keşfedildikten dört yıl sonra 1906 yılında İngiliz Joseph Crossfield ve Sons şirketleri tarafından patentlenen hidrojenasyon bilinen en eski yağ modifikasyon tekniğidir. Bu yöntemle, bitkisel yağların doymamış yağ asitlerinin karbonlarına bir katalizör varlığında hidrojen atomlarının eklenerek hidrojenlenmesi sağlanır. Hidrojen ilavesi doymamış yağ asitlerini doymuş yağ asitlerine indirger böylece alifatik zincirler arasında van der Waals etkileşimlerini artırır ve yağın katılaşmasına sebep olur. Hidrojenasyonun amacı oksidasyona eğilimi olan doymamış yağ asitlerinin konsantrasyonunu azaltarak sıvı yağların oksidatif stabilitesini geliştirmektir (Tarrago-Trani vd., 2006; Philippaerts vd., 2013).

İnteresterifikasyon, yağ asidi profilinde arzulanan değişikliği yapmak üzere, triaçilgliserollerle (TAGs) yağ asitlerinin bağlandığı bölgelerin yeniden düzenlenmesidir. Bu yöntemle yağın erime noktası, oksidatif stabilitesi ve kristalleşme eğilimleri de değişebilmektedir. İşlem kimyasal veya enzimatik olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal interesterifikasyonda yağ asitlerinin rastgele dağılımını desteklemek için 90-110 °C sıcaklıkta sodyum metoksit katalizörü kullanılırken, enzimatik interesterifikasyonda spesifik

mikrobiyel lipaz katalizörleri sn-2 pozisyonunda değişiklik oluşturmada sn-1 ve sn-3 pozisyonlarına konumlandırılırlar (Chaves vd., 2018, O’Biens vd., 2000; Teles Dos Santos vd., 2014).

Fraksiyone kristalizasyon, sıvı yağ içerisinde karışım halinde bulunan doymuş ve doymamış trigliseritlerin soğutma tekniği ile katı faz haline dönüştürülerek birbirinden ayrıldığı termomekanik bir ayrıştırma işlemidir. Bu yöntemle, istenen tipteki trigliseritler bakımından zengin katı (stearin) ve sıvı (olein) fraksiyonlar elde edilerek istenilen özellikte margarin ve şorteninglerin üretilebilmesi mümkündür. Fraksiyone kristalizasyon işlemi sırasında elde edilen tüm fraksiyonlar farklı amaçlara yönelik kullanılabilirdiği için bu yöntemin katı yağ eldesinde en ekonomik yöntem olduğu bildirilmiştir (Saygın Gümüşkesen, 1999; Rohm vd., 2018).

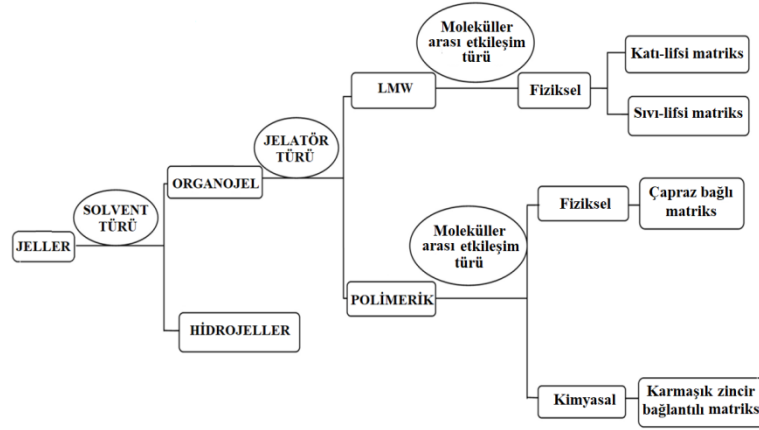
Geleneksel modifikasyon teknikleriyle yağlar yapılandırılırken yağ asitlerinin *cis* formundan *trans* formuna izomerasyonu yağda *trans* ve/veya doymuş yağ asitlerinin artışını kaçınılmaz kılmaktadır. Doymuş yağların insan beslenmesinde fazla miktarda yer almasının, *trans* yağ asitlerinin aşırı ve sürekli tüketilmesinin kalp-damar sağlığı üzerine olumsuz etkileri birçok bilimsel araştırmayla klinik olarak doğrulanmıştır. 17 Haziran 2015 tarihinde ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), kısmi hidrojene yağların “GRAS” (Generally recognized as safe, Genel olarak güvenilir kabul edilen) statüsünde olmadığını, Haziran 2018 itibariyle de ürün formülasyonlarından çıkarılması gerektiğini bildirmiştir. Bu yasal düzenleme, beslenmeyle vücuda alınan doymuş ve/veya *trans* yağ içeriğini teknik olarak azaltmak ve daha sağlıklı yağların üretimini teşvik etmek için alternatif yağ yapılandırma yöntemlerinin araştırılmasına hız kazandırmıştır (Zevenbergen vd., 2009; Patel ve Dewenttinck, 2016; Doan vd., 2018). Oleojelasyon teknolojisi, yağ asitlerinin bileşiminde ve izomerisinde bir değişim oluşturmaksızın likit yağın katı/yarı-katı formdaki yağ jelini meydana getirmesidir. Bu işlem yağa katılan bazı yağ yapılandırıcı ajanlarla (organojelatörlerle) gerçekleştirilmektedir. Yağın modifikasyonu sağlanırken yağda yer alan diğer tüm minör bileşenlerin (tokoferoller, steroller, fenolikler) korunması da oleojel teknolojisinin sağlık açısından avantajlarını ortaya koymaktadır (Co ve Marangoni, 2012; Keskin Uslu ve Yılmaz, 2019).



### 1.3. Oleojeller ve Üretim Teknolojisi

Oleojelleri tanımlamak için öncelikle jel kavramını anlamak gerekmektedir. Geçmişten günümüze jel terimi bilim insanları tarafından çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. Thomas Graham (1861) tarafından dış yüzeyini sert kristal yapının sardığı koloidal bir sistem olarak ifade edilen jel yapıyı, 1926 yılında Dorothy Jordan Lloyd, bir sıvı faz ve bir jelleştirici maddenin oluşturduğu katı ile benzer mekanik özelliklere sahip sistem olarak tanımlanmıştır. Hermans (1949), en az iki bileşenden oluşan sistemin katı hale benzer mekanik özellikler sergilediği ve her iki fazın (dispersiyon ortamı ve dağılık faz) tüm sistem boyunca sürekli dağılım gösterdiğini bildirmiştir. 1961 yılında Ferry bir jel, kararlı akış durumu göstermeyen büyük ölçüde seyreltilmiş bir sistemdir ifadesini kullanmıştır. Lloyd, Hermans ve Ferry jel sisteminin sıvı faz ve jelleştirici ajan olmak üzere iki bileşenli bir yapı olduğunu ortak olarak belirtmişlerdir. Ayrıca Flory (1974) jel yapının moleküller arası etkileşimleri ile molekül dağılımı ve düzeni hakkında açıklamalarda bulunmuştur (Weiss ve Térech, 2006; Pehlivanoğlu vd., 2018; Marangoni ve Garti, 2011).

Genel bir ifade ile kısaca jel, jelleştirici ajan (ağ yapı oluşumundan sorumlu) ve sıvı çözücü faz (hidrofilik veya hidrofobik) olmak üzere iki bileşenden oluşan, sıvı fazı hareketsiz kılma yeteneğine sahip üç boyutlu ağsı yapılardır. Jel oluşumu sırasında solün viskoelastisitesi aniden gelişir ve katı özellikler gelişmeye başlar, bu esnada sürekli ve kesintili fazların değişimi söz konusudur. Jelleşme jeli oluşturan iki veya daha fazla polimer molekülünün etkileşimine bağlıdır. Jeller ağ içine hapsolmuş sıvının polaritesine bağlı olarak, hidrojel (polar çözücü) ve organojel (organik çözücü) olarak iki gruba ayrılır. Jellerin sınıflandırılması ile organojelleri meydana getirebilen jelleştirici ajanlar, çözücüler ve molekül içi etkileşimler Şekil 1'de özetlenmektedir (Sagiri vd., 2014; Banerjee ve Bhattacharya, 2012; Alsaab vd., 2016).



Şekil 1. Organojellerin sınıflandırılması (Alsaab vd., 2016)

Organojelasyon tekniği ile geliştirilen bir organojel sisteminde kullanılan organik sıvının yemeklik bitkisel yağ olması durumunda ortaya çıkan ürün “oleojel” olarak adlandırılır. Daha geniş bir ifade ile oleojel, düşük polariteli organik bir sıvının üç boyutlu bir jel ağına hapsedilmesiyle oluşan termo dönüşümlü, anhidroz (susuz), viskoelastik yarı katı sistemler olarak tanımlanabilmektedir (Doan vd., 2015; Marangoni ve Garti, 2011; De Vries vd., 2015).

Ayrıca dispersiyon ortamında bir gazın mevcut olduğu arojeller, farklı kurutma yöntemleriyle elde edilebilen kserojeller ile kriyojeller ve bir emülsiyonunun jelleştirilmesiyle geliştirilen emüljeller farklı yapısal özelliklere sahip olan jellere örnek verilebilmektedir (Banerjee ve Bhattacharya, 2012).

### 1.3.1. Oleojel Oluşum Mekanizması

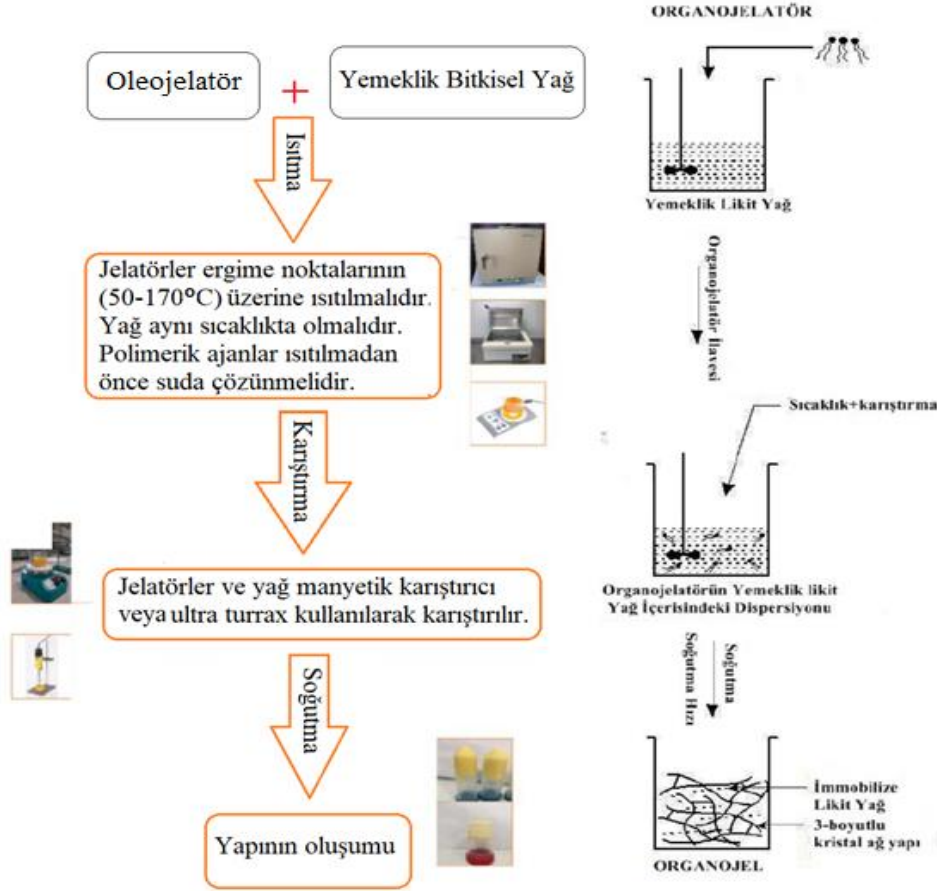
Yenilebilir bitkisel likit yağlara viskoelastik özellik kazandırılması prensibine dayanan oleojelasyon teknolojisinde, son ürün olan oleojellerin üretilebilmesi için bir organik sıvı faz (yemeklik yağ) ve bir jel ajanına (oleojelatör) ihtiyaç duyulmaktadır. Söz konusu iki ana materyalin meydana getirdiği yapının geliştirilmesi kısaca şöyle özetlenebilmektedir.

Oleojel oluşumu için öncelikle kullanılan jel ajanının organik sıvı faza homojen olarak dağılması gerekmektedir. Bu amaçla oleojelatör ergime sıcaklığına kadar ısıtılarak ısıtılmakta ve aynı sıcaklıktaki yemeklik yağa karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi bir

manyetik karıştırıcı veya Ultra Turraks (Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya)) ile gerçekleştirilebilmektedir. Ardından çekirdek oluşumu ve kristal büyümesinin uyarılarak sol-jel oluşumunun sağlanması için karışım oda sıcaklıklarına (20-25 °C) soğutulmakta ve 4-5 °C sıcaklıklarda 24 saat boyunca bekletilerek ağ oluşumu sağlanmaktadır. Oluşan ağlar içerisine bitkisel sıvı yağ immobilize edilmekte böylece oleojel oluşumu gerçekleşmektedir. Oleojel oluşumu şematik olarak Şekil 2'de özetlenmektedir (Pehlivanoğlu vd., 2018; Marangoni ve Garti, 2011; Kumar ve Katare, 2005).

Oleojelin reolojik, tekstürel ve termal özellikleri içeriğindeki likit yağın çeşidi, polaritesi, oksidasyon stabilitesi ve viskozitesine göre şekillenebilirken, kullanılan jel ajanının çeşidi, kompozisyonu, konsantrasyonu ve yüzey aktif madde içerme durumundan da etkilenebilmektedir. Ayrıca proses ve depolama koşulları (zaman ve sıcaklık) ile kristal ağ mikroyapısı nihai ürünün söz konusu özellikleri üzerinde etkili olabileceği belirtilmektedir (Doan vd., 2018; Pakseresht ve Tehrani, 2020).

Kullanılan jelatörün kimyasal yapısı, moleküler yapısı, jelatörlerin tek veya farklı kombinasyonlarının kullanılması, kristal partikül ve ağ yapı oluşum mekanizmaları jel yapının oluşumunda etkili olurken, meydana gelen jelin ağ yapı stabilitesinin korunmasında ise konsantrasyon, karıştırılma düzeyi, soğutma oranı, depolama sıcaklığı, kristalleşme derecesi, moleküler dallanma oranı, ağın sertliği, bitkisel sıvı yağ ile oluşan ağ tabakası arasındaki ara yüzey alanının değişimi gibi faktörler etkili olmaktadır (Patel ve Dewettinck, 2016; Rogers vd., 2009; Wassell vd., 2010).



Şekil 2. Oleojel oluşum mekanizmasının şematik gösterimi (Pehlivanoğlu vd., 2018; Kumar ve Katare, 2005)

### 1.3.2. Organojelatörler ve Organojelatörlerin Jelleşme Davranışları

Organojelatörler, üç boyutlu jel ağı içerisine organik sıvı fazı hapsederek hareketsiz hale getirebilen, jel yapılı oluşumundan sorumlu çeşitli niteliklere sahip jel ajanları olarak tanımlanabilmektedir. Organojelatörleri molekül özelliklerine, kimyasal özelliklerine ve meydana getirdiği yapı bloklarına göre sınıflandırmak mümkündür.

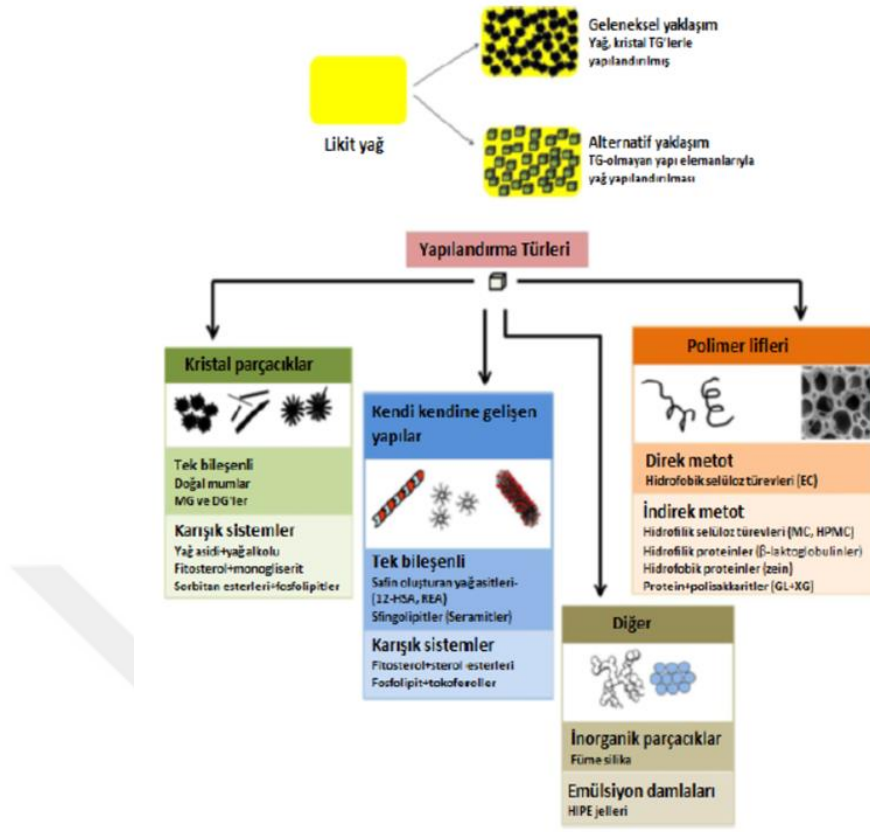
- Molekül özelliklerine göre organojelatörler; molekül ağırlığı 3000'den daha az olan düşük molekül ağırlıklı organojelatörler (N-alkanlar veya parafinler, serbest yağ asitleri ve alkoller, mumlar, triaçilgliserol türevleri, fitosteroller, seramidler, yüzey aktif maddeler, lesitin, amidler ve şeker bazlı jelatörler), yüksek molekül ağırlıklı

organojelatörler (selüloz ve türevleri, proteinler, suda çözünür polisakkaritler) ve inorganik bileşen örneği olarak füme silika verilebilir.

- Kimyasal özelliklerine göre organojelatörler; düşük molekül ağırlıklı jelleştiricilerin birçoğu gibi lipid bazlı ve etilselüloz, protein, polimerik jelatörler gibi lipid bazlı olmayan jelleştiricilerdir.
- Oluşturduğu yapı bloklarına göre; kristal parçacıklar, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin kendiliğinden geliştirilmiş yapıları (lifler, iplikler, tübüller, ters miseller, mezofazlar vb.), kendiliğinden birleştirilmiş polimerik yapılar ve kolloidal parçacıklar ve emülsiyon damlacıkları gibi çeşitli yapılarıdır (Pakseresht ve Tehrani, 2020; Patel ve Dewettinck, 2015; Co ve Marangoni, 2012; Patel ve Dewettinck, 2016).

Organik fazları jelleştirebilme özelliği olan pek çok organojelatör doğrudan gıda ürünlerinde kullanmaya uygun olmayabilir bu sebeple yemeklik bitkisel yağlarda jelleşme ve yapılandırmayı sağlayan jel ajanları için “organojelatörler” terimi yerine yenilebilir ve güvenli maddeleri tanımlayan “oleojelatör” terimi kullanılabilir. Yemeklik yağ yapılandırmasında görevli oleojelatörler; gıdaya uygun, GRAS (güvenilir), doğal, ısıyla geri dönüşebilen, belirli bir yüzey aktiviteye sahip, kendiliğinden birleşebilen, ucuz, kolay elde edilebilir ve ekonomik olarak uygulanabilir niteliklere sahip olmalıdır. Bunun yanı sıra apolar sıvılar içinde %0.5-2 gibi düşük konsantrasyonlarda yüksek kaliteli jeller oluşturabilmeleri arzulanmaktadır (Da Silva vd., 2018; Co ve Marangoni, 2012; Pehlivanoglu vd., 2018)

Farklı tür oleojelatörler ile farklı mekanizmalar üzerinden oleojel geliştirmek mümkündür. Oleojelatörlerin jelleşme davranışlarını Şekil 3’te özetlenmektedir;



Şekil 3. Yağ yapılandırma sistemleri (Patel ve Dewettinck, 2015; Patel ve Dewettinck, 2016)

Şekil 3'te sınıflandırıldığı üzere son yıllarda yenilebilir yağ yapılandırılmasına ilişkin araştırılan oleojelator tipleri ve bu moleküllerin meydana getirdiği supramoleküler düzenekler dört grupta incelenmektedir;

- Kristal parçacıklar;

İlave edildiği yağ sistemlerinde kristal parçacıklar üreterek sıvı yağı, ürettiği kristaller arasına hapsedebilen yağ yapılandırma sistemidir. Doğal mumlar, mono- ve di-açilgliseroller gibi tek bileşenli sistemler olabilirken, yağ asitleri+yağ alkolleri, fitosterol+monogliserit ve fosfolipitler+sorbitan esterleri gibi karma sistemler de olabilmektedir.

Doğal mumların mum esterleri, yağ asitleri, yağ alkolleri ve doğrusal hidrokarbonlar gibi pek çok kimyasal içerikten oluştuğu ve moleküller arasında kimyasal parçacık oluşturabildiği bilinmektedir. Doğrusal yapıların varlığı sebebiyle çoğunlukla 1D ve 2D bir yanal büyüme göstererek iğne benzeri yapılar oluşturabilen mumlar %2'den çok daha düşük

konsantrasyonlarda dahi sıvı yağları viskoelastik reolojik özelliklere sahip jellere dönüştürebilmektedir. Doymuş ve doymamış mono-açilgliserollerin likit yağ içinde üç boyutlu ağısı sistem geliştirerek oluşturduğu oleojellerin zaman içinde polimorfik geçişe eğilimli olduğu, taneli kristaller geliştirdiği ve düşük sertlikte olduğu bilinmektedir. Büyük yassı kristaller oluşturarak kristalleşen fitosterollerin ise kristalin fazın topaklaşım faz ayrılmasına eğilimli zayıf yapıları oleojeller oluşturduğu belirtilmektedir. Öte yandan karma sistemler ile geliştirilen belirli konsantrasyonlarda monoaçilgliserol+fitosterol birleşmesiyle elde edilen oleojellerin daha farklı morfolojiye sahip, daha ince kristal parçacıklı ve daha iyi reolojik özelliklere sahip olduğu söylenebilmektedir (Hwang vd., 2012; Patel vd., 2013a; Patel, 2015).

- Kendi kendine gelişebilen yapılar;  
Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin yer aldığı likit yağ sistemlerinde kendiliğinden birleşerek ipliksi, tübüller, lifler ve mezofazlar gibi yapıları meydana getirdiği yapılandırma sistemleridir. Kendiliğinden birleşmiş fibriler ağlar (SAFİN) oluşturan yağ asitleri (12- hidroksi stearik asit- risinelaidik asit) ve sfingolipitler (seramidler) gibi tek bileşenli sistemler olabilirken, fitosterol+sterol esterleri ve fosfolipit+tokoferol gibi karma sistemlerde olabilmektedir.

12-hidroksi stearik asit (12-HSA) ve türevi risinelaidik asit (REA) gibi hidroksi yağ asitleri, SAFİN oluşturarak büyük hacimde çözücüyü sarmaktadırlar. Hidroksillenmiş yağ asitleri tek yönlü kristal büyüme göstererek oldukça anizotropik, lifli, kristal ipliksi yapılar oluşturmakta ve genellikle saydam, polarize ışık mikroskobu altında güçlü çift kırınım özelliği gösteren, verimli oleojeller meydana getirmektedirler. Sfingolipitlerin en basit birimi olan seramidlerin meydana getirdiği seramid oleojellerinin jelleşme mekanizması çekirdeklenme ile başlamakta, kristal büyümesi, dallanma ve yeniden kristal büyümesi modelini takip etmektedir. Fitosterol+sterol esterlerinin meydana getirdiği karmaşık sistemlerin en bilinen örneği iki bileşenli  $\beta$ -sterol+  $\gamma$ -orizanol oleojellerinin yapı taşları nano ölçekli kendiliğinden birleşmiş tübüllerdir. Söz konusu tübüller, sitosterolün hidroksil grubu ile oksizanolün karbonil grubu arasındaki moleküller arası H-bağlanmasının gerçekleştiği karmaşık, sarmal ve şerit benzeri yapıları oluşturarak berrak oleojellerin üretilebilmesine olanak sağlamaktadır (Rogers vd., 2008a; Rogers vd., 2011; Bot ve Flöter, 2011; Patel, 2015).

- Polimer lifleri;

İlave edildiği likit yağ sistemlerinde bazı polimerlerin, doğrudan veya dolaylı yöntemlerle kendiliğinden birleşerek polimer ipliklerini oluşturduğu yağ yapılandırma sistemlerdir. Hidrofobik selüloz türevleri (etilselüloz) gibi doğrudan yöntemle gerçekleştirilebilirken, hidrofilik selüloz türevleri (metilselüloz, hidroksipropil-metilselüloz), hidrofobik (zein) - hidrofilik proteinler ( $\beta$ -laktoglobulin) ve protein + polisakkarit (jelatin + ksantan gam) gibi dolaylı yöntemle elde edilebilen sistemler de olabilmektedir.

Etilselüloz bazlı oleojeller, genellikle etilselüloz polimerinin likit yağ içinde camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda dağıtılması ardından daha düşük sıcaklıklara soğutulmasıyla üretilmektedir. Yüksek sıcaklıklar polimer zincirlerinin açılmasını sağlarken sonraki soğutma ise katlanmamış polimer zincirleri ve çapraz bağlı jel ağı için bir omurga oluşturmaktadır. Oleojel likit yağın açıl zincirleri ile etilselülozun yan zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimlerle birlikte polimer zincirleri arasında kurulan hidrojen bağıyla stabilize edilmektedir. Hidratlanmış polimerlerin hava-su veya yağ-su ara yüzlerinde birikmesinin ardından mevcut suyun uzaklaştırılmasıyla polimerlerin yapı iskeletini oluşturmaktadır. Sıvı yağların yapılandırılmasında kullanılabilen hidrofilik polimerlerin kurutulmuş mikro yapısını oluşturabilmek için uygulanan dolaylı yöntemlerde kalıp olarak hava-su arayüzlü kolloidler veya yağ-su arayüzleri kullanılmaktadır. Doğrudan ve dolaylı yöntemle üretilen polimer bazlı oleojeller ucuz ve gıdaya uygun pek çok çeşitli protein ve polisakkarit polimerlerin varlığı sebebiyle yağ yapılandırılmasında gelecek vaat etmektedir (Davidovich-Pinhas vd., 2015a; Gao vd., 2014; Patel, 2015).

- Diğer yapılar;

Füme silika gibi inorganik parçacıklar ve yüksek iç faz emülsiyon oleojelleri (HIPE) gibi emülsiyon damlacıklarının oluşturduğu yapılandırma sistemleridir.

İnorganik parçacık hidrofilik ve hidrofobik silikaların yemeklik likit yağı yapılandırılmasında kullanıldığı füme silika bazlı oleojel sistemlerinin uygulamaları mevcuttur. Oluşan yapıdaki jelleşme mekanizması uzun mesafeli bir kolloidal partiküllerin mezoskopik yapılara düzenlenmesini içermektedir. HIPE'ler yağ oranı %70'in üzerinde



(kütlesel yağ fraksiyonu 0.74 veya yüksek) olan konsantre emülsiyon sistemleridir. HIPE yapıda sıkıca hapsedilmiş olan su damlacıklarının düşük sıcaklıklarda jelleşmesi prensibine dayanarak oleojelleri oluşturmak için kalıp olarak kullanılmaktadır (Martin vd., 2002; Patel vd., 2014a).

Daha önce de belirtildiği gibi söz konusu jel ajanları yapılandığı organik sıvı fazı farklı şekillerde stabil forma kavuşturmaktadır. Polimerik organojelatörler; sırasıyla fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle çapraz veya karmaşık zincir bağlarının kurulmasıyla organik çözücüye etkisiz hale getirirken, düşük molekül ağırlıklı organojelatörlerin kendi kendine birleşmesi moleküller arası fiziksel etkileşimler ile gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ve H-bağı gibi zayıf zincirler arası etkileşim ile yapı daha da stabilize edilebilmekte termal ve entropik durumlarda jelasyon oluşumunda önemli rol oynamaktadır (Shapiro, 2011).

Son on yılda oleojelatör kullanımına yönelik yapılan araştırmalar ve geliştirilen oleojellerin bazı uygulamaları aşağıdaki Tablo 1 'de özetlenmektedir.

Tablo 1

Gıda alanında kullanılan oleojelatörler ve yapılandırma davranışları (Pehlivanoğlu vd., 2018).

Yapılandırma davranışı	Jelatör Çeşidi	Örnek	Referans
Kristal parçacıkları	<b>Doğal mumlar</b>	Karnauba mumu, Kandelila mumu	(Öğütücü ve Yılmaz, 2014; Jang vd., 2015)
		Ayçiçek mumu, balmumu	(Hwang vd., 2015; Yılmaz ve Öğütücü, 2014)
		Dut mumu, meyve mumu	(Patel, 2015)
		Şellak mumu, ksantan gam,	(Patel vd., 2014b)
		Pirinç kepeği mumu	(Botega, 2012)
Kristal parçacıkları	<b>Mono açilgliserol (MAG)</b>	Çeşitleri	(Lopez-Martinez vd., 2015)
Kristal parçacıkları	<b>Di açilgliserol (DAG)</b>	Çeşitleri	(Ojijo vd., 2004)
Kristal parçacıkları	<b>Yağ asitleri ve yağ alkolleri</b>	Policosanol, kolesterol	(Lupi vd., 2013; Almedia ve Bahia, 2006)
		d-limonen + orta uzunluklu triaçilgliserol + sürfektan	(Zahi vd., 2015)
		Dikarboksilik asitler	(Gandolfo vd., 2004)
Kendi kendine gelişen yapılar	<b>SAFİN oluşturan yağ asitleri</b>	Hidroksi steraik asit (12-HSA)	(Sagiri vd., 2015)
		Risinelaidik asit (REA)	
		Sfingolipitler (seramidler)	

Yapılandırma davranışı	Jelatör Çeşidi	Örnek	Referans
Kendi kendine gelişen yapılar	<b>Fosfolipidler + tokoferoller</b>	$\alpha$ tokoferol + lesitin	(Nikiforidis ve Scholten, 2014)
		Fitosterol + sterol esterleri	
		Sorbitan monostearat	(Sánchez vd., 2008)
		Sorbitan tristearat ( <i>STS</i> ) ve sükroz sterarat	(Domingues vd., 2015)
		$\gamma$ -orizanol + $\beta$ sitasterol	(Bot ve Flöter, 2011)
		Lesitin+ sorbitan tristearate	(Pernetti vd., 2007)
Polimer lifleri	<b>Polimer (direk metot)</b>	Etil selüloz (EC)	(Davidovich-Pinhas vd., 2015b)
	<b>Polimer (indirek metot)</b>	Metil selüloz (MC)	(Gallego vd., 2013)
		Hidroksipropil metilselüloz (HPMC)	(Tanti, 2015; Patel ve Dewenttinck, 2015)
		Kitin ve kitosan	(Sánchez vd., 2011)
		Jelatin (GL)	
		Etilen-vinil asetat polimer	(Martín-Alfonso ve Valencia, 2015)
		İzoplen <i>PP 070</i> homopolimer	(Martín-Alfonso ve Franco, 2015)

<b>Yapılandırma davranışı</b>	<b>Jelatör Çeşidi</b>	<b>Örnek</b>	<b>Referans</b>
Polimer lifleri	<b>Polimer (indirek metot)</b>	Hidrofilik protein Hidrofobik protein	
Diğer	<b>İnorganik parçacıklar</b>	Füme silika	(Patel, 2015)
	<b>Emülsiyon damlaları</b>	HIPE jelleri (poligliserol+ polirisinoleat+keçiyoynuzu gamı)	(Patel ve Dewenttinck, 2015)

## Emülsiyon Oleojel Sistemleri

Emülsiyon genel olarak birbiri içerisinde karışmayan iki fazdan (genellikle yağ ve su) birinin diğer faz içinde küçük küresel damlacıklar şeklinde dağılmasıyla meydana gelen yapıdır. Gıda sistemlerindeki damlacıkların ortalama çapı 100 nm ile 100 µm arasında değişmekle birlikte bazı sistemlerde daha büyük veya daha küçük olabilmektedir. Emülsiyonlar bu damlacıkları oluşturan “dağılmış faz”, damlacıkları çevreleyen sıvıyı oluşturan “sürekli faz” ve bir ara yüzey olmak üzere üç farklı fizikokimyasal özellikteki bölgeden oluşmaktadır. Dağılmış faz ve sürekli fazın mekânsal konumlanmasına göre emülsiyonları iki ana gruba ayırmak mümkündür. İlk grup sulu bir fazda dağılmış yağ damlacıklarının oluşturduğu suda yağ emülsiyonu (O/W) ve yağ fazında dağılmış su damlacıklarının oluşturduğu yağda su emülsiyonlarını (W/O) kapsayan basit emülsiyon sistemleri, ikinci grup ise su içinde yağ içinde su ( $W_1/O/W_2$ ) ve yağ içinde su içinde yağ ( $O_1/W/O_2$ ) emülsiyonlarını kapsayan çoklu emülsiyon sistemleridir (McClements vd., 2007).

Emülsiyonlar, yerçekimi etkisiyle ayrılma, flokülasyon, birleşme ve Ostwald olgunlaşması vb. pek çok fizikokimyasal etmenler sebebiyle mevcut yapısı bozulmaya elverişli, termodinamik olarak kararsız sistemlerdir. Ancak kinetik stabilite sisteme dahil edilen stabilizatör maddeler ile sağlanabilmektedir. Bu aşamada emülgatörler ve doku değiştiricilerin kullanılması mümkündür. Doku değiştiriciler sistemdeki damlacık hareketini önlemekte ve sürekli fazı jelleştirerek emülsiyonun stabilitesini sağlamaktadır. Emülgatörler ise homojenizasyon sırasında yeni oluşan damlacıkların yüzeyine adsorbe olarak damlacıkların koagüle olmasını önlemekte ve arayüzey gerilimini azaltarak koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. Emülsiyon sistemlerinin stabilizasyonunda doğru emülgatör seçimi oldukça önemlidir. Bunun için emülgatörlerin hidrofilik / hidrofobik balans değerlerinden (HLB) yararlanılmaktadır. Suda yağ (O/W) emülsiyonlarında HLB değeri 8'den küçük emülgatörler istenen stabil formu sağlayabilirken, yağda su (O/W) emülsiyonlarında HLB değeri 8'den büyük emülgatörlerin uygulanması önerilmektedir. Ayrıca gıdaya uygun stabilizatörlerin seçiminin emülsiyon sistemi içeren gıda maddelerinin raf ömrü ve fizikokimyasal özelliklerini de etkilediği göz önünde bulundurularak üretim gerçekleştirilmelidir (Soltani ve Madadlou, 2016; Santos vd., 2019; McClements vd., 2007).

Daha önce de bahsedildiği gibi hidrojel sürekli fazın polarite özellikleri göz önünde bulundurulduğunda sıvı fazın su olduğu bir jel sistemi, organojeller/oleojeller ise sürekli fazın düşük polariteli organik bir sıvı (yemeklik bitkisel yağ) olduğu jellerdir. Eğer sürekli faz bir emülsiyon ise bu yapı emülsiyon oleojelleri (emüljel) olarak ifade edilebilmektedir. Genel olarak emüljeller iç fazı emülsifiye edilmiş non-polar bir sıvı (genellikle yağ) ve dış fazı yarı katı formda polar bir sıvı (genellikle su) olan iki fazlı formlasyonlardır. Emülsiyon sistemlerinin jelleştirilerek stabil forma kavuşturulmasıyla emülsiyon oleojelleri (emüljeller) elde edilebilmektedir. Polar faz, non-polar faz ve bir ara yüzeye sahip olan emüljeller hidrofilik, lipofilik ve amfifilik maddelerin kapsüllenmesi için uygulama alanı bulmaktadır (Martins vd., 2018; Lei vd., 2015).

Polisakkarit ve protein gibi polimer molekülleri tarafından stabilize edilen emüljellerin eldesinde kalıp olarak yüksek iç faz emülsiyonları (HIPE) veya Pickering emülsiyonları kullanılabilir. Pickering emülsiyonları ilk olarak 1900'lerin başlarında Pickering stabilizasyonu olarak ifade edilmiş, bir yağ-su ara yüzüne katı partiküllerin adsorbe edildiği, moleküler yüzey aktif maddenin yer almadığı katı partikülle stabilize edilmiş emülsiyonlardır. Stabilizör olarak mikro ve nano boyutlu katı parçacıkları içeren Pickering emülsiyonları, düşük molekül ağırlıklı emlsiyonlaştırıcılar ile stabilize edilmiş geleneksel emülsiyonlara kıyasla birleşme ve Ostwald olgunlaşmasına karşı daha iyi bir stabilizasyon özelliği göstermektedir (Dickinson, 2012; Marangoni ve Co., 2012; Tavernier vd., 2016; Zhai vd., 2018; Sánchez-Salvador vd., 2019). Yüksek iç faz emülsiyonları (HIPE) yağ oranı %70'in üzerinde (kütlesel yağ fraksiyonu 0.74 veya daha yüksek) olan bir protein ve bir karbonhidrat polimerinin kendi aralarında kompleks yaparak oluşturduğu konsantre emülsiyon sistemleridir. Proses, proteinlerin veya diğer polimerlerin bir yağ-su arayüzüne kimyasal çapraz bağlamayla veya olmadan adsorbe edilmesine ve daha sonra su fazının buharlaştırılması esasına dayanmaktadır. Böylece ağırlıkça %99'un üzerinde yüksek bir yağ içeriğine ve elastikiyete sahip yüksek iç faz emülsiyonları (HIPE) elde edilmektedir. Yüksek iç faz emülsiyonları (HIPE) veya Pickering emülsiyonları emüljellerin eldesinde kullanım alanı bulmaktadır (Wijaya vd., 2018; Romoscanu ve Mezzenga, 2006).

#### 1.4. Gıda Endüstrisinde Oleojel Uygulamaları

Katı ve sıvı yağlar pek çok minör bileşenin yanı sıra tekli doymamış, çoklu doymamış ve doymuş yağ asitlerini içeren trigliseridlerdir. Birçok uygulamada gıda ürünleri söz konusu trigliseridlerin karışımını içermektedir. Triaçilgliseroller suprakollodial bir ağ yapıda birleşip yağları katı veya katı benzeri maddelere dönüştürerek gıda ürünlerine istenen yapıyı kazandırır. Doymuş ve *trans* yağ asitlerinin gıda ürünlerinde lezzet ve doku gibi bazı spesifik özellikler üzerindeki rolü teknolojik açıdan önemlidir. Ancak doymuş yağ asidi ve *trans* yağların pro-inflamatuar ve oksidatif stresi attırabildiği, aşırı oksidatif stres ve inflamasyonun ise kardiovesküler hastalık oluşumuna katkı sağladığı bildirilmiştir. Bu sebeple beslenme ile doymuş ve *trans* yağ alımının en aza indirilmesi kalp sağlığı açısından son derece önemlidir. Yağların işlevsel özelliklerine sahip olabilen *trans* ve doymuş yağ asidi alımının olumsuz etkisine karşın alternatif olarak geliştirilen oleojellerin, gıda ürünlerinde yağ ikamesi olarak ve/veya pek çok farklı amaçla uygulanmalarının araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (Puşcaş vd., 2020; Co ve Marangoni, 2018; Zhu vd., 2019).

Oleojellerin gıda ürün uygulamaları *trans* ve doymuş yağların ikamesinin yanı sıra; yağ hareketliliği ve migrasyonun sınırlandırılması, yenilebilir yağların yapılandırılması, heterojen sistem ve emülsiyonların stabilizasyonu ve nutrasötiklerin kontrollü salınımı gibi pek çok farklı fonksiyonlar için gerçekleştirilmektedir (Kaushik vd., 2017). Örneğin; çikolatada uygun olmayan depolama koşullarıyla ortaya çıkan çikolata çiçeklenmesi, kakao yağının çikolatanın iç yüzeyinden dış yüzeyine doğru göç ederek burada yeniden kristalize olmasından kaynaklanmaktadır. Yağ migrasyonu çikolatalarda en önemli kalite kusurlarından biri olup önlemeye yönelik geliştirilen stratejilerden birisi göç etmeye eğilimli olan yağın jelleştirilmesidir. Oleojellerin yapılandırma yeteneği onların çikolata ürünlerinde yağ migrasyon inhibitörü olarak kullanımına olanak sağlamaktadır. 12-hidroksistearik asit ve kanola yağı ile geliştirilmiş oleojellerin bu amaçla kullanımı bildirilmiştir (Rogers vd., 2008b; Marty vd., 2005). Farklı çeşit bitkisel yağ ve farklı mum kombinasyonları ile hazırlanan oleojellerin margarinlerde (Hwang vd., 2013; Ögütçü ve Yılmaz, 2014) ve fitosterol +  $\gamma$  orizonol ile ayçiçek yağı kullanılarak üretilmiş oleojellerin dondurmada (Moriano ve Alamprese, 2017) doymuş yağ içeriğinin azaltılmasına yönelik uygulamaları mevcuttur.

Et teknolojisinde kanola, soya fasulyesi, keten tohumu yağı ve etilselüloz jelatörleri ile geliştirilen oleojellerin sosislerin doymuş yağ içeriğinin azaltılması amacıyla (Zetzl vd., 2012) ve pirinç kepeği mumu ile soya yağı kullanılarak geliştirilen oleojellerin de Frankfurt tipi sosislerde hayvansal yağ ikamesi olarak kullanımı (Wolfer vd., 2018) yapılan uygulama örnekleridir. Hamur işlerinde yağ ikamesi olarak kullanımına karnauba ve kandelila mumu oleojelleri ile geliştirilen kurabiyeler örnek verilebilirken (Mert ve Demirkese, 2016a, 2016b), soya lesitini ve palm yağı ile üretilen organojellerin nutrasötiklerin kontrollü salınımı (Baran vd., 2014) oleojellerin literatürde yer alan farklı fonksiyonel uygulamalarına yönelik bir diğer çalışmadır.

Bazı gıda maddelerinde yağlar, oluşan iç ağın temel direğidir. Gıda ürününde mevcut olan bu yağların yeni bileşiklerle değıştırilmesi durumunda yağların gıda ürününe kazandırdığı spesifik özelliklerin aynen korunması beklenmektedir. Bu sebeple gıda formülasyonları hazırlanırken katı yağların verdiği ağız hissinden ve lezzetli tattan ödün vermeden, tüketici tercihlerini göz önünde bulundurarak ürün özelliklerinin modifiye edilmesi son derece önemli bir konudur (Puşcaş vd., 2020). Bu amaçla oleojel teknolojisi kullanılarak geliştirilen yeni gıda ürünlerinin tüketici beğeni testleri ve duysal analiz testlerinin gerçekleştirilmesi ürünün tercihinin belirlenmesi açısından yararlı olacaktır.

Son on yılda bazı gıda ürünlerine oleojellerin dahil edilmesine yönelik yapılan araştırmalar ve oleojellerin gıda ürünlerinde bazı uygulamaları aşağıdaki Tablo 2'de özetlenmektedir.



Tablo 2

Oleojellerin gıda ürünlerine uygulamaları

<b>HAMUR İŞLERİ</b>				
<b>Gıda Ürünü</b>	<b>Kullanılan Oleojeller</b>	<b>İkame Gıda Bileşeni</b>	<b>Kalite Parametreleri</b>	<b>Referans</b>
<b>Kurabiye</b>	Kandelila mumu + kanola yağı	Şorteningler	Boyutsal özellik, nem içeriği, doku	(Mert ve Demirkese, 2016a)
	Kandelila mumu + ayçiçek yağı	Şorteningler	Boyutsal özellik, nem içeriği, doku, reoloji	(Mert ve Demirkese, 2016b)
	Kandelila mumu + kanola yağı	Şorteningler	Reoloji, boyutsal özellik, doku	(Jan vd., 2015)
	Karnauba mumu + ayçiçek yağı	Şorteningler	Boyutsal özellik, nem içeriği, doku, reoloji	(Mert ve Demirkese, 2016a)
	Balmumu + fındık yağı	Şorteningler	Fizikokimyasal, duysal ve dokusal özellikler	(Yılmaz ve Ögütçü, 2015)
	Ayçiçek mumu + fındık yağı	Şorteningler	Fizikokimyasal, duysal ve dokusal özellikler	(Yılmaz ve Ögütçü, 2015)
<b>Kek</b>	Şellak mumu + kolza yağı	Şorteningler	Doku, duysal	(Patel vd., 2014b)
	Metilselüloz + ayçiçek yağı	Şorteningler	Doku, duysal	(Patel vd., 2014c)
	Ksantan sakızı + ayçiçek yağı	Şorteningler	Doku, duysal	(Patel vd., 2014c)
<b>EMÜLSİYON ÜRÜNLERİ</b>				
<b>Margarin</b>	Karnauba mumu + zeytin yağı	-	Fiziksel, erime, doku özellikleri, morfoloji	(Ögütçü ve Yılmaz, 2014)
	Balmumu + zeytin yağı	-	Fiziksel, erime, doku özellikleri, morfoloji	(Ögütçü ve Yılmaz, 2014)
	Şellak mumu+ kolza yağı	Sürekli yağ fazı	Mikroyapı, reoloji, damlacık boyutu	(Patel vd., 2014b)

## SÜT ÜRÜNLERİ

Gıda Ürünü	Kullanılan Oleojeller	İkame Gıda Bileşeni	Kalite Parametreleri	Referans
<b>Dondurma</b>	Pirinç kepeği mumu + yüksek oleik ayçiçek yağı	Tereyağı	Taşma, partikül boyutu dağılımı, erime kararlılığı, erime ve mikroyapı özellikleri	(Zulim Botega vd., 2013a)
	Pirinç kepeği mumu + yüksek oleik ayçiçek yağı	Tereyağı	Hava hücresi boyut dağılımı ve şekli, karışım mikroyapısı, erime hızı	(Zulim Botega vd., 2013b)
	Kandelila mumu + yüksek oleik ayçiçek yağı	Tereyağı	Hava hücresi boyut dağılımı ve şekli, karışım mikroyapısı, erime hızı	(Zulim Botega vd., 2013b)
	Karnauba mumu + yüksek oleik ayçiçek yağı	Tereyağı	Hava hücresi boyut dağılımı ve şekli, karışım mikroyapısı, erime hızı	(Zulim Botega vd., 2013b)
	Fitosterol - gama orizonol + ayçiçek yağı	Süt yağı	Taşma ve erime hızı, reoloji	(Moriano ve Alamprese,2017)
<b>Krem peynir</b>	Pirinç kepeği mumu + soya yağı	Süt yağı	Reoloji, doku, mikroyapı, duyuşal özellik, yağ asidi bileşimi	(Bemer vd., 2016)
	Etilselüloz + yüksek oleik soya yağı	Süt yağı	Reoloji, doku, mikroyapı, duyuşal özellik, yağ asidi bileşimi	(Bemer vd., 2016)

## ET ÜRÜNLERİ

<b>Sosis</b>	Etilselüloz + kanola yağı	Hayvansal yağ	Yağ asidi bileşimi, yağ kürecik boyut dağılımı, doku, mikroyapı özellikleri	(Zetzl vd., 2012)
	Etilselüloz + soya yağı	Hayvansal yağ	Yağ asidi bileşimi, yağ kürecik boyut dağılımı, doku, mikroyapı özellikleri	(Zetzl vd., 2012)
	Etilselüloz + keten tohumu yağı	Hayvansal yağ	Yağ asidi bileşimi, yağ kürecik boyut dağılımı, doku, mikroyapı özellikleri	(Zetzl vd., 2012)
	Pirinç kepeği mumu + soya yağı	Hayvansal yağ	Doku, mikroyapı özellikleri, organoleptik özellikler	(Wolfer vd., 2018)

---

---

**ŞEKERLEMELER**

---

---

<b>Gıda Ürünü</b>	<b>Kullanılan Oleojeller</b>	<b>İkame Gıda Bileşeni</b>	<b>Kalite Parametreleri</b>	<b>Referans</b>
<b>Çikolata</b>	Etilselüloz + hurma çekirdeği yağı	Isıya dayanıklı ajan	Doku, yağ göçü, erime ve fiziksel özellikler	(Stortz ve Marangoni, 2013)
	Etilselüloz + kakao yağı	Isıya dayanıklı ajan	Doku, yağ göçü, erime ve fiziksel özellikler	(Stortz ve Marangoni, 2013)
	Etilselüloz + hurma çekirdeği yağı	Isıya dayanıklı ajan	Doku ve mikroyapı özellikleri	(Stortz vd., 2014)
	Etilselüloz + hurma çekirdeği yağı	Isıya dayanıklı ajan	Doku ve mikroyapı özellikleri	(Stortz vd., 2015)
	Şellak mumu + kolza yağı	Yağ bağlayıcı ajan	Reoloji, katı yağ içeriği	(Patel vd., 2014b)
<b>Şekerleme dolguları</b>	Balmumu + pirinç kepeği yağı	Palm yağı	Reolojik özellik, mikroyapı, kristalleşme ve erime	(Doan vd., 2016)

---

---

## 1.5. Oleojeller Alanında Araştırma-Geliştirme İhtiyaçları

İnsan beslenmesinde *trans* yağ asitleri/doymuş yağ tüketiminin sınırlandırılmasına yönelik getirilen politika değişiklikleri oleojellere olan ilgiyi artırmış henüz oldukça yeni olan bu teknoloji sağlıklı ve güvenilir gıda talebini karşılamaya yönelik bir umut ışığı olmuştur. Oleojelasyon teknolojisinde hali hazırda uygulanan oleojelatörlere her geçen gün bir yenisi eklenmekte veya mevcut oleojelatölerin niteliklerini iyileştirmeye yönelik çalışılmaktadır. Daha düşük konsantrasyonda bile etkili, güvenilir, sağlıklı, gıda ile uyumlu, ekonomik ve ucuz oleojelatörlerin keşfi önemli bir araştırma alanıdır. Çünkü yapılan çalışmalarda uygulanan mevcut oleojelatörlere ek olarak gıda sınıfı oleojelatörlerin keşfine yönelik ihtiyaç belirlenmiştir. Gıda teknolojisinde uygulanan oleojelatörlerle pek çok farklı yapılandırma yöntemleriyle oleojel sistemleri üzerinde çalışılmıştır. Ancak mevcut yapılandırma sistemlerini daha ucuza mal edebilecek yeni stratejiler geliştirmek, bilinen teknikleri daha da basitleştirip kolaylaştırmak, bunlara ek yeni oleojel sistemleri bulmak bu alanda yapılması önerilen çalışmalar arasındadır (Puşcaş vd., 2020; Sagiri vd., 2018; Patel, 2018; Pehlivanoğlu vd., 2018).

Son yıllarda artış göstermekle birlikte oleojellerin çeşitli amaçlarla pek çok gıda ürünlerine uygulamaları bulunmaktadır. Mum esaslı oleojeller, polimer jelleri ve yapılandırılmış emülsiyonlar fırıncılık ürünlerinde şortening ikamesi olarak başarıyla uygulanmış, şekerleme ürünlerinde şellak ve balmumu oleojellerinin yanı sıra selüloz türevli oleojeller kullanılarak ürün stabilizasyonu sağlanmıştır. Dondurmada hem mum bazlı hem de sterol bazlı oleojeller tereyağı ikamesi olarak formüle edilirken, pirinç kepeği mumu ve etilselüloz oleojelleri krem peynir ürünlerinde süt yağı ikamesi olarak incelenmiştir. Mum, etilselüloz, monogliserit ve fitosterollerle yapılandırılmış oleojeller et ürünlerinde hayvansal yağ ikamesi olarak araştırılırken, mum bazlı oleojellerin margarin uygulamaları literatürde yer almıştır. Gerek yapılan fizikokimyasal, yapısal ve duyu analizler ve hedonik testlerin başarılı sonuçlarına gerekse oleojellerin fiziksel içerikleri ile uygulanan gıda ürünündeki fiziksel benzerliklerdeki umut verici formülasyonlarına rağmen oleojel içeren gıda ürünleri piyasadaki market raflarında halen mevcut değildir. Bu duruma yasal düzenlemelerdeki birtakım eksikliklerden de kaynaklı olan ticarileşememe durumunun yol açtığı düşünülmektedir. Bu sebeple oleojellerin potansiyel gıda uygulamalarını daha detaylı

belirlemek, sağlık etkileri üzerindeki çalışmaları artırmak ve yasal düzenlemeler konularında çalışmalar yapmak bu sağlıklı ürünlerin soframızda yer bulmasına hız kazandıracadı öngörülmektedir (Patel vd., 2020; Puşcaş vd., 2020; Singh vd., 2017; Patel ve Dewenttick, 2016).



## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatür incelendiğinde farklı yapılandırma mekanizmaları kullanılarak geliştirilen oleojeller, farklı oleojelatör türleri ve bunların gıda ürünlerine uygulanmasına dair pek çok araştırma mevcuttur. Söz konusu tezin kapsamıyla doğrudan ilgili olduğu düşünülen literatür özeti bu bölümde incelenecektir.

Moriano ve Alamprese (2017) tarafından yapılan çalışmada fitosterol +  $\gamma$ -orizanolon ayçiçek yağı ile oluşturduğu oleojellerin dondurmada süt yağı ikamesi olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla dondurma formülasyonları süt kreması, oleojel ve ayçiçek yağı ile farklı yağ miktarı (4g/100g - 8g/100g) ve farklı jelleştirici konsantrasyonlarında (8g/100g - 12g/100g) hazırlanmıştır. Oleojeller ile üretimi gerçekleştirilen dondurmaların daha iyi taşıma ve erime başlama süresine sahip olduğu belirlenirken, oleojeller ve süt kreması ile hazırlanan dondurmaların benzer yoğunluk ve viskoziteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 12 g/100 g jelatör içeriğine sahip oleojeller üretilen dondurmaların, süt kreması ile üretilenlere benzer hatta daha iyi kalite özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Süt yağı ikamesi olarak oleojellerin kullanımı düşük doymuş yağ asidi/ *trans* yağ içeren, sağlıklı ve düşük kalorili dondurma üretimini başarıyla gerçekleştirmiştir.

Bemer vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada pirinç kepeği mumu, etilselüloz, yüksek oleik asit içerikli soya fasulyesi yağı ve normal soya fasulyesi yağı ile dört farklı oleojel geliştirilmiş bu oleojellerin süt yağı ikamesi olarak düşük yağlı krem peynir üretiminde kullanımı araştırılmıştır. Etilselüloz ve pirinç kepeği mumu oleojelleri ile üretilen krem peynirler tam yağlı ve yağsız ticari krem peynir örnekleriyle karşılaştırılmış, tüm oleojel bazlı krem peynir örneklerinin tam yağlı ticari kontrol krem peynir örneğine göre yaklaşık %25 daha az toplam yağ içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Pirinç kepeği mumu oleojeli ile hazırlanan krem peynirlerin tam yağlı ticari kontrol örneğine benzer sertlik, sürülebilirlik ve yapışkanlık özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Geliştirilen oleojellerin kullanımının süt ürünlerinde yağ asidi profilini geliştirerek düşük yağlı krem peynir üretimine olanak sağladığı bildirilmiştir.

Park vd. (2018)'nin yaptıkları bir çalışmada oleojel ile formüle edilmiş krem peynir üretiminde oleojel kullanımının oksitadif stabilite ve tokoferol içeriği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla pirinç kepeği mumu ve yüksek oleik asit içerikli soya fasulyesi yağı ile hazırlanan oleojellerden krem peynirler (OCC) elde edilerek oleojel içermeyen normal bir krem peynir (UGCC) ve iki adet ticari krem peynir (MFCC-VCC) örnekleriyle karşılaştırılmıştır. Oleojel içeren (OCC) ve oleojel içermeyen (UGCC) krem peynir örneklerinde toplam tokoferol içeriği bakımından önemli bir fark gözlenmez iken uçucu bileşenler bakımından küçük bir farklılık tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında sağlıklı beslenmede etkin rol üstlenen oleojellerin düşük yağlı süt ürünlerinde potansiyel kullanım alanına sahip olduğu bildirilmiştir.

Wolfer vd. (2018) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada pirinç kepeği mumunun soya fasulyesi yağı ile oluşturduğu oleojellerin Frankfurt tipi sosis üretiminde hayvansal yağ alternatifi olarak kullanımı araştırılmış ve organoleptik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hayvansal yağ (PF) katkılı, bitkisel yağ katkılı (soya fasulyesi) (SBO), farklı iki konsantrasyonlarında (%2.5 ve %10 pirinç kepeği mumu oleojeli) oleojeller (2.5RWO-10RWO) ile geliştirilen ve %2.5 pirinç kepeği mumu oleojeli ile üretilen ancak daha ince kıyılmış (2.5 RWO/LS) beş adet sosis üretimi gerçekleştirilmiştir. Lipid oksidasyonunun PF ve 10 RWO sosis örneklerinde önemli ölçüde farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Doku profil analiz sonuçlarına göre PF ve 10 RWO sosis örneklerinin her ikisi de SBO'dan önemli ölçüde daha sert olduğu bildirilmiş, PF, 2.5 RBW, 10 RWO ve RBW/LS sosis örneklerinin benzer sertlikte, ancak SBO ve PF'den daha yumuşak dokulu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Duyusal değerlendirme ve enstrümental renk ölçümü sonuçlarına göre genel olarak PF'nin diğer sosis örneklerine göre daha koyu kırmızı renkli olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak pirinç kepeği mumu ve soya fasulyesi yağı ile geliştirilen oleojellerin Frankfurt tipi sosislerde hayvansal yağ ikamesi olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

Barbut ve Marangoni (2019) yaptıkları bir çalışmada et ürünlerindeki hayvansal yağların farklı katı/sıvı bitkisel yağlar ile elde edilen oleojellerle ikame edilmesinin, ürünün bazı özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, normal sığır yağı, işlenmiş sığır yağı, kanola yağı, soya fasulyesi yağı ve keten tohumu yağı ile et hamuru hazırlanmış, bu beş adet yağın %5 sorbitan monostearat (SMS) ve %10 etilselüloz (EC) ile geliştirilen

oleojelleriyle de et hamuru üretilmiştir. Üretilen her bir et hamuru sistemine yavaş ve hızlı olmak üzere farklı ısıtma hızı (0.7 ve 3.5 °C) uygulanmıştır. Dokusal özellikleri incelendiğinde sığır yağının oleojellere değiştirilmesi pişmiş et ürünlerinde daha yüksek sertlik oluştururken, bitkisel yağlarda sertliğin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Elastikiyetin tüm oleojel örnekleriyle hazırlanan et hamuru örneklerinde, doğal katı/sıvı yağ ile hazırlanan et hamuru örneklerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Mikroyapısal özellikleri incelendiğinde kanola yağı, soya fasulyesi yağı ve keten tohumu yağı oleojelleri ile hazırlanan et hamurlarının yağ globül boyutunun, normal sığır yağı ve işlenmiş sığır yağı oleojelleri ile üretilen et hamurlarının yağ globül boyutundan daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ısıtma hızının örneklerin yağ globül boyutlarında bir farklılık yaratmadığı belirlenmiştir.

De Vries vd. (2017)'nin çalışmalarında hayvansal bir protein ile çalışmış, peynir altı suyu protein izolatının ayçiçek yağı ile oleojel oluşturabilme kapasitesi incelenmiştir. Çalışmada öncelikle peynir altı tozu saf suda çözündürülmüş ve stok çözeltilerden protein denatürasyonu gerçekleştirilerek yaklaşık 200 nm çapında protein agregatları elde edilmiştir. Protein agregatları ayçiçek yağ fazına bir çözücü değişim prosedürü uygulanarak aktarılmış, bu esnada ara çözücü olarak aseton kullanılmıştır. Küçük protein kümeleri, ağsı bir yapı oluşturarak ayçiçek yağın içerisine immobilize etmiş ve sıvı yağ katı benzeri özellikler kazandırmıştır. Elde edilen sonuçlar sulu çözeltileri jelleştirebilme potansiyeline sahip protein agregatlarının ayçiçek yağında da bir ağ sistemi oluşturabildiğini göstermiştir. %3 gibi düşük protein konsantrasyonlarında sistemin jel benzeri davranış gösterdiği reolojik sonuçlarla ( $G' > G''$ ) doğrulanmıştır. Birkaç haftalık depolanan oleojel örneklerinde yağ sızıntısının minimum düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

Liu vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada bitkisel bir protein olan buğdayın gluten proteininin mısır yağın jelleştirebilme potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça %74.7 saflıkta buğday gluteni tozu (WG) gliserol içerisinde çözündürülmüş ve mısır yağı WG-gliserol süspansiyonuna yavaşça ilave edilip 23.000 rpm'de 2 dk süreyle homojenize edilmiş ve buğday gluteni protein emülsiyon oleojelleri başarıyla elde edilmiştir. Morfolojik özellikler incelendiğinde, gluten proteininin yapının hücre duvarlarını oluşturduğu ve yağ fazının üç boyutlu ağa hapsedilerek emüljellerin oluştuğu bildirilmiştir. Ağırlıkça %0.5, %0.75 ve %1 konsantrasyonlarda hazırlanan emüljellerden özellikle yüksek konsantrasyonlu



olanının (ağırlıkça %1) iyi bir tiksotropik geri kazanım sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca hidrofilik biyopolimerlerle stabilize edilen yüksek iç faz emülsiyon (HIPE) jellerinin aksine buğday gluteni bazlı emüljellerin daha yüksek elastik ( $G' \sim 10^3 - 10^4$  Pa), kayma incelleme davranışı ve iyi tiksotropik geri kazanım özelliğinin de olduğu belirlenmiştir.

Eisa vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada yüksek molekül ağırlıklı etilselüloz (EC) ile düşük molekül ağırlıklı laurik asit (LA) yağ jelleştiricileri, bir diğer ifadeyle iki farklı jelleşme mekanizmasının kombinasyonu ile çalışılmıştır. EC ve LA'nın farklı oranlardaki kombinasyonlarının son jelin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlardaki EC ve LA'nın kanola yağı ile homojenizasyonunun ardından oda sıcaklığına soğutulup jelleşerek oleojel oluşturması sağlanmıştır. Mekanik özellikler incelendiğinde EC ve LA arasında antagonistikten sinerjistik davranışa geçiş ağırlıkça %4 polimerin üzerinde gözlenmiştir. Bu durum tüm LA konsantrasyonlarında (%0, 3, 5, 8 ve %10) görülmüş ve ana etkenin tek başına EC olduğu, LA'nın sadece dengeleyici bir görev üstlendiği belirtilmiştir. LA ilavesine bağlı olarak jelleşme sıcaklığında bir azalma gözlenmiş ve bu durumun küçük moleküllerin plastikleştirici etki davranışından kaynaklandığı bildirilmiştir. Ayrıca LA'nın kristal yapısının EC konsantrasyonundan etkilenmediği, kristalleşme davranışının ise daha düşük bir sıcaklığa geçtiği çalışmada tespit edilmiştir.

Guadino vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada farklı oranlarda stearik asit (SA) ve soya lesitini (SL) ile saf kanola yağı kullanılarak lesitin bazlı oleojeller (LOG) ve oleojel emülsiyonu (LOGE) geliştirilmiştir. Üretilen oleojellerin X-ışını kırınım deseni ve polarize ışık mikroskobu ile nano ve mikro yapıları incelenmiş, doku analizi yapılarak sertlikleri belirlenmiş ve termal özellikleri karakterize edilmiştir. Bu amaçla, ağırlıkça %1 su ve SL:SA oranları (0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0) ile ağırlıkça %20 ve %30 olarak iki jelleştirici konsantrasyonu kullanılarak lesitin bazlı oleojeller (LOG) geliştirilmiş; LOGE üretimi için ise ağırlıkça %10 ve %20 su ile hazırlanmak koşuluyla aynı oranlarda SL:SA kullanılmıştır. Mikroyapısal analiz sonuçları incelendiğinde SL'nin ters solucan misel demetlerinin birbirine dolanması yoluyla LOG'un mevcut yapısının oluştuğu belirlenirken; LOGE'da yapı oluşumunun biraz farklı olduğu gözlenmiştir. Oleojel emülsiyonlarında (LOGE) üç boyutlu ağı stabilize etmek için SL ters misel ağı ile sinerjik bir etkileşime giren SA kristalleri aracılığıyla gerçekleşerek yağın yapılandığı belirlenmiştir. Üretilen jel sistemlerinin

doku profilleri incelendiğinde, SA'in konsantrasyon artışına bağlı olarak LOG ve LOGE'nin sertliğinin arttığı tespit edilmiştir. Kullanılan SL ve SA oleojelatörlerinin sinerjistik etkileşimine bağlı olarak SL ve SA'yı birlikte içeren numunelerden LOGE'nunun, LOG'a göre daha yüksek bir sertliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca yalnızca SA içeren numunelerin sertliğinin yalnızca SL içeren örneklere göre önemli ölçüde fazla olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak LOG ve LOGE'nin gıda sınıfı, yağ içinde su sistemlerinde iyi bir strateji olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Jiang vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada gıda endüstrisinde kullanılan doğal bir pigment olan lutein ve yağ yapılandırma ajanı olarak yaygın uygulanan monoasilgliserollerden biri olan monostearin ile çeşitli bitkisel yağlar kullanılarak lutein ester bazlı oleojeller geliştirilmiştir. Bu amaçla lutein, %95 lutein içeriğine sahip kadife çiçeğinden (*Tagetes erecta* L.) ekstraksiyonla elde edilmiş ve seçilen farklı bitkisel yağlarla 80 °C su banyosunda (30yçiçek yağı, mısır yağı, soya fasulyesi yağı ve kanola yağı) ayrı ayrı karıştırılmıştır. Ardından farklı konsantrasyonlarda monostearin (4, 6, 8, 10 ve 12%, w/w) ilave edilerek farklı soğutma parametre uygulamalarıyla (4 ve 20 °C) monostearin içeren lutein bazlı oleojeller elde edilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde oleojellerin monostearin kristallerinin 30yçiçek yağında oluşturduğu ağ tarafından başarılı bir şekilde stabilize edildiği tespit edilmiştir. Monostearinin artan konsantrasyonuna bağlı olarak, geliştirilen oleojellerin sertlik, koheziflik vb. gibi dokusal özelliklerinin pozitif yönde etkilendiği ancak soğutma sıcaklığının bu özellikler üzerindeki ilişkisinin negatif olduğu belirlenmiştir. Reolojik sonuçlar oleojellerin psödoplastik davranışa sahip olduğunu ve jelleşme sıcaklıklarının da ( $T_g$ ) sadece monostearin konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Monostearin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak, doğrusal viskoelastik bölge içinde jel mukavemetinde ( $G'$ ) ilerleyici bir iyileşme sergilediği gözlenmiştir. Sonuç olarak lutein ester bazlı oleojellerin basit ve güvenli bir şekilde elde edilebileceği, gıda teknolojisinde ve yağda çözünür nutrasötiklerin geliştirilmesi çalışmalarında kullanılabileceği bildirilmiştir.

Lopez-Martinez vd. (2015)'nin bir çalışmasında yenilebilir bir bitkisel yağ ile etilselüloz (EC) içeren / içermeyen monogliserit (MG) oleojelleri geliştirilmiş ve belirli koşullar altında karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı bileşime sahip (SKB,  $\approx$  %79 gliserol monostearat +  $\approx$  %12 gliserol monopalmitat, PKB,  $\approx$  %47 gliserol

monostearat + %47 gliserol monopalmitat) iki ticari monogliseritin %2 ve %8'lik konsantrasyonları kanola yağı ile üç farklı işlem koşullarında (statik koşullar (ST), kesme kuvveti (SH) ve etilselüloz (EC) varlığında) jelleştirilerek oleojeller elde edilmiştir. Reolojik analiz sonuçları değerlendirildiğinde statik koşullar altında geliştirilen her iki tip monogliseritten de oleojel geliştirilebildiği ancak karmaşık modül ( $G^*$ ) değerlerinin özellikle %2 konsantrasyona sahip PKB oleojelinde zayıf olduğu belirlenmiştir. Statik koşullar altında hazırlanan oleojellerinin (OG-ST), kesme kuvveti (OG-SH) oleojellerine göre daha yüksek sertlik ve daha düşük yağ kaybına sahip olduğu tespit edilmiştir. XRD kırınım deseni analiz sonuçları incelendiğinde oleojelasyon sırasında uygulanan kesme kuvvetinin SKB ve PKB oleojelleri için  $\alpha$ 'dan  $\beta$  polimorfik geçişin meydana geldiği zamanı azalttığı gözlenmiştir. Ayrıca MG-EC'un sinerjistik etkileşimine bağlı olarak; %6 konsantrasyonda EC ve MG'nin kanola yağı ile oluşturduğu oleojellerin, statik koşullar altında oluşturulan EC içermeyen oleojellere göre daha yüksek karmaşık modül değerine ( $G^*$ ) ve daha düşük yağ kaybına sahip olduğu belirlenmiştir.

Winkler-Moser vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada balmumu (BW), kandelila mumu (CLW), ayçiçeği mumu (SFW) ve bunların kombinasyonlarının soya fasulyesi yağı ile oluşturduğu oleojellerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Her bir oleojel %5 (w/w) mum konsantrasyonda (%10 artışlarla 0-100% w/w) CLW:BW, BW:SFW, CLW:SFW kombinasyonları şeklinde soya fasulyesi yağı ile hazırlanmıştır. CLW:BW içeren 40:60 ve 90:10 oranlardaki oleojellerin tek mum ile elde edilen oleojellerden daha sert olduğu gözlenmiştir. SFW:BW karışımları ile hazırlanan oleojellerin tek mum ile elde edilen oleojellerden daha az sertliğe sahip olduğu belirlenmiştir. SFW ve CLW karışımlarının kristalleşemediği gözlenirken, CLW düşük seviyeleri SFW'nin kristal bir trombosit ağı oluşturmasını engellediği bildirilmiştir. Ayrıca SFW:CLW içeren 90:10 ve 60:40 oranlardaki oleojellerin tek mum ile elde edilen oleojellerden daha az sertlikte olduğu belirlenmiştir. Tüm karışımlar içerisinde 10:90 SFW:CLW kombinasyonu ile hazırlanan oleojelin en stabil jel yapı sergilediği belirtilirken, BW:CLW ile CLW:SFW oleojel karışımlarının sertlik bakımından sinerjik olduğu çalışma kapsamında tespit edilmiştir.

Okuro vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada soya fasulyesi lesitininin yüksek, orta ve düşük erime noktasına sahip farklı bitkisel ve hayvansal mumlar ile kombinasyonlarının ayçiçek yağının kristalleşme ve jelleşmesi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla, yüksek erime noktalı ayçiçek mumu (SFW)-karnauba mumu (CRW), orta erime noktalı kandelila mumu (CLW)-balmumu (BZW) ve düşük erime noktalı dut mumu (BW)-meyve mumunun (FW), soya fasulyesi lesitini ile (LEC) farklı oranlarda kombinasyonları FW: LEC (100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100) ayçiçek yağı içerisinde tamamen homojenize edilerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oleojel oluşturabilme potansiyelleri incelenmiş, üretilen jel sistemlerinin termal, reolojik ve yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir. Genel olarak lesitinin varlığı mumların ayçiçek yağı ile kristalleşebilme ve jelleşebilme kapasitesini önemli ölçüde azaltarak olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Yüksek ve orta erime noktalı mumlar (BZW, CRW, CLW ve SFW) lesitin varlığında ancak artan mum konsantrasyonlarında jel oluşturabilmiştir. Ancak düşük erime noktalı mumlar ile (BW, FW) lesitin istenen jel oluşumunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. FW+LEC kombinasyonu ile geliştirilen oleojellerin LEC+BW ile elde edilen oleojele kıyasla daha yüksek bir jel gücüne sahip olduğu belirlenmiştir. Termal analiz sonuçları incelendiğinde meyve mumunun çok bileşenli doğası gereği 20-50 °C arasında kristalleşme profili ve 25-65 °C gibi geniş aralıkta erime profilleri gösterdiği tespit edilmiştir. Meyve mumu (FW) oleojellerinde minimum jel konsantrasyonunun altında bile lesitin (LEC) ilavesinin jel stabilitesi, yağ bağlama kapasitesi, tiksotropik davranış ve jel oluşumunda olumlu yönde etki yarattığı bildirilmiştir. Sonuç olarak LEC+FW kombinasyonunun sinerjistik etkileşimler etkisiyle oleojel oluşumunu desteklediği ve gıda sınıfı oleojel üretimi için yeni bir olanak sağladığı çalışma kapsamında belirlenmiştir.

Luo vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada yağ yapılandırma ajanı olarak kullanılan yüksek metoksilli narenciye pektini ve çay polifenol palmitat (Tp-palmitat) parçacıklarının (emülsiyon stabilizatörü) yağ fazı olarak kullanılan kamelya yağı ile oluşturduğu oleojellerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kamelya bazlı oleojeller %2.5 (m/v) sabit Tp-palmitat konsantrasyonu ve % 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 (m/v) şeklinde değişen narenciye pektin konsantrasyonlarda emülsiyonlar hazırlanarak geliştirilmiştir. Narenciye pektin konsantrasyonunun, polimer etkileşimi sebebiyle emülsiyonların, dondurularak kurutulmuş ürünlerin ve oleojellerin fiziksel özellikleri üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Artan pektin konsantrasyonu ile emülsiyonların stabilitesi artmış, kurutulmuş ürünlerin sertliği artmış, oleojellerin ise yağ bağlama kapasitesi ve jel stabilitesi önemli ölçüde artış göstermiştir. Pektin konsantrasyonunun %1.5 (m/v)'dan daha yüksek olduğu durumlarda oleojellerin  $G' > 17.000$  Pa değerinde yüksek jel kuvveti ve iyi bir tiksotropik davranış

sergilediği belirlenmiştir. Geliştirilen oleojellerin yüksek antioksidan aktiviteye sahip ve polifenol bakımından zengin olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada kamelya yağı bazlı oleojeller keklerde tereyağı ikamesi olarak kullanılmıştır. Oleojellerle üretilen keklerin tereyağı kullanılarak geliştirilen keklerden daha sert olduğu, artan pektin konsantrasyonunun keklerin çiğnenebilme kabiliyetini ve sertliğini önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. Duyusal analiz sonuçlarına göre genel olarak oleojeller ile hazırlanan keklerin daha düşük hedonik skorlara sahip olduğu bildirilmiştir.

Meng vd. (2018a) tarafından yapılan bir çalışmada ksantan gam (XG) ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) polimeri kombinasyonunun soya fasulyesi yağı ile oluşturduğu oleojellerin ve oleojel oluşumu için bir ara ürün olan emülsiyon sistemi ile kurutulmuş ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, ağırlıkça %0.3 sabit XG konsantrasyonu ve %0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 şeklinde değişen konsantrasyonlarında HPMC'nin sulu çözeltisi ve ağırlıkça %60 soya fasulyesi yağı 1300 rpm'lik yüksek hızda (Ultra Turraks, T-25, IKA, Almanya) homojenize edilmiş, daha sonra emülsiyon 90 °C sıcaklıkta vakumlu fırında kurutularak öğütülmüş ve 1000 rpm'lik kesme işleminin ardından istenen oleojeller elde edilmiştir. Reolojik analiz sonuçları incelendiğinde daha yüksek HPMC konsantrasyonunun; daha yüksek mekanik güce sahip kararlı bir emülsiyon, daha sıkı ağa sahip sert yapıya kurutulmuş ürünler ve daha yüksek mekanik güce sahip oleojellerin oluşumuna neden olduğu tespit edilmiştir. Yüksek HPMC konsantrasyonuna sahip oleojellerin daha iyi yağ bağlayabilme kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Oleojeller için bir ara ürün olarak geliştirilen emülsiyon ve kurutulmuş ürünlerin polarize ışık mikroskopu görüntüleri incelendiğinde HPMC'un konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak ağ yapısının daha küçük granüllü ve daha sıkı olduğu, HPMC ve XG'nin meydana getirdiği ağ yapısına hapsolan soya fasulyesi yağının immobilize olarak stabilizasyon sağlandığı gözlenmiştir. Polisakkaritlerin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlanmasının oleojellerin yapılandırılmasında temel güç olduğu belirtilmiştir.

Tavernier vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada modifiye edilmemiş proteinlerin protein:polisakkarit komplekslerinin emülsiyon temelli yaklaşımla oleojelleri hazırlanarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yüksek oranda konsantre su içinde yağ emülsiyonları hazırlanmış ardından su fazı buharlaştırılarak bitkisel yağın biyopolimer ağına (protein veya protein:polisakkarit) stabilize edilmesiyle oleojel sistemleri elde edilmiştir. Bu amaçla, soya

proteini (SPI), karragenen (k-CG) polisakkariti ve 34yçiçek yağı kullanılmıştır. Protein:polisakkarit oranı, pH ve iyonik kuvvet gibi faktörlerin komplekslerin yapı ve stabilitesini güçlü bir şekilde etkilediği tespit edilmiştir. Hem modifiye edilmemiş protein SPI hem de SPI:k-CG ile stabilize edilmiş oleojellerde artan biyopolimer konsantrasyonu ile daha katı davranışta artış gözlenmiştir.

Patel ve Dewenttick (2015) tarafından yapılan bir çalışmada mum kristalleri (şellak mumu), polimer iplikleri (HPMC-hidroksipropil metil selüloz) ve emülsiyon temelli sistemler kullanılarak üç farklı yağ yapılandırma mekanizması ile oleojeller geliştirilmiş ve karakterize edilmiştir. Şellak mumu oleojelleri %0-6 konsantrasyonlarda kolza tohumu yağı ile hazırlanırken, HPMC oleojellerinin üretimi için önce sulu köpük hazırlanmış daha sonra sulu köpükler -23 °C'de dondurulduktan sonra gözenekli kriyojeller elde edilmiş ve bunlar ayçiçek yağına daldırılarak %1-5 değişen polimer ağırlığına sahip oleojeller elde edilmiştir. Yüksek iç faz emülsiyon (HIPE) jelleri ise ağırlıkça %0.4 oranda poligliserol polirisinoleat, ayçiçek yağı, keçiyoynuzu gamı ve karragenan kullanılarak 11.000 rpm hızla homojenizasyonun ardından oda sıcaklığına soğutmayla üretilmiştir. Kolza tohumunun yapılandırılmasıyla hazırlanan şellak mumu oleojellerinin minimum jel konsantrasyonu %2 olarak ölçülmüş, yüksek soğutma ve düşük kesme hızlarında nispeten daha yüksek  $G^*$  değerleri ile daha iyi reolojik profil sergilenmiştir. Her üç tip oleojellerin özellikleri birbirinden farklı olduğu, şellak mumunun kristal yapılı olduğu, HPMC polimer oleojelinin nispeten termo geri dönüşümlü ve yüksek sıcaklıklarda jel özelliği gösterdiği son olarak HIPE jelinin sıcaklık davranışının daha yüksek sıcaklıklarda da olsa tersine çevrilebilir bir jel-sol gibi olduğu tespit edilmiştir. Tikotropik geri dönüşüm davranışının şellak mumu oleojellerinde HPMC oleojellerinden daha iyi olduğu bildirilmiştir.

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

Çalışma kapsamında kullanılan rafine ayçiçek yağı (100 g üründe; 100 g yağ, 10 g doymuş, 33 g tekli doymamış, 57g çoklu doymamış yağ, 0 mg kolesterol, 0 g karbonhidrat, 0 g protein) Trakya Birlik Yağ fabrikası'ndan (Biryag, Tekirdağ, Edirne), hayvan iç yağı ise (%3.34 miristik asit, %30.65 palmitik asit, %23.40 stearik asit, %38.75 oleik asit, %3.05 linoleik asit) Çanakkale'deki yerel bir kesimhaneden temin edilmiştir. Monomuls® 90-35 doymuş monogliserit, BASF Co. (Illertissen, Almanya) ve mono-palmitat + di-palmitat karışımı Veser Kimya'dan (İstanbul, Türkiye) satın alınmıştır. Mum oleojellerinin üretiminde kullanılan mumlardan; ayçiçek mumu (6607L), çay mumu (6614), kolza tohumu mumu (6237), gül mumu (6692), dut mumu (6290), şellak mumu ve balmumu (8108) Kahlwax Co. (Kalh GmbH & Co., Trittau, Almanya) firmasından, portakal kabuğu mumu (E00068) ise Koster Keunen Holland B.V. (Raambrug, Hollanda)'dan satın alınırken, balina mumu Doğa İlaç Hammaddeler Tic. Ltd. Şti (İstanbul, Türkiye)'den ve lanolin (yün mumu) Suzhou Fanrong Biotechnology Co. Ltd. (Jiangsu, Çin) şirketinden tedarik edilmiştir. Laurik asit Jinan Qinmu Fine Chemical Co. Ltd. (Jinan, Çin)'den, emülgatör olarak tercih edilen Pluronic F68 (%10 poloksamer 188 çözeltisi), Span 20, Span 60, Span 80, Tween 40 ve Tween 60 ise Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen, Almanya)'den temin edilmiştir. Span 65, Tween 20 ve Tween 80 Merck Schuchardt OHG (Hohenbrunn, Almanya) ve soya lesitini Kimbiotek Kimyevi Maddeler San. Tic. A.Ş. (İstanbul, Türkiye) şirketlerinden satın alınmıştır. Gliserol monostearat Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Almanya) ve poligliserol stearat (Finamul PGE 2000) Fine Organics Inc. (Mumbai, Hindistan) şirketlerinden, gliserol monooleat Sigma-Aldrich Chemie GmbH (St. Louis, Amerika), kolesterol Acros Organics'den (New Jersey, Amerika) temin edilmiştir. Pektin emülsiyon oleojel üretiminde kullanılan yüksek ve düşük metoksilli pektinler CP Kelco (Lille Skensved, Danimarka), keçiyoynuzu gamı ve kalsiyum klorid Sigma Chem. Co. (St. Louis, MO, Amerika)'dan satın alınmıştır.  $\gamma$ -Siklodekstrin Metal Organik Kafes (MOF) ise laboratuarda sentezlenmiştir.  $\alpha$ -Siklodekstrin Sigma-Aldrich Chemie GmbH (St. Louis, Amerika),  $\beta$  ve  $\gamma$ -Siklodekstrin Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Almanya) firmalarından tedarik edilmiştir. Çay ve çöven saponini İstanbul Tarım (İstanbul, Türkiye)'den sağlanırken, kitin

ve kitosanın temini için Quinmu Fine Chemical Co. Ltd. (Şantung, Çin) firmasına başvurulmuştur. İnülin ve glukano delta lakton Kimbiotek Kimyevi Maddeler San. Tic. A.Ş. (İstanbul, Türkiye) şirketinden, gam arabik Xian Lyphar Biotech Co Ltd. (Xian, Çin)'den temin edilmiştir. Nohut unu Doğalsan Paz. Doğ. Gıda Amb. San. ve Tic. Ltd. Şti. (Ankara, Türkiye), arpa unu, darı unu ve keten tohumu yağı Smart Kimya Tic. Ltd. Şti. (İzmir, Türkiye) firmasından satın alınmıştır. Jelatin, Xiamen Gelatin Industry % Trade Co. Ltd. (Shanghai, Çin), yumurta akı tozu ve ipek fibroin Kor Argo Organik Gıda Enerji San. Tic. A.Ş. (İzmir, Türkiye)'den sağlanmıştır. Ticari mayonez Pınar Süt Fabrikası (İzmir, Türkiye), sirke Tariş Üzüm Satış Kooperatifleri Birliği (Manisa Türkiye), yumurta sarısı Keskinöğlü Tavukçuluk ve Damızlık İşl. San. Tic. A.Ş. (Manisa, Türkiye), şeker Konya Şeker San. Ve Tic. A.Ş., (Konya, Türkiye) ve rafine tuz Billur Tuz Sanayi A.Ş. (İzmir, Türkiye)'den satın alınmıştır.

## **3.2. Yöntemler**

### **3.2.1. Hidrolize Hayvan İç Yağı Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi**

Hayvan iç yağı oleojeli oluşumu için, kesimhaneden temin edilen hayvan (dana) iç yağı 90 °C'deki su banyosunda tamamen ergitilmiş ve aynı sıcaklıktaki ayçiçek yağı ile belirli oranlarda (%10, %20 ve %30) homojen şekilde karıştırılmıştır. 20 °C'deki laboratuvar koşullarında jelleşmenin gerçekleşmesi için bekletilen hayvan iç yağının minimum %30 ilave oranında ayçiçek yağı ile oleojel oluşturabildiği belirlenmiştir. Hidrolize hayvan iç yağı oleojelatörünün eldesi için, hayvan iç yağı:deiyonize su (1:2, h/h) paslanmaz çelik otoklav (100 ml) içerisinde 200 °C'de basınç altında 4 saat süreyle ısıtılmıştır. Ardından oda sıcaklığına soğutulmuştur. Kısmen hidrolize edilen karışımın AOCS Ca 5a-40 yöntemi (AOCS, 1998) ile belirlenen serbest yağ asitliği (FFA) %48.5'den %1.5'e düşürülene kadar sıcak su (su:hayvan iç yağı, 1:1, h/h) ile 2-3 defa daha sonra da soğuk suyla yıkanmıştır. Tüm bu işlemler sonrasında elde edilen beyaz renkli, kristal ve oda sıcaklığında katı formulu hidrolize hayvan iç yağı bir diğer oleojelatör olarak belirlenmiştir. Hidrolize hayvan iç yağı ve ayçiçek yağı %10 konsantrasyonda homojen karıştırılarak oleojeller üretilmiştir. Monogliserit, monogliserit+digliserit karışımları yağ asidi kompozisyonu benzerliği sebebiyle kontrol oleojelatör olarak seçilmiş ve ayçiçek yağı ile %10 konsantrasyonda



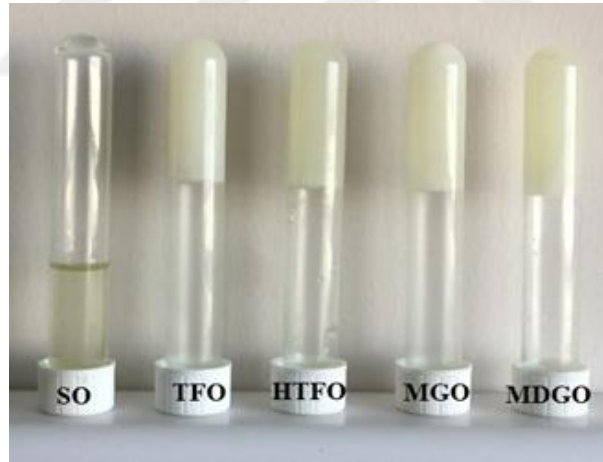
oleojeller elde edilmiştir. Ayçiçek yağı ve dört adet oleojelatörden elde edilen oleojellerin likit karışımları 100 g'lık steril kaplara her biri 50 g olacak şekilde hazırlanmıştır. Ortam sıcaklığına kadar (20 °C) soğutulduktan sonra oleojel örnekleri 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Hazırlanan oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 3'te verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 3

Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Oleojelatör (%)
<b>TFO</b>	70	TF (30)
<b>HTFO</b>	90	HTF (10)
<b>MGO</b>	90	MG (10)
<b>MDGO</b>	90	MDG (10)

\*TFO: hayvan iç yağ oleojeli, HTFO: hidrolize hayvan iç yağı oleojeli, MGO: monogliseric oleojeli, MDGO: monogliseric+ digliseric oleojeli, TF: hayvan iç yağı, HTF: hidrolize hayvan iç yağı, MG: mono gliseric, MDG: monogliseric+ digliseric



Şekil 4. Geliştirilen hayvan iç yağı, hidrolize hayvan iç yağı, monogliseric ve monogliseric + digliseric oleojelleri

### 3.2.2. Farklı Doğal Mumlar (Vakslar) ile Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Doğal bitkisel ve hayvansal kaynaklı mum oleojellerinin oluşumu için, mumlar (ayçiçek mumu, çay mumu, kolza tohumu mumu, portakal kabuğu mumu, gül mumu, dut

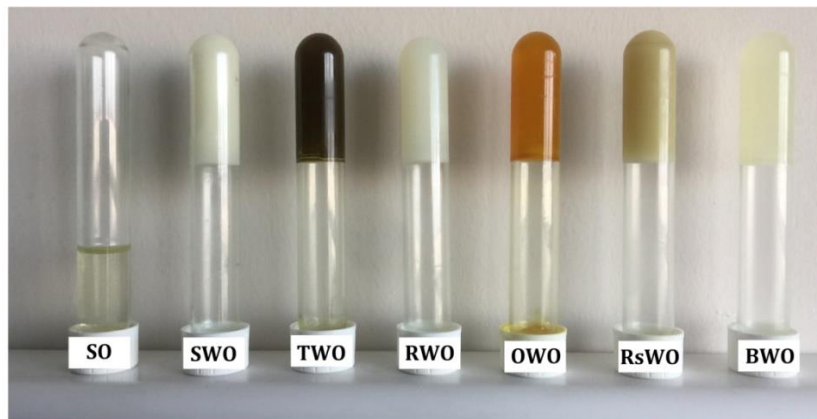
mumu, balina mumu, şellak mumu, lanolin-yün mumu, balmumu) 90 °C’deki su banyosunda yarım saat bekletilerek ergitilmiş, aynı sıcaklıktaki ayçiçek yağı ile belirli oranlarda homojen şekilde karıştırılmıştır. Ardından oleojel oluşumu için ortam sıcaklığına soğutulmuştur (20 ± 3 °C). Oleojellerin hazırlanacağı oranları belirlemek için öncelikle her birinin minimum jel konsantrasyonu (MJK) (Hwang vd., 2012) tespit edilmiş, optimum konsantrasyonlar test edilen her bir mum için (% 10, % 10, % 25, % 15, % 10, % 10, % 5, % 5, % 30 ve % 5 ilave düzeyi) belirlenerek üretim gerçekleştirilmiştir. Ayçiçek yağı ile doğal bitkisel ve hayvansal mumlardan elde edilen oleojellerin likit karışımları 100 g’lık steril kaplara her biri 50 g olarak hazırlanmıştır. Ortam sıcaklığına (20 ± 3 °C) soğutulduktan sonra oleojel örnekleri 4 °C’de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Hazırlanan oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 4 ve 5’te verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 4

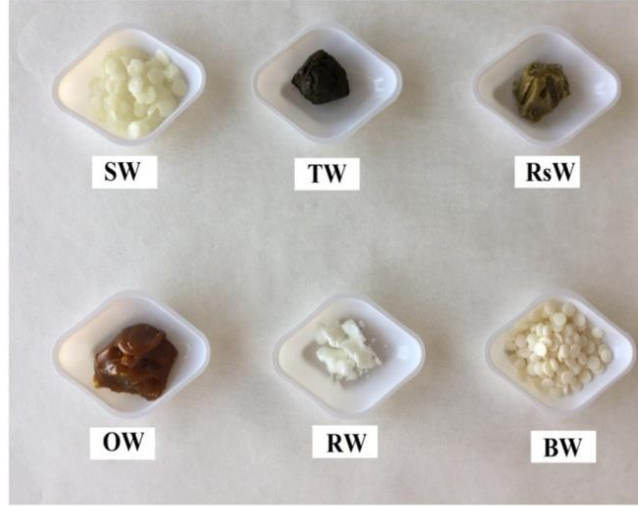
Geliştirilen bitkisel mum oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Oleojelatör (%)
<b>SWO</b>	90	SW (10)
<b>TWO</b>	90	TW (10)
<b>RWO</b>	75	RW (25)
<b>OWO</b>	85	OW (15)
<b>RsWO</b>	90	RsWO (10)
<b>BWO</b>	90	BW (10)

\*SWO: ayçiçek mumu oleojeli, TWO: çay mumu oleojeli, RWO: kolza tohumu mumu oleojeli, OWO: portakal kabuğu mumu oleojeli, RsWO: gül mumu oleojeli, BWO: dut mumu oleojeli, SW: ayçiçek mumu, TW: çay mumu, RW: kolza tohumu mumu, OW: portakal kabuğu mumu, RsW: gül mumu, BW: dut mumu



Şekil 5. Geliştirilen bitkisel mum oleojelleri



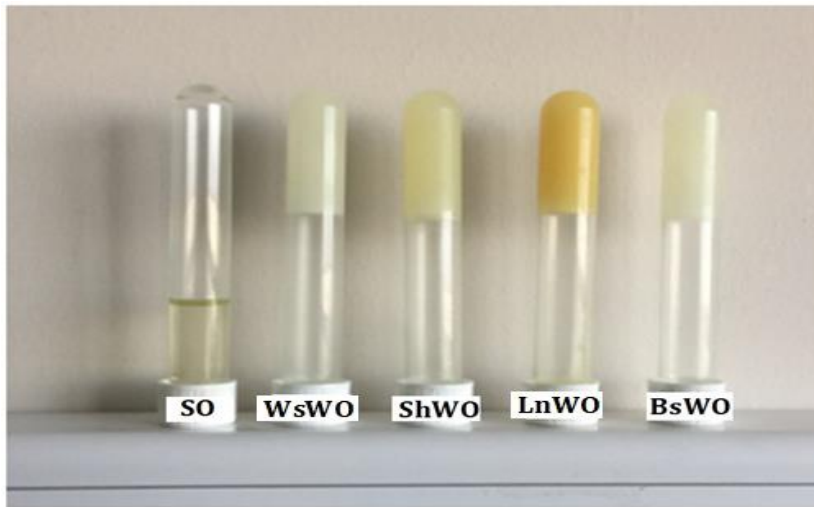
Şekil 6. Bitkisel mum oleojellerinin üretiminde kullanılan bitkisel mumlar

Tablo 5

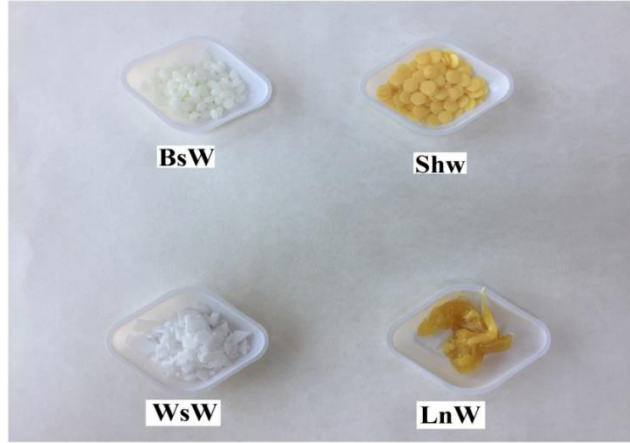
Geliştirilen hayvansal mum oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Oleojelatör (%)
<b>WsWO</b>	95	WsW (5)
<b>ShWO</b>	95	ShW (5)
<b>LnWO</b>	70	LnW (30)
<b>BsWO</b>	95	BsW (5)

\*WsWO: Balina mumu oleojeli, ShWO: şellak mumu oleojeli, LnWO: Lanolin (yün mumu) oleojeli, BsWO: Balmumu oleojeli, WsW: balina mumu, ShW: şellak mumu, LnW: lanolin (yün mumu), BsW: balmumu.



Şekil 7. Geliştirilen hayvansal mum oleojelleri



Şekil 8. Hayvansal mum oleojellerinin üretiminde kullanılan hayvansal mumlar

### 3.2.3. Laurik asit Kullanılarak Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

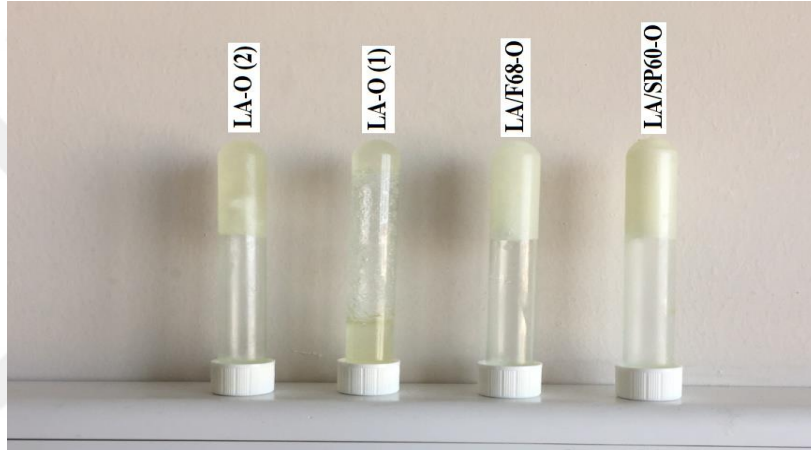
Laurik asit oleojellerinin oluşumu için, laurik asit ve ayçiçek yağı belirli oranda homojen karıştırılmış ve 90 °C'deki su banyosunda 20 dk bekletilerek tamamen ergimesi sağlanmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan örneklerde oleojel oluşumu gözlenmiştir. Laurik asit-emülgatör oleojellerinin oluşumu için ise 90 °C'deki su banyosunda bekletilen ayçiçek yağı içerisine Span 60 ve Pluronic F68 ilave edilmiş 15-20 dk sonra laurik asit eklenerek homojen şekilde karıştırılmıştır. Oleojeller oluşum için oda sıcaklığına soğutulmuştur ( $20 \pm 3$  °C). Laurik asit-emülgatör oleojellerinin geliştirilmesinde laurik asit ile oleojel oluşturabilen uygun emülgatörü belirleyebilmek için laboratuvarımızda bulunan on adet emülgatör (Pluronic F68, Span 20, Span 60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) ile çalışılmıştır. Bu emülgatörlerden yalnızca Span 60 ve Pluronic F68 %5 katım oranında ayçiçek yağı ile stabil oleojeller oluşturmuş bu sebeple laurik asit –emülgatör oleojellerinin üretiminde kullanılmıştır. Ayçiçek yağı, laurik asit ve emülgatörlerden elde edilen oleojellerin karışımları 100 g'lık steril kaplara her biri 50 g olarak hazırlanmıştır. Ortam sıcaklığına soğutulduktan sonra oleojel örnekleri 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Hazırlanan oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 6'da verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 6

Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Laurik asit (%)	Emülgatör (%5)
LA-O	80	20	-
LA/F68-O	80	15	Pluronic F68
LA/SP60-O	80	15	Span 60

\*LA-O: laurik asit oleojeli, LA/F68-O: laurik asit- pluronic F68 oleojeli, LA/SP60-O: laurik asit- span 60 oleojeli



Şekil 9. Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojelleri (LA-O (2): %20 laurik asit, LA-O (1): %15 laurik asit)

### 3.2.4. Gliserol Monostearat, Poligliserol Stearat ve Bunların Emülgatör Kombinasyonları ile Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Gliserol monostearat (GMS) ve poligliserol stearat (PGS) oleojellerinin oluşumu için, 90 °C'deki su banyosunda ayrı tüpler içerisinde gliserol monostearat ve poligliserol stearat ile ayçiçek yağı Tablo 7'de belirtilen oranlarda homojen karıştırılmış bir süre bekletilerek tamamen ergimesi sağlanmıştır. Daha sonra örnekler olejel oluşumu için ortam sıcaklığına soğutulmuştur ( $20 \pm 3$  °C). Oleojellerin tek başlarına minimum jel oluşturma konsantrasyonu (MJK) sırasıyla %5 ve %4 olarak tespit edilmiştir. Ancak işlenebilir mekanik stabiliteye sahip bir jel yapısı oluşumu için gliserol monostearat (GMS) ve poligliserol stearat (PGS) optimum %10 konsantrasyon oranında kullanılmıştır. Bir sonraki aşamada olejel stabilitesini arttırabilen emülgatörlerden uygun olanının belirlenmesi için

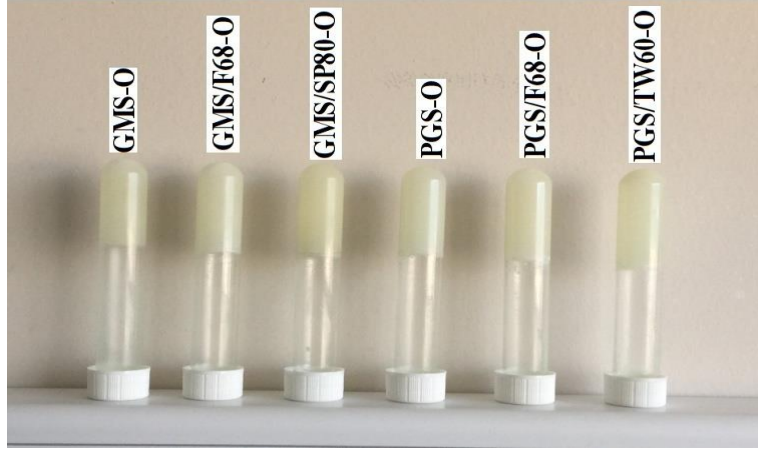
laboratuvarda bulunan on adet emülgatör (Pluronic F68, Span 20, Span 60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) ile çalışılmıştır. Gliserol monostearat oleojeli için Pluronic F68 ve Span 80, poligliserol stearat oleojeli için Pluronic F68 ve Tween 60 emülgatörleri %3 katım oranında ayçiçek yağı ile stabil jeller oluşturmuştur. Bu amaçla 90 °C'deki su banyosunda bekletilen ayçiçek yağına %3 konsantrasyonda emülgatörler (Pluronic F68, Span 80, Tween 60) ilave edilmiş daha sonra ayrı ayrı gliserol monostearat ve poligliserol stearat eklenerek homojen karıştırılmıştır. Ortam sıcaklığına soğutulan örneklerde oleojel oluşumu gözlenmiştir. Her bir oleojelin likit karışımları 100 g'lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanmış, ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) soğutulduktan sonra oleojel örnekleri 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 7'de verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 7

Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellerin örnek kodları ve formülasyonları

<b>Örnek kodu</b>	<b>Ayçiçek yağı (%)</b>	<b>Gliserol Monostearat veya Poligliserol Stearat (%10)</b>	<b>Emülgatör (%3)</b>
<b>GMS-O</b>	90	GMS	-
<b>GMS/F68-O</b>	87	GMS	Pluronic F68
<b>GMS/SP80-O</b>	87	GMS	Span 80
<b>PGS-O</b>	90	PGS	-
<b>PGS/F68-O</b>	87	PGS	Pluronic F68
<b>PGS/TW60-O</b>	87	PGS	Tween 60

\* GMS-O: gliserol monostearat oleojeli, GMS/F68-O: gliserol monostearat-pluronic F68 oleojeli, GMS/SP80-O: gliserol monostearat- span 80 oleojeli, PGS-O: poligliserol stearat oleojeli, PGS/F68-O: poligliserol stearat-pluronic F68 oleojeli, PGS/TW60-O: poligliserol stearat- tween 60 oleojeli



Şekil 10. Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bunların emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojeller

### 3.2.5. Gliserol Monooleat-Kolesterol Oleojelleri ve Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

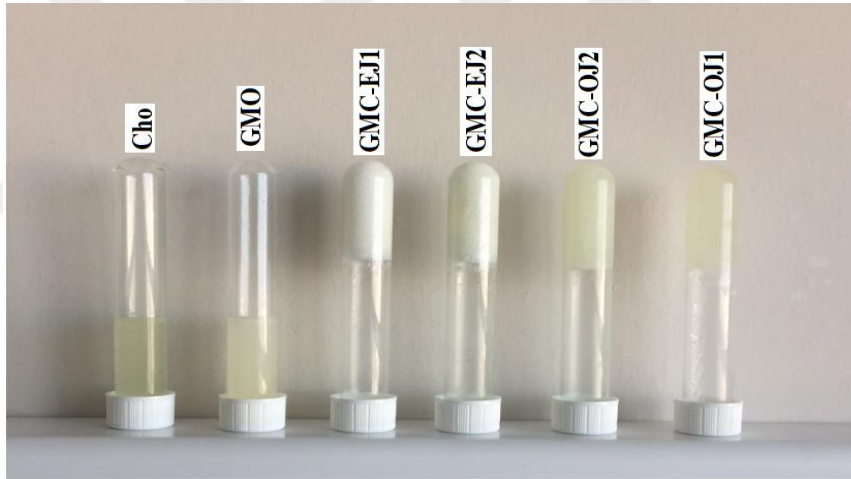
Gliserol monooleate ve kolesterolün oleojel oluşturma yetenekleri her biri için %10 konsantrasyonda ayrı ayrı test edilmiş ancak bu yüksek katım oranında bile stabil jel oluşturamadıkları gözlenmiştir. Bunun üzerine gliserol monooleat-kolesterol kombinasyonlarının oleojellerini oluşturmak için, 80 °C'ye ısıtılan ayçiçek yağına gliserol monooleat ve kolesterol Tablo 8'de verilen oranlarda eklenmiş sürekli karıştırılarak tam olarak ergimesi sağlanmıştır. Ardından örnekler oleojel oluşumu için ortam sıcaklığına soğutulmuştur ( $20 \pm 3$  °C). 24 saat sonra akış davranışı incelenen örneklerden akış gözlenmeyenler dayanıklı oleojeller olarak tespit edilmiştir. Gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojellerinin oluşumu için ise; Tablo 8'de verilen oranlarda yağ-organojelatör karışımı su banyosunda ergitilerek gliserol monooleatın tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Su fazı, ayçiçek yağı – gliserol monooleate-kolesterol karışımına yavaş yavaş ilave edilmiş ve Ultra Turraks (Ultra Turraks IKA T-25, Almanya) yardımıyla 3000 rpm'de emülsiyonun oluşumu sağlanmıştır. Ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) soğutulduktan sonra oleojel oluşumunu gözlenmiştir. Her bir oleojelin / emülsiyon oleojelinin likit karışımları 100 g'lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanmış, ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) soğutulduktan sonra oleojel örnekleri 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 8'de verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 8

Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Gliserol Monooleat (%)	Kolesterol (%)	Su (%)
Cho	95	-	5	-
GMO	95	5	-	-
GMC-OJ1	90	5	5	-
GMC-OJ2	80	10	10	-
GMC-EJ1	60	10	10	20
GMC-EJ2	70	10	10	10

\* Cho: kolesterol oleojeli, GMO: gliserol monooleat oleojeli, GMC-OJ1: gliserol monooleat-kolesterol oleojeli-1, GMC-OJ2: gliserol monooleat-kolesterol oleojeli-2, GMC-EJ1: gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojeli-1, GMC-EJ2: gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojeli-2



Şekil 11. Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri ve emülsiyon oleojelleri

### 3.2.6. Pektin Emülsiyon Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Yüksek metoksilli pektin (HMP) emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, 45-50 °C sıcaklıkta ayçiçek yağı ile Tablo 9’da belirtilen miktarda Span 60 emülgatörü 11.000 rpm’de 3-5 dk ultra-turraks ile karıştırılmıştır. Pektinin aynı sıcaklıkta farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltisi emülgatör-ayçiçek yağı karışımına ilave edilerek aynı hızda 3-5 dk daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışıma Tablo 9’da belirtilen miktarlarda keçiyoynuzu gamı ilave edilerek önce 11.000 rpm, daha sonra 20.000 rpm’de 3-5 dk Ultra Turraks (Ultra-



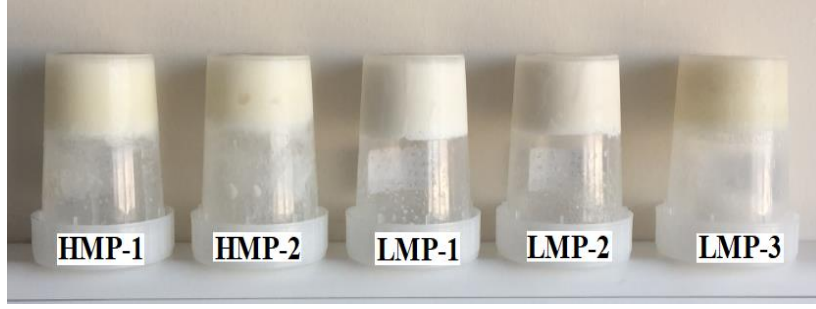
Turraks IKA T-25) ile karıştırılarak homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığına soğutulan ( $20 \pm 3$  °C) örneklerde emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. Düşük metoksilli pektin (LMP) emülsiyon oleojellerinin oluşumu için ise, 45-50 °C sıcaklıkta ayçiçek yağı ile Tablo 9’da belirtilen miktarda Tween 20, Tween 40 ve Span 60 emülgatörleri 11.000 rpm’de 3-5 dk Ultra-Turraks ile karıştırılmıştır. Aynı sıcaklıkta hazırlanan pektinin farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltisi emülgatör-ayçiçek yağı karışımına ilave edilerek 11.000 rpm’de 3-5 dk süreyle karıştırılmıştır. Karışıma belirlenen miktarlarda  $\text{CaCl}_2$  ilave edilerek önce 11.000 rpm, daha sonra 20.000 rpm’de 3-5 dk Ultra-Turraks ile karıştırılarak homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığına soğutulan ( $20 \pm 3$  °C) örneklerde emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. Emülsiyon oleojellerinin likit karışımları 100 g’lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanmış, ortam sıcaklığına soğutulduktan sonra 4 °C’de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Her iki tip pektin emülsiyon oleojellerinin üretiminde de kullanılacak emülgatörleri tespit edebilmek için hidrofilik-hidrofobik balans (HLB) değerleri birbirinden farklı çeşitli emülgatörler (Pluronic F68, Span 20, Span60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) ile denemeler yapılmıştır. HMP emülsiyon oleojelleri için Span 60, LMP emülsiyon oleojelleri için Tween 20, Tween 40 ve Span 60 emülgatörleri Tablo 9’da belirtilen miktarlarda kullanılmıştır. Üretilen emülsiyon oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 9’da verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 9

Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Pektin Çözeltisi (%)	Emülgatör (%)	$\text{CaCl}_2$ (%)	Keçiboynuzu Gamı (%)
HMP-1	47	47 (%3’lük)	5 (Span 60)	-	1
HMP-2	66.15	28.35 (%4’lük)	5 (Span 60)	-	0.5
LMP-1	27	63 (%3’lük)	5 (Tween 20)	5	-
LMP-2	22.5	67.5 (%4’lük)	5 (Tween 40)	5	-
LMP-3	63	27 (%4’lük)	5 (Span 60)	5	-

\* HMP-1: yüksek metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-1, HMP-2: yüksek metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-2, LMP-1: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-1, LMP-2: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-2, LMP-3: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-3



Şekil 12. Geliştirilen pektin emülsiyon oleojelleri

### 3.2.7. $\gamma$ -Siklodekstrin Metal Organik Kafes (MOF) ile Emülsiyon Oleojellerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

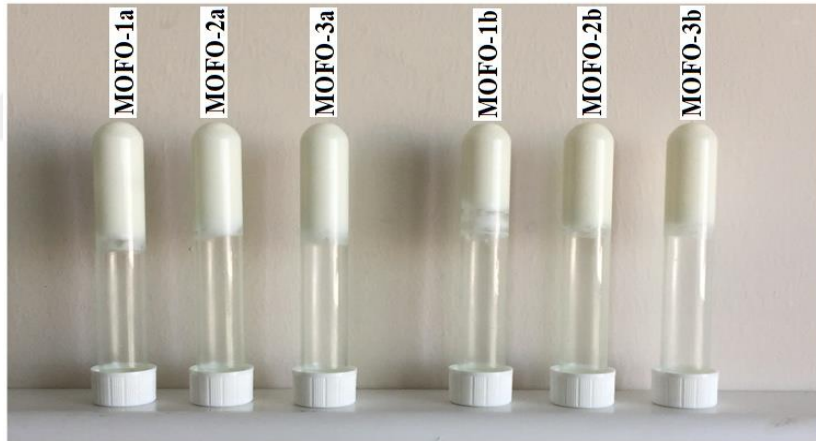
$\gamma$ -Siklodekstrin metal organik kafes (MOF) yapı ile emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, laboratuvarında sentezlenen  $\gamma$ -siklodekstrin MOF'un farklı konsantrasyondaki sulu çözeltileri ve ayçiçek yağı kullanılarak HLB değerleri birbirinden farklı çeşitli emülgatörler (Pluronic F68, Span 20, Span60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) ile bir seri emülsiyon oleojelleri üretilmiştir. Optimum özellikli, stabil jel oluşturabilen emülgatörler ile (Tween 20, Tween 40, Tween 60)  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes (MOF) emülsiyon oleojelleri üretilmiştir. 50 °C' deki ayçiçek yağına Tablo 10'da verilen formülasyona göre emülgatörler (Tween 20, Tween 40, Tween 60) eklenmiş 11.000 rpm'de 3 dakika Ultra-Turraks ile karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır.  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafesin (MOF) 20-22 °C'deki sulu çözeltisi ayçiçek yağı-emülgatör karışımına yavaş yavaş ilave edilmiştir. 6000-8000 rpm'de Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile uzun sürelerde kesikli karıştırılarak homojenizasyon işlemi yapılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan örneklerin emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. Her bir emülsiyon oleojelinin likit karışımları 100 g'lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanmış, ortam sıcaklığına (20 ± 3 °C) soğutulduktan sonra oleojel örnekleri 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 10'da verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 10

Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal-organik kafes (MOF) yapı emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	$\gamma$ -Siklodekstrin MOF (%)	Emülgatör (%10)	Su (%)
MOFO-1a	65	5	Tween 20	20
MOFO-2a	65	5	Tween 40	20
MOFO-3a	65	5	Tween 60	20
MOFO-1b	60	10	Tween 20	20
MOFO-2b	60	10	Tween 40	20
MOFO-3b	60	10	Tween 60	20

\* MOFO-1a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-1, MOFO-2a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli- 2, MOFO-3a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-3, MOFO-1b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-1, MOFO-2b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-2, MOFO-3b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-3



Şekil 13. Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes (MOF) yapı emülsiyon oleojelleri

### 3.2.8. $\alpha$ (alfa) - $\beta$ (beta) – $\gamma$ (gama) Siklodekstrin Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, 45-50 °C sıcaklıkta ayçiçek yağı ile aynı sıcaklıkta siklodekstrinlerin sulu çözeltileri ve HLB değerleri birbirlerinden farklı çeşitli emülgatörler homojen (Pluronic F68, Span 20, span60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) karıştırılarak emülsiyon oleojelleri üretilmiştir. Her üç siklodekstrinin ayçiçek yağı ile oluşturduğu emülsiyon

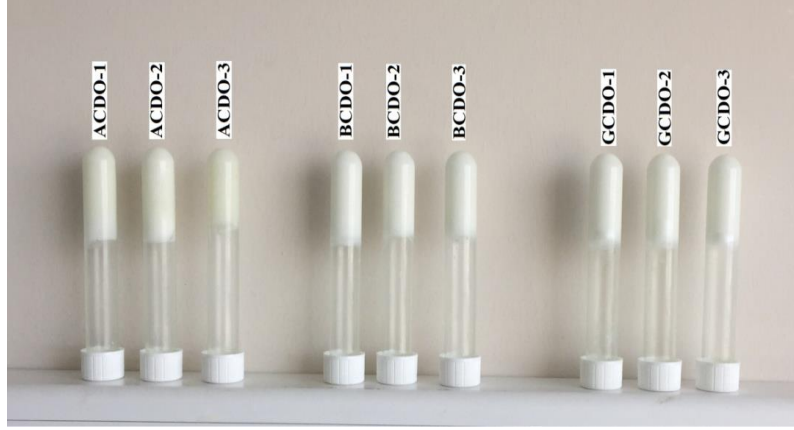
oleojellerinde optimum özellikli jel yapı verebilen Tween 20, Tween 40, Tween 60 emülgatörleri kullanılmıştır. Bu amaçla, 45-50 °C ayçiçek yağı ile Tablo 11’de verilen oranlarda emülgatörler 11.000 rpm’de 3-5 dk karıştırılmıştır.  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrinin aynı sıcaklıkta ayrı ayrı hazırlanan sulu çözeltileri emülgatör-ayçiçek yağı karışımına ilave edilerek önce 18.000 rpm’de daha sonra 24.000 rpm’de 3-5 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığına (20 ± 3 °C) soğutulan örneklerde emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. Tüm analizlerde kullanılacak farklı türlerdeki siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin likit karışımları 100 g’lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanmış, ortam sıcaklığına soğutulduktan sonra 4 °C’de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 11’de verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 11

Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Siklodekstrin (%5)	Emülgatör (%10)	Su (%)
ACDO-1	65	$\alpha$ (alfa)	Tween 20	20
ACDO-2	65	$\alpha$ (alfa)	Tween 40	20
ACDO-3	65	$\alpha$ (alfa)	Tween 60	20
BCDO-1	65	$\beta$ (beta)	Tween 20	20
BCDO-2	65	$\beta$ (beta)	Tween 40	20
BCDO-3	65	$\beta$ (beta)	Tween 60	20
GCDO-1	65	$\gamma$ (gama)	Tween 20	20
GCDO-2	65	$\gamma$ (gama)	Tween 40	20
GCDO-3	65	$\gamma$ (gama)	Tween 60	20

\* ACDO-1:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, ACDO-2:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, ACDO-3:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3, BCDO-1:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, BCDO-2:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, BCDO-3:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3, GCDO-1:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, GCDO-2:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, GCDO-3:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3.



Şekil 14. Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojelleri

### 3.2.9. Saponin Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

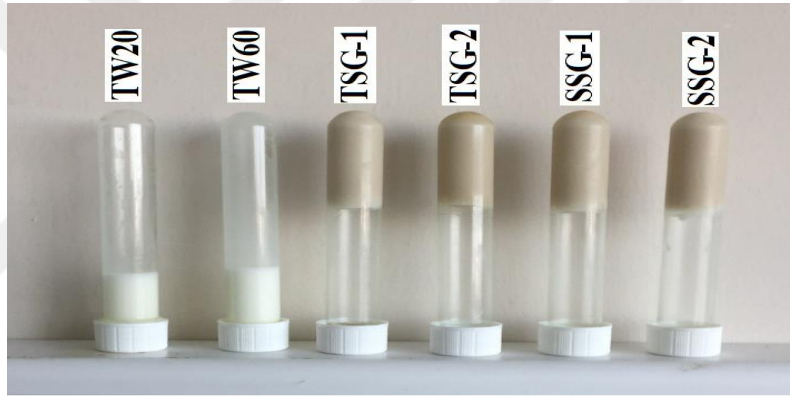
Çay ve çöven saponini emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, 40-50 °C sıcaklıkta ayçiçek yağı ve aynı sıcaklıkta hazırlanan çay-çöven saponinin sulu çözeltileri ile çeşitli emülgatörler (Pluronic F68, Span 20, Span60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) kullanılarak bir seri emülsiyon oleojelleri üretilmiştir. Stabil jel oluşturabilen Tween 20 ve Tween 60 emülgatörleri ile saponin emülsiyon oleojelleri üretimi gerçekleştirilmiştir. 40-50 °C sıcaklıktaki ayçiçek yağı ile belirlenen oranda emülgatörler (Tween 20 ve Tween 60) 11.000 rpm'de 3 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılmıştır. Saponinlerin 45-50 °C sıcaklıktaki sulu çözeltileri ayçiçek yağı- emülgatör karışımına ilave edilerek önce 12.000 rpm ardından 3000 rpm de 1-2 dk karıştırılmıştır. Kontrollü bir şekilde karıştırılma hızı önce 18.000 sonra 25.000 rpm'e çıkarılmıştır. Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile homojenizasyon işlemi sırasında sıcaklığın kontrolsüz bir şekilde artması önlenmiştir. Daha sonra örnekler ortam sıcaklığına soğutulmuş ve emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. Tüm analizlerde kullanılacak saponin emülsiyon oleojellerinin likit karışımları 100 g'lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanmış, ortam sıcaklığına (20 ± 3 °C) soğutulduktan sonra 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 12'de verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 12

Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Saponin (%5)	Emülgatör (%10)	Su (%)
<b>TW 20</b>	70	-	Tween 20	20
<b>TW 60</b>	70	-	Tween 60	20
<b>TSG-1</b>	65	Çay	Tween 20	20
<b>TSG-2</b>	65	Çay	Tween 60	20
<b>SSG-1</b>	65	Çöven	Tween 20	20
<b>SSG-2</b>	65	Çöven	Tween 60	20

\* TW20: tween 20 emülsiyon oleojeli, TW60: tween 60 emülsiyon oleojeli, TSG-1: çay saponini emülsiyon oleojeli-1, TSG-2: çay saponini emülsiyon oleojeli-2, SSG-1: çöven saponini emülsiyon oleojeli-1, SSG-2: çöven saponini emülsiyon oleojeli-2



Şekil 15. Geliştirilen saponin emülsiyon oleojelleri

### 3.2.10. Kitin Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Kitin emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, kitinin 50-55 °C hazırlanan sulu çözeltisi ile aynı sıcaklıktaki ayçiçek yağı ve HLB değerleri birbirinden farklı çeşitli emülgatörler (Pluronic F68, Span 20, Span60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) kullanılarak emülsiyon oleojelleri geliştirilmiştir. Pluronic F68, Tween 20, Tween 40, Tween 80 emülgatörler kitin ile emülsiyon oleojeli oluşturabilmiştir. 50-55 °C'deki ayçiçek yağı ile Tablo 13'te verilen emülgatörler (Pluronic F68, Tween 20, Tween 40, Tween 80) 25.000 rpm'de 3 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılmış, emülgatörlerin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Kitinin aynı

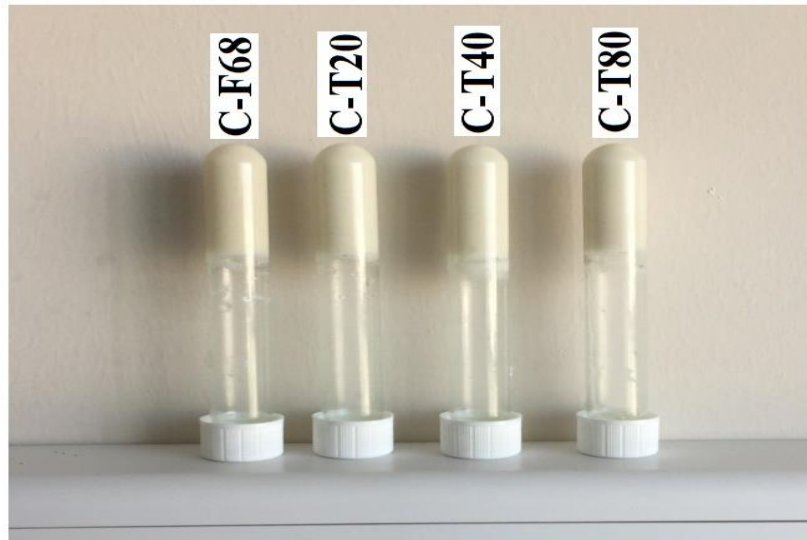
sıcaklıktaki sulu çözeltisi emülgatör-ayçiçek yağı karışımına ilave edilmiş önce 12.000 rpm’de kesikli olarak daha sonra 3.000 rpm’de 5-10 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Oleojel örnekleri ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) soğutulmuş ve emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. 100 g’lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanan emülsiyon oleojel örneklerinin likit karışımları ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) soğutulduktan sonra 4 °C’de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 13’ te verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 13

Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Kitin (%)	Emülgatör (%3.4)	Su (%)
<b>C-F68</b>	70	6.6	Pluronic F68	20
<b>C-T20</b>	70	6.6	Tween 20	20
<b>C-T40</b>	70	6.6	Tween 40	20
<b>C-T80</b>	70	6.6	Tween 80	20

\* C-F68: kitin-Pluronic F68 emülsiyon oleojeli, C-T20: kitin-tween 20 emülsiyon oleojeli, C-T40:kitin-tween 40 emülsiyon oleojeli, C-T80: kitin-tween 80 emülsiyon oleojeli



Şekil 16. Geliştirilen kitin emülsiyon oleojelleri

### 3.2.11. Kitosan Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Kitosan emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, öncelikle kitosanın 0.1 M oksalik asit çözeltisi içinde çözündürülerek hazırlanan 50-55 °C sıcaklıktaki %1 ve %2'lik çözeltileri ile aynı sıcaklıktaki ayçiçek yağı ve laboratuvarında bulunan on adet emülgatör (Pluronic F68, Span 20, Span 60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) kullanılarak emülsiyon oleojelleri geliştirilmiştir. Denenen emülgatörlerde yalnızca Span 60 ve Span 65 emülgatörleri kitosan ile akmayan stabil formulu emülsiyon oleojeli oluşturabilmiştir. 50-55 °C ayçiçek yağı ile Tablo 14'te belirtilen oranda Span 60 ve Span 65 25.000 rpm'de 3-5 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak tamamen çözündürülmüştür. Kitosanın 0.1 M oksalik asitte hazırlanmış %1 ve %2'lik çözeltileri aynı sıcaklıktaki emülgatör-ayçiçek yağı karışımına ilave edilmiş önce 12.000 rpm'de daha sonra 3.000 rpm'de 5-10 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak homojenize edilmiştir. Ortam sıcaklığına (20 ± 3 °C) soğutulan oleojel örneklerinde emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. 100 g'lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanan emülsiyon oleojel örneklerinin likit karışımları ortam sıcaklığına (20 ± 3 °C) soğutulduktan sonra 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 14'te verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

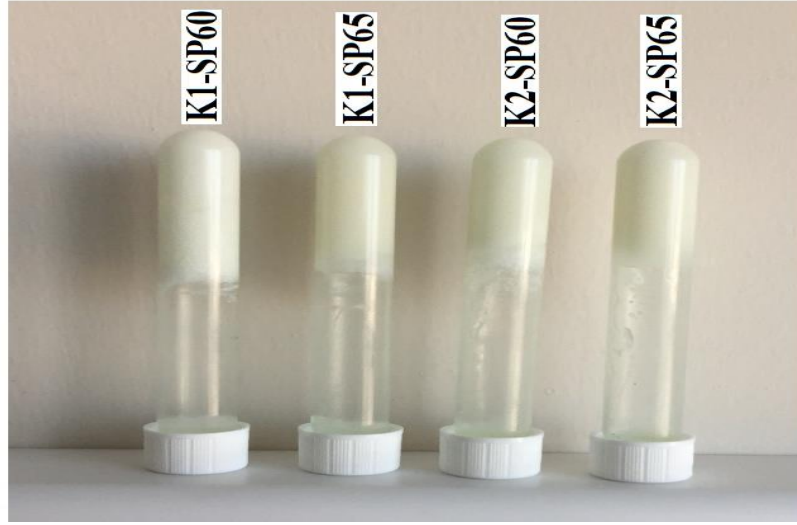
Tablo 14

Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Kitosan çözeltisi (%26)	Emülgatör (%4)
K1-SP60	70	%1'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanmış	Span 60
K1-SP65	70	%1'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanmış	Span 65
K2-SP60	70	%2'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanmış	Span 60
K2-SP65	70	%2'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanmış	Span 65

\* K1-SP60: %1'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-span 60 emülsiyon oleojeli , K1-SP65: %1'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-span 65 emülsiyon oleojeli, K2-SP60: %2'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-span 60 emülsiyon oleojeli, K2-SP65: %2'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-span 65 emülsiyon oleojeli





Şekil 17. Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojelleri

### 3.2.12. İnülin Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

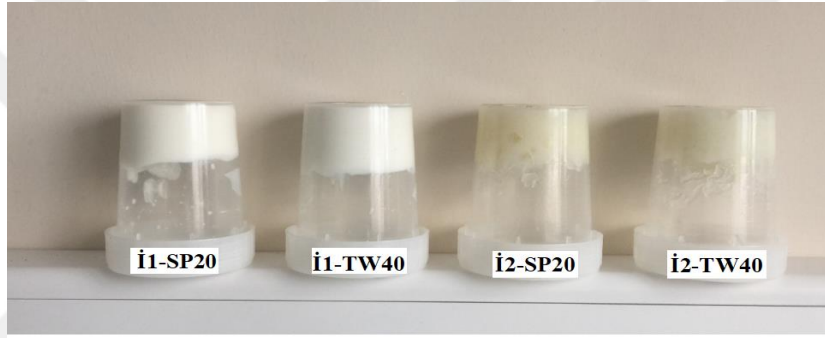
İnülin emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, inülinin 35-45 °C sıcaklıkta %10 ve %40'lık konsantrasyonlarda hazırlanan sulu çözeltileri ile ayçiçek yağı ve HLB değerleri farklı çeşitli emülgatörler (Pluronic F68, Span 20, Span60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) kullanılarak emülsiyon oleojelleri üretilmiştir. İnülin, Span 20 ve Tween 40 emülgatörleri ile akış davranışı sergilemeyen stabil formulu emülsiyon oleojeli oluşturabilmiştir. 55-65 °C ayçiçek yağı ile Tablo 15'te verilen miktarda emülgatörler (Span 20 ve Tween 40) 25.000 rpm'de 3-5 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak emülgatörlerin yağ içinde tamamen çözünmesi sağlanmıştır. İnülinin aynı sıcaklıktaki %10'luk sulu çözeltisi emülgatör-ayçiçek yağı karışımına ilave edilerek 3.000 rpm'de 3-5 dk, %40'lık sulu çözeltisi için 3.000 rpm'de 25-35 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Homojenizasyon işlemi esnasında istenmeyen sıcaklık yükselmeleri için üretilen örnekler buz dolu kap içerisine konulmuştur. Oleojel örnekleri ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) soğutulmuş ve emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. Tüm analizlerde kullanılacak inülin emülsiyon oleojellerinin likit karışımları 100 g'lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanmış, ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) soğutulduktan sonra 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 15'te verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 15

Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	İnülin Çözeltisi (%20)	Emülgatör (%10)
İ1-SP20	70	%10'luk	Span 20
İ1-TW40	70	%10'luk	Tween 40
İ2-SP20	70	%40'luk	Span 20
İ2-TW40	70	%40'luk	Tween 40

\* İ1-SP20: %10'luk inülin çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, İ1-TW40: %10'luk inülin çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli, İ2-SP20: %40'luk inülin çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, İ1-TW40: %40'luk inülin çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli.



Şekil 18. Geliştirilen inülin emülsiyon oleojelleri

### 3.2.13. Gam Arabik Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Gam arabik emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, gam arabikin 40-45 °C sıcaklıkta %10 ve %40'luk konsantrasyonlarda hazırlanan sulu çözeltileri ile ayçiçek yağı ve laboratuvarında bulunan on adet emülgatörler (Pluronic F68, Span 20, Span60, Span 65, Span 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 ve soya lesitini) kullanılarak emülsiyon oleojeli oluşturma potansiyali araştırılmıştır. Emülgatörlerden sadece Span 20 ve Tween 40'ın gam arabik ile istenilen stabilitede emülsiyon oleojeli oluşturabildiği belirlenmiştir. Tablo16'da belirtilen oranlarda Span 20 ve Tween 40 emülgatörleri 55-65 °C ayçiçek yağı ile 25.000 rpm'de 3-5 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılmıştır. Gam arabikin aynı sıcaklıktaki %10'luk sulu çözeltisi emülgatör-ayçiçek yağı karışımına ilave edilerek 3.000 rpm'de 3-5 dk, %40'luk sulu çözeltisi için 3.000 rpm'de 25-35 dk Ultra-

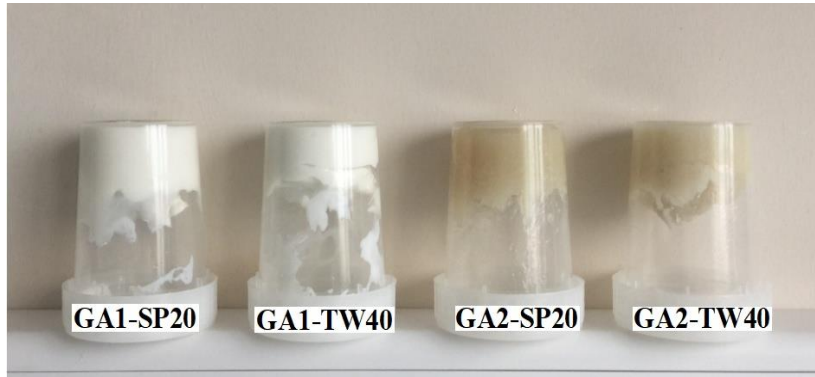
Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak homojenize edilmiştir. Ortam sıcaklığına soğutulan ( $20 \pm 3$  °C) örneklerde emülsiyon oleojel oluşumu gözlenmiştir. Gam arabik emülsiyon oleojellerinin likit karışımları 100 g'lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanmış, ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) soğutulduktan sonra 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 16'da verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 16

Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Gam Arabik Çözeltisi (%20)	Emülgatör (%10)
<b>GA1-SP20</b>	70	%10'luk	Span 20
<b>GA1-TW40</b>	70	%10'luk	Tween 40
<b>GA2-SP20</b>	70	%40'luk	Span 20
<b>GA2-TW40</b>	70	%40'luk	Tween 40

\* GA1-SP20: %10'luk gam arabik çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, GA1-TW40: %10'luk gam arabik çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli, GA2-SP20: %40'luk gam arabik çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, GA2-TW40: %40'luk gam arabik çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli.



Şekil 19. Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojelleri

### 3.2.14. Bitkisel Protein Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Yerel marketlerden temin edilen, protein içeriklerinin sırasıyla %10, %15 ve %11 olduğu üretici firma tarafından bildirilen darı unu, nohut unu ve arpa ununun doğrudan protein kaynağı olarak kullanımını mümkün olmayacağı için standart bir protein ekstraksiyon

metodu ile suda çözünen ve suda kısmen çözünen protein fraksiyonları ekstrakte edilmiş ve bitkisel protein emülsiyon oleojeli üretiminde kullanılmıştır. Bu amaçla 1000 g un tartılmış ve 1L 0.5 M NaOH (pH 11.0) çözeltisinde 1 saat ortam sıcaklığında ( $20 \pm 3$  °C) karıştırılmıştır. Tamamen çözünen karışım 5 °C sıcaklıkta 15 dk 4000xg'de soğutmalı santrifüjde (Sigma 2-16K, Postfach, Germany) santrifüj edilmiş ve süpernatant toplanmıştır. 0.5 M HCl ilavesi ile süpernatanta geçen proteinlerin kendi izoelektrik noktalarında çöktürülmesi sağlanmıştır. Çalışılan bitkisel proteinlerin literatüre göre pI değerleri 3.5-4.5 arasında verildiği için, çalışma kapsamında her biri için tek bir nokta olan pH=4.3'e kadar asitlik sağlanmış ve bu noktada protein çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işlemi esnasında pH metrenin probu ile pH değişimi sürekli takip edilmiştir. Çöktürme işleminin ardından çözelti 4 °C buzdolabı sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve ardından 4000 xg'de 5 °C'de 15 dk santrifüj edilerek çökelen proteinlerin ayrıştırılması sağlanmıştır. Ayrıştırılan proteinler soğutmalı santrifüjde 2-3 kez saf su ile yıkanmıştır. Toplanan protein fraksiyonları 24-48 saat süreyle -40 °C'de dondurulup depolanmış ve liyofilizatörde (Telstar LyoQuset, İspanya) 5-6 gün boyunca dondurularak kurutulması sağlanmıştır. Liyofilizlerden alınan her bir bitkisel proteinin kuru toz formları elde edilmiştir. Liyofilize edilmiş nohut protein izolatının veya ekstraktının toplam protein içeriğinin %82, darı protein ekstraktının %58 ve arpa protein ekstraktının da %61 olduğu Bradford metoduna göre (Bradford, 1976) ölçülerek belirlenmiştir. Bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin oluşumu için, öncelikle 35-40 °C sıcaklıktaki ayçiçek yağına belirlenen miktarlarda Span 20 tartılmış ve 11.000 rpm'de 1-2 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak emülgatörün tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Liyofilize haldeki bitkisel protein tozlarının her biri saf su içerisinde 24 saat boyunca karıştırılarak çözüldürülmüş ve %2 konsantrasyonda çözeltileri hazırlanmıştır. Mikrobiyal bozulmaları önlemek adına 1-2 damla kadar %0.02'lik sodyum azid çözeltisi ilave edilmiştir. 35-40 °C'deki bitkisel protein çözeltileri ile aynı sıcaklıktaki yağ-emülgatör karışımı 3000 rpm'de 1-3 dk Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile homojenize edilmiştir. Hazırlanan stabil emülsiyon ortam sıcaklığına soğutulmuş ve emülsiyon oleojelleri elde edilmiştir. Üretilen kontrol örneğinden başka ısı ile denatürasyon (heat set), asit ile denatürasyon (acid set) ve bunların kombinasyonları ile olan (acid+heat set) denatürasyon işlemlerine sahip örneklerde hazırlanmıştır. Bu amaçla önce aynı standart teknikle kontrol örneği hazırlanmış, ısı ile denatürasyon emülsiyon oleojeli üretimi için hazırlanan örnek 80 °C'de 30 dk süreyle su banyosunda bekletilmiş ve ortam sıcaklığına soğutulmuştur. Asit ile denatürasyon örneğinin üretimi için son aşamada ağırlıkça %0.5

oranında glukono-delta-lakton ilave edilmiştir. Asit + ısıl işlem kullanılarak denatürasyon gerçekleştirilen emülsiyon oleojeli üretimi için ise asit eklenen örnek 30 dk oda sıcaklığında bekletilmesinin ardından 80 °C’de 30 dk süreyle su banyosuna konmuş ve daha sonra ortam sıcaklığına soğutulmuştur. 100 g’lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanan emülsiyon oleojel örnekleri 4 °C’de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 17’de verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 17

Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

<b>Örnek kodu</b>	<b>Ayçiçek yağı (%)</b>	<b>Bitkisel Protein Sulu Çözeltisi (%)</b>	<b>Emülgatör (%3)</b>	<b>Glukano Delta Lakton (%)</b>
<b>SP-ct</b>	70	27	Span 20	-
<b>SP-hs</b>	70	27	Span 20	-
<b>SP-as</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>SP-ah</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>CP-ct</b>	70	27	Span 20	-
<b>CP-hs</b>	70	27	Span 20	-
<b>CP-as</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>CP-ah</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>BP-ct</b>	70	27	Span 20	-
<b>BP-hs</b>	70	27	Span 20	-
<b>BP-as</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>BP-ah</b>	70	26.5	Span 20	0.5

\*SP-ct: darı unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, SP-hs: darı unu protein izolatu–ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, SP-as: darı unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, SP-ah: darı unu protein izolatu–asit + ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-ct: nohut unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, CP-hs: nohut unu protein izolatu– ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-as: nohut unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-ah: nohut unu protein izolatu– asit + ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-ct: arpa unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, BP-hs: arpa unu protein izolatu– ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-as: arpa unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-ah: arpa unu protein izolatu– asit + ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli



Şekil 20. Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojelleri

### 3.2.15. Hayvansal Protein Emülsiyon Oleojellerinin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Hayvansal protein emülsiyon oleojelleri üretiminde doğrudan protein kaynağı olarak ticari jelatin, yumurta akı tozu ve ipek fibroini kullanılmıştır. Temin edilen firmalar tarafından tam olarak protein içeriği bildirilmemiş fakat ürünlerin saf protein olup katkı maddesi içermediği bilgisi paylaşılmıştır. Öncelikle her bir proteinin %5 konsantrasyonda stok çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla, belirli miktarda jelatin ve yumurta akı tozu tartılmış saf su içerisinde 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu esnada oluşabilecek mikrobiyal bozulmaları önlemek adına 1-2 damla kadar %0.02'lik sodyum azid çözeltisi eklenmiştir. Karıştırma işleminin sona ermesinin ardından 35 °C'ye ısıtılan bu iki protein stok çözeltilerinin tamamen çözünerek berrak çözelti olduğu gözlenmiştir. İpek fibroin protein tozu suda çözünebilmesi zor bir madde olması sebebiyle Wang vd. (2020) tarafından belirtilen protokole göre Ajisawa çözeltisi kullanılarak çözündürülmüştür. Protokole göre ipek fibroin tozu, sırasıyla ağırlıkça/hacimce 1:2:8 oranında CaCl<sub>2</sub>: Etanol: Su çözeltisi içinde yaklaşık 7-8 gün ortam sıcaklığında (20 ± 3 °C) devamlı karıştırılarak çözündürülmüştür. Mikrobiyel bozulmaları önlemek adına 1-2 damla kadar %0.02'lik sodium azid çözeltisi ilave edilmiştir. Tamamen homojen formdaki çözeltilerden fazla tuzları uzaklaştırabilmek için fibroin çözeltisi diyaliz tüpüne konulmuş, 4-6 saatte bir bulunduğu ortamdaki iyonize su 4-5 kez

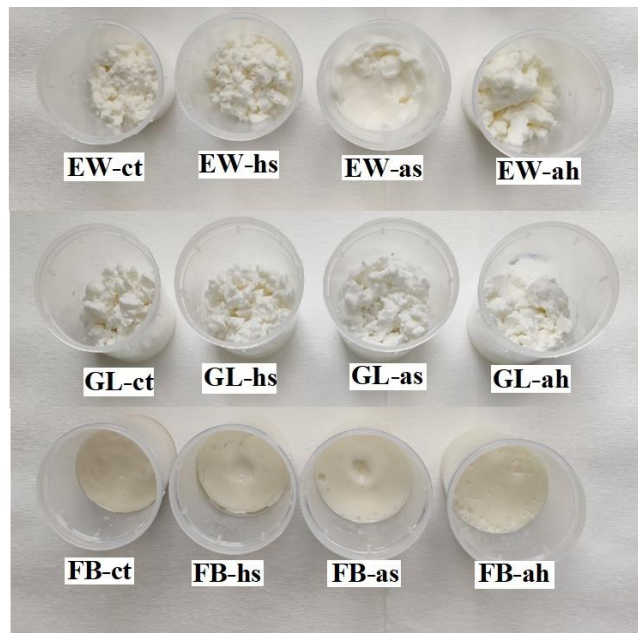
değiştirilerek diyaliz işlemi uygulanmıştır. Hayvansal protein emülsiyon oleojelleri oluşumu için öncelikle 35-40 °C'ye ısıtılan ayçiçek yağına Tablo 18'de belirtilen miktarlarda Span 20 tartılmış 11.000 rpm hızda 1-2 dk süreyle Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılarak emülgatörün tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Aynı sıcaklıktaki hayvansal proteinlerin sulu çözeltileri ayrı ayrı ilave edilerek 3000 rpm'de 1-2 dk homojenize edilmiştir. Ultra Turraks ile homojenizasyon işlemi yapılırken ürünün istenmeyen sıcaklıklara maruz kalmasını önlemek amacıyla üretimler içinde buzlu su bulunan büyük bir kap içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan stabil emülsiyon ortam sıcaklığına soğutulmuş ve emülsiyon oleojelleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Hazırlanan kontrol örneğinden başka ısı ile denatürasyon (heat set), asit ile denatürasyon (acid set) ve bunların kombinasyonları ile olan (acid+heat set) denatürasyon işlemlerine sahip örneklerde hazırlanmıştır. Bu amaçla önce aynı standart teknikle kontrol örneği hazırlanmış, ısı ile denatürasyon emülsiyon oleojeli üretimi için hazırlanan örnek 80 °C'de 30 dk süreyle su banyosunda bekletilmiş ve ortam sıcaklığına soğutulmuştur. Asit ile denatürasyon örneğinin üretimi için son aşamada ağırlıkça %0.5 oranında glukono-delta-lakton ilavesiyle ortamın asitlendirilmesi sağlanmıştır. Asit ve ısı işlem kombinasyonları kullanılarak denatürasyon gerçekleştirilen emülsiyon oleojeli eldesi için ise asit ilave edilen örneğin 30 dk oda sıcaklığında bekletilmesinin ardından 80 °C'de 30 dk süreyle su banyosuna konmuş ve daha sonra ortam sıcaklığına (20 ± 3 °C) soğutulmuştur. 100 g'lık steril kaplara 50 g olarak hazırlanan emülsiyon oleojel örnekleri 4 °C'de buzdolabında 24 saat bekletilmiştir. Üretilen oleojel örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 18'de verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 18

Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin örnek kodları ve formülasyonları

Örnek kodu	Ayçiçek yağı (%)	Hayvansal Protein Sulu Çözeltisi (%)	Emülgatör (%3)	Glukano Delta Lakton (%)
<b>EW-ct</b>	70	27	Span 20	-
<b>EW-hs</b>	70	27	Span 20	-
<b>EW-as</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>EW-ah</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>GL-ct</b>	70	27	Span 20	-
<b>GL-hs</b>	70	27	Span 20	-
<b>GL-as</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>GL-ah</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>FB-ct</b>	70	27	Span 20	-
<b>FB-hs</b>	70	27	Span 20	-
<b>FB-as</b>	70	26.5	Span 20	0.5
<b>FB-ah</b>	70	26.5	Span 20	0.5

\* EW-ct:yumurta akı proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, EW-hs: yumurta akı proteini –ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, EW-as: yumurta akı proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, EW-ah: yumurta akı proteini–asit + ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-ct: Jelatin proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, GL-hs: Jelatin proteini–ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-as: Jelatin proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-ah: Jelatin proteini–asit + ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-ct: Fibroin proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, FB-hs: Fibroin proteini–ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-as: Fibroin proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-ah: Fibroin proteini –asit + ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli



Şekil 21. Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojelleri



### **3.2.16. Optimum Özelliklerdeki Oleojellerin Hidrokolloid İçermeyen Düşük Yağlı Mayonez Üretiminde Kullanılabilme Potansiyellerinin Araştırılması**

Önceki iş paketlerinde, yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar incelenerek, balina mumu ve ayçiçek mumları başarılı organojelatörler olarak belirlenmiş ve bu iki mumun fonksiyonel özellikli keten tohumu yağı ile oluşturduğu oleojeller mayonez üretiminde düşük yağlı ürün oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Geliştirilen fonksiyonel özelliklere sahip mayonezlerin üretim parametreleri aşağıda özetlenmiştir.

#### **Geliştirilen Oleojellerin Hidrokolloid İçermeyen Düşük Yağlı Mayonez Üretiminde Kullanılması**

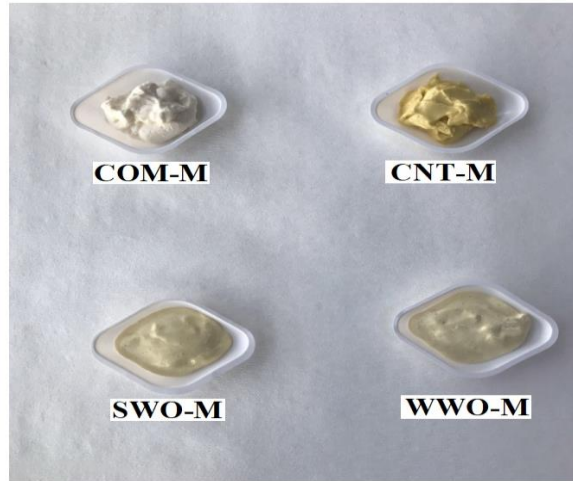
Çalışma kapsamında üretilen optimum özellikteki oleojeller hidrokolloid içermeyen düşük yağlı mayonez üretiminde kullanılmıştır. Bu amaçla, mayonez formülasyonunda kullanılacak olan balina mumu + keten tohumu yağı ve ayçiçek mumu + keten tohumu yağı ile hazırlanan oleojellerin üretimi için 90 °C'deki su banyosunda keten tohumu yağı (%90) ve balina-ayçiçek mumları (%10) tamamen ergitilerek homojen şekilde karıştırılmıştır ve oleojel oluşumu gerçekleştirilmiştir. Mayonezler üretilirken formülasyonlarındaki farklılıklar hariç diğer tüm deney şartları (sıcaklık, süre, karıştırma hızı vb.) eşit parametrelerde gerçekleştirilmiştir. Bunun için 500 ml'lik temiz bir beher içerisine Tablo 19'da belirlenen miktarlarda pastörize sıvı yumurta sarısı konularak 3000 rpm'de Ultra-Turraks IKA T-25 (Almanya) ile karıştırılmıştır. Kontrol grubu (CNT-M) üretimi için keten tohumu yağı, düşük yağlı-ayçiçek mumu oleojelli (SWO-M) ve düşük yağlı-balina mumu oleojelli (WWO-M) üretimi için önceden hazırlanan oleojeller yavaş yavaş ilave edilerek homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen miktarlarda tuz, şeker ve sirke su içerisinde çözüldürülmüş ve sürekli karışım halinde olan yağ-yumurta fazına kontrollü şekilde ilave edilerek 3000 rpm'de 25-30 dk karıştırılmıştır. Tüm üretim esnasında istenmeyen sıcaklık yükselmelerini önlemek için mayonez örnekleri buzlu su bulunan kaplar içerisine yerleştirilmiştir. Taze mayonez örneklerinde belirlenen analizler gerçekleştirilmiştir. Üretilen mayonez örneklerinin örnek kodları ve formülasyonları Tablo 19'da verilmiştir. Bu kodlar veri tabloları ve grafiklerde de kullanılmıştır.

Tablo 19

Üretilen mayonezlere ait örnek kodları ve formülasyonları

Bileşenler (%)	CNT-M (%)	SWO-M (%)	WWO-M (%)
<b>Keten Tohumu Yağı</b>	74	-	-
<b>Keten Tohumu yağı + Balina mumu</b>	-	-	50
<b>Keten Tohumu yağı + Ayçiçek mumu</b>	-	50	-
<b>Su</b>	-	24	24
<b>Sirke</b>	9	9	9
<b>Yumurta sarısı</b>	13	13	13
<b>Şeker</b>	2.5	2.5	2.5
<b>Tuz</b>	1.5	1.5	1.5

CNT-M: Kontrol mayonez, SWO-M: keten yağı + ayçiçek mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez, WWO-M: keten yağı + balina mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez



Şekil 22. Çalışmada üretilen mayonez örnekleri (COM-M: ticari mayonez)

### 3.3. Metotlar

#### 3.3.1. Fiziksel Analizler

##### Minumum Jel Oluşum Konsantrasyonunun (%MJK) Belirlenmesi

Oleojellerin eldesi için gerekli olan oleojelatörün minumum konsantrasyonunu belirlemek için cam bir deney tüpü içerisine belli konsantrasyonlarda (%30, 20, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1) olejelatör ve aynı sıcaklıkta ayçiçek yağı tartılmış ve devamında 90 °C'deki

su banyosunda homojen biçimde tamamen ergimesi sağlanmıştır. Ardından örnekler jelleşebilmeleri için bir süre ortam sıcaklığında ( $20 \pm 3$  °C) bekletilmiş ve oleojel içeren tüpler 90° çevrilerek, herhangi bir sıvı akışın olmadığı konsantrasyon minimum jel konsantrasyonu olarak belirlenmiştir (Hwang vd., 2012). Bu analiz yalnızca taze oleojel örneklerinde gerçekleştirilmiştir.

### **Kristalizasyon Oluşum Zamanının (KOZ) Belirlenmesi**

Oleojel içeren cam deney tüpleri su banyosunda 90 °C’de 2 saat boyunca bekletilmiş, sabit sıcaklıkta tamamen ergitilerek akışkan bir hal alması sağlanmıştır. Üretilen oleojeller 2 saatlik süre sonunda ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) alınmış ve kronometre başlatılmıştır. Tüpler 90° çevrilerek paralel hale getirilmiş ve akışın durduğu süre jelleşmenin tam olarak gerçekleştiği zaman olarak kaydedilmiştir (Dassanayke vd., 2009). Bu analiz yalnızca taze oleojel örneklerinde gerçekleştirilmiştir.

### **Yağ Bağlama Kapasitesinin (%YBK) Belirlenmesi**

90° C’deki su banyosunda yaklaşık 30 dk bekletilen tamamen ergitilmiş oleojel örneklerinden eppendorf tüplerine yaklaşık olarak 1 ml (a) konulmuştur. Oleojel içeren eppendorf tüpleri +4 °C’de 1 saat süreyle bekletilmiş ve jelleşme gerçekleşmiştir. Jel oluşumu sonrasında eppendorf tüpleri yeniden tartılmış (b), (eppendorf tüpü+örnek) ardından 20°C’de 10.000 rpm hızla 15 dk. boyunca santrifüj (Sigma 2-16K, Postfach, Germany) edilmiştir. Santrifüj sonrası tüpler 3 dk süreyle ters çevrilerek drenaj işlemi uygulanmış ve sonra tekrar tartım (c) yapılmıştır. Oleojel örneklerinin yağ bağlama kapasiteleri (%YBK) 3.1. eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu analiz yalnızca taze oleojel örneklerinde gerçekleştirilmiştir (Da Pieve vd., 2010).

$$\% \text{ Serbest Yağ} = \frac{(b-a)-(c-a)}{(b-a)} \times 100 \quad \% \text{ YBK} = 100 - \text{Serbest yağ} \quad (3.1.)$$

### **Santrifüj Stabilite Testi**

Santrifüj stabilitesi tayini için, temiz bir santrifüj tüpü içerisine 5 g emülsiyon oleojel örneği tartılmış 4 °C’de bir gün şartlandırıldıktan sonra 1300 xg’de 15 dk santrifüj (Sigma 2-16K, Postfach, Germany) edilmiştir (Öğütücü vd., 2015). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen

santrifüj işleminin ardından emülsiyonun kırılıp kırılmadığı gözlenmiştir. Emülsiyonda kırılma gözlenmeyen dayanıklı örneklerin test sonucu pozitif (+) (stabil) olarak belirtilmiştir (De Morais vd., 2006).

### **Renk Tayini**

Çalışmada geliştirilen oleojel, emülsiyon oleojeli ve mayonez örneklerinin renk ölçümleri Minolta CR-400 (Konica, Minolta Sensing, Osaka, Japonya) ile CIE lab standardına göre gerçekleştirilmiştir. Söz konusu standartta L değeri parlaklık/koyuluk, a\* değeri kırmızılık (+) / yeşillik (-), b\* değeri ise sarılık (+) / mavilik (-) olarak ifade edilmektedir. Renk ölçümü üretimden hemen sonra taze oleojel örneklerinde yapılırken, geliştirilen mayonez örneklerinde depo analizi boyunca 0., 30., 60. ve 90. günlerde uygulanmıştır.

### **pH Tayini**

Optimum özelliklere sahip oleojeller kullanılarak üretimi gerçekleştirilen hidrokolloid içermeyen düşük yağ içeriğine sahip mayonez örneklerinin pH tayini için, temiz bir falcon tüpü içerisine 1g mayonez örneği tartılmış ve üzerine 10 mL distile su ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. Yaklaşık 30 dk sedimantasyon gerçekleşmesi için bekletilmiş üzerindeki sulu çözeltiye pH elektrodu daldırılarak ölçüm gerçekleştirilmiştir.

### **3.3.2. Kimyasal Analizler**

#### **Serbest Yağ Asitliği**

Oleojellerin serbest yağ asitlik değerini belirleyebilmek için AOCS Ca 5a-40 metodu uygulanmıştır (AOCS, 1998). Bu amaçla 2 g oleojel örneği 250 ml'lik bir erlene tartılmış ve üzerine 30 ml dietil eter-etanol (1:1) (v/v) karışımı (0.1 N etanollü KOH çözeltisiyle %1'lik fenolftaleyn eklenip önceden nötrleme işlemi yapılmış) ilave edilip çalkalanarak erlen içindeki örneğin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra birkaç damla fenolftaleyn eklenip 0.1 N etanolla hazırlanan KOH ile açık pembe renge kadar titrasyon gerçekleştirilmiştir. Harcanan KOH miktarı büretten okunup kaydedilmiş % serbest yağ asitliği hesaplanmıştır. Numunelerin serbest yağ asitlik değerleri, yağ asiti kompozisyonları

dikkate alınarak yağların majör yağ asidi olan linoleik asit cinsinden aşağıdaki (3.2.) eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\text{Serbest asitlik (\% linoleik olarak)} = [(V \cdot 0.0282) \cdot 100] / m \quad (3.2)$$

V= Harcanan 0.1 N KOH miktarı (ml)

m= Örnek miktarı (g)

0.0282 = 1 ml 0.1 N KOH çözeltisine eşdeğer linoleik asit miktarı (g)

### **Peroksit Sayısı**

Olejellerin peroksit sayısını belirleyebilmek için AOCS Cd 8-53 metodu uygulanmıştır (AOCS, 1998). Yöntem asetik asit ve kloroform karışımı içinde çözünmüş halde bulunan numunenin, potasyum iyodür çözeltisi ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan iyodun ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyonu esasına dayanmaktadır. Bu amaçla 1.5 g oleojel örneği 250 ml'lik bir erlene tartılmış ve üzerine 10 ml kloroform eklenerek çalkalanarak örneğin çözünmesi sağlanmıştır. Ardından sırasıyla 15 ml glasiyel asetik asit ve 1 ml KI çözeltisi ilave edilmiştir. Erlenin ağzı kapatılarak 1 dk çalkalanmış hemen sonra 5 dk süreliğine ağzı kaplı bir şekilde karanlıkta bekletilmiştir. Bekleme süresi bitiminde 75 ml distile su ile 1 ml %1'lik nişasta çözeltisi konulmuş ve nişasta ilavesiyle oluşan siyah renk tamamen kaybolana kadar 0.01 N sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Harcanan sodyum tiyosülfat miktarı ml cinsinden kaydedilmiştir. Numunelerin peroksit sayısı değerleri miliekivalent O<sub>2</sub>/kg cinsinden 3.3 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit Sayısı (miliekivalent O}_2\text{/kg)} = (V_{\text{har}} - V_{\text{tanık}}) \cdot 10 / m \quad (3.3)$$

V<sub>har</sub>= Numune için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı (ml)

V<sub>tanık</sub>= Tanık deney için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı (ml)

m= Deney numunesinin miktarı (g)

### **Yağ Asidi Kompozisyonunun Belirlenmesi**

Hayvansal yağ, hidrolize hayvansal yağ, monogliserit ve monodigliserit oleojellerinin yağ asidi kompozisyonlarını belirleyebilmek için AOAC Ca 5a-40 metodu uygulanmıştır (AOAC, 1998). Oleojellerin metil esterleri hazırlanarak analize başlanmış ve bu amaçla 100

mg oleojel örneği cam bir deney tüpüne tartılmıştır.  zerine 10 ml hekzan ilavesi yapılarak tüpün kapağı kapatılmış 30 s süre ile karıştırılmıştır (Heidolph Reax top, Heidolph, Almanya). Daha sonra üzerine 100 mikrolitre 2 N etanolle hazırlanmış KOH eklenmiş ve t p 30 s daha karıştırılmıştır. 6461 xg'de 10 dk süreyle santrifüj işlemi uygulandıktan sonra (Sigma 2-16K, Sartorius, Almanya) berrak faz ayrılarak Agilent 7890B Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)' ne enjekte edilmek üzere 2 ml'lik viallere aktarılmıştır.

Analizde kullanılan sistem aşağıdaki gibidir:

- Kromatografi sistemi: Agilent 7890B Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
- Dedektör: Alev iyonizasyon dedektörü (FID) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
- Otomatik  rnekleyici: Agilent G4513A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
- Kolon: HP-88, 100 m x 0.25 mm çap x 0.2 mikrometre film kalınlığı (J&W Scientific Co, CA, ABD)

Analize ait çalışma koşulları ise aşağıdaki gibidir:

- Inlet sıcaklığı: 250  C
- Enjeksiyon hacmi: 1 mikrolitre
- Split oranı: 1/50
- Taşıyıcı gaz: Hidrojen
- Akış hızı: 2 ml/dk
- Dedektör sıcaklığı: 280  C
- Dedektör gazları: Hidrojen, 40 ml/dk; Kuru hava, 450 ml/dk

Analiz 120  C'de 1 dk bekleme, 10  C/dk hız ile 175  C'ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 10 dk bekleme, 5  C/dk hız ile 210  C'ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme, 5  C/dk hız ile 230  C'ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde metod ile gerçekleştirilmiştir.

Kantitasyonda yağ asidi metil esterleri standart karışımı (37-bileşen, C4-C24 Supelco, Bellefonte, PA, ABD) kullanılmıştır. Örneklerin yağ asitleri kompozisyonu % yağ asidi olarak ifade edilmiştir. Yağ asitlerinin karşılık geldiği pik alanının tüm piklerin alanlarının toplamına oranlanması sonucu bu yüzdesel ifade elde edilmiştir.

### **3.3.3. Enstrümental Analizler**

#### **NMR ile Katı Yağ İçeriğinin (% KYİ) Belirlenmesi**

Olejellerin % katı yağ içeriğini belirleyebilmek için TS EN ISO 8292 metodu uygulanmıştır (ISO, 2012). Bu amaçla, 90 °C'deki su banyosunda belirli bir süre bekletilerek tamamen ergimesi sağlanan oleojel örnekleri NMR tüplerine 3.5 ml hacminde aktarılmıştır. Tüpe alınan oleojel örnekleri öncelikle 1 saat süreyle 0 °C'deki su banyosunda şartlandırılmıştır. Daha sonra 20 °C'deki ölçümler için 20 °C'deki su banyosunda 30 dk, 35 °C'deki ölçümler için 35 °C'deki su banyosunda 30 dk bekletilmiştir. Analizde kullanılan NMR cihazının (Bruker NMR Analyzer mq20 Minispec, Bruker Optics, Inc.) kalibrasyonu %0.31 ve %73.5 katı yağ içeren standart solüsyonlar ile yapılmıştır. Sonuçlar % katı yağ içeriği olarak ifade edilmiştir. Bu analiz yalnızca taze oleojel örneklerinde gerçekleştirilmiştir.

#### **GC/MS Uçucu Bileşenlerinin Belirlenmesi**

Üretilen mayonez örneklerinin aromatik bileşen analizi hizmet alımı yoluyla Süleyman Demirel Üniversitesi Yetem-Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Baydar ve Erbaş (2016)'da kullanılan yöntem esas alınarak analiz gerçekleştirilmiştir. Mayonez örneklerinin aromatik bileşenlerinin tespitinde Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi ve SPME sistemi (Shimadzu 2010 SE, Shimadzu MS QP 5050) kullanılmıştır. Mayonez örneklerinden 2 g tartılıp özel şişeye alınmış ve ağzı kapatılmıştır. Daha sonra 30 dk 60 °C'deki su banyosunda bekletilmiş, ardından 75 µm inceliğinde Carbokzen/Polidimetilsilokzan (CAR/PDMS) kaplı fused silica fiber ile tepe boşluğundan uçucu bileşenler absorbe edilmiştir. Sonrasında HS-SPME uyumlu GC-MS (Shimadzu 2010 SE) cihazının enjeksiyon portuna yerleştirilen fiberden adsorbe edilen uçucular desorbe edilerek kolonuna gönderilmiştir. Kullanılan

kapiler kolonda (Restek Rx-5 Sil MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm) uçucuların ayrımı gerçekleşmiş ve MS'de ise tanımlamaları yapılmıştır.

GC'nin fırın sıcaklığı 40 °C'de 2 dk bekledikten sonra 250 °C'ye dk da 4 °C'lik artışla ulaşılacak şekilde programlanmıştır. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları 250 °C ye ayarlanmıştır. İyonlaştırma türü olarak EI (70 eV) ve taşıyıcı gaz olarak Helyum (1.61 mL/dakika) kullanılmıştır. Uçucu bileşenlerinin tanımlanmasında Wiley, NIST, Tutor, FFNSC kütüphanesinden yararlanılmıştır. Uçucuların kullanılan kolondaki alıkonma zamanları Retention Indices (RI) ve % alan değerleri belirlenmiştir. Uçucuların tanımlanmasında ve kantitasyonunda ise C7-C30 doymuş n-alkan standartları (Sigma-Aldrich Chemical Co. USA) kullanılmıştır.

### **3.3.4. Yapısal Analizler**

#### **X-Işınları Kırınım Deseni Analizi (XRD)**

Geliştirilen taze oleojel örneklerinin polimorfik formları AOCS Cj 2-95 metodu uygulanarak PANalytical Empyrean (Hollanda) X-ışınları difraktometre sistemi ile belirlenmiştir (AOCS, 2012). Bu amaçla, oleojel örnekleri gece boyunca ortam sıcaklığında ( $20 \pm 3$  °C) tutulmuş ve cihazın numune tutucu bölümüne dikkatlice yerleştirilmiştir. Açışal taramalar Cu radyasyonu ( $\lambda$  (CuK $\alpha$ ) = 1.54056 Å voltaj 40 kV akım 40 mA) ile  $2\theta = 2.0-50^\circ$  tarama aralığında 0.02 basamak ve 2 °/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Veri analizi X'Pert HighScore Plus yazılımı (Malvern Panalytical Ltd., Royston, İngiltere) ile yapılmıştır (Yılmaz vd., 2015).

#### **Polarize Işık Mikroskopisi (PLM) Görüntü Analizi**

Üretilen taze oleojel örnekleri tamamen ergitilmiş, akışkan haldeki örnekten iğne ucu kadar miktar lam üzerine damlatılmış ve 45°'lik açı yapacak şekilde hava kabarcığı oluşumuna müsaade etmeden lamel ile kapatılmıştır. Jel oluşumu için buzdolabında bir saat bekletilmesinin ardından, tekrar ortam sıcaklığına ( $20 \pm 3$  °C) alınan lamel, ortam sıcaklığında 1 saat bekletildikten sonra Olympus CX 31 polarize ışık mikroskobu (PLM,



Olympus Optical Co., Ltd., Japonya) altında incelenmiş ve sisteme bağlı CCD kamera ekipmanı (Canon) ile görüntüler kaydedilmiştir (Yılmaz ve Öğütçü, 2014).

### **Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi**

Geliştirildikten sonra 24 saat süreyle 4 °C sıcaklıkta şartlandırılan taze oleojel ve mayonez örneklerinin reolojik özelliklerinin belirlenmesinde çapraz taramalı paralel plaka geometrisi ( $\phi = 40$  mm, aralık boşluğu  $0.9 \pm 0.1$  mm) ile Peltier sistemli ( $\pm 0.1$  °C ) bir DHR 2 reometresi (TA Instruments, ABD) kullanılmıştır. Öncelikle her örnek için lineer viskoelastik bölgeyi (LVR) tespit etmek için %0.01-100 gerinim (strain) ve 1 Hz frekans aralığında genlik taraması (amplitude sweep) testi yapılmıştır. Genellikle oleojel örnekleri için 10 °C sıcaklıkta uygulanan bu analiz mayonez örnekleri için 20 °C'de gerçekleştirilmiş ve numunelerin LVR bölgesinde uygun gerinim (strain) değerleri tespit edilmiştir. Lineer viskoelastik bölge (LVR) gerinim taramalarında belirlenen örneklerin depolama ( $G'$ ) ve kayıp modüllerinin ( $G''$ ) tespit edildiği, tüm reolojik değerlendirmelerin yapılması için gerekli olan bölgedir (Mezger, 2014).

LVR bölgesindeki gerinim değeri (% strain) belirlenen örneklerin, belirli sıcaklık ve 0.1-100 Hz frekans değerleri arasındaki depolama ( $G'$ ) ve kayıp modülleri ( $G''$ ) değerleri yapılan frekans tarama (frequency sweep) testi ile tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan belirli gerinimler altında yapılarındaki iyileşme kabiliyetini değerlendirmek için zaman tarama (time sweep) testi gerçekleştirilmiştir. Zaman tarama testinde örneklerle 1 Hz frekans ve belirli sıcaklıklarda üç gradyan bölgede farklı gerinimler uygulanmış ve davranışları belirlenmiştir. Birinci bölgede normal kuvvet uygulamasını simüle etmek için 180 s süreyle LVR'de belirlenen gerinimler uygulanırken, ikinci bölgede yapısal bozulma koşullarını simüle etmek için 180 s süreyle LVR'de belirlenen değerlerden çok daha yüksek gerinimler ( $LVR_{\text{strain} \geq \text{Strain}}$ ), üçüncü bölgede ise yapısal geri kazanım bölgesini simüle etmek için 900 s süreyle LVR'de belirlenen değerlerden çok daha düşük gerinimler ( $LVR_{\text{strain} \leq \text{Strain}}$ ) uygulanmış ve numunenin yapısal geri-dönüşüm davranışı tespit edilmiştir.

Son olarak belirli bir frekans değeri ve LVR'de belirlenen gerinim genliğinde sıcaklığın numuneler üzerindeki etkisini tespit etmek için sıcaklık rampa (temperature ramp) testi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla numunelere göre farklılık göstermek koşuluyla 0 °C'den

80-120 °C'lere kadar değişen sıcaklıklarda 1 Hz frekansta 120 s bekleme süresinde 1 °C'lik sıcaklık artışının örneğin viskoelastikiyet davranışı üzerinde meydana getirdiği değişiklikler tespit edilmiştir (Keskin Uslu ve Yılmaz, 2021).

### **3.3.5. Termal Analizler**

#### **Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Termal Özelliklerin Belirlenmesi**

Geliştirilen taze oleojel örneklerinin kristalleşme ve ergime başlangıç, tepe (pik) sıcaklıkları ve entalpi değerleri Perkin-Elmer 4000 Serisi Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) (Groningen, Hollanda) ile ölçülmüştür. Yaklaşık 5-8 mg arasında örnek alüminyum panlara tartılıp üzerine alüminyum kapakları kapatılmıştır. Oleojel içeren panlar cihazın numune bölmesine yerleştirilmiş ve uygun sıcaklık program ayarlanarak analiz gerçekleştirilmiştir. Örneklerin analizi için uygulanan sıcaklık programı, ortam sıcaklığından 120 °C'ye 10 °C/dk ile ısıtılma, sonra -30 °C'ye 10 °C/dk ile soğutulma ve bu sıcaklıkta kristalizasyonun tam anlamıyla gerçekleşebilmesi için 3 dk süreyle bekletilme ve ardından örneklerin 110 °C'ye kadar 5 °C/dk ile ısıtılmasıyla uygulanmıştır. Elde edilen termogram grafiğinden ergime sıcaklık değerleri ( $T_m$ ) ve ergime entalpileri ( $\Delta H_m$ ) ile kristalizasyon sıcaklık değerleri ( $T_c$ ) ve kristalizasyon entalpileri ( $\Delta H_c$ ) cihazın yazılım programı olan Pyris 1 Manager kullanılarak hesaplanmıştır (Yılmaz ve Öğütcü, 2014).

### **3.3.6. Duyusal Analizler**

#### **Duyusal Tanımlama Testi (QDA)**

Üretilen taze oleojel örnekleri ve optimum özellikteki oleojellerden üretilen hidrokolloid içermeyen düşük yağlı mayonez örneklerinin duyusal özelliklerinin ölçülmesinde 'Kantitatif Tanımlayıcı Analiz' (QDA) tekniği kullanılmıştır (Meilgaard vd., 1991). Analiz, panel lideri moderatörlüğünde farklı oturumlarda gerçekleşmiş panelistlere en az 4'er saat olacak şekilde 3 oturumda eğitimler verilmiştir. Eğitime katılan, yaş aralıkları 22-47 arasında değişen 7 kadın ve 4 erkek olmak üzere toplam 11 adet panelist tarafından analiz gerçekleştirilmiştir. İlk oturumda panelistlere analiz hakkında kısaca bilgi verilmiş

oleojeller veya/ve optimum özellikteki oleojellerden üretilen hidrokolloid içermeyen düşük yağlı mayonezler kullanılarak tanımlayıcı terimler anlatılmıştır. Ardından 10 puanlık skalalar tanıtılmış, geliştirilen numunelere göre terimlerin derecesini belirlemek için ifade edilen referanslar tanımlanmıştır. Her iki ürün için kullanılan tanımlayıcı terimler ve referansları sırasıyla Tablo 20 ve Tablo 21’de verilmiştir. Oleojel örnekleri ve optimum özellikteki oleojellerden üretilen hidrokolloid içermeyen düşük yağlı mayonezlerin duyu analizi farklı günlerde fakat aynı panelistlerce gerçekleştirilmiştir. Oturumlarda ürünler birbirinden farklı üç basamaklı sayılarla kodlanmış ve ağzı kapalı şeffaf steril kaplar içerisinde rastgele sıralamayla panelistlere sunulmuştur. Oturum sırasında örneklerin yanında duyularını dinlendirebilmeleri için panelistlere su, tuzsuz çubuk kraker, tükürme kabı ve bir dilim elma verilmiştir. Her iki ürünün duyu analizi için kullanılan değerlendirme formu Ek 1 ve Ek 2’de verilmiştir.

Tablo 20

Farklı doğal mumlarla hazırlanan oleojellerin duyu analizi testinde (QDA) kullanılan tanımlayıcı terimler ve referansları

<b>Duyusal Özellik</b>	<b>Tanım</b>	<b>Referanslar</b>
<b>Sertlik</b>	Bıçağa karşı gösterilen direnç	Min: Yoğurt, Max: Hayvansal yağ
<b>Sürülebilirlik</b>	Bıçak ile ekmek üstüne yayılma kolaylığı	Min: Sakız, Max: Krem peynir
<b>Likitleşme</b>	Sürüldükten sonra ne kadar akışkanlaşıyor	Min: Margarin, Max: Likit yağ
<b>Ransit</b>	Acılaştırılmış, metalik yağ aroması	Min: Yok, Max: Kullanılmış kızartma yağı
<b>Mumsu</b>	Parafin veya ayçiçek mumu	Min: Yok, Max: Parafin mumu
<b>Serinletme</b>	Ağızda erirken hissedilen serinlik	Min: Yok, Max: Mentol
<b>Diğer aroma</b>	Özel olarak o örneğe ait lezzet veya aroma	Min: Yok, Max: Çay, acılık, gül, koyun vb.

Tablo 21

Üretilen mayonez örneklerinin duyuşal tanımlama testinde (QDA) kullanılan tanımlayıcı terimler ve referansları

<b>Duyusal Özellik</b>	<b>Tanım</b>	<b>Referanslar</b>
<b>Yüzey Parlaklığı</b>	Yüzeyden ışığın yansıma miktarı	Min: Mat-bozuk yüzey, Max: Parlak homojen yüzey
<b>Sertlik</b>	Bıçağa karşı gösterilen direnç	Min: Yoğurt, Max: Hayvansal yağ
<b>Sürülebilirlik</b>	Bıçak ile ekmek üstüne yayılma kolaylığı	Min: Sakız, Max: Krem peynir
<b>Su/ Yağ Ayrışması</b>	Yüzeye sürüldüğünde gözlenen likitleşme miktarı	Min: Yok, Max: Serbest akış
<b>Tatlı</b>	Şeker tadı	Min: Yok, Max: %5'lik şeker çözeltisi
<b>Tuzlu</b>	Yemek tuzu tadı	Min: Yok, Max: %2'lik tuz çözeltisi
<b>Ekşi</b>	Limon suyu tadı	Min: Yok, Max: Limon suyu
<b>Mumsu</b>	Parafin veya ayçiçek mumu	Min: Yok, Max: Parafin mumu
<b>Baharat</b>	Hissedilen baharatlı aroma	Min: Yok, Max: Çeşitli baharatlar
<b>Yağlı</b>	Hissedilen toplam yağ ve kayganlık	Min: Su, Max: Terayağı
<b>Yumurta</b>	Çırpılmış yumurtadan algılanan	Min: Yok, Max: Çırpılmış yumurta
<b>Sirke</b>	Üzüm sirkesi tadı	Min: Yok, Max: Üzüm sirkesi
<b>Ransit</b>	Acılaşmış, metalik yağ aroması	Min: Yok, Max: Kullanılmış kızartma yağı
<b>Ağızda kayganlık</b>	Dil üzerindeki hareketlilik	Min: Yok, Max: Sıvı yağ
<b>Serinletme</b>	Ağızda erirken hissedilen serinlik	Min: Yok, Max: Mentol
<b>Ergime hızı</b>	Ağız içindeki ergime hızı	Min: Hayvansal yağ, Max: Dondurma
<b>Ağız kaplama</b>	Ağız boşluğunda hissedilen tabaka seviyesi	Min: Yok, Max: Damağa tam yapışma

### **Tüketici Beğeni Testi (5-noktalı hedonik skala)**

Optimum özellikteki oleojellerden üretilen hidrokolloid içermeyen düşük yağlı mayonezlerin tat, koku ve görünüş gibi niteliklerinin tüketiciler tarafından beğenilme ölçüsünü tespit etmek amacıyla 5-noktalı hedonik skalalı tüketici beğeni testi uygulanmıştır (Meilgaard vd., 1991). Bu amaçla mayonez örnekleri birbirinden farklı üç basamaklı sayılarla kodlanmış ve ağzı kapalı şeffaf steril kaplar içerisinde rastgele sıralamayla panelistlere sunulmuştur. Yaş aralıkları 20-47 arasında değişen 74 kadın ve 26 erkek olmak üzere toplam 100 farklı tüketici tarafından gerçekleştirilen analizde ürüne özgü kalite kriterleri (görünüş, tat-lezzet, koku-aroma, kıvamlilik, sürülebilirlik, toplam beğeni) değerlendirilmiştir. Skalada 5 “çok beğendim”, 4 “beğendim”, 3 “ne beğendim ne beğenmedim”, 2 “az beğendim” ve 1 “hiç beğenmedim” olarak ifade edilmiştir. Mayonezlerin tüketici tanımlama testine ilişkin hedonik skala Ek 3’de yer almaktadır.

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 4.1. Yeni Oleojelatörlerle Ayçiçek yağı Oleojellerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

##### 4.1.1. Hidrolize Hayvan İç Yağı Oleojelleri

Mono gliseritler (MG) bilindiği üzere gliserol omurgasına esterlenmiş tek yağ asitlerinden oluşan lipit molekülleridir. Farklı MG'ler türlerine ve yağ asitlerinin karbon zincir uzunluğuna göre değişmekte, yağ içerisinde dağıldığında Krafft sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra elastik bir jel oluşturabilme kabiliyetine sahiptirler (Bin Sintang vd., 2017). MG'ler hidrofobik bir yağ matrisinde çözündürüldüğünde izotropik, ters katmanlı, alt  $\alpha$  kristalli ve kriyo-kristalli olarak dört farklı faz oluşturabilmektedir (Chen vd., 2009). Araştırmanın ilk bölümünde içinde mono, di ve tri gliserid karışımlarını birlikte bulunduran hayvan iç yağı (TF) ve hidrolize hayvan iç yağı (HTF) jelatörleri ile sadece mono-palmitat ve mono ve di-palmitat karışımları bulunan MDGO ve MGO ile çalışılmıştır.

Hayvan iç yağı oleojeli (TFO) %30, hidrolize hayvan iç yağı oleojeli (HTFO), monogliserit oleojeli (MGO) ve monogliserit + digliserit oleojelleri ise (MFGO) %10 konsantrasyonda oleojelatör kullanılarak hazırlanmıştır. Çünkü dayanıklı oleojeller ancak bu katım oranında elde edilebilmiştir. Geliştirilen oleojellerin kristal oluşum zamanı (KOZ), yağ bağlama kapasitesi (YBK), katı yağ içeriği (KYİ), serbest yağ asitliği, peroksit değeri ve renk (L, a\*, b\*) değerleri gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 22'de verilmiştir.

Üretilen oleojellerin kristal oluşum zamanının (KOZ)  $35.00 \pm 1.00$  ile  $0.34 \pm 0.03$  dk arasında değiştiği tespit edilmiştir. TFO ve HTFO oleojellerinin jel oluşum zamanında 1.5 dk'lık bir zaman farkı var iken MDGO'nun 0.34 dk gibi kısa bir sürede jel oluşturabildiği belirlenmiştir. Farklı oleojelatörlerin farklı zamanlarda stabil jel oluşturabildiği bilinmektedir. Jeli meydana getiren ağısı tabakayı oluşturan moleküllerin farklı olması bu durumu ortaya çıkarmaktadır (Öğütcü ve Yılmaz, 2015; Yılmaz vd., 2015).

Yağ bağlama kapasitesi (YBK), oleojellerin likit yağı kendi oluşturduğu ağ içerisinde hapsedebilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Tablo 22'deki sonuçlara göre üretilen tüm oleojellerin %99'un üzerinde yağı yapısında tutarak hareketsizleştirebildiği belirlenmiştir. Bu durum stabil jellerin başarılı bir şekilde elde edilebildiğinin bir göstergesidir (Patel, 2018). Yapılan benzer bir çalışmada morina karaciğeri yağı ve monogliserit ile oleojeller üretilmiş ve yağ bağlama kapasitelerinin %50-80 arasında olduğu bildirilmiştir (Da Pieve vd., 2010). Elde edilen sonuçların literatürde çalışılan etil selüloz oleojelleri (Mattice ve Marangoni, 2018), yağ asidi ve yağ alkolleri oleojelleri (Bot ve Flöter, 2018) ve mum oleojelleri (Yılmaz vd., 2015) ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Katı yağ içeriği (% KYİ) belirli bir sıcaklıktaki toplam katı yağ miktarını tanımlamaktadır. Oleojellerin katı yağ içerikleri 20 ve 35°C olmak üzere farklı iki sıcaklıkta ölçülmüştür. Bu değer 20°C'de gerçekleştirilen analizde  $8.12 \pm 1.21$  ile  $12.50 \pm 1.21$  arasında, 30 °C'de ise  $4.33 \pm 0.91$  ile  $7.05 \pm 1.52$  arasında belirlenmiştir. Örnekler arasında küçük ama istatistiksel olarak önemli farklılıklar tespit edilmiştir. En yüksek katı yağ içeriğine sahip olan örnek her iki sıcaklıkta da TFO'da tespit edilirken, MGO'nun katı yağ içeriği her iki sıcaklıkta da en düşük değer olarak belirlenmiştir. Üretilen tüm oleojellerde aynı bitkisel ayçiçek yağ kullanıldığı için KYİ değerlerinin farklı oluşu ilave edilen oleojelatörlerden kaynaklanmaktadır. TFO %30 oleojelatör konsantrasyonunda jel geliştirilirken, HTFO, MGO ve MDGO diğer üç oleojelin oluşumu için yalnızca %10 jel ajanı kullanılmıştır. Bu fark göz önünde bulundurulduğunda sonuçlar gözlenen durumu doğrular niteliktedir. Oleojellerin temel amacı daha düşük doymuş yağ içeriğine sahip ve *trans* yağ asitlerini içermeyen daha düşük KYİ değerine sahip ürün geliştirmektir (Co ve Marangoni, 2012; Patel, 2018). Bu bakımdan TF oleojelatörü ancak %30 jel konsantrasyonunda stabil jel oluşturabildiği için sistemdeki doymuş yağ içeriğini de artırmaktadır. Hayvan iç yağının hidrolizi ile elde edilen HTF jelatörü %10 jel konsantrasyonunda oleojel oluşumunu sağlayabilmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde hayvan iç yağının hidrolize edilmesi katı yağ içeriğini düşürerek dolayısıyla daha düşük doymuş yağ asidine sahip oleojellerin eldesine imkan sunmaktadır. Kullanılan oleojelatörler karşılaştırıldığında, katı yağ içeriğinin indirgenmesinde TF'nin HTF, MG ve MDG kadar başarılı olamadığı söylenebilmektedir ( $p \leq 0.05$ ).

Geliştirilen dört oleojele ait renk değerleri Tablo 22’de gösterilmiştir. SO ve TF’nin  $a^*$  (kırmızılık-yeşillik) değerleri karşılaştırıldığında bir farklılık gözlenmemiştir. Fakat L değeri  $90.06 \pm 0.24$  olan TF’nin, L değeri  $56.19 \pm 1.14$  olan SO’dan çok daha parlak beyaz olduğu ve  $b^*$  (sarılık-mavilik) değeri  $13.47 \pm 0.89$  olan SO’nun,  $b^*$  değeri  $2.38 \pm 0.08$  olan TF’den daha sarı olduğu ölçümler sonucunda tespit edilmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Bir oleojelin rengini belirleyen esas unsurun stok likit yağ olduğu, ilave edilen oleojelatör moleküllerinin rengin seviyesini önemli oranda etkilediği bildirilmiştir (Patel, 2018). Tüm oleojeller kendi aralarında karşılaştırıldığında, en parlak renge sahip olan örnek MDGO olarak belirlenirken, MG ve MDG oleojelatörlerinden elde edilen oleojellerde sarı rengin hâkim olduğu, TF oleojelatörü ile üretilen oleojellerin ise daha mavimsi renkte olduğu gözlenmiştir. (Şekil 4.)

Üretilen oleojel örneklerine ait serbest yağ asitlik değerleri (FFA) karşılaştırıldığında, MGO ve MDGO jellerinin ( $\%0.56 \pm 0.00$ ) TFO ve HTFO’ya kıyasla çok daha düşük asitlik değerlerine (sırasıyla  $\%0.85 \pm 0.00$  ve  $\% 0.71 \pm 0.13$ ) sahip olduğu görülmektedir. Mono ve di gliseritlerin saf maddeler, diğer oleojel örneklerinde mono, di ve tri gliserit karışımlarının birlikte yer aldığı düşünüldüğünde bu sonuç beklenen bir durumdur. SO ve TF’nin FFA değerleri karşılaştırıldığında ise TF’nin FFA değerinin SO’nunkinden biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Yenilebilir bitkisel yağlar kodeks standartlarına göre FFA için sınır değer  $0.6 \text{ mgKOH/g}$  asit değeri olarak bildirilmiştir. Bu sınır göz önünde bulundurulduğunda TF’nin  $\%1.69 \pm 0.10$  değeri beklenenin biraz üzerinde SO’nun ise kabul edilebilir değere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca tüm oleojel numunelerinin FFA değerleri kodeks standartlarına göre oldukça kabul edilebilir nitelikte olduğu sonucuna varılmıştır (Kodeks, 2017).

Peroksit değeri (PV) yemeklik likit yağlarda birincil oksidasyonun en iyi göstergelerinden biri olmakla birlikte yenilebilir bitkisel yağlar kodeks standartlarına göre üst değer  $10 \text{ meq aktif O}_2 / \text{kg yağ}$  olarak belirlenmiştir (Kodeks, 2017). Tablo 22’de örneklere ait peroksit değerleri karşılaştırıldığında SO ve TF’nin kabul edilebilir değerler arasında olduğu, oleojellerde ise MDGO ( $9.70 \pm 1.89 \text{ meq aktif O}_2 / \text{kg yağ}$ ) hariç her bir örneğin üst sınırın biraz üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu duruma oleojel üretimi sırasında yağ oksidasyonuna neden olabilecek ısı ve hava varlığının neden olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple oleojel hazırlanması sırasında vakum veya nötr gaz kullanımının bu olumsuzluğun önüne geçebileceği tahmin edilmektedir. Yine de tüm örneklerin sonuçları



değerlendirildiğinde en fazla peroksit değerine sahip TFO'da ( $13.57 \pm 1.54$  meq aktif O<sub>2</sub> / kg yağ) bile üst limitin fazla aşılmadığı gözlenmiştir.



Tablo 22

Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Kristal oluşum Zamanı (KOZ, dk)	Yağ bağlama Kapasitesi (YBK, %)	Katı yağ içeriği (KYİ, %)		L	a*	b*	Serbest yağ Asitliği (%FFA)	Peroksit değeri (PV, meq aktif O <sub>2</sub> /kg yağ)
			20 °C	35 °C					
<b>SO</b>	-	-	-	-	56.19 ± 1.14	-3.07 ± 0.16	13.47 ± 0.89	0.56 ± 0.00	2.59 ± 0.49
<b>TF</b>	-	-	-	-	90.06 ± 0.24	-3.23 ± 0.01	2.38 ± 0.08	1.69 ± 0.10	9.72 ± 0.03
<b>TFO</b>	35.00 ± 1.00 <sup>a*</sup>	99.61 ± 0.10 <sup>a</sup>	12.50 ± 1.21 <sup>a</sup>	7.05 ± 1.52 <sup>a</sup>	49.27 ± 3.81 <sup>b</sup>	-3.77 ± 0.21 <sup>b</sup>	-1.22 ± 0.49 <sup>d</sup>	0.85 ± 0.00 <sup>a</sup>	13.57 ± 1.54 <sup>a</sup>
<b>HTFO</b>	33.30 ± 1.53 <sup>a</sup>	99.60 ± 0.03 <sup>a</sup>	10.11 ± 1.52 <sup>a</sup>	4.87 ± 0.80 <sup>b</sup>	47.59 ± 2.01 <sup>bc</sup>	-2.15 ± 0.14 <sup>a</sup>	1.40 ± 0.12 <sup>c</sup>	0.71 ± 0.13 <sup>b</sup>	11.34 ± 0.02 <sup>b</sup>
<b>MGO</b>	8.33 ± 0.54 <sup>b</sup>	99.99 ± 0.00 <sup>a</sup>	8.12 ± 1.21 <sup>b</sup>	4.33 ± 0.91 <sup>b</sup>	52.01 ± 0.19 <sup>b</sup>	-2.52 ± 0.04 <sup>a</sup>	10.12 ± 0.13 <sup>b</sup>	0.56 ± 0.00 <sup>c</sup>	12.14 ± 0.73 <sup>a</sup>
<b>MDGO</b>	0.34 ± 0.03 <sup>c</sup>	99.90 ± 0.01 <sup>a</sup>	9.30 ± 0.70 <sup>ab</sup>	4.75 ± 0.62 <sup>b</sup>	67.06 ± 1.12 <sup>a</sup>	-3.10 ± 0.13 <sup>b</sup>	12.06 ± 0.59 <sup>a</sup>	0.56 ± 0.00 <sup>c</sup>	9.70 ± 1.89 <sup>c</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

SO: Ayçiçek yağı, TF: hayvan iç yağı, HTF: hidrolize hayvan iç yağı, TFO: hayvan iç yağı oleojeli, HTFO: hidrolize hayvan iç yağı oleojeli, MGO: monogliserit oleojeli, MDGO: moo-digliserit karışımı oleojel

Çalışmada üretilen oleojellerin, oleojelleri oluşturan likit yağın ve oleojelatörlerin, yağ asidi bileşimi ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 23'te verilmiştir. TF'de C14:0 (miristik asit), C16:0 (palmitik asit), C:18:0 (steraik asit), C18:1 (oleik asit) ve C18:2 (linoleik asit) olmak üzere beş adet ve SO'da C16:0, C18:0, C18:1 ve C18:2 olmak üzere dört adet yağ asidi tespit edilmiştir. Her iki yağ asidi kompozisyon verileri literatür ile paralellik göstermektedir (Scrimgeour, 2017; Kodeks, 2017). HTF'da C:16, C18 ve C18:1 yağ asitleri tespit edilirken, hayvan iç yağın hidrolize edilmemiş formu olan TF'de gözlenen C14:0 ve C18:2 yağ asitlerine rastlanamamıştır. Bu durumun hayvan iç yağına hayvansal yağ/deiyonize su (1:2, v/v) ile 200 °C 4 saat süreyle uygulanan kısmi hidrolizasyon işlemi ve ardından saf su ile birçok kez yıkanması sonucunda gerçekleştiği düşünülmektedir.

Kısmi hidrolizasyon sonrasında örneğin % serbest yağ asitliği (FFA) %48.5 iken yıkamaların sonrasında, FFA'nın %1.5'a indiği gözlenmiştir. Uygulanan kısmi hidrolizasyonun serbest yağ asitlerini uzaklaştırdığı, ve mono ve digliseritlerin ise tutulduğu sonucu çıkarılmıştır. Geliştirilen oleojellerin yağ asidi kompozisyonunda bitkisel likit yağdan ve oleojelatörden kaynaklı C14:0, C16:0, C:18:0, C18:1 ve C18:2 yağ asitlerinin hâkim olduğu, C14:0 (miristik) yağ asidinin  $0.90 \pm 0.18$  gibi az bir miktarda yalnızca TFO'da yer aldığı, HTFO, MGO ve MDGO'da ise bulunmadığı tespit edilmiştir. Tüm oleojeller içerisinde toplam doymamış yağ asidi miktarı en yüksek olan HTFO (%84.60) iken TFO (%73.58) ve MGO (%72.67)'nin toplam doymamış yağ asidi içeriklerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Oleojellerin toplam yağ asidi bileşimi, MDGO'da %33.89 ile en yüksek doymuş yağ içeriğine sahipken, HTFO'da %15.60 ile en düşük doymuş yağ asidi tespit edilmiş, TFO (%22.50) ve MGO (%26.66) değerleri ise birbirine yakın bulunmuştur.

Toplam doymuş yağ asitlerinin içeriğinin oleojellerin oluşumu ve stabilizasyonu için tek önemli faktör olmadığı, mono ve di-gliseritler gibi polar ve non-polar grupların aynı molekül üzerinde bulunmasının oleojelatörlerden daha etkili olduğu bildirilmiştir (Patel, 2018). Genel olarak TF'ye uygulanan kısmi hidrolizasyon işlemi ile HTFO'nun TFO'ya göre doymuş yağ asidi içeriğinde azalma meydana gelmiştir. Çalışmada HTFO, MGO ve MDGO oluşumu için %10 oleojelatör kullanılmış, TFO için stabil jel oluşumu ancak %30 oleojelatör ilavesiyle sağlanabilmiştir. HTFO'nun doymuş yağ asidi içeriğinin TFO'dan daha düşük oluşu bu sonucu desteklemektedir. Bu durumun TF'nin kısmi hidrolizasyonunun, düşük

doymuş yağ içerikli/*trans* yağ asidi içermeyen oleojellerin üretim amacına uygun olduğu tespit edilmiştir. HTFO'nun doymuş yağ asidi içeriği değerlendirildiğinde; HTF'nin ticari saf doymuş mono ve di-gliseritler ve bunların karışımını içeren MG ve MDG ile karşılaştırıldığında etkili bir oleojelatör olabileceği sonucuna varılmıştır.



Tablo 23

Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerine ve kullanılan hammaddelere ait yağ asidi bileşimi

Yağ asitleri (%)	SO	TF	HTF	TFO (% 30)	HTFO (% 10)	MGO (10%)	MDGO (10%)
<b>C14:0</b>	-	3.34 ± 2.50	-	0.90 ± 0.20	-	-	-
<b>C16:0</b>	4.46 ± 1.30	30.65 ± 2.40	77.95 ± 1.50	12.50 ± 1.50	11.80 ± 1.40	24.11 ± 1.02	29.15 ± 3.23
<b>C18:0</b>	2.30 ± 0.20	23.40 ± 0.80	13.30 ± 1.20	9.10 ± 1.72	3.80 ± 0.80	2.55 ± 0.50	4.74 ± 0.65
<b>C18:1</b>	36.24 ± 1.55	38.75 ± 2.30	8.75 ± 0.50	35.07 ± 1.70	33.90 ± 1.90	26.52 ± 1.39	28.72 ± 1.60
<b>C18:2</b>	57.00 ± 1.00	3.05 ± 1.00	-	38.51 ± 1.50	50.50 ± 1.50	46.15 ± 2.33	36.94 ± 1.67
<b>Σ Doymuş</b>	6.75	57.39	77.95	22.50	15.60	26.66	33.89
<b>Σ Doymamış</b>	93.24	41.80	22.05	73.58	84.40	72.67	65.66

SO: Ayçiçek yağı, TF: hayvan iç yağı, HTF: hidrolize hayvan iç yağı, TFO: hayvan iç yağı oleojeli, HTFO: hidrolize hayvan iç yağı oleojeli, MGO: monogliserit oleojeli, MDGO: moo-digliserit karışımı oleojeli

Çalışma kapsamında geliştirilen oleojeller (TFO, HTFO, MGO ve MDGO), oleojelleri meydana getiren bitkisel likit yağ (SO) ve oleojelatörlerin (TF, HTF, MG ve MDG) kristalleşmeye ve erimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_c (^{\circ}C)$ - $Onset_m (^{\circ}C)$ ), bunların en yüksek değere ulaştığı sıcaklıklar ( $T_c$ - $T_m$ ) ve kristalizasyon ve ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_c$  (J/g)-  $\Delta H_m$  (J/g)) Tablo 24'te verilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde SO'nun  $-16.00 \pm 0.86$   $^{\circ}C$ 'de TF'nin ise  $11.67 \pm 1.90$   $^{\circ}C$ 'de kristalleşmeye başladığı, sırasıyla  $22.89 \pm 0.11$  ve  $15.70 \pm 2.66$   $^{\circ}C$ 'de ergimeye başladığı görülmüştür. Mono-palmitat ve mono ve di-palmitat karışımları bulunan MG ve MDG'nin kristalleşme ve ergime sıcaklıkları iki farklı fraksiyona sahip olup bu iki oleojelatörün iki fraksiyonunun  $T_c$  ve  $T_m$  değerlerinin termal bakımdan birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir. Her bir oleojelatörün termal değişimleri farklı iki fraksiyona sahip olduğu gibi, üretilen tüm oleojellerde (TFO, HTFO, MGO ve MDGO) de iki termal fraksiyonunun varlığı görülmüştür. HTFO'nun kristalleşme ve ergime tepe sıcaklıkları MGO ve MDGO'ya benzer olduğu tespit edilirken, TFO'nun bunlardan biraz daha farklı olduğu belirlenmiştir. MGO ve MDGO'nun kristalizasyon tepe sıcaklıkları ana fraksiyon için  $49.45 \pm 0.70$   $^{\circ}C$  ve  $49.43 \pm 0.23$   $^{\circ}C$ , HTFO'da ise bu değer  $42.03 \pm 1.88$   $^{\circ}C$  olarak belirlenmiştir. Kristalizasyon tepe sıcaklıklarının minör fraksiyonları ise MGO ve MDGO için  $9.32 \pm 1.24$   $^{\circ}C$  ve  $14.35 \pm 0.35$   $^{\circ}C$ , HTFO için ise  $9.49 \pm 0.18$   $^{\circ}C$  olarak ölçülmüştür. Aynı oleojellerin ergime tepe sıcaklık noktaları karşılaştırıldığında birbirine benzer olduğu, MGO ve MDGO'nun sırasıyla  $54.65 \pm 0.12$   $^{\circ}C$  ve  $54.83 \pm 0.35$   $^{\circ}C$ , HTFO'nun ise  $47.11 \pm 2.07$   $^{\circ}C$  ana fraksiyon değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Aynı şekilde ergime tepe sıcaklıklarının minör fraksiyonları ise MGO ve MDGO için  $13.57 \pm 0.95$   $^{\circ}C$  ve  $16.25 \pm 0.01$   $^{\circ}C$ , HTFO için ise  $12.39 \pm 0.01$   $^{\circ}C$  olarak ölçülmüştür. Bu veriler incelendiğinde HTFO'nun ergime ve kristalizasyon sıcaklık profilleri incelendiğinde yaklaşık  $47^{\circ}C$ 'de tamamen eridiği, margarin ve sürülebilir gıda formülasyonlarında literatürde bazı çalışmaları yer alan monogliserit oleojelleri gibi başarılı bir şekilde uygulanabileceği görülmüştür (Da Pieve vd., 2010; Öğütücü ve Yılmaz, 2015). Ergime sıcaklık aralığı ergime sıcaklığının başladığı nokta ile tam ergimenin gerçekleştiği tepe noktası arasında kalan bölgedir. Margarin ve benzeri ürünlerde dar bir erime aralığına sahip olması tercih edilmektedir. Çünkü bu durum gıdanın ağızda daha kolay ergimesi ile ardından verdiği soğukluk hissi, tat ve aromanın daha iyi algılanmasını sağlamaktadır (Crysam, 1996). HTFO ( $47.11 \pm 2.07$   $^{\circ}C$ ), MGO ( $54.65 \pm 0.12$   $^{\circ}C$ ) ve MDGO ( $54.83 \pm 0.35$   $^{\circ}C$ )'nun ergime sıcaklık aralığı yaklaşık  $10-15$   $^{\circ}C$  iken, MGO ve MDGO'nun ergime tepe sıcaklığından yaklaşık  $10$   $^{\circ}C$  daha düşük olduğu gözlenmiştir. Oleojellerin termal özelliklerini belirlemek

farklı gıda ürünlerinde farklı amaçlarla kullanılabilme durumunu belirlediği için son derece önemli kalite kriteridir. Geliştirilen oleojellerin dar ergime aralığına sahip olmaları kolay sürülebilir özelliklerine katkı sağlarken, istenilen aralıkta düşük katı yağ içeriğine (KYİ) sahip olmaları da (Tablo 22) istenmeyen kalıcı yağlılık hissini önlemektedir. Bunun yanı sıra ortam sıcaklığında viskoelastik davranışları ve plastik özelliğini koruyabilme nitelikleri oleojelleri üstün kılmaktadır (Co ve Marangoni, 2012; Patel, 2018; Q'Brien, 2008). Ticari katı/yarı katı yağ ürünlerinin termal davranışı ile katı yağ içeriği arasında bu anlamda önemli ilişki bulunmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda HTFO'nun margarin ve benzeri ürün uygulamalarında değerlendirilebilecek özelliklere sahip olduğunu söylemek mümkündür.



Tablo 24

Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Kristalizasyon			Ergime		
	<i>Onset<sub>c</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>c</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>c</sub></i> (J/g)	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>SO</b>	-16.00 ± 0.86	-17.89 ± 0.40	-1.90 ± 0.27	22.89 ± 1.11	28.66 ± 2.06	7.05 ± 0.10
<b>MG-Fr.1</b>	11.93 ± 0.27	9.67 ± 0.24	-19.50 ± 1.73	10.39 ± 0.28	13.86 ± 0.23	23.93 ± 1.87
<b>MG-Fr.2</b>	63.69 ± 0.17	60.47 ± 0.34	-101.66 ± 0.16	61.68 ± 0.13	66.90 ± 0.23	105.45 ± 0.98
<b>MDG-Fr.1</b>	15.83 ± 0.76	14.11 ± 1.18	-15.74 ± 1.11	13.28 ± 0.35	16.21 ± 0.43	17.08 ± 0.94
<b>MDG-Fr.2</b>	65.79 ± 0.08	63.04 ± 0.41	-88.38 ± 2.23	63.52 ± 0.26	68.28 ± 0.41	82.77 ± 5.57
<b>TF-Fr.1</b>	11.67 ± 1.90	7.16 ± 2.88	-10.28 ± 1.29	15.70 ± 2.66	15.69 ± 0.42	15.83 ± 2.40
<b>TF-Fr.2</b>	31.45 ± 2.76	28.30 ± 3.46	-17.76 ± 0.50	34.08 ± 0.69	43.61 ± 1.47	29.92 ± 0.47
<b>HTF-Fr.1</b>	33.98 ± 0.53	30.44 ± 0.03	-10.15 ± 0.04	6.63 ± 3.15	12.89 ± 1.89	19.34 ± 1.06
<b>HTF-Fr.2</b>	56.19 ± 0.71	52.75 ± 1.25	-33.48 ± 0.06	57.27 ± 0.84	48.56 ± 1.68	30.07 ± 0.71
<b>TFO-Fr.1</b>	-0.56 ± 0.10	-3.33 ± 0.08	-2.92 ± 0.52	13.58 ± 1.82	14.37 ± 0.69	3.17 ± 0.02
<b>TFO-Fr.2</b>	22.77 ± 0.69	20.75 ± 1.19	-0.96 ± 0.24	33.36 ± 1.44	37.54 ± 0.93	25.37 ± 0.69
<b>HTFO-Fr.1</b>	11.05 ± 0.09	9.49 ± 0.18	-0.64 ± 0.02	9.67 ± 0.03	12.39 ± 0.01	3.23 ± 0.20
<b>HTFO-Fr.2</b>	44.19 ± 2.25	42.03 ± 1.88	-2.43 ± 0.35	32.90 ± 0.71	47.11 ± 2.07	2.31 ± 0.41
<b>MGO-Fr.1</b>	13.21 ± 0.27	9.32 ± 1.24	-1.86 ± 0.35	11.21 ± 0.06	13.57 ± 0.95	1.72 ± 0.08
<b>MGO-Fr.2</b>	52.22 ± 0.76	49.45 ± 0.70	-5.11 ± 1.63	47.02 ± 0.40	54.65 ± 0.12	5.76 ± 2.12
<b>MDGO-Fr.1</b>	15.76 ± 0.13	14.35 ± 0.35	-1.40 ± 0.45	14.47 ± 0.32	16.25 ± 0.01	1.73 ± 0.68
<b>MDGO-Fr.2</b>	52.74 ± 0.86	49.43 ± 0.23	-6.28 ± 1.80	43.79 ± 1.24	54.83 ± 0.35	7.26 ± 0.22

\*SO: Ayçiçek yağı, TF: hayvan iç yağı, HTF: hidrolize hayvan iç yağı, TFO: hayvan iç yağı oleojeli, HTFO: hidrolize hayvan iç yağı oleojeli, MGO: monogliserit oleojeli, MDGO: moo-digliserit karışımı oleojeli, Fr.1: fraksiyon 1, Fr.2: fraksiyon 2



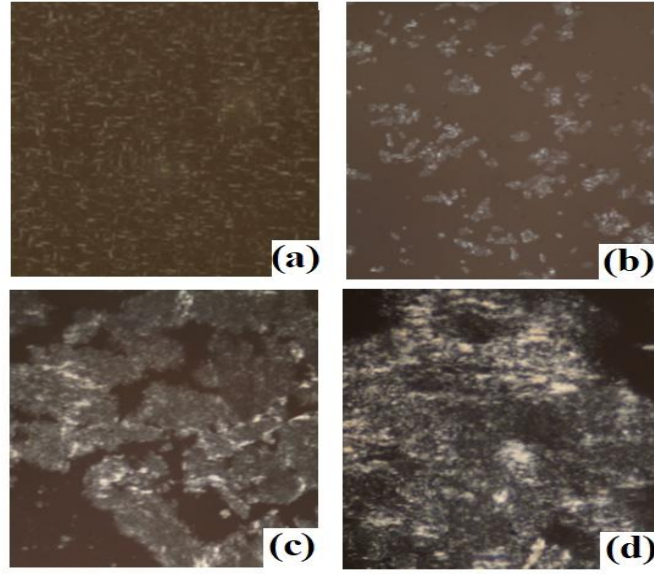
Hayvan iç yağı, hidrolize hayvan iç yağı, monogliserit, monogliserit + digliserit oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 25’de verilmiştir. Ayrıca her bir örneğin grafiği de Ek 4’de çizilmiştir. Tüm oleojel örneklerinin geniş açı bölgeleri incelendiğinde tepe noktalarının birbirine oldukça benzer olduğu belirlenmiş ve sırasıyla 4.46-4.67 Å ile 3.89-3.95 Å arasında değiştiği gözlenmiştir. Aynı oleojel örneklerinde 19.21-19.47 Å arasında küçük açılı pik noktalarını varlığı tespit edilmiştir. Katı yağlarda yağ asidi zincir arası mesafe 4.15 Å ise  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å arasında ise  $\beta$ ’ polimorfik forma sahip olduğu bildirilmiştir (Stahl vd., 2017). Görsel olarak incelendiğinde üretilen oleojellerin homojen, pürüzsüz ve kremimsi bir kıvamda olduğu gözlenmiştir. MDGO örneğinde 43.29 Å değerinde bir tepe noktası saptanmış ve bu 43 Å lamelli mono ve di-gliserit katmanları arasındaki düzlemsel mesafe kaynaklı olarak ortaya çıktığı düşünülmüştür. Tüm oleojel verileri değerlendirildiğinde literatürde yer alan morina karaciğeri yağı-monogliserit oleojelleri (Da Pieve vd., 2010) ve mum oleojelleri (Szydłowska-Czerniak vd., 2005) ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Alfa polimorfik forma sahip örnekler kristal kafes içerirken,  $\beta$ ’ polimorfik formda ortotrombik yapı mevcuttur,  $\beta$  polimorfik formda ise triklinik alt hücre kristal kafes oluşumu bildirilmiştir. Buna göre elde edilen tüm oleojellerde kristallerin ortotrombik dikey bir alt hücre yapısının (O<sub>L</sub>) yapısının hâkim olduğu gözlenmiştir.

Tablo 25

Geliştirilen hayvan iç yağı oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

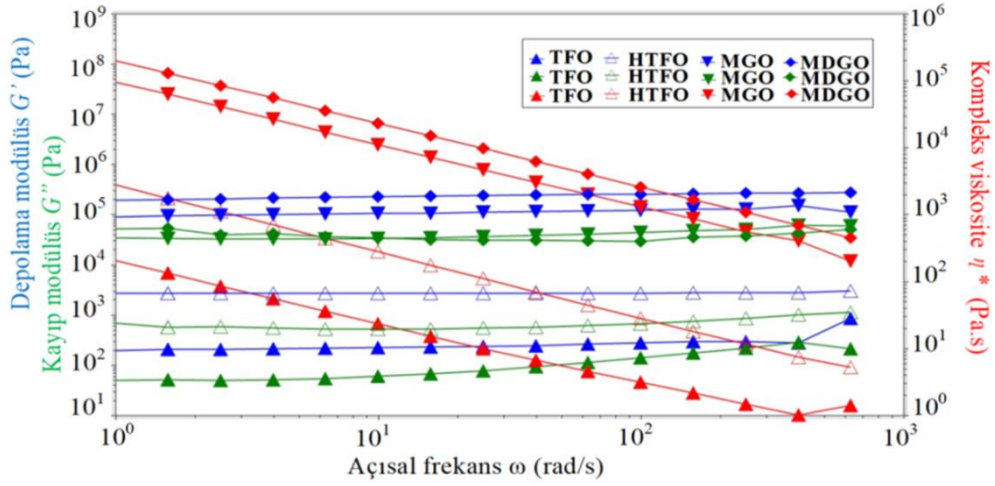
Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>TFO</b>	4.59, 18.93, 22.85	19.21, 4.67, 3.89
<b>HTFO</b>	18.96, 19.88, 22.47	4.67, 4.46, 3.95
<b>MGO</b>	7.36, 19.26, 22.74, 23.83	12.01, 4.60, 3.90, 3.73
<b>MDGO</b>	2.04, 4.53, 19.56, 22.77, 23.87, 36.79	43.29, 19.47, 4.53, 3.90, 3.72, 2.44

\*SO: Ayçiçek yağı, TF: hayvan iç yağı, HTF: hidrolize hayvan iç yağı, TFO: hayvan iç yağı oleojeli, HTFO: hidrolize hayvan iç yağı oleojeli, MGO: monogliserit oleojeli, MDGO: moo-digliserit karışımı oleojeli



Şekil 23. Geliştirilen hayvan iç yağı, hidrolize hayvan iç yağı, monogliserit ve monogliserit + digliserit oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a: TFO, b: HTFO, c: MGO, d: MDGO) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 40'tır)

Çalışmanın bu bölümü kapsamında geliştirilen oleojellerin 20 °C'deki polarize ışık mikroskobu (PLM) ile çekilen görüntüleri Şekil 23'te verilmiştir. TF ve HTF oleojelatörleri ile hazırlanan oleojellerin kristal yapılarının birbirine benzer olduğu fakat MG ve MDG oleojelatörleri ile geliştirilen oleojel örneklerinden farklı kristal yapıya sahip oldukları fotoğrafta görülmektedir. Genellikle bir oleojelin kristal yapısı kendini oluşturan oleojelatör tipi, saflığı ve konsantrasyonu ile kullanılan likit yağ türü ve işlem koşullarına (soğutma hızı, kesme uygulaması, diğer katkı maddelerinin varlığı vb.) bağlı olarak değişmektedir (Mattice ve Marangoni, 2018). Literatürde fındık yağının monogliserit ile oluşturduğu oleojel çalışmasında sferülitik veya rozet benzeri desenlerin ortaya çıktığı bildirilmiştir (Öğütücü ve Yılmaz, 2015). Başka bir çalışmada mısır yağı ile oluşturulan monogliserit oleojellerinde sferülitik kristellere rastlanmıştır (Kesselman ve Shimoni, 2007). Yapılan bir diğer çalışmada süt yağı olejelatör olarak kullanılmış ve ayçiçek yağı ile oluşturduğu oleojellerde sferülit tipinde uzun ince iğneli kristaller yapılar gözlenmiştir (Viriato vd., 2018). Sonuçların hepsi MGO ve MDGO'nun sferülit agregat tipi kristaller oluşturduğu konusunda ortak sonuçlara sahiptir. Bu çalışmada üretilen tüm oleojellerde ortak olarak belirgin kümeler gözlenmiş fakat MGO ve MDGO'da gözlenen kümeler daha iri ve geniş olduğu saptanmıştır. Mevcut çalışma sonuçlarının literatür bulguları ile benzer özellikte olduğu belirlenmiştir.

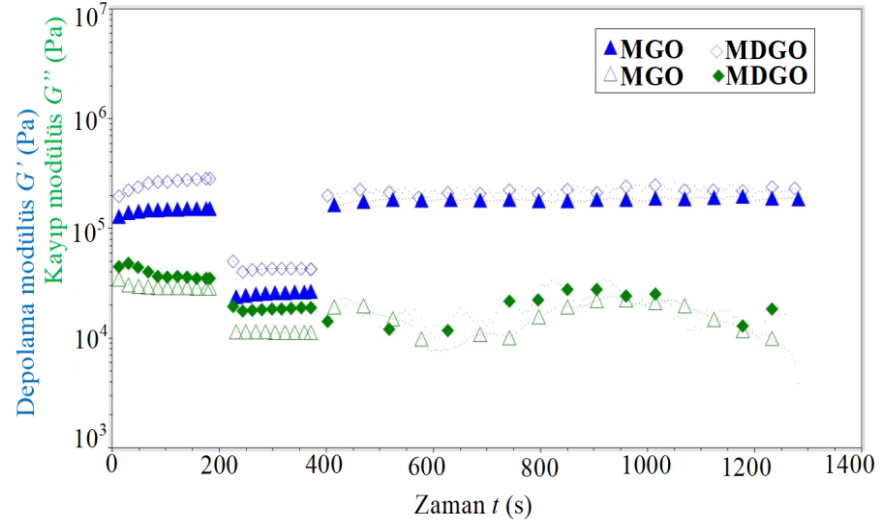
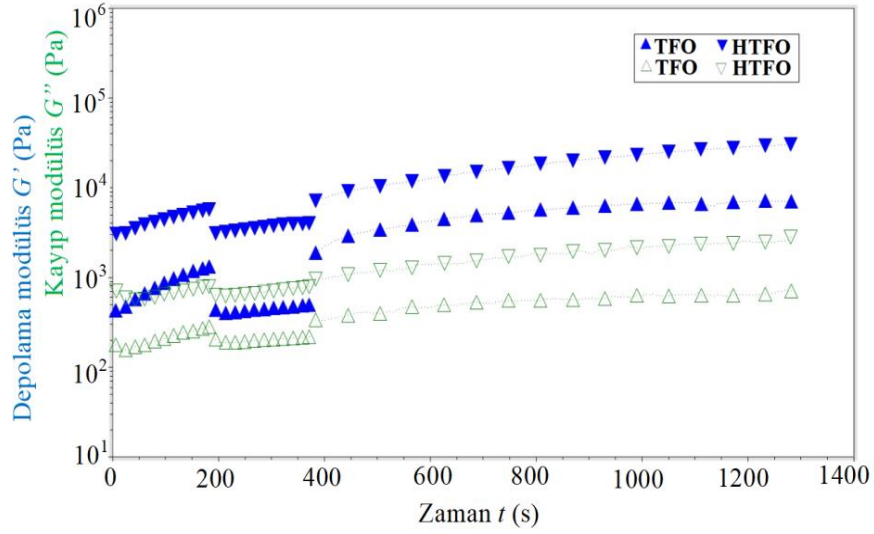


Şekil 24. Hayvan iç yağı, hidrolize hayvan iç yağı, monogliserit ve monogliserit + digliserit oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Reoloji, maddelerin akış ve deformasyon özelliklerini inceleyen bir bilim dalıdır. Reolojik analizlerle gıdanın tekstür ve duyu özelliklerinin korelasyonu belirlenebilmekte, kalite kontrol uygulamaları ve raf ömrü çalışmalarında yararlanılmaktadır. Ayrıca gıdanın yapısının belirlenmesi ve yeni ürün geliştirmek için ingrediyeentlerin fonksiyonelliklerinin incelenmesi açısından da ayrı bir yere sahiptir. Oleojelasyon teknolojisinde de ürünün reolojik özelliklerin incelenmesi son derece önemli bir konudur. Geliştirilen oleojelin sergilediği davranış özellikleri reometre ile gerçekleştirilen bazı analizlerle belirlenebilmektedir. Bu amaçla çalışma kapsamında geliştirilen oleojellere osilasyon testlerinden gerinim taraması, zaman taraması, frekans taraması ve sıcaklık rampa (amplitude sweep, time sweep, frequency sweep, temperature ramp vb.) testleri uygulanmıştır. Tüm reolojik ölçümler numunenin yapısının korunduğu doğrusal viskoelastik bölge (LVR) içinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan gerinim taraması testi yapılmış ve LVR belirlenmiştir. TFO, HTFO, MGO ve MDGO için LVR'de belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.26, 0.16, 0.11 ve 0.023 olarak belirlenmiştir. Bu değerler frekans tarama testinde kullanılmıştır. Frekans tarama testi tahribatsız deformasyon aralığında bir numunenin zamana bağlı davranışını ölçmeye yardımcı olmaktadır. LVR bölgesi içinde 10 °C'de ve 0.1-100 Hz aralığında sabit genlikte salınım frekansı artırılmıştır. Ölçüm sonuçları Şekil 24 grafiğinde verilmiştir. Dört oleojelin de tüm frekans aralığı içinde her zaman depolama modülüslerinin ( $G'$ ) kayıp modülüslerinden ( $G''$ ) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum tüm

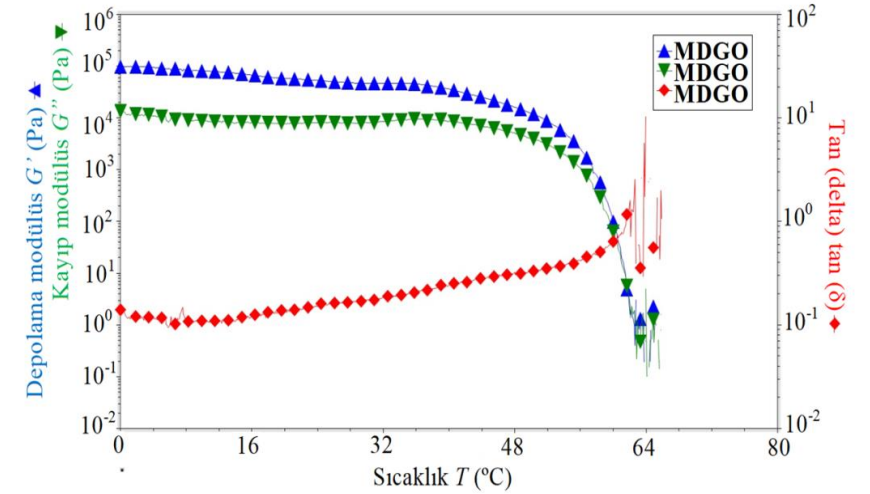
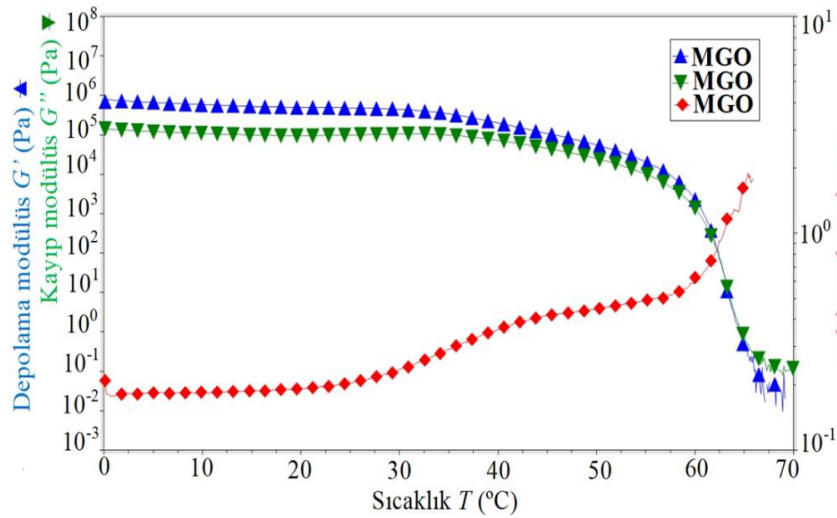
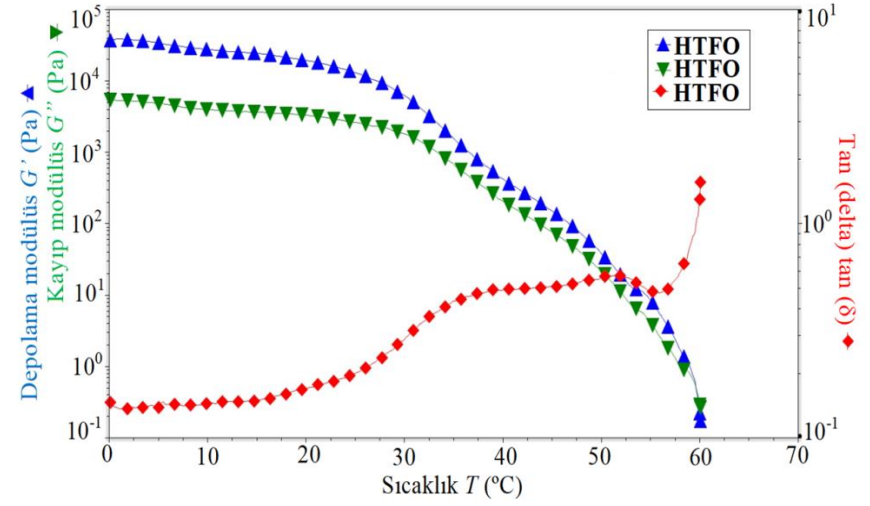
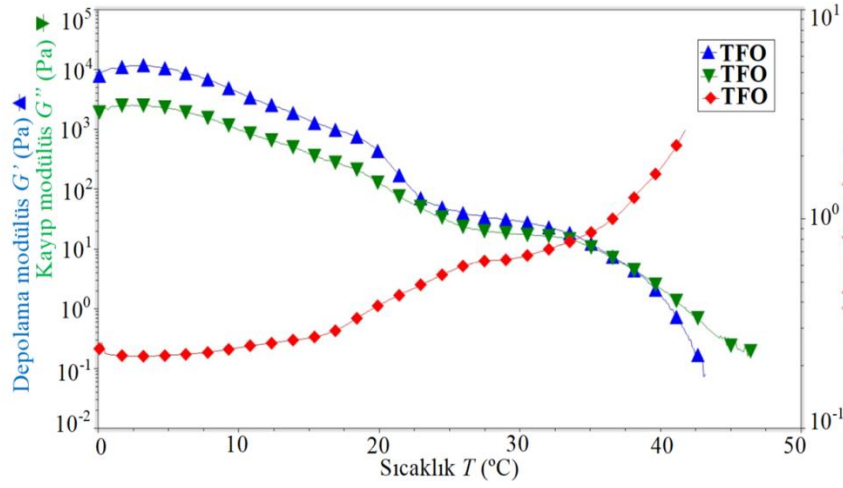
oleojellerin jel yapıda olduğunu ve depolama süresince faz ayrımı olmaksızın jel yapısını koruyabileceklerini ortaya koymuştur.





Şekil 25. Hayvan iç yağı, hidrolize hayvan iç yağı, monogliserit ve monogliserit + digliserit oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Geliştirilen oleojellerin zamana bağlı viskoelastik davranışını belirlemek için 10 °C’de sabit genlik ve 1 Hz frekans ile dinamik mekanik koşullar altında zaman tarama (time sweep) testi uygulanmıştır. Bu amaçla üç farklı zaman bölgesinde salınım testi gerçekleştirilmiştir. Birinci bölgede durağan haldeki davranışını gözlemek için LVR’de belirlenen gerinim değerleri (strain) 1 Hz Frekansta 180 s boyunca uygulanmış numunenin yapısal bozulma ve kayma durumu incelenmiştir. İkinci bölgede, LVR’de belirlenen gerinimden daha büyük bir gerinim kuvveti ( $LVR_{1>>}$ ) 180 s boyunca 1 Hz frekansta uygulanmıştır. Son olan üçüncü bölgede ise yapıdaki bozulmanın yeniden durağan haldeki davranışına geçebilme olasılığını değerlendirmek için 900 s boyunca 1 Hz frekansta çok düşük kesme kuvveti ( $LVRs \ll$ ) uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 25’te verilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere ilk bölgede tüm oleojellerin depolama modülüslerinin ( $G'$ ) kayıp modülüslerinden ( $G''$ ) daha yüksek olduğu belirlenmiş, bu durumda hepsinin jel yapıda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapısal deformasyonu gözlemek için kuvvetli gerinimin uygulandığı ikinci bölgede ise her iki modülüs değerinde de önemli ölçüde düşüş görülmüş ve yeterli deformasyon meydana geldiği depo modülü değerinin kayıp modül değerinin altına düşmesinden anlaşılmıştır. Çok düşük strain uygulanan üçüncü bölgede ise iki modülüste de gözlenen düşüş yeniden orijinal seviyelerine dönme eğilimi göstermiştir. Bu durumda tüm oleojellerin mekanik yenilenme yeteneğine sahip olduğu, yapısal rejenerasyon geliştirmesi itibariyle gerçek jel davranışı sergilediği sonucuna varılmıştır. Yapılan bir çalışmada şellak oleojellerinin de benzer davranış ile tiksotropik davranış göstererek yapısını geri kazandığı bildirilmiştir (Patel ve Dewenttick, 2015). Oleojellerin gıda ürününe uygulamaları sırasında örneğin karıştırma işlemi ile deforme olan yapının mekanik kuvvetin ortadan kaldırılmasıyla yeniden eski haline dönmesinin tespiti için bu yetenek son derece önemlidir.



Şekil 26. Hayvan iç yağı, hidrolize hayvan iç yağı, monogliserit ve monogliserit + digliserit oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Reolojik analizler içerisinde son olarak linear viskoelastik bölgede 1 Hz frekans ve belirlenen gerininin sabit değerinde, oleojellerin viskoelastik davranışlarını belirlemek için sıcaklık rampa testleri uygulanmıştır. Örneklerin 0 °C'den 90 °C'ye kadar 1'er derecelik sıcaklık artışıyla analiz gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık rampa test sonuçları Şekil 26'daki grafikte gösterilmiştir. TFO için 40 °C, HTFO için 69 °C, MGO için 63 °C ve MDGO için 61 °C sıcaklık değerlerine kadar numuneler jel yapılarını korumayı başarmıştır. HTFO'nun yüksek sıcaklık derecelerinde TFO'dan daha kararlı olduğu ve bu yönüyle MGO'ya daha çok benzediği belirlenmiştir. Reolojik analizlerden sıcaklık rampa test sonuçları DSC ile gerçekleştirilen termal analiz sonuçlarıyla birbirini desteklediği tespit edilmiştir. Hayvan iç yağı ve hidrolize hayvan iç yağı oleojelleri 20-30 °C'de ergimeye başlamasına rağmen sırasıyla 40 ve 60 °C sıcaklığa kadar jel yapısını koruma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Yapılan analizde hayvan iç yağının kısmi hidrolizasyon ile elde edilen formunun oleojelatör olarak özelliklerinin hayvan iç yağından daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

#### **4.1.2. Farklı Doğal Mumlar (Vaks) ile Geliştirilen Oleojeller**

##### **Bitkisel Kaynaklı Mum Oleojelleri**

Bitkisel kaynaklı mum oleojelleri, ayçiçek mumu (SW) (%10), çay mumu (TW) (%10), kolza tohumu mumu (RW) (%25), portakal kabuğu mumu (OW) (%15), gül mumu (RsW) (%10), dut mumu (%10) olmak üzere altı farklı mum oleojelatörü ve ayçiçek yağı kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen oleojellerin minimum jel konsantrasyonu (MJK), kristal oluşum zamanı (KOZ), yağ bağlama kapasitesi (YBK), katı yağ içeriği (KYİ), peroksit değeri (PV) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 26'da verilmiştir.

Geliştirilen oleojellerin minimum jel oluşturma konsantrasyonunun (MJK)  $1.00 \pm 0.02$  ile  $25.00 \pm 1.50$  arasında değiştiği belirlenmiştir. TW, RW, OW ve RsW için MJK değerleri sırasıyla  $7.00 \pm 0.51$ ,  $25.00 \pm 1.50$ ,  $15.00 \pm 0.50$  ve  $8.00 \pm 0.00$  olarak tespit edilirken, SW ve BW için bu değer literatürde elde edilen sonuçlara benzer bulunmuştur (Mattice ve Marangoni, 2018). Patel vd. (2015) tarafından farklı doğal mumların jelleşme davranışları ve reolojik karakterizasyonunu belirlemek için yapılan bir çalışmada SW ve BW'nin MJK değerlerinin sırasıyla %0.5 ve %6 olduğu bildirilmiştir. Mumların kimyasal



bileşimi, elde edildiği kaynağı ve saflık derecesi göz önünde bulundurulduğunda küçük farklılık ile sonuçların birbirine paralel olduğu gözlenmiştir. Bir mumun MJK değeri yaklaşık %1-2 ise %5 konsantrasyonda mum ilavesi ile stabil oleojellerin hazırlanabileceği bildirilmiştir (Blake ve Marangoni, 2015). Eğer bu seviyeden daha fazla mum ilave edilirse ürünün katı yağ içeriği artmakta, jel yerine katı karakter hâkim olabilmekte ve duyuşal özelliklerde olumsuz etkilenebilmektedir. Bu durumun oleojellerin üretim amacıyla ters düşeceği söylenebilmektedir. SWO oleojelinde söz konusu hadise açıkça gözlenmiş fakat TWO, BWO ve RsWO'da daha az oranda belirlenmiştir. RW ve OW'nun oldukça yüksek MJK değerine sahip olması sebebiyle diğer dört mumdan daha düşük oleojel oluşturabilme potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca MJK değerlerinin yüksekliği sebebiyle RWO ve OWO'nun diğer mum oleojelleri ile daha anlamlı karşılaştırma yapabilmek için SW, TW, RsW ve BW oleojelatörleri %10 konsantrasyonda ilave edilmiştir.

Bitkisel kaynaklı mumlar ile oluşturulan oleojellerin kristal oluşum zamanının (KOZ)  $0.29 \pm 0.02$  ile  $205.19 \pm 0.49$  dk arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 26). SWO, 0.29 dk gibi kısa bir zaman diliminde oleojel oluşturabilirken, RWO ancak 209 dk da jel yapı oluşumunu gerçekleştirebilmiştir. Kristal oluşum zamanının (KOZ), mumun kimyasal bileşimi, mumun eklenme seviyesi, erime sıcaklığı ve süresi, varsa soğutma hızı, ilave edilen likit yağ türü ve ortam sıcaklığından etkilendiği bildirilmiştir (Co ve Marangoni, 2012). Bu durumda SW'nin RW'ye göre daha uygun bir oleojelatör olduğu, jel oluşturabilme süresinin uzun oluşu ise RW'nin jelatör olarak kullanımını kısıtlayan bir durum olduğu söylenebilmektedir.

Üretilen altı adet oleojelin her birinin yağ bağlama kapasitesi %99'un üzerinde olduğu belirlenmiştir. Yağ bağlama kapasitesinin genellikle mumun mikroyapısı (mum kristali yüzey alanı ve gözenek boyutu) ile oleojeli oluşturan likit yağın mevcut yüzeylere immobilizasyonuna sebep olan moleküller arası etkileşimlere bağlı olduğu bilinmektedir. Bu durumda tüm mum kristallerinin oleojel yapısında yer alan likit ayçiçek yağının hemen hemen tümünü hareketsizleştirebildiği söylenebilmektedir (Patel, 2018; Mattice ve Marangoni, 2018). Elde edilen bulguların literatürde yer alan mum oleojellerinin yağ bağlama kapasitesi değerleriyle paralellik gösterdiği tespit edilmiştir (Blake ve Marangoni, 2015; Yılmaz ve Öğütçü, 2014; Mattice ve Marangoni, 2018).

Çalışmanın bu bölümünde geliştirilen oleojellerin katı yağ içerikleri (KYİ) 20 °C’de ölçülmüş ve ayçiçek mumu oleojelleri için  $6.51 \pm 0.5$ , çay mumu oleojelleri için  $5.32 \pm 0.40$ , kolza tohumu mumu oleojelleri için  $7.24 \pm 1.62$ , portakal kabuğu mumu oleojelleri için  $3.40 \pm 0.22$ , gül mumu oleojelleri için  $3.31 \pm 0.53$  ve balmumu oleojelleri için  $2.94 \pm 1.59$  olarak belirlenmiştir (Tablo 26). RWO’nun en yüksek katı yağ içeriğine sahip oleojel olduğu belirlenirken, en düşük katı yağ içeriği 20 °C sıcaklıkta BWO’da gözlenmiştir. Tüm oleojellerde aynı bitkisel likit ayçiçek yağı sabit faz olarak kullanıldığı için KYİ değerlerinin oleojelatör olarak yapıda yer alan farklı mumlardan kaynaklandığı düşünülmektedir ( $p \leq 0.05$ ). Yapılan bir çalışmada %5 ve 10 olarak farklı iki konsantrasyonda karnauba mumu ile kanola yağının oluşturduğu oleojellerin üretilen keklerde şortening ikamesi olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır. Üretilen oleojellerin katı yağ içerikleri 20-80 °C’lik bir aralıkta NMR cihazı ile ölçülmüş, 50 °C’nin altındaki sıcaklıklarda oleojellerin KYİ’lerinin nispeten sabit olduğu 80 °C’ye doğru ise belirgin bir şekilde azaldığı bildirilmiştir (Kim vd., 2017). Ayrıca elde edilen bulguların Hwang vd. (2013)’nin çalışmasıyla benzerlik gösterdiği söylenebilmektedir.

Bitkisel mum oleojellerine ait renk değerleri Tablo 26’da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre oleojel örneklerinin renk değerleri arasında önemli ölçüde farklılık vardır ( $p \leq 0.05$ ). Geliştirilen oleojellerde aynı likit ayçiçek yağı kullanılması sebebiyle mevcut farklılık mumlardan kaynaklanmaktadır (Patel, 2018). İlave edilen bitkisel mum renkleri Şekil 6’da gösterildiği gibi birbirinden oldukça farklıdır. Oleojellerin L değerleri  $18.14 \pm 3.32$  ile  $73.49 \pm 0.03$  değerleri arasında değişmekte, L değeri en düşük olan TWO’nun üretiminde kullanılan TW’nin, L değeri en yüksek olan SWO’nun üretiminde kullanılan SW’den çok daha koyu bir siyahımsı renge sahip olduğu gözlenmektedir. TWO’nun koyu renge sahip oluşu birçok gıdada kullanımını sınırlandırırken, koyu renkli kek ve çikolata ürünlerinde tercih edilebileceği düşünülmektedir. Ölçülen  $a^*$  değerleri incelendiğinde OWO örneği haricindeki tüm örneklerde yeşilimsi rengin hakim olduğu ancak OWO’da kırmızılığın daha baskın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca OWO’nun  $20.44 \pm 2.14$  olan  $b^*$  değeri ise diğer numunelere göre sarılığın daha baskın olduğunu açıkça göstermektedir (Şekil 5).

Geliştirilen oleojellerin peroksit değerleri Tablo 26’da belirtildiği gibi  $5.22 \pm 0.04$  meq aktif  $O_2$  / kg yağ ile  $21.83 \pm 1.03$  meq aktif  $O_2$  / kg yağ arasında değişmektedir. En düşük PV değerleri sırasıyla RWO ve SWO’ya ( $5.22 \pm 0.04$  ve  $5.74 \pm 0.09$  meq aktif  $O_2$  / kg yağ)

ait iken en yüksek PV değeri TWO'da ( $21.83 \pm 1.03$  meq aktif  $O_2$  / kg yağ) belirlenmiştir. Sabit fazın aynı olması sebebiyle değerlerdeki bu farklılığın ilave edilen mumlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Temin edilen mumlar firmalardan sağlandığı şekliyle kullanıldığından mumdaki oksitlenebilir bileşen varlığı bu durumu etkileyebilmektedir. Bunun yanı sıra oleojelatörlerin tamamen ergimesi ve sıvı faza karışabilmesi için  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk boyunca uygulanan ısı işlem de bu durumu tetikleyebilmektedir. Her ne kadar tüm oleojellerin oluşumu için bu parametreler eşit olsa da farklı mumların, oksidasyona duyarlı farklı bileşen içeriyor olması bu sonucu doğrulayabilmektedir. Oleojel hazırlanması sırasında nitrojen gazı kullanımının veya vakum uygulamasının bu olumsuzluğun önüne geçebileceği düşünülmektedir. Literatürde yer alan bir çalışmada ayçiçek yağı ve balmumu ile geliştirilen oleojellerin depolama sırasında oksidasyona karşı oldukça stabil olduğu bildirilmiştir (Yılmaz ve Öğütçü, 2014). Yenilebilir bitkisel yağlar kodeks standartlarına göre PV için üst sınır 10 meq aktif  $O_2$  / kg yağ olarak belirlenmiştir (Kodeks, 2017). Sonuçlar değerlendirildiğinde TWO haricindeki oleojel örnekleri kabul edilebilir PV'ye sahiptir. Genel olarak endüstriyel boyutta oleojel üretimi esnasında, yağın ısıtılması sürecinin ya vakum altında veya azot gazı atmosferi altında yapılması, oksidasyon sorununu önleyebilecektir. Bu uygulamalar halihazırda yağ işleme teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 26

Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Minumum jel oluşturma konsantrasyonu (MJK, %)	Kristal oluşum Zamanı (KOZ) (dk)	Yağ bağlama kapasitesi (YBK) (%)	Katı yağ içeriği (KYİ) (%; 20 °C)	L	a*	b*	Peroksit değeri (PV) (meq aktif O <sub>2</sub> /kg yağ)
<b>SWO</b>	1.00 ± 0.02 <sup>e*</sup>	0.29 ± 0.02 <sup>f</sup>	100.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	6.51 ± 0.51 <sup>a</sup>	73.49 ± 0.03 <sup>a</sup>	-2.79 ± 0.01 <sup>d</sup>	5.89 ± 0.49 <sup>c</sup>	5.74 ± 0.09 <sup>a</sup>
<b>TWO</b>	7.00 ± 0.51 <sup>c</sup>	13.69 ± 3.74 <sup>c</sup>	99.79 ± 0.04 <sup>a</sup>	5.32 ± 0.40 <sup>b</sup>	18.14 ± 3.32 <sup>f</sup>	1.48 ± 0.12 <sup>b</sup>	6.53 ± 0.33 <sup>c</sup>	21.83 ± 1.03 <sup>d</sup>
<b>RWO</b>	25.00 ± 1.50 <sup>a</sup>	205.19 ± 0.49 <sup>a</sup>	99.42 ± 0.01 <sup>a</sup>	7.24 ± 1.62 <sup>a</sup>	58.13 ± 0.54 <sup>b</sup>	-4.43 ± 0.04 <sup>e</sup>	-2.09 ± 0.04 <sup>d</sup>	5.22 ± 0.04 <sup>a</sup>
<b>OWO</b>	15.00 ± 0.50 <sup>b</sup>	30.19 ± 0.02 <sup>c</sup>	100.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	3.40 ± 0.22 <sup>c</sup>	43.72 ± 1.03 <sup>d</sup>	7.74 ± 2.15 <sup>a</sup>	20.44 ± 2.14 <sup>a</sup>	11.13 ± 0.19 <sup>b</sup>
<b>RsWO</b>	8.00 ± 0.00 <sup>c</sup>	27.31 ± 0.30 <sup>d</sup>	99.93 ± 0.00 <sup>a</sup>	3.31 ± 0.53 <sup>c</sup>	51.41 ± 3.51 <sup>c</sup>	-4.84 ± 0.41 <sup>e</sup>	15.80 ± 3.01 <sup>b</sup>	10.30 ± 0.63 <sup>c</sup>
<b>BWO</b>	5.00 ± 0.49 <sup>d</sup>	53.04 ± 4.54 <sup>b</sup>	99.89 ± 0.00 <sup>a</sup>	2.94 ± 1.59 <sup>c</sup>	36.24 ± 3.46 <sup>e</sup>	-1.72 ± 0.43 <sup>c</sup>	4.64 ± 0.93 <sup>c</sup>	10.72 ± 2.23 <sup>c</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir (p≤0.05)

SWO: ayçiçek mumu oleojeli, TWO: çay mumu oleojeli, RWO: kolza tohumu mumu oleojeli, OWO: portakal kabuğu mumu oleojeli, RsWO: gül mumu oleojeli, BWO: dut mumu oleojeli

Geliştirilen oleojeller (SWO, TWO, RWO, OWO, RsWO ve BWO) ve oleojelatörlerin (SW, TW, RW, OW, RsW ve BW) kristaleşmeye ve ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_c (^{\circ}C)$ - $Onset_m (^{\circ}C)$ ) ve en yüksek değere ulaştığı tepe sıcaklıkları ( $T_c-T_m$ ) ile kristalizasyon ve ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_c (J/g)$ -  $\Delta H_m (J/g)$ ) Tablo 27’de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde TW, OW ve BW’nin kristalizasyon ve ergime tepe sıcaklıklarının farklı iki fraksiyona sahip olduğu tespit gözlenmiştir. Tüm mumların kristalizasyon tepe sıcaklıklarının bu üç mumun ana fraksiyonları dikkate alındığında  $16.07 \pm 0.62$  °C ile  $67.95 \pm 0.24$  °C arasında değiştiği ve sıralamasının  $RW < BW < OW < RsWO < TW < SW$  şeklinde olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde ergime tepe sıcaklıklarının ise  $21.42 \pm 0.23$  °C ile  $78.26 \pm 0.12$  °C arasında değiştiği  $OW < RW < BW < RsWO < TW < SW$  sıralamasına sahip olduğu belirlenmiştir. Yapısında mumların yanı sıra likit ayçiçek yağı içeren oleojellerin kristalleşme ve ergime tepe sıcaklık değerlerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Üretilen oleojelin kristalleşme tepe sıcaklık değerleri sıralaması  $RWO < BWO < OWO < RsWO < TWO < SWO$  olarak, ergime tepe sıcaklık değerleri sıralaması ise  $OWO < RWO < BWO < RsWO < TWO < SWO$  olarak belirlenmiştir (Tablo 27). Oleojeller de dahil tüm yapılandırılmış yağların termal özellikleri, ısı değişim işlemleri, ürünün depolama ve dağıtım potansiyellerinin yanı sıra diğer tüm teknolojik işlem tasarımı için yakından bağlantılı ve bu sebeple önem arz etmektedir. Bu amaçla termal profilinin incelenmesi son derece önemli olmaktadır. Çalışmada kullanılan bitkisel mumların farklı bileşenler içeriyor olması sebebiyle hem kendi termal davranışları hem de onlardan elde edilen oleojellerin termal davranışlarının birbirinden farklı olduğu düşünülmektedir. Genel anlamda bitkisel mumların çoğunun geniş bir ergime aralığına sahip oluşu karmaşık kimyasal yapı bir sistem olduklarının göstergesidir. Oleojellerde ise durumun biraz daha farklı olduğu gözlenmiş, çok az daha geniş bir ergime aralığı tespit edilmiştir. Bu duruma oleojeldeki mum oranının, saf muma göre daha az olmasının yol açtığı düşünülmektedir. Oleojellerin ergime ve kristalleşme tepe sıcaklıkları arasındaki fark incelendiğinde en büyük farkın RWO’da ( $13.99$  °C), en küçük farkın ise RsWO’da ( $2.86$  °C) olduğu gözlenmiştir. Ergime ve kristalleşme tepe sıcaklıkları farkı büyüdükçe, yüzeyde yağ sızıntısı sebebiyle histeresis oluştuğu ve bunun da gevşek jel yapısını beraberinde getirdiği söylenebilmektedir. Isıtma işlemi sırasında kristal ağın parçalanması ve katı parçacıkların erimesi sebebiyle ortaya çıkabileceği bildirilmiştir (Martins vd., 2016).

Tablo 27

Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Kristalizasyon			Ergime		
	<i>Onset<sub>c</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>c</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>c</sub></i> (J/g)	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>SW</b>	73.80 ± 0.01	67.95 ± 0.24	-199.79 ± 4.38	69.39 ± 0.03	78.26 ± 0.12	193.13 ± 5.11
<b>TW-Fr.1</b>	45.30 ± 0.06	42.54 ± 0.09	-3.04 ± 0.30	35.31 ± 0.16	44.13 ± 0.35	4.83 ± 0.23
<b>TW-Fr.2</b>	57.71 ± 0.97	53.63 ± 0.01	-11.22 ± 0.66	48.93 ± 0.18	61.62 ± 0.82	14.49 ± 0.58
<b>RW</b>	17.65 ± 0.12	16.07 ± 0.62	-6.03 ± 0.79	14.45 ± 0.61	29.73 ± 0.13	80.47 ± 3.00
<b>OW-Fr.1</b>	11.42 ± 0.17	9.19 ± 0.11	-6.31 ± 0.01	6.57 ± 2.77	13.92 ± 0.23	4.42 ± 0.10
<b>OW-Fr.2</b>	40.25 ± 0.09	37.33 ± 0.12	-4.94 ± 0.27	18.22 ± 0.15	21.42 ± 0.23	1.57 ± 0.11
<b>RsW</b>	52.54 ± 0.39	46.71 ± 0.21	-148.91 ± 5.25	30.23 ± 0.30	50.12 ± 0.23	151.99 ± 1.54
<b>BW-Fr.1</b>	14.88 ± 0.86	12.60 ± 1.39	-10.31 ± 0.33	8.63 ± 1.22	14.47 ± 0.32	9.78 ± 2.41
<b>BW-Fr.2</b>	36.81 ± 0.13	34.18 ± 0.04	-61.95 ± 3.86	39.94 ± 0.01	44.15 ± 0.19	48.94 ± 4.56
<b>SWO</b>	63.23 ± 0.16	61.70 ± 0.12	-17.34 ± 0.09	53.85 ± 3.36	65.07 ± 0.01	18.63 ± 0.18
<b>TWO</b>	41.62 ± 0.52	39.26 ± 0.47	-1.44 ± 0.18	37.22 ± 2.72	42.33 ± 0.11	2.11 ± 2.33
<b>RWO</b>	6.88 ± 0.21	3.24 ± 0.12	-7.35 ± 1.10	11.26 ± 0.12	17.23 ± 0.23	11.11 ± 0.55
<b>OWO</b>	19.73 ± 0.03	19.30 ± 0.21	-0.05 ± 0.01	6.76 ± 0.38	8.27 ± 0.01	0.06 ± 0.05
<b>RsWO</b>	36.42 ± 0.11	33.91 ± 0.25	-5.39 ± 1.23	23.42 ± 2.81	36.77 ± 0.02	4.58 ± 2.50
<b>BWO</b>	18.99 ± 0.01	17.02 ± 0.11	-5.17 ± 0.34	13.91 ± 1.53	22.58 ± 0.01	4.96 ± 0.74

SWO: ayçiçek mumu oleojeli, TWO: çay mumu oleojeli, RWO: kolza tohumu mumu oleojeli, OWO: portakal kabuğu mumu oleojeli, RsWO: gül mumu oleojeli, BWO: dut mumu oleojeli, SW: ayçiçek mumu, TW: çay mumu, RW: kolza tohumu mumu, OW: portakal kabuğu mumu, RsW: gül mumu, BW: dut mumu, Fr.1: fraksiyon 1, Fr.2: fraksiyon 2

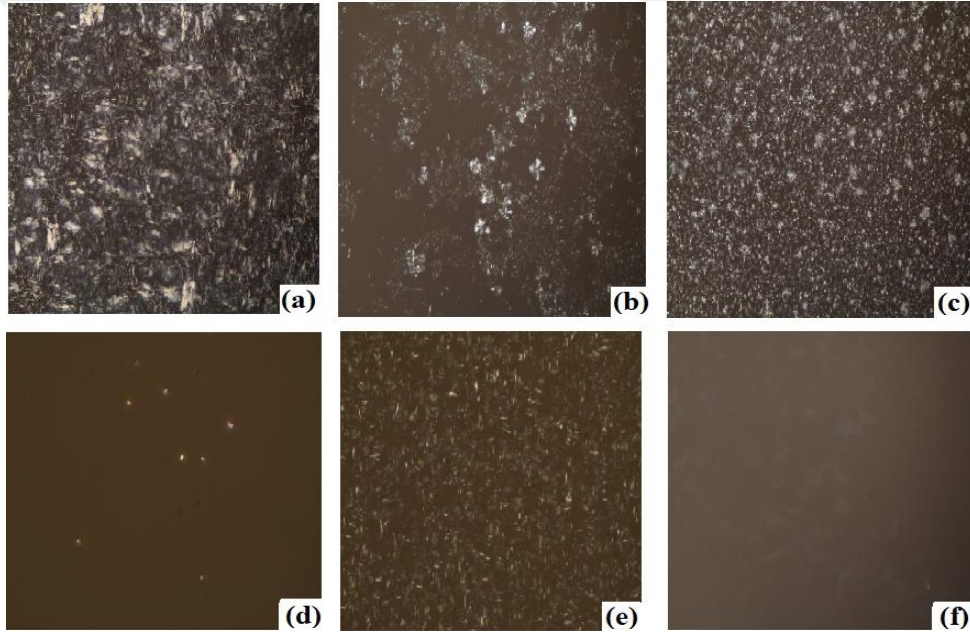
Bitkisel kaynaklı mum oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 28'de verilmiştir. Ayrıca her bir örneğin XRD grafiği de Ek 5'de çizilmiştir. Tüm oleojellerin XRD grafikleri incelendiğinde; SWO'nun 3.69, 4.05 ve 4.42 Å, TWO'nun 3.65, 4.05 ve 4.60 Å, RWO'nun 3.69 ve 4.47 Å, OWO'nun 4.08 ve 4.49 Å, RsWO'nun 3.72, 4.12 ve 4.43 Å ve son olarak BWO'nun 4.51 Å bölgelerinde piklere sahip oldukları görülmektedir. Söz konusu biçimde farklı geniş açılı tepe noktalarına karşılık gelen kısa aralıklar Şekil 30'da gözlenebilmektedir. Teorik olarak bir numunenin kırınım modelinin örnekteki tüm moleküllerin kristal yapılarının bir sonucu olduğu kabul edilmektedir (Anonim, 2019). Bu sebeple gözlenen sonuçların oleojelleri oluşturan mumların farklı kimyasal bileşim ve kristal yapısı ile ayçiçek yağı trigliseridlerinden kaynaklandığı söylenebilmektedir. Bir numunenin kırınım desenine göre tepe noktası 4.2 Å değerinde gözleniyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å tepe noktaları içeriyorsa  $\beta'$  ve 4.6 Å konumunda bir tepe noktasına sahip ise  $\beta$  poliformik formuna sahip olduğu bildirilmiştir (AOCS, 2009). Stahl vd. (2017)'nin çalışmasında  $\alpha$  formu için AOCS metodunda bildirilen verilerden sadece bir kısa aralık değeri 4.15 Å olarak belirlenmiştir. Çalışmada geliştirilen bitkisel mum oleojellerinin genellikle  $\beta'$  polimorfik formuna sahip olduğu belirlenmiştir. Tepe yoğunluk ve açı farklılıklarının ise karbon zincir uzunluğu gibi bileşen farklılığı ve ilave edilen mumların bileşen oranlarındaki farklılığından olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca X-ışını desen grafiklerinde gözlenen genişletilmiş modelde kristallerin yüzeyine tutulmuş amorf trigliserid varlığı da görülebilmektedir. Yapılan bir çalışmada kandelila, karnauba ve pirinç kepeği mumları ile zeytinyağından oleojeller geliştirilmiş X-ışını kırınım deseni grafik sonuçlarına göre 3.70 ve 4.10 Å tepe noktalarına sahip olduğu gözlenmiştir (Dassanayake vd., 2009). Yılmaz ve Ögütçü (2014), tarafından yapılan bir çalışmada ayçiçek yağı ve balmumu ile geliştirilen oleojellerin  $\beta'$  polimorfik formuna sahip olduğu bildirilmiştir. Çalışma sonuçlarının literatür verilerine benzer olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 28

Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>SWO</b>	20.01, 21.09, 24.09	4.42, 4.05, 3.69
<b>TWO</b>	9.28, 19.26, 21.92, 24.34	9.52, 4.60, 4.05, 3.65
<b>RWO</b>	16.13, 19.85, 23.40, 24.11, 32.94	5.49, 4.47, 3.80, 3.69, 2.71
<b>OWO</b>	19.95, 21.71	4.49, 4.08
<b>RsWO</b>	2.06, 20.00, 21.51, 23.89	42.70, 4.43, 4.12, 3.72
<b>BWO</b>	2.03, 19.67	43.40, 4.51

SWO: ayçiçek mumu oleojeli, TWO: çay mumu oleojeli, RWO: kolza tohumu mumu oleojeli, OWO: portakal kabuğu mumu oleojeli, RsWO: gül mumu oleojeli, BWO: dut mumu oleojeli,

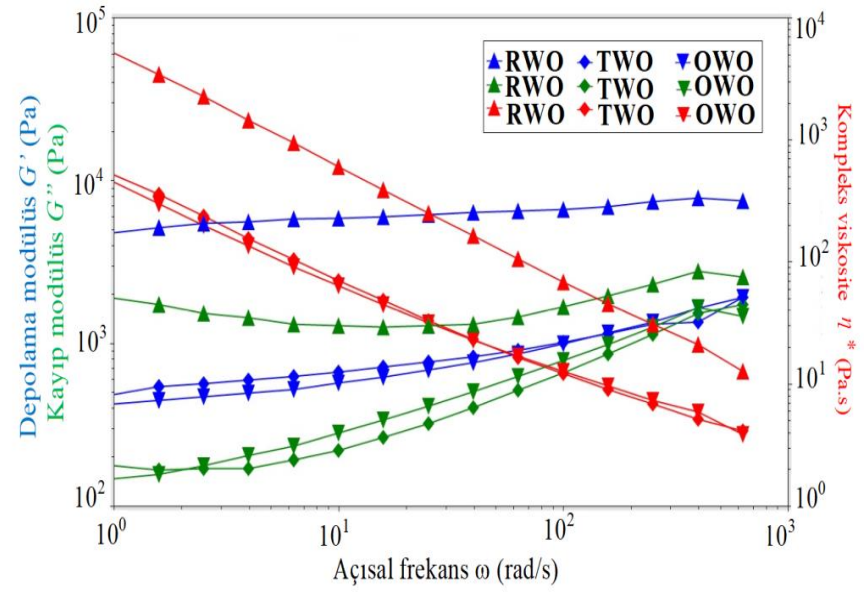
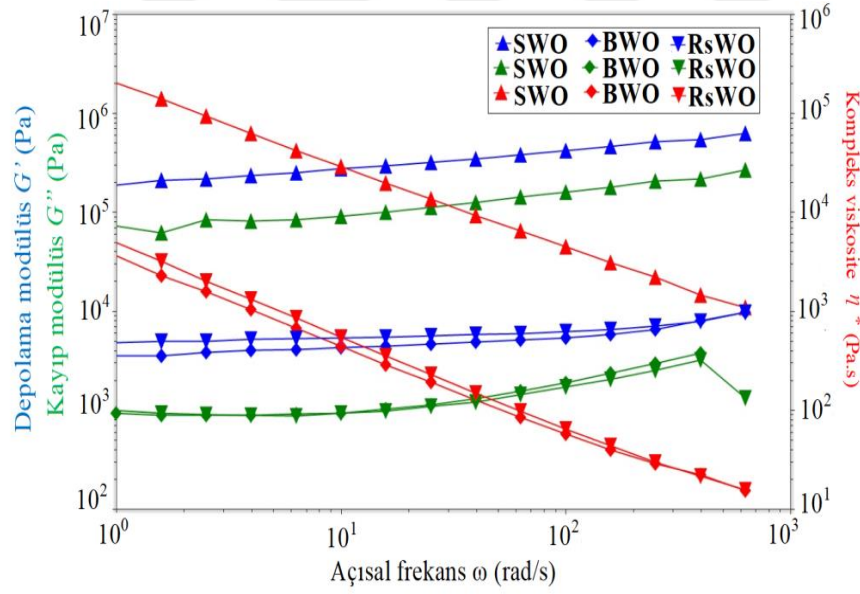


Şekil 27. Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a. SWO, b. TWO, c. RWO, d. OWO, e. RsWO, f. BWO) (Not: a, b, c 40 ve d, e, f görüntüleri 400x büyütme gücüne sahiptir)

Geliştirilen bitkisel kaynaklı mum oleojellerinin 20 °C’de polarize ışık mikroskobu (PLM) ile çekilen görüntüleri Şekil 27’de sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde genellikle mum kristalleri beyaz ve parlak renkli yapılar olduğu siyah ve karanlık çevresinin ise kullanılan likit yağ olduğu düşünülmektedir. Gözlenen kristallerin büyük ve yoğun agregatlara sahip olmasının kristal morfolojisini tanımlamayı zorlaştırmakta bu duruma her



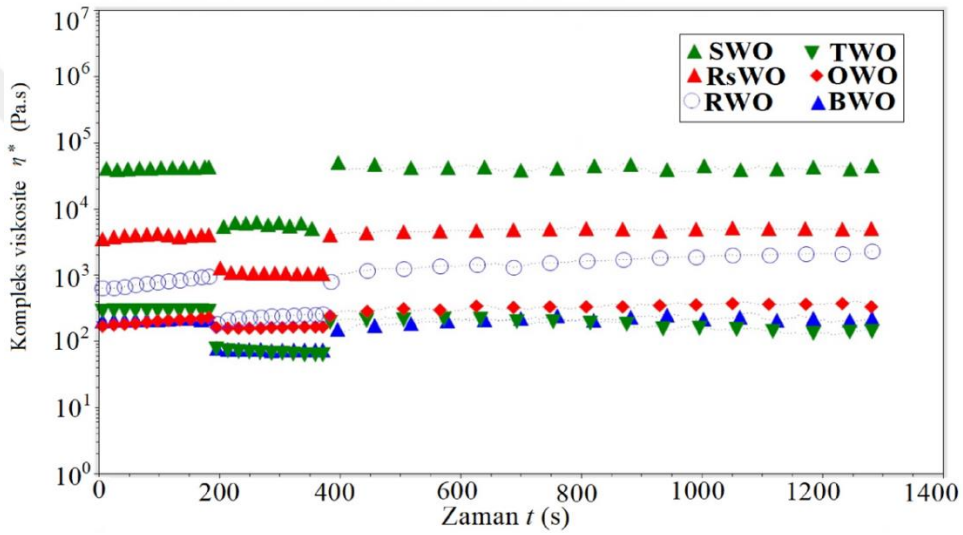
birinin %10 konsantrasyon gibi yüksek yoğunlukta olmasının da etkisinin fazla olduğu düşünölmektedir. Yapılan bir çalışmada karnauba mumu kristallerinin küresel yapıya sahip olduğu bildirilmiş, ayçiçek mumu kristalleri ise aksine çok ince iğne benzeri kristal morfolojisi sergilemiştir. Aynı çalışmada lif benzeri daha küçük iğneli kristal yapıların likit yağı yapıda tutabilme kapasitelerinin daha iyi olduğu, daha gülü ve sert yapılı oleojelleri oluşturabildiği bildirilmiştir. (Dassanayake vd., 2009; Hwang vd., 2012). Ayrıca oleojelin çok sayıda ve oldukça küçük boyutlu kristallere sahip olması, katı yağlardan daha pürüzsüz doku oluşturduğu ve ağızda daha iyi algılanmaya sebep olduğu belirlenmiştir (Sato, 2001). Yılmaz vd. (2015)'nin çalışmasında ayçiçek mumu, balmumu ve karnauba mumu ile çalışılmış ve bu mumlardan elde edilen oleojellerin farklı kristal morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir, morfolojilerindeki farklılık net bir şekilde belirlenemese de farklı mumlarla farklı morfolojilerin ortaya çıktığını söylemek mümkündür.



Şekil 28. Bitkisel mum oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Bitkisel mum oleojellerinin reolojik karakterizasyonu frekans tarama, zaman tarama ve sıcaklık rampa testleri gibi çeşitli osilasyon reolojisi testleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle numunenin yapısının deformasyona uğramadığı doğrusal viskoelastik bölge (LVR) belirlenmiştir. %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan gerinim taraması testi ile LVR tespiti yapılmıştır. SWO, TWO, RWO, OWO, RsWO ve BWO için LVR’de belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.023, 0.038, 0.039, 0.267, 0.061 ve 0.064 olarak belirlenmiştir. İlk olarak LVR bölgesi içinde 10 °C’de ve 0.1-100 Hz frekans aralığında frekans tarama testi yapılmış sabit genlikte salınım frekansı artışı ile oleojellerin depolama modülüs ( $G'$ ), kayıp modülüs ( $G''$ ) ve karmaşık viskozite değerleri ( $\eta^*$ ) belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 32 grafiğinde verilmiştir.  $G'$  bir numunede viskoelastik davranışın elastik ve katıya benzer davranışını temsil ederken,  $G''$  ise sıvı benzeri özellikleri tanımlayan viskoz tarafıyla karakterize edilmektedir. Bu iki parametre depolanan deformasyon enerjisi ( $G'$ ) ve numunenin akışa eğilimi sebebiyle yayılan deformasyon enerjisi ( $G''$ ) ölçülerek belirlenmektedir. Örnekte gözlemlenen  $G' > G''$  sonucu her zaman jel yapıyı temsil etmektedir. Ayrıca,  $\eta^*$  değerleri, her nokta için karmaşık kayma modülünün açısal frekansa bölünmesi ile yazılımsal olarak elde edilip grafikte sunulabilmektedir (Mezger, 2014). Çalışmada üretilen bitkisel mum oleojellerinin tümünde frekans aralığı içinde her zaman  $G' > G''$  olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple her birinin jel yapıya sahip olduğu ve depolama süresince faz ayrımı olmaksızın jel yapıyı koruyabildiği söylenebilmektedir. Uygulanan frekans artışına bağlı olarak her zaman  $G' > G''$  durumunu sağlayabildiği için bu jellerin katı benzeri davranışını gelişmiş deformasyon kuvvetine göre koruyabildiği belirlenmiştir. Oleojel örneklerinin kayıp modülüs ( $G''$ ) değerlerinin sıralaması SWO>RWO>RsWO>BWO>OWO>TWO olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre oleojeller içinde en yüksek sertliğe sahip olanın SWO, jel olarak en zayıf karakter sergileyenin ise TWO olduğu belirlenmiştir. Tüm ölçüm bölgesi içinde  $G' > G''$  ve  $\eta^*$  daha düşük frekans aralığında sonsuza yaklaşmaktadır. Uygulanan kuvvet arttıkça tüm oleojel örneklerinde karmaşık viskozite azalma eğilimi gösterdiği için oleojellerin tümünün kayma incilmesi (shear thinning) davranışı sergilediği söylenebilmektedir. Bu sonuçlar literatürde yer alan mum oleojelleri sonuçlarıyla örtüşmektedir (Mattice ve Marangoni, 2018; Patel, 2018). Bir materyelin “güçlü jel” olarak tanımlanabilmesi için  $G''/G' \leq 0.1$  koşulunu sağlıyor olması gerekmektedir. Bu değer aynı zamanda ‘kayıp faktörü’ ( $\tan \delta$ ) olarak da adlandırılır ve 0.2-0.3 aralığında olduğunda sineresis direncinin ifadesidir (Mezger, 2014). Şekil 28 grafiği incelendiğinde oleojel numunelerinin hiçbirinde güçlü jel yapısına

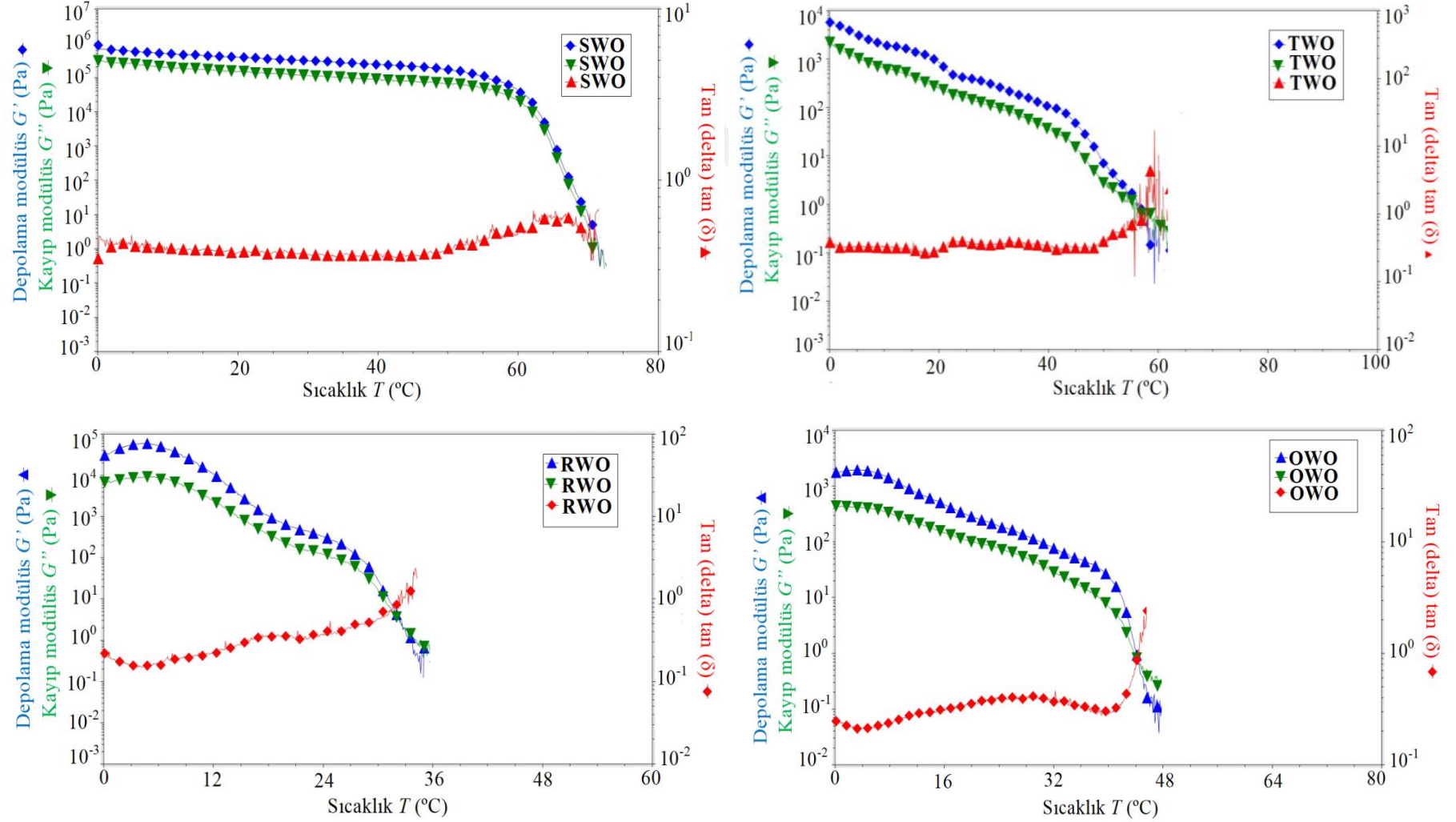
rastlanamamıştır. Çapraz-geçiş noktasının ( $G''=G'$ ) değeri TWO ( $10^2$  Pa.s  $\eta^*$ ) ve OWO ( $10^3$  Pa.s  $\eta^*$ ) numunelerinde gözlenmiş ve bu iki örnek 250 ve 300 rad/s açısal frekans değerlerinde daha sıvı benzeri özellik göstermiştir (Şekil 32). Benzer sonuçlar Mattice ve Marangoni (2018) ve Patel (2018) tarafından yapılan ayçiçek ve meyve mumu oleojellerinde de görülmüştür. Bu açıdan TWO ve OWO numunelerinin oleojelatör olarak uygulama potansiyellerini öngörmek için duyusal özellikleri de dahil tüm nitelikleri incelenerek birlikte değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 29. Bitkisel mum oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

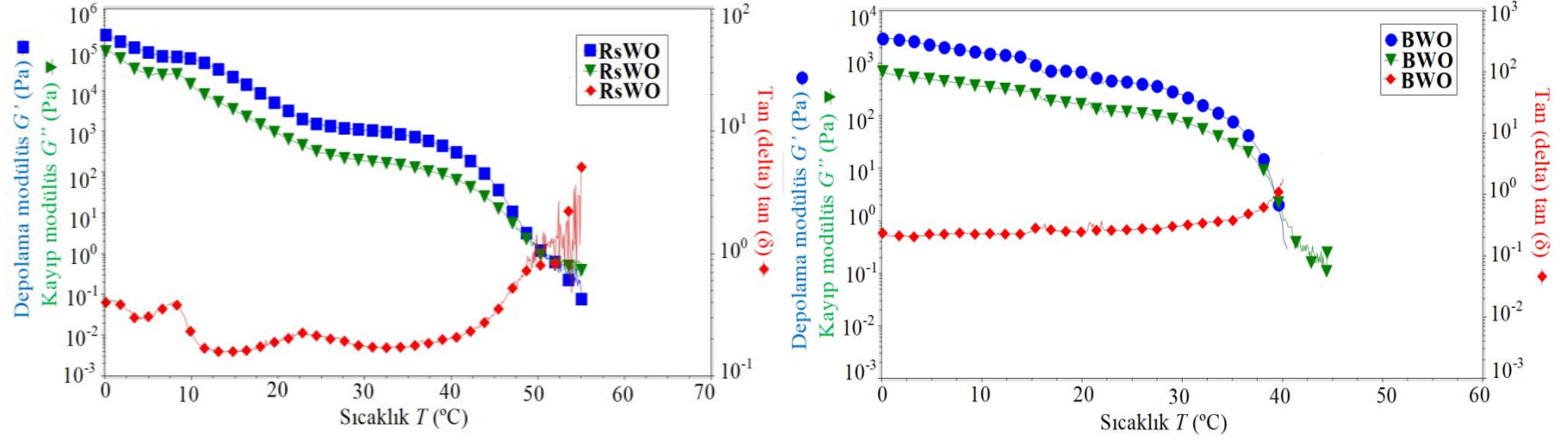
Üretilen bitkisel mum oleojellerinin zamana bağlı viskoelastik davranışını belirlemek için  $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit sıcaklık ve genlik, 1 Hz frekans ile dinamik mekanik koşullar altında zaman tarama (time sweep) testi gerçekleştirilmiştir. Birinci bölgede LVR'de belirlenen gerinim değeriyle 180 s boyunca  $10\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 1 Hz Frekansta çalışılmış, ikinci ve üçüncü bölgede uygulanan gerinim değeriyle sırasıyla LVR'de belirlenenin üstünde ( $LVR_{strain} \leq Strain$ ) ve altında ( $LVR_{strain} \geq Strain$ ) olmak üzere 180 s ve 900 s boyunca  $10\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 1 Hz Frekansta uygulanmıştır. Tüm olejel örneklerinde birinci bölgedeki dinlenme davranışında (simulating resting)  $G' > G''$  olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç her bir oleojelin jel yapısında olduğunu göstermektedir. İkinci bölgede uygulanan yüksek gerinim değerine bağlı olarak yapının deformasyonu gerçekleşmiştir. Tüm oleojellerin karmaşık viskozite değerlerinin beklendiği ölçüde düştüğü Şekil 29'daki grafikte açıkça

görülmektedir. Üçünü bölgede ise artan karmaşık viskozite değerleri ile deforme olmuş yapının yeniden eski haline dönme eğilimi gösterdiği ortaya konmuştur. Üçüncü bölgedeki karmaşık viskozite değerlerinin birinci bölge seviyelerine kadar yeniden yükselebilmesi oleojel numunelerinin yapısal geri kazanımlarını tam anlamıyla göstermektedir. Üzerindeki mevcut kuvvet azaltıldığında başlangıç durumuna söz konusu şekilde geri kazanımı tiksotropik davranış olarak adlandırılmaktadır. Mum oleojellerinde gözlenen tiksotropik davranış gıda ürün uygulamalarında kaçınılmaz olan karıştırma, çırpma ve diğer mekanik parçalama işlemlerinde yağ fazında jelleşmiş halin rejenerasyonu için istenen ve aranan bir özelliktir (Patel ve Dewettinck, 2016). Kandelila mumu, karnauba mumu, pirinç kepeği mumu, meyve mumu ve ayçiçek yağı ile oluşturulan oleojeller ile yapılan bir çalışmada da elde edilen sonuçlar bu tez çalışmasının bulgularıyla paralellik göstermektedir (Mattice ve Marangoni, 2018).



Şekil 30. Bitkisel mum oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Devamı. Şekil 30.



Bitkisel mum oleojellerinin farklı sıcaklıklarda akış davranışlarını incelemek için sabit genlik ve frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 30'daki grafiklerde sunulmuştur. Grafikler incelendiğinde her bir oleojel numunesinin  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin kesişim noktası jel yapının ortadan kalktığı yapının viskoz hale dönüşme eğilimi gösterdiği sıcaklık derecelerini göstermektedir. SWO için bu değer 70 °C, TWO'da 60 °C, RWO'da 30 °C, OWO'da 44 °C, RsWO'da 50 °C ve BWO için yaklaşık 40 °C sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. (Şekil 34). Bu değerlerin numunelerin DSC analiz sonuçlarındaki ergime tepe sıcaklıkları ( $T_m$ )'dan genellikle daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tüm numunelerde sönümlenme sıcaklığı ( $\tan\delta$  line), çapraz geçiş noktasından hemen önce ( $G''=G'$ ) depolama modülünü geçerek oleojellerin camsı geçiş sıcaklıklarının ergime sıcaklığının birkaç derece altında olduğunu göstermektedir. Isıl işlem uygulaması gerektiren ve oleojelleri içeren gıda maddelerinde bu özelliklerin bilinmesi son derece önemlidir. Tüm bitkisel mum oleojelleri değerlendirildiğinde ısıya en dayanıklı olan SWO iken TWO ve RsWO örnekleri bu anlamda onu takip etmektedir.



Tablo 29

Geliştirilen bitkisel mum oleojellerine ait duyuşal tanımlama analiz sonuçları

	<b>SWO</b>	<b>TWO</b>	<b>RWO</b>	<b>OWO</b>	<b>RsWO</b>	<b>BWO</b>
<b>Sertlik</b>	8.78 ± 1.29 <sup>a*</sup>	1.25 ± 1.00 <sup>c</sup>	2.62 ± 2.00 <sup>b</sup>	1.24 ± 1.04 <sup>c</sup>	3.24 ± 2.03 <sup>b</sup>	2.24 ± 1.39 <sup>b</sup>
<b>Sürülebilirlik</b>	6.50 ± 2.32 <sup>b</sup>	8.83 ± 1.32 <sup>a</sup>	8.51 ± 2.13 <sup>a</sup>	8.78 ± 1.54 <sup>a</sup>	8.00 ± 2.33 <sup>a</sup>	8.73 ± 1.29 <sup>a</sup>
<b>Likitleşme</b>	1.24 ± 1.75 <sup>c</sup>	3.78 ± 1.31 <sup>a</sup>	4.12 ± 2.11 <sup>a</sup>	4.78 ± 2.43 <sup>a</sup>	2.74 ± 2.54 <sup>b</sup>	2.78 ± 1.54 <sup>b</sup>
<b>Ransit</b>	1.25 ± 0.28 <sup>c</sup>	3.24 ± 3.10 <sup>b</sup>	0.74 ± 0.78 <sup>d</sup>	5.24 ± 1.29 <sup>a</sup>	2.28 ± 2.57 <sup>b</sup>	2.63 ± 2.24 <sup>b</sup>
<b>Mumsu</b>	5.12 ± 2.90 <sup>a</sup>	4.31 ± 3.30 <sup>a</sup>	2.82 ± 2.53 <sup>b</sup>	3.27 ± 3.00 <sup>ab</sup>	3.50 ± 2.58 <sup>ab</sup>	4.00 ± 3.11 <sup>a</sup>
<b>Serinletme</b>	2.50 ± 2.03 <sup>b</sup>	3.63 ± 1.89 <sup>b</sup>	3.00 ± 1.89 <sup>b</sup>	3.31 ± 2.56 <sup>b</sup>	5.00 ± 2.89 <sup>a</sup>	4.13 ± 2.70 <sup>a</sup>
<b>Diğer aroma</b>	0.00 ± 0.00	7.21 ± 2.56	0.00 ± 0.00	9.24 ± 1.10	8.10 ± 1.84	0.00 ± 0.00

\*Aynı satırdaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından olejel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir (p≤0.001)

SWO: ayçiçek mumu olejeli, TWO: çay mumu olejeli, RWO: kolza tohumu mumu olejeli, OWO: portakal kabuğı mumu olejeli, RsWO: gül mumu olejeli, BWO: dut mumu olejeli

Geliştirilen bitkisel mum oleojel örneklerinin duysal tanımlama analiz sonuçları Tablo 29’da özetlenmektedir. Panelistler tarafından test edilen örnekler “sertlik”, “sürülebilirlik”, “likitleşme”, “ransit”, “mumsu”, “serimletme” ve “diğer aroma” tanımlayıcı terimlerine göre değerlendirilmiştir. İlk olarak sertlik bakımından değerlendirilen bitkisel mum oleojel örnekleri, referans olarak maksimum hayvansal yağ ve minimum yoğurt baz alınarak test edilmiş bıçağa karşı gösterilen direnç tanımına göre puanlama yapılmıştır. SWO ( $8.78 \pm 1.29$ ) en yüksek sertlik değerine sahip olan oleojel iken TWO ( $1.25 \pm 1.00$ ) ve OWO ( $1.24 \pm 1.04$ ) sertliği en düşük olan numune olduğu belirlenmiştir. Duyusal tanımlama analiz sonuçları ve reolojik analiz test sonuçları birbirini desteklemektedir. Frekans tarama testinde en düşük  $G'$  değerine sahip olan iki oleojel OWO ve TWO,  $G'$  değeri en yüksek olan oleojel ise SWO olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla en stabil jel yapısına sahip örnek SWO ve en düşük sertlikteki örneklerin OWO ve TWO olduğu gözlenmiştir. Oleojel örnekleri sertlik bakımından karşılaştırıldığında  $SWO > R_{s}WO = R_{w}WO = BWO > OWO = TWO$  olduğu görülmüştür (Tablo 29). Oleojellerin sürülebilirlik özelliği bıçak ile ekmek üzerine yayılma kolaylığı olarak ifade edilmiş ve referans olarak minimum sakız maksimum krem peynir baz alınmıştır. SWO dışında tüm örneklerin sürülebilirlik niteliklerinin aynı olduğu ve SWO’den daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlara göre hemen hemen tüm oleojel örneklerinin krem peynir gibi iyi bir sürülebilirlik özelliği olduğu belirlenmiştir. Oleojel örneklerinin likitleşme özelliği sürüldükten sonra gösterdiği akışkan özelliğinin ölçütü olarak tanımlanmış ve referans ölçütleri minimum margarin maksimum ise likit yağ olarak belirlenmiştir. Örnek sonuçlarına göre en yüksek ergime niteliğine sahip olan örneklerin OWO ve RWO olduğu gözlenmiştir. Numunenin bu ergime özellikleri sahip olduğu kinetik ve termal enerjisine bağlı olabilmektedir. Tablo 29’daki sonuçlar incelendiğinde hiçbir oleojel örneğinde 10 tam puan görülmemiş yani hiçbir örnekte tam bir ergime gözlenmemiştir. Ergime için mevcut enerji ortadan kaldırıldığında, zaman tarama testinde de gözlendiği gibi (Şekil 33) ergimiş numuneler tekrar geri katılaşmaktadır. Bu anlamda sonuçlar reolojik analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir. Bu iyileşme davranışı Mattice ve Marangoni, (2018)’nin mum oleojelleri ile yaptıkları çalışma sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Ransit tat bakımından değerlendirilen bitkisel mum oleojel örnekleri, referans olarak maksimum, kullanılmış kızartma yağı ve minimum, tadı bulundurmaması olarak test edilmiş acılaştırılmış metalik yağ aroması tanımına göre puanlama yapılmıştır. OWO ( $5.24 \pm 1.29$ ) en yüksek ransit tada sahip olan oleojel iken RWO ( $0.74 \pm 0.78$ ) ransit tadı en düşük değerde tespit edilen numune olarak belirlenmiştir. Bu farklılığın mumlardaki

kimyasal bileşen farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuçların oleojellerin fizikokimyasal niteliklerini tespit etmek için yapılan peroksit analiz sonuçlarıyla paralellik gösterdiği belirlenmiştir. Tablo 26’da verilen sonuçlara göre OWO ve TWO örneklerinin peroksit değeri diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Geliştirilen oleojel örnekleri ransit tada sahip olması bakımından karşılaştırıldığında  $OWO > TWO = RsWO = BWO > SWO > RWO$  olduğu görülmüştür (Tablo 29). Oleojel örneklerinin mumsu özellikleri paraffin veya ayçiçek mumu olarak tanımlanmış ve referans ölçütleri minimum mumsuluğun olmaması maksimum ise paraffin mumu olarak belirlenmiştir. Örnek sonuçlarına göre en yüksek mumsuluk niteliğine sahip olan örneklerin SWO, TWO ve BWO olduğu gözlenmiştir. Bu özelliğin ilave edilen mum konsantrasyonu ile oldukça ilişkili olduğu bilinmektedir. Ancak en yüksek mum ilave seviyesine sahip olan RsWO (MJK, %25) örneğinde hissedilen mumsuluk en düşük olarak tespit edilmiştir. Bu durumun çalışmada kullanılan RsW’nin mum esterleri yerine yüksek ergime noktalı molekülleri içermesi sebebiyle olabileceği düşünülmektedir. Geliştirilen oleojel örneklerinin serinletme özelliği ağızda erirken hissedilen serinlik olarak tanımlanmış ve referans ölçütleri minimum serinlik hissini olmaması maksimum ise mentol gibi ferahlatıcı his olarak belirlenmiştir. Bu özellik numunelerin ağız sıcaklığındaki erime hızı ile ilişkili olabilmektedir. RsWO ( $5.00 \pm 2.89$ ) ve BWO ( $4.13 \pm 2.70$ ) örneklerinin serinletme özellikleri diğer numunelerden önemli ölçüde daha yüksek olarak belirlenmiştir ( $p \leq 0.001$ ). Bazı oleojel örneklerinde mum içeriğine bağlı olarak farklı aromalar algılandığı için diğer aroma tanımı altında numuneler değerlendirilmiştir. TWO ( $7.21 \pm 2.56$ ) örneğinde çay aromasına rastlanırken, OWO örneğinde ise panelistler tarafından  $9.24 \pm 1.10$  gibi yüksek bir değerde acılık tespit edilmiştir. TWO örneğinde tespit edilen çay aroması numunenin gıda uygulamalarını kısıtlarken çay aromasının istediği bazı gıda ürünlerinde de avantaj olabilmektedir. Aydeniz Güneşer ve Yılmaz (2019) tarafından yapılan çalışmada portakal çekirdeği yağı ve portakal kabuğunun çok acı turunçgil flavonoidlerini içerdiği bildirilmiştir. OW’nin portakal kabuğundan elde edilen bir mum olması bu çok acı bileşikler içerme ihtimalini artırmakta ki panelistler tarafından algılanmaktadır. RsWO örneğinde aynı şekilde panelistler tarafından gül aroması  $8.10 \pm 1.84$  gibi yüksek bir puanlamayla tespit edilmiştir. Diğer oleojel numunelerinde benzer şekilde yoğun bir farklı aroma belirlenmemiştir.

## Hayvansal Kaynaklı Mum Oleojelleri

Hayvansal kaynaklı mum oleojelleri, balina mumu (WsW) (%5), şellak mumu (ShW) (%5), yün mumu (lanolin) (LnW) (%30), balmumu (BsW) (%5) olmak üzere dört farklı oleojelatör ve ayçiçek yağı kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen oleojellerin minimum jel konsantrasyonu (MJK), kristal oluşum zamanı (KOZ), yağ bağlama kapasitesi (YBK), katı yağ içeriği (KYİ), peroksit değeri (PV) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 30'da verilmiştir.

Geliştirilen oleojellerin minimum jel oluşturma konsantrasyonu (MJK)  $1.00 \pm 0.00$  ile  $30.00 \pm 0.00$  arasında değiştiği belirlenmiştir. WsW, ShW, LnW ve BsW için MJK değerleri sırasıyla  $2.00 \pm 0.00$ ,  $2.00 \pm 0.00$ ,  $30.00 \pm 0.00$  ve  $1.00 \pm 0.00$  olarak tespit edilmiştir. MJK değerlerinin sırasıyla balina mumu ve şellak mumu için %2 ve balmumu için %1 olduğu belirtilmiştir (Patel vd., 2013a). Lanolin için literatürde herhangi bir MJK değerine rastlanamamıştır. MJK değeri yaklaşık %1-2 olan bir mumun %5 konsantrasyonda mum ilavesi ile stabil oleojellerin hazırlanabileceği bildirilmiştir (Blake ve Marangoni, 2015). Balina mumu oleojeli (WsWO), şellak mumu oleojeli (ShWO) ve balmumu oleojeli (BsWO) bu bilgiler doğrultusunda hazırlanırken, ancak %30 konsantrasyonda jel oluşturabilen lanolin mum oleojeli (LnWO) anlamlı karşılaştırma yapabilmek adına MJK değerinde oleojel geliştirilerek çalışmaya dahil edilmiştir. Bir oleojel oluşumu için %30 konsantrasyonda jelatör ilavesi oldukça yüksektir çünkü bu durum duyuşsal özellikleri olumsuz etkileyebilmektedir. Bu sebeple lanolin mumunun gıda uygulamaları için organojelatör olarak uygun olmayacağını göstermektedir.

Hayvansal kaynaklı mumlar ile oluşturulan oleojellerin kristal oluşum zamanları (KOZ) birbiri ile karşılaştırıldığında hepsinin birbirinden farklı olduğu belirlenmiş ( $p \leq 0.05$ ) ve  $5.67 \pm 0.54$  ile  $64.78 \pm 11.24$  dk arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 30). Geliştirilen oleojellerin JOZ sıralaması BsWO < ShWO < WsWO < LnWO olarak tespit edilmiştir. Üretilen örnekler içinde BsWO yaklaşık 5 dk gibi bir zaman diliminde oleojel oluşturabilirken, LnWO ancak 1 saatte bunu başarabilmiştir. LnWO dışında diğer üç oleojelin KOZ literatürde belirtilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir (Mattice ve Marangoni, 2018). Kullanılan likit yağ türü tüm oleojel sistemlerinde aynı olması itibarıyla hepsinin farklı zaman dilimlerinde jel yapısını oluşturabilmesi ilave edilen mumların kimyasal bileşiminden

kaynaklanmaktadır (Patel, 2018). %30 gibi yüksek konsantrasyonda jelatör ilavesiyle hazırlanan LnWO'nun aynı zamanda KOZ'nın da çalışılan diğer mumlardan uzun olması onun oleojelatör olarak kullanımını kısıtlayabilen bir durumdur.

Üretilen dört adet oleojelin her birinin yağ bağlama kapasitesinin (YBK) %99'un üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Sırasıyla  $99.99 \pm 0.00$ ,  $99.94 \pm 0.01$ ,  $99.60 \pm 0.05$  ve  $99.99 \pm 0.00$  olan WsWO, ShWO, LnWO ve BswO örneklerinin YBK bakımından aralarında bir farklılığın olmadığı belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Sonuçlar değerlendirildiğinde tüm oleojel yapıları içinde ayçiçek likit yağı hemen hemen tamamıyla hareketsiz halde kalabildiği gözlenmiştir. Mum oleojelleri ile yapılan çalışmalardan birinde balmumu oleojelinin likit yağı jel ağı içine hapsederek mum kristalleri üzerinde etkili bir şekilde bağlayabildiği bildirilmiştir (Mattice ve Marangoni, 2018).

Çalışmanın bu bölümünde geliştirilen oleojellerin katı yağ içerikleri (KYİ) 20 °C'de ölçülmüş ve balina mumu oleojelleri için  $\%3.45 \pm 1.20$ , şellak mumu oleojelleri için  $\%2.13 \pm 1.52$ , lanolin mumu oleojelleri için  $\%1.70 \pm 0.82$ , balmumu oleojelleri için  $\%3.02 \pm 0.54$ , olarak belirlenmiştir (Tablo 30). WsWO'nun en yüksek katı yağ içeriğine sahip oleojel olduğu belirlenirken, en düşük katı yağ içeriği 20 °C sıcaklıkta LnWO'da gözlenmiştir. Bilindiği üzere katı yağ içeriği belirli bir sıcaklıkta bir yağdaki toplam katı miktarı olarak tanımlanmaktadır. Tüm oleojellerde aynı bitkisel likit ayçiçek yağı kullanıldığı için KYİ değerlerinin yapıda yer alan farklı mumlardan kaynaklandığı düşünülmektedir ( $p \leq 0.05$ ). Margarin örneklerinde 21.1 °C'de ölçülen katı yağ içeriği yaklaşık %7-16 arasında tespit edilmiştir (Chrysam, 1996). Doğal trigliserid yapısında toplam katı yağ, yağın faz durumuna benzemektedir ancak oleojellerde ürünün plastisitesiyle mutlaka doğrusal ilişkili olmayabilir. Oleojellerin doğrudan katı trigliseridler tarafından oluşturulmadığı, jel ağları tarafından oluşturulan bağlantı bölgelerini içerdiği iyi bilinen bir durumdur. Elbette katı lipit varlığı oleojel yapının stabilizasyonuna yardımcı olmaktadır, ancak esas etkenin jel ağ yapıları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, düşük katı yağ içeriği seviyesi ile plastik kıvam elde etmek oldukça mümkün olmaktadır (Co ve Marangoni, 2012; Patel, 2018).

Hayvansal mum oleojellerine ait renk değerleri Tablo 30'da verilmiştir. Bir oleojelin rengi onu meydana getiren likit yağ ve kullanılan jel ajanından kaynaklanmaktadır (Patel, 2018). Tüm oleojel örneklerinde kullanılan likit yağ aynı olması sebebiyle ilave edilen mum

rengini belirleyen etken olmaktadır. Şekil 7’de belirtildiği gibi oleojellerin renklerinin birbirinden oldukça farklı olduğu gözlenmektedir. L değerleri  $35.46 \pm 4.56$  ile  $59.20 \pm 0.85$  arasında değişmekte L değeri en yüksek olan ShWO iken L değeri en düşük olan örnek ise LnWO olduğu belirlenmiştir. Gıda ürünlerinde L, a\*, b\* değerleri, üç-boyutlu renk koordinatına göre a\*, kırmızılık-yeşillik koordinatı olup; +a\* değerleri kırmızı, -a\* değerleri ise yeşil rengin hâkim olduğunu belirtmektedir. Tüm oleojel örneklerinde -a\* değerleri görülmüş dolayısıyla hepsinde yeşilimsi rengin hakim olduğu, en yüksek yeşil renge sahip oleojel örneğinin ise ShWO olduğu tespit edilmiştir. b\* değerleri (sarılık-mavilik) koordinatı olup; +b\* değerleri sarı, -b\* değerleri ise mavi rengin hakim olduğunu belirtmektedir. Tüm oleojel örneklerinde +b\* değerleri görülmüş dolayısıyla hepsinde sarımtırak rengin hakim olduğu tespit edilmiştir. Oleojellerin renginin uygulanacakları gıda maddeleri ile uyumlu olması gerekmektedir veriler doğrultusunda belirlenen sarımsı rengin gıda formülasyonlarında genelde sorun yaratmayacağı düşünülmektedir.

Geliştirilen oleojellerin peroksit değerleri (PV) Tablo 30’da belirtildiği gibi  $10.58 \pm 0.18$  meq aktif O<sub>2</sub> / kg yağ ile  $18.832 \pm 0.21$  meq aktif O<sub>2</sub> / kg yağ arasında değişmektedir. En düşük PV değeri ShWO ait iken en yüksek PV değeri LnWO’da belirlenmiştir. Yemelik likit yağlarda oksidasyon düzeyinin en önemli göstergelerinden biri olan PV değerinin bitkisel yağlar kodeks standartlarına göre üst sınır değeri 10 meq aktif O<sub>2</sub> / kg yağ olarak belirlenmiştir (Kodeks, 2017). ShWO örneği sınır PV değerine sahip iken diğer tüm oleojel numunelerinin kodeks sınır değerini aştığı gözlenmiştir. Bu durum, oleojellerin üretim esnasında maruz kaldığı koşullar (ısıtım işlem, hava ile temas vb.) ve/veya mumların sahip olduğu kimyasal bileşenler sebebiyle meydana geldiği düşünülmektedir. Bu sebeple oleojel hazırlama sırasında vakum veya nötr gaz atmosferi kullanılması, antioksidan ilavesi veya kullanılan mumların kimyasal safsızlıklar, aktif koku maddeleri içermesi bakımından mümkün olduğunca saf olması gerektiği düşünülmektedir. Ayçiçek yağı ve balmumu ile geliştirilen oleojellerin depolama sırasında istenilen stabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir (Yılmaz ve Öğütçü, 2014).

Tablo 30

Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Minumum jel oluşturma konsantrasyonu (MJK, %)	Kristal oluşum zamanı (KOZ) (dk)	Yağ bağlama kapasitesi (YBK) (%)	Katı yağ içeriği (KYİ) (20°C) (%)	L	a*	b*	Peroksit değeri (meq aktif O <sub>2</sub> /kg yağ)
<b>WsWO</b>	2.00 ± 0.00 <sup>b*</sup>	12.33 ± 0.58 <sup>b</sup>	99.99 ± 0.00 <sup>a</sup>	3.45 ± 1.20 <sup>a</sup>	41.35 ± 0.66 <sup>b</sup>	-1.23 ± 0.05 <sup>d</sup>	6.62 ± 0.15 <sup>c</sup>	11.23 ± 0.39 <sup>c</sup>
<b>ShWO</b>	2.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	7.67 ± 0.54 <sup>c</sup>	99.94 ± 0.01 <sup>a</sup>	2.13 ± 1.52 <sup>b</sup>	59.20 ± 0.85 <sup>a</sup>	-4.97 ± 0.11 <sup>a</sup>	7.08 ± 0.44 <sup>b</sup>	10.58 ± 0.18 <sup>c</sup>
<b>LnWO</b>	30.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	64.78 ± 11.24 <sup>a</sup>	99.60 ± 0.05 <sup>a</sup>	1.70 ± 0.81 <sup>c</sup>	35.46 ± 4.56 <sup>c</sup>	-3.44 ± 0.41 <sup>b</sup>	14.62 ± 0.56 <sup>a</sup>	18.82 ± 0.21 <sup>a</sup>
<b>BsWO</b>	1.00 ± 0.00 <sup>c</sup>	5.67 ± 0.53 <sup>d</sup>	99.99 ± 0.00 <sup>a</sup>	3.02 ± 0.54 <sup>a</sup>	40.99 ± 0.10 <sup>b</sup>	-2.00 ± 0.01 <sup>c</sup>	1.74 ± 0.01 <sup>d</sup>	15.48 ± 2.62 <sup>b</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir (p≤0.05)

WsWO: Balina mumu oleojeli, ShWO: şellak mumu oleojeli, LnWO: Lanolin (yün mumu) oleojeli, BsWO: Balmumu oleojeli

Geliştirilen oleojeller (WsWO, ShWO, LnWO ve BsWO) ve oleojelatörlerin (WsW, ShW, LnW ve BsW) kristalleşmeye ve ergime başlangıç sıcaklıkları ( $Onset_c$  (°C)- $Onset_m$  (°C)) ve en yüksek değere ulaştığı tepe sıcaklıkları ( $T_c-T_m$ ) ile kristalizasyon ve ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_c$  (J/g)-  $\Delta H_m$  (J/g)) Tablo 31’de verilmiştir. ShW oleojelatörünün kristalizasyon ve ergime tepe sıcaklıklarının iki fraksiyona sahip olduğu diğer mumlarda ise tek fraksiyonun olduğu belirlenmiştir. WsW’nin  $49.55 \pm 0.05$  °C’de kristalleşmeye başlayarak  $44.60 \pm 0.21$  °C sıcaklıkta tamamen kristalleştiği ve  $56.25 \pm 0.14$  °C ise ergimeye uğradığı tespit edilmiştir. Üç farklı termal faz geçişine sahip ShW’nin kristalizasyon tepe sıcaklık değerlerinin  $45.46 \pm 0.01$  °C,  $55.95 \pm 0.10$  °C ve  $69.67 \pm 0.09$  °C olduğu, ergime tepe sıcaklık değerleri ise  $50.77 \pm 0.12$  °C,  $61.27 \pm 0.52$  °C ve  $71.70 \pm 0.85$  °C belirlenmiştir. Literatür bulguları incelendiğinde balina mumunun erime noktası sıcaklıkları 42-50 °C olarak belirtilmiştir (Anonim 2021). Ruguo vd. (2011) çalışmalarında şellak mumunun ergime ve kristalizasyon tepe sıcaklıklarını sırasıyla 75.19-67.81 °C olarak bildirmiş, konuyla ilgili bir başka çalışmada şellak mumu ergime tepe sıcaklık değerleri 55, 66.4 ve 79.4 °C, kristalizasyon tepe sıcaklık değerleri ise 69.9, 60.8 ve 50.2 °C olarak tespit edilmiştir (Patel vd., 2013a). LnW  $35.25 \pm 0.03$  °C sıcaklıkta kristalleştiği ve  $37.15 \pm 0.16$  °C ergidiği gözlenmiştir. BsW için ölçülen kristalizasyon ve ergime tepe sıcaklıkları sırasıyla  $57.85 \pm 0.34$  °C ve  $64.55 \pm 0.22$  °C olarak tespit edilmiştir. Literatür bulguları incelendiğinde lanolinin erime noktası sıcaklıkları 35-42 °C olarak belirtilmiştir (Anonim 2021). Ruguo vd., (2011) çalışmalarında balmumunun ergime ve kristalizasyon tepe sıcaklıklarını sırasıyla 68.60-58.72 °C olarak bildirmiştir. Malzemelerin saflılıktan kaynaklanan küçük farklılıklar haricinde çalışma bulgularının literatür değerleri ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Hayvansal kaynaklı mum oleojellerinin ergime tepe sıcaklık değerleri sıralaması ShWO>BsWO>WsWO>LnWO olarak, kristalizasyon tepe sıcaklıklarının sıralaması ise ShWO>BsWO>WsWO>LnWO olduğu görülmektedir (Tablo 31). Patel vd., (2013), tarafından yapılan bir çalışmada %5 konsantrasyonda şellak mumu ve kolza yağı ile hazırlanan oleojellerin kristalizasyon başlangıç sıcaklığı 49.5 °C, %7 konsantrasyonda balmumu ve zeytinyağı ile hazırlanan oleojellerin ergime tepe sıcaklığı 49.18 °C olarak belirlenmiştir (Yılmaz ve Ögütcü, 2014). Literatürde balina mumu ve lanolinin ayçiçek yağı ile oluşturduğu oleojellerin ergime ve kristalizasyon tepe sıcaklık değerlerine ilişkin bir veriye rastlanamaz iken, şellak mumu ve balmumu oleojellerin bulguları literatür verileri ile paralellik göstermektedir. Oleojel numunelerinin ergime başlangıç noktası ve tepe noktası arası sıcaklık farkı, ağız boşluğundaki termal davranışı için önemli bir parametre olarak



belirlenmiştir (Martins vd., 2016). Oleojellerin bu sıcaklık farkı incelendiğinde WsWO'da 12.81 °C, ShWO'da 7.52 °C, LnWO 0.65 °C, BsWO 7.41 °C olarak belirlenmiş dolayısıyla WsWO>ShWO>BsWO>LnWO sıralaması gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre LnWO 36 °C olan bir vücut sıcaklığında çok hızlı erirken ShWO ve BsWO tam erimediği için ağızda biraz daha uzun süre kaldığı söylenebilmektedir. Genel olarak vücut sıcaklığı dikkate alındığı takdirde WsWO ve BsWO'nun daha iyi termal profile sahip olduğu söylenebilmektedir.



Tablo 31

Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Kristalizasyon			Ergime		
	<i>Onset<sub>c</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>c</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>c</sub></i> (J/g)	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>WsW</b>	49.55 ± 0.05	44.60 ± 0.21	-221.38 ± 9.53	50.20 ± 0.04	56.25 ± 0.14	208.83 ± 11.70
<b>ShW-Fr.1</b>	72.18 ± 0.04	69.67 ± 0.09	-36.54 ± 1.07	66.04 ± 2.55	71.10 ± 0.85	5.13 ± 1.14
<b>ShW-Fr.2</b>	58.64 ± 0.27	55.95 ± 0.10	-13.69 ± 0.16	57.35 ± 0.36	61.27 ± 0.52	6.35 ± 0.01
<b>ShW-Fr.3</b>	47.71 ± 0.01	45.46 ± 0.01	-7.14 ± 0.69	48.01 ± 0.24	50.77 ± 0.12	6.20 ± 0.13
<b>LnW</b>	37.65 ± 0.24	35.25 ± 0.03	-4.50 ± 1.88	18.88 ± 0.69	37.15 ± 0.16	14.35 ± 1.07
<b>BsW</b>	60.82 ± 0.01	57.85 ± 0.34	-149.66 ± 8.52	52.62 ± 0.08	64.55 ± 0.22	166.44 ± 4.67
<b>WsWO</b>	32.99 ± 6.92	28.71 ± 6.50	-5.98 ± 2.69	20.60 ± 0.62	33.41 ± 0.25	9.41 ± 2.08
<b>ShWO-Fr.1</b>	68.11 ± 1.24	67.29 ± 1.05	-3.24 ± 2.22	59.58 ± 0.31	67.11 ± 0.24	1.19 ± 0.73
<b>ShWO-Fr.2</b>	50.95 ± 1.28	49.33 ± 1.01	-1.94 ± 2.16	38.35 ± 2.06	45.90 ± 0.07	0.49 ± 0.04
<b>LnWO</b>	-13.41 ± 0.01	-14.82 ± 0.00	-0.74 ± 0.02	10.88 ± 0.01	11.53 ± 0.47	0.36 ± 0.04
<b>BsWO</b>	43.00 ± 1.00	39.32 ± 0.58	-2.23 ± 0.20	42.18 ± 0.17	49.59 ± 0.46	2.62 ± 0.67

\*WsWO: Balina mumu oleojeli, ShWO: şellak mumu oleojeli, LnWO: Lanolin (yün mumu) oleojeli, BsWO: Balmumu oleojeli, WsW: balina mumu, ShW: şellak mumu,

LnW: lanolin (yün mumu), BsW: balmumu, Fr.1: fraksiyon 1, Fr.2: fraksiyon 2, Fr.3: fraksiyon 3

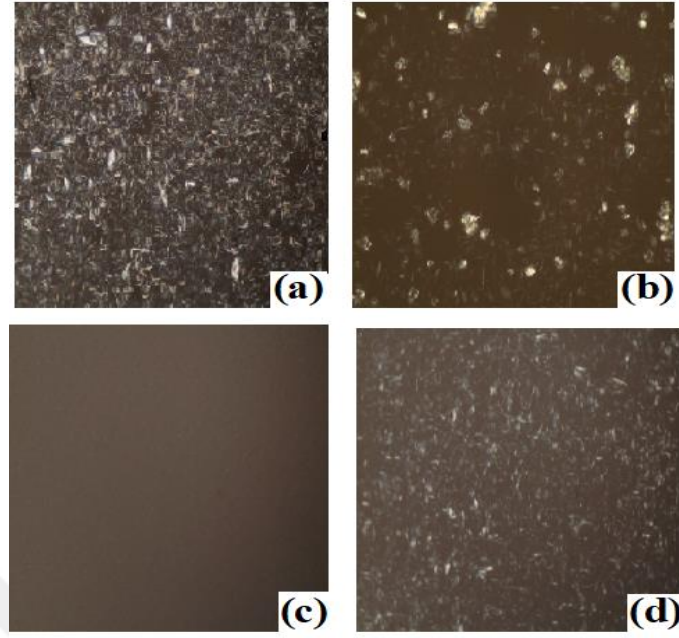
Hayvansal kaynaklı mum oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 32’de gösterilmiştir. Söz konusu şekilde farklı geniş açılı tepe noktalarına karşılık gelen kısa aralıklar Ek 6’da gözlenebilmektedir. Tüm oleojellerin XRD grafikleri incelendiğinde; WsWO için 3.72, 4.13 ve 4.56 Å, ShWO için 3.72, 4.12 ve 4.45 Å, LnWO için 4.05 ve 4.42 Å, son olarak BsWO için 3.71, 4.11 ve 4.51 Å değerlerinde farklı yoğunlukta tepe noktaları belirlenmiştir. Bu kırınım desenleri oleojellere bulunan tüm kristal ve amorf katıların toplam içeriği olarak değerlendirilmektedir (Mattice ve Marangoni, 2018; Anonim, 2019). AOCS (2012)’nin kristal polimorfi sınıflandırmasına göre ShWO ve BsWO örneklerinin hem  $\beta'$  hem  $\beta$  polimorf kristallerini içerirken, LnWO’da gözlenen sadece  $\beta$  formudur. Oleojellerdeki bu polimorfizm farklılığı oleojelatör olarak eklenen mumların bileşenlerinin tür ve oranlarının farklılığı, bunların zincir uzunlukları gibi sebepler olduğu düşünülmektedir. Kandelila, karnauba, pirinç kepeği, ayçiçeği ve balmumu oleojelleri ile ilgili yapılan çalışmalarda  $\beta'$  polimorf tipine sahip kristaller bulunduğu bildirilmiştir (Dassanayake vd., 2009; Yılmaz ve Öğütçü, 2015). Çikolata ve fırıncılık katı yağ ürünlerinde istenen dokusal özelliklerin sağlanabilmesi için  $\beta$  tipli polimorf tercih edilirken, margarine ve sürülebilir tipte yağ ürünlerinde dağılılabirlik, pürüzsüz doku, optimum erime ve ağızda iyi his bırakma yeteneği için  $\beta'$  tipli form önerilmektedir (Chrysam, 1996). WsW, BsW ve ShW benzer kristal morfoloji göstermesi sebebiyle benzer amaçlarla gıda ürünlerine uygulama gösterebilmektedir ancak LnW’nin uygulanması diğer oleojellere göre daha kısıtlı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 32

Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>WsWO</b>	20.07, 21.51, 23.86, 35.48	4.56, 4.13, 3.72, 2.52
<b>ShWO</b>	4.06, 19.93, 21.52, 23.91	21.71, 4.45, 4.12, 3.72
<b>LnWO</b>	19.92, 21.90	4.42, 4.05
<b>BsWO</b>	20.03, 21.60, 23.94	4.51, 4.11, 3.71

WsWO: Balina mumu oleojeli, ShWO: şellak mumu oleojeli, LnWO: Lanolin (yün mumu) oleojeli, BsWO: Balmumu oleojeli

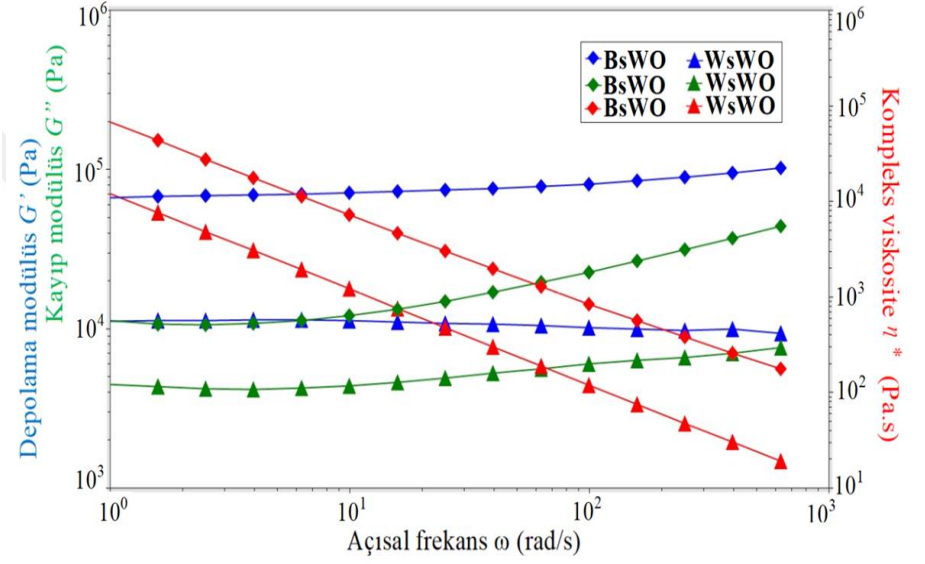
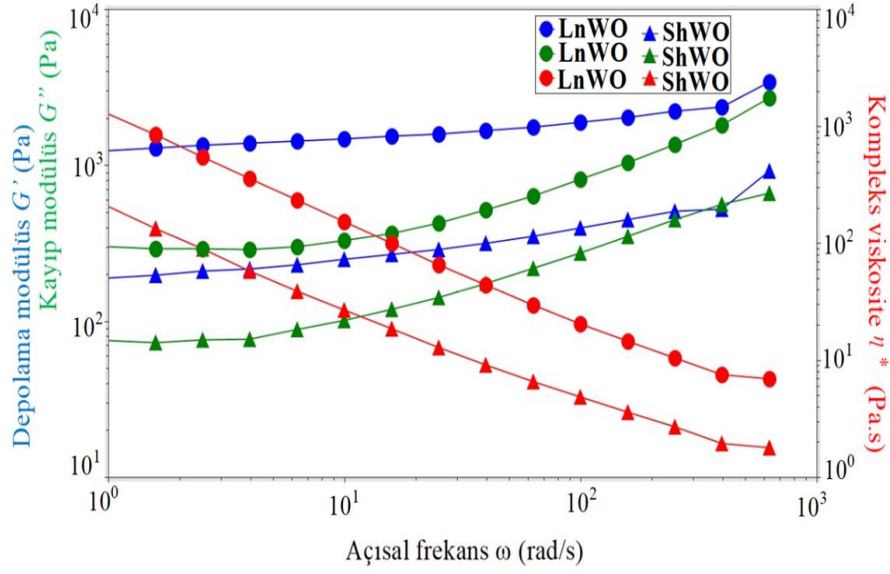


Şekil 31. Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a. WsWO, b. ShWO, c. LnWO, d. BsWO) (Not: Her bir görüntü 40x büyütme gücüne sahiptir)

Geliştirilen hayvansal kaynaklı mum oleojellerinin 20 °C’de polarize ışık mikroskobu ile (PLM) ile çekilen görüntüleri Şekil 31’de gösterilmiştir. Balmumu oleojelleri ile daha önce yapılan bir çalışmada lipid kristallerinin beyaz renkli olduğu ve likit yağın bulunduğu alanlarda ise karanlık bölge gibi görünen siyahlığın hâkim olduğu bildirilmiştir (Mattice ve Marangoni, 2018; Yılmaz ve Öğütçü, 2015). Çalışmada elde edilen bulgulara göre BsWO ve WsWO büyük iğne benzeri kristal morfolojisine sahip iken ShWO’da daha çok sferülitik tabakaların hâkim olduğu tespit edilmiştir. LnWO’nin ise çok daha küçük ve ince, daha düzenli kristallere sahip olduğu görülmüştür. Patel vd. (2013) yaptığı bir çalışmada %5 konsantrasyonda hazırlanan şellak mumu oleojellerinde sferülitik agregatların hâkim olduğu bildirilmiştir, bu yönüyle çalışma bulgularıyla benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Balmumu oleojellerinin kristal morfolojisi lifli veya deniz kestanesi benzeri, ayçiçeği mumu, pirinç mumu ve şeker kamışı mumu oleojellerinin iğne benzeri, kandelila ve karnauba mumu kristalleri ise küresel tipli olduğu belirtilmiştir (Mattice ve Marangoni, 2018). BsWO ve ShWO’da elde edilen görüntülerin literatür bulguları ile tamamen uyumlu olduğu gözlenirken, WsWO ve LnWO’nun PLM görüntülerine ait literatürde herhangi bir bulguya rastlanamamıştır. Ancak WsWO’nun morfolojik yapısının genel olarak BsWO’ya oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. Mum kristal morfolojisi ise jelleşme yeteneği arasında sıkı

bir ilişki olduğu bildirilmiş ve iğne benzeri veya fibriller kristallerin sferülitik veya granüler morfolojili oleojellere göre daha fazla likit yağı yapısında hapsettiği belirtilmiştir (Mattice ve Marangoni, 2018). Lif benzeri daha küçük kristallerin daha güçlü jeller meydana getirebildiği yapılan bir çalışmada ortaya konmuştur (Dassanayake vd., 2009). Üretilen tüm oleojellerin MJK da göz önünde bulundurulduğunda BsW, WsW ve ShW'nın LnW'dan çok daha düşük konsantrasyon ve daha kısa sürede jel yapı oluşturabildiği ve iğne benzeri kristal morfolojiye sahip olması sebebiyle daha güçlü jel oluşturabilme durumunu desteklemektedir.





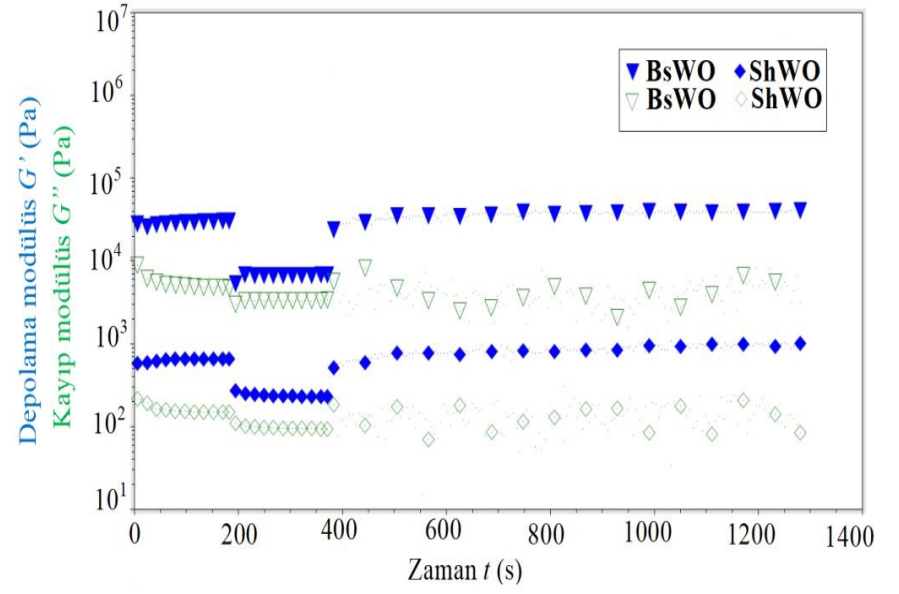
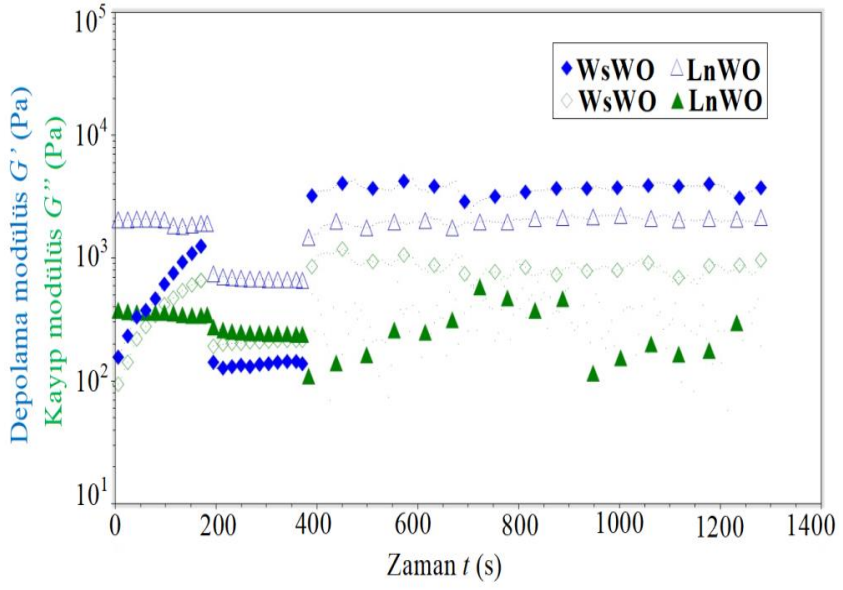
Şekil 32. Hayvansal mum oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Hayvansal mum oleojellerinin reolojik özellikleri yapılan frekans tarama, zaman tarama ve sıcaklık rampa testleri ile belirlenmiş ancak bu analizleri uygulayabilmek adına ilk olarak bir gerinim taraması testi gerçekleştirilmiş ve uygun linear viskoelastik bölge (LVR) tespit edilmiştir. %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan analiz ile belirlenen WsWO, ShWO, LnWO, BsWO numunelerine ait gerinim değerleri sırasıyla %0.099, 0.11, 0.094, 0.057 olarak bulunmuştur. Tüm oleojel örneklerinde LVR'de  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş, her birinin jel benzeri özellikler sergileyen katı yapılı oldukları sonucuna varılmıştır. LVR'deki  $G'$  değerleri WsWO'da 400-800 Pa, ShWO'da 400-500 Pa, LnWO'da 300-400 Pa ve BsWO'da ise 5.000-10.000 Pa aralığında olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde BsWO'nun tüm oleojeller içinde en güçlü jel yapıya sahip olduğu ve LnWO'nun en zayıf yapılı jel olduğu belirlenmiştir. Tüm örneklerin  $G' = G''$  (çapraz geçiş noktası) olan akış değerini aynı zamanda gösterdiği belirlenmiştir. Örneklerin çapraz geçiş noktalarındaki % gerinim değerleri WsWO, ShWO, LnWO ve BsWO örnekleri için sırasıyla % 1.183, 2.857, 2.885 ve 1.963 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin üzerindeki gerinim değerlerinde numunelerin jel yapısını kaybedeceği ve viskoz hale dönüşeceği öngörülmektedir. İlk olarak LVR'de belirlenen gerinim aralıklarında, 10 °C ve 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında frekans tarama testleri uygulanmış oleojellerin depolama modülüs ( $G'$ ), kayıp modülüs ( $G''$ ) ve karmaşık viskozite değerleri ( $\eta^*$ ) belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 32'de sunulmuştur. Bir numunenin elastik kısmını belirterek katı benzeri özellikleri temsil eden  $G'$  ve viskoz kısmını belirterek sıvı benzeri özellikleri temsil eden  $G''$  değerleri için, tüm oleojel örneklerinde  $G' > G''$  sonucu elde edilmiş ve serbest akış olmaması sebebiyle katı benzeri davranış sergilemesi, yapıların hepsinin jeli temsil ettiğini göstermektedir (Mezger, 2014). Aynı ölçüm aralığı boyunca karmaşık viskozite değerlerinin ( $\eta^*$ ) frekansın daha düşük seviyelerinde sonsuza yaklaştığı görülmektedir (Şekil 37). Buna benzer bir davranış modeli literatürde bitkisel mum oleojelleri ile ilgili yapılan çalışma sonuçlarında görülmektedir (Matteice ve Marangoni, 2018; Patel, 2018).  $G''/G'$  sonucu kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) olarak tanımlanmakta ve bir jelin kuvvetinin ölçüsünü değerlendirmek için kullanılmaktadır. Eğer  $G'' / G' \leq 0.1$  koşulunu sağlıyorsa o numunenin güçlü bir jel olduğu kabul edilmektedir (Mezger, 2014). Ölçülen frekans aralığı içinde numunelerin  $\tan \delta$  değerleri sırasıyla WsWO için 0.380-2.840, ShWO için 0.319-2.261, LnWO için 0.256-(2.503) ve BsWO için 0.155-(0.429) olarak belirlenmiştir. Tüm frekans aralığı içinde oleojellerin hiçbiri güçlü bir jel yapısını sergileyememiş hepsinin zayıf jel davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Frekans tarama analiz sonucuna göre ölçülen  $G'$  değerlerinin en

yüksekten en düşüğe doğru sıralaması sırasıyla BsWO>WsWO>LnWO>ShWO olarak belirlenmiş bu sonuca göre sertliği en yüksek olan örneğin BsWO ve en düşük olan örneğin ise ShWO olduğu belirlenmiştir. ShWO için çapraz geçiş noktası ( $G' = G''$ )  $10^2$  Pa.s  $\eta^*$  değerinde olduğu gözlenmiş, yaklaşık olarak 400 rad/s açısal frekans değerinde daha viskoz hale dönüştüğü gözlemlenmiştir.

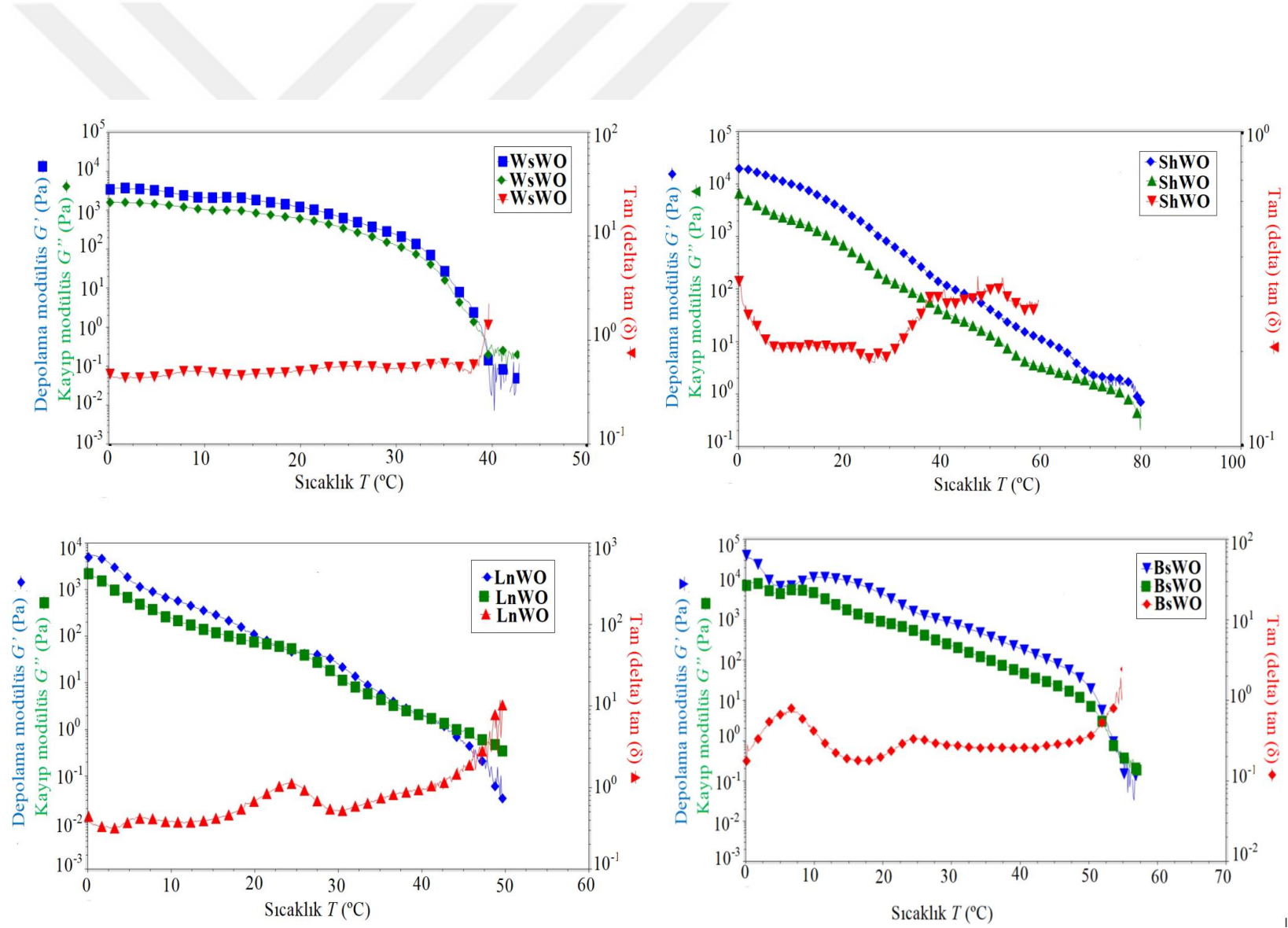






Şekil 33. Hayvansal mum oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Geliştirilen hayvansal mum oleojellerinin zamana bağlı viskoelastik davranışını değerlendirmek için zaman tarama testi uygulanmıştır. Numuneler 1 Hz ve 10 °C sabit sıcaklık ve frekansta farklı gerinim kuvveti değerleri uygulanarak üç bölgede değerlendirilmiştir. Birinci ve ikinci bölge için gerinimler 180'er s boyunca uygulanırken son bölgede 900 s süreyle uygulanmıştır. İlk bölgede LVR'de belirlenen gerinimler, ikinci bölgede LVR'de belirlenen gerinimlerden daha yüksek ( $LVR \text{ strain} \leq \text{Strain}$ ), üçüncü bölgede ise LVR'de belirlenenenden daha düşük ( $LVR \text{ strain} \geq \text{Strain}$ ) gerinim genliği uygulanmış ve numunenin bozulan yapısını geri kazanabilme durumu araştırılmıştır. Ölçüm sonuçları Şekil 33'de sunulmuştur. Birinci zaman bölgesinde tüm oleojellerde  $G' > G''$  olduğu görülmüştür. İkinci zaman bölgesinde uygulanan kuvvet sebebiyle tüm numunelerde jelleşmiş kıvamlar kaybolmuş ve yapı daha akışkan bir hale dönme eğilimi göstermiştir. Hayvansal mum oleojelleri üzerine uygulanan normal kuvvet ortadan kaldırıldığında, yapının yeniden eski haline döndüğü  $G'$  değerlerinin artarak  $G''$  değerlerini aştığı ve  $G' > G''$  koşulunu doğrusal olmayan şekilde geri kazandığı belirlenmiştir. Zaman tarama testi sonuçları değerlendirildiğinde oleojellerin tiksotropik davranışı sergilediği belirlenmiştir. Elde edilen bulguların literatürdeki sonuçlarla paralellik gösterdiği tespit edilmiştir (Mattice ve Marangoni, 2018; Patel, 2018). Üretilen oleojellerin reolojik karakterizasyonu gıda ürününün uygulama alanlarının belirlenmesi açısından son derece önemlidir. Bu sebeple geliştirilen oleojellerin sahip olduğu tiksotropik karakter onların kullanımını olanağını artırmaktadır.



Şekil 34. Hayvansal mum oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Hayvansal mum oleojellerinin farklı sıcaklıklardaki akış davranışlarını incelemek için sabit genlik ve frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 39'daki grafiklerde sunulmuştur. Oleojellerin 0-80 °C aralığındaki farklı sıcaklık değerlerindeki akış davranışı gözlemlenmiştir. Tüm jellerin (oleojeller de dahil) akış davranışının sıcaklıktan büyük oranda etkilendiği bildirilmiştir (Co ve Marangoni, 2012; Mezger, 2014; Mattice ve Marangoni, 2018). Sabit genlik ve frekansta sıcaklığın 1 °C'lik artışına bağlı olarak ölçülen  $G'$ ,  $G''$  ve  $\tan \delta$  değerleri incelenmiş, tüm örneklerde sıcaklığın artışıyla  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin kademeli olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Jelleşmiş formdaki bir yapının çapraz geçiş noktasına ( $G' = G''$ ) ulaşana kadar stabil bir jel yapısını koruduğu belirtilmiştir. (Mezger, 2014). WsWO için 40 °C, ShWO için 80 °C, LnWO için 48 °C ve BsWO için ise yaklaşık olarak 52 °C'de bu durumun ortaya çıktığı Şekil 34'de görülmektedir. DSC sonuçlarında belirlenen erime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) numunenin tam erime noktası gösterirken, çapraz geçiş sıcaklığı akış noktası hakkında bilgi vermektedir. Oleojel numuneleri için Tablo 31'de sunulan DSC sonuçlarında belirtilen erime tepe sıcaklıklarının ( $T_m$ ), sıcaklık rampa testinde belirlenen çapraz geçiş noktasındaki sıcaklık değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara benzer bulgular mum oleojelleri ile ilgili yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir (Patel vd., 2013a; Mattice ve Marangoni, 2018). Bu bulgular erime gerçekleştikten sonra bile geçiş noktasının sıcaklık değerlerine kadar bir miktar jel kıvamının bulunabileceğini göstermektedir. Yağın kristalize edilmiş kısımlarının eritilmesinden sonra bile, mumların bazı bağlantı bölgelerinin, DSC tarafından belirlenen  $T_m$  noktalarının çok daha yüksek sıcaklıklarına kadar reometre ile ölçülen, belirlenebilir jelleşmiş yapı vermesi için sürdürülmesinin muhtemel olduğu düşünülmektedir. Ayrıca ShWO hariç tüm numunelerde sönümlenme sıcaklığı ( $\tan\delta$ ), çapraz geçiş noktasından hemen önce ( $G''=G'$ ) depolama modülünü geçerek oleojellerin camsı geçiş sıcaklıklarının geçiş noktası civarında olduğunu göstermektedir. ShWO örneğinde ise geçiş noktasından daha düşük sıcaklık değerinde (48 °C) olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık rampası verileri, üretiminde ısıl işleme maruz kalan oleojel içerikli gıda ürünlerinin üretiminde önem arz etmektedir. Jelleşmiş yapının kaldığı sınır değerinin bilinmesi, ısıyla tersinirlik özelliği gösterip göstermemesinin incelenmesi bakımından kullanılan elzem uygulamalardandır (Co ve Marangoni, 2012; Mezger, 2014).

Tablo 33

Geliştirilen hayvansal mum oleojellerine ait duyuşal tanımlama analiz sonuçları

	<b>WsWO</b>	<b>ShWO</b>	<b>LnWO</b>	<b>BsWO</b>
<b>Sertlik</b>	5.37 ± 1.60 <sup>a*</sup>	0.87 ± 1.13 <sup>c</sup>	3.01 ± 2.14 <sup>b</sup>	5.87 ± 1.89 <sup>a</sup>
<b>Sürülebilirlik</b>	8.51 ± 0.93 <sup>a</sup>	8.62 ± 1.77 <sup>a</sup>	8.12 ± 1.96 <sup>a</sup>	7.37 ± 2.33 <sup>a</sup>
<b>Likitleşme</b>	3.12 ± 1.46 <sup>a</sup>	3.37 ± 1.30 <sup>a</sup>	3.50 ± 1.41 <sup>a</sup>	2.62 ± 2.00 <sup>a</sup>
<b>Ransit</b>	2.00 ± 2.39 <sup>b</sup>	2.13 ± 2.36 <sup>b</sup>	3.00 ± 1.85 <sup>a</sup>	0.75 ± 1.16 <sup>c</sup>
<b>Mumsu</b>	4.13 ± 2.75 <sup>a</sup>	3.50 ± 2.93 <sup>b</sup>	2.88 ± 2.03 <sup>c</sup>	4.13 ± 2.47 <sup>a</sup>
<b>Serinletme</b>	4.13 ± 2.36 <sup>a</sup>	3.88 ± 2.64 <sup>b</sup>	3.13 ± 2.30 <sup>b</sup>	4.25 ± 2.60 <sup>a</sup>
<b>Diğer aroma</b>	-	-	8.00 ± 2.39	-

\*Aynı satırdaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir (p≤0.05)

WsWO: Balina mumu oleojeli, ShWO: şellak mumu oleojeli, LnWO: Lanolin (yün mumu) oleojeli, BsWO: Balmumu oleojeli

Geliştirilen hayvansal mum oleojel örneklerinin duyuşal tanımlama analiz sonuçları Tablo 33’de özetlenmektedir. Panelistler tarafından test edilen örnekler “sertlik”, “sürülebilirlik”, “likitleşme”, “ransit”, “mumsu”, “serinletme” ve “diğer aroma” tanımlayıcı terimlerine göre değerlendirilmiştir. Öncelikle sertlik bakımından değerlendirilen hayvansal mum oleojel örnekleri, referans olarak maksimum hayvansal yağ ve minimum yoğurt baz alınarak test edilmiş bıçağı karşı gösterilen direnç tanımına göre puanlama yapılmıştır. WsWO ( $5.73 \pm 1.60$ ) ve BsWO ( $5.87 \pm 1.89$ ) en yüksek sertlik değerine sahip olan oleojeller iken ShWO ( $0.87 \pm 1.13$ ) sertliğı en düşük olan numune olduğı belirlenmiştir. Duyusal tanımlama analiz sonuçları ve reolojik analiz test sonuçları birbirini desteklemektedir. WsWO, ShWO, LnWO ve BsWO için sırasıyla 10.000, 200, 1000 ve 16.000 Pa  $G'$  değerleri ölçülmüş ve sertliğı en yüksek olan örneğın BsWO ve en düşük olan örneğın ise ShWO olduğı belirlenmiştir. Panelistlerin oleojellerin sertlik özelliğini duyularıyla tam olarak algıladığı ölçüler reolojik analiz sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. Oleojel örnekleri sertlik bakımından karşılaştırıldığında BsWO=WsWO>LnWO>ShWO olduğı görülmüştür (Tablo 33). Oleojellerin sürülebilirlik özelliğı bıçak ile ekmek arasında yayılma kolaylığı olarak ifade edilmiş ve referans olarak minimum sakız maksimum krem peynir baz alınmıştır. Örneklerin sürülebilirlik niteliklerinde istatistiksel olarak önemli bir farklılığın olmadığı ( $7.73 \pm 2.33$  ile  $8.62 \pm 1.77$  arasında değıştiğı) tespit edilmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Sonuçlara göre hemen hemen tüm oleojel örneklerinin krem peynir gibi iyi bir sürülebilirlik özelliğı gösterdiğı belirlenmiştir. Oleojellerin likitleşme özelliğı sürüldükten sonra gösterdiğı akışkan özelliğinin ölçütü olarak tanımlanmış ve referans ölçütleri minimum margarin maksimum ise likit yağ olarak belirlenmiştir. Örnek sonuçlarına göre oleojellerin likitleşme özelliğı bakımından aralarında istatistiksel bir farklılık gözlenmemiştir ( $p \leq 0.05$ ). Az miktarda sıvılaşma eğilimi gösterdiğı gözlenmiştir. Kısmen erime özelliğı gösteren tüm oleojellerin yayıldıktan sonra hemen katılaştığı gözlenmiştir. Bir diğeri ifadeyle ergime için mevcut enerji ortadan kaldırıldığında, zaman tarama testinde de gözlendiğı gibi (Şekil 38) ergimiş numuneler tekrar geri kazanılmıştır. Bu davranış Mattice ve Marangoni, (2018)’nin mum oleojelleri ile yaptıkları çalışma sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Ransit tad bakımından değerlendirilen hayvansal mum oleojel örnekleri, referans olarak maksimum, kullanılmış kızartma yağı ve minimum, tadı bulundurmaması olarak test edilmiş acılaşmış metalik yağ aroması tanımına göre puanlama yapılmıştır. Oleojellerde oksidasyon bileşiklerinin varlığından dolayı algılanan bu ransit tad numunelerde farklı seviyelerde hissedilmiştir. LnWO ( $3.00 \pm 1.85$ ) en yüksek ransit tada sahip olan oleojel iken BsWO (0.75

$\pm 1.16$ ) ransit tadı en düşük değerde tespit edilen numune olarak belirlenmiştir. Geliştirilen oleojel örnekleri ransit tada sahip olması bakımından birbiriyle karşılaştırıldığında  $LnWO > WsWO = ShWO > BsWO$  olduğu görülmüştür (Tablo 33). Sonuçların oleojellerin peroksit analiz sonuçlarıyla uyum gösteremediği belirlenmiştir. Tablo 30'da verilen sonuçlara göre en yüksek PV değerine sahip olan örnek  $LnWO$  ( $\%18.8 \pm 0.21$ ) ve en düşük PV değerine sahip olan ise  $ShWO$  ( $\%10.58 \pm 0.18$ ) olduğu görülmüştür. Oleojel örneklerinin mumsu özellikleri parafin veya ayçiçek mumu olarak tanımlanmış ve referans ölçütleri minimum mumsuluğun olmaması maksimum ise parafin mumu olarak belirlenmiştir. Örnek sonuçlarına göre en yüksek mumsuluk niteliğine sahip olan örneklerin  $WsWO$  ve  $BsWO$  olduğu,  $LnWO$ 'nun mumsuluk niteliği bakımından en düşük seviyede değerlendirildiği görülmüştür. Bu özelliğin ilave edilen mum konsantrasyonu ile oldukça ilişkili olduğu bilinmektedir. Ancak en yüksek mum ilave seviyesine sahip olan  $LnWO$  (MJK, %30) örneğinde hissedilen mumsuluk en düşük olarak tespit edilmiştir. Bu durumun çalışmada kullanılan  $LnW$ 'nin mum esterleri yerine yüksek ergime noktalı molekülleri içermesi sebebiyle olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçların literatüre bulgularıyla paralellik gösterdiği belirlenmiştir (Yılmaz vd., 2014; Yılmaz ve Ok, 2018). Geliştirilen oleojel örneklerinin serinletme özelliği ağızda erirken hissedilen serinlik olarak tanımlanmış ve referans ölçütleri minimum serinlik hissini olmaması maksimum ise mentol gibi ferahlatıcı his olarak belirlenmiştir. Bu özellik numunelerin ağız sıcaklığındaki erime hızı ile ilişkili olabilmektedir.  $WsWO$  ( $4.13 \pm 2.36$ ) ve  $BsWO$  ( $4.25 \pm 2.60$ ) örneklerinin serinletme özellikleri diğer numunelerden önemli ölçüde daha yüksek olarak belirlenmiştir ( $p \leq 0.001$ ). Geliştirilen oleojel örnekleri serinletme özelliği bakımından birbiriyle karşılaştırıldığında  $WsWO = BsWO > ShWO = LnWO$  olduğu görülmüştür (Tablo 33). Bazı oleojel örneklerinde mum içeriğine bağlı olarak farklı aromalar algılandığı için diğer aroma tanımı altında numuneler değerlendirilmiştir.  $LnWO$  ( $8.00 \pm 2.39$ ) örneğinde koyun kokusu aromasına rastlanmıştır. Maksimum değer 10 puan olduğu değerlendirilmede 8.00 gibi bir değerle koyun kokusunun hissedilmesi  $LnWO$ 'nun gıda uygulamalarında kullanımını oldukça sınırlayan bir durum olduğu düşünülmektedir.

### 4.1.3. Laurik asit ve Laurik asit-Emülgatör Oleojelleri

Karbon zincir uzunluğuna göre yağ asitleri dört gruba ayrılabilir. Bunlar; 0-6 karbonlu kısa zincirli yağ asitleri (SCFA), 6-12 karbonlu orta zincirli yağ asitleri (MCFA), 12-16 karbonlu uzun zincirli yağ asitleri (LCFA) ve 20'den fazla karbonlu çok uzun zincirli yağ asitli (VLCFA)'dir. Doymuş yağ asitlerinin uzunluğu, uzun yağ asitlerinin kısa olanlara kıyasla daha yüksek sıcaklıkta kendi kendine birleşme eğiliminde olduğu erime sıcaklıklarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu farklılıklar, farklı yağ jelleşme sıcaklıklarına, stabil jel oluşumu için gereken minimum jelatör konsantrasyonuna ve sertlik gibi jel özelliklerine yol açmaktadır. Laurik asit (dodekanoik asit) (12:0) oniki karbon zincir uzunluğuna sahip hafif parlak beyaz renkli, orta zincirli hindistan cevizi yağında yaygın olarak bulunan bir yağ asididir (Daniel ve Rajasekharan, 2003; Gandolfo vd., 2004; Schaink vd., 2007). Laurik asit oleojelleri, laurik asit, Pluronic F68 ve Span 60 emülgatörleri ve ayçiçek yağı ile LA-O, LA/F68-O ve LA/SP60-O olmak üzere üç farklı konsantrasyon ve kombinasyonlarında hazırlanmıştır. Geliştirilen oleojellerin, kristal oluşum zamanı (KOZ), yağ bağlama kapasitesi (YBK) ve renk değerleri (L, a\*,b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 34'de sunulmuştur.

Tabloda da sunulduğu gibi LA-O, LA/F68-O ve LA/SP60-O oleojellerinin kristal oluşum zamanı sırasıyla (KOZ)  $17.33 \pm 0.58$ ,  $20.67 \pm 0.58$  ve  $110.67 \pm 1.53$  dk olarak tespit edilmiştir. Laurik asitin ayçiçek yağı ile tek başına %20 konsantrasyonda oluşturduğu oleojelin jel oluşum zamanının, laurik asitin Span 60 ve Pluronic F68 emülgatörleri ile %15 konsantrasyonda oluşturduğu oleojellerin jel oluşum zamanından daha kısa olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Laurik asitin aynı konsantrasyon oranlarında Pluronic F68 emülgatörü ile oluşturduğu oleojelin, Span 60 ile oluşturduğu oleojelden daha kısa sürede jel yapı meydana getirebildiği gözlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Farklı oleojelatörlerin stabil jel oluşturabildiği zaman dilimleri farklılık göstermektedir. Bu farklılık oleojeli meydana getiren yağ yapının oluşumunu gerçekleştiren moleküllerin birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır (Öğütçü ve Yılmaz, 2015).

Geliştirilen üç adet oleojel örneğinin de yağ bağlama kapasitesi (YBK) bakımından aralarında bir farklılık gözlenmemiş, her birinin YBK'sının %99'un üzerinde olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Bu değer bir oleojelin sabit faz olan likit yağ kendi oluşturduğu yağ



içerisinde hapsedebilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Sonuçlar değerlendirildiğinde tüm oleojel numunelerinin likit yağın hemen hemen hepsini yapısında hapsederek tutabildiği ve böylece stabil jellerin oluşturulabildiği görülmüştür (Patel, 2018).

LA-O, LA/F68-O ve LA/SP60-O örneklerine ait renk değerleri Tablo 34’te sunulmuştur. Bulgular incelendiğinde üç numunenin de renk değerlerinin birbirinden farklı olduğu sonucuna varılmıştır ( $p \leq 0.05$ ). L değerleri  $76.97 \pm 1.49$  ile  $40.30 \pm 0.15$  arasında değişmekte L değeri en yüksek olan LA/SP60-O iken L değeri en düşük olan örnek ise LA/F68-O olarak belirlenmiştir. Üç boyutlu renk koordinat sisteminde L\* değeri açıklık-koyuluk koordinatını göstermekte ve L\*=0 değeri siyah, L\*=100 değeri beyaz rengin hâkim olduğunu belirtmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda oleojel numuneleri içerisinde en parlak beyaz renge sahip olan örnek LA/SP60-O’dır. Örneklerin a\* değerleri incelendiğinde tüm oleojel örneklerinde -a\* değerleri görülmüş dolayısıyla hepsinde yeşilimsi rengin hakim olduğu, en yüksek yeşil renge sahip oleojel örneğinin ise LA/SP60-O olduğu gözlenmiştir. Renk koordinat sisteminde sarılık ve maviliğin ölçüsü olan b\* değerleri incelendiğinde LA/SP60-O örneği içerisinde en sarımtırak olan örnek olarak belirlenmiştir. Oleojellerin renk özelliklerinin onu meydana getiren olejelatör ve içerdiği likit yağdan kaynaklandığı bilinmektedir (Patel, 2018). Tüm örnekler ayçiçek yağı ve laurik asit katkılı olması sebebiyle renk değerlerindeki farklılık emülgatörlerin farklılığının ve laurik asitin konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 34

Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Kristal oluşum zamanı (KOZ) (dk)	Yağ bağlama kapasitesi (YBK) (%)	L	a*	b*
LA-O	$17.33 \pm 0.58^{c*}$	$99.98 \pm 0.01^a$	$61.26 \pm 0.38^c$	$-1.09 \pm 0.02^a$	$6.22 \pm 0.08^b$
LA/F68-O	$20.67 \pm 0.58^b$	$99.99 \pm 0.01^a$	$40.30 \pm 0.15^b$	$-1.43 \pm 0.05^b$	$5.07 \pm 0.17^b$
LA/SP60-O	$110.67 \pm 1.53^a$	$99.82 \pm 0.24^a$	$76.97 \pm 1.49^a$	$-2.53 \pm 0.02^c$	$8.53 \pm 0.58^a$

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

LA-O: laurik asit oleojeli, LA/F68-O: laurik asit- Pluronic F68 oleojeli, LA/SP60-O: laurik asit- Span 60 oleojeli

Geliştirilen oleojeller (LA-O, LA/F68-O, LA/SP60-O) ve oleojelatör olarak kullanılan LA'nın kristalleşme - ergime başlangıç sıcaklıkları ( $Onset_c$  (°C)- $Onset_m$  (°C)) ve en yüksek değere ulaştığı tepe sıcaklıkları ( $T_c$ - $T_m$ ) ile kristalizasyon ve ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_c$  (J/g)-  $\Delta H_m$  (J/g)) Tablo 35'te sunulmuştur. LA'nın  $40.98 \pm 0.13$  °C'de kristalleşmeye başlayarak  $37.02 \pm 0.12$  °C sıcaklıkta tamamen kristalleştiği ve  $43.39 \pm 0.02$  °C'de ergimeye başlayarak  $49.08 \pm 0.35$  °C sıcaklıkta ise tamamen ergimeye uğradığı tespit edilmiştir. Literatür bulguları incelendiğinde saf laurik asidin kristalizasyon ve ergime sıcaklıkları sırasıyla  $40.58 \pm 0.59$  °C ve  $45.48 \pm 0.20$  °C olarak belirtilmiştir (Eisa vd., 2020). Materyallerin safsızlıklarından kaynaklanan küçük farklılıklar haricinde çalışma bulgularının literatür değerleri ile benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. LA-O'nun  $17.33 \pm 1.13$  °C'de kristalleşmeye başlayarak  $12.52 \pm 1.41$  °C sıcaklıkta tamamen kristalleştiği ve  $11.04 \pm 0.95$  °C'de ergimeye başlayarak  $24.01 \pm 1.07$  °C ise tamamen ergimeye uğradığı tespit edilmiştir. Saf laurik asit formuna kıyasla laurik asit oleojellerinin kristalizasyon ve ergime tepe sıcaklıklarında da gözlenen düşük değerlerin likit yağ ilavesi sonucu konsantrasyon azalmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada %10 konsantrasyonda laurik asit ve kanola yağı ile oluşturulan oleojellerde ise kristalizasyon tepe sıcaklığı  $5.7 \pm 0.66$  °C ve ergime tepe sıcaklığı ise  $22.35 \pm 0.71$  °C olarak bildirilmiştir (Eisa vd., 2020). Literatürde  $\beta$ -siterol- $\gamma$ -orizanol oleojelleri, etilselüloz ve yağ asitleri oleojelleri ile ilgili yapılan çalışmalarda oleojellerdeki azalan konsantrasyon sebebiyle kristalizasyon ve ergime tepe sıcaklıklarında da düşük sıcaklıklara doğru düşüş gözlemlendiği bildirilmiştir (Calligaris vd., 2014; Gravelle vd., 2017). Elde edilen değerlerin literatürdeki bulgular ile paralellik gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca LA/F68-O numunesinin kristalizasyon tepe sıcaklığı  $13.60 \pm 1.84$  °C ve ergime tepe sıcaklığının ise  $25.14 \pm 0.82$  °C; LA/SP60-O numunesinin kristalizasyon tepe sıcaklığı  $6.27 \pm 0.13$  °C ve ergime tepe sıcaklığının ise  $24.56 \pm 0.01$  °C olarak belirlenmiştir. Farklı emülgatörleri içeren fakat daha düşük konsantrasyonda laurik asit ile hazırlanan bu iki oleojel örneğinin de saf LA'dan daha düşük  $T_c$  ve  $T_m$  sıcaklık derecelerine sahip olduğu belirlenmiştir (Tablo 35). Oleojellerin ergime ve kristalleşme tepe sıcaklıkları arasındaki fark incelendiğinde en büyük farkın LA/SP60-O'da ( $18.29$  °C) olduğu diğer iki oleojel için ise bu değerlerin hemen hemen eşit olduğunu söylemek mümkündür (LA-O için  $11.49$  °C ve LA/SP60-O için  $11.54$  °C). Ergime ve kristalleşme tepe sıcaklıkları farkı büyüdükçe, yüzeyde yağ sızıntısı sebebiyle histeresis oluştuğu ve bu da gevşek jel yapısını beraberinde getirdiği söylenebilmektedir. Bu bilgi doğrultusunda LA/SP60-O örneğinde diğer oleojellere göre daha gevşek yapıya sahip bir jel sisteminin hâkim olduğunu

söylenilmektedir. Ergime sıcaklığının başladığı nokta ile tam ergimenin gerçekleştiği tepe noktası arasında kalan bölgeye ergime sıcaklık aralığı denilmektedir. Dar bir ergime aralığına sahip olan gıda maddeleri ağızda kolay eriyebilir, ardından verdiği soğukluk hissi ile ürünün tat ve aroması daha iyi algılanmaktadır. Bu sebeple özellikle margarin ve benzeri ürünlerin dar bir ergime aralığına sahip olması istenmektedir (Crysam, 1996). Üretilen oleojellerin ergime sıcaklık aralığı incelendiğinde LA/F68-O ve LA/SP60-O'nun yaklaşık 9-12 °C ve LA-O'nun 13 °C olduğu görülmektedir. Laurik asitin emülgatörlerle oluşturduğu oleojellerin daha dar bir ergime aralığına sahip oluşu kolay sürülebilir özelliğine katkı sağlarken, elde edilen sonuçlara göre emülgatör ilaveli laurik asit oleojellerinin margarin ve benzeri ürün uygulamalarında daha iyi bir aday olabileceği söylenebilmektedir.



Tablo 35

Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Kristalizasyon			Ergime		
	<i>Onset<sub>c</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>c</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>c</sub></i> (J/g)	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>LA</b>	40.98 ± 0.13	37.02 ± 0.12	-185.05 ± 1.89	43.39 ± 0.02	49.08 ± 0.35	170.03 ± 1.65
<b>LA-O</b>	17.33 ± 1.13	12.52 ± 1.41	-22.90 ± 2.98	11.04 ± 0.95	24.01 ± 1.07	22.40 ± 3.56
<b>LA/F68-O</b>	19.21 ± 1.44	13.60 ± 1.84	-20.76 ± 2.52	15.46 ± 0.57	25.14 ± 0.82	20.87 ± 0.65
<b>LA/SP60-O</b>	10.40 ± 0.04	6.27 ± 0.13	-22.63 ± 0.78	12.41 ± 0.11	24.56 ± 0.01	21.34 ± 0.83

LA: laurik asit, LA-O: laurik asit oleojeli, LA/F68-O: laurik asit- Pluronic F68 oleojeli, LA/SP60-O: laurik asit- Span 60 oleojeli

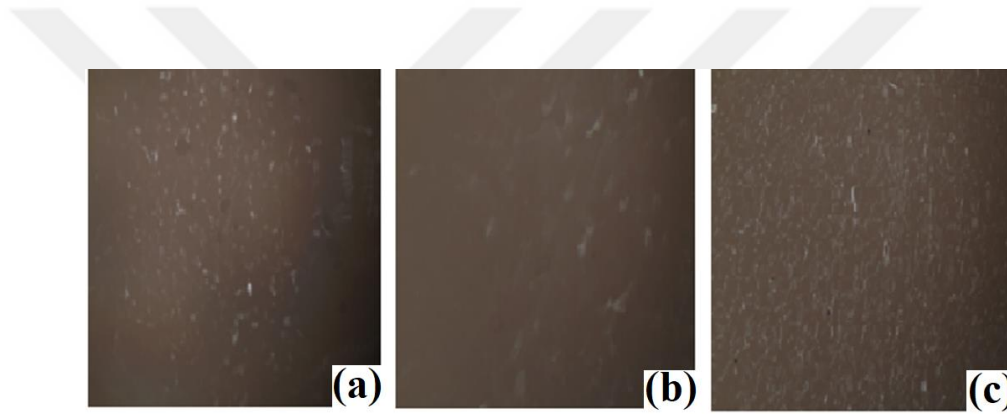
Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 36'da verilmiştir. Farklı geniş açılı tepe noktalarına karşılık gelen kısa aralıkların grafiği ise Ek 7'de sunulmuştur. AOCS, (2012)'nin kristal polimorfi sınıflandırmasına göre tepe noktası 4.2 Å değerinde gözleniyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å tepe noktaları içeriyorsa  $\beta'$  ve 4.6 Å konumunda bir tepe noktasına sahip ise  $\beta$  poliformik formuna sahip olduğu bildirilmiştir. Üretilen oleojellerin XRD-kırınım desenleri incelendiğinde; LA-O için 3.58, 3.62 ve 5.33 Å, LA/F68-O 3.66, 3.70 ve 4.08 Å son olarak LA/SP60-O için 4.13 ve 5.45 Å değerlerinde farklı yoğunlukta tepe noktaları belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre pik konumlarında tam anlamıyla örtüşme görülmesi de geliştirilen oleojellerde yağ kristallerinin poliform tiplerinin  $\beta$  ve  $\beta'$  tipini birlikte içerdiğini söylemek mümkündür. 5-8 Å değeri arasında olan piklerin ise yüksek olasılıkla amorf agregatlardan dolayı ortaya çıktığı söylenebilmektedir. Laurik asit oleojellerinde gözlenen piklerin mum oleojellerinde gözlenen pikler kadar net ve düzenli olamdığı görülmektedir. Bu duruma yol açan etkenin laurik asitin mumlara kıyasla daha düşük molekül ağırlığına sahip olduğu düşünülmektedir. Literatürde yer alan bir çalışmada ağırlıkça %10 laurik asit ve %2 etilselüloz ve kanola yağı ile oluşturulan oleojellerde 3.7-4.1 Å değerlerinde kısa aralıklı yansıma tepeleri gözlenmiştir (Eisa vd., 2020). Ayrıca stearik asitin soya fasulyesi ve susam yağı ile oluşturduğu oleojellerle ilgili yapısal bir çalışmada, çalışma kapsamında üretilen laurik asit oleojellerinin bulgularına benzer yansıma tepeleri tespit edilmiştir (Sagiri vd., 2015). Margarin ve sürülebilir nitelikli yağ ürünlerinde dağılılabirlik, pürüzsüz doku, optimum erime ve ağızda iyi his bırakma yeteneği için  $\beta'$  tipli form tercih edilirken, çikolata ve fırıncılık katı yağ ürünlerinde istenen dokusal özelliklerin sağlanabilmesi için  $\beta$  tipli polimorf tercih önerilmektedir (Chrysam, 1996). LA-O ve LA/F68-O benzer kristal morfoloji göstermesi nedeniyle benzer amaçlarla gıda ürünlerine uygulama gösterebilmektedir.

Tablo 36

Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
LA-O	3.28, 4.74, 10.04, 16.63, 21.99, 24.54, 24.86, 40.26, 41.40	26.88, 18.62, 8.80, 5.33, 4.04, 3.62, 3.58, 2.24, 2.18
LA/F68-O	3.30, 6.51, 9.74, 9.84, 16.20, 21.75, 24.02, 24.27, 30.53, 40.65	26.73, 13.57, 9.07, 8.98, 5.46, 4.08, 3.70, 3.66, 2.92, 2.21
LA/SP60-O	3.30, 6.52, 9.77, 16.23, 21.74	26.73, 13.55, 9.04, 5.45, 4.13

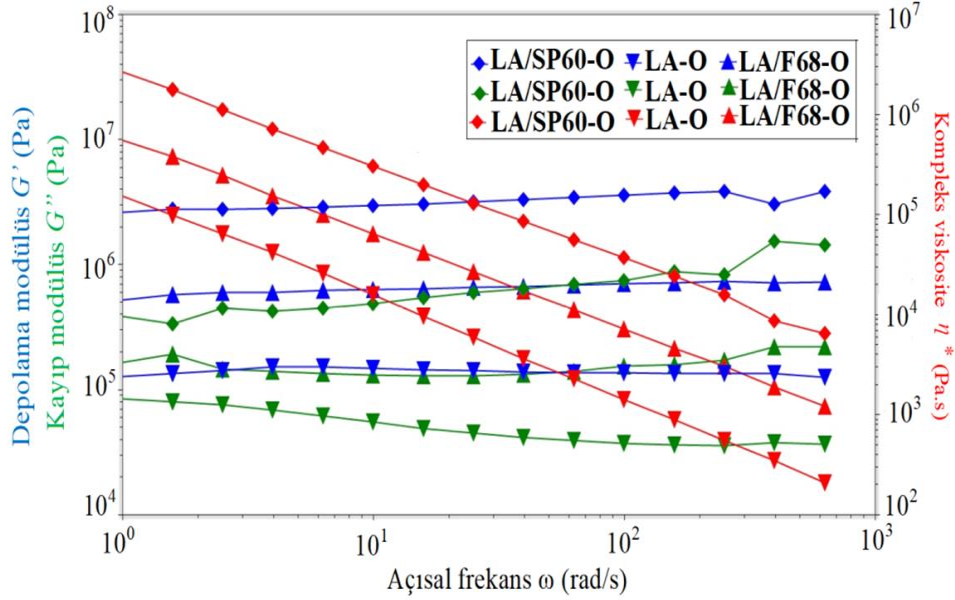
LA-O: laurik asit oleojeli, LA/F68-O: laurik asit- Pluronic F68 oleojeli, LA/SP60-O: laurik asit- Span 60 oleojeli



Şekil 35. Geliştirilen laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a: LA-O, b: LA/F68-O, c: LA/SP60-O) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 40x'dir)

Üretilen laurik asit oleojellerinin PLM görüntüleri Şekil 35'de gösterilmektedir. Çalışmada elde edilen görüntüler incelendiğinde mum oleojellerinde gözlenen beyaz kristal yapılar burada net bir şekilde görülmemektedir. Laurik asit oleojellerinde oluşmuş yapılar daha çok yoğun çökelti şeklinde ortaya çıkmış kristaller şeklinde gözlenmiştir. Rocha vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada şeker kamışı mumu ve soya fasulyesi yağından elde edilen oleojellerde <10 µm boyutlu iğne uçlu kristal yapılar, kandelila mumu ile soya fasulyesi yağından üretilen oleojellerde ise <10 µm boyutlu sferülitik (küresel) granüllü kristaller gözlemlendiği bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada kanola yağı ve pirinç kepeği mumu ile oluşturulan oleojellerde 10-20 µm boyutları arasında değişen iğneye benzer lifli kristallerin olduğu, kandelila mumu ve kanola yağı ile oluşturulan oleojellerde ise 3-5 µm

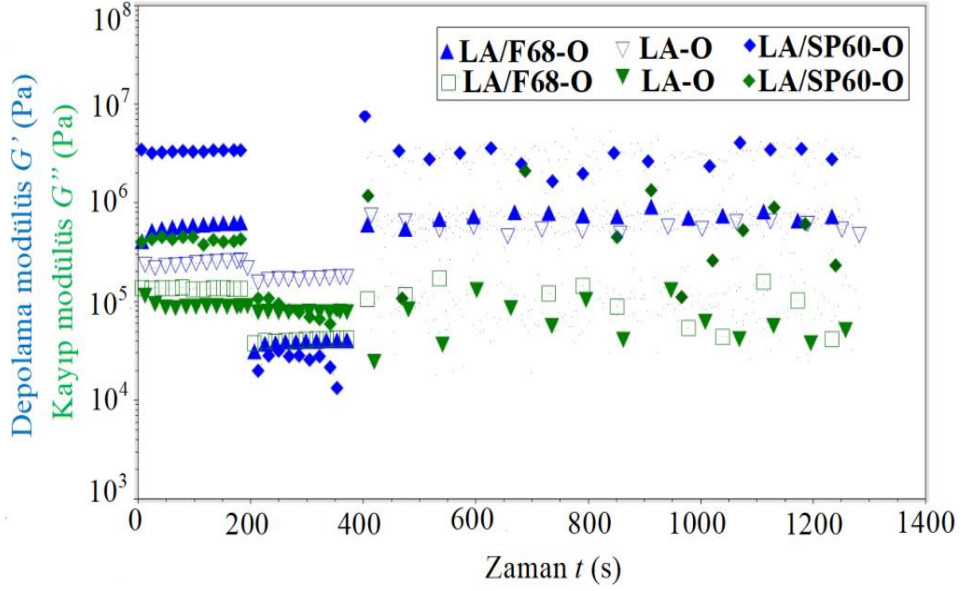
arasında değişen ince dağılmış tane benzeri kristaller net bir şekilde gözlenmiştir (Blake vd., 2014). Bu çalışmada ise kristallerin sabit ve düzenli bir şekli mum oleojellerindeki kadar net bir şekilde gözlemlenememiştir.



Şekil 36. Laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Geliştirilen LA-O, LA/F68-O ve LA/SP60-O oleojellerinin 10 °C ve 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında frekans tarama testleri uygulanmış, depolama modülüsü ( $G'$ ), kayıp modülüsü ( $G''$ ) ve karmaşık viskozite değerleri ( $\eta^*$ ) belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 36'da sunulmuştur. Ancak oleojellerin diğer reolojik analizlerini de gerçekleştirmek için tıpkı önceki oleojellerdeki gibi laurik asit oleojellerinde de öncelikle uygun LVR tespit edilmiştir. LA-O, LA/F68-O ve LA/SP60-O örneklerine ait gerinim değerleri sırasıyla %0.04, 0.02, 0.035 olarak bulunmuştur. Frekans tarama sonuçlarına göre 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında tüm oleojellerde  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş, yani hepsinde jel yapının varlığı tespit edilmiş ve bu aralıkta söz konusu jel yapının korunduğu belirlenmiştir. Oleojeller kendi içerisinde jel dayanaklılığı bakımından sıralandığında LA/SP60-O > LA/F68-O > LA-O olduğu gözlenmiştir. Daniel ve Rajasekharan (2003) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ayçiçek yağı ve laurik asidin minimum jel konsantrasyonunun %15 olduğu bildirilmiştir. Bu çalışma kapsamında emülgatör içermeyen oleojellerin %20 laurik asit konsantrasyonunda hazırlanmasına rağmen emülgatör kombinasyonlarıyla

sağlanan dayanıklı yapı elde edilemediği reolojik analiz sonuçlarıyla da kanıtlanmıştır. Bu sebeple ilave edilen emülgatörlerin jel yapıyı iyileştirici etki yarattığı aynı zamanda daha düşük laurik asit konsantrasyonu ile daha iyi yapıli jel yapı oluşturabildiği belirlenmiştir.



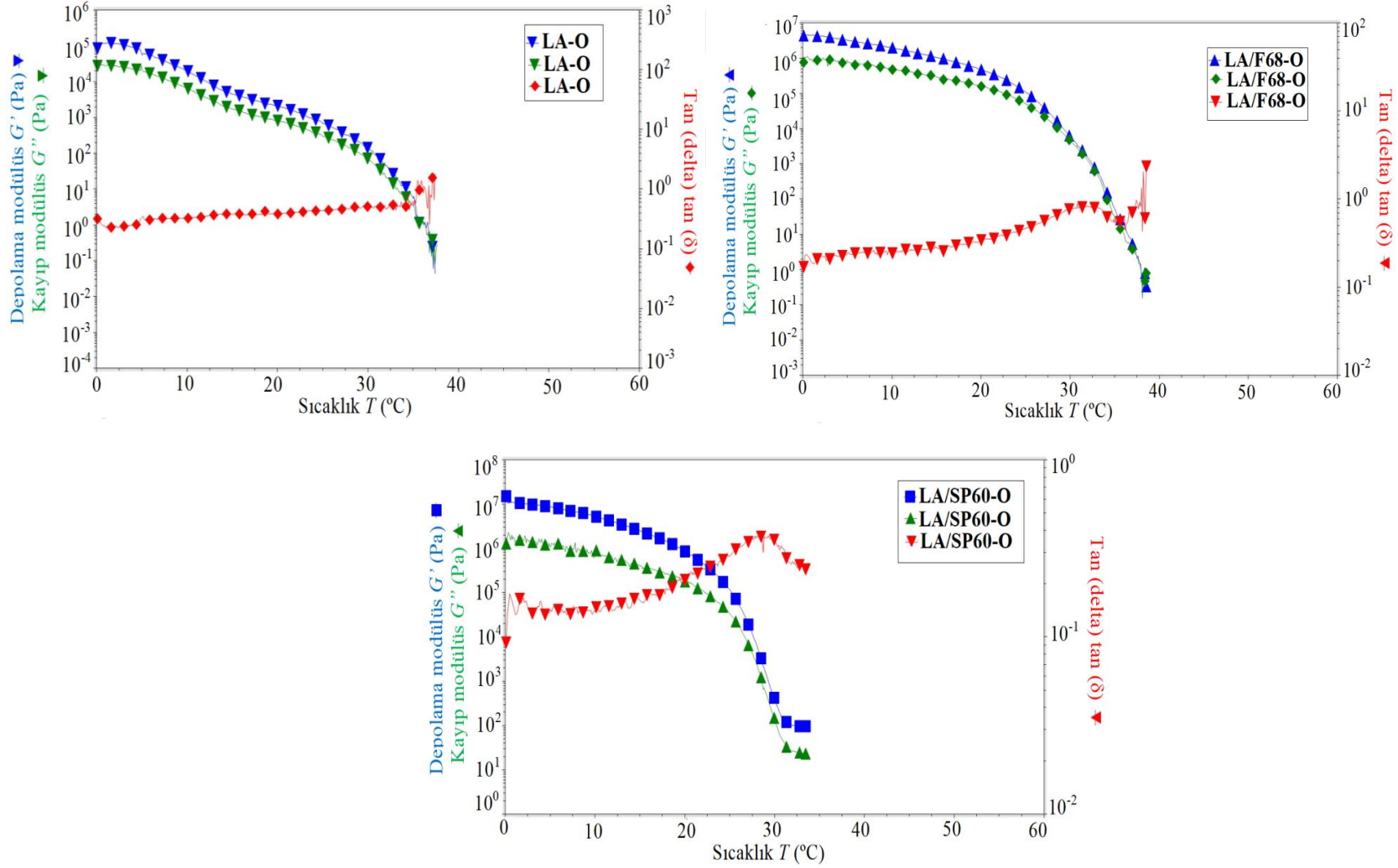
Şekil 37. Laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Laurik asit oleojellerine uygulanan zaman tarama testi ile zamana bağlı viskoelastik davranışı değerlendirilmiştir. Test sonucu Şekil 37’de çizilen grafikte gösterilmiştir. 1 Hz frekans ve 10 °C sabit sıcaklıkta üç bölge içinde farklı gerinim kuvveti ile aşırı germe kuvvetine maruz kalan oleojel örneklerinin jel yapılarını kaybettiği görülmüştür. Söz konusu gerilme kuvveti ortadan kaldırıldığında oleojellerin kısmen eski haline dönme eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Şekil 43’deki grafikte üçüncü bölge zaman diliminde (400-1400 s)  $G'$  ve  $G''$  az bir miktar yükseliş gösterse de depo modülüsü kayıp modülüsten daha yüksek değerlere çıkamadığı görülmüştür. Söz konusu duruma yol açan etmenin laurik asitin yeniden yapılanma yeteneğinin diğer jellere kıyasla daha düşük seviyede ve diğer jellere göre daha zayıf yapıli olduğu düşünülmektedir. Uvanesh vd. (2016a) yaptıkları çalışmada karbon zincir uzunluğu laurik asitten daha uzun olan 18 karbonlu stearik asit ile laurik asitten daha düşük konsantrasyonda (%5) oleojelleri başarılı bir şekilde elde edebilmiştir. Söz konusu çalışmada stearik asitin farklı konsantrasyonlardaki Span 60 emülgatörü ile kombinasyonunun soya fasulyesi yağı ile oluşturduğu oleojeller oluşturulmuştur. Yağ



asitleri karbon zincir uzunluğu arttıkça doymuşluk derecesi artmakta ve böylelikle oleojel oluşturma kapasitesinin de iyileştiği bilinmektedir (Co ve Marangoni, 2012). Genel anlamda 12 karbon zincir uzunluğuna sahip olan laurik asitin oluşturduğu oleojellerin 18 karbonlu stearik asit oleojelleri kadar dayanıklı olmadığı gözlenmiştir. Laurik asit jel yapıyı oluşturabilmiş fakat sertliğinin çok düşük ve yapısının kolaylıkla gevşeyebilir nitelikte olduğu tespit edilmiştir.





Şekil 38. Laurik asit ve laurik asit-emülgatör oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Geliştirilen laurik asit oleojellerinin farklı sıcaklık değerlerindeki akış davranışlarını araştırmak için sabit genlik ve frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 38'deki grafiklerde gösterilmiştir. Oleojellerin 0-60 °C aralığında farklı sıcaklık değerlerindeki akışları değerlendirilmiştir. Artan sıcaklığın etkisiyle  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin kademeli olarak azaldığı belirlenmiştir. Şekil 44'deki sıcaklık rampa grafikleri incelendiğinde LA/SP60-O örneğinde 30 °C, LA/F68-O 28 °C ve LA-O örneğinde ise yaklaşık 34 °C sıcaklıkta numunelerin oleojel yapıdan likit forma geçtiği gözlenmiştir. Söz konusu noktalarda  $G' = G''$  durumunun gerçekleştiği söylenebilmektedir. Bir jel yapının çapraz geçiş noktasına ( $G' = G''$ ) ulaşana kadar stabil olarak jel formunu koruyabildiği bildirilmiştir (Mezger, 2014). Yapılan bir çalışmada laurik asitin (LA) farklı oranlardaki etil selüloz (EC) ile kombinasyonu ile geliştirilen oleojellerin fiziksel özelliklerinin büyük ölçüde EC konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. LA'nın EC'nin jelleşme sıcaklığını yaklaşık 140 °C'den 79-101 °C düşürme yani "plastikleştirici" etki yarattığı tespit edilmiştir. Büyük genlik deformasyonundan sonra EC geri kazanım yeteneğinin LA kristal doğası nedeniyle %16'dan %3'e yükseldiği belirlenmiştir. Oleojellerde ana etken EC olduğu LA'nın dengeleyici faktör olarak yer aldığı belirlenmiştir (Eisa vd., 2020). Literatürde yer alan benzer başka bir çalışmada, farklı zincir uzunluğuna sahip iki yağ asidinin laurik asit (LA, 12:0) ve behenik asitin (BA, 22:0) kanola yağı ile farklı konsantrasyonlarda oluşturduğu oleojellerin özellikleri araştırılmıştır. Kanola yağını yapılandırmanın farklı LA:BA oranlarında ve doğrudan BA konsantrasyonuyla ilişkili olduğu belirlenmiştir. Bu duruma yol açan etmenin büyük olasılıkla daha büyük moleküler mimarinin ağ oluşumu üzerinde daha güçlü bir etkisi olduğu bildirilmiştir (Harris vd., 2019). Fizikokimyasal analiz sonuçları ile birlikte reolojik analiz sonuçları da değerlendirildiğinde laurik asit oleojellerin emülgatör ilavesiyle oluşturduğu jellerde yapı biraz daha iyileşse de yine de mum oleojelleri ile kıyaslanamayacak kadar düşük stabiliteye sahip, dayanıksız ve zayıf yapıli oleojel sistemleri oldukları görülmektedir.

#### **4.1.4. Gliserol Monostearat (GMS) - Poligliserol Stearat (PGS) ve Bazı Emülgatör Kombinasyonlarının Oleojelleri**

Gliserol monostearat (GMS), poligliserol stearat (PGS) ve bunların bazı emülgatörlerle kombinasyonları ile ayçiçek yağının oluşturduğu 6 adet oleojelin (GMS-O, GMS/F68-O, GMS/SP80-O, PGS-O, PGS/F68-O ve PGS/TW60-O) minimum jel

konsantrasyonu (MJK), kristal oluşum zamanı (KOZ), yağ bağlama kapasitesi (YBK) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 37’de gösterilmiştir.

Üretilen oleojellerin MJK değerinin  $4.00 \pm 0.03$  ile  $6.00 \pm 0.01$  arasında değiştiği ve tüm oleojellerde %4’ün üzerinde olduğu belirlenmiştir (Tablo 37). GMS-O numunelerinde  $6.00 \pm 0.01$  olan MJK değerinin GMS’nin emülgatör kombinasyonlarıyla oluşturduğu oleojellerde  $5.00 \pm 0.02$  olduğu tespit edilmiştir. Aynı durum PGS-O için de gözlenmiş,  $5.00 \pm 0.04$  olan MJK değerinin emülgatör ilavesiyle  $4.00 \pm 0.03$ ’e indiği görülmüştür. Oleojelatör olarak kullanılan PGS ve GMS’nin kimyasal bileşimi, elde edildiği kaynak ve saflık derecesinin yanı sıra stabilizasyon etkisini gözlemek için oleojellere ilave edilen emülgatörlerin farklılığı bu durumun ortaya çıkmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Uvanesh vd. (2016a) tarafından yapılan bir çalışmada, stearik asit oleojellerine ilave edilen Span 60 emülgatörünün oleojellerin farklı özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Span 60 ilavesinin oleojellerin çekirdek oluşum süresini kısaltarak fiziksel stabilitesini artırdığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra kristal şeklinin plaka benzeri yapıdan dallı yapıya kadar değiştiği bildirilmiştir. PGS ve GMS oleojellerine emülgatör ilavesi MJK değerini değiştirmesi bakımından literatürdeki bulgulara paralellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Geliştirilen oleojellerin KOZ incelenmiş,  $3.33 \pm 0.58$  ile  $6.33 \pm 0.58$  dk arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 37). KOZ sıralaması ise PGS/F68-O>PGS/TW60-O>GMS/SP80-O>GMS/F68-O=PGS-O>GMS-O olarak belirlenmiştir. Genel olarak hem GMS-O ve PGS-O örneklerinde emülgatör ilavesinin kristal oluşum zamanını artırdığı gözlenmiştir. Literatürde farklı tipte oleojeller için dakikalardan saatlere kadar değişen zaman dilimlerinde jel yapı oluştuğu düşünüldüğünde bu aşamada üretilen oleojellerin dışarıdan bir soğutma olmaksızın maksimum yaklaşık 6 dk gibi kısa bir sürede jel yapı oluşturabilmesinin bir avantaj olduğu düşünülmektedir. KOZ’nının farklılığına yol açan etmenler oleojelatör çeşidi, likit yağ türü, oleojel üretim tekniği veya soğutma hız ve süresi şeklinde sıralanabilmektedir (Dassanayeke vd., 2011; Singh, 2017; Co ve Marangoni, 2012).

Oleojellerin ölçülen YBK değerleri bakımından aralarında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmemiş ve hepsinin YBK’sının %99’un üzerinde olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Likit yağın, katı yağ kristal ağları içinde bağlanması mikroyapısal faktörlerin yanı

sıra moleküller arası etkileşimlere de bağlıdır. Bu durum kristallerin oluşturduğu gözeneklerde yağın çevrelenerek tutulması ve kristallerin triağlıgliserol nano parçacık yüzeyine absorbe olması olmak üzere iki ana mekanizma ile gerçekleştirilmektedir. Kristal parçacık yüzeyine ne kadar çok yağ emilimi gerçekleşebilirse o oleojelin yağ bağlama kapasitesinin o kadar yüksek olduğu kabul edilmektedir (MacDougall vd., 2012; Razul vd., 2014). Bu bilgiler doğrultusunda üretilen altı adet oleojelin de ayçiçek yağı yapısına bağlama kabiliyetinin oldukça iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Geliştirilen oleojellerin renk özelliklerini incelemek için yapılan analiz sonuçları Tablo 37’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde koordinat sisteminde açıklık-koyuluğun ifadesi olan L değerinin  $46.94 \pm 0.30$  ile  $68.26 \pm 4.13$  arasında değiştiği en yüksek L değerine sahip olan örneğin GMS/F68-O iken L değeri en düşük olan örneğin ise PGS/TW60-O olduğu belirlenmiştir. CIE ölçüm sistemine göre en parlak beyaz rengin GMS/F68-O örneğinde hâkim olduğu gözlenmiştir (Pomeranz ve Meloan, 1994). Örneklerin a\* değerleri incelendiğinde hepsinin negatif değerde olduğu yani tüm oleojellerde yeşilimsi rengin hâkim olduğu gözlenmiş, en yüksek yeşil renge sahip oleojel örneğinin ise GMS/F68-O olduğu belirlenmiştir. Örnekler b\* değerleri bakımından karşılaştırıldığında genel anlamda GMS bazlı oleojel örneklerinin sarı tonlara, PGS örneklerinin ise açık mavi tonlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Oleojel numunlerinin rengini oluşturan unsurun kullanılan likit yağ türü ve oleojelatör olduğu bilinmektedir. Ayrıca oleojel numunelerinde bulanıklığın varlığı, ışığı dağıtan büyük jelatör kristallerinin oluşumunu göstermektedir (Yang vd., 2018a; Sawalha vd., 2012). Burada kullanılan bitkisel yağ aynıdır. Dolayısıyla renk farklılıklarının kullanılan olejelatörün yanı sıra emülgatörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 37

Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Minumum jel oluşturma konsantrasyonu (MJK, %)	Kristal oluşum zamanı (KOZ) (dk)	Yağ bağlama kapasitesi (YBK) (%)	L	a*	b*
<b>GMS-O</b>	6.00 ± 0.01 <sup>a*</sup>	3.33 ± 0.58 <sup>d</sup>	100.00 ± 0.01 <sup>a</sup>	64.03 ± 1.84 <sup>a</sup>	-2.89 ± 0.25 <sup>a</sup>	13.13 ± 1.81 <sup>a</sup>
<b>GMS/F68-O</b>	5.00 ± 0.02 <sup>b</sup>	4.33 ± 0.58 <sup>c</sup>	99.32 ± 0.02 <sup>a</sup>	68.26 ± 4.13 <sup>a</sup>	-3.29 ± 0.02 <sup>a</sup>	11.47 ± 1.36 <sup>b</sup>
<b>GMS/SP80-O</b>	5.00 ± 0.02 <sup>b</sup>	5.10 ± 0.17 <sup>b</sup>	100.00 ± 0.01 <sup>a</sup>	55.00 ± 3.11 <sup>b</sup>	-1.60 ± 0.17 <sup>c</sup>	6.67 ± 0.18 <sup>c</sup>
<b>PGS-O</b>	5.00 ± 0.04 <sup>b</sup>	4.33 ± 0.50 <sup>c</sup>	99.94 ± 0.01 <sup>a</sup>	52.37 ± 3.12 <sup>b</sup>	-2.83 ± 0.28 <sup>a</sup>	-1.68 ± 0.05 <sup>e</sup>
<b>PGS/F68-O</b>	4.00 ± 0.05 <sup>c</sup>	6.33 ± 0.58 <sup>a</sup>	99.61 ± 0.02 <sup>a</sup>	50.81 ± 2.59 <sup>b</sup>	-2.54 ± 0.02 <sup>b</sup>	-0.62 ± 0.17 <sup>f</sup>
<b>PGS/TW60-O</b>	4.00 ± 0.03 <sup>c</sup>	5.33 ± 0.58 <sup>b</sup>	99.89 ± 0.01 <sup>a</sup>	46.94 ± 0.30 <sup>c</sup>	-2.04 ± 0.03 <sup>b</sup>	1.77 ± 0.04 <sup>d</sup>

\* Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir (p≤0.05)

\* GMS-O: gliserol monostearat oleojeli, GMS/F68-O: gliserol monostearat-Pluronic F68 oleojeli, GMS/SP80-O: gliserol monostearat- Span 80 oleojeli, PGS-O: poligliserol stearat oleojeli, PGS/F68-O: poligliserol stearat- Pluronic F68 oleojeli, PGS/TW60-O: poligliserol stearat- Tween 60 oleojeli

Çalışmanın bu bölümünde üretilen altı adet oleojelin ve iki adet oleojelatörün kristalleşmeye ve ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_c$  ( $^{\circ}C$ )- $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )), bunların en yüksek değere ulaştığı sıcaklıkları ( $T_c$ - $T_m$ ) ile kristalizasyon ve ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_c$  (J/g)-  $\Delta H_m$  (J/g)) ölçülmüş Tablo 38’de sunulmuştur. GMS oleojelaötürünün farklı iki fraksiyona, PGS’nin ise tek bir fraksiyona sahip olduğu görülmüştür. Farklı iki termal faz geçişine sahip GMS’nin kristalizasyon tepe sıcaklık değerlerinin  $12.99 \pm 0.21$   $^{\circ}C$  ve  $62.27 \pm 0.45$   $^{\circ}C$  olduğu, ergime tepe sıcaklık değerlerinin ise  $16.68 \pm 0.22$   $^{\circ}C$  ve  $68.88 \pm 0.41$   $^{\circ}C$  olduğu belirlenmiştir. GMS’nin ergime sıcaklık aralığının  $57-74$   $^{\circ}C$  olduğu bildirilmiştir (Anonim, 2020). GMS’nin farklı fazlara sahip oluşu bazı izomerik formlarının varlığı veya safsızlıkları içermesiyle açıklanabilmektedir. GMS oleojelatörü ile oluşturulan üç oleojel sisteminin de aynı şekilde farklı iki fraksiyona sahip olduğu gözlenmiştir. Üretilen üç adet GMS oleojelinde de ana fraksiyona ait ergime entalpi değerlerinin minor fraksiyonunkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Tablo 38).

GMS-O, GMS/F68-O ve GMS/SP80-O numunelerinin ergime tepe sıcaklıklarının ana fraksiyonları sırasıyla  $56.34 \pm 0.60$   $^{\circ}C$ ,  $55.83 \pm 1.28$   $^{\circ}C$  ve  $53.25 \pm 0.24$   $^{\circ}C$  olarak belirlenmiş ve emülgatör ilavesinin erime sıcaklıklarını düşürdüğü tespit edilmiştir. PGS oleojelatörünün ise  $52.02 \pm 0.35$   $^{\circ}C$ ’de kristalleşmeye başlayarak  $49.53 \pm 0.15$   $^{\circ}C$  sıcaklıkta tamamen kristalleştiği ve  $58.39 \pm 0.21$   $^{\circ}C$  sıcaklıkta ergimeye uğradığı tespit edilmiştir. PGS’nin ergime sıcaklığının  $52-59$   $^{\circ}C$  olduğu bildirilmiştir (Anonim, 2020). PGS-O, PGS/F68-O ve PGS/TW60-O numunelerinin ergime tepe sıcaklıkları sırasıyla  $37.92 \pm 0.72$   $^{\circ}C$ ,  $41.67 \pm 1.53$   $^{\circ}C$  ve  $41.45 \pm 4.26$   $^{\circ}C$  olarak belirlenmiştir.

GMS oleojellerinin aksine PGS oleojellerinde emülgatör ilavesinin ergime sıcaklıklarını yükselttiği tespit edilmiştir. Yalnızca oleojelatör ilaveli numuneler %10 konsantrasyonda jel ajanı ile hazırlanırken, emülgatörlerle kombinasyon şeklinde olan numunelerde %7 oleojelatör + %3 emülgatör ile üretilmiştir. Dolayısıyla eklenen moleküllerin ve oranlarının farklılığının oleojellerin termal davranışlarını ve ergime profillerini etkilediği gözlenmiştir.

Üretilen tüm oleojellerin ergime tepe sıcaklık değerleri GMS-O>GMS/F68-O>GMS/SP80-O>PGS/F68-O=PGS/TW60-O>PGS-O olarak sıralanırken kristalizasyon tepe sıcaklık değerleri ise GMS-O>GMS/F68-O>GMS/SP80-O>PGS/F68-O>PGS-

O>PGS/TW60-O şeklinde sıralanmaktadır. Kristalizasyon ve ergime tepe sıcaklıkları her ikisinin de GMS oleojellerinin PGS'den daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Genel olarak kullanılan PGS ve GMS'nin termal özellikleri literatür bulguları ile paralellik gösterdiği, oleojel numunelerinin termal davranışlarının gıda uygulamaları için kabul edilebilir nitelikte olduğu düşünülmektedir (Mattice ve Marangoni, 2018; Bot ve Flöter, 2018).





Tablo 38

Gliserol monostearat, poligliserol stearat ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait termal özellikler

Örnek kodu	Kristalizasyon			Ergime		
	<i>Onset<sub>c</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>c</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>c</sub></i> (J/g)	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>GMS-Fr.1</b>	15.12 ± 0.22	12.99 ± 0.21	-13.57 ± 1.35	14.07 ± 0.14	16.68 ± 0.22	11.18 ± 0.13
<b>GMS-Fr.2</b>	65.46 ± 0.19	62.27 ± 0.45	-86.05 ± 2.33	63.97 ± 0.01	68.88 ± 0.41	73.99 ± 1.01
<b>PGS</b>	52.02 ± 0.35	49.53 ± 0.15	-90.35 ± 1.41	53.48 ± 0.15	58.39 ± 0.21	76.85 ± 0.64
<b>GMS-O-Fr.1</b>	16.64 ± 0.72	14.16 ± 0.16	-2.56 ± 0.01	14.70 ± 0.27	16.67 ± 0.12	1.72 ± 0.35
<b>GMS-O-Fr.2</b>	54.47 ± 0.64	51.06 ± 0.05	-7.67 ± 0.02	45.37 ± 1.56	56.34 ± 0.60	6.34 ± 1.87
<b>GMS/F68-O-Fr.1</b>	13.92 ± 0.78	11.85 ± 1.07	-2.27 ± 1.09	11.63 ± 1.51	14.24 ± 0.93	2.41 ± 1.22
<b>GMS/F68-O-Fr.2</b>	53.21 ± 2.12	50.85 ± 2.25	-9.36 ± 3.42	47.36 ± 4.16	55.83 ± 1.28	8.77 ± 2.87
<b>GMS/SP80-O-Fr.1</b>	15.11 ± 0.20	12.59 ± 0.00	-1.67 ± 0.11	10.94 ± 0.24	14.91 ± 0.22	1.64 ± 0.16
<b>GMS/SP80-O-Fr.2</b>	52.20 ± 0.62	48.58 ± 0.47	-7.92 ± 1.64	38.64 ± 0.27	53.25 ± 0.24	8.74 ± 0.59
<b>PGS-O</b>	33.63 ± 0.44	31.83 ± 0.37	-2.90 ± 0.55	28.22 ± 1.90	37.92 ± 0.72	3.95 ± 0.23
<b>PGS/F68-O</b>	34.77 ± 1.73	32.68 ± 2.02	-4.92 ± 0.90	31.66 ± 4.38	41.67 ± 1.53	5.05 ± 0.28
<b>PGS/TW60-O</b>	30.58 ± 0.13	29.07 ± 0.21	-3.11 ± 0.25	27.27 ± 0.77	41.45 ± 4.26	5.04 ± 0.46

\* GMS-O: gliserol monostearat oleojeli, GMS/F68-O: gliserol monostearat-Pluronic F68 oleojeli, GMS/SP80-O: gliserol monostearat- Span 80 oleojeli, PGS-O: poligliserol stearat oleojeli, PGS/F68-O: poligliserol stearat- Pluronic F68 oleojeli, PGS/TW60-O: poligliserol stearat- Tween 60 oleojeli

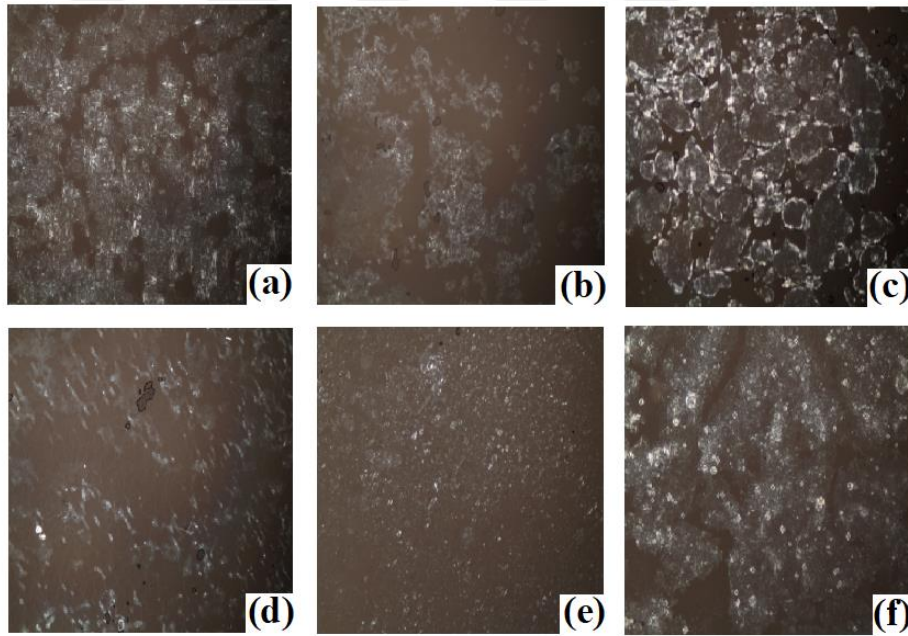
Geliştirilen GMS, PGS ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 39'da verilmiş, aynı zamanda grafik modeli Ek 8'de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde; GMS-O için 3.74, 3.90 ve 4.54 Å, GMS/F68-O için 4.56 Å son olarak GMS/SP80-O için 3.89 ve 4.53 Å değerinde farklı yoğunlukta tepe noktalarının varlığı belirlenmiştir. Üretilen örneklerin poliformik formları sırasıyla, GMS-O numunesi için  $\beta'$ , GMS/F68-O'nunki  $\beta$ , GMS/SP80-O örneğinin ise hem  $\beta'$  hem de  $\beta$  tipinin beraber içerdiğini söylemek mümkündür. PGS-O için 4.55 Å, PGS/F68-O için 4.1 Å son olarak PGS/TW60-O için ise 4.52 Å değerinde tepe noktaları gözlenmiştir. Üç PGS oleojelinin de kristallerinin poliform tiplerinin  $\beta$  olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak,  $\alpha$  kristal formunun altıgen bir alt hücre (hekzanal) içerdiği ve 0.42nm'de bir Bragg kısa aralığa sahip olduğu,  $\beta'$  poliformik formunun ortotrombik dik kafes form içerdiği ve 0.42-0.43 ile 0.37-0.40 nm bir Bragg kısa aralığa sahip olduğu,  $\beta$  formunun ise 0.46 nm'lik bir Bragg kısa aralığa sahip olup triklinik paralel alt hücreyi ifade ettiği bildirilmiştir (Ghotra vd., 2002). Gliserol monostearat (GMS) ve soya lesitin (SL) oleojelatör olarak kullanıldığı bir çalışmada palm olein sabit fazıyla (PO) ile geliştirilen oleojellerde kristallerin yapısal özellikleri XRD analizi ile tespi edilmiş GMS, SL, SL-O ve GMS-PO örneklerinde tepe noktasının 3.9-4.4 Å değeri arasında değiştiği, triaçilgliserollerin  $\beta'$  biçimine benzer kristallerin ortotrombik dikey bir alt hücre paketini sergilediği bildirilmiştir (Ghan vd., 2020). Katı yağ ürünlerindeki taneciklik seviyesi farklı polimorfik formlardan kaynaklanmaktadır ve daha büyük kristal kümelerin varlığı tanecikli yapının artmasına sebep olmaktadır (Kellens vd., 1992). Kristallerin ve kristal agregatlarının şekli ve boyutları, yağ ağının makroskobik elastikiyet sabitini ve sertliğini dolayısıyla elde edilecek ürün yapısını büyük ölçüde etkilemektedir. Bu bakımdan  $\beta'$  formu, küçük kristal boyutu, ince, iğne şeklindeki morfolojisi sebebiyle margarin ürünlerinde en işlevsel özellikte olan polimorfik form olmaktadır (Marangoni, 2000). Kırınım deseninde  $d= 4.6$  Å'daki tepe noktası,  $\beta'$  yapıdaki yağ kristallerinin daha kararlı bir form olan  $\beta$  formuna yeniden düzenlenmesinden kaynaklanabilmektedir. Çalışmadaki oleojellerin verileri literatür bulgularıyla benzerlik göstermektedir. Genel olarak geliştirilen tüm oleojellerin oldukça ince yapılı, homojen ve yumuşak özellikte olduğu bu sebeple yarı katı sabit yağ kullanılan gıda formülasyonları veya margarin, ezme gibi pek çok gıda maddesinin üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Tablo 39

Gliserol monostearat, poligliserol stearat ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

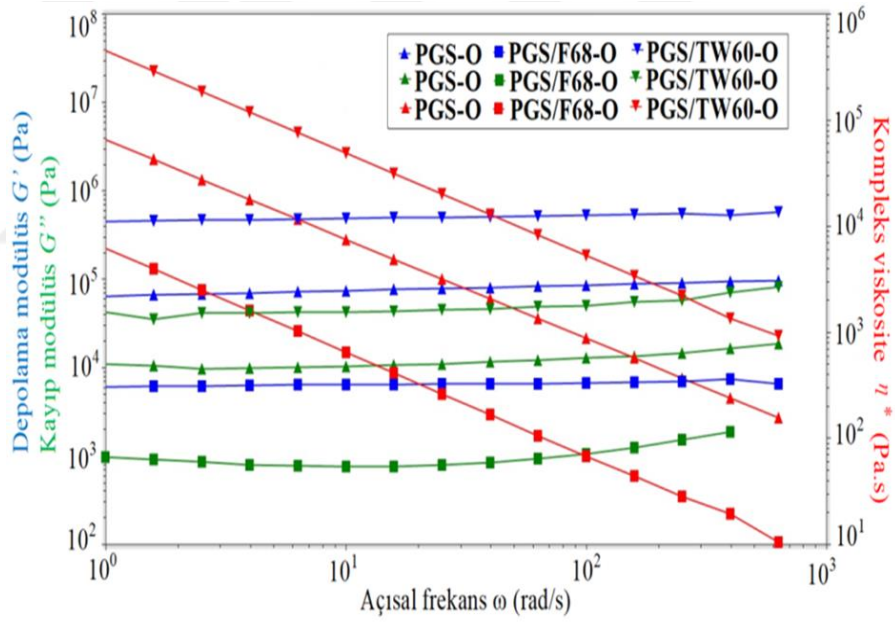
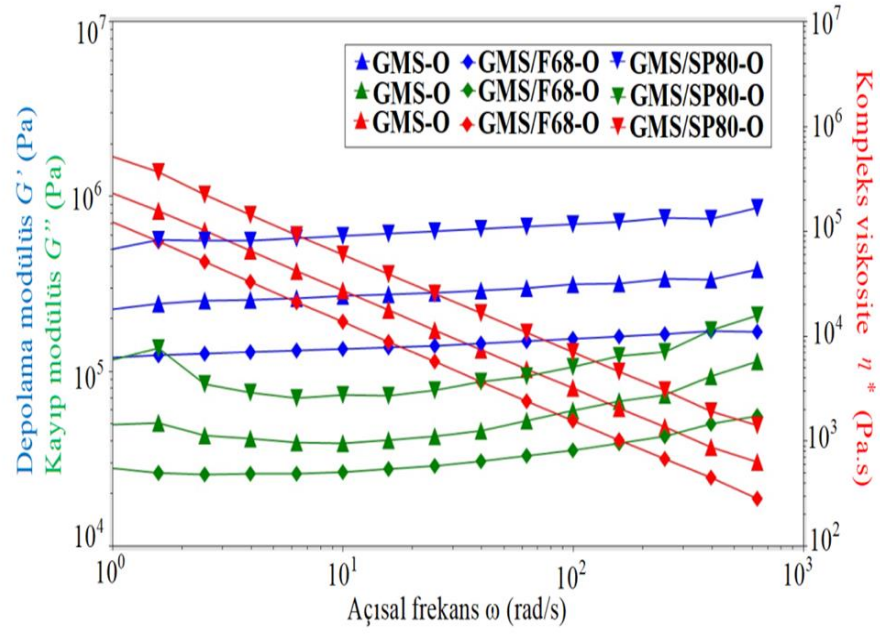
Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
GMS-O	3.61, 19.51, 22.79, 23.78	24.42, 4.54, 3.90, 3.74
GMS/F68-O	6.80, 19.42	12.98, 4.56
GMS/SP80-O	4.70, 5.59, 19.56, 22.80	18.76, 15.80, 4.53, 3.89
PGS-O	4.05, 19.49	21.80, 4.55
PGS/F68-O	4.62, 19.64	19.10, 4.51
PGS/TW60-O	2.12, 19.63	41.56, 4.52

\* GMS-O: gliserol monostearat oleojeli, GMS/F68-O: gliserol monostearat-Pluronic F68 oleojeli, GMS/SP80-O: gliserol monostearat- Span 80 oleojeli, PGS-O: poligliserol stearat oleojeli, PGS/F68-O: poligliserol stearat-Pluronic F68 oleojeli, PGS/TW60-O: poligliserol stearat- Tween 60 oleojeli



Şekil 39. Gliserol monostearat, poligliserol stearat ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a:GMS-O, b:GMS/F68-O, c:GMS/SP80-O , d:PGS-O , e:PGS/F68-O , f:PGS/TW60-O) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 40x'dir)

Çalışma kapsamında geliştirilen oleojellerin 20 °C'deki PLM ile çekilen görüntüleri Şekil 39'da sunulmuştur. Emülgatör ilavesiz hazırlanan GMS-O ve PGS-O (Şekil 39 a ve d) numuneleri daha küçük ve yoğun lipid partikülleri gözlenirken, her iki oleojelatörle hazırlanan jel yapıda, emülgatörlerin varlığı ile lipid kristallerin toplanma eğilimi gösterdiği ve bir araya gelerek nispeten büyük agregatlara dönüştüğü görülmüştür. Stearik asit ile oluşturulan oleojellerde de benzer durumun görüldüğü, Tween 20'nin stearat kristallerinin  $\beta'$  polimorf yapısını arttırdığı, mobil fraksiyonu azalttığı ve kristalizasyonun indüksiyon süresini geciktirdiği yapılan bir çalışmada bildirilmiştir (Uvanesh vd., 2016b). Benzer bir diğer çalışmada gliserol monosterat ile palm oleinin oluşturduğu oleojellerin rozet benzeri agregatlar oluşturarak likit yağı hareketsizleştirebildiği ve minimum jel konsantrasyonunun üzerindeki numunelerin mikroyapısının çok daha kolay gözlemlendiği bildirilmiştir (Ghan vd., 2020). Bu çalışma sonuçlarının literatür bulguları ile benzer olduğu görülmüş, emülgatör ilavesinin kristal yapıların kümelenmesini artırması ile paralel olarak KOZ da geciktirdiği gözlenmiştir Aynı zamanda emülgatör ilavesiyle daha düşük seviyelerde oleojel oluşabildiği MJK değerlerindeki azalma ile tespit edilmiştir (Tablo 37). Genel olarak emülgatör ilavesinin lipid partiküllerinin boyutlarını artırarak oleojel stabilitesini de artırdığı sonucuna varılmıştır.

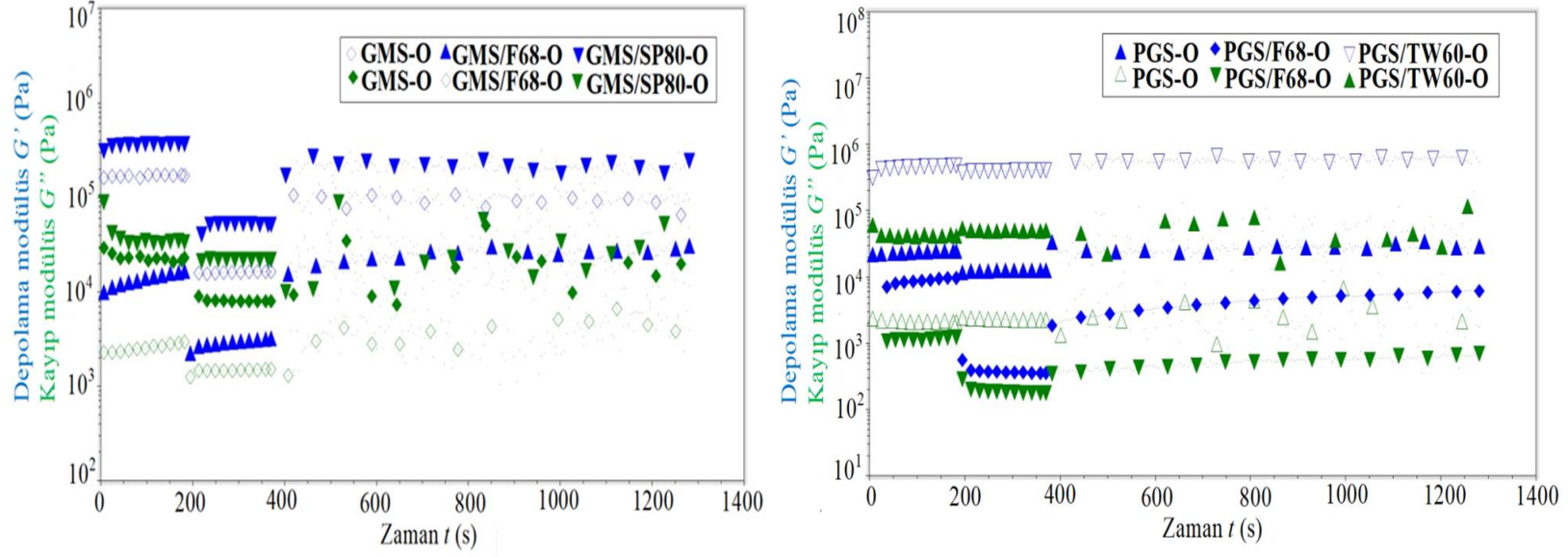


Şekil 40. Gliserol monostearat, poligliserol stearat ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait frekans tarama testi sonuçları

Çalışma kapsamında üretilen altı adet oleojelin reolojik özelliklerini belirlemek için diğer oleojellere de uygulanan çeşitli salınım testleri uygulanmıştır. Bu amaçla öncelikle LVR belirlemek için genlik taraması gerçekleştirilmiştir. LVR aralığı jel yapılarının bozulmadan belirli gerinim altında tutulabileceği aralığı göstermektedir. Bu grafiklerde bir osilatör gerinimi ile (%),  $G'$  ve  $G''$  değişiklikleri belirlenmekte, grafikteki LVR bölgesi ise  $G'$  ve  $G''$  sabit gibi davrandığı plato şeklinde ortaya çıkmaktadır. Tüm reolojik ölçümler LVR sınırları içinde gerçekleştirildiği için öncelikle bu sınırın belirlenmesi son derece önemlidir (Mezger, 2014). 1 Hz frekans, %0.01-100 gerinim ve 10 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen genlik taraması testinde sinüzoidal fonksiyon gözlenmiş ve tüm numuneler için 0°-45° arasında faz kayması ( $\delta$ ) muhafaza edilmiştir. GMS-O, GMS/F68-O, GMS/SP80-O, PGS-O, PGS/F68-O ve PGS/TW60-O numunelerinde belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.016, 0.058, 0.015, 0.061, 0.156 ve 0.232 olarak belirlenmiştir. LVR bölgesi içinde tüm numuneler jel yapıyı ispat eden  $G' > G''$  özelliğini sağlamıştır. Oleojel numunelerinin elastik kısımları temsil eden  $G'$  değerlerinin 8.000-500.000 Pa arasında değiştiği belirlenmiş, örnek sıralaması ise GMS/SP80-O>PGS/TW60-O>GMS-O>GMS/F68-O>PGS-O>PGS/F68-O olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre en güçlü jel yapısına sahip olan oleojel GMS/SP80-O, PGS/F68-O oleojeli en zayıf jel yapıyla karakterize edilmiştir. Frekans tarama testleri 10 °C ve 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında uygulanmış oleojellerin  $G'$ ,  $G''$  ve  $\eta^*$  değerleri belirlenmiştir (Şekil 47).  $G' > G''$  koşulunu sağlayan bir yapının serbest akış göstermemesi sebebiyle katı benzeri davranış sergilediği ve jel yapı gösterdiği bildirilmiştir (Mezger, 2014). Buna göre frekans tarama test sonuçları ile de örneklerin hepsinin jeli temsil ettiği ayrıca aynı ölçüm aralığı boyunca  $\eta^*$  açısal frekansın artmasıyla kademeli olarak azaldığı ve sonsuza yaklaştığı görülmektedir (Şekil 40). GMS-O, GMS/F68-O, GMS/SP80-O'nun frekans aralığı boyunca  $G'$  değerleri sırasıyla 600.000, 120.000 ve 230.000 Pa olduğu belirlenmiş ve ilave edilen Span 60'ın jel kuvvetini arttırdığı, F68'in ise azalttığı belirlenmiştir. PGS-O, PGS/F68-O, PGS/TW60-O'nun frekans aralığı boyunca  $G'$  değerleri sırasıyla 15.000, 6.000 ve 500.000 Pa olduğu belirlenmiş ve ilave edilen Tween 60'ın jel kuvvetini arttırdığı, F68'in ise azalttığı belirlenmiştir. GMS ve PGS oleojellerinin her ikisinde de F68 emülgatörünün ilavesinin stabiliteyi artırıcı fakat jel sertliğini azaltıcı etkiye yol açtığı tespit edilmiştir. Örnekler 4:1 ile 8:1  $G':G''$  oranını gösterdiği, bu sonuca göre jellerin belirli bir dereceye kadar esnek olduğunu gözlenmiştir. PGS/TW60-O numunesinin 10:1'e yaklaşan  $G':G''$  oranı sert ve esnek olmayan bir yapı sergilediğini göstermiştir. Bir başka ifadeyle  $G''/G'$  değeri veya

kayıp faktörü ( $\tan\delta$ ) bir jelin kuvvetinin ölçüsünü değerlendirmek için kullanılmaktadır. Eğer  $G'' / G' \leq 0.1$  koşulunu sağlıyorsa o jellerin doğası gereği güçlü olduğu kabul edilmektedir (Mezger, 2014). Oleojel numunelerinin  $G''/G'$  değeri veya kayıp faktörü ( $\tan\delta$ ) GMS-O, GMS/F68-O, GMS/SP80-O, PGS-O, PGS/F68-O, PGS/TW60-O sırasıyla yaklaşık 0.22, 0.25, 0.16, 0.66, 0.16 ve 0.10 olarak belirlenmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda PGS/TW60-O numunesinin güçlü, GMS/SP80-O ve PGS/F68-O numunelerinin ise neredeyse güçlü bir jel olduğu düşünülmektedir. Ayrıca tüm zayıf yapılı oleojeller 0.2-0.3 aralığında  $\tan\delta$  değerine sahip olduklarından sineresize karşı dirençli oldukları söylenebilmektedir (Mezger, 2014).

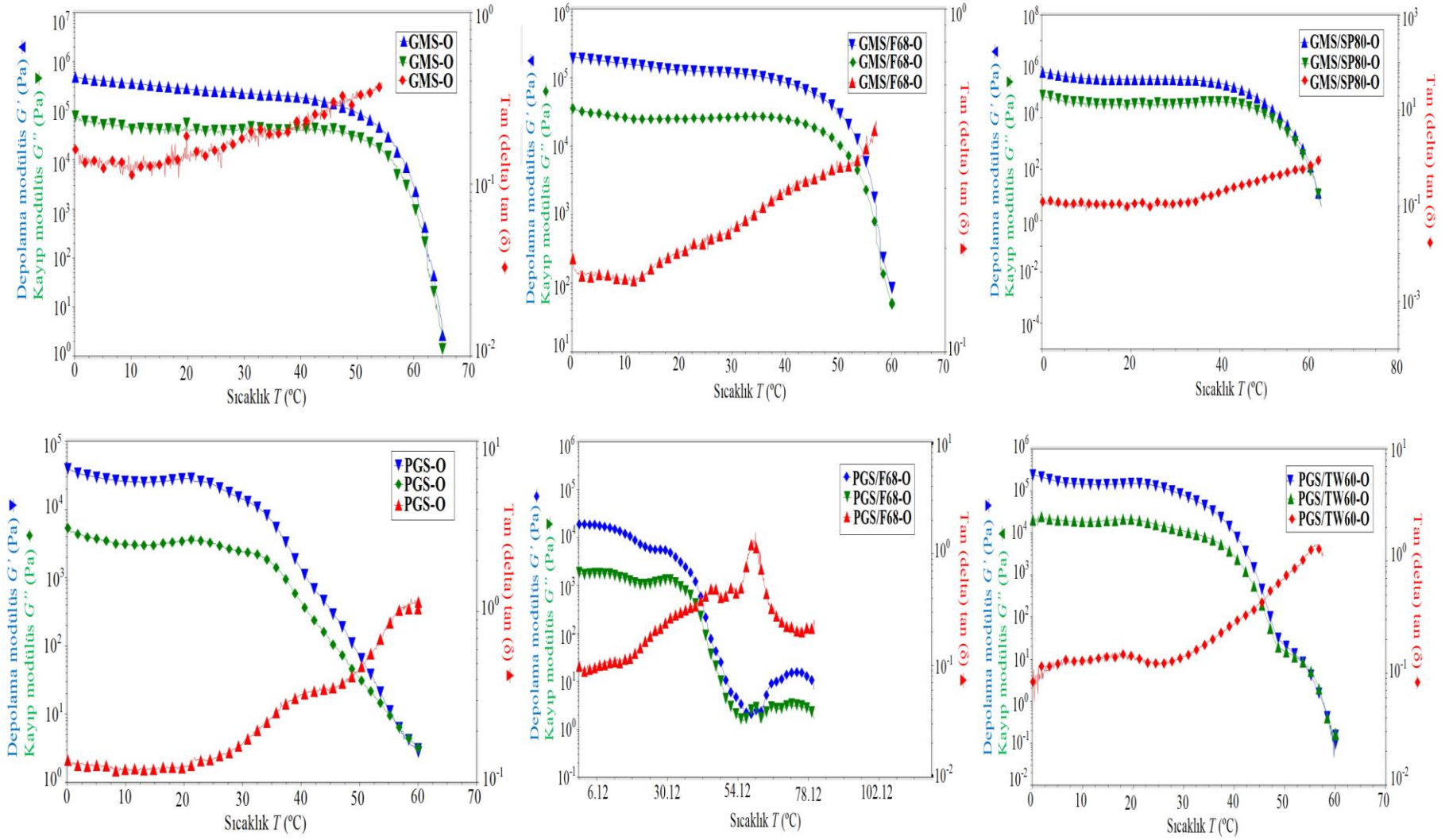




Şekil 41. Gliserol monostearat - poligliserol stearat ve bazı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait zaman tarama testi sonuçları



Üretilen oleojel numuneleri 10 °C sabit sıcaklık, 1 Hz sabit frekans, 180, 180 ve 900 s gibi üç farklı zaman aralıkları ile LVR gerinimi, LVR'den daha yüksek ve daha düşük değerlerde gerinime maruz bırakılarak zamana bağlı viskoelastik davranışı tespit edilmiştir (Şekil 41). Uygulanan gerinimin etkisiyle deformasyona uğraması ve gerinim ortadan kaldırıldığında yeniden eski jel formuna dönmesi eğilimi jellerde tiksotropik davranışın bir göstergesidir. Tiksotropi daha önceki çalışmalarda birçok mum oleojellerinde gözlenmiş ve jel davranışını geri kazanım kaabiliyetinin gıda işlemedeki önemi bildirilmiştir (Mattice ve Marangoni, 2018). Şöyle ki karıştırma, çırpma yoğurma ve köpürtme gibi prosesler esnasında ürüne uygulanan kuvvet sebebiyle mevcut jel yapı kuvvet büyüklüğüne bağlı olarak kaybolabilmektedir. Uygulanan kuvvetin kesilmesi durumunda deforme olmuş jelin yeniden eski haline dönme eğilimi göstermesi gıda işleme sırasında aranan önemli bir niteliktir (Mezger, 2014). Zaman tarama test sonuçları bu bilgiler doğrultusunda değerlendirildiğinde tüm oleojel numunelerinde uygulanan gerinim değerlerine göre ikinci zaman bölgesinde azalan  $G'$  ve  $G''$  değerleri, uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında yeniden eski değerlerine dönme eğilimi göstermiştir. Bu davranışı sergileyen oleojellerin tiksotropik davranışa sahip olduğu açıkça görülmektedir. Üç bölgede de her oleojel numunesi için  $G' > G''$  koşulunun korunduğu hepsinin jel davranış gösterdiği bir kez daha kanıtlanmıştır.



Şekil 42. Gliserol monostearat, poligliserol stearat ve emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan oleojellere ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Geliştirilen oleojel numunelerinin sabit gerinim değerleri ve 1 Hz sabit frekansta sıcaklık değişiminin jel yapı üzerindeki etkisi sıcaklığın 0 °C'den 80 °C'ye kadar 1 °C'er lik artışla yükseltildiği sıcaklık rampa testleri ile belirlenmiştir. Şekil 42'de görüldüğü gibi  $G'$ ,  $G''$  ve  $\tan\delta$  değerleri tespit edilmiştir. Tüm oleojellerde ısıtma süresi boyunca  $G' > G''$  koşulu sağlanmış fakat sıcaklık artışına bağlı olarak  $G'$  ve  $G''$  değerleri azalma gözlenmiştir. Oleojellerin  $G' = G''$  ulaşana kadar jelleşmiş formlarını koruma eğilimi gösterdikleri bu noktayı geçtikten sonra ise jelin parçalanarak hapsettiği likit yağın serbest bir şekilde aktığı bilinmektedir (Co ve Marangoni, 2012; Mezger, 2014). Bu bilgiler doğrultusunda oleojellerin geçiş noktalarının GMS-O, GMS/F68-O, GMS/SP80-O için sırasıyla yaklaşık 62, 58 ve 60 °C olduğu ilave edilen emülgatörlerin termal stabiliteyi düşürdüğü belirlenmiştir. PGS-O, PGS/F68-O, PGS/TW60-O numunelerinin geçiş noktaları ise sırasıyla 55, 56 ve 54 °C civarında belirlenmiştir. GMS oleojellerinin termal stabilitesinin PGS'lerden çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. Tüm GMS oleojellerinde jel form yaklaşık 50 °C'ye kadar stabil olarak kalmakta sonra yaklaşık 60 °C'e kadar yavaşça erimektedir. Fakat PGS oleojellerinde durumun biraz farklı olduğu gözlenmiş jel yapının 30 °C'de gevşediği ve daha sonra 50-55 °C'de tamamen eridiği gözlenmiştir. Tüm oleojellerde reolojik analizlerde belirlenen geçiş noktalarının Tablo 38'de belirtilen DSC verilerindeki  $T_m$  değerlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiş bu durumun literatür bulgularıyla benzer olduğu tespit edilmiştir (Patel vd., 2013a). Sıcaklık rampa testi grafiğinde  $\tan \delta$  çizgisi ile  $G'$  çizgisinin kesişme noktası camsı geçiş sıcaklığını göstermektedir. Buna göre tüm oleojel örneklerinde camsı geçiş sıcaklıklarının  $G' = G''$  noktasının sıcaklıklarından daha düşük olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık rampa test sonuçları ile oleojellerin jel yapılarının hangi sıcaklıkta bozulmadan kalabildiği ve hangi sıcaklıktan sonra deformasyona uğrayarak viskoz hale dönebildiği tespit edilebilmektedir. Bu özelliğin tespiti sıcaklık uygulaması gerektiren gıda maddelerinin üretiminde son derece önemli bir konudur.

#### **4.1.5. Gliserol Monooleat-Kolesterol Oleojelleri/Emülsiyon Oleojelleri**

Gliserol monooleat (GMO) ve kolesterolün (Cho) ayiçek yağı ile oluşturabildiği 4 adet oleojel ve emülsiyon oleojelinin (GMC-OJ1, GMC-OJ2, GMC-EJ1-GMC-EJ2) kristal oluşum zamanı (KOZ), yağ bağlama kapasitesi (YBK) ve renk değerleri (L,  $a^*$ ,  $b^*$ ) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 40'da sunulmuştur.

Kristal oluşum zamanının  $35.89 \pm 1.55$  ile  $95.01 \pm 1.25$  dk arasında değiştiği GMO-KLS oleojellerinin/emülsiyon oleojellerinin sıralaması ise GMC-OJ1>GMC-EJ2>GMC-OJ2>GMC-EJ1 olarak belirlenmiştir. GMC-OJ2 numunesinde %10 kolesterol ilavesi GMC-OJ1'in ise %5 seviyesinde kolestrol ile gerçekleştirilmiştir (Tablo 8). Sonuçlardan da görüldüğü üzere kolestrol ilavesiyle oleojel oluşum zamanını nerdeyse yarı yarıya inmiş  $95.01 \pm 1.25$ 'dk dan  $46.21 \pm 1.15$  dk'ya azaldığı görülmüştür. Literatürde yer alan bulgularda da aynı durum söz konusu olmuş jelatör ilavesinin jelleşme zamanını azalttığı belirtilmiştir (Patel, 2018; Yılmaz vd., 2015). Bu durumun gıda teknolojisinde zaman kazanılması bakımından olumlu bir sonuç olduğu düşünülmektedir. Fakat oleojelatör ilave seviyesinin mümkün olduğunca düşük olması tat ve aroma kusurları, sağlık sorunları ve diğer sorunlar açısından değerlendirildiğinde ilave seviyesini maksimum %10 (w/w) olması gerektiği bildirilmiştir (Co ve Marangoni, 2012; Martins vd., 2018; Sagiri vd., 2018).

Geliştirilen oleojellerin YBK değerleri bakımından aralarında istatistiksel anlamda farklılık gözlenmemiş, hepsinin YBK'sının %99'un üzerinde olduğu Tablo 40'da belirtilmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Blake ve Marangoni (2015), ağ yapının likit yağı kendi bünyesinde tutabilme yeteneğinin, sistemdeki parçacık morfolojisi, dağılımı, yüzey emilimi ve yüzey pürüzlülüğünü içeren karmaşık bir kavram olduğunu açıklamıştır. Ağ yapı tarafından tutulan likit yağ ne kadar fazlaysa oleojelin yağ bağlama kapasitesinin de o kadar yüksek olduğu söylenebilmektedir. Literatürdeki bir çalışmada farklı oleojelatörler ve (balmumu, ayçiçek mumu pirinç kepeği mumu, ayçiçek mumu, stearik asit, oktadekanol,  $\gamma$ -orizanol+  $\beta$ -sitosterol ve etilselüloz) ayçiçek yağı ile %10 konsantrasyonda oluşturulan oleojellerin yağ bağlama kapasiteleri pirinç kepeği mumu oleojeli (%81) hariç hepsinin %99'un üzerinde olduğu belirlenmiş ve 15 ve 30 günlük depolama süreleri boyunca yaklaşık %5-10 değerinde azalma gözlemlendiği bildirilmiştir (Fayaz vd., 2020). Elde edilen verilerin literatür bulgularıyla benzediği ve geliştirilen oleojellerin yağı yapılarına iyi derece bağlayabildiği belirlenmiştir.

Üretilen oleojellerin renk özelliklerini araştırmak için yapılan analiz sonuçları Tablo 40'da verilmiştir. Hem oleojelatörler moleküllerinin (GMO ve Cho) hem de oleojellerin renk değerleri ayrı ayrı ölçülmüştür. Oleojellerin L değerinin  $36.69 \pm 1.67$  ile  $54.63 \pm 2.41$  arasında değiştiği en yüksek L değerine sahip olan örneğin GMC-EJ2 iken L değeri en düşük olan örneğin ise GMC-OJ1 olduğu belirlenmiştir. Emülsiyon oleojellerinde ilave edilen su miktarı arttıkça L değerinin biraz azaldığı ancak oleojelatör ilavesi ile de L değerinin arttığı

tespit edilmiştir. GMO ve Cho'nin değerlerinin hemen hemen birbirine yakın olduğu belirlenirken, emülsiyon oleojellerinde (GMC-EJ1-GMC-EJ2) oleojellerden (GMC-OJ1, GMC-OJ2) daha parlak beyaz rengin hâkim olduğu belirlenmiştir. Oleojel örneklerinin a\* değerleri incelendiğinde hepsinin negatif değerde olduğu yani hepsinde yeşilimsi rengin hâkim olduğu gözlenmiş, en yüksek yeşil renge sahip oleojel örneğinin ise GMC-EJ1 olduğu belirlenmiştir. Oleojelatör ve artan su miktarıyla birlikte yeşil renk tonunun da arttığı gözlenmiştir. Oleojel örnekleri b\* değerleri bakımından karşılaştırıldığında hepsinde sarı tonların hâkim olduğu gözlenmiş en yüksek sarı renge sahip oleojel örneğinin ise GMC-EJ1 olduğu tespit edilmiştir. Oleojelatör ilavesinin sarılığı azaltırken emülsiyon oleojellerinde su miktarının artması ile sarı rengin arttığı belirlenmiştir. Oleojeli meydana getiren likit yağ ve oleojelatörler yapının renk özelliklerini geliştiren öncelikli unsurlardır (Patel, 2018). Geliştirilen oleojel ve emülsiyon oleojellerinde aynı likit yağ kullanılmış olması sebebiyle farklılığın ilave edilen su ve konsantrasyon farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 40

Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri/emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Kristal oluşum Zamanı (KOZ) (dk)	Yağ bağlama Kapasitesi (YBK) (%)	L	a*	b*
<b>Cho</b>	-	-	33.38 ± 0.62 <sup>e</sup>	-0.28 ± 0.03 <sup>e</sup>	0.38 ± 0.03 <sup>d</sup>
<b>GMO</b>	-	-	32.40 ± 1.56 <sup>e</sup>	-0.20 ± 0.04 <sup>e</sup>	0.40 ± 0.21 <sup>d</sup>
<b>GMC-OJ1</b>	95.01 ± 1.25 <sup>a*</sup>	99.22 ± 0.03 <sup>a</sup>	36.69 ± 1.67 <sup>d</sup>	-0.68 ± 0.04 <sup>d</sup>	5.06 ± 0.20 <sup>b</sup>
<b>GMC-OJ2</b>	46.21 ± 1.15 <sup>c</sup>	99.44 ± 0.02 <sup>a</sup>	46.40 ± 0.65 <sup>c</sup>	-1.62 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.88 ± 0.02 <sup>c</sup>
<b>GMC-EJ1</b>	35.89 ± 1.55 <sup>d</sup>	99.41 ± 0.01 <sup>a</sup>	52.89 ± 1.88 <sup>b</sup>	-2.88 ± 0.18 <sup>a</sup>	9.07 ± 0.61 <sup>a</sup>
<b>GMC-EJ2</b>	60.26 ± 1.25 <sup>b</sup>	99.34 ± 0.02 <sup>a</sup>	54.63 ± 2.41 <sup>a</sup>	-2.06 ± 0.19 <sup>b</sup>	5.90 ± 0.33 <sup>b</sup>

\* Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir (p≤0.05)

Cho: kolesterol oleojeli, GMO: gliserol monooleat oleojeli, GMC-OJ1: gliserol monooleat-kolesterol oleojeli-1, GMC-OJ2: gliserol monooleat-kolesterol oleojeli-2, GMC-EJ1: gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojeli-1, GMC-EJ2: gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojeli-2

Çalışma kapsamında geliştirilen dört adet oleojel/emülsiyon oleojeli ile iki adet oleojelatörün kristalleşmeye ve erimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_c$  ( $^{\circ}C$ )- $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )), bunların en yüksek değere ulaştığı sıcaklıkları ( $T_c$ - $T_m$ ) ile kristalizasyon ve ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_c$  ( $J/g$ )-  $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) ölçülmüş Tablo 41’de gösterilmiştir. GMO oleojelaötürünün farklı üç fraksiyona, Cho’un ise tek bir fraksiyona sahip olduğu tespit edilmiştir. Analiz sırasında termal döngü sonrasında emülsiyonlar parçalandığı için emülsiyon oleojellerinde kristalizasyon sıcaklıkları ölçülmemiş sadece ergime değerleri belirlenmiştir. Oleojellerde %40 saflıkta GMO kullanılmış geri kalan kısımların ise di- ve tri-oleatlar olduğu üretici tarafından bildirilmiştir. GMO’nun farklı üç termal faz geçişine sahip kristalizasyon tepe sıcaklık değerlerinin  $-20.61 \pm 0.07$   $^{\circ}C$ ,  $7.92 \pm 0.06$  ve  $17.77 \pm 0.34$   $^{\circ}C$  olduğu, ergime tepe sıcaklık değerlerinin ise  $18.82 \pm 0.64$   $^{\circ}C$ ,  $12.01 \pm 0.71$   $^{\circ}C$  ve  $5.25 \pm 0.71$   $^{\circ}C$  olduğu belirlenmiştir. Burada tespit edilen kısımların mono-, di- ve tri- oleatlar olduğu düşünülmektedir. Cho’nun tek fraksiyona sahip kristalizasyon tepe sıcaklık değeri  $8.43 \pm 0.03$   $^{\circ}C$  ve ergime tepe sıcaklık değeri ise  $37.66 \pm 0.11$   $^{\circ}C$  olarak belirlenmiştir. Kullanılan %95 saflıkta olduğu bildirilen cho’nun literatürde bildirilen değerlere benzer termal özellikleri göstrediği belirlenmiştir (Li ve Parish, 1997). Tablo 41’de sonuçlar incelendiğinde %5 oleojelatör içeriğine sahip GMC-OJ1 ile %10 oleojelatör içeriğine sahip GMC-OJ2 numunesinin kristalizasyon ve ergime tepe sıcaklık değerleri sırasıyla;  $-19.50 \pm 0.64$   $^{\circ}C$  ve  $28.95 \pm 0.25$   $^{\circ}C$  olarak;  $-16.49 \pm 2.56$   $^{\circ}C$  ve  $31.93 \pm 1.85$   $^{\circ}C$  belirlenmiştir. Görüldüğü gibi olejelatör ilave seviyesinin artırılmasının kristalizasyon ve ergime tepe sıcaklık değerlerini artırdığı tespit edilmiştir. GMC-EJ1’denin ergime tepe sıcaklığı  $32.28 \pm 0.15$   $^{\circ}C$  olarak belirlenmiş, GMC-EJ2 numunesinde ise yükselerek  $38.92 \pm 0.70$   $^{\circ}C$  ulaştığı belirlenmiştir. Sonuçtan görüldüğü üzere emülsiyon oleojellerindeki su içeriği arttıkça ergime tepe sıcaklığının da azaldığı belirlenmiştir. Tüm oleojellerin ergime tepe sıcaklıkları sıralamasının GMC-EJ2>GMC-EJ1>GMC-OJ2>GMC-OJ1 olduğu tespit edilmiştir. Emülsiyon oleojel numunelerinin ergime aralıkları incelendiğinde GMC-EJ2’nin ki 1  $^{\circ}C$  ve GMC-EJ1’den 2.14  $^{\circ}C$  olduğu görülmüştür. Ergime aralığı daha dar olan gıda maddeleri ağızda kolay eriyebilme ve ardından bıraktığı soğukluk hissi ile ürünün tat profilinin daha iyi algılanmasına olanak sağladığı bildirilmiştir (Crysam, 1996). Buna göre dar ergime aralığı ve aynı zamanda vücut sıcaklığına daha yakın erime sıcaklığına sahip oluşu GMC-EJ2’nin GMC-EJ1’den daha iyi ağız hissi uyandırdığı düşünülmektedir.

Tablo 41

Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri/emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Kristalizasyon			Ergime		
	<i>Onset<sub>c</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>c</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>c</sub></i> (J/g)	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>Cho</b>	8.01 ± 0.01	8.43 ± 0.03	-10.15 ± 1.63	34.76 ± 0.01	37.66 ± 0.11	9.33 ± 0.44
<b>GMO-Fr.1</b>	-18.56 ± 0.66	-20.61 ± 0.07	-11.99 ± 0.72	16.10 ± 0.63	18.82 ± 0.64	3.00 ± 1.06
<b>GMO-Fr.2</b>	9.81 ± 0.11	7.92 ± 0.06	-2.98 ± 0.04	9.13 ± 1.69	12.01 ± 0.71	3.04 ± 1.32
<b>GMO-Fr.3</b>	18.80 ± 0.57	17.77 ± 0.34	-1.07 ± 0.01	-2.26 ± 1.55	5.25 ± 0.70	17.39 ± 1.61
<b>GMC-OJ1</b>	-16.06 ± 2.22	-19.50 ± 0.64	-1.17 ± 0.76	23.95 ± 0.33	28.95 ± 0.25	1.82 ± 0.42
<b>GMC-OJ2</b>	-13.23 ± 0.24	-16.49 ± 2.56	-1.61 ± 2.14	28.97 ± 1.14	31.93 ± 1.85	0.37 ± 0.17
<b>GMC-EJ1</b>	-	-	-	30.14 ± 0.55	32.28 ± 0.15	0.92 ± 0.02
<b>GMC-EJ2</b>	-	-	-	37.92 ± 0.67	38.92 ± 0.70	0.42 ± 0.03

Cho: kolesterol oleojeli, GMO: gliserol monooleat oleojeli, GMC-OJ1: gliserol monooleat-kolesterol oleojeli-1, GMC-OJ2: gliserol monooleat-kolesterol oleojeli-2, GMC-EJ1: gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojeli-1, GMC-EJ2: gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojeli-2



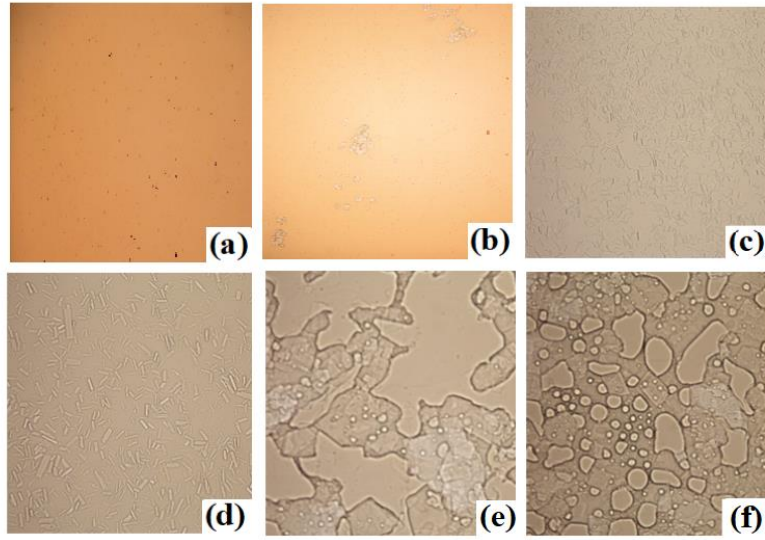
Üretilen oleojellere/emülsiyon oleojellerine ait kristallerin morfolojik yapıları X-ışınları kırınım deseni ile belirlenmiş ve Tablo 42’de sunulmuştur. Aynı zamanda ilgili kısa değerlere karşılık gelen geniş açılı pikler Ek 9’daki grafikte verilmiştir. Stahl vd. (2017) bir numuneden elde edilen kırınım deseninin, numunede bulunan tüm moleküllerin birleşimi olduğunu belirtmiştir. AOCS, (2012) Cj 2-95 metoduna göre  $d=4.15 \text{ \AA}$  değerinde bir pik görülmesi  $\alpha$ ,  $d= 3.8 - 4.2 \text{ \AA}$ ’de iki pikin varlığı  $\beta'$  ve  $d=4.6 \text{ \AA}$  değerinde pikin varlığı ise poliformik formun  $\beta$  olduğunu ifade etmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda GMC-OJ1 numunesi,  $4.58 \text{ \AA}$  değerinde büyük bir tepe noktası içerdiği için poliformik formunun  $\beta$ , GMC-OJ2 numunesinin ise  $3.36, 4.80, 5.59$  ve  $6.24 \text{ \AA}$  değerinde çok daha küçük tepe noktalarına sahip olması sebebiyle  $\beta$  ve  $\beta'$  formlarını birlikte içerdiği söylenebilmektedir. İki oleojel numunesinin formlarının farklılık göstremesinin sebebi eklenen oleojelatör seviyelerinin farklılığından kaynaklanmaktadır (Tablo 8) GMC-EJ1 numunesinin sahip olduğu tepe noktaları ( $2.13, 3.79, 4.87, 5.69 \text{ \AA}$ ), GMC-EJ2’nin tepe noktalarına ile ( $2.12, 3.77, 4.84, 5.64 \text{ \AA}$ ) son derece benzerlik göstermiş, grafikten de tespit edildiği üzere su miktarı fazla olan GMC-EJ1 numunesinde pik yoğunluğunu daha z olduğu belirlenmiştir. Her iki örnekte de  $\beta$  ve  $\beta'$  formlarının birlikte yer aldığı belirlenmiştir. Bu numunelerdeki piklerin sayısı ve konumu, tek oleojelatörlü oleojellerden biraz farklı olduğu belirlenmiş, saf trigliserid formları ile sağlanan konumlar ile tam olarak eşleşmediği gözlenmiştir (Sagiri vd., 2018).

Tablo 42

Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri/emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>GMC-OJ1</b>	2.01, 2.50, 4.04, 5.13, 19.20, 49.30	43.83, 35.26, 21.86, 17.19, 4.58, 1.84
<b>GMC-OJ2</b>	2.77, 5.40, 14.19, 15.85, 18.45, 26.46	31.84, 16.34, 6.24, 5.59, 4.80, 3.36
<b>GMC-EJ1</b>	2.63, 5.20, 7.78, 15.56, 18.18, 23.46, 42.28	33.57, 16.97, 11.35, 5.69, 4.87, 3.79, 2.13
<b>GMC-EJ2</b>	2.67, 5.26, 7.84, 15.68, 18.30, 23.57, 42.49	33.04, 16.77, 11.26, 5.64, 4.84, 3.77, 2.12

Cho: kolesterol oleojeli, GMO: gliserol monooleat oleojeli, GMC-OJ1: gliserol monooleat-kolesterol oleojeli-1, GMC-OJ2: gliserol monooleat-kolesterol oleojeli-2, GMC-EJ1: gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojeli-1, GMC-EJ2: gliserol monooleat-kolesterol emülsiyon oleojeli-2

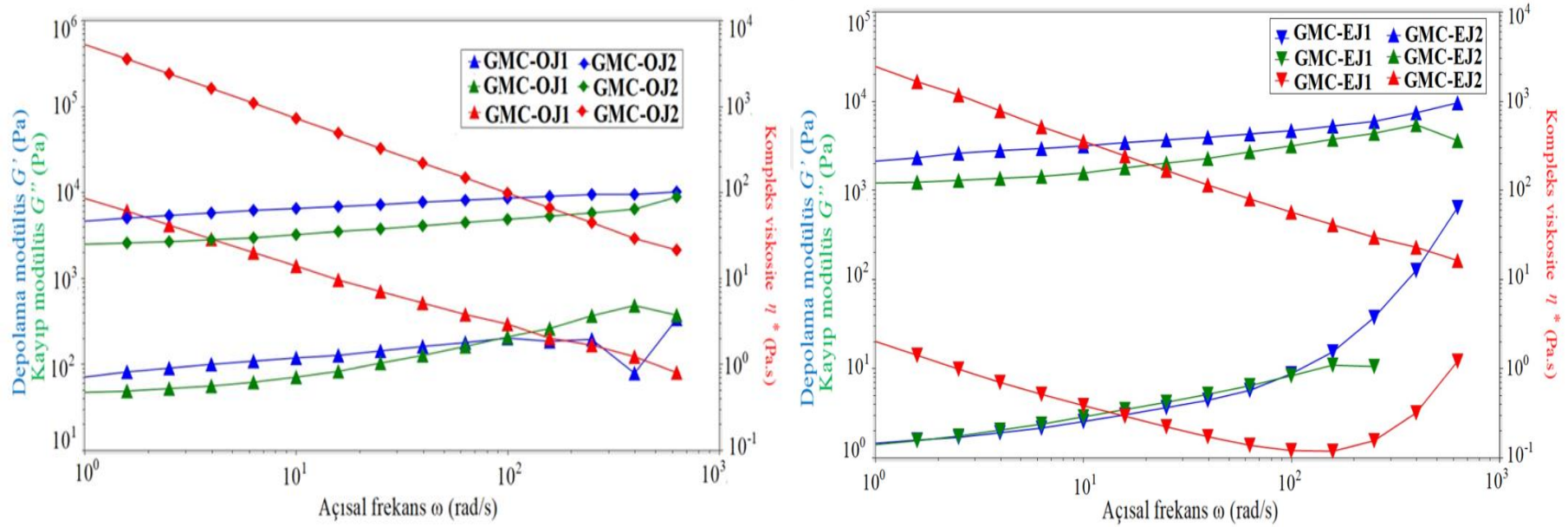


Şekil 43. Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri/emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a:GMO, b:Cho c:GMC-OJ1 d:GMC-OJ2, e:GMC-EJ1 ,f:GMC-EJ2 ) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 200x'dir)

Çalışma kapsamında üretilen oleojeller/emülsiyon oleojellerinin 20 °C'deki PLM ile çekilen görüntüleri Şekil 43'te sunulmuştur. Görüntüler genel olarak değerlendirildiğinde lipit kristalleri parlak partiküller olarak sıvı faz ise daha koyu bir arka plan olarak gözlenmiştir. Şekil 43-a'da %10 GMO çözeltisinin herhangi bir lipit kristal oluşumu veya oleojel oluşumu gözlenmemiştir. Aynı durum ile Şekil 43-b'de de karşılaşılmış %10'luk Cho solüsyonunda düzenli herhangi bir lipit kristali veya oleojel oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 43-c ve 43-d'de görülen sırasıyla ayçiçek yağı: GMO: Cho = 90:5:5 ve ayçiçek yağı: GMO: Cho = 80:10:10 (w/w) sistemleri ile oluşturulan oleojeller de GMO: Cho konsantrasyonu arttıkça gözlenen lipit kristallerinin de arttığı gözlenmiştir. Likit yağın jel ağı tarafından stabil forma kavuşturulduğu iki sistemde de dikdörtgen şekilli kristallerin varlığı net bir şekilde görülmektedir. Sintang vd. (2017), yaptıkları bir çalışmada jelleştirici olarak bazı fitosteroller (kolesterol değil) ve monostearat kullanılarak üretilen oleojellerde çalışma bulgularına benzer şekilde sterol kristalleri gözlenmiştir. GMC-OJ1 ve GMC-OJ2 numunelerinde gözlenen dikdörtgen kristallerin kolesterolden oluştuğu GMO kristallerinin ise açık karanlık sınırlarını verebilmek için kolesterol yüzeylerine yerleştiği düşünülmektedir. Yoğun ve yapışkan yapıya ağ sistemleri likit yağ yapıda hapsederek oleojel oluşumunu desteklemiştir. Şekil 43-e ve 43-f'de görülen sırasıyla ayçiçek yağı: GMO: Cho: su = 60: 10: 10: 20 ve ayçiçek yağı: GMO: Cho: su = 70:10:10:10 (w/w) sistemleri ile

oluşturulan emülsiyon oleojellerinde ise GMO tarafından tutulan su damlacıkları görölmektedir. Artan su içeriği ile birlikte su damlacığı yapısının daha düzensiz bir forma kavuştuğu ancak emülsiyon içerisinde kalabildiği ve Cho tarafından oluşturulan ağ kristalleri ile de daha kararlı bir hale eriştiği gözlenmiştir. Mevcut kristallerin yoğunluğu ve yapıdaki dolanmış şekilleri ile su damlacıkları, likit yağı hareketsiz hale getirebilmek için yeterli ağ yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Tek başına GMO veya Cho'nun sağlayamadığı bu jel formunu iki jelatörün kombinasyonu ile geliştirilen oleojeller ve su ilavesiyle geliştirilen emülsiyon oleojellerinin de sağlayabildiği görölmüştür.

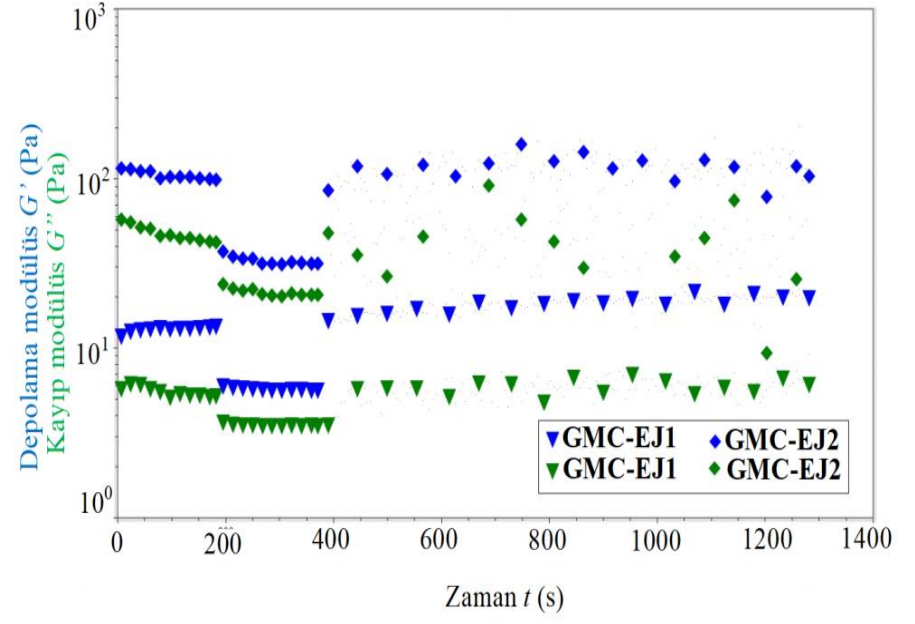
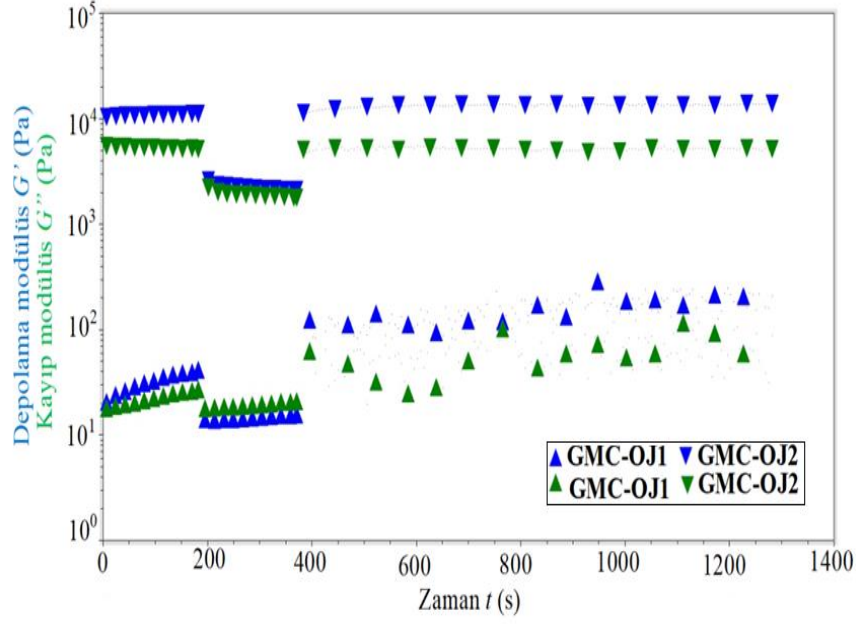




Şekil 44. Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri/emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Çalışma kapsamında geliştirilen oleojellerin/emülsiyon oleojellerinin 1 Hz frekans, %0.01-100 gerinim ve 10 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen genlik taraması testi ile LVR bölgesi tespit edilmiştir. Jel yapılarının bozulmadan belirli gerinim altında tutulabildiği bu LVR bölgesinde örneklere ait osilatör gerinimi ile (%),  $G'$  ve  $G''$  değişiklikleri tespit edilmiştir. GMC-OJ1, GMC-OJ2, GMC-EJ1 ve GMC-EJ2 örneklerinde belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.102, 0.038, 0.103 ve 0.102 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca viskoelastik davranışı sağlamak için tüm numuneler için 45-90° arasındaki faz kayması ( $\delta$ ) değerlerinde sinusoidal tepki sinyalleri görülmüştür. Bu % gerinim değerleri kullanılarak gerçekleştirilen frekans tarama testleri 10 °C ve 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında uygulanmış oleojellerin  $G'$ ,  $G''$  ve  $\eta^*$  değerleri belirlenmiştir (Şekil 44). Analiz sonuçlarına göre tüm numunelerin  $G'$  değerinin  $G''$  değerinden daha büyük olduğu, aynı ölçüm aralığı boyunca  $\eta^*$  değerinin açısal frekansın artmasıyla kademeli olarak azaldığı ve sonsuza yaklaştığı belirlenmiştir. Örneklerin hepsinin  $G' > G''$  koşulunu sağlayabilmesi serbest akış göstermeyip katı benzeri davranış sergilemesi sebebiyle jel yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir (Mezger, 2014). GMC-OJ1 numunesinin frekans aralığı boyunca  $G'$  ve  $G''$  değerleri sırasıyla; 900-1100 Pa ve 700-1200 Pa, GMC-OJ2'nin ise 1400-1900 Pa ve 1150-1800 Pa olarak ölçülmüştür. GMC-OJ2'nin  $G'$  ve  $G''$  değerlerin GMC-OJ1'den daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve buna göre GMC-OJ1'den çok daha güçlü bir jel olduğu belirlenmişti. İlave edilen jelatör konsantrasyonunun artışıyla daha güçlü yapıları jellerin elde edildiği sonucuna varılmıştır. GMC-OJ2 numunesinde tüm frekans ölçüm aralığında  $G' > G''$  koşulu sağlanırken, GMC-OJ1 örneğinde yaklaşık 100 rad/s açısal frekans değerinde  $G'' > G'$  olduğu gözlenmiş böylece jel yapı özelliğini kaybettiği gözlenmiştir. Bu durum her bir oleojelatörden %5 konsantrasyonda ilave edilerek üretilen GMC-OJ1 numunesinin, uygulanan daha yüksek frekanslarda jel halinde kalacak kadar güçlü olmadığını göstermektedir. Oleojel numunelerinin ikisinde  $\eta^*$  uygulanan kuvvet arttıkça azalmıştır benzer sonuçlara literatürdeki mum ve etil selüloz oleojellerinde de rastlanmıştır (Mattice ve Marangoni, 2018; Patel, 2018). GMC-EJ1 örneğinde 200 rad/s'ye kadar uygulanan açısal hızlara kadar birbirine oldukça yakın  $G'$  ve  $G''$  değerleri görülmüş, bu frekans değerini geçtikten sonra tıpkı gerçek jeller gibi davranarak artmıştır. Bu sebeple GMC-EJ1 numunesinin bir kesme kalınlaşma davranışına sahip olduğu düşünülmektedir. GMC-EJ1 örneğinin  $G'$  100 rad/s açısal hıza kadar 1-10 Pa arasında değişmiş ancak bundan sonra yaklaşık 800 Pa'a yükselirken kayıp modülü yaklaşık 1-10 Pa arasında olduğu gözlenmiştir. GMC-EJ1'in  $G'$  ve  $G''$  değerleri sırasıyla 1100-1900 Pa ve 1050 ve 1300 Pa arasında değiştiği tespit

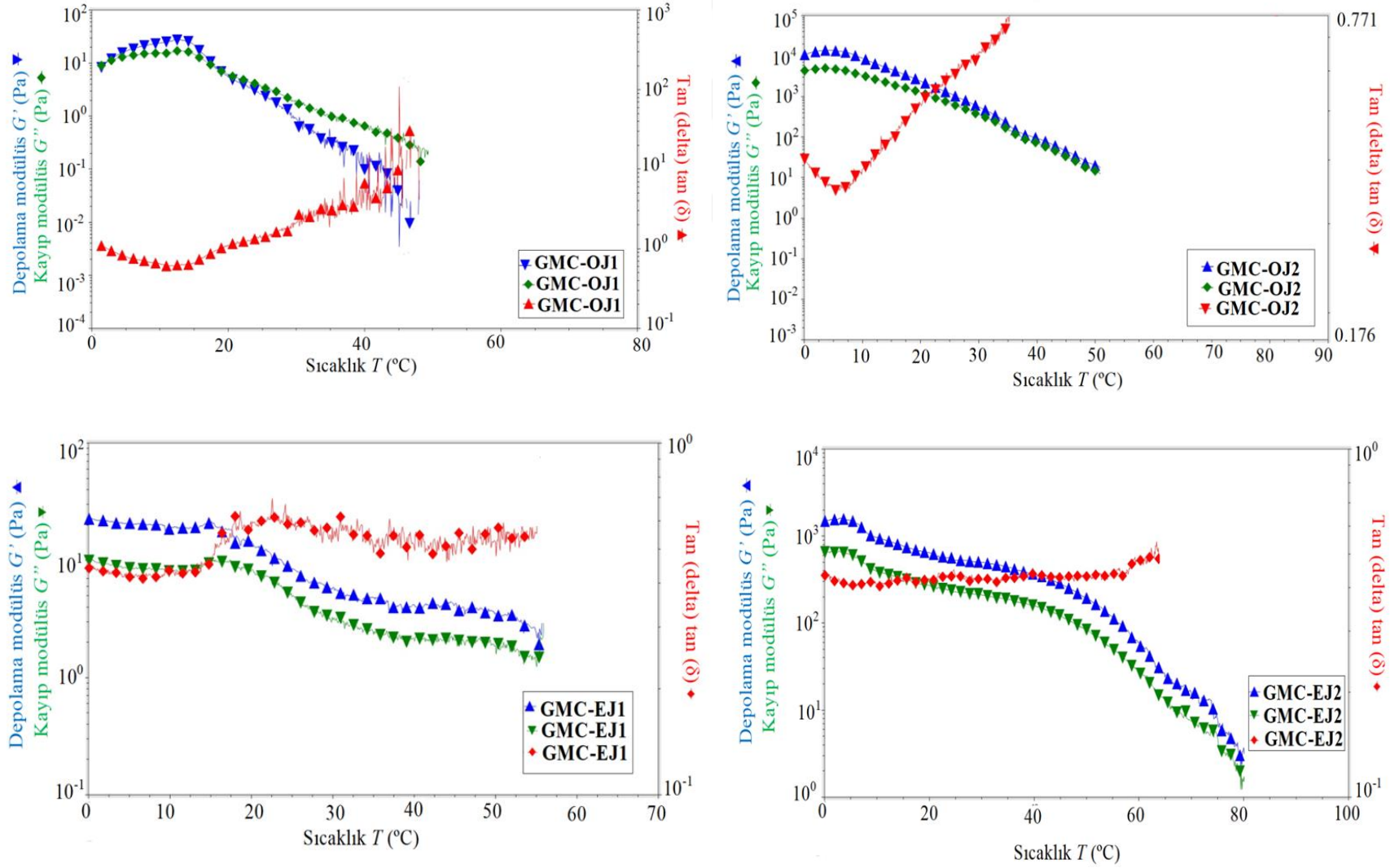
edilmiştir. Buna göre daha az su içeriğine sahip GMC-EJ2 (% 10 w/w) numunesi GMC-EJ1'e göre çok daha yüksek  $G''$  değerlerine sahip olduğu görülmüş ve daha iyi bir jel yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Emülsiyon oleojellerinde su içeriği %10'dan %20'ye yükseldikçe daha az güce sahip emülsiyon oleojelleri geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre GMC-OJ2 ve GMC-EJ2 numuneleri benzer derecede güce sahip jel oldukları belirlenmiştir. Fakat örneklerin hiçbirinin  $G'' / G' \leq 0.1$  koşulunu sağlayamadığı bir diğer ifadeyle güçlü jel kategorisinde olmadığı belirlenmiştir. Mezger (2014),  $G'' / G' \leq 0.1$  koşulunu sağlayan jellerin güçlü jel olarak nitelendirildiğini, 'kayıp faktörü' ( $\tan \delta$ ) 0.2-0.3 aralığında bir değer alırsa sineresis direncinin olduğunu belirtmiştir. Bu bilgiye göre elde edilen oleojeller/emülsiyon oleojellerinin hiçbirisinin güçlü olmadığı, zayıf kristal yapıları sebebiyle zamanla sinerez gelişebileceği düşünülmektedir.



Şekil 45. Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri/emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Geliştirilen oleojel/emülsiyon oleojellerinin uygulanan belirli gerinim değerlerine göre geri kazanım yeteneklerini belirlemek için zaman tarama testi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla her örnek için LVR'de belirlenen gerinim değeri, bu değerlerin altında ( $LVR_{strain} \geq Strain$ ) ve üstündeki ( $LVR_{strain} \leq Strain$ ) gerinim değerlerinde, 10 °C sabit sıcaklık ve 1 Hz frekansta sırasıyla 180, 180 ve 900 s zaman aralığında ölçüm gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre grafik Şekil 45'de sunulmuştur. Birinci bölgedeki durağan fazda GMC-OJ1 ve GMC-OJ2 oleojellerinin  $G' > G''$  koşulu sağladığı yani jel yapıda olduğu belirlenmiştir. İkinci zaman bölgesinde oleojellerin her ikisini de uygulanan yüksek gerinim sonucunda yapıda deformasyon gözlenmiş ve  $G'$  değerleri önemli ölçüde azalmıştır. Üçüncü zaman bölgesinde oleojellerin  $G'$  değerlerinin yeniden  $G''$  değerlerinin üzerine çıktığı belirlenmiş yapıdaki deformasyonun kendiliğinden onarıldığı görülmüştür. GMC-OJ2'nin GMC-OJ1'den çok daha iyi bir şekilde rejenere olduğu tespit edilmiştir. Oleojellerde zamana bağlı olarak gözlenen bu davranış modelinin tiksotropik davranış modeli olduğu ve sonuçların literatürde yer alan yağ asidi, mum oleojellerinin davranış modeliyle benzer olduğu tespit edilmiştir (Mattice ve Marangoni, 2018). Aynı durum GMC-EJ1 ve GMC-EJ2 emülsiyon oleojellerinde de görülmüş ikinci zaman bölgesinde deformasyona uğrayan yapı üçüncü zaman diliminde uygulanan gerinim ortadan kaldırıldığında eski haline geri dönme eğilimi göstermiştir. Ancak emülsiyon oleojellerinde üçüncü zaman diliminde oleojelatör molekülleri ve üzerinde kristalleştiği düşünülen trigliseridlerin dolanma bölgelerinde oluşan yeni karmaşık etkileşimler sebebiyle yapının daha düzensiz bir şekilde eski haline döndüğü belirlenmiştir. Tiksotropik geri kazanım davranışı karıştırma, çırpma veya mekanik parçalamanın yaygın olarak uygulandığı gıda ürünlerinde aranan bir özelliktir (Patel ve Dewenttick, 2016). Bu bilgiler doğrultusunda üretilen oleojel ve emülsiyon oleojellerinin jel yapıya sahip olması ve tiksotropik davranış sergilemesi sebebiyle mekanik uygulama gerektiren gıda maddelerinde de kullanımına olanak sağlayacağı belirlenmiştir.





Şekil 46. Geliştirilen gliserol monooleat-kolesterol oleojelleri/emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Üretilen oleojel/emülsiyon oleojellerinin sıcaklığa bağlı akış davranışlarını gözlemek için, sabit gerinim değerleri ve 1 Hz sabit frekansta sıcaklık 0 °C'den 100°C'ye kadar 1°C'er lik artışla yükseltilerek sıcaklık rampa testleri uygulanmıştır. Şekil 46'da görüldüğü gibi  $G'$ ,  $G''$  ve  $\tan\delta$  değerleri belirlenmiştir. Uygulanan sıcaklık rampa testiyle numunelerin farklı sıcaklıktaki akış davranışları belirlenirken, DSC analiziyle numunelerin faz değişim sıcaklıkları ve entalpileri belirlenebilmektedir. GMC-OJ1'in çapraz geçiş noktası ( $G' = G''$ ) 15°C ve GMC-OJ2'nin ki ise 28°C olarak belirlenmiş bir diğer ifadeyle bu sıcaklıklardan sonra yapıların jel formunun bozulduğu belirlenmiştir. Oleojelatör seviyesi fazla olan GMC-OJ2'nin termal stabilitesinin GMC-OJ1'den daha yüksek olduğu görülmüş bu sonucun DSC analizlerinin bulgularıyla örtüştüğü belirlenmiştir. Emülsiyon oleojel örnekleri incelendiğinde GMC-EJ1'nin yaklaşık 54 °C'ye kadar ve GMC-EJ2'nin ise 70 °C'ye kadar jel yapısını koruduğu tespit edilmiştir. Bu iki numunenin DSC verilerine göre yaklaşık sırasıyla 32.38 ve 38.92 °C'de ergidiği belirlenmiştir. Aradaki sıcaklık farklılığının oleojelatör moleküllerinin bağlantı bölgelerinin mevcut olmasından kaynaklandığı bu sebeple 54 ve 79°C'lere kadar jel gibi bir davranış sergilediği düşünülmektedir. Ayçiçek yağı: GMO: Cho: su = 70:10:10:10 (w/w) formülasyonuna sahip GMC-EJ2 numunesinin, ayçiçek yağı: GMO: Cho: su = 60: 10: 10: 20 formülasyonuna sahip GMC-EJ1 numunesinden ısıya karşı daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Genel olarak çalışmanın bu bölümünde geliştirilen oleojellerin /emülsiyon oleojellerinin sıcaklığa karşı çok dayanıklı bir yapıya sahip olmadığı yüksek sıcaklık uygulaması gerektiren gıda maddelerine uygulanmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

#### 4.1.6. Pektin Emülsiyon Oleojelleri

Bitki hücre duvarlarının doğal bileşeni olan ve bitkilerin hücre içi tabakasından türetilen pektin, poligalaktüronik asitin  $\alpha$ -1-4 bağlı polimeri olup bir tür bitki heterosakkaritidir. Gıda endüstrisinde reçel, marmelat ve jöle gibi ürünlerde jelleştirme, emülsifiye etme ve koyulaştırma ajanı olarak yaygın kullanımları mevcuttur (Fennema, 1985, Van Buren, 1991, Padma Ishwarya vd., 2021). Birçok bitki çeşidinde yer almasına rağmen pektin kaynakları oldukça sınırlıdır. Tarihte ilk olarak elma posasından elde edilmiş son yıllarda narenciye kabuklarından eldesi yaygınlaşmıştır. Günümüzde ise ticari olarak genellikle %85.5 turunçgil kabuklarından, %14 elma posasından ve %0.5 gibi daha bir az

oranda şeker pancarı küspesinden ekstraksiyon ile pektin elde edilebilmektedir (Ciriminna vd., 2015). Gıda uygulamalarında yer alan pektinler en az %65 galakturonik asit monomerlerinden oluşmaktadır. Galakturonik asit birimlerinin karboksil gruplarının metilesterleşme derecesi (DE) pektini sınıflandırmak için kullanılmaktadır. Bu değer galakturonik asit birimlerine mevcut metil-esterlerinin molar oranını ifade etmek için kullanılan bir yüzde olup aynı zamanda yüzey gerilimine ve emülsiyon oluşumuna da etki eden ana parametredir (Schmidth vd., 2017, Muller-Maatsch vd., 2014). DE derecesine göre pektinler ikiye ayrılır; DE > %50 derecesine sahip yüksek metoksilli pektin (HMP) ve DE < %50 derecesine sahip düşük metoksilli pektin (LMP)'dir. HMP, yüksek ortak çözünen konsantrasyonlarda (%55-75) ve asidik (pH 2.50-3.50) sistemler içinde jeller oluşturabilirken, LMP daha geniş bir pH aralığında katyonların varlığında jeller oluşturmaktadır. Ayrıca HMP'nin, LMP kıyasla pektinin yağ-su ara yüzeyine absorbe etme yeteneğini sağlayan daha fazla miktarda hidrofobik kısımlara sahip olduğu bilinmektedir (Chan vd., 2017, Verkempinck vd., 2018)

Yüksek ve düşük metoksilli pektinin farklı temel yaklaşım ve mekanizmalar yoluyla ayçiçek yağı ile oluşturduğu altı adet emülsiyon oleojellerinin (HMP-1, HMP-2, LMP-1, LMP-2, LMP-3) kristal oluşum zamanı (KOZ), santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 43'de verilmiştir.

Çalışma kapsamında geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerin KOZ'nının,  $322.73 \pm 1.02$  ile  $734.82 \pm 1.81$  dk arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 43). Sonuçlardan da görüldüğü üzere numunelerin KOZ değerlerinin oldukça yüksek olduğu, emülsiyonun ilk oluşumundan sonra ortam sıcaklığında jel formuna gelebilmesi için geçen sürenin su içermeyen oleojel yapılarına göre çok daha uzun olduğu belirlenmiştir. KOZ sıralaması ise HMP-1 > LMP-1 > LMP-3 > HMP-2 > LMP-2 olarak belirlenmiştir. HMP-2, LMP-2 ve LMP-3 emülsiyon oleojellerinin jel oluşum zamanları arasında istatistiksel olarak bir farklılık görülmediği tespit edilmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Görüldüğü gibi %3'lük pektin çözeltisiyle hazırlanan HMP-1 ve LMP-1 numunelerinin %4'lük pektin çözeltisiyle hazırlanan LMP-3, LMP-2, HMP-2 numunelerde daha uzun sürede jel oluşturabildiği belirlenmiştir. Kullanılan oleojelatör seviyesinin artırılmasının jelleşme süresini azalttığı bildirilmiştir (Patel, 2018; Yılmaz vd., 2015). Konsantrasyonu daha fazla olan yüksek ve düşük metoksilli pektin ile oluşturulan (HMP-1 ve LMP-1) oleojellerin jel oluşturabilme süreleri literatürdeki bu

bilgiyle paralellik göstermektedir. Pektinin bir yağ/su emülsiyonunun sulu fazının viskozitesini artırabildiği ve emülsiyon stabilizasyonu için kullanılan bir polimer olduğu bilinmektedir. Anyonik yapısı itibariyle yağ damlacıklarının çevresindeki alanlarda negatif yük ( $\text{pH} > \sim 3.5$ ) vererek yağ/su emülsiyonlarının elektrostatik stabilitesine katkı sağlamaktadır. Suda çözünür bir polimer olan pektinin asetil grupları ve metilesterler gibi hafif hidrofobik kısımlara sahip oluşu yağ-su ara yüzeyinde adsorbe etme yeteneği sağlamakta bununla birlikte yüzey aktif emülgatör olarak davranabildiği bildirilmiştir (Verkempinck vd., 2018). Mumların oluşturduğu oleojel sistemlerinden ayçiçek mumu, balmumu ve balina mumunun ayçiçek yağı ile oluşturduğu oleojellerin jel oluşum zamanları sırasıyla 7.67 dk, 5.67 dk ve 12.33 dk tespit edilmiş, genel olarak emülsiyon oleojellerinin mum oleojellerinden daha uzun sürede jel oluşturabildiği gözlenmiştir (Yılmaz vd., 2020).

Geliştirilen emülsiyon oleojellerinin santrifüj stabilite testleri incelendiğinde, HMP-1, ve LMP-1 numunelerinde faz ayrımı gerçekleşirken, HMP-2, LMP-2 ve LMP-3 numunelerinde yapının kırılmadığı, stabil formu koruyabildiği gözlenmiştir (Tablo 43). Meng vd. (2018a) tarafından yapılan bir çalışmada ağırlıkça sabit %0.3 ksantan gam konsantrasyonu ve ağırlıkça artan hidroksipropil metal selüloz (HPMC) konsantrasyonunda hazırlanan emülsiyon oleojel numunelerinin yağ bağlama kapasitesi bir santrifüjleme testi ile gerçekleştirilmiş ve artan polisakkarit (HPMC) konsantrasyonu ile yağ kaybının düştüğü gözlenmiştir. En yüksek polisakkarit konsantrasyonuna sahip oleojelin en iyi yağ bağlama kapasitesine sahip olduğu ve güçlü bir yapısının olduğu bildirilmiştir. Çalışmamız kapsamında artan pektin konsantrasyonu ile emülsiyon oleojellerinin stabil formu koruyabildiği gözlenmiştir. Bu açıdan elde edilen sonuçlar mevcut çalışma sonuçlarıyla benzetilmektedir.

Üretilen pektin emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 43'de sunulmuştur. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde pektin emülsiyon oleojellerinin L değerlerinin  $62.78 \pm 0.16$  ile  $77.31 \pm 0.08$  arasında değiştiği HMP-1 ve HMP-2 ve LMP-3 örneklerinin L değerlerinin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken, LMP-1 ve LMP-2 örneklerinin ise L değerlerinin aynı olduğu fakat diğer üç numuneden daha beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Tüm pektin oleojellerinin  $a^*$  değerlerinin negatif değerde olduğu bir başka ifadeyle tüm oleojellerin yeşilimsi renkte olduğu belirlenmiş, en yüksek yeşil renge

sahip oleojelin ise HMP-2 olduğu gözlenmiştir. Örnekler  $b^*$  değerleri yönünden karşılaştırıldığında genel anlamda  $b^*$  değerlerinin pozitif değerde olduğu yani örneklerde sarı rengin hâkim olduğu, en yüksek sarımtırak rengin ise LMP-2 örneği olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak tüm oleojel örneklerinin sarımtırak renkte oluşu gıda uygulamalarında kullanılabilme durumunu artırmaktadır



Tablo 43

Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Kristal oluşum zamanı (KOZ) (dk)	Santrifüj strabilitesi (SS)	L	a*	b*
HMP-1	734.82 ± 1.81 <sup>a*</sup>	-	63.28 ± 0.02 <sup>b</sup>	-1.34 ± 0.01 <sup>a</sup>	4.00 ± 0.04 <sup>b</sup>
HMP-2	369.41 ± 0.95 <sup>c</sup>	+	63.65 ± 0.08 <sup>b</sup>	-1.40 ± 0.02 <sup>a</sup>	5.21 ± 0.02 <sup>b</sup>
LMP-1	469.99 ± 0.01 <sup>b</sup>	-	77.31 ± 0.08 <sup>a</sup>	-0.61 ± 0.01 <sup>b</sup>	6.48 ± 0.17 <sup>a</sup>
LMP-2	322.73 ± 1.02 <sup>c</sup>	+	77.09 ± 0.04 <sup>a</sup>	-0.41 ± 0.01 <sup>b</sup>	7.53 ± 0.01 <sup>a</sup>
LMP-3	383.11 ± 0.44 <sup>c</sup>	+	62.78 ± 0.16 <sup>b</sup>	-1.25 ± 0.04 <sup>a</sup>	3.28 ± 0.19 <sup>c</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

\* HMP-1: yüksek metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-1, HMP-2: yüksek metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-2, LMP-1: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-1, LMP-2: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-2, LMP-3: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-3

Çalışma kapsamında üretilen emülsiyon oleojellerinin (HMP-1, HMP-2, LMP-1, LMP-2, LMP-3) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) Tablo 44'te sunulmuştur. Emülsiyon oleojel örneklerinde ısıtma soğutma döngüsünde emülsiyon kırılacağı için DSC ile kristalizasyon testi yapmak mümkün olmamaktadır bu sebeple sonuçlardan da görüldüğü üzere örneklerin sadece ergime özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre LMP-1 ve LMP-3'ün ergime tepe sıcaklıklarının farklı iki fraksiyona, HMP-1 numunesinin ise üç fraksiyona sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek ve düşük metoksilli pektinlerin içerdiği fraksiyonların molekül ağırlığının farklı oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm pektin emülsiyon oleojellerinin ergime tepe sıcaklıklarının  $83.55 \pm 0.04$   $^{\circ}C$  ile  $104.69 \pm 0.83$   $^{\circ}C$  arasında değiştiği nispeten yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumun oleojellerin içerdiği yüksek molekül ağırlığına sahip bir karbonhidrat polimeri olan pektin sebebiyle olduğu tahmin edilmektedir. Yüksek sıcaklık derecelerinde ergime noktasına sahip oluşu emülsiyon oleojellerinin gıda uygulamaları için bir avantaj sağlayabilirken örneğin ağız boşluğunda ergime süresinin uzun olması bazı durumlarda bir dezavantaj gibi düşünülebilmektedir. Bu ifade karbonhidratların ağız boşluğunda kısmen erimeyip mide öz suyundan geçerek ince bağırsakta sindirilmesi bilgisiyle örtüşmektedir.

Tablo 44

Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>Δ H<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>HMP-1-Fr.1</b>	83.28 ± 1.49	83.55 ± 0.04	10.53 ± 1.87
<b>HMP-1-Fr.2</b>	93.92 ± 1.36	94.07 ± 1.16	1.64 ± 0.99
<b>HMP-1-Fr.3</b>	100.22 ± 0.99	101.23 ± 0.79	37.43 ± 0.59
<b>HMP-2</b>	99.09 ± 0.95	102.37 ± 0.69	65.77 ± 0.74
<b>LMP-1-Fr.1</b>	98.63 ± 1.03	98.95 ± 0.98	157.62 ± 2.93
<b>LMP-1-Fr.2</b>	104.15 ± 0.77	104.69 ± 0.83	274.21 ± 1.73
<b>LMP-2</b>	95.95 ± 0.13	97.11 ± 0.89	39.82 ± 1.49
<b>LMP-3-Fr.1</b>	89.03 ± 0.62	90.76 ± 0.55	2.75 ± 0.01
<b>LMP-3-Fr.2</b>	102.20 ± 1.19	101.78 ± 0.67	2.31 ± 0.23

HMP-1: yüksek metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-1, HMP-2: yüksek metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-2, LMP-1: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-1, LMP-2: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-2, LMP-3: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-3



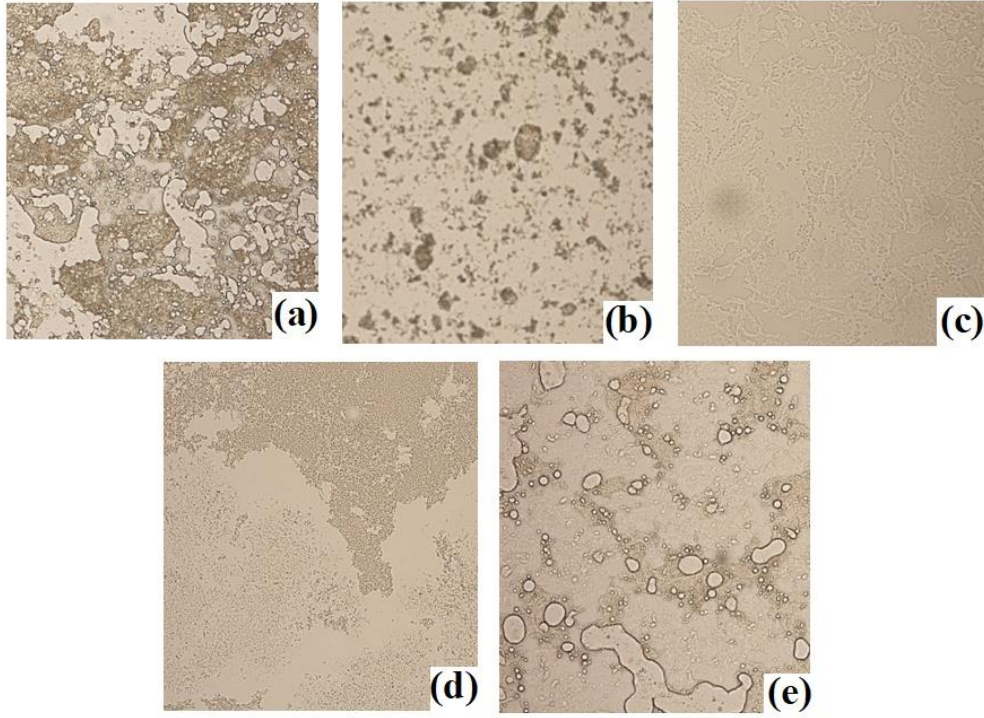
Pektin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 45'te verilmiştir. Ayrıca her bir emülsiyon oleojel örneğinin XRD grafiği de Ek 10'da çizilmiştir. Tüm emülsiyon oleojellerin XRD grafikleri incelendiğinde; HMP-1, 4.62 ve 4.10 Å, HMP-2, 4.46 Å, LMP-1, 4.44 Å, LMP-2, 18.74 Å, LMP-3, 4.45 Å, değerlerinde tepe noktalarına sahip olduğu tespit edilmiştir. (AOCS, 2012)'a göre bir numunenin kırınım deseninin tepe noktası 4.2 Å değerinde gözleniyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å tepe noktaları içeriyorsa  $\beta$  ve 4.6 Å konumunda bir tepe noktasına sahip ise  $\beta$  poliformik formuna sahip olduğu bildirilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda oleojel örneklerinin polimorfik formları sırasıyla HMP-1  $\beta$  tipte ve HMP-2, LMP-1 ve LMP-3 örnekleri ise  $\beta$  tipine sahip olduğu tespit edilmiştir. Net bir belirgin pike sahip olmayan LMP-2 örneğinde ise durumun diğer örneklerden farklı olduğu bu emülsiyon oleojelinde daha çok amorf yığın varlığının olabileceği belirlenmiştir. Ağırlıkça %0.3 Ksantan gam (XG), %0.2, 0.4, 0.6 0.8 ve 1.0 değişen konsntrasyonlarda hidroksipropil metil selüloz (HPMC) ve soya fasulyesi yağından hazırlanan emülsiyon ve oleojellerinin iç yapısını belirlemek için polimorfik özellikleri araştırılmış HPMC ve XG'nin her ikisinde de kristalin ve amorf karışımının yanı sıra yarı kristal yapı gösterdiği belirlenmiştir. Hazırlanan sulu çözelti ve emülsiyonlar oleojellerindeki polisakkaritlerin moleküler zincirinin uzaması ve karışması sebebiyle konformasyon geçişine sebep olan  $2\theta = 20^\circ$ 'de yalnızca geniş bir tepe bildirilmiştir (Meng vd., 2018a). Yüksek ve düşük metoksilli pektin ile elde edilen emülsiyon oleojel sistemlerinde gözlenen farklı kristalin formlarının kullanılan pektin türünün yanı sıra ilave edilen farklı emülgatör sistemlerinin gerçekleştirdiği moleküller arası bağlardan kaynakladığı düşünülmektedir.

Tablo 45

Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>HMP-1</b>	2.10, 19.19, 21.65	41.91, 4.62, 4.10
<b>HMP-2</b>	19.84	4.46
<b>LMP-1</b>	3.88, 19.95	22.77, 4.44
<b>LMP-2</b>	2.04, 4.71	43.13, 18.74
<b>LMP-3</b>	19.91	4.45

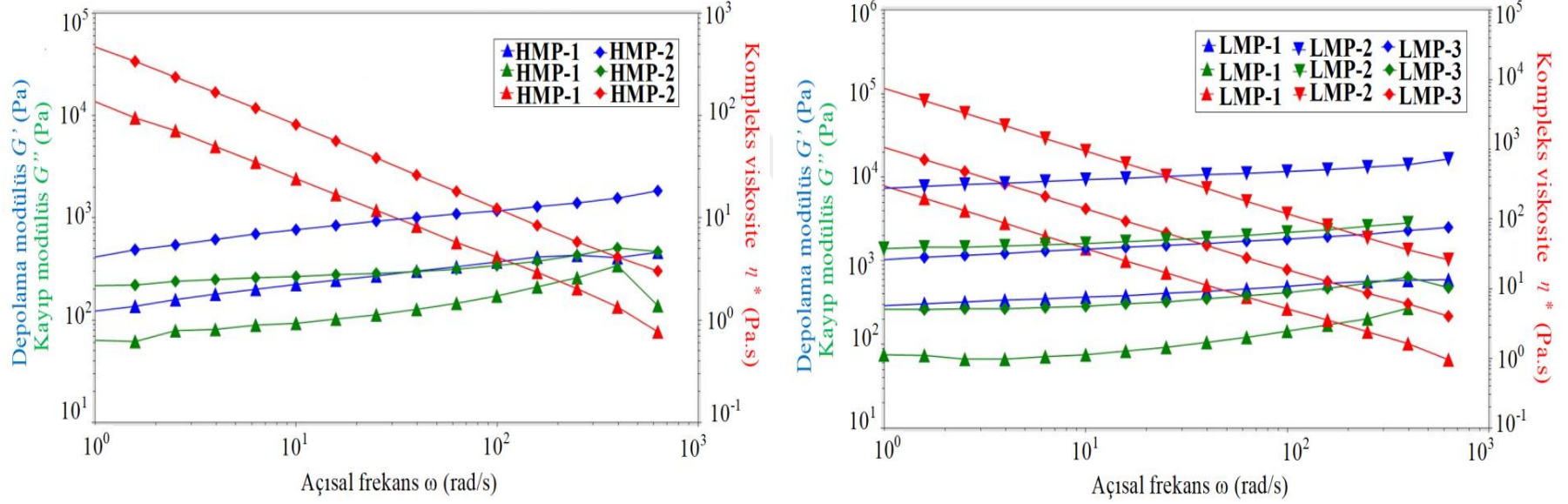
HMP-1: yüksek metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-1, HMP-2: yüksek metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-2, LMP-1: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-1, LMP-2: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-2, LMP-3: düşük metoksilli pektin emülsiyon oleojeli-3



Şekil 47. Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a: HMP-1, b: HMP-2, c: LMP-1, d: LMP-2, e: LMP-3) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 100x'dür).

Çalışma kapsamında geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerin 20 °C'deki PLM ile çekilen görüntüleri Şekil 47'de sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde emülsiyon yapısı hakkında bilgi veren damlacık büyüklüklerinin yanı sıra lipit kristal yapıları kısmen de olsa gözlenebilmektedir. Geliştirilen emülsiyon oleojellerinin çok bileşenli ve çift fazlı yapısı lipit kristallerini ayrı bir şekilde görebilmeyi imkansızlaştırmaktadır. Suyun damlacık yüzeyinde gelişen kristaller damlacık kenarında kalın duvar meydana getirmiştir. Bu damlacıkların içinde yer alan su fazında ise pektin moleküllerinin çapraz bağlarla bağlı su fazlı jelleri oluşturduğu düşünülmektedir. Böylece su damlacığı yoğun ve kıvamlı bir hal almış ve sürekli faz olan yağ fazını akmayan stabil bir forma kavuşturmuştur. Literatürde yer alan protein-polisakkarit komplekslerinden hazırlanmış HIPE (high internal phase emulsion, yüksek iç faz emülsiyonu) çalışmaları buna benzer emülsiyon oleojel sistemleri benzerlik gösterdiği düşünülmektedir (Wijaya vd., 2018). Yüksek metoksilli narenciye pektini, çay polifenol palmitat (Tp-palmitat) parçacıkları (emülsiyon stabilizatörü) ve kamelya yağı ile oluşturulan oleojellerin geliştirildiği bir çalışmada kamelya bazlı oleojeller

sabit Tp-palmitat konsantrasyonu ve artan narenciye pektin konsantrasyonlarda emülsiyonlar hazırlanarak üretilmiştir. Söz konusu çalışmada emülsiyon damlacık boyutunun narenciye pektin konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir. Yüksek pektin konsantrasyonunda damlacık boyutu dağılımının biraz daha geniş olduğu görülmüş bu durumunun bir araya gelmiş damlacık sayısını artmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Luo vd., 2019). HMP'nin %3 ve %4 konsantrasyonunda hazırlanan örneklerin a ve b görüntüleri ve LMP'nin %3 ve %4 konsantrasyonda hazırlanan c ve e görüntülerinde elde edilen sonuçlar çalışma sonuçlarıyla paralellik göstermiştir. Çalışma kapsamında yüksek metoksilli pektini sulu fazda jelleştirerek hareketsiz kılmak için keçiyoynuzu gamı, düşük metoksilli pektini jelleştirmek için ise kalsiyum klorür tuzu kullanılmıştır. İlave edilen çeşitli emülgatörler (Span 60, Tween 20 ve Tween 40) ise su-yağ ara yüzeyinde damlacık stabilizasyonuna katkı sağlamıştır.

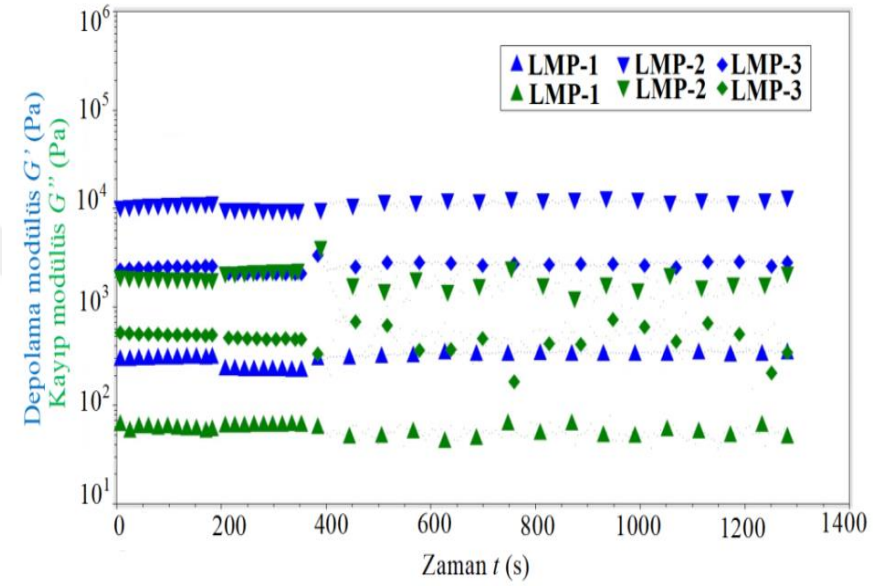
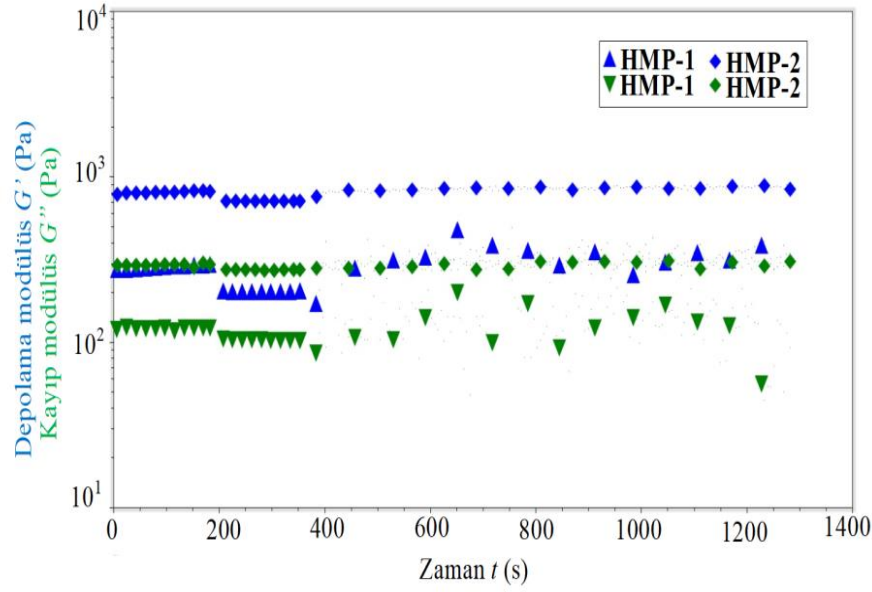


Şekil 48. Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Üretilen HMP-1, HMP-2, LMP-1, LMP-2 ve LMP-3 emülsiyon oleojellerinin 10 °C ve 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında frekans tarama testleri uygulanmış, depolama modülüs ( $G'$ ), kayıp modülüs ( $G''$ ) ve karmaşık viskozite değerleri ( $\eta^*$ ) ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 48'de sunulmuştur. Oleojellerin tüm reolojik analizlerinde kullanılmak için önce uygun LVR bölgesi tespit edilmiştir. HMP-1, HMP-2, LMP-1, LMP-2 ve LMP-3 örneklerine ait gerinim değerleri sırasıyla %0.102, %0.158, %0.160, %0.062 ve %0.100 olarak belirlenmiştir. Emülsiyon oleojellerinin jel gücünü incelemek için frekans tarama testleri yapılmıştır. Frekans tarama sonuçlarına göre 1-1000 rad/s açısal frekans aralığında tüm oleojellerde  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş, yani hepsinde katı benzeri jel yapının varlığı gözlenmiştir. Peyniraltı suyu protein izolatu ve ksantan gamı ile üretilen emülsiyon dolgulu jellerde  $G'$ ,  $G''$  değerinden on kat daha yüksek olduğu ve bunların frekansa bağlı olamadığı bildirilmiş bu sonuç emülsiyon jellerinin katı benzeri davranış sergilediği bildirilmiştir (Geremias-Andrade vd., 2017). Emülsiyon oleojellerinin jel dayanaklılığı bakımından aralarında farklılıklar tespit edilmiştir.  $G'$  değeri yaklaşık olarak 400 Pa değerinde olan HMP-2 örneğinin, HMP-1 örneğinden 4 kat daha yüksek kuvvetliliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Düşük metoksilli pektin jelleri arasında  $G'$  değeri yaklaşık olarak 10.000 Pa olan LMP-2 en yüksek jel kuvvetliliğine sahipken  $G'$  değeri yaklaşık 300 Pa olan LMP-1 örneği ise en düşük jel kuvvetlilikte olduğu tespit edilmiştir. Tüm örnekler içinde en sert jel yapı Tween 40 emülgatörü ve  $\text{CaCl}_2$  ile hazırlanan LMP-2'de görülmüştür. LMP jelleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler yerine farklı iki zincirden iki karboksilat arasındaki kalsiyum köprüleri vasıtasıyla iyonik çapraz bağlarla stabilize edilmektedir, bu durum yumurta kutusu modeli olarak açıklanmaktadır (Axelos ve Thibault, 1991, Morris vd., 1982). Düşük metoksilli pektinler polimer zincirleri arasında yeterli  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu varlığında yumurta kutusu modeli ile ağsı yapı oluşturmakta ve bu bölgede oluşan kuvvetli yapı sayesinde sulu fazın jelleşip hapsedildiği düşünülmektedir. HMP-1 örneğine göre daha fazla ayçiçek yağı ve daha az miktarda keçiyoynuzu ilavesi ve %4 konsantrasyonda yüksek metoksilli pektin ile hazırlanan HMP-2 örneğinin jel kuvvetinin nispeten HMP-1'den daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki tip pektin ile hazırlanan örneklerde de yüksek konsantrasyonlarda pektin içeren emülsiyon oleojellerinin ( $\text{LMP-2} \geq \text{LMP-3} > \text{LMP-1}$ ) ve ( $\text{HMP-2} > \text{HMP-1}$ ) daha sert jel oluşturabildiği belirlenmiştir. Bir çalışmada, %1,5'den %4,5'e (m/v) kadar değişen narenciye pektin konsantrasyonunda yapılandırılan kamelya yağı bazlı emülsiyon oleojellerin jel mukavemetinin frekans tarama testi ile araştırıldığı bir çalışmada pektin konsantrasyonlarının %1,5'ten %3,5'e artmasıyla jel gücünün önemli

ölçüde arttığı belirlenmiş ve oleojellerin jel kuvvetinin pektin konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği, daha yüksek pektin konsantrasyonunun daha yüksek  $G'$  değerlerine sahip daha güçlü oleojellerin üretimine olanak sağladığı bildirilmiştir (Luo vd., 2019). Çalışma kapsamında elde edilen sonuçların literatür bulguları ile benzer olduğu gözlenmiştir.

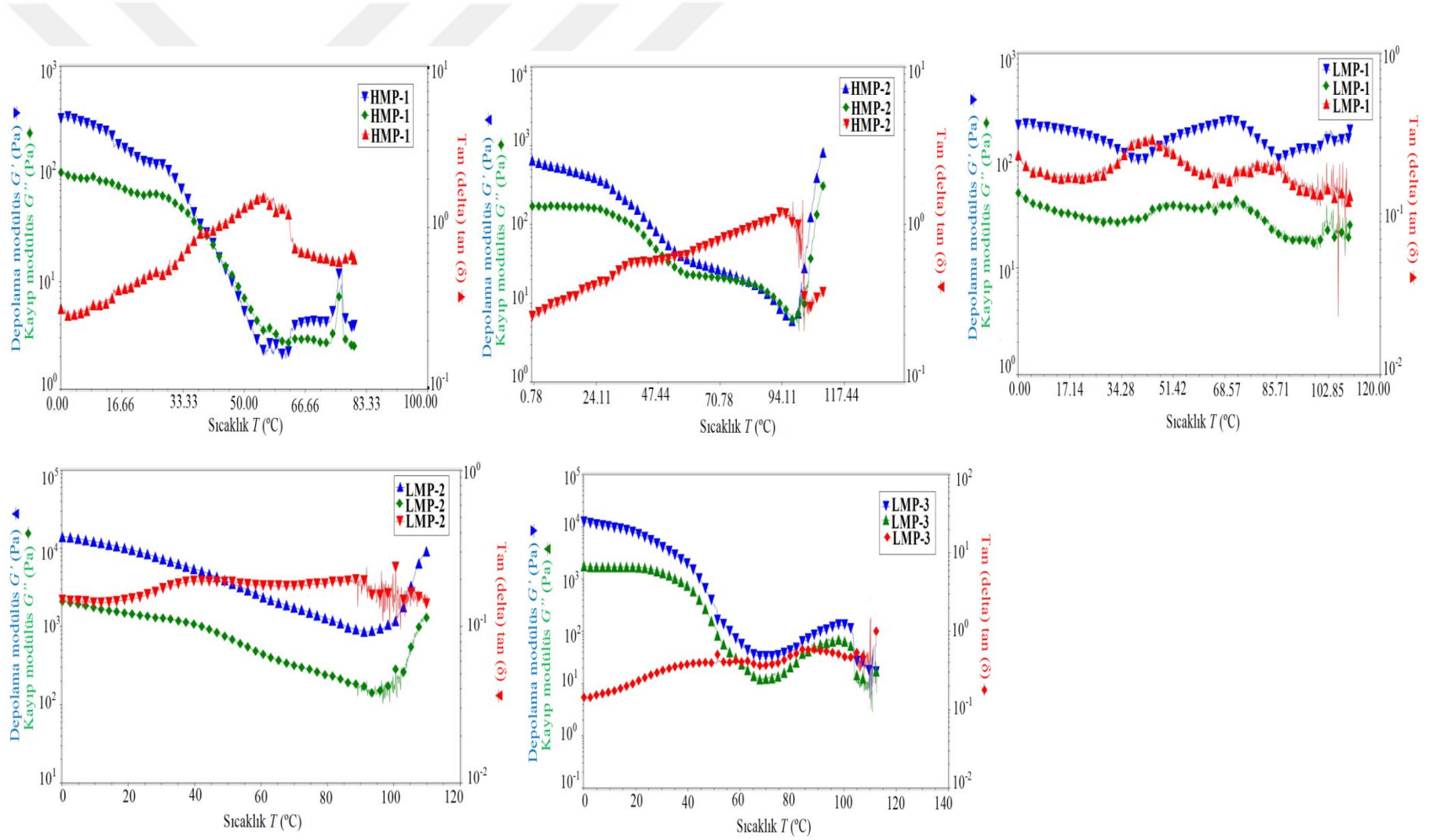




Şekil 49. Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerinin 10 °C sabit sıcaklık, 1 Hz sabit frekans, 180, 180 ve 900 s gibi üç farklı zaman aralıkları ile LVR gerinimi, LVR'den daha yüksek ve daha düşük değerlerde gerinime maruz bırakılarak zamana bağlı viskoelastik davranışı analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 49'da sunulmuştur. Grafikler incelediğinde bu örneklerin tek bileşene sahip oleojel örneklerinde olduğu gibi net bir yapısal geri kazanımının varlığından söz etmek mümkün olmamıştır. Uygulanan yüksek kuvvet ( $LVR_{strain} \leq Strain$ ) ile birlikte ikinci zaman diliminde yapı kırılmış, fakat tekrar dinlenme altında olduğu üçüncü zaman diliminde ( $LVR_{strain} \geq Strain$ ) yapı geri kazanılamamıştır. Yüksek metoksilli narenciye pektini, çay polifenol palmitat (Tp-palmitat) parçacıkları (emülsiyon stabilizatörü) ve kamelya yağı bazlı oleojellerin geliştirildiği bir çalışmada emüljellerin tiksotropik davranışını incelemek için zaman tarama testi gerçekleştirilmiş bu amaçla üç aralıklı tiksotropi testi rotasyonlarla uygulanmıştır. Sabit kayma hızında oleojellerin viskozitesinde kayma zamanı artışı ile yavaş yavaş azalma görülmüş, daha düşük kayma hızında ( $0.1 s^{-1}$ ) görünen viskozite aynı kayma zamanı altında daha yüksek kayma hızında ( $10 s^{-1}$ ) çok daha büyük olduğu görülmüş ve kayma hızı  $10 s^{-1}$ 'den  $0.1 s^{-1}$ 'e ayarlandığında oleojellerin viskozitesi geri kazanıldığı gözlenmiştir. Söz konusu çalışmada, birlikte tersinir bir elastik jel ağı oluşturabilen Tp-palmitat parçacıkları ve narenciye pektininin birleşik etkisi mekanik kuvvetleri ortadan kaldırabilmek için yeterli olmuş, yapı geri kazanımı sağlandığı bildirilmiştir (Lou vd., 2019). Çalışma kapsamında üretilen HMP ve LMP emülsiyon oleojellerinde kısmi bir yeniden oluşma gözlenmiş ancak tam anlamıyla bir geri dönüşüm belirlenememiştir. Bu anlamda elde edilen sonuçların literatür bulgularından biraz farklı olduğu saptanmıştır. Bunun sebebinin, emülsiyon damlacık yapılarının deformasyona uğradığında damlacık büyümesi ve birleşmesiyle, yapının geri kazanımını sınırlandırabilmiş olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, hibrit sistemler oluşturmak için kristal ve polimerin birlikte kullanımının tiksotropik geri kazanımı iyileştirebileceği bildirilmiştir (Patel, 2017).





Şekil 50. Geliştirilen pektin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Pektin emülsiyon oleojellerinin sabit gerinim değerleri ve 1 Hz sabit frekansta sıcaklık değişiminin jel yapı üzerindeki etkisi, sıcaklığın 0 °C'den 120 °C'ye kadar 1 °C'er lik artışla yükseltildiği sıcaklık rampa testleri ile tespit edilmiştir. Örneklere ait  $G'$ ,  $G''$  ve  $\tan\delta$  değerleri Şekil 50'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre HMP-1 ve HMP-2 örneklerinde yaklaşık olarak 34 °C ve 72 °C değerlerinde jel yapıların çapraz noktaya ulaşarak likitleştiği gözlenmiştir. LMP-1, LMP-2 VE LMP-3 numunelerinde artan sıcaklıkla birlikte  $G'$  ve  $G''$  yavaş yavaş azalma göstermiş fakat jel yapının hiçbir zaman kaybolmadığı belirlenmiştir. Tüm emülsiyon oleojellerinin  $\tan\delta$  değerinin belirli bir noktada modül değerleri ile kesiştiği gözlenmiştir. Başka bir ifadeyle bu noktalardaki sıcaklık derecelerinde camsı geçiş olayının varlığından bahsetmek mümkündür. Genellikle yüksek yoğunluklu karbonhidrat polimer çözeltilerinde görülen camsı geçiş olayının sulu fazda yüksek miktarda pektin polimeri içeren bu sistemlerde de görülmesini mümkün kılmaktadır. HMP-1, HMP-2, LMP-1, LMP-2 ve LMP-3 numunelerinde yaklaşık olarak sırasıyla 38, 48, 35 42 ve 60 °C sıcaklık değerlerinde bir camsı geçiş olayı gözlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, bir hidrokolloid (keçiboynuzu,  $\kappa$ -karragenan, ksantan, maltodekstrin) matrisi içinde keten tohumu yağı içeren düşük yağlı emülsiyon oleojelleri üretilmiş ve sıcaklık değişimine tepkisi, 5 ile 80 °C arasında bir sıcaklık rampa testi ile araştırılmıştır. Çalışmada tüm emülsiyon oleojelleri için benzer şekilde tüm sıcaklık değerlerinde  $G'$  değeri  $G''$  değerinden daha yüksek olarak belirlenmiş ölçülen sıcaklık aralığında stabil ve katı jel davranışının değişmediği saptanmıştır. Mevcut durum, bu emüljellerini, hazırlama sırasında ısıl işleme ihtiyaç duyan gıda formülasyonlarında kullanıldıklarında düşük sıcaklık stabilitesine sahip emüljellerine göre avantajlı kılmaktadır (Nasirpour-Tabrizi vd., 2020). Literatürde yer alan bir başka çalışmada, düşük metoksilli pektin ve zeytinyağı ile geliştirilen emülsiyon oleojelleri için de  $G'$  ve  $G''$  değerleri yaklaşık 60-65 °C kritik bir sıcaklıktan sonra ergime ile keskin bir düşüş göstermiş, emülsiyon kırılması ve pektin jeli deformasyonu meydana geldiği bildirilmiştir. (Lupi vd., 2015). Genel anlamda tüm emülsiyon oleojel sistemlerinin termal olarak yüksek oranda dayanıklılık gösterdiği, bu özelliğin farklı gıda ürünlerine uygulanabilirliği açısından bir avantaj olabileceği düşünülmektedir.

#### 4.1.7. $\gamma$ -Siklodekstrin-Metal-Organik Kafes Yapı (MOF) Emülsiyon Oleojelleri

Metal-organik kafes yapılar (MOF), metal birimlerinin organik ligantlarla kimyasal bağlar ile birleştirilmesiyle meydana gelen büyük ve kalıcı gözeneklilikte, düzenli boşluklar, dinamik esneklik ve estetik morfolojik özelliklere sahip, yeni bir kristal gözenekli sentetik malzeme sınıfı olarak son yıllarda en çok araştırılan alanlardan da biri olmuştur (Yılmaz ve Güner, 2018; Moussa vd., 2016). Yapı itibarıyla MOF'ler organik bir bağlayıcı ve koordinasyon bağları yoluyla bağlanan ve genişletilmiş üç boyutlu ağ içinde düzen oluşturarak normal ebatla boşluklar meydana getirecek şekilde düzenlenmiş bir metal kümeden oluşmaktadır (Silva vd., 2010). Gözenekli koordinasyon polimerleri olan bu hibrit malzeme, kristal veya amorf bir yapıya sahip olup kristal yapının düzenli oluşu ve gazlı veya uçucu bileşikler için daha yüksek yükleme kapasitesi sebebiyle daha çok kullanım alanına sahiptir (Wu vd., 2019). Mükemmel gözenekli yapısı gaz depolama, kataliz, gaz ayırma ve ilaç dağıtım alanlarında kullanımına imkân sunarken karbon yakalama için de çözüm olarak ortaya çıkmıştır. Fakat en büyük dezavantajı organik öncülerin yüksek maliyetli oluşu, tüketilemez ve zararlı oluşudur. Buna rağmen son zamanlarda sentezlenen gama-siklodekstrin MOF ( $\gamma$ -CD-MOF) yenilebilir gıda sınıfı bir ürün olarak dikkat çekerek umut vaad edici olmuştur (Zhou vd., 2012; Yan vd., 2016; Smaldone vd., 2010).

Nişasta ve nişastadan geliştirilen simetrik bir siklik oligosakkarit olan  $\gamma$ -CD kullanılarak üretilen  $\gamma$ -CD-MOF'lar sekiz adet asimetrik  $\alpha$ -1-4- bağlı D-glukopiranozid biriminden oluşmaktadır. CD-MOF'lardaki yapı üniteleri, uygun sıcaklık ve basınç altında sulu ortamdaki potasyum iyonları ile bağlanmakta ve tam merkezli kübik bir yapı oluşturmaktadır (Smaldone vd., 2010). Gama-siklodekstrin-MOF ( $\gamma$ -CD-MOF) laboratuvar şartlarında şu şekilde sentezlenmiştir; 1.30 g  $\gamma$ -siklodekstrin ve 0.45 g potasyum hidroksit 20 ml saf su içerisinde 500 rpm'de karıştırılarak tamamen çözülmüştür. Çözelti süzülerek 50 mL metanol içeren bir behere konulmuş ve ağzı kapatılmıştır. Beher 7 gün boyunca  $23 \pm 0.1$  °C ve %50  $\pm 2$  bağıl nem içeren ortamda saklanmıştır. Daha sonra mevcut kristaller süzülmüş ve 25 °C'de vakum altında 10 saat ve 45 °C'de 12 saat kurutulmadan önce 3 kez 30 ml metanol ile yıkanmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen gama-siklodekstrin-MOF kristalleri renkli camlara konulmuştur (Moussa vd., 2016).

Laboratuvarımızda sentezlenen  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes (MOF) yapının ayçiçek yağı ile oluşturduğu altı adet emülsiyon oleojellerinin (MOFO-1a, MOFO-2a, MOFO-3a, MOFO-1b, MOFO-2b, MOFO-3b) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 46’da verilmiştir.

Geliştirilen emülsiyon oleojellerinde MOF yapısının sulu faz ve yağ fazında kısmen dağılması sağlanarak, yağ fazında oluşturabildiği gözenekli yapı sayesinde bitkisel likit yağ fraksiyonlarını immobilize edebilmesi sağlanmıştır. Nitekim MOFO-1a, MOFO-2a, MOFO-3a, MOFO-1b, MOFO-2b, MOFO-3b örneklerinde santrifüj stabilite sonuçları pozitif çıkmış (Şekil 13) yani santrifüj edilen (1300 xg’de 5 °C’de 15 dk) örneklerin yapısında herhangi bir kırılma gözlenmeden stabil jel formunun korunduğu tespit edilmiştir. Yağ fazı olarak üzüm yağı, sulu faz olarak çay polifenol sulu çözeltisi, stabilizatör olarak zein ve Tween 80 ve Span 80 sürfektanlarının kullanıldığı bir çalışmada yağ içinde su emülsiyonları hazırlanmış üretilen emülsiyonların bazı özellikleri ve santrifüj stabilitesi incelenmiştir. Santrifüj stabilite analizi düşük hızda santrifüj kararlılığı (4000 r/dk-15dk) ve yüksek hızda santrifüj kararlılığı (15000 r/dk-15 dk) testleri ile belirlenmiştir. Emülsiyonlar düşük hızlı santrifüj işleminden sonra stabil kalmış, yüksek hızla santrifüjleme sonrasında ise tabakalanma gözlenerek kırılmalar yaşanmıştır (Ye vd., 2020). Literatürde yer alan bu çalışmada elde edilen sonuçların MOF emülsiyon oleojellerinde 1300 xg’de 15 dk süreyle 5 °C’de elde edilen santrifüj testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

Üretilen  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapı emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 46’da sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, örneklerin L değerlerinin  $74.90 \pm 0.63$  ile  $78.55 \pm 0.91$  arasında değiştiği belirlenmiştir. MOFO-1a ve MOFO-1b örneklerinin L değerlerinin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken, MOFO-2a, MOFO-3a MOFO-2b örneklerinin ise L değerlerinin aynı olduğu fakat diğer üç numuneden daha beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Tüm  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapı emülsiyon oleojellerinin a\* değerlerinin negatif değerde olduğu yani hepsinde yeşilimsi rengin hâkim olduğu, en yüksek yeşil renge sahip emülsiyon oleojelin ise MOFO-3b olduğu gözlenmiştir. Örnekler b\* değerleri yönünden karşılaştırıldığında genel anlamda b\* değerlerinin pozitif değerde olduğu bir başka ifadeyle örneklerde sarı rengin hâkim olduğu, en yüksek sarımsak rengin ise MOFO-1b örneği olduğu tespit edilmiştir.  $\gamma$ -Siklodekstrin MOF yapıyı daha yüksek

konsantrasyonda (%10) içeren MOFO-1b, MOFO-2b, MOFO-3b örnekleri ile %5 konantrasyonda  $\gamma$ -siklodekstrin MOF içeren MOFO-1a, MOFO-2a, MOFO-3a örnekleri arasında renk bakımından net bir ayrımın görülmediği belirlenmiştir. Konsantrasyon artışı renkte çok büyük değişiklikler yaratmamıştır. Genel olarak tüm oleojel örneklerinin sarımsak renkte oluşu gıda uygulamalarında kullanılabilme durumunu artırmaktadır.

Tablo 46

Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal-organik kafes yapı (MOF) emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrfüj stabilitesi (SS)	L	a*	b*
MOFO-1a	+	76.93 ± 0.51 <sup>b*</sup>	-1.20 ± 0.03 <sup>b</sup>	3.90 ± 0.08 <sup>b</sup>
MOFO-2a	+	78.55 ± 0.91 <sup>a</sup>	-1.18 ± 0.01 <sup>b</sup>	4.04 ± 0.31 <sup>b</sup>
MOFO-3a	+	78.23 ± 0.01 <sup>a</sup>	-1.18 ± 0.01 <sup>b</sup>	3.84 ± 0.01 <sup>b</sup>
MOFO-1b	+	76.72 ± 0.74 <sup>b</sup>	-1.04 ± 0.04 <sup>c</sup>	5.00 ± 0.04 <sup>a</sup>
MOFO-2b	+	77.58 ± 0.79 <sup>a</sup>	-1.13 ± 0.04 <sup>c</sup>	4.93 ± 0.27 <sup>a</sup>
MOFO-3b	+	74.90 ± 0.63 <sup>c</sup>	-1.49 ± 0.05 <sup>a</sup>	4.84 ± 0.22 <sup>a</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

MOFO-1a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-1, MOFO-2a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli- 2, MOFO-3a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-3, MOFO-1b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-1, MOFO-2b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-2, MOFO-3b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-3

Çalışma kapsamında üretilen  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapı emülsiyon oleojellerinin (MOFO-1a, MOFO-2a, MOFO-3a, MOFO-1b, MOFO-2b, MOFO-3b) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) Tablo 47’de sunulmuştur. Emülsiyon oleojel örneklerinde ısıtma soğutma döngüsünde emülsiyon kırılacağı için DSC ile kristalizasyon testi yapmak mümkün olmamaktadır bu sebeple sonuçlardan da görüldüğü üzere örneklerin sadece ergime özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre örneklerin çoğunun birden fazla  $T_m$  fraksiyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Numunelerin tümü değerlendirildiğinde ergime tepe sıcaklıklarının  $90.16 \pm 0.90$  ile  $103.33 \pm 1.68$   $^{\circ}C$  arasında değiştiği gözlenmiştir. Tek bileşenden elde edilen oleojellerin aksine multi komponent

içerikli emülsiyon oleojellerinde ergime tepe sıcaklıklarının genellikle yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ağız boşluğunda kolayca ergiyebilen mum oleojellerinin aksine emülsiyon oleojelleri ağız boşluğunda ergimeyen ancak kıvamlı yarı-likit ve yarı-katı preparatlar olarak algılanabilmektedir. Ergime tepe sıcaklık değerlerinin yüksek oluşu örneklerin termal dayanımını için bir avantaj iken özellikle ısıl işlem uygulaması gerektirmeyen gıda maddeleri için daha uygun oldukları düşünülmektedir. Yüksek sıcaklık dereceleri emülsiyon kırılmasına yol açabileceği ve su fazının buharlaşma riski düşünüldüğünde bu kaçınılmaz bir durumdur. Ancak ergime tepe sıcaklık değerleri değerlendirildiğinde her koşulda emülsiyon oleojellerinin yüksek sıcaklık derecelerine dayanıklı olduklarını söylemek mümkündür.

Tablo 47

Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal-organik kafes yapı (MOF) emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	$Onset_m$ (°C)	Pik ( $T_m$ ) (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
MOFO-1a-Fr.1	89.53 ± 0.43	90.16 ± 0.90	1.33 ± 0.39
MOFO-1a-Fr.2	95.82 ± 0.65	94.93 ± 1.03	7.24 ± 1.25
MOFO-1a-Fr.3	98.16 ± 0.00	98.56 ± 0.02	11.36 ± 1.61
MOFO-1a-Fr.4	100.43 ± 0.35	101.43 ± 0.26	68.83 ± 1.50
MOFO-2a-Fr.1	92.14 ± 0.04	92.39 ± 0.02	4.11 ± 1.34
MOFO-2a-Fr.2	102.88 ± 2.21	103.33 ± 1.68	19.56 ± 1.91
MOFO-3a-Fr.1	89.48 ± 0.55	90.67 ± 0.14	3.18 ± 0.68
MOFO-3a-Fr.2	93.56 ± 1.15	94.81 ± 0.28	3.63 ± 1.58
MOFO-3a-Fr.3	97.43 ± 0.13	99.74 ± 1.58	12.28 ± 1.04
MOFO-1b-Fr.1	94.36 ± 0.14	96.10 ± 0.05	50.20 ± 1.69
MOFO-2b-Fr.1	94.06 ± 0.67	97.36 ± 0.28	0.71 ± 0.34
MOFO-2b-Fr.2	97.55 ± 1.65	98.92 ± 1.41	4.01 ± 0.62
MOFO-2b-Fr.3	100.81 ± 1.12	101.51 ± 1.24	44.38 ± 2.24
MOFO-3b-Fr.1	95.92 ± 0.26	96.48 ± 0.14	4.38 ± 2.50
MOFO-3b-Fr.2	97.89 ± 0.15	98.84 ± 1.15	19.68 ± 1.12
MOFO-3b-Fr.3	100.93 ± 1.10	102.38 ± 0.60	5.33 ± 0.25

MOFO-1a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-1, MOFO-2a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli- 2, MOFO-3a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-3, MOFO-1b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-1, MOFO-2b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-2, MOFO-3b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-3

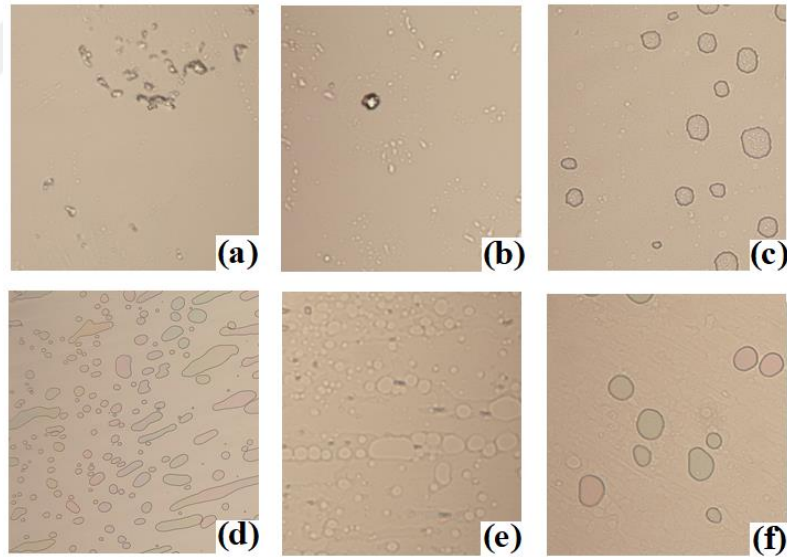
$\gamma$ -Siklodekstrin MOF yapı emülsiyon oleojellerinin ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 48'de sunulmuştur. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Ek 11'de çizilmiştir. Emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri incelendiğinde; MOFO-3a, MOFO-1b, MOFO-2b, MOFO-3b numunelerinde 4.53 Å değerinde tek bir pik, MOFO-1a'da 4.56 Å değerinde ve MOFO-2a'da 4.52 Å değerinde bir pik bulunmaktadır. Bir numunenin kırınım desenine göre tepe noktası 4.2 Å değerinde gözleniyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å tepe noktaları içeriyorsa  $\beta'$  ve 4.6 Å konumunda bir tepe noktasına sahip ise  $\beta$  polimorfik formu olduğu bildirilmiştir (AOCS, 2012). 4.6 Å civarında tek bir pik içeren örneklerin kristal polimorfik tipinin kaba ve taneli yapı olan  $\beta$  olduğu söylenebilmektedir. Mısır yağının stearik asit-  $\beta$ -sitosterol (SO),  $\gamma$ -orizenol- $\beta$ -sitosterol (GO), lesitin- $\beta$ -sitosterol (LO) ile oluşturduğu üç farklı oleojel ve kakao yağından belirli oranlarda karıştırılarak elde edilen çikolataların morfolojisinin incelendiği bir çalışmada üç oleojel kullanılarak üretilen çikolataların 4.58 Å'da tek bir pik içerdiği dolayısıyla polimorfik formunun  $\beta$  olduğu belirlenmiştir (Sun vd., 2021). Çikolatanın sahip olduğu  $\beta$  yapısı sıvı yağı hapsedmek için kararlı bir kristal ağ sergilemenin yanı sıra oluşabilecek deformasyona direnmek için de uygun bir ergime noktası sağlaması sebebiyle çikolata üretiminde istenen bir yapıdır (Pirouzian vd., 2020). Yağın çikolata içindeki  $\beta$  kristalimsi formu kaba ve taneli yapı itibarıyla kalıptan çıkarmayı kolaylaştırmak, çikolataya ideal doku ve görünümünü vermek ve buzlanmayı yavaşlatmaya yardımcı olmak gibi avantajları da mevcuttur (Abdul Halim, 2019). Genel olarak trigliseridler yağ kristalleri  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$  olmak üzere üç polimorfik formda sınıflandırılmaktadır. Düşük sıcaklık derecelerinde yağlar  $\alpha$  kristallerini oluşturmaktadır. Bu form oldukça kararsızdır kristalleşmeye başlar ve hızla  $\beta'$  formuna dönüşebilmektedir.  $\beta$  formlarının ise yüksek erime noktasına sahip kararlı bir kristal form olduğu bilinmektedir (De Oliveira vd., 2015). Çalışma sonuçlarında da görüldüğü gibi ergime tepe sıcaklık değerlerinin yüksek olduğu DSC sonuçlarında gözlenmiş, bu anlamda X-ışınları kırınım deseni sonuçları ile paralellik gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 48

Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal-organik kafes yapı (MOF) emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
MOFO-1a	7.47, 11.39, 11.95, 15.75, 19.44, 34.72	11.83, 7.76, 7.40, 5.62, 4.56, 2.58
MOFO-2a	3.94, 11.37, 18.46, 19.63, 34.71	22.38, 7.77, 4.80, 4.52, 2.58
MOFO-3a	7.36, 11.37, 19.54	12.01, 7.77, 4.53
MOFO-1b	3.54, 7.10, 10.66, 11.25, 19.54, 34.75	24.94, 12.43, 8.29, 7.86, 4.53, 2.58
MOFO-2b	3.66, 7.17, 10.71, 11.86, 14.89, 19.54	24.14, 12.31, 8.25, 7.46, 5.94, 4.53
MOFO-3b	7.04, 11.35, 19.54	12.53, 7.79, 4.53

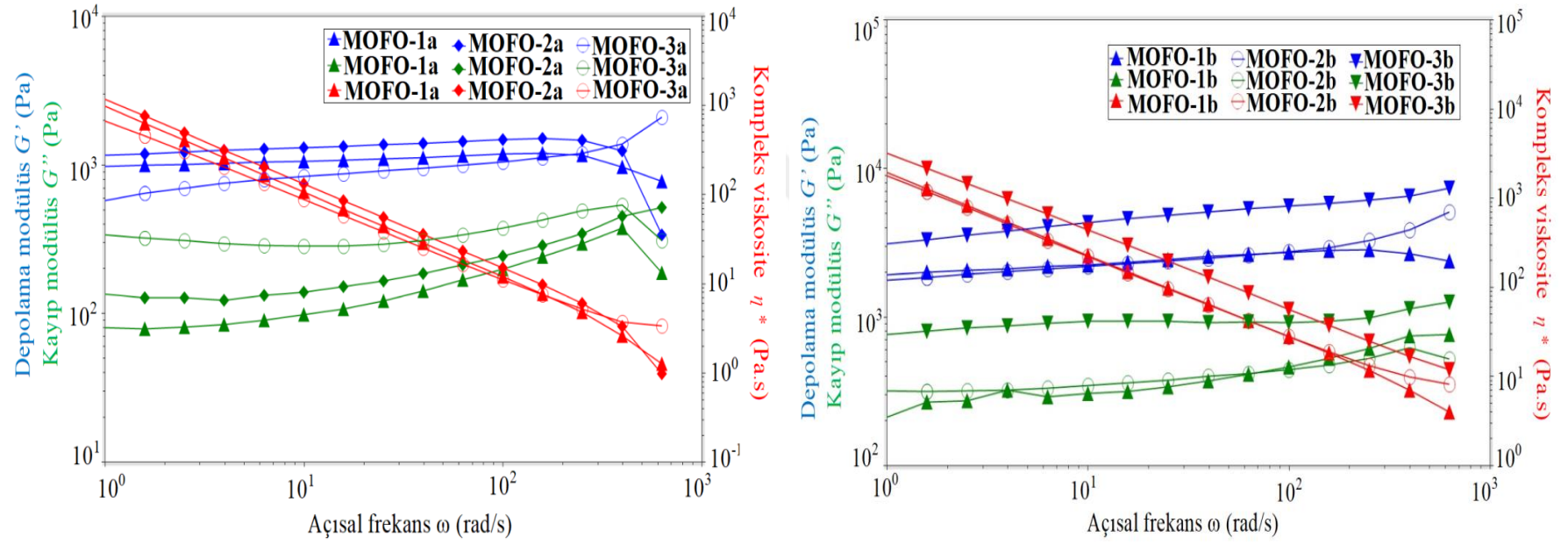
MOFO-1a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-1, MOFO-2a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli- 2, MOFO-3a: %5  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-3, MOFO-1b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-1, MOFO-2b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-2, MOFO-3b: %10  $\gamma$ -siklodekstrin metal organik kafes içeren emülsiyon oleojeli-3



Şekil 51. Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal-organik kafes yapı (MOF) emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a: MOFO-1a, b: MOFO-2a, c: MOFO-3a, d: MOFO-1b, e: MOFO-2b, f: MOFO-3b) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 200x'dir)

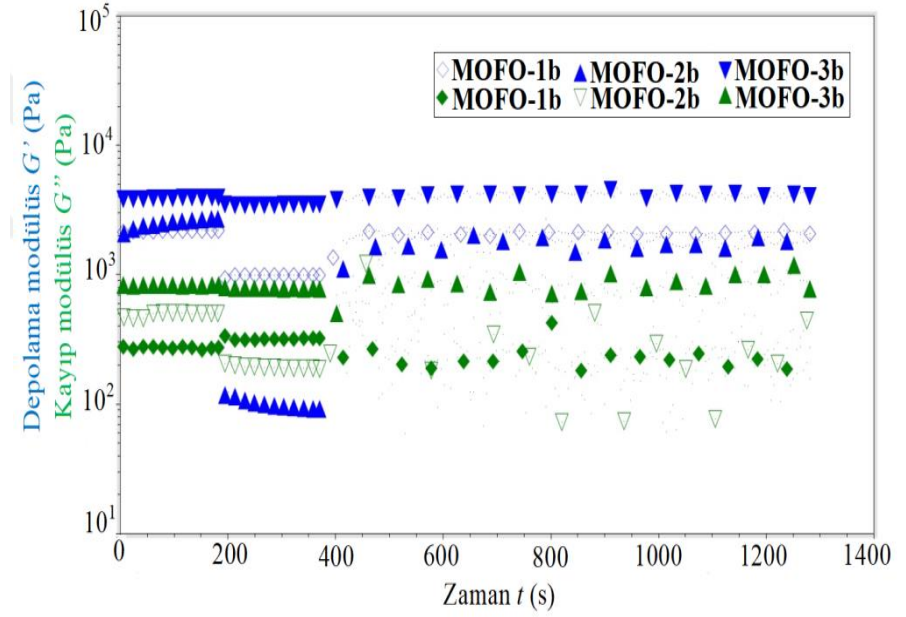
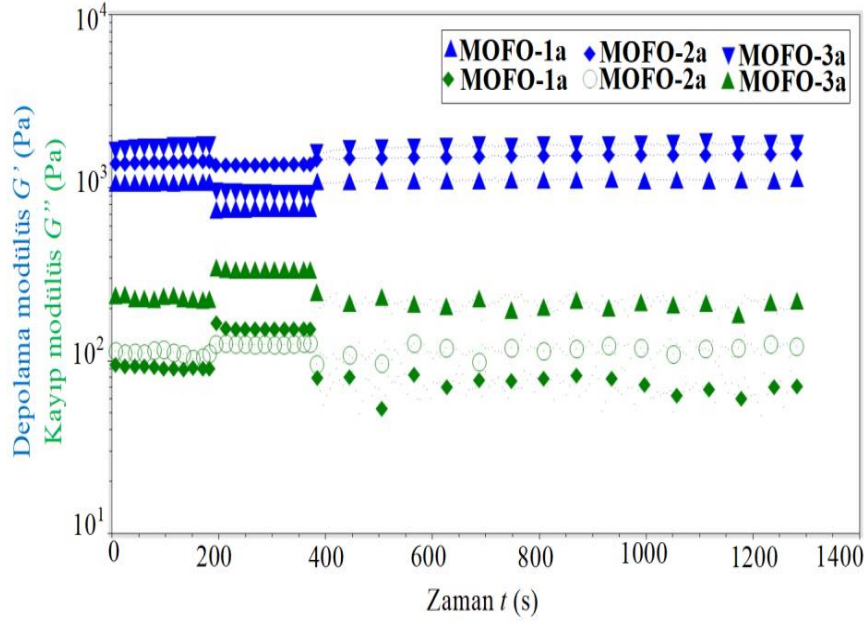


Geliştirilen emülsiyon oleojellerinin 20 °C’de polarize ışık mikroskobu ile (PLM) ile çekilen görüntüleri Şekil 51’de gösterilmiştir. Kalın bir duvarla çevrili su damlacıkları ve su damlacıkları içindeki suyu hapseden şişmiş formdaki MOF yapısı fotoğraflarda gözlenmektedir. %10 konsantrasyonda  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapı ile hazırlanan d, e ve f örneklerinde, %5 konsantrasyonda  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapı ile hazırlanan a, b ve c örneklerine göre daha yoğun olan damlacıklar tespit edilmiştir. Pirinç kepeği yağının %0.5’den %25’e kadar artan konsantrasyonda pirinç mumu ile oluşturduğu oleojellerin yapısal özelliklerinin polarize ışık mikroskobuyla araştırıldığı bir çalışmada jel oluşumuna bağlı oluşan kristal sayısının yoğunluğunun mum konsantrasyonunun artışıyla arttığı kristal iğne uzunluğunun ise %1 konsantrasyonda hazırlanan oleojelde yaklaşık ~7um iken %25 konsantrasyonda hazırlanan oleojelde ~42 um’ye yükseldiği bildirilmiştir (Wijarnprecha vd., 2018). Benzer bir çalışmada mısır özü yağı ve farklı konsantrasyonlarda (%3, 5, 7 ve %9) pirinç kepeği mumu ile geliştirilen oleojellerin kristal morfolojik özellikleri ve mikro yapılarını incelediği bir çalışmada mum konsantrasyonunun artışıyla birlikte oluşan kristal miktarı ve boyutunun da arttığı belirlenmiştir (Zhaoa vd., 2020). Çalışma kapsamında artan  $\gamma$ -siklodekstrin MOF konsantrasyon artışıyla daha yoğun damlacıklar tespit edilmesinin literatürdeki bulgularla benzer olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin her birinde su ve emülgatörler aynı miktarda kullanılmıştır. Ortaya çıkan damlacık çapı, damlacık yoğunluğu ve duvar kalınlıkları arasındaki farklılıkların likit yağ miktarındaki,  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapıdaki ve kullanılan emülgatörlerdeki (Tween 20, Tween 40 ve Tween 60) farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.



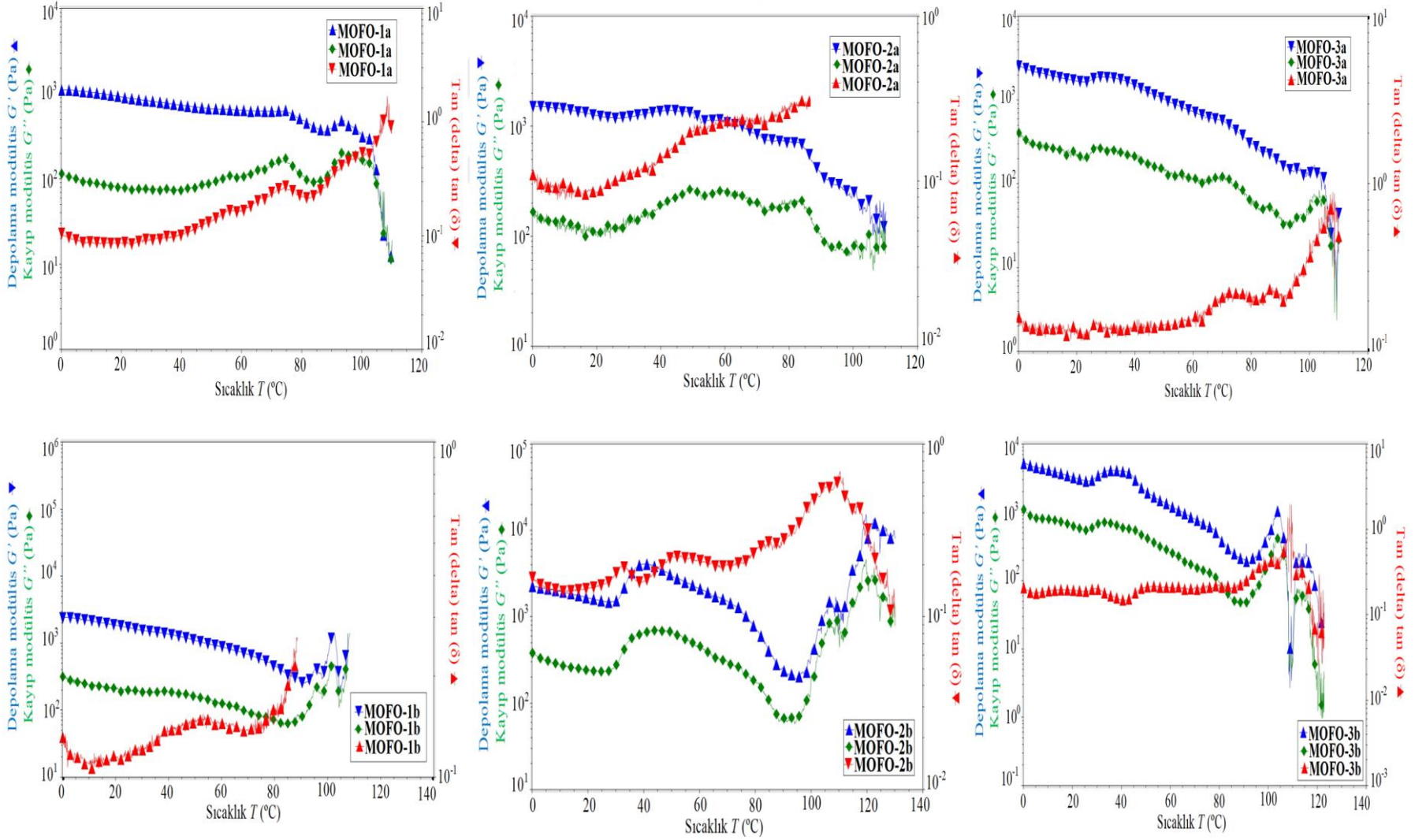
Şekil 52. Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal-organik kafes yapı (MOF) emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

$\gamma$ -Siklodekstrin MOF yapı emülsiyon oleojellerinin reolojik karakterizasyonu frekans tarama, zaman tarama ve sıcaklık rampa testleri gibi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla önce numunenin deformasyona uğramadığı LVR bölgesi belirlenmiştir. %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan gerinim taraması testi ile LVR tespiti yapılmıştır. MOFO-1a, MOFO-2a, MOFO-3a, MOFO-1b, MOFO-2b, MOFO-3b için LVR’de belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %1.000, 0.630, 0.157, 0.158, 0.100 ve 0.062 olarak tespit edilmiştir. İlk olarak LVR bölgesinde yapılan frekans tarama testi sonuçlarına göre tüm örneklerin  $G' > G''$  koşulunu sağladığı yani gerçek bir jel yapısında olduğu belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 52 grafiğinde sunulmuştur.  $G'$  değerlerinin sıralaması MOFO-2a > MOFO-1a > MOFO-3a ve MOFO-3b > MOFO-1b = MOFO-2b olduğu gözlenmiştir. %5 konsantrasyon  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapı ve farklı emülgatör ile hazırlanan a serisi numunelerin  $G'$  değerleri yaklaşık 1000 Pa değerinde iken %10 konsantrasyonda  $\gamma$ -siklodekstrin ve farklı emülgatörler içeren b serisi numunelerin  $G'$  değerlerinin ise yaklaşık 2000 Pa civarında olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak  $\gamma$ -siklodekstrin MOF konsantrasyonunun artışı ile jellerinin kuvvetliliğinde bir artış gözlenmiştir. Ayrıca tüm emülsiyon oleojellerinin kompleks viskozitesi ( $\eta^*$ ) frekanstaki artışla birlikte azalmış ancak hiçbir zaman sıfır olmamıştır. Ölçülen  $\eta^*$  ve frekansın gözlenen negatif ilişkisi  $G'$  değerinin  $G''$ 'den daha yüksek bir değer sergilemesinin yanı sıra  $G'$  ve  $G''$ 'nin düşük frekans bağımlılığının tamamı aslında jel mukavemetinin bir göstergesidir (Meng vd., 2018a). Balmumu ile yapılandırılan soya fasulyesi yağı ile hazırlanan Pickering emülsiyon oleojellerinin selüloz nanokristalleri ile stabilizasyonunun sağlandığı bir çalışmada balmumu konsantrasyonunun %2.0'den %15'e ve oleojel fraksiyonlarının 0.10'dan % 0.40'a artışı, damlacık boyutu, viskozite ve emülsiyon jel kuvvetinde artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Selüloz nanokristallerinin %10'dan %90'a artan konsantrasyonu damlacık boyutunda azalmaya ve viskozite ve jel gücünde bir artışa neden olmuştur. Söz konusu sonuçlar reolojik testler ile tespit edilmiş, selüloz nanokristallerinin konsantrasyonunun artmasıyla  $G'$  ve  $G''$  değerinin her ikisinde artmıştır. (Qi vd., 2021). Ayrıca  $G' > G''$  emülsiyonların jel davranışı sergilediği, artan selüloz konsantrasyonu sürekli fazın viskozitesinde ve jel mukavemetinde bir artışla belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular literatürdeki bu çalışma sonuçlarıyla benzediği gözlenmiştir. Artan selüloz konsantrasyonunun daha küçük damlacık boyutu ile sonuçlanması, azalmış damlacık ayırma mesafesinin bir sonucu olarak artan hidrodinamik etkileşime bağımlı viskozitedeki artışa neden olmasına atfedilmiştir (Pal, 1996).



Şekil 53. Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal-organik kafes yapı (MOF) emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Üretilen  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapı emülsiyon oleojellerinin zamana bağlı viskoelastik davranışını belirlemek için 10 °C’de sabit sıcaklık ve genlik, 1 Hz frekans değerlerinde zaman tarama testi gerçekleştirilmiştir. Tüm emülsiyon oleojel örneklerinde birinci bölgedeki dinlenme davranışında  $G' > G''$  olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç her bir oleojelin jel yapısında olduğunu açıkça göstermektedir. İkinci bölgede uygulanan yüksek gerinim ile numunelerin yapısında meydana gelen deformasyon, üçüncü zaman diliminde yüksek gerinin ortadan kaldırılmasıyla yok olmuş ve numunelerin yeniden eski jel haline dönme eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Pirinç kepeği mumu ile yapılandırılan kanola yağı, gliserol monostearatın yüzey aktif madde olarak kullanıldığı %7.5’den %25’e kadar değişen oranlarda su içeren yağ içinde su emülsiyonlarının üretildiği bir çalışmada emülsiyonların reolojik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tiksotropik davranışlar zaman tarama testiyle araştırılmış örneklerin viskozitesi her biri 2 dk tutulan üç değişken kayma hızı (1, 100 ve 1 s<sup>-1</sup>) ile incelenmiştir. Emülsiyonların 1s aralığının sonunda %7.5 konsantrasyonda ~7 Pas’den %25 konsantrasyonda ~78 Pas’a yükselmiş, 100 s<sup>-1</sup> aralığında emülsiyonların viskozitesi, damlacık kümeleri ve kristal köprüleri daha yüksek kayma hızı sebebiyle kırılmıştır. Kayma hızı 1s<sup>-1</sup>’e geri döndürüldükten sonra yapı %60 oranında geri kazanım sergilenmiştir. Yapının geri kazanımı su içeriğinin fazla olduğu örneklerde daha az olduğu tespit edilmiştir. Kristal ağ geri kazanımının dağılmış su fazın varlığı tarafından engellendiği gözlenmiştir (Wijarnprecha vd., 2019). Elde edilen bulguların mevcut çalışma ile benzediği gözlenmiştir. Ayrıca sonuçlar doğrultusunda mekanik gıda proses işlemleri sonrasında uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında yapıların yeniden kazanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu özelliğin gıda işleme açısından bir avantaj olduğu kabul edilmektedir.



Şekil 54. Geliştirilen  $\gamma$ -siklodekstrin metal-organik kafes yapı (MOF) emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

$\gamma$ -Siklodekstrin MOF yapı emülsiyon oleojellerinin farklı sıcaklıklarda akış davranışlarını incelemek için sabit genlik ve 1 Hz frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 54'teki grafiklerde sunulmuştur.  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin kesişim noktası jel yapının ortadan kalktığı yapının viskoz hale dönüşme eğilimi gösterdiği sıcaklık derecelerini göstermektedir. Sıcaklık rampa testi sonuçları incelendiğinde, sıcaklık artışına paralel olarak  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin yavaş ve dereceli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Fakat tüm emülsiyon oleojel örneklerinde 100 °C'nin üstüne kadar kesişim noktasına ulaşamamıştır. Buradan anlaşıldığı üzere numunelerin ısıl dayanıklılığının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, ağırlıkça %97'den fazla sıvı yağ içeren polisakkarit bazlı oleojeller selüloz türevleri (hidroksipropilmetil selüloz-HPMC ve metil selüloz-MC) ile ksantan gaminin bir kombinasyonu stabilize edilerek konsantre halde bir su içinde yağ emülsiyonu formüle edilmiş ve ağ oluşumu için sürekli su fazının buharlaştırılması gerçekleştirilerek bir oleojel elde edilmiştir. HPMC ve MC'nin sulu çözeltileri, polimerasyon derecesine ve ikame derecesine bağlı olarak 50-80 °C arasında değişen düşük kritik çözelti sıcaklık derecelerinde ısıtıldıkları bir sıcaklık tarama testinde, sol-jel dönüşümüne girme eğilimine uğradıkları, HPMC ve MC oleojelleri 5 °C'den 80 °C'ye tekrar ısıtıldıklarında  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin dereceli bir şekilde yavaşça azaldığı, yapıda herhangi bir değişim gözlenmediği tespit edilmiştir. Ayrıca tüm sıcaklık değerlerinde  $G' > G''$  jel yapının korunduğu termo geri dönüşümlü yapı sergilediği bildirilmiştir (Patel vd., 2014d). Çalışma kapsamında elde edilen bulgular literatürdeki bu çalışmayla paralellik göstermiştir. Sonuç olarak ısıl dayanıklılığının oldukça yüksek olduğu özelliği sebebiyle  $\gamma$ -siklodekstrin MOF yapı emülsiyon oleojellerinin yüksek ısı işleme maruz kalan birçok gıdanın üretiminde güvenle kullanılabilmesi düşünülmektedir.

#### 4.1.8. $\alpha$ (alfa) – $\beta$ (beta) – $\gamma$ (gama)-Siklodekstrin Emülsiyon Oleojelleri

Siklodekstrinler (CD)  $\alpha$ -1,4-glukosidik bağlarla bağlanan beş veya daha fazla D-glukopiranozdan meydana gelen siklik oligosakkaritler olup en yaygın türleri altı glukoz biriminde oluşan  $\alpha$ -CD, yedi glukoz biriminde oluşan  $\beta$ -CD ve sekiz glukoz biriminde oluşan  $\gamma$ -CD'lerdir. CD'lerin suda çözünme kabiliyetleri sandalye konformasyonuna sahip glukoz birimlerinin varlığı sebebiyle hidrofilik bir dış yüzeye sahip olmasının yanı sıra, çeşitli hidrofobik moleküller ile ilave kompleksleri oluşturmasını sağlayan hidrofobik bir içi boş kesik koni şekline sahip oluşudur.  $\alpha$  –  $\beta$  – ve  $\gamma$  – CD'lerin her birinin sudaki

çözünürlükleri genellikle düzensiz şekilde olup 25 °C’de  $\alpha$ -CD’ler  $\beta$ -CD’lerden yaklaşık sekiz kat daha fazla;  $\gamma$ -CD’lerden ise yaklaşık 1.6 kat daha az çözünürlüğe sahip olduğu tespit edilmiştir. CD’ler siklodekstrin glikosiltransferaz tarafından katalize edilen enzimatik reaksiyon ile nişasta ve nişasta türevlerinden üretilmektedir. Bu enzimatik dönüşümden meydana gelen ürün, dokuzdan fazla D-glukoz birimi ve az miktarda siklodekstrin içeren  $\alpha$  –  $\beta$  – ve  $\gamma$  – CD’lerin bir karışımı olarak ortaya çıkmaktadır (Li vd., 2021a; Pinho vd., 2014; Terada vd.,1997). CD’lerin biyoaktif bileşiklerin üretimi veya ekstraksiyonunu gerçekleştirmek, organoleptik değişiklikleri indüklemek, fonksiyonel gıdalar için biyoaktif bileşiklerin taşıyıcısı olarak görev almak, hidrokolloidlerin özelliklerini iyileştirmek, yeni nanosensörler geliştirebilmek ve gıdanın raf ömrünü uzatmak için aktif ve akıllı ambalaj materyelini geliştirmek gibi pek çok gıda uygulamasında aktif rol oynamaktadır (Matencio vd., 2020). Gıda endüstrinde fizikokimyasal özellikleri sebebiyle emülgatör olarak kullanımın alanına sahip siklodekstrinlerin özellikle parçacık stabilize emülsiyon sistemleri olan “Pickering emülsiyonları”nın oluşumunda etkili olduğunun kanıtlanması gıda teknolojisinde son derece önemli bir uygulamadır. Bu anlamda, doğal siklodekstrinlere sahip yağ/su Pickering emülsiyonlarının daha az oksitlenmiş yağ ve daha az arzu edilmeyen tatlar oluşturabildiği bildirilmiştir (Moriyama vd., 2013). Ayrıca CD’lerin abiyotik veya biyotik şartlar altında stabilite artışı, istenmeyen tat ve kokuların giderimi, moleküllerin (özellikle uçucu bileşenlerin) salınımını kontrol edebilme, diyet lifi olarak görev alma ve kimyasal reaksiyonları kontrol edebilme yeteneklerinin oldukları bildirilmiştir (EFSA, 2012). Gıda katkı maddesi olarak sadece üç doğal siklodekstrin olan  $\alpha$  –  $\beta$  –  $\gamma$  siklodekstrinlerin kullanım izni olmasına karşın hidroksipropil beta siklodekstrin (HP $\beta$ -CD) ve metil beta siklodekstrin (M $\beta$ -CD) gibi pek çok çeşidinin de yaygın olduğu uygulamalar mevcuttur (Jansook vd., 2018).

$\alpha$ -  $\beta$ -  $\gamma$ -siklodekstrinlerin ayçiçek yağı ile oluşturduğu dokuz adet emülsiyon oleojellerinin (ACDO-1, ACDO-2, ACDO-3, BCDO-1, BCDO-2, BCDO-3, GCDO-1, GCDO-2, GCDO-3) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 49’da sunulmuştur.

Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin ACDO-1, ACDO-2, ACDO-3, BCDO-1, BCDO-2, BCDO-3, GCDO-1, GCDO-2, GCDO-3 santrifüj stabilite sonuçları pozitif çıkmış (Tablo 49), yani 1300 xg’de 5 °C’de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin



yapısında herhangi bir kırılma gözlenmemiş stabil jel formunun korunduğu belirlenmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada sulu çözeltilerinin koyulaştırıcı etkisi sebebiyle ksantan gamı (GX) ve emülsifiye edici özelliği sebebiyle akasya gamı (GA) kullanılmış, GX ve GA karışımları ile su içinde yağ emülsiyonları hazırlanarak karakterize edilmiştir. 25 °C’de 4025 xg’de 15 dk gerçekleştirilen santrifüj stabilitesi testinde hafif bir kremleşme dışında belirgin bir faz ayrımı gözlenmemiş stabil form korunmuştur. Ksantan gam polisakariti emülsiyon stabilitesinde iyileştirici rol oynamış kremleşmeye karşı yapıyı koruyarak ağ üzerinden damlacık difüzyonunu önlemek için yeterli güçte bir ağsı tabaka oluşturabilmeyi başaramıştır (Desplanques vd., 2012). Çalışmada elde edilen bulgular literatürde yer alan bu çalışmayla benzerlik göstermektedir.

$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 49’da verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, örneklerin L değerlerinin  $75.58 \pm 0.09$  ile  $78.49 \pm 0.84$  arasında değiştiği belirlenmiştir. ACDO-2, BCDO-1, BCDO-2, BCDO-3, GCDO-1, GCDO-2, GCDO-3 örneklerinin L değerlerinin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken bunların; L değerlerinin aynı olduğu ACDO-1 ve ACDO-3 örneklerinden daha beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Tüm emülsiyon oleojellerinin  $a^*$  değerlerinin negatif değerde olduğu ve en yüksek yeşilimsi renge sahip emülsiyon oleojelinin ise ACDO-1 olduğu gözlenmiştir. Örnekler  $b^*$  değerleri yönünden karşılaştırıldığında genel anlamda  $b^*$  değerlerinin pozitif değerde olduğu bir başka ifadeyle örneklerde sarı rengin hâkim olduğu, en yüksek sarımtırak rengin ise ACDO-1 örneği olduğu tespit edilmiştir. Üç siklodekstrin çeşidinin  $b^*$  değerleri değerlendirildiğinde  $\alpha$  ve  $\beta$  formunun  $\gamma$  formundan daha sarımsı renkte oleojellerin üretimine olanak sağladığı belirlenmiştir. Genel olarak üretilen tüm emülsiyon oleojel örneklerinin gıda uygulamalarında kullanılmasını olumsuz etkileyecek bir renk oluşturmadığı belirlenmiştir.

Tablo 49

Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrfüj stabilitesi (SS)	L	a*	b*
ACDO-1	+	75.58 ± 0.09 <sup>b*</sup>	-1.79 ± 0.01 <sup>a</sup>	3.33 ± 0.08 <sup>b</sup>
ACDO-2	+	77.62 ± 0.22 <sup>a</sup>	-1.55 ± 0.02 <sup>b</sup>	4.16 ± 0.03 <sup>a</sup>
ACDO-3	+	75.63 ± 0.09 <sup>b</sup>	-1.92 ± 0.02 <sup>a</sup>	4.91 ± 0.07 <sup>a</sup>
BCDO-1	+	78.19 ± 0.98 <sup>a</sup>	-1.39 ± 0.05 <sup>b</sup>	3.13 ± 0.19 <sup>b</sup>
BCDO-2	+	77.92 ± 0.63 <sup>a</sup>	-1.48 ± 0.06 <sup>b</sup>	3.44 ± 0.45 <sup>b</sup>
BCDO-3	+	77.82 ± 0.01 <sup>a</sup>	-1.37 ± 0.01 <sup>b</sup>	3.02 ± 0.01 <sup>b</sup>
GCDO-1	+	77.88 ± 0.24 <sup>a</sup>	-1.15 ± 0.02 <sup>c</sup>	1.89 ± 0.08 <sup>d</sup>
GCDO-2	+	78.33 ± 0.24 <sup>a</sup>	-1.24 ± 0.06 <sup>c</sup>	2.86 ± 0.06 <sup>c</sup>
GCDO-3	+	78.49 ± 0.84 <sup>a</sup>	-1.23 ± 0.06 <sup>c</sup>	2.87 ± 0.39 <sup>c</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

ACDO-1:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, ACDO-2:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, ACDO-3:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3, BCDO-1:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, BCDO-2:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, BCDO-3:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3, GCDO-1:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, GCDO-2:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, GCDO-3:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3

Geliştirilen numuneler emülsiyon oleojelleri olduğu için ısıtma soğutma döngüsünde emülsiyonun kırılma durumu göz önünde bulundurulduğunda DSC ile kristalizasyon testi yapmak mümkün olmamaktadır bu sebeple örneklerin sadece ergime özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla ACDO-1, ACDO-2, ACDO-3, BCDO-1, BCDO-2, BCDO-3, GCDO-1, GCDO-2, GCDO-3 ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) Tablo 50’de verilmiştir. Geliştirilen örneklerin çoğunun birden fazla  $T_m$  fraksiyonuna sahip olduğu gözlenmiştir. Numunelerin tümü değerlendirildiğinde ergime tepe sıcaklıklarının  $83.88 \pm 1.63$  ile  $100.42 \pm 0.57$  arasında değiştiği belirlenmiştir. Çok bileşenli emülsiyon oleojellerinin ergime başlangıç sıcaklıkları ile ergime tepe sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Örneklerin yüksek ısıya dayanıklı olduğu ve belirli bir sıcaklıkta ergimeye başlayınca hızlıca ergime eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. İçerdiği moleküllerin saf halde olmayıp bir karışımı temsil ettiği düşünülmektedir.

Tablo 50

Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	$Onset_m$ (°C)	$Pik(T_m)$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
ACDO-1-Fr.1	96.40 ± 1.56	96.65 ± 1.56	14.53 ± 0.85
ACDO-1-Fr.2	98.41 ± 0.54	99.76 ± 0.03	25.76 ± 0.92
ACDO-2	98.65 ± 0.64	98.38 ± 0.33	5.10 ± 0.06
ACDO-3	94.28 ± 0.14	95.77 ± 0.48	11.13 ± 0.39
BCDO-1-Fr.1	90.93 ± 0.51	91.20 ± 0.44	9.59 ± 1.22
BCDO-1-Fr.2	97.30 ± 0.45	97.66 ± 0.26	11.45 ± 1.80
BCDO-2	98.23 ± 1.53	100.13 ± 0.66	59.45 ± 0.28
BCDO-3	99.00 ± 0.32	99.98 ± 0.81	69.35 ± 0.98
GCDO-1-Fr.1	95.70 ± 0.04	96.02 ± 1.75	2.54 ± 0.61
GCDO-1-Fr.2	98.26 ± 0.04	98.84 ± 0.34	7.59 ± 1.38
GCDO-2-Fr.1	91.38 ± 0.08	92.02 ± 0.12	3.85 ± 0.90
GCDO-2-Fr.2	99.56 ± 0.35	100.42 ± 0.57	32.28 ± 1.36
GCDO-3-Fr.1	92.96 ± 1.29	93.91 ± 0.61	9.53 ± 1.50
GCDO-3-Fr.2	83.27 ± 1.08	83.88 ± 1.63	15.60 ± 0.67

ACDO-1:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, ACDO-2:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, ACDO-3:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3, BCDO-1:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, BCDO-2:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, BCDO-3:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3, GCDO-1:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, GCDO-2:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, GCDO-3:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3

$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin X ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 51’de sunulmuştur. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Şekil Ek 12’de çizilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, iki örnek haricinde her birinde yalnızca bir pik görülmektedir.  $\alpha$ -Siklodekstrin ile hazırlanan örneklerde ACDO-1’de 4.55 Å, ACDO-2’de 4.58 Å, ACDO-3’de 4.33 Å değerinde pikler tespit edilmiştir. BCDO-1’de 4.51 Å, BCDO-2’de 4.61 Å, BCDO-3’de 4.56 Å ve  $\gamma$ -siklodekstrin ile hazırlanan emülsiyon oleojellerinde sırasıyla GCDO-1’de 4.56 Å, 2.57 Å, GCDO-2’de 4.46, 2.57 Å, ve GCDO-3’de 4.46 Å ve 2.58 Å sonuçları elde edilmiştir. Gözlenen bu farklı difraksiyon piklerinin numune içerisindeki tüm katı molekül tiplerinden kaynaklandığı söylenebilmektedir. AOCS, (2012)’ye göre bir numunenin kırınım deseni için tepe noktası 4.2 Å değerinde gözleniyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å tepe noktaları içeriyorsa  $\beta'$  ve 4.6 Å konumunda bir tepe noktasına sahip ise  $\beta$  poliformik formulu olduğu bilinmektedir. Bu bilgi doğrultusunda örneklerin her birinde  $\beta$  polimorfik tipte kristalin varlığı söylenebilmektedir. Yalnızca GCDO-1, GCDO-2 ve GCDO-3’de yaklaşık 2.57 Å civarında bir pikin daha varlığı bu emülsiyon oleojellerinde az

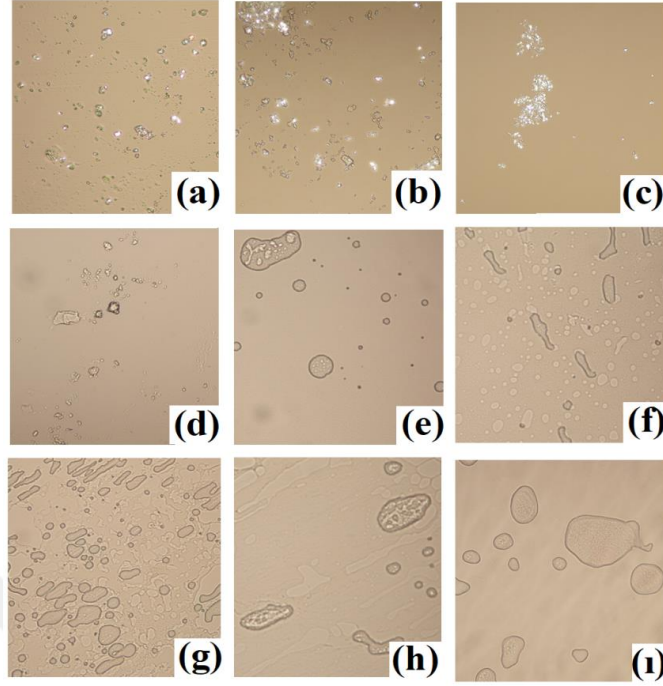
miktarlarda da olsa  $\beta'$  tipi polimorfun da olabileceğinin bir göstergesi olmaktadır. Soya fasulyesi yağının stearik asit ve Span 60 ile yapılandırılarak elde edilen oleojellerin kristal yapı özelliklerinin incelendiği bir çalışmada Span 60 farklı oranlarda sisteme dahil edilmiş sistemde  $\beta$  form (triklinik) ve (ortotrombik)  $\beta'$  poliformik formları gözlenmiştir. Oleojellerdeki ana pik konumlarının saf stearik asitin pik konumlarına yakın olduğu görülmüştür. Ancak oleojellerdeki stearik asitin ortalama kristal boyutunun saf stearik asitten daha yüksek olduğu belirlenmiş, Span 60 oleojellerin içine ilave edildiğinde ise kristal boyutunda artış tespit edilmiştir. Genel olarak Span 60 içeren oleojellerin kristal boyutu kontrol oleojellerin kristal boyutundan daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Uvanesh vd., 2016a).

Tablo 51

Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>ACDO-1</b>	4.07, 19.48, 20.40	21.70, 4.55, 4.35
<b>ACDO-2</b>	4.49, 19.37, 20.44	19.65, 4.58, 4.34
<b>ACDO-3</b>	20.48, 29.45	4.33, 3.03
<b>BCDO-1</b>	3.29, 4.60, 11.77, 19.64	26.78, 19.17, 7.51, 4.51
<b>BCDO-2</b>	11.57, 19.23	7.64, 4.61
<b>BCDO-3</b>	19.44	4.56
<b>GCDO-1</b>	2.08, 3.96, 7.65, 11.47, 19.44, 34.87	42.41, 22.30, 11.54, 7.71, 4.56, 2.57
<b>GCDO-2</b>	7.63, 11.47, 19.84, 34.78, 47.15	11.57, 7.70, 4.46, 2.57, 1.92
<b>GCDO-3</b>	7.50, 11.41, 14.14, 19.86, 34.75	11.78, 7.75, 6.26, 4.46, 2.58

ACDO-1:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, ACDO-2:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, ACDO-3:  $\alpha$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3, BCDO-1:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, BCDO-2:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, BCDO-3:  $\beta$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3, GCDO-1:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-1, GCDO-2:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-2, GCDO-3:  $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojeli-3

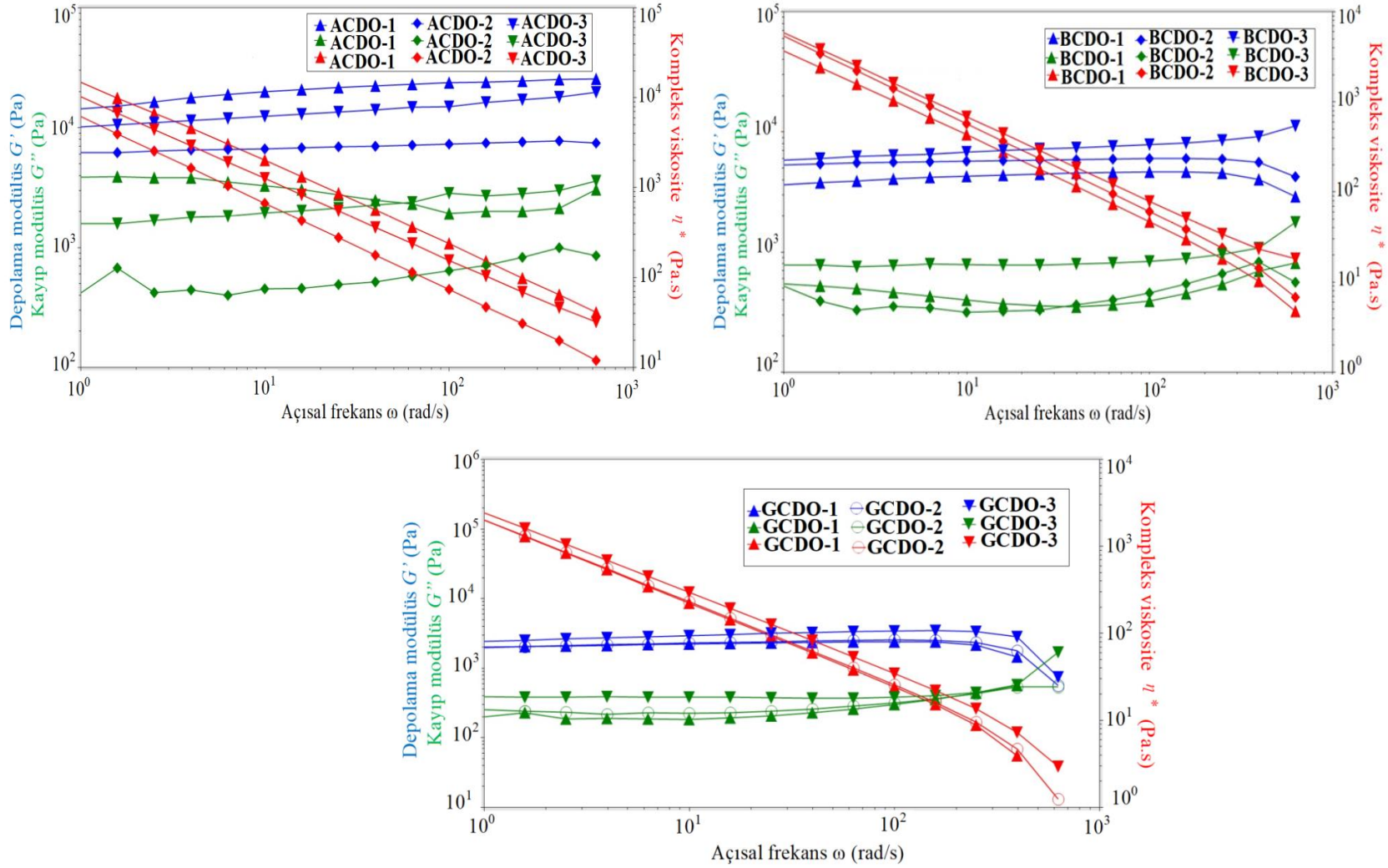


Şekil 55. Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a: ACDO-1, b: ACDO-2, c: ACDO-3, d: BCDO-1, e: BCDO-2, f: BCDO-3, g: GCDO-1, h: GCDO-2, i: GCDO-3) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 200x'dir)

Üretilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin 20 °C'de polarize ışık mikroskobu ile (PLM) ile çekilen görüntüleri Şekil 55'de gösterilmiştir. Sürekli yağ fazı içinde dağılmış halde bulunan su damlacıklarının oluşturduğu emülsiyon yapı her bir örnekte açıkça görülebilmektedir. Su fazın damlacıklarının kalın duvarlı oluşunun %10 konsantrasyonda ilave edilen Tween 20, Tween 40 ve Tween 60 emülgatörlerden kaynakladığı düşünülmektedir. Pirinç kepeği mumu (RBX) ile yapılandırılan kanola yağı (CO), gliserol monostearatın (GMS) yüzey aktif madde olarak kullanıldığı %7.5'den %25'e kadar değişen oranlarda su içeriğine sahip yağ içinde su emülsiyonlarının üretildiği bir çalışmada emülsiyonların morfolojik özelliklerini incelemek için PLM görüntüleri çekilmiştir. RBX kristallerinin yoğun şekilde sürekli fazda yer aldığı, GMS ise dağılmış su damlacıklarını saran damlacık-damlacık temasını sınırlayan kabuk formda yer aldığı belirlenmiştir. %25 konsantrasyonda hazırlanan RBX, CO ve GMS'den oluşan kontrol örnekleri ile RBX, CO, GMS ve sudan oluşan emülsiyon örneklerinin kristal morfolojisinin farklı olduğu, kontrol örneğinde GMS, çok daha kısa kristal uzunluğuna sahip olması sebebiyle RBX'in kristal büyümesinin engellediği görülmüştür. Sonuçta GMS'nin RBX'in

kristallerinin büyüme davranışını değiştirdiği bildirilmiştir (Wijarnprecha vd., 2019). Çalışma kapsamında geliştirilen emülsiyon oleojellerinde bitkisel likit yağ fazında mobilitiyi azaltan durumun, dağınık su fazının siklodekstrin aracılığıyla yoğun jel yapıyı meydana getirmesi olduğu söylenebilmektedir. Fazla sayıda yoğun jel damlacıkları yağ fazında kristal bir ağ gibi davranış göstererek yağın akışkanlığını sınırlandırmış sonuçta emülsiyona jel yapısını kazandırmıştır. Oluşan bu yapıları HIPE sistemleri oluşum mekanizmasıyla açıklamak tam olarak mümkün değildir fakat ağılıka %65 bitkisel likit yağ içeren bu emülsiyonlarda serbest akış ortadan kaldırılarak tam anlamıyla jel yapının oluşturulması sağlanmıştır.

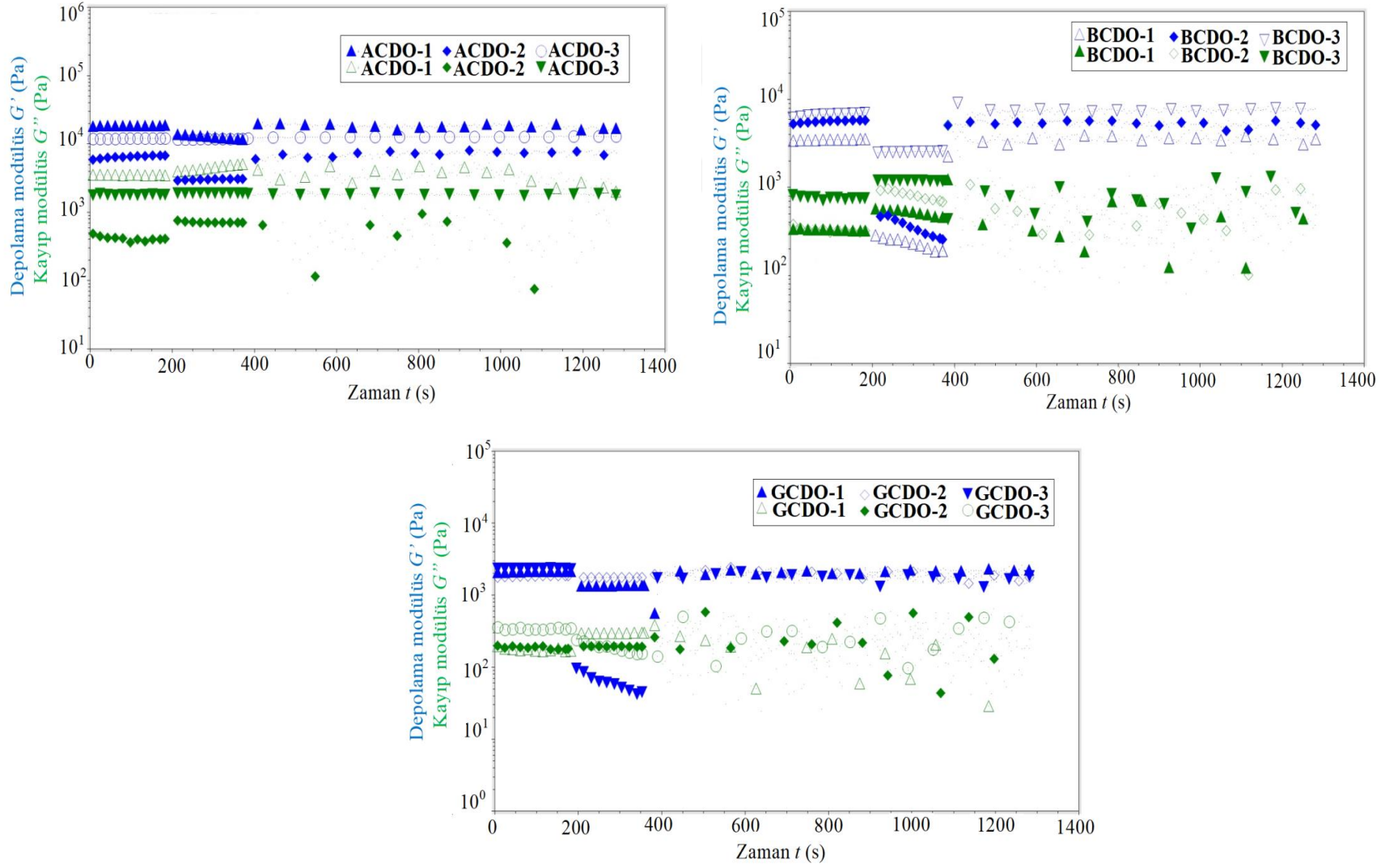




Şekil 56. Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

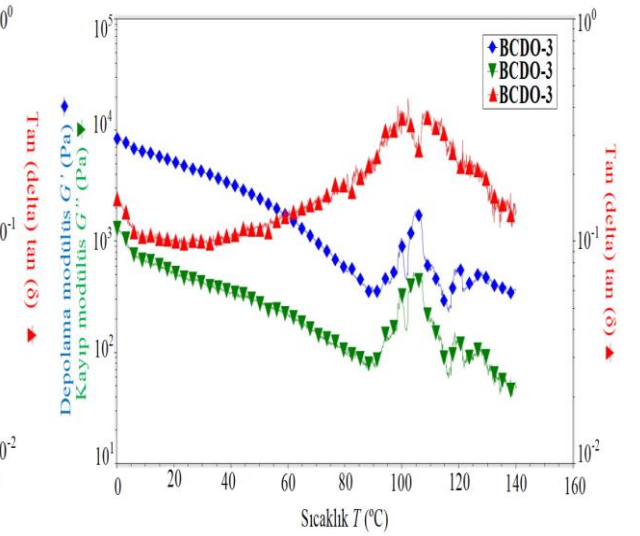
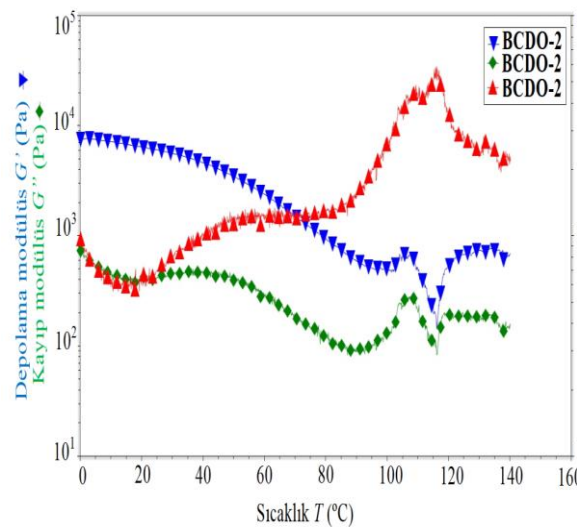
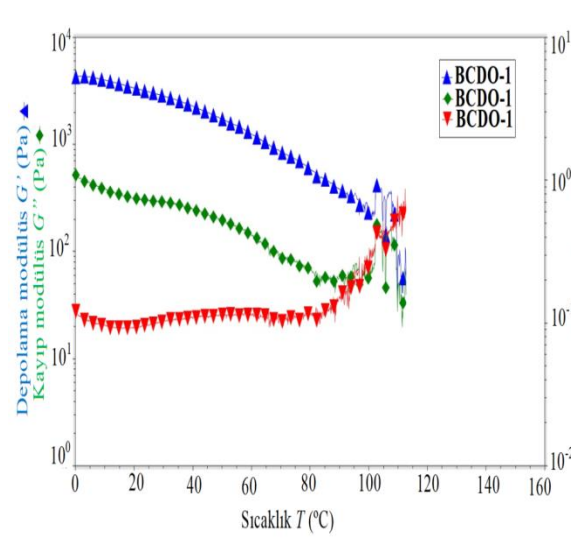
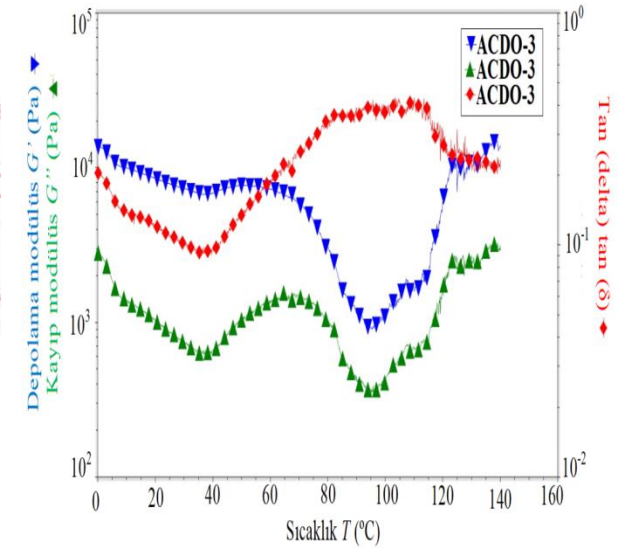
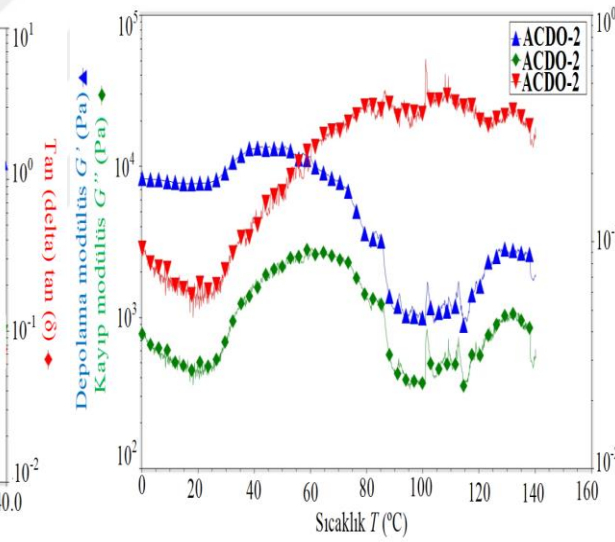
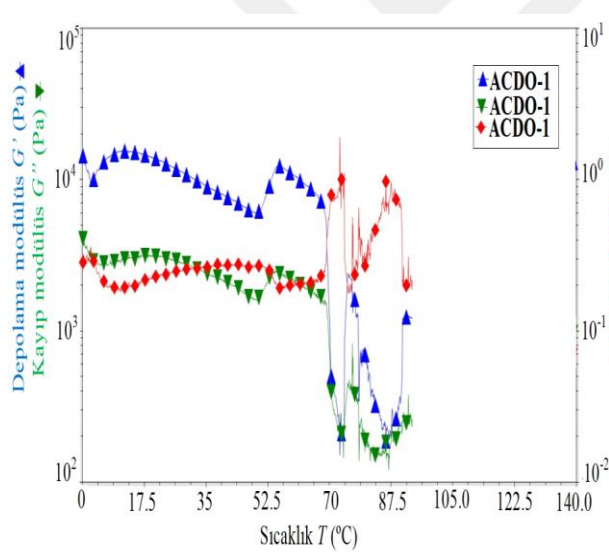
Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan gerinim taraması testi ACDO-1, ACDO-2, ACDO-3, BCDO-1, BCDO-2, BCDO-3, GCDO-1, GCDO-2, GCDO-3 için LVR bölgesinde belirlenen gerinim değerleri sırasıyla % 0.025, 0.039, 0.156, 0.099, 0.158, 0.157, 0.249, 0.158 ve 0.250 olarak tespit edilmiştir. Bu gerinim değerleri dikkate alınarak yapılan frekans tarama testi, LVR bölgesi içinde 10 °C'de ve 0.1-100 Hz aralığında sabit genlikte gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 56 grafiğinde verilmiştir. Emülsiyon oleojellerin tümünün frekans aralığı içinde her zaman  $G' > G''$  olduğu gözlenmiştir. Bu durum tüm numunelerin jel yapıda olduğunu ve depolama süresince faz ayrımı olmaksızın jel yapısını koruduğunu belirtmektedir. Yapılan bir çalışmada kandelila mumu ve ayçiçek yağının farklı konsantrasyonlarında hazırlanan oleojelleri ile üç farklı su fazı (su, sodyum poliakrilat ve hidroksipropil nişasta hidrojel) kullanılarak geliştirilen emüljellerin reolojik davranışları incelenmiştir. Viskoelastik davranışlarını değerlendirmek için yapılan frekans tarama testlerinde tüm frekans aralığında  $G' > G''$  sonucu ile belirgin bir elastik etkileşim sergilediği, jel benzeri bir yapıya sahip lineer bir viskoelastik malzeme gibi davrandığı bildirilmiştir (Botega vd., 2021). Ayrıca frekansın kademeli olarak artırılmasıyla kompleks viskozitesinin de aynı oranda azaldığı ve sonsuza yaklaştığı fakat infinitenin sıfır olmadığı görülmektedir. Bu literatürle uyumlu olan ve jel yapılarında beklenen bir durumdur. Emülsiyon oleojellerinin jel kuvvetliliği hakkında bilgi veren  $G'$  değerleri sıralandığında; ACDO-1 > ACDO-3 > ACDO-2; BCDO-3 > BCDO-2 > BCDO-1; ve GCDO-3 > GCDO-2 > GCDO-1 olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde  $G'$  değerinin  $\alpha$ -siklodekstrin örneklerinde yaklaşık 10.000-12.000 Pa,  $\beta$ -siklodekstrin örneklerinde yaklaşık 4.000-5.000 Pa ve  $\gamma$ -siklodekstrin örneklerinde ise 2.000-3.000 Pa aralığında olduğu gözlenmiştir. Bir halkada altı adet glikoz ünitesi içeren bir karbonhidrat olan  $\alpha$ -siklodekstrinler ile diğer siklodekstrin çeşitlerine göre daha güçlü yapıli emülsiyon oleojelleri üretilebilmiştir. Emülgatör farklılığı ise jel yapılarında net bir şekilde gözlenen sertlik farkına yol açmamıştır.

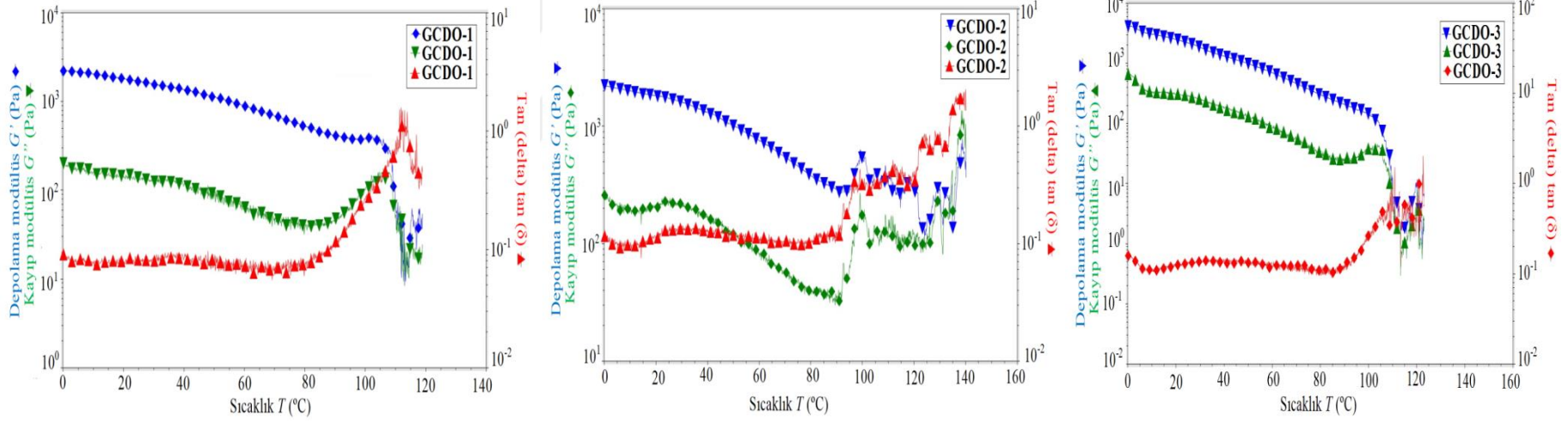




Şekil 57. Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Üretilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerin 10 °C’de sabit genlik ve 1 Hz frekans ile dinamik mekanik koşullar altında zaman tarama testi uygulanmış ve zamana bağlı viskoelastik davranışını belirlenmiştir. Üç farklı zaman bölgesinde gerçekleştirilen salınım testi sonuçları Şekil 57’de sunulmuştur. Durağan haldeki davranışını gözlemlemek için LVR’de belirlenen gerinim değerleri uygulanmış ve tümünde  $G' > G''$  olduğu belirlenmiştir. Mevcut jel yapıdaki yapısal deformasyonu gözlemlemek için gerçekleştirilen ikinci bölgede ise LVR’deki gerinim değerinden daha yüksek gerinim uygulanmış her iki modülüs değerinde de önemli ölçüde düşüş yaşanmış ve yeterli deformasyon meydana geldiği gözlenmiştir. LVR’de belirlenen gerinim değerlerinden çok daha düşük gerinim değerlerinin uygulandığı üçüncü bölgede ise iki modülüste ( $G'$  ve  $G''$ ) de gözlenen düşüş yeniden orjinal seviyelerine dönme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü üzere numunelerdeki  $G'$  değeri hemen hemen başlangıçtaki değerine kadar yükselebilmektedir. Bir diğer ifadeyle yıkılan jel yapı kendi kendine yeniden yapılanma eğilimi göstermiştir. Tipik oleojellerde gözlenen bu davranış türü tiksotropik geri dönüşüm olarak bilinmekte ve jel yapının yeniden oluşmasını ifade etmektedir. Benzer bir çalışmada ağırlıkça %97 ayçiçek yağı içeriğine sahip selülozca zengin oleojeller, rejenere selüloz ve karboksimetil selüloz ile emülsiyon şablonlu bir yaklaşım izlenerek hazırlanmış, oleojellerin tiksotropik ve yapı geri kazanım davranışları 0.1 ve 10 s<sup>-1</sup> kayma hızlarında zaman arama testleri ile araştırılmıştır. Tüm oleojellerin kaymaya duyarlı bir davranış sergilediği, düşük kayma hızındaki (0.1 s<sup>-1</sup>) viskozite değerinin daha yüksek kayma hızındakinden (10 s<sup>-1</sup>) elli kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Kayma hızı orijinal değerine dönüştürüldüğünde (0.1 s<sup>-1</sup>) oleojellerin viskozitesinin geri kazanıldığı tespit edilmiştir. Tüm oleojeller için geri kazanımın %75’in üzerinde olduğu oleojellerdeki yapısal geri kazanımın son derece iyi olduğu bildirilmiştir (Jiang vd., 2018). Söz konusu davranışa sahip olması emülsiyon oleojellerinin gıda proses uygulamalarında bir avantaj sağlamaktadır. Şöyle ki, margarin üretiminde katı yağ stoğu olarak kullanılacak emülsiyon oleojelleri, formülasyonun karıştırılması ve pompalanması sırasında jel yapı gevşeyecek ve bir miktar likitleşecektir. Fakat pompalama ve karıştırma işlemi bittiğinde yeniden kıvamını kazanma eğilimi gösterecektir. Yapının bu özelliği işlem sırasında istenemeyen kıvam kaybının önüne geçmesini kolaylaştıracağı düşünülmektedir.





Şekil 58. Geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Çalışma kapsamında geliştirilen  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -siklodekstrin emülsiyon oleojellerinin LVR'de 1 Hz frekans ve belirlenen gerininin sabit değerinde, viskoelastik davranışlarını belirlemek için sıcaklık rampa testleri uygulanmıştır. 0 °C'den 140 °C' ye kadar 1'er derecelik sıcaklık artışıyla analiz gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık rampa test sonuçları Şekil 58'deki grafikte sunulmuştur. Tüm örneklerde görüldüğü gibi sıcaklık artışına paralel olarak  $G'$  ve  $G''$  değerleri azalmış ancak 100 °C üzerinde dahi bazılarında kesişim noktası oluşumu gözlenmemiştir. Genel olarak 70-80 °C derecelerden sonra önce hızlı bir düşüş yaşanmış sonrasında ise yükselmiştir. Tüm ölçüm aralığı boyunca yaklaşık 130-150 °C ye kadar ki sıcaklık derecelerinde bir kıvamlılık durumu gözlenmiştir. Bu durumda ilk sıcaklık artışıyla beraber  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin düşüşü ile örneklerin viskozitesinde bir azalış yaşanmış veya likit kısım artışa geçme eğilimi ortaya çıkmıştır. Fakat bu süreç sonunda tam anlamıyla likiteşme olmaksızın sıcaklık artışına paralel olarak ortamdaki siklodekstrin molekülleri sıcaklık etkisiyle jelleşme eğilimi göstermiştir. Sürekli faz olan likit yağ bu yapı içine immobilize olmuş ve sızıntı yaşanmaksızın jel yapı korunmuştur. Farklı konsantrasyonlarda şellak mumu ile yapılandırılan kolza yağı ile geliştirilen oleojel bazlı emülsiyonlara sıcaklık rampa testleri uygulanarak zaman sıcaklık profilleri ve reolojik karakterizasyonu araştırılmıştır. Depolama (4 °C), oda (20 °C) ve vücut sıcaklıklarında (37 °C) oleojel emülsiyonların davranışlarının farklı olduğu, 20 ve 37° C'de jel yapının zayıfladığı belirlenmiştir. Numunelerin deformasyona karşı toplam direncinin azalması 37° C'de en belirgin şekilde gözlenmiş bu durum sıcaklık artışı sebebiyle şellak kristallerinin erimesi ve beraberinde kristal ağının da zayıflamasına sebep olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Emülsiyonlarda vücut sıcaklığında gözlenen bu ergime davranışı, yağ benzeri ağızda erime etkisini ortaya çıkarması sebebiyle gıda uygulamaları için önemli bir parameter olduğu bildirilmiştir (Patel vd., 2013b). Çalışma kapsamında elde edilen emülsiyon oleojellerinde farklı bir durum yaşanmış şellak mum oleojellerinde vücut sıcaklıklarında gözlenen deformasyon kaybı siklodekstrinin polimer yapısı sebebiyle daha yüksek sıcaklıklarda belirlenmiş, viskozitede bir azalış gözlenmiş aynı zamanda likit kısım artışa geçme eğilimi görülmüştür. Yüksek ısılarda emülsiyon kırılmış fakat oluşan yeni karbonhidrat polimer jeli yağı hapsedebilmiştir.

#### 4.1.9. Saponin Emülsiyon Oleojelleri

Saponinler ilk olarak 1800'lü yıllarda *Saponaria officinalis*'in kökünden keşfedilmiştir. Hidrofobik triterpenik veya steroidik yapılara (aglikon) bağlı hidrofilik sakkarik zincirinden oluşan saponinler, aglikon bölgesinin karbon iskeletine göre triterpenoidal, steroidal ve steroidal-glikoalkaloid saponinler olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Sakkarit zinciri genellikle 2-5 şeker birimi uzunluğunda lineer oligositlerden oluşan saponinlerin aglikon veya sapogenin yapısında 27 karbonlu steroid veya 30 karbonlu triterpen ile polisiklik bir halka sistemine sahiptir. Triterpenoid saponinler soya fasulyesi, nohut, fasulye, yer fıstığı, bakla, barbunya ve mercimek gibi birçok baklagilin yanı sıra çay yaprağı, ginseng kökü, şeker pancarı, kinoa tohumlarında; steroidal saponinler yulaf, kuşkonmaz, patlıcanı kırmızı biber, domates tohumlarında; glikoalkaloidler ise genellikle *Soalanaceae* türlerinde yer almaktadır (Gonzalez ve Seorensen, 2020; Singh ve Kaur, 2018). Çay saponini ( $C_{57}H_{90}O_{26}$ ), 1200-1800 molekül kütlesine sahip, sulu çözeltileri 5.7 pH değerli ve erime noktası 223-224 °C olan beyaz ve sarımsı renkli amorf bir tozdur. Çay saponini müthiş bir doğal noniyonik yüzey aktif madde olmasının yanı sıra, güçlü köpürme, emülsifiye etme ve dağıtma performanslarına sahiptir (Zhao vd., 2020). Yüzey aktif özellikleri sebebiyle dikkat çeken saponinlerin emülgatörlere göre pH'a, iyonların varlığına ve 90 °C'ye kadar daha yüksek sıcaklıklarda gıda emülsiyonlarını stabilize ettikleri bildirilmiştir. Saponinlerin söz konusu yüzey aktif özellikleri bir triterpen veya steroid aglikona bağlı yüksek moleküler ağırlıklı glikozitlerden oluşan heterojen amfifilik yapılarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca aglikon tipi ve bağlı şeker kalıntılarının sayısı, ara yüzeyde köpük özelliklerini ve adsorpsiyonun belirlenmesine yardımcı olan etmendir (Gonzalez ve Seorensen, 2020). Çöven (*Saponaria officinalis*) yüzey aktif özellikleri ve yarı kararlı köpük oluşturabilme kabiliyeti ile tanınan doğal bir saponin kaynağıdır. Gıda sistemlerinde kullanımlarının sınırlı olduğu, emülsiyonlaştırma ve köpürme özellikleri ile tanınan çöven saponinlerinin, tahin helvası, nuga ve lokum gibi tatlılarda çöven kökü ekstresinin kullanılması *Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği*'nde yer alan bir istisnası durumdur (Sanja vd., 2016). Bunu yanı sıra yumurta akı proteinlerinin yerine çöven özütü kullanması ile çalışmalar yapılmış yumurta beyazı ikamesi olarak %75'e kadar başarılı bir şekilde kullanılabilceği bildirilmiştir (Çelik vd., 2006). Saponinler, immün sistemi uyarıcı, hipokolesterolemik, antiinflamatuvar, antibakteriyel, antiastım, antiviral, antifungal,

antianksiyete gibi önemli fonksiyonel özelliklere katkıda bulunmaktadır (Oleszek ve Oleszek, 2020; Sung vd., 2017; Tiwari vd., 2017).

Çay ve çöven saponininin ayçiçek yağı ile oluşturduğu dört adet emülsiyon oleojellerinin (TSG-1, TSG-2, SSG-1, SSG2) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 52’de verilmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen saponin emülsiyon oleojellerinin (TSG-1, TSG-2, SSG-1, SSG2) santrifüj stabilite sonuçları pozitif çıkmış (Tablo 52) yani 1300 xg’de 5 °C’de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin yapısında herhangi bir kırılma gözlenmemiş stabil jel formunun başarılı bir şekilde korunduğu belirlenmiştir. Tablo 12’de TW 20 ve TW 60 koduyla yer alan örnekler ayçiçek yağının önceki bölümde belirtilen miktarda yalnızca emülgatör ile gerçekleştirilen numuneleridir. Sonuçlara göre tek başına çay ve çöven saponini veya tek başına seçilen emülgatörler ayçiçek yağı ile stabil bir jel yapı oluşturamazken (santrifüj -) belirli oranlarda kombinasyonlarının bunu başarabildiği tespit edilmiştir. Bir jel matrisine dolgu materyali eklendiğinde kompozit veya dolgulu jel elde edilebilmektedir. Parçacıkların eklenmesi, partiküllerin kendi aralarında etkileşim kuvvetine bağlı olarak materyelin jel mukavemetini artırabilmekte veya azaltabilmektedir. Eğer jel matrisi ve partiküller arasında çekimsel bir etkileşim olmazsa jel kuvvetinde azalma meydana gelir böyle partiküllere “aktif olmayan dolgu maddeleri” denilmekte, eğer partiküller ve onu çevreleyen matris arasında çekimsel etkileşimler var ise ve partiküller jel matrisinden daha sertse jel kuvvetliliğinde artış gözlenir bunlara ise “aktif dolgu maddeleri” denilmektedir (Van Vliet, 1988). Bir çalışmada kristal GMS ile stabilize edilmiş su damlacıklarının varlığı, kontorle kıyasla emülsiyonların jel mukavemetinin önemli ölçüde artırmış, GMS ile çevrelenmiş su damlacıkları, arayüzey çekirdeklenmesi ve RBX kristallerinin büyümesi için alanlar oluşturarak, etkili bir şekilde çevreleyen RBX kristal ağı ve damlacık kümelenmesine yardımcı olan su damlacıkları arasında çekimsel etkileşimler oluşturması ile sonuçlanmıştır. Bu yönüyle GMS damlacıkları aktif dolgu materyeli olarak sınıflandırılmıştır (Wijarnprecha vd., 2019). Çalışmada yalnız Tween 20 ve Tween 60’ın ayçiçek yağı ile jel meydana getirmediği gözlenirken iki farklı çeşit saponin çözeltilerinin ilavesi emülsiyon oleojellerinin oluşturulmasına olanak sağlamış, akmayan stabil bir jel formu santrifüj stabilite testiyle de tespit edilmiştir.

Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 52’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre numunelerin L değerlerinin  $60.98 \pm 0.83$  ile  $64.39 \pm 0.08$  arasında değiştiği belirlenmiştir. TSG-1 ve SSG-1 örneklerinin L değerlerinin daha yüksek olduğu TSG-2 ve SSG-2 örneklerinden daha beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Numunelerin  $a^*$  değerleri incelendiğinde TGS-1 ve SSG-2 örneğinde yeşilimsi renk hâkim iken TSG-2 ve SSG-1 örneklerinde ise daha çok kırmızılık gözlenmiştir. Örnekler  $b^*$  değerleri yönünden karşılaştırıldığında genel anlamda  $b^*$  değerlerinin pozitif değerde olduğu bir başka ifadeyle örneklerde sarı rengin hâkim olduğu, en yüksek sarımsak rengin ise SSG-1 örneği olduğu belirlenmiştir. Genel olarak üretilen tüm emülsiyon oleojel örneklerinin gıda uygulamalarında kullanılmasını sınırlandıracak bir renk oluşturmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 52

Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrfüj stabilitesi (SS)	L	$a^*$	$b^*$
<b>TW 20</b>	-	$65.57 \pm 0.95^{b*}$	$-0.82 \pm 0.10^e$	$1.62 \pm 0.30^c$
<b>TW 60</b>	-	$69.40 \pm 0.85^a$	$-0.87 \pm 0.07^e$	$0.86 \pm 0.26^d$
<b>TSG-1</b>	+	$63.64 \pm 0.03^c$	$0.00 \pm 0.02^c$	$5.22 \pm 0.12^b$
<b>TSG-2</b>	+	$62.57 \pm 0.51^c$	$0.45 \pm 0.05^b$	$5.97 \pm 0.26^b$
<b>SSG-1</b>	+	$64.39 \pm 0.08^b$	$0.71 \pm 0.02^a$	$6.86 \pm 0.07^a$
<b>SSG-2</b>	+	$60.98 \pm 0.83^d$	$-0.24 \pm 0.05^d$	$5.56 \pm 0.36^b$

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

TW20: tween 20 emülsiyon oleojeli, TW60: tween 60 emülsiyon oleojeli, TSG-1: çay saponini emülsiyon oleojeli-1, TSG-2: çay saponini emülsiyon oleojeli-2, SSG-1: çöven saponini emülsiyon oleojeli-1, SSG-2: çöven saponini emülsiyon oleojeli-2

Üretilen saponin emülsiyon oleojellerinin (TSG-1, TSG-2, SSG-1, SSG-2) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) Tablo 53’de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde çay saponininden elde edilen emülsiyon oleojellerinde TSG-1 için  $64.55 \pm 0.03$  ile  $74.15 \pm 0.73$   $^{\circ}C$  ve TSG-2 için  $66.59 \pm 0.02$  ile  $84.10 \pm 0.82$   $^{\circ}C$  olarak iki  $T_m$  fraksiyonu, çöven saponinin oluşturduğu emülsiyon oleojellerinde ise SSG-1 için  $104.49 \pm 0.59$   $^{\circ}C$  ve SSG-2 için  $73.77 \pm 0.16$   $^{\circ}C$  olmak üzere bir  $T_m$  fraksiyonuna sahip olduğu



belirlenmiştir. Örneklerin tümünde ergimeye başlama sıcaklıkları ile ergimenin gerçekleştiği tepe sıcaklıkları birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Termal dayanıklılıklarının oldukça iyi olduğu bu yönüyle ısı işlem uygulaması gerektiren gıda ürün uygulamalarında sorun oluşturmadan kullanılabilirliği düşünülmektedir.

Tablo 53

Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	$Onset_m$ (°C)	$Pik$ ( $T_m$ ) (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>TSG-1-Fr.1</b>	59.60 ± 0.52	64.55 ± 0.03	21.54 ± 0.69
<b>TSG-1-Fr.2</b>	73.00 ± 0.15	74.15 ± 0.73	5.36 ± 0.04
<b>TSG-2-Fr.1</b>	62.64 ± 1.18	66.59 ± 0.02	13.75 ± 1.55
<b>TSG-2-Fr.2</b>	83.02 ± 1.48	84.10 ± 0.82	3.36 ± 0.73
<b>SSG-1</b>	103.23 ± 0.46	104.49 ± 0.59	0.80 ± 0.52
<b>SSG-2</b>	72.77 ± 0.83	73.77 ± 0.16	6.05 ± 0.66

TW20: Tween 20 emülsiyon oleojeli, TW60: Tween 60 emülsiyon oleojeli, TSG-1: çay saponini emülsiyon oleojeli-1, TSG-2: çay saponini emülsiyon oleojeli-2, SSG-1: çöven saponini emülsiyon oleojeli-1, SSG-2: çöven saponini emülsiyon oleojeli-2

Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerinin X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 54'de verilmiştir. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Ek 13'de çizilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere örneklerin hepsinde tek bir fraksiyon piki bulunmaktadır. Üretilen saponin emülsiyon oleojellerinde sırasıyla TSG-1'de 4.53 Å, TSG-2'de 4.63 Å, SSG-1'de 4.51 Å ve SSG-2'de 4.58 Å pikleri tespit edilmiştir. AOCS, (2012) Cj 2-95 metoduna göre  $d=4.15$  Å değerinde bir pik görülmesi  $\alpha$ ,  $d=3.8 - 4.2$  Å'de iki pikin varlığı  $\beta'$  ve  $d=4.6$  Å değerinde pikin varlığı ise poliformik formun  $\beta$  olduğunu ifade etmektedir. Bu bilgiler değerlendirildiğinde piklerin tek olması ve aynı zamanda 4.6 Å civarında olması sebebiyle bu numunelerdeki yağ kristallerinin  $\beta$  polimorfik formda olduğu düşünülmektedir. Çünkü geniş açılı bölgede, 4.55 Å değerindeki ana pikin, yer alması oleojellerde  $\beta$  polimorfik formun varlığının bir göstergesidir (Da Pieve vd., 2011). Yapısı itibariyle kaba ve beyazımsı yapıda olan bu yapıların termodinamik olarak oldukça dayanıklı oldukları bilinmektedir. Bir çalışmada ham soya fasulyesi yağı ve rafine soya fasulyesi yağı oleojelleri  $\beta$ -sitosterol ve monoaçılglicerolle ayrı ayrı ve her ikisinin eşit oranda kombinasyonu ile hazırlanmış moleküler organizasyonu XRD spektroskopisi ile belirlenmiştir. Tüm oleojel örneklerinde  $d=4.5-38.4$  Å aralığında 2.3-19.7° (2 $\theta$ ) bölgesindeki açılarda geniş tepe noktaları tespit edilmiştir. Tepe noktasının geniş oluşu oleojelin ağırlıkça %90'lık kısmında

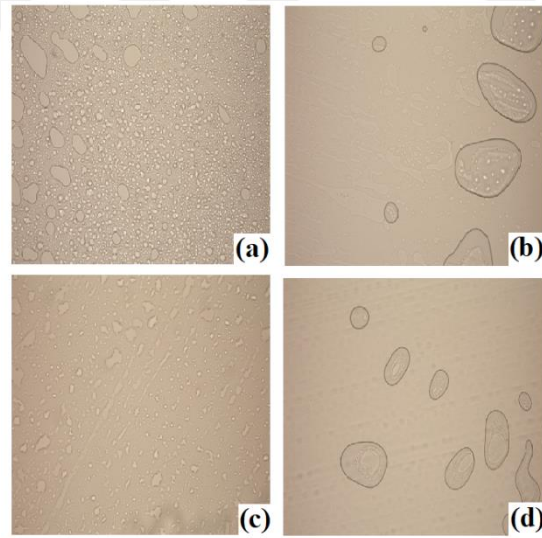
yer alan soya fasulyesi yağı triaçilgliserol moleküllerinin amorf yapıya sahip olması sonucu gözlenen bir durumdur. %10 konsantrasyonda hazırlanan monoaçilgliserolün ham ve rafine soya fasulyesi yağı ile oluşturduğu oleojellerde kısa aralıklı (3.9 ve 4.36 Å) ile 4.5 Å karşılık gelen tek bir ana tepe noktası gözlenmiştir. Söz konusu tepe noktaları monoaçilgliserol alifatik zincirlerinin düzlem içi sıralamasıyla  $\beta$  polimorfik formu içerdiği bildirilmiştir (Zhào vd., 2020).

Tablo 54

Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

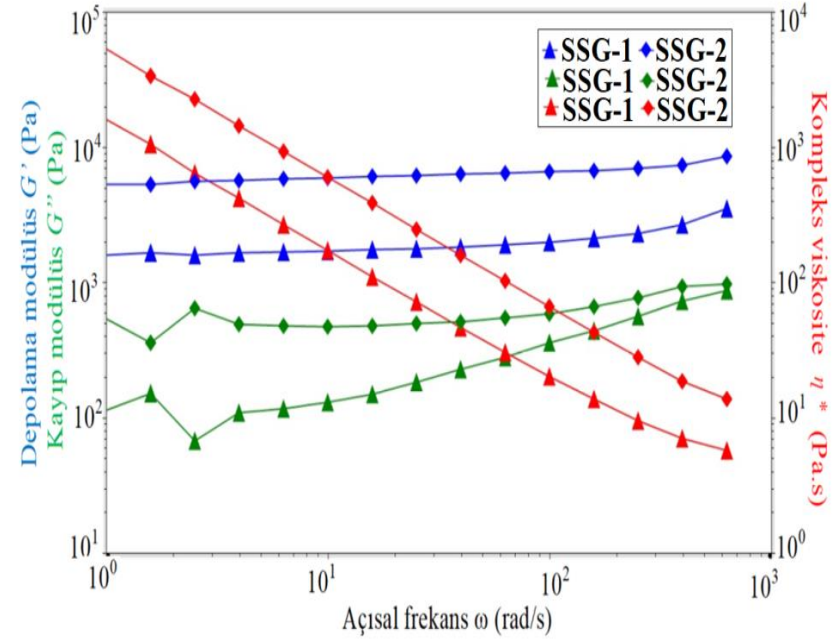
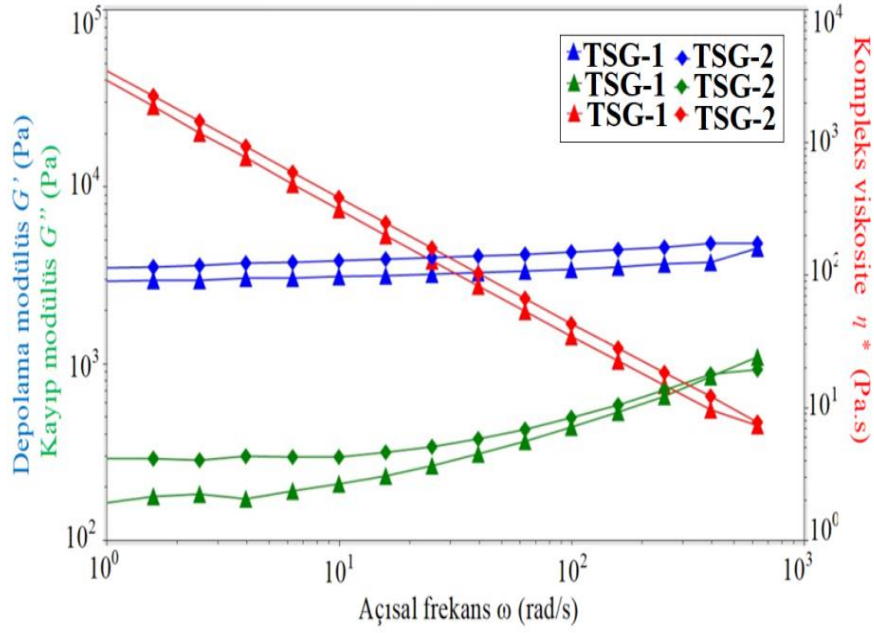
Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
TSG-1	19.54	4.53
TSG-2	19.13	4.63
SSG-1	19.64	4.51
SSG-2	19.33	4.58

TW20: tween 20 emülsiyon oleojeli, TW60: tween 60 emülsiyon oleojeli, TSG-1: çay saponini emülsiyon oleojeli-1, TSG-2: çay saponini emülsiyon oleojeli-2, SSG-1: çöven saponini emülsiyon oleojeli-1, SSG-2: çöven saponini emülsiyon oleojeli-2



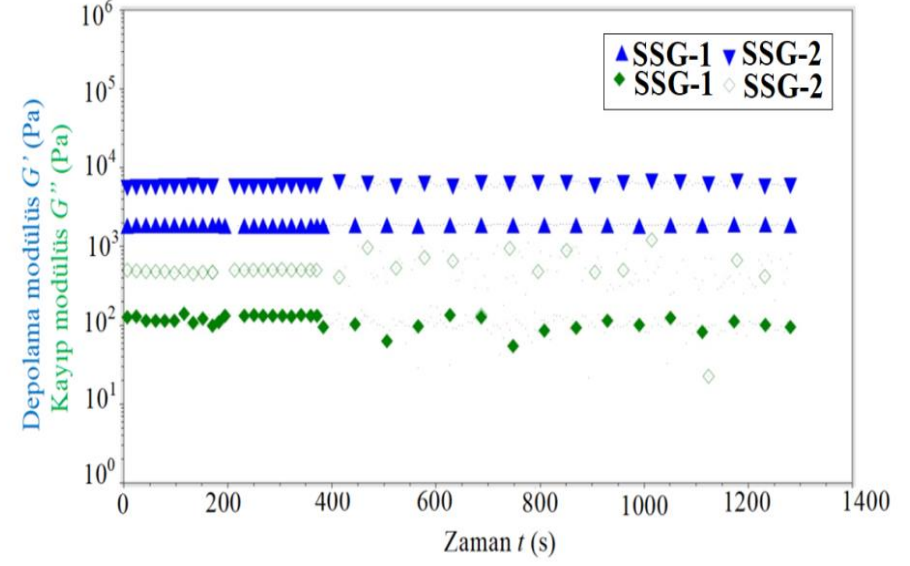
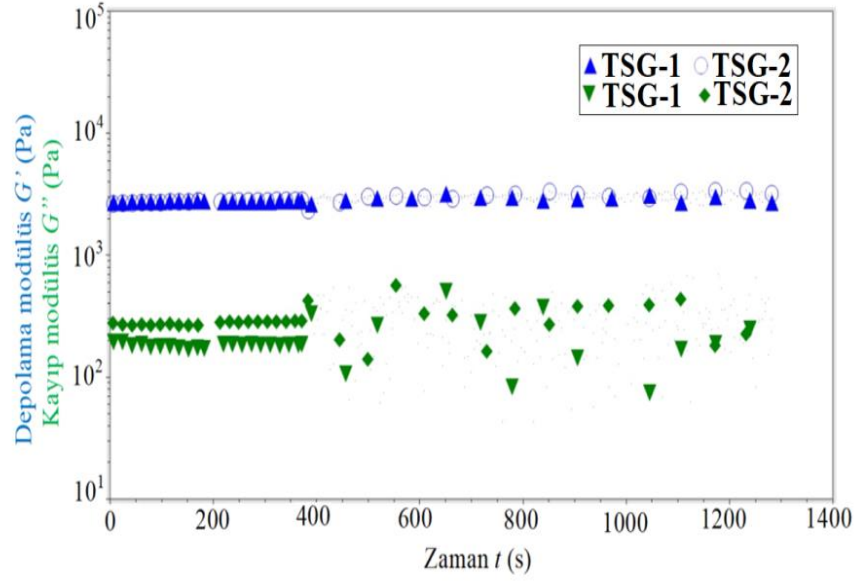
Şekil 59. Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a:TSG-1, b:TSG-2, c:SSG-1, d:SSG-2) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 100x'dir)

Saponin emülsiyon oleojellerinin 20 °C’de polarize ışık mikroskobu ile (PLM) ile çekilen görüntüleri Şekil 59’da gösterilmiştir. Sürekli yağ fazı içinde dağılmış su damlacıklarının farklı büyüklüklerde yapı içerisinde dağıldığı gözlenmiştir. İlave edilen Tween 20 ve Tween 60 emülgatörleri su damlacığı yüzeyinde kalın bir tabaka halinde yer almaktadır. Emülsiyon oleojellerinin oluşabilme mekanizması jelleşmiş yapılı olup içinde saponini ergimiş-jel formda ihtiva eden su damlacığının yağ fazını hareketsizleştirerek içine hapsedebilmesi durumu olarak düşünülmektedir. Bu yapının stabil formu içerisine ilave edilen mekanizma ile uyumluluğu belirlenen emülgatörlerin ancak %10 konsantrasyonda ilavesi ile mümkün olduğu belirlenmiştir. Bir çalışmada ağırlıkça %0.3 ksantan gam (XG), %0.2, 0.4, 0.6 0.8 ve 1.0 değişen konsantrasyonlarda hidroksipropil metil selüloz (HPMC) ve soya fasulyesi yağından hazırlanan emülsiyon ve oleojellerinin yağ damlacıklarının morfolojik özelliklerini incelemek için PLM görüntüleri çekilmiştir. Emülsiyon oleojellerinde HPMC’nin arayüzde absorbe edildiği ve stabilizasyonda rol oynadığı, XG’nin ise sürekli su fazın viskozitesini artırarak kıvamlaştırıcı ajan olarak davrandığı belirlenmiştir. Emülsiyon stabilizasyonunun atılmasında rol oynayan XG aynı zamanda yağ damlacıkların bir araya gelmesine engel teşkil etmiştir. HPMC konsantrasyonun artışıyla yağ damlacık boyutunun azaldığı gözlenirken, bu durumun yağ-su arayüzüne emilen HPMC moleküllerinin daha lipofilik segmentlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. HPMC’nin yüksek konsantrasyonu çok katman oluşturma eğilimi gösterirken, yüksek oranda viskoelastik bir katman yüksek emülsiyon stabilitesini de beraberinde getirmiştir. HPMC elastik tabakayı oluştururken, XG sürekli fazda zayıf bir jel yapısı oluşturduğu bildirilmiştir (Meng vd., 2018a). Tıpkı HPMC’un viskoelastik özellikle emülsiyon stabilitesini sağlayabildiği gibi, saponinin ergimiş halini içeren su damlacığının da yağ fazını stabilize ederek hapsedilmesi durumu çalışma kapsamında elde edilen sonuçtur.



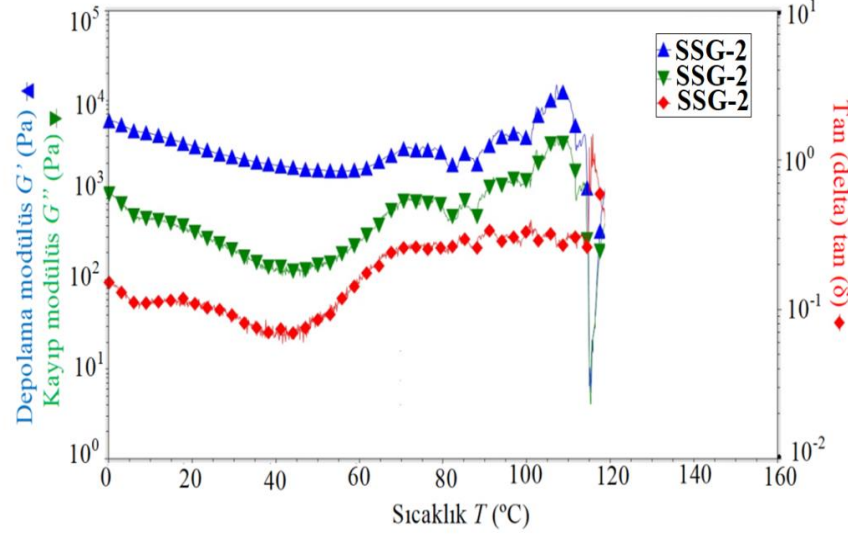
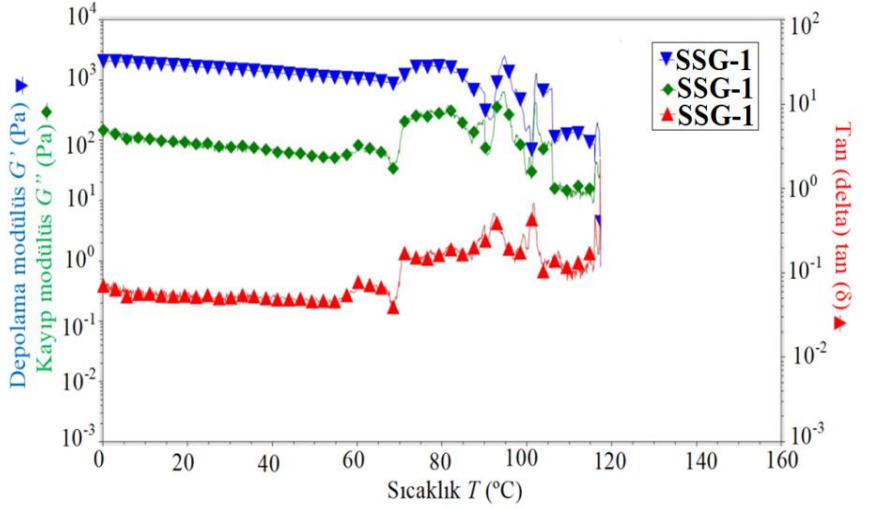
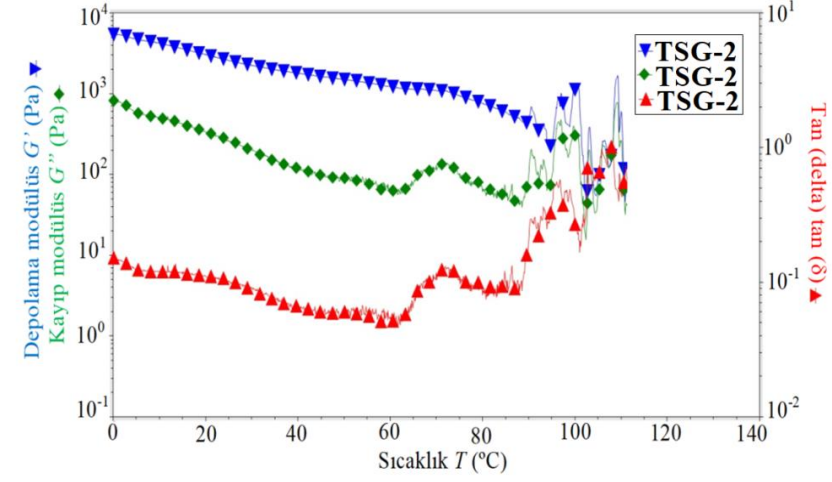
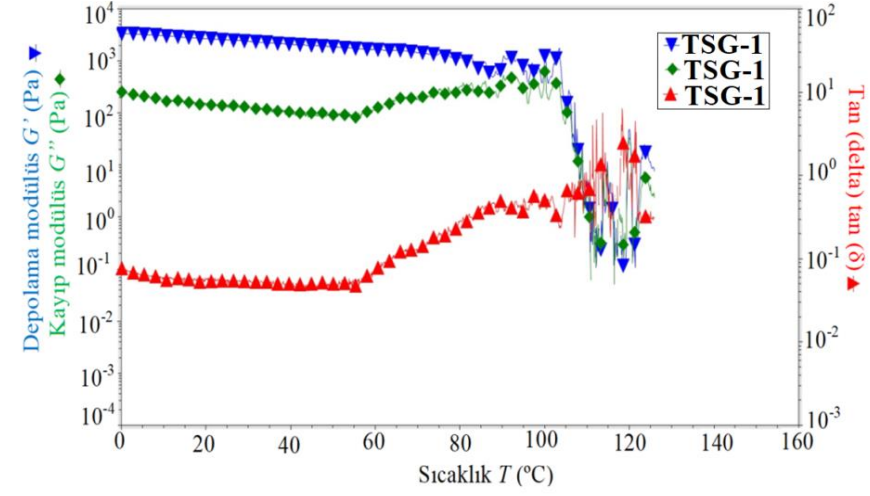
Şekil 60. Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Saponin emülsiyon oleojellerinin reolojik karakterizasyonu frekans tarama, zaman tarama ve sıcaklık rampa testleri gibi çeşitli osilasyon testleri ile belirlenmiştir. Öncelikle numunelerin LVR bölgesini belirlemek için %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan gerinim taraması testi yapılmıştır. TSG-1, TSG2, SSG-1 ve SSG-2 için belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.397, 0.395, 0.158 ve 0.157 olarak belirlenmiştir. İlk olarak LVR bölgesi içinde 10 °C'de ve 0.1-100 Hz frekans aralığında frekans tarama testi ile sabit genlikte salınım frekansı artışı ile saponin emülsiyon oleojellerinin  $G'$ ,  $G''$  ve  $\eta^*$  tespit edilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 60 grafiğinde verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre tüm numunelerin  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş, hepsinin gerçek jel yapısında olduğu sonucuna varılmıştır. Reolojik karakterizasyonu 0.1 ile 10 Hz aralığındaki tüm frekanslarda her zaman  $G' > G''$  gözlenen,  $G'$  ve  $G''$  eğrilerinin hiçbirisi bir geçiş noktası ( $G' = G''$ ) göstermediği oleojellerin daha yüksek frekansta bile bir jelden bir sola dönüşmediği bildirilmiştir (Patel vd., 2014c). Çay saponini emülsiyon oleojellerinin  $G'$  değerleri 3000-4000 Pa aralığında olduğu ve TSG-2 örneğinin  $G'$  değerinin TSG-1'den biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Benzer şekilde çöven saponin oleojellerinin  $G'$  değerleri 1500-4000 Pa aralığında olduğu ve SSG-2 örneğinin  $G'$  değerinin SSG-1'den biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Soya yağının karnauba mumu ile yapılandırılmasıyla elde edilen oleojellerin yapısının güçlendirilmesi amacıyla apidik asitten yararlanıldığı bir çalışmada numunelerin reolojik özelliklerini araştırmak için gerinim ve frekans tarama testleri uygulanmıştır. Tüm oleojellerin LVR aralığında depolama modülleri ( $G'$ ), kayıp modüllerinden ( $G''$ ) daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve hepsinin katı benzeri davranış sergilediği belirlenmiştir. Gerininm artırılmasıyla birlikte  $G'$  ve  $G''$  deformasyon eydana geldiği çapraz geçiş noktasına kadar ulaşana kadar azaldığı tespit edilmiştir. Apidik asit ilavesiyle yeni molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağlarının oluşması sebebiyle oleojellerin termal ve kristalizasyon davranışlarının iyileştiği bildirilmiştir (Aliasl khiabani vd., 2020). Her iki çeşit saponinle (çay ve çöven) hazırlanan emülsiyon oleojel örneklerinde de Tween 60 emülgatörü ile hazırlanan numunelerin Tween 20 ile hazırlanan numunelerden jel kuvvetliliğinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Tween 60'ın sistem içerisine daha uyumlu olduğu gerçekleştirdiği moleküller içi veya moleküller arası bağların jel muakavemetini pozitif yönde artırdığı düşünülmektedir.



Şekil 61. Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Üretilen saponin emülsiyon oleojellerinin zamana bağlı viskoelastik davranışını belirlemek için 10 °C'de sabit genlik ve 1 Hz frekans altında zaman tarama testi uygulanmıştır. LVR'de belirlenen gerinim değerlerinin 1 Hz Frekansta 180 s boyunca uygulandığı birinci zaman bölgesinde her iki tip saponin emülsiyon oleojellerinde de  $G' > G''$  koşulunun sağlandığı ve bu süre boyunca da korunduğu gözlenmiştir. LVR'de belirlenen gerinimden daha büyük bir gerinim kuvvetinin 1 Hz frekansta ( $LVR_1 \gg$ ) 180 s boyunca uygulandığı ikinci bölgede modül değerlerinde düşürme yeterli seviyede gerçekleşmemiştir. Bir diğer ifadeyle dinlenme bölümündeki (birinci bölüm)  $G'$  ve  $G''$  değerlerin korunduğu görülmüştür. LVR'de belirlenen gerinimden daha küçük bir gerinim kuvvetinin 1 Hz frekansta ( $LVR_s \ll$ ) 180 s boyunca uygulandığı üçüncü bölgede ise uygulanan aşırı kuvvet ortadan kaldırıldığında modül değerinde bir miktar dalgalanmalar olduğu belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada soya fasulyesi yağı, lesitin ve çeşitli meyve mumlarının farklı oranlarda konsantrasyonlarının oluşturduğu oleojellerin viskozitesindeki geri kazanımlar bir diğer ifadeyle tiksotropik davranışları zaman tarama testiyle araştırılmıştır. Numuneler sırasıyla 10, 5 ve 10 dk süreyle sırasıyla  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $10 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ s}^{-1}$  kayma hızına tabi tutulmuştur. Numunelerin tutulduğu ilk zaman aralığında viskozitede hafif bir düşüş gözlenmiş, ikinci zaman aralığında viskozitede ciddi bir düşüş yaşanmış ve yapıda bozulmalar görülmüş, üçüncü zaman aralığında nispeten düşük de olsa jel yapıda bir geri kazanım tespit edilmiştir (Okuro vd., 2018). Prensip olarak tiksotropik özelliğe sahip bir oleojel yüksek kayma hızı yokluğunda en azından kısmen de olsa ilk yapısına geri dönebilmektedir (Doan vd., 2016). Bu sonuçlar değerlendirildiğinde örneklerin hepsinin mekanik stabiliteilerinin çok iyi olduğu, uygulanan mekanik kuvvetler altında yapılarının deformasyona uğramasının zor olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 62. Geliştirilen saponin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları



Saponin emülsiyon oleojellerinin farklı sıcaklıklardaki akış davranışlarını incelemek için sabit genlik ve frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 62'deki grafiklerde sunulmuştur. LVR'de belirlenen sabit genlik ve 1 Hz frekansta sıcaklığın 1 °C'lik artışına bağlı olarak ölçülen  $G'$ ,  $G''$  ve  $\tan \delta$  değerleri incelenmiş, tüm örneklerde sıcaklığın artışıyla  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin kademeli olarak azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Numunelerin yaklaşık 60-80 °C'ye kadar  $G'$  ve  $G''$  sıcaklık artışıyla yavaş yavaş azalmış, bu noktada bir dalgalanma meydana gelmiş ancak yapı yaklaşık 100 °C'nin üzerine kadar korunmuştur. Bu sebeple örneklerin çapraz geçiş noktası ( $G' = G''$ ) değerleri 100 °C'nin üzerine ulaşmıştır. Bir başka ifadeyle bu sıcaklıklara kadar örneklerin kıvamlı dokusunu koruduğu tespit edilmiştir. Sürekli fazın ayçiçek yağı jelleştirici ajanın ise firincılık, süt, çikolata ve şekerleme ürünlerinde anyonik yüzey aktif madde olarak kullanılan sodyum stearoil laktilatın kullanıldığı bir çalışmada %7, %9, %11 ve %13 konsantrasyonlarda oleojeller hazırlanmış ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak  $G'$  ve  $G''$  hakkında gözlem yapabilmek için 0-65 °C sıcaklık aralığında 3 Hz ve %0.01'lik bir gerinim genliği sıcaklık rampa testleri uygulanmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte  $G'$  ve  $G''$  de ani bir düşüş, sıcaklık düşüşü ile birlikte  $G'$  ve  $G''$  de ani bir artış belirlenmiştir. Isıtma veya soğutma işleminin her ikisinde de tüm oleojellerde  $G''$  nin her zaman  $G'''$  den daha düşük olduğu, bu durumda katı özelliğin baskın olduğunu tespit edilmiştir. Ergimenin başlangıcında, oleojellerin kararlı ve katı benzeri bir durum sergilediği sıcaklık yükselmesiyle jelin erimesini gösteren  $G'$  eğrisinde ani bir düşüşün meydana geldiği, sistem tamamen ergidiğinde ise yüksek sıcaklıkta viskoz bir davranış geliştirdiği bildirilmiştir (Meng vd., 2019).

#### 4.1.10. Kitin Emülsiyon Oleojelleri

Kitin, *N*-asetil-2-amino-2-deoksiglukoz birimlerinden oluşan,  $\beta$ -(1→4) bağları ile birbirine bağlanan beyaz, sert, elastik olmayan azotlu bir polisakkarittir. Yenilebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen, her yıl yaklaşık  $10^{10}$  ile  $10^{11}$  ton üretim ile doğada selülozdan sonra doğal olarak en fazla üretilen ikinci biyopolimerdir. Biyopolimer kavramı ise şeker birimlerinden oluşmuş polisakkaritleri, aminoasit birimlerinden oluşmuş proteinleri ve nükleotitlerden oluşmuş nükleik asitleri tekrar eden birimlerden oluşan zincir benzeri molekülleri tanımlamaktadır. Biyopolimerin bu yapısı onların sertlik, dayanıklılık, elastikiyet gibi özelliklerini belirlemektedir (Lopez-Santmarina, 2020; Wu ve Meredith,

2014; Shamshina vd., 2019). Kitin eklem bacaklıların dış iskeletinde, kafadanbacaklıların iç iskeletinde, mantar hücre duvarlarında ve balık pullarında ana lifli bileşen olarak yer almaktadır. Alternatif bir kitin kaynağı olan mantarlar kabuklulara göre daha düşük oranda kitin içermesine rağmen  $\beta$ -(1.3/1.6) glukon kompleksi olarak gıda endüstrisinde önemli yere sahiptir. Aseto-amido gruplarında hidrojen atomları bulundurması sebebiyle suda ve çoğu organik çözücüde çok zayıf olup çözünmeyen kitin oldukça hidrofobik bir yapıya sahiptir (Lopez-Santmarina, 2020; Lee vd., 2021). Prebiyotik potansiyeli sebebiyle gastrointestinal sağlığa ve bağırsak florasına olumlu etkilerinin yanı sıra kandaki LDL kolesterol seviyelerini azaltabilme özelliğine sahip kitinin ayrıca önemli fonksiyonel bir diyet lifi olduğu bildirilmiştir. Kitin tüketiminin glukoz intoleransı iyileştirdiği, insülin sekresyonunu artırdığı, dislipidemiği hafiflettiği, bağırsak bütünlüğü ve bağırsak florasını koruduğu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Lopez-Santmarina, 2020; Zheng vd., 2018). Biyobozunurluk ve biyouyumluluğunun yanı sıra toksik olmaması sebebiyle gıda endüstrisi dışında da pek çok uygulama alanına sahip kitinin uygulamalarını daha da genişletmek için farklı tekniklerle kitin nanokristalleri ve kitin nanolifleri elde edilmektedir. Emülsiyonlaştırma kabiliyeti ve stabilizasyon özelliği ile yağ/su arayüzeyine hapsolan kitin nanokristalleri ve kitin nanoliflerinin Pickering emülsiyon sistemlerini geliştirebildikleri çalışmalar literatürde mevcuttur (Sun vd., 2019; Zhang vd., 2015).

Kitinin ayçiçek yağı ile oluşturduğu dört adet emülsiyon oleojellerinin (C-F68, C-T20, C-T40, C-T80) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 55’de sunulmuştur.

Çalışma kapsamında üretilen kitin emülsiyon oleojellerinin C-F68, C-T20, C-T40, C-T80 santrifüj stabilite sonuçları pozitif çıkmış (Tablo 55) yani 1300 xg’de 5 °C’de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin yapısında herhangi bir deformasyon gözlenmemiş stabil jel formunun korunduğu belirlenmiştir. Yüksek iç faz emülsiyonları (HIPE) %74’ten daha fazla bir dispers faz hacim fraksiyonuna sahip genellikle düşük molekül ağırlıklı yüzey aktif maddeler kullanılarak stabilize edilen gıda ve ilaç gibi pek çok endüstriyel alanlarda uygulamaları son dönemde dikkat çeken emülsiyonlardır. Nişasta ve selüloz nanokristalleri (Yang vd., 2018b; Chen vd., 2018), jelatin nanopartikülleri (Tan vd., 2018), peyniraltı suyu protein mikrojelleri (Zamani vd., 2018) ve kitinin (Perrin vd., 2014), HIPE eldesinde gıda uygulamaları mevcuttur. Yapılan bir çalışmada zein proteini, propilen glikol aljinat ve

ramnolipid kompleks partikülleri ile sabit bir yağ fazı hacminde Pickering yüksek iç faz emülsiyonları geliştirilmiş HIPE'lerin stabilitesi santrifüj testiyle araştırılmıştır. 25 °C'de 3000 rpm, 7200 s süreyle uygulanan santrifüj testi sonucunda hiç yağ salınımı olmadığı yağ damlacıklarının santrifüj alanında koagülasyona karşı dayanıklı olduğu bildirilmiştir (Dai vd., 2019).

Kitinin farklı emülgatörlerle oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 55'de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, örneklerin L değerlerinin  $68.89 \pm 0.40$  ile  $74.64 \pm 0.34$  arasında değiştiği belirlenmiştir. C-T40 ve C-T80 örneklerinin L değerlerinin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken bunların C-F68 ve C-T20 örneklerinden daha beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Tüm emülsiyon oleojellerinin  $a^*$  değerlerinin negatif değerde olduğu ve en yüksek yeşilimsi renge sahip emülsiyon oleojelinin ise C-T20 olduğu gözlenmiştir. Örnekler  $b^*$  değerleri yönünden karşılaştırıldığında genel anlamda  $b^*$  değerlerinin pozitif değerde olduğu bir başka ifadeyle örneklerde sarı rengin hâkim olduğu, en yüksek sarımsak rengin ise C-T40 örneği olduğu belirlenmiştir. Genel olarak üretilen tüm emülsiyon oleojel örneklerinin kremi beyaz renkte olduğu gıda uygulamalarında kullanılmasını olumsuz etkileyecek bir renk oluşturmadığı belirlenmiştir.

Tablo 55

Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrifüj stabilitesi (SS)	L	$a^*$	$b^*$
<b>C-F68</b>	+	$68.89 \pm 0.40^{c*}$	$-0.02 \pm 0.06^a$	$6.73 \pm 0.29^a$
<b>C-T20</b>	+	$72.68 \pm 1.03^b$	$-0.78 \pm 0.09^d$	$6.20 \pm 0.05^b$
<b>C-T40</b>	+	$74.05 \pm 0.38^a$	$-0.60 \pm 0.03^c$	$7.00 \pm 0.06^a$
<b>C-T80</b>	+	$74.64 \pm 0.34^a$	$-0.49 \pm 0.02^b$	$6.95 \pm 0.01^a$

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

C-F68: kitin-Pluronic F68 emülsiyon oleojeli, C-T20: kitin-Tween 20 emülsiyon oleojeli, C-T40: kitin-Tween 40 emülsiyon oleojeli, C-T80: kitin-Tween 80 emülsiyon oleojeli

Çalışma kapsamında geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerinin (C-F68, C-T20, C-T40, C-T80) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) Tablo 56'da sunulmuştur. Emülsiyon oleojel örneklerinde ısıtma soğutma döngüsünde emülsiyon kırılacağı için kristalizasyon testi yapmak mümkün olmamaktadır bu sebeple sonuçlardan da görüldüğü üzere örneklerin sadece ergime özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre örneklerden C-T20 ve C-T40'ın birden fazla  $T_m$  fraksiyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Numunelerin tümü değerlendirildiğinde ergime tepe sıcaklıklarının  $97.56 \pm 1.43$  ile  $121.25 \pm 0.37$   $^{\circ}C$  arasında değiştiği gözlenmiştir. Multi komponent içerikli kitin emülsiyon oleojellerinde ergime tepe sıcaklıklarının genellikle yüksek olduğu ve ergimeye başladığı sıcaklık ile ergime tepe noktalarının birbirine yakın değerler olduğu gözlenmiştir. Gıda sınıfı bir katkı maddesi olan ve beslenme açısından da faydaları bulunan kitin, oluşturduğu emülsiyon oleojel yapılarında jel yapıyı ergimeye karşı koruma fonksiyonuna sahip olduğu gözlenmiştir.

Tablo 56

Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	$Onset_m$ ( $^{\circ}C$ )	$Pik(T_m)$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_m$ ( $J/g$ )
<b>C-F68</b>	$98.88 \pm 1.64$	$102.98 \pm 0.04$	$213.75 \pm 0.70$
<b>C-T20-Fr.1</b>	$99.21 \pm 0.72$	$100.02 \pm 0.01$	$4.71 \pm 0.04$
<b>C-T20-Fr.2</b>	$121.82 \pm 0.72$	$123.10 \pm 0.57$	$7.79 \pm 0.07$
<b>C-T40- Fr.1</b>	$97.45 \pm 0.03$	$98.41 \pm 0.28$	$62.54 \pm 0.95$
<b>C-T40-Fr.2</b>	$120.56 \pm 0.01$	$121.25 \pm 0.37$	$23.42 \pm 0.29$
<b>C-T80</b>	$95.91 \pm 0.11$	$97.56 \pm 1.43$	$5.27 \pm 0.62$

C-F68: kitin-Pluronic F68 emülsiyon oleojeli, C-T20: kitin-Tween 20 emülsiyon oleojeli, C-T40:kitin-Tween 40 emülsiyon oleojeli, C-T80: kitin-Tween 80 emülsiyon oleojeli

Kitinin farklı emülgatörlerle oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 57'de sunulmuştur. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Ek 14'de çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde C-F68, C-T20, C-T40, C-T80 sırasıyla 4.58, 4.56, 4.60 ve 4.60 Å değerinde tek bir pike sahip olduğu gözlenmiştir. AOCS, (2012)'a göre bir numunenin kırınım deseni için tepe noktası 4.2 Å değerinde gözleniyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å tepe noktaları içeriyorsa  $\beta'$  ve 4.6 Å konumunda bir tepe noktasına sahip ise  $\beta$  poliformik formulu olduğu bilinmektedir. Buna göre örneklerin her birinde yaklaşık olarak

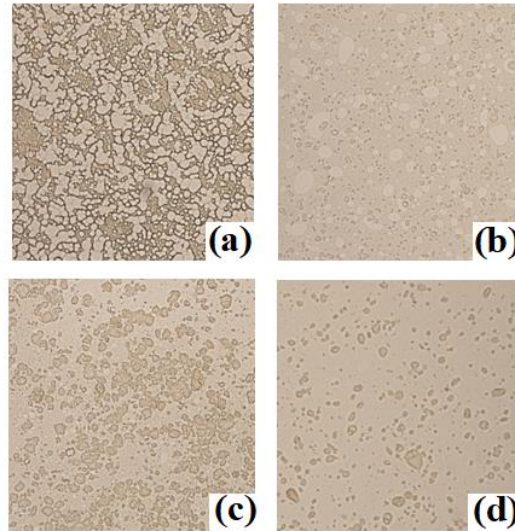
4.58-4.60 Å civarında bulunan yağ kristallerinin  $\beta$  polimorfik tipte olduğu söylenebilmektedir. Farklı bir çalışmada yüksek oleik ayçiçek yağının monoglisericit ile yapılandırılmasıyla üretilen oleojellerin depolama süresinin pek çok özelliğinin yanı sıra polimorfik özellikler üzerine etkileri de araştırılmıştır. Ölçülen  $d= 3.6, 3.8, 3.9$  ve  $4.3$  Å'da karakteristik kısa aralıklara karşılık gelen  $2\theta= 25.0, 23.8, 22.8$  ve  $20.4^\circ$  te dört tepe noktası  $\beta'$  formu olarak tanımlanmıştır. Benzer şekilde ölçülen  $d=4.15$  Å,  $2\theta= 21.4^\circ$   $\alpha$  formu ve  $2\theta=19.3$  Å,  $d=4.60$  Å  $\beta$  polimorfik formu tanımlanmıştır.  $5^\circ\text{C}$ 'de 8 hafta süreyle depolanan oleojellerin polimorfik formlarının hiçbir değişikliğe uğramadığı mevcut  $\beta, \beta'$  ve  $\alpha$  karışık formlarının korunduğu gözlenmiştir (Giacomozzi vd. 2021).

Tablo 57

Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

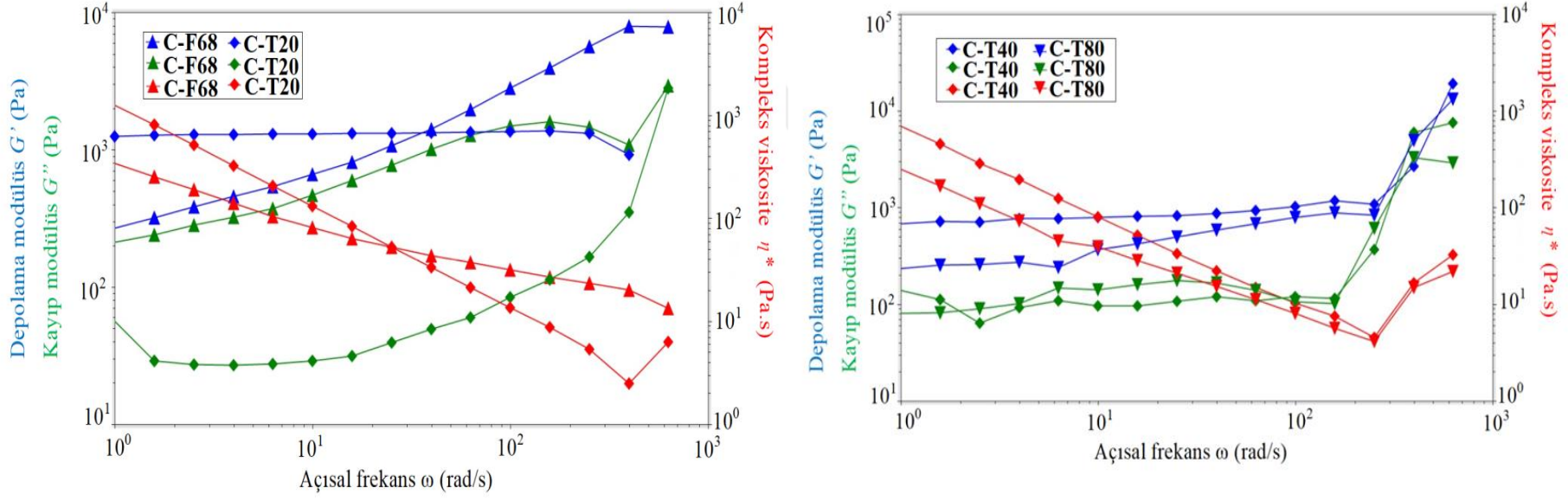
Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
C-F68	19.35	4.58
C-T20	7.90, 19.44	11.17, 4.56
C-T40	19.26	4.60
C-T80	19.27, 44.40	4.60, 2.03

C-F68: kitin-Pluronic F68 emülsiyon oleojeli, C-T20: kitin-Tween 20 emülsiyon oleojeli, C-T40:kitin-Tween 40 emülsiyon oleojeli, C-T80: kitin-Tween 80 emülsiyon oleojeli



Şekil 63. Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a:C-F68, b:C-T20, c:C-T40, d:C-T80) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 100x'dir)

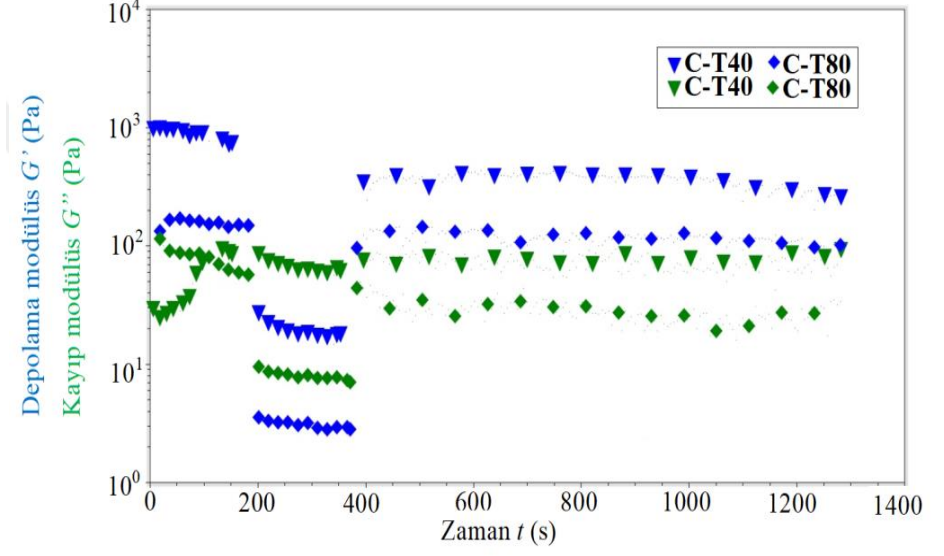
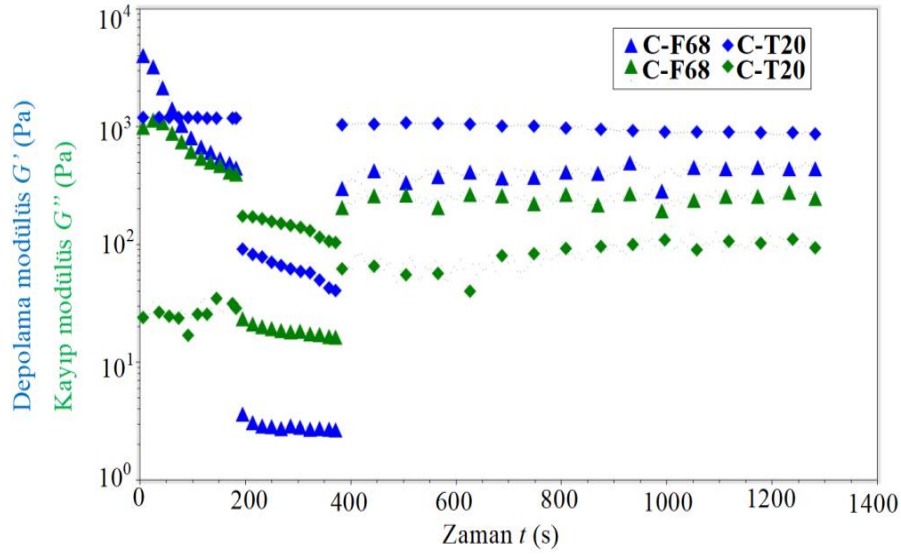
Üretilen kitin emülsiyon oleojellerinin 20 °C’de polarize ışık mikroskobu ile (PLM) ile çekilen görüntüleri Şekil 63’de gösterilmiştir. Sürekli yağ fazı içinde dağılmış halde bulunan su damlacıkları ve damlacık içinde yoğun ve kıvamlı kitin çözeltisinin varlığı gözlenmiştir. Aşırı yoğun hale gelen kesikli faz varlığında emülsiyonlar, emülsiyon oleojelleri oluşturma eğilimi göstermiştir. Sürekli fazın mobilitesinin azalmasıyla ortaya çıkan bu durum HIPE (yüksek içfaz emülsiyonları) sistemlerine benzetilebilmektedir. Ayçiçek yağının kandelila mumu (CLX) ve monoglisertiler (MG) ile yapılandırılmasıyla üretilen oleojellere farklı oranlarda su ilavesiyle emülsiyon oleojelleri elde edilerek kristal mikroskopisi incelenmiştir. Oleojellerde iğne benzeri kristallerden oluşmuş küre şeklinde kristaller gözlenirken bu yapının MG ve CLX tarafından oluşturulduğu belirtilmiştir. Emülsiyon oleojellerindeki kristaller önemli ölçüde daha küçük iğneler ile karakterize edilmiştir. Su damlacıklarının varlığı moleküler etkileşimleri engelleyen kristal ağ tabakasında süreksizlik meydana getirdiğinden kristal büyümesini engelleyici etki yarattığı belirlenmiştir. Aynı zamanda emülsiyonlardaki su miktarının artması su damlacık sayısında da bir artışa sebep olmuştur. MG’in emülsiyon oleojellerinde su damlacıklarını hareketsizleştirerek koagüle olmalarını engellemekte rol oynarken CLX’in ise yapılandırmadan sorumlu olduğu öne sürülmüştür (Silva vd., 2019). Bu çalışmaya benzer bir araştırmada yüzey aktif madde olarak Tween 20 ile hazırlanan emülsiyonlarda tripalmitin kristalleri için de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Pawlik vd., 2016).



Şekil 64. Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

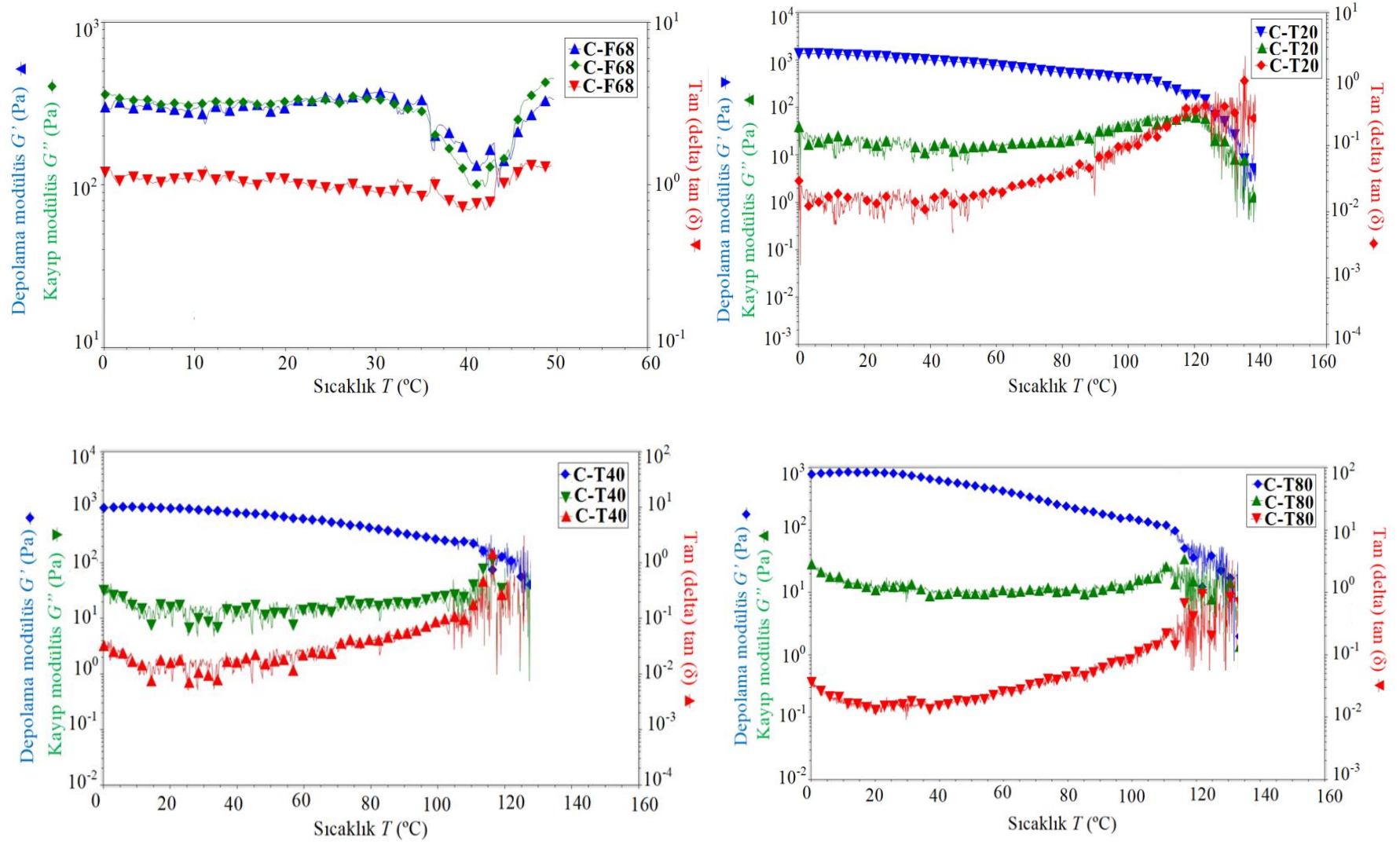
Geliştirilen C-F68, C-T20, C-T40, C-T80 oleojellerinin 10 °C ve 1-1000 rad/s açısal frekans aralığında frekans tarama testleri uygulanmış,  $G'$ ,  $G''$  ve  $\eta^*$  belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 64'de sunulmuştur. Ancak diğer reolojik analizlerini de gerçekleştirmek için kitin emülsiyon oleojellerinin öncelikle uygun LVR'si tespit edilmiştir. C-F68, C-T20, C-T40, C-T80 örneklerine ait gerinim değerleri sırasıyla %0.039, 0.160, 0.026 ve 0.077 olarak bulunmuştur. Frekans tarama sonuçlarına göre 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında tüm oleojellerde  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş, yani hepsinde jel yapının varlığı tespit edilmiş ve bu aralıkta jel yapının korunduğu tespit edilmiştir. Örneklerin tamamında elastik kısım likit kısımdan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. C-T20 örneğinin  $G'$  değeri yaklaşık 1100 Pa olduğu ve ölçüm boyunca sabit kaldığı gözlenmiştir. C-F68 örneğinde ise  $G'$  değeri yaklaşık 200-6000 Pa iken başlangıçtaki düşük modül açısal frekans 20 rad/s geçtiğinde hızla yükselme eğilimi yaşanmıştır. C-T40 örneğinin  $G'$  değeri yaklaşık 900 Pa ve C-T80 örneğinin ise 200 Pa olarak gözlenmiştir. Fakat her iki örnekte de açısal frekans 100 rad/s'yi aştığında  $G'$  değeri hızla yükselmiştir. Sonuçlara göre kitin emülsiyon oleojellerinde görülen bu eğilim gerinim kuvveti frekansının artışıyla jellerin kıvamlılığın artmasından ileri gelmektedir. Bu davranış reoloji biliminde kıvamlılık artışı (shear thickening) ile açıklanmaktadır (Mezger, 2014). Kitin emülsiyon oleojellerine uygulanan çırpma veya karıştırma gibi işlemler esnasında kıvamlılığın artma ihtimali göz önünde bulundurularak üretimin gerçekleştirilmesi yararlı olmaktadır. Benzer bir çalışmada ayçiçek yağının farklı konsantrasyonlarda rejenere kitin ile yapılandırılmasıyla elde edilen Pickering emülsiyonları geliştirilmiştir. Güçlü emülsiyon stabilizasyon özelliği nedeniyle dikkat çeken rejenere kitin süspansiyonu %90'lık yüksek verimlilikle fosforik asit çözme yöntemiyle hazırlanmıştır. Pickering emülsiyon oleojellerinin reolojik özellikleri frekans tarama testiyle belirlenmiştir. Ölçülen frekans genlikleri boyunca tüm emülsiyon oleojel numunelerinde  $G' > G''$  olduğu görülmüş, tüm frekans ölçüm aralığında emülsiyonların jel benzeri davranışının hâkim olduğu belirlenmiştir. Bu davranış floküle emülsiyon örneklerinin, damlacık ara yüzeyine adsorbe edilen rejenere kitin fibrilleri arasında ağ yapının oluşması sebebiyle viskoelastik davranışı sergilediği bildirilmiştir. Bunun yanı sıra emülsiyonlar içinde rejenere kitin dallanmalarından dolayı daha güçlü jel davranışı eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir (Baraki vd., 2021).





Şekil 65. Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Kitin emülsiyon oleojellerine uygulanan zaman tarama testi ile zamana bağlı viskoelastik davranışı değerlendirilmiştir. Test sonucu Şekil 65’de çizilen grafiklerde gösterilmiştir. 1 Hz frekans ve 10 °C sabit sıcaklıkta üç bölge içinde farklı gerinim kuvveti ile aşırı germe kuvvetine maruz kalan emülsiyon oleojel örneklerinin dinleme bölgesinde normal jel formunda olduğu, ikinci bölgede jel yapılarını kaybettiği görülmüş,  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde şiddetli bir düşüş yaşanmıştır. Söz konusu gerinim kuvveti ortadan kaldırıldığında ise (üçüncü bölge) örneklerin aşırı düşmüş  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin yükselerek tekrar eski haline dönme eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Bir başka ifadeyle örnekler yeniden yapılanma özelliği göstermiş ve tekrar jel durumuna dönüşmüştür. Patel vd. (2013b) tarafından yapılan benzer bir çalışmada farklı konsantrasyonlarda şellak mumu ile yapılandırılan kolza yağı ile geliştirilen emülsiyon oleojellerine zaman tarama testleri uygulanarak reolojik karakterizasyonu araştırılmıştır. Oleojeller 30 dk süreyle sırasıyla 0.1 ve 10 s<sup>-1</sup> düşük ve yüksek kayma hızlarında tutularak viskozite değişiklikleri incelenmiştir. İlk peridyod olan 0.1 s<sup>-1</sup> oleojelin viskozitesinde bir düşüş gözlenmiş kayma hızı 10 s<sup>-1</sup>’e yükseltildiğinde viskozite değerlerinin 10 Pa s’nin altına düşmüş ve yapı tamamen bozulmuştur. Hemen sonra kayma hızı 0.1 s<sup>-1</sup>’e yeniden yükseldiğinde yapı 100 Pa s’a yakın bir miktar reformasyona uğramıştır. Emülsiyon oleojellerinin kısmi bir geri kazanıma sahip olduğu ve belirgin bir kayma hızı ile tiksotropik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Oleojellerin yapısında bozulmaların görülmesinin ardından yapının geri kazanılması gıda uygulamaları için arzu edilen önemli bir özelliktir. Oleojelasyon uygulamalarının başarısı sadece kullanılan oleojelatörlerin mümkün olan en düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirilmesi ile değil aynı zamanda sıcaklığın bir fonksiyonu olan erime ve kristalleşmeye bağlı olarak sıvıdan jele tersinir dönüşüme uğrama yeteneği yani termo-geri dönüşümlülük ve bunun yanı sıra tiksotropi ve kayma hızı ile viskozitesindeki istenen değişimlerin sağlanması ile belirlenmektedir (Patel vd., 2013b). Çalışmada kitin emülsiyon oleojellerinde belirlenen söz konusu yapısal geri dönüşüm birçok oleojelde görülen, gıda işleme proseslerinde olumlu bir sonuç olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 66. Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerinin farklı sıcaklık değerlerindeki akış davranışlarını araştırmak için sabit genlik ve frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 66'daki grafiklerde sunulmuştur. Oleojellerin 0 ile 60 ve 120 °C aralığında farklı sıcaklık değerlerindeki akışları değerlendirilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde C-F68 örneğinin  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin bu aralıkta birbirine yakın olduğu belirlenmiş ve yaklaşık olarak 40 °C sıcaklıkta çapraz geçiş noktasına ( $G' = G''$ ) ulaştığı gözlenmiştir. Diğer üç kitin emülsiyon örneklerinde C-T20, C-T40 ve C-T80 ise  $G'$  değerinin her zaman  $G''$  değerinden daha yüksek olduğu gözlenmiş ve herbirinin yaklaşık olarak 110 °C üstündeki sıcaklıklara kadar jel olabilme özelliğini koruduğu tespit edilmiştir. Genel olarak C-F68 örneğinin termal stabilitesinin diğer üç örneğinin (C-T20, C-T40 ve C-T80) termal stabilitesinden daha az olduğu belirlenmiştir. İlgili bir çalışmada kandelila mumu ve ayçiçek yağının farklı konsantrasyonlarında hazırlanan oleojelleri ile üç farklı su fazı (su, sodyum poliakrilat ve hidrokispropil nişasta hidrojel) kullanılarak geliştirilen emüljellerin sıcaklık rampa testleriyle reolojik davranışları incelenmiştir. Kandelila mumu emüljellerinin  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin sıcaklığa bağımlı olduğu belirlenmiştir. 10 °C ile 59 °C geniş sıcaklık aralığında katı benzeri davranış sergileyen emüljellerin sıcaklık artışıyla birlikte viskoelastik parametrelerinde sürekli bir düşüş gözlenmiş uygun depolama koşulları için stabdart bir stabilite belirlenmiştir. Yaklaşık 60 °C'den sonra katıda sıvıya dönen bir davranış gözlenmiş tanjant değerinin ise birden büyük olduğu tespit edilmiş bunun ise dış fazı oluşturan mumun kristalleşmesinin emülsiyonun stabilitesi ve reolojik özellikleri ile yüksek oranda ilişkili olduğu belirtilmiştir. Emüljellerin viskoelastik parametrelerinin özellikle kandelila mumunun ergime özellikleri ile ilgili olduğu bildirilmiştir (Botega vd., 2021). Mevcut çalışmadaki mum içerikli emüljeller 60 °C sıcaklığa kadar dayanıklı olmasına rağmen çalışma kapsamında geliştirilen kitin emülsiyon oleojellerinin termal stabilitesinin çok daha iyi olduğu yaklaşık olarak 110 °C üstündeki sıcaklıklara kadar jel olabilme özelliğini koruduğu tespit edilmiştir.

#### 4.1.11. Kitosan Emülsiyon Oleojelleri

Kitosan, N-asetil-2-amino-2-D-glukopiranoz ve 2-amino-2-deoksi-d-glukopiranoz olarak iki tekrar eden birimden oluşan bir kopolimerdir. Tekrar eden bu iki birim  $\beta$ -(1→4) glikosidik bağ ile birbirlerine bağlanmıştır. Moleküller içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının mevcut olması sebebiyle katı kristal bir forma sahiptir. Kitosan, N -asetil-2-amino-

2-deoksiglukoz birimlerinden oluşan kitinin alkali deasetilasyonu veya kitin deasetilaz varlığında enzimatik hidroliz yoluyla çıkarılmasıyla elde edilebilmektedir (Roberts, 1992; Suh ve Matthew, 2000; Ravi Kumar, 2000).

Genel olarak asidik karakterli polisakkaritlere pektin, dekstrin, agar, selüloz, karragenan örnek verilebilirken, kitosan farklı olarak oldukça bazik bir karaktere sahip polisakkarit sınıfında yer almaktadır. Viskozite, farklı ortamlarda çözünbilme yeteneği, polielektrolit davranışı, film oluşturma kabiliyeti, optik ve yapısal özellikleri kitosani üstün kılan fiziksel ve kimyasal nitelikleri arasında yer almaktadır (Shukla vd., 2013). Kitosan temel olarak biyobozunurluk, biyouyumluluk, biyoyapıştırıcı, antifungal, antibakteriyel, film oluşturuçu, nemlendirici ajan, yenilebilirlik, absorpsiyon, anti-alerjik, anti-kolesterik ajan ve toksik olmama özelliklerine sahiptir. Suda ve organik çözücülerde kitinden daha iyi çözünmesi sebebiyle kitosan biyo-uygulamalar için daha uygundur. İyi derecede çözünürlük özelliği nedeniyle tarım, tıp, endüstri mühendisliği ve gıda gibi pek çok uygulama alanına sahiptir (Mujtaba vd., 2019).

Kitosanın gıda endüstrisinde; elma sularında berraklaştırıcı ajan ve antimikrobiyel madde, meyve sularında esmerleşmeyi önleyici, meyve ve sebze ürünlerinde koruyucu ve beslenme kaybını önlemeye yardımcı, et ve et ürünlerinde doğal koruyucu olarak aynı zamanda amaçlı, sosislerde antioksidan amaçlı, güçlü yağ bağlama yeteneği ile obeziteyi kontrol amaçlı bir gıda takviyesi olarak bunun yanı sıra çevre dostu, gaz ve aroma tutucu özelliklere sahip raf ömrü uzatıcı aktif gıda materyali olarak kullanımları bildirilmiştir (Bakshi vd., 2020; Rajoka vd., 2020).

Kitosanın ayçiçek yağı ile oluşturduğu dört adet emülsiyon oleojellerinin (K1-SP60, K1-SP65, K2-SP60, K2-SP65) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 58'de verilmiştir.

Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerinin (K1-SP60, K1-SP65, K2-SP60, K2-SP65) santrifüj stabilite sonuçları negatif çıkmış (Tablo 58) yani 1300 xg'de 5 °C'de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin yapısında kırılma gözlenmiş, örnekler bu değerlerde gerçekleştirilen santrifüjle jel yapısını kaybetmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen kitosan emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 58’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarına göre numunelerin L değerlerinin  $65.02 \pm 0.21$  ile  $69.04 \pm 0.58$  arasında değiştiği belirlenmiştir. K1-SP60, K1-SP65 ve K2-SP65 örneklerinin L değerlerinin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken bunların K2-SP60 örneğinden daha beyaz parlak renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Tüm emülsiyon oleojellerinin  $a^*$  değerlerinin negatif değerde olduğu ve en yüksek yeşilimsi renge sahip emülsiyon oleojelinin ise K2-SP65 olduğu gözlenmiştir. Örnekler  $b^*$  değerleri yönünden karşılaştırıldığında genel anlamda  $b^*$  değerlerinin pozitif değerde olduğu bir başka ifadeyle örneklerde sarı rengin hâkim olduğu, en yüksek sarımsıtrak rengin ise K2-SP65 örneği olduğu belirlenmiştir. Genel olarak üretilen tüm emülsiyon oleojel örneklerinin kremi beyaz renkte olduğu gıda uygulamalarında kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir

Tablo 58

Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrifüj L stabilitesi (SS)	L	$a^*$	$b^*$
<b>K1-SP60</b>	-	$67.27 \pm 0.25^{a*}$	$-0.74 \pm 0.03^b$	$2.44 \pm 0.11^c$
<b>K1-SP65</b>	-	$69.04 \pm 0.58^a$	$-0.79 \pm 0.04^b$	$2.90 \pm 0.17^b$
<b>K2-SP60</b>	-	$65.02 \pm 0.21^b$	$-0.74 \pm 0.07^b$	$1.93 \pm 0.16^d$
<b>K2-SP65</b>	-	$67.83 \pm 0.20^a$	$-1.13 \pm 0.02^a$	$4.51 \pm 0.04^a$

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

K1-SP60: %1’lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 60 emülsiyon oleojeli, K1-SP65: %1’lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 65 emülsiyon oleojeli, K2-SP60: %2’lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 60 emülsiyon oleojeli, K2-SP65: %2’lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 65 emülsiyon oleojeli

Kitosanın Span 60 ve Span 65 emülgatörleri ile oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin (K1-SP60, K1-SP65, K2-SP60, K2-SP65) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) Tablo 59’da verilmiştir. Isıtma soğutma döngüsünde emülsiyon kırılacağı için emülsiyon oleojel örneklerinde kristalizasyon testi yapmak mümkün olmamaktadır bu sebeple sonuçlardan da görüldüğü üzere örneklerin sadece ergime

özellikleri incelenmiştir. Analiz sonuçlarından da görüldüğü üzere örneklerin hepsinin birden fazla  $T_m$  fraksiyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Bunlardan bir tanesi ana fraksiyon olup çoğunluğu meydana getirmektedir ki yüksek  $\Delta H_m$  değerleri bu düşüncüyü doğrular niteliktedir. K1-SP60-Fr.1 ergime için harcanan entalpi değeri  $167.09 \pm 0.21$  J/g, K1-SP65-Fr.1 ergime için harcanan entalpi değeri  $232.62 \pm 0.71$  J/g, K2-SP60-Fr.1 ergime için harcanan entalpi değeri  $473.26 \pm 1.41$  J/g K2-SP65-Fr.1 ergime için harcanan entalpi değeri  $335.13 \pm 0.73$  J/g olarak belirlenmiştir. Numunelerin tümü değerlendirildiğinde ergime tepe sıcaklıklarının  $68.02 \pm 0.14$  ile  $105.62 \pm 0.86$  °C arasında değiştiği gözlenmiştir. Multi komponent içerikli kitosan emülsiyon oleojellerinde ergime tepe sıcaklıklarının genellikle yüksek olduğu ve ergimeye başladığı sıcaklık ile ergime tepe noktalarının birbirine yakın değerler olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 59

Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	$Onset_m$ (°C)	Pik ( $T_m$ ) (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>K1-SP60-Fr.1</b>	$98.63 \pm 0.06$	$100.70 \pm 0.19$	$167.09 \pm 0.21$
<b>K1-SP60-Fr.2</b>	$91.11 \pm 1.24$	$93.17 \pm 0.27$	$6.60 \pm 0.52$
<b>K1-SP60-Fr.3</b>	$76.23 \pm 0.85$	$77.05 \pm 0.10$	$1.34 \pm 0.15$
<b>K1-SP60-Fr.4</b>	$67.46 \pm 0.48$	$68.02 \pm 0.14$	$0.48 \pm 0.10$
<b>K1-SP65-Fr.1</b>	$98.50 \pm 0.08$	$101.87 \pm 0.51$	$232.62 \pm 0.71$
<b>K1-SP65-Fr.2</b>	$96.17 \pm 0.01$	$97.23 \pm 0.03$	$14.88 \pm 0.49$
<b>K2-SP60-Fr.1</b>	$103.13 \pm 1.27$	$105.62 \pm 0.86$	$473.26 \pm 1.41$
<b>K2-SP60-Fr.2</b>	$94.62 \pm 0.52$	$95.94 \pm 1.03$	$18.55 \pm 0.01$
<b>K2-SP60-Fr.3</b>	$90.04 \pm 1.27$	$91.23 \pm 0.04$	$4.76 \pm 0.01$
<b>K2-SP60-Fr.4</b>	$84.43 \pm 0.28$	$85.22 \pm 0.08$	$10.15 \pm 0.12$
<b>K2-SP65-Fr.1</b>	$104.68 \pm 0.16$	$104.74 \pm 0.69$	$335.13 \pm 0.73$
<b>K2-SP65-Fr.2</b>	$95.28 \pm 0.07$	$95.93 \pm 0.43$	$46.32 \pm 0.48$
<b>K2-SP65-Fr.3</b>	$90.24 \pm 0.83$	$91.23 \pm 0.03$	$15.38 \pm 0.21$
<b>K2-SP65-Fr.4</b>	$79.08 \pm 0.06$	$80.02 \pm 0.30$	$12.23 \pm 0.01$

K1-SP60: %1'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 60 emülsiyon oleojeli, K1-SP65: %1'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 65 emülsiyon oleojeli, K2-SP60: %2'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 60 emülsiyon oleojeli, K2-SP65: %2'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 65 emülsiyon oleojeli

Kitosanın farklı emülgatörlerle oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 60'da sunulmuştur. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Ek 15'de çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde K1-SP60'da 3.38 ile

4.18 Å değerinde ve K2-SP60'da 4.18 Å değerinde tek bir pik gözlenmiştir. Diğer iki kitosan emülsiyon oleojellerinde ise (K1-SP65 ve K2-SP65) sırasıyla 4.53 ve 4.56 Å değerinde tek bir pik görülmüştür. Bir numunedeki kristallerin kırınım deseni için 4.15 Å değerinde kısa bir tepe ile karakterize ediliyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å değerinde kısa tepelerle karakterize ediliyorsa  $\beta'$  ve 4.6 Å değerinde tek ve güçlü bir tepe içeriyorsa  $\beta$  polimorfik forma sahip olduğu bilinmektedir (Pomeranz, 2012). Sonuçlara göre K1-SP60 örneğinin  $\alpha$  veya  $\beta'$  polimorfik tipte, K2-SP60'da ise  $\alpha$  polimorfik formu olabileceği belirlenmiştir. K1-SP65 ve K2-SP65 örneklerindeki kristalin polimorfik formunun da  $\beta$  tipte olduğu söylenebilmektedir. Emülgatör tipi çözüner kitosan varlığında yağ kristalindeki polimorfik tipini değiştirebilmektedir. Kamelya yağının %1, 3, 5 ve 10 konsantrasyonlarda gliserol monolaurat ile yapılandırılmasıyla elde edilen oleojeller ve oleojellerin %4 oranda soya protein izolatının sulu çözeltisi ile hazırlanan oleojel emülsiyonları üretilmiş ve X-ışını kırınım deseni incelenmiştir. Oleojellerde  $d = 4.56$  Å,  $3.89$  Å ve  $4.28$  Å tespit edilen belirgin tepe noktaları sırasıyla  $\beta$  ve  $\beta'$  polimorfik yapının hâkim olduğunu göstermiştir. Artan gliserol monolaurat konsantrasyonu ile birlikte kristal miktarında bir artışın sebebi olarak tepe yoğunluğunun da arttığı bildirilmiştir (Pan vd., 2021).

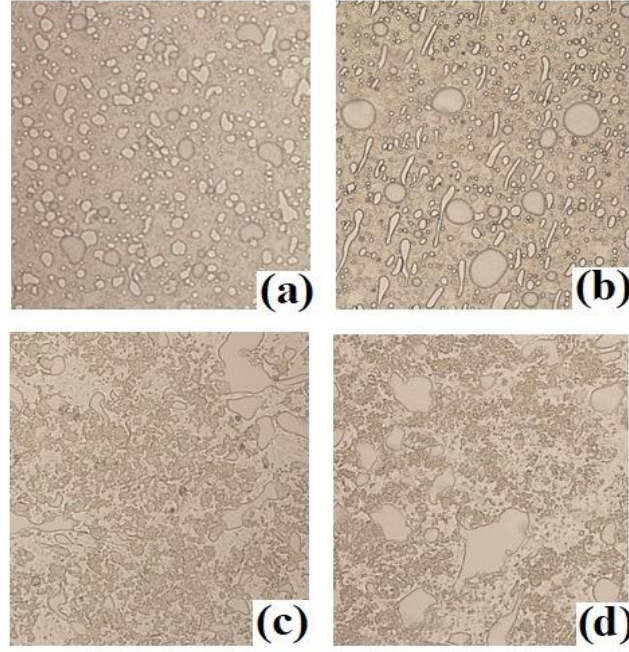
Tablo 60

Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>K1-SP60</b>	21.22, 26.30	4.18, 3.38
<b>K1-SP65</b>	19.55	4.53
<b>K2-SP60</b>	4.53, 21.22	19.47, 4.18
<b>K2-SP65</b>	4.80, 19.44	18.36, 4.56

K1-SP60: %1'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 60 emülsiyon oleojeli, K1-SP65: %1'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 65 emülsiyon oleojeli, K2-SP60: %2'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 60 emülsiyon oleojeli, K2-SP65: %2'lik 0.1 M oksalik asitle hazırlanan kitosan çözeltisi-Span 65 emülsiyon oleojeli



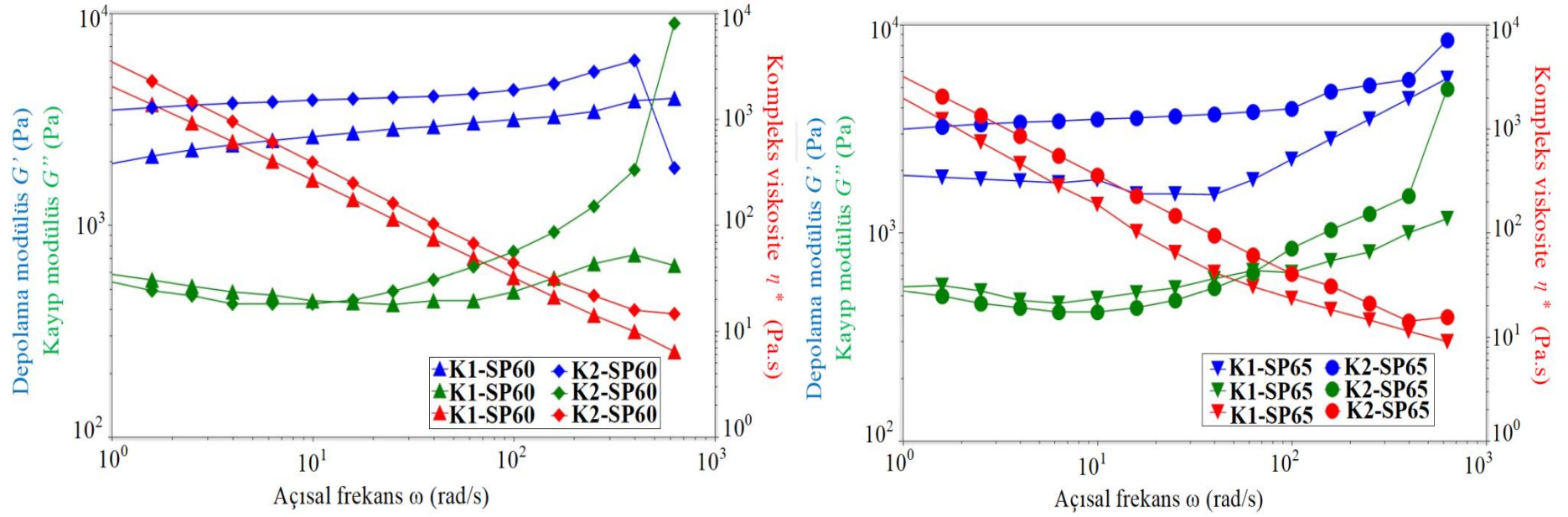


Şekil 67. Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a:K1-SP60, b:K1-SP65, c:K2-SP60, d:K2-SP65) (Not: Her biri 100x büyütme gücünde çekilmiştir)

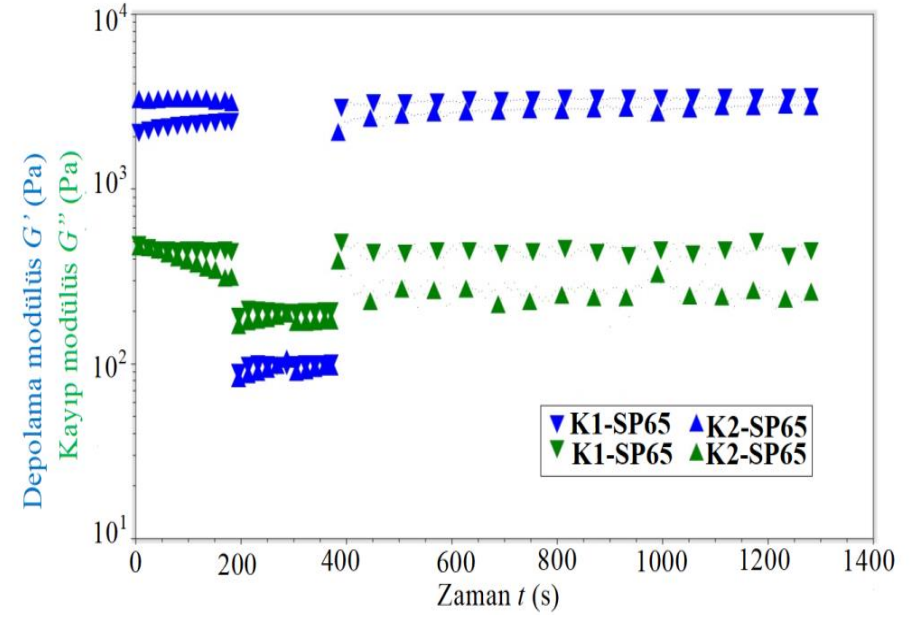
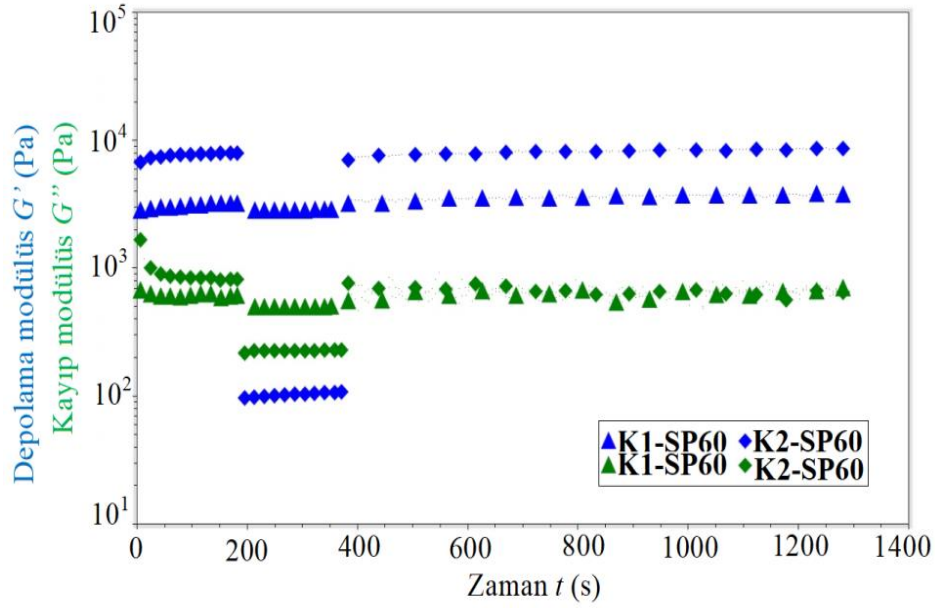
Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerinin 20 °C’de polarize ışık mikroskobu ile (PLM) ile çekilen görüntüleri Şekil 67’de gösterilmiştir. Sürekli yağ fazı içinde dağılmış su damlacıklarının farklı büyüklüklerde yapı içerisinde dağıldığı gözlenmiştir. %2’lik kitosan çözeltisiyle hazırlanan numunelerin (c ve d), %1’lik kitosan çözeltisiyle hazırlanan numunelere (a ve b) göre çok daha büyük su damlacıklar içerdiği tespit edilmiştir. Kitosan içeriğinin artmasının damlacıkların bir araya gelme eğilimini arttırdığı düşünülmektedir. Mevcut su fazı içerisinde kitosan jeli oluşmakta, bu durum damlacık-yağ arayüzeyde oldukça belirgin şekilde görülmektedir. Arayüzeyde sadece emülgatörler değil bir miktarda kitosanın varlığı gözlenmektedir. Bu sebeple sıcak emülsiyon soğutulduğunda kıvamlı bir hal almıştır. Stearik asit ile oluşturulan oleojellerde de benzer durumun görüldüğü, Span 60’ın stearat kristallerini plaka yapılı bir sistemden dallanmış mimariye dönüştürdüğü yapılan bir çalışmada bildirilmiştir. Stearik asit ve Span 60 moelkülleri arasındaki sinerjistik etkileşim sebebiyle çekirdeklerdeki ara yüzey azaldığı belirlenmiştir (Uvanesh vd., 2016a). Kamelya yağının %1, 3, 5 ve 10 konsantrasyonlarda gliserol monolaurat ile yapılandırılmasıyla elde edilen oleojeller ve oleojellerin %4 oranda soya protein izolatının sulu çözeltisi ile hazırlanan oleojel emülsiyonları üretilmiş ve morfolojisi özellikleri polarize ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Ağırlıkça %1 konsantrasyonda gliserol monolaurat ile

hazırlanan oleojellerde kamelya yağının tam olarak yapı içinde tutulması olmazken, ancak %3 konsantrasyonda hazırlanan oleojellerde ağ yapının oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca artan gliserol monolaurat konsantrasyonu ile oleojellerin iğne benzeri morfolojisinde belirgin bir artış tespit edilmiştir (Pan vd., 2021). Çalışma kapsamında konsantrasyon artışına bağlı olarak elde edilen bulgular literatürde yer alan bu çalışma ile benzerlik göstermektedir.



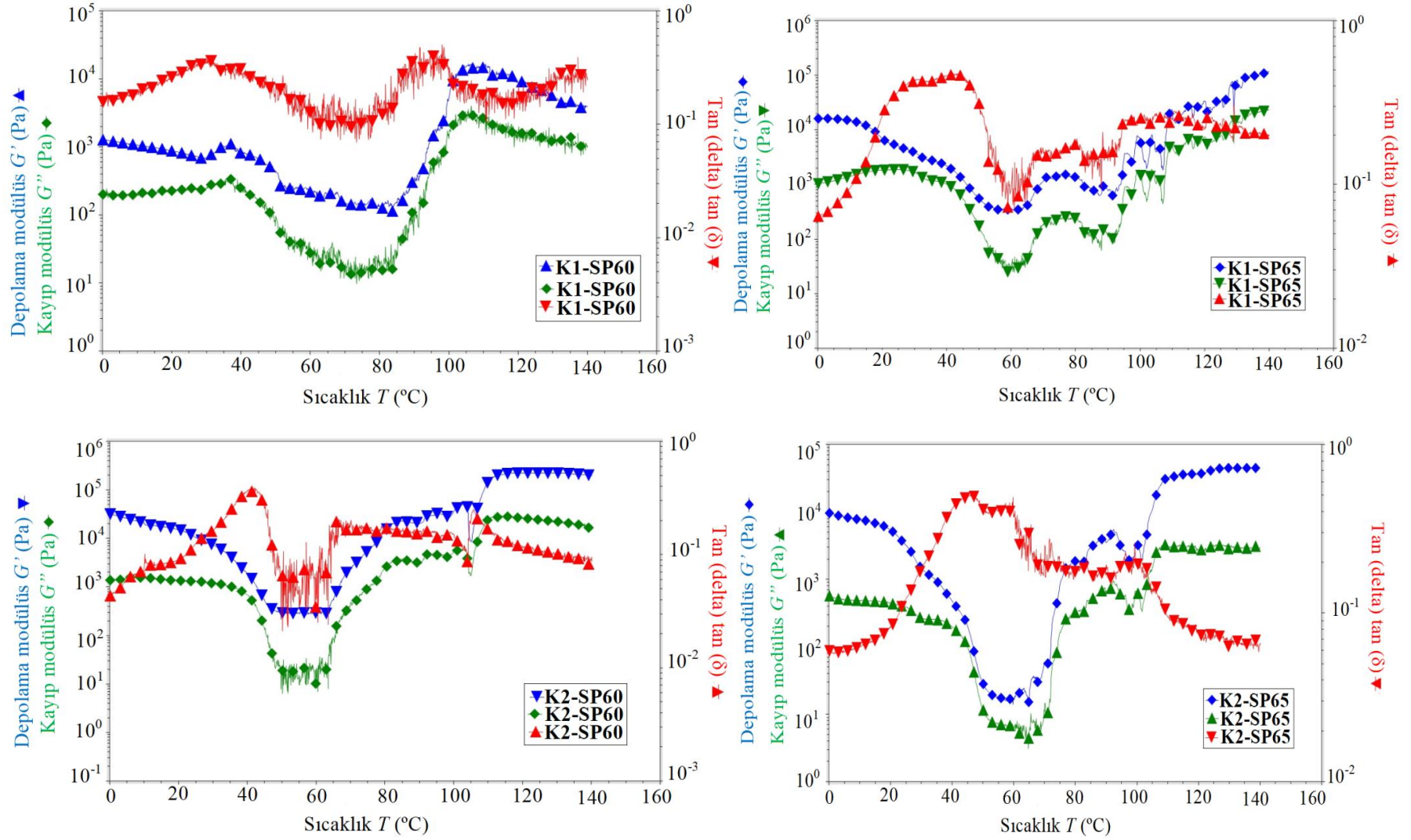


Çalışma kapsamında üretilen dört adet kitosan emülsiyon oleojelinin reolojik özelliklerini belirlemek için diğer oleojellere de uygulanan salınım testleri gerçekleştirilmiştir. Jel yapılarının deformasyona uğramadan belirli bir gerinim altında tutulabileceği aralık olan LVR bölgesinin tespiti 1 Hz frekans, %0.01-100 gerinim ve 10 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen gerinim taraması testleriyle belirlenmiştir. K1-SP60, K1-SP65, K2-SP60 ve K2-SP65 numunelerinde belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.024, 0.099, 0.101 ve 0.100 olarak belirlenmiştir. LVR bölgesi içinde tüm numuneler jel yapıyı ispat eden  $G' > G''$  özelliğini sağladığı görülmüştür. Daha sonra örneklerin tümüne 10 °C'de ve 0.1-100 Hz frekans aralığında frekans tarama testi uygulanmış sabit genlikte salınım frekansı artışı ile oleojellerin  $G'$ ,  $G''$  ve  $\eta^*$  değerleri belirlenmiştir. Genel olarak K2-SP60 ve K2-SP65 emülsiyon oleojellerinde  $G'$  değerleri yaklaşık olarak 3000-4000 Pa aralığında K1-SP60 ve K1-SP65 örneklerinde ise 2000-3000 Pa aralığında olduğu gözlenmiştir. %2'lik kitosan çözeltisi içeren örneklerin (K2-SP60 ve K2-SP65)  $G'$  değerleri %1'lik kitosan çözeltisi içeren örneklerin (K1-SP60 ve K1-SP65)  $G'$  değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ortamdaki kitosanın konsantrasyon artışıyla jel mukavemetinin de arttığı belirlenmiştir. Ayçiçek yağının yapılandırılmasında soya protein izolatu ve kandelila mumu kombinasyonu kullanılarak, protein ağı içerisinde düşük konsantrasyonda mum ile jelleştirme sağlanarak emülsiyon bazlı oleojeller üretilmiş ve emülsiyon oleojellerine frekans tarama testleri uygulanmıştır. Frekans tarama testleri jel örneklerinin, güçlü jeller, zayıf jeller ve viskoz sollar olarak sınıflandırılmasında olanak sağlamaktadır.  $G'$  (depolama modül) frekansın bir fonksiyonu olarak grafiğe işlendiğinde, güçlü jeller frekans bağımsızlığı ile sabit bir değer gösterirken daha zayıf jeller frekansa bağlı davranış sergileyerek frekansın fonksiyonu olarak artan bir  $G'$  değerine sahip olmaktadır. Buna bağlı olarak, emülsiyon oleojelleri  $G'$  ve  $G''$ 'nin paralel hafif pozitif eğiminden türetilen deformasyon hızına karşı kabul edilebilir bir toleransa sahip olduğu gözlenmiştir. Emülsiyon bazlı oleojellerin katı benzeri davranış sergilediği ve bu özelliğinin kandelila mumu varlığından etkilenmediği gözlenmiştir. Düşük mum konsantrasyonlarında emülsiyon oleojelleri mum bazlı oleojellere göre daha katı benzeri davranış sergilerken daha yüksek mum konsantrasyonlarında mum oleojellerin ve emülsiyon oleojellerinin katı benzeri davranışlarının benzer olduğu görülmüştür (Tavernier vd., 2018).



Şekil 69. Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Üretilen kitosan emülsiyon oleojellerin 10 °C’de sabit genlik ve 1 Hz frekans ile dinamik mekanik koşullar altında zaman tarama testi uygulanmış ve zamana bağlı viskoelastik davranışını belirlenmiştir. Üç farklı zaman bölgesinde gerçekleştirilen salınım testi sonuçları Şekil 69’da sunulmuştur. Durağan haldeki davranışını gözlemlemek için LVR’de belirlenen gerinim değerleri uygulanmış ve tümünde  $G' > G''$  olduğu belirlenmiştir. Mevcut jel yapısındaki yapısal deformasyonu gözlemlemek için gerçekleştirilen ikinci bölgede ise LVR’deki gerinim değerinden daha yüksek gerinim uygulanmış her iki modülüs değerinde de düşüş yaşanmış ve yeterli deformasyon meydana geldiği belirlenmiştir. LVR’de belirlenen gerinim değerlerinden çok daha düşük gerinim değerlerinin uygulandığı üçüncü bölgede ise iki modülüste ( $G'$  ve  $G''$ ) de gözlenen düşüş yeniden orjinal seviyelerine dönme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü üzere numunelerdeki  $G'$  değeri hemem hemen başlangıçtaki değerine kadar yükselebilmiştir. Bir diğer ifadeyle yıkılan jel yapı yeniden yapılanma eğilimi göstermiştir. Bir çalışmada soya fasulyesi yağının jelatin proteini, tannik asit ve keten tohumu gamı kompleksiyle stabilize emülsiyonlar elde edilmiş dondurarak kurutma ve fırında kurutma yöntemleriyle oleojeller geliştirilmiştir. Oleojellerin tiksotropik geri kazanım özellikleri zaman tarama testiyle araştırılmıştır. Bu amaçla 20 ve 80 °C’de olmak üzere farklı sıcaklık derecelerinde 0.1 s<sup>-1</sup> ve 10 s<sup>-1</sup> kayma hızlarında üç aralıklı zaman tarama testi uygulanmıştır. Oleojellerin önce yapısal deformasyona uğradığı daha sonra kaybedilen yapının geri kazanıldığı belirlenmiştir. 80 °C’de fırında kurutma ile elde edilen oleojellerin daha yüksek viskoziteye sahip olduğu gözlenmiştir. Genel olarak jelatin proteini, tannik asit ve keten tohumu gamı kompleksiyle stabilize emülsiyon oleojellerinin yüksek sıcaklıkta tiksotropik geri kazanım yeteneği ile termal olarak satbil olduğu tespit edilmiştir. Bu özelliğe sahip olmanın yağ sızıntısının önlenmesi gereken yüksek sıcaklıkta gıda pişirme proseslerinde bir avantaj olabileceği belirlenmiştir (Qiu vd., 2018).



Şekil 70. Geliştirilen kitosan emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Çalışma kapsamında üretilen kitosan emülsiyon oleojellerinin farklı sıcaklık değerlerindeki akış davranışlarını incelemek için sabit genlik ve frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 70'deki grafiklerde sunulmuştur. Oleojellerin 0 ile 140 °C aralığında farklı sıcaklık değerlerindeki akışları değerlendirilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde ölçüm aralığı boyunca tüm örneklerde  $G' > G''$  korunduğu belirlenmiştir. Yaklaşık olarak 45 °C sıcaklıkta tüm numunelerde her iki modülüs değerinde de düşüş gözlenmiş ve bu düşüş yaklaşık 65 °C'lere kadar devam etmiştir. Bu esnada çapraz geçiş noktasına ( $G' = G''$ ) ulaşılmamış yani iki modülde bir kesişim noktası görülmemiştir. 70 ile 100 °C'e kadar olan aralıkta  $G'$  ve  $G''$  değerleri tekrar yükselmiştir. Sıcaklık artışına paralel olarak jel yapıda olan emülsiyon da gevşeme yaşanmış fakat jel özelliğini kaybetmemiştir. Sıcaklığın yükselmeye devam etmesiyle de ortamda çözülmüş halde buluna kitosan jelleşme eğilimi göstermiş ve modülüs değerlerinde tekrar yükselme yaşanmıştır. Bu tip durum genelde emülsiyon oleojel yapılarında polimer fazın ikinci kez jelleşmesi modeli ile açıklanabilmektedir. Kanola yağının zein proteinin etanolü sulu çözeltisi ve gliserolle karıştırılmasının ardından etanolün ısı uygulamasıyla buharlaştırılarak yapılandırılması ile zein bazlı emülsiyon oleojelleri elde edilmiş sıcaklık rampası testiyle farklı sıcaklıklardaki akış özellikleri incelenmiştir. 4 °C'den 90 °C'ye kadar  $G'$  değerinin  $G''$  değerinden daha yüksek olduğu ve jel benzeri davranış gösterdiği ayrıca yumuşaktan sert jele geçişin varlığı belirlenmiştir. Jel kıvamlılığının ( $G' > G''$ ) 4 °C - 90 °C'ye kadar olan tüm sıcaklık aralığında korunduğu aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda daha düşük modülüs değerleri yani daha yumuşak yapılı bir jel, düşük sıcaklıklarda ise yüksek modülüs değerleri yani daha sert yapılı bir jelin varlığı gözlenmiştir. Zein proteininin artan sıcaklık değerleri ve kayma hızı sonrası yağ damlacıkları arayüzünü ve gliserol fazını stabilize edebilen parçacıklar arasındaki hidrojen bağları sebebiyle kendi kendine bileşebilen ağsı yapı ile sarmal-sarmal yapı oluşturduğu bildirilmiştir (Nephomnyshy vd., 2020).

#### 4.1.12. İnülin Emülsiyon Oleojelleri

İnülin, (2→1) glikozidik bağlarla birbirine bağlanarak β-D-fruktosil alt gruplarından oluşan ve genellikle (1↔2) bağlı bir α-D-glukosil grubu ile biten oligo ve polisakkaritlerin karışımından oluşan lineer bir fruktandır. İnülinin renksiz ve nötr bir tada sahip oluşu gıda ürününün organoleptik özellikleri üzerine minimum etkiye sebep olmaktadır. Bu etki gıda uygulamalarında bir avantaj olarak görülmektedir. İnülinin gıda



endüstrisinde düşük kalorili tatlandırıcı, jel oluşturabilme, viskoziteyi artırma, organoleptik özellikleri iyileştirme ve diyet lifi olarak yaygın kullanımları mevcuttur. Fırıncılık ürünleri, dondurma, sürülebilir gıdalar, dolgular, şekerlemeler ve salata sosları gibi gıda maddelerinde yağ ve şekerin yerini almak için kullanıldığı bunun yanı sıra dondurma, kremalarda, çikolata benzeri ürünlerde ve mayonezde iyi bir hacim arttırıcı ve koyulaştırıcı ajan, yoğurtta doku ve duyuşsal nitelikleri geliştirebilmek için katkı maddesi olarak işlev görebildiği bildirilmiştir (Ahmed ve Rashid, 2017; Nair vd., 2010; Mensink vd., 2015). Fazla miktarda inülin içeren bitkilere kuşkonmaz kökü, enginar, sarımsak ve karahindiba kökü örnek verilebilirken, soğan, pırasa, sarımsak, muz, buğday, arpa ve çavdar daha yaygın olarak tüketilen yapısında inülini barındıran bitkiler arasında yer almaktadır (Kaur ve Gupta, 2002).

İnülin çözeltilerinin viskozitesi konsantrasyona bağı olarak artmaktadır. %10 konsantrasyonda hazırlanan inülin çözeltilerinde viskozitede belirgin bir artış olurken jel oluşumu gözlenmez fakat %30'un üzerinde konsantrasyonda jelleşme başlamakta ve %40-45 konsantrasyonda jel oluşumunda ani bir artış gözlenmektedir. Kremsi dokuya sahip yağ benzeri jeller oluşabilmektedir. %50'ye kadar konsantrasyonda jeller sert ve katı bir hal almakta yağ benzeri özellikleri tutma yeteneğine sahip olduğu bildirilmiştir. İnülinin yağ değıştirme yeteneğı, ağıza alındığında pürüzsüz ve kremimsi bir dokuya sahip yağa çok benzeyen sulu çözeltilerin yanı sıra mikrokristal jel yapabilme kabiliyetinden kaynaklanmaktadır (Saengthongpinit ve Sajjaanantakul, 2005; Chiavaro vd., 2007). İnülin, yumurta akı proteini ovalbümin ve karragenan hidrokolloidinin kompleksi nar çekirdeğı yağının arayüzeyine adsorbe edilmesiyle üretilen emülsiyonların ısıyla jelleştirilmesiyle emülsiyon oleojelleri geliştirilebilmiştir (Li vd., 2021b). İnülinin pirinç kepeğı yağı ve biberiye esansiyel yağını yapılandırarak emüljelleri başarılı bir şekilde oluşturabildiğı belirlenmiştir (Nourbehesht vd., 2017).

İnülinin sağılık üzerine; tipik karbonhidratlardan daha düşük kalori içeriğı ile kalori azaltma, probiyotik bakterilerin büyümesini ve aktivitesini olumlu etkilemesi sebebiyle prebiyotik etkisi, kabızlığı gidererek bağısık florasının düzenlenmesiyle sindirim sağılığına olumlu etkisi, LDL kolesterol seviyesini düşürebilme yeteneğı sebebiyle lipid metabolizması üzerine yararlı etkisi, mineral çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırarak biyoyararlanımlığın iyileştirilmesi üzerine etkisi, glisemik indeksinin sıfır olması sebebiyle diyabetik hastaların diyetlerine olumlu etkisi bildirilmiştir. İnsan sağılığına tüm bu yararlı

etkileri ve fonksiyonel özellikleri sebebiyle inülin tüm dünyada kabul görmüş fonksiyonel gıdalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Nair vd., 2010).

İnülinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin Span 20 - Tween 40 emülgatörleri ve ayçiçek yağı ile oluşturduğu dört adet emülsiyon oleojellerinin (İ1-SP20, İ1-TW40, İ2-SP20, İ2-TW40) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 61’de verilmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen inülin emülsiyon oleojellerinin İ1-SP20, İ1-TW40, İ2-SP20, İ2-TW40 santrifüj stabilite sonuçları pozitif çıkmış (Tablo 61) yani 1300 xg’de 5 °C’de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin yapısında herhangi bir deformasyon gözlenmemiş stabil jel formunun korunduğu belirlenmiştir.

İnülinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin farklı emülgatörlerle oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 61’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, örneklerin L değerlerinin  $51.87 \pm 0.86$  ile  $73.53 \pm 0.45$  arasında değiştiği belirlenmiştir. İ1-SP20 ve İ1-TW40 örneklerinin L değerleri arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken bunların İ2-SP20 ve İ2-TW40 örneklerinden daha beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Tüm inülin emülsiyon oleojellerinin a\* değerlerinin negatif değerde olduğu ve en yüksek yeşilimsi renge sahip emülsiyon oleojelinin ise İ2-SP20 olduğu görülmüştür. Örnekler b\* değerleri yönünden karşılaştırıldığında İ1-SP20 ve İ1-TW40 örneklerinin b\* değerlerinin pozitif, İ2-SP20 ve İ2-TW40 örneklerinin ise negatif değerde olduğu, bir başka ifadeyle %10’luk inülin çözeltilisiyle hazırlanan örneklerde sarı rengin hâkim olup en yüksek sarımsak rengin ise İ1-SP20 örneği olduğu; %40’lık inülin çözeltilisiyle hazırlanan örneklerde ise mavimsi rengin hâkim olup, en yüksek mavimsi rengin ise İ2-TW40 örneği olduğu belirlenmiştir. Genel olarak üretilen tüm inülin emülsiyon oleojel örneklerinin, inülin konsantrasyonu arttıkça örneklerin L değeri, a\* değeri ve b\* değerinde bir düşüş gözlenmiştir. İnülin oranında artışın berraklıkta azalma, mavilik ve yeşillik değerlerinde yükselmeye yol açtığı tespit edilmiştir.

Tablo 61

Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrfüj L stabilitesi (SS)		a*	b*
İ1-SP20	+	72.52 ± 0.23 <sup>a*</sup>	-1.50 ± 0.02 <sup>b</sup>	4.47 ± 0.04 <sup>a</sup>
İ1-TW40	+	73.53 ± 0.45 <sup>a</sup>	-1.45 ± 0.01 <sup>b</sup>	3.69 ± 0.08 <sup>b</sup>
İ2-SP20	+	51.87 ± 0.86 <sup>b</sup>	-3.13 ± 0.04 <sup>a</sup>	-1.46 ± 0.06 <sup>c</sup>
İ2-TW40	+	53.68 ± 0.11 <sup>b</sup>	-3.12 ± 0.05 <sup>a</sup>	-2.37 ± 0.15 <sup>d</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

İ1-SP20: %10'luk inülin çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, İ1-TW40: %10'luk inülin çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli, İ2-SP20: %40'luk inülin çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, İ1-TW40: %40'luk inülin çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli.

Üretilen inülin emülsiyon oleojellerinin (İ1-SP20, İ1-TW40, İ2-SP20, İ2-TW40) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) Tablo 62'de sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre; inülin emülsiyon oleojellerinin Span 20 emülgatörü ile hazırlanan örneklerinde üç  $T_m$  fraksiyon, Tween 40 ile hazırlanan örneklerinde ise iki  $T_m$  fraksiyon gözlenmiştir. Ana tepe sıcaklıkları ve minor ergime pik noktaları arasında küçük farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin tümünde ergimeye başlama sıcaklıkları ile ergimenin gerçekleştiği tepe sıcaklıkları birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerinin ergime sıcaklıklarının  $79.76 \pm 0.14$  ile  $124.06 \pm 0.64$   $^{\circ}C$  arasında değiştiği görülmüştür. Genel olarak yüksek ergime noktalarına sahip olan numunelerin termal dayanıklılıklarının yüksek olduğu gözlenmiştir.

Tablo 62

Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
İ1-SP20-Fr.1	102.03 ± 0.03	108.52 ± 0.22	4.89 ± 0.17
İ1-SP20-Fr.2	98.46 ± 0.02	100.61 ± 0.58	2.61 ± 0.10
İ1-SP20-Fr.3	94.57 ± 0.04	96.26 ± 0.10	4.19 ± 0.08
İ1-TW40-Fr.1	90.10 ± 0.51	92.47 ± 0.23	14.26 ± 0.04
İ1-TW40-Fr.2	78.71 ± 0.65	79.76 ± 0.14	1.22 ± 0.01
İ2-SP20-Fr.1	122.09 ± 0.72	124.06 ± 0.64	1.59 ± 0.06
İ2-SP20-Fr.2	118.31 ± 0.93	119.43 ± 0.13	1.66 ± 0.21
İ2-SP20-Fr.3	112.57 ± 0.29	114.16 ± 0.52	1.07 ± 0.11
İ2-TW40-Fr.1	104.73 ± 0.25	106.85 ± 1.00	0.34 ± 0.01
İ2-TW40-Fr.2	101.75 ± 0.08	101.61 ± 0.54	0.41 ± 0.06

İ1-SP20: %10'lük inülin çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, İ1-TW40: %10'lük inülin çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli, İ2-SP20: %40'lük inülin çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, İ1-TW40: %40'lük inülin çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli.

Çalışmanın bu bölümünde geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerinin X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 63'de sunulmuştur. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Ek 16'da çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde İ1-SP20, İ1-TW40, İ2-SP20, İ2-TW40 inülin emülsiyon oleojellerinde sırasıyla 4.51, 4.53, 4.55 ve 4.58 Å değerinde tek bir pik gözlenmiştir. AOCS, (2012) göre bir numunenin kırınım deseni için tepe noktası 4.2 Å değerinde gözleniyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å tepe noktaları içeriyorsa  $\beta'$  ve 4.6 Å konumunda bir tepe noktasına sahip ise  $\beta$  poliformik formu olduğu bilinmektedir. Sonuçlara göre örneklerin tümündeki yağ kristalleri  $\beta$  polimorfik formu olduğu tespit edilmiştir.  $\beta$  polimorfik tipte yağ kristalleri termodinamik açıdan en dayanıklı olan ve kumsu yapılı karakteri ile bilinmektedir. Sürülebilir margarin ürünlerinde daha çok tercih edilen ince iğne taneli  $\beta'$  formun aksine,  $\beta$  polimorfik formun daha çok şortening ve konfeksiyoner gıdalarda tercih edildiği bildirilmiştir. Bir çalışmada, balmumu jelatörü ve lestin emülgatörü soya fasulyesi yağında 80 °C'de çözünmüş çay polifenolünün sulu çözeltisi yapıya dahil edilmiştir. Tüm emülsiyon sistemi kuvvetli homojenizasyona tabi tutulmasının ardından dondurarak kurutulmuş ve oleojeller elde edilmiştir. Olejel örneklerinin kristal morfolojisi iki kırılma kristal yüzeyleri arasındaki mesafe olan  $d$  değerinin tespiti ile belirlenmiştir. Çay polifenolünün net bir karakteristik kristal özelliği olmazken, çay polifenol içeriksiz, çay polifenol içerikli ve balmumu içerikli örneklerin aynı kristal tepe noktasına sahip olduğu

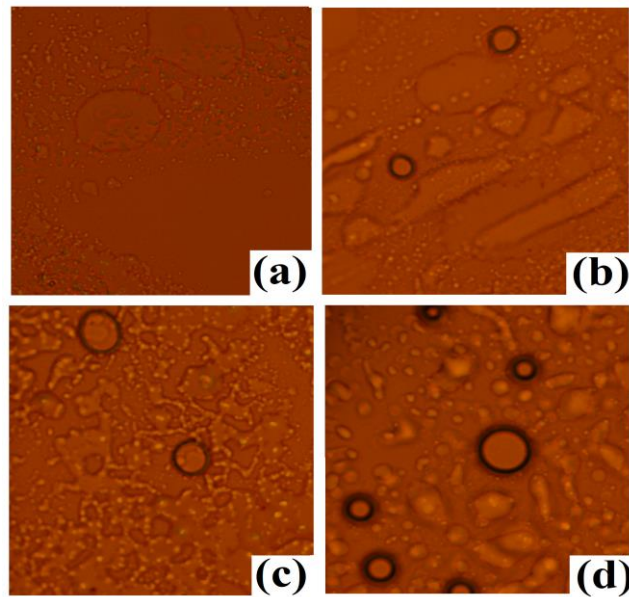
3.7-4.1 Å aralığında  $\beta'$  polimorfik formu olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak lesitin emülgatör ve çay polifenolü ilavesinin balmumunun kristal yapısına bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (Shang vd., 2021). Çalışmada inülinin farklı konsantrasyonları ile elde edilen inülin emülsiyon oleojellerinde Span 20 ve Tween 40 emülgatör ilavesi sistemin  $\beta$  polimorfik formu yapısında herhangi bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuç itibariyle inülin emülsiyon oleojellerinde gözlenen sonuçların literatürde yer alan çalışma bulgularıyla paralel olduğu düşünülmektedir.

Tablo 63

Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

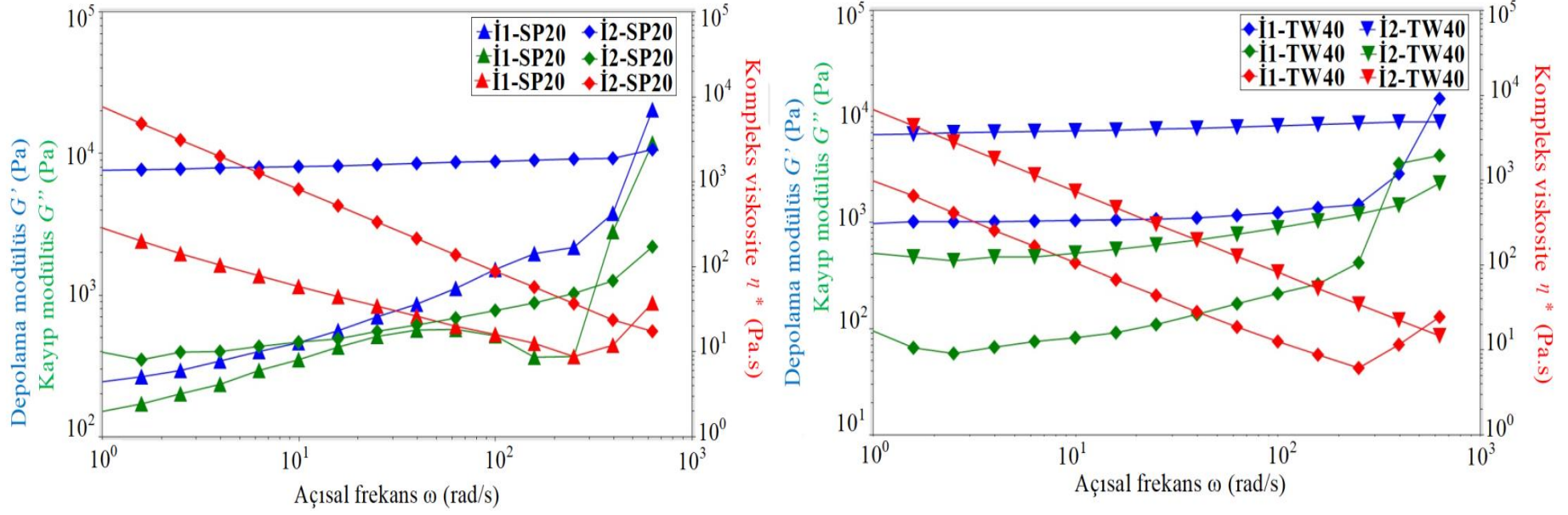
Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
İ1-SP20	19.64	4.51
İ1-TW40	19.54	4.53
İ2-SP20	3.03, 19.27	29.04, 4.55
İ2-TW40	19.33	4.58

İ1-SP20: %10'luk inülin çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, İ1-TW40: %10'luk inülin çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli, İ2-SP20: %40'luk inülin çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, İ1-TW40: %40'luk inülin çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli.



Şekil 71. Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a: İ1-SP20, b: İ1-TW40, c: İ2-SP20, d: İ2-TW40) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 200x'dir)

Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerin 20 °C'deki PLM ile çekilen görüntüleri Şekil 71'de sunulmuştur. Görüntülerde çok kalın duvarlı ve içi dolgulu su damlacıkları sürekli yağ fazının içinde net bir şekilde görülmektedir. %10'luk inülin çözeltisiyle geliştirilen a ve b örneklerinde sürekli yağ fazı içinde dağılmış şişmiş su damlacığı görülebilmektedir. %40'luk inülin çözeltisiyle geliştirilen c ve d emülsiyon oleojel örneklerinde ise su damlacıklarının bir araya gelme eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu örneklerde emülsiyon kırılmamıştır fakat damlacıkların şekilleri bozularak daha büyük bir morfoloji göstermişlerdir. Sulu fazda aşırı miktarda inülin yer alması emülsiyon stabilitesi açısından olumsuzluk yaratabileceği için %10'luk inülin çözeltisiyle geliştirilen örneklerin bu sonuçlara göre daha elverişli olduğu düşünülebilir. Sürekli fazın ayçiçek yağı jelleştirici ajanın ise fırıncılık, süt, çikolata ve şekerleme ürünlerinde anyonik yüzey aktif madde olarak kullanılan sodyum stearoil laktilatın kullanıldığı bir çalışmada %7, %9, %11 ve %13 konsantrasyonlarda oleojeller hazırlanmış ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Oleojellerin morfolojik yapısı PLM görüntüleri ile incelenmiş koyu bir arka planda çift kırınımlı desenler olarak görünen yağ fazında muntazam bir şekilde dağılmış yassı benzeri krisrtaller tespit edilmiştir. Yapılandırıcı ajan sodyum stearoil laktilatın düşük konsantrasyonlarında küçük ve dağınık kristaller hâkim iken yüksek konsantrasyonda kristal boyutlarının daha büyük olduğu ve üst üste bindiği gözlenmiştir (Meng vd., 2019). Çalışma kapsamında daha yüksek inülin konsantrasyonunda hazırlanan emülsiyon oleojellerinin damlacıklarının daha yoğun ve daha büyük morfoloji gösterdiği belirlenmiştir ki bu sonuç literatürde yer alan çalışmayla paralellik göstermektedir. Benzer bir çalışmada yüksek oleojelatör konsantrasyonlarının çekirdeklenmeyi ve jelleştirmeyi hızlandırarak daha yüksek bir aşırı doyunluk seviyesine yol açtığı bildirilmiştir (Ojijo vd., 2004).

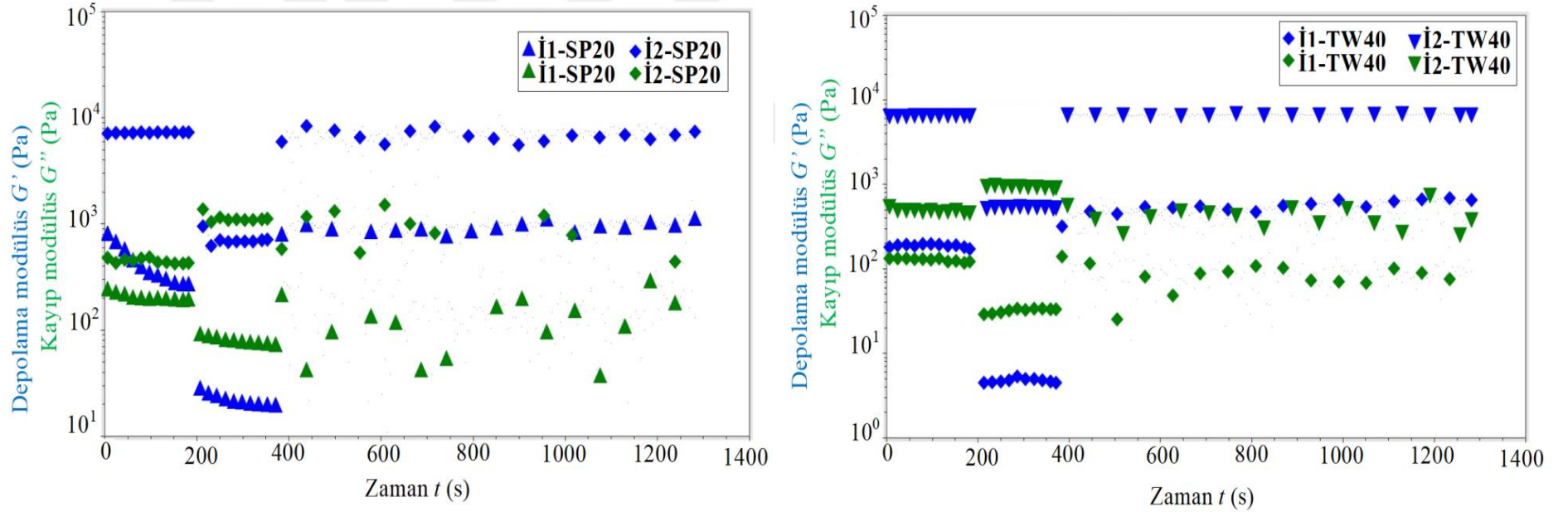


Şekil 72. Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Üretilen inülin emülsiyon oleojellerinin reolojik karakterizasyonu frekans tarama, zaman tarama ve sıcaklık rampa testleri gibi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla önce numunenin deformasyona uğradığı LVR bölgesi belirlenmiştir. %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan gerinim taraması testi ile LVR tespiti yapılmıştır. İ1-SP20, İ1-TW40, İ2-SP20 ve İ2-TW40 için LVR’de belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.249, 0.063, 0.158 ve 0.251 olarak tespit edilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 72 grafiğinde sunulmuştur. İlk olarak LVR bölgesinde yapılan frekans tarama testi sonuçlarına göre tüm örneklerin  $G' > G''$  koşulunu sağladığı yani gerçek bir jel yapısında olduğu belirlenmiştir. Hem Span 20 hem de Tween 40 ile üretilen örneklerde, %40’lık inülin çözeltisi içeren örneklerin (İ2-SP20 ve İ2-TW40)  $G'$  değerleri %10’luk inülin çözeltisi içeren örneklerin (İ1-SP20 ve İ1-TW40)  $G'$  değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İ2-SP20 örneğinin  $G'$  değeri yaklaşık olarak 7000 Pa iken İ1-SP20 örneğinin  $G'$  değeri ise 300 Pa’dan başlamış ölçüm aralığı sonuna kadar 10.000 Pa’a kadar yükselmiştir. Benzer şekilde İ2-TW40 örneğinin  $G'$  değeri yaklaşık 6.000 Pa’a nerdeyse sabit depo modülüs değerinde iken, İ1-TW40 örneğinde  $G'$  değeri 900 Pa’dan 10.000 Pa’a kadar yükseldiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak %10 inülin çözeltisi içeren örneklerde  $G'$  değeri sürekli artma eğilimi gösterirken, %40’lık inülin çözeltisi bulunan örneklerde  $G'$  değeri başlangıçta yüksek olup, sonradan artış göstermemiştir. Bir başka ifadeyle zamanla aynı değerini korumuştur. Reolojide kıvamlılığın zamanla artması dilatant (shear thickening) davranış olarak adlandırılmaktadır (Mezger, 2014). Literatürde yer alan benzer bir çalışmada, inülin, ovalbümin ve karragenanın nar çekirdeği yağının arayüzeyine adsorbe edilmesiyle üretilen emülsiyonların ısıyla jelleştirilmesinin ardından bir seri emülsiyon oleojelleri elde edilmiş ve çeşitli viskoelastik özellikleri frekans tarama testiyle karakterize edilmiştir. Mikrodalga enerjisiyle ısıtma işlem süresinin artırılmasıyla frekans tarama aralığında emüljellerin  $G'$  değeri önemli ölçüde artarken jel yapısı ( $G' > G''$ ) özelliğinin daima korunduğu belirlenmiştir. 8 ve 10 dk mikrodalgada ısıyla muamele edilen emüljellerin jel özelliklerinin daha iyi bir ağ yapının var olması sebebiyle diğer örneklerden daha iyi olduğu belirlenmiştir. Jellerin depo modülleri frekanstaki artışa bağlı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Mikrodalga ile ısıtılan emüljellerin  $G'$  değerlerindeki artış hızının ısıtma işlem uygulanmamış veya 4 ve 6 dk uygulanmış emüljellerden çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Termal işlem uygulamasının inülin, ovalbümin ve karragenan arasındaki moleküler etkileşimi iyileştirdiği bildirilmiştir (Li vd., 2021b). Başka bir çalışmada yüksek oleik asit içerikli kanola yağının etilselüloz ve yüzey aktif madde olarak lesitinin iki türü (Phospholipon 20 - Phospholipon

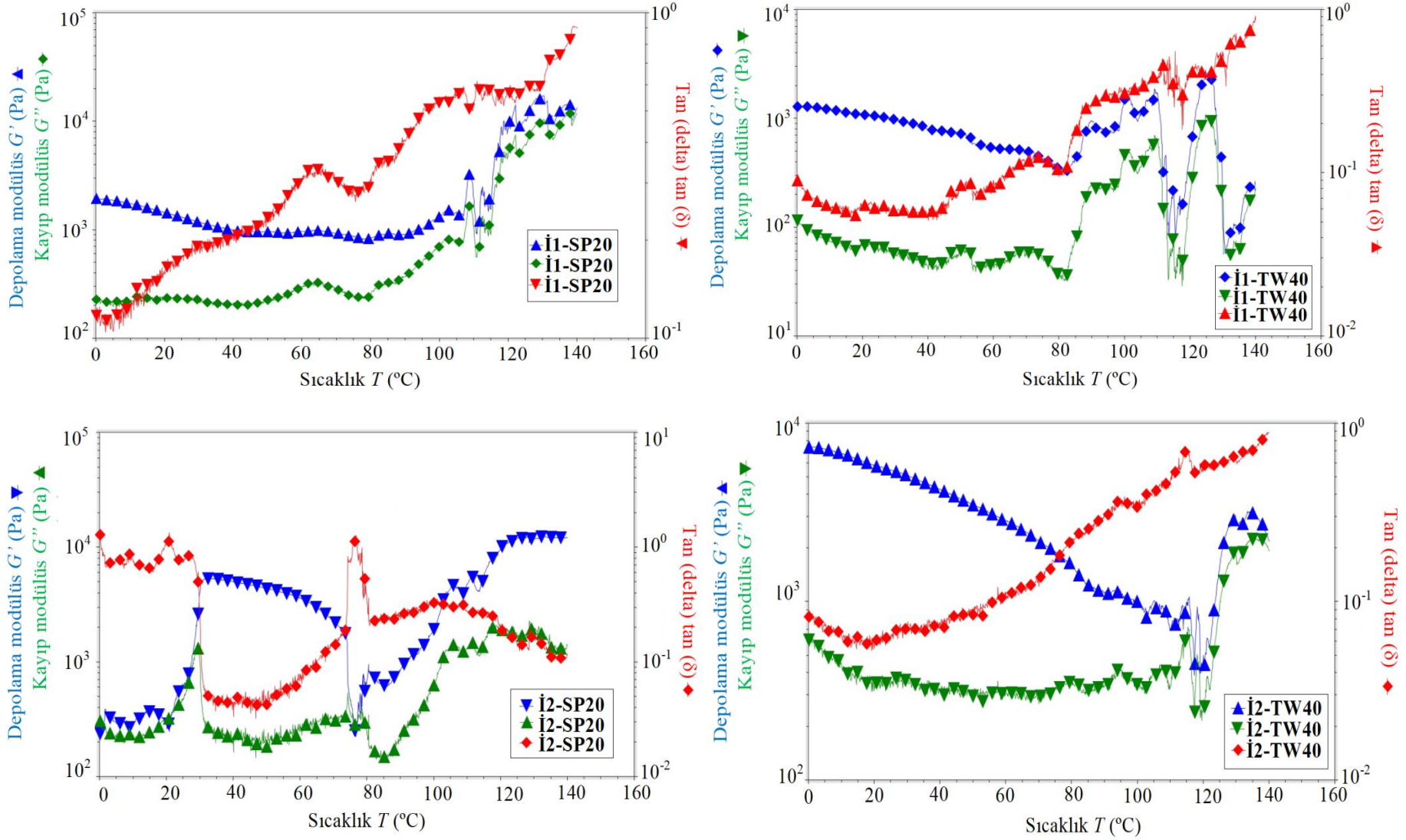


90) farklı konsantrasyonlardaki kombinasyonları ve ile yapılandırılmasıyla oleojeller elde edilmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Lineer viskoelastik bölgedeki oleojellerin  $G'$  (depo modülü) ve  $G''$  (kayıp modülü)' değerlerini belirlemek için 0-100 Hz ve %0.1 gerinimde frekans tarama testiyle belirlenmiştir. Frekans tarama testi sonuçları farklı konsantrasyonda etilselüloz ve lesitin karışımları için fiziksel çapraz bağlarla gerçekleşen jel ağlarının varlığını ortaya koymuştur (frekanstan bağımsız  $G' > G''$ ). Sadece %1 konsantrasyonda lesitin bile etilselüloz oleojellerinin kayma viskoelastik modülüslerini artırmak için yeterli olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek lesitin ilavesi veya daha yüksek konsantrasyonda etilselüloz ilavesi daha sert jel yapının varlığını ortaya koymuştur (Aguilar-Zárate vd., 2019). Ayrıca bir diğer benzer çalışmada artan fiziksel çapraz bağların daha sert bir polimer ağına yol açan polimer- yüzey aktif madde etkileşimlerinin varlığını kanıtladığı bildirilmiştir (Davidovich-Pinhas vd., 2015a).



Şekil 73. Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Üretilen inülin emülsiyon oleojellerinin zamana bağlı viskoelastik davranışını belirlemek için 10 °C'de sabit genlik ve 1 Hz frekans altında zaman tarama testi uygulanmıştır. LVR'de belirlenen gerinim değerlerinin 1 Hz Frekansta 180 s boyunca uygulandığı birinci zaman bölgesinde farklı konsantrasyonlarda inülin çözeltisi içeren emülsiyon oleojellerinde de  $G' > G''$  koşulunun sağlandığı ve bu süre boyunca da korunduğu gözlenmiştir. LVR'de belirlenen gerinimden daha büyük bir gerinim kuvvetinin 1 Hz frekansta ( $LVR_1 >>$ ) 180 s boyunca uygulandığı ikinci bölgede modül değerlerinde belirgin bir düşüş gerçekleşmiştir. LVR'de belirlenen gerinimden daha küçük bir gerinim kuvvetinin 1 Hz frekansta ( $LVR_s <<$ ) 180 s boyunca uygulandığı üçüncü bölgede ise uygulanan aşırı kuvvet ortadan kaldırıldığında modül değerinde bir miktar dalgalanmalar oluştuğu belirlenmiş ve tam anlamıyla yapısal geri-dönüşün olayı görülmüştür. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde örneklerin hepsinin uygulanan mekanik kuvvetler altında yapılarını koruma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Bir çalışmada, düşük yağlı emüljeller bir hidrokolloid (keçiboynuzu,  $\kappa$ -karragenan, ksantan, maltodekstrin) matrisi içinde keten tohumu yağı ile üretilmiş ve zamana bağlı tiksotropik davranışları zaman tarama testi ile araştırılmıştır. Bu amaçla, üç farklı zaman aralığında 0.1 ve 10 s<sup>-1</sup> kayma hızlarında viskozite özellikleri incelenmiştir. Üretilen tüm emüljellerin viskozitesi zamana bağımlı olarak sabit bir kayma hızında şiddetli azalmayla tiksotropik davranış sergilediği gözlenmiştir. Kayma hızı 10 s<sup>-1</sup> 'den 0.1 s<sup>-1</sup>'e düşürüldükten sonra viskozitenin hemen arttığı yani emüljellerin kaybettiği jel formunu başarılı bir şekilde geri kazanma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Geliştirilen tüm emüljellerin yüksek oranda yapının geri kazanımı özelliğine sahip olduğu gözlenirken özellikle keçiboynuzu gamı ve ksantan gam kompleksinden üretilen emüljellerin bu iki hidrokolloidin başarılı etkileşiminden dolayı tüm emüljel örnekleri arasında en yüksek yapı geri kazanımı yeteneğine sahip olduğu bildirilmiştir (Nasirpour-Tabrizi vd., 2020). Çalışma kapsamında üretilen inülin hidrokolloidinin ayçiçek yağı içinde oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin yapı geri kazanımındaki başarısı literatürde yer alan bu emüljellerin tiksotropik davranışlarıyla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 74. Geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Çalışma kapsamında geliştirilen inülin emülsiyon oleojellerinin LVR'de 1 Hz frekans ve belirlenen gerininin sabit değerinde, viskoelastik davranışlarını belirlemek için sıcaklık rampa testleri uygulanmıştır. 0 °C'den 140 °C' ye kadar 1'er derecelik sıcaklık artışıyla analiz gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık rampa test sonuçları Şekil 74'deki grafikte sunulmuştur. Çok bileşenli inülin emülsiyon oleojellerinin tümünde sıcaklık artışına paralel olarak bazı dalgalanmalar yaşanmış olsa da yaklaşık olarak 100 °C sıcaklıklara kadar yapı kendini koruma eğilimi göstermiştir. İ1-SP20, İ2-SP20, İ1-TW40 ve İ2-TW40 örneklerinin çapraz geçiş noktası ( $G' = G''$ ) sıcaklıkları sırasıyla yaklaşık olarak 110, 80, 85 ve 115 °C sıcaklık derecelerinde olduğu tespit edilmiştir. İnülin, ovalbümin ve karragenanın nar çekirdeği yağının arayüzeyine adsorbe edilmesiyle üretilen emülsiyonların ısıyla jelleştirilmesinin ardından bir seri emülsiyon oleojelleri elde edilmiş ve çeşitli analizler ile karakterize edilmiştir. Isıtma ve soğutma döngüleriyle  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin nasıl etkilendiği sıcaklık tarama testleri ile belirlenmiştir. Depolama ve kayıp modülüs değerlerinin bir jelin viskoelastik özelliklerini belirleyen önemli parametreler olduğu bildirilmiştir (Wang vd., 2015a). Bu amaçla uygulanan ısıtma soğutma döngülerinde  $G'$  değerinin  $G''$  değerinden her zaman daha yüksek olduğu yani jel davranışın korunduğu belirlenmiştir. 25-90 ° C sıcaklık aralığındaki  $G' > G''$  özelliği korunduğu, düşük sıcaklık derecelerinde genel olarak modül değerlerinin düşük olduğu yani jelin daha yumuşak bir kıvamına sahip olduğu gözlenmiştir. Düşük sıcaklık değerlerinde yüksek modül değerinin belirlenmesi ise sert bir jel yapının varlığını ortaya koymaktadır. Yumuşak kıvamlı bir jelden sert bir jele geçiş veya tam tersi durum sadece belirli sıcaklık aralığında gerçekleşirken, soğutma işlemiyle  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin artmaya devam etmesi ağ yapının sürekli olarak geliştiğinin bir göstergesi olduğu bildirilmiştir (Li vd., 2021b). Çalışma kapsamında üretilen inülin hidrokolloidinin ayçiçek yağı içinde oluşturduğu emülsiyon oleojellerinde çapraz geçiş noktasından sonra dahi  $G' > G''$  özelliğini koruyor olduğu gözlenmiştir. Bu durumun sıcaklık değerlerindeki artışın devam etmesiyle yapıda çözülmüş halde yer alan inülinin jelleşme eğilimi gösterdiği ve böylece modülüs değerlerinin yeniden yükselmeye başlaması sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Bu sonuç emülsiyon oleojel yapılarda polimer fazın yeniden jelleşme modeli ile açıklanabilmektedir.

#### 4.1.13. Gam Arabik Emülsiyon Oleojelleri

Sakızlar (gamlar) tohumlu, eksüdatlı, mikrobiyel, müsilaçlı ve deniz yosunları gibi çeşitleri olan suyu bağlayabilen, hidrofilik veya hidrofobik özellikte ve düşük konsantrasyonlarda dahi jel oluşturabilme kabiliyetine sahip karbonhidrat molekülleridir. Gam arabik, diğer adlarıyla arap sakızı veya akasya sakızı fiziksel yaralanmalara karşı bitkiyi koruma mekanizmasına sahip bitki kabuklarından sızan bitkisel ekstraktlar olup eksüda sakızları grubunda yer almaktadır. Arap sakızı veya akasya sakızı, kitre sakızı, karaya sakızı ve ghatti sakızı ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından GRAS (Genel olarak güvenli kabul edilmiş) kabul edilmiş stabilizasyon, kıvam artırma, jelleşme ve emülsifikasyon özellikleri sebebiyle gıda endüstrisinde geniş uygulama alanına sahip eksüda sakızları olarak bilinmektedir (Barak vd., 2020).

Gam arabik (arap sakızı veya akasya sakızı) *Acacia senegal* 'den elde edilen, ana zincirde 1,3-bağlı  $\beta$ -D-galaktopiranosil birimleri, yan zincirlerde ana zincire 1,6-galaktopiranosil birimleri ile bağlanmış iki ile beş adet 1,3-bağlı  $\beta$ -D-galaktopiranosil birimlerinin oluşmaktadır. Nötr veya hafif asidik özellikte kalsiyum, potasyum, magnezyum vb. katyonları içeren, oldukça dallanmış kompleks yapılı bir heteropolisakkarittir. Gam arabikin içeriğinin yaklaşık %39–42 galaktoz, %24–27 arabinoz, %12–16 ramnoz, %15–16 glukuronik asit, %1.5–2.6 protein, %0.22–0.39 nitrojen ve %12.5–16.0 nem olduğu bildirilmiştir (Sánchez vd., 2018; İdris vd., 1998).

Yüksek çözünürlük özellikleri sebebiyle gam arabik stabilizatör, emülsifikasyon, aroma maddesi, koyulaştırıcı ajan ve yüzey aktif madde olarak geniş gıda uygulamalarının yanında, tekstil, farmasötik ve kozmetik alanında da kullanılmaktadır. Püre ve konservelede koyulaştırıcı ve raf ömrünü uzatma, su içinde yağ emülsiyonlarında stabilizatör, dondurulmuş çileklerde higroskopikliği azaltma amaçlı, meyve ve sebzelerin yüzeylerinde kaplama materyali olarak raf ömrünü artırmak amaçlı, meyve sularından meyve tozu üretmek için taşıyıcı madde olarak, alkölsüz içeceklerde köpük stabilizatörü olarak, fırıncılık ürünlerinde emülsifikasyonu sağlama amaçlı gıda endüstrinde çok çeşitli kullanımı bildirilmiştir. Ayrıca gam arabikin düşük kalori içeriğine sahip gıda katkı maddesi olarak kalori azaltma, diyet lifi olarak bağırsak sistemi üzerine olumlu etkisi, kardiyovasküler sağlık üzerine olumlu etkisi, tokluk hissi oluşturma yeteneği ile obeziyete karşı koruyucu

etkisi, antimikrobiyel etkisinin yanı sıra anti-inflamatuar ve antikoagülasyon ile insan sağlığı üzerine etkileri yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Barak vd., 2020; Patel ve Goyal, 2015).

Gam arabiğin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin Span 20 - Tween 40 emülgatörleri ve ayçiçek yağı ile oluşturduğu dört adet emülsiyon oleojellerinin (İ1-SP20, İ1-TW40, İ2-SP20, İ2-TW40) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 64’de verilmiştir.

Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerinin GA1-SP20, GA 1-TW40, GA 2-SP20, GA 2-TW40 santrifüj stabilite sonuçları pozitif çıkmış (Tablo 64) yani 1300 xg’de 5 °C’de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin yapısında herhangi bir deformasyon gözlenmemiş stabil jel formunun korunduğu gözlenmiştir.

Gam arabikin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin Span 20 ve Tween 40 emülgatörleriyle oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 64’de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, örneklerin L değerlerinin  $45.90 \pm 0.65$  ile  $71.70 \pm 0.28$  arasında değiştiği belirlenmiştir. GA1-SP20 ve GA1-TW40 örneklerinin L değerleri arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken bunların GA2-SP20 ve GA2-TW40 örneklerinden daha beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Yani gam arabikin konsantrasyonunun artışı rengin beyazdan daha koyu sarı renge dönmesine yol açtığı gözlenmiştir. Tüm gam arabik emülsiyon oleojellerinin a\* değerlerinin negatif değerde olduğu, GA1-SP20 ve GA1-TW40 numunelerinin a\* değerleri arasında istatistiksel olarak bir fark görülmediği ve en yüksek yeşilimsi renge sahip emülsiyon oleojelinin ise GA2-TW40 olduğu tespit edilmiştir. Örnekler b\* değerleri yönünden karşılaştırıldığında GA1-SP20, GA1-TW40 ve GA2-TW40 örneklerinin b\* değerlerinin pozitif daha sarımtırak renkte olduğu görülmüştür. Ölçülen b\* değerlerinin negatif olduğu belirlenen GA-SP20’de ise mavimsi rengin az bir farkla daha öne çıktığı sonuçlardan elde edilen verilerle ortaya çıkmıştır.

Tablo 64

Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrfüj stabilitesi (SS)	L	a*	b*
GA1-SP20	+	70.66 ± 0.35 <sup>a*</sup>	-1.88 ± 0.01 <sup>a</sup>	4.30 ± 0.14 <sup>a</sup>
GA1-TW40	+	71.70 ± 0.28 <sup>a</sup>	-1.66 ± 0.01 <sup>a</sup>	3.91 ± 0.04 <sup>b</sup>
GA2-SP20	+	45.90 ± 0.65 <sup>c</sup>	-3.16 ± 0.03 <sup>b</sup>	-0.85 ± 0.12 <sup>d</sup>
GA2-TW40	+	53.93 ± 0.56 <sup>b</sup>	-3.73 ± 0.04 <sup>c</sup>	2.47 ± 0.07 <sup>c</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

GA1-SP20: %10'luk gam arabik çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, GA1-TW40: %10'luk gam arabik çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli, GA2-SP20: %40'luk gam arabik çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, GA2-TW40: %40'luk gam arabik çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli.

Gam arabikin Span 20 ve Tween 40 emülgatörleri ile oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin (GA1-SP20, GA 1-TW40, GA 2-SP20, GA 2-TW40) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  ( $^{\circ}C$ )) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  ( $J/g$ )) Tablo 65'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına değerlendirildiğinde gam arabik emülsiyon oleojellerinin Span 20 emülgatörü ile hazırlanan örneklerinde iki  $T_m$  fraksiyon, Tween 40 ile hazırlanan örneklerinde ise üç  $T_m$  fraksiyon gözlenmiştir. Ana tepe sıcaklıkları ve minor ergime pik noktaları arasında küçük farklılıklar olduğu ve genel olarak tüm numunelerin yüksek ergime tepe sıcaklıklarına sahip oldukları belirlenmiştir. Numunelerin ergime tepe sıcaklıklarının  $82.16 \pm 1.72$  ile  $133.22 \pm 0.86$   $^{\circ}C$  arasında değiştiği gözlenmiştir. Oldukça yüksek termal dayanıklılıklara sahip olan örneklerin reolojik ölçüm verileri de göz önünde bulundurularak proses esnasında belli sıcaklık değerlerin üzerine çıkmasından kaçınılmalıdır.



Tablo 65

Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	$Onset_m$ (°C)	Pik ( $T_m$ ) (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>GA1-SP20-Fr.1</b>	99.60 ± 1.70	100.94 ± 0.74	2.65 ± 0.29
<b>GA1-SP20-Fr.2</b>	127.42 ± 0.61	127.51 ± 0.29	4.72 ± 0.30
<b>GA1-TW40-Fr.1</b>	80.32 ± 0.87	82.16 ± 1.72	4.31 ± 0.52
<b>GA1-TW40-Fr.2</b>	94.89 ± 1.20	98.11 ± 0.98	11.06 ± 0.73
<b>GA1-TW40-Fr.3</b>	98.61 ± 0.47	102.37 ± 0.21	1.44 ± 0.11
<b>GA2-SP20-Fr.1</b>	105.28 ± 0.01	106.48 ± 0.40	3.38 ± 0.01
<b>GA2-SP20-Fr.2</b>	131.82 ± 0.52	133.22 ± 0.86	3.46 ± 1.10
<b>GA2-TW40-Fr.1</b>	108.82 ± 0.22	109.48 ± 0.11	0.60 ± 0.04
<b>GA2-TW40-Fr.2</b>	127.69 ± 0.66	128.96 ± 0.68	2.40 ± 0.22
<b>GA2-TW40-Fr.3</b>	131.40 ± 0.25	133.02 ± 0.78	2.28 ± 0.04

GA1-SP20: %10'luk gam arabik çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, GA1-TW40: %10'luk gam arabik çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli, GA2-SP20: %40'luk gam arabik çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, GA2-TW40: %40'luk gam arabik çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli.

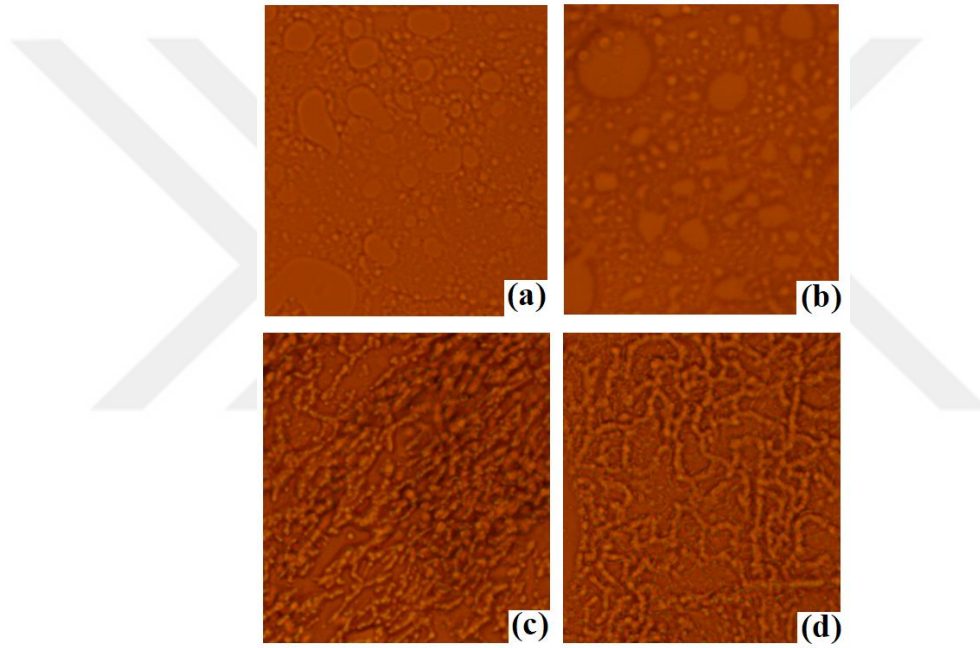
Çalışmanın kapsamında geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerinin X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 66'da verilmiştir. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Ek 17'de çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde GA1-SP20 örneğinde 4.34 ve 4.70 Å değerinde iki pik, GA2-SP20 örneğinde 4.46 Å bir pik, GA1-TW40 örneğinde 4.49 Å bir pik ve GA2-TW40 örneğinde 4.64 Å bir pik yer aldığı gözlenmiştir. AOCS, (2012)' göre bir numunenin kırınım deseni için tepe noktası 4.2 Å değerinde gözleniyorsa  $\alpha$ , 3.8-4.2 Å tepe noktaları içeriyorsa  $\beta'$  ve 4.6 Å konumunda bir tepe noktasına sahip ise  $\beta$  polimorfik formu olduğu bilinmektedir. Sonuçlara göre örneklerin tümündeki yağ kristalleri  $\beta$  polimorfik tipte olduğu tespit edilmiştir.  $\beta$  polimorfik tipte yağ kristaller dayanıklı, kaba ve kumsu yapıları karakteri ile bilinmektedir. Dayanıklı olan bu kristaller şortening veya çikolata imitasyonu gıdalar için kullanımının oldukça uygun olduğu belirtilmiştir (Chrysam, 1996). Sabit fazın buğday tohumu yağı, doymuş yağ içeriği yüksek shea yağının oleojelatör ve karboksilatlanmış karbon nanotüplerinin shea yağının kristalizasyon değiştiricisi olarak ilave edildiği bir çalışmada oleojeller elde edilmiş çeşitli analizler ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım deseni sonuçlarına göre oleojellerin dayanıklı, kaba ve kumsu karakteri ile bilinen en kararlı polimorfik form olan  $\beta$  tipine sahip olduğunu bildirilmiştir (Qureshi vd., 2021).

Tablo 66

Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
GA1-SP20	18.85, 20.04	4.70, 4.43
GA1-TW40	8.31, 19.74	10.62, 4.49
GA2-SP20	2.16, 7.94, 19.84	40.83, 11.12, 4.46
GA2-TW40	8.44, 19.12, 46.44	10.46, 4.64, 1.95

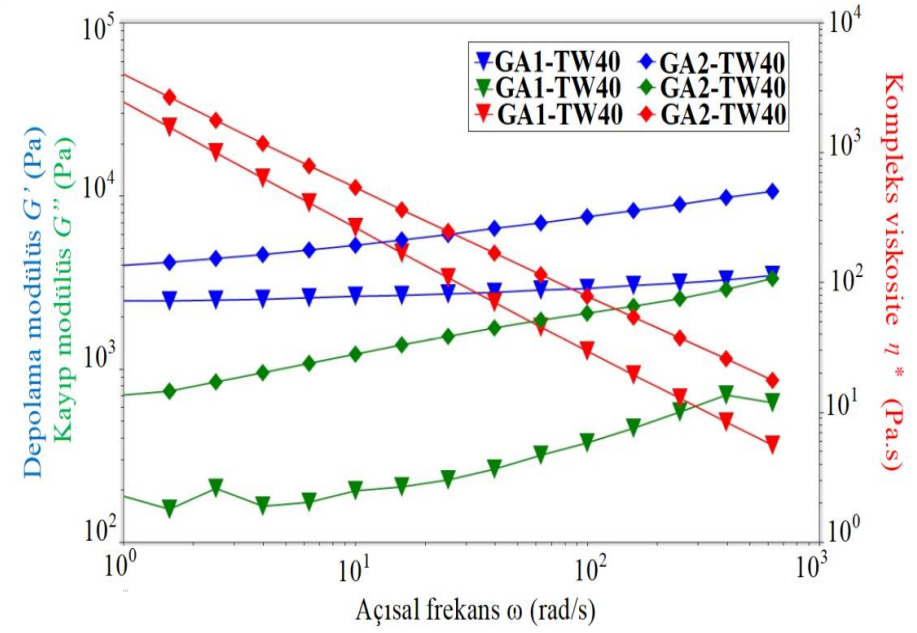
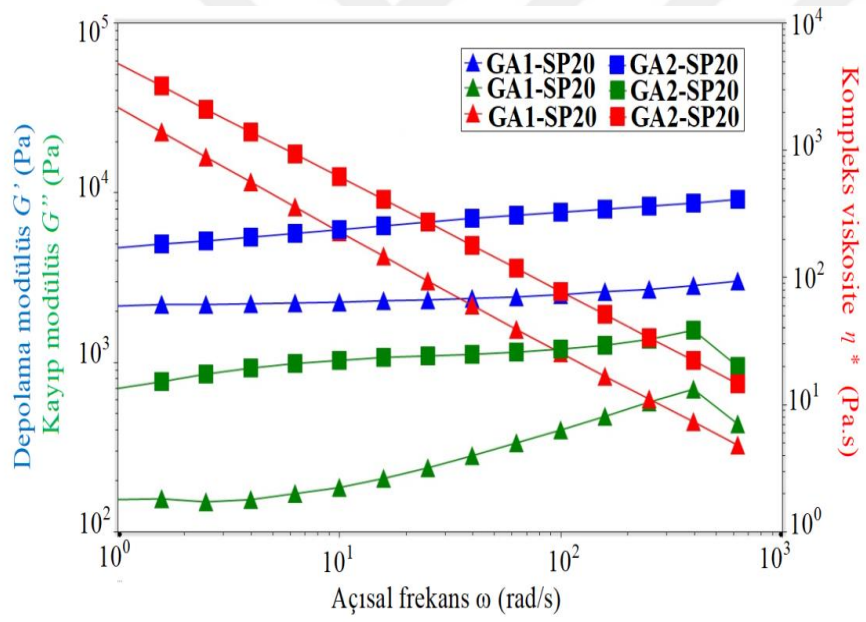
GA1-SP20: %10'luk gam arabik çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, GA1-TW40: %10'luk gam arabik çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli, GA2-SP20: %40'luk gam arabik çözeltisi-Span 20 emülsiyon oleojeli, GA2-TW40: %40'luk gam arabik çözeltisi-Tween 40 emülsiyon oleojeli.



Şekil 75. Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a:GA1-SP20, b:GA1-TW40, c:GA2-SP20, d:GA2-TW40) (Not: Her bir görüntünün büyütme gücü 200x'dir)

Gam arabikin farklı konsantrasyonlarıyla geliştirilen emülsiyon oleojellerinin 20 °C'deki PLM ile çekilen görüntüleri Şekil 75'de sunulmuştur. Görüntülerde oldukça kalın duvara sahip ve içi dolgulu su damlacıkları sürekli yağ fazının içinde net bir şekilde görülmektedir. %10'luk gam arabik çözeltisiyle geliştirilen a ve b örneklerinde sürekli yağ fazı içinde dağılmış şişmiş su damlacıkları gözlenmektedir. %40'luk gam arabik çözeltisiyle geliştirilen c ve d emülsiyon oleojel örneklerinde ise su damlacıklarının bir araya gelme eğiliminde olduğu anlaşılmaktadır. Bu örneklerde emülsiyon kırılmamıştır fakat

damlacıkların şekilleri bozularak daha büyük bir morfoloji ile bir araya toplandığı görülmüştür. Sulu fazda aşırı miktarda gam arabik polimerinin yer alması emülsiyon stabilitesi açısından olumsuzluk yaratabileceği için daha düşük konsantrasyonda gam arabik çözeltilisiyle geliştirilen örneklerin bu sonuçlara göre daha elverişli olduğu düşünülmektedir. Hidroksiporpil metilselüloz ve sodyum dodesil sülfatın sulu çözeltileri ile farklı konsantrasyonlarda balmumu ve stearik asit ile stabilize edilen yağ fazı  $\alpha$ -linolenik asitce ( $\omega$ -3 yağ asidi) zengin perilla yağı ile homojenize edilerek emülsiyon ve oleojel bazlı emülsiyonlar elde edilmiştir. Oleojellerin ve oleojel bazlı emülsiyonların kristal morfolojisi polarize ışık morfolojisi ile gözlenmiştir. Yapıdaki jelatör konsantrasyonunun artışı daha yoğun kristal ağ tabakası oluşumuna sebep olmuştur. Konsantrasyon artışına bağlı olarak stearik asit kristallerinin morfolojisinin kısa iğne benzeri yapıdan çok dallı uzun forma dönüştüğü, balmumu kristallerinin ise kısa iğne benzeri formu yapısını koruduğu tespit edilmiştir. İki jelleştirici ajanın kristal büyüme modunun birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Oleojel sistemleri ile kıyaslandığında oleojel bazlı emülsiyonların kristal boyutlarının çok daha kısa olduğu gözlenmiştir. Stearik asit ve balmumunun oleojel emülsiyonlarında oluşturduğu kristaller farklı dağılım göstermiştir. Şöyle ki, stearik asitin oluşturduğu kristallerin çoğunlukla yağ fazında az bir kısmı ise damlacıklar içerisinde yer almış, daha yüksek konsantrasyonda kristallerin büyüyerek emülsiyon damlacıklarını delme eğilimi sebebiyle kısmi bir flokülleşme eğilimi ile kristallerin sürekli faza yayılması görülmüştür. Tam aksine balmumu kristalleri topaklanma eğilimi göstermeksizin daha küçük kristaller halinde sadece yağ fazında mevcut olduğu bildirilmiştir (Wei vd., 2021). Literatürde yer alan bu çalışmada jelatör konsantrasyonunun artışı daha yoğun kristal ağ tabakası oluşumuna sebep olması sonucu çalışma kapsamında geliştirilen yüksek konsantrasyonda hidrokolloid içeren gam arabik emülsiyon oleojellerinin su damlacıklarının daha büyük boyutlu olduğu bir araya toplanarak şekillerinin bozulduğu gözlenmesi sonucu ile benzemektedir.

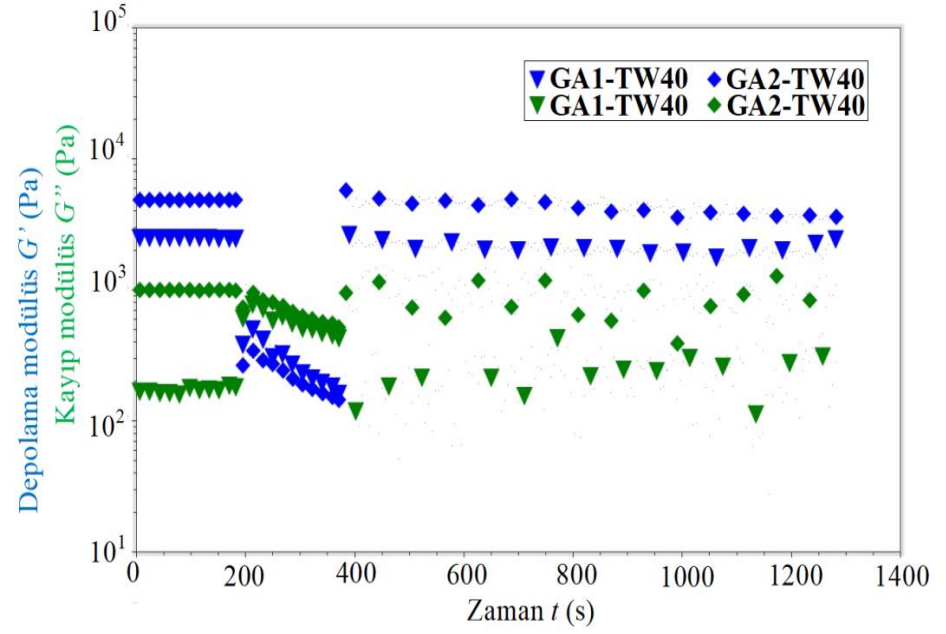
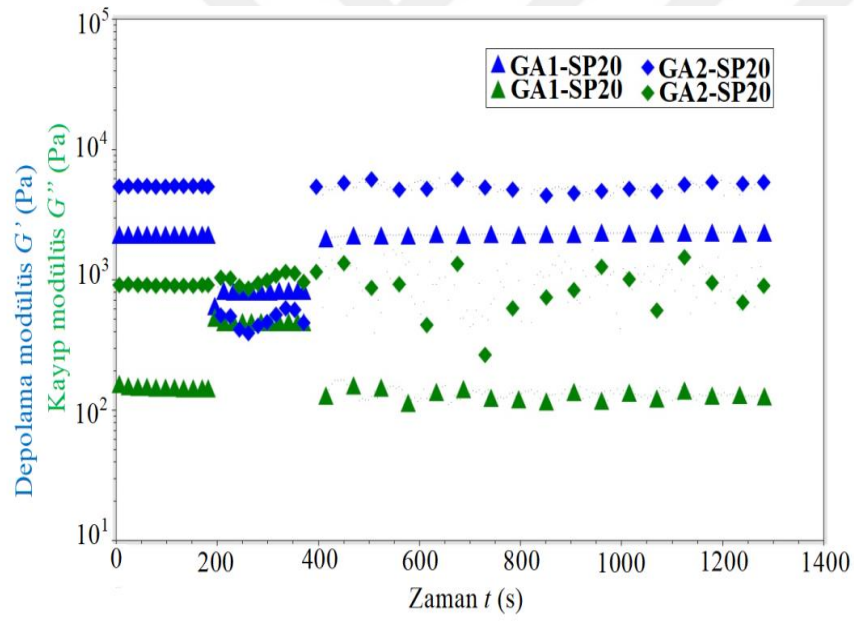


Şekil 76. Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Geliştirilen GA1-SP20, GA 1-TW40, GA 2-SP20, GA 2-TW40 gam arabik emülsiyon oleojellerinin 10 °C ve 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında frekans tarama testleri uygulanmış,  $G'$ ,  $G''$  ve  $\eta^*$  belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 76'da verilmiştir. Fakat diğer reolojik analizlerde de gerekli olan gerinim değerlerinin tespiti için gam arabik emülsiyon oleojellerinin öncelikle LVR'si tespit edilmiştir. GA1-SP20, GA 1-TW40, GA 2-SP20, GA 2-TW40 örneklerine ait gerinim değerleri sırasıyla %0.253, 0.250, 0.099 ve 0.099 olarak bulunmuştur. Frekans tarama sonuçlarına göre 1-1.000 rad/s açısal frekans aralığında tüm oleojellerde  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş, yani hepsinde jel yapının varlığı tespit edilmiş ve bu aralıkta jel yapının korunduğu tespit edilmiştir. Jel durumu katı bileşenin ( $G'$ ) sıvı bileşenden ( $G''$ ) daha büyük olduğu nokta olarak bildirilmiştir (Meng vd., 2018b). Bilindiği üzere hidrojen bağları, iyonik etkileşimler, disülfid bağları, hidrofobik etkileşimler ile bu çekim güçlerinin kombinasyonu ve farklı moleküler kuvvetler üç boyutlu ağ tabakasının oluşumunda etkili olan temel faktörlerdir (Li vd., 2021b). Hem Span 20 hem de Tween 40 ile üretilen emülsiyon oleojellerinde, %40'luk gam arabik çözeltisi içeren örneklerin (GA2-SP20 ve GA2-TW40)  $G'$  değerleri %10'luk gam arabik çözeltisi içeren örneklerin (GA1-SP20 ve GA1-TW40)  $G'$  değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Span 20 ile hazırlanan numunelerin eşdeğer özellikli Tween 40 ile hazırlanan örneklere göre daha güçlü yapılı jeller oluşturabildiği tespit edilmiştir. GA2-SP20 örneğinin  $G'$  değeri yaklaşık olarak 5.000 Pa iken GA1-SP20 örneğinin  $G'$  değeri ise 2.000 Pa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde GA2-TW40 örneğinin  $G'$  değeri yaklaşık 4.000 Pa iken, GA1-TW40 örneğinde  $G'$  değeri yaklaşık olarak 2.500 Pa olduğu tespit edilmiştir. Ayçiçek yağının fırıncılık, süt, çikolata ve şekerleme ürünlerinde anyonik yüzey aktif madde olarak kullanılan sodyum stearoil laktilat jelleştirici ajanın ile yapılandırıldığı bir çalışmada %7, %9, %11 ve %13 konsantrasyonlarda oleojeller hazırlanmış ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tüm oleojelatör konsantrasyonlarında üretilen oleojellerin viskoelastik özellikleri osilasyon testleri ile belirlenmiştir. Uygulanan frekans tarama testinde sodyum stearoil laktilat kristalize ağ yapısı tarafından oluşturulan katı benzeri ( $G' > G''$ ) jel davranışı sergilediği tespit edilmiştir. Sodyum stearoil laktilat oleojelatörünün artan konsantrasyonu  $G'$  değerinde artışa yol açmış ve daha iyi yapılandırılmış sert bir ağ meydana getirdiği test sonuçlarıyla kanıtlanmıştır (Meng vd., 2019). Ağırlıkça %97 ayçiçek yağı içeriğine sahip selülozca zengin oleojeller, rejenere selüloz ve karboksimetil selüloz ile emülsiyon şablonlu bir yaklaşım izlenerek hazırlanmış, oleojellerin viskoelastik parametreleri frekans tarama testleri ile araştırılmıştır. Oleojellerin tüm frekans değerlerinde depolama modülüs değeri

kayıp modülüs değerinden daha yüksek olduğu ve  $G' > G''$  sebebiyle tipik jel davranışı sergilediği belirlenmiştir. Rejenere selülozun konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak sürekli fazda daha güçlü ağ yapısını oluşturması bu sebeple  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde net bir artış görülmüş, daha yüksek konsantrasyonda jel ajanı içeriği daha güçlü jel yapısını meydana getirdiği bildirilmiştir (Jiang vd., 2018). Literatürde yer alan çalışmalarda oleojelatör konsantrasyonunun artışıyla jel yapının sertliğinde gözlenen artış çalışma kapsamında geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerinde konsantrasyon artışına paralel olarak benzer şekilde artış göstermiştir.

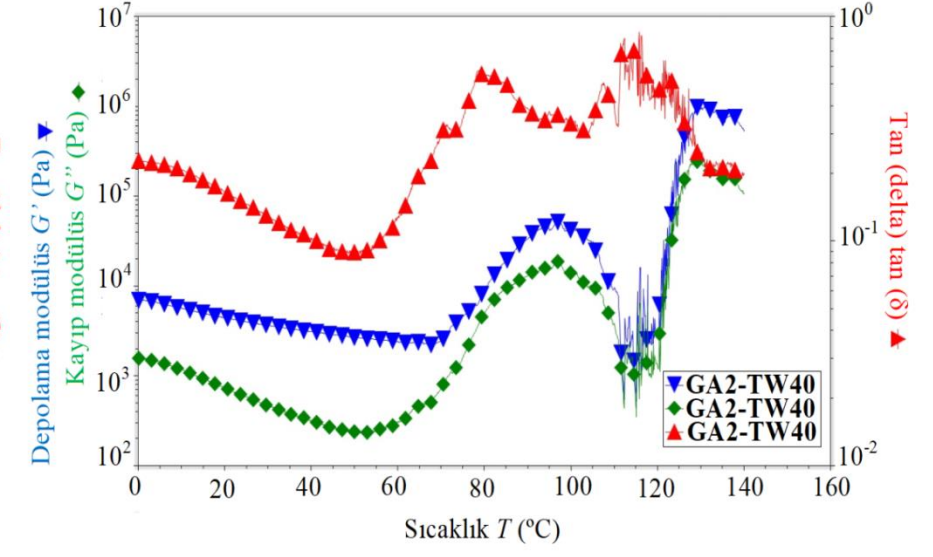
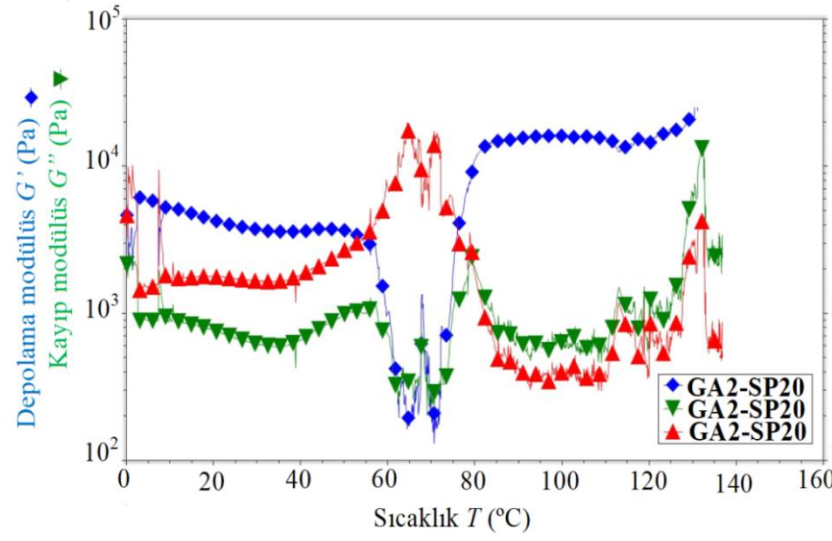
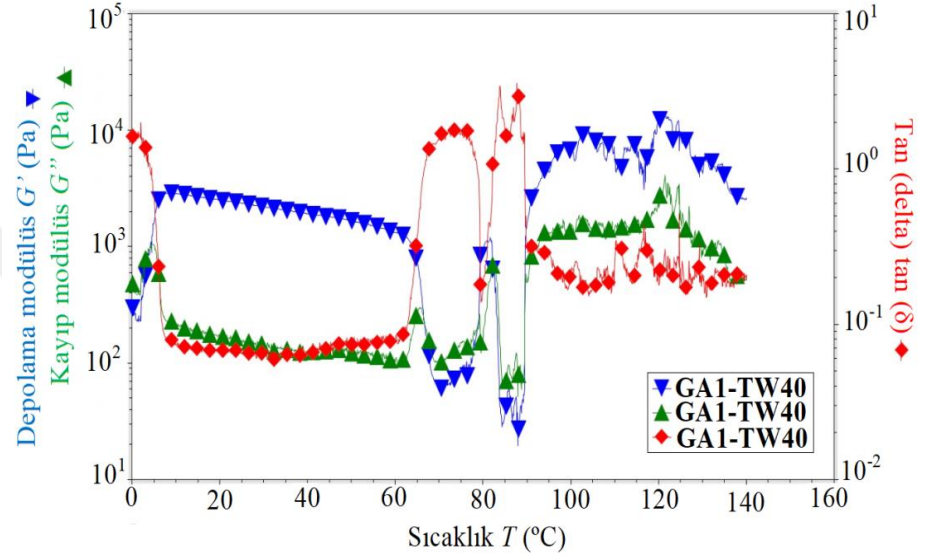
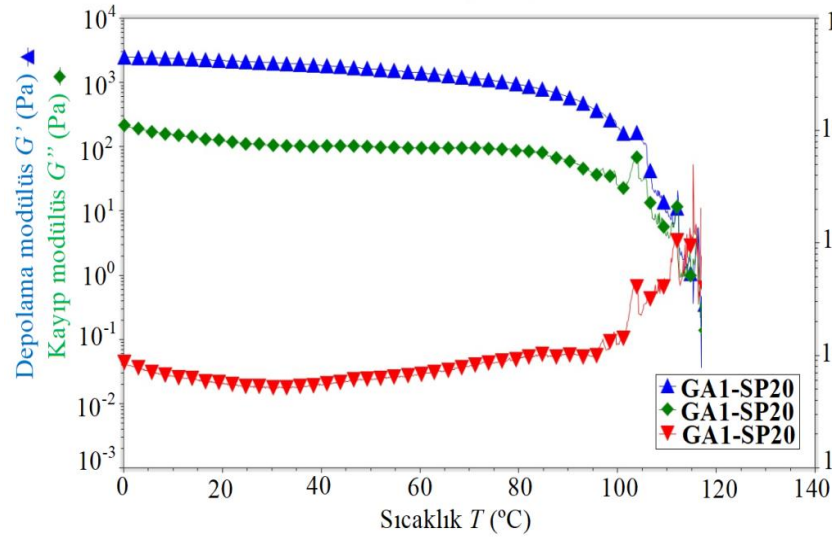




Şekil 77. Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Üretilen gam arabik emülsiyon oleojellerin 10 °C’de sabit genlik ve 1 Hz frekans ile dinamik mekanik koşullar altında zaman tarama testi uygulanmış ve zamana bağlı viskoelastik davranışını belirlenmiştir. Üç farklı zaman bölgesinde gerçekleştirilen zaman tarama testi sonuçları Şekil 77’de sunulmuştur. Durağan haldeki davranışını gözlemlemek için LVR’de belirlenen gerinim değerleri uygulanmış ve tümünde  $G' > G''$  olduğu belirlenmiştir. Mevcut jel yapısındaki yapısal deformasyonu gözlemlemek için gerçekleştirilen ikinci bölgede (180 s) ise LVR’deki gerinim değerinden daha yüksek gerinim uygulanmış her iki modülüs değerinde de düşüş yaşanmış ve yeterli deformasyon meydana geldiği belirlenmiştir. LVR de belirlenen gerinim değerlerinden çok daha düşük gerinim değerlerinin uygulandığı üçüncü bölgede (900 s) ise iki modülüste ( $G'$  ve  $G''$ ) de gözlenen düşüşün yeniden orijinal seviyelerine dönme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Genel anlamda örneklerin bir yapısal geri dönüşüm (structural recovery) özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Ancak üçüncü zaman bölgesinde  $G'$  değerlerinde bir miktar dalgalanmalar gözlenmiştir. Yapılan bir çalışmada farklı konsantrasyonlarda jelatin ve ksantan gam biyopolimerlerinin kompleks çözeltisi hazırlanarak sulu köpük haline dönüştürülmüş ardından dondurarak kurutma yöntemiyle katı kriyojeller elde edilmiştir. Kriyojel numuneleri içerisine kanola yağı emdirilerek doygun hale getirilmiş ve Ultra-Turrax ile 10.000 rpm’de 0.5-2 dk boyunca homojenize edilerek oleojeller başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Oleojellerin tiksotropik davranışları zaman tarama testleri ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin viskozitelerinin üç farklı zaman aralığının tamamında bir düşüşe sahip olduğu, oleojellerin görünen viskozitelerinin  $0.1 \text{ s}^{-1}$  veya  $10 \text{ s}^{-1}$  sabit kayma hızında zamana bağlı olarak tiksotropik davranış sergilediği belirlenmiştir. Kayma hızının  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ’den  $10 \text{ s}^{-1}$ ’e artışı ile viskozitenin 6220’den 74.5 Pa.s düştüğü bu düşüşün kayma hızının başlangıç değerine ( $0.1 \text{ s}^{-1}$ ) geri döndürülmesiyle örnek viskozitelerinin 3730 Pa.s’ ye ulaştığı sonuç olarak yapının %60 oranında geri kazanıldığı gözlenmiştir. Jelatin ve ksantan gam bazlı protein-polisakkarit kompleksi oleojellerinin iyi bir yapısal geri kazanımlılığının olduğu bildirilmiştir (Abdollahi vd., 2020). Literatürde yer alan bu çalışmada ksantan gam ve jelatin protein kompleksi ile elde edilen oleojellerin tiksotropik davranışları ile çalışma kapsamında geliştirilen gam arabik polisakkariti emülsiyon oleojellerinin davranışları benzerlik göstermiştir. Sonuç olarak hidrokolloid bazlı oleojeller veya emülsiyon bazlı oleojellerin her iki tipinde de numunelerin iyi bir yapı geri kazanım davranışına sahip olduğu düşünülmektedir.





Şekil 78. Geliştirilen gam arabik emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Çalışma kapsamında üretilen gam arabik emülsiyon oleojellerinin farklı sıcaklık değerlerindeki akış davranışlarını incelemek için sabit genlik ve frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 78'deki grafiklerde verilmiştir. Oleojellerin 0 ile 140 °C aralığında farklı sıcaklık değerlerindeki akışları değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde GA1-SP20 örneğinin yaklaşık 110 °C'ye kadar  $G' > G''$  sağlamış yani jel yapısını koruduğu görülmüştür. Bu sıcaklık derecesinden sonra yapıda likitleşme gözlenmiştir. GA2-SP20 numunesinde ise yaklaşık 65 °C'de çapraz geçiş noktasına ( $G' = G''$ ) ulaşılmış yani jelin sıvılaştığı gözlenmiştir. Fakat sıcaklık 75 °C'ye çıktıktan sonra  $G'$  değerinde yükselme gözlenmiş ve daha sonra yaklaşık 125 °C'lerde bir kez daha çapraz nokta gözlenmiştir. Bu verilere göre bozulan jel yapısının gam arabikin yeniden jelleşme eğiliminde olduğu anlaşılmaktadır. Buna benzer durum GA1-TW40 örneğinde de gözlenmiş ve önce yaklaşık 65 °C'lerde likitleşen jel yapı, sonra 85 °C civarında yeniden bir jelleşme eğilimi göstererek bir karbonhidrat jeli geliştirmiştir. Bir diğer yandan GA2-TW40 ise gözlenen durum oluşmamış yaklaşık 110 °C jelin çapraz geçiş noktasına ( $G' = G''$ ) ulaşıldığı gözlenmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde GA1-SP20'nin gerçek bir emülsiyon oleojeli özelliğine sahip olduğu yüksek konsantrasyonda gam arabik çözeltileriyle hazırlanan emülsiyon oleojellerinin düşük konsantrasyonda hazırlananlara göre istenen karakteri daha iyi sergilediği görülmüştür. Literatürde yer alan bir çalışmada soya fasulyesi yağının balmumu ile yapılandırılmasıyla elde edilen Pickering emülsiyon oleojellerinin selüloz nanokristalleri ile stabilizasyonunun sağlandığı bir çalışmada sırasıyla balmumu, oleojel fraksiyonları ve selüloz nanokristallerinin konsantrasyon artışının Pickering emülsiyon oleojellerinin reolojik özellikleri üzerine etkisi sıcaklık rampa testleriyle belirlenmiştir. Sıcaklığın 0 °C'den 70 °C'ye yükseltilmesiyle %2.0'den %15'e kadar olan balmumu konsantrasyonlarında  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde azalma gözlenmiş, %2 ve %5 balmumu içeren oleojellerde 57.4 ve 54.2 °C sıcaklıklarda keskin bir düşüş tespit edilmiş yapının jelden sole geçişi belirlenmiştir. Sıcaklığın 0 °C'den 70 °C'ye yükseltilmesiyle 0.10, 0.20 ve 0.30 oleojel fraksiyonlarına sahip Pickering emülsiyon oleojellerinin  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde sırasıyla 58.3, 53.3 ve 54.2 °C'de çapraz geçiş noktası ( $G' = G''$ ) gözlenmiştir. Aynı sıcaklık aralığında sıcaklıkların artırılmasıyla %0.1 ve %0.3 konsantrasyona sahip selüloz nanokristallerinin 54.2 ve 50.7 °C sıcaklık değerlerinde  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde hızlı bir düşüş belirlenmiş yapının jelden sole geçme eğilimi gösterdiği bildirilmiştir. Selüloz nanokristalleri ve balmumunun daha yüksek konsantrasyonlarında daha keskin bir jelden sola geçiş gözlemlenmiştir (Qi vd., 2021). Çalışma kapsamında geliştirilen gam arabik

emülsiyon oleojelleri ile literatürde yer alan mum bazlı Pickering emülsiyon oleojellerinde çapraz geçiş noktaları kıyaslandığında gam arabik hidrokoloidinin daha yüksek sıcaklık değerlerinde jelden sole geçişi ile jel yapısını koruma eğilimi gösterdiği mum bazlı Pickering emülsiyon oleojelleri ise yaklaşık 50-60 °C sıcaklık aralığında jel yapısını kaybederek sole döndüğü tespit edilmiştir.

#### 4.1.14. Bitkisel Protein Emülsiyon Oleojelleri

Son yıllarda bilinçli tüketicilerin artmasıyla sağlıklı gıdalara olan talebin artması fonksiyonel protein bileşenlerinin gelişimine olanak sağlamış, yeni bitkisel kaynaklı proteinlerin araştırılıp keşfedilmesi giderek hız kazandırmıştır. Tahıllardan elde edilen proteinler; yüksek besin özellikleri, glutensiz ve genetiği değiştirilmemiş organizma etkileri, satın alınabilirliği, yüksek üretkenlik ve çok yönlülüğü, hipoalerjenitesi sebebiyle ilgi çekmektedir (Boukid vd., 2019).

Arpa, dünya çapında en çok yetiştirilen dördüncü sıradaki tahıl ürünü olarak protein özellikleri ve fonksiyonelliği bakımından son yıllarda dikkat çekmiştir. Kolesterol düşürücü etkileri, kan şekeri seviyelerini ve insülin düzenleyici etkisinin yanı sıra yüksek konsantrasyonlarda  $\beta$ -glukan lifi ve fitokimyasal bileşikleri içeriyor olması insan beslenmesinde yararlı rolünü gözler önüne sermektedir (Yalçın ve Çelik, 2007). Arpa, %87 oranında endosperm tabakasının başlıca depo proteinleri olarak işlev gören alkolde çözünen prolamin hordeinlerinin (%52) baskın olduğu yaklaşık olarak %10-20 protein içeriğine sahiptir. Endospermin bir diğer önemli depolama proteini glutelin toplam arpa proteinlerinin yaklaşık %23'ünü içermektedir. Albüminler ve globulinler, tahıl alörünü ve embriyonun küçük miktarda depo proteinleri olan diğer iki stoplazmik proteinleridir Arpa proteinleri, emülsifikasyon kapasitesi ve stabilitesi, köpürme, elastikiyet, kohezyon ve su tutma kapasitesi gibi fonksiyonel özelliklere sahip ve gıdaların reolojik özelliklerini iyileştiren gıda takviyeleri olarak katma değerli gıda ürünleri için muhteşem adaylardır (Houde vd., 2018; Sullivan vd., 2013; Wang vd., 2010).

Nohut, 15 milyon ton üretim hacmi ile dünya çapında en fazla yetiştirilen bakliyat ürünleri arasında üçüncü sırada yer almaktadır (FAO, 2020). Nohut %18-29 protein, %4-7 lipit, %50-60 nişasta içeriğinin yanı sıra riboflavin, niasin, tiamin ve  $\beta$ -karoten gibi önemli

vitaminler ve magnezyum, kalsiyum, çinko, selenyum ve demir gibi minerallerden oluşmaktadır (Boukid, 2021; Goertzen vd., 2020). Nohut tüketimin insan beslenmesinde diyabet, kardiyovasküler hastalık, kanser ve hipokolesteremik gibi sağlığa yararlı etkileri yanı sıra nohut proteinlerin sindirilebilirliği, diyetle kullanılabilirliği, antioksidan, antifungal, antijenik aktivite potansiyali ve biyolojik aktiviteleri de bildirilmiştir (Abou Arab vd., 2010). Nohut proteinlerinin gıda maddelerinde yer alması protein içeriğini artırırken yeni formüle edilmiş ürünlerin fonksiyonel ve duyusal niteliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir. Başarılı kullanımları ürünün fizikokimyasal, fonksiyonel, termal ve yapısal özellikler ile gıda matrislerinin farklı bileşenleriyle etkileşimleriyle ilişkili olduğu bu nedenle yeni bir gıda ürününün geliştirilmesi için son derece umut vaat eden bir bileşen olduğu bildirilmiştir (Boukid, 2021).

Darı, dünya nüfusunun yaklaşık üçte birinden fazlasının besin maddesinin olmasının yanında yem ve yakıt için de yetiştirilen dünyanın en önemli tahılları arasında altıncı sırada yer almaktadır. En önemli üretiminin Asya ve Afrika ülkelerinde olan bu ürünün oldukça fazla çeşitleri olup, proso darı, inci darı, parmak darı, kodo darı, tilki kuyruğu darı, ahır darı, küçük darı en yaygın olarak yetiştirilen türleri arasında yer almaktadır (Sruthi ve Rao, 2021; Habiyaemye vd., 2017). Darı genellikle %6.2–12.5 protein, %1.1–5.0 yağ, %60.9–72.6 karbonhidrat ve %1.2–9.8 ham lif, içermektedir. Yapısında demir (2.2–17.7 mg/100 g), kalsiyum (10–348 mg/100 g), fosfor (200–339 mg/100 g), çinko (32.7–60.6 mg/100 g) gibi önemli bileşenlerin yanı sıra ve niasin (0.09–1.11 mg/100 g), riboflavin (0.28–1.65 mg/100 g), tiamin (0.15–0.60 mg/100 g) gibi önemli vitaminler de yer almaktadır (Gopalan vd., 2007; Kumar vd., 2018). Darının insan sağlığı üzerine, yapısındaki fitik asit gibi fitokimyasal etkisiyle kolesterolü düşürücü ve kanser riskini azaltma etkileri, glutensiz olmaları ve diğer tahıllara kıyasla çok düşük glikemik indekse sahip olmaları sebebiyle diyabet, çölyak ve kalp rahatsızlığı üzerinde olumlu etkileri, kardiyovasküler sağlığı koruyucu etkileri bildirilmiştir (Sruthi ve Rao, 2021).

Darı, nohut ve arpa unlarından ekstrakte edilen proteinlerin %2'lik stok çözeltisinin Span 20 emülgatörü ve ayçiçek yağı ile oluşturduğu dokuz adet emülsiyon oleojellerinin (SP-ct, SP-hs, SP-as, SP-ah, CP-ct, CP-hs, CP-as, CP-ah, BP-ct, BP-hs, BP-as, BP-ah) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 67'de verilmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin SP-hs, SP-as, SP-ah, CP-ct, CP-as, CP-ah, BP-ct, BP-hs, BP-as, BP-ah santrifüj stabilite sonuçları pozitif çıkmış (Tablo 67) yani 1300 xg'de 5 °C'de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin yapısında herhangi bir deformasyon gözlenmemiş stabil jel formunun korunduğu belirlenmiştir. SP-ct ve CP-hs örneklerinin ise santrifüj stabilitesi negatif olduğu belirlenmiştir.

Üretilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 67'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarına göre numunelerin L değerlerinin birbirine çok yakın olduğu  $72.75 \pm 0.59$  ile  $75.42 \pm 0.52$  arasında değiştiği belirlenmiştir. Darı ve nohut protein izolatından hazırlanan dört emülsiyon oleojelinin L değerlerinin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken bunların arpa protein izolatından hazırlanan dört emülsiyon oleojelinden daha parlak ve beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Tüm bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin  $a^*$  değerlerinin negatif değerde olduğu yani hepsinde yeşilimsi rengin hâkim olduğu ve en yüksek yeşilimsi renge sahip örneğin ise CP-ct ve CP-as olduğu tespit edilmiştir. Örnekler  $b^*$  değerleri yönünden karşılaştırıldığında genel anlamda  $b^*$  değerlerinin pozitif değerde olup sarı rengin hâkim olduğu ve aralarında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmediği tespit edilmiştir. En yüksek sarımsak rengin ise BP-ah örneği olduğu belirlenmiştir. Genel olarak üretilen tüm emülsiyon oleojel örneklerinin kremi beyaz tonlarda olduğu gıda ürünü olarak uygun olduğu gözlenmiştir.

Tablo 67

Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrfüj L stabilitesi (SS)		a*	b*
SP-ct	-	74.83 ± 0.16 <sup>a*</sup>	-0.75 ± 0.01 <sup>b</sup>	4.04 ± 0.09 <sup>a</sup>
SP-hs	+	75.37 ± 0.43 <sup>a</sup>	-0.78 ± 0.03 <sup>b</sup>	3.96 ± 0.04 <sup>a</sup>
SP-as	+	75.42 ± 0.52 <sup>a</sup>	-0.80 ± 0.02 <sup>b</sup>	4.06 ± 0.10 <sup>a</sup>
SP-ah	+	75.03 ± 0.59 <sup>a</sup>	-0.80 ± 0.02 <sup>b</sup>	3.74 ± 0.13 <sup>a</sup>
CP-ct	+	74.71 ± 0.31 <sup>a</sup>	-1.10 ± 0.02 <sup>a</sup>	4.61 ± 0.05 <sup>a</sup>
CP-hs	-	75.13 ± 0.52 <sup>a</sup>	-1.10 ± 0.03 <sup>a</sup>	4.64 ± 0.07 <sup>a</sup>
CP-as	+	75.38 ± 0.13 <sup>a</sup>	-1.01 ± 0.03 <sup>a</sup>	4.06 ± 0.04 <sup>a</sup>
CP-ah	+	75.00 ± 0.26 <sup>a</sup>	-1.01 ± 0.02 <sup>a</sup>	4.09 ± 0.07 <sup>a</sup>
BP-ct	+	73.07 ± 0.11 <sup>b</sup>	-0.20 ± 0.01 <sup>c</sup>	4.29 ± 0.07 <sup>a</sup>
BP-hs	+	72.75 ± 0.59 <sup>b</sup>	-0.14 ± 0.02 <sup>c</sup>	4.24 ± 0.02 <sup>a</sup>
BP-as	+	73.55 ± 0.13 <sup>b</sup>	-0.24 ± 0.04 <sup>c</sup>	4.76 ± 0.14 <sup>a</sup>
BP-ah	+	73.33 ± 0.05 <sup>b</sup>	-0.29 ± 0.01 <sup>c</sup>	4.97 ± 0.09 <sup>a</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

SP-ct: darı unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, SP-hs: darı unu protein izolatu–ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, SP-as: darı unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, SP-ah: darı unu protein izolatu–asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-ct: nohut unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, CP-hs: nohut unu protein izolatu– ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-as: nohut unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-ah: nohut unu protein izolatu– asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-ct: arpa unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, BP-hs: arpa unu protein izolatu– ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-as: arpa unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-ah: arpa unu protein izolatu– asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli

Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin (SP-ct, SP-hs, SP-as, SP-ah, CP-ct, CP-hs, CP-as, CP-ah, BP-ct, BP-hs, BP-as, BP-ah) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  (°C)) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  (J/g)) Tablo 68’de sunulmuştur. Emülsiyon oleojel örneklerinde ısıtma soğutma döngüsünde emülsiyon kırılacağı için kristalizasyon testi yapmak mümkün olmamaktadır bu yüzden örneklerin sadece ergime özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre örneklerin çoğunun iki adet  $T_m$  fraksiyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Numunelerin tümü değerlendirildiğinde ergime tepe sıcaklıklarının  $87.32 \pm 0.01$  ile  $128.50 \pm 0.09$  °C arasında değiştiği gözlenmiştir. Multi komponent içerikli bitkisel protein emülsiyon oleojellerinde ergime tepe sıcaklıklarının genellikle yüksek olduğu ve ergimeye

başladığı sıcaklık ile ergime tepe noktalarının birbirine yakın değerler olduğu gözlenmiştir. Örneklerle uygulanan protein denatürasyon işlemlerinin (ısıl denatürasyon, asit denatürasyon, asit+ısıl denatürasyon) örneklerin ergime davranışlarına önemli bir etkisinin gözlenmediği tespit edilmiştir. Genel anlamda tüm örneklerin termal stabilitesinin yüksek olduğu ve jel yapıyı ergimeye karşı koruma fonksiyonuna sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 68

Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>SP-ct</b>	97.29 ± 0.78	102.03 ± 0.15	304.17 ± 0.09
<b>SP-hs-Fr.1</b>	98.63 ± 0.10	99.76 ± 0.16	147.55 ± 0.42
<b>SP-hs-Fr.2</b>	123.18 ± 0.10	124.66 ± 0.17	102.42 ± 0.27
<b>SP-as-Fr.1</b>	98.84 ± 0.13	99.50 ± 0.08	198.36 ± 0.15
<b>SP-as-Fr.2</b>	120.32 ± 0.01	121.43 ± 0.21	54.68 ± 0.75
<b>SP-ah-Fr.1</b>	86.14 ± 0.69	87.32 ± 0.01	13.42 ± 0.15
<b>SP-ah-Fr.2</b>	121.76 ± 0.02	122.79 ± 0.75	11.39 ± 0.19
<b>CP-ct-Fr.1</b>	99.34 ± 0.32	101.57 ± 0.01	136.27 ± 0.88
<b>CP-ct-Fr.2</b>	124.93 ± 0.52	126.15 ± 0.24	26.36 ± 0.01
<b>CP-hs-Fr.1</b>	119.32 ± 0.15	119.99 ± 0.04	7.23 ± 0.03
<b>CP-hs-Fr.2</b>	123.44 ± 0.16	124.41 ± 0.14	26.51 ± 0.01
<b>CP-as-Fr.1</b>	105.36 ± 0.21	106.14 ± 0.13	66.13 ± 0.03
<b>CP-as-Fr.2</b>	117.94 ± 0.69	119.11 ± 0.17	42.16 ± 0.01
<b>CP-ah</b>	98.65 ± 0.12	102.22 ± 0.01	207.47 ± 0.34
<b>BP-ct-Fr.1</b>	97.74 ± 0.25	98.99 ± 0.01	25.67 ± 0.70
<b>BP-ct-Fr.2</b>	123.05 ± 0.21	125.11 ± 0.16	90.18 ± 0.08
<b>BP-hs-Fr.1</b>	98.61 ± 0.06	101.89 ± 0.49	114.28 ± 0.04
<b>BP-hs-Fr.2</b>	124.48 ± 0.10	124.66 ± 0.01	40.39 ± 0.26
<b>BP-as-Fr.1</b>	87.04 ± 0.12	87.65 ± 0.47	9.51 ± 0.01
<b>BP-as Fr.2</b>	125.29 ± 0.05	128.50 ± 0.09	7.08 ± 0.06
<b>BP-ah</b>	96.68 ± 0.21	99.77 ± 0.16	31.02 ± 0.33

SP-ct: darı unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, SP-hs: darı unu protein izolatu–ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, SP-as: darı unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, SP-ah: darı unu protein izolatu–asit + ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-ct: nohut unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, CP-hs: nohut unu protein izolatu– ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-as: nohut unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-ah: nohut unu protein izolatu– asit + ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-ct: arpa unu protein izolatu–kontrol emülsiyon oleojeli, BP-hs: arpa unu protein izolatu– ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-as: arpa unu protein izolatu– asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-ah: arpa unu protein izolatu– asit + ısıl denatürasyon emülsiyon oleojeli

Bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 69'da verilmiştir. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Ek 18'de çizilmiştir. Darı protein izolatu emülsiyon oleojellerinde sırasıyla SP-ct 4.53 Å, SP-hs 4.56 Å, SP-as 4.26 Å, SP-ah 4.56 Å, değerinde birer pik gözlenmiştir. Nohut protein izolatu emülsiyon oleojellerinde sırasıyla CP-ct 4.80 Å, CP-hs 4.61, 4.36 ve 2.76 Å, CP-as 4.60 Å, CP-ah 4.84 Å, değerinde pik noktaları belirlenmiştir. Aynı şekilde arpa protein izolatu emülsiyon oleojellerinde sırasıyla BP-ct 4.46 Å, BP-hs 4.56, 4.36 ve 2.76 Å, BP-as 4.85 ve 4.49 Å, CP-ah 4.58 Å değerinde pik noktaları tespit edilmiştir. AOCS (2012)'de Cj 2-95 metoduna göre  $d=4.15$  Å değerinde bir pik görülmesi  $\alpha$ ,  $d= 3.8$  ve  $4.2$  Å'de iki pikin varlığı  $\beta$  ve  $d=4.6$  Å değerinde pikin varlığı ise poliformik formun  $\beta$  olduğunu ifade etmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda görüldüğü üzere örneklerin hemen hemen hepsinde 4.26 ile 4.84 Å arasında bir noktada yer alan pik numunelerdeki kristallerin  $\beta$  polimorfik formda olduğunu belirtmektedir. 19-20 Å arasında görülen pik likit yağın varlığını kanıtlamaktadır. Yapısı itibariyle kaba ve beyazımsı yapıda olan bu kristallerin termodinamik açıdan dayanıklı oldukları bilinmektedir.

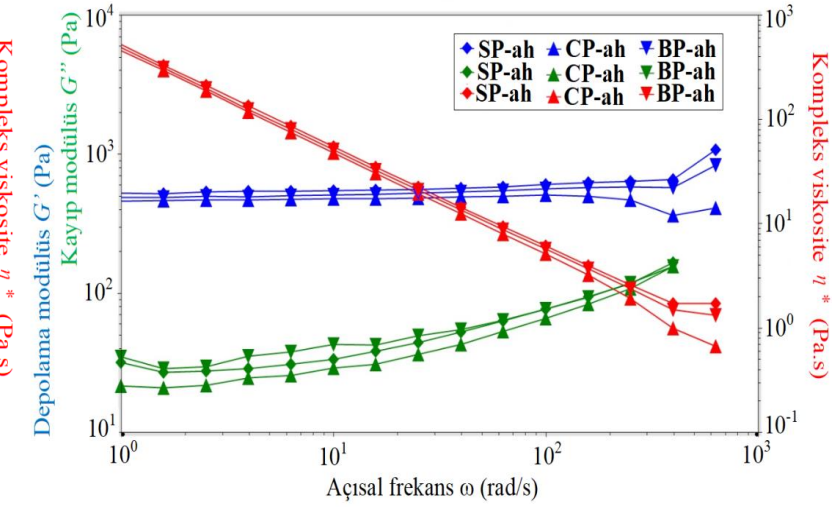
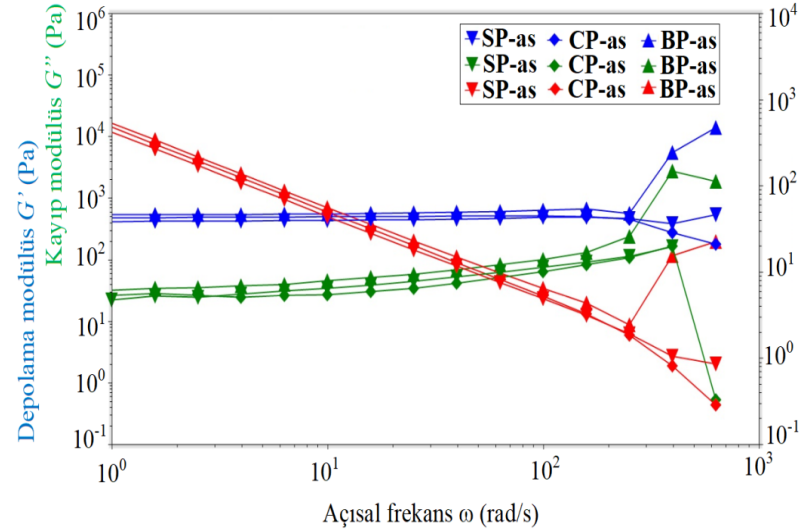
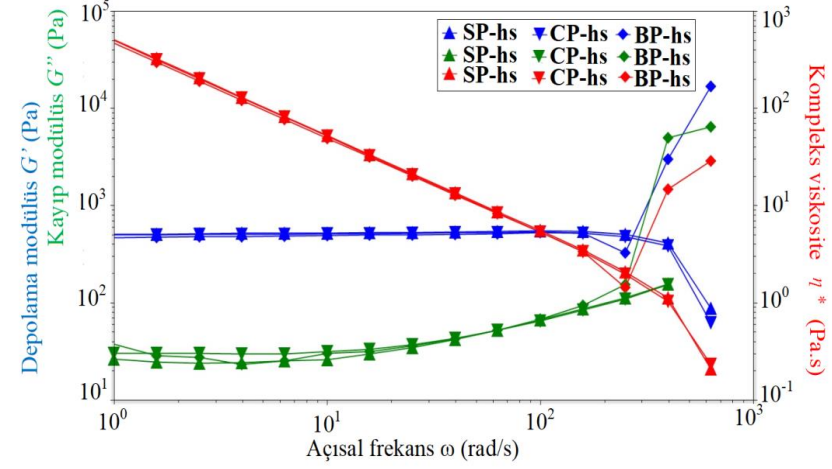
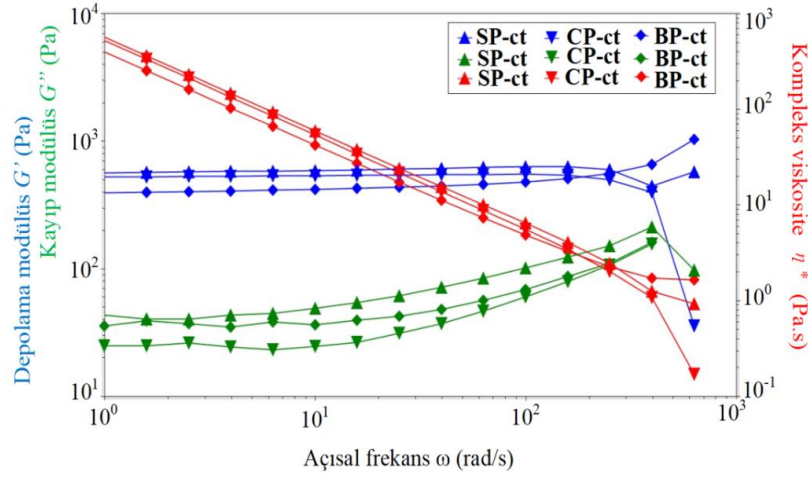


Tablo 69

Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

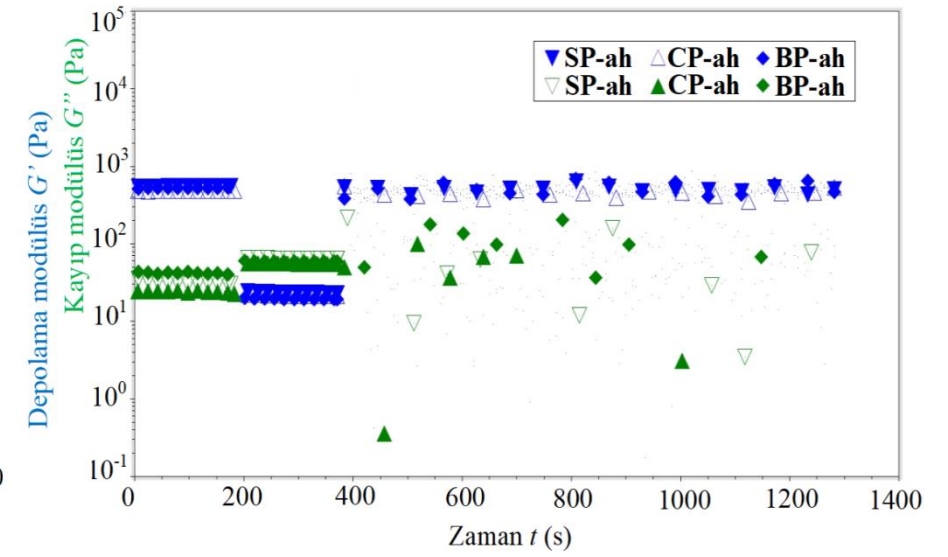
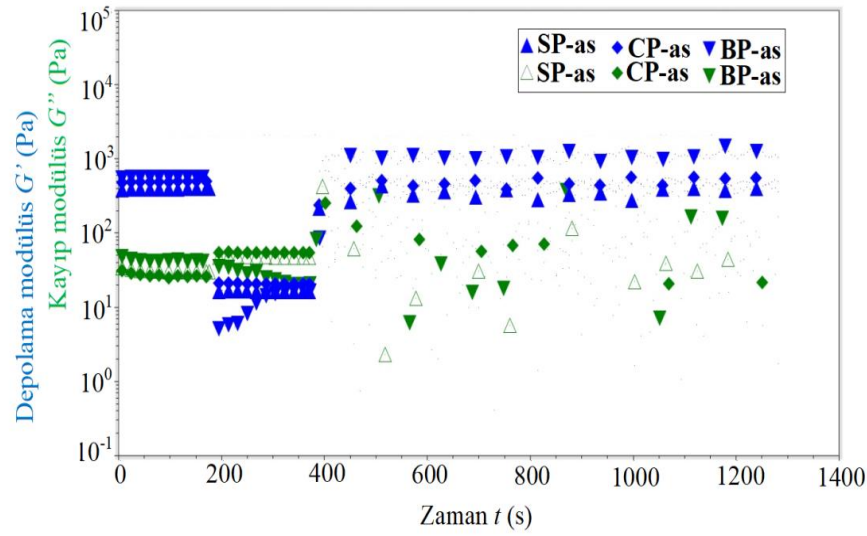
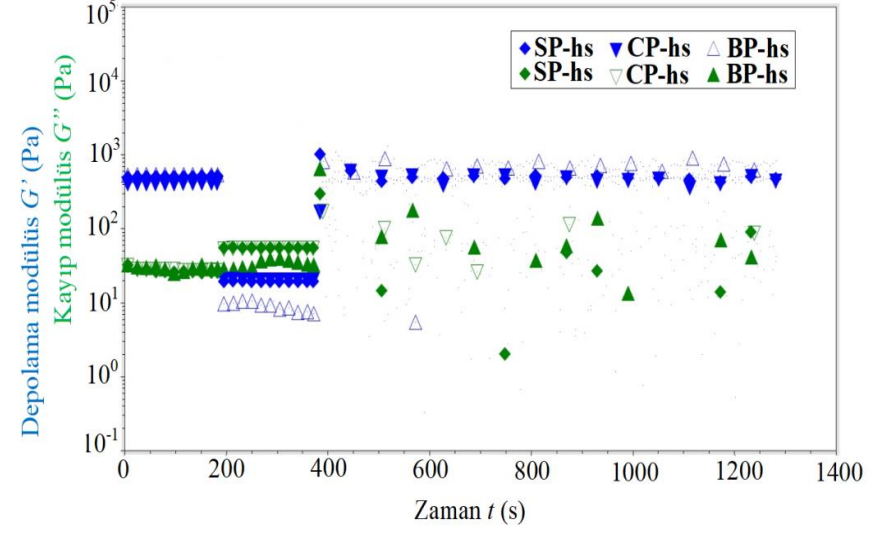
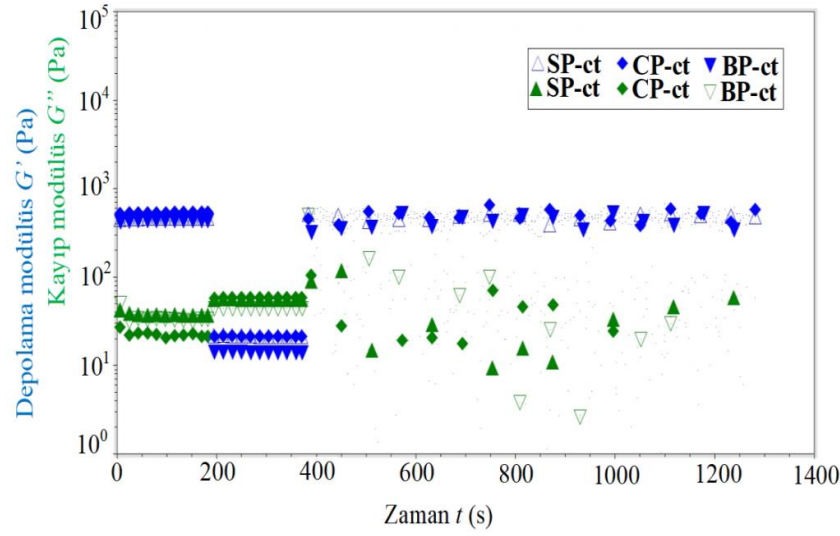
Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>SP-ct</b>	19.54	4.53
<b>SP-hs</b>	4.40, 19.44	20.06, 4.56
<b>SP-as</b>	19.44, 20.79	4.56, 4.26
<b>SP-ah</b>	4.03, 7.80, 19.44	21.88, 11.31, 4.56
<b>CP-ct</b>	18.46	4.80
<b>CP-hs</b>	4.37, 8.68, 19.23, 20.34, 32.32	20.19, 10.18, 4.61, 4.36, 2.76
<b>CP-as</b>	4.54, 19.26	19.43, 4.60
<b>CP-ah</b>	5.18, 18.30	17.04, 4.84
<b>BP-ct</b>	7.71, 19.84	11.45, 4.46
<b>BP-hs</b>	19.44	4.56
<b>BP-as</b>	4.46, 18.29, 19.74	19.77, 4.85, 4.49
<b>BP-ah</b>	19.33	4.58

SP-ct: darı unu protein izolatu-kontrol emülsiyon oleojeli, SP-hs: darı unu protein izolatu-ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, SP-as: darı unu protein izolatu- asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, SP-ah: darı unu protein izolatu-asit + ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-ct: nohut unu protein izolatu-kontrol emülsiyon oleojeli, CP-hs: nohut unu protein izolatu- ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-as: nohut unu protein izolatu- asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, CP-ah: nohut unu protein izolatu- asit + ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-ct: arpa unu protein izolatu-kontrol emülsiyon oleojeli, BP-hs: arpa unu protein izolatu- ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-as: arpa unu protein izolatu- asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, BP-ah: arpa unu protein izolatu- asit + ısl denatürasyon emülsiyon oleojeli



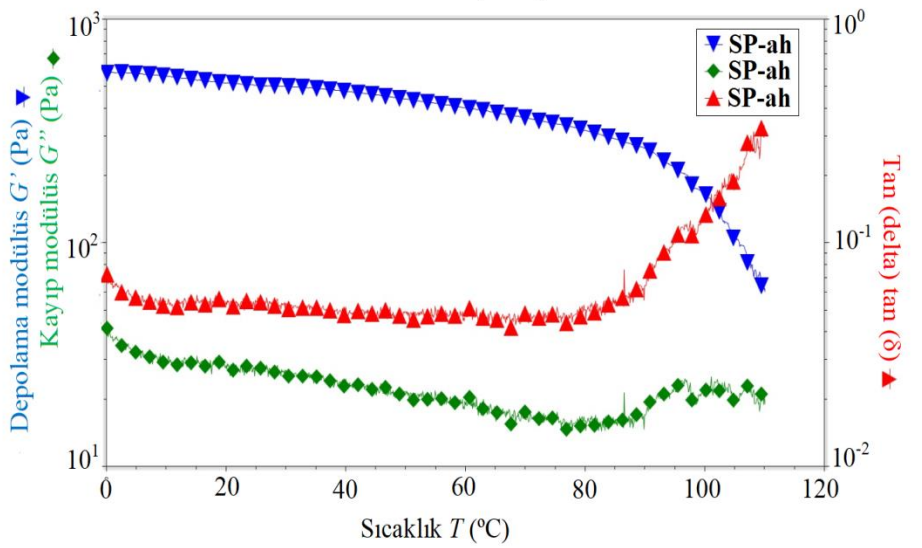
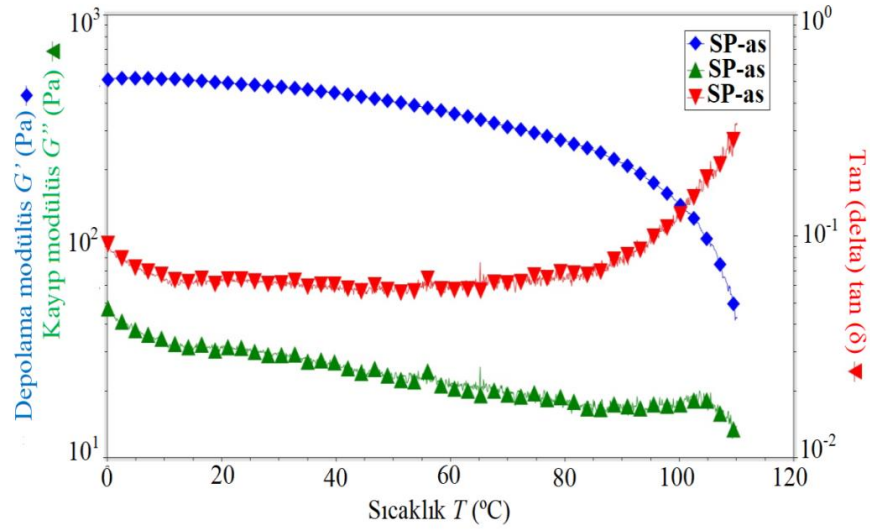
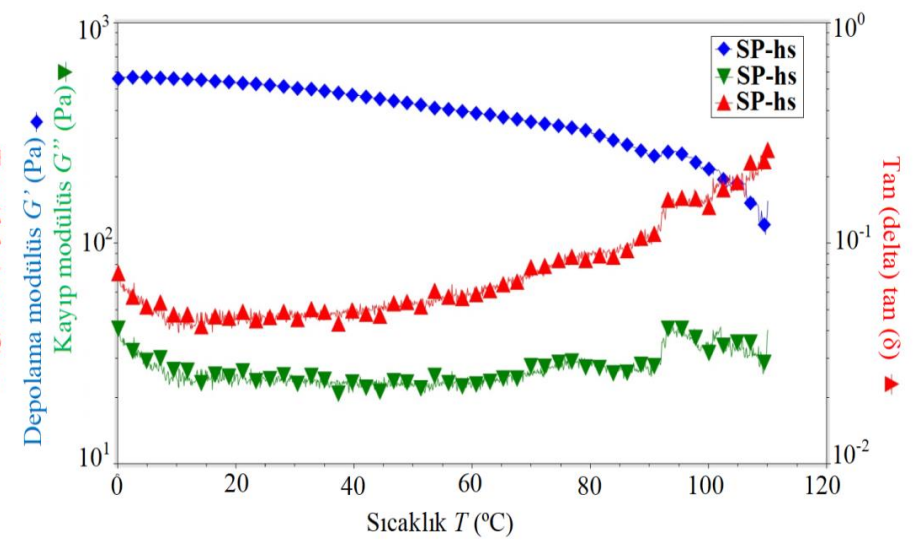
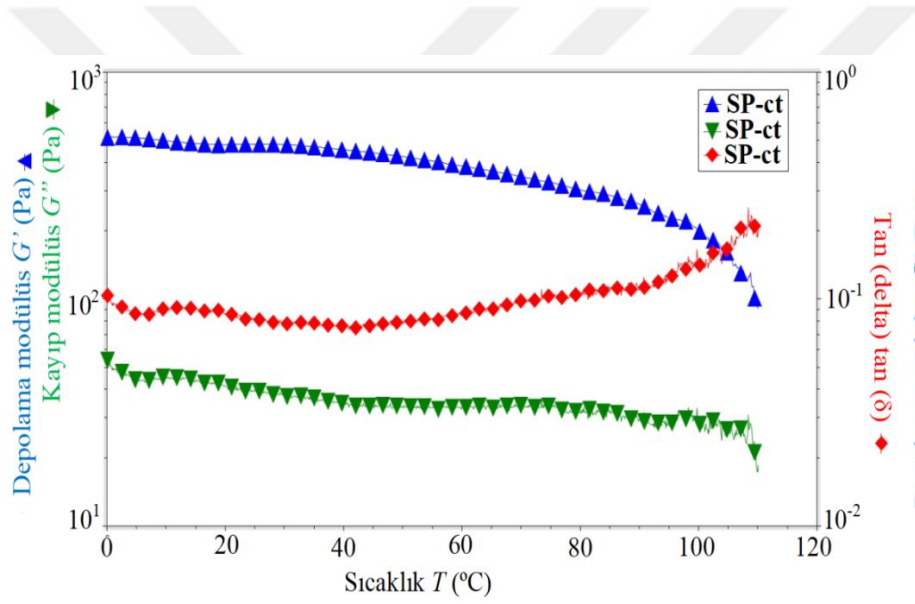
Şekil 79. Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçlar

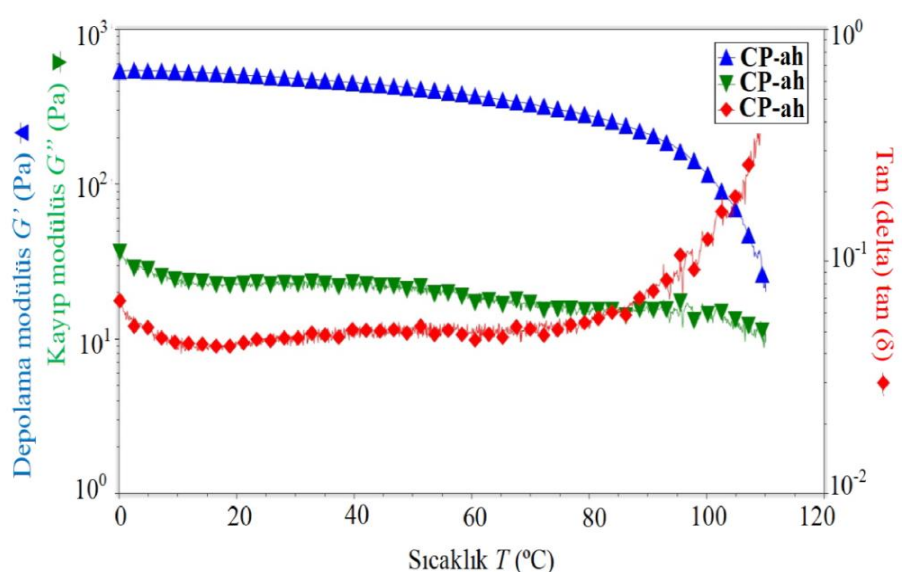
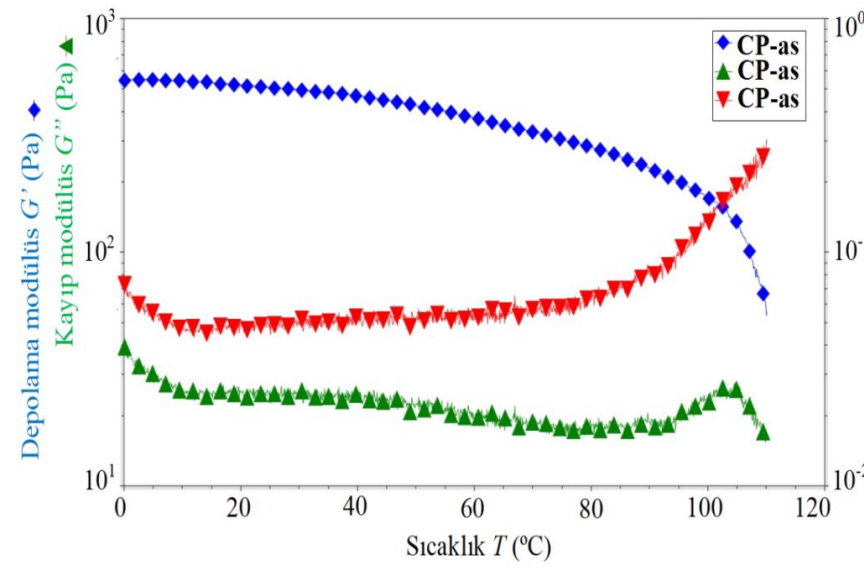
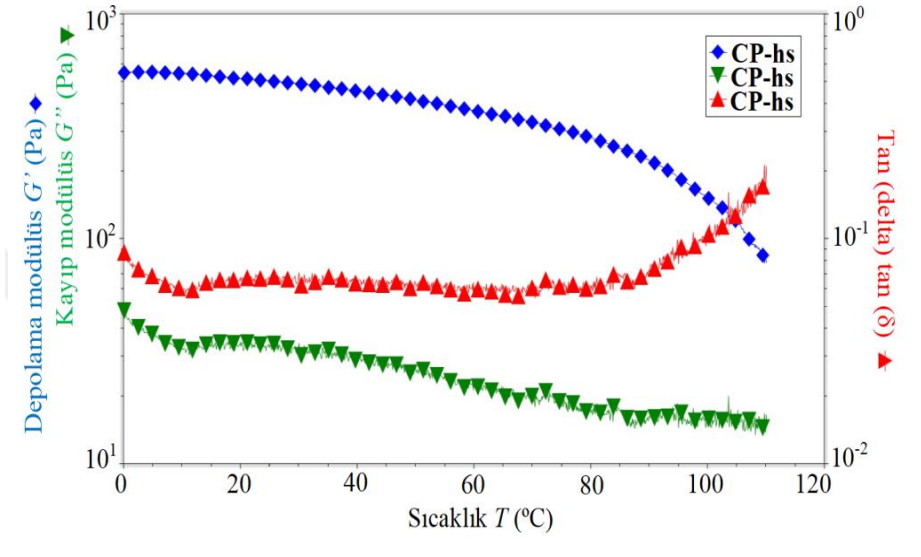
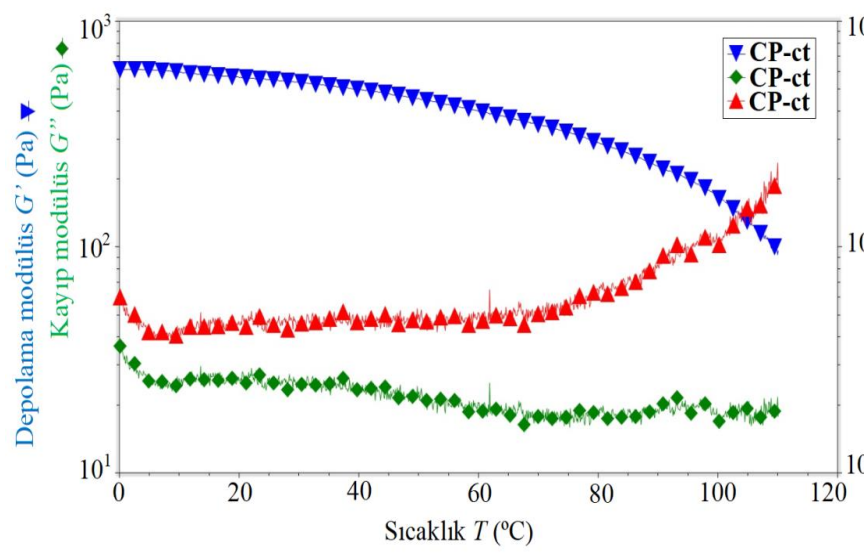
Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan gerinim taraması testi SP-ct, SP-hs, SP-as, SP-ah, CP-ct, CP-hs, CP-as, CP-ah, BP-ct, BP-hs, BP-as, BP-ah için LVR bölgesinde belirlenen gerinim değerleri sırasıyla % 1.60, 0.63, 1.01, 0.63, 0.63, 1.01, 0.63, 0.63, 0.63, 0.40, 0.63 ve 0.63 olarak tespit edilmiştir. Belirlenen gerinim değerleri dikkate alınarak yapılan frekans tarama testi, LVR bölgesi içinde 10 °C'de ve 0.1-100 Hz aralığında sabit genlikte gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 79 grafiğinde verilmiştir. Bitkisel protein emülsiyon oleojellerin tümünün frekans aralığı içinde  $G' > G''$  olduğu gözlenmiştir. Ayrıca frekansın kademeli olarak artırılmasıyla kompleks viskozitesinin de aynı oranda azaldığı ve sonsuza yaklaştığı fakat infinitenin sıfır olmadığı belirlenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda tüm numunelerin jel yapıda olduğu ve depolama süresince jel yapısını koruduğu gözlenmiştir. Genel olarak tüm bitkisel proteinlerin kontrol örneklerinin  $G'$  değeri yaklaşık olarak 500-700 Pa, ısı denatürasyon örneklerinin  $G'$  değeri 500 Pa, asitle denatüre edilen örneklerin  $G''$  değeri 500 Pa ve asit+ısı denatüre örneklerinin  $G'$  değeri 500 Pa olarak ölçülmüştür. Görüldüğü üzere üç tip bitkisel proteinin de kontrol örneği (ct, kontrol), ısı denatüre örneği (hs, heat set), asit denatüre (as, asit set) örneği ve asit+ısı denatüre (ah, acid+heat set) örneklerini  $G'$  değeri değerleri birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan denatürasyon yöntemlerinin jel kuvvetliliği açısından bir farklılık yaratmadığı belirlenmiştir. Düşük yağlı emüljellerin bir hidrokoloid (keçiboynuzu,  $\kappa$ -karragenan, ksantan, maltodekstrin) matrisi içinde keten tohumu yağı ile yapılandırıldığı bir çalışmada emüljellerin jel gücünü incelemek için frekans tarama testi gerçekleştirilmiştir. Tüm frekans aralığında emüljel numunelerinin  $G'$  değerleri  $G''$  değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiş sonuca göre emüljellerin hepsinin katı benzeri davranış sergilediği belirlenmiştir (Nasirpour-Tebrizi, vd., 2020). Bir diğer çalışmada, peynir altı protein izolatu ve ksantan gam kompleksi ile üretilen kurkumin bazlı katı lipid mikropartikülleri ile doldurulmuş ısıyla sertleştirilmiş emüljeller babacu yağı, tween 60 ve span 80 yüzey aktif maddeleri kullanılarak geliştirilmiştir.  $G'$  değerlerinin  $G''$  değerlerinden 0.1-10 Hz frekans aralığında frekanstan bağımsız olarak on kat daha yüksek olduğu ve jel özelliği gösterdiği bildirilmiştir (Geremias-Andrade vd., 2017). Ayrıca her iki çalışmada da aynı zamanda geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojelleri çalışmasında numunelerin karmaşık viskozite değerlerinin ( $\eta^*$ ), frekanstaki artışla azaldığı gözlenmiştir. Frekans ve  $\eta^*$  değerindeki bu negatif yönlü ilişki hem de  $G' > G''$  özelliği  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin düşük frekans bağımlılığı, tüm bu özelliklerin her biri jel kuvvetliliğinin bir göstergesi olduğu belirtilmiştir (Patel vd., 2014e).

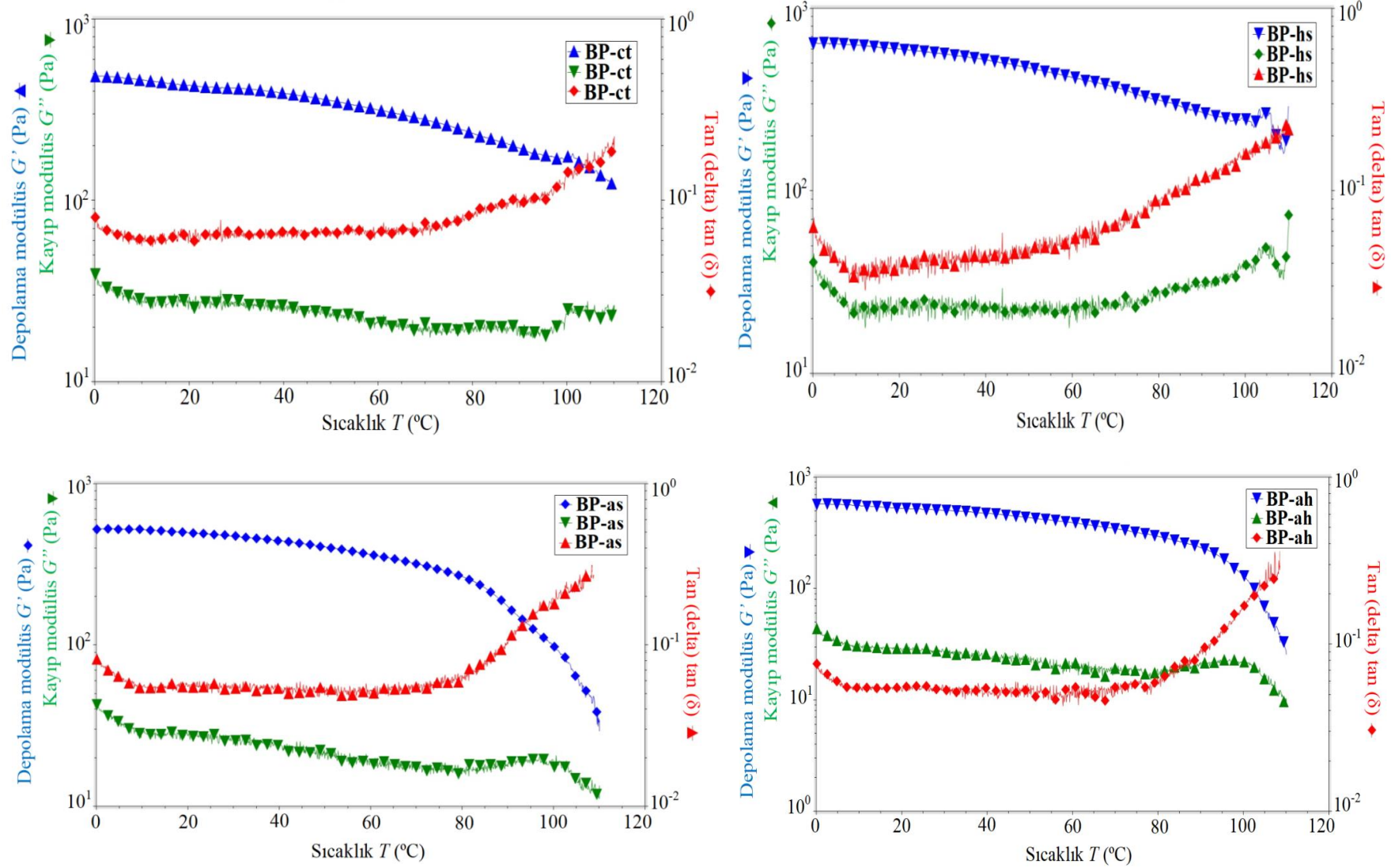


Şekil 80. Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Darı, nohut ve arpanın protein izolatların ile geliştirilen emülsiyon oleojellerinin 10 °C sabit sıcaklık, 1 Hz sabit frekans, 180, 180 ve 900 s gibi üç farklı zaman aralıkları ile LVR gerinimi, LVR'den daha yüksek ve daha düşük değerlerde gerinime maruz bırakılarak zamana bağlı viskoelastik davranışı analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 80'de verilmiştir. Birinci zaman diliminde tüm emülsiyon oleojellerinde  $G' > G''$  olduğu belirlenmiş, ikinci zaman diliminde uygulanan yüksek kuvvet ( $LVR_{strain} \leq Strain$ ) ile yapı deformasyona uğramıştır. İkinci zaman diliminde gerçekleşen  $G' < G''$  özellik jel yapının ortadan kalktığı bilgisini vermektedir. Tekrar dinlenme altında olduğu üçüncü zaman diliminde ( $LVR_{strain} \geq Strain$ ) yeniden  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş yapı geri kazanılmıştır. Zaman tarama testi sonuçları değerlendirildiğinde emülsiyon oleojellerin tiksotropik davranışı sergilediği belirlenmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada, kanola yağının zein proteinin etanollü sulu çözeltisi ve gliserolle karıştırılmasının ardından etanolün ısı uygulamasıyla buharlaştırılarak yapılandırılması ile zein bazlı emülsiyon oleojelleri elde edilmiş tiksotropik geri kazanım yeteneğinin belirlenmesi için üç zaman aralıklı tiksotropi zaman tarama testine tabii tutulmuştur. Emülsiyon oleojellerine önce  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , sonra  $10 \text{ s}^{-1}$  ve ardından yeniden  $0.1 \text{ s}^{-1}$  düşük kayma hızı uygulanmıştır. Kayma hızının  $0.1 \text{ s}^{-1}$ 'den  $10 \text{ s}^{-1}$ 'e artışı ile viskozitenin azaldığı bu düşüşün kayma hızının başlangıç değerine ( $0.1 \text{ s}^{-1}$ ) geri döndürülmesiyle numunelerin viskozitelerinin artış gösterdiği sonuç olarak yapının geri kazanıldığı bildirilmiştir (Nephomnyshy vd., 2020). Çalışma kapsamında bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin tiksotropik davranışı literatürde yer alan zein bazlı emülsiyon oleojellerinin davranış özellikleriyle benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.







Şekil 81. Geliştirilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları



Çalışma kapsamında üretilen bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin farklı sıcaklık değerlerindeki akış davranışlarını incelemek için LVR’de belirlenen sabit genlik ve sabit 1 Hz frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 81’deki grafiklerde sunulmuştur. Oleojellerin 0 ile 120 °C aralığında farklı sıcaklık değerlerindeki akışları değerlendirilmiştir. Ölçüm aralığı boyunca tüm örneklerde  $G' > G''$  korunduğu belirlenmiştir. Numunelerin tamamında 110 °C’ye kadar daima  $G' > G''$  olduğu yani jel yapının devamlılığı belirlenmiştir. 110 °C’nin üzerinde de çapraz geçiş noktasına ( $G' = G''$ ) ulaşılmamış yani iki modülde bir kesişim noktası görülmemiştir. Ancak söz konusu sıcaklıktan sonra grafikte gözlenen aşağı yönde yavaş yavaş düşüş bunu doğrular niteliktedir. Ayçiçek yağının yapılandırılmasında soya protein izolatu ve kandelila mumu kombinasyonu kullanılarak, protein ağı içerisinde düşük konsantrasyonda mum ile jelleştirme sağlanmış mum bazlı oleojeller ve emülsiyon bazlı oleojeller üretilmiş, lineer viskoelastik bölgede seçilen sabit bir gerinim değerinde sıcaklığa bağlı davranışı sıcaklık rampa testleri ile gerçekleştirilmiştir. Emülsiyon bazlı oleojeller ve mum oleojellerinin sıcaklığa bağlı davranışlarının birbirinden oldukça farklı olduğu, emülsiyon oleojellerinin elastik yapısının ( $G' > G''$ ) tüm sıcaklık değerlerinde (0 ile 80 °C aralığında) korunduğu belirlenmiştir. Bu sonuç itibarıyla tüm emülsiyon bazlı oleojellerin termostabil olduğu tespit edilmiştir. Bilindiği üzere mum oleojelleri termo-tersinirdir bu sebeple termal davranışları emülsiyon bazlı oleojellerinden biraz farklıdır. Isıtma ile oleojeller erimekte soğutma ile kristalleşmekte, bu esnada katı benzeri özelliklerinde belirgin bir azalma ve artma gözlenmektedir. Mum ile birleştirilen emülsiyon bazlı oleojellerde ise ısıtma ve soğutma davranışların biraz ilginç olduğu belirlenmiş, ısıtma sırasında bir çapraz geçiş noktasının olmadığı ve jel benzeri katı özelliklerini koruduğu görülmüştür.  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde hafif bir düşüş gözlenmiş yapısal bir bozulma az da olsa gözlenmiştir. Soğutma esnasında ise  $G'$  değerleri ilk  $G'$  değerlerinden daha yüksek bir seviyede kaydedilmiştir. Bu durum protein ara yüzeylerinin ısıtma ile kısmen parçalanabildiği mum kristallerinin soğutma sırasında protein filmlerinden dışarı çıkabildiği ve böylelikle sürekli bir protein ve mum ağının oluşabilmesi şeklinde açıklanmıştır (Tavernier vd., 2018). Çalışma kapsamında geliştirilen bitkisel protein oleojellerinde de belirtilen sıcaklık aralığında herhangi bir çapraz geçiş noktası gözlenmemiştir.

#### 4.1.15. Hayvansal Protein Emülsiyon Oleojelleri

Yumurta akı, jelleşme ve bağlama kabiliyeti, karakteristik köpürme yeteneği, emülsifikasyon ve biyouyumluluk gibi fonksiyonel özelliklere sahip olmanın yanı sıra ucuz ve besleyici niteliği sebebiyle gıda endüstrisinin vazgeçilmez bileşenidir. Unlu mamuller, et ürünleri ve bisküvi gibi pek çok gıdada çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Yumurta akı yumurtanın ana bilşeni olup %90'dan fazla işlevsel öneme sahip protein içermektedir. Ovalbümin (%54), ovotransferrin (%12), ovomukoid (%11), ovomusin (%3.5), lizozim (%3.5) ve ovoglobulin (%8) yumurta akında yer alan temel proteinler olup minör proteinler olarak ise ovoinhibitörler (%1.5), ovomakroglobulin (%0.5), ovoglikoprotein (%1.0), ovoflavoprotein (%0.8), tiamin bağlayıcı proteinler, sistatin (%0.05) ve avidin (%0.05) yer almaktadır. Tüm bu proteinlerin pekçok fonksiyonel nitelikleri vardır; ovalbümin güçlü bir antioksidan etki, ovotransferrin demir takviye edici antimikrobiyel veya antioksidan ajan, ovomukoid tripsin inhibitörü, ovomusin jel yapıdan sorumlu, lizozim antibakteriyel ajan olarak bilinir. Yumurta akında bulunan protein hidrolizatları antioksidan, antibakteriyel, ACE-inhibitörü, hipoglisemik ve antitümör etkileriyle de bilinir. Ayrıca üstün köpürme yeteneğine sahip oluşu kek, kurabiye ve tatlı gibi unlu mamullerinde vazgeçilmez köpürtücü ajan olarak kullanılmasına imkan sunar (Abeyrathne vd., 2018). Dong ve Zhang, 2020).

Jelatin, %85-92 protein, mineral tuzlar ve sudan oluşan, renksiz, tatsız ve suda çözünebilen biyopolimerdir. Hayvanların deri, kemik ve kıkırdaklarından ekstrakte edilen hayvansal kaynaklı kolajen proteinin kısmi veya tam hidrolizasyonu ile elde edilmektedir (Schrieber ve Garies, 2007). Jelleştirme, kıvam arttırma, tekstür, emülsüfiye etme, su tutma kapasitesini artırma, stabilizatör gibi çok yönlü ve benzersiz fonksiyonel özellikleri sebebiyle gıda ürünlerinde geniş kullanım alanına sahip bir hidrokolloidtir. Gıda endüstrisinde jöleler, tatlılar, şekerleme ürünleri, unlu mamulleri, dondurma ve süt ürünlerinde gibi pek çok üründe çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır (Cebi vd., 2019; Karim ve Bhat, 2008).

İpek, *Bombyx mori* ipekböceği kozasından elde edilen, ucuz, biyouyumlu, toksik olmayan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından onaylanmış doğal bir polimerdir. Doğal ve çok yönlü bir protein olan ipek fibroini tekstil, kozmetik ve tıbbi uygulamaların yanı sıra gıda alanında da çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır (Hcini vd., 2021). Fonksiyonel aminoasitlerin

varlığı ipek fibroinin ilaç dağıtım ve doku mühendisliği gibi biyoteknolojik alanlarda üstün kılmakta, hidrofobik karakteri adsorban olarak kullanımına olanak sağlamaktadır (Altıok vd., 2008). İpek fibroininin oksidasyon ve dehidrasyonu minimum seviyeye indirerek gıdaların raf ömrünün uzatılması, yenilebilir kaplama malzemesi olarak gıda muhafazası ve aktif antibakteriyel ambalaj olarak kullanımları mevcuttur (Lin vd., 2019; Marelli vd., 2016).

Yumurta akı, jelatin ve ipek fibroin proteinlerin %5'lik stok çözeltisinin Span 20 ve ayçiçek yağı ile oluşturduğu dokuz adet emülsiyon oleojellerinin (EW-ct, EW -hs, EW -as, EW -ah, GL-ct, GL -hs, GL -as, GL -ah, FB-ct, FB-hs, FB-as, FB-ah) santrifüj stabilitesi (SS) ve renk değerleri (L, a\*, b\*) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 70'de sunulmuştur.

Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin, EW-hs, EW-as, EW-ah, GL-ct, GL-hs, GL-as, GL-ah, FB-ct, FB-hs, FB-as, FB-ah santrifüj stabilite sonuçları pozitif çıkmış (Tablo 70) yani 1300 xg'de 5 °C'de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin yapısında herhangi bir deformasyon gözlenmemiş stabil jel formunun korunduğu belirlenmiştir. EW-ct 'nin ise santrifüj stabilitesi negatif olduğu belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada kolza yağının farklı mumlarla (ayçiçek mumu, kandelila mumu, beyaz balmumu ve sarı balmumu) ve monogliserollerle yapılandırılmasıyla oleojeller elde edilmiş santrifüj stabilite testiyle stabilitesi belirlenmiştir. %5 kolza yağı ile elde edilen oleojellerin yüksek oranda stabil özellik gösterdiği tespit edilmiştir (Kupiec vd., 2020).

Hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 70'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlarına göre numunelerin L değerlerinin  $59.46 \pm 0.58$  ile  $75.90 \pm 0.55$  arasında değiştiği belirlenmiştir. Genel olarak yumurta akı ve jelatin proteininden elde edilen emülsiyon oleojellerinin L değerlerinin ipek fibrinininden elde edilen emülsiyon oleojelinden daha parlak ve beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Tüm bitkisel protein emülsiyon oleojellerinin a\* değerlerinin negatif değerde olduğu yani hepsinde yeşilimsi rengin hâkim olduğu ve en yüksek yeşilimsi renge sahip örneğin ise Ew-ah ve EW-hs olduğu görülmüştür. Örnekler b\* değerleri yönünden karşılaştırıldığında b\* değerlerinin pozitif değerde olup sarı rengin hâkim olduğu ve genel anlamda fibroin emülsiyon oleojellerinin diğer iki tip hayvansal proteininden elde edilen emülsiyon oleojellerinden daha koyu sarı renkli olduğu

gözlenmiştir. En yüksek sarımsak rengin ise FB-ct örneği olduğu belirlenmiştir. Genel olarak üretilen tüm emülsiyon oleojel örneklerinin kremi beyaz tonlarda olduğu gıda ürünü olarak uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 70

Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrifüj L stabilitesi	a*	b*	
<b>EW-ct</b>	-	75.16 ± 0.38 <sup>a*</sup>	-1.29 ± 0.06 <sup>a</sup>	6.37 ± 0.27 <sup>d</sup>
<b>EW-hs</b>	+	74.91 ± 0.20 <sup>a</sup>	-1.55 ± 0.04 <sup>a</sup>	6.37 ± 0.10 <sup>d</sup>
<b>EW-as</b>	+	74.43 ± 0.14 <sup>b</sup>	-1.45 ± 0.03 <sup>a</sup>	6.51 ± 0.12 <sup>d</sup>
<b>EW-ah</b>	+	74.67 ± 0.39 <sup>b</sup>	-1.55 ± 0.02 <sup>a</sup>	6.05 ± 0.21 <sup>d</sup>
<b>GL-ct</b>	+	74.62 ± 0.13 <sup>b</sup>	-0.98 ± 0.06 <sup>b</sup>	3.81 ± 0.29 <sup>e</sup>
<b>GL-hs</b>	+	76.28 ± 0.45 <sup>a</sup>	-1.11 ± 0.09 <sup>b</sup>	4.30 ± 0.21 <sup>e</sup>
<b>GL-as</b>	+	75.10 ± 0.68 <sup>a</sup>	-0.94 ± 0.04 <sup>b</sup>	3.09 ± 0.19 <sup>e</sup>
<b>GL-ah</b>	+	75.90 ± 0.55 <sup>a</sup>	-0.91 ± 0.03 <sup>b</sup>	3.13 ± 0.08 <sup>e</sup>
<b>FB-ct</b>	+	62.49 ± 0.36 <sup>c</sup>	-0.42 ± 0.05 <sup>c</sup>	9.47 ± 0.04 <sup>a</sup>
<b>FB-hs</b>	+	59.46 ± 0.58 <sup>c</sup>	-1.10 ± 0.02 <sup>b</sup>	7.22 ± 0.06 <sup>c</sup>
<b>FB-as</b>	+	65.94 ± 0.81 <sup>c</sup>	-0.94 ± 0.01 <sup>b</sup>	8.10 ± 0.06 <sup>b</sup>
<b>FB-ah</b>	+	61.38 ± 0.51 <sup>c</sup>	-1.15 ± 0.03 <sup>b</sup>	8.03 ± 0.03 <sup>b</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir (p≤0.05)

EW-ct: yumurta akı proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, EW-hs: yumurta akı proteini –ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, EW-as: yumurta akı proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, EW-ah: yumurta akı proteini–asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-ct: Jelatin proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, GL-hs: Jelatin proteini–ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-as: Jelatin proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-ah: Jelatin proteini–asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-ct: Fibroin proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, FB-hs: Fibroin proteini–ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-as: Fibroin proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-ah: Fibroin protein –asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli

Çalışmanın bu bölümünde geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin (EW-hs, EW-as, EW-ah, GL-ct, GL-hs, GL-as, GL-ah, FB-ct, FB-hs, FB-as, FB-ah) ergimeye başladığı sıcaklıklar ( $Onset_m$  (°C)) ve en yüksek değere ulaştığı ergime tepe sıcaklığı ( $T_m$ ) ile ergime için harcanan entalpi değerleri ( $\Delta H_m$  (J/g)) Tablo 71’de verilmiştir. Emülsiyon oleojel örneklerinde ısıtma soğutma döngüsünde emülsiyon kırılacağı için kristalizasyon testi uygulanmamış sadece ergime özellikleri incelenmiştir. Numunelerin tümü değerlendirildiğinde ergime tepe sıcaklıklarının  $74.56 \pm 0.01$  ile  $131.87 \pm 0.01$  °C arasında değiştiği görülmüştür. Bitkisel protein emülsiyon oleojellerine göre biraz düşük

olmakla beraber ergime tepe sıcaklıklarının oldukça yüksek olduğu dolayısıyla termal stabilitelerinin de iyi olduğu belirlenmiştir. Örneklerin ergime pik sıcaklıkları birbiriyle karşılaştırıldığında FB> GL> EW olduğu sonuçlardan elde edilmiştir. Emülsiyon oleojellerine yapılan protein denatürasyon işlemlerinin (ısı denatürasyon, asit denatürasyon, asit+ısı denatürasyon) örneklerin ergime tepe sıcaklıklarını çok az miktarda yükselttiği ancak önemli bir artışın gözlenmediği tespit edilmiştir.

Tablo 71

Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait termal özellikler

Örnek kodu	Ergime		
	<i>Onset<sub>m</sub></i> (°C)	<i>Pik (T<sub>m</sub>)</i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>EW-ct</b>	73.24 ± 0.14	74.56 ± 0.01	4.41 ± 0.22
<b>EW-hs</b>	86.26 ± 0.02	88.40 ± 0.23	2.73 ± 0.01
<b>EW-as</b>	90.28 ± 0.23	92.76 ± 0.16	11.18 ± 0.10
<b>EW-ah</b>	66.07 ± 0.08	91.92 ± 0.06	4.23 ± 0.03
<b>GL-ct</b>	99.08 ± 0.06	99.47 ± 0.27	68.82 ± 0.10
<b>GL-hs</b>	108.77 ± 0.30	108.96 ± 0.04	122.31 ± 0.35
<b>GL-as</b>	97.59 ± 0.10	99.57 ± 0.13	19.76 ± 0.17
<b>GL-ah</b>	109.06 ± 0.00	109.54 ± 0.18	17.60 ± 0.74
<b>FB-ct-Fr.1</b>	101.98 ± 0.01	102.95 ± 0.86	14.70 ± 0.21
<b>FB-ct-Fr.2</b>	131.57 ± 0.02	131.87 ± 0.01	16.52 ± 0.04
<b>FB-hs</b>	103.29 ± 0.37	105.47 ± 0.27	69.26 ± 0.05
<b>FB-as-Fr.1</b>	89.64 ± 0.03	90.52 ± 0.42	5.35 ± 0.18
<b>FB-as-Fr.2</b>	117.36 ± 0.01	118.40 ± 0.23	3.63 ± 0.05
<b>FB-ah</b>	99.33 ± 0.45	101.24 ± 0.02	56.33 ± 0.01

EW-ct:yumurta akı proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, EW-hs: yumurta akı proteini –ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, EW-as: yumurta akı proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, EW-ah: yumurta akı proteini–asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-ct: Jelatin proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, GL-hs: Jelatin proteini–ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-as: Jelatin proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-ah: Jelatin proteini–asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-ct: Fibroin proteini–kontrol emülsiyon oleojeli, FB-hs: Fibroin proteini–ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-as: Fibroin proteini–asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-ah: Fibroin protein –asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli

Hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin X-ışınları kırınım deseni sonuçları Tablo 72’de sunulmuştur. Ayrıca emülsiyon oleojellerinin XRD grafikleri de Ek 19’da çizilmiştir. Yumurta akı proteini emülsiyon oleojellerinde sırasıyla EW-ct 4.51 Å, EW-hs 4.53 Å, EW-as 4.42 Å, EW-ah 4.42 Å değerinde birer pik gözlenmiştir. Jelatin protein emülsiyon oleojellerinde sırasıyla GL-ct 4.44 Å, GL-hs 4.42, GL -as 4.53 Å, GL-ah 4.55 Å, değerinde

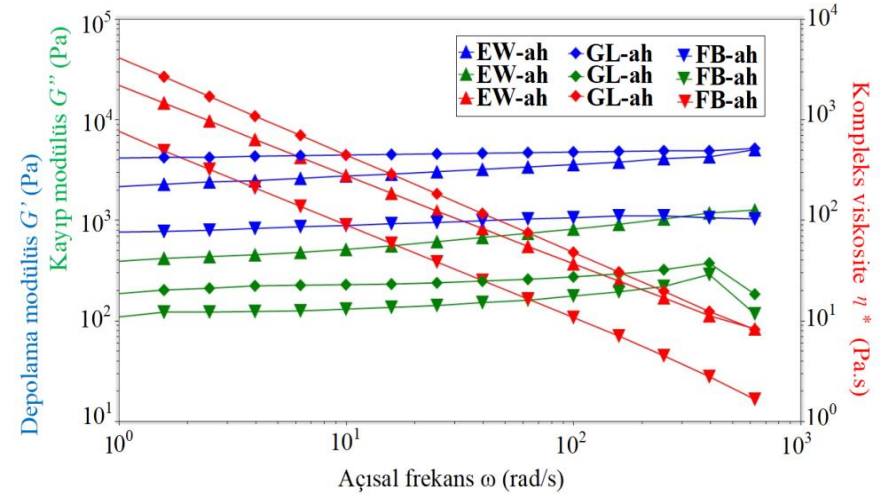
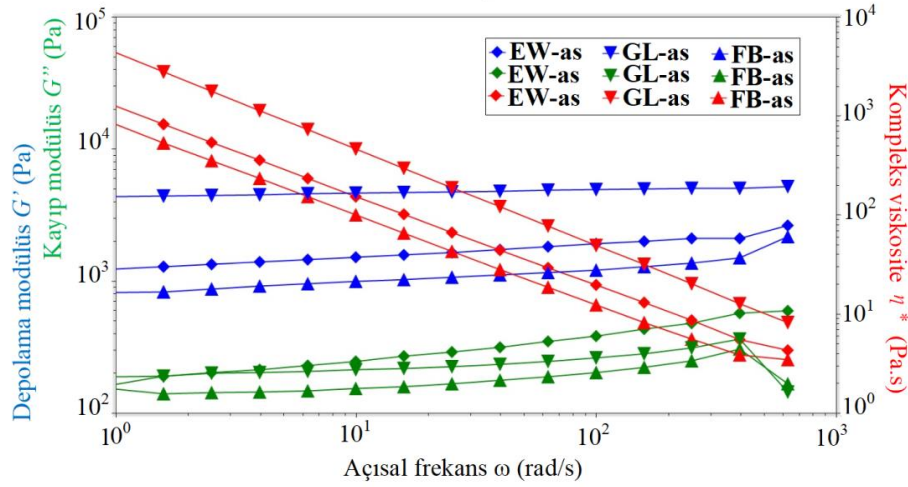
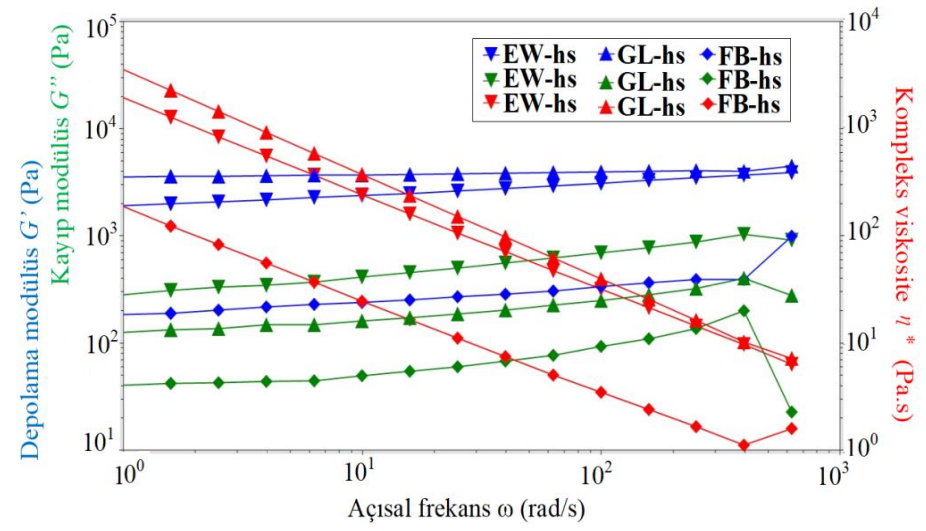
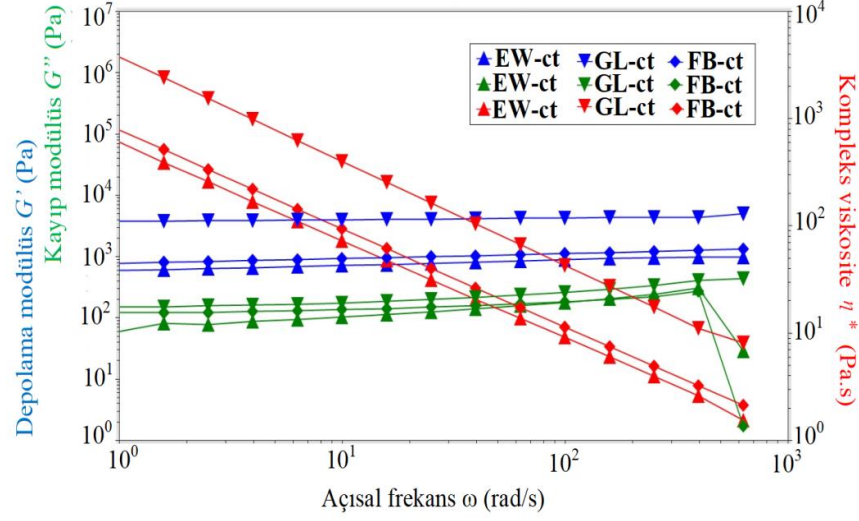
pik noktaları belirlenmiştir. Aynı şekilde ipek fibroin protein emülsiyon oleojellerinde sırasıyla FB-ct 4.42 Å, FB-hs 4.56 Å, FB-as 4.51 Å, FB-ah 4.42 Å değerinde pik noktaları tespit edilmiştir. Dolayısıyla örneklerin hemen hemen hepsinde 4.44 ile 4.55 Å arasında bir noktada yer alan pik numunelerdeki kristallerin  $\beta$  polimorfik formda olduğu belirlenmiştir. Yapısı itibariyle kaba ve kumsu yapıda olan  $\beta$  kristallerin termodinamik açıdan dayanıklı oldukları, sürülebilir margarin gibi ürünlerle direk kullanıma sahip iğne ince yapılı  $\beta'$  formu kristal yapı içerenlerin aksine gıda ürünlerinde formülasyonun bir parçası olarak kullanımının daha uygun olduğu düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada %3 konsantrasyonda kandelila mumu ve çeşitli yağlarla (fıstık, çam fıstığı ve ceviz yağı) oleojeller oluşturulmuş,  $\beta$ -karoten ile stabilitesi iyileştirilmiştir. Yüksek yoğunlukta ultrasonun oleojellerin fiziksel özellikleri ve stabilitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ultrasonlu ve ultrasonuz oleojel örneklerinin XRD kırınım deseninin  $\beta$  ve  $\beta'$  poliformik forma sahip olduğu, yağ tipi ve ultrason işleminin varlığı polimorfik formlarda herhangi bir değişikliğe yol açmadığı bildirilmiştir (Li vd., 2021c).

Tablo 72

Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait X-ışınları kırınım deseni sonuçları

Örnek kodu	2-Theta	d (Å)
<b>EW-ct</b>	2.04, 19.64	43.16, 4.51
<b>EW-hs</b>	19.54	4.53
<b>EW-as</b>	18.32, 20.05	4.83, 4.42
<b>EW-ah</b>	7.80, 20.05	11.31, 4.42
<b>GL-ct</b>	4.71, 8.51, 19.95	18.71, 10.31, 4.44
<b>GL-hs</b>	7.80, 14.67, 20.05	11.31, 6.03, 4.42
<b>GL-as</b>	19.58	4.53
<b>GL-ah</b>	20.01	4.55
<b>FB-ct</b>	20.05	4.42
<b>FB-hs</b>	3.12, 19.44	28.27, 4.56
<b>FB-as</b>	8.21, 19.64	10.75, 4.51
<b>FB-ah</b>	8.00, 20.05	11.03, 4.42

EW-ct:yumurta akı proteini-kontrol emülsiyon oleojeli, EW-hs: yumurta akı proteini -ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, EW-as: yumurta akı proteini-asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, EW-ah: yumurta akı proteini-asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-ct: Jelatin proteini-kontrol emülsiyon oleojeli, GL-hs: Jelatin proteini-ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-as: Jelatin proteini-asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, GL-ah: Jelatin proteini-asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-ct: Fibroin proteini-kontrol emülsiyon oleojeli, FB-hs: Fibroin proteini-ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-as: Fibroin proteini-asit denatürasyon emülsiyon oleojeli, FB-ah: Fibroin protein -asit + ısı denatürasyon emülsiyon oleojeli



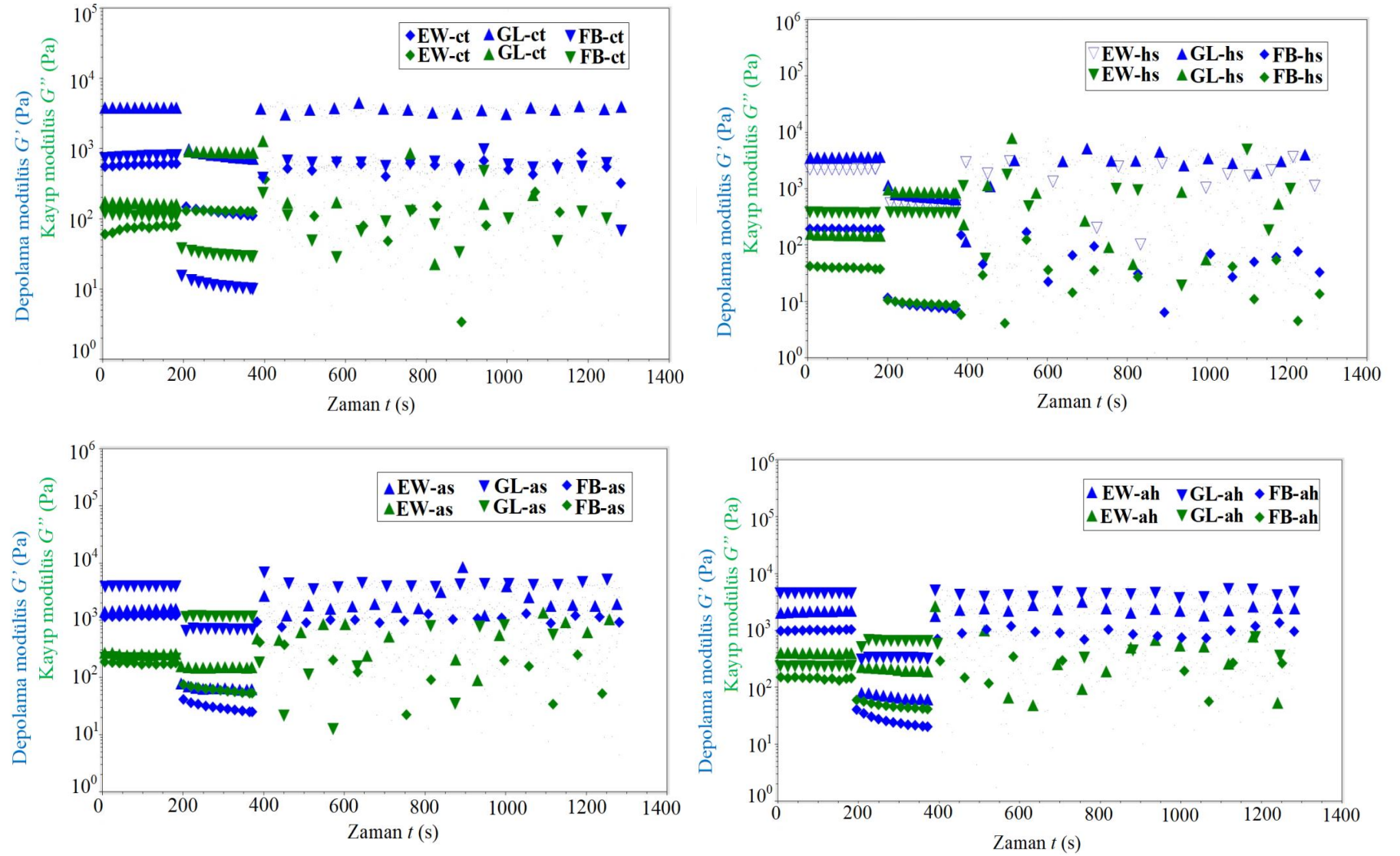
Şekil 82. Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait frekans tarama testi sonuçları

Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin reolojik karakterizasyonu frekans tarama, zaman tarama ve sıcaklık rampa testleri gibi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla önce numunenin deformasyona uğradığı LVR bölgesi belirlenmiştir. %0.01-100 gerinim ile 10 °C sıcaklık ve 1 Hz frekansta uygulanan gerinim taraması testi ile LVR tespiti yapılmış ve  $G'$ ,  $G''$  ve  $\eta^*$  belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 100'de verilmiştir. EW-ct, EW-hs, EW-as, EW-ah, GL-ct, GL-hs, GL-as, GL-ah, FB-ct, FB-hs, FB-as, FB-ah için LVR bölgesinde belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.397, 0.099, 0.099, 0.062, 2.49, 2.51, 1.58, 1.57, 0.249, 0.158, 0.250 ve 0.158 olarak tespit edilmiştir. LVR bölgesinde yapılan frekans tarama testi sonuçlarına göre tüm örneklerin  $G' > G''$  koşulunu sağladığı yani gerçek bir jel yapısında olduğu belirlenmiştir. Hayvansal protein emülsiyon oleojelleri jel kuvvetliliği yönünden sıralandığında kontrol grubu (ct) örneklerinde:  $GL > FB \geq EW$ , ısıtılma işlemi (hs) denatürasyona tabii tutulan örneklerde  $GL > EW > FB$ , asit (ac) ile denatüre edilen örneklerde  $GL > EW > FB$ , ısıtılma ve ısıtılma işlemi kombinasyonu (ac+hs) ile denatüre edilen örneklerde  $GL > EW > FB$  şeklinde olduğu gözlenmiştir. Denatürasyon işleminden sonra yumurta akı proteininin jel kuvvetliliği bir miktar yükselerek ikinci sırada yer almıştır. Jelatin protein emülsiyon oleojellerinin tüm gruplarda en kuvvetli jel olduğu tespit edilmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada farklı konsantrasyonlarda jelatin ve ksantan gam biyopolimerlerinin kompleks çözeltisi hazırlanarak sulu köpük haline dönüştürülmüş ardından dondurarak kurutma yöntemiyle katı kriyojeller elde edilmiştir. Kriyojel numuneleri içerisine kanola yağı emdirilerek doygun hale getirilmiş ve Ultra-Turrax ile homojenize edilerek oleojeller başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Oleojellerin jel kuvvetliliği lineer viskoelastik bölgede belirlenen gerinim değerinde 0.1-100 rad/s frekans aralığında yapılan frekans tarama testleri ile gerçekleştirilmiştir. Tüm frekanslarda  $G' > G''$  koşulu olduğu gözlenmiş bunun yanı sıra  $G'$  ve  $G''$  değerleri yaklaşık sıfır bir değer ifadeyle frekansla bağımsız olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kompleks viskozite değeri ( $\eta^*$ ) frekansla ters orantılı olduğu bulunmuş tüm bu değerlendirmeler ise üretilen oleojellerin deformasyona dayanıklı güçlü bir jel yapıya sahip olduğunu belirtmiştir (Abdollahi vd., 2020). Bir diğer çalışmada farklı konsantrasyonlardaki jelatin nanopartikülleri ve sabit faz soya fasülyesi yağı ile Pickering emülsiyonu elde edilmiş frekans tarama testiyle reolojik özellikleri araştırılmıştır. Düşük frekanslarda jelatin nanopartiküllerinin konsantrasyon artışıyla birlikte  $G' > G''$  koşulunu sağladığı ve Pickering emülsiyonunun elastik jel davranışı sergilediği tespit edilmiştir (Feng vd., 2020). Benzer bir diğer çalışmada soya



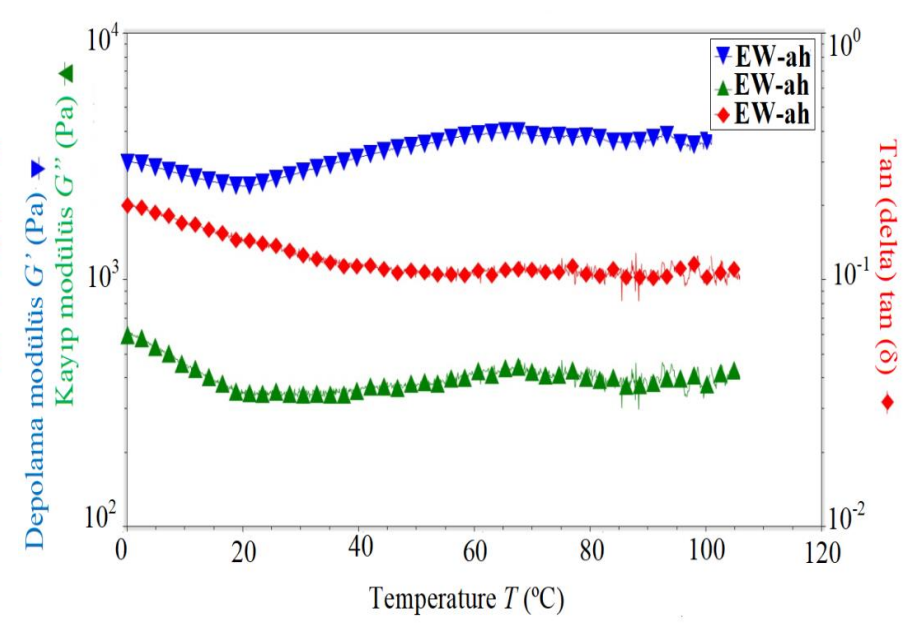
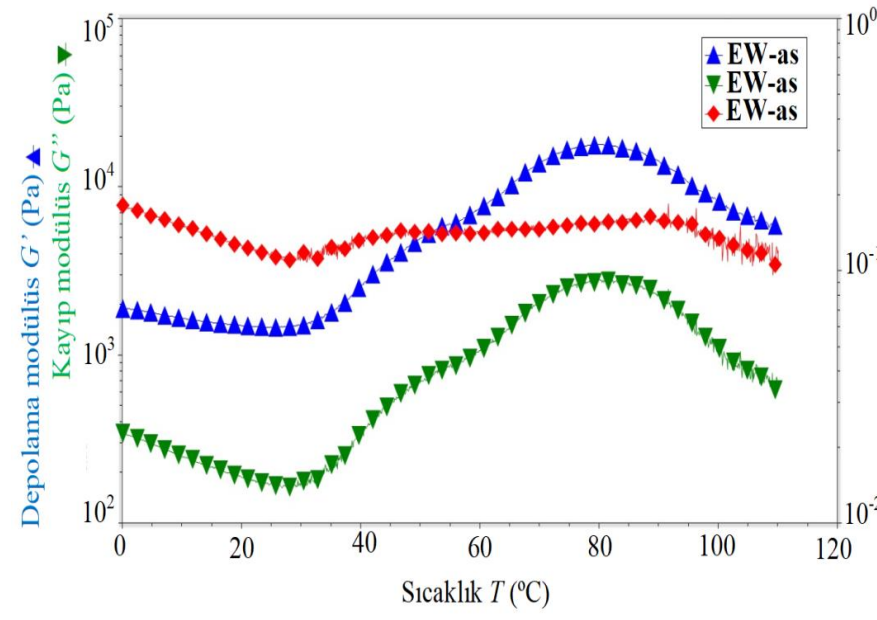
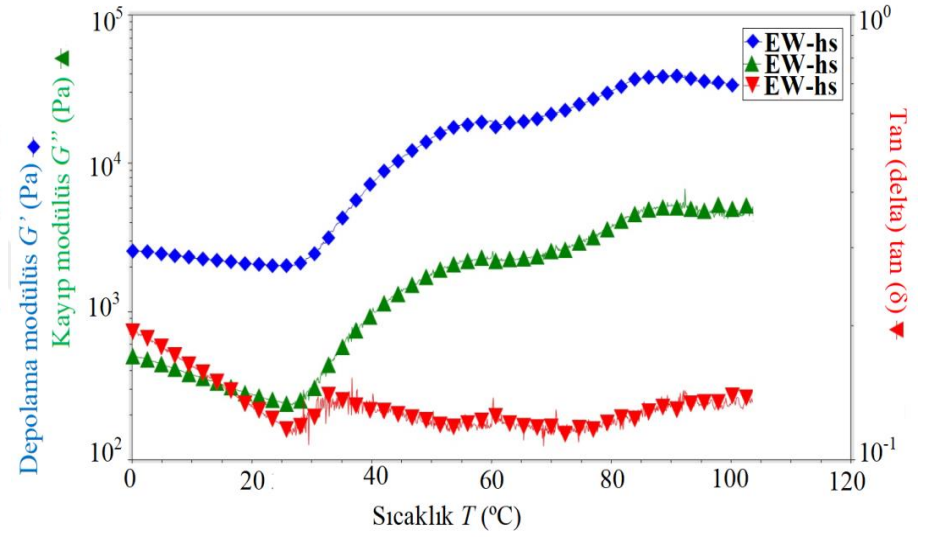
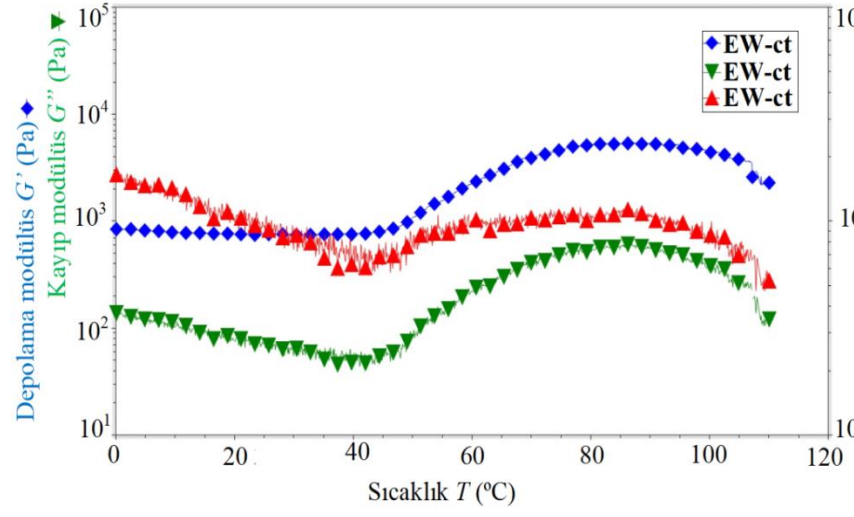
fasulyesi yağı, jelatin, keten tohumu gamı ve tannik asit kompleksi ile stabilize edilmiş, dondurarak ve fırında kurutma yöntemleriyle emülsiyon oleojelleri elde edilerek jel kuvvetliliği frekans tarama testiyle araştırılmıştır. Tüm frekans değerlerinde  $G' > G''$  koşulunu sağladığı  $G'$  değerinin daha yüksek olduğu ve örneklerin elastik katı benzeri oleojel davranışı sergilediği belirlenmiştir. Yüksek genlik değerlerinde  $G' = G''$  koşulunu sağladığı ve jelden sole geçiş gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca dondurularak kurutulmuş oleojellerin fırında kurutulmuşlara kıyasla daha yüksek  $G'$  değerine ve jel kuvvetliliğine sahip olduğu gözlenmiştir (Qiu vd., 2018).

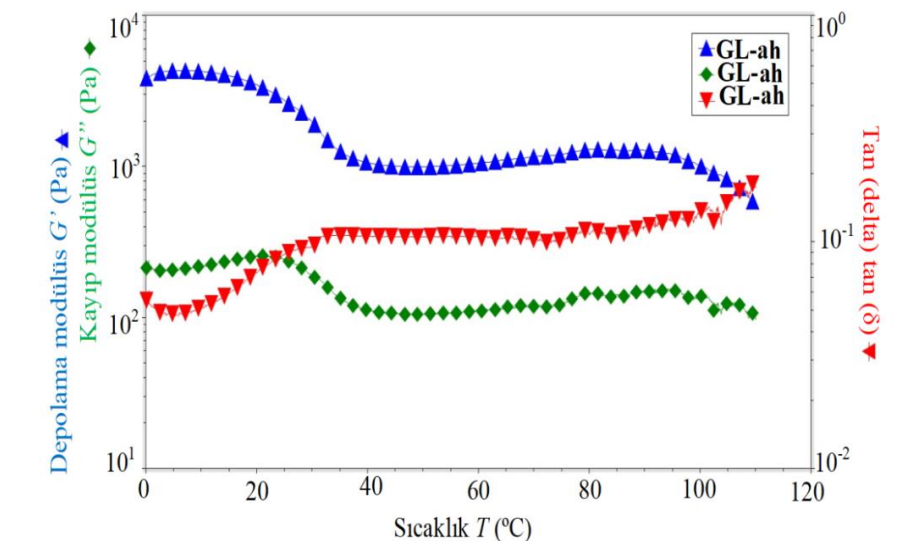
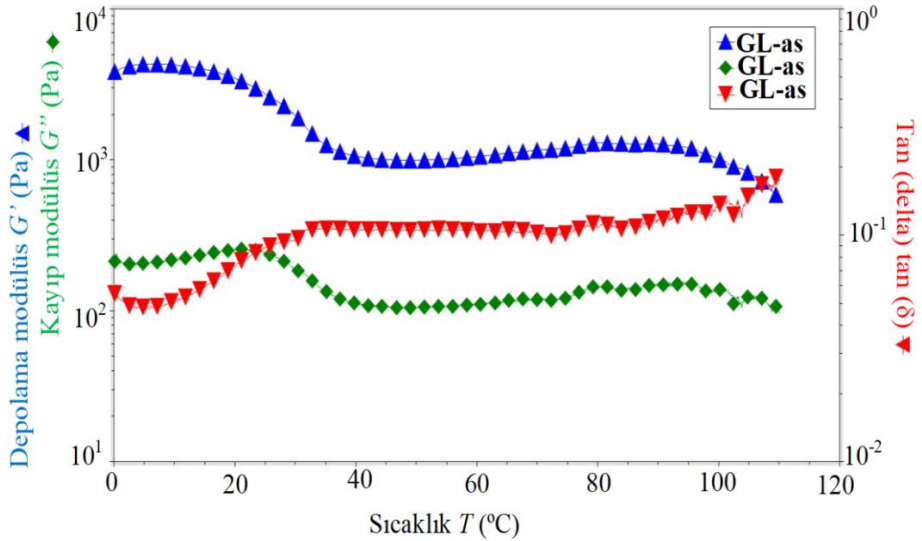
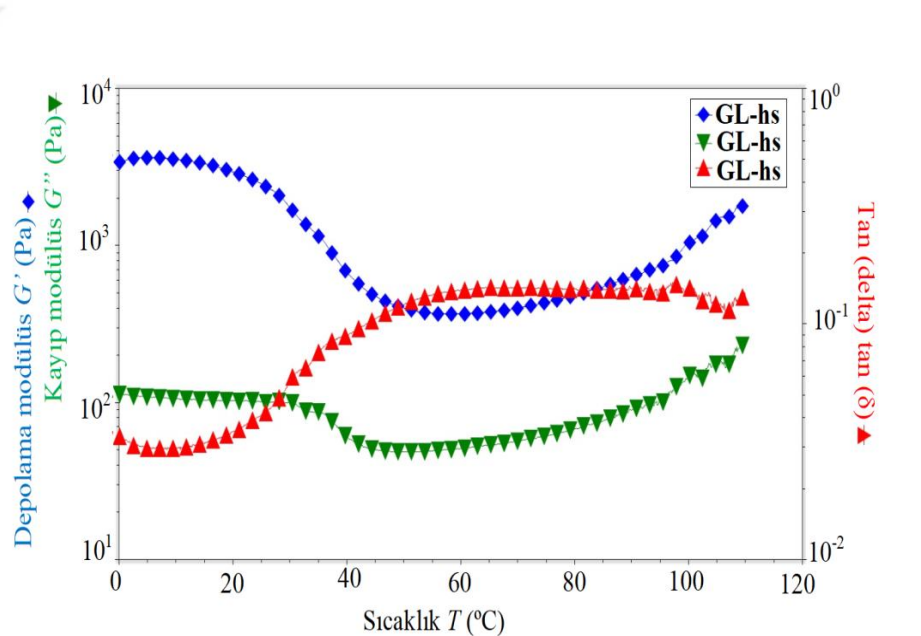
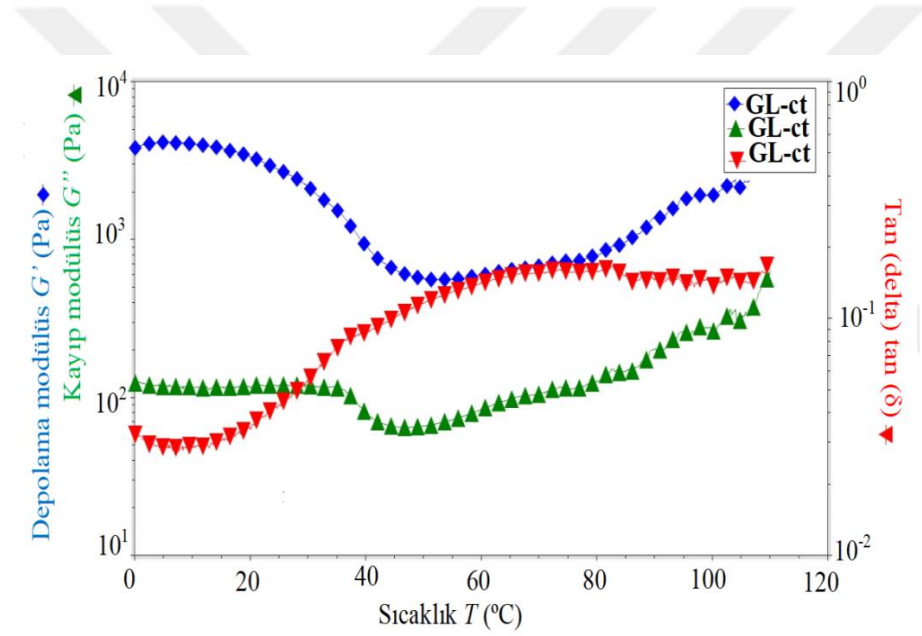


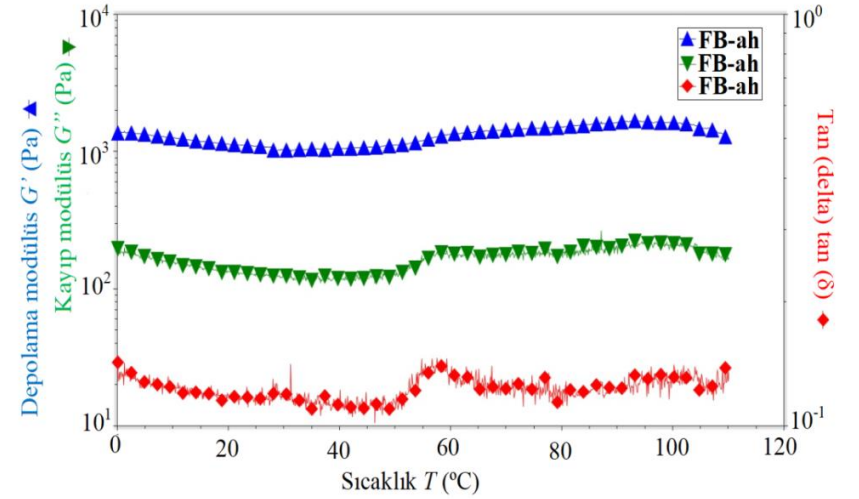
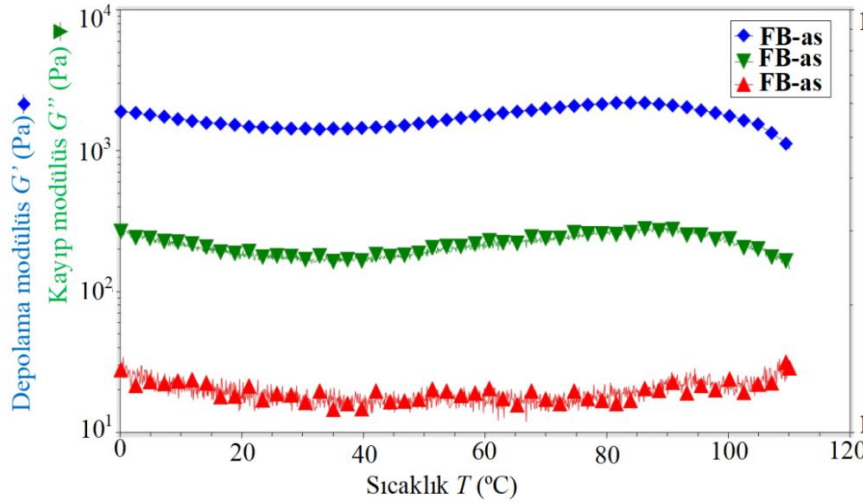
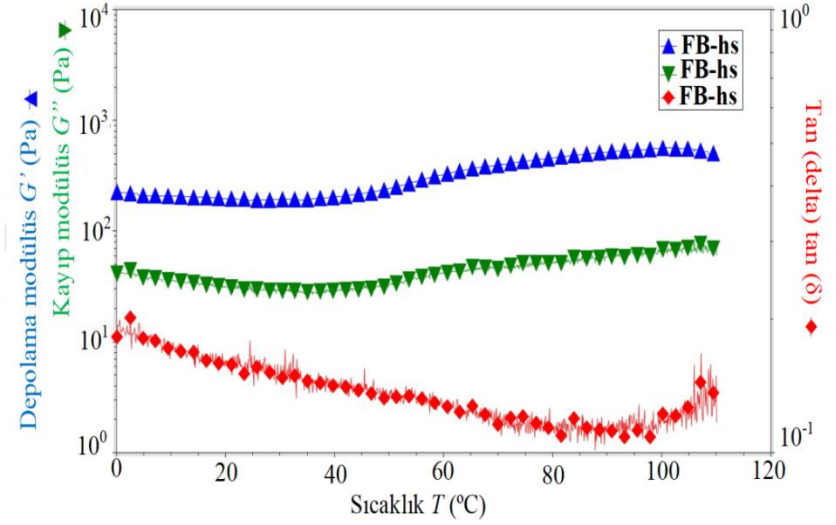
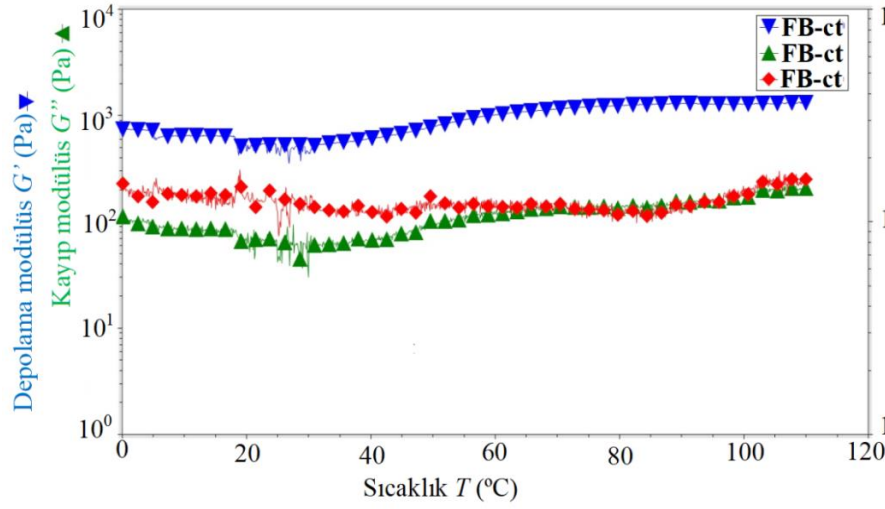


Şekil 83. Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait zaman tarama testi sonuçları

Yumurta akı, jelatin ve ipek fibroinin protein izolatların ile geliştirilen emülsiyon oleojellerinin 10 °C sabit sıcaklık, 1 Hz sabit frekans ve üç farklı zaman aralıkları ile LVR gerinimi, LVR'den daha yüksek ve daha düşük değerlerde gerinime maruz bırakılarak zamana bağlı viskoelastik davranışı analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 83'de verilmiştir. Birinci zaman aralığında tüm emülsiyon oleojellerinde  $G' > G''$  olduğu belirlenmiş, ikinci zaman diliminde uygulanan yüksek kuvvet ( $LVR_{strain} \leq Strain$ ) ile yapı deformasyona uğramıştır. Tekrar dinlenme altında olduğu üçüncü zaman diliminde ( $LVR_{strain} \geq Strain$ ) yeniden  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş yapı geri kazanılmıştır. Yeniden yapılanma bölgesi olan üçüncü zaman diliminde modül değerlerinde belirli dalgalanmalar tespit edilerek gürültü seviyesi de yükselmiştir. Yüksek gerinim ile kırılan jel yapı tekrar oluşum esnasında damlacıkların bir kısmının birleşerek büyümesi sonucunda bu olay gerçekleştiği düşünülmektedir. Zaman tarama testi sonuçları değerlendirildiğinde emülsiyon oleojellerin tiksotropik davranışı sergilediği belirlenmiştir. Qiu vd., (2018) 'nin yaptığı bir çalışmada soya fasulyesi yağı, jelatin, keten tohumu gamı ve tannik asit kompleksi ile stabilize edilip dondurularak ve fırında kurutma yöntemiyle elde edilen emülsiyon oleojellerinin tiksotropik geri kazanım özellikleri farklı sıcaklıklarda düşük ve yüksek ( $0.1$  ve  $10 \text{ s}^{-1}$ ) kayma hızlarında üç farklı zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. Üç farklı zaman aralığında da yüksek ölçüde geri kazanım kabiliyetine sahip olduğu bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada Schisandra chinensis meyvesinin yağı sabit faz olarak kullanılarak patates nişastası ve kandelila mumunun farklı konsantrasyonlarıyla oleojeller üretilmiş, tiksotropik ve yapısal geri kazanım özellikleri zaman tarama testiyle gerçekleştirilmiştir. İlk zaman aralığında viskozitede hafif bir artış, kayma hızı  $0.1 \text{ s}^{-1}$  ile  $10 \text{ s}^{-1}$  olduğu aralıkta viskozitede keskin bir azalış, üçüncü zaman aralığında ise viskozitede artış gözlenerek yapısal geri kazanım bildirilmiştir (Gao ve Wu, 2020).







Şekil 84. Geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Çalışma kapsamında geliştirilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin LVR'de 1 Hz frekans ve belirlenen gerininin sabit değerinde, viskoelastik davranışlarını belirlemek için sıcaklık rampa testleri uygulanmıştır. 0 °C'den 120 °C'ye kadar 1'er derecelik sıcaklık artışıyla analiz gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık rampa test sonuçları Şekil 84'deki grafikte sunulmuştur. Grafiklerden de görüldüğü üzere yumurta akı protein emülsiyon oleojellerinde sıcaklık artışına bağlı olarak 35-40 °C'den sonra her iki modülde de tekrar yükselme görülmüştür. Yumurta akı, jelatin ve fibroin proteinlerinde elde edilen emülsiyon oleojellerinin hepsinde 0 ile 110 °C aralığı boyunca çapraz geçiş noktası ( $G' = G''$ ) gözlenmemiş yani bu aralıkta numunelerin hepsinin jel yapıları bozulmadan korunduğu belirlenmiştir. Bir diğer ifadeyle sıcaklık artışı jelin yapısında bir bozulmaya yol açmamış aksine belirli bir sıcaklıktan sonra ortamdaki proteinlerin de denatürasyonu ile jel yapının kuvvetliliğinin arttığı görülmüştür. Jelatin emülsiyon oleojellerinde yaklaşık 35 °C'ye kadar  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde çok az düşüş yaşanmış fakat sonra yaklaşık 110 °C'ye kadar hemen hemen sabit değerde devam etmiştir. Son olarak ipek fibroin emülsiyon oleojellerinde sıcaklık artışına paralel olarak  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde çok daha az değişim gözlenmiştir. Genel anlamda üretilen hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin sıcaklık artışından olumsuz yönde etkilenmediği jel yapılarını koruma eğilimi gösterdiği sonucuna varılmıştır. Abdollahi vd. (2020)'nin yaptığı bir çalışmada jelatin ve ksantan gam kompleks çözeltilerinin dondurularak kurutulmasıyla kriyojeller elde edilmiş, kanola yağı ile doyunlaştırılarak oleojeller hazırlanmıştır. Sıcaklığın jel kuvvetliliği üzerine etkisi 20-120 °C sıcaklık aralığında uygulanan sıcaklık rampa testleriyle araştırılmıştır. 100 °C sıcaklığa kadar oleojellerin  $G'$  değerinin  $G''$  değerlerinden daha yüksek olduğu, 100 °C üzerindeki sıcaklıklarda jel özelliğini kaybetme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

#### **4.2. Geliştirilen Oleojellerle Hidrokolloid İçermeyen Düşük Yağlı Mayonez Eldesi**

Formülasyonları ve üretim prosesleri üçüncü bölümde açıklanan ayçiçek mumu oleojeli (SWO-M) ve balina mumu oleojeli ile elde edilen hidrokolloid içermeyen düşük yağlı mayonezler (WWO-M), soğuk pres keten tohumu yağı ile üretilen kontrol grubu olarak belirlenen mayonez (CNT-M) ve piyasadan satın alınan ticari düşük yağlı mayonez (COM-M) (Pınar light) numunelerinin santrifüj stabilitesi (SS), pH değeri, renk değerleri (L, a\*,

b\*), serbest asitlik, peroksit değerleri gibi bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 73'de sunulmuştur.

Çalışma kapsamında geliştirilen tüm mayonez örneklerinde santrifüj stabilitesi pozitif çıkmış (Tablo 73) yani 1300 xg'de 5 °C'de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin stabilitesini koruduğu belirlenmiştir. Analiz süresince emülsiyon kırılmayıp başarılı bir şekilde korunduğu için mayonezlerin dayanıklı olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan bir çalışmada düşük yağlı mayonez üretimi için zein bazlı yağ ikamesi sırasıyla %0, 20, 40, 60, 80 ve 100 oranlarında mayonez formülasyonlarında uygulanmış ve karakterizasyonu yapılarak yüksek kalite özelliklerine sahip olan ikame oranları araştırılmıştır. Yağ ikamesi olarak zeinin %40 konsantrasyona kadar başarılı bir şekilde uygulanacağı yapılan santrifüj testiyle de tespit edilmiştir. Geliştirilen mayonez örneklerinde katı-sıvı ayrımı olmayıp yapı stabilitesi başarılı bir şekilde korunduğu bildirilmiştir (Gu vd., 2016). Çalışma kapsamında üretilen oleojel içerikli düşük yağlı mayonezlerin stabilitesinin iyi derecede olduğu belirlenmiş üstelik hidrokolloid içermemesine rağmen bu sonuca varılması son derece avantajlı bir durumdur.

Mayonez örneklerinin pH değerlerin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken bunların;  $4.16 \pm 0.01$  ile  $4.37 \pm 0.01$  arasında değiştiiği tespit edilmişti ( $p \leq 0.05$ ). Mayonez için optimum pH değeri aralıkları pH= 4.2-4.5 olduğu bildirilmiştir (Aksoy, 2021). Sonuç olarak tüm mayonez örneklerinin pH değerlerinin optimum değerde olduğu, mum oleojelleri ilavesi mayonezlerin pH değerinde istenmeyen etki yaratmadan başarılı bir şekilde üretilebilmiştir.

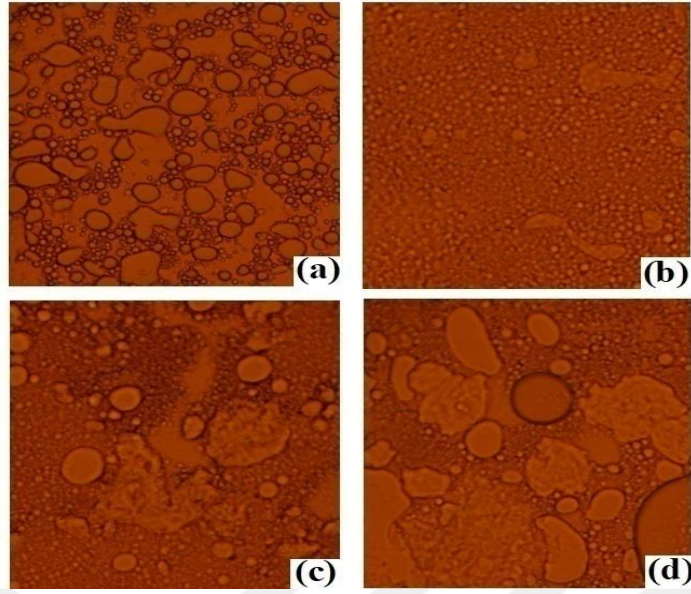
Üretilen mayonezlerin renk özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 73'de verilmiştir. Örneklerin renk değerleri arasında küçük farklılıklar görülmüştür. Analiz sonuçları incelendiğinde, örneklerin L değerlerinin  $64.41 \pm 0.57$  ile  $74.07 \pm 0.47$  arasında değiştiiği belirlenmiştir. COM-M, SWO-M ve WWO-M örneklerinin L değerlerinin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmezken bunların; %70 oranda keten tohumu yağı içeren mayonez (CNT-M) örneğine göre daha beyaz renge sahip olduğu belirlenmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Mum oleojellerinden elde edilen mayonez örneklerinin kontrol örneğine göre parlaklıklarının daha fazla olduğu dolayısıyla parlaklığını artırdığı gözlenmiştir. Tüm mayonez örneklerinin a\* değerlerinin negatif değerde olduğu yani



yeşilimsi renk tonlarının hâkim olduğu ve en yüksek yeşilimsi renge sahip mayonezin CNT-M olduğu gözlenmiştir. Örnekler b\* değerleri yönünden karşılaştırıldığında genel anlamda b\* değerlerinin pozitif değerde olduğu bir başka ifadeyle örneklerde sarı rengin hâkim olduğu, en yüksek sarımsak rengin ise CNT-M örneği olduğu tespit edilmiştir. Bir çalışmada yağ ikame maddesi olarak artan oranlarda mikronize tuzsuz yumurta akı jeli kullanılmış mayonezin yağ içeriği önemli derecede azaltılmış tam yağlı mayonez örneği ile karşılaştırılmıştır. Yağ içeriği azaltılmış mayonezlerin artan ikame oranıyla L değerlerinin (parlaklıkları) arttığı, b\* değerlerinin ise azalarak mayonezin altın sarısı renginin azaldığı gözlenmiştir (Wang vd., 2015b). Çalışma kapsamında benzer sonuçlar elde edilmiş mum oleojellerinden üretilen mayonez örneklerinin (SWO-M ve WWO-M) kontrol örneğine (CNT-M) göre daha parlak olduğu, b\* değerlerinin azalarak altın sarısı renginden uzaklaştığı gözlenmiştir. Genel olarak üretilen mayonezlerin örneklerinin ticari mayoneze benzer bir renkte olduğu belirlenmiştir.

Geliştirilen mayonez örnekleri FFA (%) değerlerinin arasında istatistiksel olarak bir farklılık gözlenmemiş ve  $3.18 \pm 0.14$  ile  $3.63 \pm 0.22$  arasında değiştiği, FFA değerleri  $4.91 \pm 0.60$  olan ticari mayoneze göre daha bir miktar daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Oleojellerle üretilen mayonez örneklerinin PV değerleri arasında bir farklılık gözlenmezken ( $p \leq 0.05$ ), bunların PV değerlerinin COM-M ve CNT-M örneklerinden biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun oleojel hazırlanması sırasındaki yağ oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir çalışmada düşük yağlı mayonez üretimi için iyi derecede jelleşebilen bir diyet lifi olan konjak glukomannan yağ ikamesi için kullanılmış karakterizasyonu yapılarak ikamesiz yüksek yağlı mayonez örnekleriyle karşılaştırılmıştır. 0-30 güne kadar depolanan mayonezlerin yağ ikame maddelerinin etkisiyle yağ içeriği azalması sebebiyle peroksit değerlerinin düşme eğilimi gösterdiği bildirilmiştir (Li vd., 2014). Çalışma kapsamında geliştirilen SWO-M ve WWO-M mayonez örneklerinin peroksit değerleri düşük yağ içeriğine rağmen diğer örneklerden (CNT-M ve COM-M) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu duruma oleojel hazırlanması esnasında sıcaklık etkisiyle yağ oksidasyonunun sebep olduğu düşünülmektedir. Genel anlamda peroksit değerlerinin beklenen değerlerde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 85. Üretilen mayonezlere ait polarize ışık mikroskobu (PLM) görüntüleri (a. COM-M, b. CNT-M, c. SWO-M, d.WWO-M) (Not: a, b, c, d, 200x büyütme gücüne sahiptir)

Çalışma kapsamında geliştirilen mayonez örnekleri ve ticari mayonezin 20 °C'deki PLM ile çekilen görüntüleri Şekil 85'de sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde sürekli yağ fazı içinde dağılmış halde yer alan sulu faz net bir şekilde görülmektedir. %74 keten tohumu yağı içeren CNT-M ve COM-M örneklerinde diğerlerine göre daha küçük ve homojen dağılmış damlacıklar tespit edilmiştir. SWO-M ve WWO-M örneklerinde ise daha büyük ve daha düzensiz damlacıkların varlığı net bir şekilde gözlenmiştir. Yağ ve su fazı neredeyse birbirisiyle eşit olan bu örneklerde söz konusu yapının varlığı beklenen bir durumdur. Emülsiyonun tüm örneklerde son derece stabil ve uniform yapıda oluşumu bu analiz ile de ortaya konmuştur. Benzer bir çalışmada yağ ikamesi olarak peynir altı suyu protein izolatu ve düşük metoksilli pektin zayıf jelleri kullanılmış ve az yağlı mayonezler elde edilmiş, çeşitli analizler yapılarak tam yağlı mayonezler ile karşılaştırılmıştır. Yüksek yağ içeriğine sahip kontrol örneğinin damlacık boyutlarının daha küçük olduğu ve daha kompakt bir mikroyapıya sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca küçük damlacık yapılı çok yağlı mayonezlerin daha stabil olduğu daha sıkı jel davranış sergilediği frekans tarama testi sonuçlarıyla da belirlenmiştir (Liu vd., 2007). Nitekim SWO-M ve WWO-M düşük yağlı mayonez örneklerindeki büyük ve düzensiz damlacık varlığı daha zayıf bir jel davranışını gösterdiği çalışmamız kapsamında elde edilen frekans tarama testi sonuçlarıyla birbirini desteklemektedir. Literatür bulgularıyla sonuçların benzediği görülmüştür.

Tablo 73

Geliştirilen mayonezlere ait bazı fizikokimyasal özellikler

Örnek kodu	Santrifüj stabilitesi (SS)	pH	L	a*	b*	Serbest yağ Asitliği (FFA) (%)	Peroksit değeri (PV) (meq aktif O <sub>2</sub> /kg yağ)
<b>COM-M</b>	+	4.16 ± 0.01 <sup>a*</sup>	74.07 ± 0.47 <sup>a</sup>	-0.59 ± 0.05 <sup>c</sup>	8.43 ± 0.32 <sup>d</sup>	4.91 ± 0.60 <sup>a</sup>	5.78 ± 0.46 <sup>b</sup>
<b>CNT-M</b>	+	4.37 ± 0.01 <sup>a</sup>	64.41 ± 0.57 <sup>b</sup>	-2.18 ± 0.04 <sup>a</sup>	27.14 ± 0.63 <sup>a</sup>	3.18 ± 0.14 <sup>b</sup>	4.79 ± 0.30 <sup>b</sup>
<b>SWO-M</b>	+	4.29 ± 0.08 <sup>a</sup>	72.20 ± 0.22 <sup>a</sup>	-1.89 ± 0.02 <sup>a</sup>	20.09 ± 0.10 <sup>b</sup>	3.63 ± 0.22 <sup>b</sup>	6.97 ± 0.82 <sup>a</sup>
<b>WWO-M</b>	+	4.28 ± 0.01 <sup>a</sup>	72.69 ± 0.52 <sup>a</sup>	-1.64 ± 0.01 <sup>b</sup>	18.69 ± 0.05 <sup>c</sup>	3.63 ± 0.32 <sup>b</sup>	6.74 ± 0.76 <sup>a</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

CNT-M: Kontrol mayonez, SWO-M: keten yağı + ayçiçek mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez, WWO-M: keten yağı + balina mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez

Geliştirilen üç mayonez örneği ve bir adet ticari mayonez duyusal tanımlama analiz sonuçları Tablo 74’de özetlenmektedir. Panelistler tarafından test edilen örnekler 17 farklı tanımlayıcı terime göre değerlendirilmiştir. İlk olarak ‘yüzey parlaklığı’ bakımından değerlendirilen mayonez örnekleri, referans olarak maksimum parlak homojen ve minimum mat-bozuk renk baz alınarak test edilmiş yüzeyden ışığın yansıma miktarına göre puanlama yapılmıştır. Örneklerin yüzey parlaklıkları oldukça yüksek ve benzer ( $9.00 \pm 0.50$  ile  $9.47 \pm 0.51$  arasında) olup aralarında istatistiksel olarak bir farklılık görülmemiştir. Mayonezler ‘sertlik’ bakımından değerlendirilmiş, referans olarak maksimum hayvansal yağ ve minimum yoğurt baz alınarak test edilmiş bıçağa karşı gösterilen direnç tanımına göre puanlama yapılmıştır. CNT-M ( $7.01 \pm 0.47$ ) en yüksek sertlik değerine sahip olan mayonez iken SWO-M ( $3.47 \pm 0.52$ ) ise sertliği en düşük olan örnek olduğu belirlenmiştir. Duyusal tanımlama analiz sonuçları ve reolojik analiz test sonuçları birbirini desteklemektedir. Panelistlerin sertlik özelliğini duyularıyla tam olarak algıladığı ölçülen değerlerin reolojik frekans tarama testi analiz sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. Örnekler sertlik bakımından karşılaştırıldığında  $COM-M = CNT-M > WWO-M > SWO-M$  olduğu görülmüştür (Tablo 74). Örneklerin ‘sürülebilirlik’ özelliği bıçak ile ekmek arasında yayılma kolaylığı olarak ifade edilmiş ve referans olarak minimum sakız maksimum krem peynir baz alınmıştır. Örneklerin sürülebilirlik niteliklerinde istatistiksel olarak önemli bir farklılığın olmadığı ( $10.00 \pm 0.51$  ile  $10.00 \pm 0.53$  arasında değiştiği) tespit edilmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Sonuçlara göre hemen hemen tüm mayonezler krem peynir gibi iyi bir sürülebilirlik özelliği gösterdiği belirlenmiştir. ‘Su/yag ayrışması’ bakımından değerlendirilen mayonez örnekleri, referans olarak maksimum serbest akış ve minimum yok olarak test edilmiş yüzeye sürüldüğünde gözlenen likitleşme miktarına göre puanlama yapılmıştır. Örneklerin su/yag ayrışması oldukça benzer olup çok az bir değerde ( $1.02 \pm 0.53$ ) SWO-M örneğinde gözlenmiştir. Mayonezler ‘tatlılık’ bakımından değerlendirilmiş, referans olarak maksimum %5’lik şeker çözeltisi ve minimum “yok” olarak test edilmiş ve şeker tadı tanımına göre puanlama yapılmıştır. Örnekler tatlılık bakımından karşılaştırıldığında  $COM-M > CNT-M = WWO-M = SWO-M$  olduğu görülmüştür. COM-M ( $3.05 \pm 0.52$ ) en yüksek tatlılığa sahip mayonez olarak belirlenirken, diğer örneklerin tümü ortalama ( $2.02 \pm 0.01$ ) değerinde tespit edilmiştir. Aynı şekilde ‘tuzluluk’ bakımından karşılaştırılan mayonezlerde referans olarak maksimum %2’lik tuz çözeltisi ve minimum “yok” olarak test edilmiş ve yemek tuzu tadı tanımına göre puanlama yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre örneklerin tuzlulukları arasında istatistiksel anlamda bir farklılığın olmadığı hepsinin ortalama  $1.02 \pm 0.01$  değerinde olduğu görülmüştür ( $p \leq 0.05$ ). ‘Ekşilik’

özellikleri bakımından değerlendirilen mayonez örnekleri, referans olarak maksimum limon suyu ve minimum “yok” olarak test edilmiş limon suyu tadına göre puanlama yapılmıştır. Örneklerin ekşilik değerlerinin sıralamasının COM-M>CNT-M=WWO-M=SWO-M olduğu gözlenmiş, ekşiliğinin diğer üç örneğe göre daha yüksek olduğu belirlenen ( $2.03 \pm 0.00$ ) COM-M örneğinin sirke değil limon suyu içermesi sebebiyle olduğu düşünülmüştür. Örneklerin ‘mumsuluk’ özelliği parafin ve ayçiçek mumu olarak ifade edilmiş ve referans olarak minimum yok maksimum parafin baz alınmıştır. Sonuçlara göre SWO-M örneği hariç hemen hemen tüm mayonezlerin mumsuluk değeri ortalama  $0.00 \pm 0.01$  olarak belirlenmiş ayçiçek mumu oleojeli ile üretilen mayonezlerde çok az da olsa mumsuluk tadı hissedilmiştir. ‘Baharatlılık’ bakımından değerlendirilen mayonez örnekleri, referans olarak maksimum çeşitli baharatlar içermesi ve minimum yok olarak test edilmiş hissedilen baharatlı aroma tanımına göre puanlama yapılmıştır. Üretilen üç mayonezde COM-M ( $1.02 \pm 0.01$ ) örneğine göre çok daha fazla ‘baharatlı’ olarak algılanmıştır. Örneklerin oldukça baharatlı aromaya sahip soğuk pres keten tohumu yağı ile hazırlanmış olması bu algılamada ana sebep olarak düşünülmüştür. Mayonezler ‘yağlılık’ algısı bakımından değerlendirilmiş, referans olarak maksimum tereyağı ve minimum “yok” olarak test edilmiş ve hissedilen toplam yağ ve kayganlık tanımına göre puanlama yapılmıştır. Oleojel içeren düşük yağlı mayonezlerin yağlılık değerlerinin CNT-M ve COM-M’a kıyasla ciddi anlamda düşük olduğu belirlenmiştir. Birbirleriyle karşılaştırıldığında COM-M=CNT-M>WWO-M>SWO-M olduğu görülmüştür. Formülasyonda yağ oranı önemli miktarda düşürülerek hazırlanan mayonezlerde algılanan yağlılık duyusu az olması bu amaçla istenen başarılı ürünlerin geliştirildiğini göstermiştir. Yumurta bakımından değerlendirilen mayonez örnekleri, referans olarak maksimum çırpılmış yumurta ve minimum yok olarak test edilmiş çırpılmış yumurtadan algılanan aroma tanımına göre puanlama yapılmıştır. Üretilen CNT-M, SWO-M, WWO-M örneklerinde sırasıyla  $3.03 \pm 0.02$ ,  $3.02 \pm 0.52$  ve  $3.03 \pm 0.01$  değerlerinde tespit edilen yumurta tadı, COM-M örneğinde  $2.10 \pm 0.00$  olarak değerlendirilmiş, sonuçlardan da görüldüğü üzere hespinde ticari mayonezden daha yüksek bir yumurta aroması algılanmıştır. Formülasyonda da belirtildiği üzere üç mayonez örneği sirke ile hazırlanmıştır. Referans olarak maksimum üzüm sirkesi ve minimum yok olarak test edilmiş üzüm sirkesi tadı tanımına göre puanlama yapılmıştır. COM-M örneği hariç üretilen diğer üç mayonezde sirke aroması tespit edilmiştir. Uçucu bileşen analizde de asetik asitin bu üç mayonezde yer alan bileşen olduğu yani sirke aromasını ihtiva ettiğini doğrulamıştır. Ayrıca ekşiliği diğer örneklere göre daha yüksek belirlenen COM-M’da etiket bilgilerinde limon

suyu ile hazırlandığı belirtilmiştir. Acılaşmış metalik yağ olarak tanımlanan, maksimum kullanılmış kızartma yağı ve minimum yok olarak test edilmiş ransit tad tüm örneklerde oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Ağızda kayganlık özellikleri bakımından değerlendirilen mayonez örnekleri, referans olarak maksimum sıvıyağ ve minimum “yok” olarak test edilmiş ağızda kayganlık hissine göre puanlama yapılmıştır. Örneklerin hepsinin ağızda verdiği kayganlık hissini son derece yüksek olduğu bu özellik bakımından aralarında bir farklılık olmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar reolojik analizlerde gerçekleştirilen creep (sürünme) testi sonuçlarıyla oldukça benzer olduğu belirlenmiştir. ‘Serinletme’ özelliği açısından karşılaştırılan mayonezlerde referans olarak maksimum mentol ve minimum “yok” olarak test edilmiş ve ağızda erirken hissedilen serinlik tanımına göre puanlama yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre oleojellerle üretilen SWO-M, WWO-M mayonezlerin sonuçları sırasıyla  $4.00 \pm 0.52$  ve  $5.01 \pm 0.01$  değerlerde olduğu, diğer örneklerle göre ağızda daha yüksek bir serinletme hissi yarattığı belirlenmiştir. Mumların ergime noktalarının yağlardan çok daha yüksek olduğu göz önünde bulundurulduğunda bunun beklenen bir durum olduğu panelistlerinde bu hissi net bir şekilde algıladığı görülmüştür. Ağız içinde ergime olarak tanımlanan ‘ergime hızı’, referans olarak maksimum dondurma ve minimum hayvansal yağ olarak test edilmiş ve puanlama yapılmıştır. Oleojeller ile hazırlanan mayonez örneklerinin (SWO-M WWO-M) arasında istatistiksel olarak bir fark gözlenmezken, bunların ağızda COM-M ve CNT-M örneklerinden daha hızlı ergidiği olduğu belirlemiştir. Son olarak ‘ağız kaplama’ bakımından değerlendirilen mayonez örnekleri, referans olarak maksimum damağa tam yapışma ve minimum yok olarak test edilmiş ağız boşluğunda hissedilen tabaka seviyesine göre puanlama yapılmıştır. COM-M ( $7.04 \pm 0.52$ ) en yüksek ağız kaplama değerine sahip olan mayonez iken SWO-M ve WWO-M örnekleri ( $5.01 \pm 0.51$  ve  $5.04 \pm 0.53$ ) ise ağız kaplama hissi en düşük olan örnek olarak belirlenmiştir. Ticari mayonez etiket bilgilerinde yazdığı üzere ksantan gum ve nişasta hisrokolloidlerini içerdiği için bu özelliğin değerinin yüksek olarak algılanması beklenen bir durumdur. Yapılan bir çalışmada  $\beta$  glukanın düşük yağlı mayonez üretiminde yağ ikame maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmış elde edilen sonuçlar tam yağlı kontrol mayoneziyle karşılaştırılmıştır. Az yağlı mayonezlerin düşük enerjili ve daha yüksek su içeriğine sahip olduğu, ilave edilen  $\beta$  glukun seviyelerindeki artışa bağlı olarak iki grup arasında farklılıkların arttığı belirlenmiştir.  $\beta$  glukun ilave seviyesinin %50’den fazla olmadığı mayonezlerin kabul edilebilir olduğu duyusal analiz testiyle belirlenmiştir (Worrasinchai vd., 2006). Benzer bir diğer çalışmada yağ ikame maddesi olarak yulaf

dekstrini kullanılmış ve dūřuk yağlı mayonez elde edilmiş, çeşitli analizler yapılarak sonuçlar tam yağlı mayonezler ile karşılaştırılmıştır. Renk, koku, görünüş, viskozite, doku, damak zevki ve durum özellikleri bakımından değerlendirilen mayonez örnekleri genel anlamda yulaf dekstrin ilaveli dūřuk yağlı mayonezlerin duyuşal olarak kabul edilebilir nitelikte olduğu tespit edilmiştir (Shen vd., 2011). Çalışma kapsamında genel olarak üretilen tüm mayonezler rneklerinin (COM-M, CNT-M, SWO-M ve WWO-M) kabul edilebilir niteliklerde olduğu tespit edilmiştir.



Tablo 74

Üretilen mayonez örneklerine ait duyusal tanımlama analiz sonuçları

Özellik	COM-M	CNT-M	SWO-M	WWO-M
<b>Yüzey Parlaklığı</b>	9.00 ± 0.50 <sup>a*</sup>	9.47 ± 0.51 <sup>a</sup>	9.02 ± 0.51 <sup>a</sup>	9.01 ± 0.48 <sup>a</sup>
<b>Sertlik</b>	6.52 ± 0.50 <sup>a</sup>	7.01 ± 0.47 <sup>a</sup>	3.47 ± 0.52 <sup>c</sup>	5.01 ± 0.51 <sup>b</sup>
<b>Sürülebilirlik</b>	10.00 ± 0.51 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.52 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.53 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.52 <sup>a</sup>
<b>Su/Yağ Ayrışması</b>	0.01 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>c</sup>	1.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.00 <sup>b</sup>
<b>Tatlı</b>	3.05 ± 0.52 <sup>a</sup>	2.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	2.03 ± 0.01 <sup>b</sup>	2.02 ± 0.01 <sup>b</sup>
<b>Tuzlu</b>	1.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.04 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.01 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.01 ± 0.02 <sup>a</sup>
<b>Ekşi</b>	2.03 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.03 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.02 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.00 ± 0.03 <sup>b</sup>
<b>Mumsu</b>	0.00 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>c</sup>	1.04 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.53 ± 0.01 <sup>b</sup>
<b>Baharat</b>	1.02 ± 0.01 <sup>c</sup>	4.02 ± 0.04 <sup>a</sup>	3.01 ± 0.03 <sup>b</sup>	3.03 ± 0.03 <sup>b</sup>
<b>Yağlı</b>	10.00 ± 0.51 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.51 <sup>a</sup>	6.03 ± 0.51 <sup>b</sup>	7.01 ± 0.51 <sup>b</sup>
<b>Yumurta</b>	2.10 ± 0.00 <sup>b</sup>	3.03 ± 0.02 <sup>a</sup>	3.02 ± 0.52 <sup>a</sup>	3.03 ± 0.01 <sup>a</sup>
<b>Sirke</b>	0.50 ± 0.01 <sup>c</sup>	4.02 ± 0.51 <sup>a</sup>	3.00 ± 0.01 <sup>b</sup>	3.01 ± 0.54 <sup>b</sup>
<b>Ransit</b>	0.00 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.51 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.02 <sup>b</sup>
<b>Ağızda Kayganlık</b>	10.00 ± 0.03 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.01 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.51 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.00 <sup>a</sup>
<b>Serinletme</b>	1.01 ± 0.04 <sup>c</sup>	1.02 ± 0.02 <sup>c</sup>	4.00 ± 0.52 <sup>b</sup>	5.01 ± 0.01 <sup>a</sup>
<b>Ergime Hızı</b>	4.02 ± 0.03 <sup>b</sup>	4.01 ± 0.52 <sup>b</sup>	5.02 ± 0.02 <sup>a</sup>	5.03 ± 0.01 <sup>a</sup>
<b>Ağız Kaplama</b>	7.04 ± 0.52 <sup>a</sup>	6.52 ± 0.51 <sup>a</sup>	5.01 ± 0.51 <sup>b</sup>	5.04 ± 0.53 <sup>b</sup>

\*Aynı satırdaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından mayonez örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ ).

CNT-M: Kontrol mayonez, SWO-M: keten yağı + ayçiçek mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez, WWO-M: keten yağı + balina mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez



Araştırma kapsamında geliştirilen CNT-M, SWO-M, WWO-M mayonezler ve ticari mayonez örneği COM-M 100 kişilik gönüllü katılımcıdan oluşan 5-noktalı hedonik skala aracılığıyla görünüş, tat-lezzet, koku-aroma, kıvamlılık, sürülebilirlik ve toplam beğeni özellikleri yönünden test edilmiştir. Tüketici beğeni testine ilişkin sonuçlar Tablo 75’te sunulmuştur. Elde edilen bulgulara göre, CNT-M, SWO-M, WWO-M örneklerinin görünüş özelliği bakımından aralarında bir farklılık olmadığı ve  $4.46 \pm 0.85$  skora sahip COM-M örneğinin görünüş itibariyle diğerlerinden çok az bir farkla daha fazla beğenildiği belirlenmiştir. Örneklerin tat-lezzet özellikleri değerlendirildiğinde sırasıyla  $2.70 \pm 0.03$  ve  $2.80 \pm 0.19$  skora sahip CNT-M ve WWO-M örnekleri arasında bir farklılık gözlenmemiş bunların tatlarının COM-M ve SWO-M örneklerine göre daha az beğenildiği gözlenmiştir. Koku/aroma özellikleri incelendiğinde tüketiciler alışlagelmiş mayonez COM-M örneğine ortalama  $4.18 \pm 0.94$  puan verirken, CNT-M, SWO-M ve WWO-M örneklerinin skorlarının ortalama  $3.07 \pm 0.9$ ,  $3.38 \pm 0.95$ ,  $3.52 \pm 0.07$  olarak belirlenmiş, çok büyük farklılık olmamakla birlikte COM-M örneği koku bakımından biraz daha fazla beğenilmiştir. CNT-M, SWO-M ve WWO-M örneklerinin kıvamlılıkları arasında istatistiksel olarak bir farklılık tespit edilmemiştir ( $p \leq 0.05$ ). Örneklerin sürülebilirlik özellikleri değerlendirildiğinde sırasıyla  $3.89 \pm 0.09$ ,  $3.41 \pm 0.20$  ve  $3.82 \pm 0.11$ , skora sahip CNT-M, SWO-M ve WWO-M örnekleri arasında bir farklılık gözlenmemiş bunların sürülebilirliklerinin COM-M’a göre daha az beğenildiği gözlenmiştir. Ayrıca CNT-M, SWO-M ve WWO-M örneklerinin hepsinin tüketiciler tarafından özellikle görünüş koku-aroma, kıvamlılık ve sürülebilirlik lezzet özellikleri bakımından örneklerin aldıkları skorların oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen üç mayonez örneği de çoğu özelliği ve toplam beğeni bakımından “ne beğendim ne beğenmedim” ile ifade edilen nötral noktadan daha yüksek değerler aldığı sonucu ortaya konmuştur.

Tablo 75

Üretilen mayonez örneklerine ait tüketici tanımlama testi sonuçları<sup>†</sup>

	<b>COM-M</b>	<b>CNT-M</b>	<b>SWO-M</b>	<b>WWO-M</b>
<b>Görünüş</b>	4.46 ± 0.85 <sup>a*</sup>	3.18 ± 0.19 <sup>b</sup>	3.28 ± 0.14 <sup>b</sup>	3.22 ± 0.06 <sup>b</sup>
<b>Tat-lezzet</b>	4.29 ± 0.95 <sup>a</sup>	2.70 ± 0.03 <sup>c</sup>	3.08 ± 0.11 <sup>b</sup>	2.80 ± 0.19 <sup>c</sup>
<b>Koku-aroma</b>	4.18 ± 0.94 <sup>a</sup>	3.07 ± 0.99 <sup>b</sup>	3.38 ± 0.95 <sup>b</sup>	3.52 ± 0.07 <sup>b</sup>
<b>Kıvamlılık</b>	4.64 ± 0.77 <sup>a</sup>	3.77 ± 0.24 <sup>b</sup>	3.29 ± 0.14 <sup>b</sup>	3.61 ± 0.11 <sup>b</sup>
<b>Sürülebilirlik</b>	4.52 ± 0.84 <sup>a</sup>	3.89 ± 0.09 <sup>b</sup>	3.41 ± 0.20 <sup>b</sup>	3.82 ± 0.11 <sup>b</sup>
<b>Toplam beğeni</b>	4.45 ± 0.84 <sup>a</sup>	3.32 ± 0.03 <sup>b</sup>	3.09 ± 0.91 <sup>b</sup>	3.25 ± 0.98 <sup>b</sup>

\*Aynı satırdaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından mayonez örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

CNT-M: Kontrol mayonez, SWO-M: keten yağı + ayçiçek mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez, WWO-M: keten yağı + balina mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez

<sup>†</sup>100 tüketici ile 5-noktalı hedonik skala kullanılarak kontrole (ticari mayonez) karşı duyuşal değerlendirme testi uygulanmıştır. Tüketiciler tarafından ürüne özgü kalite kriterleri (görünüş, tat-lezzet, koku-aroma, kıvamlılık, sürülebilirlik, toplam beğeni) değerlendirilmiştir. Skalada 5 “çok beğendim”, 4 “beğendim”, 3 “ne beğendim ne beğenmedim”, 2 “az beğendim” ve 1 “hiç beğenmedim” olarak ifade edilmiştir.

Geliştirilen üç mayonez örneği ve bir ticari mayonez örneğinde uçucu aromatik bileşen analizi yapılmış ve analize ilişkin sonuçlar Tablo 76’te sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde örneklerde toplam 50 adet uçucu madde olduğu gözlenmiş ve mevcut uçucu bileşenlerin aroma tanımları tabloda açıklanmıştır. Tüm mayonez örneklerinde en fazla asetik asit bileşenine rastlanmış örneklerdeki pik alanları sırasıyla %47.82, %92.51, %78.58 ve %71.9 olarak belirlenmiştir. Asetik asitin mayonezdeki tipik sirkemsi aromadan sorumlu olduğu bilinmektedir. Laboratuvarında üretilen ancak ticari mayonez örneğinde yer almayan önemli aroma bileşenleri asetoin, hekzanal, decane, 2,4-heptadienal ve limonen olarak belirlenmiştir. Bu aroma bileşenlerin pek çoğu kesilmiş çimen ve yeşil aroma özelliklerini ifade etmektedir. Örneklerde kullanılan soğuk pres keten tohumu yağının bu aroma bileşeninin varlığına yol açtığı düşünülmektedir. Üretilen mayonez örneklerinde sirkemsi, turunçgil, yeşil, limon, tereyağı, fermente, çiçek, otsu, sebze, çam gibi aroma tanımlı uçucu bileşenler (volatil) yer almaktadır. Standart mayonez örneğinin aromatik bileşenleri üzerine temelde hazırlandığı likit yağ kaynağının ve içerdiği ürünlerin formülasyonlarının etkisi büyüktür. Çalışma kapsamında fonksiyonelliği amacıyla tercih edilen soğuk pres keten tohumu yağı ve farklı olarak oleojellerin eldesi için ayçiçek mumu ve balina mumu kullanılmıştır. Bulgulara göre herhangi bir mumsu aromatik bileşen varlığı ortaya çıkmamıştır. Aroma biliminde çok önemli bir konu olan odor eşik değeri (odor threshold) kavramına göre bir uçucu bileşenin algılanma değeri onun konsantrasyonundan bağımsız olmaktadır. Şöyle ki; her maddenin kendine özgü farklı bir odor threshold değeri vardır ve bazılarının çok küçük konsantrasyonlarda bile oldukça kuvvetli aroma verme potansiyeli söz konusudur. Bu sebeple uçucu bileşen analizlerinde belirlenen bileşenlerin konsantrasyon değerleri sadece örnekleri karşılaştırmak amacı için kullanılmaktadır. Bir diğer yandan pek çok sayıda olan uçucu bileşenlerin her birinin farklı ortamlarda (su, yağ vb.) verdiği eşik değerlerinin de birbirinden çok farklı olduğu bilinmektedir. Genel olarak mum oleojelleri ile uygun nitelikli aroma profiline sahip düşük yağlı hidrokolloid içermeyen mayonezler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

Tablo 76

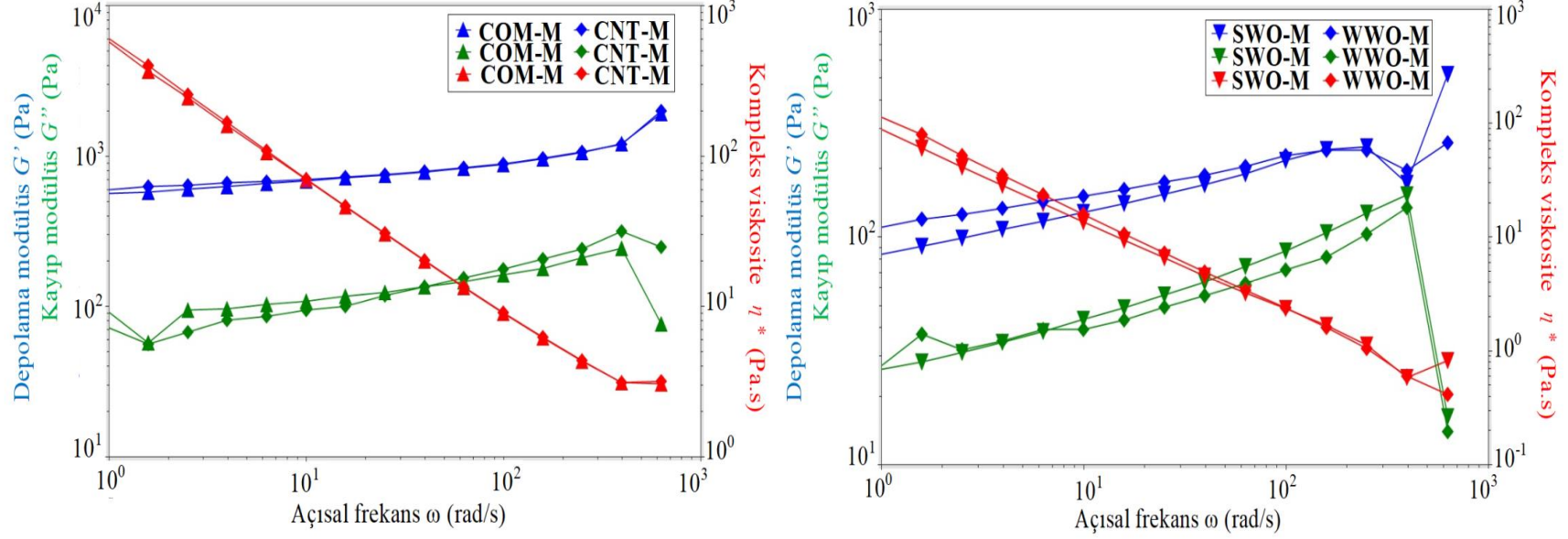
Üretilen mayonez örneklerinin uçucu bileşen kompozisyonları

Rt	Bileşen	Aroma Tanımı	COM-M		CNT-M		SWO-M		WWO-M	
			Pik Alanı	Değeri (%)	Pik Alanı	Değeri (%)	Pik Alanı	Değeri (%)	Pik Alanı	Değeri (%)
1.360	Ethanol	Tatlımsı, şeker		0.00	491732	0.55	138258	0.51	190470	0.73
1.425	Methoxyacetone			0.00	66874	0.07		0.00		0.00
1.464	Pentane		75685	0.15		0.00		0.00		0.00
2.153	Acetic acid	Sirke, ekşi	24653434	47.81	82797320	92.51	21307706	78.58	18711548	71.92
2.230	2-Butenal			0.00		0.00	27041	0.10	97178	0.37
2.541	3-Buten-2-ol	Bitkisel, topraksı		0.00	240474	0.27		0.00		0.00
2.956	Acetoin	Tereyağımsı, kremamsı		0.00	991390	1.11	94395	0.35	108899	0.42
3.050	2-Methyl-1-butanol	Şarabımsı, soğan		0.00	107959	0.12		0.00		0.00
3.390	3-Methyl-1-butanol	Viski, malt, kavrulmuş		0.00	21317	0.02		0.00		0.00
3.710	<i>trans</i> -2-Pental	Yeşil		0.00	74944	0.08	25171	0.09	37924	0.15
4.707	Hexanal	Sebzemsi, otsu	109773	0.21	595731	0.67	320537	1.18	430614	1.66
4.860	(E)-2-Octene		35488	0.07		0.00		0.00		0.00
5.246	3,5-Hexadien-2-ol	Yeşil, ananas	36004	0.07		0.00		0.00		0.00
5.569	Furfural	Tatlımsı, karamelimsi		0.00		0.00	41543	0.15	62156	0.24
6.222	(E)-2-Hexenal	Otsu, sebzemsi		0.00		0.00	35979	0.13	34972	0.13

6.758	Hexanol	Reçine, çiçek, otsu	82180	0.16	90423	0.10	151278	0.56	248485	0.96
7.426	p-Xylene	Tatlı		0.00		0.00	38097	0.14	39058	0.15
7.947	Butanoicacid, 4-hydroxy			0.00	26623	0.03		0.00		0.00
8.663	alpha-Thujene	Sebzemsi, otsu-odunumsu		0.00		0.00	13791	0.05	29461	0.11
8.907	alpha-Pinene	Çam kokusu, nanemsi		0.00	215159	0.24	79868	0.29	109651	0.42
9.355	Cyclohexane, (1-methylethylidene)-			0.00		0.00	58509	0.22	72310	0.28
8.477	2,4-Hexadien-1-ol	Küflü	147898	0.29		0.00		0.00		0.00
9.806	trans-2-Heptenal	Yağımsı, yeşil		0.00	51998	0.06	85148	0.31	66709	0.26
9.930	Benzaldehyde	Bedemimsi, fındığımsı		0.00	79928	0.09	86102	0.32	94882	0.36
10.394	Sabinene	biberimsi, terebentin, odunumsu		0.00	70990	0.08	44198	0.16	59228	0.23
10.540	beta-Pinene	Çam kokusu, reçine, terebentin		0.00	65335	0.07	16293	0.06	30688	0.12
11.079	2-Pentylfuran	Meyvemsi, yeşil	99303	0.19		0.00		0.00		0.00
11.084	beta-Myrcene	Lemon cologne, ester		0.00	96851	0.11	189989	0.70	254716	0.98
11.332	2,4-Heptadienal, (E,E)-	Yağımsı		0.00	46597	0.05	75992	0.28	37569	0.14
11.526	Decane			0.00	478978	0.54	558274	2.06	948746	3.65
11.596	Octanal	Sabun, limon, sebzemsi	29104	0.06		0.00	64500	0.24	58071	0.22
11.668	1-Phellandrene	Sitrus, terpenik		0.00		0.00	37765	0.14	27731	0.11
11.770	Delta-3-Carene	Terpenik		0.00	546067	0.61	204752	0.76	255270	0.98

12.382	Cymene	Sitrus, solvent		0.00	193521	0.22	202068	0.75	254292	0.98
12.571	Limonene	Turunçgil, bitkisel	85732	0.17	1613253	1.80	1649173	6.08	2134613	8.20
12.694	Eucalyptol (1,8-Cineole)	Nanemsi		0.00		0.00	16661	0.06	49175	0.19
13.289	Beta-Ocimene	Tatlımsı, otsu		0.00		0.00	23786	0.09	33283	0.13
13.707	Oct-2(E)-enal	Salatalık, yeşil, yağımsı	52502	0.10		0.00		0.00		0.00
13.719	gamma.-Terpinene	petrol, terebentin		0.00		0.00	102418	0.38	119799	0.46
14.164	3,5-Octadien-2-one	Meyvemsi		0.00		0.00	95547	0.35	105197	0.40
14.783	Alpha-Terpinolene	Çam		0.00		0.00	24401	0.09	36119	0.14
15.376	Linalool	Çiçekli lavanta		0.00	50717	0.06	98292	0.36	108017	0.42
15.554	Nonanal	Kavun, salatalık aroması		0.00		0.00	109932	0.41	89366	0.34
17.657	trans-2-Nonenal	Kızarmış yağ	61816	0.12		0.00		0.00		0.00
17.736	Benzylacetate	Haşlanmış sebzemsi, otsu		0.00		0.00	45004	0.17	30164	0.12
19.090	p-Allylanisole			0.00		0.00	29778	0.11	20812	0.08
19.283	Dodecane			0.00	67003	0.07	294337	1.09	312832	1.20
23.500	2,4-Decadienal	Tatlımsı, şeker	239356	0.46		0.00	31140	0.11		0.00
27.022	Caryophyllene	Baharatımsı		0.00	43596	0.05	59745	0.22	63376	0.24

CNT-M: Kontrol mayonez, SWO-M: keten yağı + ayçiçek mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez, WWO-M: keten yağı + balina mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez



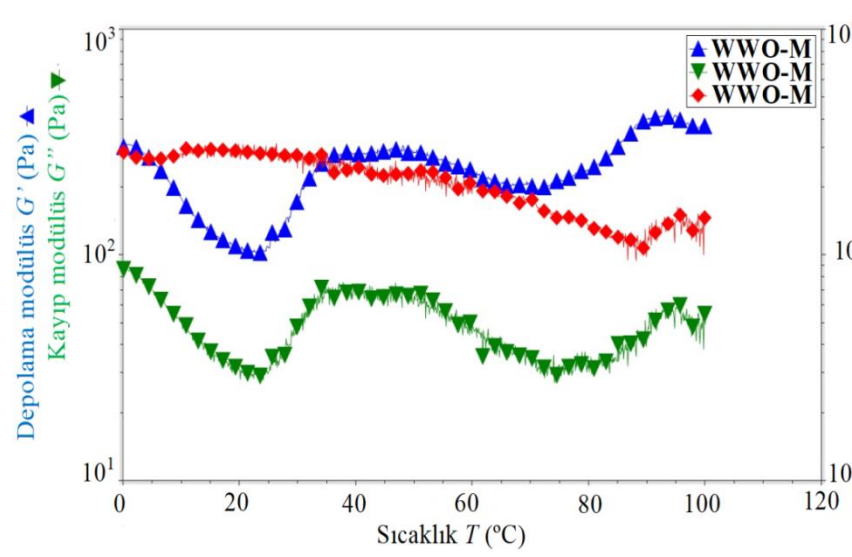
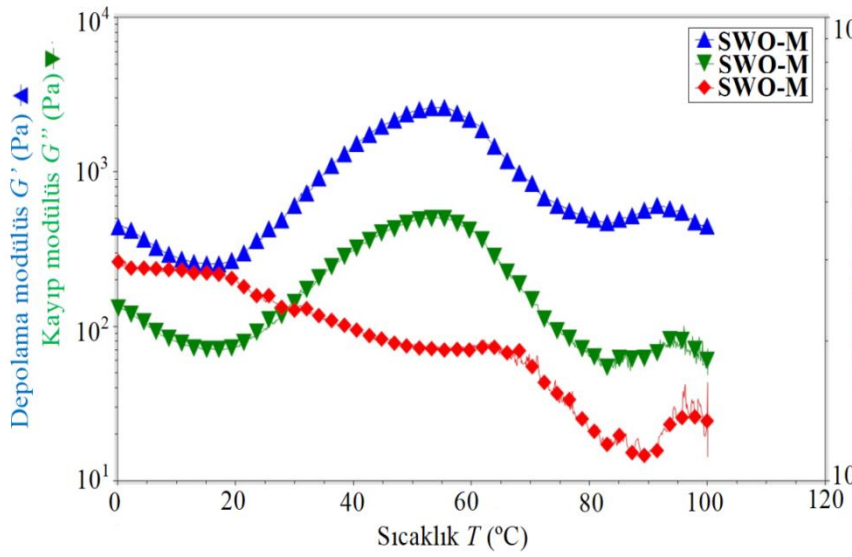
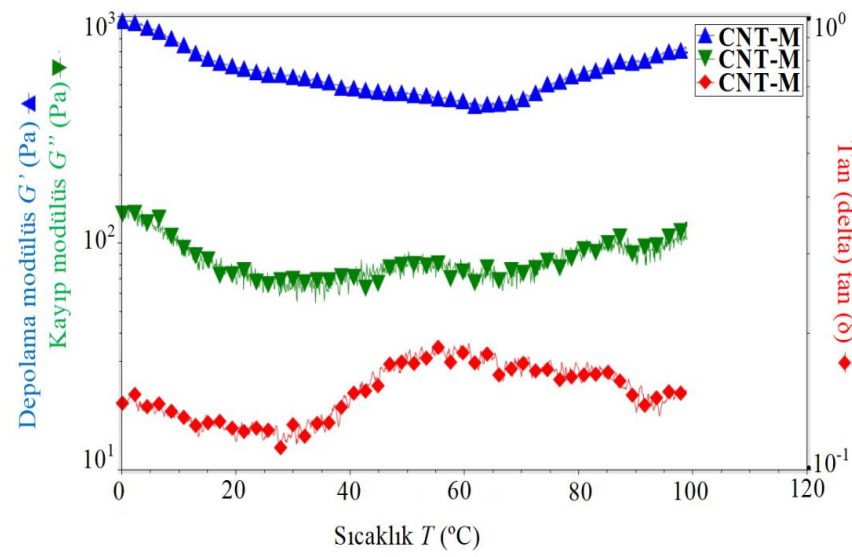
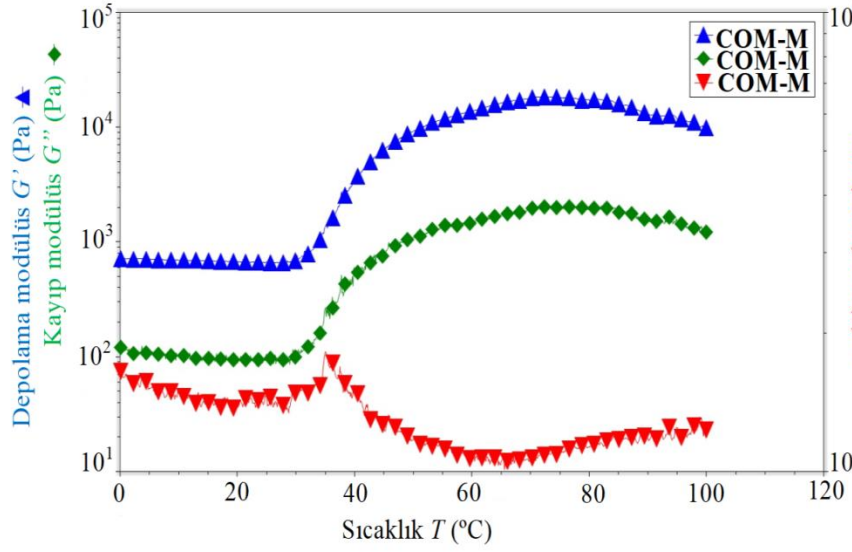
Şekil 86. Üretilen mayonez örneklerine ait frekans tarama testi sonuçları

Çalışma kapsamında üretilen üç mayonez ve bir ticari mayonezin reolojik özelliklerini belirlemek için çeşitli salınım testleri uygulanmıştır. Bu amaçla öncelikle genlik taraması gerçekleştirilmiş ve her numune için LVR belirlenmiştir. LVR aralığı jel yapılarının bozulmadan belirli gerinim altında tutulabileceği aralığı göstermektedir. Bu grafiklerde bir osilatör gerinimi ile (%),  $G'$  ve  $G''$  değişiklikleri belirlenmekte, grafikteki LVR bölgesi ise  $G'$  ve  $G''$  sabit gibi davrandığı düzlük bölge şeklinde ortaya çıkmaktadır. COM-M, CNT-M, SWO-M ve WWO-M numunelerinde belirlenen gerinim değerleri sırasıyla %0.158, 0.252, 0.100 ve 0.159 olarak belirlenmiştir. %0.01-1000 açısal frekans ve 10 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen frekans taraması testi sonuçları Şekil 86'da verilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde ölçüm aralığında tüm örneklerde  $G' > G''$  koşulunu sağlandığı yani daha çok katı özellikte oldukları belirlenmiştir. CNT-M ve COM-M örneklerinin  $G'$  değerleri yaklaşık 600-700 Pa, SWO-M ve WWO-M örneklerinin  $G'$  değerleri ise yaklaşık 100-200 Pa olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin kuvvetlilik bakımından sıralanması  $COM-M \geq CNT-M > WWO-M > SWO-M$  şeklinde olduğu belirlenmiştir. Ticari ve kontrol mayonez örnekleri oleojeller ile hazırlananlara göre daha kıvamlı bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Yüksek yağ içeriğine sahip emülsiyonların  $G'$  değerlerinin daha yüksek olduğu bilinmektedir (Ma ve Barbosa-Canovas, 1995). Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar literatür bulgularıyla paralellik göstermektedir. Ticari düşük yağlı mayonezin formülasyonunda modifiye nişasta ve ksantan gam hidrokolloidleri kullanılmış bu da kıvamın artırılmasında etkili olmuştur. Oleojellerle geliştirilen mayonez örnekleri %50 yağ içermekte olup bir kıvamlaştırıcı ajan (hidrokolloit, nişasta vb.) içermediği göz önünde bulundurulduğunda bu beklenen bir durumdur. Sonuç olarak oleojeller ile hiçbir hidrokolloid içermeyen düşük yağ içerikli mayonezler başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. Yapılan bir çalışmada peynir altı suyu protein izolatu ve düşük metoksilli pektin zayıf jelleri ile az yağlı mayonezler geliştirilmiş reolojik karakterizasyonu yapılarak sonuçlar tam yağlı mayonez örnekleriyle karşılaştırılmıştır. Osilasyon testlerinde tüm mayonezlerin  $G' > G''$  koşulunu sağladığı, viskoelastik davranış sergilediği belirlenmiştir. Az yağlı mayonezlerin depolama modülünün ( $G'$ ) çok yağlı kontrol örneğinin depolama modülünden ( $G'$ ) önemli derecede daha yüksek olduğu dolayısıyla daha kuvvetli jel davranışı sergilediği bildirilmiştir (Liu vd., 2007). Bir diğer çalışmada yüksek yağlı mayoneze alternatif olarak geliştirilen oleojel emülsiyonları ayçiçek mumu, hidrokolloid ve çeşitli stabilizatörlerle hazırlanmış karakterizasyonu çeşitli analizler ile yapılmıştır. Viskoelastik özelliklerin değerlendirilmesi frekans tarama testiyle gerçekleştirilmiş, oleojel emülsiyonlarının ve kontrol mayonezin  $G' > G''$  koşulunu



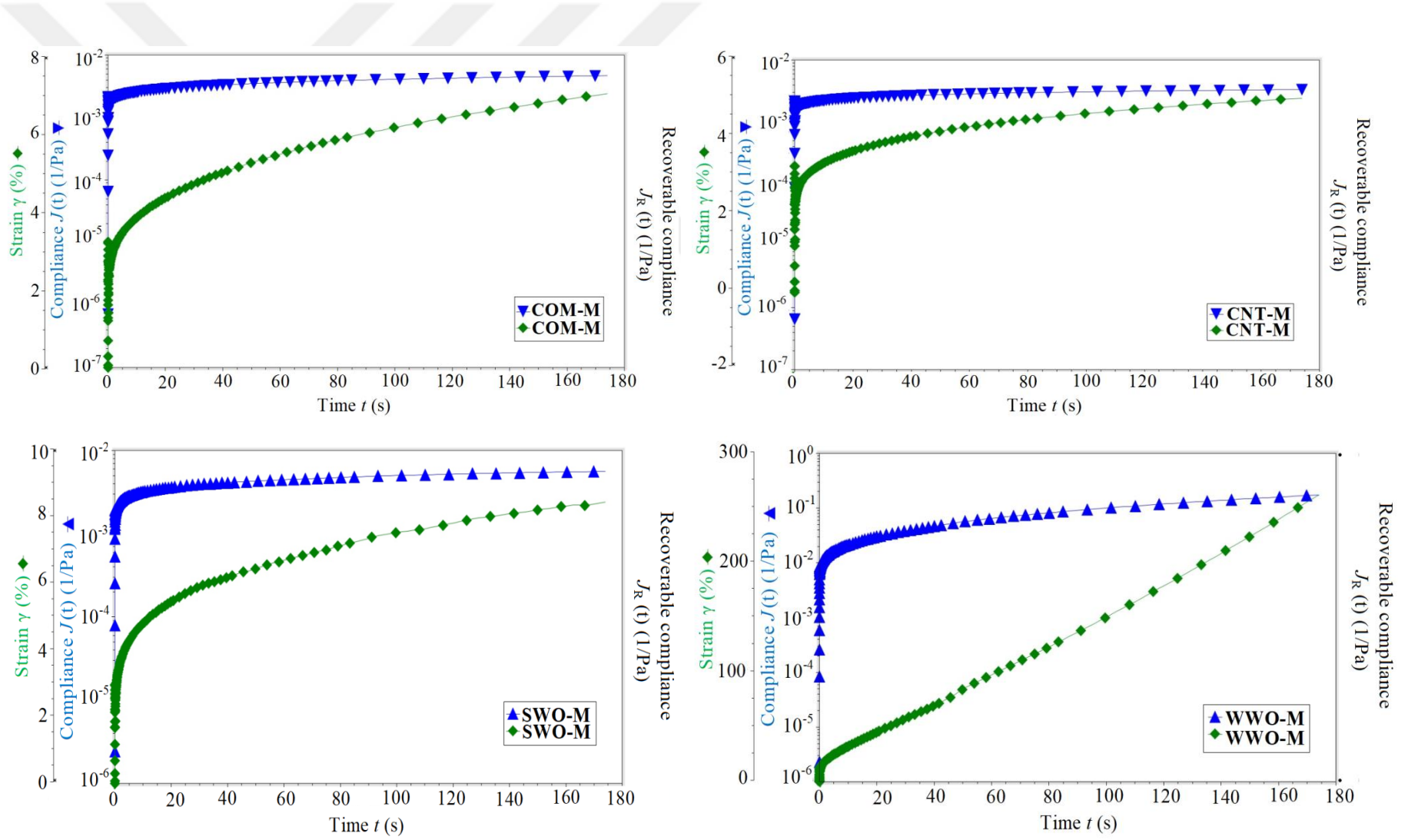
sağladığı jel/yarı katı davranış sergilediği belirlenmiştir (Holey vd., 2021). Thaiudoma ve Khantarat (2011) yaptıkları bir çalışmada yağ ikamesi olarak sodyum oktanil süksinit nişastası ile az yağlı mayonezler elde edilmiş karakterizasyonu yapılarak sonuçlar tam yağlı mayonez örnekleriyle karşılaştırılmıştır. Tüm mayonez örneklerinin jel benzeri yapı sergilediği ( $G' > G''$ ) frekans tarama testleriyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar yağ damlacık boyutlarının küçük oluşunun, daha yüksek  $G'$  değeri ve daha katı jel yapıyla sonuçlandığını göstermiştir.





Şekil 87. Üretilen mayonez örneklerine ait sıcaklık rampa testi sonuçları

Mayonez örneklerinin farklı sıcaklıklardaki akış davranışlarını incelemek için LVR bölgesinde belirlenen sabit genlik ve 1 Hz frekansta sıcaklık rampa testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 87'deki grafiklerde sunulmuştur. Örneklerin 0-120 °C aralığındaki farklı sıcaklık değerlerindeki akış davranışı gözlemlenmiştir. Sabit genlik ve frekansta sıcaklığın 1 °C'lik artışına bağlı olarak ölçülen  $G'$ ,  $G''$  ve  $\tan \delta$  değerleri incelenmiş, ölçüm aralığı boyunca tüm örneklerde  $G' > G''$  koşulunu sağladığı belirlenmiştir. Yüksek yağ içeriğine sahip numunelerde  $G'$  değerlerinin daha yüksek olduğu bildirilmiştir. (Thauidoma ve Khantarat 2011). Frekans tarama testiyle elde edilen jel mukavemet sıralaması  $COM-M \geq CNT-M > WWO-M > SWO-M$  sıcaklık tarama testinde de aynı şekilde saptanmıştır. COM-M'de yaklaşık 25 °C'den sonra  $G'$  ve  $G''$  değerlerinde yükselme görülmüş, 80 °C'den sonra hafif bir düşüş yaşanmıştır. CNT-M'de  $G'$  ve  $G''$  değerleri başlangıçta çok az bir düşüş göstermiş, sonra ise değer yükselme eğilimi göstermiştir. Son olarak oleojeller ile hazırlanan SWO-M ve WWO-M örneklerinde ise  $G'$  ve  $G''$  değerleri önce 20 °C'ye kadar yükselmiş ve 65 °C'den sonra düşüş meydana izlenmiştir. Yapılan bir çalışmada pirinç kepeği mumu ve etilselülozun soya fasulyesi ile oluşturduğu oleojeller krem peynir üretiminde kullanılmış reolojik karakterizasyonu yapılarak tam yağlı ve yağsız ticari krem peynir örnekleriyle karşılaştırılmıştır. Krem peynirlerin erime davranışlarının incelemek için sıcaklık taraması testi yapılmıştır. Numuneler 25 °C'den 80 °C'ye kadar ısıtıldığında  $G'$  değerleri belirli aralıklarda düşüş göstermiş ancak numuneler bu sıcaklıklara kadar kıvamlı profilini korumayı başarmıştır (Bemer vd., 2016). Sonuç olarak çalışma kapsamında üretilen tüm mayonez örnekleri değerlendirildiğinde 100 °C gibi çok yüksek sıcaklıklarda dahi likitleşme meydana gelmemiş yapı ve kıvamlılık bozulmadan korunmuştur.



Şekil 88. Üretilen mayonez örneklerine ait creep (sürünme) testi sonuçları

Çalışma kapsamında geliştirilen mayonez örneklerinin 20 °C sıcaklık ve 15 Pa basınç altında yapılan sürünme testi (creep test) gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 88'deki grafiklerde sunulmuştur. Gerçekleştirilen test ile örneğin yüzeye sürünebilme veya sürtünme yeteneği ortaya konulmuştur. Sürünme testi çerçevesinde örnekler belirli gerinim kuvveti uygulanmış ve örnekten gelen yanıtlar anlık olarak kaydedilmiştir. SWO-M örneğinin COM-M örneği ile hemen hemen aynı davranışı sergilediği belirlenmiştir. WWO-M örneğinin kuvvete karşı verdiği yanıt biraz gecikmeli olmuş yani bu örneğin sürünmeye karşı çok az direnç gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar oleojel örnekleriyle hazırlanan mayonezlerin sürünme davranışının ticari mayonez örneği ile hemen hemen aynı olduğu ve bulgular doğrultusunda üretilen mayonezlerin başarılı bir sürünme davranışı sergilediği belirlenmiştir.

Tablo 77

4 °C'de 90 gün süre ile depolanan mayonezlere ait bazı fizikokimyasal özellikler

**30.Gün**

Örnek kodu	Santrifüj stabilitesi (SS)	pH	L	a*	b*	Serbest yağ Asitliği (FFA) (%)	Peroksit değeri (PV) (meq aktif O <sub>2</sub> /kg yağ)
COM-M	+	4.09 ± 0.04 <sup>a*</sup>	74.63 ± 0.66 <sup>a</sup>	-0.37 ± 0.06 <sup>c</sup>	10.34 ± 0.05 <sup>c</sup>	5.11 ± 0.39 <sup>a</sup>	10.60 ± 0.07 <sup>d</sup>
CNT-M	+	4.41 ± 0.01 <sup>a</sup>	62.32 ± 0.32 <sup>b</sup>	-1.96 ± 0.05 <sup>a</sup>	28.55 ± 0.24 <sup>a</sup>	3.24 ± 0.04 <sup>b</sup>	26.87 ± 0.12 <sup>a</sup>
SWO-M	+	4.29 ± 0.04 <sup>a</sup>	72.35 ± 0.45 <sup>a</sup>	-1.72 ± 0.03 <sup>a</sup>	18.69 ± 0.11 <sup>b</sup>	3.86 ± 0.28 <sup>b</sup>	15.54 ± 1.25 <sup>c</sup>
WWO-M	+	4.28 ± 0.04 <sup>a</sup>	72.96 ± 0.42 <sup>a</sup>	-1.56 ± 0.01 <sup>b</sup>	17.68 ± 0.12 <sup>b</sup>	3.68 ± 0.29 <sup>b</sup>	21.30 ± 0.04 <sup>b</sup>

**60.Gün**

Örnek kodu	Santrifüj stabilitesi (SS)	pH	L	a*	b*	Serbest yağ asitliği (FFA) (%)	Peroksit değeri (PV) (meq aktif O <sub>2</sub> /kg yağ)
COM-M	+	4.22 ± 0.02 <sup>a</sup>	74.46 ± 0.37 <sup>a</sup>	-0.30 ± 0.07 <sup>c</sup>	9.30 ± 0.10 <sup>c</sup>	5.18 ± 0.31 <sup>a</sup>	15.56 ± 0.19 <sup>d</sup>
CNT-M	+	4.39 ± 0.01 <sup>a</sup>	60.58 ± 0.80 <sup>b</sup>	-1.58 ± 0.13 <sup>b</sup>	26.45 ± 0.98 <sup>a</sup>	3.62 ± 0.19 <sup>c</sup>	30.87 ± 0.95 <sup>a</sup>
SWO-M	+	4.37 ± 0.02 <sup>a</sup>	72.68 ± 0.11 <sup>a</sup>	-1.82 ± 0.03 <sup>a</sup>	18.95 ± 0.15 <sup>b</sup>	3.94 ± 0.24 <sup>c</sup>	21.56 ± 1.70 <sup>c</sup>
WWO-M	+	4.32 ± 0.01 <sup>a</sup>	72.95 ± 0.41 <sup>a</sup>	-1.50 ± 0.01 <sup>b</sup>	17.70 ± 0.18 <sup>b</sup>	4.04 ± 0.45 <sup>b</sup>	26.44 ± 0.76 <sup>b</sup>

**90.Gün**

Örnek kodu	Santrifüj stabilitesi (SS)	pH	L	a*	b*	Serbest yağ asitliği (FFA) (%)	Peroksit değeri (PV) (meq aktif O <sub>2</sub> /kg yağ)
COM-M	+	4.23 ± 0.01 <sup>a</sup>	74.83 ± 0.64 <sup>a</sup>	-0.38 ± 0.02 <sup>c</sup>	9.43 ± 0.43 <sup>d</sup>	7.06 ± 0.37 <sup>a</sup>	15.81 ± 0.36 <sup>d</sup>
CNT-M	+	4.48 ± 0.02 <sup>a</sup>	64.27 ± 0.08 <sup>b</sup>	-2.08 ± 0.03 <sup>a</sup>	24.95 ± 0.10 <sup>a</sup>	4.09 ± 0.36 <sup>b</sup>	38.36 ± 0.28 <sup>a</sup>
SWO-M	+	4.44 ± 0.01 <sup>a</sup>	72.33 ± 0.15 <sup>a</sup>	-1.74 ± 0.04 <sup>a</sup>	18.37 ± 0.21 <sup>b</sup>	3.92 ± 0.03 <sup>c</sup>	25.85 ± 0.74 <sup>c</sup>
WWO-M	+	4.40 ± 0.02 <sup>a</sup>	72.40 ± 0.49 <sup>a</sup>	-1.57 ± 0.03 <sup>b</sup>	16.82 ± 0.03 <sup>c</sup>	4.01 ± 0.09 <sup>b</sup>	27.82 ± 0.49 <sup>b</sup>

\*Aynı sütundaki küçük harfler, incelenen özellikler bakımından oleojel örnekleri arasındaki önemli farklılığı göstermektedir ( $p \leq 0.05$ )

CNT-M: Kontrol mayonez, SWO-M: keten yağı + ayçiçek mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez, WWO-M: keten yağı + balina mumu oleojeli ile hazırlanan mayonez

Çalışmanın bu bölümünde geliştirilen üç mayonez (CNT-M, WWO-M, SWO-M) ve bir ticari mayonez (COM-M) amber cam ağzı kapalı kavanozlarda +4 °C'de buzdolabı sıcaklığında 3 ay süre ile depolanmış, her ay örneklerin santrifüj stabilitesi (SS), pH değeri, renk değerleri (L, a\*, b\*), serbest asitlik, peroksit sayısı değerleri gibi bazı fizikokimyasal ölçülmüş ve bulgular Tablo 77'de sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre 90 gün süre ile depolanan mayonezlerde bu süre sonunda yapılan santrifüj stabilitesi testi hepsinde pozitif çıkmış bir başka ifadeyle süre sonunda yapıdaki stabilite bozulmadan ilk üretildiği haliyle korunmuştur. Örneklerin pH değerleri depolama süresince önemli bir değişme uğramamış 0. günde  $4.16 \pm 0.01$  ile  $4.37 \pm 0.01$  arasında değiştiği belirlenen pH'ların 90. gün sonunda  $4.23 \pm 0.01$  ile  $4.48 \pm 0.02$  arasında değiştiği görülmüştür. pH değeri mayonezin raf ömrünü etkileyen kritik faktör olup pH=4.1 den daha yüksek değerler üründeki mikroorganizmaların büyüme hızını artırmakta dolayısıyla bozulma görülmektedir (Li vd., 2014). Üretilen mayonezlerin ideal pH değerlerinde olduğu 90 gün depolama sonunda pH değerinde az miktarda olsa artış gözlemlendiği tespit edilmiştir. Depolama süresi boyunca önemli bir değişiklik gözlenmeyen bir diğer özelliği ise renk değerleri olmuş, L, a\* ve b\* değerleri hemen hemen ilk depolandığı değerlerinde ölçülmüştür. Depolanan örneklerin FFA değerlerinin 0. günde  $4.79 \pm 0.30$  ile  $6.97 \pm 0.076$  arasında değiştiği belirlenen FFA değerlerinin 90. gün sonunda  $3.92 \pm 0.03$  ile  $4.09 \pm 0.36$  arasında değiştiği belirlenmiştir. FFA değerlerinin çok yavaş olarak yükseldiği gözlenmiş fakat depolama sonunda halen kabul edilebilir seviyelerde kaldığı görülmüştür. Mayonezlerin PV değerlerinde bunun aksi bir durum yaşanmış, 0. günde  $4.79 \pm 0.30$  ile  $6.97 \pm 2.82$  meq aktif O<sub>2</sub>/kg yağ arasında değiştiği belirlenen PV değerlerinin 90. gün sonunda  $15.81 \pm 0.36$  ile  $27.82 \pm 0.49$  meq aktif O<sub>2</sub>/kg yağ arasında değiştiği ve ciddi olarak artış yaşandığı belirlenmiştir. Peroksit değerinin sınır değer olan 15 meq aktif O<sub>2</sub>/kg yağ seviyesini aştığı görülmüştür. Artan depolama süresi yağ oksidasyonunu artırdığı tespit edilmiştir. Geliştirilen üç mayonez örneğinde de antioksidan madde kullanılmadığı ve doymamış yağ oranı yüksek oksidasyona karşı oldukça hassas olan soğuk pres keten tohumu yağının varlığı düşünüldüğünde bu sonuçların beklenen şekilde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ağzı kapalı cam kaplarda depolanan mayonez örneklerinde her ay ölçüm için ağızları açılıp yeniden kapatılmış bu esnada üzerine inert bir gaz (azot) uygulaması yapılmamış olması bu sonucu doğuran bir diğer etken olabilmektedir. Zaten içerisinde gerekli katkı maddeleri bulunan eş koşullarda tutulan ticari mayonez örneğinde de bu artışın gözlenmesi olası sonuçları destekler niteliktedir. Sonuç olarak üretilen mayonezlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerini depolama süresince



korumayı başarabildiği, yağ oksidasyonunun kontrol altına alınması için gerekli tedbirler de alındığı taktirde mum oleojelleri ile yağ oranı son derece düşük, hidrokolloid ve karbonhidrat içermeyen yapısal olarak ticari mayoneze eş değerde ürün geliştirmenin mümkün olduğu belirlenmiştir.



## BEŞİNCİ BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırma kapsamında sadece organik solventler içerisinde jel oluşturabilen ancak gıda ürünlerine uygulamaları güvenli olan daha önce oleojel üretiminde araştırılmamış bazı yeni organojelatör moleküllerinin ayçiçek yağı ile yeni oleojel/emülsiyon oleojeli oluşturması ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen oleojellerin fizikokimyasal, termal, mikro-yapısal, reolojik özellikleri belirlenmiş ayrıca bazılarına duyu analizleri ve tüketici testleri uygulanmıştır. Seçilen bir oleojel sistemi ile hidrokolloid içermeyen düşük yağlı (%50 yağlı) mayonez başarılı bir şekilde üretilmiş 90 gün boyunca 4 °C depolama stabiliteleri incelenmiştir.

Hayvan iç yağı kısmi hidrolize edilerek mono- ve di-gliserit karışımları elde edilmiş oleojel üretiminde organojelatör olarak kullanılabilme potansiyali araştırılmış sonuçlar saf mono- ve di-gliserit oleojelleri ile karşılaştırılmıştır. Yalnızca hayvan iç yağı ayçiçek yağını bir oleojelden ziyade yağ-yağ karışımı kabul edilebilecek %30 gibi yüksek konsantrasyonda jelleştirebilirken hidrolizasyon işlemi sonrasında %10 ilave seviyesinde stabil jeller başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Hidrolize hayvan iç yağı ile üretilen oleojellerinin mikro yapısal ve reolojik özellikleri saf mono- ve di-gliserit oleojelleri ile benzer olduğu üstelik termal özellik ve yapısal geri kazanımının son derece iyi olduğu belirlenmiştir. Basit bir hidroliz işleminin hayvan iç yağının organojelatör olabilme potansiyalini olumlu etkilediği tespit edilmiştir.

Bitkisel kaynaklı çay, portakal kabuğu, kolza tohumu, gül ve dut mumlarının ayçiçek yağı ile oluşturduğu oleojellerin özellikleri ayçiçek mumunun ayçiçek yağı ile karşılaştırılmış; gül ve dut mumunun termal ve reolojik davranışının ayçiçek mumu oleojellerine benzer olduğu görülmüştür. Portakal kabuğu ve kolza tohumu mumlarının sırasıyla %15 ve %25 konsantrasyonda oleojel oluşturabildiği belirlenirken yüksek mum ilavesi duyu analizlerde de aromanın fazla miktarda hissedilmesine yol açmıştır. Gül ve dut mumu oleojellerinin termal ve reolojik davranışlarının ayçiçek mumu oleojelleri ile benzer olduğu gözlenmiştir. Farklı bitkisel mum örneklerinden oleojeller başarılı bir şekilde

üretilmiştir. Gül mumu olejellerinde gül kokusu portakal kabuğu mumu oleojellerinde acı tadın hakim olması sebebiyle duyuusal niteliklerin geliştirilmesi önerilmektedir.

Hayvansal kaynaklı lanolin ve balina mumunun oleojel oluşturması çalışma kapsamında ilk kez denenmiş mikroyapısal, fizikokimyasal, reolojik, duyuusal ve termal özellikleri şellak ve balmumu oleojelleri ile karşılaştırılmıştır. Lanolinin ancak %30 gibi yüksek konsantrasyonda jel oluşturabilmiş bu durum oleojellerde olumsuz algılanan tipik hayvan odorunun hissedilmesine yol açmıştır. Balina mumu oleojellerinin fiziko kimyasal termal, yapısal ve duyuusal özelliklerinin balmumu oleojellerine oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen olumlu sonuçlar neticesinde balina mumu oleojellerinin gıda ürün uygulamalarında yer alması önerilmektedir.

Oniki karbon atomlu laurik asit ayçiçek yağı ile %20 ilave seviyesinde oleojel oluşturabiliyor iken Span 60 ve Pluronic F68 emülgatörlerinin ilavesiyle daha düşük konsantrasyonda (%15) laurik asit ile oleojel geliştirebilmiştir. Üstelik %15 konsantrasyonda laurik asit ve emülgatörlerle (Span 60 veya Pluronic F68) hazırlanan oleojellerin %20 konsantrasyonda laurik asit içeren oleojellerden daha dayanıklı bir jel yapıya sahip olduğu reolojik testlerle belirlenmiştir. Yağ asidinin yüksek konsantrasyonda jel oluşturabilmesi yemeklik amaçla kullanımını sınırlandırabileceği için laurik asidi daha az içeren oleojeller geliştirebilmek amacıyla farklı kombinasyonların denenmesi önerilmektedir.

Gliserol monostearat ve poligliserol stearatın ayçiçek yağı ile oluşturduğu oleojellerin stabilitesinin Pluronic F68, SP80, TW60 emülgatörlerinin ilavesiyle arttığı üstelik %1 daha düşük konsantrasyonda geliştirebildiği tespit edilmiştir. Oleojellerin daha düşük ergime noktalı, daha büyük kristal agragatlı ve daha yumuşak yapı sergilediği belirlenmiştir. Üretilen tüm oleojellerin termo geri dönüşüm özelliği gösterdiği reolojik testlerle belirlenmiştir. Gliserol monostearat ile oleojel çalışmaları olmasına rağmen poligliserol stearat ile oleojel üretilmesi çalışma kapsamında ilk kez denenmiş oldukça başarılı sonuçlar tespit edilmiştir. Nitekim jelatörler ve emülgatörlerin gıda sınıfı özelliği sebebiyle de oleojel üretiminde kullanılması önerilmektedir.

%10 konsantrasyonda tek başlarına jel oluşturamayan gliserol monooleat ve kolesterolün 5:5 (w/w) birlikte oleojel oluşturabildiği belirlenmiştir. Jelatör konsantrasyonunun artışının jel mukavemetini yükselttiği tespit edilirken %10 su ilavesiyle ko-jelatör sistemiyle emülsiyon oleojelleri de geliştirilmiştir. Emülsiyon oleojellerinde su içeriği %10'dan %20'ye yükseldikçe daha az güce sahip, daha gevşek yapılı daha kararsız emülsiyon oleojelleri üretildiği belirlenmiştir. Daha iyi sonuçlar için ko-jelatör sisteminin geliştirilmesi yararlı olacaktır.

Yüksek ortak çözünen konsantrasyonlarda (%55-75) ve asidik (pH 2.50-3.50) sistemler içinde jeller oluşturabilen DE> %50 derecesine sahip yüksek metoksilli pektin (HMP) ve daha geniş bir pH aralığında katyonların varlığında jel oluşturabilen DE< %50 derecesine sahip düşük metoksilli pektin (LMP) kullanılarak emülsiyon oleojelleri geliştirilmiştir. İki farklı tip pektinin farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltileri, ayçiçek yağı ve Tween 20, Tween 40 ve Span 60 emülgatörleri ile homojenize edilerek emülsiyon oleojeli oluşturabilme kapasiteleri incelenmiştir. Emülsiyon oleojellerde jelleşme mekanizması pektin ve sulu fazın (dağınık faz) kuvvetle jelleştirilmesi ve yağ fazın (sürekli faz) içindeki kıvamlanmış fazın da yağı içine hapsedmesi temeline dayanmaktadır. Emülsiyon oluşumunun ardından pektinin jelleşmesi sağlanarak pektin emülsiyon oleojelleri üretilmiştir. Düşük ve yüksek metoksilli pektinin %4'lük konsantrasyonda hazırlanan sulu çözeltilerinin (HMP-2, LMP-2, LMP-3) oluşturabildiği emülsiyon oleojellerinin, %3'lük konsantrasyonda (HMP-1 ve LMP-1) hazırlanan sulu çözeltilerin oluşturabildiği oleojellere göre daha iyi jel yapı oluşturduğu belirlenmiştir. Bu çok fazlı sistemdeki molekül içi bağların ve mikro yapıların araştırılması ve geliştirilmesi önerilmektedir.

$\gamma$ -CD-MOF'un farklı konsantrasyonlardaki (%5 ve %10) sulu çözeltileri ve Tween 20, Tween 40 ve Tween 60 emülgatörleri ve ayçiçek yağıyla oluşturulan emülsiyon oleojellerin yapısı ve özellikleri incelenmiştir. Emülsiyon oleojellerine ilave edilen emülgatörlerin örneklerin fizikokimyasal, reolojik, yapısal ve termal özelliklerinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.  $\gamma$ -CD-MOF'un konsantrasyonunun artırılmasının örneklerin reolojik ve yapısal özelliklerinde değişime yol açtığı tespit edilirken üretilen emülsiyon oleojellerinin stabil jel formunda olduğu termal geri dönüşüm kabiliyetinin iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Başarılı bir şekilde geliştirilmiş  $\gamma$ -CD-MOF emülsiyon oleojellerinin gıda ürün uygulamaları için daha fazla araştırma yapılması önerilmektedir.

Sulu sistemlerde kıvam artırıcı olarak kullanılan siklodekstrinlerin  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  formlarının Tween 20, Tween 40 ve Tween 60 emülgatörleri kullanılarak yağ içinde su emülsiyonları oluşturulduktan sonra kontrollü ısıtma soğutma gerçekleştirilmiş ve siklodekstrinler sulu fazda jelleştirilmiştir. Jeller kesikli fazda oluştuktan sonra sürekli fazın (yağ fazı) mobilitelerini sınırlandırarak yumuşak yapılı emülsiyon oleojellerinin oluşumuna olanak sağlamıştır. 1300 xg'de 5° C'de 15 dk boyunca santrifüj edilen emülsiyon oleojellerinin yapısında herhangi bir kırılma gözlenmemiş stabil jel formunun korunduğu belirlenmiştir. Reolojik analizde  $\alpha$ -siklodekstrin örneklerinde  $G'$  değerinin yaklaşık 10.000-12.000 Pa,  $\beta$ -siklodekstrin örneklerinde yaklaşık 4.000-5.000 Pa ve  $\gamma$ -siklodekstrin örneklerinde ise 2.000-3.000 Pa aralığında olduğu gözlenmiştir. Bir halkada altı adet glikoz ünitesi içeren bir karbonhidrat olan  $\alpha$ -siklodekstrinler ile diğer siklodekstrin çeşitlerine göre daha güçlü yapılı emülsiyon oleojelleri üretilmiştir. Emülgatör farklılığının ise jel yapılarında net bir şekilde gözlenen sertlik farkına yol açmadığı sonucuna varılmıştır.

Çay ve çöven saponinin ve Tween 20 ve Tween 60 emülgatörleriyle oluşturduğu emülsiyon oleojellerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle son derece kalın bir duvara sahip su damlacığı içeren emülsiyonlar oluşturulmuş 4 °C'de bir gece bekletilmiştir. Oluşan kıvamlı yapının korunduğu 1300 xg'de 5 °C'de 15 dk da uygulanan santrifüj testinde örneklerin stabil jel formunu koruduğu sonucuna ulaşılmıştır. Her iki çeşit saponinle (çay ve çöven) hazırlanan emülsiyon oleojel örneklerinde de Tween 60 emülgatörü içeren örneğin Tween 20 içeren örnekten jel kuvvetliliğinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Tween 60'ın sistem içerisine daha uyumlu olduğu gerçekleştirdiği moleküller içi veya moleküller arası bağların jel mukavemetini pozitif yönde artırdığı düşünülmektedir. Ancak sistemdeki molekül içi veya moleküller arası bağların ve mikro yapıların araştırılması ve gıda uygulamaları için daha fazla çalışma yapılması önerilmektedir. Nitekim saponinlerin gıdalardaki kullanım miktarında birtakım sınırlandırmalar olduğu bilinmektedir.

Doğada selülozdan sonra doğal olarak en fazla üretilen ikinci biyopolimer olan ve gıda katkı maddesi olarak yaygın kullanılan kitinin %6.6'lık sulu çözeltisi %3.4 oranında Pluronic F68, Tween 20, Tween 40 ve 80 emülgatörleri ayçiçek yağı ile karıştırılmıştır. Yağ içinde su emülsiyonları oluşturularak dayanıklı ve kıvamlı yapının jelleşmesiyle emülsiyon oleojelleri başarıyla elde edilmiştir. Jel yapının varlığı uygulanan santrifüj stabilite testinde tüm örneklerin pozitif sonuç vermesi ile tespit edilmiştir. Ayrıca reolojik analizlerde C-

F68, C-T20, C-T40, C-T80 örneklerine ait gerinim değerleri sırasıyla %0.039, 0.160, 0.026 ve 0.077 olarak bulunmuştur. Frekans tarama sonuçlarına göre 1-1.000 rad/s açılmal frekans aralığında tüm oleojellerde  $G' > G''$  olduğu gözlenmiş, yani hepsinde jel yapının varlığı ve korunduğu belirlenmiştir. Örneklerin herbirinde elastik kısmın likit kısımdan daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Bazik bir karaktere sahip polisakkarit sınıfında yer alan kitosanın 0.1 M oksalik asit çözeltisi içinde çözündürülerek hazırlanan 50-55 °C sıcaklıktaki %1 ve %2'lik çözeltileri ile aynı sıcaklıktaki ayçiçek yağı ve %4 Span 60 ve Span 65 emülgatörleri kullanılarak emülsiyon oleojelleri geliştirilmiştir. Üretilen örneklerin termal ve mekanik dayanıklılığının iyi olduğu reolojik ve termal analizler ile belirlense de 1300 xg'de 5 °C'de 15 dk da uygulanan santrifüj testinde örneklerin stabil jel formunu koruyamayıp kırılma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Jel yapının varlığı belirlenmiş fakat dayanıklılığının iyi derecede olmadığı sonucuna varılmıştır. %2'lik kitosan çözeltisiyle hazırlanan numunelerin, %1'lik kitosan çözeltisiyle hazırlanan numunelere göre çok daha büyük su damlacıklar içerdiği PLM görüntülerinde tespit edilmiştir. Gıda sınıfı polimer ile hazırlanan kitosan emülsiyon oleojellerinin gıda sektöründe kullanımı ve jel stabilitesinin artırılması için çalışmalar yapılması önerilmektedir.

Gıda endüstrisinde düşük kalorili tatlandırıcı, jelleştirici, viskoziteyi artırma, organoleptik özellikleri iyileştirme ve diyet lifi olarak yaygın kullanımı olan inülin oligosakkaritinin %10 ve %40'luk iki farklı konsantrasyonda sulu çözeltileri hazırlanmış Span 20 ve Tween 40 emülgatörleri ile ayçiçek yağında yağ-içinde-su emülsiyonları üretilmiştir. Sulu fazın (dağınık faz) yağ fazını (kesikli faz) immobilize etmesi sonucunda emülsiyon jel formuna dönüşmüştür. PLM görüntülerinde mevcut durum oldukça kalın duvarlı içi dolgulu su damlacıkları şeklinde ortaya çıkmıştır. İ1-SP20, İ1-TW40, İ2-SP20, İ2-TW40 inülin emülsiyon oleojellerinde sırasıyla 4.51, 4.53, 4.55 ve 4.58 Å değerinde tek bir pikin varlığı örneklerin tümündeki yağ kristalleri  $\beta$  polimorfik formu olduğunu göstermiştir. Span 20 ve Tween 40 ile üretilen örnekleri her ikisinde de, %40'luk inülin çözeltisi içeren örneklerin (İ2-SP20 ve İ2-TW40)  $G'$  değerlerinin; %10'luk inülin çözeltisi içeren örneklerin (İ1-SP20 ve İ1-TW40)  $G'$  değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İnülin konsantrasyonunun yüksek oluşu daha dayanıklı jel oluşumuna sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

Yüksek çözünürlük özellikleri sebebiyle stabilizatör, emülsifikasyon, aroma maddesi, koyulaştırıcı ajan ve yüzey aktif madde olarak geniş gıda uygulamalarına sahip gam arabikin %10 ve %40'lık iki farklı konsantrasyonda sulu çözeltileri hazırlanmış Span 20 ve Tween 40 emülgatörleri ile ayçiçek yağında emülsiyon oleojelleri geliştirilmiştir. 1300 xg'de 5 °C'de 15 dk boyunca santrifüj edilen örneklerin yapısında herhangi bir deformasyon gözlenmemiş stabil jel formunun korunduğu tespit edilmiştir. GA2-SP20 örneğinin  $G'$  değeri yaklaşık olarak 5.000 Pa iken GA1-SP20 örneğinin  $G'$  değeri ise 2.000 Pa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde GA2-TW40 örneğinin  $G'$  değeri yaklaşık 4.000 Pa iken, GA1-TW40 örneğinde  $G'$  değeri yaklaşık olarak 2.500 Pa olduğu tespit edilmiştir. %40'lık gam arabik çözeltisi içeren örneklerin (GA2-SP20 ve GA2-TW40)  $G'$  değerlerinin; %10'luk gam arabik çözeltisi içeren örneklerin (GA1-SP20 ve GA1-TW40)  $G'$  değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Span 20 ile hazırlanan numunelerin eşdeğer özellikli Tween 40 ile hazırlanan örneklere göre daha güçlü yapılı jeller oluşturabildiği belirlenmiştir. Span 20'nin sistem içerisine daha uyumlu olduğu, oluşturduğu moleküller içi veya moleküller arası bağların jel mukavemetini pozitif yönde artırdığı düşünülmektedir. Fakat sistemdeki mevcut bağların ve mikro yapıların araştırılması ve gıda endüstrisi için daha fazla çalışma yapılması önerilmektedir.

Bitkisel proteinlerden emülsiyon oleojeli üretmek için nohut, darı ve arpa unlarıyla çalışılmıştır. Bu amaçla standart bir protein ekstraksiyon metodu ile suda çözünen ve suda kısmen çözünen protein fraksiyonları ekstrakte edilmiştir. Bitkisel proteinlerin %2'lik sulu çözeltileri hazırlanmış Span 20 emülgatörü ile ayçiçek yağında emülsiyonlar üretilmiştir. Stabil emülsiyon ortam sıcaklığına soğutulmuş ve emülsiyon oleojelleri elde edilmiştir. Isı ile denatürasyon (heat set), asit ile denatürasyon (acid set) ve bunların kombinasyonları ile olan (acid+heat set) denatürasyon işlemleri kontrol örneğine karşı uygulanmıştır. Sistemde proteinlerin ve emülgatörün su damlacığı yüzeyinde eş zamanlı emülsifiyer olarak davrandıkları ayrıca proteinlerin sulu fazda sulu sistem jeli oluşumunu sağladığı tespit edilmiştir. Protein emülgatör ko-jelatör olarak yağ fazını kıvamlaştırmayı başarabildiği gözlenmiştir. Üç tip bitkisel proteinin de kontrol örneği (ct, control), ısı denatüre örneği (hs, heat set), asit denatüre (as, asit set) örneği ve asit+ısı denatüre (ah, acid+heat set) örneklerinin  $G'$  değerinin birbirine çok yakın olduğu reolojik analizlerle tespit edilmiştir. Sonuç olarak örneklere uygulanan denatürasyon yöntemlerinin jel kuvvetliliği açısından bir farklılık yaratmadığı belirlenmiştir.

Bitkisel proteinlere benzer bir yaklaşımla jelatin, yumurta akı ve ipek fibroini olmak üzere üç farklı hayvansal proteinin %5'lik sulu çözeltileri, Span 20 emülgatörü ve ayçiçek yağı ile emülsiyonlar üretilmiştir. Emülsiyonlar ortam sıcaklığına soğutularak emülsiyon oleojelleri geliştirilmiştir. Isı ile denatürasyon (heat set), asit ile denatürasyon (acid set) ve bunların kombinasyonları ile olan (acid+heat set) denatürasyon işlemleri kontrol örneğine karşı uygulanmıştır. Protein çözünürlüğü zor olan ipek fibroini Ajisawa çözeltisi ile özel bir çözündürme metodu ile hazırlanmıştır. Üç tip hayvansal proteinin de oldukça stabil ve dayanıklı oldukları santrifüj testiyle belirlenmiştir. Denatürasyon işleminden sonra yumurta akı proteininin jel kuvvetliliğinin bir miktar arttığı, jelatin protein emülsiyon oleojellerinin tüm gruplarda en kuvvetli jel olduğu gözlenmiştir. Hayvansal protein emülsiyon oleojelleri jel kuvvetliliği yönünden sıralandığında kontrol grubu (ct) örneklerinde:  $GL > FB \geq EW$ , ısıl işlemle (hs) denatüre edilen örneklerde  $GL > EW > FB$ , asit (ac) ile denatürasyona tabi tutulan örneklerde  $GL > EW > FB$ , asit ve ısıl işlemin kombinasyonu (ac+hs) ile denatüre edilen örneklerde  $GL > EW > FB$  şeklinde olduğu gözlenmiştir. Hayvansal protein emülsiyon oleojellerinin bu başarılı sonuçları farklı gıda uygulamalarında umut vaad edici olmuş bu konunun ileri bir araştırma olarak yapılması önerilmiştir.

Üretilen oleojellerden en başarılı sonuç veren ve ürünle uyumlu olanının nişasta veya hidrokolloit içermeyen düşük yağlı mayonez üretiminde kullanılma potansiyali araştırılmış örneklerin reolojik, mikro yapısal, fizikokimyasal ve duyuşsal özellikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 90 gün boyunca 4 °C sıcaklıkta depolama stabiliteleri incelenmiştir. Ayçiçek mumu ve balina mumunun keten tohumu yağıyla oluşturduğu oleojellerle düşük yağlı mayonezler %74 yağ içeren kontrol örneğine karşı üretilmiştir. Yerel marketten satın alınan %50 yağlı ticari mayonez ile belirli nitelikler bakımından karşılaştırılmıştır. Mayonez örneklerinin pH, santrifüj stabilitesi, renk, serbest asitlik ve peroksit sayısı değerleri arasında önemli farklılık gözlenmemiştir. Üç ay depolama süresince peroksit sayılarında sürekli bir artış görülmüştür. Doymamış keten tohumu yağı ilavesi ve üretimde herhangi bir katkı maddesinin olmayışının bu duruma yol açtığı ve beklenen bir durum olduğu düşünülmüştür. PLM görüntülerinde kontrol mayonez örneğinde küçük damlacık çaplı yapıların varlığı belirlenmiş ve tüm mayonez örneklerinin emülsiyon stabilitesinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Uygulanan duyuşsal analiz sonuçlarına göre oleojellerle hazırlanan mayonezlerin sertlik ve yağlılık değerlerinin düşük olduğu serinletme özelliğinin ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tüketici testi sonuçlarına göre balina mumu ile hazırlanan mayonezin daha çok



beğenildiği ayrıca her üç mayonezin de nötral noktanın biraz üzerinde skor aldığı bir diğer ifadeyle tüketicilerin mayonezleri beğendikleri sonucuna varılmıştır. Oleojellerle hazırlanan mayonez örneklerinin kontrol örneğine göre daha yumuşak fakat daha dayanıklı bir yapıya sahip olduğu, her birinde 80 °C sıcaklıklara kadar yapının korunduğu reolojik analiz sonuçlarıyla tespit edilmiştir. Oleojel üretiminde kullanılan keten tohumu yağından kaynaklanan çok sayıda uçucu madde uçucu bileşen analizinde belirlenmiştir. Yalnızca oleojel kullanılarak hidrokolloid veya karbonhidrat polimeri içermeyen düşük yağlı mayonez üretilebileceği ortaya konmuş, üretilen mayonezin ticarileşme potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak hidrokolloid içermeyen düşük yağlı mayonez üretiminde farklı organojelatörlerle üretilen oleojellerin araştırılması önerilmektedir.

Ayçiçek yağı ile farklı organojelatör ve farklı yaklaşımlar ile geliştirilen on altı alt başlık altında incelenen pek çok yeni oleojel ve emülsiyon oleojellerinin niteliklerinin iyi olduğu daha da iyileştirilmesi için yeni Ar-ge çalışmalarına ihtiyaç olduğu sonucuna varılmıştır. Bu tez kapsamında bazı oleojelatör ajanlarıyla ilk defa olmak üzere yeni oleojeller üretilmiş ve tam karakterizasyonları yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları halihazırda bilimsel dergilerde makale olarak yayınlanmıştır. Diğerleri için ise yayın çalışmaları devam etmektedir. Benzer şekilde farklı yaklaşımlarla emüljeller de hazırlanmıştır. Literatür için oldukça yeni olan bu çalışmalardan da bilimsel yayınlar yapılacaktır. Ayrıca bu çalışma sonuçlarının endüstride ilgiyle karşılanacağı ve bazılarının uygulama sahasına çıkacağını beklemekteyiz. Bu amaçla daha ileri seviyede scale-up çalışmalarına da önayak olması muhtemeldir.

## KAYNAKÇA

- Abdollahi, M., Goli, S.A.H., and Soltanizadeh, N. (2020). "Physicochemical properties of foam templated oleogel based on gelatin and xanthan gum". *European Journal Lipid Science Technology*, 122, 1900196-1900208.
- Abdul Halim, H. S., Selamat, J., Mirhosseini, S. H., and Hussain, N. (2019). "Sensory preference and bloom stability of chocolate containing cocoa butter substitute from coconut oil". *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 18(4), 443–448.
- Abeyrathne, E.D.N.S., Huang, X., and Ahn, D.U. (2018). "Non-Invited Review Antioxidant, angiotensin-converting enzyme inhibitory activity and other functional properties of egg white proteins and their derived peptides – A review". *Poultry Science Association Inc*, 97, 1462–1468.
- Abou Arab, E.A., Helmy, I.M.F., and Barch, G.F. (2010). "Nutritional evaluation and functional properties of chickpea (*Cicer arietinum* L.) flour and the improvement of spaghetti produced from its". *Journal of American Science*, 6(10), 1055–1072.
- Aguilar-Zárate, M., Macias-Rodriguez, B.A., Toro-Vazquez, J.F., and Marangoni, A.G. (2019). "Engineering rheological properties of edible oleogels with ethylcellulose and Lecithin". *Carbohydrate Polymers*, 205, 98–105.
- Ahmed, W. and Rashid, S. (2017). "Functional and therapeutic potential of inulin: A comprehensive review". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(1), 1–13.
- Aksoy, A. (2021). "Gıdalarda pH Ölçümünün Önemi". *Haliç Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(2), 193-216.
- Aliasl khiabani, A., Tabibiazar, M., Roufegarinejad, L., Hamishehkar, H., and Alizadeh, A. (2020). "Preparation and characterization of carnauba wax/adipic acid oleogel: A new reinforced oleogel for application in cake and beef burger". *Food Chemistry* 333, 127446-127455.
- Almedia, I.F. and Bahia, M.F. (2006). "Evaluation of the physical stability of two oleogels". *International Journal Of Pharmaceutics*, 327, 73–77.

- Alsaab, H., Bonam, S.P., Bahl, D., Chowdhury, P., Alexander, K., and Boddu, S.H.S. (2016). “Organogels in drug delivery: a special emphasis on organogels pluronic lecithin”. *Journal of Pharmaceutical Science*, 19(2), 252-273.
- Altıok, E., Baycın, D., Bayraktar, O. and Ülkü S. (2008). “Isolation of polyphenols from the extracts of olive leaves (*Olea europaea* L.) by adsorption on silk fibroin”. *Separation and Purification Technology*, 62, 342–348.
- Anonim (2019). Shellac. <https://en.wikipedia.org/wiki/Shellac> (Erişim tarihi: 15.12.2019)
- Anonim (2020). Lipid Library. *X-Ray Powder Diffraction*. <https://lipidlibrary.aocs.org/> (Erişim tarihi: 22.12. 2020)
- Anonim (2020). Product Data Sheet of Finamul PGS. <https://www.fineorganics.com/additives-for-food/emulsifiers/finamul-pge-2000> (Erişim tarihi: 10.05.2020)
- Anonim (2020). Product Specifications of Glycerol monostearate, purified. <https://www.alfa.com/en/catalog/043883/> (Erişim tarihi:10.01.2020)
- Anonim. (2021). Animal waxes. <http://cyberlipid.gerli.com/lipids/wax-esters/#1> (Erişim tarihi: 01.02.2021)
- AOCS (1998). Method Ca 5a-40, Free Fatty Acids. Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist’s Society (5th ed.). American Oil Chemist’s Society, Champaign: IL, USA.
- AOCS (1998). Method Cd 8-53, Peroxide Value: Acetic Acid–Chloroform Method. Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist’s Society (5th ed.). American Oil Chemist’s Society, Champaign: IL, USA.
- AOCS. (2012). AOCS Official Method Cj 2-95. X-ray Diffraction Analysis of Fats. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 6th Ed., 2009. 2011-2012 Methods and Additions and Revisions.
- Arioğlu, H. (2016). “Türkiye’de yağlı tohum ve ham yağ üretimi, sorunlar ve çözüm önerileri”. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 25 (Özel sayı-2), 357-368.

- Axelos, M.A.V. and Thibault, J.F (1991). “Influence of the substituents of the carboxyl groups and of the rhamnose content on the solution properties and flexibility of pectins”. *International Journal of Biological Macromolecules*, 13(2), 77-82.
- Aydeniz Güneşer, B., and Yılmaz, E. (2019). “Comparing the effects of conventional and microwave roasting methods for bioactive composition and the sensory quality of cold pressed orange seed oil”. *Journal of Food Science and Technology*, 56(2), 634–642.
- Bakshi, P.S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., and Kumar, N.S. (2020). “Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications”. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 1072–1083.
- Banerjee, S., and Bhattacharya, S. (2012). “Food gels: gelling process and new applications”. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52, 334-346.
- Barak, S., Mudgil, D. and Taneja, S. (2020). “Exudate gums: chemistry, properties and food applications – A review”. *Journal of Science Food Agricultural*, 100, 2828–2835.
- Baraki, S.Y., Jiang, Y., Li, X., Debeli, D.K., Wang, B.,Feng, X., Mao, Z., and Sui, X. (2021). “Stable sunflower oil oleogel from oil/water pickering emulsion with regenerated chitin”. *LWT - Food Science and Technology*, 146, 111483-111495.
- Baran, N., Singh, V.K., Pal, K., Anis, A., Pradhan, D.K., and Pramanik, K. (2014). “Development and characterization of soy lecithin and palm oil-based organogels”. *Journal Polymer-Plastics Technology & Engineering*, 53(9), 865–879.
- Barbut, S. and Marangoni, A.G. (2019). “Organogels use in meat processing – effects of fat/oil type and heating rate”. *Meat Science*, 149, 9–13.
- Başoğlu, F. (2012). *Yemeklik Yağ Teknolojisi*. Dora Yayınları (3. Baskı): Bursa.
- Bemer, H.L., Limbaugh, M., Cramer, E.D., Harper, W.J. and Maleky, F. (2016). “Vegetable organogels incorporation in cream cheese products”. *Food Research International*, 85, 67-75.
- Bin Sintang, M.D., Danthine, S., Brown, A., Van de Walle, D., Patel, A.R., Tavernier, I., Rimaux, T. and Dewenttinck, K. (2017). “Phytosterols-induced viscoelasticity of oleogels prepared by using monoglycerides”. *Food Research International*, 100(1), 832-840.

- Blake, A.I., Co, E.D. and Marangoni, A.G. (2014). “Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91, 885–903.
- Blake, A.I. and Marangoni, A.G. (2015). “The use of cooling rate to engineer the microstructure and oil binding capacity of wax crystal networks”. *Food Biophysics*, 10(4), 456-465.
- Bot, A., and Flöter, E. (2011). “Edible Oil Organogels Based on Self Assembled  $\beta$ -sitosterol +  $\gamma$ -oryzanol Tubules”. A.G. Marangoni and N. Garti (ed.). in: *Edible Oleogels: Structure and Health Implications*. (pp. 49–79). AOCS Press: Urbana, Illinois.
- Bot, A. and Flöter, E. (2018). “Structuring Edible Oil Phases with Fatty Acids and Alcohols”. A.R. Patel, (ed.) in: *Edible Oil Structuring: Concept, Methods and Applications* (pp. 95-105). Royal Society Chemistry: Cambridge, UK.
- Botega, D.C.Z. (2012). Application of rice bran wax organogel to substitute solid fat and enhance unsaturated fat content in ice cream. Master of Science thesis, The University of Guelph, Ontario, Canada.
- Botega, D.C.Z., Nogueira, C., Moura, N.M., Martinez, R.M., Rodrigues, C., and Barrera-Arellano, D. (2021). “Influence of Aqueous Matrices into Candelilla Wax Organogels Emulsions for Topical Applications”. *Journal American Oil Chemical Society*. 98, 317–328.
- Boukid, F. (2021). “Chickpea (*Cicer arietinum* L.) protein as a prospective plant-based ingredient: a review”. *International Journal of Food Science and Technology*, 56, 5435-5444.
- Bradford, M.M., (1976). “A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-dye Binding”, *Analytical Biochemistry*, 72, 248-54.
- Calligaris, S., Mirolo, G., Pieve, S.D., Arrighetti, G. and Nicoli, M.C. (2014). “Effect of oil type on formation, structure and thermal properties of  $\gamma$ -oryzanol and  $\beta$ -sitosterol-based organogels”. *Food Biophysics*, 9, 69-75.

- Cebi, N., Dogan, C.E., Mesec, A.E., Ozdemir, D., Arıcı, M. and Sagdic, O. (2019). “A rapid ATR-FTIR spectroscopic method for classification of gelatin gummy candies in relation to the gelatin source”. *Food Chemistry*, 277, 373–381.
- Chan, S.Y., Choo, S.W., Young D.J. and Loh, X.J. (2017). “Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology”. *Carbohydrate Polymers*, 161, 118–139.
- Chaves, K.F., Barrera-Arellano, D. and Ribeiro, A.P.B. (2018). “Potential application of lipid organogels for food industry”. *Food Research International*, 105, 863-872.
- Chen, C.H., Van Damme, I. and Terentjev, E.M. (2009). “Phase behavior of c18 monoglyceride in hydrophobic solutions”. *Soft Matter*, 5(2), 432–439.
- Chen, Q. H., Zheng, J., Xu, Y. T., Yin, S. W., Liu, F., and Tang, C. H. (2018). “Surface modification improves fabrication of Pickering high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals”. *Food Hydrocolloids*, 75, 125–130.
- Chiavaro, E., Vittadini, E., and Corradini, C. (2007). “Physicochemical characterization and stability of inulin gels”. *European Food Research and Technology*, 225, 85–94.
- Chrysam, M. M. (1996). “Edible oil and Fat products: Specialty Oils and Oil Products.” F. Shahidi (ed.). in: *Bailey’s Industrial Oil & Fat Products (Fifth edition)* (pp. 67-68, 92-96). Wiley-Interscience Publication: New York, USA.
- Ciriminna, R., Chavarría-Hernández, N., Hernández, A.I.R., and Pagliaro, M. (2015). “Pectin: A new perspective from the biorefinery standpoint”. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9(4), 366-377.
- Co, E.D. and Marangoni, A.G., (2012). “Organogels: an alternative edible oil-structuring method”. *Journal American Oil Chemist’s Society*. 89(5), 749–780.
- Co, E.D. and Marangoni, A.G. (2018). “Oleogels: An Introduction”. A.G., Marangoni, and N., Garti, (ed.). in: *Edible Oleogels Structure and Health Implications*. (pp1–29). AOCS Press: San Diego, CA, USA.
- Çelik, I., Yilmaz, Y., Isik, F., and Üstün, O. (2006). “Effect of soapwort extract on physical and sensory properties of sponge cakes and rheological properties of sponge cake batters”. *Food Chemistry*, 101(3), 907–911.

- Da Pieve, S., Calligaris, S., Co, E., Nicoli M., and Marangoni, A. (2010). "Shear nanostructuring of monoglyceride organogels". *Food Biophysics*, 5 (3), 211-217.
- Da Pieve, S., Calligaris, S., Panozzo, A., Arrighetti, G., and Nicoli, M. C. (2011). "Effect of monoglyceride organogel structure on cod liver oil stability". *Food Research International*, 44(9), 2978–2983.
- Da Silva, T.L., Arellano, D.B., and Martini, S. (2018). "Physical properties of candelilla wax, monoacylglycerols, and fully hydrogenated oil oleogels". *Journal of American Oil Chemical Society*, 95 (7), 797–811.
- Dai, L., Yang, S., Wei, Y., Sun, C., McClements, D.J., Mao, L., and Gao, Y., (2019). "Development of stable high internal phase emulsions by pickering stabilization: Utilization of zein-propylene glycol alginate-rhamnolipid complex particles as colloidal emulsifiers". *Food Chemistry*, 275, 246–254.
- Daniel, J. and Rajasekharan, R. (2003). "Organogelation of plant oils and hydrocarbons by long-chain saturated FA, fatty alcohols, wax esters, and dicarboxylic acids". *Journal of the American Chemical Society*, 80, 417-421.
- Dassanayake L.S.K., Kodali D.R., Ueno S. and Sato K., (2009). "Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels". *Journal of American Oil Chemists' Society*, 86, 1163–1173.
- Davidovich-Pinhas, M., Barbut, S., and Marangoni, A.G. (2015a). "The gelation of oil using ethyl cellulose". *Carbohydrate Polymers*, 117, 869–878.
- Davidovich-Pinhas, M., Barbut, S. and Marangoni, A.G. (2015b). "The role of surfactants on ethylcellulose oleogel structure and mechanical properties". *Carbohydrate Polymers*, 127, 355–362.
- De Morais, J.M., dos Santos, O.D.H., Delicato, T., Gonçalves, R.A., and da Rocha-Filho, P.A. (2006). "Physicochemical characterization of canola oil/water nano-emulsions obtained by determination of required HLB number and emulsion phase inversion methods". *Journal of Dispersion Science Technology*, 27, 109–115.

- De Oliveira, G.M., Stahl, M.A., Ribeiro, A.P.B., Grimaldi, R., Cardoso, L.P., and Kieckbusch, T.G. (2015). “Development of zero trans/low sat fat systems structured with sorbitan monostearate and fully hydrogenated canola oil”. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117, 1762–1771.
- De Vries, A., Hendriks, J., van der Linden, E., and Scholten, E. (2015). “Protein oleogels from protein hydrogels via a stepwise solvent exchange route”. *Langmuir*, 31(51), 13850-13859.
- De Vries, A., Wesseling, A., van der Linden, E. and Scholten, E. (2017). “Protein oleogels from heat-set whey protein aggregates”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 486, 75–83.
- Desplanques, S., Renou, F., Grisel, M., and Malhiac, C. (2012). “Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions”. *Food Hydrocolloids*, 27, 401-410.
- Dickinson, E. (2012). “Emulsion gels: the structuring of soft solids with protein stabilized oil droplets”. *Food Hydrocolloids*, 28, 224-241.
- Doan, C.D., Van de Walle, D., Dewettinck, K., and Patel, A.R. (2015). “Evaluating the oil-gelling properties of natural waxes in rice bran oil: rheological, thermal, and microstructural study”. *Journal of American Oil Chemist’s Society*, 92(6), 801-811.
- Doan, C.D., Patel, A.R., Tavernier, I., Clercq, N.D., Raemdonck, K.V., d. Walle, D.V. Delbaere, C. and Dewettinck, K. (2016). “The feasibility of wax-based oleogel as a potential co-structurant with palm oil in low-saturated fat confectionery fillings”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118, 1903–1914.
- Doan, C. D., Tavernier, I., Okuro, P. K., and Dewettinck, K. (2018). “Internal and external factors affecting the crystallization, gelation and applicability of wax-based oleogels in food industry”. *Innovative Food Science Emerging Technology*, 45, 42–52.
- Domingues, M.A.F., Ribeiro, A.P.B., Chiu, M.C. and Gonçalves, L.A.G. (2015). “Sorbitan and sucrose esters as modifiers of the solidification properties of zero trans fats”. *LWT- Food Science Technology*, 62(1), 122–130.



- Dong, X. and Zhang, Y-Q. (2020). “An insight on egg white: From most common functional food to biomaterial application”. *Journal Biomedical Materials Research*, 109, 1045–1058.
- EFSA (2012). “Scientific Opinion on the substantiation of health claims related to alpha cyclodextrin and reduction of post prandial glycaemic responses (ID 2926, further assessment) pursuant to Article 13(1) of Regulation (EC) No 1924/2006”. *EFSA Journal*, 10(6), 2713-2723.
- Eisa, A.H., Laufer, S., Rosen-Kligvasser, J. and Davidovich-Pinhas, M. (2020). “Stabilization of ethyl-cellulose oleogel network using lauric acid”. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122 (1900044), 2-10.
- FAO (2020). FAOSTAT Food and Agriculture data. İstatistik Bölümü İnternet Sitesi, <http://www.fao.org> (Erişim tarihi: 25.08.2021)
- Fayaz, G., Calligaris, S., and Nicoli, M.C. (2020). “Comparative study on the ability of different oleogelators to structure sunflower oil”. *Food Biophysics*, 15, 42-49.
- Feng, X., Dai, H., Liang Maa, L., Fu, Y., Yu, Y., Zhou, H., Guo, T., Zhu, H., Wang, H., Zhang, and Y. (2020). “Properties of Pickering emulsion stabilized by food-grade gelatin nanoparticles: influence of the nanoparticles concentration”. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 196, 111294-111394.
- Fennema, O.W. (1985). *Food Chemistry*. Marcel Dekker: Newyork, USA.
- Gallego, R., Arteaga, J.F., Valencia, C. and Franco, J.M. (2013). “Rheology and thermal degradation of isocyanate-functionalized methyl cellulosebased oleogels”. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 152–160.
- Gandolfo, F.G., Bot, A. and Flöter E. (2004). “Structuring of edible oils by long-chain FA, fatty alcohols, and their mixtures”. *Journal of the American Chemical Society*, 81 (1), 1-6.
- Gao, Z.M., Yang, X.Q., Wu, N.N., Wang, L.J., Wang, J.M., Guo, J., and Yin, S.W. (2014). “Protein-based pickering emulsion and oil gel prepared by complexes of zein colloidal particles and stearate”. *Journal of Agricultural of Food Chemistry*, 62(12), 2672–2678.

- Gao, Y. and Wu, S. (2020). “Development and evaluation of a novel oleogel system based on starch–water–wax–oil”. *Food Function*, 11, 7727–7735.
- Geremias-Andrade, I.M., Souki, N.P., Moraes, I.C., and Pinho, S.C. (2017). “Rheological and mechanical characterization of curcumin-loaded emulsion-filled gels produced with whey protein isolate and xanthan gum”. *LWT Food Science and Technology*, 86, 166–173.
- Ghan, S.Y., Siow L.F., Tan, C.P., Cheong, K.W. and Thoo, Y.Y (2020). ”Influence of soya lecithin, sorbitan and glyceryl monostearate on physicochemical properties of organogels”. *Food Biophysics*, 15, 386–395.
- Ghotra, B.S., Dyal, S.D., and Narine, S.S. (2002). “Lipid shortenings: A review”. *Food Research International*, 35(10), 1015-1048.
- Giacomozzi, A.S., Carrín, M.E., and Palla, C.A. (2021). “Storage stability of oleogels made from monoglycerides and high oleic sunflower oil”. *Food Biophysics*, 16, 306-316.
- Goertzen, A.D., House J.D., Nickerson, M.T., and Tanaka, T. (2020). “The impact of enzymatic hydrolysis using three enzymes on the nutritional properties of a chickpea protein isolate”. *Cereal Chemistry*, 98, 275–284.
- Gonzalez, P.J. and Seorensen, P.M. (2020). “Characterization of saponin foam from *Saponaria officinalis* for food applications”. *Food Hydrocolloids*, 101, 105541-105551.
- Gopalan, C., Sastri, B.V.R., Balasubramanian, S.C., Rao, B.S.N., Deosthale, Y.G., and Pant, K.C. (2007). *Nutritive value of Indian foods*. National Institute of Nutrition, Hyderabad: Indian Council of Medical Research, India.
- Gravelle, A.J., Davidovich-Pinhas, M. , Barbut, S. and Marangoni, A.G. (2017). “Influencing the crystallization behaviour of binary mixtures of stearyl alcohol and stearic acid (SOSA) using ethycellulose”. *Food Research International*, 91, 1-10.
- Gu, J., Xin, Z., Meng, X., Sun, S., Qiao, Q. and Deng, H. (2016). “A “reduced-pressure distillation” method to prepare zein-based fat analogue for application in mayonnaise formulation”. *Journal of Food Engineering*, 182, 1-8.

- Guadino, N., Ghazani, S.M., Clark, S., Marangoni, A.G. and Avecedo, N.C. (2019). “Development of lecithin and stearic acid based oleogels and oleogel emulsions for edible semisolid applications”. *Food Research International*, 116, 79–89.
- Habiyaremye, C., Matanguihan, J.B., Guedes, J.A., Ganjyal, G.M., Whiteman, M.R., Kidwell, K.K. and Murphy, K.M. (2017). “Proso millet (*panicum miliaceum* l.) and its potential for cultivation in the pacific northwest, u.s.: a Review”. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1-17.
- Harris, L., Rosen-Kligvasser, J. and Davidovich-Pinhas, M. (2019). “Gelation of oil using combination of different free fatty acids”. *Food Structure*, 21, 100121-100131.
- Hcini, K., Lozano-Pérez, A.A., Cenis, J.L., Quílez, M. and Jordán, M.J. (2021). “Extraction and encapsulation of phenolic compounds of tunisian rosemary (*rosmarinus officinalis* l.) extracts in silk fibroin nanoparticles”. *Plants*, 10, 2312-2323.
- Holey, S.A., Sekhar, K.P.C., Mishra, S.S., Kanjilal, S. and Nayak, R.R. (2021). “Sunflower wax-based oleogel emulsions: physicochemical characterizations and food application”. *ACS Food Science and Technology*, 1, 152-164.
- Houde, M., Khodaei, N., Benkerroum, N., and Karboune, S. (2018). “Barley protein concentrates: Extraction, structural and functional properties”. *Food Chemistry*, 254, 367–376.
- Hwang, H-S, Kim, S., Singh, M., Winkler-Moser, J., and Liu, S. (2012). “Organogel formation of soybean oil with waxes”. *Journal of American Oil Chemical Society*, 89(4), 639–647.
- Hwang H.-S., Singh M., Bakota E.L., Kim S., Winkler-Moser J., and Liu S., (2013). “Margarine from organogels of plant wax and soybean oil”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90, 1705–1712.
- Hwang, H. S., Kim, S., Evans, K. O., Koga, C. and Lee, Y. (2015). “Morphology and networks of sunflower wax crystals in soybean oil organogel”. *Food Science and Human Nutrition*, 5, 10–20.
- ISO (2012). Animal and vegetable fats and oils. Determination of solid fat content by pulsed NMR-Part 2: Indirect method. ISO/TC 34/SC 11, On-line version

- İdris, O.H.M., Williams, P.A., and Phillips, G.O. (1998). "Characterisation of gum from Acacia senegal trees of different age and location using multidetection gel permeation chromatography". *Food Hydrocolloids*, 12(4), 379-388.
- Jang, A., Bae, W., Hwang, H.S., Lee, H.G. and Lee, S. (2015). "Evaluation of canola oil oleogels with candelilla wax as an alternative to shortening in baked goods". *Food Chemistry*, 187, 525–529.
- Jansook, P., Ogawa, N., and Loftsson, T. (2018). "Cyclodextrins: Structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications". *International Journal of Pharmaceutics*, 535(1), 272–284.
- Jiang, Y., Liu, L., Wang, B., Sui, X., Zhong, Y., Zhang, L., Mao, Z., and Xu, H. (2018). "Cellulose-rich oleogels prepared with an emulsion-templated approach". *Food Hydrocolloids*, 77, 460-464.
- Jiang, Z., Geng, S., Liu, C., Jiang, J. and Liu, B. (2019). "Preparation and characterization of lutein ester-loaded oleogels developed by monostearin and sunflower oil". *Journal of Biochemistry*, 43, 12992-12999.
- Karim, A.A. and Bhat, R. (2008). "Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects". *Trends in Food Science & Technology*, 19 (12), 644-656.
- Kaur, N., and Gupta, A. K. (2002). "Applications of inulin and oligofructose in health and nutrition". *Journal of Biosciences*, 27(7), 703–14.
- Kaushik, I., Jain, A., Greval, R.B., Siddiqui, S., Gahlot, R. and Anju, R. (2017). "Organogelation: it's food application". *MOJ Food Processing Technology*, 4(2), 66-72.
- Kayahan, M. (2003). *Yağ Kimyası*. ODTÜ Yayıncılık: Ankara.
- Kellens, M., Meeussen, W. and Reynaers, H. (1992) "Study of polymorphism and crystallization kinetics of tripalmitin: a microscopic approach". *Journal of American Oil Chemists' Society*, 69, 906-911.

- Keskin Uslu, E and Yılmaz, E. (2021). "Preparation and characterization of oleogels with tallow and partially hydrolyzed tallow as organogelators". *Grasas Y Acetias*, 72(1), 388-402.
- Keskin Uslu, E. ve Yılmaz, E. (2019). "Protein emülsiyon ağıyla yapılandırılmış oleojeller". *Akademik Gıda*, 17(3), 410-416.
- Kesselman, E. and Shimoni, E. (2007). "Imaging of oil/monoglyceride networks by polarizing near-field scanning optical microscopy". *Food Biophysics*, 2, 117-123.
- Kim, J.Y., Lim, J., Lee, J.H., Hwang, S. and Lee, S. (2017). "Utilization of oleogels as a replacement for solid fat in aerated baked goods: physicochemical, rheological, and tomographic characterization". *Journal of Food Science*, 82(2), 445-453.
- Kodeks (2017). Codex Alimentarius, International Food Standards, Standard for Named Vegetable Oils, Codex Standarts 210-1999.
- Kumar R and Katare, O.P. (2005). "Lecithin organogels as a potential phospholipid-structured system for topical drug delivery: a review". *An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 6(2), 298-310.
- Kumar, D.P., Hymavathi, T.V., Roberts, P., and Sujatha, M. (2018). "Effect of heat treatment and gamma irradiation on the total bacterial count of selected millet grains (jowar, bajra and foxtail)". *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(2), 1293–1300.
- Kupiec, M., Zbikowska, A., Marciniak-Lukasiak, K., and Kowalska, M. (2020). "Rapeseed oil in new application: assessment of structure of oleogels based on their physicochemical properties and microscopic observations". *Agriculture*, 10, 211-222.
- Lee, Y.S., Tart'E, R., and Acevedo, N.C. (2021). "Synergistic effects of starch nanoparticles and chitin nanofibers on the stability of oil-in-water Pickering emulsions". *Food Chemistry*, 363, 130301-130311.
- Lei, L., He, Z., Chen, H., McClements, D.J., Li, B. and Li, Y. (2015). "Microstructural, rheological, and antibacterial properties of cross-linked chitosan emulgels". *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 100114–100122.

- Li, S. and Parish, E.J. (1997). "The chemistry of waxes and sterols". C.C. Akoh, and D.B. Min, (ed.). in: *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. (pp. 89-114). Marcel Dekker: New York, USA.
- Li, J., Wang, Y., Jin, W., Zhou, B. and Li, B. (2014). "Application of micronized konjac gel for fat analogue in mayonnaise". *Food Hydrocolloids*, 35, 375-382.
- Li, C., You, Y., Lu, Z., Gu, Y., Hong, Y., Cheng, L., Ban, X., and Li, Z. (2021a). "Alcohol complexing agents influence bacterial  $\alpha$ -cyclodextrin production". *LWT - Food Science and Technology*, 135, 110031-110043.
- Li, S., Wang, K., Huang, Q., and Geng, F. (2021b). "Microwave pretreatment enhanced the properties of ovalbumin-inulin-oil emulsion gels and improved the storage stability of pomegranate seed oil". *Food Hydrocolloids*, 113, 106548-106558.
- Li, L., Taha, A., Geng, M., Zhang, Z., Su, H., Xu, X., Pan, S., and Hu, H. (2021c). "Ultrasound-assisted gelation of  $\beta$ -carotene enriched oleogels based on candelilla wax-nut oils: Physical properties and in-vitro digestion analysis". *Ultrasonics Sonochemistry*, 79, 105762-105772.
- Lin, L., Liao, X., and Cui, H. (2019). "Cold plasma treated thyme essential oil/silk fibroin nanofibers against *Salmonella Typhimurium* in poultry meat". *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100337-100347.
- Liu, H., Xu, X.M., and Guo, Sh. D. (2007). "Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics". *LWT- Food Science and Technology* 40, 946-954.
- Liu, X., Chen, X-W., Guo, J., Yin, S-W., and Yang, X-Q. (2016). "Wheat gluten based percolating emulsion gels as simple strategy for structuring liquid oil". *Food Hydrocolloids*, 61, 747-755.
- Lopez-Martinez, A., Charo-Alonso, M.A., Marangoni, A.G. and Toro-Vazquez, J.F. (2015). "Monoglyceride organogels developed in vegetable oil with and without ethylcellulose". *Food Research International*, 72, 37-46.
- Lopez-Santmarina, A., Mondragon, A.C., Lamas, A., Miranda, J.M., Franco, C.M. and Cepeda, A. (2020). "Animal-origin prebiotics based on chitin: an alternative for the future? a critical review". *Foods*, 9, 782-800.

- Luo, S-Z, Hu, X-F., Jia, Y-J., Pan, L-H., Zheng, Z., Zhao, Y-Y., Mu, D-D., Zhong, X-Y., and Jiang, S-T. (2019). “Camellia oil-based oleogels structuring with tea polyphenol-palmitate particles and citrus pectin by emulsion-templated method: preparation, characterization and potential application”. *Food Hydrocolloids*, 95, 76–87.
- Lupi, F.R., Gabriele, D., Greco, V., Baldino, N., Seta, L. and De Cindio, B. (2013). “A rheological characterisation of an olive oil/fatty alcohols organogel”. *Food Research International*, 51(2), 510–517.
- Lupi, F.R., Gabriele, G., Seta, L., Baldino, N., Cindio, B., and Marino, R. (2015). “Rheological investigation of pectin-based emulsion gels for pharmaceutical and cosmetic uses”. *Rheol Acta*, 54, 41–52.
- Ma, L., and Barbosa-Canovas, G. V. (1995). “Rheological characterization of mayonnaise. Part II: Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations”. *Journal of Food Engineering*, 25, 409– 425.
- MacDougall, C., Razul, M., Papp-Szabo, E., Peyronel, F., Hanna, C., Marangoni, A.G. and Pink, D. (2012). “Nanoscale characteristics of triacylglycerol oils: phase separation and binding energies of two-component oils to crystalline nanoplatelets”. *Faraday Discuss.*, 158, 425–433.
- Marangoni A.G., and Garti N. (2011). “An Overview of the Past, Present and Future of Organogels”. A.G., Marangoni and N., Garti. (ed.). in: *Edible Oleogels: Structure and Health Implications*. (s. 1–18.). AOCS Press: Urbana Illinois.
- Marangoni, A.G. (2000). “Elasticity of high-volume-fraction fractal aggregate networks: A thermodynamic approach”. *Physical Review B*, 62, 13951-13961.
- Marangoni, A.G. and Co, E.D. (2012). “Organogels: an alternative edible oil-structuring method”. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 89, 749-780.
- Marelli, B., Brenckle, M.A., Kaplan, D.L., and Omenetto, F.G., (2016). “Silk fibroin as edible coating for perishable food preservation”. *Scientific Reports*, 6 (1), 107-117.
- Martin, C., Pignon, F., Piau, J.M., Magnin, A., Lindner, P., and Cabane, B. (2002). “Dissociation of thixotropic clay gels”. *Physical Review E*, 66(2), 021401-021412.

- Martín-Alfonso, J.E. and Franco, J.M. (2015). “Influence of polymer reprocessing cycles on the microstructure and rheological behavior of polypropylene/mineral oil oleogels”. *Polymer Testing*, 45, 12–19.
- Martín-Alfonso, J.E. and Valencia C. (2015). “Tribological, rheological, and microstructural characterization of oleogels based on eva copolymer and vegetables oils for lubricant applications”. *Tribology International*, 90, 426-434.
- Martins, A.J., Cerqueira, M.A., Fasolin, L.H., Cunha, R.L., and Vicente, A.A. (2016). “Beeswax organogels: influence of gelator concentration and oil type in the gelation process”. *Food Research International*, 84, 170-179.
- Martins A.J., Vicente A.A., Cunha R.L., and Cerqueira, M.A. (2018) “Edible oleogels: an opportunity for fat replacement in foods”. *Food Function*, 9, 758-773.
- Marty, S., Baker, K., Dibildox-Alvarado, E., and Ract, J. (2005). “Monitoring and quantifying of oil migration in cocoa butter using a flatbed scanner and fluorescence light microscopy”. *Food Research International*, 8(10), 1189–1197.
- Matencio, A., Navarro-Orcajada, S., García-Carmona, F., and López-Nicolás, J-M. (2020) “Applications of cyclodextrins in food science. A review”. *Trends in Food Science & Technology*, 104, 132–143.
- Mattice, K.D. and Marangoni, A.G. (2018). “New Insights into Wax Crystal Networks in Oleogels”. A.R. Patel, (ed.) in: *Edible Oil Structuring: Concept, Methods and Applications* (pp. 71-94). Royal Society Chemistry: Cambridge, UK.
- McClements, D.J., Decker, E.A., and Weiss, J., (2007). “Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components”. *Journal of Food Science*, 72, 109-124.
- Meilgaard M., Civille, G.V. and Carr, B.T. (1991). *Sensory Evaluation Techniques*. CRC Pres: Boca Raton, ABD.
- Meng, Z., Qi, K., Guo, Y., Wang, Y and Liu, Y. (2018a). “Macro-micro structure characterization and molecular properties of emulsion-templated polysaccharide oleogels”. *Food Hydrocolloids*, 77, 17-29.



- Meng, Z., Qi, K., Guo, Y., Wang, Y., and Liu, Y. (2018b). Effects of thickening agents on the formation and properties of edible oleogels based on hydroxypropyl methyl cellulose. *Food Chemistry*, 246: 137-149.
- Meng, Z., Guo, Y., Wang, Y., and Liu, Y. (2019). “Oleogels from sodium stearyl lactylate-based lamellar crystals: Structural characterization and bread application”. *Food Chemistry*, 292, 134–142.
- Mensink, M.A., Frijlink, H.W., Maarschalk, K.V., and Hinrichs, W.L.J. (2015). “Inulin, a flexible oligosaccharide 1: review of its physicochemical characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 130, 405–419.
- Mert, B. and Demirkesen, I. (2016a). “Evaluation of highly unsaturated oleogels as shortening replacer in a short dough product”. *LWT – Food Science Technology*, 68, 477–484.
- Mert, B. and Demirkesen, İ. (2016b). “Reducing saturated fat with oleogel/ shortening blends in baked product”. *Food Chemistry*, 199, 809–816.
- Mezger, T.G. (2014). *Applied Rheology*. Anton Paar GmbH: Austria.
- Moriano, M.E. and Alamprese, C. (2017). “Organogels as novel ingredients for low saturated fat ice creams”. *LWT - Food Science and Technology*, 86, 371-376.
- Moriyama, H., Saito, Y., and Bagchi, D. (2013). “Characterization of cyclodextrin nanoparticles as emulsifiers”. Shahidi, F., Bagchi, D. (ed.). in: *Bio-nanotechnology* (pp. 476–486). John Wiley & Sons, Ltd.: Newyork.
- Morris, E.R., Powell, D.A., Gidley, M.J., and Rees, D.A. (1982). “Conformations and interactions of pectins : I. Polymorphism between gel and solid states of calcium polygalacturonate”. *Journal of Molecular Biology*, 155 (4), 507-516.
- Moussa, Z., Hmadeh, M., Abiad, M.G., Dib, O.M., and Patra, D. (2016). “Encapsulation of curcumin in cyclodextrin-metal organic frameworks: Dissociation of loaded CD-MOFs enhances stability of curcumin”. *Food Chemistry*, 212, 485–494.

- Mujtaba, M., Morsi, R.E., Kerch, G., Elsabee, M.Z., Kaya, M., Labidi, L., and Khawar, K.M. (2019). “Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review”. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 889–904.
- Muller-Maatsch, J., Caligiani, A., Tedeschi, T., Elst, K., and Sforza, S. (2014). “Simple and validated quantitative  $^1\text{H}$  NMR method for the determination of methylation, acetylation, and feruloylation degree of pectin”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(37), 9081–9087.
- Nair, K.K., Kharb, S. and Thompkinson, D.K. (2010). “Inulin dietary fiber with functional and health attributes—a review”. *Food Reviews International*, 26, 189–203.
- Nas, S. Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M. (2001). *Bitkisel Yağ Teknolojisi*. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Matbaası (3. Baskı): Denizli.
- Nasirpour-Tabrizi, P., Azadmard-Damirchi, S., Hesari, J., Khakbaz Heshmati, M. and Savage, GP. (2020). “Rheological and physicochemical properties of novel low-fat emulgels containing flaxseed oil as a rich source of  $\omega$ -3 fatty acids”. *LWT- Food Science and Technology*. 133, 110107-110117.
- Nephomnyshy, I., Rosen-Kligvasser, J., and Davidovich-Pinhas, M. (2020). “The development of a direct approach to formulate high oil content zein-based emulsion gels using moderate temperatures”. *Food Hydrocolloids*, 101, 105528-105538.
- Nikiforidis, C. V. and Scholten, E. (2014). “Self-assemblies of lecithin and alpha-tocopherol as gelators of lipid material” *RSC Advances*, 4(5), 2466–2473.
- Nourbehesht, N., Shekarchizadeh, H., and Soltanizadeh, N. (2017). “Investigation of stability, consistency, and oil oxidation of emulsion filled gel prepared by inulin and rice bran oil using ultrasonic radiation”. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 585–593.
- O’Brien, R.D., Farr, W.E. and Wan, P.J. (2000). *Introduction to Fats and Oils Technology*. AOCS press: Champaign, Illinois.
- O'Brien, R.D. (2004). *Fats and Oils: Formulating and Processing For Applications*. CRC press LLC: Boca Raton, Florida.

- Ojijo, N. K. O., Neeman, I., Eger, S., and Shimoni, E. (2004). "Effects of monoglyceride content, cooling rate and shear on the rheological properties of olive oil/monoglyceride gel networks". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(12), 1585–1593.
- Okuro, P.K., Tavernier, I., Bin Sintang, M.D., Skirtach, A.G., Vicente, A.A., Dewettinck, K. and Cunha, R.L. (2018). "Synergistic interactions between lecithin and fruit wax in oleogel formation". *Food Function*, 9, 1755-1767.
- Oleszek, M and Oleszek, W. (2020). *Saponins in Food. Handbook of Dietary Phytochemicals*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.
- Öğütçü, M. and Yilmaz, E. (2014). "Oleogels of virgin olive oil with carnauba wax and monoglyceride as spreadable products". *Grasas Y Aceite*, 65(3), 1–11.
- Öğütçü, M. and Yilmaz, E. (2015). "Characterization of hazelnut oil oleogels prepared with sunflower and carnauba waxes". *International Journal of Food Properties*, 18, 1741-1755.
- Öğütçü, M., Arifoğlu, N., and Yılmaz, E. (2015). "Preparation and characterization of virgin olive oil-beeswax oleogel emulsion products". *Journal of American Oil Chemical Society*, 92, 459–471.
- Padma Ishwarya S., Sandhya, R. and Nisha, P. (2021). "Advances and prospects in the food applications of pectin hydrogels". *Critical Reviews In Food Science and Nutrition*, 1, 1-25.
- Pakseresht, S. and Tehrani, M.M. (2020). "Advances in multi-component supramolecular oleogels- a review". *Food Reviews International*, 1, 1-23.
- Pal, R. (1996). "Effect of droplet size on the rheology of emulsions". *AIChE Journal*, 42(11), 3181–3190.
- Pan, J., Tang, L., Dong, Q., Li, Y., and Zhang, H. (2021). "Effect of oleogelation on physical properties and oxidative stability of camellia oil-based oleogels and oleogel emulsions". *Food Research International*, 140, 110057-110067.

- Park, C., Bemer, H.L. and Maleky, F (2018). “Oxidative stability of rice bran wax oleogels and an oleogel cream cheese product”. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*. 95, 1267–1275.
- Patel, A.R., Schatteman, D., Vos, W.H.D., and Dewettinck, K. (2013a). “Shellac as a natural material to structure a liquid oil-based thermo reversible soft matter system”. *RSC Advances*, 3(16), 5324–5327.
- Patel, A.R., Schatteman, D., De Vos, V.H., Lesaffer, A., and Dewettinck, K. (2013b). “Preparation and rheological characterization of shellac oleogels and oleogel-based emulsions”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 411, 114–121.
- Patel, A.R., Rodriguez, Y., Lesaffer, A., and Dewettinck, K. (2014a). “High internal phase emulsion gels (hipe-gels) prepared using food-grade components”. *RSC Advances*, 4(35), 18136–18140.
- Patel, A.R., Cludts, N., Sintang, M.D.B., Lesaffer, A. and Dewettinck, K. (2014b). “Edible oleogels based on water soluble food polymers: preparation, characterization and potential application”. *Food Function*, 5 (11), 2833–2841.
- Patel, A.R., Rajarethinem, P.S., Gredowska, A., Turhan, O., Lesaffer, A., De Vos, W.H. and Dewettinck, K. (2014c). “Edible applications of shellac oleogels: spreads, chocolate paste and cakes”. *Food & Function*, 5(4), 645–652.
- Patel, A.R., Cludts, N., Bin Sintang, M.D., Lewille, B., Lesaffer, A., and Dewettinck, K. (2014d). “Polysaccharide-based oleogels prepared with an emulsion-templated approach”. *Chem PhysChem*, 15, 3435 – 3439.
- Patel, A.R., Rajarethinem, P.S., Cludts, N., Lewille, B., De Vos, W.H., Lesaffer, A., and Dewettinck, K. (2014e). “Biopolymer-based structuring of liquid oil into soft solids and oleogels using water-continuous emulsions as templates”. *Langmuir*, 31(7), 2065–2073.
- Patel, S. and Goyal, A. (2015). “Applications of natural polymer gum Arabic: a review”. *International Journal of Food Properties*, 18(5), 986-998.
- Patel, A.R. (2015). *Alternative Routes to Oil Structuring*. Springer International Publishing: AG Switzerland.

- Patel, A.R. and Dewettinck, K. (2015). “Comparative evaluation of structured oil systems: shellac oleogel, hpmc oleogel, and hipec gel”. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117, 1772–1781.
- Patel, A.R., Babaahmadi, M., Lesaffer, A., and Dewettinck, K. (2015). “Rheological profiling of organogels prepared at critical gelling concentrations of natural waxes in a triacylglycerol solvent”. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 63, 4862–4869.
- Patel, A.R., and Dewettinck, K. (2016). “Edible oil structuring: an overview and recent updates”. *Food & Function*, 7(1), 20-29.
- Patel, A.R. (2017). “Methylcellulose-coated microcapsules of Palm stearine as structuring templates for creating hybrid oleogels” *Materials Chemistry and Physics*, 195 (1), 268-274.
- Patel, A.R. (2018). *Edible Oil Structuring: Concepts, Methods and Applications*. Royal Society Chemistry: Cambridge, UK.
- Patel, A.R., Nicholson, R.A. and Marangoni, A.G. (2020). “Applications of fat mimetics 361ort he replacement of saturated and hydrogenated fat in food products”. *Current Opinion In Food Science*, 33, 61-68.
- Pawlik, A., Kurukji, D., Norton, L. and Spyropoulos, F. (2016). “Food-grade Pickering emulsions stabilised with solid lipid particles”. *Food Function*, 7, 2712-2728.
- Pehlivanoglu, H., Demirci, M., Toker, O.S, Konar, N., Karasu, S. and Sagdic, O. (2018). “Oleogels, a promising structured oil for decreasing saturated fatty acid concentrations: production and food-based applications”. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(8), 1330-1341.
- Pernetti, M., van Malssen, K.F., Floter, E. and Bot, A. (2007). “Structuring edible oils by alternatives to crystalline fat”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 84, 989–1000.
- Perrin, E., Bizot, H., Cathala, B., and Capron, I. (2014). “Chitin nanocrystals for pickering high internal phase emulsions”. *Biomacromolecules*, 15(10), 3766–3771.
- Philippaerts, A., Jacobs, P.A. and Sels, B.F. (2013). “Is there still a future for hydrogenated vegetable oils?”. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(20), 5220–5226.

- Pinho, E., Grootveld, M., Soares, G., and Henriques, M. (2014). “Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds”. *Carbohydrate Polymers*, 101, 121–135.
- Pirouzian, H. R., Konar, N., Palabiyik, I., Oba, S., and Toker, O. S. (2020). “Precrystallization process in chocolate: Mechanism, importance and novel aspects”. *Food Chemistry*, 321, 126718-126730.
- Pomeranz, Y. (2012). *Functional Properties of Food Components*. Academic Press Inc.: Pullman, USA.
- Pomeranz, Y., Meloan C.E. (1994). *Food Analysis, Theory and Practice*. Chapman & Hall Publishing Co: New York.
- Puşcaş, A., Mureşan, V., Socaciu, C. and Muste, S. (2020). “Oleogels in food: a review of current and potential applications”. *Foods*, 9(1), 70-97.
- Qi, W., Li, T., Zhang, Z., and Wu, T. (2021). “Preparation and characterization of oleogel-in-water pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals”. *Food Hydrocolloids*, 110, 106206-106226.
- Qiu, C., Huang, Y., Li, A., Ma, D., and Wang, Y. (2018). “Fabrication and characterization of oleogel stabilized by gelatin- polyphenol-polysaccharides nanocomplexes”. *Journal of Agricultural of Food Chemistry*, 66, 13243–13252.
- Qureshi, D., Nadikoppula, A., Mohanty, B., Anis, A., Cerqueira, M., Varshney, M., and Pal, K. (2021). “Effect of carboxylated carbon nanotubes on physicochemical and drug release properties of oleogels”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 610, 125695-125715.
- Rajoka, M.S.R., Mehwish, H.M., Wu, Y., Zhao, L., Arfat, Y., Majeed, K., and Anwaar, S. (2020). “Chitin/chitosan derivatives and their interactions with microorganisms: a comprehensive review and future perspectives”. *Critical Reviews in Biotechnology*, 40(3), 365–379.
- Ravi Kumar, M.N.V. (2000). A review of chitin and chitosan applications”. *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1–27.

- Razul, M.S.G, MacDougall, C.J., Hanna, C.B, Marangoni, A.G., Peyronel, F., Papp-Szabo E. and Pink, D.A. (2014). “Oil binding capacities of triacylglycerol crystalline nanoplatelets: nanoscale models of tristearin solids in liquid triolein”. *Food Function*, 5, 2501–2508.
- Roberts, G.A.F. (1992). *Chitin Chemistry*. MacMillan: Houndmills.
- Rocha, J.C.B., Lopes, J.D., Mascarenhas, M.C.N., Arellano, D.B., Guerreiro, L.M.R. and da Cunha, R.L. (2013). “Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or candelila wax in soybean oil”, *Food Research International*, 50, 318–323.
- Rogers, M.A., Wright, A.J., and Marangoni, A.G. (2008a). “Crystalline stability of self-assembled fibrillar networks of 12-hydroxystearic acid in edible oils”. *Food Research International*, 41(10), 1026–1034.
- Rogers, M.A., Wright, A.J. and Marangoni, A.G. (2008b). “Engineering the oil binding capacity and crystallinity of self-assembled fibrillar networks of 12-hydroxystearic acid in edible oils”. *Soft Matter*, 4(7), 1483–1490.
- Rogers, M.A., Wright, A.J., and Marangoni, A.G. (2009). “Nanostructuring fiber morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid / canola oil organogels”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 33-42.
- Rogers, M.A., Wright, A.J., and Marangoni, A.G. (2011). “Ceramide Oleogels”. A.G. Marangoni and N. Garti (ed.) in: *Edible Oleogels: Structure and Health Implications*. (pp. 221–234). AOCS Press: Urbana, Illinois.
- Rohm, H., Schäper, C., and Zahn, S. (2018). “Interesterified fats in chocolate and bakery products: a concise review”. *LWT - Food Science and Technology*, 87, 379-384.
- Romoscanu, A.I., and Mezzenga, R. (2006). “Emulsion-templated fully reversible protein-in-oil gels”. *Langmuir*, 22(18), 7812-7818.
- Ruguo, Z., Hua, Z., Hong, Z., Ying, F., Kun, L., and Wenwen, Z. (2011). “Thermal analysis of four insect waxes based on differential scanning calorimetry (DSC)”. *Procedia Engineering* 18, 101 – 106.

- Saengthongpinit, W., and Sajjaanantakul, T. (2005). "Influence of harvest time and storage temperature on characteristics of inulin from Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) tubers". *Postharvest Biology and Technology*, 37(1), 93–100.
- Sagiri, S.S., Behera, B., Rafanan, R.R., Bhattacharya, C., Pal, K., Banerjee, I. and Rousseau, D. (2014). "Organogels as matrices for controlled drug delivery: a review on the current state". *Soft Materials*, 12, 47-72.
- Sagiri, S.S., Singh, V.K., Pal, K., Banerjee, I. and Basak, P. (2015). "Stearic acid based oleogels: a study on the molecular, thermal and mechanical properties". *Materials Science & engineering C Materials for Biological Applications*, 48, 688–699.
- Sagiri, S.S., Samateh, M., and John, G. (2018). "Biobased Molecular Structuring Agents". Patel, A.R. (ed.). in: *Edible Oil Structuring: Concepts, Methods and Applications* (pp 25-52). Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK.
- Sánchez, R., Franco, J.M., Delgado, M.A., Valencia, C. and Gallegos, C. (2008). "Effect of thermo-mechanical processing on the rheology of oleogels potentially applicable as biodegradable lubricating greases". *Chemical Engineering Research and Design*, 86(10), 1073–1082.
- Sánchez, R., Stringari, G.B., Franco, J.M., Valencia, C. and Gallegos, C. (2011). "Use of chitin, chitosan and acylated derivatives as thickener agents of vegetable oils for bio-lubricant applications". *Carbohydrate Polymers*, 85(3), 705–714.
- Sánchez, C., Nigen, M., Tamayo, V.M., Doco, T., Williams, P., Amine, C., and Renard, D. (2018). "Acacia gum: history of the future". *Food Hydrocolloids*, 78, 140-160.
- Sánchez-Salvador J.L., Balea, A., Monte, M.C. Blanco, A. and Negro, C. (2019). "Pickering emulsions containing cellulose microfibrils produced by mechanical treatments as stabilizer in the food industry". *Applied Science*. 9, 359-370.
- Sanja, O.Z., Naira, M., Spaho, N., Jasmina, T., Akagic, A., and Dzafic, A. (2016). "Effects of production and ingredients on tahini halvah quality". *Journal of Food Science and Engineering*, 5(3), 122–129.



- Santos, J., Jimenez, M., Calero, N., Alfaro, M.C. and Munoz, J. (2019). “Influence of a shear post-treatment on rheological properties, microstructure and physical stability of emulgels formed by rosemary essential oil and a fumed silica”. *Journal of Food Engineering*, 241, 136-148.
- Sato, K. (2001). “Crystallization behaviour of fats and lipids: a review”. *Chemical Engineering Science*, 56, 2255-2265.
- Sawalha, H., den Adel, R., Venema, P., Bot, A., Flöter, E., and van der Linden, E. (2012). “Organogel-emulsions with mixtures of  $\beta$ -sitosterol and  $\gamma$ -oryzanol: influence of water activity and type of oil phase on gelling capability”. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 60 (13), 3462-3470.
- Saygın Gümüşkesen, A. (1999). *Bitkisel Yağ Teknolojisi*. Asya Tıp Yayıncılık: İzmir.
- Schalink, H.M., Malssen, K.F., Morgado-Alves, S., Kalnin, D., and Linden, E. (2007). “Crystal network for edible oil organogels: Possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems”. *Food Research International*, 40, 1185-1193.
- Schmidt, A.B.D., Schütz, L. and Schuchmann, H.P (2017). “Interfacial and emulsifying properties of citrus pectin: Interaction of pH, ionic strength and degree of esterification”. *Food Hydrocolloids*, 62, 288-298.
- Schrieber, R., and Garies, H. (2007). *Gelatin Hand Book*. Wiley-VCH GmbH & Co: Weinheim.
- Scrimgeour, C. (2017). “Edible oil and Fat products: Chemistry Properties, and Health Effects, “Chemistry of Fatty acids”. F. Shahidi (ed.). in: Bailey’s Industrial Oil & Fat Products (Six edition) (pp. 1-18). Wiley-Interscience Publication: New York, USA.
- Shamshina, J.L. Berton, P. and Rogers, R.D. (2019). “Advances in functional chitin materials: a review”. *ACS Sustainable Chemical Engineer*, 7, 6444–6457.
- Shang, J., Zhong, F., Zhu, S., Huang, D. and Li, Y. (2021). “Formation, structural characteristics and physicochemical properties of beeswax oleogels prepared with tea polyphenol loaded gelators”. *Food Function*, 12, 1662–1671.
- Shapiro, Y.E. (2011). “Structure and dynamics of hydrogels and organogels: an nmr spectroscopy approach”. *Progress in Polymer Science*, 36, 1184-1253.

- Shen, R., Luo, S., and Dong, J. (2011). "Application of oat dextrine for fat substitute in mayonnaise". *Food Chemistry*, 126, 65-71.
- Shukla, S.K., Mishra, A.K., Arotiba, O.K., and Mamba, B.B. (2013). "Chitosan-based nanomaterials: a state-of-the-art review". *International Journal of Biological Macromolecules*, 59, 46– 58.
- Silva, C. G., Corma, A., and García, H. (2010). "Metal–organic frameworks as semiconductors". *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3141-3152.
- Silva, T.L.T., Arellano, D.B., and Martini, S. (2019). "Effect of water addition on physical properties of emulsion gels". *Food Biophysics*, 14, 30–40.
- Singh, A., Auzanneau, F-I., and Rogers, M.A. (2017). "Advences in edible oleogel technologies- a decade in review". *Food Research International*, 97, 307-317.
- Singh, B. and Kaur, A. (2018). "Control of insect pests in crop plants and stored food grains using plant saponins: A review". *LWT - Food Science and Technology*, 87, 93-101.
- Sintang, M.D.B., Rimaux, T., Van de Walle D., Dewettinck, K., and Patel, A.R. (2017). "Oil structuring properties of monoglycerides and phytosterols mixtures". *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119, 1500517-1500528.
- Smaldone, R.A., Forgan, R.S., Furukawa, H., Gassensmith, J.J. Slawin, A.M.Z., Yaghi, O.M. and Stoddart, J.F. (2010). "Metal–organic frameworks from edible natural products". *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 8630 –8634.
- Soltani, S. and Madadlou, A. (2016). "Two-step sequential cross-linking of sugar beet pectin for transforming zein nanoparticle-based pickering emulsions to emulgels". *Carbohydrate Polymers*, 136, 738-743.
- Sruthi, N.U. and Rao, P.S. (2021). "Effect of processing on storage stability of millet flour: A review". *Trends in Food Science & Technology*, 112, 58–74.
- Stahl, M.A., Buscat, M.H.M. and Grimaldi, R. (2017). "Low sat-structured fats enriched in  $\alpha$ -linolenic acid: physicochemical properties and crystallization characteristics". *Journal of Food Science and Technology*, 54, 3391-3403.
- Stortz, T.A. and Marangoni, A.G. (2013). "Ethylcellulose solvent substitution method of preparing heat resistant chocolate". *Food Research International*, 51(2), 797–803.

- Stortz, T.A., De Moura, D.C., Laredo, T. and Marangoni, A.G. (2014). “Molecular interactions of ethylcellulose with sucrose particles”. *RSC Advances*, 4(98), 55048–55061.
- Stortz, T. A., Laredo, T. and Marangoni, A. G. (2015). “The role of lecithin and solvent addition in ethylcellulose-stabilized heat resistant chocolate”. *Food Biophysics*, 10(3), 253–263.
- Suh, J.K.F. and Matthew, H.W.T. (2000). “Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review”. *Biomaterials*, 21, 2589–2598.
- Sullivan, P., Arendt, E., and Gallagher, E. (2013). “The increasing use of barley and barley by-products in the production of healthier baked goods”. *Trends in Food Science and Technology*, 29(2), 124–134.
- Sun, G. Zhao, Q. Liu, S., Li, B. and Li, B. (2019). “Complex of raw chitin nanofibers and zein colloid particles as stabilizer for producing stable pickering emulsions”. *Food Hydrocolloids* 97, 105178-105188.
- Sun, P., Xia, B., Ni, Z-Y., Wang, Y., Elam, E., Thakur, K., Ma, Y-L., and Wei, Z-J. (2021) “Characterization of functional chocolate formulated using oleogels derived from  $\beta$ -sitosterol with  $\gamma$ -oryzanol/lecithin/stearic acid”. *Food Chemistry*, 360, 130017-130028.
- Sung, J.E., Choi, J.Y., Kim, J.E., Lee, H.A., Yun, W.B., Park, J.J., Kim, H.R., Song, B.R., Kim, D.S., Lee, C.Y., Lee, H.S., Lim, Y., and Hwang, D.Y. (2017). “Hepatotoxicity and nephrotoxicity of saponin-enriched extract of *Asparagus cochinchinensis* in ICR mice”. *Laboratory Animal Research*, 33(2), 57-68.
- Szydłowska-Czerniak, A., Karlovits, G., Lach, M. and Szłyk, E. (2005). “X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of  $\beta' \rightarrow \beta$  transitions in fat mixtures”. *Food Chemistry*, 92, 133-141.
- Tan, H., Tu, Z., Jia, H., Gou, X., and Ngai, T. (2018). “Hierarchical porous protein scaffold templated from high internal phase emulsion costabilized by gelatin and gelatin nanoparticles”. *Langmuir*, 34, 4820–4829.

- Tanti, R. (2015). Hydroxypropyl-methylcellulose and methylcellulose structured oils as an alternative low saturated fat stabilizer and shortening replacement for food applications, Master of Science thesis, The University of Guelph, Ontario, Canada.
- Tarrago-Trani, M.T., Phillips, K.M., Lemar, L.E. and Holden, J.M. (2006). “New and existing oils and fats used in products with reduced trans-fatty acid content”. *Journal of American Dietetic Association*, 106 (6), 867–880.
- Tavernier, I., Wijaya, W., der Meeren, P.V., Dewentick K. and Patel, A.S. (2016). “Food-grade particles for emulsion stabilization.” *Trends in Food Science & Technology*, 50, 159-174.
- Tavernier, I., Patel, A.R., der Meeren, P.V. and Dewettinck, K. (2017). “Emulsion-templated liquid oil structuring with soy protein and soy protein: k-carrageenan complexes”. *Food Hydrocolloids*, 65, 107-120.
- Tavernier, I., Doan, C.D., Meeren, P.V., Heyman, B., and Dewettinck, K. (2018). “The potential of waxes to alter the microstructural properties of emulsion-templated oleogels”. *European Journal of Lipid Science Technology*, 120, 1700393-1700403.
- Teles Dos Santos, M., Gerbaud, V., and Le Roux, G.A.C. (2014). “Solid fat content of vegetable oils and simulation of interesterification reaction: predictions from thermodynamic approach”. *Journal of Food Engineering*, 126, 198–205.
- Terada, Y., Yanase, M., Takata, H., Takaha, T., and Okada, S. (1997). “Cyclodextrins are not the major cyclic alpha-1,4-glucans produced by the initial action of cyclodextrin glucanotransferase on amylose”. *Journal of Biological Chemistry*, 272, 15729–15733.
- Thaiudoma, S. and Khantarat, K. (2011). “Stability and rheological properties of fat-reduced mayonnaises by using sodium octenyl succinate starch as fat replacer”. *Procedia Food Science*, 1, 315 – 321.
- Tiwari, N., Gupta, V.K., Pandey, P., Patel, D.K., Banerjee, S., Darokar, M.P., and Pal, A. (2017). “Adjuvant effect of *Asparagus racemosus* Willd. derived saponins in antibody production, allergic response and pro-inflammatory cytokine modulation”. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 86, 555–561.

- Uvanesh, K., Sagiri, S.S., Senthilguru, K., Pramanik, K., Banerjee, I., Arfat S., Al-Zahrani, M., and Pal, K. (2016a). “Effect of span 60 on the microstructure, crystallization kinetics, and mechanical properties of stearic acid oleogels: an in-depth analysis”, *Journal of Food Science*, 81(2), E380-E387.
- Uvanesh, K., Sagiri, S.S., Banerjee, I., Shaikh, H., Pramanik, K., Anis, A., and Pal, K. (2016b). “Effect of tween 20 on the properties of stearate oleogels: an in-depth analysis”. *Journal of American Oil Chemical Society*, 93, 711–719.
- Van Buren, J. P. (1991). *The Chemistry and Technology of Pectin*. Academic Press Crossref: San Diego.
- Van Vliet, T. (1988). “Rheological properties of filled gels. Influence of filler matrix interaction.” *Colloid & Polymer Science*, 266(6), 518–524.
- Verkempinck, S.H.E., Kyomugasho, C., Salvia-Trujillo, L., Denis, S., Bourgeois, M., Van Loey, A.M. Hendrickx, M.E., and Grauwet, T. (2018). “Emulsion stabilizing properties of citrus pectin and its interactions with conventional emulsifiers in oil-in-water emulsions”. *Food Hydrocolloids*, 85, 144–157.
- Viriato, R.L.S., Queiros, M.S., da Gama, M.A.S. Ribeiro, A.P.B., and Gigante, M.L. (2018). “Milk fat as a structuring agent of plastic lipid bases”. *Food Research International*, 111, 120- 129.
- Wan, P. J. (2000). “Properties of Fats and Oils”. R.D., O’Brien, W.E. Farr. and P.J. Wan (ed.). in: *Introduction to Fats and Oils Technology*. (s. 20-49). AOCS press: Champaign, Illinois.
- Wang, Y., Jiang, L., Zhao, L., Chen, C., and Huang, Y. (2015a). “Preparation and functional properties of composite gels based on soy protein isolate with different degree of hydrolysis and milk proteins”. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 15(8), 55–62.
- Wang, Y., Zheng, H., Li, Y., Li, B. and Chen, Y. (2015b). “One step procedure for desalting salty egg white and preparing fat analogue and its application in mayonnaise”. *Food Hydrocolloids*, 45, 317-326.

- Wassell, P., Bonwick, G., Smith, C.J., Almiron- Roig, E., and Young, N.W.G. (2010). “Towards a multidisciplinary approach to structuring in reduced saturated fat-based systems- a review”. *International Journal of Food Science and Technology*, 45, 642-655.
- Wei, F., Miao, J., Tan, H., Feng, R., Zheng, Q., Cao, Y. and Lan, Y. (2021). “Oleogel-structured emulsion for enhanced oxidative stability of perilla oil: Influence of crystal morphology and cooling temperature”. *LWT - Food Science and Technology*, 139, 110560-110671.
- Weiss, R.G. and Térech, P. (2003). *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*. Springer International Publishing: Dordrecht, The Netherlands.
- Wijarnprecha K., Aryasuk, K., Santiwattana, P., Sonwai, and S., Rousseau. (2018) “Structure and rheology of oleogels made from rice bran wax and rice bran oil”. *Food Research International*, 112, 199–208.
- Wijarnprecha, K., de Vries, A., Santiwattana P., Sonwai, S., and Rousseau, D. (2019). “Microstructure and rheology of oleogel-stabilized water-in-oil emulsions containing crystal-stabilized droplets as active fillers”. *LWT - Food Science and Technology*, 115, 108058-108059.
- Wijaya, W., der Meeren, P.V., and Patel, A.R. (2018). “Oleogels from Emulsion (HIPE) Templates Stabilized by Protein-Polysachharide Complexes”. A.R. Patel, (ed.) in: *Edible Oil Structuring: Concept, Methods and Applications* (pp. 175-197). Royal Society Chemistry: Cambridge, UK.
- Winkler-Moser, J.K., Anderson, J, Felker, F.C. and Hwang, H-S. (2019). “Physical properties of beeswax, sunflower wax, and candelilla wax mixtures and oleogels”. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 96, 1125–1142.
- Wolfer, T.L., Acevedo, N.C., Prusa, K.J., Sebranek, J.G. and Tarte, R. (2018). “Replacement of pork fat in frankfurter-type sausages by soybean oil oleogels structured with rice bran wax”. *Meat Science*, 145, 352-362.
- Worrasinchai, S., Suphantharika, M., Pinjai, S. and Jamnong, P. (2006). “ $\beta$ -Glucan prepared from spent brewer’s yeast as a fat replacer in mayonnaise” . *Food Hydrocolloids*, 20, 68–78.

- Wu, J. and Meredith, J.S. (2014). “Assembly of chitin nanofibers into porous biomimetic structures via freeze drying”. *ACS Macro Letter*, 3, 185–190.
- Wu, Y., Luob, Y., Zhou, B., Meia, L., Wanga, Q., and Zhang, B. (2019). “Porous metal-organic framework (MOF) Carrier for incorporation of volatile antimicrobial essential oil”. *Food Control*, 98, 174–178.
- Yalçın, E., and Çelik, S. (2007). “Solubility properties of barley flour, protein isolates and hydrolysates”. *Food Chemistry*, 104, 1641–1647.
- Yan, T.K, Nagaia, A., Michida, W., Kusakabe, K., and Yusup, P. (2016). “Crystal Growth of Cyclodextrin-based Metal-Organic Framework for Carbon Dioxide Capture and Separation”. *Procedia Engineering*, 148, 30 – 34.
- Yang, S., Zhu, M., Wang, N., Cui, X., Xu, Q., Saleh, A.S.M., Duan, Y. and Xiao, Z. (2018a). “Influence of oil type on characteristics of  $\beta$ -sitosterol and stearic acid based oleogel”. *Food Biophysics*, 13, 362-373.
- Yang, T., Zheng, J., Zheng, B. S., Liu, F., Wang, S., and Tang, C. H. (2018b). “High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals”. *Food Hydrocolloids*, 82, 230–238.
- Ye, Q., Li, T., Li, J., Liu, Lu, Dou, X., and Zhang, X (2020). “Development and evaluation of tea polyphenols loaded water in oil emulsion with zein as stabilizer”. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 56, 101528.
- Yılmaz, E and Güner, M. (2018). “Regeneration of Used Frying Oils by Selected Metal–Organic Frameworks as Adsorbents”. *Journal of American Oil Chemical Society*, 95, 1497–1508.
- Yılmaz, E, Keskin Uslu, E. and Toksöz, B. (2020). “Structure, Rheological and Sensory Properties of Some Animal Wax Based Oleogels”. *Journal of Oleo Science*, 69(10), 1317-1329.
- Yılmaz, E. and Ögütçü, M. (2014). “Comparative analysis of olive oil organogels containing beeswax and sunflower wax with breakfast margarine”. *Journal of Food Science*, 79(9), 1732–1738.

- Yılmaz, E. and Ögütçü, M. (2015). “The texture, sensory properties and stability of cookies prepared with wax oleogels”. *Food & Function*, 6(4), 1194–1204.
- Yılmaz, E., and Ok, S. (2018). “Edible Applications of Wax-based Oleogels”. A.R. Patel (ed.). in: *Edible Oil Structuring: Concept, Methods and Applications*. (pp. 217-249). Royal Society Chemistry: Cambridge, UK.
- Yılmaz, E., Ögütçü, M. and Güneser, O. (2015). “Influence of storage on physico-chemical and volatile features of enriched and aromatized wax organogels”. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 92, 1429–1443.
- Zahi, M.R., Liang, H. and Yuan, Q. (2015). “Improving the antimicrobial activity of d-limonene using a novel organogel-based nanoemulsion”. *Food Control*, 50, 554–559.
- Zamani, S., Malchione, N., Selig, M. J., and Abbaspourrad, A. (2018). “Formation of shelf stable Pickering high internal phase emulsions (HIPE) through the inclusion of whey protein microgels”. *Food & Function*, 9(2), 982–990.
- Zetzl, A.K., Marangoni, A.G. and Barbut, S. (2012). “Mechanical properties of ethylcellulose oleogels and their potential for saturated fat reduction in frankfurters”. *Food & Function*, 3(3), 327–337.
- Zevenbergen, H., de Bree, A., Zeelenberg, M., Laitinen, K., van Duijn, G., and Flöter, E. (2009). “Foods with a high fat quality are essential for healthy diets”. *Annals of Nutrition and Metabolism*, 54, 15–24.
- Zhai, X., Lin, D., Liu, D. and Yang, X. (2018). “Emulsions stabilized by nanofibers from bacterial cellulose: new potential food-grade pickering emulsions”. *Food Research International*, 103, 12-20.
- Zhang, Y., Chen, Z., Bian, W., Feng, L., Wu, Z., Wang, P., Zeng, X. and Wu, T. (2015). “Stabilizing oil-inwater emulsions with regenerated chitin nanofibers”. *Food Chemistry*, 183, 115–121.
- Zhào, M., Lan, Y., Cui, L., Monono, E., Rao, J., and Chen, B. (2020). “Physical properties and cookie-making performance of oleogels prepared with crude and refined soybean oil: a comparative study”. *Food Function*, 11, 2498–2508.



- Zhao, Y. Su, R., Zhang, W., Yao, G-L., and Chen, J.(2020).” Antibacterial activity of tea saponin from *Camellia oleifera* shell by novel extraction method”. *Industrial Crops & Products*, 153, 112604-112616.
- Zhaoa, M., Lana, Y., Cuia, L., Mononob, E., Raa, J., and Chena, B. (2020). “Formation, characterization, and potential food application of rice bran wax oleogels: Expeller-pressed corn germ oil versus refined corn oil”. *Food Chemistry*, 309, 125704-125717.
- Zheng, J., Yuan, X., Cheng, G., Jiao, S., Feng, C., Zhao, X., Yin, H., Du, Y., and Liu, H. (2018). “Chitosan oligosaccharides improve the disturbance in glucose metabolism and reverse the dysbiosis of gut microbiota in diabetic mice”. *Carbohydrate Polymer*, 190, 77–86.
- Zhou, H.-C., Long, J.R., and Yaghi, O.M. (2012). “Introduction to metal-organic frameworks”. *Chemical Reviews*, 112(2), 673–674.
- Zhu, Y., Bo, Y and Liu, Y. (2019). “Dietary total fat, fatty acids intake, and risk of cardiovascular disease: a dose-response meta-analysis of cohort studies”. *Lipids In Health Disease*, 18: 91-105.
- Zulim Botega, D.C., Marangoni, A.G., Smith, A.K. and Douglas Goff, H. (2013a). “The potential application of rice bran wax oleogel to replace solid fat and enhance unsaturated fat content in ice cream”. *Journal of Food Science*, 78(9), 1334–1339.
- Zulim Botega, D.C., Marangoni, A.G., Smith, A. K. and Goff, H.D. (2013b). “Development of formulations and processes to incorporate wax oleogels in ice cream”. *Journal of Food Science*, 78, 1845–1851.



**EK 1**  
**MUM OLEOJEL ÖRNEKLERİ İÇİN ANKET FORMU**

**DUYUSAL DEĞERLENDİRME ANKET FORMU**

**Panelistin Yaşı:**

**Panelistin Cinsiyeti: Bay / Bayan**

**SERTLİK** (Bıçağa karşı gösterilen direnç. 0 = Yoğurt, 10 = Hayvansal yağ)



**SÜRÜLEBİLİRLİK** (Bıçak ile ekmek üstüne yayılma kolaylığı. 0 = Sakız, 10 = Krem peynir)



**LİKİTLEŞME** (Sürüldükten sonra ne kadar akışkanlaşıyor. 0 = Margarin, 10 = Likit yağ)



**RANSİT** (Acılaşmış, metalik yağ aroması. 0 = Yok, 10 = Kullanılmış kızartma yağı)



**MUMSU** (Parafin veya Ayçiçek mumu. 0 = Yok, 10 = Parafin mumu)



**SERİNLETME**(Ağızda erirken hissedilen serinlik. 0 = Yok, 10= Mentol)



**DİĞER AROMA**(Özel olarak o örneğe ait lezzet veya aroma. 0: Yok, 10= Çay, acılık, gül vb.)



Değerli katkılarınız için teşekkür ederiz.

**EK 2**  
**MAYONEZ ÖRNEKLERİ İÇİN ANKET FORMU**

**DUYUSAL DEĞERLENDİRME ANKET FORMU**

**Panelistin Yaşı:**

**Panelistin Cinsiyeti:**

**YUZEY PARLAKLIĞI** (Yüzeyden ışığın yansımam miktarı. 0 = Mat-bozuk yüzey, 10 = Parlak homojen yüzey)



**SERTLİK** (Bıçağa karşı gösterilen direnç. 0 = Yoğurt, 10 = Hayvansal yağ)



**SÜRÜLEBİLİRLİK** (Bıçak ile ekmek üstüne yayılma kolaylığı. 0 = Sakız, 10 = Krem peynir)



**SU/ YAĞ AYRIŞMASI** (Yüzeye sürüldüğünde gözlenen likitleşme miktarı. 0 = Yok, 10 = Serbest akış)



**TATLI** (Şeker tadı. 0 = Yok, 10 = %5 'lik şeker çözeltisi)



**TUZLU** (Yemek tuzu tadı. 0 = Yok, 10 = %2 'lik tuz çözeltisi)



**EKŞİ** (Limon suyu tadı. 0 = Yok, 10 = Limon suyu)



**MUMSU** (Parafin veya ayçiçek mumu. 0 = Yok, 10 = Parafin mumu)



## EK 2 DEVAMI

BAHARAT (Hissedilen baharatlı aroma. 0 = Yok, 10 = Çeşitli baharatlar)



YAĞLI (Hissedilen toplam yağ ve kayganlık. 0 = Su, 10 = Tereyağı)



YUMURTA (Çırpılmış yumurtadan algılanan aroma. 0 = Yok, 10 = Çırpılmış yumurta)



SİRKE (Üzüm sirkesi tadı. 0 = Yok, 10 = Üzüm sirkesi)



RANSİT (Acılaşmış, metalik yağ aroması. 0 = Yok, 10 = Kullanılmış kızartma yağı)



AĞIZDA KAYGANLIK (Dil üzerindeki hareketlilik. 0 = Yok, 10 = Sıvı yağ)



SERİNLETME (Ağızda erirken hissedilen serinlik. 0 = Yok, 10 = Mentol)



ERGİME HIZI (Ağız içindeki ergime hızı. 0 = Hayvansal yağ, 10 = Dondurma)



AĞIZ KAPLAMA (Ağız boşluğunda hissedilen tabaka seviyesi. 0 = Yok, 10 = Damağa tam yapışma)



Değerli katkılarınız için teşekkür ederiz.

**EK 3**  
**MAYONEZ ÖRNEKLERİ İÇİN TÜKETİCİ BEĞENİ TESTİ**

**TÜKETİCİ TANIMLAMA TESTİ**

Örnek kodu:

Panelistin Yaşı:

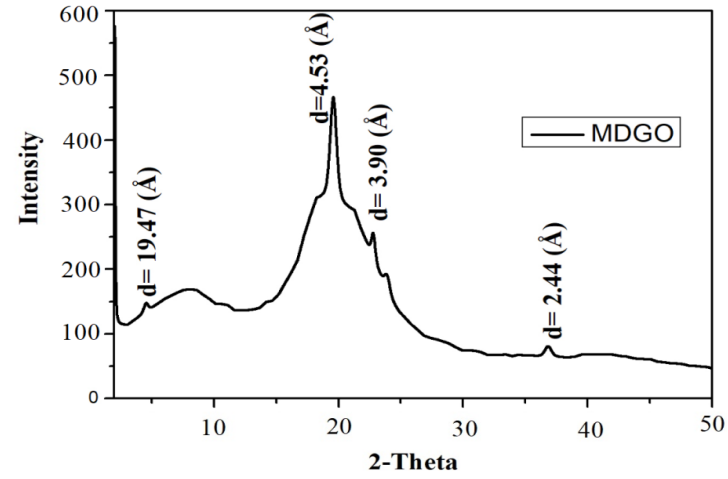
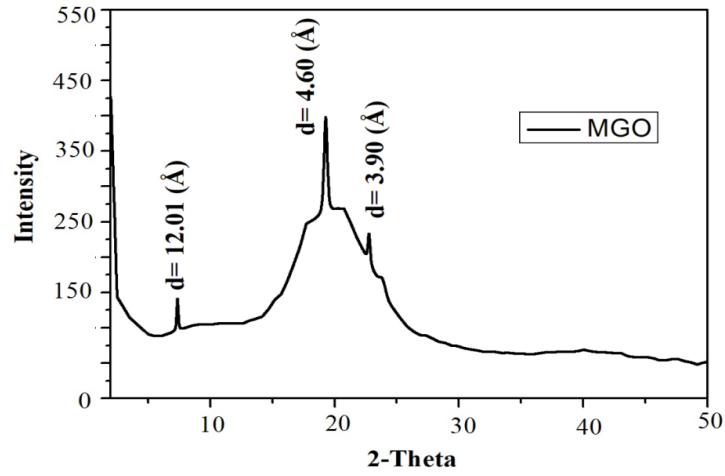
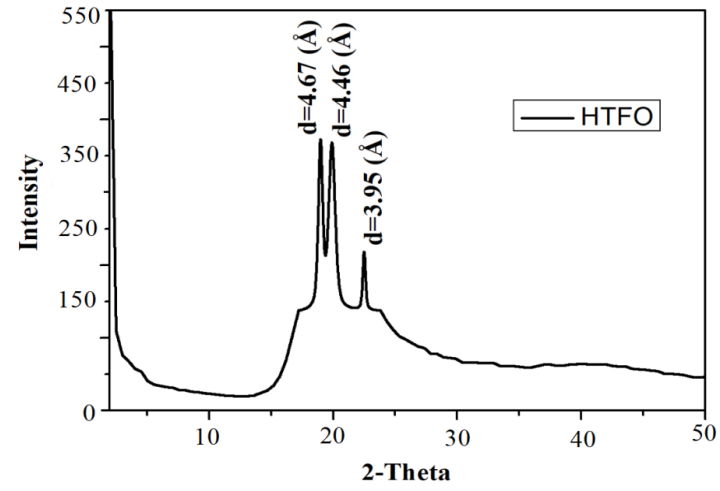
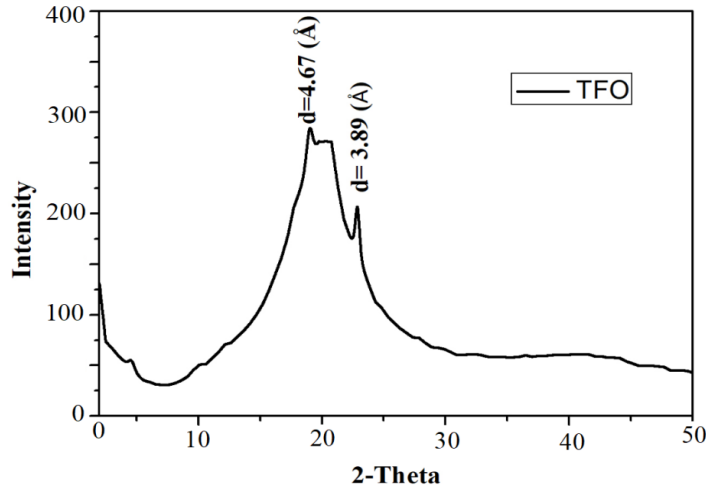
Panelistin Cinsiyeti:

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
	<b>Hiç Beğenmedim</b>	<b>Az Beğendim</b>	<b>Ne Beğendim Ne beğenmedim</b>	<b>Beğendim</b>	<b>Çok beğendim</b>
<b>Görünüş</b>					
<b>Tat/Lezzet</b>					
<b>Koku/Aroma</b>					
<b>Kıvamılık</b>					
<b>Sürülebilirlik</b>					
<b>Toplam Beğeni</b>					

Değerli katkılarınız için teşekkür ederiz.

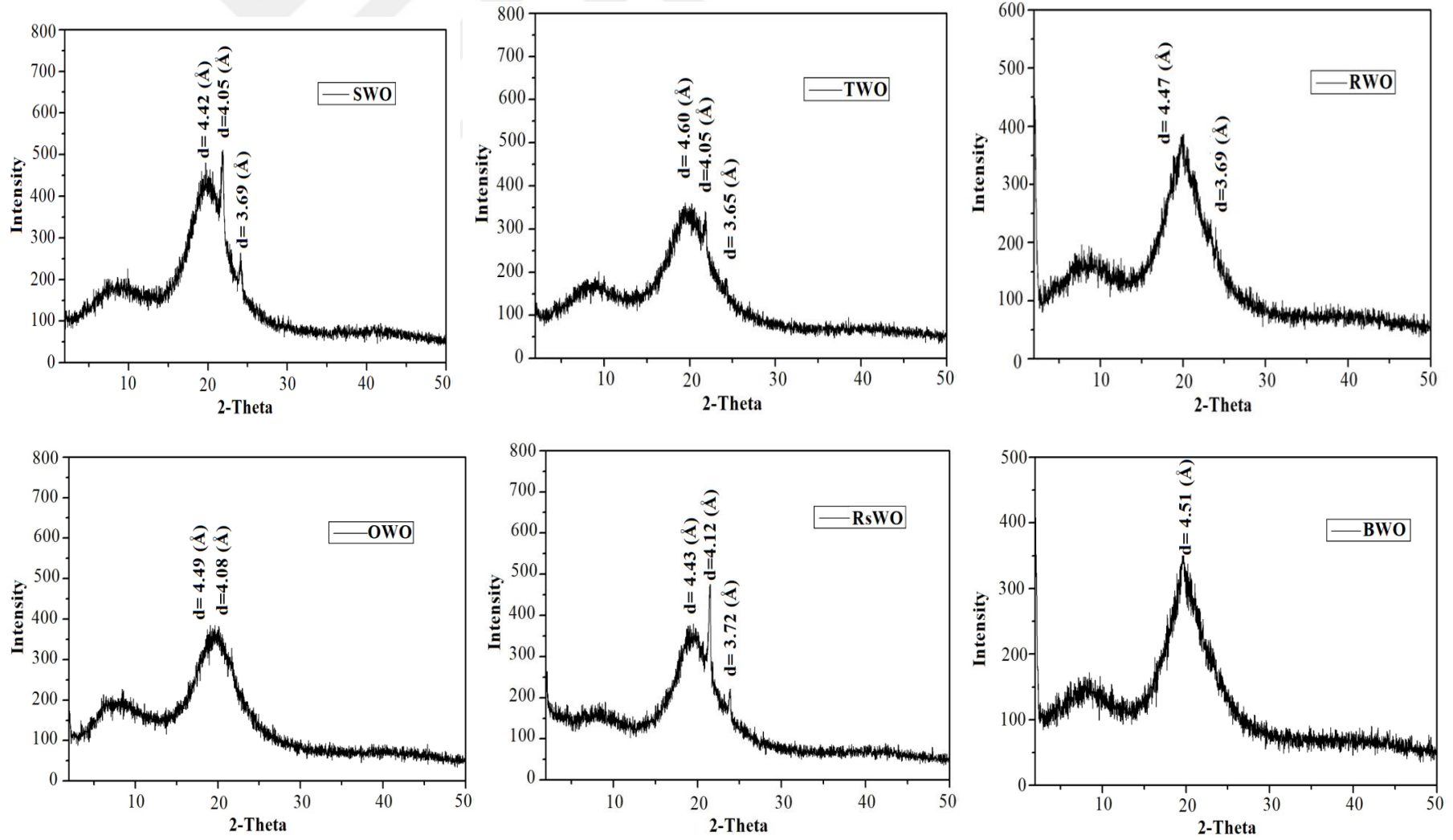
## EK 4

### HAYVAN İÇ YAĞI OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



## EK 5

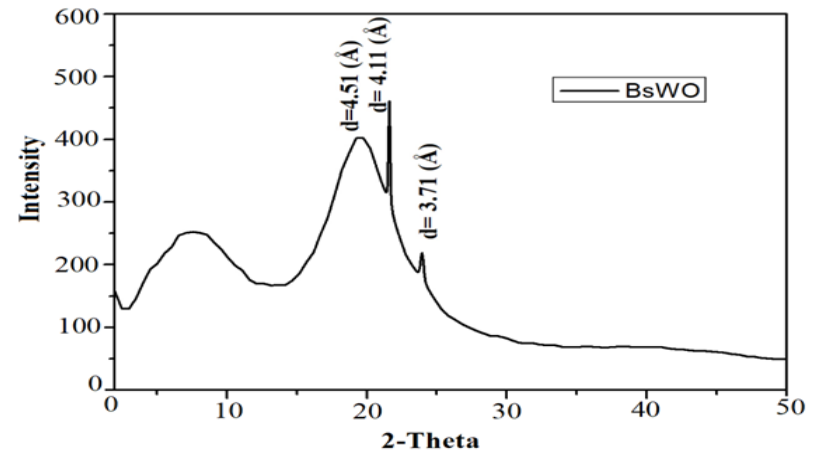
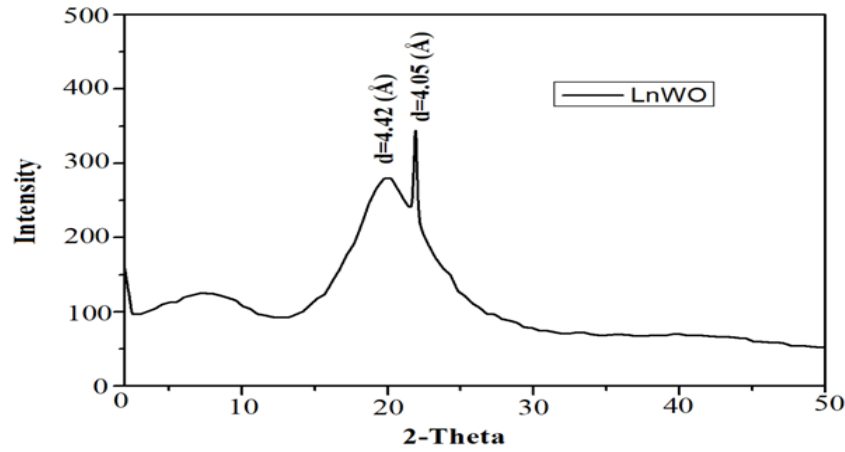
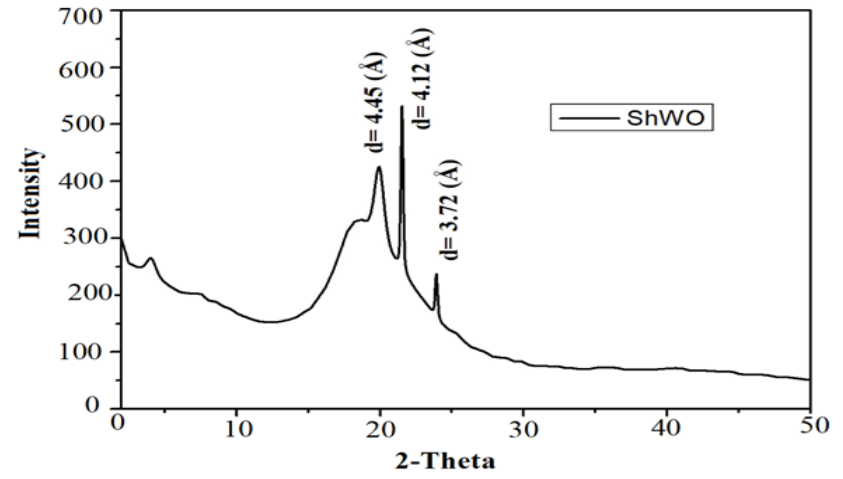
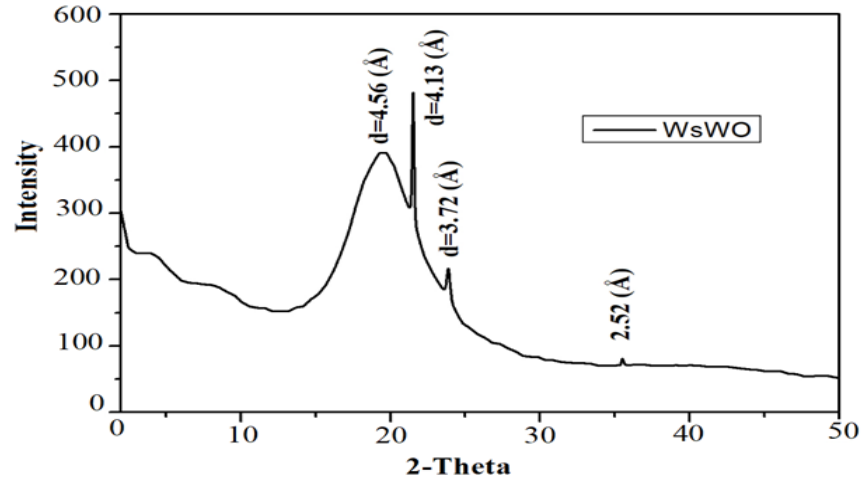
### BİTKİSEL MUM OLEJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KİRİNİM DESENİ





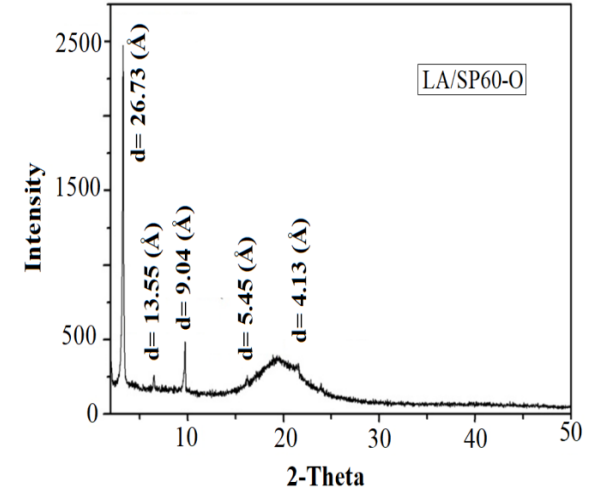
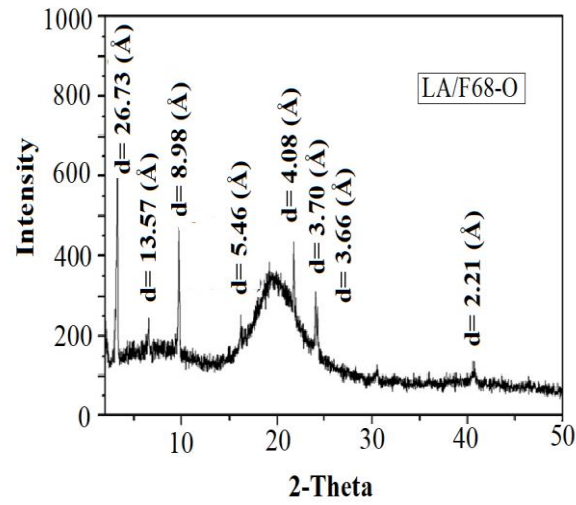
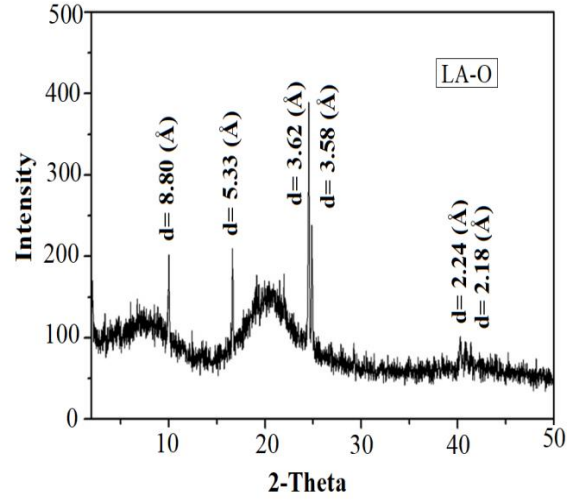
## EK 6

### HAYVANSAL MUM OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



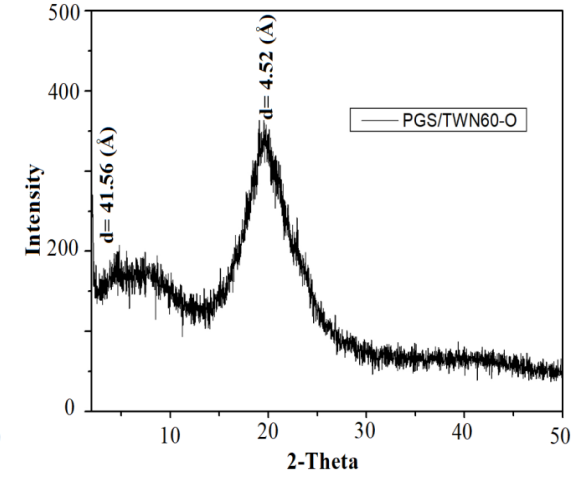
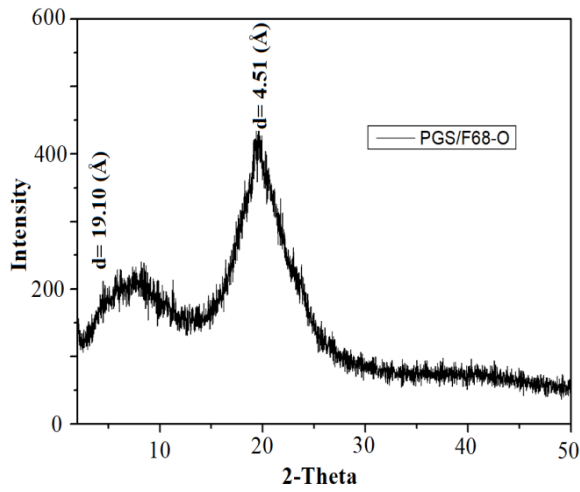
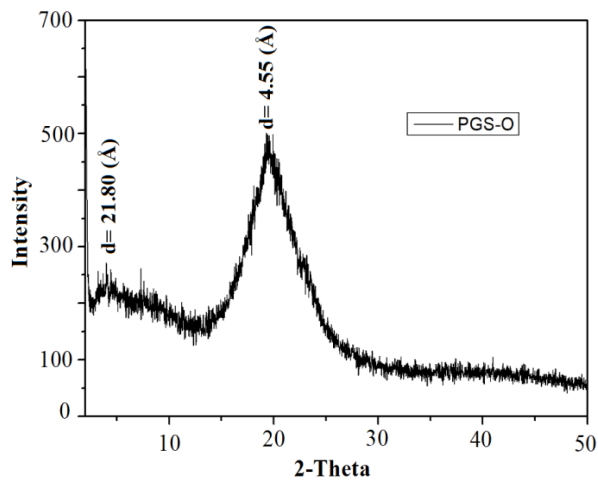
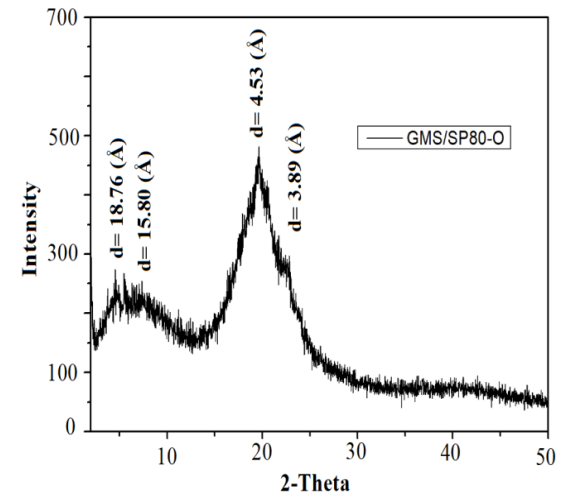
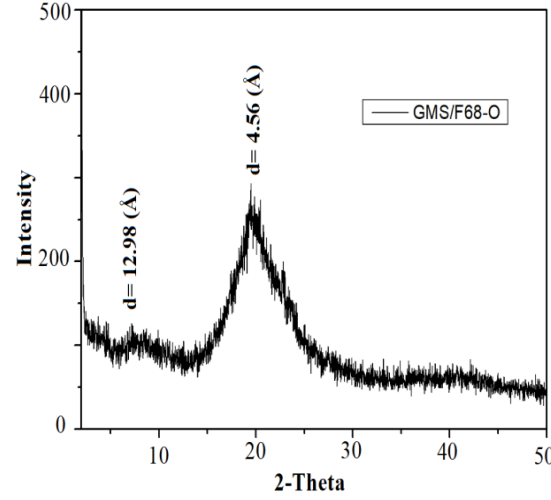
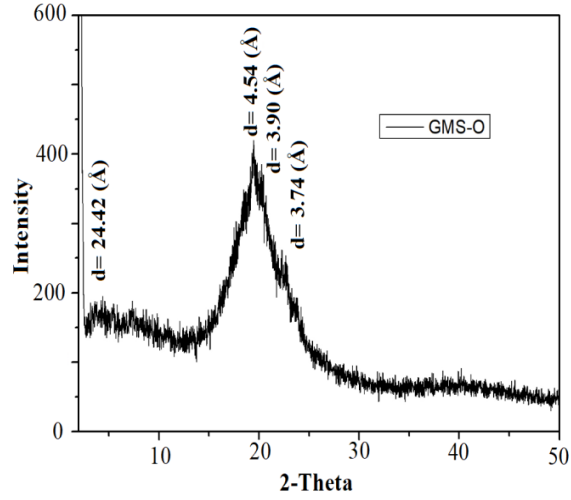
## EK 7

### LAURİK ASİT VE LAURİK ASİT-EMÜLGATÖR OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



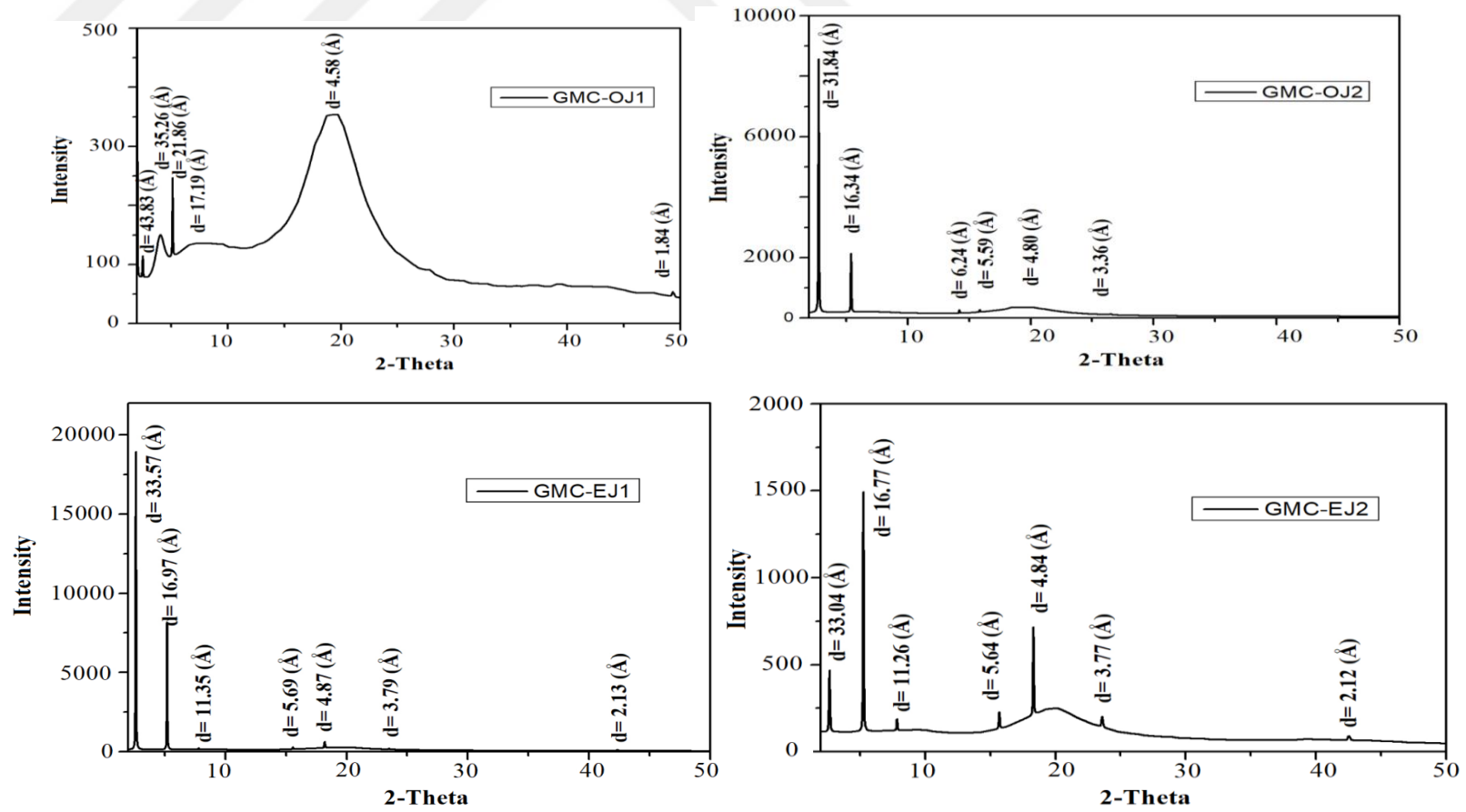
## EK 8

### GLİSEROL MONOSTEARAT- POLİGLİSEROL STEARAT VE BAZI EMÜLGATÖR KOMBİNASYONLARI İLE HAZIRLANAN OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



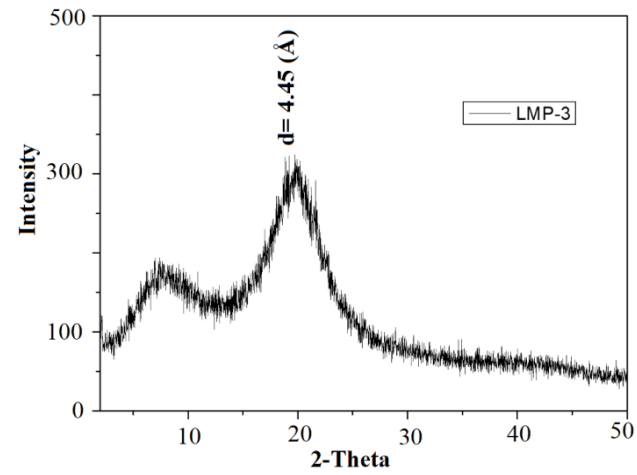
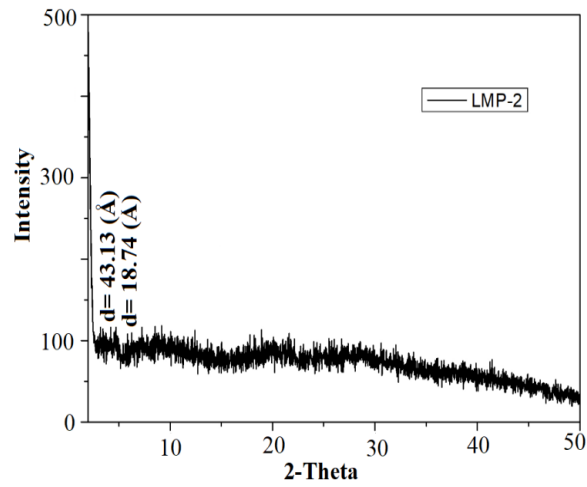
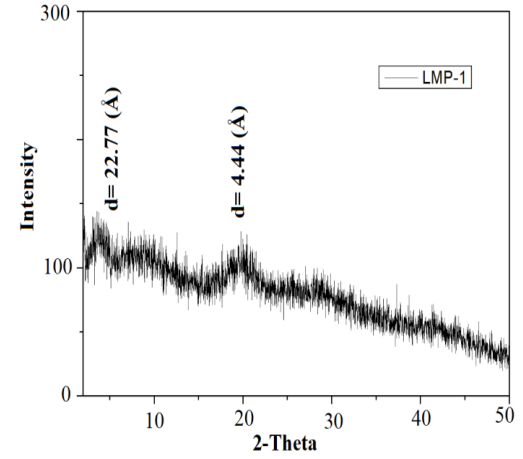
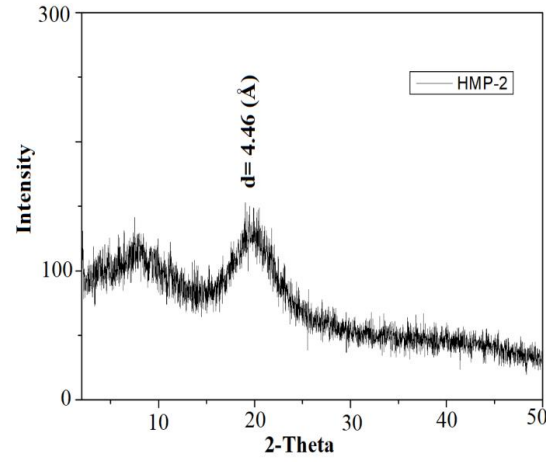
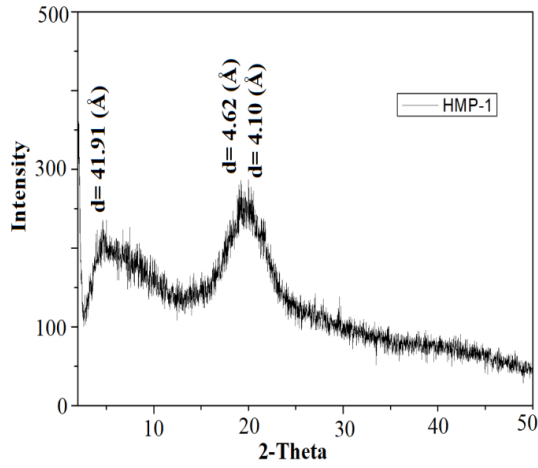
## EK 9

### GLİSEROL MONOLEAT- KOLESTEROL OLEJELLERİ/EMÜLSİYON OLEJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



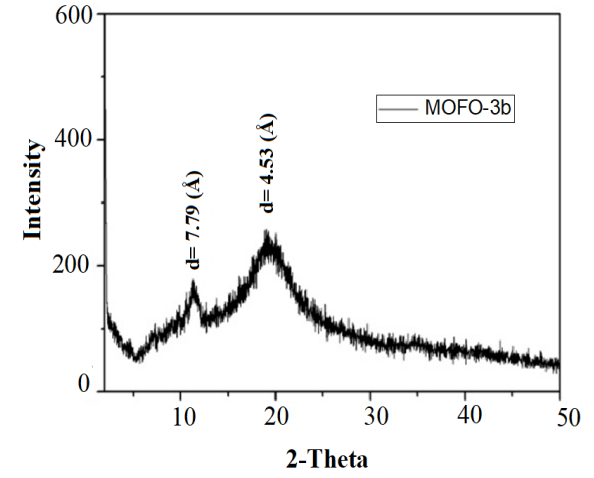
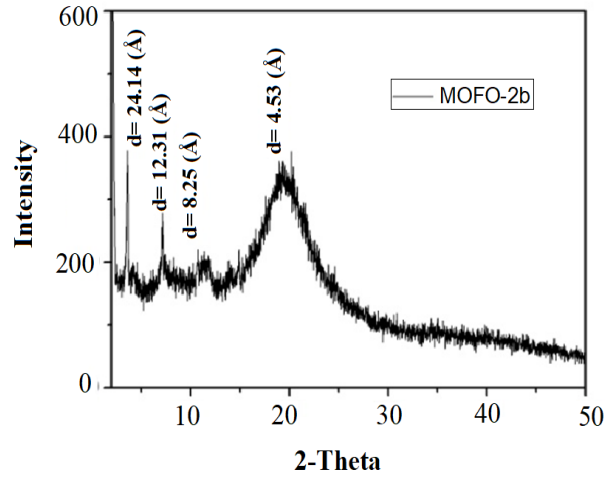
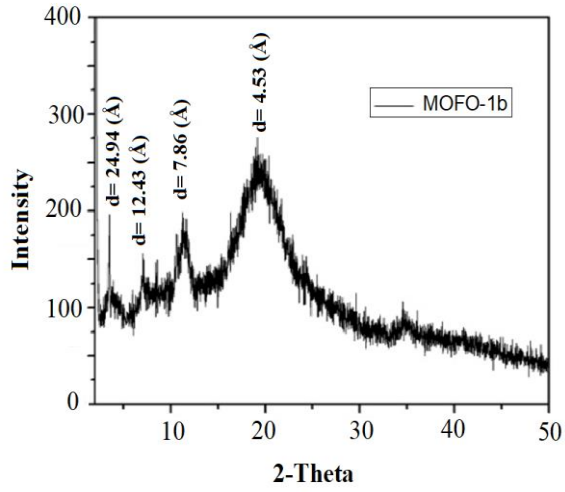
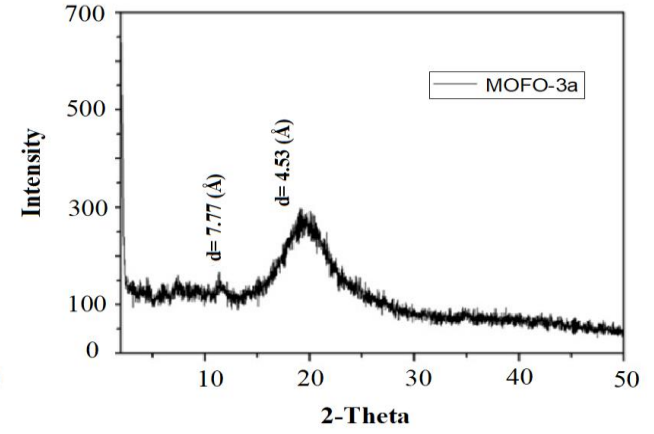
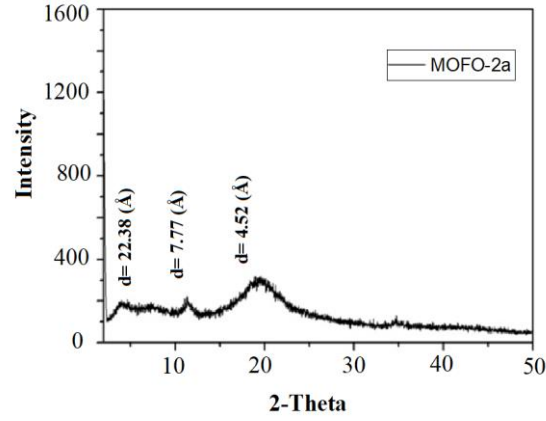
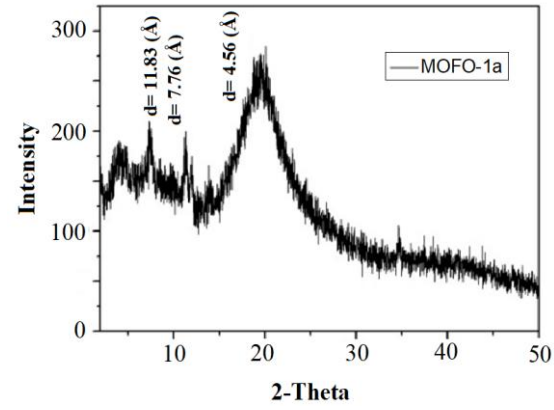
## EK 10

### PEKTİN OLEJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



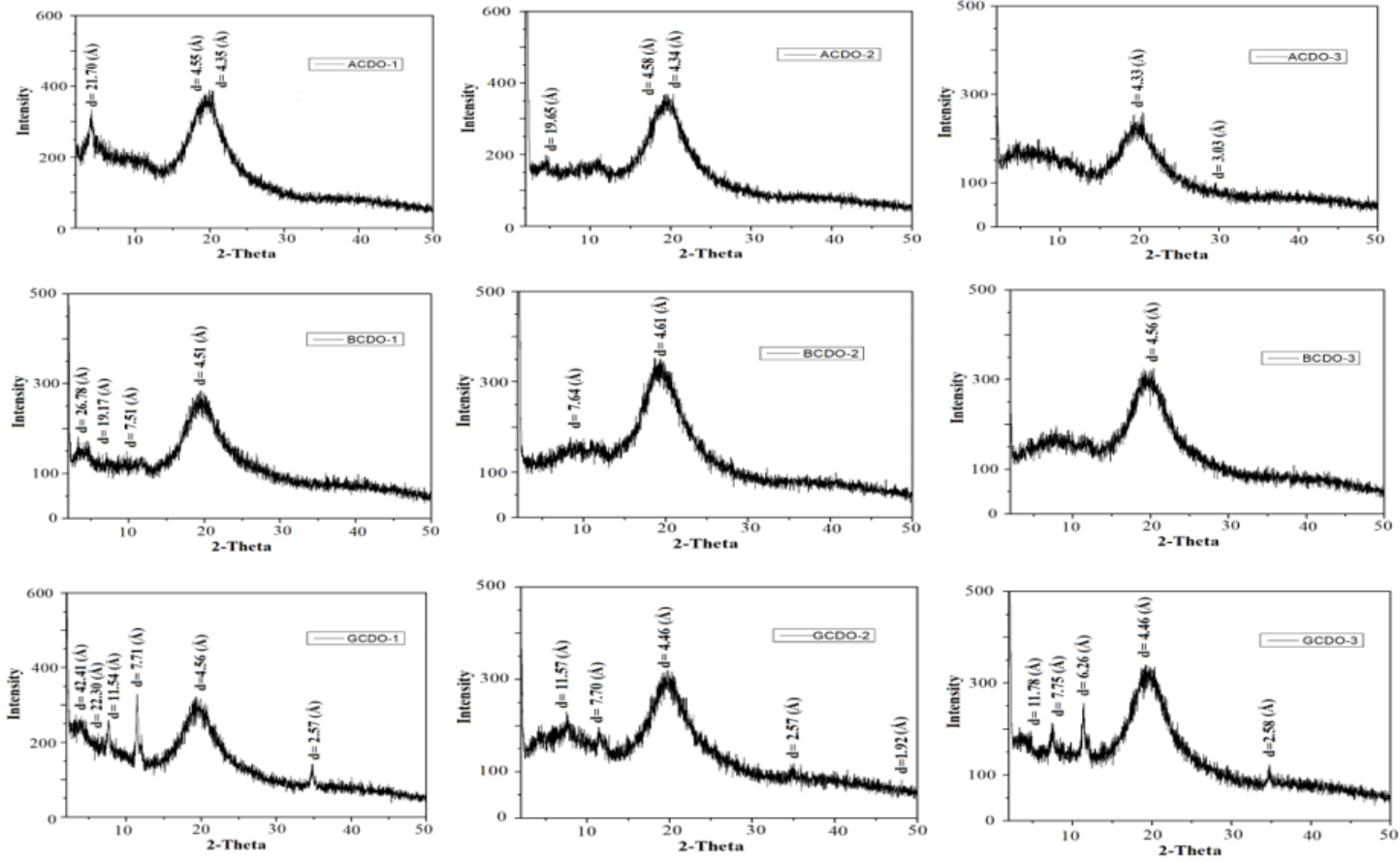
## EK 11

### $\gamma$ - SİKLODEKSTRİN METAL ORGANİK KAFES YAPI (MOF) EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



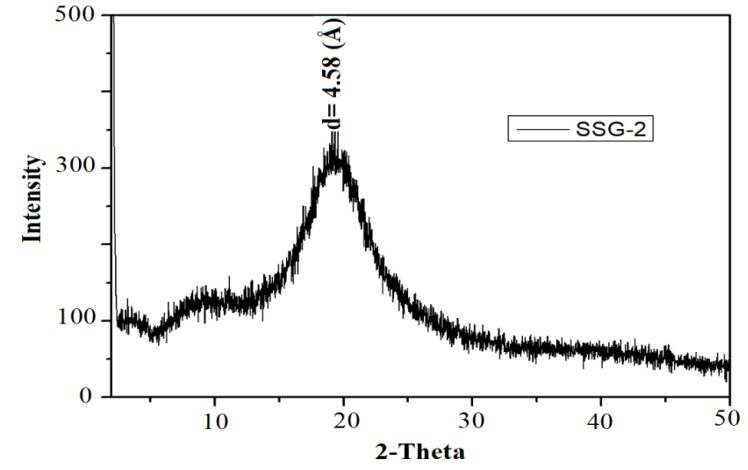
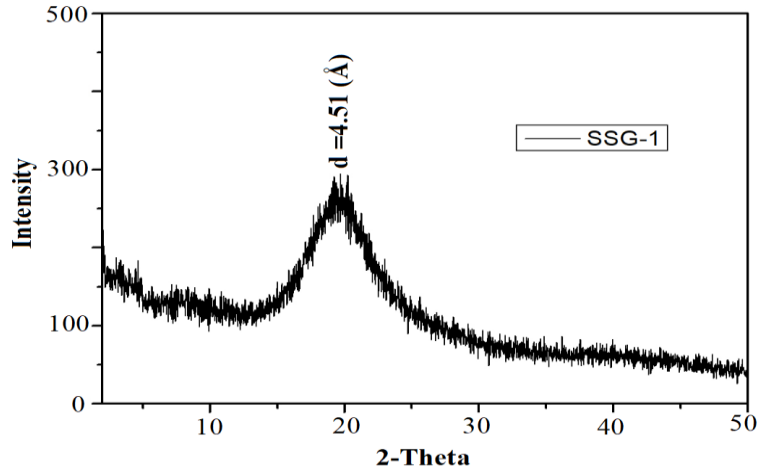
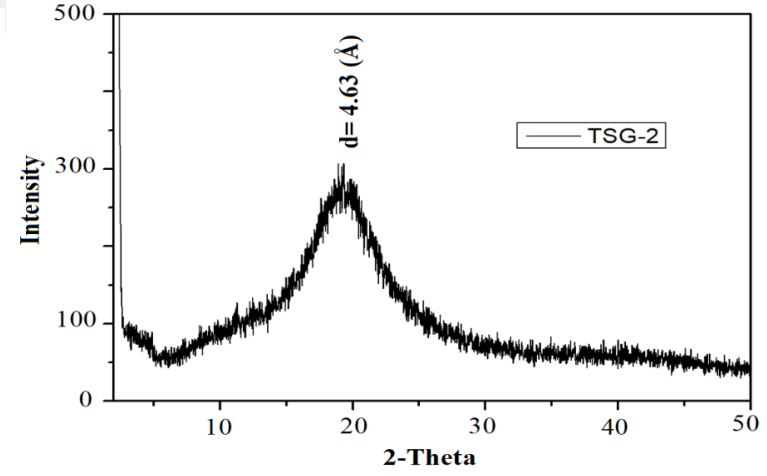
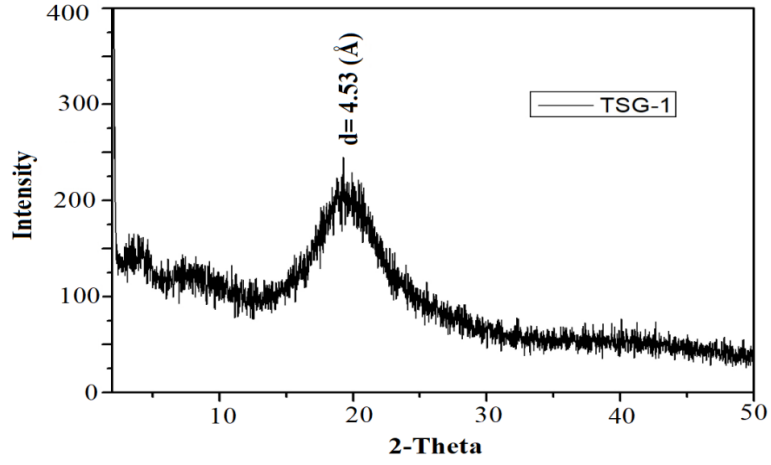
## EK 12

### $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ SIKLODEKSTRİN EMÜLSİYON OLEJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



### EK 13

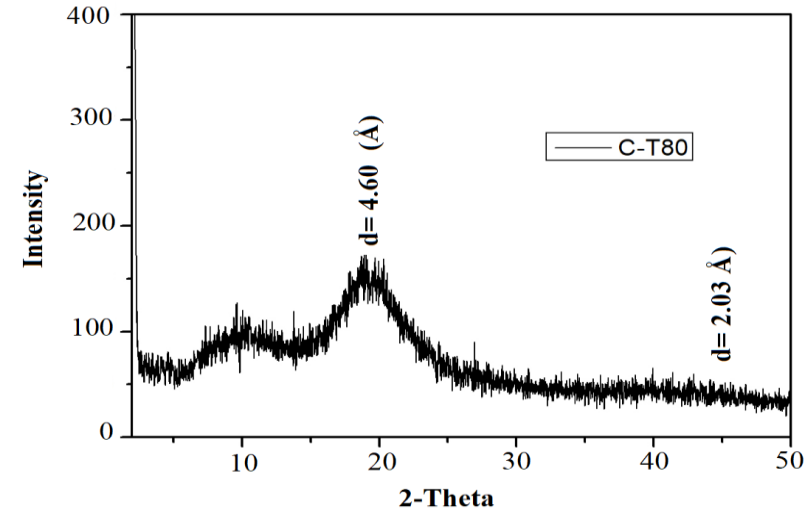
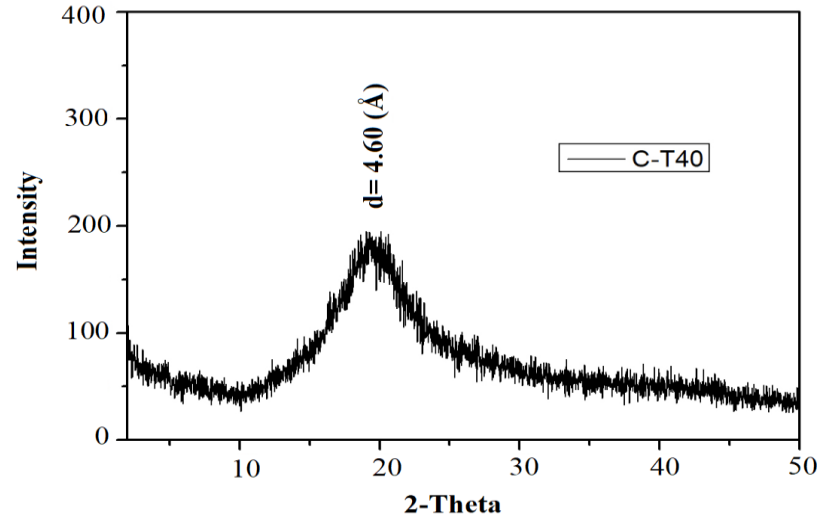
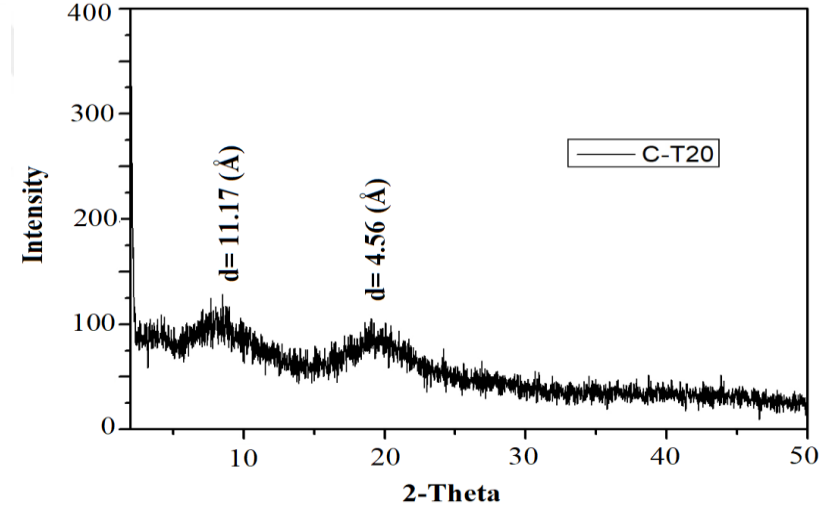
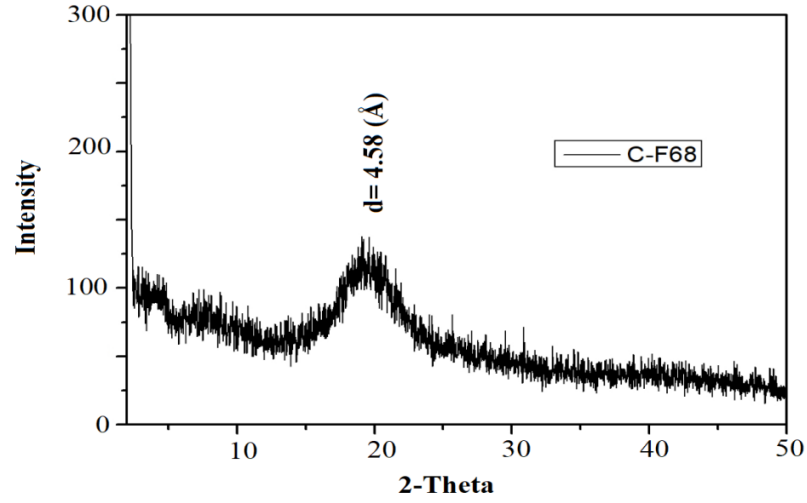
## SAPONİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ





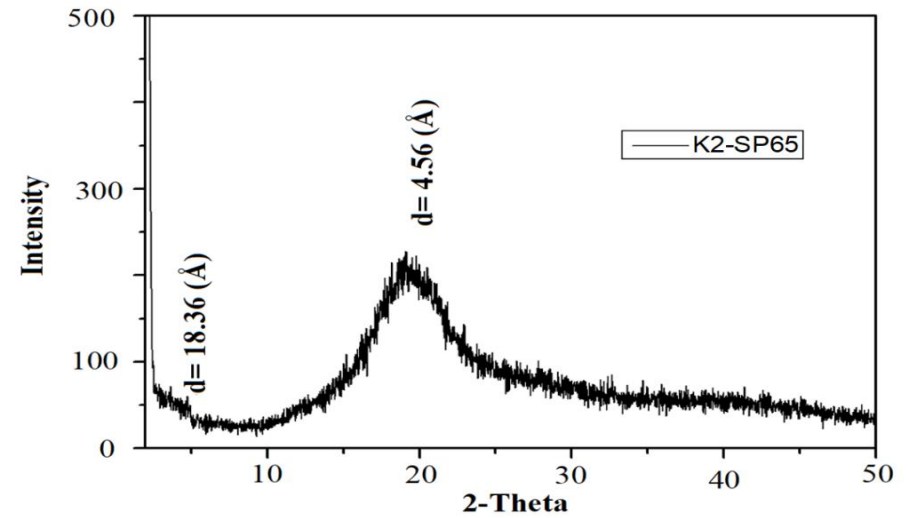
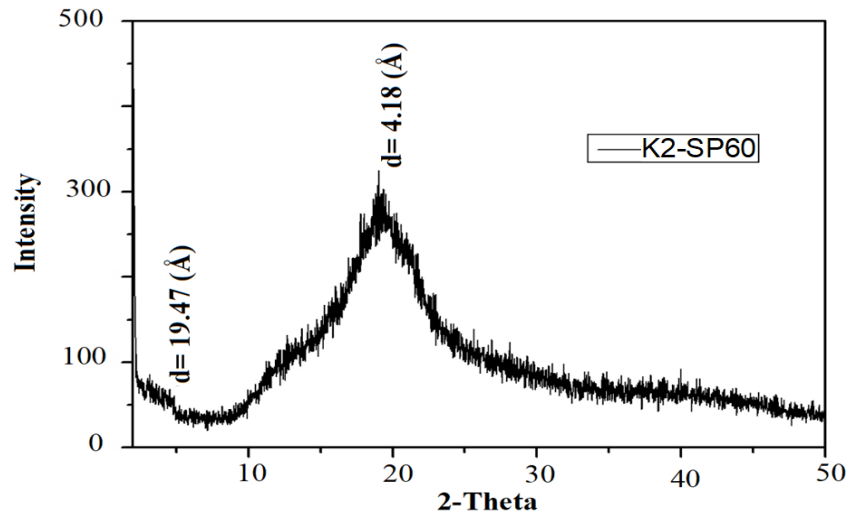
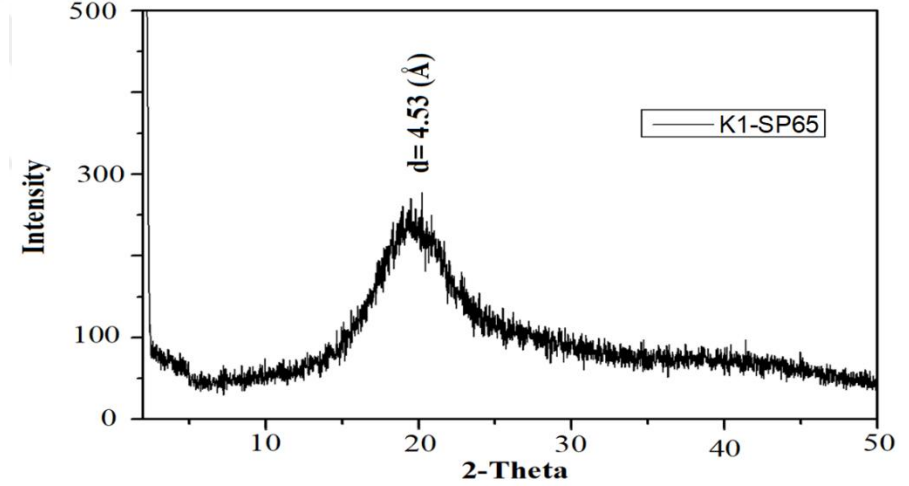
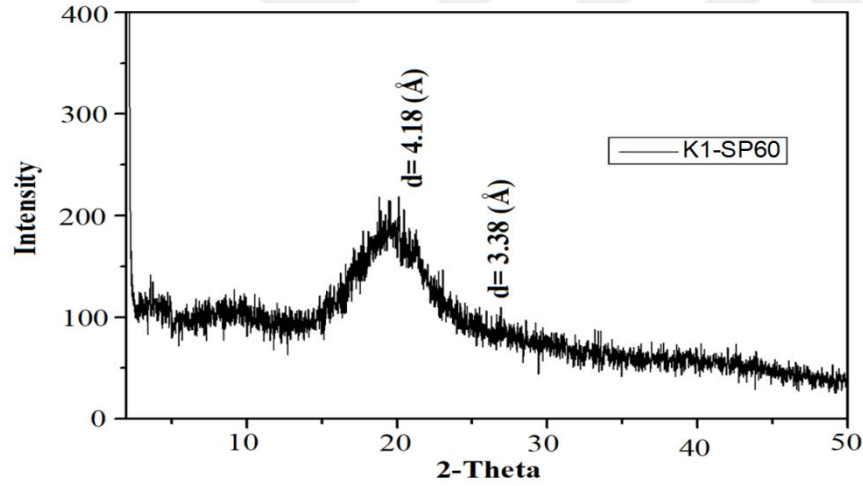
## EK 14

### KİTİN EMÜLSİYON OLEJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KİRİNİM DESENİ



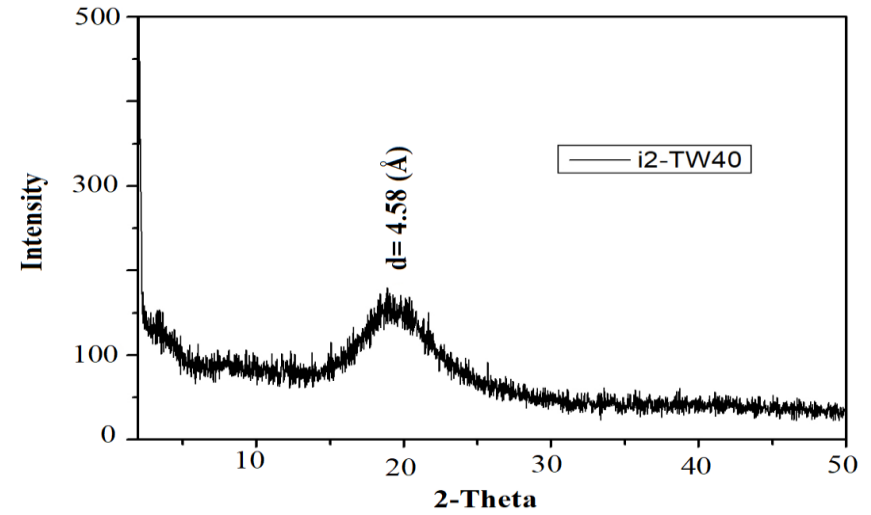
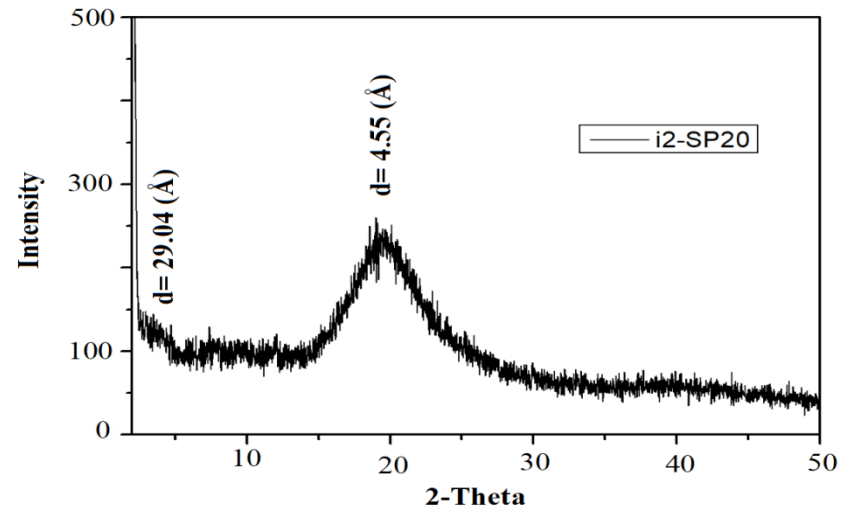
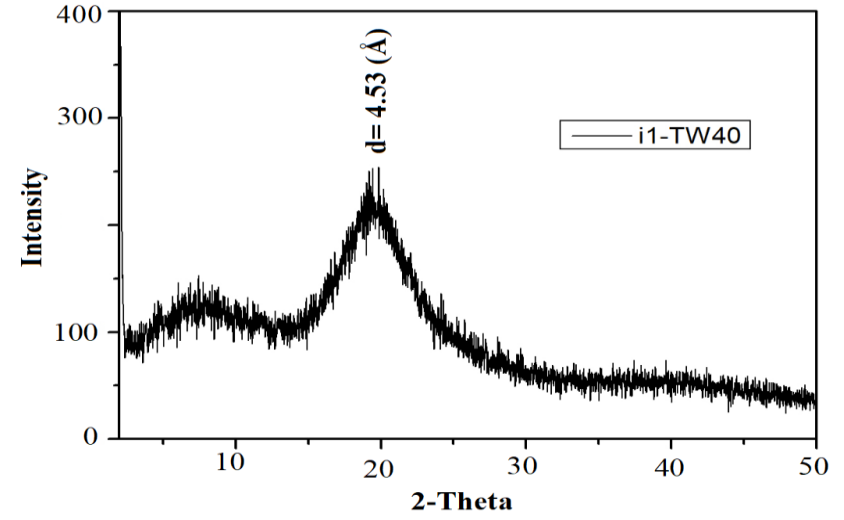
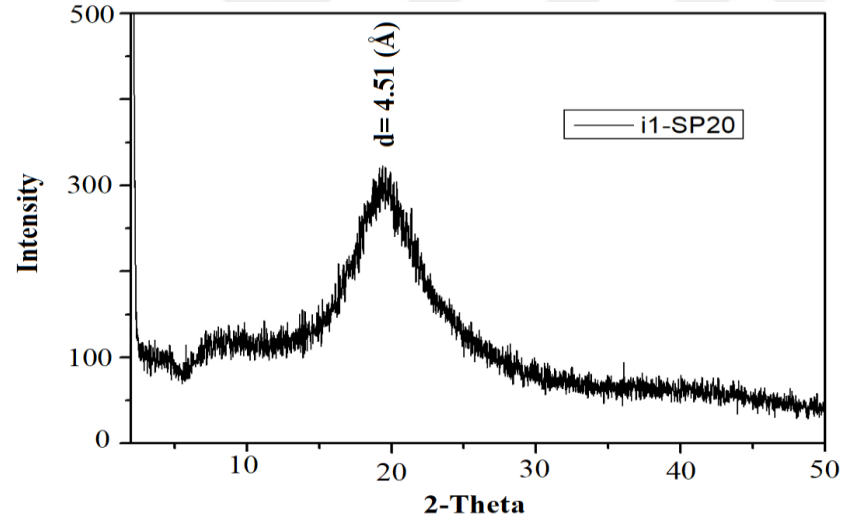
## EK 15

### KİTOSAN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



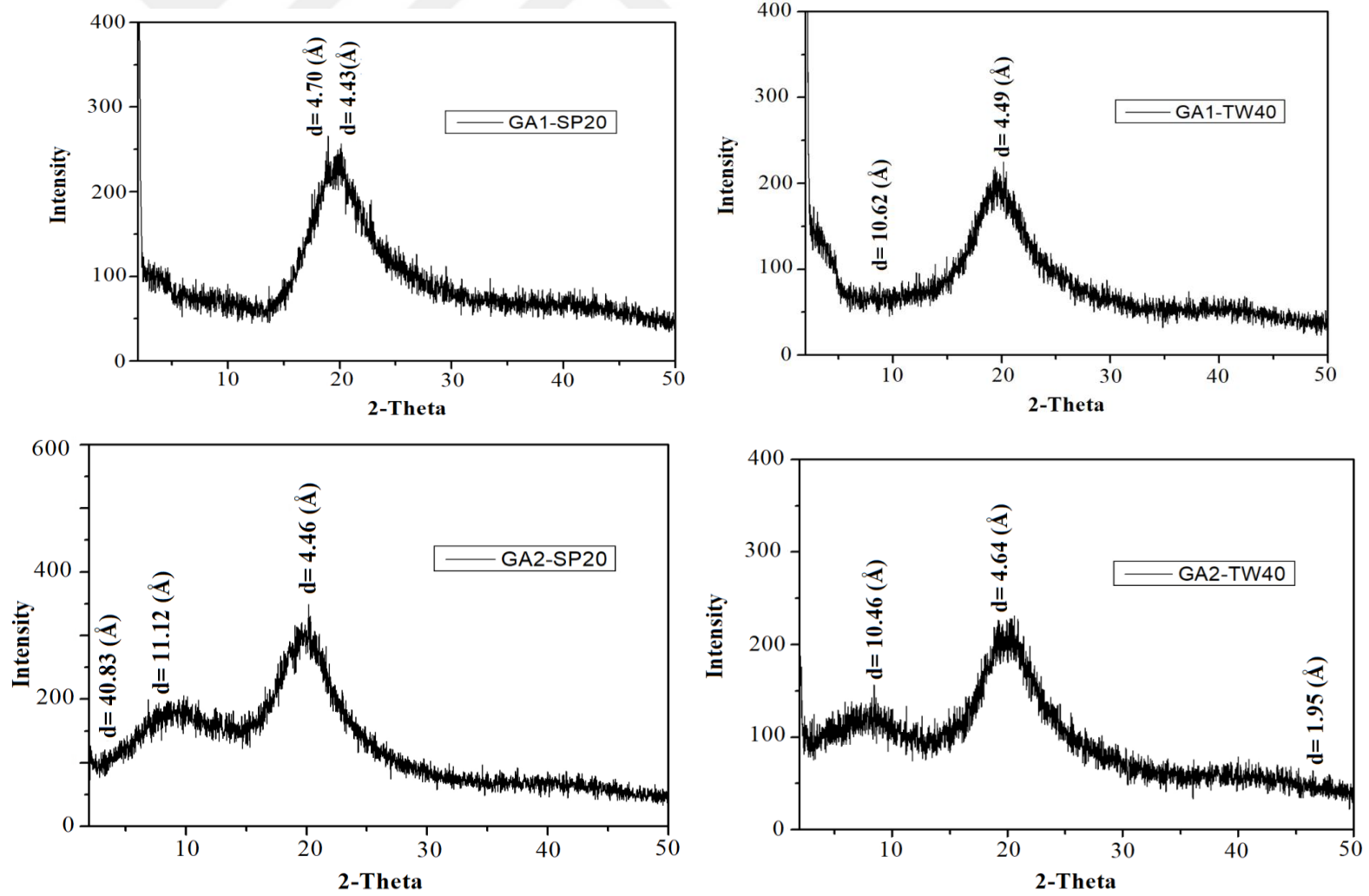
## EK 16

### İNÜLİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



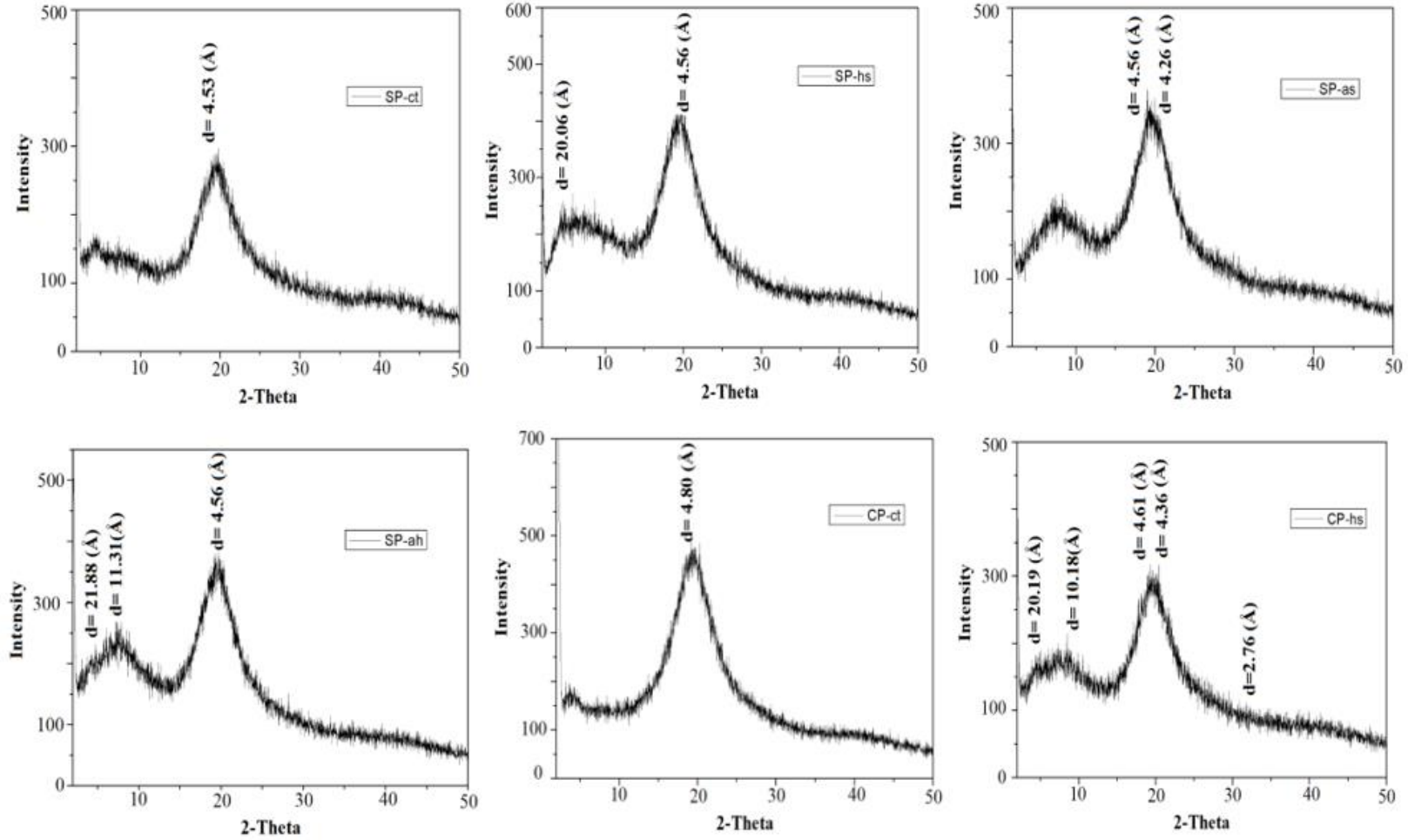
## EK 17

### GAM ARABİK EMÜLSİYON OLEJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ

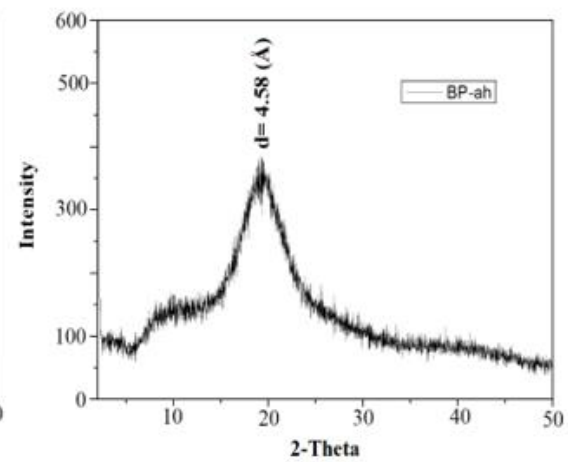
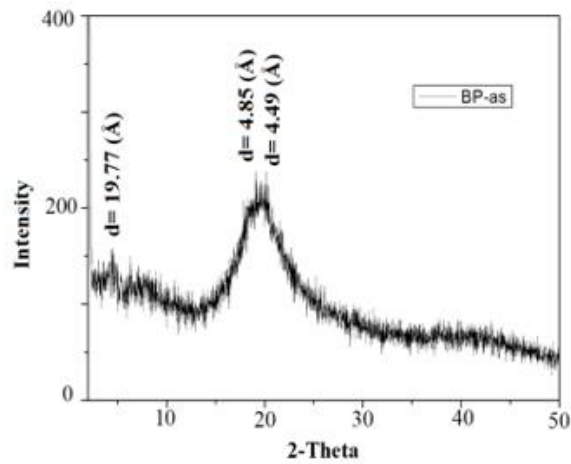
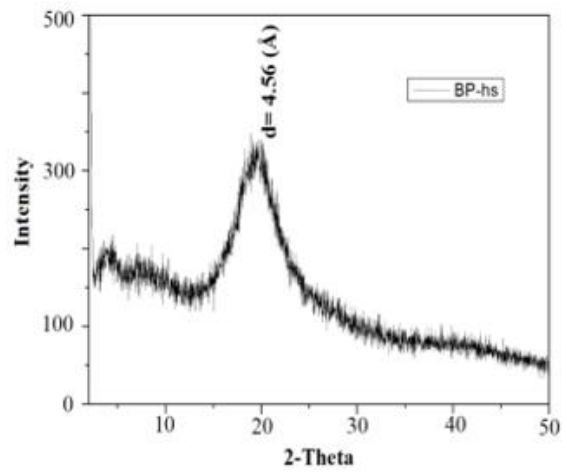
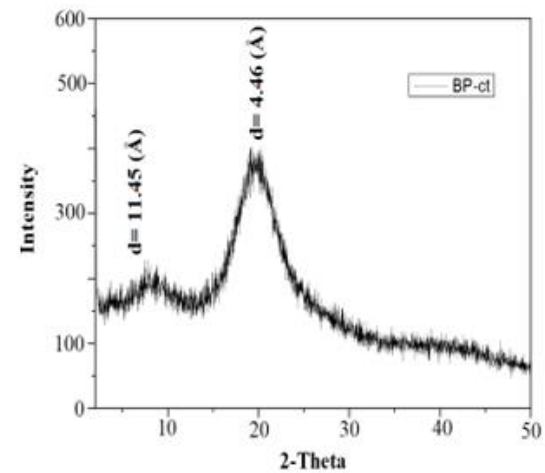
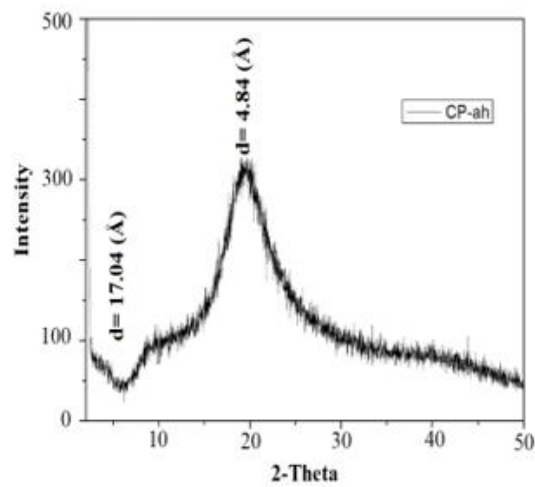
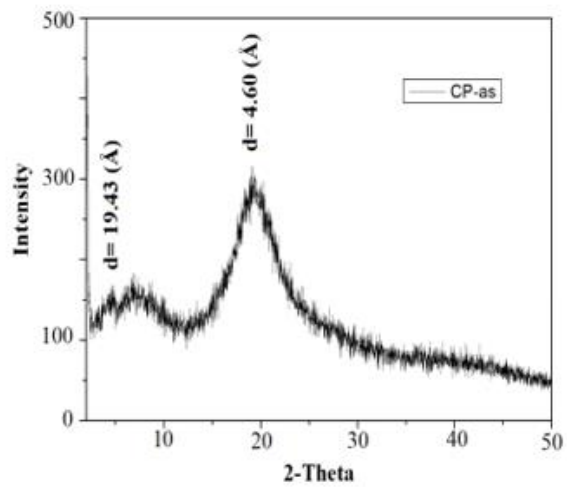


## EK 18

### BİTKİSEL PROTEİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ

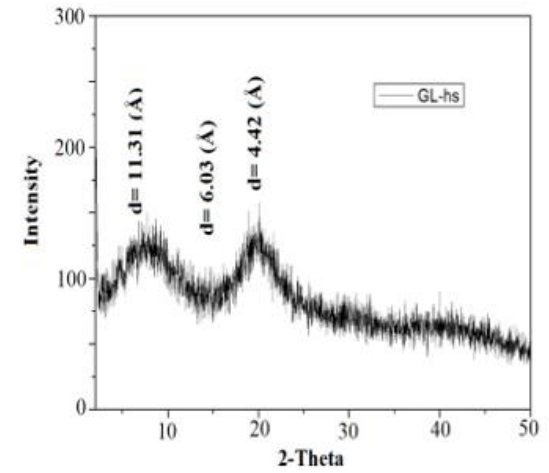
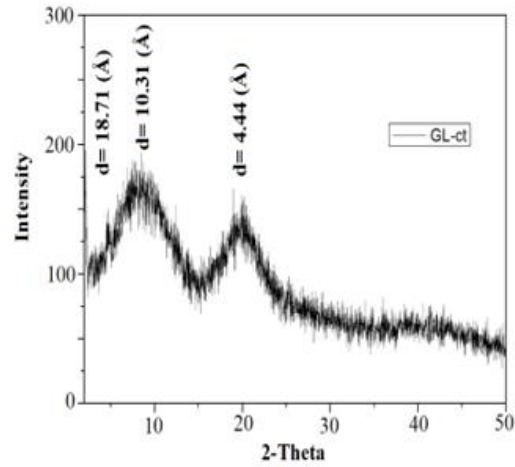
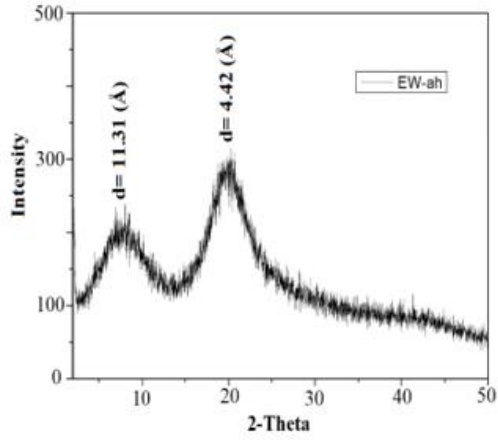
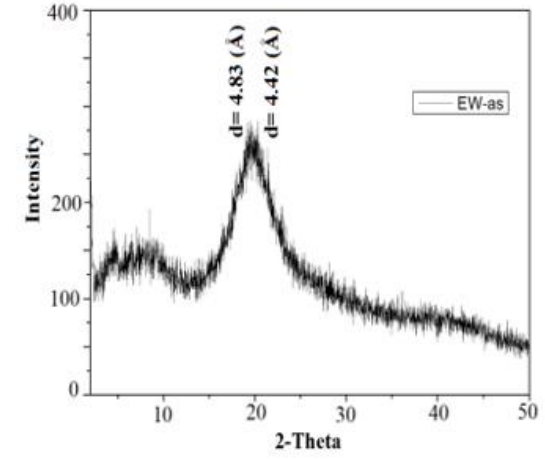
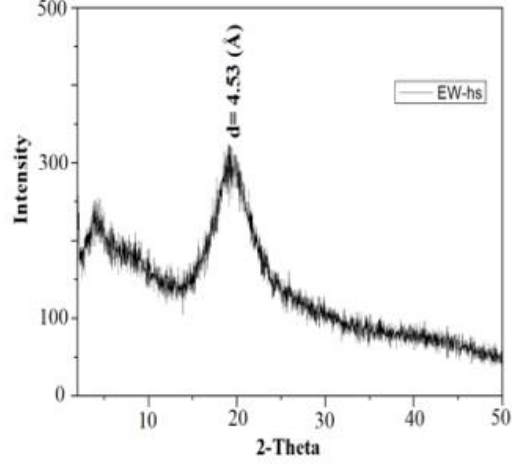
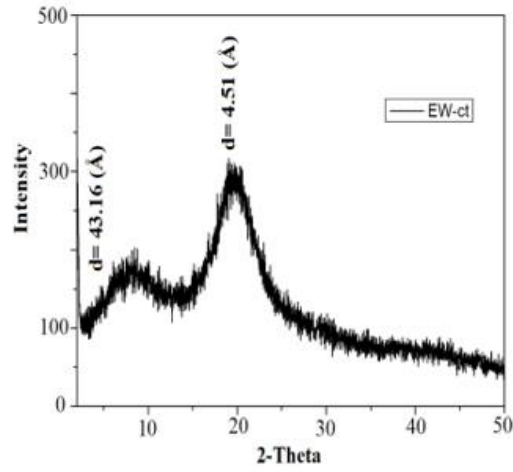


# EK 18 DEVAMI

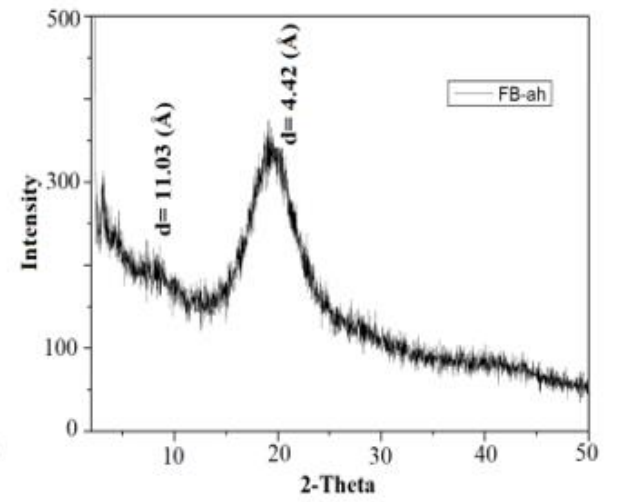
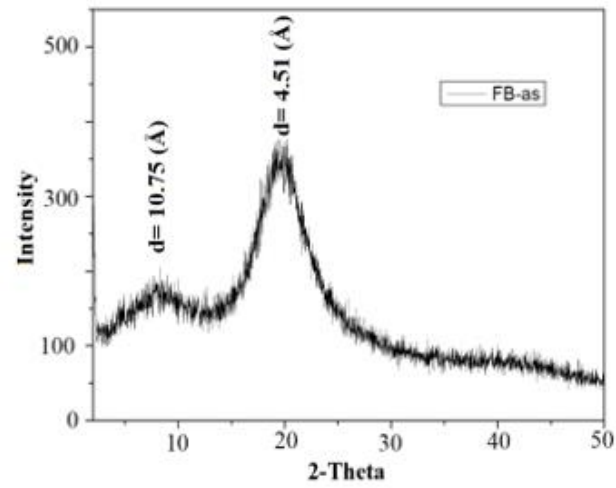
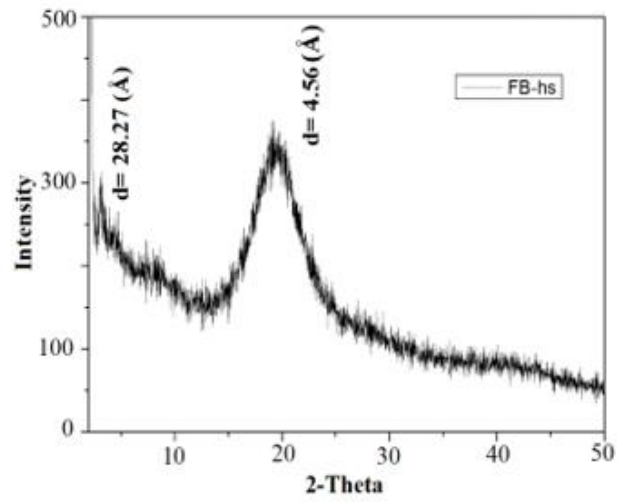
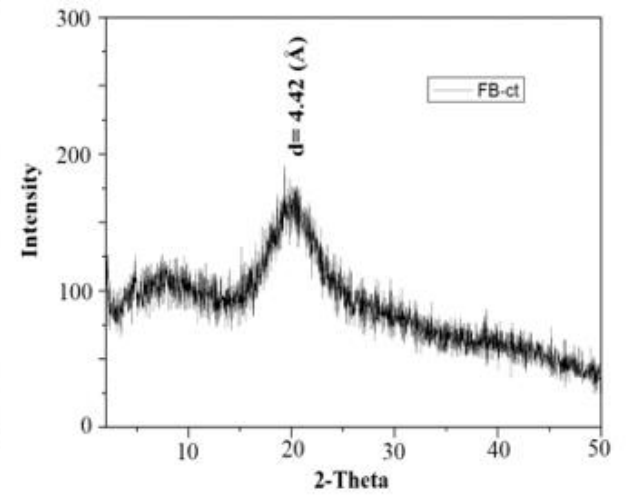
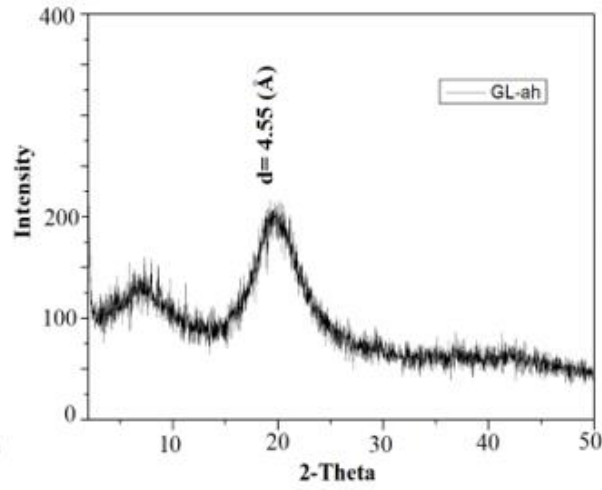
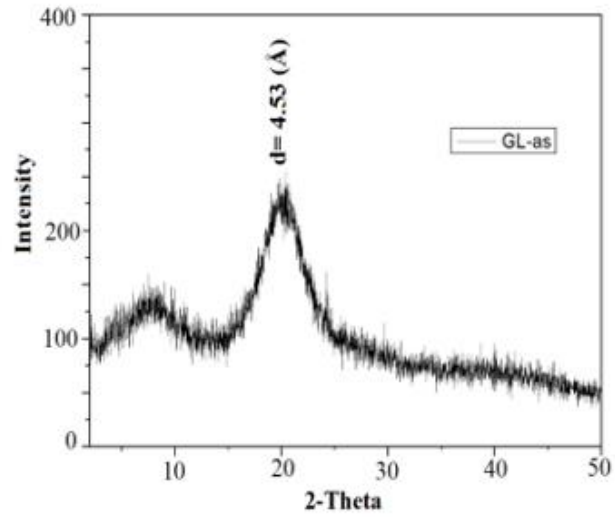


## EK 19

### HAYVANSAL PROTEİN EMÜLSİYON OLEOJELLERİNE AİT X-IŞINLARI KIRINIM DESENİ



EK 19 DEVAMI





## ÖZGEÇMİŞ

