

Mikroenkapsüle krema tozunun SPME yöntemi ile uçucu bileşiklerinin analizinde ekstraksiyon faktörlerinin etkisi

Pelin Salum¹, Zafer Erbay^{*2},

¹*Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği, Adana*

²*Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği, Adana*

Geliş Tarihi: 03.12.2018

Kabul Tarihi:30.12.2018

Özet

Krema tozu çeşitli ürünlere katılan önemli bir gıda katkı maddesidir. Krema tozu üretiminde hem toz ürünün fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi, hem de lezzet özelliklerinin korunabilmesi için mikroenkapsülasyon tekniğinin kullanılması gerekmektedir. Ancak, krema tozlarının uçucu bileşimlerine dair bilimsel literatürde herhangi bir bilgi bulunmadığı gibi, uçucu bileşiklerinin analizinde ekstraksiyon koşullarının uçucu bileşikler üzerine etkilerine dair de bir veri yoktur. Bu çalışmada, hammadde olarak kremadan mikroenkapsüle krema tozu üretilmiş, üretilen bu tozlarda saptanan farklı bileşik gruplarından (alkol, aldehit ve keton) 7 karbonlu uçucu bileşiklerin (2-heptanol, heptanal ve 2-heptanon) ekstraksiyon koşulları (ekstraksiyon sıcaklığı, süresi ve karıştırma hızı) ile değişimi modellenmiş ve değişimler incelenmiştir. Sonuçlara göre, 2-heptanol dışındaki uçucu bileşiklerin ekstraksiyonunda tüm faktörlerin doğrusal etkileri anlamlıyken, 2-heptanol ekstraksiyonunda karıştırma hızının etkisi önemli bulunmamıştır. Ekstraksiyon faktörlerinin interaksiyon etkileri açısından ise heptanal ve 2-heptanol'ün benzer özellikler gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Krema, Mikroenkapsülasyon, Uçucu bileşikler, SPME, RSM.

Effects of extraction factors on the analysis of volatile compounds via SPME method in the microencapsulated cream powder

Abstract

Cream powder is an important food additive that is added to various products. In the production of cream powder, it is necessary to use the microencapsulation technique in order to improve the physical properties of the powder product and to preserve the flavor compounds. However, there is no information about the volatile compounds of the cream powders, and the effects of the extraction conditions of the volatile analysis on the volatile compounds. In the present study, microencapsulated cream powder was produced from cream as a raw material and the variation of extraction efficiency of volatile compounds including 7 carbon atoms (2-heptanol, heptanal, and 2-heptanone) from different chemical groups (alcohol, aldehyde, and ketone) detected in the microencapsulated cream powder were investigated. The extraction temperature, extraction time, and agitation speed were the process factors used in the study. Results showed that all linear terms of extraction factors had significant effect on the volatile compounds except 2-heptanol. The interaction effects of extraction factors on heptanal and 2-heptanol were detected to be similar.

Keywords: Cream, Microencapsulation, Volatile compounds, SPME, RSM.

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Zafer Erbay, zerbay@adanabtu.edu.tr
Artibilim:Adana BTU Fen Bilimleri Dergisi

1. Giriş

Süt ve ürünleri üretimi, gıda endüstrisi içerisindeki en büyük ve önemli sektörlerden birisini oluşturmaktadır [1]. Süt sadece besin değeri açısından değil, aynı zamanda doğada eş bulunmayan bileşenleri ile ve bu bileşenlerinin özgün fonksiyonel özellikleri ile de öne çıkmaktadır. Süt içerisinde bulunan temel bileşenlerde laktöz, kazein ve serum proteinlerinin yanı sıra, özgün bileşimi ile süt yağı da doğada başka bir gıdada bulunmamaktadır [2].

Süt yağı, süt ve ürünlerinin lezzeti ve fonksiyonel özellikleri açısından önemli bir bileşen olmasının yanında, tereyağı, sade yağ ve krema gibi süt ürünlerinde de ana bileşendir. Bu ürünler doğrudan tüketilebildikleri gibi, farklı gıdaların üretiminde formülasyona dahil edilerek de kullanılabilir. Günümüzde, süt üretimindeki artış ile paralel olarak süt yağının da üretimi artmış, ancak tüketicilerin değişen beslenme alışkanlıkları ile sağlık gerekçeleri ile az yağlı veya yağsız ürünlere yönelmeleri dolayısıyla fazla süt yağının dayandırılması ve alternatif kullanım alanlarının geliştirilmesi önem kazanmıştır [3-5].

Süt yağından üretilen tereyağı oda sıcaklığında yaklaşık 4 hafta, buzdolabı koşullarında ise 6 ay kararlı şekilde depolanabilmektedir [5-7]. Krema için bu süre daha da düşüktür. Bu geleneksel ürünlere işlenerek üretim fazlası olan süt yağının sürdürülebilir şekilde değerlendirilmesi mümkün değildir. Aynı zamanda, süt yağının tereyağına dönüştürülerek her çeşit gıdanın formülasyonlarına katılabilmesi mümkün değildir. Süt yağının hem daha uzun dayanımının sağlanması için, hem de endüstriyel bir gıda katkı maddesi olarak kullanım alanlarının genişletilebilmesi için toza dönüştürülmesi zorunludur [8-10]. Günümüzde üretilen toplam sütün %15'inin püskürtmeli kurutucular aracılığıyla toza dönüştürüldüğü düşünüldüğünde, süt ve ürünlerinden elde edilen tozların kullanım yaygınlığı daha net anlaşılabilir [1]. Toza dönüştürülen süt yağı gıda endüstrisinde; fırıncılık, tatlı ve pastacılık ürünleri, kek karışımları, şekerlemeler, çikolatalar, çorbalar, soslar, hazır yemekler, çerez çeşnileri ve kaplamaları, kahve beyazlatıcıları, süt bazlı içecekler, dondurma karışımları, eritme peyniri ve bebek maması formülasyonları gibi alanlarda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [11].

Buna karşın, süt yağının toza dönüştürülmesi ile elde edilen yağlı tozların depolanması sürecinde çeşitli değişimler gerçekleşebilmektedir. Bu istenmeyen değişimlerin başında yağ oksidasyonu ile enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları gelmektedir [11]. Aynı zamanda, yağlı tozların fiziksel özelliklerinde ciddi sorunlarla da karşılaşılabilir [4,12]. Yağlı toz üretiminde enkapsülasyon tekniklerinin kullanımı ile bu sorunların çözümü sağlanabilmektedir [13-15]. Enkapsülasyon ile süt yağı damlacıklar halinde, bir kaplama materyalinin veya kaplama materyali kombinasyonunun oluşturduğu sürekli bir filmle hapsedilmekte, bu şekilde sıcaklık, nem, pH ve diğer bileşenlerle etkileşim gibi etkenlerden korunması mümkün hale gelmektedir.

Süt yağının gıda katkısı olarak kullanımındaki önemli nedenlerden birisi de kendine özgü lezzetidir. Lezzet dendiğinde, tat ile kokunun bileşimi düşünülmektedir ve büyük oranda uçucu bileşikler tarafından karakterize edilmektedir. Süt yağının toza dönüştürülmek üzere püskürtmeli kurutulması sürecinde lezzetinde çeşitli değişimlerin olması mümkündür. Her ne kadar enkapsülasyon işlemi ile bu kayıpların minimize edilmesi mümkünse de, bu durum yapılan enkapsülasyon işleminin başarısı ile orantılıdır.

Uçucu bileşiklerin ekstraksiyon/izolasyonunda çeşitli yöntemler kullanılmaktadır ve bu yöntemlerin çeşitli avantaj/dezavantajları vardır [16-23]. Bu yöntemler içerisinde katı faz mikroekstraksiyon (solid phase microextraction, SPME) tekniği, çözgen kullanılmaksızın, uçucu bileşiklerin kaynaşmış silika faz kaplamalı fibere adsorpsiyonuna dayanmaktadır. SPME yöntemi

Mikroenkapsüle krema tozunun SPME yöntemi ile uçucu bileşiklerinin analizinde ekstraksiyon faktörlerinin etkisi

hızlı, kolaylıkla otomatikleştirilebilen, tekrarlanabilir sonuçlar veren, kullanımı kolay ve kullanım masrafları düşük bir yöntem olduğundan süt ürünlerindeki uçucuların saptanmasında sıklıkla kullanılmaktadır [23,24]. Ancak SPME yönteminin seçiciliği, hassasiyeti ve verimliliği çeşitli parametrelere bağlı olarak değişmektedir [25]. Örnek matriksinin özellikleri, fiberin niteliği (fiber tipi, kaplama materyalleri, film kalınlığı vb) ile ekstraksiyon işlem koşulları (karıştırma hızı, karıştırma süresi, ekstraksiyon/desorpsiyon süresi ve sıcaklığı) SPME işlemi üzerinde ciddi etkilere sahiptir [23,25,26,27].

Literatür incelendiğinde, süt yağının toza dönüştürülmesi sürecinde gerçekleşen değişimlere dair herhangi bir çalışmaya rastlanmadığı gibi, bu değişimlerin analizi ile ilgili bir yöntem çalışması da bulunmamaktadır. Süt ürünlerinden elde edilen tozların uçucu bileşiklerine dair yapılmış çok az sayıda çalışma vardır ve bunların çoğunluğu da yağ içeriği düşük olan tozlarla ilgilidir [28-33]. Bu çalışmada, hammadde olarak kremadan mikroenkapsüle krema tozu üretilmiş, üretilen bu tozlarda saptanan farklı bileşik gruplarından (alkol, aldehit ve keton) 7 karbonlu uçucu bileşiklerin (2-heptanol, heptanal ve 2-heptanon) ekstraksiyon koşulları (ekstraksiyon sıcaklığı, süresi ve karıştırma hızı) ile değişimi modellenmiş ve değişimler incelenmiştir.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Materyal

Araştırmada hammadde olarak çiğ süt kullanılmıştır. Emülsiyon hazırlama aşamasında formülasyona katılmak üzere sodyum kazeinat, maltodekstrin (DE 18), soya lesitini, sodyum sitrat, sodyum fosfat ve kalsiyum karbonat kullanılmıştır.

2.2. Üretim tekniği

Çalışma kapsamındaki mikroenkapsüle krema tozu üretiminde, TÜBİTAK 1002 programı kapsamında sonuçlandırılmış olan 2150948 kodlu, “Mikroenkapsüle krema tozu üretimi ve üretim optimizasyonu” başlıklı projede araştırılmış ve belirlenmiş olan üretim prosedürü izlenmiştir [34].

Buna göre, üretimi gerçekleştirilecek mikroenkapsüle krema tozunun yağ oranının %60 olması hedeflenmiştir. Püskürtmeli kurutucuda tıkanmalara neden olmamak için ise kurutucuya beslenecek olan emülsiyonun kuru maddesinin %25’in üzerinde olmaması kararlaştırılmıştır. Bu doğrultuda, %16 yağ oranına sahip bir emülsiyonun elde edilmesi gerektiği hesaplanmıştır. Emülsiyonda mikroenkapsülasyon amacıyla kullanılan duvar materyalinin, emülsiyon kuru maddesinin %30’unu oluşturmasına karar verilmiştir.

Emülsiyon duvar materyali olarak birer çeşit karbonhidrat ve protein ilave edilmiştir. Karbonhidrat olarak dekstroz eşdeğeri 18 olan maltodekstrin ile protein olarak sodyum kazeinat kullanılmıştır. Duvar materyali bileşiminin %20’si protein olacak şekilde formülasyon ayarlanmıştır. Formülasyonda emülgatör olarak soya lesitinden, stabilizör olarak sodyum sitrattan, asitlik düzenleyici olarak sodyum fosfattan ve topaklanmayı önleyici olarak da kalsiyum karbonattan faydalanılmıştır. Belirlenmiş olan emülsiyonun formülasyonu Tablo 1’de verilmiştir.

Mikroenkapsüle krema tozu üretiminde işlem basamakları Şekil 1’de gösterilmiştir. Buna göre, öncelikle yerel bir üreticiden çiğ süt tedarik edilmiş ve su banyosunda 65 °C’ye ısıtıldıktan sonra krema separatörü (Tulsan) yardımıyla kreması ayrılmıştır. Ayrılan krema, sirkülasyonlu bir su

banyosu kullanılarak 85 °C’de 60 saniyelik bir ısıl işleme pastörize edilmiştir. Pastörize edilen krema örnekleri analiz edilinceye kadar derin dondurucuda, -18 °C’de dondurularak saklanmıştır.

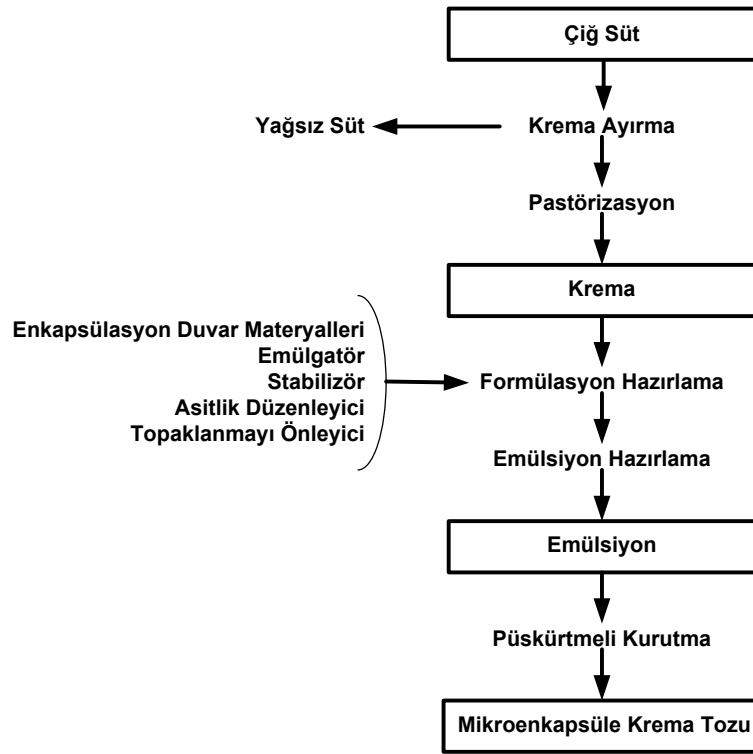
Emülsiyonda kullanılacak emülgatör krema içerisinde; karbonhidrat, protein, stabilizör, asitlik düzenleyici, topaklanmayı önleyici ise su içerisinde çözündürülmüştür. Emülsiyonda kullanılacak kremanın sıcaklığı 50 °C, suyun sıcaklığı ise 60 °C’ye ayarlanmıştır. Karıştırma işleminde Ultra-Turrax (IKA, T25, Almanya) cihazı kullanılmıştır. Karıştırma 8000 ve 12000 devirde altmışar saniye, 14000 devirde 3 dakika olacak şekilde toplam 5 dakikada tamamlanmıştır.

Hazırlanmış olan emülsiyonlar, laboratuvar tipi bir püskürtmeli kurutucuda toza dönüştürülmüştür. Hazırlanacak olan %25 kuru maddeli, %16 süt yağı içeren, kuru maddede %30 enkapsülasyon duvar materyaline sahip emülsiyon, püskürtmeli kurutucuya 45 °C’de beslenmiştir. Mikroenkapsüle krema tozunun üretiminde püskürtmeli kurutma giriş sıcaklığı 162.8 °C, besleme debisi 11.51 mL/dk ve aspirasyon oranı %72.8 olarak ayarlanmıştır [34].

Tablo 1. Mikroenkapsüle krema tozu üretimindeki emülsiyon eldesinde kullanılan formülasyon (150 g için).

Formülasyon	Miktar
Krema	33
Soya Lesitini	0.098
Su	105
Maltodekstrin (DE 18)	8.852
Sodyum Kazeinat	2.213
Sodyum Sitrat	0.188
Sodyum Fosfat	0.188
Kalsiyum Karbonat	0.376

Mikroenkapsüle krema tozunun SPME yöntemi ile uçucu bileşiklerinin analizinde ekstraksiyon faktörlerinin etkisi



Şekil 1. Mikroenkapsüle krema tozu üretimi akış şeması.

2.3. Uçucu bileşiklerin belirlenmesi

Mikroenkapsüle krema tozu örneklerindeki uçucu bileşikler katı faz mikroekstraksiyon (solid phase microextraction, SPME) tekniği kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Uçucu bileşiklerin miktarı ve tanımlanması GC-FID'de (Agilent 6890N, Agilent Technologies, Santa Clara, ABD) ve buna bağlı kütle spektrometresinde (MS) (Agilent 5977A MSD, Agilent Technologies, Santa Clara, ABD) yapılmıştır. Dengelenme, ekstraksiyon ve enjeksiyon aşamaları otomatik enjeksiyon modülü (GC Injector 80, Agilent) tarafından gerçekleştirilmiştir. Karıştırıcının açık/kapalı zamanı 5/2 s olarak ve dengeleme sıcaklığı, ekstraksiyon sıcaklığı ile aynı olacak şekilde ayarlanmıştır. Dengeleme işleminin süresi ise 30 dakikadır. Ekstraksiyon işleminde Carboxen/Polidimetilsilokzan (CAR/PDMS, Auto Merlin 75 µm, SU57343U, Agilent) ile kaplanmış fiber kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı değişkenleri ise ekstraksiyonun uçucu bileşikler üzerine etkisinin değerlendirilmesinde birer değişken olarak kullanılmıştır. Bu kapsamda, ekstraksiyon süresi olarak 30-90 dakika aralığı, ekstraksiyon sıcaklığı olarak 30-60 °C aralığı ve karıştırma hızı olarak ise 250-750 rpm aralığı incelenmiştir. Bu değerlere ön denemeler, yazarların geçmiş tecrübesi ve literatür araştırmasıyla karar verilmiştir [35].

Fiberlerle gerçekleştirilen ekstraksiyon sonrasındaki enjeksiyon portundaki desorpsiyon süresi 180 s'ye, sıcaklığı ise 250 °C'ye ayarlanmıştır. Septumdaki tahliye akış hızı (septum purge flow rate), 3.0 mL/dk'dır. Ayırmada DB-Wax kolonundan yararlanılmıştır (30 m x 250 µm x 0.25 µm; 122-7032, Agilent). Taşıyıcı gaz olarak He gazı kullanılmış, akış hızı 2 mL/dk olmuştur. Fırın sıcaklığı 40 °C'de 2 dakika kaldıktan sonra dakikada 5 °C/dk artışla sıcaklık 70 °C'ye yükseltilerek, fırın bu sıcaklıkta

bir dakika durduktan sonra dakikada 10 °C'lik bir artışla 240 °C'ye ulaştırılmasına ve bu sıcaklıkta 4 dakika tutulduktan sonra programın tamamlanmasına dayandırılmıştır. FID sıcaklığı olarak 260 °C'de çalışılmıştır. MS iyonlaşma enerjisi 70 eV, iyon kaynağı sıcaklığı 250 °C, kuadropol sıcaklığı 120 °C tutularak, 1 saniye aralıklarla 30-400 kütle/yük (m/e) arasında tarama yapılmıştır [36-38].

Piklerin tanısında, analiz edilen 2-heptanol, heptanal ve 2-heptanon bileşiklerinin standartlarının enjeksiyonu gerçekleştirilmiş, örneklerden elde edilen piklerle bu standartların enjeksiyonu sonucu elde edilen pikler karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda, kütle spektrumunun bilgisayar hafızasındaki kütle spektrumlarıyla karşılaştırılması yapılmıştır. Tanımlamada NIST11 ve Wiley7 kütüphanelerinden yararlanılmıştır.

2.4 Deneysel tasarım ve istatistiksel analiz

Mikroenkapsüle krema tozu örneklerinin uçucu bileşiklerinin analizindeki ekstraksiyon aşamasında merkezi karma dönele tasarım (central composite rotatable design, CCRD) ve yanıt yüzey yöntemi (response surface methodology, RSM) kullanılmıştır. Bu optimizasyon çalışmasında belirlenen işlem faktörleri ile yanıtlar arasındaki ilişki bilinmediğinden ikinci dereceden polinomiyal bir modelle en uygun yanıt fonksiyonuna ulaşılabileceği varsayılmıştır. Bu amaçla gerekli deneysel üretim koşulları "Merkezi karma dönele tasarım" (Central Composite Rotatable Design, CCRD) deneme planı seçilerek belirlenmiştir. Seçilen 3 faktörü CCRD deneme planına göre 23 faktöriyel tasarıma, 6 adet merkez noktası ve 6 adet eksenel nokta ($\lambda=1.68179$) eklenmiş ve toplam 20 deneme noktası belirlenmiştir.

Uygulanan deneme deseni doğrultusunda belirlenen yanıtlar (deneysel veri), çoklu regresyon analiziyle değerlendirilmiş ve her bir yanıt için işlem değişkenlerine bağlı ikinci dereceden denklemler oluşturulmuştur. Oluşturulan modellerin deneysel verilerle uyumu için varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Bu analiz ile her bir faktörün yanıtlar üzerindeki doğrusal, ikinci dereceden ve interaksiyon etkilerinin önemi %95'lik güven aralığında F-testi (Fischer testi) uygulanarak belirlenmiş, istatistiksel olarak önemli olmayan etkiler modelin dışında bırakılmıştır. Elde edilen modelin deneysel verilerle uyumluluğuna, "lack of fit", model regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı ($Adj-R^2$), tahminlenmiş hata kareler toplamı (PRESS), tahminlenmiş çoklu regresyon katsayısı (Pre- R^2), değişim katsayısı (C.V.) ve yeterli kesinlik (Adeq.Precision) değerlerine bakılarak karar verilmiştir [39,40]. Model uyumluluğu sağlandıktan sonra, tanılayıcı grafikler ve durum istatistiklerinin hesaplanmasını içeren kalıntı analizleri yapılarak, ANOVA'da kullanılan kabullerin doğrulanması gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

Çalışma kapsamında mikroenkapsüle krema tozunun uçucu bileşiklerinin, SPME ekstraksiyon koşulları ile değişiminin belirlenmesinde incelenen uçucu bileşiklere ön denemelerle karar verilmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda saptanan uçucu bileşiklerden 3 farklı kimyasal grupta (alkol, aldehit ve keton), 7 karbonlu 3 bileşik (2-heptanol, heptanal ve 2-heptanon) saptanmıştır ve bu bileşiklerin değişimlerinin incelenmesine karar verilmiştir.

Seçilen üç ekstraksiyon faktörünün (ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve karıştırma hızı) uçucu bileşikler üzerine etkisinin belirlenmesinde RSM kullanılmıştır. Tanımlanan 3 faktörlü CCRD ve belirlenen kodlanmış seviyeler Tablo 2'de, bu seviyeler doğrultusunda CCRD'ye göre rastgele hazırlanan deneme planı Tablo 3'te görülmektedir.

Mikroenkapsüle krema tozunun SPME yöntemi ile uçucu bileşiklerinin analizinde ekstraksiyon faktörlerinin etkisi

Tablo 2. Optimizasyonda kullanılan değişkenler ve seviyeleri.

Bağımsız Değişken (Faktör)	Birim	Kodlanmış Seviyeler				
		-1.682	-1	0	+1	+1.682
x ₁ , Ekstraksiyon Sıcaklığı	°C	30.0	36.1	45.0	53.9	60.0
x ₂ , Ekstraksiyon Süresi	dk	30.0	42.0	60.0	78.0	90.0
x ₃ , Karıştırma Hızı	rpm	250	351	500	649	750

Belirlenmiş olan deneme planı ile yapılan üretimler sonucu elde edilen deneysel sonuçlardan hareketle, işlem değişkenlerinin her bir yanıt üzerindeki etkisinin ve optimizasyon için seçilecek en uygun modelin belirlenmesinde ANOVA'dan yararlanılmıştır. Buna göre öncelikle her bir yanıt için uygun model tipi belirlenmiştir. Bunun için işlem değişkenlerinin yanıtlara doğrusal, ikinci dereceden ve interaksiyon etkileri dikkate alınmıştır. En uygun model, kareler toplamındaki değişim, "lack of fit" testleri ve model istatistikleri dikkate alınarak seçilmiştir.

Sonrasında, her bir işlem değişkeninin her bir yanıtla doğrusal, interaksiyon ve ikinci dereceden etkileri ANOVA çizelgesi oluşturularak hesaplanmıştır (Tablo 4). ANOVA sonucu p-değeri 0.1'den büyük olan model parametreleri istatistiksel olarak önemsiz kabul edilmiş ve model hiyerarşisine zarar vermeden modellerden çıkarılarak belirlenen modellerin etkinliği artırılmıştır.

İncelenen yanıtlardan 2-heptanol dışındaki incelenen tüm uçucu bileşikler üzerinde ekstraksiyon faktörlerinin önemli düzeyde doğrusal etkisi vardır. 2-Heptanol için karıştırma hızının etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Uyumu kanıtlanan modellerin tüm model katsayıları aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmiştir:

$$\text{2-Heptanon: } -8.65 \times 10^6 + 1.36 \times 10^5 \times x_1 + 1.10 \times 10^5 \times x_2 + 6312.88 \times x_3 - 99.90 \times x_1 x_3 - 42.58 \times x_2 x_3 - 578.58 \times x_2^2$$

$$\text{Heptanal: } 5.00 \times 10^6 - 1.75 \times 10^5 \times x_1 - 30877.72 \times x_2 - 4614.23 \times x_3 + 959.77 \times x_1 x_2 + 1962.78 \times x_1^2 + 4.07 \times x_3^2$$

$$\text{2-Heptanol: } 2.62 \times 10^6 - 1.14 \times 10^5 \times x_1 - 25584.96 \times x_2 + 732.21 \times x_1 x_2 + 1129.93 \times x_1^2$$

Elde edilen modellerle işlem değişkenlerinin yanıtlar üzerine karşılıklı etkileşimlerini görsel olarak da belirleyebilmek için (interaksiyon etkisi istatistiksel olarak önemli bulunan işlem değişkenleri için) yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri çizilmiştir (Şekil 2-4). Bu çizimlerde, işlem koşullarından birisi sabit tutulurken, diğer ikisinin değişiminin yanıtlara etkisi belirlenmektedir.

Tablo 3. Optimizasyonda kullanılan merkezi karma dönel tasarım dizaynı.

Deneme #	T (°C)	t (dk)	ω (rpm)
1	45.0 (0)	90.0 (+1.68)	500 (0)
2	53.9 (+1)	78.0 (+1)	649 (+1)
3	53.9 (+1)	42.0 (-1)	351 (-1)
4	45.0 (0)	60.0 (0)	500 (0)
5	45.0 (0)	60.0 (0)	250 (-1.68)
6	45.0 (0)	60.0 (0)	500 (0)
7	45.0 (0)	30.0 (-1.68)	500 (0)
8	45.0 (0)	60.0 (0)	500 (0)
9	53.9 (+1)	42.0 (-1)	649 (+1)
10	36.1 (-1)	42.0 (-1)	351 (-1)
11	36.1 (-1)	78.0 (+1)	649 (+1)
12	60.0 (+1.68)	60.0 (0)	500 (0)
13	45.0 (0)	60.0 (0)	500 (0)
14	53.9 (+1)	78.0 (+1)	351 (-1)
15	36.1 (-1)	42.0 (-1)	649 (+1)
16	45.0 (0)	60.0 (0)	500 (0)
17	36.1 (-1)	78.0 (+1)	351 (-1)
18	45.0 (0)	60.0 (0)	750 (+1.68)
19	45.0 (0)	60.0 (0)	500 (0)
20	30.0 (-1.68)	60.0 (0)	500 (0)

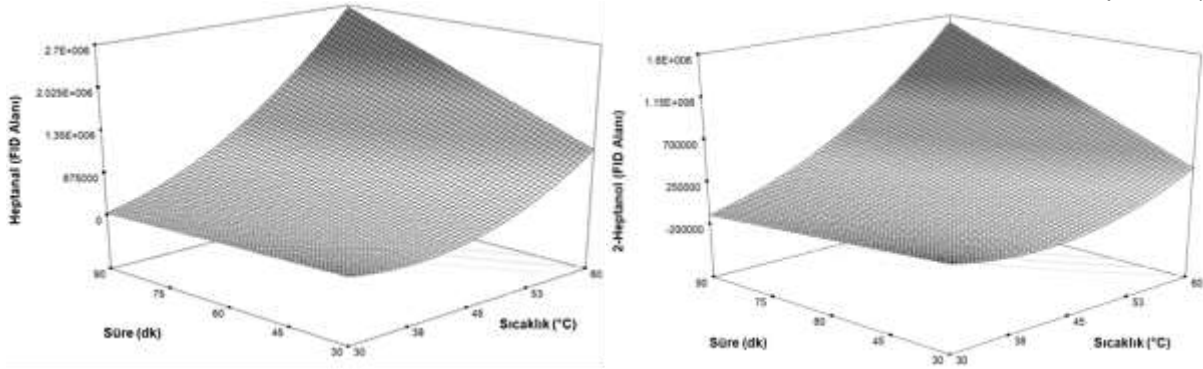
Sonuçlara göre, 2-heptanon bileşiminin SPME ile ekstraksiyonu üzerine ekstraksiyon sıcaklığı ile karıştırma hızının ve ekstraksiyon süresi ile karıştırma hızının interaksiyon etkileri önemli bulunmuştur. Buna karşın, heptanal ve 2-heptanol bileşiklerinin ekstraksiyonunda ise sadece ekstraksiyon süresi ile sıcaklığının karşılıklı etkileşimleri önemli bulunmuştur.

Mikroenkapsüle krema tozunun SPME yöntemi ile uçucu bileşiklerinin analizinde ekstraksiyon faktörlerinin etkisi

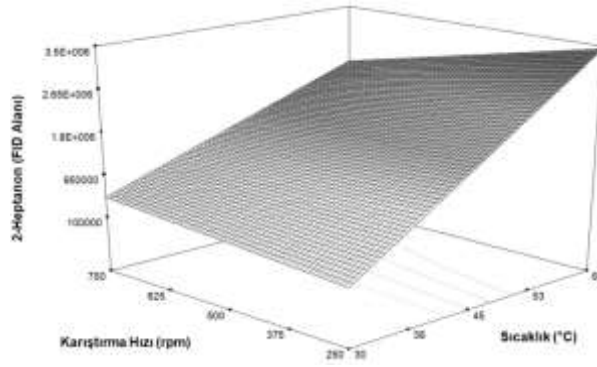
Genel olarak alkol ve aldehit grubu bileşikler olan 2-heptanol ile heptanal, ekstraksiyon değişkenleri ile benzer değişimler sergilemişlerdir. Ekstraksiyon süresinin ve sıcaklığının artışı ile bu bileşiklerin daha fazla ekstrakte edilebildiği görülmüştür. Buna karşın, keton grubu bir bileşik olan 2-heptanon, diğerlerinden farklı davranmıştır. 2-Heptanon bileşiğinin ekstraksiyon verimi, yüksek ekstraksiyon sıcaklığı, uzun ekstraksiyon süresi ve düşük karıştırma hızında artmıştır.

Tablo 4. ANOVA sonucunda her bir yanıt için belirlenmiş model istatistikleri ($x_1: T$; $x_2: t$; $x_3: \omega$).

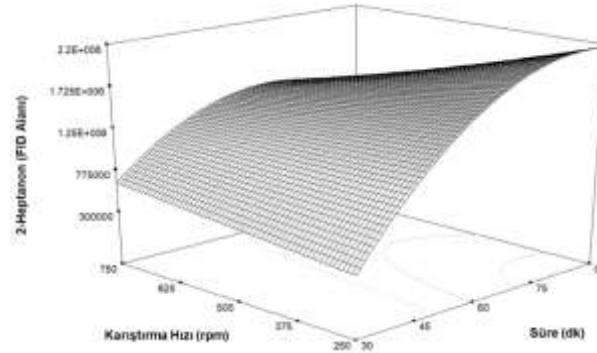
Kaynak	2-Heptanon	Heptanal	2-Heptanol
	<i>p</i> - değeri	<i>p</i> - değeri	<i>p</i> - değeri
Model	<0.0001	<0.0001	<0.0001
x_1	<0.0001	<0.0001	<0.0001
x_2	<0.0001	<0.0001	0.0011
x_3	0.0376	0.0253	0.4825
x_1x_2	0.2490	0.0034	0.0112
x_1x_3	0.0486	0.3992	0.3956
x_2x_3	0.0848	0.3008	0.7827
x_1^2	0.4297	0.0004	0.0087
x_2^2	0.0027	0.8186	0.7719
x_3^2	0.2517	0.0144	0.4751
Lack of fit	0.1191	0.1151	0.1491
R^2	0.9738	0.9753	0.9323
Adj- R^2	0.9501	0.9531	0.8714
Pre- R^2	0.8328	0.8443	0.5906
Adeq.precision	22.787	21.721	12.519
PRESS	1.8×10^{12}	8.4×10^{11}	7.1×10^{11}
C.V.	11.50	16.25	36.84



Şekil 2. Mikroenkapsüle krema tozunda elde edilmiş yanıt yüzey eğrileri (Karıştırma hızı 500 rpm olarak sabitlenmiştir).



Şekil 3. Mikroenkapsüle krema tozunda elde edilmiş yanıt yüzey eğrileri (Ekstraksiyon süresi 60 dakika olarak sabitlenmiştir).



Şekil 4. Mikroenkapsüle krema tozunda elde edilmiş yanıt yüzey eğrileri (Ekstraksiyon sıcaklığı 45 °C olarak sabitlenmiştir).

4. Sonuç

Mikroenkapsüle krema tozunun SPME yöntemi ile uçucu bileşiklerinin analizinde ekstraksiyon faktörlerinin etkisi

Çalışma kapsamında mikroenkapsüle krema tozunda bulunan farklı bileşik gruplarından (alkol, aldehit ve keton) 7 karbonlu uçucu bileşiklerin (2-heptanol, heptanal ve 2-heptanon) ekstraksiyon koşulları (ekstraksiyon sıcaklığı, süresi ve karıştırma hızı) ile değişimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- 2-Heptanon bileşiğinin değişimi üzerine tüm faktörlerin doğrusal etkileri önemli bulunmuştur. Bu bileşiğin ekstraksiyon veriminin yüksek ekstraksiyon sıcaklığı, uzun ekstraksiyon süresi ile düşük karıştırma hızında arttığı belirlenmiştir.
- Heptanalın değişiminde de tüm faktörlerin doğrusal etkileri istatistiksel olarak anlamlı bulunurken, heptanal ekstraksiyonunun sıcaklık ve sürenin artırılması ile arttığı belirlenmiştir.
- 2-Heptanol ekstraksiyonunda ise sadece sıcaklık ve sürenin önemli olduğu saptanmış ve yüksek sıcaklık-uzun süreli ekstraksiyon işlemi ile ekstraksiyon veriminin yükseldiği görülmüştür.

Teşekkür

Yazarlar, “Mikroenkapsüle krema tozunun uçucu bileşiklerinin karakterizasyonu” başlıklı 17103026 numaralı projeye mali desteğinden ve ilgisinden dolayı Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne teşekkür etmektedir.

Kaynakça

- [1] Fox, P.F. (2011). History of Dairy Products and Processes. Encyclopedia of Dairy Sciences (2. Basım). Editörler: Fuquay, J.W., Fox, P.F., McSweeney, P.L.H. London, UK: Elsevier Academic Press.
- [2] Early, R. (1990). The use of high-fat and specialized milk powders. International Journal of Dairy Technology, 43(2), 53-56.
- [3] Moreau, D.L., Rosenberg, M. (1996). Oxidative stability of anhydrous milkfat microencapsulated in whey proteins. Journal of Food Science, 61(1), 39-43.
- [4] Danviriyakul, S., McClements, D.J., Nawar, W.W., Chinachoti, P. (2002). Physical stability of spray-dried milk fat emulsion as affected by emulsifiers and processing conditions. Journal of Food Science, 67(6), 2183-9.
- [5] Onwulata, C.I., Smith, P.W., Cooke, P.H., Holsinger, V.H. (1996). Particle structures of encapsulated milkfat powders. LWT - Food Science and Technology, 29, 163-172.
- [6] Strange, E.D., Konstance, R.P., Lu, D., Smith, P.W., Onwulata, C.I., Holsinger, V.H. (1997). Oxidative and functional stability during storage of butter oil encapsulated with sucrose or flour. Journal of Food Lipids, 4, 245-260.
- [7] Holsinger, V.H., McAloon, A.J., Onwulata, C.I., Smith, P.W. (2000). A cost analysis of encapsulated spray-dried milk fat. Journal of Dairy Science, 83, 2361-5.
- [8] Sokhansanj, S., Jayas, D.S. (2006). Drying of Foodstuffs. Handbook of Industrial Drying (3. Basım). Editör: Mujumdar, A.S. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [9] Skanderby, M., Westergaard, V., Partridge, A., Muir, D.D. (2009). Dried Milk Products. Dairy Powders and Concentrated Products. Editör: Tamime, A.Y. Oxford, UK: Blackwell Publishing.
- [10] Schuck, P. (2011). Milk Powder: Types and Manufacture. Encyclopedia of Dairy Sciences (2. Basım). Editörler: Fuquay, J.W., Fox, P.F., McSweeney, P.L.H. London, UK: Elsevier Academic Press.

- [11] Chudy, S., Pikul, J., Rudzińska, M. (2015). Effects of storage on lipid oxidation in milk and egg mixed powder. *Journal of Food and Nutrition Research*, 54(1), 31-40.
- [12] Konstance, R.P., Onwulata, C.I., Holsinger, V.H. (1995). Flow properties of spray-dried encapsulated butteroil. *Journal of Food Science*, 60(4), 841-4.
- [13] Himmetağaoğlu, A.B., Erbay, Z., Çam, M. (2019). Süt yağının toza dönüştürülmesi ve krema tozu. *Akademik Gıda*, baskıda.
- [14] Himmetagaoglu, A.B., Erbay, Z., Cam, M. (2018). Production of microencapsulated cream: impact of wall materials and their ratio. *International Dairy Journal*, 83, 20-27.
- [15] Himmetagaoglu, A.B., Erbay, Z. (2019). Effects of spray drying process conditions on the quality properties of microencapsulated cream powder. *International Dairy Journal*, 88, 60-70.
- [16] Careri, M., Manini, P., Spagnoli, S., Barbieri, G., Bolzoni, L. (1994). Simultaneous distillation-extraction and dynamic headspace methods in the gas chromatographic analysis of Parmesan cheese volatiles. *Chromatographia*, 38(5/6), 386-394.
- [17] Chin, H.W., Bernhard, R.A., Rosenberg, M. (1996). Solid phase microextraction for cheese volatile compound analysis. *Journal of Food Science*, 61(6), 1118-1128.
- [18] Jun, Y., Lee, S., Ju, H., Lee, H., Choi, H.-K., Jo, G., Kim, Y.-S. (2016). Comparison of the Profile and Composition of Volatiles in Coniferous Needles According to Extraction Methods. *Molecules*, 21, S363.
- [19] Pérès, C., Viallon, C., Berdagué, J.L. (2001). Solid-phase microextraction-mass spectrometry: A new approach to the rapid characterization of cheeses. *Analytical Chemistry*, 73, 1030-1036.
- [20] Pinho, O., Ferreira, I.M.P.L.V.O., Casap, S., Fernandes, J.O., Oliveira, M.B.P.P., Ferreira, M.A. (2001). Method Optimization for Analysis of the Volatile Fraction of Ewe Cheese by Solid-Phase Microextraction. *Chromatographia*, 53, S390-S393.
- [21] Povolo, M., Contarini, G. (2003). Comparison of solid-phase microextraction and purge and trap methods for the analysis of the volatile fraction butter. *Journal of Chromatography A*, 985, 117-125.
- [22] Thomsen, M., Gourrat, K., Thomas-Danguin, T., Guichard, E. (2014). Multivariate approach to reveal relationships between sensory perception of cheeses and aroma profile obtained with different extraction methods. *Food Research International*, 62, 561-571.
- [23] Vas, G., Vekey, K. (2004). Solid-phase microextraction: A powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 39, 233-254.
- [24] Frank, D.C., Owen, C.M., Patterson, J. (2004). Solid phase microextraction (SPME) combined with gas-chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds. *LWT - Food Science and Technology*, 37, 139-154.
- [25] Nongonierma, A., Voilley, A., Cayot, P., Le Quére, J., Springett, M., Springett, M., Voilley, A. (2006). Mechanisms of Extraction of Aroma Compounds from Foods , Using Adsorbents . Effect of Various Parameters from Foods, Using Adsorbents. Effect of Various Parameters. *Food Reviews International*, 22, 51-94.
- [26] Januszkiewicz, J., Sabik, H., Azarnia, S., Lee, B. (2008). Optimization of headspace solid-phase microextraction for the analysis of specific flavors in enzyme modified and natural Cheddar cheese using factorial design and response surface methodology. *Journal of Chromatography A*, 1195, 16-24.
- [27] Bezerra, T.K.A., Araujo, A.R.R., Arcanjo, N.M.O., Silva, F.L.H., Queiroga, R.C.R.E., Madruga, M.S. (2016). Optimization of HS-SPME-GC/MS technique for the analysis of volatile compounds in caprine Coalho cheese using response surface methodology. *Food Science and Technology*, 36, 103-110.

Mikroenkapsüle krema tozunun SPME yöntemi ile uçucu bileşiklerinin analizinde ekstraksiyon faktörlerinin etkisi

- [28] Karagul-Yuceer, Y., Drake, M., Cadwallader, K.R. (2001). Aroma-active components of nonfat dry milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(6), 2948-2953.
- [29] Karagul-Yuceer, Y., Cadwallader, K.R., Drake, M. (2002). Volatile flavor components of stored nonfat dry milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(2), 305-312.
- [30] Karagul-Yuceer, Y., Vlahovich, K.N., Drake, M.A., Cadwallader, K.R. (2003). Characteristic aroma components of rennet casein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(23), 6797-6801.
- [31] Mahajan, S.S., Goddik, L., Qian, M.C. (2004). Aroma compounds in sweet whey powder. *Journal of Dairy Science*, 87(12), 4057-4063.
- [32] Sithole, R., McDaniel, M.R., Goddik, U.M. (2006). Physicochemical, microbiological, aroma, flavor profile of selected commercial sweet whey powders. *Journal of Food Science*, 71(3), C157-C163.
- [33] Prosski, R.A., Etzel, M.R., Rankin, S.A. (2007). Solvent type affects the number, distribution, and relative quantities of volatile compounds found in sweet whey powder. *Journal of Dairy Science*, 90(2), 523-531.
- [34] Erbay, Z., Çam, M., Himmetağaoğlu, A.B., Berktaş, S., Gövce, G. (2017). Mikroenkapsüle krema tozu üretimi ve üretim optimizasyonu, TÜBİTAK Proje No: 2150948 Sonuç Raporu.
- [35] Salum, P., Erbay, Z., Kelebek, H., Selli, S. (2017). Optimization of headspace solid-phase microextraction with different fibers for the analysis of volatile compounds of White-brined cheese by using response surface methodology. *Food Analytical Methods*, 10(6), 1956-1964.
- [36] Varming, C., Beck, T.K., Petersen, M.A., Ardo, Y. (2011). Impact of processing steps on the composition of volatile compounds in cheese powders. *International Journal of Dairy Technology*, 64(2), 197-206.
- [37] Kaseleht, K., Leitner, E., Paalme, T. (2010). Determining aroma-active compounds in Kama flour using SPME-GC/MS and GC-olfactometry. *Flavour and Fragrance Journal*, 26(2), 122-128.
- [38] Hayaloglu, A.A., Tolu, C., Yasar, K., Sahingil, D. (2013). Volatiles and sensory evaluation of goat milk cheese Gokceada as affected by goat breeds (Gokceada and Turkish Saanen) and starter culture systems during ripening. *Journal of Dairy Science*, 96(5), 2765-2780.
- [39] Myers, R.H., Montgomery, D.C. (1995). *Process and product optimization using designed experiments (2. Basım)*. New York, NY: John Wiley and Sons.
- [40] Erbay, Z., Koca, N., Kaymak-Ertekin, F., Ucuncu, M. (2015). Optimization of spray drying process in cheese powder production. *Food and Bioproducts Processing*, 93, 156-165.