

Yağ Türünün Bir Fonksiyonu Olarak Lesitin Adsorbe Edilmiş Yağ/Su Emülsiyonlarının Ara Yüzey Reolojik Özellikleri

Duygu Aslan Türker¹ , Meryem Göksel Saraç² , Mahmut Doğan^{1,3}  ✉

¹Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayseri

²Cumhuriyet Üniversitesi, Yıldızeli Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Programı, Sivas

³TAGEM Gıda Analiz Merkezi San. Tic. Ltd. Şti., Erciyes Teknopark, Kayseri

Geliş Tarihi (Received): 06.10.2020, Kabul Tarihi (Accepted): 30.05.2021

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): dogan@erciyes.edu.tr (M. Doğan)

☎ 0 352 207 66 66 📠 0 352 437 57 84

ÖZ

Bu çalışmada stabil emülsiyonların oluşturulması için önemli bir faktör olan farklı yağ çeşitlerinin emülsiyon oluşturma olanakları incelenmiştir. Bu amaçla mısır yağı, soya yağı ve zeytinyağı kullanılarak %1 oranında lesitin içeren emülsiyonlar hazırlanmıştır. Emülsiyonların karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla emülsiyonların fizikokimyasal ve emülsifikasyon özellikleri ile reolojik ve yağ/su katmanındaki ara yüzey (interfacial) reolojik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, farklı kaynaklardan elde edilen yağların emülsiyonların reolojik özelliklerinde önemli farklılıklar meydana getirdiğini göstermiştir. En düşük görünür viskozite (η_{50}) değeri soya yağı ile hazırlanan emülsiyonlarda kaydedilmiştir. Farklı yağların kullanılması emülsiyonların kıvam katsayısı ve η_{50} değerleri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir değişim meydana getirmiştir. Emülsiyonların ara yüzey reolojik özellikleri incelendiğinde zeytinyağı ile hazırlanan emülsiyonlarda daha zayıf bir ara yüzey filminin oluştuğu gözlenmiştir. Farklı yağlarla hazırlanan emülsiyonlar birbiri ile kıyaslandığında ise soya yağı ile hazırlanan emülsiyonların kompleks viskozite (η_i^*) değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında, emülsiyonlarda kullanılan farklı yağların yağ/su (Y/S) emülsiyonlarının ara yüzeyini etkilediği ve termodinamik olarak daha dayanıklı emülsiyonların oluşturulabilmesi için emülsiyonların sürekli fazı içerisinde kullanılan yağların ara yüzey özelliklerinin dikkate alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ara yüzey reolojisi, Emülsiyon, Reoloji, Lesitin, Yağ

Interfacial Viscoelastic Properties of Lecithin-Adsorbed Oil/Water Emulsions as a Function of Oil Type

ABSTRACT

In this study, the emulsification potential of various oil types, which is an important factor for the formation of stable emulsions, was determined. For this purpose, emulsions containing 1% lecithin were prepared using corn oil, soybean oil and olive oil. In order to characterize the emulsions, physicochemical and emulsification properties, rheological and interfacial rheological properties in the oil / water layer were determined. Results have shown that oils of different sources lead significant changes in the rheological properties of emulsions. The lowest apparent viscosity (η_{50}) value was found in emulsions with soybean oil. The use of different oils caused statistically significant changes in the consistency coefficients and η_{50} values of emulsions. When the interface rheological properties of emulsions were considered, it was found that a weaker interfacial film was formed in emulsions with olive oil. When emulsions with different oils were compared with each other, it was found that the complex viscosity (η_i^*) values of emulsions with soybean oil were higher. Within the scope of the study, it was concluded that different oils used in emulsions

influenced the interfacial properties of oil/water (O/W) emulsions and that the interfacial properties of oils used in the continuous phase of emulsions should be taken into account in order to form thermodynamically stable emulsions.

Keywords: Interfacial rheology, Emulsion, Rheology, Lecithin, Oil

GİRİŞ

Emülsiyonlar, birbiri içerisinde çözünmeyen iki veya daha fazla sıvıdan oluşan homojen görünümlü dispers yapılarıdır [1, 2]. Emülsiyon ortamında temelde su, yağ ve iki fazın yüzey gerilimini azaltan emülgatör bulunmaktadır [3]. Bilindiği üzere emülgatörler birbiri içerisinde çözünmeyen yağ ve su gibi arayüzlerde gerilimi azaltarak oluşan emülsiyon yapısının korunmasını sağlamaktadır. Bu nedenle homojenizasyon sürecinde kullanılan emülgatör çeşidi ve özellikleri emülsiyon yapısını, damlacık boyutunu, stabilitesini ve reolojik özelliklerini etkilemektedir [4, 5]. Emülgatör seçiminde arayüzde oluşan yüzey gerilimi azaltmak ve bozulmuş yağ ve su damlacıklarının geri birleşmesini önlemek için hızla adsorbe olan, faz ayrımı ve kümeleşme oluşturmeyen, kullanımı güvenilir ve ekonomik emülgatörler tercih edilmektedir [4, 6].

Öte yandan emülsiyon formda ürünlerin bulunduğu gıda, kozmetik, eczacılık, tekstil ve kimya alanları başta olmak üzere birçok sektörde emülgatörler yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Yüksek kaliteli ve kararlı emülsiyon sistemleri spesifik gıda uygulamaları için gereklidir. Dolayısıyla bu tarz ürünlerin elde edilmesi uygun emülsifiye edici ve stabilize edici özelliklere sahip emülgatörlerin tanımlanmasına bağlıdır [4, 8, 9]. Emülgatörler içerisinde lesitin geniş kullanım alanı bulan emülsifiye edici katkı maddelerinden biridir. Lesitin genel olarak yumurta ve soya gibi farklı organik yapılardan elde edilebilmektedir ve lipit yapısında fosfor bulunmaktadır [10]. Lesitin yenilebilirliği ve alerjen olmaması nedeniyle gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinde emülgatör olarak tercih edilmektedir. Ticari üretiminde ise soya, ayçiçeği ve kolza kullanılsa da endüstriyel olarak ana kaynak soya'dır [11]. Öte yandan zwitter-iyonik bir yüzey aktif madde olması nedeniyle doğal emülgatörler içerisinde en etkili olanı olarak tanımlanmaktadır [12]. Lesitin gıda sektöründe fırıncılık ürünlerinde, çikolata, sakız ve şekerlemelerde, dondurmalarda ve hazır gıdaların içerisinde emülgatör olarak kullanılsa da [13] özellikle hidrofilik özellik gösteren şeker kristal yüzeyini etkileyerek viskoziteyi düşürdüğü için çikolata ve çikolata kaplamaları üretim tesislerinde tercih edilmektedir [14].

Emülsiyonların yağ fazını, çeşitli aromatik yağlar, terpenler ve bitkisel yağlar oluştururken ve su fazını ise bazı işlevsel hidrokolloidlerin çözeltisinden oluşan yapılar oluşturur [15]. Yağ/su emülsiyonlarının yağ fazı, yağ damlacıkları ile su ortamı arasındaki özgül ağırlık farkından dolayı genel olarak kararlı bir özellik sergilemektedir. Bitkisel yağ ile hazırlanan emülsiyonlara, bir takım mekanik işlemler ile homojen bir yapı kazandırılabilir de yağ ve su fazı arasındaki özgül ağırlıktaki farklılık emülsiyonlarda kararsızlığa, son ürünün raf ömrünün azalmasına ve kalite kayıplarına

neden olmaktadır [16]. Bu nedenle emülsiyonların yağ fazının oluşturulması için kullanılan yağların kompozisyonel ve fizikokimyasal özelliklerinin farklılaşması emülsiyonların stabilitesi, reolojik özellikleri ve ara yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ara yüz reolojisi reolojik ölçümleri su-yağ ve su-hava ara yüzlerinde yapıda bulunan maddelerin akış davranışını inceleyen reoloji alanıdır. Ara yüzey reoloji ölçümlerinde dilatasyon ve kayma reolojisi olmak üzere iki farklı ölçüm tekniği kullanılmaktadır [17, 18]. Su ve yağ ara yüzeyinde oluşan etkiler hakkında bilgi verildiği için gıdalarda emülsiyon özelliklerinin değerlendirilmesinde son dönemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca arayüz reolojisi emülsiyon yapılarının raf ömrü süreçlerinde stabilizasyon göstergesi olarak nitelendirilmektedir [19].

Literatürde lesitin ve emülsiyon ortamlarda oluşturduğu etkiler üzerine oldukça fazla çalışma bulunmaktadır fakat arayüzey özellikleri ve arayüzey reolojisi hakkında çalışmalar sınırlıdır. Yapılan araştırmalar neticesinde karvakrol içeren nanoemülsiyonlarda lesitin ve tween 20 emülgatörünün ara yüzey ve emülsiyon özelliklerinin [20], suda çözünür proteinler ve lesitin arayüzey gerilimi ve emülsiyon özelliklerinin [21] ve farklı tuz çeşitleri ile lesitin arayüzey, reolojik ve emülsiyon özelliklerinin [22] incelendiği çalışmalara rastlanmıştır. Gıda emülsiyonlarında genellikle düşük oranlarda emülgatörler kullanılmaktadır. Emülsiyon oluşturma mekanizması fiziksel etki ile damlacık boyutu küçültme ve emülgatör ilavesi ile ara yüz geriliminin azaltılması şeklinde açıklansa da emülsiyon ortamında bulunan yağ ve emülgatör değişimlerinin ara yüzde oluşturduğu etkiler açık değildir. Bu nedenle çalışmamızda soya, mısır ve zeytinyağı değişiminin yağ-su ara yüzeyinde lesitin varlığında oluşturduğu etkiler ve farklı yağ kaynakları ile oluşturulan emülsiyonların fizikokimyasal ve reolojik özellikleri incelenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Farklı yağların emülsiyonların su/yağ ara yüzeyinde meydana getirdiği değişimin incelendiği çalışmada mısır yağı (Kristal, İzmir, Türkiye), soya yağı (Sofra, İstanbul, Türkiye) ve zeytinyağı (Marmarabirlik Naturel Sızma Zeytinyağı, Bursa) kullanılmıştır. Araştırmada emülsiyonların oluşturulması için soya lesitini (E322) (Tito, Smart Kimya Tic. ve Dan. Ltd. Şti., Çiğli, İzmir) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, örneklerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

Emülsiyonların Hazırlanması

Araştırmada kullanılan emülsiyonların hazırlanması için %1 oranında lesitin, 50 mL yağ ve 50 mL su içeren

emülsiyonlar hazırlanmıştır. Emülsiyon oluşumu ultratıraks (IKA, T25, Almanya) 9500 rpm'de 5 dakika karıştırılarak örneklerin homojenizasyonu sağlanmıştır.

Fizikokimyasal Analizler

Araştırma kapsamında hazırlanan emülsiyonların pH değerleri Ohaus marka (Ohaus, Şangay, Çin) pH metre ile iletkenlik değerleri ise elektriksel iletkenlik probuna sahip Hach HQ 40 D (Hach Co., Loveland, CO, ABD) model kondüktometre ile belirlenmiştir. Emülsiyonlar ve emülsiyonların oluşturulmasında kullanılan bitkisel yağların L^* (parlaklık, 0 (siyah), 100 (beyaz)) a^* (- yeşil, + kırmızı) ve b^* (- mavi, + sarı) değerleri renk tayin cihazı (Konica-Minolta, CR400, Japonya) kullanılarak kaydedilmiştir.

Kremalaşma İndeksi Tayini

Emülsiyonların kremalaşma indeksi değerlerinin belirlenmesi için örnekler 10 mL göstergeli 1.5 cm iç çap x 12 cm yüksekliğe sahip cam tüplere alınarak +4°C'de 14 gün süre ile izlenip 1., 7. ve 14. günlerde toplam emülsiyon yüksekliği (H_t) ve toplam serum yüksekliği (H_s) değerleri kaydedilmiştir. Emülsiyonların kremalaşma indeksi değerleri aşağıda verilen formül aracılığıyla hesaplanmıştır [23].

$$\text{Kremalaşma indeksi} = \frac{H_s}{H_t} \times 100 \quad (1)$$

Yatışkın Hal Reolojik Özellikler

Hazırlanan emülsiyon örneklerinin akış davranış özellikleri ile görünür viskozite değerleri peltierli ve kesme kontrollü reometre (Haake Mars III, Karlsruhe, Almanya) ile belirlenmiştir. Reolojik akış özelliklerinin belirlenmesinde plaka-plaka konfigürasyonu (plaka çapı: 35 mm) kullanılmış ve plakalar arası mesafe 1.0 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Ölçümler 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan emülsiyonlar kabarcık oluşmamasına özen gösterilerek mikropipet aracılığıyla 1 mL olacak şekilde plaka üzerine yerleştirilmiş ve 0.1-100 s⁻¹ kesme hızında toplam 25 adet veri alınmıştır. Verilerin elde edilmesinde RheoWin Data Pro yazılımı, veri analizinde ise RheoWin Data Manager yazılımı kullanılmıştır. Elde edilen veriler aşağıda formülü verilen Ostwald de Waele modeli ile açıklanmıştır.

$$\sigma = K\gamma^n \quad (2)$$

Tablo 1. Emülsiyonların fizikokimyasal özellikleri

Table 1. Physicochemical properties of emulsions

Yağ Türü	pH	İletkenlik (µs/cm)	Renk Değerleri (CIELAB)		
			L^*	a^*	b^*
Soya Yağı	4.16±0.01 ^c	470.00±2.00 ^a	71.63±0.34 ^c	-1.59±0.45 ^b	4.52±0.23 ^c
Mısır Yağı	6.37±0.01 ^a	185.40±0.60 ^b	87.15±0.01 ^a	-0.50±0.01 ^a	13.33±0.10 ^b
Zeytin Yağı	6.22±0.01 ^b	178.50±0.75 ^c	81.60±0.02 ^b	-0.64±0.03 ^a	19.72±0.09 ^a

*Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerlerin istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ortalama±;standart sapma

En yüksek pH mısır yağı ile hazırlanan emülsiyonlarda en düşük pH ise soya yağı ile hazırlanan emülsiyonlarda belirlenmiştir. pH değişiminde karşılaşılan bu farklılığın

Buradaki eşitlikte σ kesme stresini (Pa), γ kesme hızını (s⁻¹), K kıvam katsayısını (Pa.sⁿ) ve n akış davranış indeksini (birimsiz) ifade etmektedir.

50 s⁻¹ kesme hızı ağızda hissedilen viskozite olarak tanımlanmaktadır. Analiz sonuçları değerlendirilirken görünür viskozite değerleri cihaz yazılımı sayesinde elde edilen veriler ışığında 50 s⁻¹ kesme hızına karşılık gelen değerler olarak kabul edilmiştir

Ara Yüzey (Interfacial) Reolojik Özellikler

Farklı kaynaklardan elde edilen yağların yağ/su (Y/S) emülsiyonlarının ara yüzeyinde gösterdikleri etkinin belirlenebilmesi için ara yüzey reolojik özellikleri çalışılmıştır. Çalışmada peltier sistemine sahip reometre (Haake Mars III, Karlsruhe, Almanya) ve ara yüzey probu (BiCone 68/5Ti) kullanılmıştır. Analiz için cihaz ve prob kalibrasyonları gerçekleştirildikten sonra yoğunluğu fazla olan sıvı fazı belirlenen aralığa kadar doldurulup F_n ve h değerleri ile her bir analizde tekrarlanarak ideal gap aralığı belirlenmiştir. Emülsiyonların ara yüzey reolojik özellikleri dinamik titreşimli kayma ve yatışkın hal ara yüzey özelliklerinin belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Dinamik titreşimli kayma ara yüzey özellikleri frekans tarama testi ile γ %0.1 doğrusal bölge değerinde ω 0.1–10 rad s⁻¹ aralığında belirlenmiştir [24].

İstatistiksel Analiz

Emülsiyon örneklerinin analizleri 2 tekrar ve 3 paralel olarak yapılmış, sonucu elde edilen veriler varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiş ve ortalamalar arası farklılıklar Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi ile %5 güven aralığında belirlenmiştir. İstatistiksel çalışmalar Minitab (Windows Sürüm 18 için Minitab) paket bilgisayar programı ile yürütülmüştür.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Fizikokimyasal Özellikler

Farklı yağ çeşitleri ve lesitin ile hazırlanmış emülsiyonların pH, iletkenlik ve renk değeri sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Yağ değişiminin emülsiyonların pH değerlerinde oluşturduğu etkilerin belirlenmesi için yapılan analiz sonucunda emülsiyonların pH değerleri birbirinden farklı bulunmuştur (p<0.05).

yağların çeşit değişikliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Lesitin ve tuz değişimlerinin ayçiçek yağı-su ara yüzünde oluşturduğu etkilerin belirlendiği bir

çalışmada lesitin ilaveli emülsiyonların pH değerleri 5.63-6.47 aralığında belirlenmiştir [22]. Kato ve ark. [25], emülsiyon aktivitesi ve stabilitesi hakkında bilgi veren türbidimetrik yöntemler ile benzer sonuçlar elde edilen iletkenlik ölçümünü geliştirmişlerdir. Emülsiyonların iletkenliği, dağılmış fazın hacim fraksiyonundaki küçük değişikliklere duyarlı olduğu için iletkenlik ölçümü emülsiyon kararlılığının göstergesi olarak ifade edilmektedir [26]. Ayrıca yağ damlacıklarının iletkenliği etkilediği düşünülmektedir [27]. Farklı yağlar kullanılarak hazırlanan emülsiyonların elektriksel iletkenlik değerleri soya, mısır ve zeytinyağı emülsiyonları için sırasıyla 470.00, 185.40 ve 178.50 $\mu\text{s}/\text{cm}$ olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan emülsiyon örneklerinin renk değerleri L^* , a^* ve b^* parametreleri üzerinden incelenmiştir. Renk değerlendirmelerinde, parlaklık L^* değeri, kırmızı/yeşil renk aralığı a^* değeri, sarı/mavi renkleri ise b^* değeri ile ifade edilmektedir. Emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan bitkisel yağlardan mısır yağının L^* , a^* ve b^* değerleri sırasıyla 25.74 ± 0.01 , 0.25 ± 0.03 ve 1.97 ± 0.01 ; soya yağının L^* , a^* ve b^* değerleri 25.32 ± 0.02 , 0.52 ± 0.01 ve 1.67 ± 0.01 ; zeytinyağının L^* , a^* ve b^* değerleri ise 25.26 ± 0.01 , 0.89 ± 0.02 ve 2.29 ± 0.03 olarak belirlenmiştir. Farklı yağ örnekleri ile hazırlanmış emülsiyonların L^* değerleri ise 71.63-87.15 aralığında belirlenmiş ve değerler arasındaki fark istatistik açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Sonuçlar ışığında emülsiyonlar içerisinde beyaza en yakın mısır yağı ile elde edilen örnek olurken en uzak ürün ise soya yağı ile elde edilen emülsiyon olarak belirlenmiştir. Bir diğer renk kriteri olan a^* değeri sonuçları incelendiğinde ise mısır ve zeytinyağı ile hazırlanan emülsiyonların arasında istatistik açıdan fark bulunmadığı ($p > 0.05$) soya yağının ise diğer örneklerle göre yeşillik göstergesi değerinde daha önde olduğu belirlenmiştir. Sarı/mavi renk skalasını gösteren b^* değerinde yağ değişiminin sonuçları önemli derecede etkilediği görülmektedir. Zeytinyağı emülsiyonu 19.72 değeri ile en sarı özellik gösteren emülsiyon olarak belirlenmiştir. Öte yandan mısır yağı 13.33 soya yağı emülsiyonu ise 4.52 değeri ile en düşük b^* sonucuna sahip olmuştur. Emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan yağların b^* değerleri dikkate alındığında da zeytinyağının en yüksek, soya yağının ise en düşük sarılık değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda emülsiyonların bileşiminde kullanılan yağların renk değerlerine bağlı olarak son ürünün renginin değişiklik gösterebileceği sonucuna varılabilir. Fındık ve zeytinyağı ile hazırlanmış emülsiyon örnekleri üzerinde yapılan bir çalışmada yağ çeşidi ve oranı değişiminin L^* , a^* ve b^* değerlerini etkilediği belirlenmiştir [28]. Ayrıca lesitin ile hazırlanan emülsiyonlarda tuz ilavesi ve çeşit değişiminin renk değerlerini değiştirdiği belirlenmiştir [22].

Kremalaşma İndeksi

Kremalaşma indeksi emülsiyonların koalesansa olan duyarlılığı olarak bilinmektedir [29]. Öte yandan emülsiyon formülasyonunun stabilitesini gösterir ve damlacık boyutu ile ilişkilendirilmektedir. Stokes yasasına göre kremalaşma indeksinin azalması emülsiyon stabilitesinin artması ve damlacık boyutunda azalma ile açıklanmaktadır [28–30]. Kremalaşma indeksi

değerinin fazla olması daha büyük topaklar ve kümeleşme oluşumu olarak değerlendirilmektedir [33]. Emülsiyon örneklerinin kremalaşma indeksi değerleri ve görünümleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Kremalaşma indeksi değerleri 7. güne kadar artış göstermiştir ve 7 ve 14.gün analiz sonuçları arasında istatistiksel açıdan fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Yağ değişimi açısından emülsiyonlar incelendiğinde soya yağının en yüksek kremalaşma indeksi değerleri ve faz ayrımı gösterdiği görülmektedir. Diğer taraftan zeytinyağı ile hazırlanan emülsiyonda en düşük faz ayrımı tespit edilmiştir.

Örneklerin kremalaşma indeksi sonuçları iletkenlik analizi sonuçları ile paralellik göstermektedir. Bu durum ise her iki analizin de emülsiyon stabilitesine dair bilgi verdiğini göstermektedir.

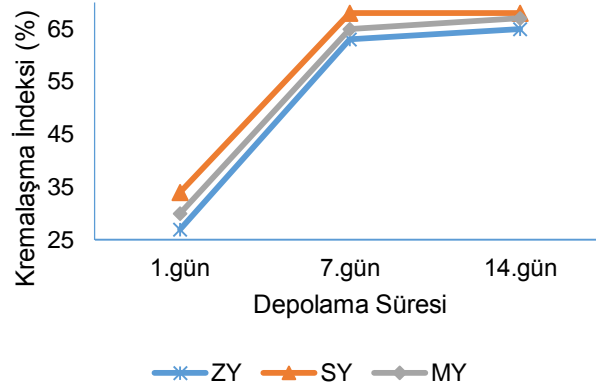
Yatışkın Hal Reolojik Özellikler

Gıda emülsiyonlarının reolojik değerlendirmeleri damlacık yapılarının anlaşılması, koalesans ve topaklanmaya bağlı raf ömrü belirlenmesi, gıda proses ekipmanlarının seçilmesi ve duysal özellikler açısından önemlidir [26, 32]. Bu nedenlerle lesitin varlığında farklı yağlar ile hazırlanan emülsiyonların yatışkın hal reolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Şekil 2'de emülsiyonların yatışkın hal (steady state) reolojik özellikleri için kayma gerilmesine karşı çizilen görünür viskozite grafiği görülmektedir.

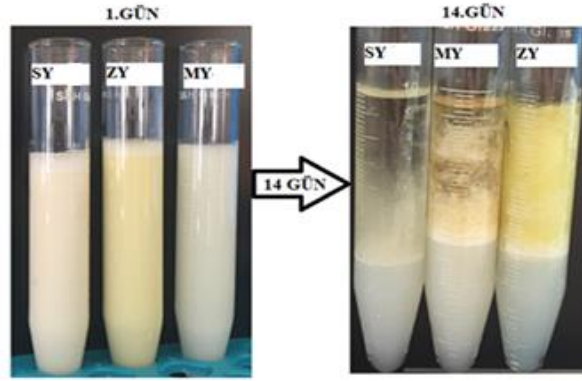
Emülsiyonların tamamında kesme hızı artışı ile görünür viskozite değerlerinde önce azalma sonrasında ise artış görülmektedir. Kesme hızına karşı viskozitenin ölçümleri damlacıklar arasındaki kolloidal etkileşimin gücü hakkında bilgi verir [28]. Yapılan değerlendirmeler sonucunda emülsiyonların ($R^2 > 0.99$) Oswald-de Waele modeline uygun olduğu belirlenmiştir (Tablo 2).

Farklı yağ çeşitleri ile hazırlanan emülsiyonların kıvam katsayısı (K) değerleri incelendiğinde zeytin ve soya yağları ile hazırlanan emülsiyonların K değerleri arasında bir fark olmadığı ($p > 0.05$) öte yandan mısır yağının kıvam katsayısının 0.003 Pa.s^n olduğu belirlenmiştir. Akış davranış indeksi (n) mısır, soya ve zeytinyağı ile hazırlanmış örneklerde sırasıyla 1.324, 1.344 ve 1.525 olarak belirlenmiştir. Akış davranış indeksinin 1 den fazla olması kayma kalınlaşması olarak tanımlanmaktadır. Diğer taraftan emülsiyonların görünür viskozite değerlerinde en düşük viskozite soya yağında belirlenirken mısır ve zeytinyağının viskozite değerleri 0.013 Pa.s olarak belirlenmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada ayçiçek yağı su ortamında lesitin ile oluşturulan emülsiyonların reolojik analizler sonucunda Oswald-de Waele modeline uyduğu ve yatışkın hal reolojik ölçümlerin tuz ilavesi ve çeşit değişimi ile değiştiği belirlenmiştir. Analiz sonucunda kıvam katsayısı ve görünür viskozite değerlerinin tuz ilavesi ile arttığı belirlenirken, kontrol grubu olan lesitin ilaveli örneklerde viskozite 0.01 Pa.s olarak belirlenmiştir [22]. Öte yandan zeytin, fındık, pamuk tohumu, kanola, soya fasulyesi ve ayçiçeği yağının reolojik özelliklerinin incelendiği başka bir makalede soya ve ayçiçeği yağı haricinde diğer yağların viskozitelerin birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir [35].



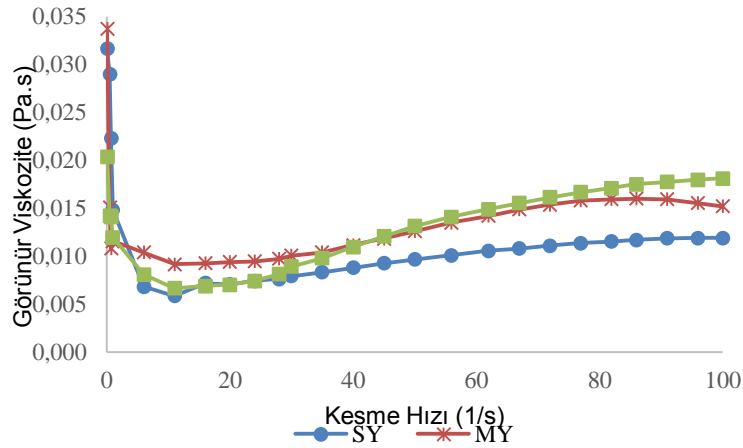
a



b

Şekil 1. Emülsiyon örneklerinin a) kremalaşma indeksi değerleri b) kremalaşma indeksi analizinde 1. ve 14.gün görüntüleri (SY: soya yağı; MY: mısır yağı; ZY: zeytinyağı)

Figure 1. a) Creaming index values of emulsion samples b) 1st and 14th day images of creaming index analysis (SY: soybean oil; MY: corn oil; ZY: olive oil)



Şekil 2. Emülsiyonların yatışkın hal reolojik özellikleri (SY: soya yağı; MY: mısır yağı; ZY: zeytinyağı)

Figure 2. Steady state rheological properties of emulsions (SY: soybean oil; MY: corn oil; ZY: olive oil)

Tablo 2. Emülsiyonların reolojik analiz sonuçları

Table 2. Rheological analysis results of emulsions

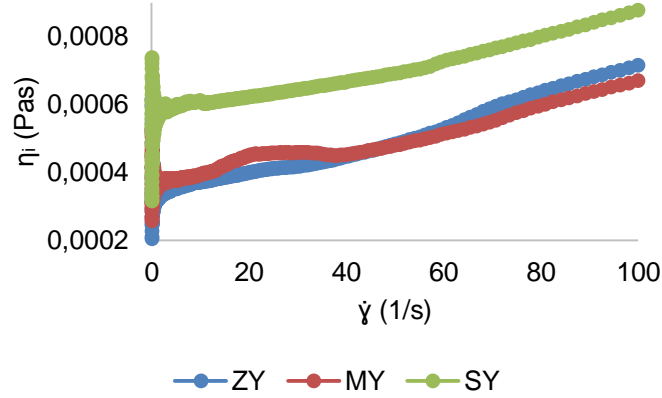
Yağ Türü	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²	η ₅₀ (Pa.s)
Zeytin Yağı	0.002±0.00 ^c	1.525±0.00 ^a	0.999±0.02	0.013±0.00 ^a
Mısır Yağı	0.003±0.00 ^a	1.324±0.01 ^b	0.997±0.01	0.013±0.02 ^a
Soya Yağı	0.002±0.00 ^b	1.344±0.03 ^b	1.000±0.00	0.010±0.02 ^b

*Aynı sütundaki farklı küçük harfle belirtilen değerlerin istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir. p<0.05. ortalama±;standart sapma

Ara Yüzey Reolojik Özellikler

Emülsiyonlar, birbiri içinde çözünmeyen iki sıvının birbiri ile karışması sonucu oluşan ve termodinamik olarak stabil olmayan sistemlerdir. Emülsiyon sistemini oluşturan iki farklı sıvı fazın etkileşim içinde olduğu ve stabilitesinin sağlandığı alan emülsiyonların ara yüzeyidir. Ara yüzey kavramı, gıda endüstrisinde özellikle köpük ve emülsiyon sistemlerinde ayrı bir öneme sahiptir. Emülsiyon oluşturmaın en temel

prensibi de iki farklı sıvı faz arasında oluşan ara yüzey gerilimini düşürerek geniş bir ara yüzey oluşturmaktır [7]. Farklı yağların emülsiyonların ara yüzeyinde meydana getirdiği değişimin incelendiği bu çalışmada emülsiyonların ara yüzey reolojik özellikleri dinamik titreşimli kayma ara yüzey reoloji testlerinden biri olan frekans tarama (frequency sweep) testi ve yatışkın hal (steady state) ara yüzey reoloji testi ile birlikte değerlendirilmiştir.



Şekil 3. Emülsiyonların yatışkın hal ara yüzey reolojik özellikleri (SY: soya yağı; MY: mısır yağı; ZY: zeytinyağı)

Figure 3. Steady state interfacial rheological properties of emulsions (SY: soybean oil; MY: corn oil; ZY: olive oil)

Emülsiyonların yatışkın hal ara yüzey reolojik özellikleri ve hazırlanan emülsiyonların kesme hızına bağlı olarak ara yüzey viskozitesinde (η_i) meydana gelen değişim incelenmiştir. Şekil 3'te açıkça görülebileceği üzere ara yüzey viskozitesi, artan kesme hızı ile artmıştır. Şekil 3'ten ayrıca mısır yağı ve zeytinyağı ile lesitin kullanılarak hazırlanan emülsiyonların ara yüzey viskozitesinin benzer eğilim gösterdiği anlaşılmaktadır. Öte yandan mısır yağı ve zeytinyağı ile hazırlanan emülsiyonların ara yüzey viskozitesinin soya yağı ile hazırlanan emülsiyonlara oranla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Lesitin ile soya yağı arasındaki ara yüzey viskozitesi, ölçülen sistemler arasında en yüksek değere sahiptir. Bu durum, lesitin ile soya yağı arasındaki reaksiyonla oluşturulan ara yüzey filminin en yüksek mekanik mukavemete sahip olduğu ve soya yağı ile yağda su (Y/S) emülsiyonlarının stabilitesinin artırabileceği anlamına gelmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlar, lesitin ile soya yağı arasındaki reaksiyonun oluşturduğu ara yüzey filminin yüksek mekanik mukavemete sahip olduğunu göstermektedir. Bu durumda da soya yağının daha dayanıklı ve stabil emülsiyonların hazırlanması amacıyla kullanılabileceği öngörülmektedir.

Emülsiyonların artan kesme hızı ile birlikte η_i değerlerinde görülen değişim incelendiğinde en fazla farklılığın mısır yağı ile hazırlanan emülsiyonlarda olduğu gözlenmiştir. Farklı yağlarla hazırlanan emülsiyonlar birbiri ile kıyaslandığında ise soya yağı ile

hazırlanan emülsiyonların η_i değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve en düşük η_i değeri mısır yağı ile hazırlanan MY örneğinde kaydedilmiştir. Emülsiyonlarda iki sıvı faz arasında oluşan ara yüzeyin fonksiyonel özellikleri emülsiyonların ara yüzey viskoelastik özellikleriyle ilişkilendirildiğinden [22] soya yağı ile hazırlanan emülsiyonların ara yüzey viskozitesinin yüksek olmasının nedeninin su ve yağ ara yüzeyindeki iki boyutlu tabakadaki etkileşim kuvvetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Emülsiyonların ara yüzeylerinde meydana gelen değişim aynı zamanda dinamik titreşimli kayma ara yüzey reoloji testlerinden biri olan frekans tarama testi ile 25°C'de $\gamma = 0.1$ 'de değerlendirilmiştir. Emülsiyonların frekansa bağlı ara yüzey depo modülü (G_i') ve ara yüzey viskoz modülü (G_i'') değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 4'te gösterilmiştir.

Örneklerin G_i' ve G_i'' değerlerinin frekansa bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir (Şekil 4). Bu sonuç, yağ/su ara yüzeylerinin, yüzey modüllerinin frekans bağımlılığının bir sonucu olarak oluşan hidrofobiklikten yararlanarak emülgatör olarak kullanılan lesitin konformasyonel yeniden yapılanmasını desteklediğini göstermektedir. Bu durum yağ/su ara yüzeyinde hidrofobisitenin artmasına yol açar ve fiziksel çapraz bağlarda artışa neden olarak emülgatörün mikro yapısının yeniden düzenlenmesini destekler [36].

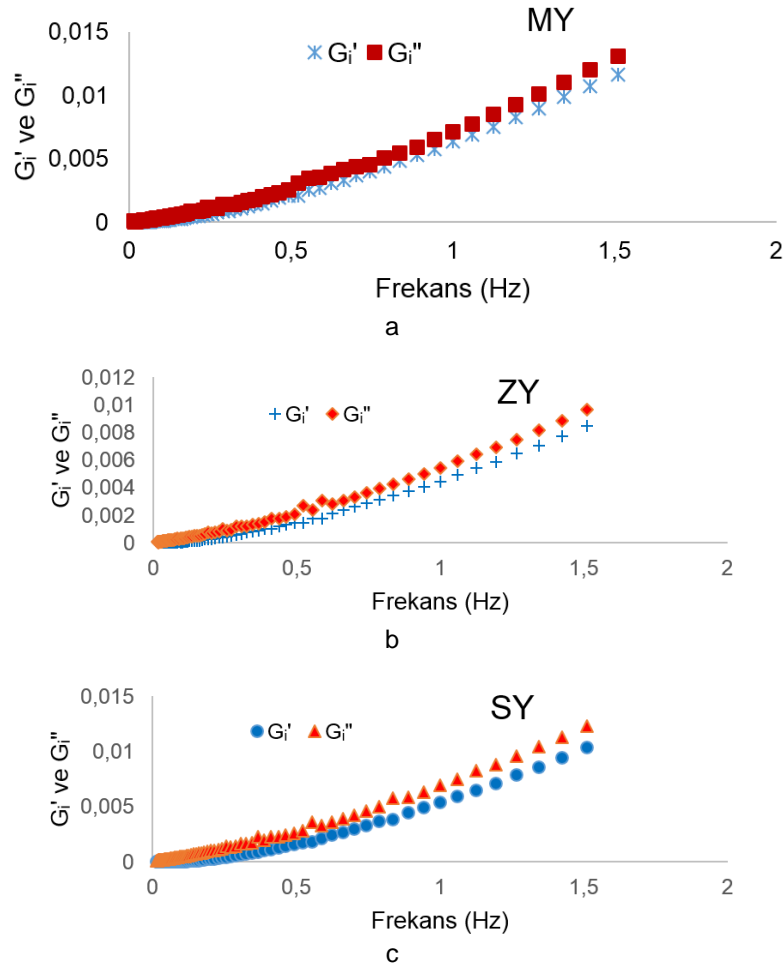
Şekil 4'ten ayrıca ölçülen frekans değerlerinde G_i' ve G_i'' değerlerinin frekansın artmasıyla birlikte artış görüldüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca hiçbir frekans değerinde G_i' ve G_i'' değerlerinde bir çakışma noktası (crosspoint) belirlenmemiştir. Öte yandan G_i'' değerlerinin G_i' değerlerinden tüm frekans aralığında daha büyük olduğu gözlenmektedir (Şekil 4). Polimer, ara yüzeyde adsorbe edilerek ara yüzeye büyük ölçüde fiziksel olarak çapraz bağlanabilir. Yeterli mekanik mukavemete sahip ara yüzeyde oluşan bu organize yapı, ara yüzey depo modülünün (G_i') güçlenmesini sağlar. Ara yüzey depo modülü artan polimer konsantrasyonu ile artar ve bu durumda polimer konsantrasyonunun ara yüzey viskoz modülü (G_i'') üzerindeki etkisi ihmal edilebilir düzeydedir [37]. Sürfaktan ile karıştırıldığında, G_i' ve G_i'' değişimi ihmal edilebilir. Elde edilen bulgular emülsiyonların ara yüzey viskoz ve depo modülüne farklı yağ kullanımının etki ettiğini göstermiştir.

Emülsiyonların değişen frekans ile G_i' ve G_i'' değerlerinin birlikte değerlendirildiği grafik incelendiğinde tüm emülsiyonların G_i'' değerlerinin G_i' değerinden daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Emülsiyonların ara

yüzeyinde gözlenen viskoz modülünün depo modülünden yüksek olması durumu emülsiyonların ara yüzey özelliklerinin sıvıya yakın (fluid-like) özellik gösterdiği sonucunu desteklemektedir. Ayrıca, emülsiyon örneklerinin G_i' ve G_i'' değerlerinin frekansa bağımlı olduğu gözlenmiştir.

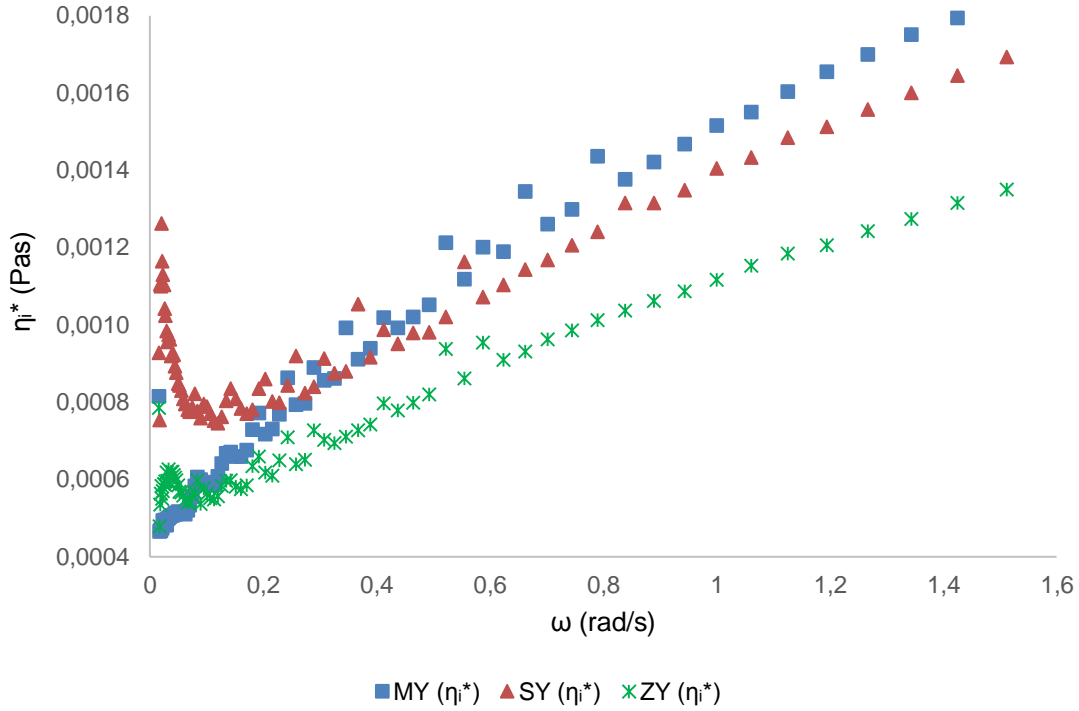
Frekans taraması analizi sonucu artan frekans değerlerine karşı ara yüzey kompleks viskozite (η_i^*) değerlerinin çizilmesi ile elde edilen grafik Şekil 5'te verilmiştir.

Kompleks viskozite (η_i^*) bir sistemde yer alan depolanmış enerjinin bırakılması sürecinde yani sistemin gevşeme aşamasında ara yüzeyde yer alan enerjiyi ifade eder [38]. Frekans artışı ile birlikte η_i^* değerlerinin değişiminin incelendiği bu grafikten en düşük η_i^* değerlerinin zeytinyağı ile hazırlanan emülsiyonlarda kaydedildiği anlaşılmaktadır. Elde edilen bu sonuca göre zeytinyağı ile hazırlanan emülsiyonlarda daha zayıf bir ara yüzey filminin oluştuğu gözlenmektedir. Araştırma sonucunda yapılabilen bu çıkarım yatışkın hal ara yüzey reolojik ölçüm sonuçlarıyla da paralellik göstermektedir.



Şekil 4. Emülsiyonların değişen frekanslardaki ara yüzey depo modülü (G_i') ve ara yüzey viskoz modülü (G_i'') değerleri [a] SY: soya yağı; b) MY: mısır yağı; c) ZY: zeytinyağı]

Figure 4. Interfacial storage modulus (G_i') and interfacial viscous modulus (G_i'') values of emulsions at varying frequencies [a] SY: soybean oil; b) MY: corn oil; c) ZY: olive oil]



Şekil 5. Emülsiyonların değişen frekanslardaki ara yüzey ara yüzey viskozite (η_i^*) değerleri (SY: soya yağı; MY: mısır yağı; ZY: zeytinyağı)

Figure 5. Interfacial viscosity (η_i^*) values of emulsions at varying frequencies (SY: soybean oil; MY: corn oil; ZY: olive oil)

SONUÇ

Emülsiyonlar, birbirine karışmayan iki sıvının oluşturduğu termodinamik olarak stabil olmayan homojen görünümlü heterojen karışımlar olarak tanımlanır. Süt ve ürünleri, salata sosları, margarin ve mayonez başta olmak üzere birçok gıda formülasyonunda emülsiyon sistemlerinden yararlanılır. Emülsiyon sistemlerinin sürekli fazını oluşturan yağların da emülsiyonların stabilite ve kalite parametreleri üzerinde çok önemli etkileri bulunmaktadır. Emülsiyonlardaki farklı yağ kullanımının etkisi göz önüne alınarak, bu çalışmada, farklı yağlar ile hazırlanan emülsiyonların ara yüzey reolojisi, fizikokimyasal özellikleri ve yatışkın hal reolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda emülsiyonların fizikokimyasal, emülsifikasyon ve reolojik özelliklerinin birbirini etkilediği görülmüştür. Emülsiyon oluşumunda kullanılan farklı yağların örneklerin fizikokimyasal özelliklerini önemli derecede etkilediği gözlenmiştir. Öte yandan, elde edilen araştırma sonuçlarına göre, gıda emülsiyonlarında daha iyi bir emülsiyon oluşumunu sağlamak ve stabiliteyi artırmak amacıyla farklı yağların kullanımının etkisinin önemli olduğu bulunmuştur. Çalışma sonuçları, emülsiyonların ara yüzey viskoelastisitesinin ve adsorpsiyon özelliklerinin emülsiyon stabilitesi üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Emülsiyonlarda iki sıvı faz arasında oluşan ara yüzeyin fonksiyonel özellikleri emülsiyonların ara yüzey viskoelastik özellikleriyle ilişkilendirildiğinden, ara yüzey viskozitesinin yüksek olan örneklerin su ve yağ ara yüzeyindeki iki boyutlu tabakadaki etkileşim

kuvvetlerinin daha iyi olduğu ve daha stabil gıda emülsiyonları hazırlamak için kullanılabileceği ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Dickinson, E., Stainsby, G. (1982). Colloids in Food. Elsevier Applied Science, USA, 533p.
- [2] Busmante, A.H.C., Chun, P. (1993). Coarse Dispersion. In Physical Pharmacy Fourth Ed., Lea and Febiger, Philadelphia, USA, pp. 477–511.
- [3] Lawrence, H. (1989). Emulsions and microemulsions, in Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems, B. H., Lieberman, M., Rieger, G., Ed., Marcel Dekker Inc, 335–378p.
- [4] McClements, D. J. (2016). Food emulsions: Principles, practices, and techniques. Third Edition, CRC Press, USA, 714p.
- [5] Donsì, F., Annunziata, M., Vincenzi, M., Ferrari, G. (2012). Design of nanoemulsion-based delivery systems of natural antimicrobials: Effect of the emulsifier. *Journal of Biotechnology*, 159(4), 342–350.
- [6] Dickinson, E. (2009). Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloid*, 23, 1473–1482.
- [7] Çelebi, N. (2009). Emülsiyonlar. Modern Farmosetik Teknolojisi, Türk Eczacılar Birliği Eczacılık Akademisi Yayını, 277–279.
- [8] Moran-Valero, M.I., Ruiz-Henestrosa, V.M.P., Pilosof, A.M.R. (2017). Synergistic performance of lecithin and glycerol monostearate in oil/water

- emulsions. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 151, 68–75.
- [9] Dickinson, E., Leser, M.E. (2013). Food colloids today understanding structural change during processing, storage, eating and digestion. *Current Opinion Colloid Interface Science*, 18, 245–248.
- [10] Bueschelberger, H.G., Tirok, S., Stoffels, I., Schoeppe, A. (2015). Lecithins. In *Emulsifiers in Food Technology: Second Edition*, Wiley & Blackwell, 21–61p.
- [11] Chen, H., Guan, Y., Zhong, Q. (2015). Microemulsions based on a sunflower lecithin-tween 20 blend have high capacity for dissolving peppermint oil and stabilizing coenzyme Q10. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 63(3), 983–989.
- [12] Mottola, M., Vico, R.V., Villanueva, M.E., Fanani, M.L. (2015). Alkyl esters of l-ascorbic acid: Stability, surface behaviour and interaction with phospholipid monolayers. *Journal of Colloid Interface Science*, 457, 232–242.
- [13] Bhattacharya, S., Shylaja, M.H., Manjunath, M.S., Sankar, U. (1998). Rheology of lecithin dispersions. *Journal of American Oil Chemists Society*, 75(7), 871–874.
- [14] Hasenhuettl, G.L., Hartel, R.W. (2008). *Food emulsifiers and their applications: Second edition*, Springer-Verlag New York, USA.
- [15] Turbiano, P.C. (1995). The role of specialty food starches in flavor emulsions. In *Flavor Technology: Physical Chemistry, Modification and Process*. ACS Symposium Series, No. 610, American Chemical Society, Washington, DC, USA, pp. 199–209.
- [16] Taherian, A.R., Fustier, P., Ramaswamy, H.S. (2006). Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions. *Journal of Food Engineering*, 77(3), 687–696.
- [17] Miller, R., Ferri, J.K., Javadi, A., Krägel, J., Mucic, N., Wüstneck, R. (2010). Rheology of interfacial layers. *Colloid Polymer Science*, 288(9), 937–950.
- [18] Krägel, J., Derkatch, S.R. (2010). Interfacial shear rheology. *Current Opinion Colloid Interface Science*, 5(4), 246–255.
- [19] Bos, M.A., Van Vliet, T. (2001). Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review. *Advance Colloid Interface Science*, 91, 437–471.
- [20] Nash, J.J., Erk, K.A. (2017). Stability and interfacial viscoelasticity of oil-water nanoemulsions stabilized by soy lecithin and Tween 20 for the encapsulation of bioactive carvacrol. *Colloids Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects*, 517, 1–11.
- [21] Zou, H., Zhao, N., Li, S., Sun, S., Dong, X., Yu, C. (2020). Physicochemical and emulsifying properties of mussel water-soluble proteins as affected by lecithin concentration. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 163, 180–189.
- [22] Doğan, M., Göksel Saraç, M., Aslan Türker, D. (2020). Effect of salt on the inter-relationship between the morphological, emulsifying and interfacial rheological properties of O/W emulsions at oil/water interface. *Journal of Food Engineering*, 275, 109871.
- [23] Firebaugh, J.D., Daubert, C.R. (2005). Emulsifying and foaming properties of a derivatized whey protein ingredient. *International Journal Of Food Properties.*, 8(2), 243–253.
- [24] Göksel Saraç, M., (2018). Rendering Artık Yağlarından Emülgatör Üretimi ve Model Gıdalarda Arayüzey (interfacial) Reolojik Uygulamaları, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. 247.
- [25] Kato, A., Fujishige, T., Matsudomi, N., Kobayashi, K. (1985). Determination of emulsifying properties of some proteins by conductivity measurements. *Journal of Food Science*, 50, 56–62.
- [26] Gundersen, S.A., Sather, Ø., Sjöblom, J. (2001). Salt effects on lignosulfonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy. *Colloids Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects*, 186(3), 141–153.
- [27] Tonay, A.N. (2012). Çoklu Emülsiyonların Üretimine Kolloid Değirmendeki Dönüş Hızının Etkisi ve Enkapsülasyon Verimliliklerinin Hesaplanması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. 61s.
- [28] Aslan, D. (2015). Ultrason Tekniği İle Farklı Fonksiyonel Yağlar Kullanılarak Yeni Süt Bazlı Emülsiyonların Geliştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. 103s.
- [29] Pearce, K.N., Kinsella, J.E. (1978) Emulsifying properties of proteins: Evaluation of a turbidimetric technique. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 26(3), 716–723.
- [30] Koroleva, M., Tokarev, A., Yurtov, E. (2015). Simulation of flocculation in W/O emulsions and experimental study. *Colloids Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects*, 481, 237–243.
- [31] Shi, X yan., Gao, H., Lazouskaya, V.I., Kang, Q., Jin, Y., Wang, L.P. (2010). Viscous flow and colloid transport near air-water interface in a microchannel. *Computers and Mathematics with Applications*, 59(7), 2290–2304.
- [32] Hong, I.K., Kim, S. I., Lee, S.B. (2018). Effects of HLB value on oil-in-water emulsions: Droplet size, rheological behavior, zeta-potential, and creaming index. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 67, 123–131.
- [33] Wang, B., Li, D., Wang, L.J., Özkan, N. (2010). Effect of concentrated flaxseed protein on the stability and rheological properties of soybean oil-in-water emulsions. *Journal of Food Engineering*, 96(4), 555–561.
- [34] McKenna, B.M., Lyng, J.G. (2003). Introduction to food rheology and its measurement. In *Texture in Food*, Woodhead Publishing Limited, USA, pp. 1-130p.
- [35] Yalcin, H., Toker, O.S., Dogan, M. (2012). Effect of oil type and fatty acid composition on dynamic and steady shear rheology of vegetable oils. *Journal Oleo Science*, 61(4), 181–187.
- [36] Wang, L., Xie, H., Qiao, X., Goffin, A., Hodgkinson,

- T., Yuan, X., Sung, K., Fuller, G. G. (2012). Interfacial rheology of natural silk fibroin at air/water and oil/water interfaces. *Langmuir*, 28(1), 459-467.
- [37] Kang, W., Xu, B., Wang, Y., Li, Y., Shan, X., An, F., Liu, J. (2011). Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1-3), 555-560.
- [38] Seta, L., Baldino, N., Gabriele, D., Lupi, F.R., De Cindio, B. (2012). The effect of surfactant type on the rheology of ovalbumin layers at the air/water and oil/water interfaces. *Food Hydrocolloid*, 29(2), 247-257.
-