T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

NANO PARTİKÜL DOĞAL GIDA POLİMERLERİNİN FARKLI SICAKLIKLARDAKİ ETKİLEŞİMLERİNİN REOLOJİK YÖNDEN İNCELENMESİ

Proje No:
FBA-2012-4077

Proje Türü
Normal Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Mahmut DOĞAN

Araştırmacının Adı Soyadı
Arş. Gör. Duygu ASLAN
Vildan GÜRMERİÇ

E.Ü. MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

KASIM 2014
KAYSERİ

TEŞEKKÜR

FBA-2012-4077 kodlu ve "**Nano Partikül Doğal Gıda Polimerlerinin Farklı Sıcaklıklardaki Etkileşimlerinin Reolojik Yönden İncelenmesi**" başlıklı araştırma projesi kapsamında vermiş olduğu maddi destekten dolayı Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

Proje Yürütücüsü
Prof. Dr. Mahmut DOĞAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR 3
İÇİNDEKİLER 4
ŞEKİL VE TABLO DİZİNİ 5
ÖZET 6
ABSTRACT 7
1. GİRİŞ 8
2. GENEL BİLGİLER 9
2.1 Hidrokolloidler 9
2.1.1. Karragenan 11
2.1.2. Karboksimetil Selüloz 11
2.1.3.Guar Gam 12
2.1.4. Ksantan Gam 12
2.1.5. Pektin 13
3. MATERYAL VE YÖNTEM 14
3.1. Materyal 14
3.2. Yöntem 14
3.2.1. Gam solüsyonlarının Hazırlanması 14
3.2.2. Boyut Küçültme Çalışması 14
3.2.3. Partikül Boyutu Analizi 14
3.2.4. Reolojik Analizler 15
4. BULGULAR 16
4.1. Boyut Küçültme ve Partikül Büyüklüğü Sonuçları 16
4.2. Reolojik Analiz Sonuçları 18
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 21
6. KAYNAKLAR 24

ŞEKİL VE TABLO DİZİNİ

Şekil 1. Biyopolimer parçacıklar çeşitli formlar alabilir. En yaygın formları: (i) hidrojel partikülleri, (ii) Hidrojel parçacıkları (dolu), (iii) biyopolimer partikülleri, (iv) İnklüzyon kompleksleri ve (v) polielektrolit kompleksler. 10
Tablo 1. Gamların öğütme öncesi ve sonrası partikül büyüklükleri (µm) 16
Şekil 2.1. Pektin'e ait SEM görüntüleri a) Öğütme öncesi b) Öğütme sonrası (500 kat büyütme oranı) 16
Şekil 2.2. CMC hidrokolloidine ait SEM görüntüleri a) Öğütme öncesi b) Öğütme sonrası (500 kat büyütme oranı) 17
Şekil 2.3. Guar gum'a ait SEM görüntüleri a) Öğütme öncesi b) Öğütme sonrası (500 kat büyütme oranı) 17
Şekil 2.4. Ksantan gum'a ait SEM görüntüleri a) Öğütme öncesi b) Öğütme sonrası (500 kat büyütme oranı) 17
Şekil 3. Gam solüsyonlarının yatışkan hal sıcaklık süpürmesi 19
Şekil 4. Gamların öğütme öncesi ve sonrası reolojik özellikleri……20

ÖZET

Hidrokolloidler (gamlar), kıvam artırıcı veya jelleştirici bir etki vermek amacıyla suda dağılabilen veya çözünebilen polimerik maddelerdir. Mikro ve nanopartiküller fizokimyasal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle gıda sektöründe özellikle gıda katkı maddeleri alanında geniş kullanım alanı bulmaktadır. Araştırma kapsamında gıda sanayinde çok farklı alanlarda kıvam vermek ve ortamı stabilize etmek amaçlı olarak kullanılan guar gum, ksantan gum, karboksi metil selüloz (CMC), pektin, karragenan, gibi bazı doğal gıda polimerlerinin mevcut partikül büyüklükleri küçültülerek göstermiş oldukları reolojik davranışları incelenmiştir. Proje dahilinde 25, 40, 60, 80˚C olmak üzere dört farklı sıcaklık derecesinde reolojik özellikler incelenmiş ve çalışılan numunelerin boyut küçültme işleminden önce ve sonra SEM görüntüleri alınarak ortalama tanecik büyüklüğü belirlenmiştir. Boyut küçültme işlemi ile birlikte hazırlanan % 1'lik gum solüsyonlarının K (kıvam katsayısı) değerinde azalma gözlenmişken, n (akış davranış indeksi) değerinde artma gözlenmiştir. Ayrıca yapılan sıcaklık süpürmesi (temparature sweep) testi sonucunda da sıcaklığın artması ile birlikte örnek solüsyonlarının viskozitesinin azaldığı gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrokolloidler, Reoloji, Boyut küçültme, SEM.

ABSTRACT

Hydrocolloids (gums) are polymeric substances which are soluble or dispersible in water and are used as thickening and gelling agents. Micro and nanoparticles are widely used in food industry especially in area of food additives due to their physicochemical and functional properties. In this research, some of the hydrocolloids that are used in food industry as stabilizing and thickening agents such as guar gum, xantan gum, carboxymethylcellulose (CMC), pectin and carrageenan were rheologically investigated after particle size reduction. In this study, particle sizes of gums before and after milling were analyzed with Scanning Electron Microscopy (SEM) and rheological properties of gums were determined at four different temperatures 25, 40, 60, 80˚C. Consistency coefficient (K) of 1 % solution of size reduced gums was decreased, whereas flow behavior indexes (n) were increased with size reduction. Additionally, the viscosity of the gum solutions was decreased with increasing temperature analyzed by the method of temperature sweep test.

Keywords: Hydrocolloids, Rheology, Particle size reduction, SEM.

1. GİRİŞ

Mikro ve nanopartiküller fizokimyasal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle gıda sektöründe özellikle gıda katkı maddeleri alanında geniş kullanım alanı bulmaktadır. Spesifik özelliklere sahip partiküllerin tasarımı, son yıllarda nanoteknoloji ilkelerinin gıda uygulamaları alanına girmesine neden olmuştur (Joye and McClements, 2014). Nanoteknoloji, gıda alanında aktif bileşenlerin salınması (de Vos ve ark., 2010), tuz algılanmasının artırılması ve gıdaların reolojilerinin modifiye edilmesi (Burey ve ark., 2008), optik özelliklerin değiştirilmesi (Chung ve ark., 2014) gibi birçok farklı nedenle kullanılmaktadır. Nanoteknoloji yaklaşık olarak 1 ile 100 nm boyutlarındaki maddelerin özelliklerini inceleyen bilim dalıdır ve bilim adamları 100 nm'yi nanoteknoloji alanının üst sınırı olarak belirtirler (Weiss et al., 2006). Gıdada kullanılan nano ve mikropartiküller; biyopolimerler, lipidler, yüzey aktif maddeler ve mineraller dâhil olmak üzere birçok farklı malzemeden üretilebilir. Bir biyopolimer parçacığın boyutu gıdaların fizikokimyasal özellikleri (optik, reoloji ve stabilite), enkapsülasyon karakteristikleri, gastrointestinal sistem içerisindeki davranışları gibi işlevsel özelliklerini değiştirebilir. Bir biyopolimerin gıda ürünlerinde kabul edilebilirliği ağız içerisinde algılanma durumundan etkilenir. Genel olarak, 50–100 µm büyüklüğündeki partiküller ağızda pütürlü his verirler ve ağızdaki algılama aynı zamanda diğer partikül özellikleri ve biyopolimeri çevreleyen ortama bağlı olarak da değişir (Joye and McClements,2014). Hidrokolloidler, sıvı ve yarı sıvı gıdaların kıvam ve tekstürel (reolojik özellikler) karakteristiklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan kompleks karbonhidratlardır (Pilizota, Subaric, & Lovric, 1996). Genellikle, hidrokolloidlerin gıda maddelerinin tat ve lezzet üzerinde doğrudan etkisi olmamakla birlikte jel oluşumu, su tutma, emülgatör işlevi görme gibi önemli etkilere sahiptir. Gıdaların reolojik özellikleri özellikle gıda işleme ünitelerinin tasarımın da oldukça önemlidir ve gıdaların akış özellikleri sıvıların viskozite ve yoğunluklarına bağlıdır (Cancela et al., 2004). Gıdaların reolojik özellikleri de sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Proje kapsamında gıda endüstrisinde çok yaygın kullanılan bazı doğal gıda polimerlerinin nano partikül büyüklüğündeki reolojik akış davranış modellerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Partikül büyüklükleri azaltılan biyopolimerlerin akış davranış özellikleri ve kıvam katsayıları incelenerek viskoziteleri araştırılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklık uygulamalarının boyut küçültme işleminden önce ve sonraki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

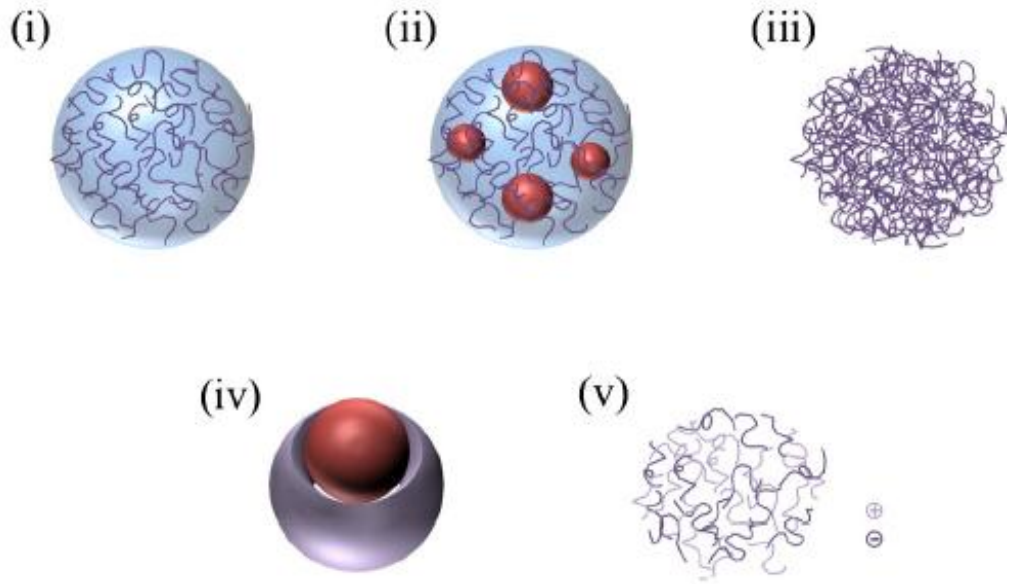
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Hidrokolloidler

Hidrokollidler (gamlar), kıvam artırıcı veya jelleştirici bir etki vermek amacıyla suda dağılabilen(dispersiyon) veya çözünebilen polimerik maddelerdir. Hidrokolloid terimindeki "hidro" Yunanca su anlamında;`kolloid' deyimi ise Fransızca da "col" (tutkal) ; `oid' (benzer) sözcüklerinden oluşur. Gamların ortaya çıkışı binlerce yıl öncesindendir ve gam terimi ilk olarak, yapışkan, zamkımsı, bitkilerden sızan doğal maddeler için kullanılmıştır. İsrail halkının beslenmiş oldukları cennet helvası ile Mısırlıların mumyalamada `arabik' denilen zamkımsı bir maddeyi kullanmaları da bu bilgilerimizi doğrular niteliktedir. Gamın teknik olarak kabul edilen tanımı ise, kıvam artırıcı ve/veya jelleştirici etki vermek için suda dağılabilen veya çözünebilen polimerik karbonhidratlar olarak açıklanmaktadır. Bu tip maddeler kolloidal yapıda ve hidrofilik kolloid özellikte olduklarından "hidrokolloidler" olarak da adlandırılırlar (Glicksman,1969). Gıda endüstrisinde gamlar, jelleştirici, kıvam artırıcı, stabilize edici ve süspansiyon oluşturucu ajanlar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Glicksman 1980; Anderson and Andon 1988; Ward et al. 1993). Bu yaygın kullanımın nedenleri arasında, hidrokolloidlerin kaliteyi iyileştirmeleri ve geliştirilen yeni teknolojilerin kullanılmasına ve bu teknolojilerdeki üretimi ve ekipmanlarının uygulanmasına olanak sağlamaları gösterilmektedir (Davidson 1980).Uluslararası gıda kodeksi (CAC) tarafından yapılan gıda katkı maddeleri sınıflandırılmasında, gam adı altında bir sınıf oluşturulmamıştır. Ancak söz konusu maddeler yukarıda belirtilen fonksiyonları doğrultusunda "jelleştirme ajanları" ve "kalınlaştırıcılar" olmak üzere iki ana sınıf altında toplanmaktadırlar (Nussinovitch 1997). Gamların gıdalardaki önemli fonksiyonları ise şu şekildedir:

- Su tutma ve nem buharlaşması oranlarını azaltma
- Donma derecesini değiştirme
- Buz-kristal oluşumunu modifiye etme
- Reolojik özellikleri veya viskoziteyi düzenleme yönünde etkileri bulunmaktadır.

Genellikle suda çözünebilir gamlar olarak bilinen hidrokolloidler çeşitli biyolojik kaynaklardan elde edilen ve değişik arıtma işlemlerine tabi tutulan ve esas olarak çözünebilir liflerden oluşan polimerik karbonhidratlardır (Ward and Andon, 1993) ve biyopolimer parçacıklar, yapılarına göre hidrojel partikülleri, inklüzyon ve polielektrolit kompleksleri gibi sınıflara ayrılır (Şekil 1). Hidrokolloidlerin bir çoğu molekül içinde birleşimi olarak kalsiyum, potasyum, magnezyum ve bazen de diğer metalik katyonları bulunduran anyonik veya nötral kompleks ve dallanmış heteropolisakkaritlerin bir grubunu oluşturmaktadırlar (Glicksman, 1980). Düzgün, tek düze bir yapıyı oluşturmak, stabilize ve emülsifiye etmek, kıvam artırmak ve daha bir çok amaç için kullanılan hidrokolloidlerin gıda ürünlerinde etkileri ve kullanım oranları çok farklıdır.



Şekil 1. Biyopolimer parçacıklar çeşitli formlar alabilir. En yaygın formları: (i) hidrojel partikülleri, (ii) Hidrojel parçacıkları (dolu), (iii) biyopolimer partikülleri, (iv) İnklüzyon kompleksleri ve (v) polielektrolit kompleksler.

2.1.1. Karragenan

Karragenan ilk olarak İrlanda yosunu diye bilinen Chondurus crispus adlı kırmızı deniz yosunundan ekstrakte edilmiştir (Towle,1973). Karragenanların en önemli özelliklerinden birisi, su veya süt bazlı gıdalarda düşük konsantrasyonlarda farklı çeşitlerde jel yapabilmeleridir (Mabeu ve Fleurence 1993). Bu yüzden gıda sanayiinde jel yapıcı ve bağlayıcı, koyulaştırıcı, stabilizör ajanlar olarak kullanılmaktadırlar. Mandıra tipi ürünlerde karragenanın tipik etkisine, süt jellerinde, tart tipi pastaların dolgularında, donmuş tatlılarda, pastörize ve sterilize edilmiş sütlerde rastlanılmaktadır (Stanley 1987; Thomas 1992). "Şekerleme tipi ürünlerde ise, selüloz gamı ve karragenanın birlikte veya her ikisinden birinin tek başına kullanımıyla önemli oranda yağı azaltılarak daha düşük kalorili ürünler üretilebilmektedir (Izzo et al. 1995). Kuvvetli düzeyde anyonik yüklü polielektrolitler olarak bilinen karragenanların, değişen sülfatlanma derecelerine göre; κ -(kapa), λ -(lambda), ι -(iota), μ-(mü), ξ -(ksi) ve θ -(tita) gibi farklı fraksiyonları bulunmaktadır. Bilinen tüm karragenanlar, beta (1-3), alfa (1-4) alternatif glikozidik bağlar ile bağlanmış D-galaktopiranozil birimlerinden oluşan aynı tip iskelet yapıyı içermektedirler. Karragenanın yedi farklı fraksiyonunda yer alan önemli yapısal farklılıkların; 3,6-anhidro-alfa-D-galaktopiranozil birimlerinin miktarından, piranoz halkasındaki ester sülfat gruplarının sayısı ve pozisyonundan, sülfat grupları ile bağlanmış katyonlardan ve piranoz halkasının konformasyonundan kaynaklanmaktadır (Gliksman,1969).

2.1.2. Karboksimetil Selüloz

Genellikle CMC olarak isimlendirilen sodyum karboksimetil selüloz bir anyonik, polielektrolit selüloz türevi olup, gıda endüstrisinde yaygın kullanım alanı bulmaktadır (Greminger and Krumel 1980; Stelzer and Klug 1980; Zecher and Van Coille 1992). CMC gıdalara genellikle %0,1-0,5 oranlarında katılarak su bağlama, nem tutma, stabilizasyon, yapı ve görünüm düzeltme gibi bir çok etkiler sağlamaktadır (Stelzer and Klug 1980). Düz zincir yapıda bir homopolisakkarit olan selüloz, kimyasal olarak, D-glukopiranoz birimlerinin beta-1,4 glikozidik bağlanmaları ile oluşmaktadır (Gökalp,1996). Selülozun en belirgin özelliği suda çözünememesidir. Ancak selüloz kimyasal yolla modifiye edilerek selüloz bazlı gıda gamları üretiminde kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygını karboksimetil selülozun (CMC) sodyum tuzudur. Karboksimetil

selüloz kokusuz, tatsız olduğu ve bulanıklık vermediği için gıdalarda sıklıkla kullanılan hidrokolloidlerdendir (Bayarri ve ark.,2009). Gıda sanayinde dondurma ve dondurulmuş gıda ürünlerinde buz kristallerinin oluşumunu önleyici; krema, jöle ve pudinglerde sineresis olayını engelleyici; pasta ve diğer fırıncılık ürünlerinde hacim artısı sağlayıcı; mayonez ve diğer emülsiyon ürünlerde kolloit yapıyı koruyucu; meşrubat üretiminde emülgatör ve stabilizör olarak kullanım alanı bulmaktadır (Çakmakçı ve Çelik,2004;Yaşar ve ark.,2007). Karboksimetil selüloz çözeltileri genellikle psödoplastik akış özelliği göstermektedir (Abdelrahim ve Ramaswamy,1995).

2.1.3.Guar Gam

Guar bitki tohumlarının öğütülmesiyle açığa çıkan endospermden elde edilen guar gam, gıda ve endüstriyel saflıkta olmak üzere iki formda satılmaktadır. Gıda saflığında olan guar gam, saf öğütülmüş bir endosperm olmasına rağmen, endüstriyel saflıkta olan ise, bazı kimyasal katkılar kullanılarak üretilmektedir (Nussinovitch,1997). Guar gam, gıda endüstrisinde başlıca süt, fırıncılık ürünleri ve sosların üretiminde kullanılmakla birlikte kullanım amaçlarının başında; su bağlama, buz kristallerinin büyümesini yavaşlatma, erimeyi geciktirme ve eritme peynirlerinde sineresisi minimum düzeye düşürme gelmektedir. (Zecher ve Collie,1992). Ayrıca, barbekü ve et soslarında ve çeşitli salata soslarında faz ayırımını önlemek ve istenilen ağız tadını yakalamak amacıyla kullanılmaktadır. Aynı zamanda viskoziteyi artırmak ve sineresi önlemek için de ketçap ve çeşnilerde kullanılır (Fox 1992). Kuru keke, pandispanyaya, bisküviye ve pizza karışımlarına guar gam ilave edildiği zaman, karıştırma süresi kısalmakta, karışımın homojenitesi artmakta, depolama sırasında üründeki nem kaybı daha az olmakta ve ürünlerin dondurulabilmeleri sağlanmaktadır (Cawley, 1964).

2.1.4. Ksantan Gam

Bir mikrobiyel fermantasyon gamı olan ksantan gam, gıda katkısı olarak onaylandıktan sonra, düşük konsantrasyonlarda depolama dayanıklılığı, su bağlama kapasitesi ve ürüne estetik bir görünüm kazandırmasından dolayı gıda endüstrisinde birçok alanda kullanım alanı bulmuştur (Urlacher ve Dalbe, 1992). Ksantan gamın akış özelliği (pseudoplastik), özellikle fırıncılık ürünlerinde, yoğurma ve şekil verme sırasında büyük önem taşımaktadır. Bu sayede yoğurma sırasında topaklaşma önlenmekte ve hamur homojenitesi geliştirilmektedir. Ayrıca ürünün hacmi artmakta ve pişirilen ürünlerin

gözenek yapısı üniform hale gelmektedir (Nussinovitch,1997). Ksantan gam kalınlaştırıcı olarak, süspansiyon ve emülsiyon stabilizayonu sağlamak amacıyla birçok endüstriyel alanda kullanım alanı bulmasıyla birlikte endüstriyel üretimlerde kullanılmasının nedenleri arasında geniş pH aralığında ve sıcaklık stabilitesinde, düşük konsantrasyonlarda dahi iyi viskoz çözelti oluşturması ve ksantan gamın reolojik özellikleri bulunmaktadır (Rottova ve ark., 2009; Becker ve ark.,1998).

2.1.5. Pektin

Pektin, tıpkı nişasta ve selüloz gibi yapısal bir karbonhidrattır. Ticari olarak turunçgil kabuklarından ve elma posasından üretilmektedir (Christensen,1986). Pektinin temel bileşeni D-galakturonik asittir ve galakturonik asit birimleri α-1-4 glikozidik bağı ile bağlanarak metanol ile kısmen esterleşmiştir. Pektin, D-galakturonik asit birimlerine ek olarak D-galaktoz, L-arabinoz ve L-ramnoz gibi şekerleri de bulundururlar (Lee, 1983). Pektinin kompozisyonu ve özellikleri kaynağına, üretim metoduna ve sonraki işlemlere bağlı olarak değişmektedir. Gıda teknolojisi açısından, taze veya işlenmiş sebzelerde tekstür, meyve suyu ve şarabın durultulması, pürelerde ve meyve suyunda viskozite, jel oluşturmasından dolayı reçel ve marmelat üretimlerinde önem taşımaktadır (Christensen 1986; Costel ve ark.,1993; Coffin and Fishman 1994).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada, gıda sanayisinde ürünlere kıvam vermek ve ortamı stabilize etme amacıyla sıklıkla kullanılan Guar gam (Sigma), Karboksi metil selüloz (CMC) (Sigma), Ksantan gam (Unipektin), Karragenan (Sigma) ve Pektin (Sigma) materyal olarak seçilmiş ve çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Gam solüsyonlarının Hazırlanması

Proje kapsamında seçimi yapılan kıvam artırıcıların %1'lik çözeltileri hazırlanarak reolojik yönden analiz edilmiştir. Çözeltiler, 1 g örnek 100 ml saf su içerisinde çözündürülüp manyetik karıştırıcıda yüksek devirde tam çözünme sağlamak amacıyla 1 gece karıştırılmak suretiyle hazırlanmıştır (Chenlo ve ark., 2010).

3.2.2. Boyut Küçültme Çalışması

Toz örneklerin mevcut tane büyüklükleri bilyalı öğütücü (Retsch,MM400,Almanya) kullanılarak boyut küçültülme işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla toz gum numuneleri öğütücü haznesine konarak 30 s^{-1} frekansta 5 dakika öğütülmüştür. Bilyalı öğütücünün ısınma problemi nedeniyle çalışama 5 dakikalık periyotlarla yapılmış ve öğütme toplamda 20 dakika olacak şekilde cihaz dinlendirilerek gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Partikül Boyutu Analizi

Toz gamların öğütmeden önce ve sonraki tane büyüklüğü tespiti Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla toz numuneler iletkenlik sağlamak amacıyla altın-paladyum malzeme ile kaplanmış ve analiz edilmiştir. SEM görüntüleri 10000x, 5000x, 2000x, 1000x, 500x ve 250x büyütme oranlarında test edilmiştir. Elde edilen görüntüler Image ProPlus6.0 (MediaCybernetics, ABD) yazılımı ile incelenmiş ve her bir görüntüden 25 parçacık boyutunun ortalaması alınarak ortalama tane büyüklüğü tespit edilmiştir.

3.2.4. Reolojik Analizler

Hazırlanan gam çözeltilerinin yatışkan hal (steady state) reolojik analizleri 25,40,60 ve 80 ^{0}C'de sıcaklık kontrollü reometre (Haake Mars III,Germany) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler koni-plaka konfigürasyonuyla yapılmıştır. 1 ml örnek mikropipet yardımıyla koni ile plaka (koni çapı: 35 mm, açı: 4°, koni plaka aralığı: 0.14 mm) arasına konulmuş ve belirtilen sıcaklıklarda 0,1-100 s^{-1} aralığında kesmeye tabi tutulmuştur. Her bir ölçümde toplam 25 adet veri alınmıştır. Örnek solüsyonlarının sıcaklığa bağlı reolojik davranışlarını analiz etmek amacıyla yatışkan hal sıcaklık süpürmesi (temperature sweep) testi de uygulanmıştır. Bu amaçla 1 ml örnek koni ile plaka arasına yerleştirilmiş, 25°C' den başlayıp her bir sıcaklık derecesinde ölçüm alacak şekilde sıcaklık 80°C' ye çıkarılmıştır. Çalışmalar 2 paralel ve 4 tekerrür olarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin kıvam katsayısı, viskozite değerleri ve akış davranış indeksleri RheoWin Data Pro yazılımıyla tespit edilmiş, RheoWin Data Manager ile analiz edilmiştir. Reolojik analizler, boyutu küçültülen gamlarda da yapılmıştır.

4. BULGULAR

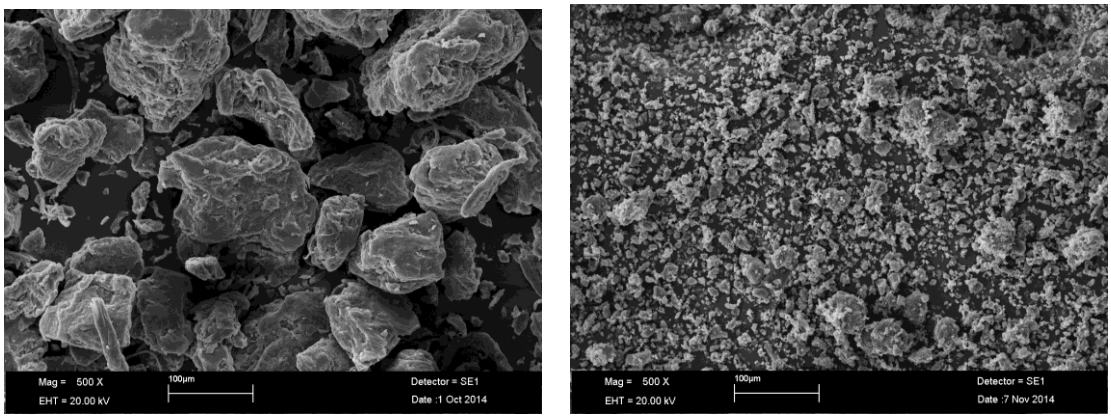
4.1. Boyut Küçültme ve Partikül Büyüklüğü Sonuçları

Çalışmanın temelini oluşturan boyut küçültme işleminin, gamların reolojik özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan öğütme işleminde elde edilen sonuçların en büyük ve en küçük değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Ball milling ile toplamda 20 dakikada gerçekleştirilen öğütme işlemi sonucunda karragenanın ortalama tanecik boyutu 26.08µm'den 19.34 µm'ye düşmüştür. Benzer şekilde pektin, ksantan gam, CMC ve guar gam boyutları sırasıyla 37.37 µm'den 12.86 µm'ye, 27.38 µm'den 7.59 µm'ye, 26.08 µm'den 19.34 µm'ye ve 34.13 µm'den 13.78 µm'ye düşmüştür.

Gamlar	Öğütme Öncesi	Öğütme Sonrası
Karragenan	2.19-62.73	0.70-41.78
Pektin	1.89-122.04	1.35-22.11
Ksantan gam	1.83-79.22	1.72-11.56
CMC	1.56-80.74	1.41-31.22
Guar gam	3.81-86.81	2.24-22.83

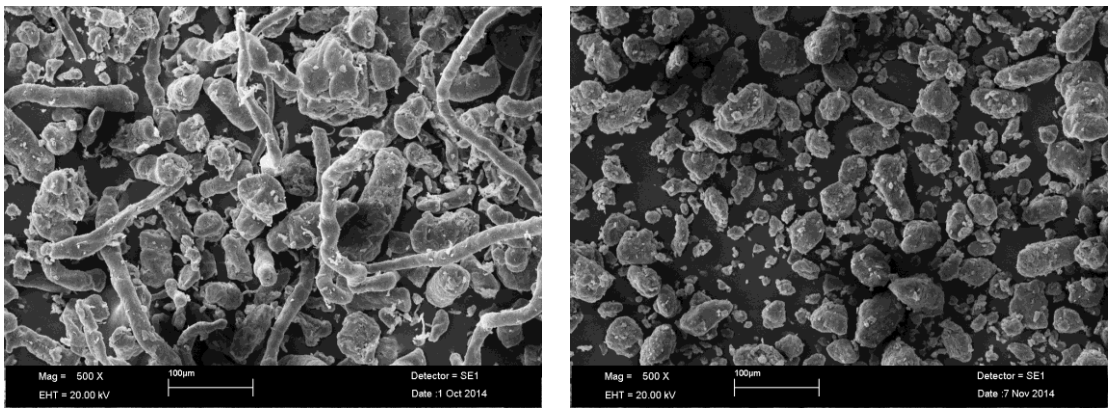
Tablo 1. Gamların öğütme öncesi ve sonrası partikül büyüklükleri (µm)

Her bir örneğe ait öğütme öncesi ve sonrası SEM analiz sonuçları Şekil 2.1, 2.2, 2.3 ve 2.4'te gösterilmiştir. Partikül boyutu analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu ile 10.000, 5000, 2000, 1000, 500 ve 250 kat büyütme oranlarında yapılıp, öğütme öncesi ve sonrası farkın en iyi görüntülendiği 500 kat büyütme oranı sonuç gösteriminde kullanılmıştır.



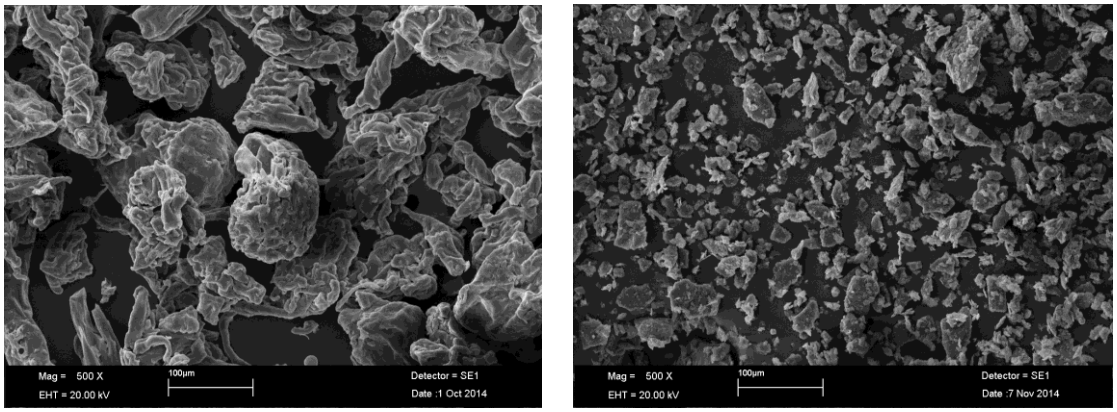
a b

Şekil 2.1. Pektin'e ait SEM görüntüleri a) Öğütme öncesi b) Öğütme sonrası (500 kat büyütme oranı)



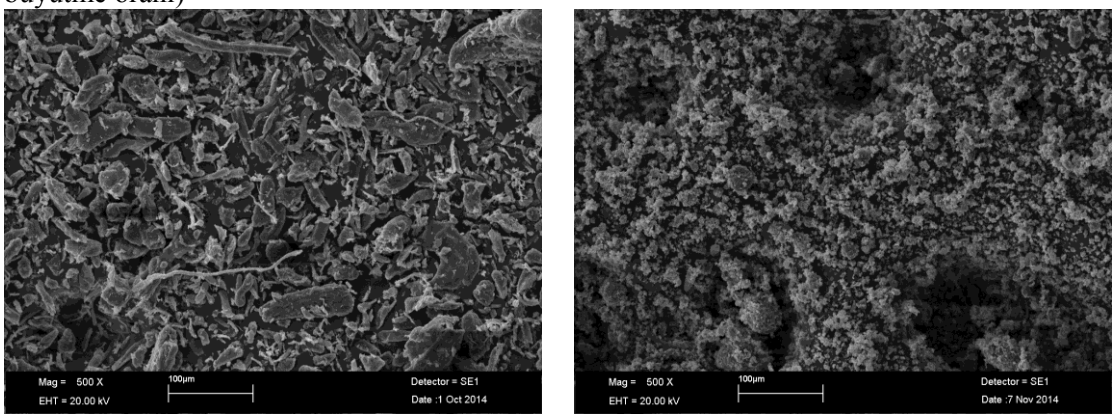
a b

Şekil 2.2. CMC hidrokolloidine ait SEM görüntüleri a) Öğütme öncesi b) Öğütme sonrası (500 kat büyütme oranı)



a b

Şekil 2.3. Guar gum'a ait SEM görüntüleri a) Öğütme öncesi b) Öğütme sonrası (500 kat büyütme oranı)



a b

Şekil 2.4. Ksantan gum'a ait SEM görüntüleri a) Öğütme öncesi b) Öğütme sonrası (500 kat büyütme oranı)

4.2. Reolojik Analiz Sonuçları

Hazırlanan gam çözeltilerinin yatışkan hal (steady state) reolojik analizleri boyut küçültme işlemi öncesi ve sonrasında 25, 40, 60 ve 80 ^{0}C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Örnek solüsyonlarına ait kıvam katsayısı (K, Pa.s^n), akış davranış indeksi (n, birimsiz), R^2 ve görünür viskozite ($n_{50,}$ Pa.s) değerleri Tablo 2.'de verilmiştir. Örneklerin partikül boyutu küçültme işleminden önce ve sonra σ kesme stresine (Pa) karşı γ kesme hızı (s^{-1}) grafiğe geçirildiğinde akış özelliklerinin power law modeline uyduğu gözlenmiştir (R^2 = 0.959 – 1.000).

Hazırlanan örnek solüsyonlarından karragenan için akış davranış indeksi (n) öğütme öncesinde 0.333 ile 0.799 değerleri arasında tespit edilmiştir. Boyut küçültme işleminden sonra karragenanın n değeri 0.604 ile 0.866 arasında değişmektedir. Bu değerler örneklerin kesme incelmesi (pseudoplastik) özelliği gösterdiğini ifade etmektedir. En yüksek n değeri ise 60 ^{o}C'de kaydedilmiştir.

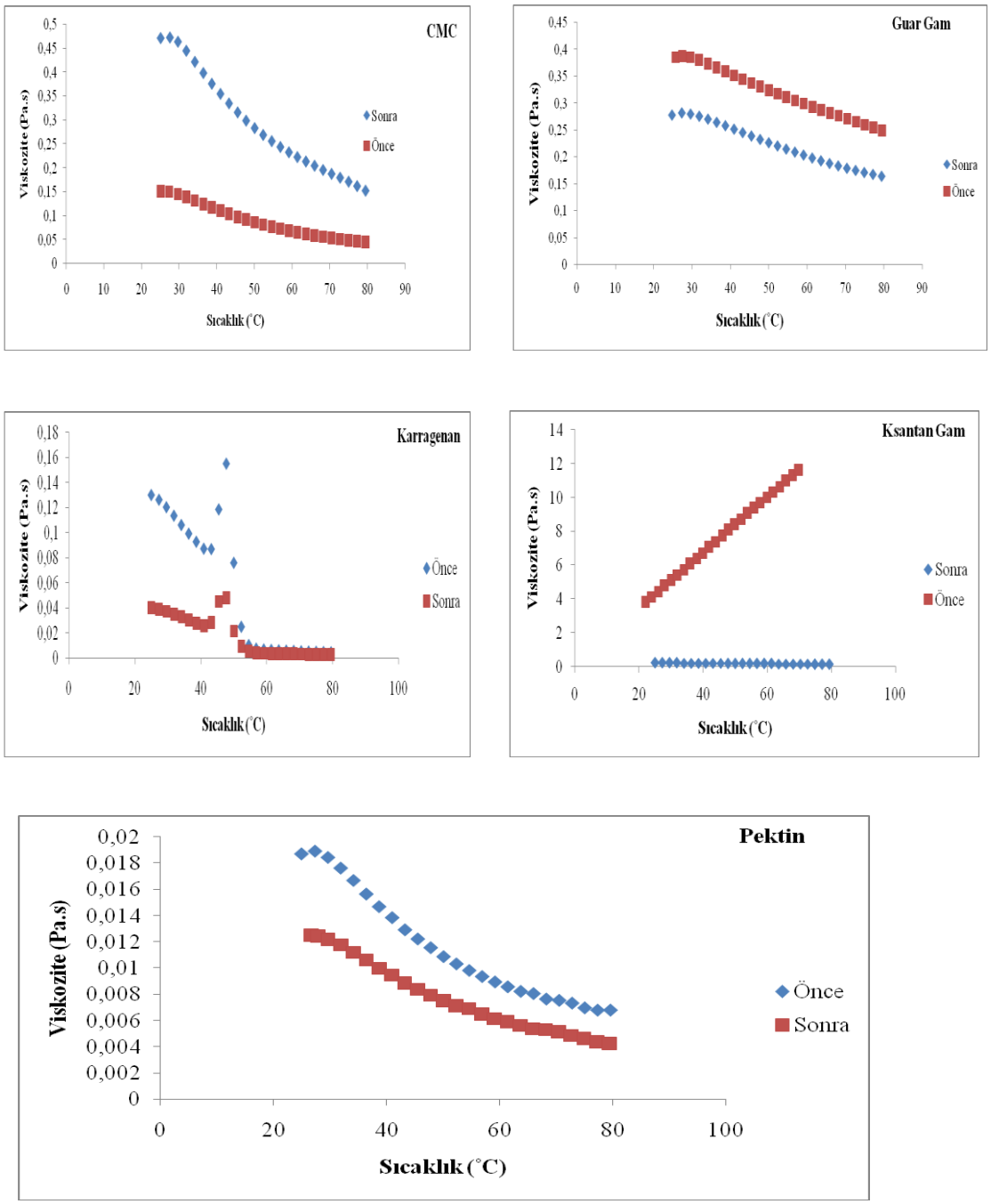
Karragenan çözeltisinin kıvam katsayısı (K) değerleri boyut küçültme işleminden önce 0.013 ile 1.774 Pa.s^n, boyut küçültme işleminden sonra ise 0.007 ile 0.337 Pa.s^n arasında değişmektedir.

Pektin, ksantan gam, CMC ve guar gam için n değerleri öğütme öncesinde sırasıyla 0.659 ile 0.987, 0.130 ile 0.331, 0.656 ile 0.803 ve 0.337 ile 0.493 arasında; öğütme sonrasında 0.708 ile 0.978, 0.238 ile 0.320, 0.731 ile 0.867 ve 0.438 ile 0.577 arasında değiştiği ve akışların shear-thinning (pseudoplastik) özellik gösterdiği tespit edilmiştir (n<1).

Çalışılan örneklerin kıvam katsayısı değerlerinin pektin, ksantan gam, CMC ve guar gam için boyut küçültme işleminden önce sırasıyla 0.019 – 0.026, 3.534 - 7.542, 0.250 - 1.088 ve 1.685 - 6.128 Pa.s^n arasında; boyut küçültme işleminden sonra ise 0.012 – 0.017, 1.854 - 3.991, 0.091 – 0.413 , 0.941 – 2.811 Pa.s^n arasında değiştiği gözlenmiştir.

Hazırlanan %1'lik gam çözeltilerinin boyut küçültme öncesi ve sonrası yatışkan hal sıcaklık süpürmesi testi (temperature sweep test) 25 – 80 ˚C arasında artan sıcaklıklarda yapılarak sonuçlar Tablo 3'te gösterilmiştir. Boyut küçültme işlemi ile birlikte örnek

çözeltilerinin viskozite değerlerinde azalmalar görülmüştür. Ayrıca incelenen bütün örneklerin artan sıcaklıkla birlikte viskozitesinin azaldığı gözlenmiş ve boyut küçültme işleminin viskozite değerlerinde azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. Gam solüsyonlarının yatışkan hal sıcaklık süpürmesi

25 °C	Öğütme Öncesi				Öğütme Sonrası			
Gamlar	K	n	R^2	n_{50}	K	n	R^2	n_{50}
Karragenan	1.774 ± 0.436	0.333 ± 0.045	0.996 ± 0.001	0.126 ± 0.013	0.137 ± 0.023	0.604 ± 0.035	0.999 ± 0.000	0.029 ± 0.02
Pektin	0.024 ± 0.001	0.987 ± 0.011	1.000 ± 0.000	0.023 ± 0.001	0.016 ± 0.002	0.978 ± 0.023	1.000 ± 0.000	0.015 ± 0.001
Ksantan	6.172 ± 1.104	0.134 ± 0.006	0.969 ± 0.008	0.206 ± 0.033	3.991 ± 0.682	0.238 ± 0.005	0.995 ± 0.000	0.203 ± 0.038
CMC	1.088±0.243	0.656±0.004	1.000±0.000	0.262±0.022	0.413±0.052	0.731±0.011	0.999±0.000	0.138±0.007
Guar Gam	6.128±0.315	0.337±0.005	0.992±0.000	0.467±0.019	2.811±0.199	0.438±0.003	0.997±0.000	0.318±0.019

40 °C	Öğütme Öncesi				Öğütme sonrası			
Gamlar	K	n	R^2	n_{50}	K	n	R^2	n_{50}
Karragenan	1.210 ± 0.320	0.411 ± 0.104	0.996 ± 0.002	0.115 ± 0.018	0.337 ± 0.012	0.627 ± 0.007	0.999 ± 0.000	0.080 ± 0.003
Pektin	0.019 ± 0.002	0.946 ± 0.013	1.000 ± 0.000	0.015 ± 0.001	0.012 ± 0.001	0.956 ± 0.015	1.000 ± 0.000	0.010 ± 0.001
Ksantan	7.542 ± 0.925	0.130 ± 0.006	0.959 ± 0.006	0.247 ± 0.026	3.937 ± 0.272	0.257 ± 0.004	0.996 ± 0.001	0.216 ± 0.017
CMC	0.502±0.068	0.722±0.005	0.999±0.000	0.179±0.0275	0.252±0.046	0.789±0.011	0.999±0.000	0.111±0.016
Guar Gam	4.051±0.397	0.381±0.007	0.995±0.000	0.368±0.041	1.762±0.397	0.481±0.009	0.998±0.000	0.234±0.045

60 °C	Öğütme Öncesi				Öğütme sonrası			
Gamlar	K	n	R^2	n_{50}	K	n	R^2	n_{50}
Karragenan	0.013 ± 0.004	0.799 ± 0.088	0.989 ± 0.012	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.002	0.866 ± 0.030	0.995 ± 0.004	0.004 ± 0.000
Pektin	0.024 ± 0.011	0.795 ± 0.087	0.998 ± 0.003	0.010 ± 0.001	0.017 ± 0.011	0.801 ± 0.114	0.998 ± 0.002	0.007 ± 0.001
Ksantan	5.430 ± 0.935	0.265 ± 0.013	0.996 ± 0.001	0.309 ± 0.040	2.953 ± 0.360	0.292 ± 0.005	0.997 ± 0.001	0.187 ± 0.020
CMC	0.250±0.033	0.803±0.009	1.000±0.000	0.116±0.011	0.101±0.022	0.867±0.008	0.999±0.000	0.060±0.011
Guar Gam	3.866±0.446	0.422±0.017	0.996±0.0013	0.402±0.033	1.189±0.353	0.551±0.045	0.998±0.000	0.206±0.047

80 °C	Öğütme Öncesi				Öğütme sonrası			
Gamlar	K	n	R^2	n_{50}	K	n	R^2	n_{50}
Karragenan	0.013 ± 0.006	0.696 ± 0.140	0.971 ± 0.037	0.004 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.808 ± 0.074	0.986 ± 0.006	0.003 ± 0.000
Pektin	0.026 ± 0.016	0.659 ± 0.164	0.992 ± 0.010	0.006 ± 0.001	0.015 ± 0.005	0.708 ± 0.066	0.994 ± 0.006	0.005 ± 0.000
Ksantan	3.534 ± 0.572	0.331 ± 0.011	0.991 ± 0.003	0.268 ± 0.035	1.854 ± 0.513	0.320 ± 0.024	0.994 ± 0.004	0.132 ± 0.032
CMC	0.292±0.0824	0.724±0.047	0.998±0.000	0.098±0.012	0.091±0.013	0.817±0.013	0.996±0.005	0.045±0.004
Guar Gam	1.685±0.216	0.493±0.011	0.998±0.000	0.2284±0.013	0.941±0.114	0.577±0.031	0.998±0.000	0.183±0.022

Şekil 4. Gamların öğütme öncesi ve sonrası reolojik özellikleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Proje kapsamında gıda endüstrisinde çok yaygın kullanılan bazı doğal gıda polimerlerinin mevcut boyutlarının küçültülmesi ile birlikte reolojik özelliklerinde meydana gelen değişim ortaya konmuştur. Mevcut gıda hidrokolloidlerinin suyu çekerek ortamda belli bir stabilite etkisi göstermeleri sonucunda gıdaların reolojik özellikleri etkilenmekte ve uygun akıcılıktaki gıdaların reçetelendirilmesi sağlanmaktadır. Dondurma, sıcak çikolata, salep içeceği, ayran gibi süte dayalı bazı ürünlerde bu gamlarının kullanılması gereklidir.

Çalışma kapsamında ksantan gam, guar gam, pektin, karragenan ve karboksimetil selüloz gibi gıda endüstrisinde sıklıkla kullanılan ve ortam stabilizasyonunda kullanılan 5 farklı gamın boyut küçültme öncesi ve sonrasındaki reolojik akış özellikleri araştırılmıştır. Söz konusu reolojik çalışmalar farklı sıcaklık derecelerinde gerçekleştirilmiştir.

Partikül boyutu küçültme işlemi kuru öğütme yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve mevcut gamların boyutlarında % 25 – 72 oranında azalma sağlanmıştır. Hidrokolloidlerin boyut küçültülmesi ile ilgili daha önce yapılmış herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Partikül boyutu küçültülen gam örneklerinin % 1'lik solüsyonları hazırlanarak reolojik özellikleri boyut küçültme işlemi öncesi ile karşılaştırılmıştır. Partikül boyutu küçültülen örneklerin kıvam katsayısı (K) ve viskozite değerlerinde azalmalar görülmüş; akış davranış indeksi (n) değerlerinin ise arttığı gözlenmiştir.

Çalışmada kullanılan karragenanın akış özellikleri incelendiğinde partikül boyutu küçültme işleminden önce ve sonra σ kesme stresine (Pa) karşı γ kesme hızı (s^{-1}) grafiğe geçirildiğinde kesme incelmesi (shear-thinnig, pseudoplastik) özelliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Marcotte ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada karragenanın pseduoplastik özellik gösterdiği, Elfak ve ark. (1978)'nın yaptığı çalışmada ise % 0,2 konsantrasyondaki κ-karragenanın viskozitesini 4.3 mPa.s olarak ifade etmiştir. Proje kapsamında yapılan çalışmalarda boyut küçültme işleminden önce ve sonra karragenanın artan sıcaklıkla birlikte kıvam katsayısının azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca boyut küçültme işleminin çalışılan tüm sıcaklıklarda karragenanın kıvam katsayısı değerinde azalmalar meydana getirdiği gözlenmiştir.

Sıcak ve soğuk suda çözünebilme özelliği, film oluşturabilme yeteneği, su tutma özelliği ile bir çok gıda formülasyonunun oluşturulması ile ürün ve proses geliştirilmesinde kullanılan CMC'nin reolojik özellikleri incelendiğinde pseudoplastik özellik gösterdiği, artan sıcaklıkla birlikte kıvam katsayısı ve viskozitesinin azaldığı, akış davranış indeksinin ise arttığı gözlenmiştir. Ayrıca boyut küçültme işleminin CMC'nin yukarıda belirtilen kıvam katsayısı ve viskozite değerlerinde azalmalara, akış davranış indeksinde ise artışa sebep olduğu belirlenmiştir. CMC'nin reolojik özelliklerine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisinin incelendiği bir çalışmada (Cancela ve ark., 2005) CMC'nin akış davranış indeksinin 25 ˚C'de 0.8883, ve 40 ˚C'de 0.9436 olduğu yine aynı çalışmada kıvam katsayısının artan sıcaklıkla birlikte azaldığı, akış davranış indeksinin ise arttığı tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen verilerin literatür bilgisi ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Sıcaklık ksantan gam, guar gam ve pektinin kıvam katsayısı ve viskozite değerleri üzerinde azaltıcı bir etkiye neden olurken, akış davranış indeksinin artmasını sağlamıştır. Ayrıca boyut küçültme işlemi karragenan ve CMC'de olduğu gibi çalışılan tüm gamlarda kıvam katsayısı ve viskozitenin azalmasına, akış davranış indeksinin ise artmasına neden olmuştur. Ksantan gamla yapılan bir çalışmada (Marcotte ve ark., 2001) %1'lik ksantan gam çözeltisinin artan sıcaklıkla birlikte viskozitesinin azaldığı ifade edilmiştir.

Proje kapsamında incelenen tüm hidrokolloidlerin akış davranış indekslerinin artan sıcaklıkla birlikte arttığı gözlenmiş ve sıcaklık artışının Newtonian akışa doğru eğilimi arttırdığı tespit edilmiştir.

Szczesniak (1985), yüksek n (akış davranış indeksi) değerlerine sahip gam solüsyonlarının ağızda kaygan ve pürüzsüz bir algılamaya neden olduğunu ifade etmiştir. Yüksek viskozite ile birlikte ağız algısının iyi olmasının istendiği durumlarda akış davranış indeksi düşük olan gamın seçilmesi beklenir. Yapılan çalışma sonuçları incelendiğinde ksantan gam akış davranış indeksinin diğer gamlara oranla en düşük n değerine sahip olduğu ve ağız algısının iyi olmasının tercih nedeni olduğu durumlarda seçilebileceği öngörülmektedir.

Boyut küçültme işlemi genel itibari ile çalışılan tüm gamların viskozitelerinde azalmaya neden olmuştur. Projenin amacı göz önüne alındığında bu azalmanın

beklenmeyen bir sonuç olarak ortaya çıktığı ifade edilebilir. Ancak gamların sadece yapıyı iyileştirmek amacıyla kullanılmayıp, aynı zamanda tat taşınımının sağlanması ve emülgatör olarak kullanılması gibi farklı amaçları da göz önüne alındığında düşük viskozite değerlerinin her zaman kötü anlama gelmediği sonucuna ulaşılabilir.

6. KAYNAKLAR

Abdelrahim, K.A., Ramaswamy, H.S., 1995. High temperature/pressure rheology carboxymethyl cellulose (CMC), Food Research International, 28 (3): 285-290.

Anderson, D.M., and Andon, S.A., 1988. Water-soluble food gums and their role in product development. Cereal Foods World, 33: 10-14.

Bayarri, S., Gonzalez-Tomas, L., Costell, E., 2009. Viscoelastic properties of aqueous and milk systems with carboxymethyl cellulose, Food Hydrocolloids, 23: 441-450.

Becker, A., Katzen, F., Pühler, A., Ielpi, L., 1998. Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective, Applied Microbiology and Biotechnology, 50: 145-152.

Burey P, Bhandari BR, Howes T, Gidley MJ., 2008. Hydrocolloid gel particles: formation, characterization, and application, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 48:361–77.

Cancela, M.A., lvarez, E. A, Maceiras, R.2005. Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology, Journal of Food Engineering. 71:419–424.

Cawley, R.W.1964. The role of wheat flour pentosans in baking.II. Effect of added flour pentosans and other gums on gluten-starch loaves. J. Sci. Food Agric., 15(5), 834-839.

Chenlo, F., Moreira, R., Silva, C., 2010, Rheological behaviour of aqueous systems of tragacanth and guar gums with storage time, Journal of Food Engineering. 96:107-113.

Christensen, S.H. 1986. Pectins in Food Hydrocolloids. Vol. III (ed. M. Glicksman), CRC press, Boca Raton, F.L., pp. 206-227.

Chung C, Degner B, McClements DJ. Understanding multicomponent emulsionbased products: influence of locust bean gum on fat droplet — starch granule mixtures. Food Hydrocoll 2014;35:315–23.

Coffin, D.R. and Fishman, M.L. 1994. Physical and mec-hanical properties of highly plasticized pectin starch films. J. Appl. Polym. Sci., 54(9), 1311-1320.

Costell, E., Carbonell, E. and Duran, L. 1993. rheological indexes of fruit content in jams-effect of formulation on flok plasticity of shared strawberry and peach jams. J. Text. Studies., 24(14), 375-390.

Çakmakçı, S., Çelik, ., 2004. Gıda Katkı Maddeleri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notu No:164, Erzurum, 214 s

Davidson, R.L. 1980. Handbook of Water-soluble Gums and Resins. Mc Graw Hill, New York. Food Chemicals Codex, 3rd Edn, 1981. National Academy Press, Washington, D. C., P.215.

de Vos P, FaasMM, Spasojevic M, Sikkema J., 2010. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. Internetional Dairy Journal, 20:292–302.

Elfak, A., Pass, G., Phillips, G.,1978, The viscosity of dilute solutions of κ-Carrageenan and sodium carboxymethylcellulose. Journal of the Science of Food and Agriculture 29: 557–562.

Fox, J. E. 1992. Seed Gums, İn Thickening And Gelling Agents For Food. Ch. 7 (Ed. A., Imeson). Blackie A & P, Glasgow, Pp.153-170.

Glicksman, M. 1969. Gum Technology in the Food Industry, General Food Corporation Product Development Laboratories Corporate Research Department Tarrytown, New York.

Glicksman, M. 1980. Food Hydrocolloids. Vol.1-3. CRC. Press, Boca Raton.F.L.

Gökalp, H.Y., Nas S., Certel M., Biyokimya-I “Temel Yapılar ve Kavramlar”, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 001, 154, 1996.

Greminger, G.K., Jr and Krumel, K.L. 1980. Alkyl and hydroxyalkylylcelulose, in Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, ch.3 (ed. R. L. Davidson) MacGrew-Hill, New York.

Izzo, M. Stahl, C. and Tuazon, M. 1995. Using cellulose gel and carrageenan to lower fat and calories in confecti-ons. Food Technol. 49(7), 45-6, 48-9.

Joye, I. J., McClements, D.J., 2014. Biopolymer-based nanoparticles and microparticles: Fabrication, characterization and application, Current Opinion in Colloid & Interface Science, In press.

Lee, F.A. 1983.Basic Food Chemistry, 2th Edition,New York,The Avi Publishing Company.

Mabeau, S. and Fleurence, J. 1993. Seaweed in food pro-ducts: biochemical and nutritional aspects.Trends Food Sci. Technol., 4(4), 103-107.

Marcotte, M., Hoshahili, A. R. T., Ramaswamy, H.S., 2001, Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature, Food Research Int., 34:695-703.

Nussinovitch, A. 1993. Gum-Based Texturized Products, İn Yearbook Of Science And Techonology, McGraw-Hill, New York, pp.138-140.

Nussinovitch, A. 1997. Hydrocolloid Applications: Gum techonology in the food and other industries, Blackie Akademic and Professional UK.

Pilizota, V., Subaric, D., & Lovric, T. 1996. Rheological properties of CMC dispersions at low temperatures. Food Technology and Biotechnology, 34(2–3), 87–90.

Rottava, I., Batesini, G., Silva, M.F., Lerin, L., 2009. Xanthan gum production and rheological behavior using different strains of Xanthomonas sp., Carbohydrate Polymers, 77: 65–71.

Stanley, N. F. 1987. Production, properties and use of carra-geenans, in production and utilization of products from commercial seaweeds (ed. D. J. McHugh). Faoun, Rome, pp.97-147

Stelzer, G.I. and Klug, E.D. 1980. Carboxymethylcellulose, in Handbook of water-soluble Gums and Resins, ch.4 (ed. R.L. Davidson), McGraw-Hill, New York, pp.421-428.

Szczesniak, A.S., 1985, Rheological basis for selecting hydrocolloids for spesific applications, In "Gums and stabilisers for the food industry, 3rd edition, London and New York, p.311.

Towle, G. A. 1973. In industrial gums (eds. R. L. Whistler and J. N. BeMiller), Academic Press, New York, pp. 83-114.

Ward, F.M. and Andon, S.A. 1993. Water-soluble gums used in snack foods and cereal products. Cereal Foods World, 38: 748-752.

Ward, F.M., Andon, S.A. and Ranhotra, G. 1993. The use of gums in bakery foods. AIB Tech. Bull., 15:4.

Weiss J, Takhistov P, McClements DJ.2006. Functional materials in food technology. Journal of Food Science ,71:R107–16.

Yasar, F., Togrul, H., Arslan, N., 2007. Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel, Journal of Food Engineering, 81: 187-199.

Zecher, D. and Van Collie, R. 1992. Cellulose derivatives, in Thickening and Gelling Agents for Food (ed. A. Imeson), Blackie A and P, Glasgow, pp. 40-65.