



BİTKİSEL LİF-BÜTİRİK ASİT ESTERLERİNİN ÜRETİMİ VE KEK FORMÜLASYONUNDA EMÜLGATÖR OLARAK KULLANIMI

Sena Erol, Hakan Erinc*

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye

Geliş/Received: 03.10.2023; Kabul /Accepted: 03.11.2023; Online baskı /Published online: 11.11.2023

Erol, S., Erinc, H. (2023). Bitkisel lif-bütirik asit esterlerinin üretimi ve kek formülasyonunda emülgatör olarak kullanımı. GIDA (2023) 48 (6) 1244-1253 doi: 10.15237/ gida.GD23119

Erol, S., Erinc, H. (2023). Production of plant-based fiber-butyric acid esters and their use as emulsifier in cake formulation. GIDA (2023) 48 (6) 1244-1253 doi: 10.15237/ gida.GD23119

ÖZ

Sunulan bu çalışmada, nispeten kısa ve ince lifler içeren bir buğday kepeğinden, ıslak öğütme tekniği kullanılarak selüloz içeriği yüksek lifler elde edilmiş ve sonrasında bütirik asit ile beş farklı derecede esterleştirilmiştir. Bu esterleştirme işlemi ile farklı oranlarda hidrofilik ve lipofilik gruplara sahip bitkisel lif-bütirik asit esterleri üretilmiştir. Elde edilen bu ürünlerin karakterizasyonu için esterleşme derecesi, su tutma kapasitesi, FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu tamamlandıktan sonra, bu bitkisel lif-bütirik asit esterleri emülgatör olarak kullanılması amacıyla kek formülasyonuna eklenmiştir. Kek örneklerinin renk, kurumadde içeriği ve tekstürel özellikleri incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, tüm örneklerin renk değerleri ve kuru madde içerikleri kontrol örneğine benzer bulunmuştur. Ancak, tekstürel analizlerde sertlik, gamlılık ve çiğnenebilirlik değerlerinde hafif bir azalma gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bitkisel lif-bütirik asit ester, emülgatör, kek

PRODUCTION OF PLANT-BASED FIBER-BUTYRIC ACID ESTERS AND THEIR USE AS EMULSIFIER IN CAKE FORMULATION

ABSTRACT

In this study, fibers with high cellulose content were obtained from a wheat bran containing relatively short and fine fibers by wet milling technique and then esterified with butyric acid at five different degrees. With this esterification process, plant fiber-butyric acid esters with different ratios of hydrophilic and lipophilic groups were produced. For the characterization of these products, esterification degree, water holding capacity, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) and TGA (Thermogravimetric Analysis) analyses were performed. After the characterization of the products was completed, these plant fiber-butyric acid esters were added to the cake formulation to be used as emulsifiers. Color, dry matter content and textural properties of the cake samples were analyzed. As a result of the analyses, color values and dry matter contents of all samples were similar to the control sample. However, a slight decrease in hardness, gumminess and chewiness values was observed in textural analysis.

Keywords: Plant-based fiber-butyric acid ester, emulsifier, cake

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: herinc@ohu.edu.tr

☎: (+90) 388 225 4005

☎: (+90) 388 225 0112

Sena Erol; ORCID no: 0009-0002-3526-3989

Hakan Erinc; ORCID no: 0000-0001-8858-4570

GİRİŞ

Doğada en çok bulunan polimerlerden biri olan selülozun saflaştırılması ve değişik alanlarda kullanımı ile ilgili çalışmalar yirminci yüzyılın başından itibaren başlamıştır. Günümüzde gıda endüstrisi için özellikle enerji kaynağı olmaması nedeniyle selüloz önemli bir katkı maddesidir. Selüloz çok detaylı bir şekilde araştırılmış doğal bir materyal olmasına rağmen, yeni geliştirilen metotlarla üretilen selüloz lifleri, son derece yüksek yüzey alan/birim hacim oranlarına sahip olmaları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Selüloz yapısında bulunan hidroksil grupları (-OH) sayesinde hidrofilik karaktere sahiptir. Dolayısıyla uygulama alanları bakımından bazı problemler vardır. Bu nedenle selülozun fiziksel olarak yapısının değiştirilmesinin yanı sıra yağ asitleri ile esterleştirilerek elde edilen biyo-bozunur ambalajlar dikkat çekmektedir. Bu anlamda çeşitli selülozik hammaddeler yağ asitleri ile esterleştirilerek biyo-plastikler üretilebilmiştir. Bu kapsamda Gourson vd. (1999) mısır kepeğinden elde ettikleri selülozik hammaddeyi 6, 8 ve 12 C'lu yağ asitleri ile esterleştirerek biyo-bozunur film üretmişlerdir. Benzer şekilde Satgé vd. 2004 yılında yapmış oldukları bir çalışmada 20 µm boyuta sahip selülozu 12 karbonlu lauroil klorit ile esterleştirerek film oluşturmuşlardır. Bu ve benzeri birçok çalışma literatürde mevcuttur (Almasi vd., 2015; Heredia-Guerrero vd., 2017; Robles vd., 2015). Yapılan bu çalışmaların tümünde selüloz kaynağının uzun lifler içermesinden dolayı elde edilen son ürün biyo-bozunur film olarak değerlendirilebilmiştir.

Selüloz kaynaklı hammaddelerden selüloz içeriği yüksek liflerin izolasyon işlemi iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşama, hammaddenin saflaştırması ve homojenizasyonu ön işlemlerine tabi tutulmasıdır. Bu uygulama, selüloz kaynağına bağlı olarak değişmektedir (Moon vd., 2011). İkinci aşama, bu "saflaştırılmış" selüloz maddesinin mikrolifler ve/veya kristal bileşenlere ayrılmasını oluşturur. Bu aşamada mekanik işlem, asit hidrolizi ve enzimatik hidroliz gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır (Siró ve Plackett, 2010).

Mikrokristalin selüloz (MKS), hemiselüloz içerikli hamurun asit hidroliziyle ve alkali ile nötralize edilmesi ile hazırlanır. Nihai parçacıklar yaklaşık 10-50 µm çapındadır. Genellikle, MKS agregaları, kompozitlerde kullanım için 1-10 µm uzunluğunda küçük parçacıklara ayrılır. Selüloz parçacıklarının bir başka türü, ahşap ve bitki lifi pulplarının mekanik olarak işlenmesiyle üretilen mikrolif selülozdur (MLS). Genişlik ve uzunlukları sırasıyla 10-100 nm ve 0.5-10 µm olup yüksek en/boy oranına sahiptirler ve hem amorf hem de kristal bölgeler içerirler. Nanolif selülozun (NLS) en-boy boyutları ise sırasıyla 4-20 nm ve 500-2000 nm'dir. NLS'nin MLS'den farklılaşması, daha ince parçacık çapı üreten lifli yapı sağlama işlemine dayanır (Moon vd., 2011). Tekin vd. (2011) mısır yapraklarından elde edilen liflerin daha büyük yapıları lifler olmasından dolayı, nispeten daha kısa liflere sahip olan mısır koçanından elde edilen liflerden daha az su tuttuğunu bildirmişlerdir. Dolayısıyla aynı bitkiden ancak farklı kısımlarından elde edilen liflerinde farklı özelliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Islak öğütme tekniği ile selüloz yapısındaki hidroksil grupları açığa çıkarak daha yüksek oranda polarite, çözünürlük ve su tutma özellikleri gösterdiği anlaşılmaktadır. Nitekim bu konu ile ilgili ülkemizde de çalışmalar yapılmış olup Tekin vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada çeşitli bitkisel kaynaklardan selüloz içeriği yüksek liflerin üretilebileceği, bu liflerin yüksek yüzey alan/birim hacim oranlarına sahip olduğu ve çeşitli gıda ürünlerinde çeşitli amaçlarla (reoloji düzenleyici, stabilizör, yağ ikamesi, kıvam arttırıcı) kullanılabileceği ortaya konmuştur (Tekin vd., 2011).

Son yıllarda yapılan birçok çalışma ile nispeten uzun lifli hammaddelerden elde edilen selülozun hidroksil grupları (-OH) yağ asitleri ile esterleştirilerek biyo-bozunur ambalaj maddeleri üretilmiş ve kullanım olanakları araştırılmıştır (Almasi vd., 2015; Heredia-Guerrero vd., 2017; Robles vd., 2015; Satgé vd., 2004). Diğer taraftan, yapılan bir çalışmada, çeşitli bitkisel kaynaklardan selüloz içeriği yüksek liflerin üretilebileceği ve bu

liflerin kaproik, laurik, oleik ve stearik asit ile farklı derecelerde esterleştirilerek emülgatör özellikli selüloz-yağ asidi esterlerinin üretilebileceği kanıtlanmıştır (Erinç vd., 2023).

Buğday kepeği ticari olarak değerli bir ürün olsa da gıda sanayisi için katı artık olarak sayılabilecek olan bu bitkisel materyalin katma değeri yüksek ürünlere dönüşümünün sağlanmasının oldukça önemli olduğu düşünülmektedir. Sunulan bu çalışma ile buğday kepeği ve bütirik asit kullanılarak daha önce üretimi gerçekleştirilmemiş yeni bir katkı maddesi üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bitkisel lif-bütirik asit esterlerinin bir gıda uygulaması olarak kek üretiminde emülgatör olarak kullanımı yine ilk kez bu çalışma kapsamında araştırılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Selüloz içeriği yüksek liflerin eldesi

Bitkisel liflerin eldesi Tekin vd. (2011) tarafından belirlenen metot kullanılarak gerçekleştirilmiş olup delignifikasyon işleminden sonra blender yardımı ile selüloz içeriği yüksek bitkisel lifler elde edilmiştir. Bu amaçla buğday kepeği 80°C sıcaklıktaki NaOH içeren alkali (pH 12) saf su içine konulmuş ve 48 saat yapıda bulunan ligninin ayrılmasını sağlamak için bekletildikten sonra, saf su ile suyun koyu rengi giderilene kadar (pH 7) yıkanmıştır. Buradan elde edilen liflerin boyutları kolloit çözelti oluşturacak düzeylere blender yardımı ile küçültülmüştür. Elde edilen lifler dondurarak kurutma cihazı ile (-90°C) vakum altında kurutulmuş ve -85°C'de saklanmıştır.

Selüloz içeriği yüksek liflerde yapılan analizler

Lignin, protein ve selüloz tayini

Bitkisel liflerde selüloz içeriği Kürschner ve Hoffner yöntemine göre (Erinç vd., 2021) belirlenmiştir. Bu amaçla yaklaşık 3 g örnek, 1:4 (v/v) nitrik asit-etanol karışımı olan 150 mL ile işleme tabi tutuldu ve ardından 1 saat boyunca kaynatıldı. Filtreleme işleminden sonra, çözünmeyen kalıntı pH 7 olana kadar damıtılmış su ile yıkandı. Örneklerin lignin tayini TAPPI T 13 m-54 standardına göre, protein içeriği AOAC Official Method 920.87'a göre belirlenmiştir.

Su tutma kapasitesi tayini

Bitkisel liflerin su tutma kapasitesi analizi McConnell vd. (1974) tarafından belirlenen santrifüj metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla her örnek için darası alınmış tüpe 1 g örnek ve 15 mL su eklenip karışımın 24 saat boyunca dengelemesi sağlandı. Ardından tüp, 1 saat boyunca 12,500×g hızında santrifüj edildi ve süpernatant (üstteki sıvı kısmı) uzaklaştırıldıktan sonra tüpler tartıldı ve sonuçlar örnek başına gram cinsinden su olarak elde edildi.

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

Elde edilen liflerin morfolojik yapıları altın-paladyum ile kaplandıktan sonra Zeiss/Evo 40 model (Jena, Almanya) taramalı elektron mikroskobu yardımıyla belirlenmiştir.

Bitkisel lif-bütirik asit esterleri sentezi

Selüloz içeriği yüksek buğday kepeği lifleri, bütirik asidin klorit tuzu ile karıştırıldıktan sonra Satgé vd. (2004) tarafından belirtilen yöntem kullanılarak esterleştirilmiştir. Bu amaçla buğday kepeğinden elde edilen 1 g buğday kepeği lifine karşılık 3 g Dimetilaminopridin (DMAP) ve 6 g bütirik asit klorit tuzu kullanılmıştır. Metot kapsamında selüloz lifi (2 g) önce 50 mL saf su, daha sonra metanol ve son olarak dimetilasetamid (DMAc) ile yıkandıktan sonra %6,7 LiCl içeren DMAc içerisinde 50°C'de (1 gün) çözündürülmüştür. Daha sonra örneklerin üzerine belirtilen miktarlarda DMAP ve yağ asidi klorit tuzları ilave edilmiş ve 80°C'ye ayarlanmış su banyosunda 75 rpm çalkalama hızında farklı sürelerde (30, 60, 120, 240 ve 360 dk) reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu sayede süreye bağlı olarak 5 farklı esterleşme düzeyine sahip ürünlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda ortama 25 mL metanol eklenmiş ve kaba filtreden süzülükten sonra vakum altında kurutularak esterler elde edilmiştir. Yağ asidi kalıntısı kalmaması için Randall metodu ile çalışan Behr E6 (Almanya) cihazı ile hekzan kullanılarak çözgen ekstraksiyonu işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında kalıntı hekzanın uçurulması için vakumlu etüv kullanılmıştır (60°C'de 24 saat).

Esterleşme derecesinin belirlenmesi

Üretilen her bir örneğin esterleşme derecesi volumetrik yöntem (Gourson vd., 1999) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, üretimi yapılan esterler, 40 °C'de 16 saat 0,25M NaOH alkollü çözelti ile sabunlaştırılmıştır. Sonrasında ise 0.1 N hidroklorik asit ile titre edilmiş ve reaksiyona giren/girmeyen NaOH üzerinden aşağıdaki formül kullanılarak esterleşme derecesi belirlenmiştir.

$$\text{Esterleşme Derecesi (ED)} = \frac{M_{\text{glk}}}{(M_{\text{örnek}/n_{\text{ya}}} - (M_{\text{ya}} - M_{\text{s}}))}$$

M_{glk} = glukoz ünitesinin moleküler ağırlığı (162,14 g)

n_{ya} = yağ asidinin mol sayısı (titrasyonla hesaplanmıştır)

$M_{\text{örnek}}$ = Örnek miktarı (g)

M_{ya} = yağ asidinin moleküler ağırlığı (g)

M_{s} = Su molekülünün moleküler ağırlığı (g)

Karakterizasyon Analizleri*TGA Analizi*

Üretilen ürünlerin termogravimetrik analizleri Linseis STA PT1600 (Selb, Almanya) termogravimetri cihazı kullanılarak azot atmosferinde ve 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

FTIR Karakterizasyonu

Elde edilen ürünlerin FTIR ölçümlerinde IR Affinity-1 Spektrofotometre (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) kullanılmıştır. 4000-400 cm^{-1} dalgasayısı arasında spektrum taranmıştır.

Kek üretimi

Kek hamuru 100 g kek unu, 100 g şeker, 12 g yağsız süt tozu, 3 g tuz, 5 g kabartma tozu, 3 g emülgatör ve 90 g su içerecek şekilde hazırlanmıştır. Emülgatör olarak kontrol örneğinde ayçiçek lesitini, diğer örneklerde ise farklı oranlarda (5 farklı düzey) esterleştirilmiş bitkisel lif-bütirik asit esterleri kullanılmıştır. Kek hamuru hazırlanışı sırasında ilk önce bütün kuru bileşenler karıştırılmıştır. Başka bir kabin içerisinde eritilip soğutulmuş olan yağ ve şeker bir mikser yardımı ile 1 dakika boyunca düşük hızda karıştırılmıştır. Bu karışıma önceden hazırlanan kuru bileşen karışımı ve su eklenmiştir. Bu işlem

sonrasında karışım 1 dakika düşük hızda, 1 dakika orta hızda, ve daha sonra 2 dakika daha düşük hızda karıştırılmıştır. Elde edilen kek hamurları 100 g olacak şekilde yağlanmış kek kalıbına konulup 175°C'de 15 dakika pişirilmiştir.

Kek analizleri*Kuru madde analizi*

Kek örneklerinin kuru madde miktarları etüvde 105 °C sıcaklıkta örnekler sabit tartıma gelene kadar kurutulması ile gerçekleştirilmiştir.

Renk analizi

Kek örneklerinin dış renk değerleri (L^* , a^* ve b^*) renk ölçüm cihazı (Konica Minolta, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir.

Tekstür Profil Analizi

Kek örneklerinin tekstür profil analizi (TPA), tekstür analiz cihazına bağlanan baskı plakası altında, homojen gıda örneğinin arka arkaya iki kez sıkıştırılması ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerden gıdanın tekstürel özelliği hakkında bilgi veren sertlik, kırılma, kohesif yapışkanlık ve esneklik gibi birincil parametreler elde edilmiştir. Birincil parametreler kullanılarak da gamlılık ve çignenebilirlik gibi ikincil parametreler hesaplanmıştır. Kek örneklerinin tekstürel özelliklerinin belirlenmesinde TA-XT2i Texture Analyzer (Stable Mikro Systems Ltd, İngiltere) cihazı kullanılmıştır. Örneklerin TPA analizinde P/35 probu kullanılarak %25 derinliğe kadar baskı uygulanmıştır.

İstatistiksel Analiz

Elde edilen analiz sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesinde IBM SPSS Statistic 22 programı kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA**Bitkisel lif analiz sonuçları**

Lignin, protein, selüloz ve su tutma kapasitesi tayini sonuçları

Buğday kepeğinden elde edilen lifin selüloz içeriği 51.18 ± 0.51 , lignin içeriği 0.35 ± 0.12 ve protein içeriği 0.015 ± 0.07 olarak belirlenmiştir. Ayrıca buğday kepeğinden elde edilen lifin 6.20 ± 0.02 g H_2O /g su tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

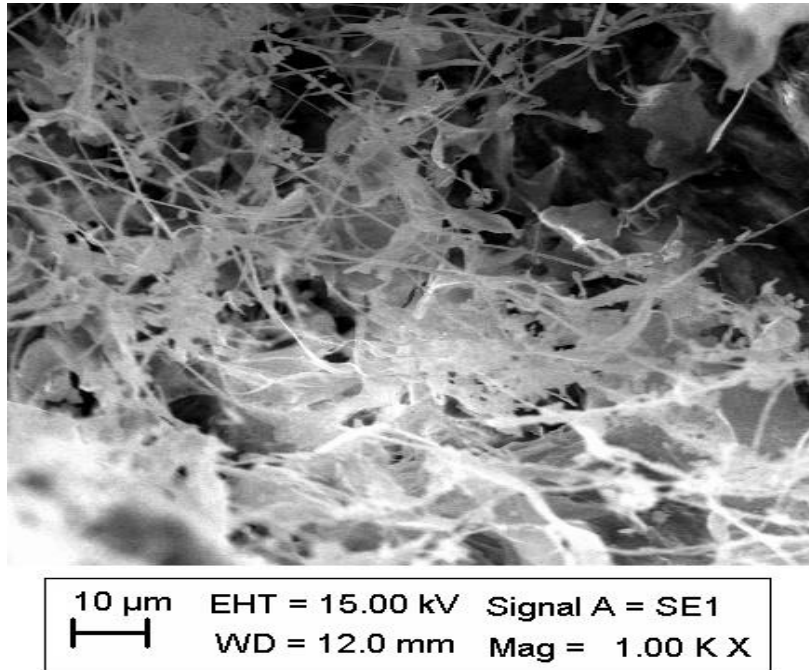
Jia vd., (2016) tarafından yapılan bir çalışmada mısır koçanından NaOH kullanılarak elde edilen liflerin selüloz miktarı mevcut çalışma sonuçlarından yüksek (%79,08) olarak belirlenmiştir. Ancak Bardak vd. (2020), delignifikasyon yapılmamış ayçiçek tablasının %39,02 selüloz içerdiğini tespit etmişlerdir (lignin içeriği %17,01).

Yine literatürde bulunan bir çalışmada delignifikasyon sonrası buğday kepeğinden %35.20±0.82 oranında selüloz içeren ürünlerin elde edildiği bildirilmiştir (Tekin vd., 2011). Benzer şekilde Erinç vd. (2018) yapmış oldukları bir çalışmada buğday kepeğinden elde edilen nanoliflerin selüloz içeriğini %35.60±0.85 olarak belirlemişlerdir. Sunulan bu çalışmada elde edilen buğday kepeği nanoliflerinin Erinç vd. (2018) tarafından elde edilen nanoliflerden daha yüksek

oranda selüloz içermesi nedeniyle daha yüksek su tutma kapasitesine (su tutma kapasitesi 5.95 ± 0.25 g H₂O/g) sahip olduğu belirlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu görüntü analizi

Bitkisel liflerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Bu görüntüden de anlaşıldığı üzere elde edilen lifler ipliksi yapılardan oluşmaktadır. Bu ipliksi yapılar sayesinde nanoliflerin yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu düşünülmektedir. Resimden de görülebileceği gibi yapı tam bir ağ yapısı haline dönüşmüş ve yüzey alan son derece artmıştır. Yüzey alandaki artış liflerin su tutma kapasitelerini de önemli miktarlarda artırmıştır. Şekil 1'de verilen ölçü çizgisinin 10 mikrometre olduğu göz önüne alınırsa liflerin enlerinin nano metre boyutlarında olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Buğday kepeğinden elde edilen nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü
Figure 1. Scanning electron microscope image of nanofibers obtained from wheat bran

Nanoselüloz yağ asidi esterleri analiz sonuçları

Esterleşme derecesi ve su tutma kapasitesi

Selülozu oluşturan glikoz ünitelerinde 3 adet reaktif hidroksil (OH) grubu olduğu göz önüne alındığında esterleşme derecesi en fazla 3 olabilir.

Nitekim yapılan analizler sonucunda esterleşme derecelerinin reaksiyon süresine bağlı olarak 0.67-1.80 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 1). Çizelgeden de görüldüğü üzere reaksiyon süresi arttıkça esterleşme dereceleri artmış ancak buna bağlı olarak ürünlerin su tutma kapasiteleri

azalmıştır. Bu durum selülozun serbest –OH gruplarının bütirik asit ile esterleşmesi ile açıklanabilir. Nitekim sonuçlardan da görüldüğü üzere en yüksek su tutma kapasitesi esterleşme

derecesi en az olan örneğe ait iken en düşük su tutma kapasitesi esterleşme derecesi en çok olan örneğe ait bulunmuştur.

Çizelge 1. Nanolif yağ asidi esterlerinin esterleşme dereceleri ve su tutma kapasitesi sonuçları
Table 1. Results of esterification degrees and water holding capacities of nanofiber fatty acid ester

Örnek Sample	Reaksiyon Süresi (dakika) Reaction Time (minute)	Esterleşme Derecesi Esterification Degree	Su tutma kapasitesi Water Holding Capacity (g H ₂ O/g)
1	30	0.67±0.01 ^a	4.75±0.03 ^e
2	60	1.01±0.01 ^b	4.05±0.01 ^d
3	120	1.36±0.01 ^c	3.27±0.02 ^c
4	240	1.65±0.02 ^d	2.72±0.02 ^b
5	360	1.80±0.01 ^e	2.50±0.03 ^a

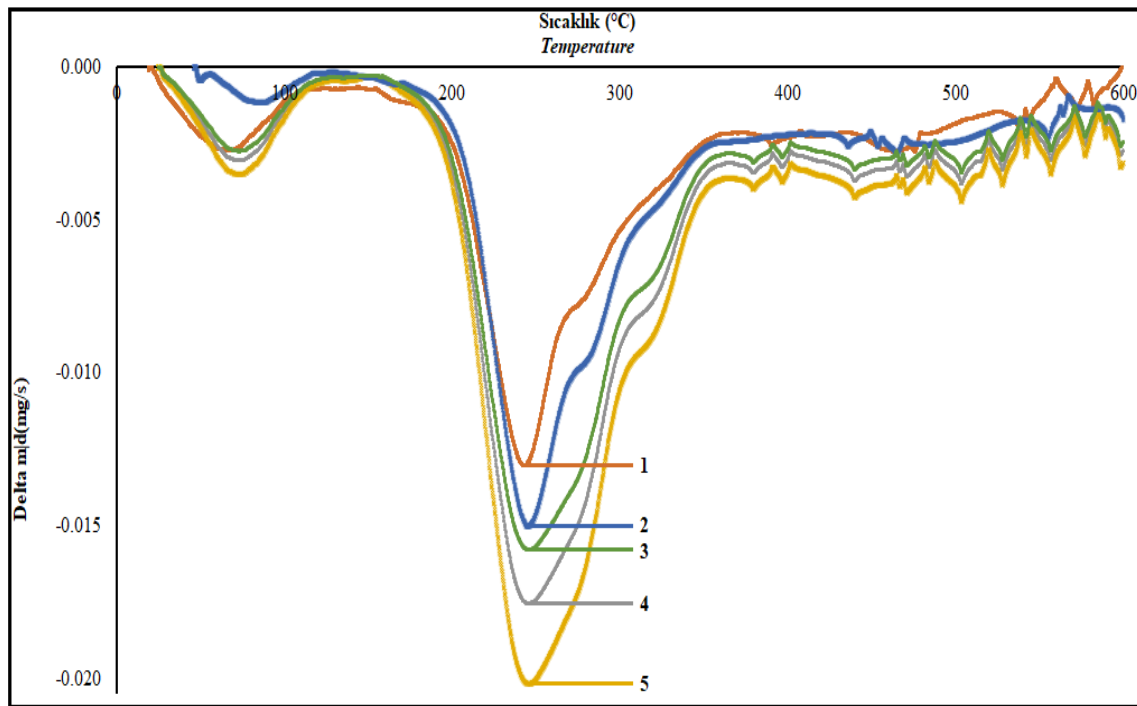
^a Aynı sütunda farklı üst simge ile gösterilen örnekler istatistiki olarak farklıdır ($P<0.05$).

^a Samples indicated with different superscripts in the same column are statistically different ($P<0.05$).

TGA Analizi

Şekil 2’de nanolif yağ asidi esterlerinin TGA analiz sonuçları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere

esterleşme dereceleri arttıkça ürünlerin 200-300 °C sıcaklıktaki kütle kaybı artış göstermiştir. Yani termal stabilite azalma gerçekleşmiştir.

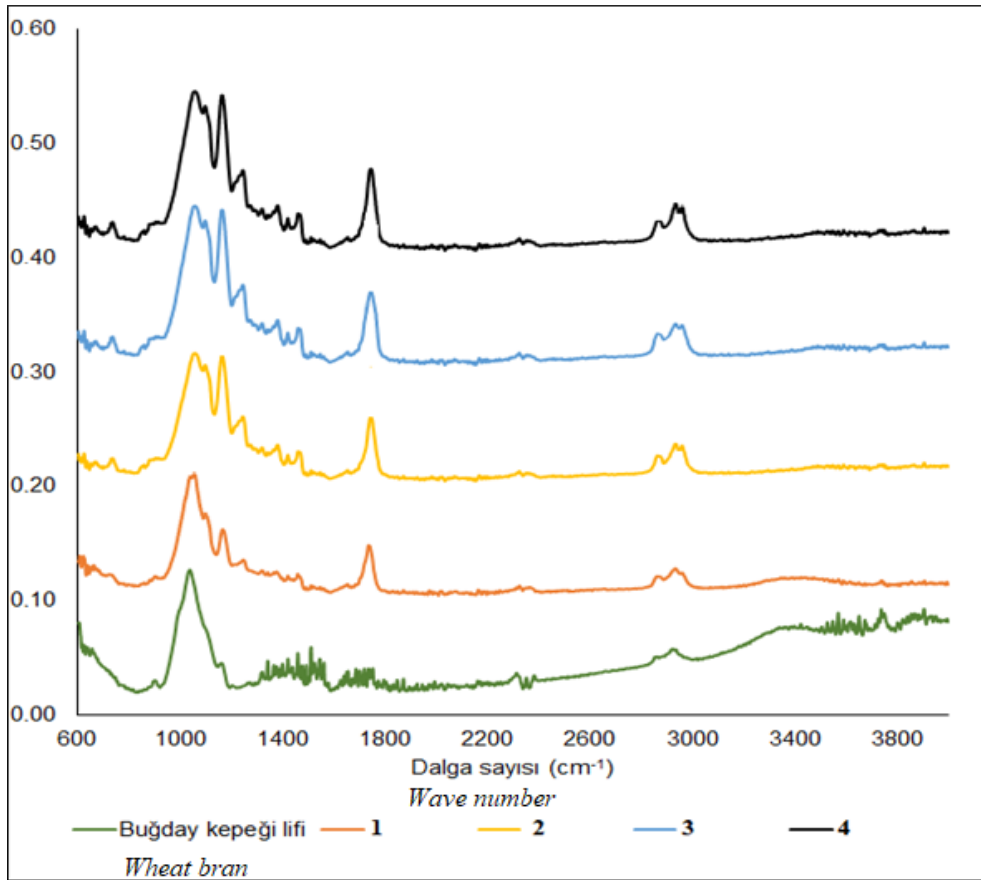


Şekil 2 Nanolif yağ asidi esterlerinin TGA analiz sonuçları,
Figure 2. TGA analysis results of nanofiber fatty acid esters

FTIR Karakterizasyonu

Elde edilen ürünlerin FTIR ölçümlerinde KBr ile hazırlanan pelletler kullanılmış olup 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı arasında spektrum taranmıştır. Farklı esterleşme derecesine sahip 5 örneğin FTIR spektrumları Şekil 3'de verilmiştir. FTIR spektrumunda selüloz yapısına ait pikler; 3400 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 1430 ve 896 cm^{-1} pikleridir (Kanwar vd., 2021; Reddy ve Rhim, 2014; Wang vd., 2021). Mevcut örneklerin ilgili dalga sayılarında alınan bu piklere sahip olması, temel selüloz yapısının korunduğunu göstermiştir.

FTIR sonuçlarında esterleşme derecesi ile artan 1700-1800 cm^{-1} arasındaki pik bir karbonil ester bağının varlığı gösterir ve açıl bağlanmasının gerçekleştiğini doğrulamaktadır. 2800-3000 cm^{-1} arasındaki iki pik alkil grubundaki C-H bağlarıyla ilgilidir ve yağ asitlerinin bağlandığının göstergesidir. Şekillerden görüldüğü üzere yağ asidinin zincir uzunluğu arttıkça C-H bağlarını gösteren piklerin boyutları artmıştır. Ayrıca 3400 cm^{-1} O-H titreşim bandının azalması da esterleşmenin göstergesi olarak kabul edilmektedir (Freire vd., 2006; Guo vd., 2012; Lease vd., 2021; Wei vd., 2017).



Şekil 3. Nanolif yağ asidi esterlerinin FTIR analiz sonuçları

Figure 3. FTIR analysis results of nanofiber fatty acid esters

Kek örnekleri analiz sonuçları

Kuru madde ve renk analizi sonuçları

Kek örneklerinin kuru madde ve renk değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere renk değerleri ve kuru madde

içerikleri tüm örneklerde benzer bulunmuştur. Dolayısıyla kek formülasyonuna emülgatör olarak eklenen nanolif-bütirik asit esterleri son ürünün renk ve kurumadde değerlerini istatistikî olarak etkilememiştir ($P<0.05$).

Çizelge 2. Kek örneklerinin kuru madde ve renk tayini sonuçları
Table 2. Results of dry matter and color for cake samples.

Örnekler Samples	L*	a*	b*	Kuru madde Dry matter (%)
Kontrol, <i>Control</i>	45.72±3.63 ^a	7.07±2.17 ^a	20.12±0.80 ^a	79.28±1.69 ^a
Kek1, <i>Cake1</i>	45.20±4.26 ^a	6.63±2.02 ^a	19.78±0.74 ^a	80.02±1.12 ^a
Kek2, <i>Cake2</i>	45.62±5.12 ^a	6.01±2.02 ^a	19.32±1.22 ^a	79.62±1.64 ^a
Kek3, <i>Cake3</i>	47.64±2.68 ^a	5.01±1.56 ^a	19.29±0.47 ^a	78.94±1.05 ^a
Kek4, <i>Cake4</i>	48.34±2.13 ^a	5.07±0.53 ^a	20.50±0.47 ^a	78.23±1.14 ^a
Kek5, <i>Cake5</i>	50.63±1.73 ^a	5.53±1.32 ^a	20.36±0.51 ^a	78.55±0.97 ^a

^a Aynı sütunda farklı üst simge ile gösterilen örnekler istatistik olarak farklıdır ($P<0.05$).

^a Samples indicated with different superscripts in the same column are statistically different ($P<0.05$).

Tekstür Profil Analizi

Kek örneklerinin TPA analiz sonuçları Çizelge 3'de verilmiş olup sonuçlardan da görüldüğü üzere emülgatör olarak nanolif-bütirik asit

esterlerinin kullanımı ile sertlik, gamlılık, kohesif yapışkanlık ve çiğnenabilirlik değerleri bir miktar azalmış ancak diğer tekstürel parametreler değişmemiştir.

Çizelge 3. Kek örneklerinin TPA analiz sonuçları
Table 3. TPA (Texture Profile Analysis) analysis results of cake samples.

	Sertlik Hardness (g)	Adhesif Yapışkanlık Adhesiveness (g.s)	Elastikiyet Springiness	Kohesif Yapışkanlık Cohesiveness	Gamlılık Gumminess	Çiğnenbilirlik Chewiness
Kontrol, <i>Control</i>	3017±73 ^c	727±27 ^a	0.904±0.03 ^a	0.485±0.0006 ^d	1463±70 ^b	1323±58 ^b
Kek1, <i>Cake1</i>	2422±70 ^b	650±61 ^a	0.954±0.08 ^a	0.484±0.008 ^d	1172±78 ^a	1118±59 ^a
Kek2, <i>Cake2</i>	2291±55 ^a	644±58 ^a	0.945±0.04 ^a	0.481±0.007 ^c	1102±84 ^a	1041±46 ^a
Kek3, <i>Cake3</i>	2260±52 ^a	660±25 ^a	0.955±0.01 ^a	0.481±0.007 ^c	1087±48 ^a	1038±57 ^a
Kek4, <i>Cake4</i>	2210±58 ^a	661±57 ^a	0.954±0.03 ^a	0.479±0.003 ^b	1059±29 ^a	1010±38 ^a
Kek5, <i>Cake5</i>	2176±22 ^a	656±51 ^a	0.942±0.02 ^a	0.477±0.019 ^a	1038±44 ^a	978±59 ^a

^a Aynı sütunda farklı üst simge ile gösterilen örnekler istatistik olarak farklıdır ($P<0.05$).

^a Samples indicated with different superscripts in the same column are statistically different ($P<0.05$).

SONUÇ

Buğday kepeğinden elde edilen nanolifin selüloz içeriği %51.18±0.51, lignin içeriği %0.35±0.12 ve protein içeriği %0.015±0.07 olarak belirlenmiştir. Ayrıca buğday kepeğinden elde edilen nanoliflerin 6.20±0.02 g H₂O /g su tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu görüntülerinden anlaşıldığı üzere elde edilen nanolifler iplikli yapılardan oluşmaktadır. Bu iplikli yapılar sayesinde nanoliflerin yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu düşünülmektedir. Yüzey alandaki artış liflerin su tutma kapasitelerini de önemli miktarlarda artırmıştır. Esterleşme derecelerinin reaksiyon süresine bağlı olarak 0.67-

1.80 arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyon süresi arttıkça esterleşme dereceleri artmış ancak buna bağlı olarak ürünlerin su tutma kapasiteleri azalmıştır. TGA analizinden görüldüğü üzere esterleşme dereceleri arttıkça ürünlerin termal stabiliteleri azalmıştır. FTIR sonuçlarında esterleşme derecesi ile artan 1700-1800 cm⁻¹ arasındaki pik açılmasının başarı ile gerçekleştiğini doğrulamaktadır. 2800-3000 cm⁻¹ arasındaki iki pik yağ asitlerinin bağlanmasının göstergesidir. Sonuçlardan görüldüğü üzere yağ asidinin zincir uzunluğu arttıkça C-H bağlarını gösteren piklerde artış görülmektedir. Kek örneklerinde ise renk

değerleri ve kuru madde içerikleri tüm örneklerde benzer bulunmuş ancak sertlik, gamlılık ve çignenebilirlik değerlerinde bir miktar azalma gözlemlenmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarların makale ile ilgili başka kişiler veya kurumlar ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKILARI

Hakan ERİNÇ buğday kepeğinden nanoliflerin üretimini, Hakan ERİNÇ ve Sena EROL nanoliflerin esterleştirme reaksiyonlarını, kek üretimini ve analizlerini gerçekleştirmiştir. Tüm yazarlar tarafından makalenin son hali okunmuş ve onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, projeye destek sağladığı için TÜBİTAK'a (Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı, Proje no: 1919B012202418) teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Dehghannya, J., Entezami, A. A., Asl, A. K. (2015). Novel nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly(lactic acid): Morphological and physical properties. *Food Packaging and Shelf Life*, 5, 21–31. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2015.04.003>

Bardak, S., Nemli, G., Bardak, T., Peker, H. (2020). Possibilities of Using Sunflower Tray in Particleboard Industry. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 22(2), 485–499. <https://doi.org/10.24011/barofd.685838>

Erinç, H., Mert, B., Tekin, A. (2018). Different sized wheat bran fibers as fat mimetic in biscuits: its effects on dough rheology and biscuit quality. *Journal of Food Science and Technology*, 55(10), 3960–3970. <https://doi.org/10.1007/S13197-018-3321-9>

Erinç, Ö., Erinç, H., Mert, B., Özbey, A. (2021). Optimization of nanocellulose esterification with different fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/dimethylacetamide medium. *GIDA/The Journal of Food*, 46(6), 1467–1480. <https://doi.org/10.15237/GIDA.GD21118>

Erinç, Ö., Erinç, H., Mert, B., Özbey, A. (2023). Optimization of nanofiber-caproate/laurate esters synthesis, their characterization, and usage as emulsifier in o/w emulsion. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. <https://doi.org/10.1002/AOCS.12722>

Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Belgacem, M. N., Gandini, A. (2006). Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1093–1102. <https://doi.org/10.1002/APP.23454>

Gourson, C., Benhaddou, R., Granet, R., Krausz, P., Verneuil, B., Branland, P., Chauvelon, G., Thibault, J. F., Saulnier, L. (1999). Valorization of Maize Bran to Obtain Biodegradable Plastic Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(13), 3040–3045. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991220\)74:13](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991220)74:13)

Guo, Y., Wang, X., Li, D., Du, H., Wang, X., Sun, R. (2012). Synthesis and characterization of hydrophobic long-chain fatty acylated cellulose and its self-assembled nanoparticles. *Polymer Bulletin*, 69(4), 389–403. <https://doi.org/10.1007/S00289-012-0729-7>

Heredia-Guerrero, J. A., Goldoni, L., Benítez, J. J., Davis, A., Ceseracciu, L., Cingolani, R., Bayer, I. S., Heinze, T., Koschella, A., Heredia, A., Athanassiou, A. (2017). Cellulose-polyhydroxylated fatty acid ester-based bioplastics with tuning properties: Acylation via a mixed anhydride system. *Carbohydrate Polymers*, 173, 312–320. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.05.068>

Jia, F., Liu, H., Zhang, G. (2016). Preparation of Carboxymethyl Cellulose from Corn cob. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 98–102. <https://doi.org/10.1016/J.PROENV.2016.02.013>

Kanwar, S., Ali, U., Mazumder, K. (2021). Effect of cellulose and starch fatty acid esters addition on microstructure and physical properties of arabinoxylan films. *Carbohydrate Polymers*, 270, 118317. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2021.118317>

- Lease, J., Kawano, T., Andou, Y. (2021). Esterification of Cellulose with Long Fatty Acid Chain through Mechanochemical Method. *Polymers*, 13(24). <https://doi.org/10.3390/POLYM13244397>
- McConnell, A. A., Eastwood, M. A., Mitchell, W. D. (1974). Physical characteristics of vegetable foodstuffs that could influence bowel function. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25(12), 1457–1464. <https://doi.org/10.1002/JSFA.2740251205>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>
- Reddy, J. P., ve Rhim, J. W. (2014). Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 110, 480–488. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2014.04.056>
- Robles, E., Urruzola, I., Labidi, J., Serrano, L. (2015). Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites. *Industrial Crops and Products*, 71, 44–53. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.03.075>
- Satgé, C., Granet, R., Verneuil, B., Branland, P., Krausz, P. (2004). Synthesis and properties of biodegradable plastic films obtained by microwave-assisted cellulose acylation in homogeneous phase. *Comptes Rendus Chimie*, 7(2), 135–142. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2003.11.003>
- Siró, I., ve Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 2010 17:3, 17(3), 459–494. <https://doi.org/10.1007/S10570-010-9405-Y>
- Tekin, A., Mert, B., Erinç, H., Koçak, G., Bigikoçin, E., Şahin, E., Ketenoğlu, O. (2011). *Bitkisel kökenli atıklardan mikro-akışkan yöntemiyle nano boyutlarda reoloji düzenleyicilerinin üretilmesi: Emülsiyonlarda, kolloitlerde ve hamur ürünlerinde kullanılması.* <https://open.metu.edu.tr/handle/11511/49515>
- Wang, X., Wang, N., Xu, B., Wang, Y., Lang, J., Lu, J., Chen, G., Zhang, H. (2021). Comparative Study on Different Modified Preparation Methods of Cellulose Nanocrystalline. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 3417, 13(19), 3417. <https://doi.org/10.3390/POLYM13193417>
- Wei, L., Agarwal, U. P., Hirth, K. C., Matuana, L. M., Sabo, R. C., Stark, N. M. (2017). Chemical modification of nanocellulose with canola oil fatty acid methyl ester. *Carbohydrate Polymers*, 169, 108–116. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.04.008>