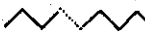






Modern kimyasal sentez teknikleri emülsifierler için ihtiyaç duyulan karakteristikleri gösteren çok sayıda maddelerin hazırlanmasına olanak verirler. Emülsifierlerin üretimi için olasılıklar Şekil 2'de özetlenmiştir. Hidrolitik ve lipolitik yapı bloklarının kombinasyonları ile emülsifierlerin sentezlenme olasılıkları pratik

olarak Şekil 2'den de görüldüğü gibi sınırsızdır. Bu geniş spektrumun dışındaki olası maddeler; 1) fizyolojik ve toksikolojik durumları test edilmiş ve emniyetli bulunmuş ise 2) üretilen ürünlerde teknolojik avantajlar meydana getirecekse gıdalarda kullanılabilir (2).

lipofilik uç grupları	hidrofilik orta grupları	hidrofilik final grupları	sınıflar
 residual alkyl  non-saturated residual alkyl  branched residual alkyl  residual aryl  residual alkylaryl	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---} \end{array}$ hydroxyl group $\text{---COO---}, \text{---OOC---}$ ester group $\text{---SO}_2\text{NH---}$ sulphamide group $\text{---CONH---}, \text{---HNOC---}$ amide group $\text{---(---CONH---)}_n\text{---}$ polyamide group $\text{---(---NH---)}_n\text{---}$ polyamine group ---N=,=N--- amine group ---O--- ether group $\text{---(---O---)}_n\text{---}$ polyether group glycerol group sorbite group pentaerythrite group sucrose group	---COO--- carboxylate $\text{---SO}_3\text{---}$ sulphonate $\text{---OSO}_3\text{---}$ sulphate $\text{---OPO}_3\text{---}$ phosphate lactate citrate tartrate ---NH_3^+ amine salt $\text{---N}^+\text{---}$ quaternary ammonium comp. ---COO--- ampholyte ---NH_3^+ ---COO--- Betain $\text{---N}^+\text{---}$ ---OH $\text{---(---O---)}_n\text{H}$	anyonik emülsifierler katyonik emülsifierler amfoterik emülsifierler iyonik olmayan emülsifierler

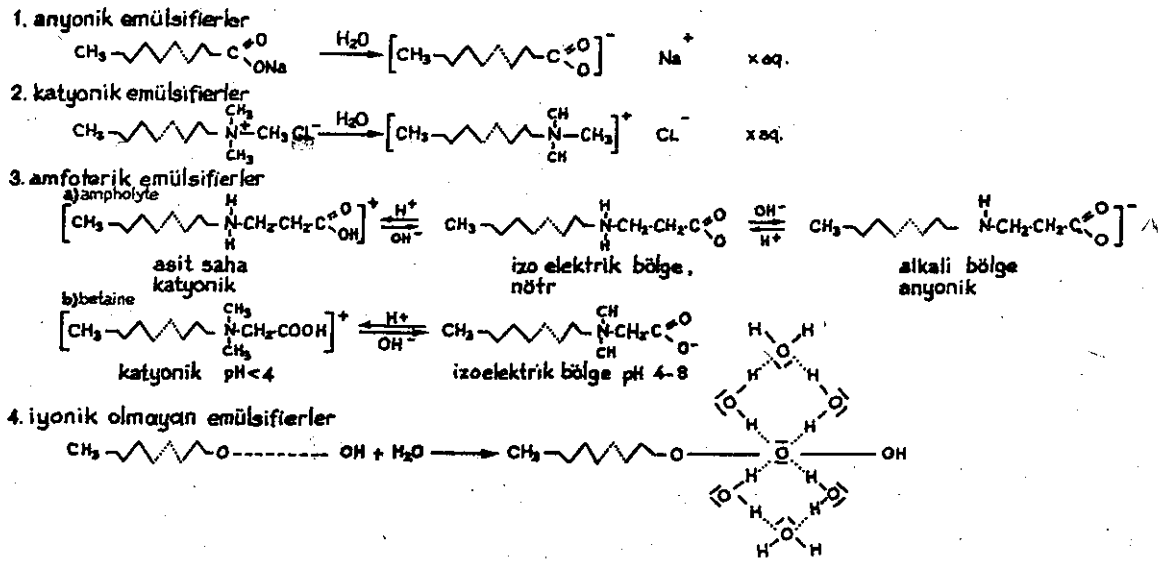
Şekil 2. Emülsifierlerin sentezlenme olasılıkları (2).

3. EMÜLSİFİERLERİN SINIFLANDIRILMASI

Emülsifierler değişik kriterlere göre sınıflandırılabilir. Örneğin; sudaki hidrofilik grupların miktarı, lipofilik gruplar, değişik maddelerdeki çözünürlük, hidrofilik grupların lipofilik gruplara oranı, kristal form ve su ile etkileşimleri sırasında emülsifier moleküllerinin sıralanması.

3.1. Sudaki Hidrofilik Grupların Miktarı

Sudaki hidrofilik grupların davranışı iyonik ve iyonik olmayan emülsifierler arasında ayırım yapılması için esastır. İyonik emülsifierler suda oluşan iyon tiplerine bağlı olarak kendi aralarında anyonik, katyonik ve amfoterik emülsifierler olarak kısımlara ayrılır. Emülsifierlerin bu elektrokimyasal davranışları Şekil 3'de gösterilmiştir (2).



Şekil 3. Emülsifierlerin suda elektrokimyasal davranışları (2).

Anyonik emülsifierler yüzey aktif maddeler olarak tanımlanırlar. Bu maddeler bir veya bir çok fonksiyonel gruplara sahiptirler ve sulu çözeltilerde organik, negatif yüklü yüzeyaktif iyonlara (anyonlara) ve katyonlara ayrılırlar.

İyonik olmayan emülsifierler de yüzey aktif maddeler olarak tanımlanırlar. Fakat sulu çözeltilerde iyon oluşturamazlar. Molekülün tamamı yüzey aktif etki için sorumludur. Bu şekildeki iyonik olmayan emülsifierlerin suda çözünürlükleri moleküldeki hidrofilik grubun tamamı tarafından oluşturulur.

3.2. Lipofilik Gruplar

Bazı araştırmacılar yüzey aktif maddelerin sınıflandırılmasının hidrofobik gruplarına göre yapılmasını ileri sürmüşlerdir. Buna göre emülsifierlerin sınıflandırılması 3 grup altında toplanmıştır. 1) hidrokarbon emülsifierler (çoğunlukla 6-22 karbon atomu ihtiva ederler) 2) kısmen florlanmış emülsifierler, 3) tamamen florlanmış alkil emülsifierler (2).

3.3. Değişik Çözücülerde Çözünürlülük

Lipofilik ve hidrofilik terkiplerinin sayısı, tipi ve onların yapılarına göre emülsifierler değişik çözücülerde farklı çözünürlülük gösterirler. Emülsifierler hidrofilik ve lipofilik solventlerde çözünürlükleri esasına göre hidrofilik ve lipofilik olarak kabaca sınıflandırılabilir. Çö-

zünürlülük farklılıkları emülsifierlerin polaritelerine nazaran kaba bir farklılığa izin vermektedir. Polar, hidrofilik emülsifierler suda yüksek çözünürlülük gösterirler ve yağ/su (O/W) emülsiyonlarının oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Daha az polar lipofilik emülsifierler yağda yüksek çözünürlülük sergileme eğilimindedirler ve su/yağ (W/O) emülsiyonlarının oluşumundan yanadır.

3.4. Hidrofilik Grubun Lipofilik Gruba Oranı

Bazı araştırmacılar göre emülsifierlerin bir amaca uygunluğu için en önemli kriter hidrofilik - lipofil dengesidir. Hatta bir emülsifier molekülünde polar ve apolar grupların dengede olması gerektiği vurgulanmıştır. Hidrofilik - lipofilik denge (HLB) sıkalalarında 1'den 20'ye kadar bir numara ile emülsifierlerin ifade edilmesi ile bu düşünce netleşmiştir. Lipofilik emülsifierler daha düşük HLB değeri verirler, hidrofilik karakterliler yüksek değerler gösterirler. HLB sıkalalarında lipofilik ve hidrofilik özellikler arasındaki dönüm noktası 10'dur. Başlangıçta HLB değerleri tamamen tecrübeye dayalı idi ve uzun süren emülsiyon testleri ile saptanabiliyordu. Yapıları bilinmeyen emülsifierlerin HLB değerleri bugün de tecrübeye tesbit edilmektedir (3).

İyonik olmayan maddelerin HLB değerleri, yüzey aktif madde veya emülsifierlerin total

moleküllerine hidrofilik kısımlarının (ağırlık olarak) oranlanması esası üzerine kurulmuştur. Daha sonraki çalışmalarda bu düşünceden hareketle aşağıdaki formül geliştirilmiştir (2).

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M}$$

Burada M_H : molekülün hidrofilik kısmını, M : molekülün ağırlığını göstermektedir.

İyonik olmayan emülsifierlerin HLB değerleri (moleküler ağırlık üzerine) molekül fraksiyonlarının ideal durumlarında ifade edilir. Bir emülsifier karışımının HLB değeri, oranlarına göre her bir mevcut emülsifierin hissesine düşen HLB değerlerinin toplamıdır.

4. UN KOMPONENTLERİ ile EMÜLSİFİLERİN İLİŞKİLERİ

Karbonhidratlar, proteinler ve lipidler ekmeğin ve diğer fırıncılık ürünlerinin hazırlanması esnasında yapılan yoğurma işlemlerinde önemli rol oynarlar. Bu un komponentlerinin etkileri ya kendilerince veya ilişkiye girdikleri ürünlerle oluşur. Protein, karbonhidrat ve lipidler arasındaki interaksyonlar un prosesi için çok önemlidir.

4.1. Nişasta ile Emülsifierlerin İnteraksiyonları

Nişasta, buğday tanelerinin temel komponentidir. Buğdayların çeşitine ve kültüvasyon koşullarına bağlı olarak % 54 - 72 arasındadır.

Nişasta, tahıl tanelerinde protein matriksleri içinde gömülü granül olarak bulunur. Bunlar çok iyi organize olmuş ve ayırt edilebilir fiziksel ve kimyasal özellikleri ile katı parçacıklardır. Bunlar, bitki hücrelerinde oluşum mekanizmaları tam olarak açıklanmayan amilaz ve amilopektin molekülleri içinde organize olmuşlardır. Bunlar α -D-glukoz bloklarının monomerik oluşumundan ibaret yüksek polimerik maddelerdir.

Buğday nişastası % 17 - 29 amilozdan oluşmuştur. Amiloz esas olarak α -1,4 glikoz bağları ile bağlanmış glikoz ünitelerinden oluşan dallanmamış bir moleküldür. Suda çözünabilir iyot ile mavi renk oluşturur ve α ve β amilaz-

ların birlikte hareketleri ile maltoza ve bazı glikoza parçalanır. Bazı araştırmacılara göre amiloz aynı zamanda az miktarda dallanmış kısımları da ihtiva eder (4).

Amilopektin α -1,6 glikozidik bağlarla dallanmış ve α -1,4 glikozidik bağlarla birleşmiş poliglukoz zincirlerinden oluşan dallanmış bir moleküldür. Amilopektin şişme yeteneğinde olmakla birlikte suda şişmez. İyot ile kırmızı viole veya viole oluşturacak şekilde reaksiyona girer ve α ve β amilazların birlikte etkileri ile maltoza, isomaltoza ve glikoza parçalanır.

Nişasta granülleri aynı zamanda mineral madde, protein ve lipidleri ihtiva eder. Lipidler yüksek polimerik karbonhidratlara bağlıdır ve amilaz ile ithal madde olarak bulunur.

Nişastanın yapısal ve fonksiyonel özellikleri esas itibarıyla düz ve dallanmış makromoleküllerin miktarı, oranların polimerizasyonu ve birleşmeleri ile belirlenir. Uzun zamandan beri kristal bölgelerinin varlığı bilinmektedir. Bu kristalizasyon muhtemelen nişasta polimerlerinin hidrojen bağlantısı ile oluşur. Buğday ununda aşağı yukarı nişasta granüllerinin % 70 - 80'i 15 μ m'den büyük ve % 20 - 30'u 15 μ m'den küçüktür.

Nişastanın en önemli fonksiyonel özelliği suyun varlığından sıcaklığa bağlı olan davranışdır. Nişasta suya ilave edildiği zaman granüller bu suyun bir kısmını absorbe eder ve çok az şişer. Bu işlem oda sıcaklığında tersinirdir. Granüllerin kristalin durumları ve ışığı çift kırma özelliği değişmez.

Bazı araştırmacılar hamur ve ekmeğin özelliklerinin nişastadan kaynaklandığını glutensiz ekmeğin üretilebileceğini fakat nişastasız olmayacağını hatta nişastanın jelatinizasyon vasıtasıyla ekmeğin içi oluşturma özelliğinde olduğunu belirtmişlerdir (4).

Nişasta ile emülsifierlerin interaksyonu çok önemlidir. Emülsifierlerin nişasta üzerine etkileri şu konulardan yoğunlaşmıştır. Jelatinizasyon oranı, jelatinizasyon sıcaklığı, jel katılığı (5, 8, ve 9).

Bazı araştırmacılara göre stearik asit ve onun glycerol (GMS) ve polyoxyethylene (POEMS) monoesterleri nişastanın şişmesini

azaltmakta ve jelatinizasyon sıcaklığını yükseltmektedir. Di ve trigliseritler şişme ve jelatinizasyon sıcaklığı üzerine çok az etkiye sahiptirler. Bu etkinin derecesi monoesterlerin miktarına ve undaki α amilaz miktarına bağlanmaktadır. Araştırmacılar bu etkiyi amilopektinin dış dallanmış bölgelerine monoesterlerin eklenmesiyle açıklamaktadırlar (2, 6 ve 7).

Monoesterler aynı zamanda jel katılığını etkilemektedirler. Monoesterler % 17'lik nişasta jelinin katılığını artırmakta ve taze olarak hazırlanan % 44'lük nişasta jelinin katılığını tersine değiştiremezler. Fakat sertlikteki değişme bekleme esnasında azalmaktadır. Araştırmacılar nişasta yüzeyindeki monoester tabakalarının jeldeki nişasta granülleri arasında bağlanma kuvvetini azalttığını ve içerideki nişastanın kristallenmesini önlediğini vurgulamışlardır (5, 13 ve 14).

Bazı araştırmacılar monoesteratların varlığında nişasta granüllerinin suda olduğu gibi o kadar çok şişme gösteremeyeceğini ifade etmişlerdir. Yüksek sıcaklıkta dışarıdaki oluşum monoesterlerce azaltılmaktadır. Şişmiş nişasta granüllerinin yüzeyinde çözünmez kompleks oluşumu olarak koruyucu film görevi yapar ve amilozun dışarıya sızmasını önler (8, 9 ve 11).

Araştırmacılar monoesterlerin jel oluşumunu ve pik viskozitesini etkilediğini belirtmektedirler. Bu olay şişmiş nişasta granülleri ile monogliseritlerin reaksiyonları ve nişastanın su absorpsiyonu oranının azalması ile açıklanmıştır. Bu etkinin genişliği monogliseritlerin konsantrasyonuna ve yağ asitinin zincir uzunluğuna bağlıdır (11).

Polar ve polar olmayan lipidlerin nişastanın jelatinizasyon özellikleri üzerine etkisi birbirinden farklıdır. Yağı uzaklaştırılmış nişasta orjinal nişastadan fazla yüksek viskoziteye sahiptir. Yağı alınmış ve sonra polar lipidlerle yağlandırılmış nişasta düşük viskozite verir. Eğer nişasta polar olmayan lipidlerle yağlandırılırsa jelatinizasyon kurvesinin birinci aşamasında kuvvetlice değişim olur. Bu olay jelatinizasyonun birinci aşamasında polar fraksiyonlar nişasta granülleri ile kolaylıkla kompleks oluşturması sonucu granüllerin amorf bölgelerde hidrasyonunu önler (11).

Emülsifier - nişasta interaksyonunda pH etkili faktördür. Emülsifierlerin büyük kısmı pH 3,95 - 7,35 arasında nişasta ile interaksyona girer ve sadece amiloz değil fakat aynı zamanda amilopektin de bu interaksyona iştirak etmektedir (12).

Kompleks oluşumu emülsifierin tipine ve sıcaklığına bağlıdır. Sodyum stearoyl lactylate (SSL) ve monogliserid (MG) buğday nişastası ile 60 - 80°C'de kuvvetli kompleksler oluşturur. Komplekslerin termal stabiliteleri de farklıdır. SSL - nişasta kompleksleri 95°C'de ayrılırken. MG - nişasta kompleksleri 120°C'de ayrılabilir. Bütün emülsifierler iyot absorblanmasını azaltmaktadır (10 ve 12).

4.2. Un Proteinleri ile Emülsifierlerin İnteraksiyonları

Protein miktarı iklim, hava, toprak, tahıl tipleri ve varyetelerine göre değişim göstermektedir. Başlıca ekmeçlik hububatların, örneğin buğday ve çavdar proteinleri albümin, globülin, prolamin ve glutelinlerden oluşmuştur. Buğday proteinleri hamur hazırlama esnasında yapısal bir değişmeye uğrayarak gluteni meydana getirir. Bu nedenle buğday protein miktarı fırıncılık ürünlerinin üretimi için önemli bir kriterdir. Fırıncılık ürünlerinin fiziksel ve yapısal karakteristikleri buğday unu proteinleri ile sınırlıdır. Suyun ilavesiyle gliadin ve glutelin proteinleri gluten olarak bilinen viskoz, kolloidal kompleksi oluşturur. Bu oluşum fırıncılık ürünlerinin üretimi için hububata diğer tahıllardan üstünlük sağlamaktadır. Gluten oluşumu buğday lipidleri ile proteinlerin interaksyonu tarafından desteklenir.

Proteinlerle emülsifierlerin interaksyonları, un proteinleri ile polar un lipidlerinin interaksyonlarına benzemektedir. Bu nedenle un proteinleri ile polar un lipidlerinin interaksyonu araştırmaları esnasında kazanılan bilgiler aynı zamanda un proteinleri ile emülsifierlerin interaksyonuna uygulanabilir.

Bazı proteinlerle birleşen değişik lipidler, lipoproteinleri oluştururlar ve bunlar her iki sınıfın fiziksel özelliklerini gösterirler. Bu sistemde lipidler ve proteinler kovalent bağlarla bağlanmaz. Proteinlerin kovalent yapıları lipidlerle herhangi bir interaksyona giremez. Lipid-

ler, tersine aminoasitlerin lateral grupları ile ilişkiye girerek kovalent iskelete bağlanırlar. Bu tip bağlanma, sistemin pH'sı kadar yan grupların polaritesine ve lipidlerin tiplerine (polar, apolar, yüklü ve yüksüz) bağlıdır (11).

Un proteinleri ile lipidlerinin interaksiyonunda su önemli bir rol oynar. Su, mekanik enerjisiz una ilave edildiği zaman serbest lipidlerin imktarı azalır ve eğer su konsantrasyonu % 20'nin üzerinde ise bağlı lipidlerin miktarları artar. Diğer taraftan NaCl ilavesi protein - lipid interaksiyonunu % 20 - 40 oranında azaltır. Polivalent metal tuzlarının etkileri tamamen farklıdır. Ca^{++} ve Mg^{+2} iyonlarının varlığı fosfolipid lipo proteinlerinin formasyonu üzerine pozitif etkiye sahiptir (2).

Serbest lipidlerin bağlı lipidlere oranı aynı zamanda hamur yoğurulması sırasında da değişir. Bu değişim yoğurma süresinin uzunluğuna ve mekaniksel çalışmanın miktarına bağlıdır. Bazı araştırmacılara göre glutene lipidlerin bir çoğu yoğurmadan sonra bağlanır (2).

Protein - emülsifier kompleksi en az Ethoxylated monoglisericid (EMG) ile, çok olarak Kalsiyum stearyl lactilate (CSL) ve en fazla Sodyum stearyl lactylate (SSL) ile olmaktadır (12).

Isoelektrik noktada yağ asit esterleri, yağ asitleri proteinler ile kuvvetlice eşit olarak reaksiyona girerler. Karboksil gruplarının fazla önemi yoktur. Çünkü başlıca hidrofobik bağlar bu yapıyı oluşturur. İnteraksiyonun kuvveti sağlanan enerjinin yoğunluğu ile artar. Lipidlerle interaksiyon proteinleri denatürasyondan korumaktadır. Anyonik emülsifierler glutene dayanıklılık vermektedir. Katyonik ve iyonik olmayan emülsifierlerin ya etkileri yoktur ya da çok zayıftır. Anyonik emülsifierler hamur yoğurma sırasında gluten proteinlerinin çözünürlüğünü azaltmaktadır. İyonik olmayan emülsifierler yükte değişikliğe neden olmaz. Bununla beraber protein agregasyonu meydana gelebilir. İyonik olmayan gruplar gluten proteinlerinin amid grupları ile hidrojen bağlarının oluşumunda çok yeteneklidirler (2).

4.3. Un Lipidleri ile Emülsifierlerin İnteraksiyonu

Bütün buğday tanelerinde lipidler çok az miktarlarda bulunur ve bu şekilde onlardan el-

de edilen unlarda da bulunmaktadır. Buğday ununda bulunan lipidler özel ilgi çeker. Çünkü unların ekmekçilik özellikleri, ya unun bünyesinde komponent olarak orjinal halde bulunan veya yoğurma esnasında ilave edilen lipidler tarafından etkilenmektedir. Orjinal un lipidlerinin ekmekçilik özellikleri üzerine pozitif etkisi olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur. Bu araştırmacılar aynı zamanda ekmekçilik özelliğindeki artışları emülsifierleri içeren dışarıdan ilave edilen lipidlerin de sağladığını ifade etmişlerdir (2).

Buğday unu lipidleri % 1,4 - 2,2 oranında bulunmaktadır. Bunun % 0,8 - 1,0'i serbest, % 0,6 - 1,0'i bağlıdır ve bunların ekstrakte edilebilirliği değişik polar solventlere bağlı bulunmaktadır. Bundan başka buğday unu lipidleri polar olmayan lipidler toplam lipidin % 50,9 ve polar lipidler toplam lipidin % 49,1'ini oluşturmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Bağlı lipidler nişasta ile kompleks yapmış olarak bulunmaktadır. Öte yandan selektif ekstraksiyon kullanılarak buğday unu lipidleri, nişasta lipidleri (toplam lipidlerin % 15,0'i) ve nişasta olmayan lipidleri (toplam lipidlerin % 85,0'i) olmak üzere 2 gruba ayrılmıştır. Nişasta olmayan lipidler unda ve hamurda fizikokimyasal ve biokimyasal proseslere katılmaktadır ve bu yüzden buğday unundan hazırlanan fırıncılık ürünlerinin hazırlanması için çok önemlidir (2).

Herhangi bir işlem görmemiş una polar olmayan lipidlerin ilavesi ekmekçilik özelliklerinin bozulmasıyla sonuçlanır. Bununla birlikte polar olmayan lipidler hamur toleransını artırmaktadır. Polar olmayan lipidlerin etkileri herhangi bir işlem görmemiş unlarda ve yağ alınmış unlarda farklıdır. Shorteninglerle birlikte kullanılan polar olmayan lipidler ekmek hacmini artırmıştır. Yağı alınmış unlarda ise ekmek hacmini azaltmıştır (2).

Herhangi bir işlem görmemiş unlara polar lipidlerin ilavesi ekmek hacmini artırmaktadır. Bu pozitif etki aynı zamanda shorteningler ile kombinasyonlarda da görülmektedir. Ayrıca yağı alınmış unlarda da lipidler ekmek hacmini artırmaktadır ve bu etki ilave edilen miktara bağlı olmaktadır (11).

KAYNAKLAR

1. GARTI, N., C. LINDER, E.J. PINTHUS. 1980. Evaluation of Food Emulsifiers in the Bread Baking Industry. *Bakers Digest* 54 (5) 24.
2. G. SCHUSTER, W.F. ADAMS. 1984. Emulsifiers as Additives in Bread and Fine Baked Products. In POMERANZ Y. 1984. *Cereal Science and Technology* Volume VI 139. S.
3. PETROWSKI, E.G. 1976. Emülsiyon Stability and Relation to Foods. *Advances in Food Research* 22: 309 - 359.
4. ROTSOCH, A. 1953. Über die Bedeutung der für die Krumenbildung. *Brot und Gebäck* 7: 121 - 125.
5. COLLISOW, R. and G.A.H. ELTON. 1961. Some Factors Which Influence the Rheological Properties of Starch Gels. *Stärke* 13: 164 - 1973.
6. LONGLEY, R.W. and B.S. MILLER. 1971. Note of the Relative Effect of Monoglyceride on the Gelatinization of Wheat Starch. *Cereal Chem.* 48: 81 - 85.
7. DE STEFANIS, V.A., J.G. PONTE, Jr. F.H. CHUNG and N.A. RUZZA. 1971. Binding of Crumb Softeners and Dough Strengtheners During Bread Baking. *Cereal Chem.* 54: 13 - 24.
8. BIRNBAUM, H. 1977. Interactions of Surfactants in Bread Baking. *Bakers Digest* 35 (5) 48.
9. KROG, N. 1981. Theoretical Aspects of Surfactants in Relation to Their Use in Bread Making. *Cereal Chem* 58: 158 - 164.
10. LAGENDIJK, J. and H.J. PENNING. 1970. Relation Between Complex Formation of Starch with Monoglycerides and the Firmness of Bread. *Cereal Sci. Today* 15: 395.
11. HAFTEN, V.J.L. 1979. Fat-Based Food Emulsifiers. *J. Am. Oil Chemist Soc.* 56. 831 - 835.
12. GARTI, N., C. LINDER, E.J. PINTHUS. 1980. Evaluation of Emulsifiers in the Bread Making Industry. *Bakers Digest* 54 (5) 24.
13. MORAD, M.M. and B.L. D'APPOLONI. 1980. Effect of Surfactants and Baking Procedure on Water Soluble and Soluble Starch in Bread Crumb. *Cereal Chem.* 57: 141 - 143.
14. SIEBEL, W., A. MENGER, G. HAMPEL und H. STEPHAN 1969. Der Einfluß Von Monoglycerid Emulgatoren auf die Beschaffenheit von Kastenweiß Brot. *Brot und Gebäck* 23: 120 - 121.
15. JACKEL, S.S. 1980. Trends in the Usage of Shortening in Breads and Rolls. *Bakers Digest* 54 (4) 32.