

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİSMİ GLİSERİTLERİN MAYONEZİN
EMÜLSİYON STABİLİTESİ ve REOLOJİSİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2014**

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

10.02.2014

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİSMİ GLİSERİTLERİN MAYONEZİN EMÜLSİYON STABİLİTESİ ve REOLOJİSİ ÜZERİNE ETKİSİ

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Bu çalışmada, kısmi gliseritler olan mono ve digliseritlerin mayonezin emülsiyon stabilitesi ve reolojisi üzerine etkisi araştırılmıştır. Mono ve digliseritler, rafine zeytinyağının gliserol ile transesterifikasyonu ile elde edilmiştir. Transesterifikasyon işlemi 300 g rafine zeytinyağı, 75 g gliserol ve 0.75 g NaOH'in 230 °C'de vakum altında 40 dakikalık reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda %90.12 oranında mono-digliserit dönüşümü sağlanmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan karışımın mono-digliserit bileşimi HPLC cihazıyla belirlenmiştir. Monogliseritler moleküler destilasyon yöntemiyle karışımdan ayrılmış ve %98 oranında saflaştırılmıştır.

Mono ve digliserit bileşimleri farklı olan 7 çeşit emülgatör hazırlanmış ve %80(w/w) rafine zeytinyağı içeren mayonez örneklerine %1(w/w) oranında ilave edilmiştir. 50°C'de 48 saat bekletilen örnekler 3000 rpm'de 10 dk. santrifüj edilmiş ve emülgatörlerin emülsiyon stabilitesine etkileri izlenmiştir. En düşük stabilite oranı %51.9 ile kontrol örneğinde elde edilirken, %98 monogliserit içeriğine sahip emülgatör kullanıldığında bu oran %73.4'e kadar yükselmiştir. Emülgatör bileşimlerindeki monogliserit oranı arttıkça emülsiyon stabilitesinde iyileşme gözlenmiştir.

Mayonez örneklerinin reolojik özelliklerinden elastik modülüz (G') ve viskoz modülüz (G'') değerleri açılma hızının bir fonksiyonu olacak şekilde incelenmiştir. Kayma gerilimi (shear stress) ve viskozite değerleri kayma hızı değişimine (shear rate) karşı incelenmiştir. Örneklerin elastik modülüz değerlerinin viskoz modülüz değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Örneklerde artan kayma hızı oranına bağlı olarak kayma gerilimlerinde artış, viskozitelerinde ise azalma görülmüştür.

Mayonez örneklerinin emülsiyon yapısı ve damlacık dağılımı 4 kat ve 20 kat büyütme yapabilen objektiflerle ışık mikroskobu altında incelenmiştir. Her iki büyütme oranında da kontrol örneğinin en büyük damlacık boyutuna sahip olduğu gözlenmiş olup emülgatör bileşiminde monogliserit oranı arttıkça emülsiyonun damlacık boyutunun küçüldüğü ve daha homojen bir yapı kazandığı gözlenmiştir.

Ocak 2014, 55 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mono ve digliseritler, emülsiyon, mayonez, stabilite, reoloji

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF PARTIAL GLYCERIDES ON THE STABILITY AND RHEOLOGY OF MAYONNAISE

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

The aim of this study was to identify the effect of partial glycerides (mono and diglyceride) on the stability and rheology of mayonnaise. Mono and diglycerides were obtained by transesterification of refined olive oil and glycerol. Transesterification reaction was performed at 230 °C for 40 min. by using 300 g of refined olive oil, 0.75 g of NaOH and 75 g of glycerol. 90.12% of mono-diglyceride conversion was achieved in the reaction. Monoglycerides were separated from the mono-diglyceride mixture at the rate of 98% using molecular distillation method.

The emulsifiers having 7 different composition of mono and diglycerides were prepared and added to mayonnaise samples as an emulsifier. Samples were contained 80% (w/w) of refined olive oil and 1% (w/w) of emulsifier, to see the effect of emulsifiers on the emulsion stability they were stored at 50°C for 48h and then centrifuged at 3000 rpm for 10 min. The highest stability rate (73.4%) was obtained using the emulsifier having 98% monoglyceride content and the lowest emulsion stability rate (%51.9) was measured in the control sample.

Rheological measurements showed that the G' (elastic modulus) values were greater than G'' (viscous modulus) values for all samples. Additionally shear stress increased while viscosity decreased with the increase in shear rate. The pictures of the mayonnaise microstructure were examined using a digital camera connected with the microscope. Control sample had the largest fat globules. On the contrary, when emulsifier with high monoglyceride content was used, smaller fat globules and homogeneous emulsion structure were obtained.

January 2014, 55 pages

Key Words: Mono and diglycerides, emulsion, mayonnaise, stability, rheology

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında önerilerini, bilgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım ve çok değerli hocam Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü), önerileri ve katkılarından dolayı sayın Doç. Dr. Behiç MERT'e (Ortadoğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü), laboratuvar çalışmalarına yardımcı olan Arş. Grv. Onur KETENOĞLU'na, desteğini her zaman yanımda hissettiğim çalışma arkadaşım Arş. Grv. Necla ÖZDEMİR'e, hayatım boyunca sevgi ve desteklerini bir an olsun eksik etmeyen pek sevgili KANTEKİN ailesine ve aralarına yeni katıldığım değerli ERDOĞAN ailesine, gösterdiği ilgi, alaka ve özveri için sevgili eşim Ahmet ERDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordidasyon Birimi tarafından desteklenen 13L4343013 nolu projeden (Kısmi gliseritlerin mayonezin emülsiyon stabilitesi ve reolojisi üzerine etkisi) üretilmiştir.

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

Ankara, Ocak 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Emülsiyon Bilimi	2
2.2 Emülsiyon Çeşitleri Hakkında Genel Bilgi.....	2
2.3 Emülsiyon Oluşum Teorileri.....	4
2.4 Emülgatörlerin Yapısı ve Sınıflandırılması.....	5
2.5 Mono ve Digliseritlerin Emülgatör Olarak Kullanımı	8
2.6 Mayonez	11
2.6.1 Mayonez üretiminde kullanılan hammaddeler	13
2.6.2 Mayonezde oksidatif bozulmanın değerlendirilmesi	16
2.6.3 Mayonezde mikrobiyel bozulmanın değerlendirilmesi	16
2.7 Reoloji Kavramı	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22
3.1 Materyal	22
3.2 Kimyasallar.....	22
3.3 Yöntem	22
3.3.1 Trigliseritlerin transesterifikasyon yöntemi ile mono ve digliseritlere dönüştürülmesi	22
3.3.2 Mono ve digliseritlerin HPLC- ELSD yardımı ile belirlenmesi	22
3.3.3 Monogliseritlerin moleküler destilasyon yöntemiyle izole edilmesi.....	24

3.3.4 Model emülsiyon ve mayonez örneklerinde emülgatör olarak kullanılmak üzere farklı bileşimlere sahip mono-digliserit emülgatörlerinin hazırlanması	24
3.3.5 Model emülsiyonların hazırlanması.....	25
3.3.6 Model emülsiyonlarda emülsiyon stabilitesi ölçümü	26
3.3.7 Yağ asitleri bileşiminin incelenmesi.....	26
3.3.8 Mayonez örneklerinin hazırlaması	27
3.3.9 Mayonez örneklerinde emülsiyon stabilitesi ölçümü	27
3.3.10 Mayonez örneklerinin reolojik özelliklerin belirlenmesi	27
3.3.11 Mayonez örneklerinin ışık mikroskobu ile incelenmesi	28
3.3.12 İstatiksel değerlendirme	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	29
4.1 Transesterifikasyon Reaksiyon Süresinin MDG Bileşimi Üzerine Etkisi.....	29
4.2 Transesterifikasyon Reaksiyonunda Kullanılan Gliserolün MDG Bileşimi Üzerine Etkisi	32
4.3 Moleküler Destilasyon Yöntemiyle Monogliseritlerin İzole Edilmesi.....	35
4.4 Yağ Asiti Bileşimine Ait Bulgular.....	36
4.5 Farklı Bileşimlere Sahip MDG Emülgatörlerinin Model Emülsiyon Stabilitesi Üzerine Etkisi	38
4.6 Farklı Bileşimlere Sahip MDG Emülgatörlerinin Mayonez Stabilitesi Üzerine Etkisi	39
4.7 Mayonez Örneklerine Ait Reoloji Bulguları	40
4.8 Mayonez Örneklerine Ait Işık Mikroskobu Görüntüleri.....	44
5. SONUÇ.....	47
KAYNAKLAR	48
EKLER.....	52
EK 1 Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen mono-digliserit karışımına ait HPLC kromatogramı	53
EK 2 Moleküler destilasyon yöntemi ile %98 oranında saflaştırılan monodigliserite ait HPLC kromatogramı	54
ÖZGEÇMİŞ.....	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Rpm	Dakikada Devir
°C	Santigrat

Kısaltmalar

ELCD	Buharlaşabilen Işık Saçınım Dedektörü
FDA	Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi
FID	Alev İyonlaştırmalı Dedektör
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MDG	Mono ve Digliserit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 İki fazlı emülsiyonların sistematik gösterimi	2
Şekil 2.2 a. Su içinde yağ (y/s) b. yağ içinde su (s/y) emülsiyonlarının yapısı	3
Şekil 2.3 Çok fazlı emülsiyonların yapısı a. su/yağ/su b. yağ/su/yağ	4
Şekil 2.4 Emülgatörlerin oluşturduğu elektriksel çifte tabaka	5
Şekil 2.5 Emülgatörün yapısı	6
Şekil 2.6 Triglicerit ve gliserolün transesterifikasyon reaksiyonu	9
Şekil 2.7 Transesterifikasyon reaksiyonunda gerçekleşen dönüşüm reaksiyonları	9
Şekil 2.8 Gliserolün yağ asidi ile esterifikasyonu	10
Şekil 2.9 Lesitin kimyasal formülü	12
Şekil 2.10 Farklı miktarlarda yağ ilavesinin emülsiyon stabilitesi üzerine etkisi	15
Şekil 2.11 Mayonez üretim akış şeması	15
Şekil 2.12 Kayma gerilimi (shear stres) ve kayma hızının (shear rate) gösterimi	18
Şekil 2.13 Newton tipi akış gösteren ve Newton tipi akış göstermeyen akışkanların genel reogramları	19
Şekil 2.14 Newton tipi olmayan akışta tiksotropi için η -t ilişkisi	20
Şekil 2.15 Newton tipi olmayan akışta reopekti için η -t ilişkisi	21
Şekil 4.1 Farklı transesterifikasyon reaksiyon sürelerinin mono-diglicerit bileşimi üzerine etkisi	29
Şekil 4.2 Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan farklı gliserol miktarlarının mono-diglicerit bileşimi üzerine etkisi	32
Şekil 4.3 Moleküler destilasyon yöntemiyle elde edilen monogliceritin yüzde bileşimi	35
Şekil 4.4 Farklı konsantrasyonlarda kullanılan MDG emülgatör çeşitlerinin model emülsiyon stabilitesi üzerine etkisi	38
Şekil 4.5 Farklı bileşimlere sahip MDG emülgatörlerinin mayonez stabilitesi üzerine etkisi	39

Şekil 4.6 Farklı bileşimlerde MDG emülgatörü içeren mayonez örneklerine ait G' (elastik modülüz) değerleri.....	41
Şekil 4.7 Farklı bileşimlerde emülgatörü içeren mayonez örneklerine ait G'' (viskoz modülüz) değerleri.....	42
Şekil 4.8 Farklı bileşimlerde MDG emülgatörü içeren mayonez örneklerinde kayma gerilimi (shear stress) ile kayma hızı oranı (shear rate) arasındaki ilişki	43
Şekil 4.9 Farklı bileşimlerde MDG emülgatörü içeren mayonez örneklerinde viskozite ile kayma hızı oranı (shear rate) arasındaki ilişki.....	43
Şekil 4.10 Farklı bileşimlerde MDG emülgatörü içeren mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri (4 ve 20 kat büyütülmüş)	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Emülgatörlerin HLB değerleri ve uygulama alanları	7
Çizelge 3.1 Mobil faz gradient akış programı	23
Çizelge 3.2 Mono ve digliserit emülgatörlerinin bileşimi (%)	25
Çizelge 4.1 Farklı reaksiyon sürelerine ait mono-digliserit bileşimi	30
Çizelge 4.2 Farklı gliserol miktarlarına ait mono-digliserit bileşimi.....	33
Çizelge 4.3 Örneklerin yağ asiti dağılımı	37

1. GİRİŞ

Mayonez, süt, margarin, tereyağı ve dondurma günlük yaşamımızda tükettiğimiz emülsifiye ürünlerdendir. Emülsiyonlar termodinamik olarak kararsızdır ve emülsiyonu oluşturan fazların (yağ-su) zaman içinde eski kararlı hallerine geri dönme eğilimleri vardır. Bu noktada emülgatörler ön plana çıkmaktadır. Yüzey aktif bileşikler emülsiyonların, ara yüzey hareketini değiştirip yüzey gerilimini azaltmak suretiyle, kinetik kararlılığını arttırlar. Böylece belirli bir süre için (birkaç gün, hafta, ay veya yıl) emülsiyon stabilitesine olumlu katkıda bulunurlar.

Kısmi gliseritler olarak adlandırılan mono ve digliseritler, hem polar hem de apolar bağ içermeleri nedeniyle, suda ve yağda çözünen yüzey aktif maddelerdir. Bu nedenle gıda sanayinde emülgatör olarak oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Mono ve digliseritler, genelde trigliseritlerin/yağ asitlerinin gliserol ile transesterifikasyonu ile üretilmektedir. Üretilen mono ve digliseritler "moleküler destilasyon" yöntemi ile saflaştırılmaktadır.

Yapılan çalışma ile gıda sanayinde emülgatör olarak kullanılan mono ve digliseritlerin emülsiyon stabilitesi üzerine etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla transesterifikasyon yönteminden faydalanılarak mono ve digliserit üretimi gerçekleştirilmiştir. Moleküler destilasyon ünitesinden izole edilen %98 saflıktaki monogliserit ve farklı mono-digliserit bileşimine sahip karışımlar emülgatör olarak önce model emülsiyonlarda, ardından da mayonezde denenmiştir. Böylece söz konusu kısmi gliseritlerin mayonezin emülsiyon stabilitesi ve reolojik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

Gıda sanayinde yoğun olarak kullanılan ve ticari anlamda E471 olarak bilinen emülgatör, doymuş mono ve digliseritlerin karışımından ibarettir. Mono ve digliseritlerin moleküler bazda emülsiyon stabilitesi üzerine etkileri henüz belirlenmiş değildir. Bu bağlamda yapılan tez çalışmasının konuya katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

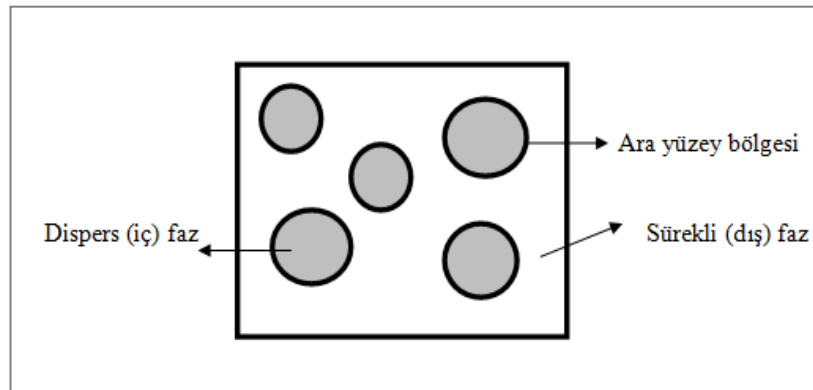
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Emülsiyon Bilimi

Dondurma, margarin, tereyağı, süt, krema, meyve içecekleri, çorbalar, kek hamurları, mayonez, soslar, tatlılar, salata sosları gibi birçok doğal veya işlenmiş ürün fizikokimyasal ve duyuşsal karakteristikleri bakımından farklılık gösterse de bu gıdalar emülsiyon sınıfı altında toplanır ve bunların özellikleri emülsiyon bilimi teknikleri kullanılarak anlaşılabilir (Dickinson ve Stainsby 1982, McClements 2005). Emülsiyon bilimi kimya, fizik ve mühendisliği birlikte kullanan multidisipliner bir alandır (Evans ve Wennerstrom 1994). Emülsiyon bilimciler, gıda endüstrisiyle birlikte çalışarak emülsiyon bilimi prensipleri ve teknikleri ışığı altında gıdaların kalitesini ve üretim etkinliğini artırmayı hedeflemişlerdir (McClements 2005).

2.2 Emülsiyon Çeşitleri Hakkında Genel Bilgi

Emülsiyonlar, birbiriyle karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılmasından oluşmuş, homojen görünümlü heterojen sistemlerdir. Sıvılardan, dağılmış damlacıkları içeren kısım karışımın hareketli (iç) fazını, diğeri ise sürekli (dış) fazını oluşturur (Martin vd. 1993).

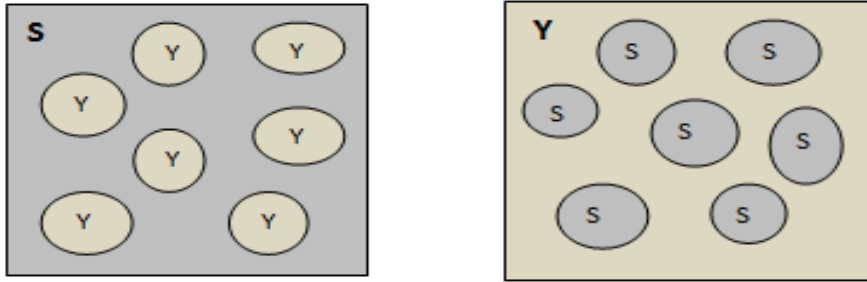


Şekil 2.1 İki fazlı emülsiyonların sistematik gösterimi (McClements 2005)

Emülsiyonlar fazlarına göre, su damlacıklarının yağ ile çevrili olduğu yağ içinde su (S/Y) ve yağ damlacıklarının su ile çevrili olduğu su içinde yağ (Y/S) emülsiyonu olarak adlandırılırlar. Emülsiyon tiplerinin çoğunda fazlardan birisi su, diğeri ise yağdır. Genel olarak emülsiyonlar 3 gruba ayrılırlar.

1. Su içinde yağ tipi (yağ/su; y/s) emülsiyonlar: Eğer yağ damlacıkları, dispersiyon ortamı olan sulu faz içinde dağılmış ise emülsiyon, y/s tipi emülsiyondur. Süt, krema, mayonez bu emülsiyonlara örnek verilebilir.

2. Yağ içinde su tipi (su/yağ; s/y) emülsiyonlar: Eğer yağ dispersiyon ortamı ise ve su damlacıkları yağ fazı içinde dağılıyorsa emülsiyon, s/y tipi emülsiyondur. Tereyağı, margarin bu emülsiyonlara örnek verilebilir.



(a)

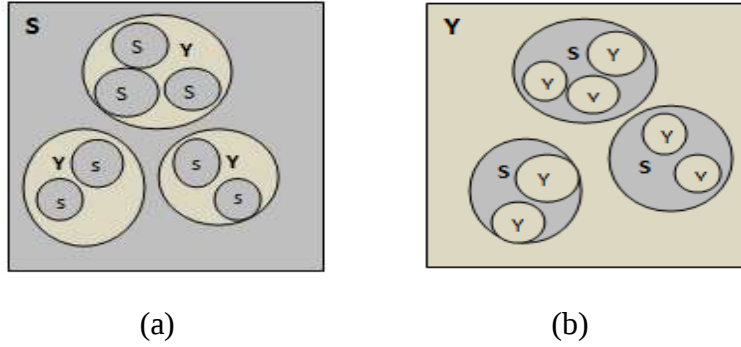
(b)

Şekil 2.2 a. Su içinde yağ (y/s), b. yağ içinde su (s/y) emülsiyonlarının yapısı (Chiralt 2005)

3. Çok fazlı (çoklu, çift) emülsiyonlar: Basit yağ/su ve su/yağ tipi emülsiyonlardan daha karmaşık yapıda olan çok fazlı emülsiyonlar aynı anda her iki emülsiyon tipini de bir arada bulunduran sistemlerdir. Su/yağ/su (s/y/s) ve yağ/su/yağ (y/s/y) olmak üzere iki tipi vardır.

- **Su içerisinde yağ, yağ içerisinde su emülsiyonu (su/yağ/su; s/y/s):** Su fazında süspanse olmuş yağ damlacığı, kendi içinde de su damlacığını sarmıştır.

- Yağ içerisinde su, su içerisinde yağ emülsiyonu (yağ/su/yağ; y/s/y): Yağ fazında dağılmış su damlacığı, kendi içinde de dağılmış yağ damlacığını sarmıştır (Gönül 2000).



Şekil 2.3 Çok fazlı emülsiyonların yapısı (Chiralt 2005)
a. su/yağ/su, b. yağ/su/yağ

Emülsiyonlar kararlı değildir ve kendiliğinden oluşmazlar. Emülsiyon oluşumu için karıştırma, çalkalama veya homojenizasyon gibi bir işlemle karışıma enerji vermek gerekir.

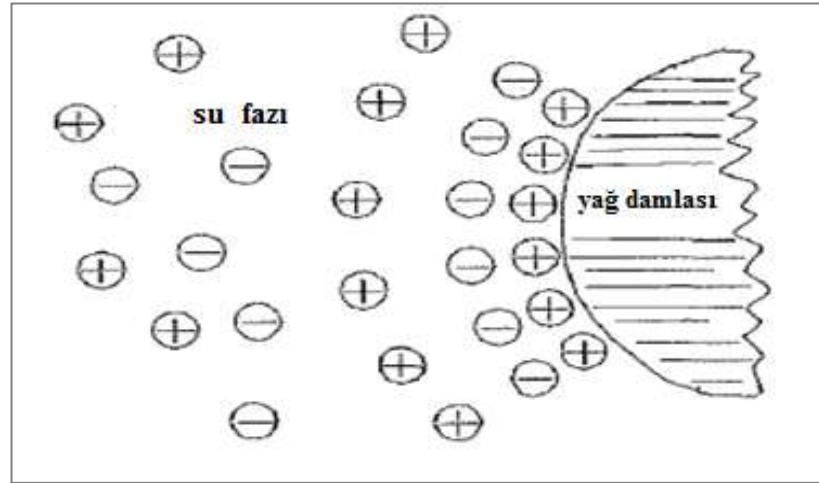
Karışmayan iki sıvıdan emülsiyon elde etme ya da önceden elde edilmiş emülsiyonun damlacık boyutunu küçültme işlemine homojenizasyon denir. Bu işlem gıda endüstrisinde mekanik cihazlar kullanılarak yapılır. Homojenizasyonda sıvılar yoğun mekanik strese tabi tutulurlar bu da damlacıklarda bozulmayla sonuçlanır. Saf yağ ve su homojenize edilerek emülsiyon oluşumu sağlanabilir fakat bu iki faz hızla alt katmanını suyun üst katmanını ise yağın oluşturduğu bir sisteme ayrılır. Damlacıkların çarpışma sırasında birbiriyle birleşme eğiliminde olmaları faz ayrımına neden olur. Yağ ve su molekülleri arasındaki hidrofilik- hidrofobik ilişkinin emülsiyonun kararlılığını olumsuz etkilemesi, faz ayrımındaki asıl itici güçtür (Israelachvili 1992).

2.3 Emülsiyon Oluşum Teorileri

Bir emülsiyonun oluşturulabilmesi için su fazı, yağ fazı ve emülgatör olmak üzere en az üç bileşene ihtiyaç duyulur. Emülsiyonlarda birbirine karışmayan iki faz, geniş bir ara yüzey alanına sahiptir. Bu alanla orantılı olarak da bir iç yüzey enerjisi söz konusudur.

İki sıvının karışmasını kolaylaştırmak ve emülsiyon stabilitesini artırmak için serbest yüzey enerjisini azaltmak gerekir.

Emülgatörlerin emülsiyon oluşturma mekanizması şu şekilde açıklanabilir; ara yüzey gerilimini düşürerek sistemin toplam ara yüzey enerjisini düşürürler. Su ve yağ damlacıklarının etrafına adsorbe olarak ara yüzey filmi oluştururlar bu film sıvıların adhezyonu ve koalesansına karşı bariyer görevi görür. Ayrıca birbirine yaklaşan damlacıklar arasında elektiriksel itme kuvveti meydana getirirler. İtme kuvveti emülsifiye olan damlacıkların yüzeyindeki emülgatörlerin elektriksel çifte tabaka oluşturmalarından kaynaklanır (Çelebi 2009).



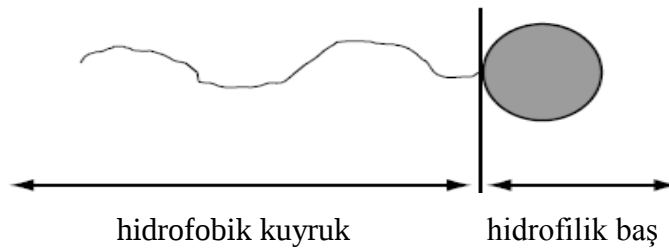
Şekil 2.4 Emülgatörlerin oluşturduğu elektriksel çifte tabaka (Çelebi 2009)

2.4 Emülgatörlerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Emülsiyonu oluşturan fazların, zaman içinde kararlı hallerine geri dönme eğilimleri vardır. Yüzey aktif bileşikler (sümfaktanlar) emülsiyonların ara yüzey hareketini değiştirip yüzey gerilimini azaltmak suretiyle kinetik kararlılığını artırırılar. Emülsiyonlar termodinamik olarak stabil olmasalar da homojenizasyon öncesi kullanılan emülgatörler ve kıvam artırıcılar sayesinde belirli bir süre için (birkaç gün, hafta, ay veya yıl) kinetik olarak stabil (yarı kararlı) kalabilirler. Emülgatörler, hidrofilik su moleküllerinin hidrofobik yağ molekülleri ile doğrudan karşılaşmasını

engelleyen koruyucu bir membran oluřtururlar ve sıvıların temas ettięi her noktada olan ara yzey gerilimini dūřurrler (Stauffer 1999, İlyasoęlu ve El 2010).

Emūlsiyon stabilitesini iyileřtirmek için kullanılan dięer bileřenler ise kıvam artırıcılardır. Kıvam artırıcılar emūlsiyondaki sūrekli fazın viskozitesini artırırlar ve damlacıkların hareketini yavařlatarak stabiliteyi gūlendirirler ayrıca emūlsiyon tekstūrūnū modifiye etmede kullanılırlar. Gıda endūstrisinde sıklıkla kullanılan kıvam artırıcılar; ksantam gum, aljinat, karragenan ve guar gamdır (Carr vd. 1995).



řekil 2.5 Emūlgatōrūn yapısı (McClements 2005)

Stabil bir emūlsiyon oluřturmanın kilit noktalarından biri de uygun emūlgatōr seçimidir. Emūlgatōrler (sūrfaktan) amfifilik yapıdadır, yani hem hidrofilik hem de hidrofobik uca sahiptirler. Hidrofilik grup genellikle emūlgatōrūn bař kısmını, hidrofobik grup ise kuyruk kısmı oluřturur.

Emūlgatōrler hidrofilik ve hidrofobik kısımların oranına baęlı olarak su veya yaę fazında yūksek ōzūnūrlūęe sahip olabilir. Bazı emūlgatōrlerin yapısı řekil 2.5’de gōrūlen yapıdan daha karmařık olabilmektedir. Őrneęin proteinler yūzey aktif olmaları ve sūrfaktan olarak sınıflandırılmalarına raęmen oldukça karmařık ū boyutlu yapı gōstermektedirler. Būtūn emūlgatōrleri katagorize edecek tek bir sınıflandırma sistemi yoktur (McClements 2005). Ancak yine de ařaęıda bahsi geçen karakteristikler birçok sūrfaktanı genel olarak sınıflandırmaya yardımcı olabilmektedir.

Emūlgatōrlerin sınıflandırılmasında ōnemli bir unsur olan hidrofilik-lipofilik denge (HLB) deęeri ilk kez Griffin (1949) tarafından tanımlanmıřtır. HLB deęeri emūlgatōrūn hidrofilik (polar) bař kısım ile lipofilik (apolar) kuyruk kısmın birbirine oranı olarak

tanımlanabilir. Bu değer 0-20 arasında derecelendirilir. Emülgatörün HLB değeri 20'ye doğru yaklaştıkça hidrofilik özelliği, 0'a doğru yaklaştıkça da lipofilik özelliği artar. Özetle HLB değeri, istenen emülsiyonun oluşması için en etkili emülgatörü belirlemede önemli rol oynar. Çizelge 2.1'de özel uygulama alanlarında kullanılan emülgatörlerin HLB değer aralıkları görülmektedir.

Çizelge 2.1 Emülgatörlerin HLB değerleri ve uygulama alanları (McClements 2005)

<i>HLB değeri</i>	<i>Uygulama alanı</i>
< 3	<i>Yüzey filmleri</i>
3 – 6	<i>Yağ içinde su emülsiyonları</i>
7 – 9	<i>Islatma ajanları</i>
8 – 15	<i>Su içinde yağ emülsiyonları</i>
15 – 18	<i>Çözücüler</i>

Emülgatörlerin sınıflandırılmasında kullanılan bir diğer parametre ise doğal veya sentetik olup olmamalarıdır. Arap zımkı, jelâtin, lesitin, agar, karragen ve guar zımkı gibi maddeler doğal kaynaklı emülgatörlere örnek verilebilir. Günümüzde yaygın kullanım alanına sahip sentetik emülgatörler etkin gruplarının yüküne bağılı olarak (anyonik, katyonik ve iyonik olmayan) 3'e ayrılırlar (Çelebi 2009).

Anyonik emülgatörler: Etkin grupları negatif iyon taşıır ve suda çözünerek çok iyi yağ/su emülsiyonu oluşturlar. Piyasada kullanılan yüzey-aktif maddelerin yaklaşık %75' i bu tip emülgatörlerdir. Düşük dozlarda dahi yüksek toksisiteye sahip olmaları sebebiyle gıdaların hazırlanmasında pek kullanılmazlar. Fakat bunun yanında protein gibi bazı bileşenleri çözebilen çok güçlü deterjan özelliğı gösterirler. Alkali karboksilatlar (sabunlar), sülfatlar ve esterleri ayrıca en çok çalışılan sürfaktanlardan olan, sülfirik asit ile alkolün esterleşmesinden oluşan SDS (sodyum dodesil sülfat) anyonik emülgatörlere örnek verilebilir. Islatma özelliğinden ötürü şampuanlarda tercih edilirler (McClements 2005, Çelebi 2009).

Katyonik emülgatörler: Etkin grupları pozitif iyon taşır. Sürfaktan pazarında toplam kullanım oranları %5'ten daha düşüktür. Bakterisit özellikleriyle dikkat çekerler ve genellikle antiseptik ajan olarak kremlerde ve losyonlarda kullanılırlar. Bunların dışında köpük kırıcı olarak da kullanılırlar. Emülsiyon oluşturma özellikleri zayıftır bu nedenle yardımcı maddelerle birlikte kullanılırlar (McClements 2005, Çelebi 2009).

İyonik olmayan emülgatörler: Gıda endüstrisinde en sık kullanılan emülgatör çeşididirler. HLB değerleri geniş bir aralığı kapsar. Doğada kolay indirgenebildiklerinden çevre dostu olarak bilinirler. Bu emülgatörlerin hidrofobik kısımlarını bitki veya hayvan kaynaklı trigliseritlerdeki yağ asitleri oluşturur. Yağ asitleri ve gliserol gibi alkollerin esterifikasyonu sonucu elde edilen mono ve digliseritler iyonik olmayan emülgatörlere örnek verilebilir (McClements 2005, Çelebi 2009).

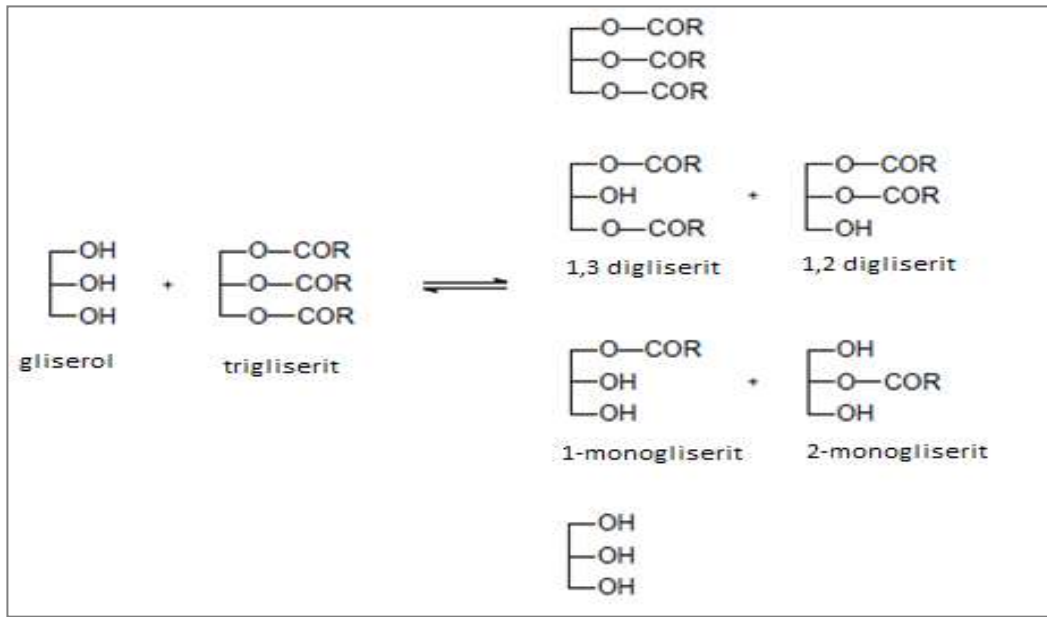
2.5 Mono ve Digliseritlerin Emülgatör Olarak Kullanımı

2. yüzyılda Yunan fizikçi Galen tarafından vücut losyonunda kullanılan balmumu kayıtlara geçmiş en eski emülgatör olma özelliğini taşımaktadır. Gıda uygulamalarındaki ilk emülgatör ise 19. yüzyılın başlarında mayonez yapımında kullanılan yumurta sarısıdır (Hasenhuettl 1997).

Mono ve digliseritler ilk olarak 1853 yılında Frenchman Berthelot tarafından sentezlenmiştir. Ancak asıl 1930'larda margarin, dondurma ve unlu mamullerde kullanılmaya başlanmıştır. Monogliseritler, digliseritler ve onların türevleri dünyada üretilen emülgatörlerin %70'ini oluşturduklarından emülgatörlerin en önemli grubu olarak düşünülmektedir. Bunlar ekmek, kek, margarin, dondurma, sakız, mayonez vb. ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır (Krog 1997).

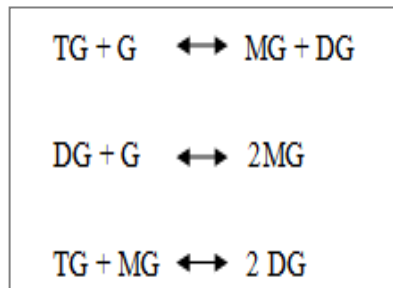
Mono ve digliseritler genelde trigliseritlerin gliserol ile transesterifikasyonu ile üretilirler (Şekil 2.6). Bu yöntem trigliseritlerin NaOH, KOH, Ca(OH)₂ gibi bir alkali katalizör eşliğinde yüksek sıcaklıkta (200-250°C) gliserol ile esterifikasyonu esasına dayanır (Ferreira-Dias vd. 2003).

Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen karışım, mono, di ve trigliseritin yanı sıra az miktarda (reaksiyona girmeyen) gliserol içermektedir (Şekil 2.6). Monogliseritler gliserol grubundaki ester bağının pozisyonuna göre 1-monogliserit ve 2-monogliserit, digliseritler ise 1,3-digliserit ve 1,2-digliserit olmak üzere 2 izomerik yapı gösterirler (Zong vd. 2010).



Şekil 2.6 Trigliserit ve gliserolün transesterifikasyon reaksiyonu (Moonen ve Bas 2004)

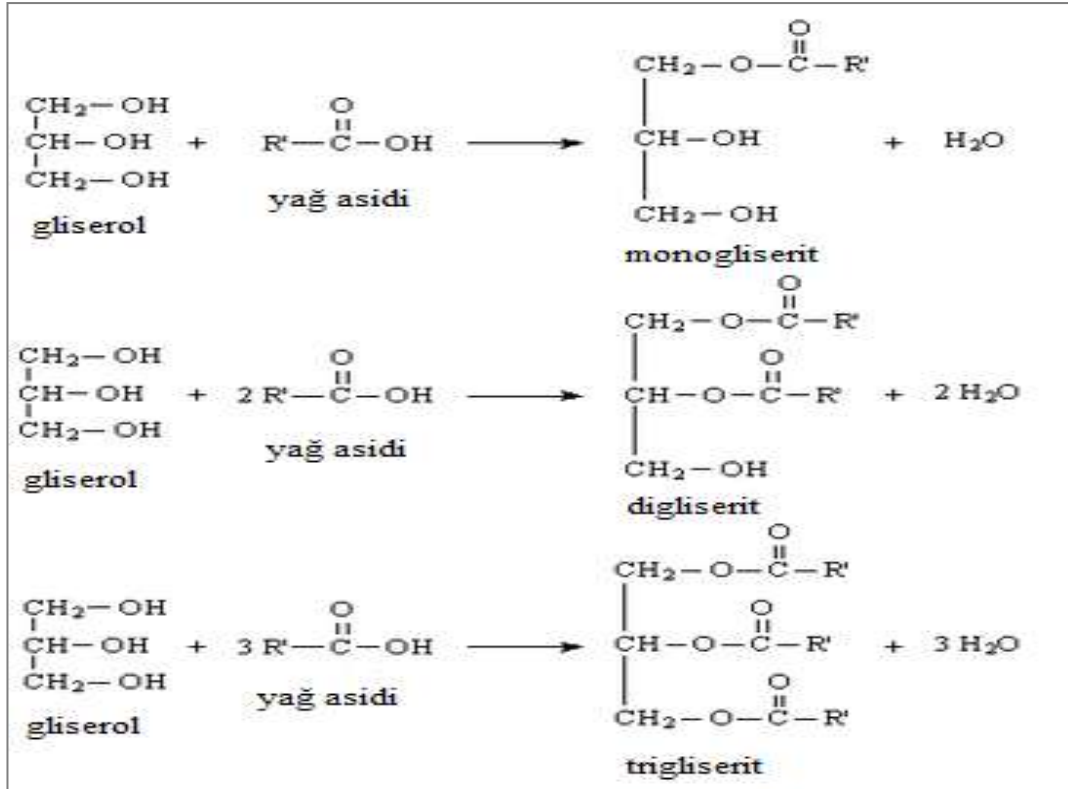
Transesterifikasyon reaksiyonu temelde 3 aşamadan oluşur ve reaksiyonlar dönüşümlüdür (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Transesterifikasyon reaksiyonunda gerçekleşen dönüşüm reaksiyonları (Noureddini vd. 2004)

Mono ve digliseritler sürekli ve sürekli olmayan prosesler ile üretebilirler. Sürekli olmayan sistemlerde reaksiyon süresi 1-4 saat arası değişirken, sürekli sistemlerde bu süre 30 dakikadan daha az sürebilmektedir.

Mono ve digliseritler şekil 2.8'deki gibi yağ asitleri ve gliserolün doğrudan esterifikasyonu sonucu da elde edilebilirler. Reaksiyon, yüksek sıcaklıkta (200-250°C) alkali bir katalizör varlığında (genellikle NaOH) yürütülür. Yağ asitleri (bitkisel-hayvansal) sabunlaşma ve damıtma işlemiyle izole edilmelidir. Esterifikasyon sonucu oluşan su uzaklaştırılabilir.



Şekil 2.8 Gliserolün yağ asidi ile esterifikasyonu (Anonymous 2014b)

Mono ve digliseritler doymuş ve doymamış olmak üzere 2 sınıfa ayrılır. Doymuş monogliseritler genelde palmitik (C16), stearik (C18), laurik (C12) yağ asitleri ile hazırlanırken doymamış monogliseritler genelde oleik (C18:1) asit ile hazırlanır.

Emülgatörün erime noktası, hidrofilik-lipofilik denge (HLB) ve zincir uzunluğu gibi özellikleri doymuş ya da doymamış olma durumuna bağlıdır (Golding ve Sein 2004).

2.6 Mayonez

Mayonez salatalarda, sandviçlerde ve daha birçok gıdada kullanılan kremsi, açık sarı renkli, yumuşak aromalı bir üründür. İçerdiği hammaddelerin sayısı ve proses aşamaları çok fazla olmamasına rağmen karışık yapısı nedeniyle her bir hammaddenin rolüne ve kritik proses aşamalarına dikkat edilmesi gerekmektedir.

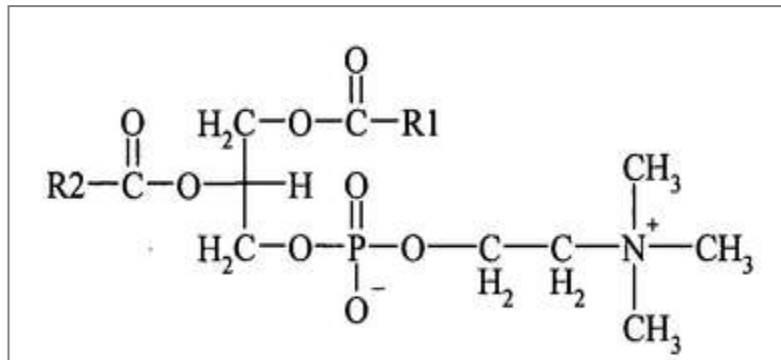
Mayonez farklı nedenlerden ötürü kolayca bozulabildiğinden, ürünün oluşumu ve stabilizasyonunu anlamak için prosesi ve kimyası arasındaki ilişkinin iyi irdelenmesi gerekir (Duncan 2004).

FDA'da mayonez; temelde bitkisel yağ, sirke/limon suyu, yumurta sarısı/ yumurta (sıvı, donmuş, kurutulmuş) ve tuzun yanı sıra karbonhidrat tatlandırıcıları, doğal baharatlar, tat verici (monosodyum glutamat), renk ve tadı korumak üzere EDTA (etilendiamin tetraasetikasit), kristalizasyonu önleyici lesitin/yağ asitlerinin gliserol esterleri gibi bileşenleri içeren yarı katı emülsifiye bir ürün olarak tanımlanmaktadır. Yine bu kuruluşa göre tüm bileşenler gıda için uygun ve güvenilir olmalıdır. Mayonez ağırlıkça %65' ten az bitkisel yağ içermemelidir ve karbondioksit (CO₂) veya azot (N₂) içeren modifiye atmosferde paketlenmelidir (Anonymous 2014a).

Mayonez su içerisinde yağ (y/s) emülsiyonudur ve diğer emülsiyonlara göre elde edilmesi daha zordur. Emülsiyonlarda genellikle formülasyonun ana bileşeni sürekli fazı oluşturur ve diğer bileşenlerde bu sürekli fazda dağılarak emülsiyon oluşturur. Fakat mayonezde ise durum biraz farklıdır çünkü ürünün ana bileşeni olan yağ miktarca az olan ve sürekli fazı oluşturan su içerisinde dağılmaya ve homojen damlacıklar oluşturmaya zorlanır (Krog vd. 1985).

Tereyağı (yağ içerisinde su, s/y) ve mayonez (su içerisinde yağ, y/s) ortalama aynı oranda yağ içermesine rağmen tereyağı daha stabil bir emülsiyondur. Su içinde yağ

Mayonez üretiminde emülgatör kullanılmadığında su ve yağ fazı ayrılma eğilimindedir. Mayonez üretiminde kararlılığı sağlamada en büyük rolü yumurta sarısındaki, bir fosfolipit çeşidi olan, lesitin üstlenmektedir. Bu nedenle iyi bir emülsiyonun oluşturulabilmesi için yağı ilave etmeden önce yumurta sarısının sulu fazda iyice çözünmüş olması gerekmektedir (Potter ve Hotchkiss 1995). Yağ asidi içerikleri bakımından birçok lesitin çeşidi mevcuttur. Ancak şekil 2.9’da lesitin genel kimyasal formülü görülmektedir.



Lesitin yapı itibariyle yağa benzemekle birlikte farklı olarak fosforik asit içermektedir. Lesitin alt kısmında elektrik yüklü bir polar ucu (- ve +) üst kısmında ise apolar, elektrik yüklü olmayan bir ucu barındırır. Polar olan ve elektrik yüklü olan uç su seven yani hidrofilik özellik gösterir ve suda kolayca çözünür. Apolar, elektrik yüklü olmayan uç ise yağı seven, hidrofobik, özellik gösterir. Bu özellikleri sebebiyle su-yağ karışımlarında lesitin bir kısmı suda çözünürken bir kısmı da yağda çözünür. Eğer karışım hızlıca sallanırsa, lesitin polar olmayan ucu yağa, polar olan ucu ise suya adapte olur. Bu da yağ moleküllerinin elektrik yüklü bir yüzeye çevrili olmasına sebep

olur. Dolayısıyla yağ damlacıkları birleşme yerine ayrılmaya meyilli olurlar ve emülsiyon kararlı hale gelmiş olur (Potter ve Hotchkiss 1995).

Lesitin ve diğer fosfolipit emülgatörleri bitki ve hayvan dokularında, yumurta, süt ve kanda bulunur. Emülgatörler olmadan mayonez, margarin ve salata soslarını stabilize etmek mümkün değildir. Mono ve digliseritler de bahsedilen proteinler kadar etkilidirler (Potter ve Hotchkiss 1995).

2.6.1 Mayonez üretiminde kullanılan hammaddeler

Sirke

Mayonez üretiminde kullanılan sirkenin lezzet verici özelliğinin yanı sıra mikrobiyel bozulmayı engelleyici özelliği de vardır. Sirkeye bu özellikleri veren içerdiği asetik asittir. Asit ilavesi emülsiyonun pH'sını da düşürmektedir. İstenen asetik asit yüzdesi için sirke genelde su ile seyreltilerek kullanılmaktadır. Sirke bir miktar iz metal içerebileceğinden mayonezdeki oksidatif stabiliteyi etkileyebilmektedir (Depree ve Savage 2001, O'Brien 2009).

Yumurta

Mayonezin en önemli hammaddelerinden biri de yumurtadır. Yumurta sarısı yüzey aktif maddeler olan lesitin, kolesterol ve yumurta proteinlerini içermektedir. Bu bileşenler hem stabiliteyi hem de tekstürel özellikleri iyileştirmektedir. Bunun yanında yumurta mayonezin kremi yapısı ve renginden sorumludur. FDA'ya göre mayonez üretiminde sıvı, dondurulmuş ve kurutulmuş yumurta sarısı veya tüm yumurta (sarısı+akı) kullanılabilir (Anonim 2014a). Weiss (1983) ise mayonez üretiminde pastörize edilmiş yumurtanın tercih edilmesi gerektiğini bildirmektedir.

Tuz

Tuz mayonezin karakteristiklerini 2 yolla geliştirir: (1) Yumurta sarısı granüllerinin dağılmasına yardımcı olarak yumurta sarısındaki yüzey aktif maddelerin emülsiyonda daha rahat hareket edebilmesini sağlar. (2) Yumurta proteinlerinin yükünü nötrler böylece proteinlerin yağ damlacıları etrafına adsorbe olmasına izin verir (Duncan 2004).

Şeker

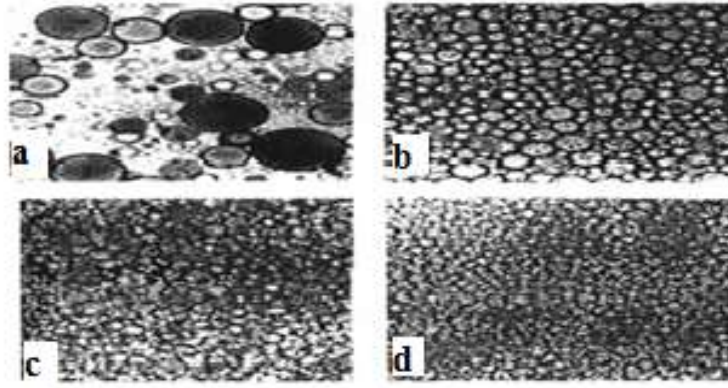
Mayonez üretiminde kullanılan şeker, tuz kadar etkinlik sağlamaz ve viskoziteyi düşürücü etkisi vardır. Ancak sirkenin verdiği tadı dengelemek ve tatlı bir lezzet vermek için kullanılmaktadır (O'Brien 2009).

Aroma maddeleri

Mayonezde en çok kullanılan baharat hardaldır. Genellikle lezzeti için tercih ediliyor olsa da mayonezin rengini de olumlu yönde etkilediği düşünülmektedir. Hardalın yanında açık renkli karabiber ve kırmızı biber de lezzet geliştirici olarak mayoneze ilave edilmektedir (O'Brien 2009).

Bitkisel sıvı yağ

Mayonezde bitkisel sıvı yağ olarak ayçiçek yağı, mısırözü yağı, pamuk yağı, zeytinyağı ve diğer yemeklik bitkisel yağlar kullanılabileceği gibi bunların karışımları da kullanılabilir. Şekil 2.10'da mayonez üretimi sırasında ilave edilen farklı yağ miktarlarının emülsiyon stabilitesi üzerine etkisi görülmektedir.

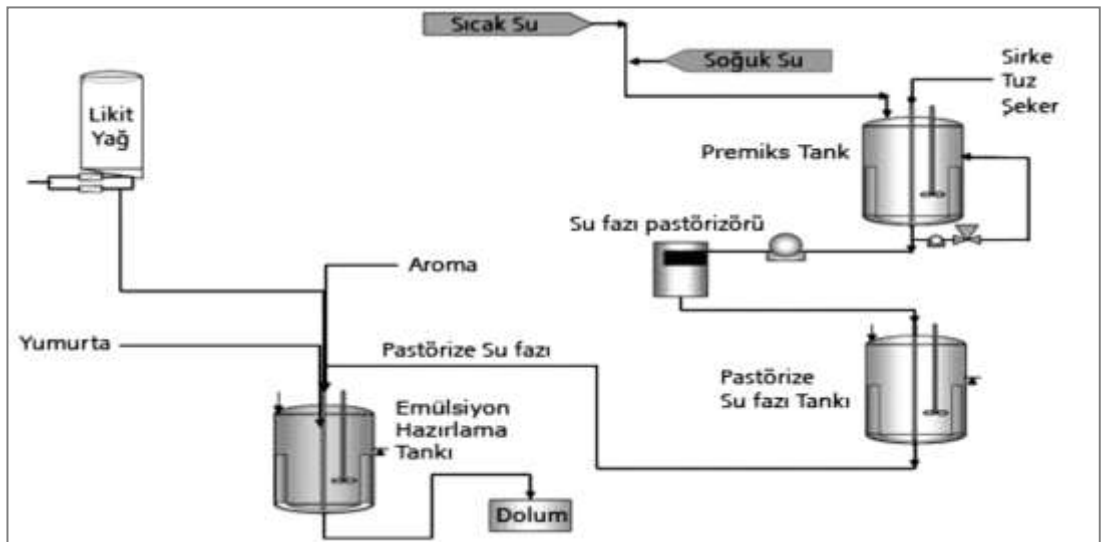


Şekil 2.10 Farklı miktarlarda yağ ilavesinin emülsiyon stabilitesi üzerine etkisi (sirke ve aroma maddeleri daha önceden yumurta sarısına ilave edilmiştir) (Duncan 2004).

a. 1 kaşık yağ ilavesi, b. 60 mL yağ ilavesi, c. 90 mL yağ ilavesi, d. 120 mL yağ ilavesi sonrası

Mayoneze ilave edilen yağ miktarındaki artışla birlikte damlacıkların daha küçüldüğü ve emülsiyonun homojen bir yapı kazandığı görülmüştür (Duncan 2004).

Şekil 2.11’de endüstriyel boyutta mayonez üretim akış şeması görülmektedir.



Şekil 2.11 Mayonez üretim akış şeması (Koçak 2006)

2.6.2 Mayonezde oksidatif bozulmanın değerlendirilmesi

Mayonez üretiminde kullanılan yağ son ürün kalitesi açısından kritik öneme sahiptir. Düşük kalitedeki yağlar oksidatif değişikliklere daha açık olduğundan ürünün kokusu ve tadında bozulmalara sebep olarak mayonezin raf ömrünü kısaltmaktadır. Yumurta sarısı bileşenleri de oksidatif değişime uğrayabilmektedir.

Mayonezin lezzet kalitesi duyu analizi ya da gaz kromatografisiyle analiz edilmektedir. Peroksit değeri analizi oksidasyon ve buna bağlı olarak oluşan ransit tadın tespitinde önemli rol oynamaktadır. Mayonez üretiminde kullanılan deodorize edilmiş taze yağdaki peroksit değeri 0 veya kabul edilebilir değer olarak 1 meqO₂'den az olmalıdır (Krishnamurthy ve Witte 1996).

Mayonezdeki oksidatif bozulma yüzeyde olabileceği gibi iç kısımlarda da gerçekleşebilir. Yağ damlacıklarının boyutu küçüldükçe su ile temas eden yüzey alanları büyür. Su fazı içerisindeki çözünmüş oksijen ve mayonezin karıştırılması sırasında emülsiyona geçen hava kabarcıklarının mayonezdeki oksidatif bozulmaya sebep olabileceği düşünülmektedir (Depree ve Savage 2001).

Enerji (örn. ışık ile emilen) katalizör varlığında doymamış yağ asitleri ile reaksiyona girdiğinde serbest radikalleri oluşturur. Oluşan serbest radikaller de moleküler oksijenle reaksiyona girerek peroksit radikallerini oluşturur. Reaksiyonun devamında peroksit radikalleri ya serbest radikallere ya da parçalanarak aldehit, keton ve alkollere dönüşürler. Parçalanma reaksiyonu sonucu oluşan bu yan ürünler mayonezde tadın bozulmasına neden olurlar. Metaller, ışık ve pigmentler (örn. karotenoidler) oksidasyon reaksiyonunda katalizör gibi davranırlar (Krishnamurthy ve Witte 1996).

2.6.3 Mayonezde mikrobiyel bozulmanın değerlendirilmesi

Mayonez yaklaşık %0.5 asetik asit içeriğine ve 0.92 su aktivitesine sahiptir. pH'sı ise 3.6-4 arasında değişmektedir. Mayalar, küfler ve laktobasiller mayonezde sıklıkla rastlanan mikroorganizma türlerindendir (Erkmen 2000, Ray ve Bhunia 2013).

Staphylococcus aureus, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* ve *E. coli* O157:H7 ise mayonezde rastlanan patojen bakterilere örnek verilebilir. Bunların içinden en sık rastlanılanı *Salmonella*'dır. Üründe hammadde olarak kullanılan pastörize edilmemiş yumurta sarısı/tüm yumurta *Salmonella* kontaminasyonu riskini artırmaktadır. Özellikle ev yapımı mayonezlerde bu risk daha da artmaktadır.

Ancak bahsi geçen patojen mikroorganizmaların vejetatif hücreleri ile aside duyarlı bakteriler mayonezin düşük pH'sı ve içerdiği organik asitler (özellikle asetik asit) tarafından yıkıma uğramakta ve mikroorganizmalar gelişimlerini sürdürememektedirler (Smittle 2000).

2.7 Reoloji Kavramı

Reolojik özellikler emülsiyon ürünlerinde (mayonez, soslar vb.) önemli kalite kriteri olarak karşımıza çıkmaktadır. Reolojik özellikleri bilmek bu ürünlerin üretim, depolama ve taşıma sırasındaki kalitesini kontrol etmeye yardımcı olmaktadır (Štern vd. 2001).

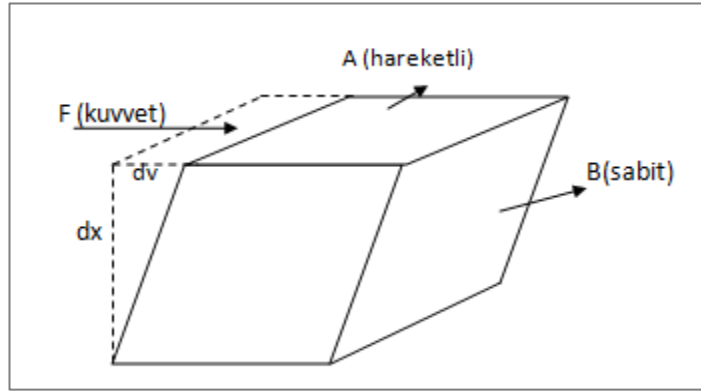
Reoloji dış güçlerin etkisi altında sıvıların akış, katıların ise deformasyon özelliklerini inceleyen bilim dalıdır (Macosko 1994, Im-Emsap ve Siepmann 2002).

Şekil 2.12 üzerinde kayma gerilimi (shear stress) ve kayma hızı (shear rate) terimlerini açıklamak gerekirse, bir sıvının blok halinde ve paralel tabakalardan oluşmuş olduğu ve bu sıvının en alt kısmının sabit, en üst kısmının ise F kuvveti tarafından 1cm/sn hızla hareket ettiği varsayıldığında sıvının her tabakası, sabit duran alt kısma olan uzaklıklarına bağlı olarak belirli bir hızla hareket edecektir. Üst tabakaya yakın olanlar daha hızlı hareket ederken alt kısma yakın olanlarsa daha yavaş hareket edebilecektir. Bloğun sabit duran alt kısmı bulunduğu konumu koruyabilmek için uygulanan F kuvvetinin tersi yönünde ve aynı büyüklükte bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. Yani F kuvveti bir gerilim meydana getirecektir. F kuvvetinin uygulandığı yüzey alanı A ise sıvı bloktaki birim alana düşen kuvvet F/A 'dır. İşte bu kayma gerilimi (shear stress) olarak tanımlanmaktadır.

Sıvı bloğun yer değiştirmesi sırasında kayma hızını v , akışa dik uzaklığı x olarak dūřınursek kayma hızı (shear rate) dv/dx olarak tanımlanır (Çelebi 2009).

Sıvı bloktaki tabakaların birbirine göre hareketini frenleyen kuvvete dinamik viskozite veya sıvıların iç sūrtünmesi denilmektedir.

Viskozite, reolojide önemli bir kavram olup akışkanın akmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsü olarak da tanımlanmaktadır. Viskozite, özellikle Newton tipi olmayan sıvı ve yarı sıvı gıdalarda kalitenin önemli bir parçasıdır. Viskozite birimi SI sisteminde Pa.s, cgs sisteminde ise poise ($\text{g.cm}^{-1}.\text{sn}$) olarak ifade edilir.



Şekil 2.12 Kayma gerilimi (shear stres) ve kayma hızının (shear rate) gösterimi

Akışkanlar 2'ye ayrılırlar.

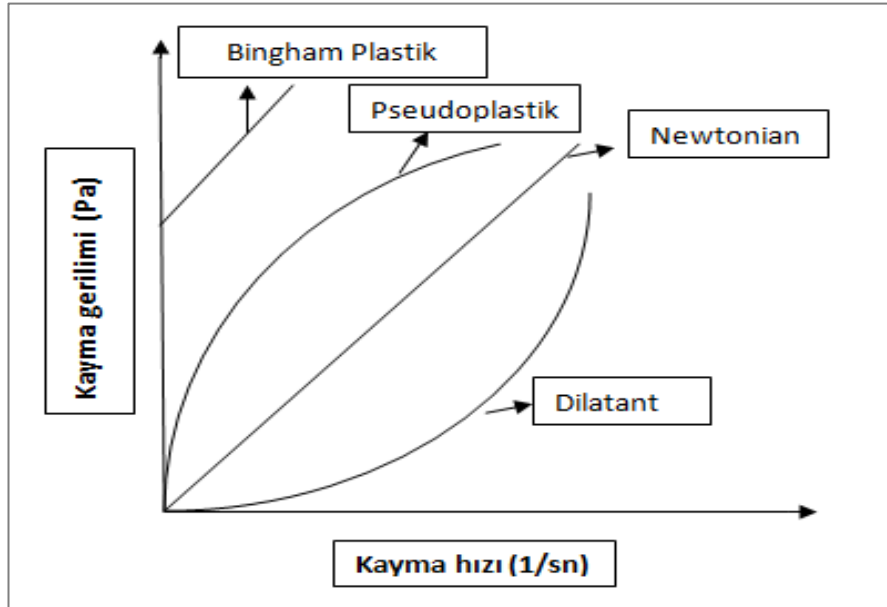
- 1) Newton tipi akışkanlar
- 2) Newton tipi olmayan akışkanlar

Newton tipi akışkanlar: Newton yasasına göre kayma gerilimi (shear stress) ile kayma hızı (shear rate) arasında lineer bir ilişki vardır. Newton tipi akışkanların viskozitesi sabittir ve kayma hızı ya da kayma gerilimi ile değişmez, ancak sıcaklık veya basınç ile değişir (Uysal 2006, Çelebi 2009).

Newton tipi akışkanlar eşik değerinde bir kayma gerilimine ihtiyaç duymadan küçük bir kayma geriliminde bile hızlıca deforme olurlar. Bu gruba örnek olarak 20°C 'deki viskoziteleri (Pa.s) ile birlikte bal (11), zeytinyağı (0.084), çiğ süt (0.002), su (0.001) ve hava (0.0000181) verilebilir (Dauberg ve Feogeding 1998).

Newton tipi olmayan akışkanlar: Newton yasasına uymazlar. Bunlara emülsiyonlar, kan, pekmez, boya, losyonlar ve merhemler örnek olarak verilebilir. Bu akışkanların en temel özelliği viskozitenin kayma hızına (shear rate) bağlı olarak değişme durumudur. Newton tipi akışkanlarda, kayma gerilimi ve kayma hızı eğrisindeki eğim lineerken Newton tipi olmayan akışkanlarda bu ikisi arasındaki eğim her noktada farklıdır. Dolayısıyla viskozite de her noktada değişmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta viskoziteleri sabit değildir.

Newton tipi olmayan akış eğrileri; bingham plastik, pseudoplastik ve dilatant akış olmak üzere 3'e ayrılır. Bu tür akışkanların viskoziteleri zamana bağlı olarak değişmez (Hiemenz ve Rajagopalan 1998, Çelebi 2009).



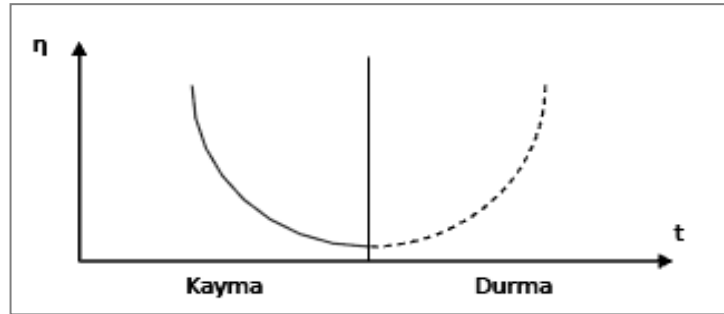
Şekil 2.13 Newton tipi akış gösteren ve Newton tipi akış göstermeyen akışkanların genel reogramları (Aguilera ve Stanley 1999)

Bingham plastik materyalinde kayma gerilimi ve kayma hızı lineer olmasına rağmen Newton yasasına aykırı olarak deformasyona uğramaları için (akmaları için) belli eşik değerindeki gerilime (yield stress) ihtiyaç duyarlar.

Pseudoplastik (kayma ile incelen/ shear-thinning) özellik gösteren akışkanlarda kayma hızı arttıkça kayma gerilimi de artış gösterir. Viskozite kayma hızı arttıkça azalır.

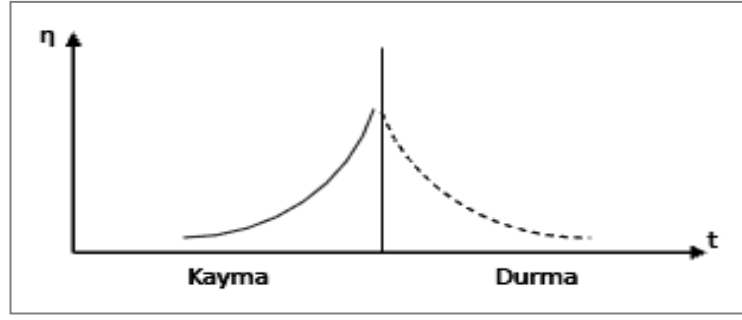
Dilatant (kayma ile kalınlaşan/ shear-thickening) özellik gösteren akışkanlarda kayma hızı arttıkça kayma geriliminde azalma görülürken, viskozitede artış görülür. Pseudoplastik akışın tersi davranış gösterir (Braun ve Rosen 2008).

Newton tipi olmayan akışkanların bazılarında viskozite zamana bağlı olarak değişir. Bunlar tiksotropik veya reopektik özellik gösterirler.



Şekil 2.14 Newton tipi olmayan akışta tiksotropi için η - t ilişkisi
 η =viskozite

Tiksotropik davranış gösteren akışkanın kayma süresince (sabit kayma oranında) viskozitesi azalır, kayma durdurulduğunda ise viskozite zamanla eski değerine geri döner.



Şekil 2.15 Newton tipi olmayan akışta reopekti için η -t ilişkisi
 η =viskozite

Reopektik davranış gösteren akışkanın kayma süresince (sabit kayma oranında) viskozitesi artar, kayma durdurulduğunda ise viskozite zamanla eski değerine geri döner (Hiemenz ve Rajagopalan 1997, Chhabra ve Richardson 2008, Tarkan 2012).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez çalışmasında materyal olarak, rafine zeytinyağından transesterifikasyon yöntemi ile elde edilen mono ve digliseritler kullanılmıştır. Rafine zeytinyağı Tariş Zeytin A.Ş. (İzmir) marka olup yerel marketten temin edilmiştir.

3.2 Kimyasallar

Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan susuz gliserol ve NaOH Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir ve analitik saflıktadır. Mono ve digliseritlerin HPLC-ELSD yardımıyla belirlenmesinde kullanılan hekzan ve 2-propanol Merck (Almanya) firmasından, etil asetat ise Sigma-Aldrich (A.B.D) firmasından temin edilmiştir ve HPLC saflığındadır.

3.3 Yöntem

3.3.1 Trigliseritlerin transesterifikasyon yöntemi ile mono ve digliseritlere dönüştürülmesi

Mono ve digliserit üretiminde Nouredini vd. (2004) tarafından uygulanan transesterifikasyon yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu yöntemle yüksek sıcaklık ve vakum altında alkol ve alkali bir katalizör eşliğinde trigliseritlerin mono ve digliseritlere dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla rafine zeytinyağı vakum altında 230 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 50°C'de NaOH'in gliserol içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Ardından 50°C'deki gliserol/NaOH karışımının, 230 °C'ye ulaşan rafine zeytinyağına beslemesi (50 mL/dk.) yapılmıştır.

3.3.2 Mono ve digliseritlerin HPLC- ELSD yardımı ile belirlenmesi

Analizde AOCS (1999)'da belirtilen yöntem modifiye edilerek uygulanmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilen karışımın mono ve digliserit bileşimi

yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı (Shimadzu, Japonya) ile ELSD dedektörü (Sedex 80 model, Fransa) kullanılarak belirlenmiştir.

Çalışma Koşulları

- **Kolon:** Lichrospher SI60-5 (25 cm x 4.6 mm, 5 µm partikül büyüklüğü)
çalışma sıcaklığı maksimum 70°C
- **Kolon sıcaklığı:** 40°C
- **Mobil faz akış hızı:** 2 mL/dk. (27 bar başlangıç basıncıyla), ikili gradient akış programı uygulanmıştır (Çizelge 3.1)
- **Dedektör sıcaklığı:** 90°C
- **Taşıyıcı gaz:** Azot

Çözeltiler

- HPLC mobil fazları

Kanal A mobil fazı: n-hekzan

Kanal B mobil fazı: n-hekzan, 2-propanol, etil asetat, formik asit (80:10:10:1, v/v/v/v)

Çizelge 3.1 Mobil faz gradient akış programı

Zaman (dk.)	Akış (mL/dk.)	Kanal A (%)	Kanal B(%)
0	2	98	2
13.40	2	65	35
14.20	2	2	98
25	2	2	98
25.20	2	98	2
32	2	98	2

- Örnek hazırlama

n-hekzan, 2-propanol (90:10, v/v)

- Kolon temizliği

n-hekzan, 2-propanol, etil asetat (80:10:10, v/v/v)

Örnek hazırlama

Transesterifikasyon işlemi sonucu elde edilen mono-digliserit (MDG) karışımından 0.4 g alınarak 10 mL ölçülü balona tartılmış ve örnek hazırlama çözeltisiyle çizgisine kadar tamamlanmıştır. Örneğin çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla 1 dk. boyunca vortekslenmiştir (230v-50hz, Heldolph Instruments, Almanya). Hazırlanan örnek HPLC cihazına enjekte edilmiştir.

3.3.3 Monogliseritlerin moleküler destilasyon yöntemiyle izole edilmesi

Moleküler destilasyon yöntemiyle, monogliseritlerin transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen MDG karışımından ayrılması sağlanmıştır. Bu amaçla rafine zeytinyağının transesterifikasyonundan elde edilen 500 g MDG karışımı destilasyon ünitesinde 205°C sıcaklık ve 0.01 mbar basınç altında destile edilmiş ve monogliseritlerin izolasyonu sağlanmıştır.

3.3.4 Model emülsiyon ve mayonez örneklerinde emülgatör olarak kullanılmak üzere farklı bileşimlere sahip mono-digliserit emülgatörlerinin hazırlanması

Moleküler destilasyon ünitesinde ayrıştırılan monogliserit ve transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen karışım (%50 digliserit, %40 monogliserit, %10 trigliserit içeriğine sahip) belirli oranlarda karıştırılarak farklı bileşimlere sahip 7 adet mono-digliserit emülgatör çeşidi oluşturulmuştur (Çizelge 3.2). Hazırlanan bu emülgatörler daha sonra model emülsiyon ve mayonez örneklerinde kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Mono ve digliserit emülgatörlerinin bileşimi (%)

Emülgatör adı*	Monogliserit	Digliserit	Trigliserit
E(98)	98	—	—
E(90-10)	90	10	—
E(80-20)	80	20	—
E(70-30)	70	30	—
E(60-40)	60	40	—
E(50-50)	50	50	—
E(40-50-10)	40	50	10

* Emülgatör adları bileşimlerini anımsatacak şekilde kodlanmıştır.
E(%mono-%di-%trigliserit)

3.3.5 Model emülsiyonların hazırlanması

Model emülsiyonlar, %80'i yağ ve %20'si su olacak şekilde toplamda 40'ar g olarak hazırlanmıştır. Model emülsiyon örneklerinde, çizelge 3.2'de belirtilen 7 çeşit MDG emülgatörü kullanılmıştır. Bu emülgatörlerin her birisi için %0.25, %0.50 ve %0.75 olmak üzere 3 farklı konsantrasyon uygulanmıştır.

Model emülsiyon örnekleri hazırlanırken 32 g rafine zeytinyağı plastik bir beher içerisine tartılmış ve üzerine 50°C'ye ısıtılmış MDG emülgatörü (%0.25 için 0.1g , %0.5 için 0.2g ve %0.75 için 0.3g) ilave edilmiştir. Rafine zeytinyağı+emülgatör karışımı, plastik beher içerisine önceden tartılmış olan 8 g suya 40 saniye boyunca yavaşça ilave edilmiştir. Bu işlem sırasında emülsiyonun oluşturulması ve homojenizasyonun sağlanması amacıyla Ultra-Turrax (IKA, Almanya) cihazı 3. kademedeki kullanılmıştır.

3.3.6 Model emülsiyonlarda emülsiyon stabilitesi ölçümü

Stabilite ölçümünde Mun vd. (2009) tarafından uygulanan yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Hazırlanan model emülsiyonlar silindirik santrifüj tüplerine (isolab) toplamda 10 g (F_0) olacak şekilde transfer edilerek tüplerin ağzı plastik kapaklarla kapatılmıştır. Sonrasında bu tüpler 3000 rpm’de 30 dk. boyunca santrifüj edilmiştir. Ayrılan faz (F_1) uzunluk olarak ölçülmüş ve emülsiyon stabilitesi (%)= $(F_1/ F_0) \times 100$ olarak belirlenmiştir.

3.3.7 Yağ asitleri bileşiminin incelenmesi

Örneklerdeki yağ asitleri bileşimi Anonymous (1989)’da belirtilen yöntem kullanılarak tespit edilmiştir. Metil esteri formuna dönüştürülen örnekler gaz kromatografisi (Shimadzu GC-2010) cihazına enjekte edilmiştir. Sonuçlar % metil esteri olarak verilmiştir.

Çalışma Koşulları

- **Kolon:** DB-23 kapiler kolon (Agilent J&W) uzunluk 30 m, iç çap 0.25 mm, film kalınlığı 0.25 μ L (çalışma sıcaklığı 40°C -250°C)
- **Dedektör:** FID
- **Enjeksiyon bloğu sıcaklığı:** 230°C
- **Kolon sıcaklığı:** 190°C
- **Detektör sıcaklığı:** 240°C
- **Enjeksiyon miktarı:** 1 μ L
- **Split oranı:** 1:80
- **Taşıyıcı gaz:** Helyum

3.3.8 Mayonez örneklerinin hazırlanması

Mayonez örnekleri 100'er g olacak şekilde hazırlanmıştır. Örnekler hazırlanırken ağırlıkça %80 rafine zeytinyağı, %10 yumurta sarısı, %6 elma sirkesi , %2 şeker, %1 tuz ve %1 oranında emülgatör (Çizelge 3.2) kullanılmıştır. Kontrol grubunda ise emülgatör kullanılmamış olup, yerine elma sirkesi kullanılmış ve oranı %7'ye yükseltilmiştir.

Mayonez örnekleri standart el mikseri (220v-50 Hz, Philips, Hollanda) kullanılarak iki aşamada hazırlanmıştır. İlk aşamada yumurta sarısı, emülgatör (50°C'ye ısıtılmış) ve sirke yaklaşık 1 dk. karıştırılmış ardından şeker ve tuz ilave edilerek karışım toplamda 2 dk. boyunca homojenize edilmiştir. İkinci aşamada ise rafine zeytinyağı bahsedilen karışıma yavaş yavaş ilave edilerek 15 dk. karıştırılması sağlanmıştır. Karıştırma işlemi birinci hız kademesinde yapılmıştır. Hazırlanan örnekler analiz edilene kadar +4°C'de muhafaza edilmiştir.

3.3.9 Mayonez örneklerinde emülsiyon stabilitesi ölçümü

Stabilite ölçümünde Mun vd. (2009) tarafından uygulanan yöntem izlenmiştir. Hazırlanan mayonez örneklerinden 15 g (F_0) alınarak plastik test tüplerine transfer edilmiş ve kapakları sıkıca kapatılmıştır. Ardından örnekler 50°C'de 48 saat boyunca bekletilmiştir. Süre sonunda yağın emülsiyondan ayrılmasını sağlamak amacıyla örnekler 3000 rpm'de 10 dk. boyunca santrifüj (Hermle Labortechnik GmbH, Almanya) edilmiştir. Ayrılan yağ fazı uzaklaştırılarak kalan kısmın (F_1) ağırlığı ölçülmüş ve mayonez örneklerinin emülsiyon stabilitesi (%)= $(F_1 / F_0) \times 100$ olarak ifade edilmiştir.

3.3.10 Mayonez örneklerinin reolojik özelliklerin belirlenmesi

Reoloji ölçümleri frekans taramalı AR2000ex reometresi (TA instrument Co. Ltd., İngiltere) ile yürütülmüştür. Ölçümlerde 20 mm çaplı paslanmaz çelik düz başlık kullanılmıştır. Örnek yüksekliği 1 mm olup örnekler reoloji ölçümleri öncesi 4 dk.

bekletilmiştir. Örneklerin zamana karşı akış davranışları (kayma gerinimi – viskozite) ve G' (elastik modülüz) ve G'' (viskoz modülüz) değerleri 10°C’de ölçülmüştür.

3.3.11 Mayonez örneklerinin ışık mikroskobu ile incelenmesi

Mayonez örneklerinin, emülsiyon yapısı ve damlacık dağılımı Leica DM3000 (Leica Microsystems, Almanya) ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Hazırlanan mayonez örnekleri 4 ve 20 kat büyütme sağlayan objektifler kullanılarak ışık altında gözlemlenmiştir.

3.3.12 İstatiksel değerlendirme

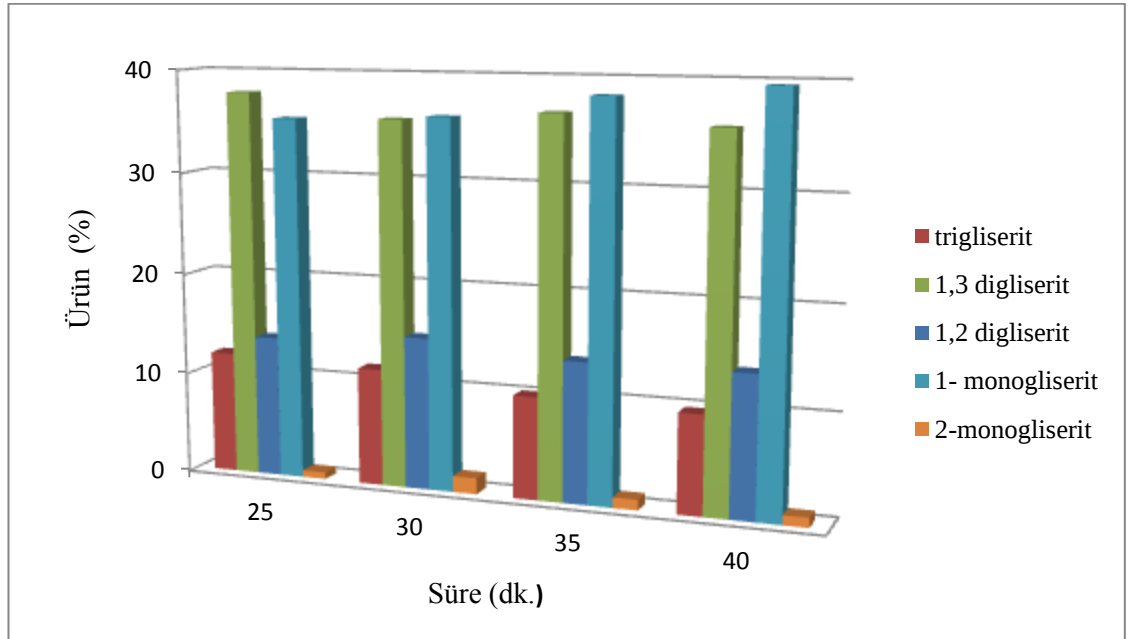
Tez çalışmasında bütün analizler iki tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Transesterifikasyon reaksiyon süresinin ve reaksiyonda kullanılan gliserol miktarının mono-digliserit bileşimi üzerine etkisi ‘‘Minitab 15 for Windows (ver. 15.1) ‘’ paket programı kullanılarak istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir. Varyans analizi tekniği ile (ANOVA-one way) grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiştir. Çoklu karşılaştırmalar için ise Tukey testi kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Transesterifikasyon Reaksiyon Süresinin MDG Bileşimi Üzerine Etkisi

Transesterifikasyon reaksiyon süresinin, reaksiyon sonucu elde edilen karışımın mono-digliserit bileşimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 25, 30, 35 ve 40 dakika olmak üzere dört farklı reaksiyon süresi denenmiştir. Burada amaç trigliseritten en yüksek oranda mono ve digliserit dönüşümünü gerçekleştirebilecek reaksiyon koşullarını tespit etmektir.

Şekil 4.1’de 300g rafine zeytinyağının 230 °C’de vakum altında 75g gliserol ve 0.75g NaOH ile reaksiyonu sonucu elde edilen mono-digliseritlerin, reaksiyon süresine bağlı olarak oranlarındaki değişim görülmektedir.



Şekil 4.1 Farklı transesterifikasyon reaksiyon sürelerinin mono-digliserit bileşimi üzerine etkisi

Çizelge 4.1 Farklı reaksiyon sürelerine ait mono-digliserit bileşimi

Reaksiyon Süresi	skualen %	trigliserit %	1,3 digliserit %	1,2 digliserit %	1 monogliserit %	2 monogliserit %	Toplam digliserit %	Toplam monogliserit %	Dönüşüm oranı %
25 dk.	0.18±0.01 ^a	11.98±0.1 ^a	37.86±0.5 ^a	13.86±0.02 ^a	35.46±0.76 ^a	0.65±0.13 ^a	51.72±0.53 ^a	36.11±0.62 ^a	87.83±0.09 ^a
30 dk.	0.32±0.01 ^b	11.5±0.2 ^a	35.67±0.15 ^b	14.91±0.41 ^a	36.02±0.03 ^a	1.58±0.09 ^b	50.58±0.26 ^a	37.6±0.05 ^a	88.18±0.21 ^b
35 dk.	0.17±0.02 ^a	10.04±0.4 ^b	36.68±0.07 ^a	13.75±0.08 ^a	38.32±0.64 ^b	1.03±0.06 ^a	50.43±0.15 ^a	39.35±0.57 ^b	89.78±0.43 ^c
40 dk.	0.17 ^a	9.71±0.04 ^b	35.77±0.26 ^b	13.86±0.14 ^a	39.54±0.22 ^b	0.95±0.07 ^a	49.63±0.11 ^b	40.49±0.15 ^c	90.12±0.04 ^c

Tablo üzerindeki farklı üstel harfler (a,b,c) sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir (p<0.05)

Bulgular incelendiğinde, (Çizelge 4.1) transesterifikasyon reaksiyonuna uğrayan trigliseritin (rafine zeytinyağı) büyük çoğunluğunun digliserit (1,3 digliserit - 1,2 digliserit) ve monogliserite (1-monogliserit, 2-monogliserit) dönüştüğü tespit edilmiştir. Bunun yanında bir miktar trigliseritin de değişime uğramadan mevcut formunu koruduğu gözlenmiştir (Kabara 1991).

Şekil 4.1 ve çizelge 4.1 incelendiğinde, reaksiyon süresindeki artışla beraber dönüşüme uğramayan trigliserit (rafine zeytinyağı) oranının azaldığı görülmektedir. 25 ve 30 dakikalık reaksiyon sürelerinde karışımda yaklaşık %11-12 oranında trigliserit bulunurken, reaksiyon süresi 35 dakika olarak uygulandığında %10, 40 dakika olarak uygulandığında ise %9 oranında trigliserit bulunmuştur. Bu durum istatistiksel açıdan değerlendirildiğinde, 35 ve 40 dakikalık reaksiyon süreleri sonunda karışımda tespit edilen trigliserit miktarlarının diğer sürelerde tespit edilenden daha az olduğu ve aradaki bu farkın istatistiksel olarak önemli olduğu gözlenmiştir ($p<0.05$).

Oluşan toplam digliserit (1,3 digliserit + 1,2 digliserit) oranları 25, 30, 35 ve 40 dakikalık reaksiyon süreleri sonunda sırasıyla %51.72, %50.58, %50.43 ve %49.63 olarak belirlenmiştir. 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda karışımda tespit edilen digliserit oranının diğer sürelerde tespit edilen oranlara kıyasla daha az olduğu ve aradaki bu farkın istatistiksel olarak önemli olduğu gözlenmiştir ($p<0.05$).

Toplam monogliserit (1-monogliserit + 2-monogliserit) oranları 25, 30, 35 ve 40 dakikalık reaksiyon süreleri için sırasıyla, %36.11, %37.60, %39.35 ve %40.49 olarak bulunmuştur. 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda oluşan toplam monogliserit oranının diğer sürelerde oluşan oranlara kıyasla daha yüksek olduğu ve bu farkın istatistiksel olarak önemli olduğu gözlenmiştir ($p<0.05$).

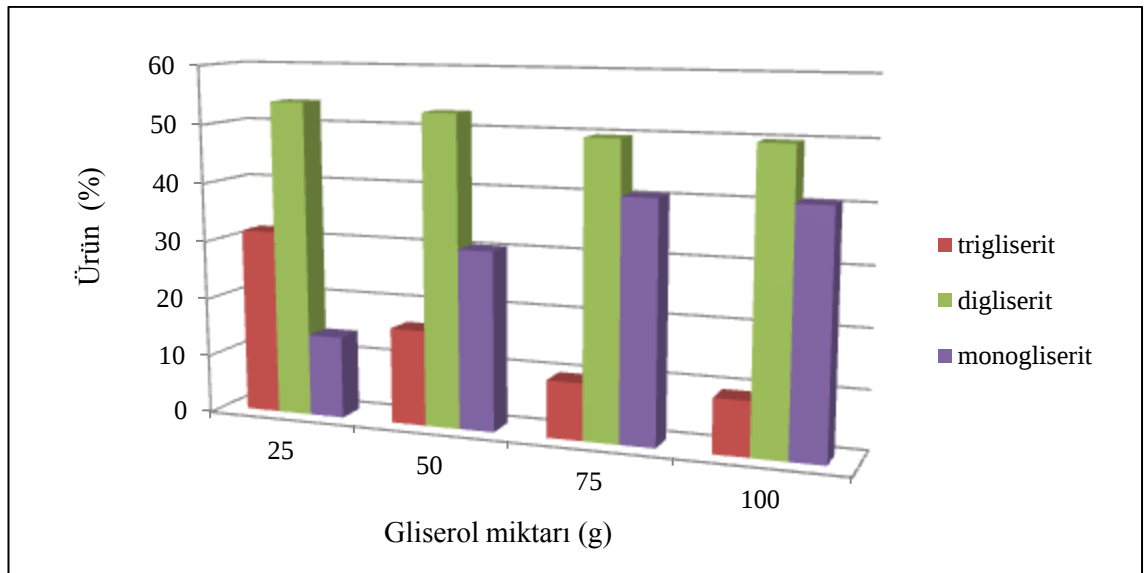
Son olarak 25, 30, 35 ve 40 dakikalık reaksiyon sürelerinde transesterifikasyon reaksiyonu dönüşüm (trigliserit → mono+digliserit) yüzdelerinin sırasıyla %87.83, %88.18, %89.78 ve %90.12 olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde asıl hedef, trigliseritin mono ve digliserite dönüşümünü sağlamaktır. Reaksiyon süresi 40 dakika olduğunda, %90.12 ile en yüksek dönüşüm oranı sağlanmıştır. Bu nedenle transesterifikasyon reaksiyon süresi çalışmanın geri kalan kısımlarında 40 dakika olarak uygulanmıştır.

Nouredдини ve Medikonduru'nun 1997'de yaptıkları çalışmada soya fasülyesi (trigliserit) yağının 245°C'de gliserol ile reaksiyonu sonucunda, %54.3 oranında monogliserit, %38.9 oranında digliserit elde etmiştir. Anılan çalışmada %96.1 oranında gerçekleşen dönüşüm, bu tez çalışmasında %90.12 oranında gerçekleşmiştir. Veriler karşılaştırıldığında, hammadde ve reaksiyon koşulları farklılıklarına rağmen sonuçların genel itibariyle birbiriyle örtüştüğü görülmüştür.

4.2 Transesterifikasyon Reaksiyonunda Kullanılan Gliserolün MDG Bileşimi Üzerine Etkisi

Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan gliserol miktarının reaksiyon sonucu elde edilen karışımın mono-digliserit bileşimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 25, 50, 75 ve 100 g olmak üzere dört farklı gliserol miktarı denenmiştir.



Şekil 4.2 Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan farklı gliserol miktarlarının mono-digliserit bileşimi üzerine etkisi

Çizelge 4.2 Farklı gliserol miktarlarına ait mono-digliserit bileşimi

Gliserol miktarı (g)	skualen %	trigliserit %	1,3 digliserit %	1,2 digliserit %	1 monogliserit %	2 monogliserit %	Toplam digliserit %	Toplam monogliserit %	Dönüşüm oranı %
25	0.49 ^a	31.6±0.28 ^a	37.95±0.06 ^a	15.63±0.07 ^a	13.63±0.26 ^a	0.7±0.03	53.58±0.02 ^a	14.33±0.29 ^a	67.91±0.27^a
50	0.45 ^b	16.27±0.21 ^b	37.19±0.09 ^b	15.96±0.03 ^b	29.1±0.05 ^b	1.03	53.15±0.12 ^b	30.13±0.05 ^b	83.28±0.18^b
75	0.16 ^c	9.71±0.04 ^c	35.77±0.26 ^c	13.86±0.14 ^c	39.54±0.22 ^c	0.96±0.07	49.63±0.12 ^c	40.5±0.16 ^c	90.13±0.04^c
100	0.37 ^d	9.22±0.01 ^d	33.95±0.13 ^d	15.8±0.03 ^a	39.12±0.25 ^c	1.54±0.09	49.75±0.10 ^c	40.66±0.34 ^c	90.41±0.25^c

Tablo üzerindeki farklı üstel harfler (a,b,c) sonuçlar arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmektedir (p<0.05)

Şekil 4.2’de 300g rafine zeytinyağının 230 °C’de vakum altında 0.75 g NaOH ve gliserol (25 g, 50 g, 75 g, 100 g) ile 40 dakikalık reaksiyonu sonucu elde edilen mono-digliseritlerin, kullanılan gliserol miktarına bağlı olarak oranlarındaki değişim görülmektedir.

Çizelge 4.2’deki veriler incelendiğinde, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu mono ve digliserite dönüştürülemeyen trigliserit oranları, reaksiyonda kullanılan 25, 50, 75 ve 100 g gliserol için sırasıyla %31.6, %16.27, %9.71 ve %9.22 olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere göre 25 g yerine 50 g gliserol kullanıldığında reaksiyonda dönüşüme uğramayan trigliserit oranının yarı yarıya düştüğü söylenebilir. Yine 50 g ve 75 g gliserol kullanımı arasında da buna benzer bir ilişki vardır. Gliserol miktarı 100 g’a çıkarıldığında ise %9.22 ile en düşük trigliserit oranına ulaşılmıştır.

Toplam digliserit oranları 25, 50, 75 ve 100 g gliserol kullanıldığında sırasıyla %53.58, % 53.15, % 49.63 ve % 49.75’dir. Buna göre, reaksiyonda kullanılan 25 g gliserol ile en yüksek digliserit oranının elde edildiği söylenebilir. Ayrıca oranlar arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Transesterifikasyon sonucu trigliseritten monogliserite dönüştürülen oranlar kullanılan gliserol miktarları açısından incelendiğinde 25, 50, 75 ve 100 g için sırasıyla, %14.33, %30.13, %40.5 ve %40.66’dır. Burada reaksiyonda kullanılan 100 g ve 75 g gliserol ile en yüksek monogliserit oranının elde edildiği söylenebilir. Bu oranlar arasında (%40.5 ve %40.66) ise istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı görülmüştür ($p>0.05$).

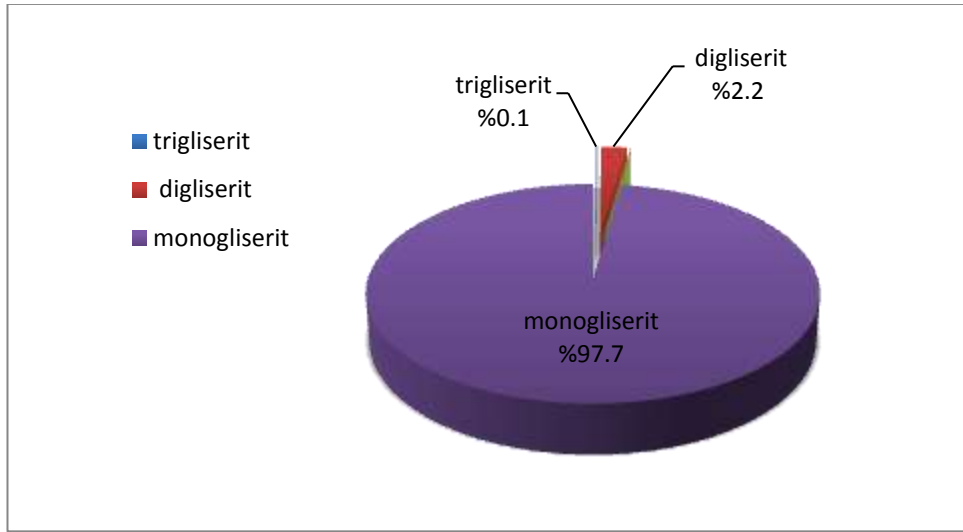
Transesterifikasyon reaksiyonu için en kritik nokta olan toplam dönüşüm oranları ise 25 g gliserol için %67.9, 50 g gliserol için %83.3, 75 g gliserol için %90.1 ve 100 g gliserol için %90.4’dür.

Bu bilgiler ışığında transesterifikasyon reaksiyonunda en iyi dönüşüm oranları 75 ve 100 g gliserol kullanıldığında elde edilmiş ve bu oranlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır. Bu nedenle, çalışmada transesterifikasyon reaksiyonu

100 g gliserol yerine maliyeti düşürmek ve kimyasal madde tasarrufu sağlamak amacıyla 75 g gliserol kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3 Moleküler Destilasyon Yöntemiyle Monogliseritlerin İzole Edilmesi

Moleküler destilasyon yöntemi ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen mono-digliserit karışımından belirli vakum ve sıcaklık altında monogliseritlerin ayrılması ve saflaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla destilasyon ünitesi 205 °C sıcaklık ve 0.01 mbar mutlak basınca ayarlanmıştır. Destilasyon sonucu ayrılan monogliseritin, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen mono-digliserit karışımından farklı olarak beyaz, mumsu ve koyu kıvamlı bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir (Friberg ve Larsson 1997). Elde edilen monogliseritin saflık oranı HPLC cihazı kullanılarak tespit edilmiştir (Şekil 4.3, Ek 2).



Şekil 4.3 Moleküler destilasyon yöntemiyle elde edilen monogliseritin yüzde bileşimi

Saflaştırılan monogliserit daha sonra model emülsiyon ve mayonezlerde emülgatör olarak kullanılmak üzere farklı bileşimlere sahip MDG karışımlarının hazırlanmasında kullanılmıştır.

Şekil 4.3’de de görüldüğü gibi, monogliserit belirlenen koşullarda yaklaşık %98 oranında saflaştırılabilmektedir. Elde edilen sonuçlar Gunstone vd. (1995) ve Moonen ve

Bas (2004) tarafından verilen destile karışım bileşimi (%95 monogliserit, %3-4 digliserit, %0.5-1 serbest gliserol ve %0.5-1 serbest yağ asidi) ile benzerlik göstermektedir.

4.4 Yağ Asiti Bileşimine Ait Bulgular

Model emülsiyon ve mayonez örneklerinde kullanılan rafine zeytinyağı, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen (%40 mono, %50 di, %10 trigliserit içeren) karışım ve destilasyon işlemi sonucu elde edilen %98 saflıktaki monogliseritin yağ asidi dağılımı gaz kromatografisi cihazı ile tespit edilmiştir. Sonuçlar % metil esteri olarak verilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3'deki verilere bakılarak rafine zeytinyağı, transesterifikasyon sonucu elde edilen karışım ve %98 saflıktaki monogliserit örneklerinin benzer yağ asidi dağılımı gösterdiği söylenebilir.

Örneklerin yağ asidi dağılımı Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'nde (Anonim 2010) yer alan saflık kriterleri değerleri ile karşılaştırılmış ve sonuçların bu değerlere uygun olduğu bulunmuştur.

Her 3 örnekte de en yüksek yağ asidi dağılım yüzdelerini sırasıyla %71-73 oranıyla oleik asit (C18:1), %12-14 oranıyla palmitik asit (C16:0) ve %9-10 oranıyla linoleik asit (C18:2) oluşturmaktadır. Transesterifikasyon ve destilasyon işlemleri sonrası elde edilen ürünlerin yağ asidi bileşimlerinin rafine zeytinyağınıninki ile benzerlik göstermesi bu işlemlerin yağ asidi dağılımını çok fazla değiştirmedini göstermektedir.

Yine bu sonuçlara göre mono ve digliserit üretiminde, enzimatik transesterifikasyonun aksine, transesterifikasyon işlemlerinin yağ asitlerini olasılık yasasına uygun şekilde dağılıma uğrattığı söylenebilir.

Çizelge 4.3 Örneklerin yağ asiti dağılımı

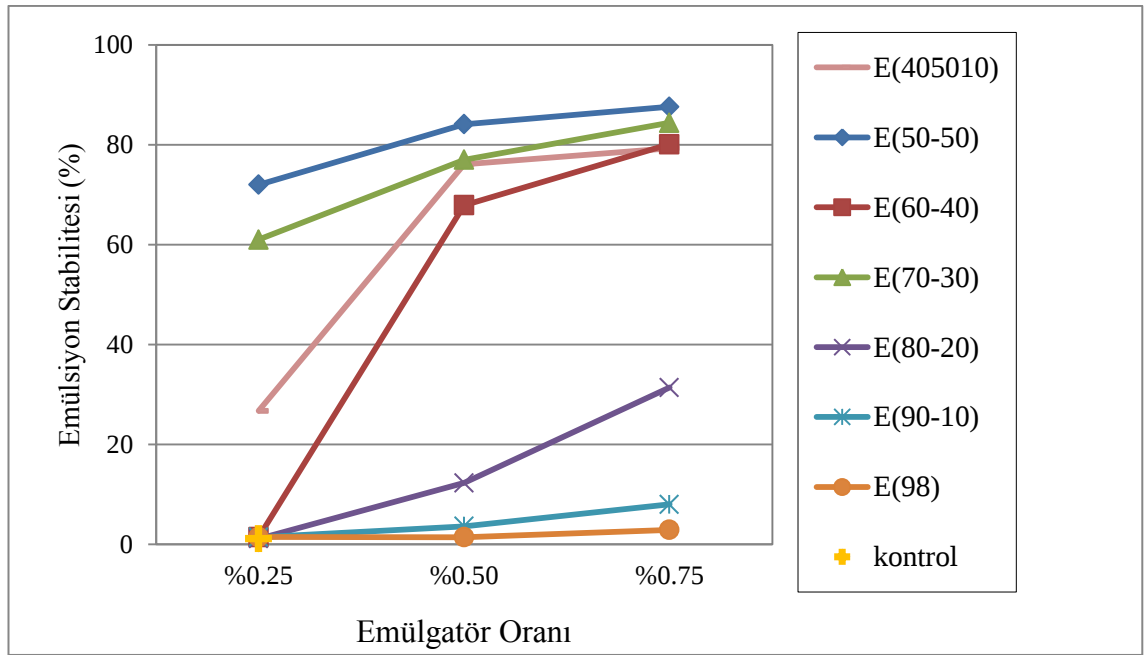
Yağ Asidleri (%)									
Örnek Adı	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1
Rafine zeytinyağı	12.25±0.01	0.9	0.09	0.14	73.08±0.12	9.58±0.06	0.57±0.01	0.41±0.04	0.25±0.05
Reaksiyon karışımı (%40 mono,%50di, %10 tigliserit)	12.35±0.03	0.87±0.02	0.07±0.01	0.12±0.01	73.22±0.11	9.76	0.53±0.01	0.38±0.05	0.24±0.05
Monogliserit (%98 saflıkta)	14.4±0.06	1.16	0.08±0.01	0.14±0.01	71.12±0.39	10.05±0.15	0.56	0.2±0.01	0.14±0.01

Palmitik asit (C16:0), palmitoleik asit (C16:1), heptadekanoik/margarik asit (C17:0), heptadesenoik/margoleikasit (C17:1), stearik asit (C18:0), oleik asit (C18:1), linoleik asit (C18:2), linolenik asit (C18:3), araşidik asit (C20:0), gadoleik/eikosenoik asit (C20:1)

4.5 Farklı Bileşimlere Sahip MDG Emülgatörlerinin Model Emülsiyon Stabilitesi Üzerine Etkisi

Model emülsiyonlarda farklı bileşimlere sahip 7 adet MDG emülgatör çeşidi kullanılmıştır (Çizelge 3.2). Bu emülgatörlerin her biri için %0.25, %0.50 ve % 0.75 olmak üzere 3 farklı emülgatör konsantrasyonu denenmiştir.

Şekil 4.4 incelendiğinde ilk göze çarpan sonuç kullanılan emülgatör oranındaki artışla birlikte emülsiyon stabilitesinin de arttığıdır. Dolayısıyla model emülsiyonlarda kullanılan 7 çeşit emülgatör için de en yüksek stabilite %0.75 oranında elde edilirken en düşük stabilite %0.25 oranı kullanıldığında elde edilmiştir.

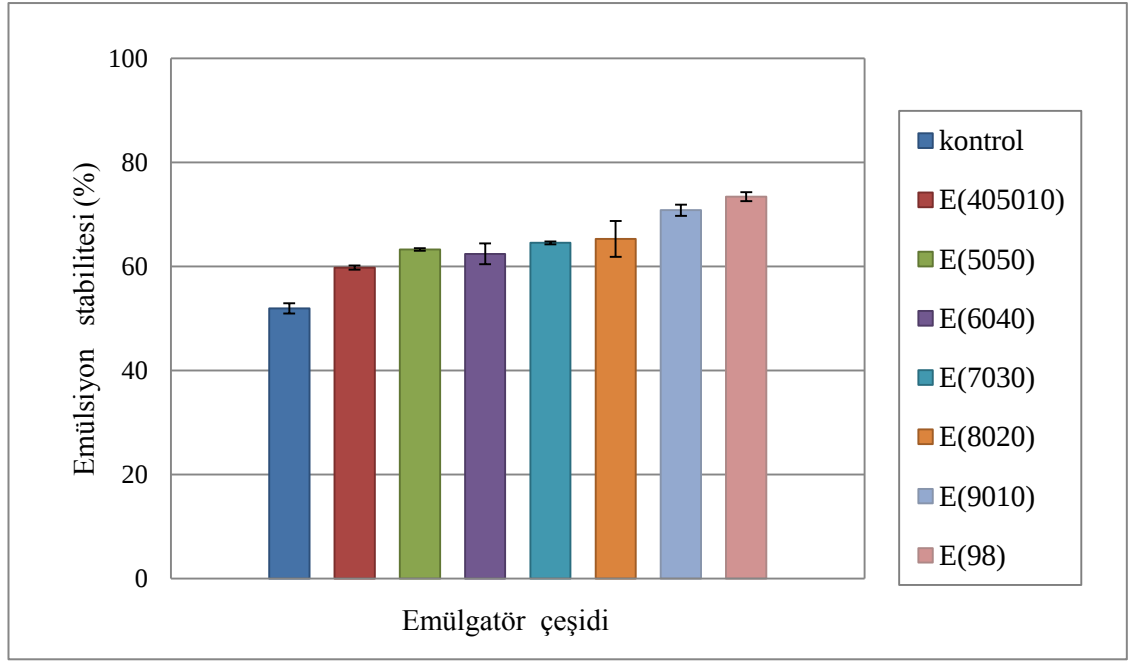


Şekil 4.4 Farklı konsantrasyonlarda kullanılan MDG emülgatör çeşitlerinin model emülsiyon stabilitesi üzerine etkisi

Diğer yandan en düşük stabiliteye emülgatör kullanılmayan kontrol grubunun sahip olduğu söylenebilir. En yüksek emülsiyon stabilite değeri ise E (50-50) emülgatörü kullanıldığında elde edilmiştir.

4.6 Farklı Bileşimlere Sahip MDG Emülgatörlerinin Mayonez Stabilitesi Üzerine Etkisi

Mayonezler %80 yağlı (rafine zeytinyağı) olacak şekilde 100'er g olarak hazırlanmıştır. Model emülsiyonlarda yapılan analizler sonucu emülgatör yüzdesinin artmasına bağlı olarak emülsiyon stabilitesinde iyileşme görüldüğü tespit edilmiştir. Bu nedenle daha önce model emülsiyonlarda %0.75 oranında kullanılmış olan farklı bileşime sahip MDG emülgatörleri, mayonezde %1 oranında kullanılmıştır.



Şekil 4.5 Farklı bileşimlere sahip MDG emülgatörlerinin mayonez stabilitesi üzerine etkisi

Şekil 4.5'te mayonez örneklerinin emülsiyon stabilitesi sonuçları verilmiştir. Sonuçlar, emülgatör kullanılmayan kontrol grubunun %51.9 ile en düşük stabilite oranına sahip olduğunu göstermektedir. Emülgatör olarak E(98) kullanıldığında ise, emülsiyon stabilitesi %73.4 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Emülgatörlerin bileşimindeki monoglisericit oranının artmasıyla stabilitenin de arttığı gözlenmiştir.

Nikzade vd. (2012)'nin yürüttükleri, düşük yağlı mayonez formülasyonunun geliştirilmesi konulu çalışmada, mayonez örneklerinde farklı formülasyonlar denenmiş

ve emülgatör olarak %1 oranında mono-digliserit kullanıldığında mayonez stabilitesi %65.67 olarak belirlenmiştir.

Model emülsiyon ve mayonez örneklerinin stabilite sonuçları karşılaştırıldığında, bulguların birbirini destekler nitelikte olmadığı tespit edilmiştir. Nitekim model emülsiyon örneklerinde 3 emülgatör konsantrasyonunda da en düşük stabilite değeri E(98) emülgatörü kullanıldığında elde edilirken, mayonez örneklerinde durum tam tersidir ve en yüksek stabilite değeri E(98) emülgatörü ile elde edilmiştir.

Model emülsiyonların ve mayonez örneklerinin homojenizasyonunda farklı cihazların kullanılması, karıştırma sürelerinin eşit olmayışı ve model emülsiyon örneklerinin bileşiminde sadece yağ, su ve emülgatör yer alırken mayonez örneklerinde bunlara ek olarak şeker, tuz, sirke ve yumurta sarısı kullanılmış olmasının, stabiliteler arasındaki farklılığın sebepleri arasında olabileceği düşünülmektedir. Bunlara ilaveten model emülsiyon ve mayonez örneklerinde aynı emülgatör çeşitleri kullanılmış olsa da, mayonez örneklerindeki yumurta sarısında bulunan lesitin doğal bir emülgatör olarak davranıyor olması da stabilite sonuçları arasındaki farklılığın sebebi olarak gösterilebilir.

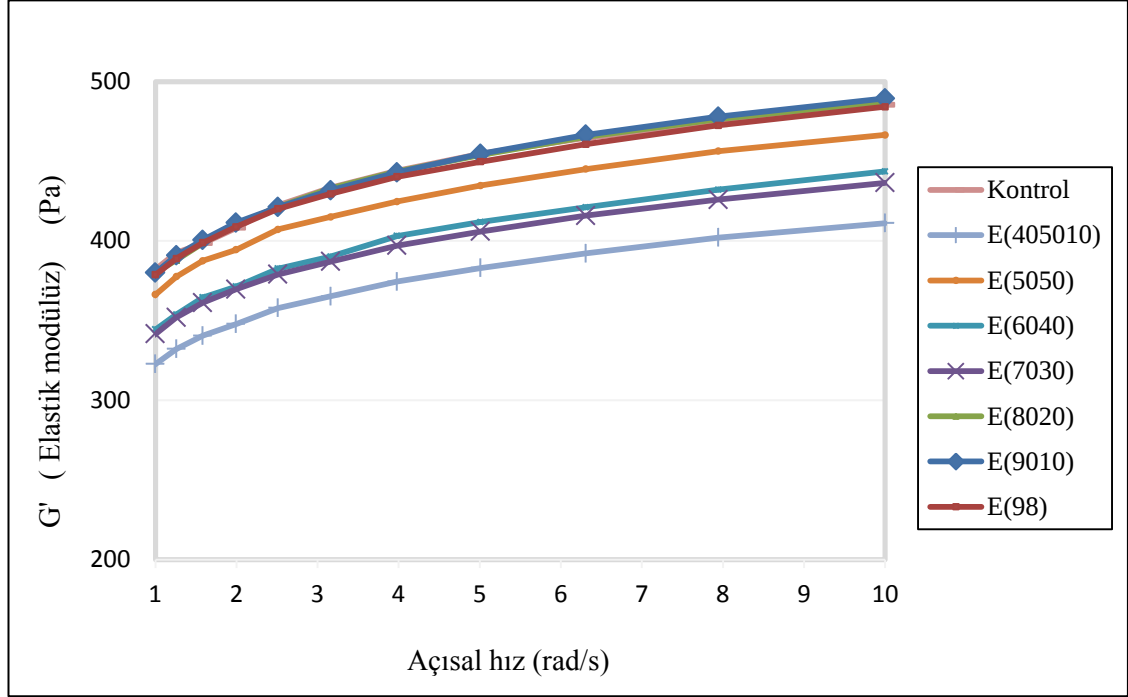
4.7 Mayonez Örneklerine Ait Reoloji Bulguları

Mayonez örneklerinin reolojik özelliklerinden elastik modülüz (G') ve viskoz modülüz (G'') değerleri açısal hızın bir fonksiyonu olacak şekilde incelenmiştir. Bunlara ek olarak örneklerin kayma gerilimi (shear stress) ve viskozite değerleri kayma hızı değişimine (shear rate) karşı incelenmiştir (Şekil 4.6 - 4.7).

Bütün mayonez örneklerinde G' (elastik modülüz) değerlerinin G'' (viskoz modülüz) değerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Li vd. (2014)'nin yürüttüğü çalışmada elde ettikleri veriler de bu sonucu destekler niteliktedir.

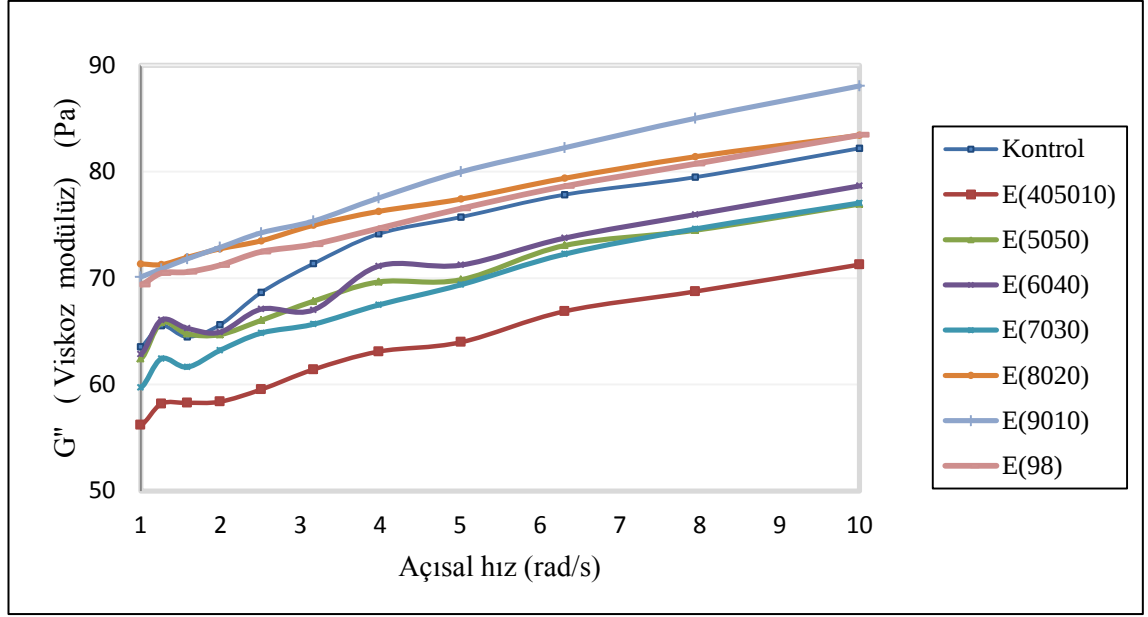
G' değeri örneğin kayma prosesi sırasında depoladığı deformasyon enerjidir ve örneğin elastik özelliğini temsil eder. Bunun aksine G'' değeri örneğin kayma prosesi sırasında kullandığı enerjidir ve örneğin viskoz özelliğini temsil eder (Mezger 2002). G'

değerinin daha büyük olması durumunda materyal daha çok katı benzeri, G'' değerinin daha büyük olması durumunda ise materyal sıvı benzeri özellik gösterir (Rao 1999). Buradan mayonez örneklerinin daha çok katı benzeri özellik gösterdiği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.6 Farklı bileşimlerde MDG emülgatörü içeren mayonez örneklerine ait G' (elastik modülüz) değerleri

Kontrol örneği ile birlikte E(98), E(90-10) ve E(80-20) emülgatörlerini içeren mayonez örnekleri en yüksek G' değerlerine sahip olsalar da bütün örneklerin elastik modülüz değerlerinin birbirine yakın, 300-500 Pa bandında, seyrettiği söylenebilir.

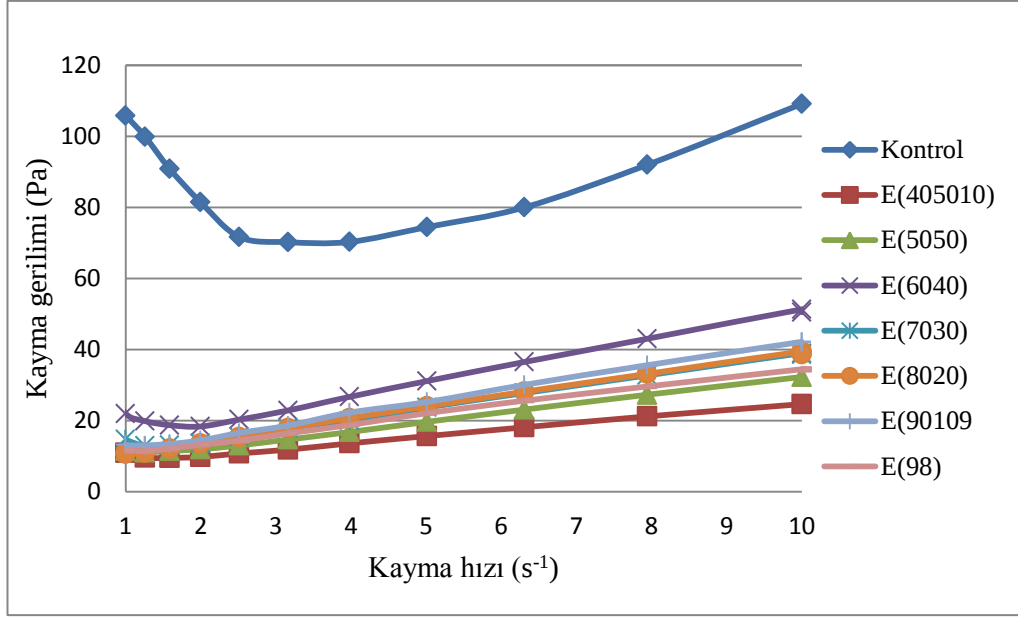


Şekil 4.7 Farklı bileşimlerde emülgatörü içeren mayonez örneklerine ait G'' (viskoz modülüz) değerleri

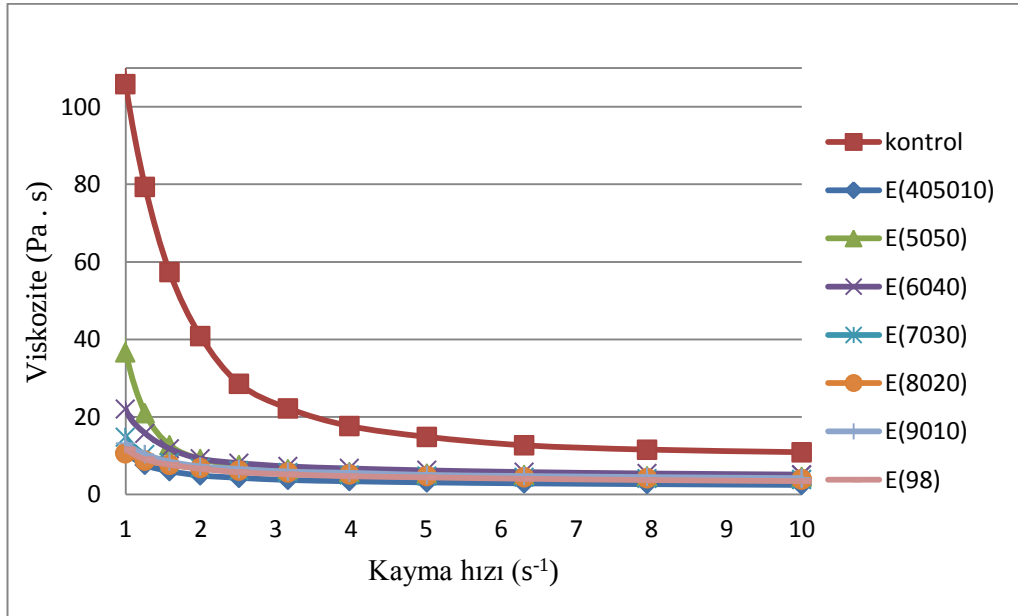
Örnekler G'' (elastik modülüz) değerleri açısından karşılaştırıldığında (Şekil 4.7); sırasıyla E(90-10), E(80-20), E(98) emülgatörlerini içeren mayonez örneklerinin ve kontrol örneğinin en yüksek G'' değerine ulaştığı görülmüştür. Fakat farklı bileşimlere sahip emülgatör içeren mayonez örnekleri ve kontrol örneğinin genel olarak birbirine yakın değerler gösterdiği söylenebilir.

Şekil 4.6 - 4.7 incelendiğinde, mayonez örneklerinin deformasyona uğraması için (akması için) belli eşik değerindeki strese (yield stress) ihtiyaç duydukları görülmektedir (Peressini vd. 1998, Batista vd. 2006, Guilmineau vd. 2007). Buradan mayonez örneklerinin akması için belli bir eşik değerine ihtiyaç duyan pseudoplastik (yield pseudoplastic) yapıda olduğu kanaatine varılabilir.

Pseudoplastik özellik gösteren yani zamanla incelen yapılarda (shear-thinning) kayma hızı oranı (shear rate) arttıkça kayma geriniminde (shear stress) artış, viskozite de ise azalma görülür (Khatib 2006). Bu durum şekil 4.8 - 4.9'da karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 4.8 Farklı bileşimlerde MDG emülgatörü içeren mayonez örneklerinde kayma gerilimi (shear stress) ile kayma hızı oranı (shear rate) arasındaki ilişki

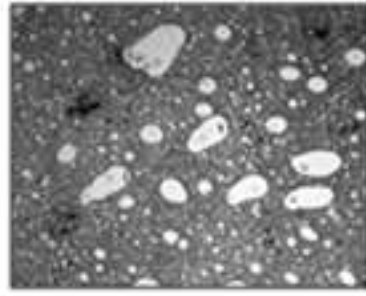


Şekil 4.9 Farklı bileşimlerde MDG emülgatörü içeren mayonez örneklerinde viskozite ile kayma hızı oranı (shear rate) arasındaki ilişki

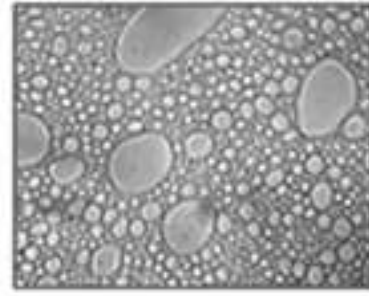
Kontrol örneği artan kayma hızı oranına karşı en yüksek kayma gerilimi ve viskozite değerlerini göstermiştir. Diğer mayonez örneklerinde ise hem kayma gerilimi hem de viskozite değerleri birbirine çok yakın seyretmiştir.

4.8 Mayonez Örneđlerine Ait Işık Mikroskobu Görüntüleri

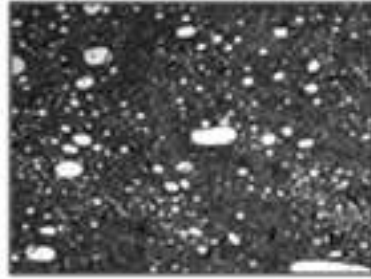
Mayonez örneklerinin emülsiyon yapısı ve damlacık dağılımı, 4 ve 20 kat büyütme sağlayan objektifler altında ışık mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.



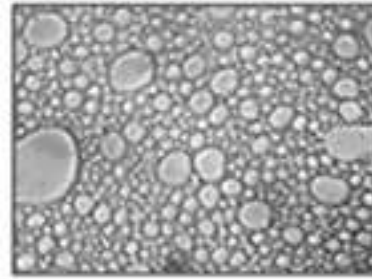
Kontrol x4



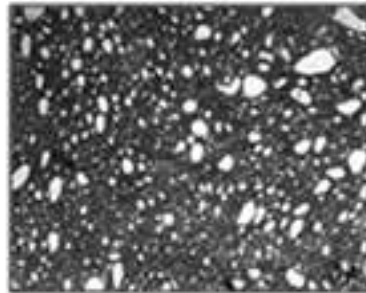
Kontrol x20



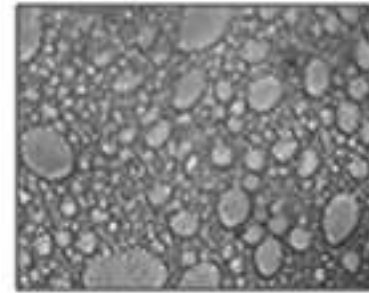
E(405010) x4



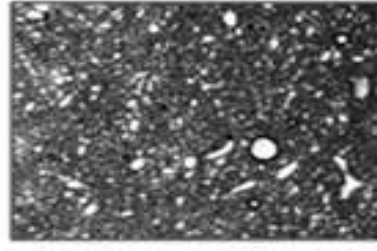
E(405010) x20



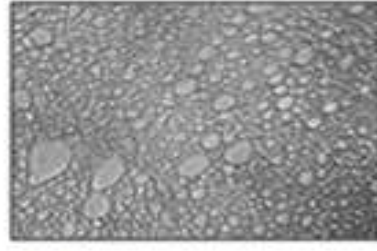
E(5050) x4



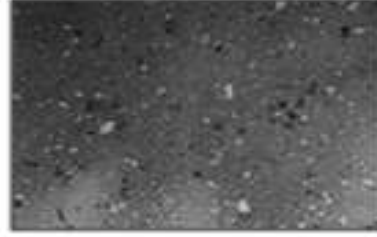
E(5050) x20



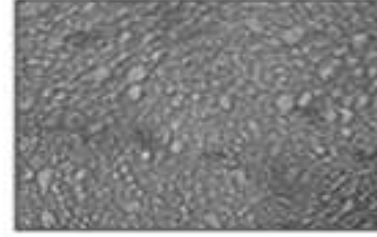
E(6040) x4



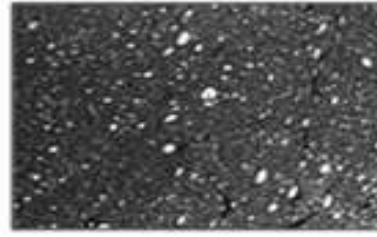
E(6040) x20



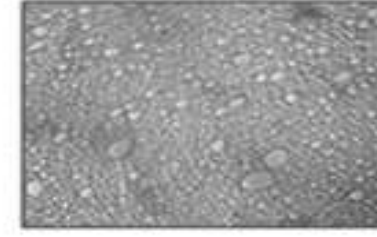
E(7030) x4



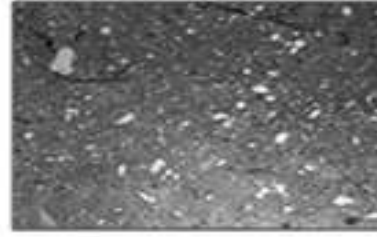
E(7030) x20



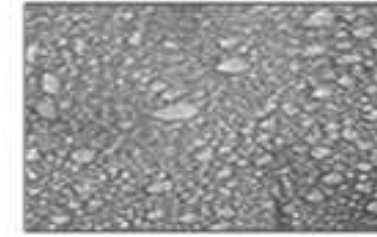
E(8020) x4



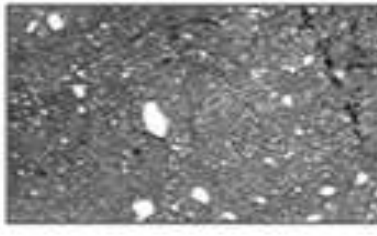
E(8020) x20



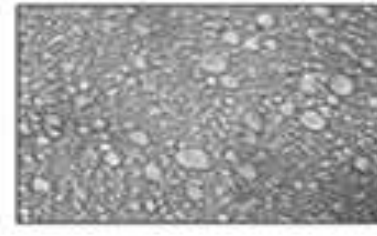
E(9010) x4



E(9010) x20



E(98) x4



E(98) x20

Şekil 4.10 Farklı bileşimlerde MDG emülgatörü içeren mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri (4 ve 20 kat büyütülmüş)

Şekil 4.10'a bakıldığında, 4 kat büyütme sağlayan objektif kullanıldığında mayonez emülsiyonu hakkında genel bir izlenime sahip olunabildiği ancak 20 kat büyütme sağlayan objektif kullanıldığında ise emülsiyonda damlacıkların şekli ve dağılımının daha net görülebildiği söylenebilir.

Şekil 4.10 incelendiğinde, kontrol grubu mayonez örneklerinde, hem 4 hem de 20 kat büyütüldüğünde, yağ damlacığı boyutlarının emülgatör içeren diğer mayonez örneklerine göre daha büyük olduğu gözlenmiştir.

Mayonez örneklerine ilave edilen emülgatörlerin bileşimlerindeki monogliserit oranı arttıkça emülsiyondaki yağ damlacıklarının boyutu küçülmüş ve daha homojen bir emülsiyon görüntüsü elde edilmiştir.

5. SONUÇ

Rafine zeytinyağından yüksek oranda mono ve digliserit dönüşümü sağlamak amacıyla transesterifikasyon reaksiyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. En uygun reaksiyon süresi 40 dakika, kullanılacak gliserol miktarı ise 75 g olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda %90.12 oranında dönüşüm gerçekleştirilebilmiştir. Mono ve digliserit üretiminde, enzimatik transesterifikasyonun aksine, transesterifikasyon işlemlerinin yağ asitlerini olasılık yasasına uygun şekilde dağılıma uğrattığı söylenebilir.

Moleküler destilasyon yöntemi kullanılarak monogliseritler, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen mono-digliserit karışımından ayrıştırılmış ve %98 oranında saflaştırılabilmektedir.

Emülsiyon stabilitesi ölçümü amacıyla, 50°C'de 48 saat bekletilen mayonez örneklerinden, kontrol örneğinde %51.9 olarak ölçülen emülsiyon stabilitesi, E(98) emülgatörü kullanıldığında %73.4'e yükselmiştir. Yine emülgatörlerin bileşimindeki monogliserit oranının artmasıyla stabilitenin de giderek iyileştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Mayonez örneklerinin reolojik özellikleri incelendiğinde, tüm örneklerde G' (elastik modülüz) değerleri, G'' (viskoz modülüz) değerlerine nazaran daha yüksek bulunmuştur. G' (elastik modülüz) değerlerinin daha büyük olması mayonez örneklerinin sıvıdan ziyade katı benzeri özellik gösterdiği anlamına gelmektedir. Pseudoplastik özellik gösteren mayonez örneklerinin, kayma hızı oranındaki (shear rate) artışla birlikte kayma gerilimlerinde (shear stres) artış, viskozitelerinde ise azalma görülmüştür. Farklı bileşimlerdeki mono-digliserit emülgatörü kullanımının, mayonezin reolojik özelliklerini çok fazla değiştirmedeği sonucuna varılmıştır.

Mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri incelendiğinde, örneklerle ilave edilen emülgatörlerin bileşimindeki monogliserit oranı arttıkça emülsiyondaki yağ damlacıklarının boyutunun küçüldüğü ve daha homojen bir emülsiyon elde edildiği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aguilera, J. M. and Stanley, D. W. 1999. Microstructural Principles of Food Processing and Engineering, 2nd edition. Aspen Publishers Inc.,USA.
- Al Khatib, M.A.M. 2006. The Development of Poiseuille flow of a pseudoplastic fluid. The Arabian Journal for Science and Engineering, 31, 101-110.
- Anonim. 2010. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği, Tebliğ No: 2010-35.
- Anonymous. 1989. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (AOCS), Methods: Ce 1-62
- Anonymous. 1999. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (AOCS), Methods: Cd 11d-96.
- Anonymous. 2014a. Web Sitesi: <http://www.fda.gov>, Erişim tarihi: 10.01.2014.
- Anonymous. 2014b. Web Sitesi: <http://www.chem.latech.edu>, Erişim Tarihi: 25.01.2014.
- Batista, A.P., Raymundo, A., Sousa, I. and Empis, J. 2006. Rheological characterization of coloured oil-in-water food emulsions with lutein and phycocyanin added to the oil and aqueous phases. Food Hydrocolloids, 20, 44–52.
- Braun, D. D. and Rosen, M. R. 2008. Rheology Modifiers Handbook, Practical Use and Application. William Andrew Publishing, New York.
- Carr, J. M., Sufferling, K. and Poppe, J. 1995. Hydrocolloids and their use in the confectionary industry. Food Technology, 49(7), 41.
- Chhabra, R. P. and Richardson, J. F. 2008. Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications. Elsevier Ltd., 501, Oxford.
- Chiralt, A. 2005. Food Emulsion, In: Food Engineering: encyclopedia of life support systems, UNESCO Publication, 339-354, Paris.
- Çelebi, N. 2009. Emülsiyonlar, Modern Farmasötik Teknoloji. Türk Eczacılar Birliği Eczacılık Akademisi Yayını, 2. Baskı, 276-299, Ankara.
- Daubert, C. R. and Foegeding, E. A. 1998. Rheological principles for food analysis, In: Food Analysis, Aspen publishers Inc., 551-569, London.
- Degee, J.A. and Savage, G.P. 2001. Physical and flavour stability of mayonnaise. Trends in Food Science & Technology, 12, 157-163.

- Dickinson, E. and Stainsby, G. 1982. Colloids in Foods. Elsevier Applied Science, 533, London.
- Duncan, S.E. 2004. Fats: Mayonnaise, In Food Processing Principles and Applications, Blackwell Publishing, 329-343, Iowa.
- Erkmen, O. 2000. Basic Methods for the Microbiological Analysis of Foods. Faculty of Engineering Department of Food Engineering, 2, Gaziantep.
- Evans, D.F. and Wennerstrom, H. 1994. The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet. VCH Publishers, 312, New York.
- Ferreira-Dias S., Correia, A.C. and Fonseca M.M.R. 2003. Response surface modeling of glycerolysis catalyzed by *Candida rugosa* lipase immobilized in different polyurethane foams for the production of partial glycerides. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 21, 71–80.
- Friberg, S.E. and Larsson, K. 1997. Food Emulsions. Marcel Dekker Inc., New York.
- Golding, M. and Sein A. 2004. Surface rheology of aqueous casein–monoglyceride dispersions. Food Hydrocolloids, 18(3), 451-461.
- Gönül, N. 2000. Çok fazlı sistemler II, Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No: 82, 89, Ankara.
- Griffin, W.C. 1949. Classification of surface-active agents by “HLB”. J. Soc. Cosmetic Chem., 1, 311–326.
- Guilmineau, F. and Kulozik, U. 2007. Influence of a thermal treatment on the functionality of hens egg yolk in mayonnaise. Journal of Food Engineering, 78, 648 654.
- Gunstone, F. D., Harwood, J. L. and Padley, F.B. 1995. The Lipid Hand Book. Chapman&Hall Publishing, 709, London.
- Hasenhuettl, G.L. and Hartel, R.W. 1997. in Food Emulsifiers and their Applications. International Thompson Publishing, New York.
- Hiemenz, P. C. and Rajagopalan, R. 1998. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Third edition. Marcel Dekker Inc., New York.
- Israelachvili, J. N. 1992. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, 66, London.
- İlyasoğlu, H. ve El, S. N. 2010. Nanoemülsiyonlar: Oluşumları, Yapıları ve Kollodial Salınım Sistemleri Olarak Gıda Sektöründe Kullanım Alanları. Gıda Dergisi, 35(2), 143-150.

- Kabara, J.J. 1991. Chemistry and Biology of Monoglycerides in Cosmetic Formulations, In: Glycerine: A Key Cosmetic Ingredient. Marcel Dekker Inc., 311-343 New York.
- Koçak, S. 2006. Mayonezde Mikrobiyolojik Raf Ömrü. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 59, Ankara.
- Krishnamurthy, R.G. and Witte, V. C. 1996. Cooking oils, salad oils and oil- based dressing, In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 5th edition, vol. 3,. John Wiley and Sons Inc.
- Krog, N. J. 1997. Food Emulsifiers: their chemical and physical properties. In Food Emulsions. Third edition, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Krog, N., Riisom, T.H. and Larsson, K. 1985. Applications in the food industry, In: Encyclopedia of Emulsion Technology, Marcel and Dekker Inc., 321-384, New York.
- 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.
- Im-Emsap, W. and Siepmann, J. and Paeratakul, O. 2002. Disperse Systems, In: Modern Pharmaceutics, Fourth Ed., Marcel Dekker Inc., 237-285, New York.
- Macosko, C. W. 1994. Rheology: principles, measurements and applications. Wiley-VCH, 550, New York.
- Martin, A. N., Bustamante P. and Chun, A.H.C. 1993. Coarse dispersions, In: Physical Pharmacy, Fourth Ed., 477-511, Philadelphia.
- McClements, D.J. 2005. Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques, 2nd Edition, CRC Press., 609, Florida.
- Mezger, T. G. 2002. The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers. Vincentz Network, 290, Hannover.
- Moonen, H. and Bas, H. 2004. Mono- and diglycerides, In: Emulsifiers in Food Technology, Blackwell Publishing Ltd., 22-50, Oxford.
- Mun, S., Kim, Y.L., Kang, C.G., Park, K.H., Shim, J.Y. and Kim, Y.R. 2009. Development of reduced-fat mayonnaise using 4alphaGTase-modified rice starch and xanthan gum. International Journal of Macromolecules, 44, 400-4007.
- Nikzade, V., Mazaheri Tehrani, M. and Saadatmand-Tarzjan, M. 2012. Optimization of low-cholesterol-low-fat mayonnaise formulation: Effect of using soy milk and some stabilizer by a mixture design approach. Food Hydrocolloids, 28, 344-352.

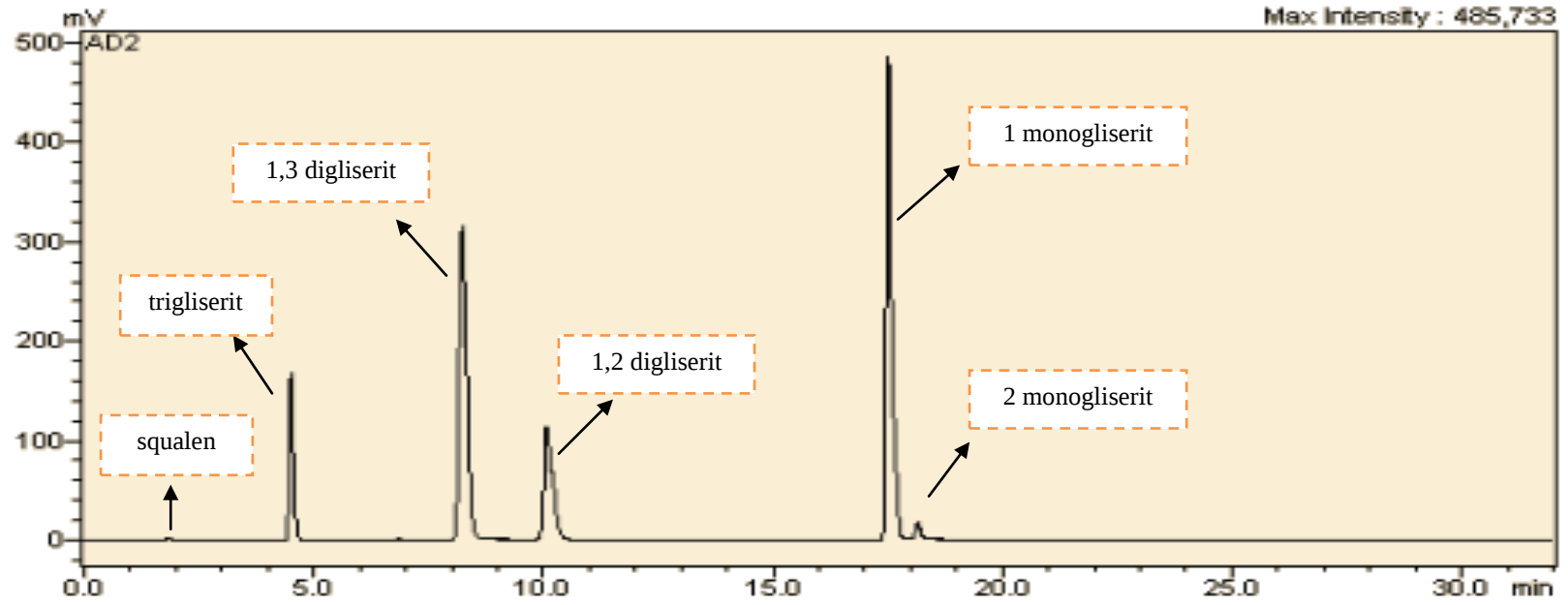
- Noureddini, H. and Medikonduru, V. 1997. Glycerolysis of fats and methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74 (4), 419-425.
- Noureddini, H., Harkey, D.W. and Gutsman, M.R. 2004. A Countinuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil. *Journal of American oil Chemists' Society*, 81(2), 203-207.
- O'Brien, R. D. 2009. *Fats and Oils: Formulating and processing applications*, Taylor Francis Group, 744, Florida.
- Peressini, D., Sensidoni, A. and Cindio, B. D. 1998. Rheological characterization of traditional and light mayonnaises. *Journal of Food Engineering*, 35, 409–417.
- Potter, N. N. and Hotchkiss, J. H. 1995. *Food Science*, 5th edition. Chapman and Hall, Inc., 593, New York.
- Rao, M. A. 1999. *Rheological behavior of processed fluid and semisolid foods*. Springer Science and Business Media, 616, NewYork.
- Ray, B. and Bhunia, A. 2013. *Fundamental Food Microbiology*, 5th Edition. CRC Press, 663, Florida.
- Smittle, R. B. 2000. Microbiological safety of mayonnaise, salad dressing and sauces produced in the United States: a review. *Journal of Food Protect*, 63, 1144-1153.
- Stauffer, C. E. 1999. *Emulsifiers*. Eagen Press Handbook, 102, Minnesota.
- Štern, P., Valentova, H. and Pokorny, J. 2001. Rheological properties and sensory texture of mayonnaise. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103, 23-28.
- Tarkan, M. 2012. Katkılı Taze Harçların Reolojik Performansına Sıcaklığın Etkisinin Araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Ana Bilimdalı. 166, Isparta.
- Tressler, D.K. and Sultan, W. J. 1982. Mayonnaise and salad dressing, In: *Food Products Formulary*, Vol.2, Cereals, Baked Goods, Dairy and Egg Products, AVI Publishing Co., Inc., 377-382, Conn.
- Uysal, B. Z. 2006. *Akışkanlar Mekaniği*. 2. Baskı, Alp Yayınevi, 426, Ankara.
- Weiss, T. J. 1983. Mayonnaise and salad dressing, In: *Food Oils and Their Uses*, 2nd edition, AVI Publishing Co., Inc., 211-230, Conn.
- Zong, L., Ramanathan, S. and Chen, C. C. 2010. Predicting thermophysical properties of mono- and diglycerides with the chemical constituent fragment approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(11) , 5479-5484.

EKLER

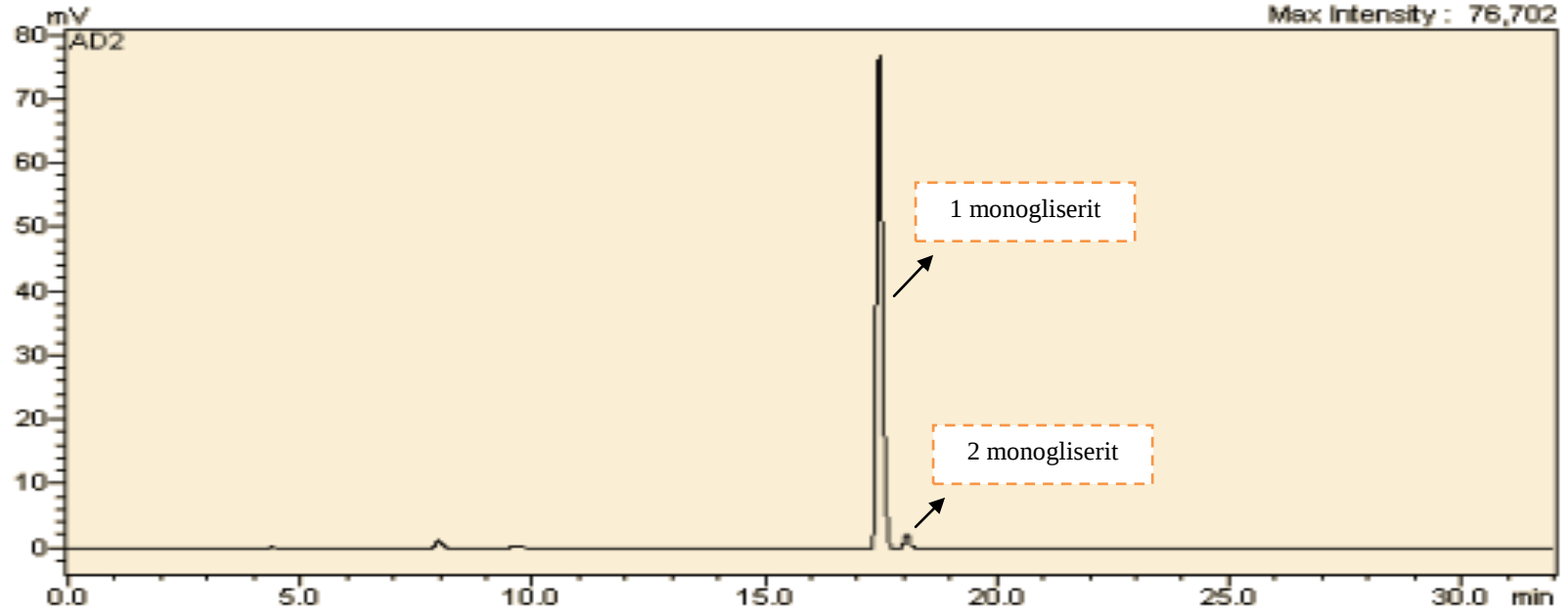
EK 1 Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen mono-digliserit karışımına ait HPLC kromatogramı

EK 2 Moleküler destilasyon yöntemi ile %98 oranında saflaştırılan monodigliserite ait HPLC kromatogramı

EK 1 Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen mono-digliserit karışımına ait HPLC kromatogramı



EK 2 Moleküler destilasyon yöntemi ile %98 oranında saflaştırılan monodigliserite ait HPLC kromatogramı



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

Doğum Yeri : Trabzon

Doğum Tarihi : 1988

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: Trabzon Süper Lisesi (2001-2005)

Lisans: Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2006-2011)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2011 – Şubat 2014)

Çalıştığı Kurum

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2011- halen)

Yayınlar (SCI)

- Montalbo-Lomboy, M., **Kantekin, M. N.**, Wang, T. 2014. Lipid estimation of surfactant-extracted microalgae oil using Nile red. Journal of the American Oil Chemists' Society (AOCS). DOI 10.1007/s11746-013-2395-9.

Ulusal Kongre Sunum

- **Kantekin, M. N.** 2012. Zeytin ve Zeytinyağında Doğal Olarak Bulunan Fenolik Bileşiklerin Yağ/Su Emülsiyonlarındaki Arayüzey Davranışları ve Antioksidan Aktiviteleri. 1. Bitkisel Yağ Kongresi 12-14 Nisan 2012, Adana, s. 65. (Poster sunumu)
- **Kantekin, M. N.** 2012. Fenolik Maddelerce Zenginleştirilmiş Sızma Zeytinyağlarının Depolama Stabilitesi. 3. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi 16-18 Mayıs 2012, Aydın, s. 69.(Poster sunumu)