

Protein Emülsiyon Ağıyla Yapılandırılmış Oleojeller

Eda Keskin Uslu¹ , Emin Yılmaz¹  ¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Çanakkale

Geliş Tarihi (Received): 11.06.2018, Kabul Tarihi (Accepted): 07.03.2019

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): eyilmaz@comu.edu.tr (E. Yılmaz)

☎ 0 286 218 00 18 - 2170 📠 0 286 218 05 41

ÖZ

Bitkisel yağlar genellikle hidrojenasyon işlemi ile yapılandırılmakta, bu işlem sonucunda ise *trans* veya doymuş yağ asitlerinin seviyesinde artış gözlenmektedir. Doymuş ve *trans* yağ asitlerinin diyetteki varlığı ile kalp-damar hastalıkları arasındaki ilişki bilinmektedir. Doymuş ve/veya *trans* yağ alımının azaltılmasına yönelik alternatif bir yol olarak ortaya konan oleojelasyon teknolojisinde, bitkisel yağın viskoelastik jel benzeri bir yapıya dönüştürülmesi için organojelatör ajanlar kullanılmakta, ancak ekonomik, verimli ve gıda sınıfı yeni organojelatörlerin belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda bazı gıda kaynaklı proteinlerin ve protein-karbonhidrat komplekslerinin bitkisel yağların yapılandırılmasında kullanılması umut verici bir yenilik olarak ortaya çıkmıştır. Bu sebeple, protein veya diğer polimerlerin bir yağ-su arayüzüne adsorbe edilmesi, ardından su fazının uzaklaştırılmasına dayanan yüksek yağ içeriği ve elastikiyete sahip yüksek iç fazlı emülsiyonların eldesi dikkat çekmektedir. Biyolojik olarak bozunabilir bir protein jel matrisi içine sıvı yağın sabitlenmesiyle gerçekleştirilen yağ yapılandırma işlemi, gıda, farmasötik, nutrasötik ve diğer uygulamalarında yeni ürünler geliştirmek için yeni bir teknik olarak dikkat çekmektedir. Bu derlemenin amacı protein ağ yapılarıyla sıvı yağların yapılandırılmasına (oleojel) ait güncel çalışmaların değerlendirilmesi ve yeni araştırma ihtiyaçlarının ortaya konulmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Oleojel, Protein, Emülsiyon, Yapılandırma, Gıda

Oleogels Structured with Protein Emulsion Network

ABSTRACT

Edible liquid oils are usually structured with hydrogenation process, therefore *trans* and saturated fatty acid contents are enhanced. The relationship between saturated and *trans* fatty acids and cardio-vascular diseases are well documented. In the oleogelation technology, which took attendance as an alternative way of reducing saturated and *trans* fats in diet, the liquid oil is converted into viscoelastic gel liked structure by addition of organogelators, and feasible, economical and food grade organogelators are demanded. It was stated that as structuring agents, the use of proteins and protein-carbohydrate complexes are quite promising. For this reason, protein and other polymers are adsorbed onto the oil-water interface and then water was removed to yield high internal phase emulsions. These emulsions could be used to create the oleogels. Oleogels produced by immobilization of liquid oil in bio-degradable protein matrix could be used in foods, pharmaceuticals and other areas to develop new products, and this technique has recently drawn attention for research. The aims of this review are to evaluate the current studies about protein networks for oil structuring (oleogel), and to identify further research needs in this field.

Keywords: Oleogel, Protein, Emulsion, Structuring, Food

GİRİŞ

Katı ve/veya yarı katı konsistensdeki yağların gıda sektöründe çok önemli bir yeri bulunmaktadır. Ancak doğal katı yağlar oldukça sınırlı olduğu için, sıvı yağlar çeşitli yöntemlerle (hidrojenasyon, interesterifikasyon, paçallama, kristallendirme gibi) yapılandırılmaktadır. Bu işlemlerin bir kısmında, yağda *trans* ve/veya doymuş yağ asitlerinin daha yüksek seviyeye çıkması kaçınılmaz olmaktadır. Doymuş yağların beslenme fazla miktarda yer almasının, *trans* yağ asitlerinin sürekli ve aşırı miktarda tüketilmesinin, koroner kalp hastalığı riskini artırabileceği bilimsel olarak teyit edilmiştir [1,2]. Son yıllarda alternatif bir teknik olarak 'oleojelasyon işlemi' geliştirilmiştir. Bu işlemde, likit yağa katılan bazı organojelasyon ajanlarıyla katı/yarı-katı görünümünde yağ jeli oluşturulurken, yağ asitleri bileşiminde ve izomerisinde herhangi bir değişim oluşmamaktadır. Ayrıca yağın diğer tüm minör bileşenleri de (tokoferoller, steroller, fenolikler) bir değişime uğramadan korunduğu için, oluşturulan oleojel sağlık açısından çok büyük avantajlar sunmaktadır [3-8].

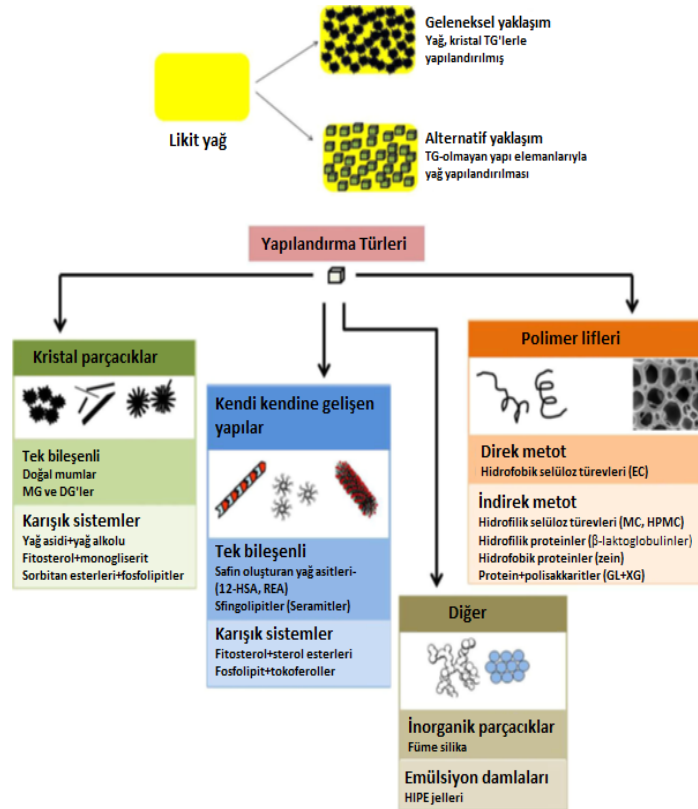
Oleojel (veya organojel), üç boyutlu jel ağı içerisine hapsolmuş termo-geri dönüşümlü düşük polariteli organik bir sıvı olarak tanımlanabilir [9]. Oleojelasyon; sıvı bir yağın viskoelastik özelliklere sahip "jel benzeri" bir yapıya dönüştürülmesi anlamına gelmekte [4,5] olup, doymuş yağların tüketimini azaltan, *trans* yağların gıda ürünlerinden [10] ve insan beslenmesinden [11] çıkarılmasını sağlayan ilginç bir alternatif metottur. Oleojel oluşumu için sıvı yağa çok farklı özelliklerde yapılandırma ajanları yani organojelatörler (veya oleojelatörler) katılmaktadır [1, 4,5, 12]. Organojelatörler

olarak yaygın bir şekilde, mumlar [13], lesitin ve diğer amfifiller [14, 15], orizanol-fitosterol karışımları [16], monogliseritler [17], bazı yağ asitleri, alkoller ve yağ asidi-şeker esterleri [4], seramitler, selüloz türevleri, bazı karbohidrat polimer türevleri ve bazı yenebilir gıda proteinleri [4, 10, 18] kullanılmaktadır. Bunların dışında birçok organojelatör (organik fazları jelleştirebilen ajanlar) bulunmakla beraber, gıdalarda doğrudan kullanmaya uygun değildir. Ayırımı belirtmek için bazen 'oleojelatör' terimi, yemeklik yağlarda jelleşme veya yapılandırma sağlayan, kendileri de yenebilir, güvenli maddeler olarak 'organojelatör' terimi yerine kullanılabilir. Her geçen gün yeni organojelatörler geliştirilmekte veya keşfedilmektedir. Daha düşük dozajda etkili, sağlıklı ve güvenli, gıda yapısı ve lezzetiyle uyumlu, kolay bulunabilir ve ucuz organojelatör ajanlarının keşfi önemli bir araştırma alanıdır [19].

Bu derlemenin amacı, protein biyopolimeri veya protein-karbohidrat kompleksleri kullanılarak geliştirilen yeni tip oleojeller hakkında detaylı bilgi sağlamak ve yeni araştırmalara olan ihtiyaçları ortaya koymaktır. Dolayısıyla, derlemede sadece bu tür jelleştirme üzerinde durulmuş, giriş bölümündeki temel tanımlamalardan sonra diğer oleojel türleri kapsam dışında tutulmuştur.

OLEOJELASYON TEKNİĞİ

Farklı tür jel ajanlarıyla farklı mekanizmalar üzerinden oleojel oluşturmak mümkündür. Şekil 1'de farklı oleojel sistemleri gösterilmiştir [20,1].



Şekil 1. Yağ Yapılandırma Sistemleri [1, 20].

Görüldüğü gibi farklı oleojel tiplerini, kullanılan organojelatör tipi ve jelleşme mekanizması belirlemektedir. İlave edildiği yağda kristal parçacıkları üreten ve sıvı yağı kristaller arasında hapseden kristal parçacıklı yapılar, kendi-kendine yapılanan polimer parçacıkların ve bunların sıvı yağı immobilize etmesine dayanan sistemler, doğrudan gıda polimerlerini yağda çözündürerek, kendi oluşturdukları ağ yapı ile yağı jelleştiren sistemler ve inorganik parçacıklar vasıtasıyla yağı jelleştiren sistemler bulunmaktadır. Bu makelenin kapsamı sadece doğal polimerlerden gıda proteini ağ yapısını ve protein-karbonhidrat komplekslerini kullanarak oleojel geliştirilmesiyle sınırlandırılmıştır. Dolayısıyla diğer organojelatörlerin detayları üzerinde durulmayacaktır.

PROTEİN AĞI TEMELLİ OLEOJELLER

Herhangi bir düşük molekül ağırlıklı jelatör maddesinin bir organik solventi jelleştirip jelleştiremeyeceğini belirlemek için çeşitli çözünürlük parametreleri önerilmiştir. Bunlar arasında dielektrik sabiti, polarite skalası, Hildebrand çözünürlük parametreleri, Kamlet-Taft parametreleri, çözünme entalpisi / entropisi ve Hansen çözünme parametreleri sayılmaktadır [21]. Ancak en güvenilir yolun deneysel araştırma olduğu da bildirilmiştir [22, 23]. Proteinler gibi gıda polimerlerinde ise, hidrofobik yük miktarı ve yük dağılımı yağı hapsedme açısından temel nitelik olarak belirlenmiştir [24]. Ayrıca çoğunlukla proteinlerle birlikte bazı gıda

hidrokolloitleri de kullanılmaktadır. Gıda maddelerinde jelleştirici ajan olarak sıklıkla kullanılan gıda hidrokolloidleri; sulu dispersiyonların koyulaştırılması ve jelleştirilmesi, stabilize köpükler, emülsiyonlar ve dispersiyonlar, partiküllü materyallerin süspansiyon haline getirilmesi ve sinerjinin önlenmesi veya azaltılması da dahil birçok fonksiyonu gerçekleştirmek için kullanılmaktadır [25]. Yemeklik yağları jelleştirme amacıyla kullanılan proteinlere mısırdan bulunan zeinin yanı sıra soyadan elde edilen soya proteini, hayvansal protein olarak jelatin, peyniraltı suyu ve yumurta proteinleri örnek verilebilir. Gıda teknolojisinde jelleşme özelliğinden faydalanılan proteinler Tablo 1'de gösterilmiştir. Bu proteinlerin oleojel oluşturma potansiyeli bulunmaktadır [26].

Proteinler, amfifilik doğaları sebebiyle emülgatörler olarak kullanılmaktadır. Apolar çözücüler için kısmi afiniteye sahip olmalarına rağmen, ağırlıklı olarak hidrofilik olmaları, yağda az dağılabilmelerine yol açmaktadır. Proteinlerin sıvı yağların jelleştirilmesinde kullanılması ilginç bir alternatif metoddur. Ancak proteinler polar olmayan çözücülerde az dağılabilme özelliğine sahip olduğu için, sıvı yağ gibi çözücülerde jel ağı oluşturma kabiliyetleri sınırlıdır. Ekonomik, verimli ve gıda sınıfı olan jelatörlerin belirlenmesine önemli derecede ihtiyaç vardır. Bu amaçla son zamanlarda proteinleri organojelatör olarak denemek için girişimlerde bulunulmuştur [9, 33].

Tablo 1. Gıda işlemede jelleştirici ajanlar olarak kullanılan proteinler

Jelleştirici madde	Kaynak	Bağlama bloğu adı	Uygulama	Kaynak
Jelatin	Hayvan derisi ve kemikleri	Glisin, hidroksiprolin ve prolin amino asitleri	Jöle, şekerleme, reçel, çiklet, yoğurt, krem, peynir ve margarin	[27- 29]
Peynir altı suyu proteini	Peynir altı suyu	Çoğunlukla β -laktoglobulin ve α -laktalbümin gibi globüler proteinleri	Gıda endüstrisinde jelleştirici ve koyulaştırıcı	[30]
Soya proteini	Soya fasulyesi	İki globülin proteininin etkileşimi, glisin ve β -koniglisin	Isı koyucu jel	[31]
Yumurta proteini	Yumurta	Yaklaşık % 70 oranında albümin ve % 30 yumurta sarısı lipoproteinleri	Şekerleme ürünleri için jelleştirici ve koyulaştırıcı madde	[30]
Zein	Mısır	Ağırlıklı olarak prolamin içeren protein	Jöle kaplanmış şeker, fındık, meyve, hap ve diğer kapsüllü yiyecek ve unlu mamüller	[32]

Proteinleri yağ içerisinde çözündürmek veya dağıtmak (dispersiyon) için önerilen teknik çözücü-değişimi yöntemidir. Bu yöntemde önce proteinin sulu çözeltisi hazırlanmakta, daha sonra tuz eklenmesi veya pH ayarı ile proteinin kısmi denatürasyonu sağlanmaktadır. Böylece proteinin iç kısımlarında bulunan hidrofobik amino asit kalıntılarının protein yüzeyine çıkması sağlanmaktadır. Daha sonra çözeltiye yavaş yavaş aseton veya tetrahidrofuran gibi kısmen daha az polar çözücüler eklenmektedir. En sonunda yağ da eklenmektedir. Sıralı bir şekilde yapılan bu işlemle, her

defasında çözgen vakum altında uzaklaştırılmakta ve nihayetinde sulu protein çözeltisindeki su fazı sıvı yağ ile yer değiştirmektedir. Bu şekilde üretilen oleojellerin yeterince dayanıklı oldukları bildirilmiştir. Bu sistemde yağ tutma kapasitesi, protein ağ yapısının esnekliğine veya şişme kapasitesine bağlıdır. Bunu ise polimerin sürekli fazda çözünen ve ağ yapıda elastik çekme gücüyle bağlı kısımları arasındaki dengeden kaynaklandığı bildirilmiştir. Dolayısıyla proteinin kısmi denatürasyon derecesi, izoelektrik pH'dan olan pH farklılığı ve katılan tuz miktarı belirleyici olmaktadır.

Ayrıca çözücü-değişimi sürecinin yavaş olması, protein polimerinin yeni non-polar çözücüyle etkileşimi için de elzemdir. Bu dispersiyon yapma olayında yağ polaritesinin ters orantılı ve yağ minör bileşenlerinin de etkili olduğu belirlenmiştir [24].

Ayçiçeği yağının sürekli faz olduğu bir çalışmada peyniraltı suyu proteini oleojellerini elde etmek için öncelikle protein hidrojenleri hazırlanmış, basit bir solvent değişim prosedürü kullanılarak ısı ile stabilize edilmiş peynir altı suyu protein hidrojenlerinin oleojellere başarılı bir şekilde dönüştüğü bildirilmiştir [9]. De Vries ve ark. [33]'nin yaptığı bir çalışmada peynir altı suyu protein izolat agregatlarını yağ fazına aktarabilmek için ara çözücü olarak asetonu kullanılarak ayçiçek yağına bir çözücü değişim prosedürü uygulanmıştır. Agregatların ağ oluşturmada son derecede etkili olduğu reolojik analiz sonuçları ile ortaya konulmuştur. Yakın zamanda yapılan bir diğer çalışmada peyniraltı suyu proteini izolatı, hidrofilik ve hidrofobik füme silika, aseton ve farklı çözücü koşullarının etkisini değerlendirilmek için araştırılmıştır. Peynir altı suyu agregatları farklı polariteye sahip dört adet sıvı yağ (orta zincirli trigliserid yağı, ayçiçek yağı, sızma zeytinyağı ve hintyağı yağı) çeşidine çözücü değişim prosedürü ile transfer edilerek protein oleojelleri, aynı konsantrasyonda hidrofilik ve hidrofobik koloidal silika partikülleri ile hazırlanan jeller ile karşılaştırılmıştır. Koloidal protein agregatlarının jel oluşturma kabiliyetini diğer koloidal parçacıklarla karşılaştırmak için, iki tür füme silika ayçiçek yağına aynı konsantrasyonda dağıtılmış ve silika parçacıklarının yüzey kimyasına bağlı olarak farklı karakterde jel yapılar elde edilmiştir. Farklı yağ çeşitleriyle, parçacık-parçacık ve parçacık-çözücü etkileşimlerinde farklılıklar oluşurken reolojik davranışın da etkilediği gözlenmiştir [34]. Bazı tahıl proteinleri de (mısır zeini, buğday gluteni, darı kafirini, buğday gliadini gibi) bu amaçla kullanılmıştır. Tahıl proteinleri oldukça kompleks, heterojen, kolay çökelen ve çok zor çözünür polimerlerdir. Çoğu suda, tamponlarda ve tuz çözeltilerinde çözünmezken, sulu alkol çözeltilerinde veya asit, alkali ve deterjan eşliğinde kısmen çözünürdür. Hidrofobik doğaları oleojelasyon için avantaj sayılabilir. Genel olarak emülsiyon veya Pickering emülsiyonu hazırlandıktan sonra, sulu faz liyofilizasyon yöntemiyle veya çözücü değişimi yoluyla uzaklaştırılmakta ve likit yağ ortama eklenmektedir. Diğer yaklaşımda başlangıçta yağ fraksiyonu fazla olan bir emülsiyon oluşturulmakta ve sonrasında su fazı liyofilizasyon ile çekilmektedir. Bu şekilde oluşturulan oleojellerin dayanıklı olduğu ve gıdayla oldukça uyumlu olduğu bildirilmiştir [35]. Bir çalışmada, zein proteini-sodyum stearat kompleksi koloit karışımlarının basit ultrason ile çözüldürülmesinden sonra, su fazı liyofilizasyon ile uzaklaştırılmış ve %92 oranında yağı matriste tutan dayanıklı oleojel geliştirilmiştir [36]. Benzer bir diğer çalışmada, zein proteini, gliserol çözücüsünde 150°C'de çözüldürülmüş ve yağ bağlamada kullanılabileceği ifade edilmiştir [37]. Öte yandan 'janus parçacıklı zein' ile bir homojenizasyon işlemiyle çözücü kullanılmadan zein emülsiyonu üretilmiş ve emülsiyonun termo-dönüşümlü ve dayanıklı olduğu ve dolayısıyla yağ yapılandırma kullanılabileceği bildirilmiştir [38]. Chen ve ark. [39]'nin yaptığı çalışmada hidrofobik zein proteini ve β -karoteini çözmek için

gliserol çözücü olarak kullanılırken soya yağı, zein-gliserol karışık solüsyonlara belirli bir hacimde ilave edilerek karıştırılmış ve tam jelleşme için oda sıcaklığında soğutulmuştur. Zeinin yağ-gliserol arayüzlerinde toplandığı, belirli bir üç boyutlu ağ için yarı katı jelini destekleyen şerit benzeri yapılarla hidrofobik olarak tutunduğu cry-SEM ile gözlenmiştir. Zein ve β -karotenin hidrofobik etkileşimi sebebiyle artan β -karoten ilavesinin, zein ile stabilize edilmiş emüljindeki jel mukavemetini zayıflatarak yayılma özelliklerini geliştirdiği reolojik ölçümlerle tespit edilmiştir. Aynı çalışmada β -karoten bakımından zenginleştirilmiş zein bazlı emüljilerin kek için margarin alternatifi olarak kullanılma potansiyali araştırılmış, zein bazlı emüljeller yüksek seviyede protein çapraz bağlanma sebebiyle standart kek ile kıyaslanabilir bir fonksiyonel özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Kafirin, darıda bulunan prolamin sınıfı bir proteindir ve suda çözünmez. Su-alkol karışımlarında ise çözünebilir. Kafirin proteini kullanılarak iç yağ fazı %78'e kadar varan dayanıklı Pickering emülsiyon üretilmiştir [40]. Ancak henüz oleojel çalışması yapılmamıştır. Liu ve ark. [3]'nin yaptığı bir çalışmada buğday gluteni-gliserol süspansiyonlarına mısır yağı yavaş yavaş ilave edilerek homojenize edilmiş, buğday gluteni, disülfid (S-S) bağlarının yeniden dağıtılmasını içeren yüksek sıcaklıklarda polimerizasyon/çapraz bağlanmaya uğrayarak protein ağını oluşturmuş böylece minimum buğday gluteni konsantrasyonuna sahip kendi kendine oluşabilen emülsiyon jellerinin oluşumu tespit edilmiştir.

YÜKSEK İÇ FAZ EMÜLSİYONLARI (HIPE) TEMELLİ OLEOJELLER

Yüksek iç faz emülsiyonları (HIPE), bir protein ve bir karbonhidrat polimerinin birlikte oluşturduğu ve yağ oranı %70'in üzerinde (kütlesel yağ fraksiyonu 0.74 veya yüksek) olan emülsiyonlardır. Bu emülsiyonun hazırlanabilmesi için proteinin karbonhidrat polimeri ile kompleks yapması zorunludur. HIPE hazırlamak için önce uygun protein ve polimerler seçilir ve kompleks oluşumu için proteinin pl değerinden uzak pH'lara ayarlama yapılır. Yapıyı bir arada tutan kuvvet çoğunlukla H-bağlarıdır. Ayrıca, konsantrasyon, polimer tipi, yük dağılımı da etken parametrelerdir. Kompleksasyon sonucunda tek faz oluşursa emülsiyon başarılıdır. Ayrılmış (segregate) faz oluşumu emülsiyonun kırılmasına sebep olur. Bu durumda bileşenlerin oranları değiştirilerek yeni bir dayanıklı emülsiyon hazırlanır. Yağ oranı ne kadar yüksek olursa, daha sonraki kurutma (suyu uçurma) işlemi de o kadar kolay olur. Dolayısıyla mümkün olduğunca yağ oranı yüksek, ancak dayanıklı HIPE tipi emülsiyonlar üretilmelidir. Suyun uzaklaştırılması düşük sıcaklıkta ve vakum altında yapılacağı gibi liyofilizasyon ile de yapılabilir. Geriye kalan jel-içinde-yağ yapısının homojenliğini koruması ve oleojel yapısını kazanması için yapılan son işlem jelin ultra-turraks ile kısa süreli (6500 rpm ve 20 saniye) karıştırılmasıdır. Elde edilen yapının dayanıklı ve oleojel yapısında olduğu ve güvenle gıdalarda katı yağ ikamesi olarak kullanılacağı bildirilmiştir [41].

Yüksek iç faz emülsiyonları (HIPE'ler), proteinle stabilize edilmiş su içinde yağ emülsiyonlarının, ara yüzeyde protein çapraz bağlama ve su buharlaştırma işlemi ile yağ içinde bir protein jölesine dönüştürülebileceği tamamen tersinir bir jel, hidrofilik biyopolimerler ile stabilize edilmiş yağ fazının hacim fraksiyonunun 0.74'ün üzerinde olduğu konsantre emülsiyon olarak ifade edilebilir [42, 3]. Proses, proteinlerin veya diğer polimerlerin bir yağ-su arayüzü üzerine adsorbe edilmesine (kimyasal çapraz bağlama ile birlikte veya olmadan), daha sonra su fazının buharlaştırılmasına dayanan, yüksek bir yağ içeriği (ağırlıkça %99'un üzerinde) ve elastikiyete sahip yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE) elde etmeye dayanmaktadır. Protein stabilize edilmiş arayüzün termal [43] veya enzimatik çapraz bağlanması [44, 45], arayüze elastikiyet sağlamak için etkili bir yöntemdir. Jelleşme için genellikle gerekli olan çapraz bağlama, jellere karakteristik bir elastikiyet, mukavemet ve akış davranışı kazandırmaktadır [46].

Mezzenga [47]'nin yaptığı çalışmada, çapraz bağlanmış protein ile stabilize edilmiş su içinde yağ emülsiyonunu kurutarak bir oleojel elde ettiklerini bildirmişlerdir. Söz konusu teknikte, yağ damlacıklarının arayüzüne adsorbe edilen proteinler, termal işlem veya glutaraldehit ile kimyasal çapraz bağlanma ile bir protein ağı oluşturmuştur. Bu amaçla zeytinyağı, parafin yağı ve β -laktoglobulin kullanılarak jeller hazırlanmış; yağ önce protein açısından zengin bir su fazında emülsiyon haline getirilmiştir. Emülsiyon, yağ-su arayüzlerine proteinin tam olarak adsorbe olması için belli süre bekletilmiş, ardından emülsiyonun sürekli fazı adsorbe edilmemiş proteinin uzaklaştırılması için su içinde adsorbe edilmemiş proteinler mümkün olduğunca yıkanmıştır. Daha sonra ara yüzeydeki protein termal işlemle veya glutaraldehit ile yapılan kimyasal reaksiyonla çapraz bağlanarak ağ yapısı oluşturulmuştur. Adsorbe edilmiş protein katmanlarının çökmesini önlemek için kurutma esnasında düşük molekül ağırlıklı ve uçucu olmayan gliserol eklenmiştir. Kurutma aşamasında emülsiyon bir dizi geçişe uğrayarak emülsiyon haline getirilmiş yağ damlacıklarının şekli bir küreden polihedral köpük benzeri bir yapıya (kelvin hücresi) dönüştüğü gözlenmiştir. Daha sonra sistemde, kuru köpüğün tipik hava kabarcıkları yerine yağ damlacıkları yerleştirilmiştir. Bir küreden çok yüzlü yapıya geçiş, damlacık yüzey alanına %10'luk bir artışa yol açtığı gözlenirken, arayüzey gerilimin artması daha yüksek bir elastikiyetin meydana gelmesine sebep olmuştur.

Patel ve ark. [48] tarafından yapılan çalışmada jelatin ve ksantin biyopolimerleri ile stabilize edilmiş ve başka bir yüzey aktif madde içermeyen su içinde yağ emülsiyonu formüle edilmiş, ardından su fazının tamamen uzaklaştırılması (emülsiyonun kurutulması) ile yüksek konsantrasyonda likit yağ içeren (%97'nin üzerinde) yapılandırılmış katı sistemlerin oluşumu gözlenmiştir. Kısaca, düşük viskoziteli apolar sıvıları 10^3 - 10^5 Pa'luk bir kesme elastik modülü ile elastik katılara dönüştürmeyi sağlayan yöntemde stabilize protein damlacıklarından mono-dispers bir boşluk doldurma emülsiyonu oluşturulmuş, daha sonra emülsiyona yaklaşık %0.5 oranında gliserol ilave edilerek emülsiyon kurutulmuştur.

Bu uygulama, protein lamellerinin sürekli fazın içinde köpük oluşturarak bir yüksek ara yüzey fazı oluşturmaya (HIPE) yol açmıştır. Oluşan emülsiyonun şeffaf, elastik özellikleri zayıf ve güçlü davranışına sahip olduğu belirtilirken, elastikiyetin başlangıçta bir su içinde yağ emülsiyon kalıbının arayüzünde adsorbe edilen, üç boyutlu bir protein ağı tarafından sağlandığı gözlenmiştir. Söz konusu protein ağ yapısı, bitişik çok düzlemli hücrelerdeki protein filmleri tarafından oluşturulan protein ikili tabakalarından oluştuğu ortaya konmuştur. Prosedür, düşük viskozite ve üretim kolaylığı sağlayarak hidrofobik sıvıların katı özellik oluşturmaya için ilgi çekici bir strateji sunarken, yağ fazının kimyasal doğasını koruyarak emülsiyonun fiziksel özelliklerini değiştirmektedir [42].

SONUÇ

Hızla gelişen teknoloji ile birlikte tüketicilerin bilinçlenerek sağlıklı ve güvenilir gıdaya taleplerinin artması; insan sağlığını tehdit eden gıda maddeleri ile ilgili endişeyi de arttırmıştır. Doymuş ve *trans* asitli yağ tüketiminin sağlığa olumsuz etkisi bilim dünyasının ilgisini çeken bir konu olmuştur. Beslenmede doymuş yağ asitlerinin fazla miktarda bulunması ve *trans* yağ asitlerinin sürekli ve aşırı tüketilmesinin koroner kalp hastalığı riskini arttırabileceğinin bilimsel olarak açıklanması, araştırmacıları doymuş ve *trans* yağ asitleri içermeyen lipit esaslı gıda ürünleri üretmek için yeni alternatif stratejiler aramaya yöneltmiştir. Bu sebeple oleojeller ilgi odağı haline gelmiştir. Likit yağların yarı katı yağa dönüştürülmesi için genellikle yağ asitleri veya alkoller, mumlar, fitositosteroller ve lesitin gibi düşük molekül ağırlıklı organojelatörler ile çalışılmış ancak verimli, ekonomik ve gıda sınıfı organojelatörlerin keşfine olan ihtiyaç da belirlenmiştir. Bundan dolayı yemeklik kalitede ve GRAS statüsünde alternatif organojelatör ajanlarının geliştirilebilmesi için, gıda endüstrisinde iyi jelleştirme yeteneğine sahip protein ve polisakkaritlerin organojelatör olarak kullanımına yönelik araştırmalar devam etmektedir. Protein emülsiyon ağ yapısının kurutulması veya çözücü değişimi esaslı ile veya su içinde yağ emülsiyonlarının, arayüz protein çapraz bağlama ve su buharlaştırma ile bir yağ içinde protein jeline dönüştürülebileceği gösterilmiştir. Benzer şekilde yeni bir yaklaşım olarak, yüksek iç faz emülsiyonlarına (HIPE) olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Birçok alanda uygulama bulan oleojellerin üretimine yönelik yeni organojelatörlerin keşfi önemli olup yeni ürün geliştirilmesinde umut vaat etmektedir. Diğer gıda proteinleri ve protein-karbonhidrat polimer kompleksleri ile yağ yapılandırma çalışmalarının artarak devam edeceği ve konunun güncel bir araştırma sahası olduğu bu derleme ile ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Patel, A.R., Dewettinck, K. (2016). Edible oil structuring: An overview and recent updates. *Food & Function*, 7(1), 20-29.
- [2] Mozaffarian, D., Clarke, R. (2009). Quantitative effects on cardiovascular risk factors and coronary heart disease risk of replacing partially hydrogenated vegetable oils with other fats and

- oils. *European Journal of Clinical Nutrition*, 63, S22-S33.
- [3] Liu, X., Chen, X-W., Guo, J., Yin, S-W., Yang, X-Q. (2016). Wheat gluten based percolating emulsion gels as simple strategy for structuring liquid oil. *Food Hydrocolloid*, 61, 747-755.
- [4] Co, E.D., Marangoni, A.G. (2012). Organogels: An alternative edible oil-structuring method. *Journal of American Oil Chemical Society*, 89(5), 749–780.
- [5] Rogers, M.A., Wright A.J., Marangoni A.G. (2009). Oil organogels: the fat of the future? *Soft Matter*, 5, 1594-1596.
- [6] Patel, A.R., Schatteman, D., Lesaffer A., Dewettinck, K. (2013a). A foam-templated approach for fabricating organogels using a water-soluble polymer. *RSC Advances*, 3, 22900-22903.
- [7] Patel, A.R., Schatteman D., De Vos W.H., Dewettinck, K. (2013b). Shellac as a natural material to structure a liquid oil-based thermo reversible soft matter system. *RSC Advances*, 3, 5324-5327.
- [8] Perneti, M., van Malssen, K.F., Flöter, E., Bot, A. (2007a). Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(4-5), 221-231.
- [9] De Vries, A., Hendriks, J., van der Linden, E., Scholten, E. (2015). Protein oleogels from protein hydrogels via a stepwise solvent exchange route. *Langmuir*, 31(51), 13850-13859.
- [10] Patel, A.R., Cludts, N., Sintang, M.D.B., Lesaffer, A., Dewettinck, K. (2014a). Edible oleogels based on water soluble food polymers: Preparation, characterization and potential application. *Food & Function*, 5(11), 2833-2841.
- [11] Rogers, M.A., Strober, T., Bot, A., Toro-Vazquez, J.F., Stortz, T., Marangoni, A.G. (2014). Edible oleogels in molecular gastronomy. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 2, 22-31.
- [12] Rogers, M.A. (2009). Novel structuring strategies for unsaturated fats-meeting the zero-trans, zero-saturated fat challenge: A review. *Food Research International*, 42(7), 747-753.
- [13] Blake, A.I., Co, E.D., Marangoni, A.G. (2014). Structure and physical properties of plant waxcrystal networks and their relationship to oil binding capacity. *Journal of American Oil Chemical Society*, 91(6), 885-903.
- [14] Nikiforidis, C.V., Scholten, E. (2014). Self-assemblies of lecithin and α -tocopherol as gelators of lipid material. *RSC Advances*, 4(5), 2466-2473.
- [15] Perneti, M., van Malssen, K.F., Kalnin, D., Flöter, E. (2007b). Structuring edible oil with lecithin and sorbitan tri-stearate. *Food Hydrocolloid*, 21(5-6), 855-861.
- [16] Bot, A., Agterof, W.G.M. (2006). Structuring of edible oils by mixtures of γ -oryzanol with β -sitosterol or related phytosterols. *Journal of American Oil Chemical Society*, 83(6), 513-521.
- [17] Da Pieve, S., Calligaris, S., Co, E., Nicoli, M.C., Marangoni, A.G. (2010). Shear nanostructuring of monoglyceride organogels. *Food Biophysics*, 5(3), 211-217.
- [18] Patel, A.R., Rajarethinem, P.S., Grędowska, A., Turhan, O., Lesaffer, A., De Vos, W.H., Van De Walle, D., Dewettinck, K. (2014b). Edible applications of shellac oleogels: spreads, chocolate paste and cakes. *Food & Function*, 5, 645-652.
- [19] Sagiri, S.S., Samateh, M., John, G. (2018). Biobased molecular structuring agents. In: Edible oil structuring: concepts, methods and applications. Edited by A.R., Patel. Royal Soc. Chem, Cambridge, UK. pp. 25-52.
- [20] Patel, A.R., Dewettinck, K. (2015). Comparative evaluation of structured oil systems: Shellac oleogel, HPMC oleogel and HIPE gel. *European Journal Lipid Science and Technology*, 117(11), 1772-1781.
- [21] Bonnet, J., Suissa, G., Raynal, M., Bouteiller, L. (2014). Organogel formation rationalized by hansen solubility parameters: dos and don'ts. *Soft Matter*, 10, 3154-3160.
- [22] Marangoni, A.G., Garti, N. (2011). Food oil gels: new strategies for structuring edible oils. In: Edible oleogels: Structure and health implications. Edited by A.G., Marangoni, N., Garti. AOCS Press, Urbana, Illinois, 352s.
- [23] Patel, A.R. (2015). Alternative routes to oil structuring. Springer International Publishing, AG Switzerland. 70p.
- [24] Scholten, E., De Vries, A. (2018). Proteins as building blocks for oil structuring. In: Edible oil structuring: concepts, methods and applications. Edited by A.R., Patel. Royal Soc. Chem, Cambridge, UK. pp. 150-174.
- [25] Sutherland, I.W. (2007). Biotechnology of microbial polysaccharides in food. In: Food Biotechnology, Shetty, K., Paliyath, G., Pometto, A., Levin, E. (2nd Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 193-220.
- [26] Banerjee, S., Bhattacharya, S. (2012). Food gels: gelling process and new applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52, 334-346.
- [27] Ward, A.G., Courts, A. (1977). The science and technology of gelatin. Academic Press, London, New York, 564p.
- [28] Schrieber, R., Gareis, H. (2007). Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 347p.
- [29] Oakenfull, D. (1987). Gelling agents. *Critical Reviews Food Science and Nutrition*, 26(1), 1-25.
- [30] Aguilera, J.M., Rademacher, B. (2004). Protein gels. In: Proteins in Food Processing. Edited by, R.Y. Yada. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, New York, pp. 468-482.
- [31] Bhattacharya, S., Jena, R. (2007). Gelling behavior of defatted soybean flour dispersions due to microwave treatment: Textural, oscillatory, microstructural and sensory properties. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1305-1314.
- [32] Shahidi R, Synowiecky, J. (1991). Isolation and characterization of nutrients and value added products from snow crab (*Chionocetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39(8), 1527-1532.

- [33] De Vries A., Wesseling, A., van der Linden, E., Scholten, E. (2017a). Protein oleogels from heat-set whey protein aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 486, 75–83.
- [34] De Vries, A., Gomez, Y.L., van der Linden, E., Scholten E. (2017b). The effect of oil type on network formation by protein aggregates into oleogels. *RSC Advances*, 19, 11803-11812.
- [35] Liu, X., Yang, X-Q. (2018). Cereal protein-based emulsion gels for edible oil structuring. In: *Edible oil structuring: concepts, methods and applications*. Edited by A.R., Patel, Royal Soc. Chem, Cambridge, UK. pp. 198-216
- [36] Zou, Y., Guo, J., Yin, S.W., Wang, J.M., Yang, X.Q. (2015). Pickering emulsion gels prepared by hydrogen-bonded zein/tannic acid complex colloidal particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 7405-7414.
- [37] Osborne, T.B. (1987). The amount and properties of the proteins of the maize kernel. 2. *Journal of the American Chemical Society*, 19(7), 525-532.
- [38] De Vries, A., Nikiforidis, C.V., Scholten, E. (2014). Natural amphiphilic proteins as tri-block Janus particles: Self-sorting into thermo-responsive gels. *Europhysics Letter*, 107, 58003.
- [39] Chen, X.W., Fu, S.Y., Hou, J.J., Guo, J., Wang, J.M., Yang, X.Q. (2016). Zein based oil-in-glycerol emulgels enriched with β -carotene as margarine alternatives. *Food Chemistry*, 211(15), 836–844.
- [40] Xiao, J., Wang, X.A., Gonzalez, A.J.P., Huang, Q. (2016). Kafirin nanoparticles-stabilized Pickering emulsions: Microstructure and rheological behavior. *Food Hydrocolloids*, 54, 30-39.
- [41] Wijaya, W., Van Der meeren, P., Patel, A.R. (2018). Oleogels from emulsion (HIPE) templates stabilized by protein-polysaccharide complexes. In: *Edible oil structuring: concepts, methods and applications*. Edited by A.R., Patel. Royal Soc. Chem, Cambridge, UK. pp. 175-197.
- [42] Romoscanu, A.I., Mezzenga, R. (2006). Emulsion-templated fully reversible protein-in-oil gels. *Langmuir*, 22(18), 7812-7818.
- [43] Romoscanu, A., Mezzenga, R. (2005). Cross linking and rheological characterization of adsorbed protein layers at the oil-water interface. *Langmuir*, 21(21), 9689-9697.
- [44] Kellerby, S.S., Gu, Y.S., McClements, D.J., Decker, E.A. (2006). Lipid oxidation in a menhaden oil-in-water emulsion stabilized by sodium caseinate cross-linked with transglutaminase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(26), 10222-10227.
- [45] Cho, Y.H., Shim, H.K., Park, J., 2003. Encapsulation of fish oil by an enzymatic gelation process using transglutaminase cross-linked proteins. *Journal of Food Science*, 68(9), 2717-2723.
- [46] Lynch, S.A., Mullen, A.M., O'Neill E.E., Garcia, C.A. (2017). Harnessing the potential of blood proteins as functional ingredients: A review of the state of the art in blood processing. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 330-344.
- [47] Mezzenga, R. (2011). Protein-templated oil gels and powders. In: *Edible oleogels: structure and health implications*. Edited by A.G., Marangoni, N., Garti. AOCS Press, Urbana, Illinois, pp. 271-294.
- [48] Patel, A.R., Rajarethinam, P.S., Cludts, N., Lewille, B., De Vos, W.H., Lesaffer, A., Dewettinck, K. (2015). Biopolymer-based structuring of liquid oil into soft solids and oleogels using water-continuous emulsions as templates. *Langmuir*, 31(7), 2065-2073.