T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OLEOJELASYON İLE RUŞEYM YAĞININ FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Kübra GÜLDEMİR

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İhsan KARABULUT

AĞUSTOS 2021

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OLEOJELASYON İLE RUŞEYM YAĞININ FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Kübra GÜLDEMİR
36173620010

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İhsan KARABULUT

AĞUSTOS 2021

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, yardım ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. İhsan KARABULUT'a,

Çalışmalarım süresince ve her konuda ilgi ve yardımlarıyla destek olan sayın Dr. Öğr. Üyesi Tuğça BİLENLER'e,

Örneklerimizin analizlerinin gerşçekleştirilmesinde; NMR ile katı yağ oranlarının belirlenmesinde yardımları için sayın Nevin BAŞARAN'a (Besler Gıda ve Kimya San. Tic. A.Ş., İstanbul), DSC ölçüm ve değerlendirmelerindeki ilgileri için sayın Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE ve ekibine, reolojik analizlerin gerçekleştirilmesinde desteği için sayın Prof. Dr. A. Adnan HAYALOĞLU ve Dr. Okan LEVENT'e,

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince de benden desteklerini esirgemeyen aileme,

Tezin uygulama aşamasında FDK-2019-1910 nolu proje kapsamında vermiş oldukları maddi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP Birimi'ne

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum "Oleojelasyon ile Ruşeym Yağının Fonksiyonel Özelliklerinin Geliştirilmesi" başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Kübra GÜLDEMİR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ ..... **i**
ONUR SÖZÜ ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **v**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **ix**
ÖZET ..... **x**
ABSTRACT ..... **xi**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER ve UYGULAMALARI **4**
2.1 Triaçilgliserol (TAG) ve Kristal Oluşum Mekanizması 4
2.2 Yağların Sertleştirilmesinde Kullanılan Yöntemler 6
2.2.1 Hidrojenasyon 6
2.2.2 İnteresterifikasyon 7
2.2.3 Fraksiyone kristalizasyon 8
2.3 Oleojelasyon 8
2.3.1 Oleojelin tarihçesi 8
2.3.2 Oleojelin tanımı 9
2.4 Oleojelatörler ve özellikleri 12
2.5 Sıvı yağlarının yapılandırılmasında kullanılan oleojelatörler 12
2.5.1 γ-Orizanol ve fitosteroller 12
2.5.2 Etilselüloz 13
2.5.3 Sorbitan monostearat (SMS) 14
2.5.4 Seramidler 14
2.5.5 Mono ve diaçilgliseroller 15
2.5.6 Yağ asitleri ve yağ alkolleri 16
2.5.7 Sorbitan tristearat ve lesitin 16
2.5.8 Mumlar 17
2.5.8.1 Pirinç kepeği mumu (RBW) 18
2.5.8.2 Kandelilla mumu (CDW) 18
2.5.8.3 Karnauba mumu (CRW) 19
2.6 Oleojeller ve gıda endüstrisinde kullanım olanakları 20
2.7 Ruşeym ve Ruşeym Yağı 21
3. MATERYAL ve METOD **36**
3.1 Materyal 36
3.2 Metod 36
3.2.1 Oleojellerin hazırlanması 36
3.2.2 Yağ asidi bileşimi 37
3.2.3 Minimum jel oluşturma konsantrasyonu (%MJK) 38
3.2.4 Kristalizasyon zamanı (KOZ) 38
3.2.5 Yağ bağlama kapasitesi (%YBK) 38
3.2.6 NMR ile katı yağ içeriği (% SFC) 38
3.2.7 FT-IR spektroskopisi 39
3.2.8 Oleojellerin kristal yapılarının belirlenmesi 39
3.2.9 Oleojellerin termal özelliklerinin belirlenmesi 39
3.2.10 Serbest yağ asitliği 40
3.2.11 Peroksit sayısı 40
3.2.12 p-anisidin değeri 41
3.2.13 Toplam polar antioksidan kapasite 41

3.2.14 Tokoferol ve sterol analizi....41
3.2.15 Karotenoitler (lutein ve β- karoten)....42
3.2.16 Renk tayini....42
3.2.17 Reolojik özelliklerin belirlenmesi....43
3.2.18 İstatistiksel analizler....43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA....44
4.1 WGO'nun özellikleri....44
4.1.1 Yağ asidi bileşimi....44
4.2 Oleojellerin bazı özellikleri....45
4.2.1 Minimum jel oluşturma konsantrasyonu (%MJK)....45
4.2.2 Yağ bağlama kapasitesi (%YBK) ve kristalizasyon oluşum zamanı (KOZ).47
4.2.3 Katı yağ oranı (%SFC)....51
4.2.4 FT-IR spektroskopisi....55
4.2.5 Oleojellerin kristal yapısı....62
4.2.6 Oleojellerin termal özellikleri....64
4.3 Depolama....68
4.3.1 Serbest yağ asitliği....68
4.3.2 Peroksit sayısı....71
4.3.3 p-anisidin sayısı....74
4.3.4 Toplam polar antioksidan aktivite....77
4.3.5 Tokoferol bileşimdeki değişim....79
4.3.6 Sterol bileşimdeki değişim....86
4.3.7 Karotenoitlerdeki değişim....91
4.3.8 Renk analizi....95
4.3.9 Reolojik özelliklerdeki değişim....100
5. SONUÇ VE ÖNERİLER....106
KAYNAKLAR....109
EKLER…… ……123
ÖZGEÇMİŞ....125

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 : WGO'nun fizikokimyasal özellikleri.....**22**
Çizelge 2.2 : WGO'nun yağ asidi bileşimi **22**
Çizelge 3.1 : Oleojel formasyonları ve kodlama.....**36**
Çizelge 3.2 : Depolamada kullanılan oleojellerin formulasyonları ve kodları **37**
Çizelge 3.3 : GC çalışma koşulları.....**37**
Çizelge 3.4 : HPLC çalışma koşulları. **42**
Çizelge 4.1 : WGO'nun yağ asidi kompozisyonu.....**45**
Çizelge 4.2 : Oleojellerin YBK ve KOZ değerleri.....**48**
Çizelge 4.3: Farklı oleojelatörler ile hazırlanan oleojeller ile iki farklı margarin örneğinin farklı sıcaklıklardaki katı yağ oranları (%SFC). **52**
Çizelge 4.4 : TAG fonksiyonel grupları **56**
Çizelge 4.5 : Oleojellerin X-ışınları kırınım deseni sonuçları **62**
Çizelge 4.6 : Örneklerin kristalizasyon sıcaklıkları ve entalpileri. **65**
Çizelge 4.7 : Örneklerin ergime sıcaklıkları ve entalpileri **66**
Çizelge 4.8: Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince serbest asitliğindeki (%) değişim. **70**
Çizelge 4.9: Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince peroksit sayısındaki (meqO2/kg yağ))değişim.....**73**
Çizelge 4.10: Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince p-anisidin sayısındaki değişim.....**75**
Çizelge 4.11 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince antioksidan kapasitesindeki (mmol TEAC/g) değişim.....**78**
Çizelge 4.12 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince α-tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.....**81**
Çizelge 4.13 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β+γ tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim. **82**
Çizelge 4.14 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince δ-tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim. **83**
Çizelge 4.15 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince toplam tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim. **84**
Çizelge 4.16 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β-sitosterol miktarındaki (mg/g) değişim. **87**
Çizelge 4.17 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Stigmasterol+Kampasterol miktarındaki (mg/g) değişim. **88**
Çizelge 4.18 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince toplam sterol miktarındaki (mg/g) değişim **89**
Çizelge 4.19 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β-karoten miktarındaki (mg/100 g) değişim.....**92**
Çizelge 4.20 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince lutein miktarındaki (mg/100 g) değişim.....**93**
Çizelge 4.21 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Toplam karotenoit miktarındaki (mg/100 g) değişim **94**
Çizelge 4.22 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *L** değerindeki değişim. **96**
Çizelge 4.23 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *a** değerindeki değişim. **97**

Çizelge 4.24 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *b** değerindeki değişim**. 98**
Çizelge 4.25 : Oleojellerin faz açısı (tanθ) değerleri**…….105**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : TAG kollodial kristal ağ yapısı **5**
Şekil 2.2 : Oleojel oluşum şeması **10**
Şekil 2.3 : Oleojel oluşum şekilleri **11**
Şekil 2.4 : γ-Orizanol ve fitosterol kimyasal yapısı **13**
Şekil 2.5 : Etilselüloz kimyasal yapısı **14**
Şekil 2.6 : Sorbitan monostearat kimyasal yapısı **14**
Şekil 2.7 : Seramid kimyasal yapısı **15**
Şekil 2.8 : TAG oluşum şeması **16**
Şekil 2.9 : Lesitin kimyasal yapısı **17**
Şekil 2.10 : RBW (Pirinç kepeği mumu) **18**
Şekil 2.11 : CDW (Kandelilla mumu) **19**
Şekil 2.12 : CRW (Carnauba mumu) **20**
Şekil 2.13 : WGO (Buğday ruşeym yağı) **23**
Şekil 2.14 : Ruşeym **23**
Şekil 2.15 : Sterollerin kimyasal yapıları **24**
Şekil 3.1 : Reometre **43**
Şekil 4.1 : Farklı konsantrasyonlarda oleojelatörlerle hazırlanan oleojeller **46**
Şekil 4.2 : Oleojellerin yağ bağlama kapasiteleri (%YBK) **48**
Şekil 4.3 : Oleojellerin kristalizayon oluşum zamanları **49**
Şekil 4.4 : Örneklerin katı yağ içerikleri **57**
Şekil 4.5 : Katı yağ ölçümü için NMR tüplerinde hazırlanan oleojeller **55**
Şekil 4.6 : WGO'nun FT-IR spektrumu **57**
Şekil 4.7 : %3 mum konsantrasyonundaki oleojellerin FT-IR spektrumları **58**
Şekil 4.8 : %7 mum konsantrasyonundaki oleojellerin FT-IR spektrumları **59**
Şekil 4.9 : %10 mum konsantrasyonundaki oleojellerin FT-IR spektrumları **60**
Şekil 4.10 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince serbest asitliğindeki (%) değişim **70**
Şekil 4.11 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince peroksit sayısındaki (meqO_2/kg yağ)) değişimi **73**
Şekil 4.12 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince p-anisidin sayısındaki değişim **76**
Şekil 4.13 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince antioksidan kapasitesindeki (mmol TEAC/g) değişim **78**
Şekil 4.14 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince α–tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim. **81**
Şekil 4.15 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β + Ɣ-tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim **82**
Şekil 4.16 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince δ-tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim **83**
Şekil 4.17 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Toplam tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim **84**
Şekil 4.18 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β-sitosterol miktarındaki (mg/g) değişim **88**
Şekil 4.19 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Stigmasterol+Kampasterol miktarındaki (mg/g) değişim **89**
Şekil 4.20 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Toplam sterol miktarındaki (mg/g) değişim **90**

Şekil 4.21 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β-karoten miktarındaki (mg/100 g) değişim **.....92**
Şekil 4.22 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince lutein miktarındaki (mg/100 g) değişim**..... .93**
Şekil 4.23 : Örneklerin karetenoid miktarlarndaki değişim **.....94**
Şekil 4.24 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *L** değerindeki değişim **.....97**
Şekil 4.25 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *a** değerindeki değişim **.....98**
Şekil 4.26 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *b** değerindeki değişim **.....99**
Şekil 4.27 : Oleojellerin 0.gün frekans tarama testi grafikleri **.....101**
Şekil 4.28 : Oleojellerin 30.gün frekans tarama testi grafikleri **.....102**
Şekil 4.29 : Oleojellerin 60.gün frekans tarama testi grafikleri**.....103**
Şekil 4.30 : Oleojellerin 90.gün frekans tarama testi grafikleri **.....104**

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Å : Angstrom

CDW : Kandelilla mumu

CRW : Karnauba mumu

DAG : Diaçilgliserol

dk : Dakika

FAO : Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü

FDA : Amerikan gıda ve ilaç dairesi

g : Gram

Kg : Kilogram

KM : Kahvaltılık margarin

KOS : Kristal Oluşum Süresi

KYİ : Katı Yağ İçeriği

MAG : Monoaçilgliserol

meq : Milieşdeğer-gram

MJK : Minimum jel oluşturma konsantrasyonu

mL : Mililitre

nm : Nanometre

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

RBW : Pirinç kepeği mumu

s : Saniye

SAFİN : Kendi kendine lifsi ağsı yapı oluşturan

TAG : Triaçilgliserol

Tc : Kristalizasyon sıcaklığı

Tm : Ergime sıcaklığı

YBK : Yağ Bağlama Kapasitesi

ΔHm; ΔHc : Ergime; Kristalizasyon Entalpisi

ÖZET

Doktora Tezi

OLEOJELASYON İLE RUŞEYM YAĞININ FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Kübra GÜLDEMİR

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

125+XI sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. İhsan KARABULUT

Bu tez çalışmasında, buğday ruşeym yağı (WGO) ile %3, 7 ve 10 oleojelatör konsantrasyonlarında WGO oleojelleri üretilmiş ve yapısal özellikler bakımından en uygun oranların saptanmasına çalışılmıştır. Stabil jeller %3 kandelilla mumu (CDW), %8 karnauba mumu (CRW) ve %6 pirinç kepeği mumu (RBW) oranlarıyla elde edilmiş olup, üretilen WGO oleojellerinin 3 ay süresince 4 ve 20 °C'deki depolamanmasında kalite özellikleri belirlenmiştir. CDW ve RBW ile üretilen WGO oleojellerinin yüksek yağ bağlama kapasitesine sahip oldukları saptanmıştır. Oleojellerin 20 ve 35 °C'de ölçülen % katı yağ oranları (SFC) oleojelatör oranına bağlı olarak artmıştır. Oleojellerin kristalizasyon ve ergime sıcaklık ve entalpileri eklenen mum oranına bağlı olarak yükselmiştir. RBW oleojellerinin en düşük ve CDW oleojellerinin ise en yüksek kristalizasyon sıcaklığına sahip olduğu saptanmıştır. Yaklaşık 4.10 ve 3.70 Å civarındaki X ışını kristalografi (XRD) pikleri oleojellerin sürülebilir margarinlerde arzu edilen β´ polimorfik formuna benzer olduğunu göstermiştir. Oleojellerin kristal oluşum sürelerinin mum oranı arttıkça kısaldığı görülmüştür. Örneklerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi ile oleojel bileşenleri arasında hiçbir kimyasal etkileşimin meydana gelmediği ve jelin kovalent olmayan etkileşimlerle oluştuğu saptanmıştır. Depolama süresince serbest yağ asitliği, peroksit ve p-anisidin sayısının süre ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Bu nitelikler dikkate alındığında, 4 °C'de depolanan CDW oleojelinin en iyi oksidatif stabiliteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak tokoferoller ve fitosterollerin tahribatının önlenmesinde CRW ile üretilen oleojellerin daha başarılı oldukları görülmüştür. Reoloji analizi sonuçlarına göre CDW ve RBW oleojellerinin depolama modüllerinin (G´) kayıp modüllerden (G´´) büyük olduğu ve elastik jele ait özellikler taşıdıkları saptanmıştır. Bu çalışmada WGO'nın oleojelasyon ile yapılandırılması sonucu düşük maliyetli, depolama stabilitesi yüksek, oda sıcaklığında kıvamlı, *trans* yağ asidi içermeyen alternatif bir ürün başarıyla üretilmiş olup, söz konusu yöntemin yağ modifikasyon teknikleri arasında yer alabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Buğday ruşeym yağı, Kandelilla mumu, Karnauba mumu, Pirinç kepeği mumu, Oleojel, Oksidatif stabilite

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

IMPROVEMENT OF FUNCTIONAL PROPERTIES OF WHEAT GERM OIL USING OLEOGELATION
Kübra GÜLDEMİR

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Food Engineering

125+XI page

2021

Supervisor: Prof. Dr. İhsan Karabulut

In this thesis, wheat germ oil (WGO) oleogels were produced using WGO at 3%, 7%, and 10% oleogelator concentrations and, the most suitable ratios in terms of structural properties were tried to be determined. Stable gels were obtained with 3% candelilla wax (CDW), 8% carnauba wax (CRW), and 6% rice bran wax (RBW), and the quality properties of the WGO oleogels were determined during storage at 4 and 20 °C for 3 months. WGO oleogels produced with CDW and RBW were found to have high oil binding capacity. The solid fat content (% SFC) of the oleogels measured at 20 and 35 °C increased depending on the oleogelator ratio. The crystallization and melting temperature and enthalpy of oleogels increased depending on the amount of wax added. It was determined that RBW oleogels had the lowest, and CDW oleogels had the highest crystallization temperature. X-ray crystallography (XRD) peaks around 4.10 and 3.70 Å showed that the oleogels were similar to the desired β´ polymorphic form as in spreadable margarine.The crystal formation times of the oleogels has been decreased with increasing wax ratio. By evaluating the FT-IR spectra of the samples, it was determined that no chemical interaction occurred between the oleogel components and the gel was formed by non-covalent interactions. Free fat acidity, peroxide, and p-anisidine numbers were increased depending on time and temperature during storage. Considering these properties, it was determined that CDW oleogel stored at 4 °C had the best oxidative stability. However, CRW-produced oleogels were found to be more successful in preventing the destruction of tocopherols and phytosterols. According to the results of the rheology analysis, it was determined that the storage modulus (G´) of CDW and RBW oleogels were higher than the loss modulus (G´´) and they have properties of the elastic gel. In this study, as a result of structuring WGO with oleogelation, an alternative product with low cost, high storage stability, viscous at room temperature, and no *trans*-fatty acid was successfully produced, and it was revealed that this method could be among the oil modification techniques.

Keywords: Wheat germ oil, Candelila wax, Carnauba wax, Rice bran wax, Oleogel, Oxidative stability

1. GİRİŞ

Katı yağlar, gıda endüstrisinde işlenmiş ürüne fonksiyonel özellikler kazandırmak amacıyla kullanılan önemli bir gıda maddesi grubudur. Bu yağların stabilize edici ve kıvam verici özellikleri sayesinde gıdaların tekstürel özellikleri iyileştirilmekte ve istenilen özellikler kazandırmaktadır. Katı yağların yapısal özellikleri bileşiminde var olan yağ asitlerinin zincir uzunluğu ve doymuşluk seviyesi, *cis*/*trans* izomer durumu ve yağ asitlerinin gliserol üzerindeki pozisyonu gibi etmenlerden şekillenen kristal yapısına bağlıdır. Ancak *trans* ve doymuş yağların tüketimi ile sağlık arasındaki ilişki son yirmi yılda yoğun bir şekilde tartışılmaktadır. Özellikle diyabet, kardiyovasküler hastalıklar, bazı kanser türleri, obezite ve buna bağlı olarak ortaya çıkan hastalıkların yağ tüketimiyle ilişkili olduğuna dair olduça fazla veri bulunmaktadır. Ayrıca *trans* ve doymuş yağ asitlerinin fazla miktarda tüketilmesi aynı zamanda "kötü kolesterol" olarak da adlandırılan düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) kolesterolün kandaki seviyelerinde bir artışla, "iyi kolesterol" olarak bilinen yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL) kan seviyelerinde ise bir düşüş ile ilişkilendirilmiştir. Her iki etki de koroner kalp hastalığı riskinin artmasına sebep olmaktadır. (Mensink ve Katan, 1990; Mozaffarian ve diğ, 2006). ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), *trans* yağ alımına ilişkin epidemiyolojik araştırmaların bir sonucu olarak, gıda etiketlerinde *trans* yağ asitlerinin içeriğinin beyan edilmesini gerektiren bir yönetmelik yayınlamıştır. Bu nedenle farklı otoriteler tarafından birçok diyet önerisi, kardiyovasküler hastalıkların ve diğer yaşam tarzı ile ilişkili bozuklukların riskini azaltmak için doymuş yağ ve *trans* yağ alımın azaltılmasını veya diyetten tamamen kaldırılmasını önermektedir (Demirkesen, 2016). Diğer yandan, omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin tüketiminin kalp hastalığı riskini azalttığı gösterilmiştir. Bu nedenle günümüzde kahvaltılık ve paket margarinlerin tüketiminin *trans* yağ içeriği nedeniyle her geçen gün azaldığı ve *trans* içeriği düşürülmüş, omega-3 katkılı birçok ürünün tüketicinin dikkatini çektiği belirtilmiştir. Diğer taraftan endüstriyel gıda maddelerindeki (kek, bisküvi, cips, gofret, kraker, kurabiye, şekerleme, mayonez, kızartmalar, pastacılık ürünleri vb.) tüketim miktarlarının artması endüstriyel katı yağların tüketiminde artışa neden olmuştur (Yüksel, 2010). Mutfak ürünleri ve katı yağ sanayicileri derneği (MÜMSAD) verilerine göre, ülkemizde toplam 780.011 ton katı yağ tüketildiği bildirilmektedir. Üretim ise 664.571 tondur. Bu üretimin 115.672 tonu sofralık katı yağ, 19.188 tonu yemeklik katı yağ, 365.186 tonu ise endüstriyel katı yağdır (Anonim, 2018). Bu verilere bakıldığında ülkemizde katı yağ tüketiminin sağlık açısından endişe verici sonuçlar doğuracağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle doymuş ve *trans* yağ içeriği düşük, yağ-bazlı gıda ürünlerinin

üretimi için alternatif stratejiler geliştirmek amacıyla çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Marangoni ve Garti, 2011). Bu kapsamda, diyet içeriğinde katı yağların doymamış yağlarla ikame edilmesi önerilmektedir. Bunu sağlayabilmek için sıvı yağların besinsel kalitesini bozmadan sadece fiziksel niteliğini modifiye ederek onlara katı yağların fonksiyonel özeliklerine benzer özellikler kazandırmak için çalışmalar yürütülmüş ve çok farklı stratejiler geliştirilmiştir. Henüz çok yeni ve hâlâ gelişmekte olan bir alternatif yapılandırma metodu olarak lipit organojelleri veya oleojeller dikkat çekmektedir. Oleojel genel olarak üç boyutlu bir jel ağı içerisine hapsedilen yenilebilir bitkisel yağ olarak tanımlanmaktadır. Oleojeller stabil, termodönüşümlü, viskoelastik ve susuz yapılardır. Bu sistemlerde jelleştirici ajan (oleojelatör) olarak lesitin, steroller, sorbitan monostereat, monoaçilgliserol (MAG), seramid, etilselüloz ve mumlar kullanılmıştır. Oleojelatörler çok düşük konsantrasyonlarda (%0.5-2) bile bitkisel yağları jelleştirebilme kapasitesine sahiptir. Oleojelatörler geniş hacimdeki sıvıları çubuk, lif, trombosit gibi farklı şekillerde kendi içine hapsederek immobilize etmektedir. Oleojelin stabilitesi oleojelatör konsantrasyonuna, depolama sıcaklığına, doymuşluk derecesine, soğutma ve karıştırma hızı gibi parametrelere bağlıdır (Zetzl ve diğ, 2012; Doan, 2015).

Mevcut tüketici talepleri, kaliteden ödün vermeden düşük oranda katı yağ içeren ürünlerin üretilmesi yönündedir ve bu beklentiyi karşılamak amacıyla düşük oranda katı yağ içeren işlenmiş gıdaların üretimi için oleojellerin kullanımının arttırılması önerilmektedir. Ancak, yöntemin ticari olarak uygulanabilirliğini sağlamak için üründe en uygun bitkisel yağ: oleojelatör kombinasyonunun belirlenmesi, bu hedef doğrultusunda farklı kombinasyonlar ve konsantrasyonlar üzerinde daha fazla araştırma yapılması ve ürünün teknolojik, fizikokimyasal, reolojik, tekstürel ve duyusal kalite özelliklerinin hem üretim hem de depolama aşamalarında detaylıca incelenmesi gerekmektedir. Oleojellerin katı yağ alternatifi olarak kullanımına dair literatürde çalışmalar yer almakla beraber, oleojellerin fonksiyonlarını ortaya koyan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Oleojellerin gıdalardaki kullanımını arttırabilmek amacıyla söz konusu niteliklerin belirlenmesi son derece önem arz etmektedir.

Buğday ruşeym yağı (WGO) sahip olduğu yüksek doymamışlık derecesi sonucu düşük oksidatif dayanıma sahipken, bileşiminde yer alan tokoferoller, fitosteroller ve karotenoitler bakımından oldukça zengin olması ile dikkat çekmektedir. Bu bağlamda gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında WGO'nun oleojelasyonu gerçekleştirilerek WGO'nun fonksiyonel özelliklerinin korunması ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç

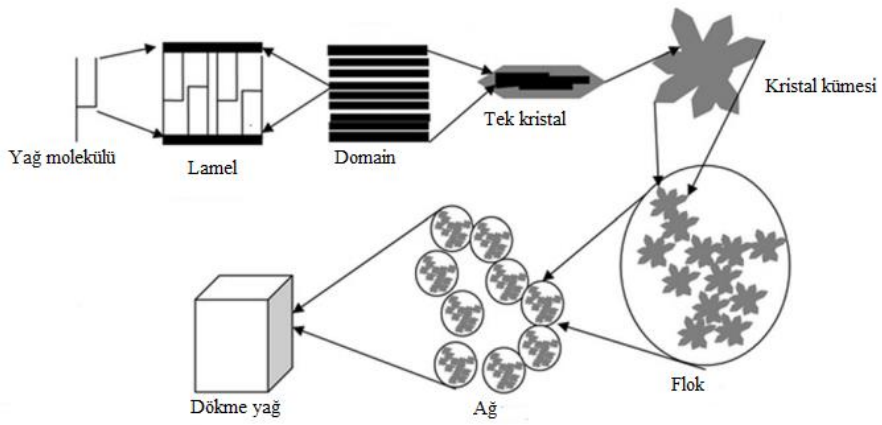
doğrultusunda farklı oleojelatörler kullanılarak en uygun jellerin geliştirilmesine çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve UYGULAMALARI

2.1 Triaçilgliserol (TAG) ve Kristal Oluşum Mekanizması

Suda çözünmeyip organik solventlerde çözünebilme yeteneğine sahip olan mono, di- ve, triaçilgliseroller (TAG), steroller, yağ asitleri, yağ alkolleri, yağda çözünen vitaminler, fosfatidler, serebrositler, terpenler vb. minör ve majör bileşenlerin tamamı lipit olarak tanımlanabilir. TAG'lar ham bitkisel yağların yaklaşık %95'ini oluşturan majör bileşenlerdir ve bir gliserol ve 3 adet yağ asidinin esterleşmesiyle oluşurlar. Kalan diğer % kısım ise minör bileşenlerden meydana gelmektedir (Nas ve Gökalp, 2017; Demirci ve diğ, 2008). Yüksek ergime noktasına sahip doymuş TAG'ler önce ısı uygulaması ile eritilip ardından soğutulunca kristal ağ yapısı büyümektedir. Kristallerin şekli, sayısı, büyüklüğü yağın özelliklerini belirlemekte rol oynamaktadır (Lieb ve diğ, 2019). Bir yağın işlevselliği, TAG'lerin meydana getirdiği kristal yapısıyla yakından ilişkilidir. Lipitlerin kristalleşme davranışı, fiziksel özellikleri büyük ölçüde yağ kristallerine bağlı olan gıda ürünlerinin endüstriyel işlenmesinde önemli etkilere sahiptir. Bu tür ürünler arasında çikolatalar, margarinler, ekmeğe sürülen ürünler, şekerleme ve fırıncılık yağları, süt ürünleri ve yaygın olarak kullanılan katı yağlar bulunmaktadır (Rogers, 2009). TAG'de kristal ağın oluşabilmesi için çekirdeklenme ve kristal büyümesi kademelerinden önce aşırı doygunluk ve aşırı soğutmanın olması gerekmektedir. İçerisinde yağ barındıran gıda ürünlerinin fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesinde TAG kristal ağının özelliklerini bilmek elzemdir. Buna örnek olarak çikolatada kakao yağının eriyip yüzeyde parlak görüntü oluşmasında ve çikolata çiçeklenmesi (fat bloom) olarak bilinen kusurlu yapının oluşumu verilebilir. Bu kusurun engellenmesinde TAG kristal ağının özelliklerini bilmek önemlidir. TAG'lerin oluşturdukları bu yapı X-ışınları kırınımı ve mikroskop yardımıyla gözlenebilmektedir (Ramel ve diğ, 2016). Yağların oda sıcaklığındaki fiziksel durumunu belirleyen birincil faktör yağ asidi bileşimidir. Doymuşluk düzeyi yüksek ve uzun hidrokarbon zincirine sahip yağ asitlerinden meydana gelen yağlar, doymamış ve kısa zincir uzunluğuna sahip yağ asitlerinden oluşmuş yağlara göre fiziksel olarak daha katı olmaktadır. Ayrıca doymamış yağ asitlerinde *trans* izomerlerin ergime noktaları, *cis* formlarına kıyasla 20-30 °C daha yüksektir. Yağların ergime ya da donma noktaları üzerine etkisi açısından üstünde durulması gereken noktalardan biri de, yağ asitlerinin yağı oluşturan TAG molekülündeki yerleşim yeri yönünden gösterdikleri dağılımdır. Çünkü yapılan araştırmalara göre β-(2) yerleşimi gliserit molekülleri üzerinde ergime noktasını düşürücü etkiye sahiptir ve doymamış yağ asitlerinin

söz konusu yerleşimde dağılıma uğraması, yağdaki ergime noktası düşüşünü daha bir pekiştirmektedir (Kayahan, 2002). Doymuş yağ asidi içeriği (katı yağ oranı) yüksek olan yağlar gıda endüstrisinde gıdalara farklı fiziksel, kimyasal, duyusal ve teknolojik özellikler sağlayabilen önemli yapılardır. Söz konusu yağ asitleri gıdaların yapı, stabilite, sürülebilirlik, plastiklik, elastikiyet gibi fonksiyonel özelliklerini, kalitesini ve görsel özelliklerini de etkilemekte ve son ürünün lezzet ve raf ömrü üzerinde önemli rol oynamaktadır (O'Brien, 2004). Kristal yapıda ürünler elde etmek amacıyla en çok kullanılan metod; doymuş yağ asidi içeriği yüksek olan yağların soğutularak kristal ağ yapısını oluşturmaktır. Doymuş ve *trans* yağ asitlerini içeren TAG'ların soğutulmasıyla çözünürlükleri sınırlandırılır ve kovalent olmayan bağlarla beraber interaksiyona girerek kristal yapıları büyümekte ve sürekli ağ yapısı meydana gelmektedir. Kristalizasyon ile TAG'lar yağ kristalleri oluşturmak amacıyla kolloidal jel formuna benzer bir biçimde bir araya gelerek agregatlar (küme) oluşturmaktadır. Bu kümeler flok içine toplanır ve makroskobik bir ağ ile flok şekilleri arasında zayıf bağlar oluşur. Kolloidal kristal ağ yapısı Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmektedir (Pernetti ve diğ, 2007; Rogers ve diğ, 2009).



Şekil 2.1 : TAG kolloidal kristal ağ yapısı (Tang ve Marangoni, 2006).

Geleneksel yöntemlerle TAG kristal ağ yapıyı oluşturmak için, hidrojenasyon, interesterifikasyon, fraksiyonel-kristalizasyon gibi yağ yapılandırma yöntemleri kullanılmaktadır.

2.2 Yağların Sertleştirilmesinde Kullanılan Yöntemler

Düşük erime noktasına sahip yağ asitleri barındıran bir yağdan erime noktası yüksek, katı formda yağ elde etmek için kullanılan modifiye yağ üretim yöntemleri hidrojenasyon, interesterifikasyon ve fraksiyone-kristalizasyondur. Bu metodlar sayesinde yağlara elastikiyet, sürülebilirlik ve plastiklik gibi bir çok fonksiyonel özellikler kazandırılmaktadır. Bu özellikler ürün üzerinde tüketicilerin arzu ettiği ve beğendiği yapının oluşmasında önemli rol oynamaktadır (Marangoni ve Garti, 2011).

2.2.1 Hidrojenasyon

Yenilebilir katı ve sıvı yağların hidrojenasyonu, yağ asidi zincirlerinde bulunan karbon-karbon çift bağlarına bir katalizör varlığında çözünmüş hidrojenin eklenmesiyle doymamış yağ asitlerindeki çift bağın doyurulması işlemidir. Katı ve sıvı yağların hidrojenasyonu sırasında aynı anda üç önemli reaksiyon meydana gelir:

1. Ortamda doymadan kalan çift bağların yer değiştirmesi sonucu, yerel izomerlerin oluşumu
2. Çift bağların *cis* / *trans*-izomerizasyonunun meydana gelmesi.
3. Çift bağların yağ asidi karbon zincirinde yeni konumlara taşınmasıyla beraber izolen yapıda olanların konjuge yapıdaki yağ asitlerine dönüşmesi
4. Hidrojenin yapıya girmesi

Hidrojenasyon işlemi tam, kısmi ve selektif (seçici) hidrojenasyon olmak üzere üç farklı şekilde uygulanmaktadır

- Tam hidrojenasyon, çift bağların tamamen doyurulması ve erime noktası yüksek yağların elde edilmesi işlemi,
- Kısmi hidrojenasyon, doymamış yağ asitlerinin tümü doymuş hale gelmeden önce işlem durdurulması, diğer bir deyişle yağdaki iyot sayısı sıfıra ulaşmadan, iyot sayısının 50-70 arası bi değerde kalması sağlanacak şekilde doyurulması,
- Selektif (seçici) hidrojenasyon ise üç çift bağ içeren yağ asidinin iki çift bağ içerenden, iki çift bağ içeren yağ asidinin bir çift bağ içerenden daha öncelikli olarak tepkimeye sokulması şeklinde tanımlanmaktadır (Demirci, 2012).

Hidrojenasyon işlemi hidrojen gazı, sıvı yağ ve katı katalizör ortamında 120 °C ile tepkimenin son evresinde maksimum 220 °C sıcaklık olacak şekilde değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmektdir. Katalizör olarak çoğunlukla silika veya alumina gibi bir inorganik oksitle desteklenmiş olan küçük nikel kristalitler kullanılmaktadır (Karabulut ve diğ, 2003). Hidrojenasyon ile ergime noktası yüksek, oksidasyona dayanıklı hale getirilmiş yağ elde

edilir (Kayahan, 2002). Günümüzde hidrojenasyon tepkimelerinden yararlanılarak sertleştirilen yağlar, margarin, kaplama yağları ve kızartma yağları gibi farklı ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Başoğlu, 2014). Ancak hidrojenasyon işlemi, proses sırasında meydana gelen *trans* yağ asitlerinden dolayı terk edilen bir teknoloji haline gelmiştir.

2.2.2 İnteresterifikasyon

Yağ modifikasyon yöntemlerinden birisi olan interesterifikasyon, gliserit molekülündeki yağ asidi radikallerinin *trans* izomerlere dönüşümeksizin katı yağların üretilmesi için alternatif bir işlemdir (Ribeiro ve diğ, 2009). Kısmi hidrojenasyonun olumsuz etkileri göz önünde bulundurulduğunda son yıllarda yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini modifiye etmek üzere interesterifikasyon yöntemi hidrojenasyona alternatif olarak kullanılmaktadır (Kayahan, 2002). Hidrojene yağların kardiyovasküler rahatsızlıklara yol açması nedeniyle *trans* yağsız üretim çalışmaları başlamıştır. Ülkemizde 1999 yılında kısmi-*trans* yağsız üretim ile ilgili çalışmalar başlayarak 2006 yılında etiketleme tebliğine göre *trans* yağ içermeyen margarinler üretilerek, piyasaya sunulmuştur (Pehlivanoğlu ve diğ, 2016). İnteresterfikasyon katalizör eşliğinde yağ asidi zinciri üzerinde değişiklik olmadan yağ asitlerinin hem molekül içi hem moleküller arası dağılıma uğratılması işlemidir. İnteresterifikasyon yönlendirilmemiş (random) ve yönlendirilmiş (directed) olmak üzere 2 şekilde uygulanır (Belitz ve diğ, 2009; Marangoni ve Rousseau, 1998). Yönlendirilmemiş interesterfikasyonlarda reaksiyona müdahale edilmez ve işlem reaksiyon dengeye ulaşınca sona erdirilir. Burada tamamen istatistiki dağılıma göre yağ asitleri tekrar dağılıma uğratılır. Bu nedenle her yağ asidinin miktarına göre oluşabilecek TAG'larda bulunma şartı eşittir. Yönlendirilmiş interesterifikasyonda ise reaksiyona müdahale edilir ve özellikle doymuş TAG'lar belirli aralıklarda kristalleştirilerek uzaklaştırılır. Üstteki sıvı veya alttaki katı faz amaca göre kendi içinde yeniden interesterifiye edilebilir. İnteresterifikasyon, alkil esterleri ile yağların kompozisyonlarının değiştirilmesi amacıyla, şortening ve yüksek stabiliteli margarin karışımlarının üretiminde, yüksek doymamış yağ asitli ve düşük/ sıfır *trans* yağ asitli margarinlerin üretiminde başvurulan önemli bir teknolojik işlemdir (Nas ve diğ, 2001). İnteresterifikasyon reaksiyonları kimyasal (kimyasal katalizörler kullanılarak) ve enzimatik (lipaz grubu enzimler kullanılarak) olmak üzere 2 şekilde gerçekleştirilebilir. Lipazlarla gerçekleştirilen yağ modifikasyonu, susuz koşullarda ve 70 °C ye kadar olan sıcaklılarda gerçekleştirilir. Reaksiyonun solventsiz olarak gerçekleştirilmesi avantajlıdır. Reaksiyon sıcaklığının 70 °C olması reaksiyon ürünleri ve reaksiyona giren malzemenin sıvı hale

getirilmesi için yeterlidir (O'Brien, 2004; Rozendaal ve Macrae, 1997). Lipazlar genellikle üç gruba ayrılır, Gliserit üzerindeki üç pozisyonun hepsinde tepkimeleri gelişigüzel katalize eden, rastgele hareket eden, spesifik olmayan lipazlar; tepkimeleri yalnızca gliseritlerin dıştaki 1- ve 3- pozisyonlarında katalize eden 1,3-spesifik lipazlar ve özel yağ asitleri için tercih edilen lipazlar (Kellens, 1999; O'Brien, 2004). Spesifik olmayan lipazların kullanıldığı interesterifikasyon yöntemi, kimyasal tekniklerle karşılaştırıldığında fazla avantaja sahip değildir. Spesifik olmayan tepkimelerle elde edilen ürünlerle, kimyasal interesterifikasyonla elde edilen ürünler birbirine benzerdir. Bununla beraber 1,3- spesifik lipazların kullanıldığı yöntemde, yağ asidi hareketi, kimyasal interesterifikasyonla mümkün olmayan 1- ve 3- pozisyonlarına sınırlandırılır ve kimyasal interesterifikasyon yöntemiyle elde edilemeyen gliseritler, lipazların kullanılmasıyla elde edilebilir (O'Brien, 2004).

Kimyasal interesterifikasyon tepkimelerinde katalizor olarak metalik sodyum veya sodyum alkoksit kullanılır. Tepkimeler sırasında yağ asitlerinin kimyasal yapısı erhangi bir değişime uğramamakta, ancak yağın ergime ve kristalizasyon ozellikleri değişmektedir. Reaksiyon hızlı bir şekilde gercekleşir ve birkac dakika icinde dengeye erişir. Tepkime sonunda trans yağ oluşmaz (Çelik, 2012). Kimyasal interesterifikasyon ticari olarak; kızartma yağlarında, pastacılık ürünü yağlarında, kalorisi azaltılmış yağlarda, kakao yağı ikame maddeleri ve anne sütü ikame maddelerinin üretiminde kullanılmaktadır (Senanayake and Shahidi, 2005).

2.2.3 Fraksiyone kristalizasyon

Sıvı yağ içinde karışım halinde bulunan ve ergime dereceleri yüksek olan TAG'ların kontrollü bir şekilde soğutma prosesi ile katı faz formuna dönüştürülmeleri ve daha sonra bu fazların birbirinden ayrılması işlemidir. Bu yöntemle yağlardan, istenilen TAG'ların olduğu katı ve sıvı fraksiyonları elde edilebilmektedir. Kristalizasyonu tamamlanmış olan yağ filtre ve vakumlardan geçirilerek kristallerin ayrılmasıyla işlem tamamlanmaktadır. (Tekin, 2018).

2.3 Oleojelasyon

2.3.1 Oleojelin tarihçesi

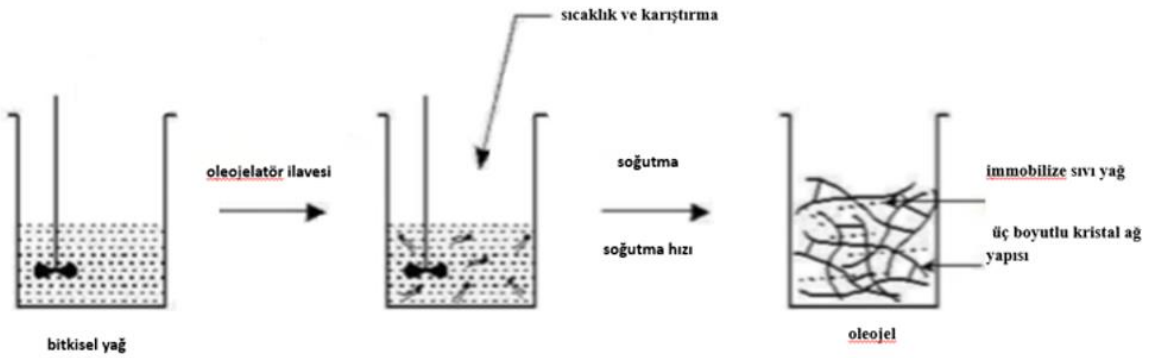
Oleojel kavramı Thomas Graham tarafından 1861'de ortaya atılmıştır. Daha sonra, Jordan Lloyd, bir kolloid durumu veya "jel" tanımı yapmış ve bu tanım günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan tanıma göre, tüm jeller, bir sıvı faz ve bir jelleştirici ajan içermelidir ve aynı zamanda katı ile benzer fiziksel özelliklere sahip olmalıdır. 1949 yılında

Bungenberg de Jong jeli; “sürekli bir fazın tutulması için bir araya toplanan koloidal parçacıklardan oluşmuş katı benzeri bir sistem” olarak tanımlamıştır. Hermans, jellerin katı benzeri bir malzemenin mekanik özelliklerini sergilediğini ve sistemin her iki fazının (sürekli ve dağılmış faz) tüm sistem boyunca uzanması gerektiğini söylemiştir. (Weiss ve Terech, 2006; Marangoni ve Garti, 2011). *Trans* ve doymuş yağ asitlerinin diyette yer almasının sağlık açısından olumsuz etkilerinden dolayı, bilim adamları doymuş ve *trans* yağ kullanmadan, sıvı yağların besinsel özelliklerini değiştirmeden yapılarını modifiye ederek katı yağların fonksiyonel özelliklerine benzer bir yapı kazandırabilmek için alternatif yöntemlere odaklanmışlardır. Bu yöntemlerden oleojelasyon önem kazanmıştır. Oleojellerle ilgili çalışmalar doksanlı yılların sonlarında yapılmaya başlanmıştır ancak son on yılda gıda uygulamalarındaki oleojellere olan ilgi artış göstermiştir (Pehlivanoğlu ve diğ, 2017).

2.3.2 Oleojel tanımı

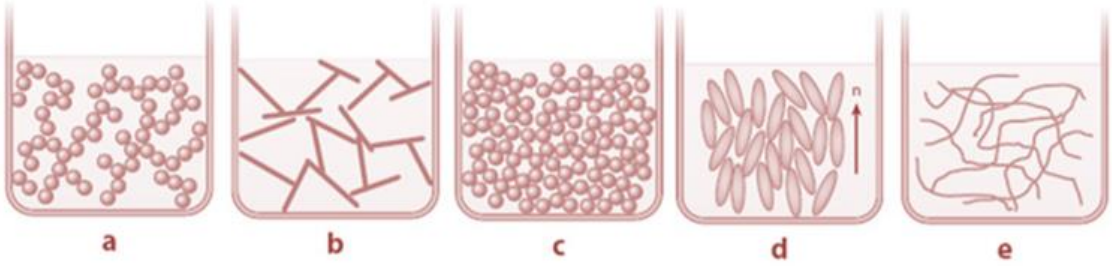
Oleojelasyon veya organojelasyon olarak da adlandırılan bu yöntem, yenilebilir bitkisel yağları bağlayarak onlara jel-benzeri bir yapı kazandırılmasını amaçlayan bir işlem olarak ifade edilir. Oleojelasyon, son yıllarda eczacılık, gıda, kozmetik ve petrokimya (Marangoni ve Garti, 2011; Dassanayake ve diğ, 2011; Terech ve Weiss, 1997) gibi birçok alanda kullanılan sıvı yağların jel-benzeri katı yağlara dönüştürülmesi işlemidir. (Botega ve diğ, 2013a; Co ve Marangoni, 2012; Stortz ve diğ, 2012; Rogers ve diğ, 2009; Patel ve diğ, 2014b; Öğütçü, 2012). Genel bir tanım olarak oleojel, yenilebilir bitkisel bir yağ içinde düşük molekül ağırlıklı ve sınırlı çözünebilirliğe sahip oleojelatörün asimetrik kristalizasyon ya da kendiliğinden agregat oluşturması ile meydana gelen ısıyla değişebilen üç boyutlu, mikroyapılı kompleks bir ağ yapısıdır (Stortz ve diğ, 2012; Hinze ve diğ, 1996; Sanchez ve diğ, 2008). Bu sistemler sıvı yağların jelleştirici bir ajan kullanılarak üç boyutlu yapıya hapsedilmesi ile katı-benzeri özellikte oleojel yağların eldesini mümkün kılmaktadır (Marangoni, 2004; 2012; Van Esch ve diğ, 2000; Patel, 2015). Oleojel üretiminde kullanılan oleojelatörler oldukça düşük oranlarda kullanılarak jel oluşumu sağlanmaktadır. Oleojeller yarı katı yapıda olup, jelin sağlamlığı genellikle oleojelatörlerin konsantrasyonuyla ilgilidir. Bitkisel yağın jel ağı içerisine hapsedilmesi, polimerik oleojelatörlerin fiziksel ve kimyasal interaksiyonlar sonucu çapraz ya da karışık bağlar yapması, düşük molekül ağırlıklı organik oleojelatörlerinde fiziksel interaksiyonlar sonucu iri kümeler oluşturması ile sağlanmaktadır. Bu jeller ısıyla geri dönüşebilir, böylece oluşturulduktan sonra gerektiğinde yeniden eritilip soğutulabilir. Steroller, proteinler, selüloz türevleri ve mumlar dahil olmak üzere, yenilebilir

yağlarla kullanım için birçok farklı oleojelatör test edilmiş ve gıdalarda kullanılmıştır. Oleojeller, gıda ürünlerinde kullanıldığında, kullanılan sıvı yağa benzeyen bir yağ asidi profili sunar. Bununla birlikte, jelin yarı katı doğası doymuş veya *trans* yağ ürünlerine daha yakın niteliklere sahiptir. Bu nedenle oleojeller doymuş veya *trans* yağlar tarafından sağlanan yapıları gıdalara sağlayabilir ancak potansiyel olarak sağlık açısından doymamış yağlara benzer özelliklere sahiptirler. Bir yağı jelleştirmek için gereken oleojelatör konsantrasyonu genellikle %1'den çok küçüktür (Marangoni, 2012). Bazı oleojelatörler belirli uygulamalarda veya konsantrasyonlarda gıdalarda kullanım için onaylanmışken, diğerleri GRAS statüsünü beklemektedir. Oleojellerin sağlık etkileri üzerine araştırmalar devam etmektedir. Oleojel oluşum mekaznizması Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Oleojel oluşum şeması (Anonim, 2014; Öğütçü; 2014).

Oleojel oluşum mekanizması birçok çalışmada beş farklı kategoride gruplandırılmıştır. Bu farklı mekanizmalarda kristal parçacıklar, kristal lifler, polimerik iplikçik, parçacık dolu ağlar ve sıvı kristal mezofazların oluşturulması söz konusudur. Aşağıda söz konusu bu oluşumlar Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3 : Oleojel oluşum şekilleri (Kaushik ve diğ, 2017).**a)** Kristalli parçacıklar **b)** parçacık dolu ağ **c)** kristal lif **d)** sıvı kristal mezofaz **e)** polimer iplikçik (Kaushik ve diğ, 2017).

a) Kristalli parçacıklar kategorisindeki oleojeller TAG ağsı yapıların kendi içlerine sıvı TAG'ları hapsederek jelleşme meydana getirmesiyle oluşurlar. Ayrıca DAG, MAG ve yağ asitleri, TAG gibi benzer yapıları oluşturma yeteneğine sahiptir. Bu oleojellerin mekanik özellikleri, kristallerin büyüklüğüne, şekline ve kristaller arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu kategorideki yaygın olarak kullanılan oleojelatörlerdan bazıları diaçilgliseroller (DAG), MAG, yağ asitleri, balmumu esterleri / sorbitan monostearat, seramitler ve lesitin / sorbitan tristearattır (Danial ve Rajaksekharan, 2003; Bot ve diğ, 2008; Rogers, 2009).

b) Kristal lif kategorisindeki oleojeller moleküler ağırlığı düşük olan oleojelatörler (yağ asitleri, mumlar, fitosterol-orizanol karışımı 12-hidroksteraik asit, risinoleik asit) kullanılarak oluşurlar ve kendi kendine lifli ağsı yapı oluşturan (self assembled fibrillar networks-SAFIN) yapılar bu gruba örnektir (Bot ve diğ, 2006; Weiss, 2006). Bu kategorideki oleojelatörler heliks ve kıvrımlı yapıdadır. (Rogers, 2008; 2009).

c) Polimer iplikçiği grubundaki oleojeller kovalent bağ, van der Waals bağları veya hidrojen bağlarıyla oluşabilirler. Bu yapıdaki oleojeller, selüloz, nişasta, jelatin vd. biyopolimerler kullanılarak oluşturulabilir. Bu oleojelatörler jel yapıyı oluşturabilmelerine rağmen, gıda uygulamalarında polimer jellerin kullanımına oldukça az rastlanmıştır (Marangoni ve Garti, 2011).

d) Oleojel üretiminde diğer bir teknik olan parçacık dolgulu ağlar, sürekli lipit fazında, büyük miktarlarda inert doldurucu parçacıkların dağıtılmasıyla elde edilmektedir. Bu tip sistemlerde yüksek konsantrasyonda oleojelatör gerekliliği birçok gıda uygulamasında sorun teşkil etmektedir. Meydana gelen ağ, inert parçacıklar katı olduğunda bir süspansiyon, sıvı olduğunda ise bir emülsiyon oluşturur. Bu tip ağ sistemi için en iyi örneklerden biri, sistemin %50'sinin yer fıstığı yağı içinde dağılmış katı yağsız partiküller olduğu yerfıstığı yağıdır (Pernetti ve diğ, 2007).

e) Son teknik olan sıvı kristal mezofaz sistemi ise başka bir oleojel türüdür. Sistem, yarı kristal parçacıklarla yağ içinde jel benzeri yapı oluşturma işlemidir. Likit kristaller sıvı ve katı arasında ara yapı gösteren materyallerdir. Moleküller kendilerini kısa ve uzun tabakalar halinde yapılandırırlar. (Marangoni ve Garti, 2011).

2.4 Oleojelatörler ve özellikleri

Oleojelatörler ya da organojelatörler sıvı yağların katılaştırılması amacıyla üç boyutlu ağ yapısının oluşturularak sıvı fazın immobilize olmasını sağlayan ajanlardır. Çoğunlukla kullanılan oleojelatörler bitkisel mumlar (kandelilla, karnauba, pirinç kepeği, balmumu, ayçiçek mumu), MAG ve DAG, yağ asitler, yağ alkolleri ve esterleri, lesitin, şellak, sorbitan tristereat fosfolipitler, ɣ-oryzanol ve fitosterollerdir (Perez ve diğ, 2014). Oleojel yapımında kullanılan oleojelatörler kendiliğinden meydana gelen düşük molekül ağırlıklı organik ve polimerik bileşenler, kristal parçacıklı sistemler ve inorganik bileşenleri içermektedirler (Patel ve Dewettinck, 2015). Oleojelatörlerin genellikle bazı özelliklere sahip olması istenir. Bunlar; ekonomik olması, düşük konsantrasyonlarda etki etmesi, farklı gıda tipleri için uygun olması, sağlık açısından bir risk oluşturmaması ve GRAS listesinde olması, doğal kaynaklardan elde edilmesi ve lipofilik olmasıdır (Co ve Marangoni, 2012). Organik bir solventin jel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum miktar mumlar için %0,5'ten daha düşüktür (Hughes ve diğ, 2009). Ancak gıda uygulamalarında oleojelin beklenen kalite özelliklerini sağlanabilmesi için genellikle daha yüksek oranlar tercih edilebilmektedir.

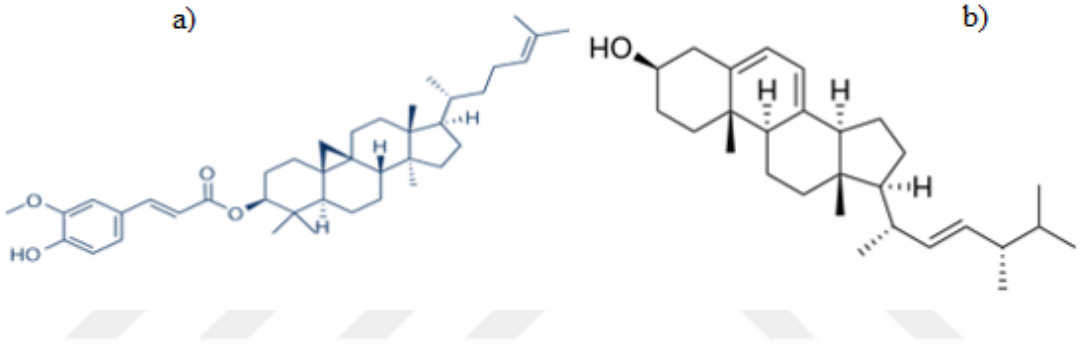
2.5 Sıvı yağlarının yapılandırılmasında kullanılan oleojelatörler

Yenilebilir bitkisel yağların yapılandırılmasında lipit kaynaklı oleojelatörler jel oluşturma özelliklerine göre 2'ye ayrılmaktadır. Buna göre kendiliğinden ağsı yapı oluşturan oleojelatörler olarak orizanol+fitosteroller, seramidler, sorbitan monostearat ve MAG olarak belirtilmiştir. Kristal partikül oluşturan oleojelatörler ise, yağ asitleri, yağ alkolleri, mum esterleri, dikarboksilik asitler, yüksek ergime noktasına sahip TAG'lar, sorbitan tristearat+lesitin ve mumlar olarak ifade edilmiştir (Dassanayake ve diğ, 2011).

2.5.1 γ-Orizanol ve fitosteroller

β-sitosterol ve γ-orizanol tek başlarına kullanıldığında yağı bağlayacak kadar verimli bir şekilde kendi kendinelerine jel oluşturamazlar. Ağırlıkça %60:40 γ orizanol / β-sitosterol oranında birleştirildiğinde, %2 kadar düşük konsantrasyonlarda içi boş tüp şeklinde karma

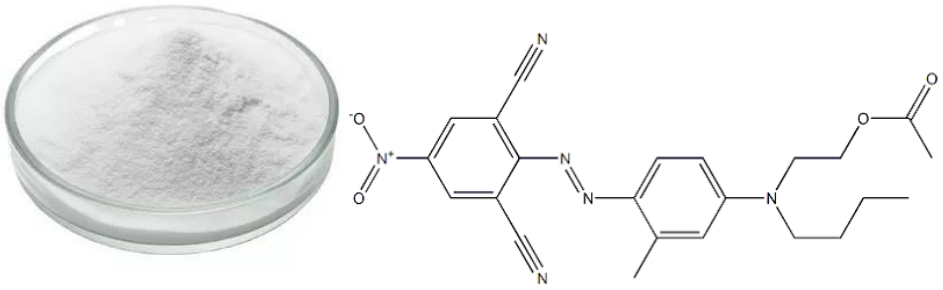
bir yapı oluşturdukları bildirilmiştir. γ-Orizanol ve β–sitosterolden meydana gelen yapının yarı saydam, sert, termodönüşümlü jel oluşturdukları ifade edilmiştir. Orizanol ve sitosterol oranına bağlı olarak jellerin saydamlık ve sertlik özellikleri değişebilmektedir. Karışımda sitosterol oranı yükseldikçe saydam yapının azaldığı belirtilmiştir. β Kristalizasyon sıcaklığı β-sitosterolün γ-orizanol ile birlikte kristalizasyonu en yaygın olarak incelenen fitosterol ko-kristali olmasına rağmen, ergosterol, stigmasterol, dihidrokolesterol, kolesterol, kolesterol gibi diğer bitki sterollerininde ağ oluşturma yeteneğine sahip oldukları gösterilmiştir. Bu bileşiklerin hidroksil grubunun çözünürlüğü sınırlandırarak, jelleşme yeteneği üzerine önemli bir etkisinin olduğu bildirilmiştir. Ayrıca bitkisel fitosterollerin kan kolesterol seviyesini düşürmede önemli bir rol oynadıkları vurgulanmıştır (Bot ve Agterof, 2006; Bot ve diğ, 2008; Bot ve diğ, 2009a; Duffy ve diğ, 2009; Sawalha ve diğ., 2011).



Şekil 2.4 : a) γ-Orizanol **b)** fitosterol kimyasal yapısı

2.5.2 Etilselüloz

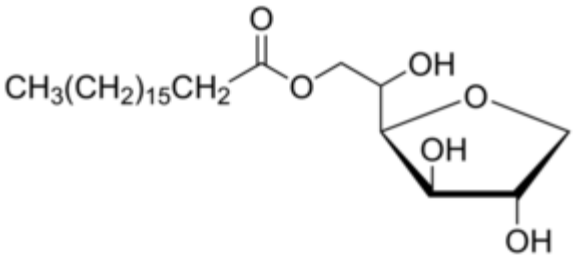
Etilselüloz (EC) jelleri, EC-yağ karışımının, yaklaşık olarak 140 °C'de meydana gelen EC'nin camsı geçiş sıcaklığının üstüne ısıtılmasıyla hazırlanır. Bu noktada EC tamamen çözülür ve daha sonra jel soğuduktan sonra sertleşir. EC'nin plastikler, seramikler, kaplamalar, farmasötikler, kozmetikler ve gıda katkı maddeleri olarak uygulamaları vardır. EC nispeten ucuzdur, ticari olarak temin edilebilir ve gıda sınıfındadır (Zetzl ve diğ, 2012). Yakın zamana kadar EC, yenilebilir bir oleojelatör olarak uygulanan tek polimerken, hidroksipropil metilselüloz da benzer yağ yapılandırma özelliklerine sahiptir



Şekil 2.5 : Etilselüloz kimyasal yapısı.

2.5.3 Sorbitan monostearat (SMS)

SMS jelleri kendiliğinden meydana ağsı yapıda, opak, ısıyla değişebilen, yarı katı ve oda sıcaklığında bir haftaya kadar stabil kalabilen jel yapılarıdır (Rogers, 2009; Murdan ve diğ, 1999a ve 1999b). Zeytinyağı, susam ve kanola yağı gibi bir çok yemeklik sıvı yağları jelleştirme kabiliyetine sahip sorbitan ve stearik asit esteridir. Ayrıca gıda sanayinde emülgatör olarak da kullanılmaktadır.

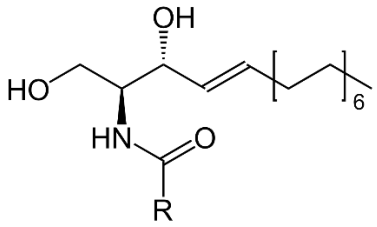


Şekil 2.6 : Sorbitan monostearat.

2.5.4 Seramidler

Seramidler, 18 karbonlu doymamış bir alifatik zincir ve bir yağ asidi içeren bir sfingozin bazının varlığı ile karakterize edilen bir polar lipit sınıfıdır. Seramidler ve sfingolipidler gibi sfingosin türevleri, hücrelere sinyal gitmesinde önemli rol oynarlar ve hücre gelişimini düzenlerler. Bir oleojelatör olarak, bazı seramidler yağı yapılandırabilir ve yağın yapılandırılması için *trans* ve doymuş yağ asidi ihtiyacını azaltır. Seramidlerin %2 oranında kullanıldığında bitkisel yağlarda jel oluşurdukları belirtilmiştir. Ayrıca sağlık açısından olumlu yararları vardır. Seramidler toplam serum kolesterolünü %30 azaltır ve serum lipoprotein profilini iyileştirirler. Seramidlerin gıda bazlı olduğu ve sağlığa herhangi olumsuz bir etkilerinin olmadığı rapor edilmiştir. Fakat seramidlerin ekonomik ve kolay

bulunabilir olmaması kullanım alanlarını sınırlandırmıştır (Rogers, 2009; Rogers ve diğ, 2010).

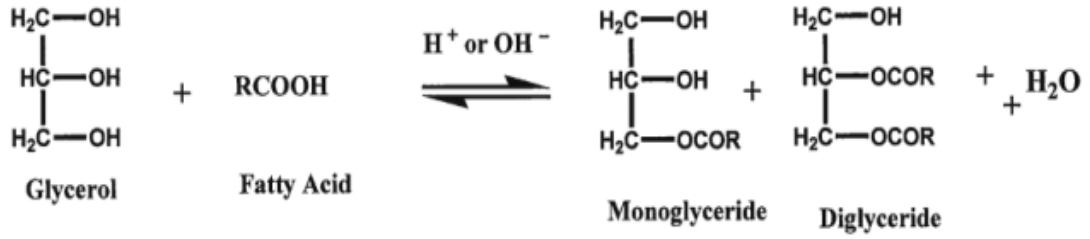


Şekil 2.7 : Seramid kimyasal yapısı.

2.5.5 Mono ve diaçilgliseroller

TAG'lara bir alternatif olarak, yenilebilir yağların yapılandırılması için TAG'lere biraz benzer kristalleşme özellikleri gösterdiği bilinen mono- ve di-açilgliseroller (MAG ve DAG) gibi yağ asitlerinin gliserol esterleri araştırılmıştır. MAG ve DAG'lerin bitkisel ve hayvansal kaynaklı yenilebilir yağ asitleri ve katı yağların yüksek sıcaklıklarda direkt esterifikasyonu veya yağın gliserol ile transesterifikasyonu sonucu üretilmektedir. MAG ve DAG'lar hidrofilik (-OH) grubu ve hidrofobik kısımları yağ asitlerini içerir ve bundan dolayı hem suda hemde yağda kısmen çözünmektedirler. Yağ/su (Y/S) ara yüzeyinde kuvvetli derecede adsorbe edilmekte ve suyla birlikte kolayca sıvı kristal faz meydana getirebilmektedirler. Lipofilik karakterleri ise margarinlerde su/yağ (S/Y) tipi emülgatör olarak davranmalarına yol açmaktadır. MAG moleküllerinin organizasyonu, yarı kararlı α-kristalin jel fazının oluştuğu mezofazlarda meydana gelir. α-jel durumu termodinamik olarak kararlı olmadığından, daha kararlı bir faz olan koagel adı verilen plaka benzeri β-kristalleri ağına dönüştürülür (Ojijo ve diğ, 2004; Heertje ve diğ, 1998; Sein ve diğ, 2002; Van Duynhoven ve diğ, 2005). MAG'lar hem sulu hemde yağlı sistemlerde yapı ve jel meydana getirme yeteneğini sahiptirler. Bu benzersiz moleküler yönelim, doymuş içeriği yüksek yağlara benzer iyi bir yapılandırma özelliği gösterdiği ve benzer bir ağız hissi verdiği bildirilmiştir. Yağın fiziksel özelliklerini de değiştirebilme kabiliyetiyle, MAG'lara olan büyük ilgi, MAG hidrojellerle aynı özelliklere sahip organojellerin geliştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalara yol açmıştır (Ojijo ve diğ, 2004). MAG lipitlerdeki, jel yapısının oluşumu tam olarak anlaşılamamıştır, ancak MAG moleküllerinin ters çevrilmiş bir şekilde düzenlenmesiyle meydana geldiğine inanılmaktadır. Uzun depolama süresi ve soğutma oranlarının MAG jellerinin sertlik ve kristallikte özelliklerinde değişiklik meydana getiridiği bildirilmiştir. Ayrıca farklı soğutma oranlarının farklı polimorfik yapıları oluşturduğu vurgulanmıştır. Düşük bir soğutma oranında β-kristaller de oluşturulabilirken, yüksek soğutma hızlarında

sadece α-kristali oluşabildiği ve β-kristallerinin varlığının, organojelin sertliğini arttırdığı bildirilmektedir (Ojijo ve diğ, 2004, Marangoni ve Garti, 2011).



Şekil 2.8 : TAG oluşum şeması.

2.5.6 Yağ asitleri ve yağ alkolleri

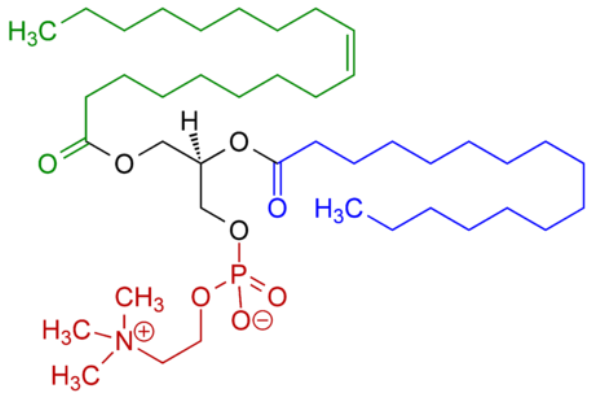
Oda sıcaklığında yenilebilir bitkisel yağların jelleşmesinin 10-31 karbon zinciri uzunluğuna sahip doymuş yağ asitleri ile gerçekleştiği belirtilmiştir. Eklenen yağ asitlerinin jelleşme kabiliyetini zincir uzunluklarıyla doğrusal olarak arttırdığı bildirilmiştir. Ancak zincir uzunluğundaki artışın devam etmesi jelleşme yeteneğini daha fazla arttırmadığı rapor edilmiştir (Daniel ve Rajasekaran, 2003). Oleojellerin erime noktaları, eklenen yağ asitlerinin zincir uzunluğu arttıkça 30 °C'dan 70 °C'ye yükseldiği bildirilmiştir.

Doymuş yağ alkollerinin çeşitli yağlar ile oleojel oluşturma kabiliyetleri aynı uzunluktaki doymuş yağ asitlerine göre daha düşük verimlilik gösterdiği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Daniel ve Rajasekaran, 2003). Uzun zincirli yağ asitleri ve yağ alkollerinin tek başlarına bitkisel yağların yapısının oluşumunda çok verimli olmadıkları dolayısıyla bunların belirli oranlara beraber kullanılmasının daha iyi bir sonuç vereceği bildirilmiştir. Yağ asitleri ve yağ alkollerinin %2 oranında birlikte kullanımıyla jellerin daha homojen ve opak oldukları belirtilmiştir. Yapı-fonksiyon çalışmalarında stearik asit : stearil alkol oranı 3:7 olduğunda oluşan jellerin sertliğinin en yüksek seviyede olduğu açıklanmıştır (Wright ve Marangoni, 2006 ve 2007; Daniel ve Rajesakaran, 2003; Rogers ve diğ, 2008; Schaink ve diğ, 2007; Pernetti ve diğ, 2007; Rogers, 2009; Lupi ve diğ, 2013).

2.5.7 Sorbitan tristearat ve lesitin

Lesitin, zwitteriyonik bir fosfolipittir. Lesitin jel yapısının oluşumu bir miktar suyun bitkisel yağa ilave edilmesi ile meydana gelen birbirine karışmış ters miseller içinde immobilize hale gelmesi şeklindedir. Ancak lesitin sınırlı bir su aktivitesi aralığında çalıştığı için çok fazla gıda uygulamalarında kullanılamamaktadır. (Rogers, 2009; Pernetti ve diğ, 2007; Lee ve diğ, 2010). Sorbitan tristearatın (STS) ve lesitinin kendi başlarına jel oluşturamadıkları, 40:60

ile 60:40 arasındaki oranlarda kullanıldığında etkili bir jel meydana getirdiği açıklanmıştır. STS ve lesitin bitkisel yağa ilave edildiğinde iğne şeklinde kristallerin oluşumuna yol açmaktadır (Rogers, 2009; Lee ve diğ, 2007a; Pernetti ve diğ, 2007; Bot ve diğ, 2009).



Şekil 2.9 : Lesitin kimyasal formülü.

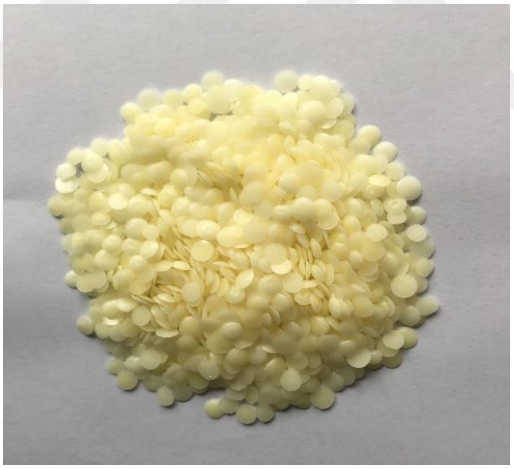
2.5.8 Mumlar

Mumlar yüksek molekül ağırlıklı alkol ve bir yağ asidinden meydana gelen esterlerdir. Kimyasal olarak uzun zincirli alkolün ve uzun zincirli karboksili asidin esterleri olarak adlandırılmaktadırlar. Mumlar; hidrokarbonlar, uzun zincirli asitler, uzun zincirli alkoller ve uzun zincirli polar olmayan bileşiklerden oluşabilmektedir (Thirupathi ve diğ, 2006). Çoğu yüzey lipitleri, uzun zincirli bir alkolle esterleşmiş uzun zincirli bir yağ asidi olan mumlardır ve kökenlerine göre sınıflandırılabilirler; hayvan (balmumu), bitkisel (karnauba, kandelilla, ayçiçeği mumu vb.) ve mineral (petrol mumu), sentetik muar. Bitkisel mumlar uygun tekniklerle doğal kaynaklardan fiziksel yöntemlerle üretilebilirler. Yani bitkisel mumlardan doğal, güvenli ve biyo-kaynak olarak yararlanılabilmektedir. Diğer yandan yapay mumlar bir dizi kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilebilmektedir. Sentetik mumlara butan, etilen ve propen kullanılarak üretilen poliolefin örnek olarak verilebilir (Wolfmeier ve diğ, 2002). Mumlar gıda, eczacılık, kimya endstürisi ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Rocha ve diğ, 2013). Bu mumlar 40–140 °C arasında ergime özelliğine sahiptirler. Bu sıcaklıklarda dekompoze olmazlar ve termodönüşümlüdürler. Sıcaklığa bağlı olarak çözünme ve akışkanlık özellikleri değişir. Mumlar gıda endüstrisinde, ekmek ve konfeksiyon ürünlerinde salma ajanı, meyve sebze ürünlerinde ve peynirde kaplama ajanı, sakız formulasyonlarında köpük önleyici ajan ve aroma tutucu ajan olarak yer almaktadır (Wolfmeier ve diğ, 2002; FDA, 2014). Balmumu, karnauba, kandelilla ve pirinç kepek mumları GRAS statüsünde, ayçiçeği mumu ise GMP (Good Manufacturing Practice)

statüsünde yer almaktadır (FDA, 2014). Bu çalışmada sadece kullanılan kandelilla (CDW), karnauba (CRW) ve pirinç kepeği mumları (RBW) ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.5.8.1 Pirinç kepeği mumu (RBW)

Pirinç (*Oryza sativa*) kepeği mumu (RBW), pirinç öğütme sırasında pirincin iç katmanlarından bir yan ürün olarak çıkarılan doğal bir bitki mumudur. RBW'nin potansiyel uygulama alanları kozmetik, ilaç, gıda, polimer ve deri endüstrisidir. RBW, 78–81 °C civarında nispeten yüksek erime noktasına sahip olduğu için, ortam sıcaklıklarında kolayca kristalleşerek sıvı yağ ile birlikte ince bir şekilde dağılmış karışıar oluşturur. Yüksek pirinç tüketimi sebebiyle büyük ölçüde Doğu Asya'da üretimi gerçekleştirilmiştir. İçeriğindeki γ-orizanol ve tokotrienollerin varlığı nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. Ayrıca plazma kolesterol seviyesini düşürdüğü bildirilmiştir (Orthoefer, 2005; Gunstone ve diğ, 2007). Pirinç kepeği lipitler (%18-24), lif, protein, karbonhidrat, vitaminler ve minerallerden oluşur ve pirinç kepeği pirinç yağının ana kaynağıdır. RBW'nin yağ asidi bileşimi temel olarak %12-%28 arasında değişen palmitik (C16:0), %35-%50 arasında oleik (C18:1) ve %29 -% 45 arasında linoleik asitten (C18:2) meydana gelmektedir.



Şekil 2.10 : RBW (Pirinç kepeği mumu).

2.5.8.2 Kandelilla mumu (CDW)

Kuzeybatı Meksika ve güneybatı Teksas menşeli, Euphorbiaceae familyasından *Euphorbia cerifera* ve *Euphorbia antisyphilitica* yapraklarından türetilen doğal bir mumdur. CDW, kökler dışında bitkinin tüm dış kısımlarından elde edilebilir. Ekstraksiyon kaynar suda, sülfürik asitle veya çözücü ile yapılabilir. Rafine CDW'nin esas olarak bileşimi %49-51 hidrokarbonlar, %28-29 yağ asitleri ve yağ alkolleri esterleri,%12-14 alkoller ve steroller ve %7-9 serbest asitlerdir (Toro-Vazquez ve diğ, 2007; Morales-Rueda ve diğ, 2009). CDW'nin

bir diğer önemli özelliği, muarın çoğuna kıyasla düşük erime noktasına (70.5 ºC) sahip olmasıdır. CDW'nin heterojen özelliği göz önünde bulundurulduğunda hangi bileşenin yağ yapılanmasında rol oynadığı belirsizdir. Bununla birlikte, CDW'nin en az bir bileşiğinin, *n*-alkan hentriakontane (C-31), oleojel özelliği gösterdiği kesindir. Ham CDW, tipik olarak, yaklaşık %33 hentriacontane, %2.5 nonacosane (C-29) ve % 4.5 tritriacontane (C-33) dan oluşmaktadır (Morales-Rueda ve diğ, 2009). CDW, FDA tarafından bir gıda katkı maddesi olarak kabul edilmektedir ve herhangi bir kısıtlama olmaksızın kullanılabilmektedir (FDA, 2014).

Şekil 2.11 : CDW (Kandelilla mumu).

2.5.8.3 Karnauba mumu (CRW)

CRW, meyve ve sebzeler için yenilebilir kaplama formülasyonlarına yaygın olarak eklenen GRAS statüsünde olan bir maddedir. Erime noktası 81 ila 86 °C arasında değişen ve yüksek moleküler ağırlıklı asit esterlerinin karmaşık bir karışımından oluşan çok sert bir malzemedir. Brezilya' da yetişen hayat ağacından (*Copernica cerifera*) elde edilmektedir. CRW'nin %80'den daha fazlasını oluşturan esterler (çoğunlukla alifatik esterler ve sinnamik asit diesterleri), mumun ana bileşeni olarak kabul edilir (Freitas vd., 2016). CRW deri, dövme, mum, kozmetik, parlatıcı, boya ve mürekkep endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gıda endüstrisinde parlatıcı ajan olarak sakızlar, bulyonlar, yumuşak şekerler ve soslarda aynı zamanda kaplama ajanı olarakda kullanılmaktadır (FDA, 2013).

Şekil 2.12 : CRW (Karnauba mumu).

2.6 Oleojeller ve gıda endüstrisinde kullanım olanakları

Oleojellerin hem endüstriyel hem de bilimsel alanlarda kullanımı ümit verici özelliklerinden dolayı giderek artmıştır (Terech ve Weiss, 1997; Dassanayake ve diğ, 2011; Marangoni ve Garti, 2011). Oleojellerin gıda endüstrisinde kullanılmasının temel amacı, doymuş ve *trans* yağ asitlerinin obezite, kardiyovasküler hastalık, metabolik sendrom ve diyabet gibi rahatsızlıklara sebep olmasıdır (Marangoni ve Garti, 2011). Son yıllarda bazı gıda katkı maddelerinin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle tüketicilerin tercihlerinin değişmesi, araştırmacıların sağlık açısından olumsuz etkileri olmayan alternatif uygulamalar bulmaya yönelik çalışmalar yapmalarına neden olmuştur. Gıda endüstrisinde kullanılan katı yağlar, doymuş ve *trans* yağ asidi içerikleri nedeniyle insan sağlığı açısından şüphelidir. Ayrıca farklı devlet kurumlarının son beslenme kılavuzları, diyetle doymuş yağların azaltılmasını ve doymamış yağlarla ikamesini önermektedir (Mert ve Demirkesen, 2016). Hidrojenizasyon, esterleştirme ve fraksiyonlama işlemleriyle üretilen katı yağların bazı olumsuz etkileri nedeniyle oleojelasyon tekniğinin işlenmiş gıdalarda kullanılmasına olan ilgi artmıştır. Yüksek oranda doymuş yağ içeren fırın ürünlerinde kullanılan şortening yerine, düşük oranda doymuş yağa sahip olan fırıncılık ürünleri üretilmesinde, margarin ve şortening sektörü için daha ekonomik alternatif ürünlerin üetilmesinde kullanılır. Bununla birlikte doymuş yağ içeriğini azaltmak amacıyla işlenmiş et ürünleri ve dondurmalarda kullanılmaktadır. Ayrıca gıda endüstrisinde kullanılan yağların birçok ürünün arzu edilen tekstürünün oluşmasında çok önemli bir etkilerinin olduğu bilinmektedir. Fakat istenen yapının meydana gelmesinde etkili olan yağların kendileride bazen sorun yaratabilmektedirler. Örneğin çikolatanın arzu edilen yapısı polimorfik bir yağ olan kakao

yağından kaynaklanmaktadır. Ancak uygunsuz depolama şartlarına bağlı olarak kakao yağı, çikolata çiçeklenmesi (fat bloom) diye isimlendirilen bir probleme neden olmaktadır (Ghosh ve diğ, 2002; Khan ve Rousseau, 2006). Genel olarak yağ migrasyonu diye tanımlanan bu problem şekerleme, helva, ezme, dondurma, bebek mamaları ve bisküvi gibi birçok üründe oluşabilmekte ve bu sorun ürünlerin kalitesini olumsuz etkilemekte yani ekonomik kayıplara sebebiyet vermektedir. Bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi için ürünlerin formulasyonlarına yüzey aktif maddeler, stabilizörler, hidrokolloidler ve emülgatörler gibi katkı maddeleri eklenmekte fakat bu maddelerde yağ migrasyonunu tamamen yok etmemektedir. Dolayısıyla yağ migrasyonun önüne geçilmesinde bahsedilen ürünlerde oleojellerin kullanılmasının bu problemi ortadan kaldırabileceği belirtilmiştir (Choi ve diğ, 2007). Yine yağ içeriği azaltılmış emülsiyon ürünlerinde, emülsiyon stabilitesinin muhafaza edilmesi amacıyla da kullanılmaktadır (Öğütücü ve Yılmaz, 2015a).

2.7 Ruşeym ve ruşeym yağı

Genel olarak yağca zengin olan ruşeymin buğdayın en değerli kısmı olarak bilinmesinin sebebi yüksek oranda protein, lif ve mineral madde içermesi, enzim, B ve E grubu vitaminlerce zengin olmasından kaynaklanmaktadır. Bilhassa diğer tahıl ürünleriyle kıyaslanacak olursa esansiyel amino asit içeriği (lisin, metionin, treonin) ve oleik, linoleik ve linolenik asit gibi doymamış yağ asidi içeriği açısından da zengindir (Brandolini ve Hidalgo, 2012; Mahmoud ve diğ, 2015). Ruşeymin diğer bir önemli özelliği başta tokoferoller olmak üzere fenolik asit, flavonoid ve karotenoit (yaklaşık 56 mg/kg) gibi serbest radikallere karşı koruyucu etkisi olan değerli antioksidan bileşenleri de içermesidir. (Yöndem-Makascıoğlu ve diğ, 2005). Ayrıca WGO'da kolesterolü düşürücü etkisi olduğu bilinen iki alkol grubu mevcuttur. Bunlar; polikasonoller ve fitosterollerdir (Eisenmenger ve Dunford, 2008). β-sitostreol (%63) ve kampesterol (%27) ruşeymde bulunan başlıca fitosterollerdir (Karadeniz, 2015). WGO'nun ise gıda sanayiinin yanı sıra kozmetik ve ilaç sanayiinde α-tokoferol kaynağı olarak kullanım alanları bulunmaktadır. WGO bitkisel yağlar içerisinde en fazla α-tokoferole (1300-2500 mg/kg) sahiptir (Arshad ve diğ, 2008; El Shami ve diğ, 2011; Güven, 2012; Özcan ve diğ, 2013). Ancak ruşeymin, doymamış yağ oranı yüksek bir tahıl ürünü olmasının yanında oksidatif ve hidrolitik enzimleri (lipaz, proteaz, lipoksidaz, lipoksigenaz vb.) bünyesinde içermesinden dolayı depolama stabilitesi düşüktür. Dolayısıyla ransit tat ve aroma oluşumu, renk değişimi ve besin değerinde kayıplar çok hızlı seyretmektedir (Srivastava ve diğ, 2007). WGO kendine has koyu bir renge ve

kokuya sahiptir. Özellikle çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olup, yağ asitleri içerisinde en yüksek oran sırasıyla, linoleik (%42-62), oleik (%12-28) ve palmitik (%15) asite aittir (İbanoğlu ve diğ, 1999; Yöndem-Makascığlu, 2005; Arshad ve diğ, 2008; Güven, 2012; Mahmoud ve diğ, 2015). WGO'nun bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Firestone, 1999).

Çizelge 2.1 : WGO'nun fizikokimyasal özellikleri (Firestone, 1999).

Özellikler	Değerler
Özgül ağırlık	0.928-0.938 (5-15 °C) 0.925-0.923 (25 °C)
İyot sayısı	115-128
Sabunlaşma sayısı	179-190
Sabunlaşmayan madde miktarı (%)	2-5

Çizelge 2.2 : WGO'nun yağ asidi bileşimi (Shurpalekar ve Rao, 1977).

Yağ asitleri		Ruşeym	Buğday tanesi	Endosperm
Doymuş				
Miristik	C14:0		0.1	
Palmitik	C16:0	18.5	24.5	18
Stearik	C18:0	0.4	1.0	1.2
Doymamış				
Palmitoleik	C16:1	0.7	0.8	1.0
Oleik	C18:1	17.3	11.5	19.4
Linoleik	C18:2	57	56.3	56.2
Linolenik	C18:3	5.2	3.7	3.1

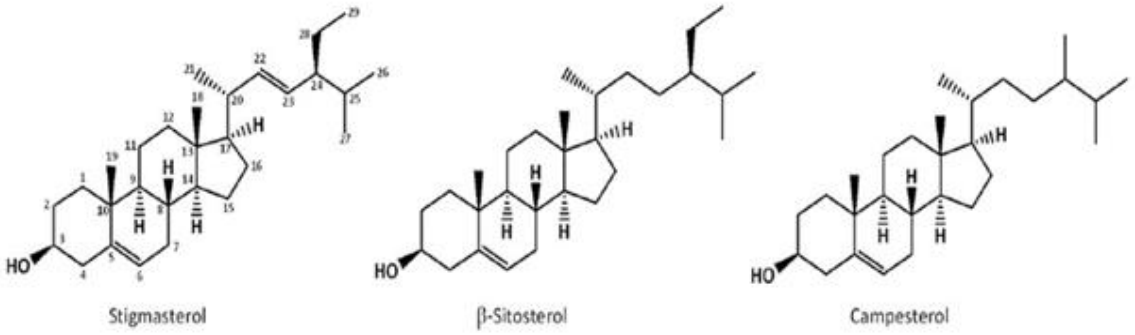
Shurpalekar ve Rao (1977) aralarında ruşeymin de yer aldığı buğday bölümlerinin yağ asitleri bileşimini belirledikleri çalışmada (Çizelge 2.2), ruşeym de bulunan toplam yağ asitlerinin yaklaşık yarısını linoleik asit oluştururken, toplam doymuş yağ asitlerinin %73.5 'ini ise palmitik asit oluşturmaktadır. Ruşeym lipidlerinin sabunlaşma sayısı ve özgül ağırlığı diğer bitkisel yağlarla benzerlik gösterir fakat iyot sayıları bakımından diğer bitkisel yağlardan daha yüksektir. WGO'nın 100 °C 'deki otooksidasyona olan duyarlılığı, yaklaşık olarak ayçiçek yağının iki katı kadardır (Shurpalekar ve Rao, 1977). WGO tat ve lezzet bakımından güzel olmakla beraber besin değerinin de çok yüksek oluşu onun gıda maddelerinin protein ve vitaminlerce zenginleştirilmesi için kullanılmasını teşvik etmiştir. Özellikle çoğu ülkede hububat ürünlerinde, ekmek ve bisküvilerde kullanılmaktadır. Birçok batı ülkesinde kahvaltılık hububat olarak da değerlendirilmektedir (Elgün ve Ertugay, 2000).

Şekil 2.13 : WGO.

Şekil 2.14 : Ruşeym.

Buğday un üretiminde kullanılan en önemli tahıldır. Buğday üretim işleminde atık olarak danenin %2-3'ü oranında buğday ruşeymi ortaya çıkmaktadır ve söz konusu atık gıda, eczacılık ve diğer biyolojik amaçlarla kullanılabileceği belirtilmektedir (Ghafoor ve diğ, 2017). Ruşeym kısmı toplam kütlesi içerisinde %10-15 oranında lipit, %26-35 protein yaklaşık %17 oranında şeker ve %4 mineral (Posner ve diğ, 1991; Panfili ve diğ, 2003) içermektedir. WGO'nun sabunlaşmayan fraksiyonunun büyük bir kısmını ise tokoferol ve steroller oluşturmaktadır. Bir çalışmada WGO'nun tokoferol izomerlerinin miktarı α-, β-, γ- ve δ-tokoferolde sırasıyla 1179, 398, 493 ve 118 mg/kg olarak saptanmıştır. Aynı şekilde WGO'nun fitosterol içeriğinin diğer bitkisel yağlardan daha yüksek olduğu da bildirilmiştir (Özcan ve diğ, 2013). Yapılan bir başka çalışmada WGO'nun hegzan ekstraktında yaklaşık 3700 mg/kg yağ düzeyinde toplam sterol bulunduğu bildirilmiştir ve bu değerin yaklaşık %75'ini β-sitosterol, %18'ini kampasterol ve geri kalan kısmını ise %7'sini stigmasterol

oluşturmaktadır (Eisenmegen ve Dunford, 2008). Söz konusu sterollerin kimyasal yapıları Şekil 2.12'de verilmiştir. Ayrıca Δ5-avenasterol, sitostanol ve kampestanol WGO'da bulunan diğer sterol çeşitleridir (Phillips ve diğ, 2005).



Şekil 2.15 : Sterollerin kimyasal yapıları.

WGO'nun yağ asidi bileşimi ruşeym kaynağına, olgunluk düzeyine, depolama koşullarına, ruşeymin ayrılma prosesindeki koşullara ve yağ ekstraksiyonunda uygulanan yönteme göre değişiklik gösterebilmektedir. WGO'nun ticari olarak elde edilmesinde mekanik presleme veya solvent ekstraksiyonu teknikleri uygulanmaktadır. Kimyasal solvent kullanımı içermemesi gibi bir avantaja rağmen presleme tekniğinde ruşeymde bulunan yağın neredeyse yarıya yakın bir kısmı alınabilirken, solvent ekstraksiyonu ile yağın %99'unu almak mümkündür. Ekstraksiyonda genellikle hegzan, 1,2-diklorometan ve etanol kullanılmaktadır. WGO'daki değerli ve ısıl dayanımı düşük olan fitokimyasalların daha az tahrip olmasını sağlamak amacıyla düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen soğuk presleme ve süperkritik karbondioksit uygulamaları tercih edilmektedir (Ghafoor ve diğ, 2017; Özcan ve diğ, 2013). WGO'nun tıp, kozmetik ve vitamin üretiminde kullanılmasının yanı sıra, günümüzde gıdalara doğrudan ilave edilmesi, hayvan yemi olarak kullanılması, böceklerin biyolojik olarak yok edilmesinde kullanımı, kardiyak problemlerde ve kilo aldırıcı madde olarak kullanılması şeklinde çok çeşitli kullanım alanı bulunmaktadır (Ghafoor ve diğ, 2017; Brandolini ve Hidalgo, 2012). Ticari olarak WGO küçük miktarlarda (50-100 mL) şişelenerek gıda takviyesi olarak yüksek fiyatlarla satılmaktadır. Bu nedenlerle WGO içeriğinde değinilen biyoaktivitelere sahip bileşenlerin zarar görmeden üretilmeleri ve kullanım çeşitliliğinin arttırılabilmeleri için yenilikçi yöntemler ile muhafaza edilmesi gerekmektedir.

Tokoferoller olarak bilinen ve insan sağlığına sayılamayacak derecede fayda sağlayan tokoferollerin yağ içeren her türlü gıdadan beslenme yolu ile alınması mümkündür ve genellikle insanlarda vitamin-E eksikliği görülmemektedir. Bu nedenle tokoferollere kıyasla WGO'nun fitosterol içeriği daha önemli gibi görünmektedir. Fizyolojik işlevlerinin ve sağladığı faydaların daha net anlaşılması bakımından yapısal olarak fitosterollerin biraz daha detaylı ele alınması gerekmektedir. Kabuklu yemişlerin, çekirdeklerin ve tahılların yapısında doğal olarak bulunan fitosteroller sistematik olarak steroller (Δ5-fitosteroller olarak başlıca sitosterol, kampesterol, stigmasterol) ve stanoller (5-α-indirgenmiş steroller) olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Yapısal olarak fitosteroller C24 pozisyonunda sterol yan zincirindeki sübstitüsyonlar hariç kolesterol ile benzerdir. Kolesterolde olduğu gibi fitosterollerin çoğunda dörtlü halka yapısı üzerinde C5-C6 karbon atomları arasında bir çift bağ içerdikleri için Δ5-steroller olarak adlandırılırken, Δ7-steroller C7-C8 ve C22-23 atomları arasında çift bağ içermektedir. Çift bağ içermeyen steroller ise stanoller olarak bilinmektedir. Fitosteroller insanlarda sentezlenmez, zayıf şekilde emilir ve insan dokularındaki düşük varlığı kolesterole kıyasla karaciğerden daha hızlı atılması ile açıklanabilir (Moreau ve diğ, 2002). Bitki sterollerinin diyet yolu ile günlük tüketimi yaklaşık 200-400 mg'dır. Fitosterollerin yağların sabunlaşmayan fraksiyonu içerisinde serbest veya yağ asitleri, ferulik asit veya şekerler ile esterleşmiş olarak bulunduğu saptanmıştır. Bitkisel yağların tüketimlerinde sabunlaşmayan bileşikler yağla birlikte alınmaktadır (Kuna ve Poshadri, 2012). Fitosteroller tahılların işlenmesi sonrasında atık olarak ortaya çıkan durum buğdayı kepeğinde 1.6 g/kg düzeyinde bulunurken, ruşeymdeki miktarı 5.7 g/kg olarak saptanmıştır (Wong, 2008). Fitosterollerin serum kolesterol seviyelerini düşürme mekanizmaları tam olarak aydınlatılamamışsa da, bazı teoriler ileri sürülmektedir. Bu teorilerden birinde, bağırsaktaki kolesterolün, alınan fitosterol ve stanollerin varlığında absorbe edilemeyen bir forma dönüştüğü ileri sürülürken, diğer teoride kolesterolün bağırsak hücrelerini geçerek kan dolaşımına girmeden önce safra tuzları ve fosfolipit içeren misel formuna dönüşmesi gerekliliği üzerine dayanır. Bu bağlamda, fitosteroller, kolesterol emiliminde rol oynayan kilit taşıyıcıların etkisini engelleyebilir. Kolesterol absorpsiyonu kolesterol metabolizmasını düzenleyen çok önemli bir fizyolojik mekanizmadır (Rozner ve Garti, 2006). Fitosterolün, hem diyet hem de endojen olarak üretilen kolesterolün bağırsak hücrelerinden alınmasını inhibe ettiği gösterilmiştir. Bu inhibisyon serum toplam ve LDL-kolesterol seviyelerindeki düşüşün başlıca sebebidir. HDL kolesterol ve TAG seviyesinin diyet yolu ile alınan fitosterollerden etkilenmediği bildirilmektedir (Abumveis ve diğ, 2008). Son zamanlarda yapılan bir çalışma, hiperkolesterolemik bireylerde fitosterollerin etkinliğinin diyet yolu ile

alınan kolesterolden etkilenmediğini göstermiştir. Diyet ile alınan kolesterol ve bağırsaktaki kolesterol ve kısmen emilir. Bağırsaktaki kolesterolün yeniden absorbe edilmemesi vücuttan kolesterol eliminasyonunun başlıca yoludur (Kassis ve diğ, 2008). Fitosterollerin serum kolesterolünü düşürmedeki etki mekanizmalarını çözmek için birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, moleküler düzeyde aydınlatma tam olarak anlaşılamamıştır. Fitosterol alımına yönelik ana fizyolojik yanıtın, hem diyet hem de endojen olarak üretilen kolesterolün bağırsak emilimini azalttığı, bununla birlikte yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL) - kolesterol veya TAG düzeylerindeki herhangi bir azalmanın olmadığı bilinmektedir (Kassis ve diğ, 2008; Ostlund ve diğ, 2002). Yapılan çalışmalarda fitosterol tüketimi ile serum LDL kolesterol seviyesinde azalmanın sağlandığı ve mekanizmanın ne şekilde gerçekleştiğine dair açıklamalar yapılmıştır.

Bu nedenlerle WGO'ya fonksiyonellik sağlayan bileşim unsurlarının ve WGO'da yer alan diğer yapıların oksidatif dayanıklılığı başta olmak üzere diğer niteliklerinin raf ömrünün arttırılması amacıyla önerilen tez çalışması kapsamında farklı oleojelatörler kullanılarak en olumlu etkiyi sağlayan oleojel yapısı oluşturulmaya çalışılacaktır. Son yıllarda oleojel ya da organojellerin gıdalardaki uygulama alanları ile ilgili çalışmaları oldukça artmıştır. Bu çalışmalardan bazılarına aşağıda değnilmiştir:

Çikolata ve türevlerinde (Stortz ve diğ, 2012), kurabiye, kek vb. ürünlerde (Yılmaz ve Öğütçü, 2015; Mert ve Demirkesen, 2016), baharatlı alman sosislerinde (Zetzl ve diğ, 2012), sürülebilir kahvaltılık margarinlerine alternatif olarak (Öğütçü ve Yılmaz, 2014; Yılmaz ve Öğütçü 2014; Patel ve diğ, 2014b), krem peynir ve dondurma üretiminde (Botega ve diğ, 2013; Bemer, 2016), oleojel ile ilgili çalışmalar mevcuttur.

Toro-Vazquez ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada aspir yağı ve farklı konsantrasyonlarda (%0.5, 1.0 ve 3.0) CDW kullanılarak üretilen oleojellerin 5 ve 25 °C'de 14 gün süreyle depolama boyunca termal ve tekstürel özellikleri araştırılmıştır. Buna göre %1 CDW içeren oleojelin 5 ve 25 °C'deki katı yağ içerikleri sırasıyla %0.90 ve %0.59 olduğu saptanmıştır. Yine aynı oleojelin 5 ve 25 °C'de sırasıyla kesme kuvveti değerleri 370.78 g/mm ve 37.18 g/mm, kristalizasyon sıcaklıkları 35.90 °C ve 39.48 °C, ergime sıcaklıkları ise 49.00 °C ve 51.13 °C olarak bildirilmiştir. Aynı çalışmada %3 CDW içeren oleojelin 5 ve 25 °C'deki katı yağ içerikleri sırasıyla %2.57 ve %2.11 olduğu belirtilmiştir (Toro-Vazquez ve diğ, 2007).

Martini ve diğ. (2008) tarafından yapılan başka bir çalışmada susuz süt yağına eklenen farklı oranlarda (%0.25 ve 0.50) ayçiçek yağı mumlarının kristalizasyon davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayçiçeği mumlarının susuz süt yağına eklenmesi neticesinde kristal oluşum zamanının düştüğü, kristalizasyonun daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği bunun yanı sıra elde edilen yapının yüksek kristalizasyon ve ergime entalpisine sahip olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak yapıya eklenen mumların lipit kristal ağını ve yapının tekstür, ağız hissi ve pürüzlülük gibi fizikokimyasal karakteristiklerini değişime uğrattığı belirtilmiştir (Martini ve diğ, 2008).

Yüksek triolein içeriğine sahip aspir yağı oleojeli üretimi için CDW ve saf *n*-alkan olan dotriakontan (C32)'nın oleojelatör olarak kullanıldığı bir çalışmada üretilen oleojellerin termal ve mekaniksel özellikleri kıyaslanmıştır ve oleojel yapılanması için iki farklı jel oluşum sıcaklığı (5 ve 25 °C) belirlendiği ve iki farklı soğutma oranı (1.0 ve 10.0 °C/dk) uygulandığı bildirilmiştir. Ayrıca çalışmada soğutma oranı ve jel oluşum sıcaklığına bağlı olmaksızın C32 jelatörünün CDW'ye göre daha yüksek çözünürlüğe ve kendiliğinden yapı oluşturma yeteneğine sahip olduğu vurgulanmıştır. Yine oleojelatör türüne bağlı olmaksızın en stabil oleojelin en düşük soğutma oranında ve 5 °C jel oluşum sıcaklığında oluştuğu bildirilmiştir. C32 aspir yağı oleojelinin jel oluşum sıcaklığı (45–50 °C) ve ergime sıcaklığının (45–50 °C) CDW oleojelinin jel oluşum (35–40 °C) ve ergime sıcaklığına (35–40 °C) göre daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Sonuç olarak aynı oleojelatör konsantrasyonunda ve zaman, sıcaklık koşullarında elde edilen oleojellerden, C32 oleojelatörü kullanılarak elde edilenin CDW kullanılarak elde edilen oleojele göre daha düşük modulus değerine sahip olduğu rapor edilmiştir (Morales-Rueda ve diğ, 2009).

Zeytinyağı ile CDW, CRW ve RBW kullanılarak elde edilen oleojellerin kristal morfolojilerinin ve termal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, ergime sıcaklıkları ve entalpileri sırasıyla CDW için 64 °C ve 129.0 J/g , CRW için 84 °C ve 137.60 J/g ve RBW için 77–79 °C ve 190.50 J/g tespit edildiği bildirilmiştir. RBW'nin 20-50 μm uzunluğunda iğne benzeri kristallere sahip olduğu, CDW ve CRW'nin ise 10 μm daha küçük kristallere sahip olduğu belirtilmiştir. RBW'nin kristal yapısının oleojel oluşumu için diğer mumlara göre daha uygun olduğu rapor edilmiştir. Yine çalışmada RBW'nin %1.0 oranında zeytinyağını jelleştirdiği, bu oranın CDW için %2.0, CRW için %4.0 olduğu saptanmıştır. Bahsedilen oleojelatör konsantrasyonlarında 20 °C'de zeytinyağında jel oluşum sürelerinin RBW için 7–8 dk, CDW için 6–7 dk ve CRW için 13–14 dk olduğu bildirilmiştir. Buna ilaveten CRW'nin %3 ve altındaki konsantrasyonlarda zeytinyağında oleojel oluşumunun

gözlemlenmediği rapor edilmiştir. Zeytinyağı ile %5-10 RBW kullanılarak elde edilen oleojellerinin kristalizasyon sıcaklıkları sırasıyla 57.90 °C ve 60.30 °C, ergime sıcaklıkları ise 60.80 °C ve 65.20 °C olarak saptanmıştır (Dassanayake ve diğ, 2009).

Benzer bir çalışmada aspir yağı ile %1 tripalmitin ve %3 CDW kullanılarak üretilen oleojellerin termo-mekaniksel ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada uygulanan kesme kuvvetinin oleojellerin kristal yapısı ve ergime özellikleri üzerine bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir. %3 CDW-aspir yağı ile oluşturulan oleojellerin kristalizasyon sıcaklığının 42.26 °C, kristalizasyon entalpisinin 2.89 J/g, ergime sıcaklığının 44.66 °C, ergime entalpisinin 1.51 J/g ve katı yağ içeriğinin %2.25 olduğu bildirilmiştir. Ayrıca %1 tripalmitin-%3 CDW ile üretilen oleojelin kristalizasyon sıcaklığının 42.18 °C, kristalizasyon entalpisinin 2.91 J/g, ergime sıcaklığının 40.60 °C, ergime entalpisinin 3.60 J/g, ve katı yağ içeriğinin %3.60 olduğu saptanmıştır. Tripalmitin %1-CDW %3 içeren oleojellerin sadece CDW %3 içeren oleojellere göre katı yağ oranının daha yüksek olduğu, dolayısıyla CDW oleojellerinden daha yüksek elastikliğe (G´) sahip olduğu bildirilmiştir (Chopin-Doreteo ve diğ, 2011).

CDW içeren oleojellerin farklı sıcaklıklarda reolojik özelliklerinin ve katı yağ oranlarının araştırıldığı bir çalışmada oleojellerin 6 °C/dk soğutma oranı ile 90 °C‘den 5 °C’ye kadar ve 90 °C‘den 52 °C’ye kadar soğutularak hazırlandığı belirtilmiştir. Çalışma kapsamında oleojellere 30-600 sa^{-1} oranında kesme kuvveti uygulandığı ve reolojik özelliklerin kesme kuvveti etkisinde ve statik koşullarda belirlendiği bildirilmiştir. Bahsedilen koşularda üretilen oleojellerin elastik modülü (G´), kayma modülüs (G´´) ve akma gerilimleri ile katı yağ içeriklerinin belirlendiği rapor edilmiştir. Çalışmada sonuç 90 °C‘den 52 °C’ye kadar soğutma esnasında kesme kuvveti uygulanan ve 52 °C’den 5 °C’ye durgun koşullar altında soğutulan oleojellerin onarılabilen geniş mikro fibriler yapıda olduğu, G´ ve akma gerilimi değerlerinin statik koşullarda üretilen oleojellere göre daha yüksek bulunduğu vurgulanmıştır (Alvarez-Miltre ve diğ, 2012).

CDW, CRW, RBW, ayçiçek ve balmumu ile soya yağı kullanılarak elde edilen oleojellerin hidrojene bitkisel yağlar, petrol mumları ve gıda bazlı olmayan diğer jel ajanları ile kıyaslandığı bir çalışmada, oleojelatör olarak kullanılan mumlardan en iyi sonuç verenin ayçiçek mumu olduğu ve %0.5 konsantrasyonda oleojel oluşturabildiği saptanmıştır. Soya yağı ile %0.5–10 gibi farklı konsantrasyonlarda ayçiçek mumu katılarak üretilen oleojellerin ergime noktalarının 47–65 °C arasında değiştiği belirtilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer oleojelatörlerin soya yağında minimum jel oluşturma konsantrasyonlarının CDW için %2,

CRW %4, RBW %1, balmumu için %2, japon mumu için %5, dut mumu için >%10 ve şellak mumu için %5 olduğu bildirilmiştir. Çalışmada soya yağı ile %1 ile %6 arasında değişen konsantrasyonlarda oluşan sertlik (sıkılık) değerlerinin 20-350 g kuvvet arasında değiştiği vurgulanmıştır. Yine üretilen soya yağı ayçiçek mumu oleojellerinin sertlik değerlerinin mum konsantrasyonuna ve soğutma oranına bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir. Sonuç olarak bitkisel likit yağlar ve ayçiçek mumu kullanılarak elde edilen oleojellerin margarin ve shortening gibi trans ve doymuş yağ oranı yüksek katı yağların yerine kullanılabileceği rapor edilmiştir (Hwang ve diğ, 2012).

Hwang ve diğ. (2013)' nın yaptığı başka bir çalışmada soya yağı ile %1-6 arasında değişen oranlarda ayçiçek mumu kullanılarak üretilen oleojellerin katı yağ içeriği değerlerinin 35 °C'de %1-8 değerleri arasında olduğu saptanmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen oleojellerin katı yağ içeriklerinin 35 °C'de eklenen oleojelatör konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Soya yağı ile %2, 4, ve 6 oranlarında ayçiçek mumu kullanılarak üretilen oleojellerin ergime noktalarının 50-70 °C arasında olduğu bildirilmiştir. Yine aynı çalışmada soya yağı ile %3 CDW ve RBW kullanılarak geliştirilen oleojellerin sertlik değerlerinin 50 - 200 g kuvvet arasında, %3 ayçiçek mumu ile üretilen oleojelin sertlik değerinin ise 150 - 400 g kuvvet arasında olduğu bildirilmiştir. Ayrıca %5 CDW ve RBW içeren oleojellerin sertlik değerlerinin 200 – 400 g kuvvet arasında, %5 ayçiçek mumu içeren oleojellerin ise sertlik değerlerinin 400 – 600 g kuvvet arasında olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada üretilen oleojel hidrojene edilmiş soya yağı margarinleriyle kıyaslanabilecek kadar kaliteli özellikler sergilemiştir. Üretilen oleojelin sertliğinin margarine göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Ayrıca oleojelin erime noktasının ticari margarinden önemli ölçüde yüksek olduğu rapor edilmiştir (Hwang ve diğ, 2013).

Soya yağı ile farklı konsantrasyonlarda şeker kamışı ve CDW kullanılarak geliştirilen oleojellerin termal ve tekstürel özelliklerinin tespit edildiği bir araştırmada %4 oranında şeker kamışı mumu ile üretilen oleojelin kristalizasyon başlangıç sıcaklığının 43.70 °C, kristalizasyon sıcaklığının 40.98 °C ve kristalizasyon entalpisinin 1.96 J/g olduğu, %4 oranında CDW ile üretilen oleojelin kristalizasyon başlangıç sıcaklığının 42.95 °C, kristalizasyon sıcaklığının 41.60 °C ve kristalizasyon entalpisinin 4.83 J/g olduğu saptanmıştır. Aynı alışmada, %4 oranında şeker kamışı mumu ile oluşturulan oleojelin ergime başlangıç sıcaklığının 31.92 °C, ergime sıcaklığının 43.14 °C ve ergime entalpisinin 0.37 J/g olduğu, %4 oranında CDW ile üretilen oleojelin ise ergime başlangıç sıcaklığının 31.84 °C ve ergime sıcaklığının 43.64 °C ve ergime entalpisinin 2.38 J/g olduğu rapor

edilmiştir. Çalışmada, %2 ve %4 oranında şeker kamışı mumu ile üretilen oleojelin sertlik değerinin sırasıyla 0.10 ve 1.65 N olduğu, %2 ve %4 oranında CDW ile oluşturulan oleojelin sertlik değerinin ise sırasıyla 1.75 ve 14.60 olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla CDW ile geliştirilen oleojellerin yapısal özelliklerinin şeker kamışı mumu ile elde edilen oleojellerden farklı olduğu ve şeker kamışı mumu oleojellerinin daha büyük kristaller oluşturduğu rapor edilmiştir (Rocaha ve diğ, 2013).

Kolza tohumu yağı ve şellak mumu kullanılarak hazırlanan oleojellerin ve oleojel emülsiyonlarının (S/Y) reolojik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışma yapılmştır. Buna göre kolza yağı ile farklı oranlarda (%2, 4 ve 6) şellak mumu kullanılarak hazırlanan oleojellerin oleojelatör konsantrasyonu arttıkça fiziksel dayanıklılığının da arttığı tespit edilmiştir. Oleojelatör konsantrasyonu %2 olan oleojelin G´ değeri 1000 Pa, %4 oleojelatör içeren oleojellerin G´ değerinin ise >10000 Pa olduğu saptanmıştır. Şellak mumu oleojellerinin termo-geri dönüşümlü, histerizis, tiksotropi, kayma incelmesi ve kısmi yapı kurtarma gibi önemli özellikleri gösterdiği rapor edilmiştir. Ayrıca birçok jel yapıcı maddenin (fitosteroller, MAG'lar ve etilselüloz gibi) su varlığında yapılandırma kabiliyetini kaybettiği belirtilmiştir. Bundan dolayı oleojel yapısı üzerine suyun etkisini belirlemeye yönelik %20 su fazı ve %80 yağ fazı içeren S/Y emülsiyonlarının oluşturulduğu bildirilmiştir. Geliştirilen emülsiyon oleojellerinde faz ayrımına rastlanmadığı bu durumun şellak mumunun zayıf yüzey aktivitesi sayesinde ara birimler için afinite (ilgi) gösterme eğiliminden kaynaklandığı vurgulanmıştır. Emülsiyon oleojelinin stabilitesinin su damlacıklarının kristal ağ İçerisinde tutulması ile sterik bariyer oluşturan ve damlacıkların toplanmasını engelleyen ara yüzeyde ince kristallerin birikmesinin bir sonucu olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, şellak mumu oleojeli temelli S/Y emülsiyonlarının emülgatör, stabilizör gibi ek katkılara ihtiyaç duyulmadan üretilebildiği ve bu emülsiyon oleojelinin 4 aya kadar stabilitesini koruduğu rapor edilmiştir (Patel ve diğ, 2013).

Botega ve diğ. (2013b)'nin yaptığı bir araştırmada yüksek oleik asit içeren ayçiçek yağı %90 ile RBW %10 ve emülgatör %80 MAG ve DAG, %20 polisorbat 80 kullanılarak elde edilen oleojellerin dondurmada katı yağ ikamesi olarak kullanım potansiyeli belirlenmiştir. Kontrol grubu olarak süt yağı ve yüksek oleik içeriğine sahip ayçiçek yağından elde edilen dondurmaların kullanıldığı belirtilmiştir. Üretilen dondurmalarda yağ damlacıklarının boyutlarının 11.30–1.05 μm arasında olduğu ve oleojel ihtiva eden dondurmalarda emülgatör oranı arttıkça yağ daacıklarının boyutunun büyüdüğü tespit edilmiştir. Yine oleojel içeren dondurmaların havalandırma (overrun) değerlerinin %58.30 olduğu ve bu

değerin süt yağı içeren dondurma örneklerinden düşük (%73.10), sıvı yağ içeren dondurma örneklerinden yüksek (%32) olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, oleojel kullanılarak elde edilen dondurmaların sıvı yağ ile üretilen dondurmalardan daha iyi görünüş ve tekstürel özelliklere sahip olduğu belirtilmiş ancak bu sonuçların erime noktasını etkilemediği vurgulanmıştır (Botega ve diğ, 2013b).

Literatürde, oleojellerin katı yağ alternatif olarak unlu mamullerde (Jang ve diğ, 2015; Mert ve Demirkesen, 2016; Yılmaz ve Öğütçü, 2015) ve süt ürünlerinde (Botega ve diğ, 2013b; Bemer ve diğ, 2016) ayrıca emülsiyon stabilitesini sağlamak ve yağı azaltmak amacıyla et ürünlerinde kullanılmasına dair çalışmalara rastlanmaktadır (Stortz ve diğ, 2012). Son yıllarda yapılan çalışmalar, CDW ve CRW'lerin düşük konsantrasyonlarda güçlü jel oluşturan son derece etkili oleojeller olduklarını göstermiştir (Blake ve Marangoni, 2014; 2015a; 2015b; Hwang ve diğ, 2015).

Farklı mumların pirinç kepeği yağıyla oleojel oluşturma davranışlarının reolojik ölçümler, diferansiyel taramalı kalorimetre ve polarize ışık mikroskobu kullanarak test edildiği bir araştırmada, CRW ve meyve mumlarının pirinç kepeği yağıyla oleojel oluşturma özelliklerinin reolojik davranış açısından zayıf olduğunu ancak %2 konsantrasyondan daha düşük konsantrasyonda kullanılsa dahi karnauba yabani mumu, dut mumu, CDW, balmumu mumu ve ayçiçeği mumunun son derece etkili organojeller olduğu ortaya koyulmuştur (Doan ve diğ, 2015).

CDW, CRW, RBW ve ayçiçek mumlarının farklı konsantrasyonlarda (%1, 2 ve 4) kanola yağı ile karıştırılmasıyla oleojelin elde edildiği bir çalışmada, ergime ve kristalizasyon, mikro-yapısal, reolojik ve yağ bağlama özellikleri bakımından pirinç RBWve ayçiçek mumlarının daha etkili oleojelatorler olduğunu ortaya koymuşlardır (Blake ve Marangoni 2015b).

Başka bir çalışmada balık yağı, fındık yağı, nar çekirdek yağı ve natürel zeytinyağı ile %3, 7 ve 10 oranlarında MAG, ayçiçek mumu, CRW ve balmumu kullanılarak yemeklik yağ oleojelleri elde edilmiştir. Oleojlellerin 90 gün boyunca 4 ve 20 °C depolamadaki stabiliteleri izlenmiştir. Çalışmada geliştirilen oleojellerin 20 ve 35 °C'de ölçülen katı yağ oranlarının eklenen oleojelatör konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı bildirilmiştir. Oleojelatör çeşidine ve oranına göre ergime ve kristalizasyon sıcaklıklarının değiştiği tespit edilmiştir. Ergime ve kristalizasyon sıcaklığı bakımından %3 ve 7 konsatrasyonlarında balmumu ve MAG içeren oleojeller ile %5 balmumu içeren aromatize oleojellerin, kahvaltılık margarinlere

benzer oldukları saptanmıştır. Eklenen oleojelatör konsantrasyonu arttıkça sertlik ve yapışkanlık değerlerinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Oleojel örneklerinde görülen 4.10 ve 3.70 Å civarındaki XRD piklerinin sürülebilir ürünlerde arzu edilen β´ polimorfik formuna benzer olduğu görülmüştür. Fındık yağı oleojelleri kullanarak üretilen kurabiyelerin, fırıncılık şorteningi ile üretilen kurabiyeler ile benzer özellikler taşıdığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak üretilen oleojellerin kahvaltılık sürülebilir yağ benzeri ve fırıncılık şorteningi olarak kullanımı yaklaşımının başarıyla gerçekleştirilebileceği rapor edilmiştir. (Yılmaz ve Öğütçü, 2015).

Demirkesen (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ayçiçeği yağı ile farklı mumların (CRW, RBW, ayçiçeği) oleojel oluşturma özellikleri reoloji, tekstürel, katı yağ oranı ölçümleri gibi teknikler kullanılarak incelenmiştir. Üretilen oleojeller arasında en yüksek sertlik değerinin ayçiçeği mumu içeren oleojeller olduğu bunu sırasıyla RBW ve CRW oleojellerinin takip ettiği belirtilmiştir. Çalışmada en yüksek iç ve dış yapışkanlık değerlerinin CRW oleojellerinden elde edildiği, en düşük iç ve dış yapışkanlık değerlerinin ise ayçiçeği mumu oleojellerinden elde edildiği bildirilmiştir. En yüksek depolama ve kayıp modülüs değerlerinin CRW oleojellerinde olduğu saptanmıştır (Demirkesen, 2016).

Nar çekirdeği yağı oleojellerinin katı yağı ikamesi olarak sürülebilir çikolata ürünlerinde kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada sıvı yağın yapılandırılması için MAG, balmumu (BW) ve propolis mumu (PW) 5 g/100 g konsantrasyonlarında oleojelatör olarak kullanılmıştır. Ayrıca oleojele 1:1 oranında palm yağı ilave edilmiştir. Üretilen oleojelin özellikleri polarize ışık mikroskobu, XRD cihazı, mekanik analizler, yağ bağlama kapasitesi gibi farklı teknikler kullanılarak belirlenmiştir. Palm yağı-oleojel içeren sürülebilir çikolata ürünleri, mekanik parametrelerde PW < BW < MG şeklinde bir artış göstermiştir. Bu eğilimin, oleojelatörlerin kimyasal bileşiminden ve örneklerde oluşan fiziksel bağlardan olabileceği vurgulanmıştır. Depolama sırasında, MAG kristal dönüşümü ve mum örneklerinde yapısal yeniden düzenlenmede kademeli bir azalma görülürken sertlikte artış görüldüğü belirtilmiştir. Bu bulguların, şekerleme ürünlerinde nar çekirdeği yağı oleojel uygulamasının yararlı olabileceği vurgulanmıştır (Nicoli ve diğ, 2017).

CDW, RBW, balmumu ve ayçiçeği yağı kullanılarak oleojel üretilen bir çalışmada, üretilen oleojelin keklerde şortening yerine kullanımı araştırılmıştır. Kontrol olarak doymuş yağ içerikli şortening ile yapılan kekler kullanılmıştır. Çalışmada şortening olarak oleojelin kullanıldığı kek hamurlarının viskozitesinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. X-ışını mikro-bilgisayarlı tomografik analiz, şortening ve balmumu oleojelleri ile hazırlanan keklerin

homojen olarak dağılmış ince hava hücrelerine sahip bir kırıntı yapısı sergilediğini göstermiştir. Keklerde oleojel kullanımı keklerin gözenek görünümünü azaltırken, kontrol ve balmumu keklerinin hacimleri arasında önemli bir fark olmamıştır. Çalışmada en düşük sertlik değerleri balmumu oleojellerinde gözlemlenmiştir. Ayrıca oleojel kullanılan kek örneklerinde doymuş yağ asidi miktarının şorteningli keklere göre önemli ölçüde azaldığı vurgulanmıştır. Sonuç olarak balmumu oleojelleriyle üretilen keklerin şorteningle üretilen keklere benzer niteliklere sahip olduğu ve besleyici olarak daha üstün keklerin üretilmesinde etkili olduğu rapor edilmiştir (Oh ve diğ, 2017).

Benzer bir çalışmada, kanola yağı ve etilselüloz kullanarak üretilen oleojelleri, frankfurt sosislerinde doymuş hayvan yağı yerine kullanmışlardır. Elde edilen oleojeller ile yapılmış sosisler ile hayvansal yağ kullanılarak yapılanlar kıyaslandığında çiğneme ve sertlikte kayda değer bir farklılık saptanmamıştır (Zetzl ve diğ. 2012)

Ayçiçeği mumu ve balmumu içeren (%3, 7, 10) zeytinyağı oleojellerinin üretidiği bir çalışmada oleojeller kahvaltılık margarin ile kıyaslanmıştır. %3 balmumu ve %7 balmumu oleojellerinin morfolojik özellikleri kahvaltılık margarinlerle çok benzer olduğu görülmüştür. Oleojellerin katı yağ içerikleri margarinden daha düşük olarak saptanmıştır. Ayrıca, %3 balmumu oleojelinin termal özellikleri, margarine daha benzer bulunmuştur (Yılmaz ve Öğütçü, 2014). Öğütçü ve Yılmaz (2014), ayrıca MAG ve CRW ile sızma zeytinyağından oleojel meydana getirerek kahvaltılık sürülebilir katı yağlar ile kıyaslamışlardır. Buna göre %7 veya daha düşük konsantrasyonlardaki mum oranlarının beklenen termal ve tekstrürel özelliklere sahip oleojelleri üretmek için yeterli olduğu bildirilmiştir.

Lupi ve diğ. (2012)'nin yaptıkları çalışmada MAG ve DAG ve farklı kakao yağı ve zeytinyağı oranı ile üretilen oleojellerin reolojik karakterleri araştırılmıştır. Kristalleşme, jelleşme ve reolojik özelliklerin yağ kaynağından etkilendiğini ortaya koymuşlardır. Doyma derecesi ile kristalizasyon ve jelleşme sıcaklığı ve depolama süresi değerleri artmıştır. Kritik noktanın üzerinde, reolojik özellikler sadece kullanılan oleojelator oranlarından etkilenmiştir.

Bir çalışmada keklerde kullanılan şorteningin yağlara ikame olarak oleojellerin kullanılması hedeflenmiştir. Farklı oranlarda yüksek oleik asitli ayçiçek yağı, pamuk tohumu yağı, blend yağ ve CRW kullanılarak beş farklı oleojel üretilmiştir. Söz konusu çalışmada yağ asitleri bileşimi, reolojik özellikler ve oleojellerin sertlik değerleri yağ kombinasyonlarından son

derece etkilenmiştir. Reolojik analizler sonucunda oleojellerin katı benzeri özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir. Yine elde edilen oleojellerin kullanıldığı keklerde renk özelliklerinin kontrol örneği ile benzer olduğu bildirilmiştir (Pehlivanoğlu ve diğ, 2018b)

RBW ve etilselüloz kullanılarak üretilen oleojellerin krem peynirlerle karıştırıldığı bir çalışmada elde edilen krem peynir numuneleri, tam yağlı ticari kontrol krem peynir örnekleriyle kıyaslandığında toplam yağ içeriğinde yaklaşık %25'lik bir düşüş göstermiştir. Yani doymuş yağın daha sağlıklı doymamış yağ alternatifleriyle değiştirilmesiyle, krem peynir ürünlerinin geliştirilmiş bir yağ asidi profili sağlanmıştır (Berner ve diğ, 2016)

Soya yağı ile CRW kullanılarak elde edilen oleojellerin hamur kızartma yağında kullanıldığı bir çalışmada oleojellerin termo-reolojik özellikleri araştırılmış, oleojellerde kızartılan hamurların kalite özellikleri palm ve soya fasülyesi yağında kızartılanlar ile kıyaslanmıştır. Palm ve soya fasulyesi yağında kızartılmış hamurlara kıyasla, oleojellerde kızartılan numunelerin yaklaşık %16 daha az yağ çektiği gözlemlenmiştir. Oleojel ile kızartılmış hamurlardaki doymuş yağ asitleri seviyeleri (19 g/100 g), palm yağı kızartılmış hamurlara (54 g/100 g) kıyasla önemli derecede azalmıştır (Lim ve diğ, 2017b). Oleojelatör olarak balmunun %5, 7.5, 10 oranlarında kullanılarak susam yağının yapılandırıldığı bir çalışmada, susam yağı oleojeli sığır etinden elde edilen diğer yağlar ile karşılaştırılmıştır. Serbest yağ asidi, peroksit sayıları, yağ asidi bileşimi, renk, doku, termal özellikleri ve kristal morfolojisi araştırılmıştır. Sığır eti hamburgerinin içerdiği hayvansal yağ üç farklı konsantrasyonda (%0, %25 ve %50) hazırlanan oleojel ile değiştirilmiştir. Oleojellerin bulunduğu hamburgerler, hayvansal yağlardan daha az sertliğe neden olmuş, bu da ham hamburgerin sertliğini ve çiğnenmesini kontrol örneğine göre %50 azaltmıştır (Moghtadaei ve diğ, 2018).

Pehlivanoğlu ve diğ. (2018a)' nın yaptığı bir araştırmada ayçiçek yağı ve CRW kullanılarak üretilen oleojellerin reolojik özellikleri margarinler ile karşılaştırılmıştır. Araştırma sonucunda oleojellerde bulunan doymamış yağ asidi miktarı margarine göre daha fazla bulunmuştur. Çalışma ile oleojellerin reolojik ve dokusal özelliklerinin ticari margarinler ile benzer olduğu ve oleojelllerin margarinler yerine kullanılabileceğini belirtilmiştir.

Propolis mumu, MAG ve balmumu oleojelatörleri ile nar çekirdeği yağı ve palm yağı kullanılarak düşük doymuş yağ içerikli çikolataların elde edildiği bir çalışmada reolojik analizlerin sonucuna göre palm yağına MAG katılarak hazırlanan çikolataların, balmumu katılarak hazırlanan çikolatalara kıyasla depolama ve kayıp modülüs değerleri daha yüksek olduğu görülmüştür (Fayaz ve diğ, 2017a).

Yapılan bir derlemede Co ve Marangoni (2012), doymuş ve *trans* yağ asitlerinin tüketiminin azaltması gerekliliğinden dolayı bitkisel yağların yapılandırılması konusunda birçok çalışma olduğunu rapor etmişlerdir. Söz konusu derlemede, oleojel kullanımı ile ilgili geleceğe yönelik bakış açıları geliştirmek için bir takım araştırmalar özetlenmiştir.

Yi ve diğ. (2017), kanola yağı esaslı CRW ve üzüm çekirdeği yağı esaslı balmumu oleojelleri üretmişlerdir. Oleojellerin özellikleri ve oksidatif stabiliteleri incelenmiştir. Balmumu konsantrasyonu %5'ten %15'e yükseldikçe kristalleşme ve erime entalpisinin arttığı görülmüştür. Balmumu oleojellerinin %YBK CRW'ye göre daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. CRW oleojellerinin %SFC 10 ila 60 °C arasında kayda değer bir değişiklik göstermezken, BWO'nin %SFC azalmıştır. Genel olarak, CRW oleojellerinin oksidatif stabilitesi, kontrol yağlarına kıyasla 60 ve 180 °Cısıl işlemlerde daha iyi olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte balmumu oleojellerinin, kontrol yağlarından daha yüksek oksidatif stabilite sağlamadığı görülmüştür.

Bu bilgiler ışığında bitkisel sıvı yağların oleojelasyon yolu ile modifiye edilmesinde sağlanan avantajlardan yararlanmak amacıyla WGO'nun literatürde yaygın olarak kullanılan ve üstünlükleri ön planda olan oleojelatörlerle (CDW, CRW, RBW) oleojellere dönüştürülmesi sağlanmıştır. WGO sahip olduğu bileşimsel özellikler nedeniyle gıda, beslenme ve sağlık bilimlerinde oldukça dikkat çeken bir yağdır. Bu yağın inovatif bir yöntem olan oleojelasyon ile modifiye edilmesi ve elde edilen oleojelin depolama süresince başta oksidatif stabilite olmak üzere değerli fitokimyasallarındaki değişimin belirlenerek, en uygun oleojel üretim yönteminin belirlenmesi, optimum özellikleri taşıyan ve beğenilen oleojellerin kahvaltılık margarin ve sürülebilir alternatif yağ olarak kullanılıp kullanılamayacağının tespit edilmesi bu tez çalışmasının başlıca amacını oluşturmaktadır.

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan soğuk presleme ile üretilmiş ham WGO, Arı Mühendislik Ltd. Şti (Ankara) firması tarafından sağlanmıştır. CDW ile CRW Kahlwax Co. (Kahl GmbH & Co., Trittau, Almanya) ve RBW Agrakem (Barselona, İspanya) şirketlerinden temin edilmiştir. Örneklerin analizinde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, Sigma Chem. Co. (St. Louis, MO, USA) ve Merck Co. (Darmstadt, Germany) şirketlerinden temin edilmiştir.

3.2 Metod

3.2.1 Oleojellerin hazırlanması

Oleojel oluşumu için, 90 °C'deki su banyosunda tamamen eritilen mumlar (CDW, CRW, RBW), aynı sıcaklıktaki WGO ile homojen bir şekilde belirli oranlarda karıştırılmıştır. Bu oranlar yeni örneklerde yapılacak analizler için %3, %7 ve %10 olarak, depolanan örneklerde yapılacak analizler niçin CDW (%3), CRW (%8) ve RBW (%6) (her oleojelatörün stabil jel meydana getirdiği oranlar seçilmiştir) olarak belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu homojen sıvı karışım steril falkon tüplerine 50 g olacak şekilde doldurulmuş ve tüpler kapatılmıştır. Oleojel oluşumu için örnekler 24 saat boyunca 20 °C ve 4 °C'de bekletilmiş ve aynı sıcaklıklarda 3 ay boyunca depolanmıştır. Çalışma için üretilen oleojel örneklerine ilişkin oluşturulan örnek kodları ve formülasyonları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Sonraki bölümlerde bu kodlar kullanılmıştır. Hazırlanan oleojeller kullanılarak gerçekleştirlen tüm analizler aksi belirtilmedikçe üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de örneklerin su banyosunda hazırlanması gösterilmiştir.

Çizelge 3.1: Oleojel formulasyonları ve kodlama.

	WGO oranları (%)		
	3	7	10
Kandelilla mumu	CDW-3	CDW-7	CDW-10
Karnauba mumu	CRW-3	CRW-7	CRW-10
Pirinç kepeği mumu	RBW-3	RBW-7	RBW-10

CDW-3: %3 kandelilla mumu kullanılarak oluşturulan oleojeller, CDW-7: %7 kandelilla mumu kullanılarak oluşturula oleojeller, CDW-10: %10 kandelilla mumu kullanılarak oluşturula oleojeller, CRW-3: %3 karnauba mumu kullanılarak oluşturulan oleojeller, CRW-7: %7 karnauba mumu kullanılarak oluşturulan oleojeller, CRW-10: %10 karnauba mumu kullanılarak oluşturulan oleojeller, RBW-3: %3 pirinç kepeği mumu kullanılarak oluşturulan oleojeller, RBW-7: %7 pirinç kepeği mumu kullanılarak oluşturulan oleojeller, RBW-10: %10 pirinç kepeği mumu kullanılarak oluşturulan oleojeller.

Çizelge 3.2 : Depolamada kullanılan oleojellerin formulasyonları ve kodları.

Kod	Mum/konsantrasyon	Depolama sıcaklığı (°C)
CDW-4	Kandelilla mumu/%3	4
CDW-20	Kandelilla mumu/%3	20
CRW-4	Karnauba mumu/%8	4
CRW-20	Karnauba mumu/%8	20
RBW-4	Pirinç kepeği mumu/%6	4
RBW-20	Pirinç kepeği mumu/%6	20

3.2.2 Yağ asidi bileşimi

Yağ asidi metil esterlerinin oluşturulmasında; AOCS Ce 2-66 (AOCS, 1989) metodu kullanılmıştır. Cam tüplere tartılan yaklaşık 100 mg yağ örneği 2 mL hegzanda çözülmüş ve üzerine metanolde hazırlanmış 2 N KOH çözeltisinden 0.2 mL eklenmiştir. Tüpler 30 sn vortekslendikten sonra 3000 rpm' de 5 dk sanrifüjlenmiştir. Üst kısımdaki hegzan fazı analiz edilmek üzere GC viallerine alınmıştır. Hazırlanan yağ asidi metil esterleri oto-enjektör (Agilent, 7683B) kullanılarak gaz kromatografisi cihazına (Agilent, 7890A) enjekte edilmiştir. Cihaza ait çalışma koşulları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Yağ asitlerinin tanımlanmasında yağ asidi metil esteri standartları karışımı (37 FAMEs mixture, Steinheim, Sigma-Aldrich, Almanya) kullanılmıştır. Elde edilen kromatogramlarda her bir yağ asidinin pik alanı düzeltme yapılmadan toplam pik alanı içindeki oranı şeklinde belirlenmiştir.

Çizelge 3.3 : GC çalışma koşulları.

Cihaz	Agilent, 7890A
Dedektör	FID
Kolon	DB-23 (60 m X 0.250 mm, 0.25 µm film kalınlığı) (J&W Scientific, ABD)
Taşıyıcı gaz	Helyum (Toplam akış 30 mL/dk)
Sıcaklık	Enjektör: 270 °C Fırın: 210 °C'de 30 dk (izotermal) Dedektör: 280 °C
split	50:1

3.2.3 Minimum jel oluşturma konsantrasyonu (%MJK)

Jel oluşumu sağlayan minimum oleojelatör konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla 90 °C'deki su banyosunda oleojelatörler tamamen eritilmiş ve aynı sıcaklıktaki WGO ile belirlenen oranlarda (%1-10) homojen şekilde karıştırılarak tüplere alınmıştır. Oleojel içeren tüplerin 90º çevrilerek paralel hale getirildiklerinde akışın olmadığı minimum konsantrasyon olarak kaydedilmiştir (Hwang ve diğ, 2012). Oleojel örneklerinin MJK ölçümleri sadece yeni örneklerde yapılmıştır.

3.2.4 Kristalizasyon oluşum zamanı (KOZ)

Kristalizasyon oluşum zamanı (KOZ) ölçümü için, jel içeren tüpler su banyosunda 90 °C'de tamamen eritilmiş ve 2 saat boyunca su banyosunda sıcaklığın sabitlenmesi için beklenmiştir. Daha sonra su banyosundan oda sıcaklığına çıkartılmış ve jelleşmenin tam oluştuğu zaman gözlemle belirlenmiştir. Kristalizasyon süresi tüplerin 90 °C çevrilerek paralel hale getirildiklerinde akışın durduğu süre olarak hesaplanmıştır (Dassanayake ve diğ, 2009). Oleojel örneklerinin KOZ ölçümleri sadece yeni hazırlanan örneklerde yapılmıştır.

3.2.5 Yağ bağlama kapasitesi (%YBK)

Yağ bağlama kapasitesi ölçümü için, 90 ºC'deki su banyosunda tam olarak ergitilmiş oleojel örnekleri darası alınmış eppendorf tüplerine (a) yaklaşık 1 mL miktarında aktarılmıştır. Örnek içeren eppendorf tüpleri jelleşme için 1 saat süreyle 4 °C'de bekletilmiştir. Jel oluşumundan sonra tekrar tartıma alınan eppendorf tüpleri (b), (epp. tüpü + örnek) 20 ºC'de 15 dk. süreyle 10.000 rpm hızla santrifüj edilmiştir. Santrifüjden alınan örnekler ters çevrilerek 3 dk boyunca drenaj işlemi uygulanmıştır. Drenaj işleminden sonra örnekler tekrar tartıma alınmış (c) ve yağ bağlama kapasitesi (%YBK) eşitlik (3.1) yardımıyla hesaplanmıştır (Da Pieve ve ark., 2010).

$$\%Serbest\ yağ = \frac{(b-a)-(c-a)}{(b-a)}\ x\ 100$$

$$\%YBK = 100 - \%Serbest\ yağ \qquad (3.1)$$

3.2.6 NMR ile katı yağ içeriği (SFC) analizi

Hazırlanan numunelerin % katı yağ oranı (SFC) ölçümleri NMR (Bruker NMR Analyzer mq20 The Minispec, Bruker Optics, Inc.) cihazı ile TS EN ISO 8292 metoduna göre gerçekleştirilmiştir (ISO, 2012). Tüm oleojel örnekleri 90 °C'deki su banyosunda tamamen

eritilmiştir. Eritilen örnekler (3.5 mL) NMR tüplerine alınmıştır. Tüpe alınan örnekler 1 saat boyunca 0 °C'deki su banyosunda şartlandırıldıktan sonra, 20 °C'deki ölçümler için 30 dk 20 °C'deki su banyosunda, 35 °C'deki ölçümler için 30 dk 35 °C'deki su banyosunda bekletilmiştir. Ölçüm sıcaklıklarında (20, 30 ve 35 °C) 30 dk bekletildikten sonra %SFC oranları belirlenmiştir.

3.2.7 FT-IR spektroskopisi

Oluşturulan tüm oleojellerin, FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One (Perkin Elmer. Inc. USA) ile birlikte ATR aksesuarı kullanılarak 650-4000 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} rezolusyonda belirlenmiştir. WGO, %3, 7, 10 oleojelatör kullanılarak üretilen oleojellerin FT-IR spektrumları alınmıştır.

3.2.8 Oleojellerin kristal yapılarının belirlenmesi

Örneklerin kırınım desenleri oda sıcaklığında RIGAKU marka D-MAX RINT 2200 model (Rigaku Int. Corp. Tokyo. Japan) toz difraktometre sisteminde ve bakır radyasyonu [λ (CuKα) = 1.54056 Å voltaj 40 kV akım 40 mA] kullanılarak 2θ = 2.0 -50° tarama aralığında 0.02 basamak ve 2 °/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Data analizi MDI Jade 7 Materials Data Inc. (Livermore. CA. USA) programıyla gerçekleştirilmiştir. Olejellerin kristal morfolojileri WGO ve %3, 7, 10 oleojelatör konsantrasyonlarında üretilen oleojeller için belirlenmiştir.

3.2.9 Oleojellerin termal özelliklerinin belirlenmesi

Oluşturulan tüm oleojel örneklerinin dinamik kristalizasyon ve ergime gibi termal özelliklerinin belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC, PerkinElmer DSC 4000 serisi, USA) ölçümler yapılmıştır. Oleojel örneklerinden yaklaşık 5-7 mg arasında örnek aliminyum panlara tartılıp hermetik olarak kapatılmıştır. Oleojel içeren panlar cihazın örnek hücresine koyularak önce 140 ºC'ye 10 ºC/dk ile ısıtılmış, 10 ºC/dk soğutma oranı ile -20 ºC'ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta kristalizasyonun tam anlamıyla gerçekleşmesi için 3 dk bekletilmiştir. Daha sonra örnekler tekrar 5 °C/dk sıcaklık artışı ile 100 °C'ye ile ısıtılmıştır. Elde edilen termogramdan cihazın yazılım programı (Pyris1 Manager) kullanılarak örneklerin ergime sıcaklıkları (Tm) ergime entalpileri (ΔHm) ile kristalizasyon sıcaklıkları (Tc) ve kristalizasyon entalpileri (ΔHc) hesaplanmıştır (Dassanayake ve diğ, 2009). Olejellerin termal özellikleri WGO ve %3, 7 ve 10 oleojelatör konsantrasyonlarında üretilen oleojeller için belirlenmiştir.

3.2.10 Serbest yağ asitliği

Örneklerin serbest yağ asitliğinin belirlenmesinde AOCS Cd–3a–63 metodu uygulanmıştır (AOCS, 1997). Serbest yağ asitleri % oleik/linoleik asit cinsinden tespit edilmiştir. Kısaca 250 mL'lik erlene 5 g örnek tartılmış ve üzerine 50 mL dietileter-etilalkol karışımı ilave edilerek fenolfitalein indikatörlüğünde 0.05 N KOH çözeltisi ile hafif pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Serbest asitlik (%), eşitlik 3.2'te kullanılmak suretiyle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Serbest asitlik} = (V.M.N)/10P \quad (3.2)$$

V: Harcanan etil alkollü KOH (mL)
N: KOH'in normalitesi
M: İfade edilecek asit cinsinin molekül ağırlığı (g)
P: Yağ miktarı (g)

3.2.11 Peroksit sayısı

Örneklerin peroksit sayısının belirlenmesinde AOCS Cd 8–53 metodu uygulanmıştır (AOCS 1997). Bu amaçla 2 g örnek hassas olarak tartılmış ve 2:3 kloroform:asetik asit karışımı ilave edilerek yağın çözünmesi sağlanmıştır. 1 mL doymuş potasyum iyodür eklendikten sonra, 5 dk karanlıkta bekletilmiş ve daha sonra 75 mL distile su ve 1 mL %1'lik nişasta çözeltisi ilave edilerek 0.01 N sodyum tiyosülfat ile mavi renk kaybolana kadar titre edilmiştir. Örnek kullanmaksızın gerçekleştilen deney kör olarak kabul edilmiştir. Elde edilen değerler eşitlik 3.3'te kullanılarak peroksit sayısı hesaplanmıştır (AOCS, 1989).

$$PV = \frac{(V_1 - V_0) \times 1000 \times N}{M} \quad (3.3)$$

V_1= Numune için harcanan Sodyum tiyosülfat çözeltisi (mL)
V_0= Kör deneme için harcanan Sodyum tiyosülfat çözeltisi (mL)
N = Sodyum tiyosülfat çözeltisi normalitesi
M = Numune tartımı (g)

3.2.12 p-anisidin değeri

p-Anisidin sayısı, AOCS official method Cd 18-90'da (AOCS, 1997) tanımlandığı gibi belirlenmiştir (AOCS, 1989). Buna göre yağ solüsyonundan 5 mL alınarak p-anisidin çözeltisinden (0.25 g/100 mL asetik asit) 1 mL eklenmiş olup, aynı şekilde 1 mL de 5 mL izooktan çözeltisine eklenmiş (kör) ve tüpler 10 dakika süresince karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda 350 nm'de köre karşı absorbansı okunmuştur. Sonuç aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

$$pAV = \frac{25 \times (1.2\mathrm{As} - \mathrm{Ab})}{\mathrm{M}} \quad (3.4)$$

pAV: p-Anisidin sayısı
As: TAG çözeltisinin p-anisidin eklendikten sonraki absorbans değeri
Ab: TAG çözeltisinin absorbans değeri
M: Örnek miktarı

3.2.13 Toplam antioksidan kapasite

Ekstraksiyon işlemi için 1 g oleojel 5 mL hekzan içerisinde tamamen çözülmüş, üzerine 5 mL metanol: su (80:20) karışımı eklenip 10 dk boyunca vortekslendikten sonra 3500 rpm'de 10 dk 4 °C'de santrifüj edilmiştir. Santrifüjlenen tüpler içerisindeki berrak kısım alınarak toplam antioksidan aktivite ölçümünde kullanılmıştır. (Papoti ve Tsimidou, 2009). Antioksidan kapasite belirlemesi ABTS tekniğine göre gerçekleştirlmiştir. Yöntemin esası yeşil renkli stabil bir bileşik olan ABTS [2.2-Azinobis-(3Etibenzotiozdin-6-Sulfonik asit)] radikalinin indirgenmesi sonucu renkte oluşan azalmanın spektrofotometrik olarak ölçülmesine dayanmaktadır. Örneklerinin antioksidan kapasitesi µmol TEAC (trolox equivalent antioksidan kapasitesi)/g örnek ve % inhibisyon değerleri olarak belirlenmiştir. Bu amaçla E vitamini analoğu olan Trolox kullanılarak hazırlanan kalibrasyon grafiği kullanılmıştır. (Re ve diğ, 1999).

3.2.14 Tokoferol ve sterol analizi

WGO'nun tokoferol (α, β, γ ve δ) ve fitositerollerinin (ß-sitosterol ve stigmasterol) miktarları Yuan ve diğ. (2017)'nin kullandığı metoda göre belirlenmiştir. Analizde öncelikle sabunlaşma reaksiyonunu gerçekleştirmek için yaklaşık 0.5 g örnek test tüpüne tartılmış ve oksidasyonu engellemek amacıyla 100 µL %0.05 tert bütil hidrokinon (TBHQ) eklenmiştir (Yuan ve diğ, 2017). Örneğin üzerine NaOH (0.15 mol/L) içeren 2 mL etanol (%95) ilave

edilmiş ve karışım 40 dk, 70 °C'de su banyosuna daldırılarak ve her 5 dk bir karıştırılmak suretiyle sabunlaşma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Tüp oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 2 mL su ve 3 mL hegzan ilave edilmiş ve karışım ayırma hunisine aktarılarak faz ayrımı sağlanmıştır. Her defasında üst faz alınmak suretiyle 3 kez hegzan ile yıkama gerçekleştirilmiştir. Hegzan ile toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmış ve 0.45 µm naylon filtreden geçirilerek analiz için HPLC vialine alınmıştır. Hazırlanan örnekten HPLC cihazına 10 µL enjekte edilmiştir. HPLC koşullarına ait bilgiler Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4 : HPLC çalışma koşulları.

Cihaz	Shimadzu
Kolon	Zorbax Eclipse plus C18 (5µm, 4.6 x 250 mm;
Kolon fırını	CTO-10AS VP model
Pompa	LC-20AR model gradient
Dedektör	SPD- M20A model DAD (Diode Array Dedector
Degassing ünitesi	DGU2A 5R model degassing
Autosampler,	SIL-20A HT model
Hareketli faz	Metanol-su (98:2) ve izopropanol
Enjeksiyon hacmi	10 µL
Akış hızı	1.0 mL/dk
Kolon sıcaklığı	30 °C

3.2.15 Karotenoitlerin (lutein ve β-karoten) analizi

Örneklerin β-karoten ve lutein miktarı Kumar ve Krishna (2015) tarafından uygulanan metoda göre yapılmıştır (Kumar ve diğ, 2015). Bu amaçla 0.1 mg/mL aseton konsantrasyonunda hazırlanan örnek çözeltisinden 10 µL HPLC cihazına enjekte edilmiştir. Kromatografik ayrımda mobil faz olarak 1 mL/dk akış hızında %0.1 amonyum asetat içeren asetonitril/metanol/diklorometan (6:2:2 v/v) kullanılmıştır. Kromatografik ayrım Spherisorb ODS-2 (5 µm, 4.6 x 250 mm; GL Sciences Inc., Tokyo, Japan) kolonu ile gerçekleştirilmiş olup, β-karoten ve lutein standartları kullanılarak tanımlama ve kuantifikasyon gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon eğrisi hazırlamada β-karoten standardının başlangıç ve son konsantrasyonları 5.015 ve 0.078 mg/mL arasında ve luteinin başlangıç ve son konsantrasyonları 0.079 ve 0.002 mg/mL arasında olacak şekilde asetonda 7 farklı konsantrasyonda çözeltileri kullanılmıştır.

3.2.16 Renk tayini

Örneklerin renk tayinleri CIE-Lab koordinatları Konica Minolta Chroma Meter CR-5 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde L^*, a^* ve b^*değerleri saptanmıştır. Bunlar arasında L^*

değeri (Lightness; parlaklık) 0 (siyah) ve 100 (beyaz) arasında açık-koyu spektrumu, a^* değeri -60 (yeşil) ve +60 (kırmızı) arasında yeşil-kırmızı spektrumu, b^* değeri -60 (mavi) ve +60 (sarı) arasında mavi-sarı spektrumu ifade etmektedir. Renk okumaları üç ölçümün ortalaması şeklinde ifade edilmiştir.

3.2.17 Reolojik özelliklerin belirlenmesi

Örneklerin reolojik davranışlarının ölçümünde Oh ve diğ. (fahme) tarafından uygulanan prosedür kullanılmıştır. Bu amaçla frekans tarama (temperature ve frequency sweep) testleri TA reometre (AR 2000ex, Sussex, UK) ile paralel plakalı geometri (20 mm çapında ve 2 mm yüksekliğinde) kullanılarak (Şekil 3.2) yapılmıştır. Frekans tarama testleri 0.1-20 Hz arasında belirlenmiş ve depolama (G') ve kayıp (G") modülüsleri tespit edilmiştir.

Şekil 3.1 : Reometre.

3.2.18 İstatistiksel analizler

Uygulamalar arasındaki farklılıklar SPSS 16.0 kullanılarak One-Way ANOVA (tek yönlü varyans analizi) ile incelenmiştir. Sonuçlar ($p<0.05$) önem seviyesinde değerlendirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 WGO'nun Özellikleri

4.1.1 Yağ asidi bileşimi

WGO'nun % yağ asidi bileşimi; palmitik asit (C16:0):17.29, palmitoleik asit (C16:1): 0.19, stearik asit (C18:0): 0.83, oleik asit (C18:1) : 17.88, linoleik asit (C18:2): 55.14, linolenik asit (C18:3): 7.03, araşidik asit (C20:0): 1.50 ve gadoleik asit (C20:1): 0.14 olarak tespit edilmiştir. Farklı buğday çeşitlerinden üretilen WGO'larda yağ asidi oranını belirlemek için yapılan bir çalışmada linoleik asit (C18:2) miktarı %56 olarak bulmuştur (Güven, 2012). Benzer şekilde yine WGO'nın yağ asidi kompozisyonun tespit etmek için yapılan başka bir çalışmada, toplam yağ asitlerinin yarısına yakınını linoleik asit toplam doymuş yağ asitlerinin %73.5 'ini ise palmitik asit olarak bildirilmiştir (Shurpalekar ve Rao, 1977). WGO'nun basınçlı çözücü ekstraksiyonu üzerine yapılan bir araştırmada hekzan ile ekstrakte edilen WGO'da çoklu doymamış yağ asidi olan linoleik asit miktarını %56 civarında bulmuşlardır. Çalışma sonucunda çeşitli organik çözücüler (hekzan, izopropanol, etanol) ile elde edilen yağlardaki yağ asidi kompozisyonu için bulunan farklılığın önemsiz olduğu bildirilmiştir (Dunford ve Zhang, 2003). Hekzan ve süperkritik ekstraksiyonlar ile elde edilen WGO'lardaki yağ asidi bileşimi arasında da önemli bir fark görülmemiştir (Shao ve diğ, 2008). Literatürde WGO için rapor edilen yağ asidi kompozisyonlarının farklı olmasının; buğdayın büyüme koşulları, depolama ve saklama şartları, ekstraksiyon veya analiz farklılığı gibi nedenlerden kaynaklandığı bildirilmiştir (Ören, 2013).

WGO'nun sadece yağ asidi bileşimi değil, sahip olduğu çok değerli fitokimyasalların çeşitliliği ve miktarları da dikkate alındığında, oleojelasyon yolu ile modifikasyonunun sağlayacağı avantajlar depolama süresince incelenmiştir. Bu nedenle tokoferol, sterol ve karotenoit bileşimi ile serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, p-anisidin sayısı gibi kalite özelliklerine ait bulgular ve tartışma "Bölüm 4.3. Depolama" alt başlığı altında verilmiştir. Soğuk pres WGO'da analiz edilen doymuş ve çoklu doymamış yağ asitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

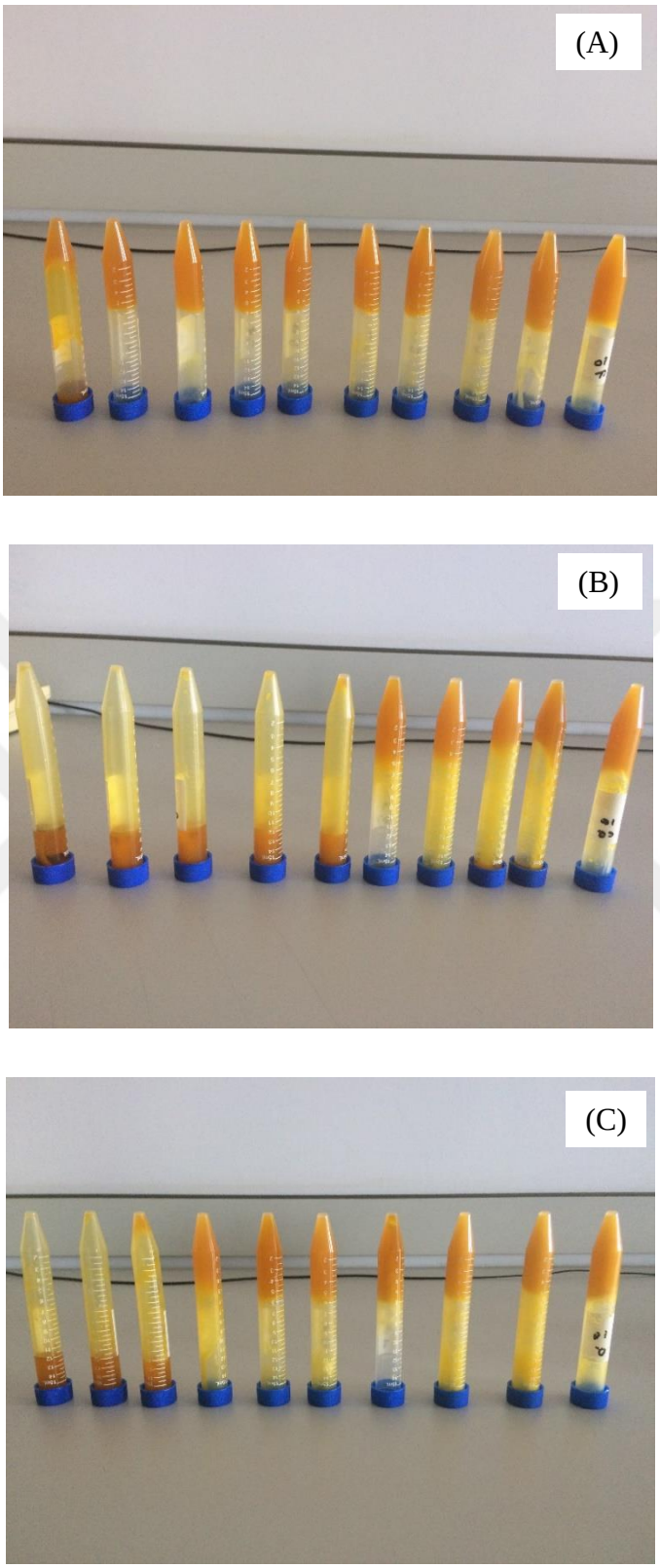
Çizelge 4.1 : WGO'nun yağ asidi kompozisyonu (%)

Yağ asidi	WGO
C16:0	17.29 ± 0.02
C16:1	0.19 ± 0.00
C18:0	0.83 ± 0.01
C18:1	17.88 ± 0.06
C18:2	55.14 ± 0.04
C18:3	7.03 ± 0.00
C20:0	1.50 ± 0.01
C20:1	0.14 ± 0.01

4.2 Oleojellerin bazı özellikleri

4.2.1 Minimum jel oluşturma konsantrasyonu (%MJK)

Kullanılan oleojelatörlerin en düşük hangi konsantrasyonda jel oluşturabildiğini saptamak ve böylece gereğinden fazla oleojelatör kullanımının önüne geçmek amacıyla minumum jel oluşturma konsantrasyonları (MJK) belirlenmiştir. Buna göre en yüksek değer CDW için %2, CRW için %7 ve RBW için %5 olarak saptanmıştır. Bu değerlerin altındaki konsantrasyonlarda stabil jel oluşumu gözlenmemiştir. Ayrıca denemelere ait görüntüler Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Farklı konsantrasyonlarda oleojelatörlerle hazırlanan oleojeller**. A:** CDW, **B:** CRW, **C:** RBW (Şekil üzerinde soldan sağa doğru oleojelatör konsantrasyonu %1'den %10'a doğru artmaktadır).

Literatürde WGO ile oluşturulan oleojellerin MJK değerlerine ilişkin bir bilgiye rastlanmamıştır. Ancak farklı yağlar ve farklı oleojelatörler ile farklı sıcaklıklarda ölçülen MJK değerlerine ilişkin veriler bildirilmiştir. Balık yağının CRW ile jelasyonunda bu değer %4 olarak bildirilmiş (Öğütçü, 2014) ve CRW'nin %4'ün altındaki konsantrasyonlarda zeytinyağını jelleştirmediği saptanmıştır (Dassanayake ve diğ., 2009). Yapılan çalışmalarda oleojelatörün saflık derecesi ve konsantrasyonunun jel oluşumunu etkilediği belirtilmiştir (Hwang ve diğ., 2012 ve 2013). RBW'nin %1 oranında zeytinyağını jelleştirdiği, bu oranın CDW için %2 ve CRW için %4 olduğu belirtilmiştir. Ayrıca CRW'nin %3 ve altındaki konsantrasyonlarda kullanıldığında zeytinyağında oleojel oluşumunun gözlemlenmediği bildirilmiştir (Dassanayake ve diğ, 2011). Hwang ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir diğer çalışmada oleojelatörün oleojel oluşturmada etki mekanizmasını belirlemek amacıyla bitkisel mumlar (CDW, CRW, RBW, ayçiçek) hayvansal mumlar (balmumu) ile soya yağı kullanılarak elde edilen oleojellerin hidrojene bitkisel yağlar, petrol mumları ve gıda bazlı olmayan diğer jel ajanları ile karşılaştırması yapılmıştır. Buna göre oleojelatörlerin soya yağında MJK konsantrasyonlarının CDW için %2, CRW için %4, balmumu için %2 olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca mumların oleojelatör olarak kullanıldığı oleojel sistemlerinde jel oluşumunun kullanılan oleojelatörün saflığı ve kompozisyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Yapılan araştırma sonuçları göz önüne alındığında çalışmamızda CRW için belirlenen MJK değerinin literatür bulgularından biraz yüksek olmakla beraber, genel olarak uyumlu olduğu düşünülmektedir. Söz konusu farklılığın ise kullanılan yağın farklı olması ve/veya kullanılan oleojelatörlerin saflık derecelerinin farklı olmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşılabilir.

4.2.2 Yağ bağlama kapasitesi (%YBK) ve kristalizasyon oluşum zamanı (KOZ)

Yağ bağlama kapasitesi (YBK) yağların TAG ağıyla birlikte jelatörlerin oluşturduğu üç boyutlu ağın sıvı TAG ağlarını tutma yeteneğidir. Katı yağ ve margarin gibi yağlar, sıvı yağın yağ kristalleri tarafından bağlandığı ve tutulduğu iyi örneklerdir. Merkezkaç kuvveti altında kristal ağ çöker ve bağlanamayan sıvı yağ serbest kalır. Bağlı yağ ise parçalanmış kristallerle birlikte kalır. Yağ kristallerinin YBK'sını belirlemek, soğutma rejimi ve yağ bileşimi arasındaki ilişkileri anlamak, arzu edilen özelliklere sahip yeni yağ bazlı ürünler tasarlamaya yardımcı olabilir (Jahaniaval ve diğ, 2002) Yağ bağlama kapasitesi, bilhassa lipit temelli ürünlerde önemli bir kalite kriteri olarak bilinmektedir. Çikolata, sürülebilir kahvaltılık gıdalar, çiğnenebilir şekerlemeler ve helva gibi ürünlerde yağ migrasyonunun kalite kayıplarına sebebiyet verdiği bildirilmişitir. Dolayısıyla yağ bağlama kapasitesi

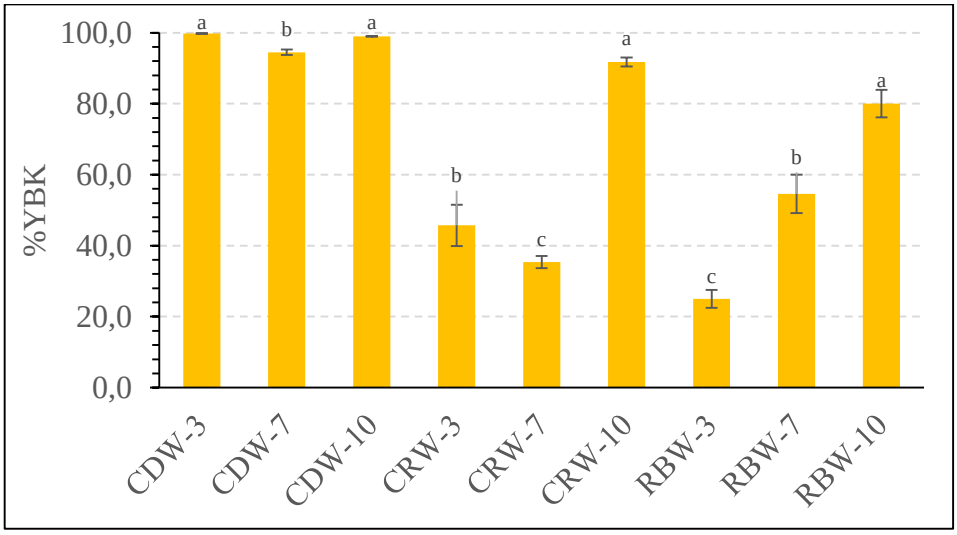
yüksek *trans* ve doymuş yağ içeriği düşük oleojellerin gıdalarda meydana gelen yağ migrasyonuna çözüm olacağı tahmin edilmektedir (Patel ve diğ, 2014a).

Farklı oranlarda (%3, 7 ve 10) oleojelatör kullanılarak üretilen oleojellerin %YBK'larında oluşan değişim Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Buna göre üretilen oleojellerin %YBK'ları %24.87–99.81 arasında değiştiği saptanmıştır. RBW ve CRW kullanılarak üretilen oleojellerin yağ bağlama kapasitelerinin oleojelatör konsantrasyonu artışı ile yükseldiği görülmüştür ($p<0.05$). İstatistiksel olarak önemli olmakla beraber, oleojelatör çeşitleri arasında en yüksek YKB değerlerine CDW ile ulaşıldığı görülmüştür.

Çizelge 4.2: Oleojellerin %YBK ve KOZ değerleri.

Oleojel-konsantrasyon (%)	YBK (%)	KOZ (dk)
CDW-3	99.81 ± 0.07a	12.66 ± 0.34a
CDW-7	94.49 ± 0.75b	11.51 ± 0.67b
CDW-10	98.97 ± 0.02a	10.26 ± 0.26c
CRW-3	45.73 ± 5.79b	0.00 ± 0.00c
CRW-7	35.36 ± 1.73c	22.67 ± 0.67a
CRW-10	91.76 ± 1.29a	20.57 ± 0.57b
RBW-3	24.98 ± 2.53c	0.00 ± 0.00c
RBW-7	54.62 ± 5.41b	15.16 ± 0.16a
RBW-10	80.05 ± 3.89a	14.55 ± 0.46b

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, aynı örnekler için konsantrasyonlar arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

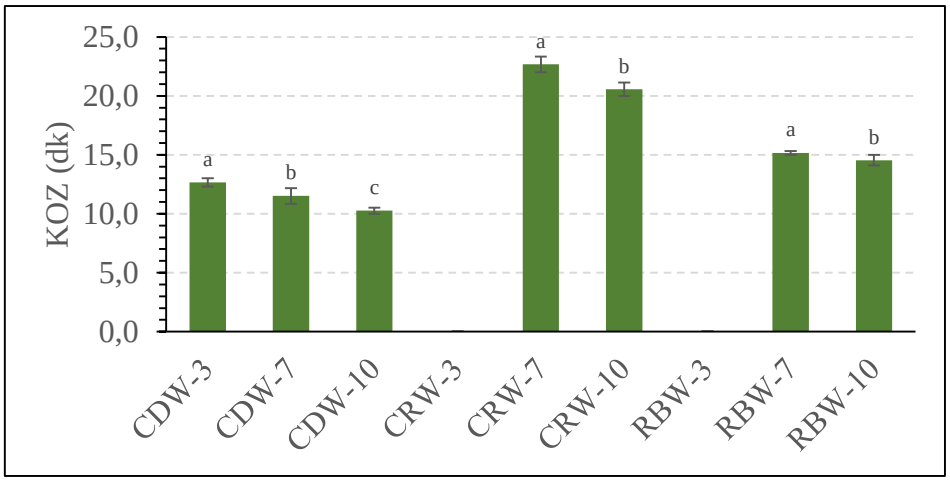


Şekil 4.2 : Oleojellerin yağ bağlama kapasiteleri (%YBK).

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, aynı örnekler için konsantrasyonlar arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Farklı yağ ve oleojelatörlerle yapılan çalışmalar ulaştığımız sonuçların daha sağlıklı yorumlanmasına katkı sağlacak niteliktedir. Morina karaciğer yağının MAG kullanılarak

oleojele dönüştürüldüğü bir çalışmada YBK değerlerinin %50–80 arasında değiştiği bildirilmiştir (Da Pieve ve diğ., 2010). Fındık yağının MAG, ayçiçek mumu, CRW ve balmumu ile oleojele dönüştürüldüğü bir çalışmada YBK'nin %39.80–99.85 arasında değiştiği saptanmıştır (Öğütçü, 2014). Balmumu ve ayçiçek mumu oleojellerinde %YBK'nin konsantrasyona bağlı olmadığı, CRW ve MAG oleojellerinde, oleojelatör konsantrasyonu arttıkça %YBK'nin arttığı bildirilmiştir. Kanola yağı ve balmumu kullanılarak oleojel elde edilen bir çalışmada, balmumu ilavesinin (%3) olduğu oleojellerin en düşük YBK'ya sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak diğer balmumu konsantrasyonları (%6-9) ve farklı sıcaklıklardaki (4 ve 25 °C) depolama süresinin yağ bağlama kapasitesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı saptanmıştır (Dursun, 2017). Benzer bir çalışmada Yi ve diğ. (2017) kanola yağı ve balmumu ile (%5, 10 ve 15) hazırlanan oleojellerin YBK değerleri %99'un üzerinde bulunmuştur. Aspir yağının balmumu, RBW ve propolis ile oleojele dönüştürüldüğü bir çalışmada oleojellerin YBK değerlerinin %74.61-99.98, arasında değiştiği ve balmumu konsatrasyonu artışının YBK değerini değiştirmediği bildirilmiştir (Badem, 2020). Bu bilgiler ışığında, kullanılan oleojelatör konsantrasyonunun arttıkça oleojellerin YBK değerlerinin de arttığı, yağların oleojelasyonunda kullanılan oleojelatörlerin belirli bir kalıp içerisinde YBK değerlerine etkisinin olmadığı ve farklı yağlar için bu oranın denemelerle belirlenmesi gerektiği kanaatine varılmıştır.



Şekil 4.3 : Oleojellerin kristalizasyon oluşum zamanları.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, aynı örnekler için konsantrasyonlar arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Katı yağları ısıtılıp soğumaya bırakılınca eriyen kristallerin bir kısmı yeniden kristalize olur. Yeniden kristalleşme ve kristal ağının yeni bir form almasından dolayı ürünün sürülebilme

yeteneği azalabilir ve ağızda bıraktığı his kötü olabilir. Ayrıca sıvı fazdaki yağın dışarı sızmasına sebebiyet verebilir. Margarin gibi katı yağlarda yavaş soğuma ile büyük kristaller meydana gelir ve sızdırma olayı gerçekleşebilir. Ancak hızlı soğuma ile küçük kristaller oluşur ve daha stabil bir ürün meydana gelir. Bu nedenle kristal oluşum süresi ürünün sürülebilme yeteneği ve stabilitesi açısından önemlidir (Altan ve diğ, 2009).

Farklı oranlarda (%3, 7, 10) oleojelatör kullanılarak üretilen oleojellerin KOZ değerleri Çizelge 4.3'de ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Buna göre üretilen oleojellerin KOZ değerlerinin 22.67-10.22 dk arasında değiştiği saptanmıştır. En düşük KOZ değerinin yani en hızlı jel oluşturan oleojellerin CDW oleojelleri olduğu, en yüksek kristalisyon oluşum süresinin yani en yavaş jel oluşturan oleojellerin ise CRW oleojelleri olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$). CRW-3 ve RBW-3 oleojelinde sabit bir jelleşmenin meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Üretilen oleojellerde oleojelatör konsantrasyonu arttıkça KOZ değerlerinin azaldığı görülmüş olup istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Balık yağı ve CRW, balmumu ile ayçiçek mumu kullanılarak oleojellerin elde edildiği bir çalışmada, balık yağı oleojellerinin KOZ'larının 3.50–13.50 dk arasında değiştiği saptanmıştır. KOZ en düşük ayçiçek mumu oleojelleri, en yüksek ise CRW oleojelleri olarak saptanmıştır. Balık yağı ile %3 CRW ve MAG içeren örneklerde jel oluşumu sağlanamamıştır (Öğütçü, 2014). Zeytinyağı ve CDW, CRW ile RBW kullanılarak oleojellerin elde edildiği bir çalışmada KOZ'ların 4-14 dk arasında değiştiği saptanmıştır. CRW oleojelinde %4 konsatrasyonun altında bir jelleşme olmadığı belirlenmiştir. Oleojelatör konsantrasyonu arttıkça KOZ'da azalma görülmüştür (Dassanayake ve diğ, 2009). Aspir yağı kullanılarak, balmumu (%3, 5, 10), RBW (%5, 7, 10), propolis mumu (%5, 7, 10) ve CRW (%4, 6, 8) oleojelatörleri ile oleojellerin üretildiği bir çalışmada, KOZ'ların 3-11 dk arasında değiştiği gözlenmiştir. Oleojel konsantrasyonları arttıkça kristalizasyon süresinde azalma olduğu belirlenmiştir. En hızlı KOZ'un RBW'de olduğu görülmüştür (Badem, 2020). Fındık yağı ve MAG, ayçiçek mumu, CRW ve balmumu kullanılarak oleojellerin üretildiği bir çalışmada, üretilen oleojellerin KOZ'larının 4.00-18.50 dk arasında değiştiği belirlenmiştir. En hızlı KOZ'un ayçiçek mumu oleojelinde gerçekleştiği bildirilmiştir. %3 konsantrasyondaki CRW ve MAG'da jel oluşumu görülmediği belirlenmiştir (Öğütçü, 2014). Başka bir çalışmada baharatlı zeytinyağı oleojellerinin fiziko-kimyasal özellikleri incelenmiş, üretilen oleojellerin kristal oluşum sürelerinin 0.75 – 15 dk arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ayçiçek mumu oleojelinin en hızlı jel oluşturan oleojel olduğu, en yavaş jelleşme sağlayan ise balmumu oleojelinin olduğu gözlemlenmiştir (Demirci, 2021). Balmumu kullanılarak

kanola yağının oleojele dönüştürüldüğü bir çalışmada, üretilen oleojellerin KOZ'larının 7.49 – 14.58 dk arasında değiştiği saptanmıştır. Kanola yağında en hızlı jel oluşumu sağlayan %9 konsantrasyonlu oleojel iken, en yavaş jelleşme sağlayan ise %3 konsantrasyonlu oleojel olduğu belirlenmiştir. Farklı balmumu konsantrasyonları (%3, 6 ve 9) ve farklı sıcaklıklardaki (4 ve 25 °C) depolama süresinin KOZ üzerine önemli bir etkisinin olduğu saptanmıştır (Dursun, 2019). Literatürde verilen sonuçların çalışmamızla benzer olduğu görülmüştür. Oloejelatör konsantrasyonu arttıkça KOZ değerlerinde azalma meydana geldiği, CRW oleojellerinde %3'ün altında jelleşme oluşmadığı literatürdeki bilgilerle desteklenmiştir.

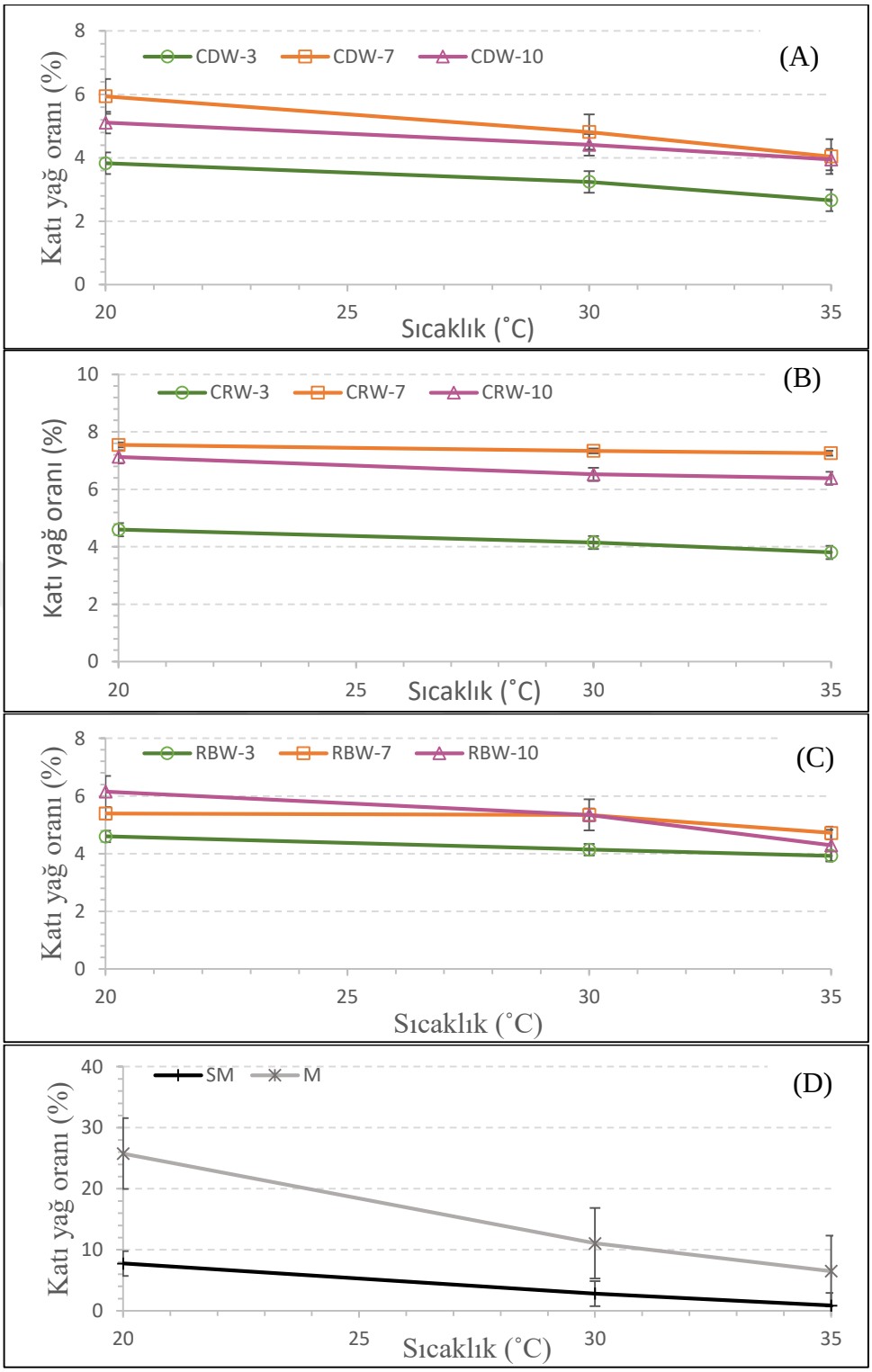
4.2.3 Katı yağ oranı (SFC)

Gıda özelliklerini, uygulamalarını ve farklı depolama, işleme ve tüketim koşullarındaki davranışlarını tanımlamak ve anlamak için belirlenen özelliklerden biride katı yağ oranıdır. (Augusto ve diğ, 2012). Katı yağlardaki SFC değeri, katı yağlar için ürünün son kalitesini, kristallenme eğilimini, elastik yapısını, sürelebilirliliğini direk etkileyen bir parametredir (Kara, 2019). Farklı oranlarda (%3, 7, 10) oleojelatör kullanılarak üretilen oleojellerin üç farklı sıcaklıkta (20, 30 ve 35 °C) belirlenen SFC'leri Çizelge 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Üretilen oleojellerin %SFC'lerinin ne anlam ifade edebileceğini belirginleştirmek amacıyla piyasada en fazla satılan birer adet ticari margarin (M) ve sürülebilir margarinin (SM) de SFC'leri saptanmıştır. Elde edilen sonuçlarına göre ölçüm yapılan üç sıcaklık derecesinde de genel olarak oleojeller arasında CRW ile üretilen oleojellerin daha yüksek %SFC'ye sahip olduğu görülmüştür. CRW %7 ve %10 oranlarında üretilen oleojellerin 20 °C'deki %SFC'si ile SM'nin %SFC'lerinin oldukça yakın olduğu söylenebilir ($p>0.05$). Bu ölçüm sıcaklığında diğer iki oleojelatör (CDW ve RBW) ile üretilen oleojellerin %SFC'leri her iki margarine kıyasla oldukça düşük bulunmuştur ($p<0.05$). Her üç oleojelatörde de %SFC'nin kullanılan oleojelatörün konsantrasyonu bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca ölçüm sıcaklığının artışına bağlı olarak çoğu durumda istatistiksel olarak önemsiz sayılabilecek ($p>0.05$) azalmaların olduğu görülmüştür. Bu durumun kullanılan oleojelatörlerin ergime noktalarının yüksek olması (CDW: 60-73 °C, CRW:80-85 °Cve RBW:78-82 °C) (Pehlivanoğlu ve diğ, 2017; Vali ve diğ, 2005; Dassanayake ve diğ, 2009) ve olejel üretiminde kullanılan konsantrasyonu ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.3 : Farklı oleojelatörler ile hazırlanan oleojeller ile iki farklı margarin örneğinin farklı sıcaklıklardaki katı yağ oranları (SFC, %).

	20 °C	30 °C	35 °C
CDW-3	3.83 ± 0.13hA	3.24 ± 0.13hiB	2.66 ± 0.17fC
CDW-7	5.94 ± 0.08cdA	4.82 ± 0.46deB	4.04 ± 0.37deC
CDW-10	5.11 ± 0.40efA	4.41 ± 0.25efB	3.95 ± 0.16deB
CRW-3	4.60 ± 0.12fgA	4.15 ± 0.06fgB	3.81 ± 0.10deC
CRW-7	7.55 ± 0.42bA	7.34 ± 0.30bA	7.26 ± 0.35aA
CRW-10	7.13 ± 0.75bA	6.52 ± 0.68cA	6.39 ± 0.70bA
RBW-3	4.60 ± 0.04ghA	4.14 ± 0.01ghB	3.93 ± 0.04eC
RBW-7	5.40 ± 0.06deA	5.35 ± 0.38dA	4.72 ± 0.04cB
RBW-10	6.16 ± 0.65cA	5.35 ± 0.38dA	4.29 ± 0.39cdB
SM	7.75 ± 0.07bA	2.83 ± 0.02iB	0.87 ± 0.01hC
M	25.75 ± 0.18aA	11.08 ± 0.04aB	6.52 ± 0.00bC

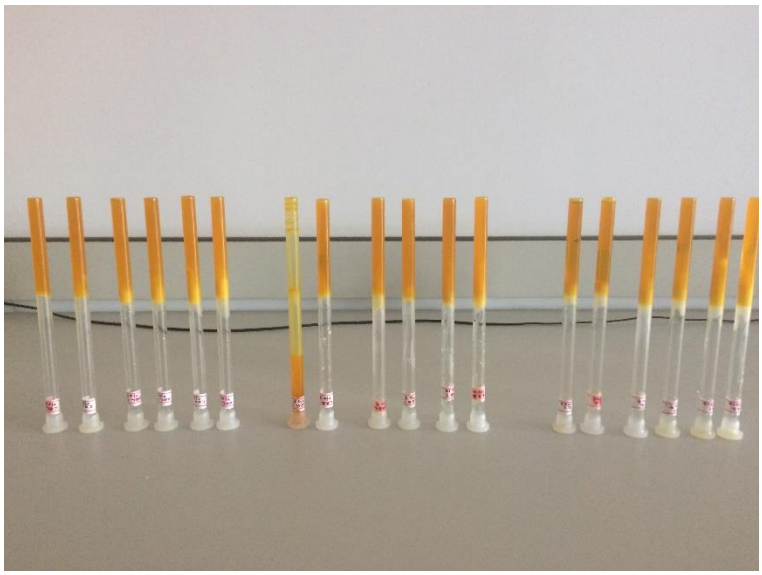
SM: sürülebilir margarin, M: margarin. Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oranda oleojelatör konsantrasyonlarıyla hazırlanan oleojeller arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojelin farklı sıcaklıklardaki katı yağ oranları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.4 : Örneklerin katı yağ içerikleri **A :** %3, 7, 10 konsantrasyonlarda CDW içeren oleojeller, **B :** %3, 7, 10 konsantrasyonlarda CRW içeren oleojeller, **C :** %3, 7, 10 konsantrasyonlarda BRW içeren oleojeller, **D :** SM : Sürülebilir margarin, M : Mutfak margarini.

CRW ve nar çekirdeği yağı ile oleojellerin üretidiği bir çalışmada oleojellerin %SFC'leri incelenmiştir. Buna göre %SFC'lerin %39.17 – 97.29 arasında olduğu bulunmuştur (Öğütçü, 2014). Fındık yağının CRW kullanılarak oleojele dönüştürüldüğü bir çalışmada oleojellerin

20 °C‘deki %SFC‘leri %2.70 – 8.47 arasında, 35 °C‘ deki %SFC‘lerinin ise %2. 60 – 8.24 arasında değiştiği bulunmuştur (Öğütçü, 2014). Aspir yağı ve farklı konsantrasyonlarda (%0.5, 1 ve 3) CDW kullanılarak olejel üretilen bir araştırmada üretilen oleojellerin 5 ve 25 °Cde 14 gün depolama süreci boyunca bazı özellikleri incelenmiştir. Çalışmada sonuç olarak %1 CDW içeren oleojelin 5 ve 25 °Cdeki %SFC‘lerinin sırasıyla %0.90 ve 0.59 olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada %3 CDW içeren oleojelin 5 ve 25 °C‘deki %SFC‘leri sırasıyla %2.57 ve %2.11 olduğu belirtilmiştir (Toro-Vazquez ve diğ, 2007). Aspir yağı ile CRW ve tripalmitin oleojelatörleri kullanılarak oleojellerin hazırlandığı bir çalışmada oleojellerin %SFC analizi yapılmıştır Verilere göre %1 tripalmitin ve %3 CDW içeren oleojellerin sadece %3 CDW içeren oleojellere göre %SFC değerlerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Oleojellerin %SFC’lerinin %2.25-3.69 arasında değiştiği bildirilmiştir (Chopin-Doroteo ve diğ. 2011). Dursun 2017 yılında yaptığı çalışmada kanola yağı esaslı farklı konsantrasyonlarda balmumu oleojellerinin hazırlandığı bir çalışmada oleojellerin 4 ve 25 °C’de 3 ay depolama sonunda %SFC analizi yapılmıştır. Buna göre balmumu oleojelatörü konsantrasyonu arttıkça %SFC’nde bir artış gözlemlenirken, farklı sıcaklıklardaki depolama süresinin %SFC’ne önemli bir etkisi olmadığı bildirilmiştir. Ayçiçek yağı ve CRW ile balmumu kullanılarak oleojellerin hazırlandığı bir çalışmada oleojellerin 10, 20, 30 ve 35 °C’deki %SFC’leri incelenmiştir. Oleojelatör konsantrasyonu arttıkça %SFC değerlerinin de arttığı, yükselen sıcaklık ile birlikte %SFC değerlerinin düştüğü görülmüştür (Kara,2019). Piyasadaki kâse margarinlerin 20 °C’deki %SFC değerleri 5.5 ile 15.27 arasında, paket margarinlerin ise 20 °C’ki %SFC değerleri 22.90 ile 35.75 arasında değişiklik göstermiştir (Pehlivanoğlu ve diğ, 2016). Analiz bulguları literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında uyumluluk göstermektedir. Bu bilgiler ışığında sıcaklığın yükseldikçe oleojellerin %SFC değerlerinde azalma olduğu ve oloejelatör konsantrasyonu arttıkça oleojellerin %SFC değerlerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Bu değerlerin kullanılan yağın ve oleojelatörlerin çeşidine bağlı olarak değişebileceği görülmüştür.



Şekil 4.5 : Katı yağ içeriği ölçümü için NMR tüplerinde hazırlnan oleojeller.

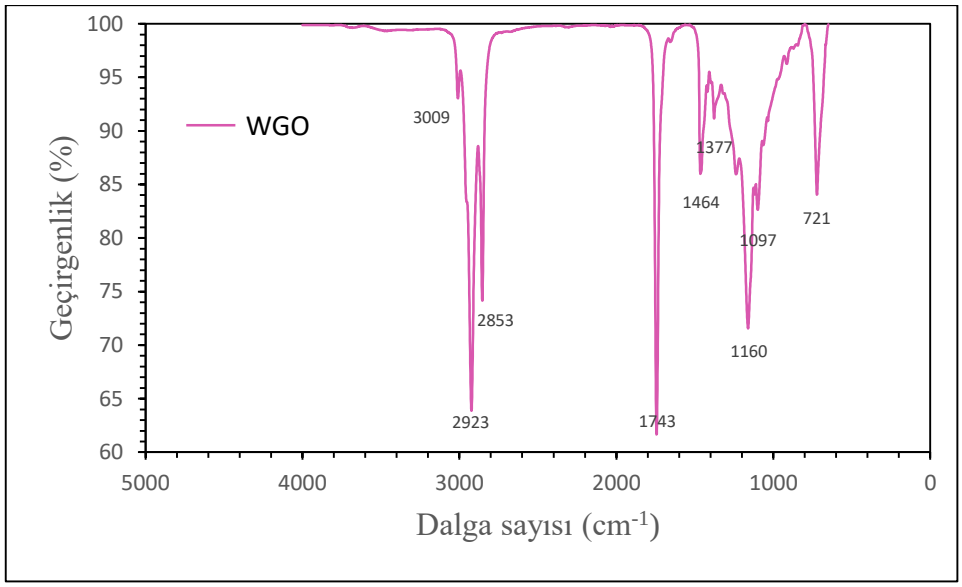
4.2.4 FT-IR spektroskopisi

Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi, gıda analizlerinde kantitatif bir kontrol yöntemi olarak önemli bir potansiyele sahiptir ve çeşitli gıdalarda kimlik doğrulama ve tağşiş sorunları çözmek için bugüne kadar başarıyla kullanılmıştır (Papadopoulou ve diğ, 2011). Tekniğin prensibi içerisinde organik moleküllerin sahip olduğu bağların infrared dalga boyu aralığında spesifik dalga sayısındaki ışınları absorbe etmeleri ve buna bağlı olarak tanımlama ve miktarlarının belirlenmesi yer almaktadır. Başlıca kullanım alanlarına hücreleri oluşturan temel biyomoleküler yapıların aydınlatılması (Mecozzi ve diğ, 2011), şekerler analizleri (Mathlouthi ve Koenig, 1986), protein, amino asit ve enzim analizleri (Iwaki ve diğ, 2005), süt endüstrisinde membran modüllerinin belirlenmesi (Delaunay ve diğ, 2006), gıda kaynaklı bakterilerin epidemiyolojik araştırması (Davis ve Mauer, 2010), zeytinyağı ve susam yağı gibi yağlarda tağşiş tespiti (Rohman ve Man, 2010; Özülkü ve diğ., 2017) gibi konular örnek gösterilebilir. Çizelge 4.4'de TAG'ların fonksiyonel gruplarının FT-IR spektrumlarındaki karşılığı verilmiştir.

Çizelge 4.4 : TAG fonksiyonel grupları (Kara, 2019)

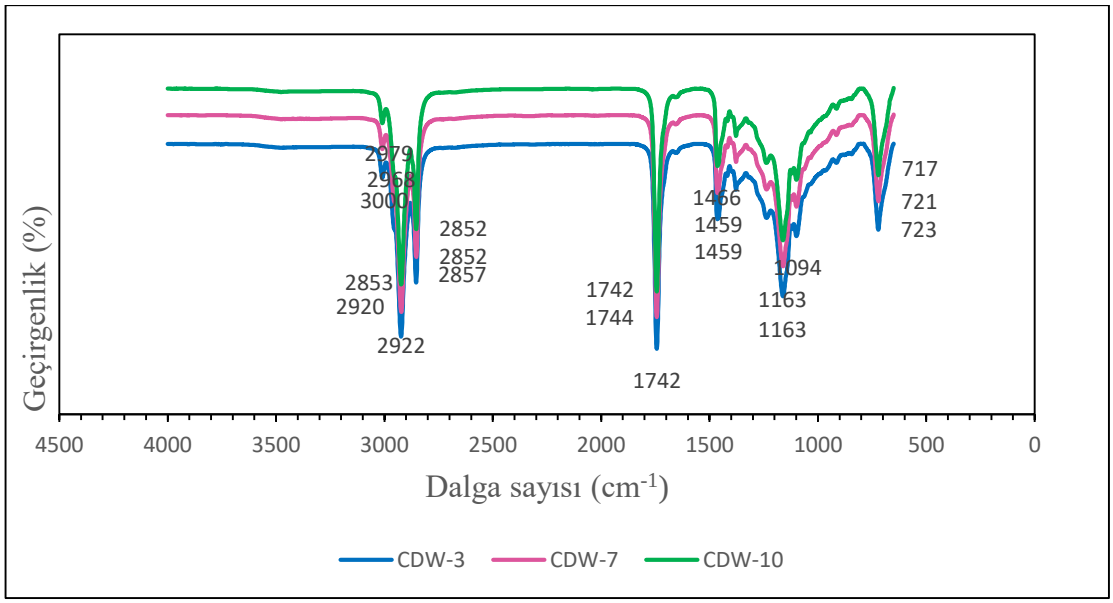
Dalga Boyu	**Fonksiyonel Grupların Davranışı**
2922 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1}	Alifatik CH_2 grubunun simetrik ve asimetrik germe titreşimi
1743 cm^{-1}	TAG'ların ester karbonil fonksiyonel grubu
1465 cm^{-1}	CH_2 ve CH_3 alifatik grupların bükme titreşimleri
1238 cm^{-1} ve 1163 cm^{-1}	C=O ester gruplarının titreşimi
709 cm^{-1}	C-H bükme titreşimi

Şekil 4.6'da WGO'nun FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrum taraması 4000-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yapılmıştır. Elde edilen spektrumda her bir bitkisel yağ için spesifik olan, cis-çift bağın (=CH)- CH gerdirme titreşimine karşılık gelen yaklaşık 3009.54 cm^{-1}'de küçük bir pik görülmüştür. Buradaki tepe noktası WGO'nun çoklu doymamışlığının göstergesidir. Spektrumda 2923 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler sırasıyla metilen asimetrik gerilme bandı ve metilen simetrik gerilme bandına karşılık gelir. Bununla birlikte 1743.64 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, WGO'nun TAG'larının ester karbonil grubunun gerilme titreşimi ile ilgilidir. Ayrıca 2923, 2853 ve1745 cm^{-1} piklerindeki keskin tepe noktaları TAG'ların yoğun olduğu bölgeleri belirtir.1464.82 ve 1377.71 cm^{-1}'deki pik, metilen grubunun bükme titreşiminin makaslama bandını, 1160.19 ve 1098.95 cm^{-1}'deki pikler esterlerdeki C=O grubunun gerilme titreşimini göstermekte olup bu durum üçüncül alkollerin veya fenolik bileşliklerin varlığından kaynaklanıyor olabilir. Daha düşük frekanslarda meydana gelen 721.31 cm^{-1}'deki pik ise uzun zincirli tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerini oluşturan CH_2 grubunun sallanma titreşiminin üst üste binmesinden ve cis olefinlerin düzlem dışı eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Kara, 2019).



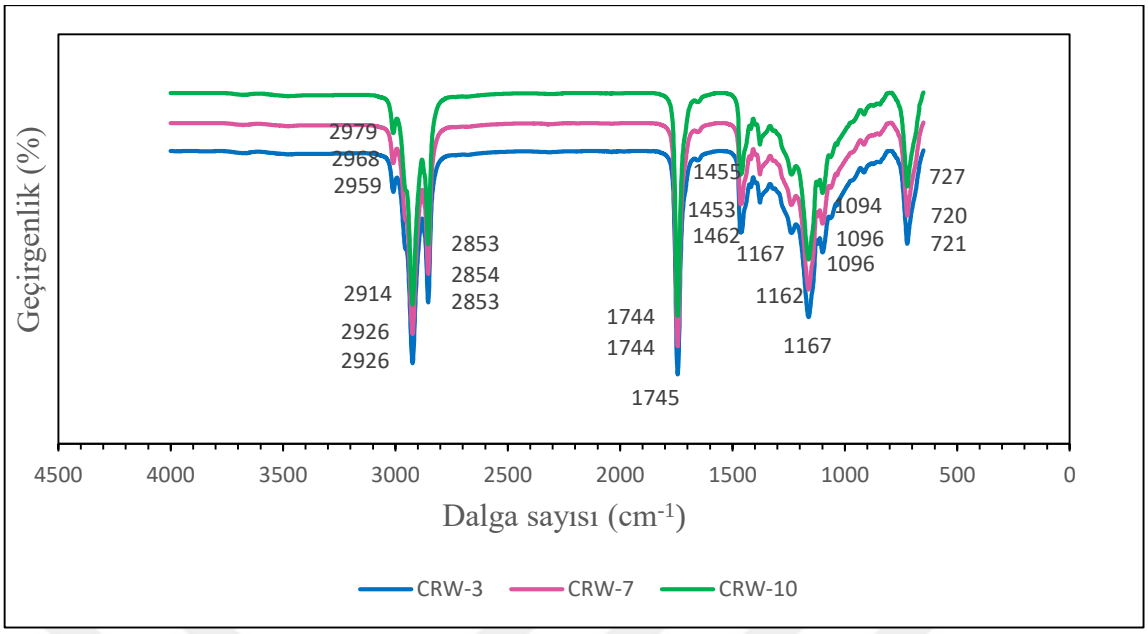
Şekil 4.6 : WGO'nun FT-IR spektrumu.

Şekil 4.7'de CDW oleojellerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Oleojellerin FT-IR spektrumu taraması 4000-500 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır. Elde edilen 2974-2983 cm^{-1} aralığındaki piklerin metilen asimetrik gerdirme bandına ve 2853-2850 cm^{-1} aralığındaki piklerin metilen simetrik germe bandına karşılık geldiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte 1741-1749 cm^{-1} 'deki pikler, WGO'da mevcut olan TAG'ların ester karbonil grubunun gerilme titreşimi ile ilgilidir. Elde edilen 1454-1457 ve 1341-1370 cm^{-1} aralığındaki piklerin, metilen grubunun bükme titreşiminin makaslama bandını, 1154-1152 aralığındaki ve 1091-1094 cm^{-1} aralığındaki piklerin esterlerdeki C=O grubunun germe titreşimini gösterdiği belirlenmiştir. Daha düşük frekansta görülen 716-719 cm^{-1} aralığındaki piklerin ise metilen sallanma titreşiminin üst üste binmesinden ve cis olefinlerin düzlem dışı eğilme titreşiminden kaynaklandığı saptanmıştır (Kara, 2019)



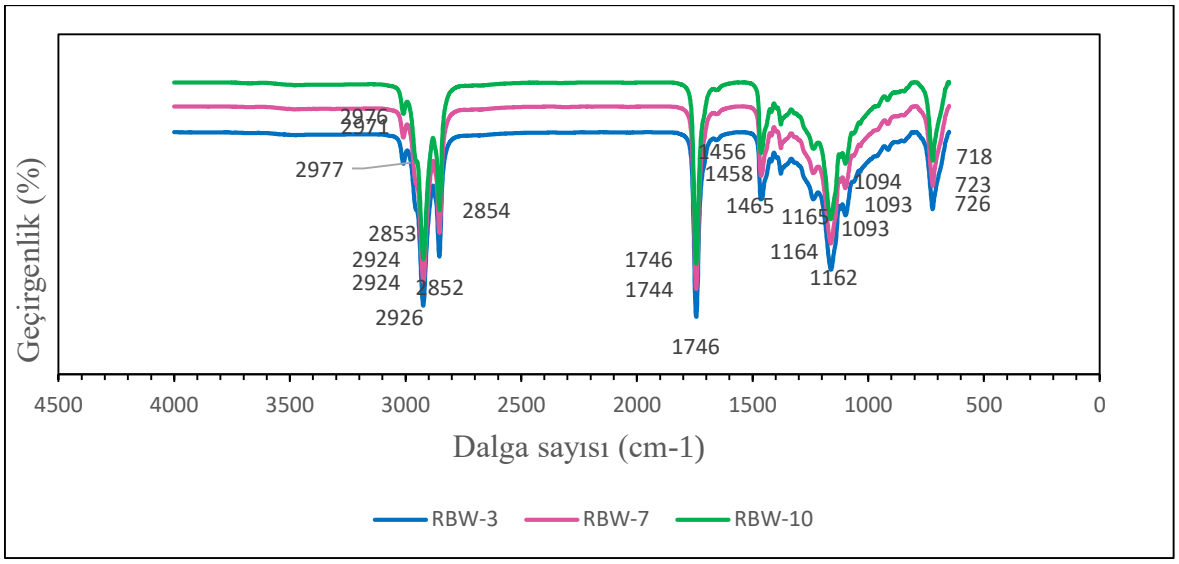
Şekil 4.7 : CDW oleojellerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.8'de CRW oleojellerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Oleojellerin FT-IR spektrumu ölçümü 4000-500 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır. Elde edilen 2996-2999 cm^{-1} aralığındaki piklerin metilen asimetrik gerdirme bandına ve 2848-2855 cm^{-1} aralığındaki piklerin metilen simetrik germe bandına karşılık geldiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte 1740-1746 cm^{-1} 'deki pikler, WGO'da mevcut olan TAG'ların ester karbonil grubunun gerilme titreşimi ile ilgilidir. Spektrumda görülen 1453-1469 ve 1387-1371 cm^{-1} aralığındaki piklerin, metilen grubunun bükme titreşiminin makaslama bandını, 1168-1157 aralığındaki ve 1090-1095 cm^{-1} aralığındaki piklerin esterlerdeki C=O grubunun germe titreşimini gösterdiği belirlenmiştir. Daha düşük frekansta görülen 714-729 cm^{-1} aralığındaki piklerin ise metilen sallanma titreşiminin üst üste binmesinden ve cis olefinlerin düzlem dışı eğilme titreşiminden kaynaklandığı saptanmıştır (Kara, 2019).



Şekil 4.8 : CRW oleojellerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.9'da RBW oleojellerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Oleojellerin FT-IR spektrumu ölçümü 4000-500 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır. Elde edilen 2996-2919 cm^{-1} aralığındaki piklerin metilen asimetrik gerdirme bandına ve 2853-2855 cm^{-1} aralığındaki piklerin metilen simetrik germe bandına karşılık geldiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte 1740-1746 cm^{-1} 'deki pikler, WGO'da mevcut olan TAG'ların ester karbonil grubunun gerilme titreşimi ile ilgilidir. Spektrumda görülen1453-1459 ve 1384-1374 cm^{-1} aralığındaki piklerin, metilen grubunun bükme titreşiminin makaslama bandını, 1154-1168 aralığındaki ve 1100-1094 cm^{-1} aralığındaki piklerin esterlerdeki C=O grubunun germe titreşimini gösterdiği belirlenmiştir. Daha düşük frekansta görülen 717-718 cm^{-1} aralığındaki piklerin ise metilen sallanma titreşiminin üst üste binmesinden ve cis olefinlerin düzlem dışı eğilme titreşiminden kaynaklandığı saptanmıştır. Yağ parmak izi bölgesi dışında farklı yağ fazlarının konjugasyonu için yeni bir tepe oluşumu, tepe noktası kaybolması veya tepe kayması olmamıştır; bu, bileşenler arasında yalnızca fiziksel etkileşimlerin meydana geldiğinin açık bir göstergesidir (Kara, 2019).



Şekil 4.9 : RBW oleojellerinin FT-IR spektrumları.

Elde edilen değerler Çizelge 4.4'deki spektrum değerleri ile karşılaştırıldığında piklerimizin litaratürdeki değerler ile aynı olduğu görülmektedir. Fındık yağı ile balmumu ve MAG ile üretilen oleojellerin FT-IR ile molekül yapılarının incelendiği bir çalışmada alınan spektrumlarda MAG oleojel numunesinde ölçülen çok küçük bant (3300–3450 cm^{-1}) bazı moleküller arası hidrojen bağlanmasının varlığını göstermektedir. Bu bantlar hem balmumu hem de balmumu oleojellerinde bulunmadığından, MAG'ın moleküler yapısına atfedilmiştir. Yine aynı çaışmada balık yağı oleojellerinde ölçülen FT-IR spektrumlarında görülen, 2800- 3000 cm^{-1} bantında yer alan piklerin TAG'ların $–CH_2$ ve $-CH_3$ alifatik gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşimlerini gösterdiği rapor edilmiştir. Elde edilen 1600-1800 cm^{-1} bantında yer alan 1753 cm^{-1} civarındaki pikin yüksek doymuş yağ asidi içeriği ile kısa zincirli yağ asitlerinden ileri geldiği bildirilmiştir. Bunun yanı sıra özellikle 3000-3010 cm^{-1} ve 1390-1600 cm^{-1} bandında yer alan piklerin toplam doymamışlık göstergesi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 1200-1390 cm^{-1} bantında görülen piklerden 1378 cm^{-1} yer alan pikin metilen grubunun deformasyon titreşiminden kaynaklandığı ve 1236 cm^{-1} görülen pikin ise konjuge olmayan çift bağlara özgü deformasyondan kaynaklandığı vurgulanmıştır (Yılmaz ve Öğütçü, 2014). Nar çekirdeği yağı ve balmumu, propolis mumu ve bunların karışımı kullanılarak yapılan bir çalışmada oleojellerin FT-IR spektrumu incelenmiştir. Oleojeller 1735-1750 cm^{-1}'de (karbonil grubu C = O' nun vibrasyonunun gerilmesi), 1000-1300 cm^{-1}'de (ester grubunda C-O esneme titreşimi) ve 2900 cm^{-1}'de (alkan sp3 C-H gerilmesi) pikler göstermiştir. Oleojellerde hidrojen bağını gösterecek bir sinyal alınmamıştır. Bu bulgulara dayanarak, balmumu, propolis mumu ve bunların nar çekirdeği yağındaki karışımlarının oluşturduğu ağların temel olarak van der Waals etkileşimlerine

atfedilebileceği sonucuna varılmıştır (Fayaz ve diğ, 2017a). Literatürde yer alan bir çalışmada 3550–3450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yer alan piklerin moleküler içi hidrojen bağlarını gösterdiği ve 3570-3540 cm^{-1} yer alan piklerin ise moleküler arası hidrojen bağlarını gösterdiği rapor edilmiştir (Adel ve diğ, 2010). Nar çekirdiği yağı ile CRW ve MAG kullanarak oleojel üretilen bir çalışmada FT-IR spektrumları incelendiğinde MAG numunelerinin 3400- 3200 cm^{-1} aralığında pik verdiği tespit edilmiştir. Ancak CRW içeren oleojellerde bu bant aralığında pik görülmemiştir (Öğütçü ve Yılmaz, 2015b). β-siterol, stearik asit ve ayçiçek yağı kullanılarak elde edilen olejelin FT-IR spektrumlarının incelendiği bir çalışmada jel ağının fiziksel dolaşımla oluştuğu hidrojen bağlanma gibi kovalent olmayan etkileşimlerle stabilize olduğu tespit edilmiştir (Yang, 2017). Literatürdeki değerleri çalışmamızla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Genellikle oleojellerin FT-IR spektrumunda, 3550-3450 cm^{-1} aralığındaki orta yoğunluktaki bantlar, moleküller arası bağlanmayı gösterir ve 3570-3540 cm^{-1} aralığındaki bantlar, bazı molekül içi hidrojen bağlarının varlığını gösterir. Çalışmamızda kullanılan oleojellerde bu bant aralığında herhengi bir pik görülmemesi jelleşmenin hidrojen bağlarıyla değil van der wals bağlarıyla gerçekleştğini gstermektedir. Oloejel oluşumu sırasında soğuk pres WGO ve oleojelatörler 90 °C'de ısıl işleme ve daha sonra da soğutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu nedenle oleojel oluşurken kimyasal bir işlem gerçekleşmemiş olup, oleojeller sadece van der walls bağları gibi kovalent olmayan fiziksel etkileşimlerle meydana gelmiştir. Bu durum WGO'nun ve oleojellerin FT-IR spektrumlarının çok benzer çıkmasıyla, oleojellerin tamamen fiziksel interaksiyonlarla meydana geldiğini ispatlamıştır. Dolayısıyla yağa kıyasla oleojellerin pik görünümünde veya kaymalarında belirgin değişkenlik olmaması, oleojel oluşumunun nedeninin kimyasal yapıdaki değişiklikler değil fiziksel etkileşimler olduğunu göstermeketdir. Her ne kadar kimyasal bir işlem gerçekleşmemiş olsada kullanılan oleojelatörlerin (CDW, CRW, RBW) yapısının ve zincir uzunluklarının farklı olması sebebiyle farklı kristalleşmeler ve farklı moleküler düzenlemelerden dolayı piklerin sağa veya sola kaydığı görülmektedir. Spektrum değerlerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiş olsa da bahsedilen kaymaların dalgacıklarda çok küçük değişikliklere sebebiyet vermesi, bunun van der Waals etkileşimlerinden kayanaklanabileceğini düşündürmektedir (Ren ve diğ, 2015). Ayrıca yağ parmak izi bölgesi dışında, oleojelatör ve yağ fazının konjugasyonu için yeni bir pik oluşumu, tepe noktası kaybolması veya tepe kayması olmamıştır; bu, bileşenler arasında yalnızca fiziksel etkileşimlerin meydana geldiğinin açık bir göstergesidir.

4.2.5 Oleojellerin kristal yapısı

Oleojel örneklerinin kristal yapıları X-ışını kırınım deseniyle belirlenmiştir. Bir örnekteki farklı difraksiyon piklerinin örnek içinde yer alan tüm molekül tiplerinden kaynaklandığı bilinmektedir ve AOCS metoduna (AOCS, 2012) göre bu piklerin gösterdiği polimorfik kristal tipleri bellidir. Çizelge 4.5'de oleojellerin X-ışınları kırınım deseni sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Oleojellerin X-ışınları kırınım deseni sonuçları.

örnek	2-Theta	d (Å)
CDW-3	21.14	4.11
CDW-7	21.24, 23.60	4.17, 3.76
CDW-10	21.20, 23.58, 21.28	4.18, 4.17, 3.76
CRW-3	-	-
CRW-7	21.22	4.18
CRW-10	21.25, 21.97, 23.63	4.17, 4.04, 3.76
RBW-3	-	-
RBW-7	21.26, 21.24, 23.63	4.17, 3.74, 3.76
RBW-10	21.26, 21.43	4.17, 3.76

Buna göre, 4.2, 4.1 Å pikler, α polimorfik yapıyı; 3.7 ve 4.2 Å pikler β′ polimorfik yapıyı göstermektedir. Eşleşmeler kesin olmasa da, geliştirilen oleojellerin β′ yapısında kristallere sahip olduğu görülmektedir. CDW-3, CDW-7 ve CDW-10 oleojellerinin α polimorf yapıları sırasıyla %100, 75 ve 61 olarak, β′ polimorf yapıları ise sırasıyla %24 ve 13 olarak bulunmuştur. CRW-7 ve CRW-10 oleojellerinin α polimorf yapıları sırasıyla %100 ve 80 olarak, β′ polimorf yapıları ise sırasıyla %19 olarak bulunmuştur. RBW-7 ve RBW-10 oleojellerinin α polimorf yapıları sırasıyla %65 ve 72 olarak, β′ polimorf yapısı ise %19 ve 27 olarak bulunmuştur. Adhikari vd (2009) pirinç kepeği yağı, hurma stearini ve hindistancevizi yağı ile enzimatik interesterifikasyonla trans içermeyen margarin üretmişlerdir. Buna göre margarinlerin x-ışını kırınım desenleri 4.34 ve 3.84 Â'da sırasıyla %63.1 ve %23.8 β′formu göstermiştir. Üretilen margarinlerin β′ polimorf yapısının çalışmamızda elde edilen oloejellerin β′ polimorf yapısından yüksek olması margarinlerin daha iyi sürülebilir yapıda olduğunu göstermektedir.

Oleojel örneklerinde görülen 4.10 ve 3.70 Å civarındaki XRD piklerinin sürülebilir ürünlerde istenen β′ polimorfik yapıya benzer olduğu belirlenmiştir. WGO oleojellerinin X-ışınları kırınım deseni dar ve geniş açı bölgesinde 22.19 4.60, 4.15 ve 3.73 Å civarındaki piklerin olduğu saptanmıştır. XRD sonuçlarına göre 4.50 ve 24.20 Å'daki piklerin sıvı

durumdaki TAG'ların amorf saçılma pikleri ile bağlantılı olduğu tespit edimiş ve bu formun %95 oranında jel karaktere sahip olduğu belirlenmiştir. Pik açı ve yoğunluklarındaki farklılıkların, kullanılan mumların içerdiği moleküllerin karbon zincir uzunluğu ve birbirlerine olan oransal farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Balık yağı ve CRW, balmumu ve ayçiçek mumu kullanılarak oleojellerin üretildiği bir çalışmada, oleojeller X-ışınları kırınım deseni dar ve geniş açı bölgesinde 22.19 4.60, 4.15 ve 3.73 Å civarındaki piklerin olduğu saptanmıştır. Ayrıca, kontrol grubu örneklerinin X-ışınları kırınım deseni sonuçlarından elde edilen, kahvaltılık margarin grubuna ait 41,63, 20,84, 13,97, 4,65, 3,81 Å, mutfak margarini grubuna ait 40.88, 20.63, 13.88, 4.60, 4.22, 3.82 Å ve şortening grubuna ait 42.03, 21.03, 14.06, 8.35, 7.00, 4.58, 4.35, 4.21, 3.83 Å'daki piklerin, çalışmada üretilen oleojellerin kırınım deseni sonuçlarıyla benzerlik gösterdiği saptanmıştır. Zeytinyağı ile CDW, CRW ve RBW' lerin kullanılarak üretilen oleojellerin, X-ışınları kırınım desenlerinde görülen 4.10 ve 3.70 Å civarındaki piklerin polimorfik β′ formuna benzer olduğu belirtilmiştir. Ayrıca RBW'nin kristallerinin sıvı yağlar içindeki dağılımının CDW ve CRW kristallerinden çok daha fazla olduğu görülmüştür (Dassanayake ve diğ, 2009). Morina karaciğer yağı ve MAG kullanılarak oleojel üretilen bir çalışmada oleojellerin X- ışınları kırının deseninde belirgin piklerin 46.44, 24.20, 4.55, 4.35, 3.90 Å noktalarında olduğu bildirilmiştir. Çalışmada küçük açı bölgesinde 46.44 Å görülen pikin oleojel sisteminin lamel katmanlarından oluştuğunun kanıtı olduğu bildirilmiştir (Da Pieve ve diğ, 2010). Kakao çekirdeğindeki yağ fazının ikamesi olarak nar çekirdeği yağı oleojelinin etkinliğine bakılan bir araştırmada, MAG, balmumu ve propolis mumu, %5 konsantrasyonlarda nar çekirdeği yağına oleojelatör olarak ilave edilmiştir. Üretilen oleojeller 1:1 oranında palm yağı ile karıştırılmıştır. Oleojeller ve sürülebilir çikolatanın fiziksel ve mekanik özelliklerini incelemek için polarize ışık mikroskobu, senkrotron XRD, mekanik analizler gibi farklı metodlar kullanılmıştır. Bulgulara göre, MAG, balmumu ve propolis mumu kimyasal doğasının palm yağı oleojel sistemlerinde farklı kristal ağ oluşumuna sebebiyet verdiği ortaya çıkmıştır (Fayaz ve diğ, 2017b). Literatürdeki sonuçlarla çalışmamız benzerlik göstermektedir. Üretilen oleojellerin kahvaltılık margarin veya kahvaltılık çikolata gibi sürülebilir ürünlerde istenen β′ polimorfik yapıya benzer olduğu ve jel karaktere sahip olduğu X-ışınım kırınım deseniyle tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalara bakıldığında kahvaltılık margarin örneklerinin X-ışını kırınım desenleriyle çalışmamızda kullanılan WGO oleojellerin X-ışını kırınım desenleri benzerlik göstermeketedir. Dolayısıyla çalışmamızda üretilen WGO oleoejellerinin sürülebilir ürünlerin yerine alternatif olarak kullanılabileceği görülmüştür. Daha yüksek

konsantrasyonlarda oleojelatör içeren oleojeller için artan pik yoğunluğu, daha sıkı jel yapısına sahip, üç boyutlu bir ağ yapısının başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermiştir. Oleojelatör konsantrasyonu arttıkça, D-aralığı ve kristal genişliği artmış, tepe yüksekliği azalmış ve kristalleşme davranışı daha karmaşık hale gelmiştir. Piklerdeki yoğunluk artışına bağlı olarak artan oloejelatör konsantrasyonunun oleojellerde daha fazla kristal kütle oluşturduğu ve bunun ağ oluşumunu ve yeniden düzenlemeyi kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Tüm WGO oleojelleri oleojelatör konsantrasyonu değiştikçe değişen yoğunlukta 4.60, 4.16 ve 3.74 Å 'da üç ana tepe noktası göstermiştir.

4.2.6 Oleojellerin termal özellikleri

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), ısı akışı miktarındaki farkı veya bir test numunesi ve inert bir referans maddeye kontrollü bir şekilde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnek ile referans madde arasında birim zamandaki enerji girdisi (mJ/s) farkının (mW olarak güç farkı, ΔP), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve genellikle sabit bir hızda, sıcaklıkta yükseltilen ve/veya düşürülen bir termoanalitik yöntemdir. (Poonia vd, 2016). Ölçümler, endo-termik süreçleri (ısı absorpsiyonu oluştuğunda), ekzotermik (ısı oluşumu gerçekleştiğinde) veya ısı kapasitesindeki değişiklikleri içeren kimyasal ve fiziksel değişimler hakkında nicel ve nitel bilgiler iletir (Chiavarro, 2014). Gıda biliminde, yağ ve sıvı yağlar, karbonhidratlar, su veya alkol, proteinler ve gıda ambalajlarının depolanması ve işlenmesi sırasında fiziksel davranışları incelemekte kullanılır (Azira, 2016). WGO oleojellerinin termal özellikleri kristalizasyon başlangıç sıcaklığı (Onsetc) kristalizasyon sıcaklığı (Tc), kristalizasyon entalpisi (Hc) ile ergime başlangıç sıcaklığı (Onsetm), ergime sıcaklığı (Tm) ve ergime entalpisi (Hm) değerleri Çizelge 4.6 ve 4.7'de verilmiştir. WGO oleojellerinin kristalizasyon sıcaklıklarının 5.11–69.81 °C arasında ve kristalizasyon entalpilerinin ise 0.88-8.00 J/g arasında olduğu belirlenmiştir. Kristalizasyon sıcaklık ve entalpilerinde gözlenen bu farklılığın kullanılan oleojelatörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca farklı oleojelatörler kullanılarak üretilen WGO oleojellerinin kristalizasyon sıcaklıklarının da farklı olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, üretilen oleojellerin kristalizasyon sıcaklıklarının ve entalpilerinin ilave edilen oleojelatör oranına bağlı olarak yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca, en düşük kristalizasyon sıcaklığına sahip oleojellerin RBW, en yüksek kristalizasyon sıcaklığına sahip oleojellerin ise CDW oleojelleri olduğu saptanmıştır. Üretilen WGO oleojellerinin ergime sıcaklıklarının (-14.16 °C) – (-16.05 °C), ergime entalpilerinin ise (-5.13 °C) – (-18.88 °C) arasında değişiği belirlenmiştir. Elde edilen oleojellerin ergime noktalarının birbirinden farklı olduğu

belirlenmiştir. Ayrıca ilave edilen oleojelatör miktarı arttıkça ergime sıcaklıklarının ve entalpilerinin arttığı tespit edilmiştir. En yüksek ergime noktasına sahip oleojellerin CDW, en düşük ergime noktasına sahip oleojellerin ise RBW oleojelleri olduğu saptanmıştır. Ayrıca oleojellerde ikinci bir ergime noktası belirlenmiştir. Bunun kullanılan oleojelatörlerin heterojen kimyasal bileşiminin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Bununla baraber ana ve küçük bileşenler arasındaki düşük uyumluluk nedeniyle engellenmiş kristal büyümesinden kaynaklandığı ve bu kristal düzensizliğinin iki farklı aşamadaki bir ergimeden sorumlu olabileceği literatürde belirtilmiştir (Hwang ve diğ, 2015).

İkinci ergime sıcaklıklarının (-46.32 °C) – (-78.26 °C) arasında, ergime entalpilerinin ise (-0.58 °C) – (-6.45 °C) arasında değiştiği bulunmuştur. Elde edilen oleojellerin ergime noktalarının birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ilave edilen oleojelatör miktarı arttıkça ergime sıcaklıklarının ve entalpilerinin arttığı tespit edilmiştir. En yüksek ikinci ergime noktasına sahip oleojellerin CRW, en düşük ergime noktasına sahip oleojellerin ise CDW oleojelleri olduğu saptanmıştır. Tüm oleojellerin ergime ve kristalleşme sıcaklıklarının WGO'dan yüksek olduğu görülmektedir. Literatürde, %3 oranında CDW içeren aspir yağı oleojelinin ergime sıcaklığının 44.66 °C ve ergime entalpisinin ise 1.61 J/g olduğu bildirilmiştir (Chopin-Doreteo ve diğ, 2011).

Çizelge 4.6 : Örneklerin kristalizasyon sıcaklıkları ve entalpileri.

	Kristalleşme			
Örnek	$Onset_c$ (°C)	End_c (°C)	Pik (Tc) (°C)	ΔH_c (J/g)
CDW-3	8.96 ± 0.13	18.02 ± 0.91	10.02 ± 2.80	1.61 ± 0.04
CDW-7	47.75 ± 0.25	67.72 ± 1.40	58.91 ± 0.30	5.54 ± 1.22
CDW-10	64.41 ± 0.50	76.30 ± 1.71	69.81 ± 0.21	8.00 ± 0.02
CRW-3	10.41 ± 0.66	23.53 ± 0.91	15.53 ± 1.70	1.82 ± 0.58
CRW-7	28.20 ± 0.80	37.92 ±1.09	32.28 ± 0.76	2.64 ± 0.06
CRW-10	45.45 ±1.65	56.42 ± 2.03	48.59 ± 0.44	3.80 ± 0.20
RBW-3	1.62 ± 0.42	11.50 ± 0.73	5.11 ± 0.57	0.32 ± 0.09
RBW-7	4.90 ± 0.43	11.68 ± 0.84	7.08 ± 0.51	0.88 ± 0.04
RBW-10	5.60 ± 0.82	16.42 ± 0.36	10.35 ± 0.99	1.33 ±0.47
WGO	1.14 ± 0.01	12.83 ± 0.14	6.92 ± 0.15	0.98 ± 0.01

Çizelge 4.7 : Örneklerin ergime sıcaklıkları ve entalpileri.

	Ergime							
Örnek	$Onset_{m1}$ (°C)	$End_{m\ 1}$(°C)	Pik (Tcm)1 (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	$Onset_{m2}$ (°C)	End_{m2} (°C)	Pik (Tcm) 2(°C)	ΔH_{m2} (J/g)
CDW-3	-33.68 ± 0.29	-4.02 ± 0.25	-15.33 ± 0.30	-15.40 ± 0.39				
CDW-7	-34.84 ± 2.05	-4.77 ± 0.36	-15.43 ± 0.16	-16.87 ± 0.77	33.97 ± 0.30	52.98 ± 0.58	46.32 ± 0.12	-6.34 ± 1.14
CDW-10	-40.59 ± 1.31	-6.41 ± 0.73	-15.66 ± 0.13	-18.88 ± 0.14	39.35 ± 0.13	54.49 ± 0.53	47.68 ± 0.23	-6.45 ± 0.01
CRW-3	-28.21 ± 0.09	-6.74 ± 1.12	-15.57 ± 0.07	-9.25 ± 1.11	69.73 ± 0.51	81.01 ± 0.07	75.65 ± 0.41	-0.58 ± 0.03
CRW-7	-29.36 ± 0.07	-7.48 ± 0.54	-15.60 ± 0.76	-13.17 ± 0.17	69.98 ± 0.31	83.79 ± 0.72	78.12 ± 0.68	-4.60 ± 0.40
CRW-10	-31.69 ± 1.24	-9.40 ± 1.02	-16.05 ± 0.23	-15.00 ± 1.24	68.14 ± 1.69	85.10 ± 1.11	78.26 ± 0.27	-9.99 ± 0.68
RBW-3	-21.99 ± 0.92	-5.22 ± 0.41	-14.47 ± 6.08	-5.13 ± 0.65	53.84 ± 1.10	68.49 ± 0.85	63.00 ± 0.58	-2.86 ± 0.54
RBW-7	-24.53± 0.35	-7.84 ± 0.38	-14.60 ± 0.11	-6.47 ± 0.49	59.08 ± 1.72	71.87 ± 0.41	66.02 ± 0.21	-3.58 ± 0.84
RBW-10	-26.78 ± 0.58	- 7.99 ± 1.43	-22.62 ± 0.06	-8.28 ± 6.76	59.50 ± 1.94	74.55 ± 0.14	67.95 ± 0.07	-7.87 ± 0.83
WGO	-27.02 ± 0.47	-7.41 ± 0.01	-16.98 ± 0.51	-11.41 ± 0.55				

Ayçiçek yağı kullanarak CRW, balmumu ve karışımları ile %3, 5, 7 ve 10 mumu içeren oleojellerin elde edildiği bir çalışmada oleojellerin DSC ile ergime profili incelenmiştir. Balmumu içeren oleojellerin (%3, 5, 7, 10) ergime noktası sırası ile 49.78 °C, 57.18 °C, 59.55 °C, 62.26 °C, aynı oranda CRW içeren oleojellerin ergime noktası ise 81.16 °C, 83.83 °C, 85.20 °C ve 86.37 °Colarak tespit edilmiştir. Balmumu kullanılarak elde edilen oleojellerin ergime noktası düşük, CRW kullanılarak elde edilen oleojellerin ergime noktasının daha yüksek olduğu görülmüştür. Mum karışımları ile elde edilen oleojellerin ergime profili ise CRW'ye bağlı olarak artış göstermiştir (Kara, 2019).

Nar çekirdeği yağı ve balmumu, propolis mumu ve bunların karışımı kullanılarak oleojel üretilen bir çalışmada, oleojellerin kristalleşme ve ergime davranışı DSC analizi ile incelenmiştir. Kristalizasyon ve ergime entalpilerinin tüm örneklerde artan balmumu konsantrasyonu ile orantılı olarak arttığı belirtilmiştir. Ayrıca propolis mumu, balmumu ve bunların karışımı arasında anlamlı bir farklılık görülmemiştir. Propolis mumu içeren oleojellerin, yalnızca balmumu ve karışımlarını içeren oleojellere göre daha düşük kristalleşme ve ergime sıcaklığı gösterdiği tespit edilmiştir (Fayaz ve diğ, 2017).

Soya yağı ve ayçiçek mumu (%1-6) kullanılarak oleojel üretilen bir çalışmada üretilen oleojellerin ergime noktalarının 50-70 °Carasında olduğu tespit edilmiştir (Hwang ve diğ, 2013). Benzer şekilde soya yağı ile CDW ve şeker kamışı mumu kullanılarak oleojellerin hazırlandığı bir çalışmada, %4 oranında şeker kamışı mumu kullanılan oleojelin ergime noktası 43.17 °Ciken %4 oranında CDW içeren oleojelin ergime noktası 43.64 °Colarak tespit edilmiştir (Rocha ve diğ, 2013). Nar çekirdeği yağı ile CRW ve MAG kullanılarak oleojel elde edilen diğer bir çalışmada MAG kullanılan oleojellerin ergime sıcaklıkları 11.09 – 50.63 °C arasında değiştiği görülmüş ve kimyasal şorteningle (45.92 °C) karşılaştırıldığında benzer olduğu görülmüştür. CRW içeren oleojellerin ise daha yüksek erime sıcaklıklarına sahip olduğu tespit edilmiştir (Öğütçü ve Yılmaz, 2015b). Zeytinyağı ve CDW, CRW, RBW kullanılarak oleojellerin üretildiği bir çalışmada CDW, CRW ve RBW oleojellerinin ergime noktaları sırasıyla 64, 84 ve 76 °C olarak bulunmuştur (Dassanayake ve diğ, 2009). Bu bilgiler ışığında oleojelatör konsantrasyonu arttıkça ergime ve kristalizasyon sıcaklıklarının arttığı, kullanılan oleojelatörler aynı olsa bile kullanılan yağın farklı olmasıyla ergime ve kristalizasyon sıcaklıklarının değişebileceği sonucuna varılmıştır. Oleojelatör konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kristalleşme sıcaklığının artması, oleojelatör konsantrasyonu artıkça daha güçlü kristal ağ yapıya sahip oleojellerin elde edildiğinin göstergesidir. Ayrıca CDW oleojellerinin entalpilerinin yüksek olması oleojellerin iyi kristalize olduklarını göstermektedir.

Oleojellerin termodinamik özelliklerinin doğru bir şekilde anlaşılması için, kullanılan oleojelatörlerin kimyasal yapısını ve moleküler bileşimini ve bu oleojelatörlerin hem ergime hem de kristalleşme süreçlerinde yağ fazı ile nasıl etkileşime girebildiğini düşünmek çok önemlidir.

4.3 Depolama

WGO'nun oleojelasyonunda kullanılan farklı oleojelatörlerin uygunluğu yukarıdaki bölümlerde irdelenmiş ve bu bölümde en uygun jel yapısını oluşturan üretim parametreleri kullanılarak üç oleojelatörle üretilen oleojellerin depolama süresince bileşiminde ve bazı özelliklerindeki değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır. Depolama çalışmaları 3 ay süresince oda sıcaklığı (20 °C) ve buzdolabı sıcaklığında (4 °C) gerçekleştirilmiştir. Bu süre zarfında WGO kontrol grubu olarak kullanılmak suretiyle üç farklı oleojellerdeki değişim esas alınmak suretiyle elde edilen avantajlar ve en uygun oleojelatörün saptaması yapılmıştır. Bu suretle WGO'nun sahip olduğu eşsiz özelliklerin korunması ve fonksiyonel bir ürün elde edilmesine yönelik saptamalar yapılmıştır. Çalışmada depolanacak en uygun oleojelleri belirlemek için deneme çalışmaları yapılmıştır. CDW oleojellerinde %2'nin altında, CRW oleojellerinde %7'nin altında ve RBW oleojellerinde %5'in altında stabil bir jel oluşumu gözlenmemiştir. Bu nedenle depolama çalışmaları için üretilen oleojellerde kullanılan oleojelatör konsantrasyonları CDW için %3, CRW için %8 ve RBW için %6 olarak kullanılmıştır.

4.3.1 Serbest yağ asitliği

Yağlı tohumların bünyesinde yer alan nem ve lipaz enziminin etkisi ile uygun olmayan koşularda TAG'in hidrolizi sonucu oluşan serbest yağ asitleri yağların duyusal nitelikleri üzerine olumsuz etkide bulunmakta olup, yağın kalite özelliklerinin belirlenmesinde serbest yağ asitleri tayini en çok yararlanılan özelliklerden birisidir. Çalışmamızda kullanılan ve soğuk presleme tekniği ile elde edilen WGO'nun başlangıç serbest asitlik değeri %1.19 olarak belirlenmiştir. Gıda Kodeksinde soğuk pres yağlar için serbest asitlik değerinin en çok 4 mg KOH/ g yağ olabileceği belirtilmiştir (TGK, 2012). Dolayısıyla çalışmamızda kullanılan WGO'nunu serbest yağ asitliği kodekse uygundur. Ancak yağ ekstraksiyon metoduna (presleme, solvent ekstraksiyonu vb), depolama şartlarına, ambalajlamaya ve ruşeym ayırma koşullarına bağlı olarak %25-30'a kadar artabilmektedir. Bu anlamda literatürdeki değerler karşılaştırıldığında, %3 ile 30 arasında değişen oldukça farklı

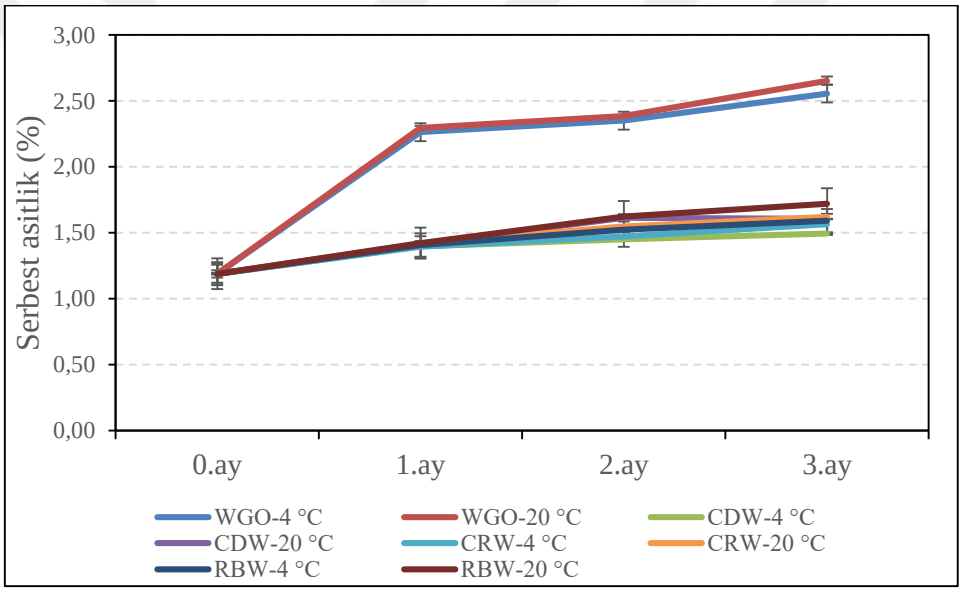
sonuçlara rastlamak mümkündür (Megahed, 2011; Güven, 2012; Mahmoud ve diğ, 2015; Li ve diğ, 2016; Zou ve diğ, 2018). Bunun bir nedeni de ruşeymin buğdaydan ayrıldıktan sonra uygun olmayan koşullarda bekletilmesidir. Ruşeymdeki hidrolitik bozulma, değirmende buğdaydan ayrılma aşamasında başlamakta ve uygun olmayan koşullar altında bekletilirse kısa sürede tüketilemeyecek hale gelmektedir. Yağca zengin olan ruşeym herhangi bir stabilizasyona tabii tutulmaksızın uygun olmayan koşullarda depolandığı takdirde hidrolitik ve oksidatif reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar sadece duyusal kayıplara neden olmamakta, aynı zamanda gıdanın besinsel değerini düşürerek gıda güvenliği açısından sorun oluşturmaktadır (Yılmaz, 2014).

WGO ve üç farklı oleojelatör kullanımı ile elde edilen oleojellerin depolama stabilitesini belirlemek amacıyla 3 ay süresince 4 ve 20 °C'lerde tutulmuştur ve bu süre zarfında serbest asitlik değerlerindeki değişimler Çizelge 4.8 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. WGO ve oleojellerin başlangıç serbest asitlik değeri %1.19 olarak belirlenmiştir. Tüm örneklerde depolama süresi arttıkça serbest asitliğin de arttığı görülmüştür ($p<0.05$). Başlangıç değeri baz alındığında tüm depolama aylarında oleojellerdeki serbest asit oluşumunun WGO'ya kıyasla daha düşük olduğu ($p<0.05$) saptanmıştır. Bu durumun oluşturulan jel yapısının etkisi ile serbest asitlik oluşumuna neden olan faktörlerin daha az etki göstermelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sağlanan bu etkinin 1. ay depolama süresinde tüm oleojel örneklerinde sıcaklıktan bağımsız olarak oluştuğu söylenebilir. Ancak depolama sıcaklığının etkisi tüm oleojellerin 2. ve 3. ay depolamalarında gözlenmiş olup, 20 °C'deki depolamada daha fazla serbest asit oluştuğu bulunmuştur ($p<0.05$). Bu durum yağın kalite özelliklerinin korunmasında oleojelasyonun sağladığı bir avantajı ifade etmekte olup, serbest asitlik oluşumu bakımından 3. ayın sonunda CDW ile oleojel üretimini ve -4 °C'de depolamayı öne çıkartmaktadır. Depolama sıcaklığına bakıldığında oleojeller arasında 1. ayda anlamalı bir farklılık olmadığı görülmüştür. Ancak 2. ve 3. aylarda farklılıklar tespit edilmiştir. Tüm oleojellerin 4 °C'de ve 20 °C'deki serbest yağ asitliği değerleri arasında anlamlı bir farklılık bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 4.8 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince serbest asitliğindeki (%) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1.ay	2.ay	3.ay
WGO-4 °C	1.19 ± 0.07D	2.26 ± 0.01aC	2.35 ± 0.00aB	2.56 ± 0.03bA
WGO-20 °C	1.19 ± 0.07D	2.30 ± 0.01aC	2.38 ± 0.01aB	2.65 ± 0.02aA
CDW-4 °C	-	1.40 ± 0.01bB	1.45 ± 0.00dAB	1.49 ± 0.03fA
CDW-20 °C	-	1.42 ± 0.03bB	1.61 ± 0.01bA	1.61 ± 0.00dA
CRW-4 °C	-	1.39 ± 0.08bB	1.47 ± 0.07dAB	1.56 ± 0.01eA
CRW-20 °C	-	1.42 ± 0.03bC	1.55 ± 0.01cB	1.62 ± 0.01dA
RBW-4 °C	-	1.41 ± 0.04bB	1.52 ± 0.01cA	1.59 ± 0.01deA
RBW-20 °C	-	1.42 ± 0.02bC	1.62 ± 0.02bB	1.72 ± 0.03cA

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.10 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince serbest asitliğindeki (%) değişim.

Serbest asitlik için elde edilen bulgular değerlendirildiğinde; oleojel yapısının hidrolitik bozulmayı yavaşlatarak asitlik değerindeki artışı engellediği, depolama sıcaklığı bakımından oda sıcaklığından daha düşük depolama sıcaklıkların tercih edilmesinin asitlik artış oranını anlamlı düzeyde düşürdüğü ortaya konmuştur. Birkaç hafta rafta bekletilen ruşeymden elde edilen yağın serbest asitlik içeriğinin incelendiği bir çalışmada WGO'nun serbest asitliğinin %8.33'e yükseldiği bildirilmiştir (Mahmoud ve diğ, 2015). WGO'nun ekstrakte edilir edilmez serbest asitliğine bakıldığı bir çalışmada değerin %3.29 olarak bulunduğu bildirilmiştir (Li ve diğ, 2016). Farklı buğday çeşitlerinden elde edilen ruşeym örneklerine zaman kaybetmeden uygulanan soğuk ekstraksiyon yöntemi ile ruşeym yağlarının elde

edildiği bir çalışmada yağların serbest asitlik içeriğinin %1.53-4.95 arasında olduğu belirlenmiştir (Güven, 2012). Benzer bir çalışmada soğuk ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen WGO'nun serbest asitliği belirlenmiş ve oleik asit cinsinden %3.53 olarak hesaplanmıştır (Ören, 2013). CDW, CRW ve RBW ile ayçiçek yağı kullanılarak üretilen oleojellerin dondurmada kullanıldığı bir çalışmada üretilen oleojellerin serbest yağ asitliği değerinin CDW ile üretilen oleojelde %7-10, CRW'de %3-3.5 ve RBW'de %0-2 arasında değiştiği saptanmıştır (Botega ve diğ, 2013b). Susam yağı ve farklı konsantrasyonlarda balmumu ile üretilen oleojellerin hayvansal yağ (sığır yağı) ile karıştırıldığı bir çalışmada örneklerin serbest yağ asitliği incelenmiştir. Buna göre susam yağının serbest yağ asitliği miktarı hayvansal yağa göre çok düşük bulunmuştur. Hayvansal yağlarda serbest yağ asitliği %3.73-2.73 iken susam yağında 0.42 olarak saptanmıştır. Oleojellerde ise %0.44-0.78 değerleri arasında değişim gösterdiği ve verilerin düşük olmasının sebebinin de susam yağında az miktarda serbest yağ asitliği miktarı bulunmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır (Moghtadaei ve diğ, 2018). Bu bilgilere bakıldığında kullanılan yağın ve oleojelatörlerin farklı olması, sıcaklık- süre gibi depolama şartlarının farklı olması sonuçların farklı olmasını etkilemiştir. Ancak görüldüğü gibi yağın oleojel haline getirilmesi yağı serbest yağ asitliğinin artmasına karşı korumuştur.

4.3.2 Peroksit sayısı

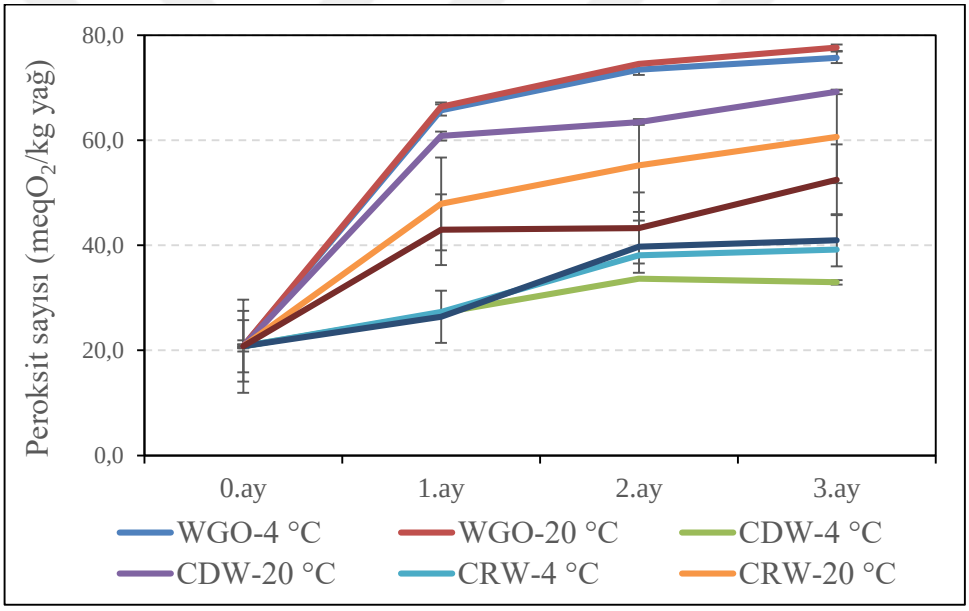
Peroksitler oksidasyonun birincil ürünleri olarak değerlendirilmektedirler. Ancak stabil olmadıkları için özellikle sıcaklığın 60 °C'nin üstünde olduğu koşullarda parçalanarak kötü kokulu ikincil ürünlere (ketonlar, aldehitler, küçük zincirli yağ asitleri) dönüşebilirler. Kimyasal olarak aktif durumda olan bu ikincil ürünler oksidasyonun ilerlemesine yol açabilirler. Ayrıca bu ürünler kanser, kalp-damar hastalıkları gibi insan sağlığını tehdit eden oluşumlardır (Kayahan, 2014). Peroksitlerin göstergesi olan peroksit sayısı ise özellikle stabilizasyon ve depolama çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir parametredir (Bakkalbaşı, 2009). Peroksitlerin oluşumu ve geniş kapsamda yağların oksidasyonu; sıcaklık, ısıya maruz kalma süresi, oksijenin varlığı, bulunduğu ambalajın yapısı, doymamışlık düzeyi, prooksidanların varlığı gibi pek çok faktörden etkilenmekle beraber, doymamış yağ asitlerinin miktarı ve doymamışlık düzeyleri ile antioksidanların niteliği ve niceliği en önemli faktörler arasında yer almaktadır. Ayrıca hidrolitik parçalanma sonucu serbest hale gelen yağ asitleri arasında ruşyem yağında yüksek düzeyde bulunan linoleik asit yer almaktadır. Linoleik asit enzimatik oksidasyon ve otoksidasyon için tercih edilen bir substrat olduğundan peroksit oluşumunun hızlanması beklenen bir sonuçtur. Ancak düşük

sıcaklıklarda oksidasyonunun daha düşük hızla ilerlediği bilinmektedir (Serim, 1990). Yine doğal olarak bulunan lipaz ve mikrobiyal kaynaklı lipaz enzimi ilk aşamada hidrolitik parçalanmaya ve bunu takiben peroksit oluşumuna neden olabilir (Malekian ve diğ, 2000). WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu peroksit sayılarında oluşan değişim Çizelge 4.9 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Buna göre depolanan örneklerde peroksit değerleri 26.38-77.61 arasında değişkenlik göstermiştir. En yüksek peroksit sayısının WGO'da ve CDW-20 oleojellerinde olduğu görülmüştür. En düşük peroksit değerinin de RBW oleojellerinde olduğu saptanmıştır. Bu durum reoloji analizinde en yüksek vizkoelastik yapının RBW oleojellerinde görülmesi sonucunu desteklemektedir. Çünkü kuvvetli jel yapının varlığı oksidasyonu yavaşlatmaktadır (Lim ve diğ, 2017a). Ayrıca RBW'nin yapısında yüksek antioksidan özelliği gösteren γ-orizolün varlığınında RBW oleojellerinin oksidasyonunu yavaşlattığı düşünülmektedir (Xu ve diğ, 2001). Beklenildiği gibi 20 °C'de depolanan oleojellerin peroksit sayıları 4°C'de depolanan oleojellerin peroksit sayılarından yüksek olduğu ve depolama boyunca tüm oleojellerin peroksit değerlerinin WGO'dan düşük olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Depolama sıcaklığının örneklerin peroksit değerleri üzerindeki etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$). Depolama boyunca tüm örneklerin peroksit değerleri artmaya eğilimli olup, depolama süresinin peroksit sayısı üzerindeki etkisi 2. ve 3. aydaki CDW-4, CRW-4 ve RBW-4 oleojelleri hariç ($p>0.05$) diğer örnekelerde önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bu durum yağın kalite özelliklerinin korunmasında oleojelasyonun üstünlüğünü göstermekte ve oluşturulan jel yapısının etkisi ile peroksit oluşumuna neden olan faktörlerin daha az etki ettiğini ifade etmektedir. Bu kadar yüksek bir doymamışlık oranının peroksit sayısını çok fazla arttırmaması, WGO'nın yüksek düzeyde tokoferol içermesine bağlanmaktadır (Sevim, 2011). Türk Gıda Kodeksi'nde soğuk preslenmiş ve naturel yağlarda peroksit sayısının en çok 15 meqO_2/kg yağ olabileceği bildirilmiştir (TDK, 2012).

Çizelge 4.9 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince peroksit sayısındaki (meqO_2/kg yağ) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1.ay	2.ay	3.ay
WGO-4 °C	20.78 ± 1.15D	65.68 ± 0.34aC	73.41 ± 0.36aB	75.70 ± 0.15hA
WGO-20 °C	20.78 ± 1.15D	66.37 ± 0.79aC	74.55 ± 0.07aB	77.61 ± 0.84aA
CDW-4 °C	-	27.09 ± 0.07eB	33.66 ± 0.08gA	32.94 ± 0.50bA
CDW-20 °C	-	60.79 ± 0.60bC	63.42 ± 0.45bB	69.20 ± 0.41cA
CRW-4 °C	-	27.29 ± 1.19eB	38.10 ± 0.58fA	39.20 ± 0.76gA
CRW-20 °C	-	47.88 ± 0.64cC	55.18 ± 1.63cB	60.66 ± 2.03dA
RBW-4 °C	-	26.38 ± 0.99eB	39.73 ± 0.07eA	40.95 ± 0.69fA
RBW-20 °C	-	42.97 ± 0.03dB	43.30 ± 0.83dB	52.48 ± 0.52eA

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.11 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince peroksit sayısındaki (meqO_2/kg yağ) değişim.

WGO ve ayçiçeği yağlarının oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada +5 °C'de ve oda sıcaklığında örnekler 21 gün boyunca depolanmıştır. Ham WGO'nun 3.15 meq O_2/kg olan başlangıç peroksit değerinin 21. günün sonunda sırasıyla, 3.85 ve 5.66 meq O_2/kg'a yükseldiği, ayçiçeği yağının ise 4.21 meq O_2/kg'dan sırasıyla, 5.98 ve 8.11 meq O_2/kg'a yükseldiği bildirilmiştir. Bu durum, düşük sıcaklıklarda depolamanın WGO'nun oksidatif stabilitesini arttırdığını ve ayrıca yüksek α-tokoferol içeriği sayesinde WGO'nun ayçiçek yağından daha stabil olduğunu ortaya koymaktadır (Hygreeva ve diğ, 2012). Soğuk pres ile elde edilen WGO'ların peroksit değerlerinin incelendiği bir çalışmada bu değerin 8.9

meqO_2/kg olarak bulunduğu belirtilmiştir (Ören, 2013). Kanola yağı ve farklı oleojelatörlerle (CDW, CRW ve balmumu) elde edilen oleojellerin depolama esnasında peroksit değerleri üzerindeki etkisini araştıran bir çalışmada, örneklerin tamamının peroksit değerlerinin, depolama süresi boyunca yükseldiğini saptamışlardır. Ayrıca kullanılan mumların çeşidine göre farklı olduğunu tespit etmişlerdir. En yüksek peroksit sayısının balmumu oleojellerinde olduğu saptanmıştır (Lim ve diğ, 2017a). Fındık yağı ile ayçiçek mumu ve balmumu oleojelatörleri kullanılarak oleojel üretilen ve bunların 30 gün depolanması sonucu peroksit sayısı analizi yapılan bir çalışmada, buzdolabı sıcaklığına kıyasla oda sıcaklığında muhafaza edilmiş balmumu içeren fındık oleojellerinin peroksit sayısının daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Yılmaz ve Öğütçü, 2014). Aspir yağı ve farklı oleojelatörler kullanılarak oleojel üretilen bir çalışmada, oleojeller içinde en yüksek peroksit değerlerinin RBW, en düşük peroksit değerlerinin ise balmumu oleojellerinde olduğu saptanmıştır (Badem, 2020). Zeytinyağı ile balmumu ve ayçiçek mumu kullanılarak (farklı baharatlar eklenerek) oleojeller üretilen bir çalışmada en düşük peroksit değeri ayçiçek mumu oleojelinde belirlenmiştir (Demirci, 2021). Çalışmada elde edilen peroksit değerlerinin literatür verilerinden farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılıklar oleojel üretirken kullanılan yağın fitokimyasal içeriği (tokoferol, sterol, karotenoit gibi bileşenlerin miktarı) yağ asidi profilinin farklı olması, kullanılan yağın ekstraksiyon koşulları (soğuk pres, çözücü ektraksiyonu vb.), kullanılan oleojelatörlerin yapısı, çeşidi ve konsantrasyonu, depolama şartları (sıcaklık-süre) gibi etkenlerden kaynaklanmaktadır. Çalışmamızda doymamış yağ asitlerince çok zengin olan WGO kullanılması sebebiyle oleojellerin peroksit sayılarının literatürdeki diğer çalışmalara göre yüksek çıktığı düşünülmektedir. Buna rağmen oleojel yapısının WGO'yu oksidasyona karşı koruduğu tespit edilmiştir (Lim ve diğ, 2017a). Ayrıca CDW oleojellerinin YBK değerlerinin yüksek olduğu ve kısa sürede kristalize olduğu görülmüştür. Dolayısıyla CDW oleojellerinin sahip olduğu bu özellikler sayesinde oksidasyona daha dayanıklı olduğu düşünülmektedir.

4.3.3 p-anisidin sayısı

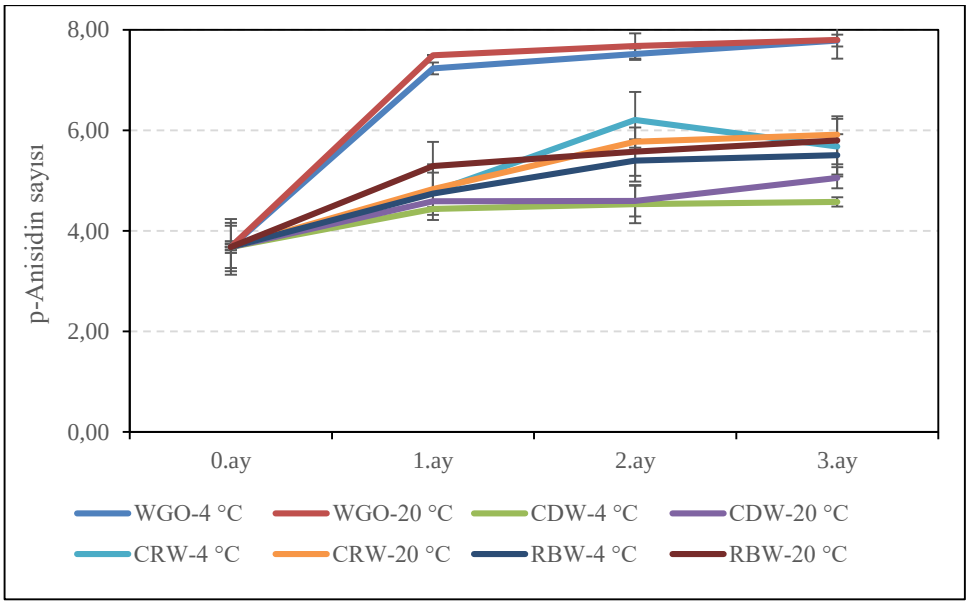
p-anisidin değeri oksidasyon sonucu yağ asitlerinden oluşan ve uçucu olmayan doymamış aldehitlerin miktarı hakkında bilgi veren özellikle yağların oksidatif stabilitesinin değerlendirilmesinde peroksit sayısı ile birlikte ele elınması gereken güvenilir bir kalite parametresidir (Al-Kahtani, 1991). WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu p-anisidin sayılarında oluşan değişim Çizelge 4.10 ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Buna göre; 3 ay boyunca depolanan

oleojellerde p-anisidin değerleri 4.58-5.92 arasında değişkenlik göstermiştir. p- anisidin sayısı en yüksek WGO'da, onu takiben CRW oleojelinde bulunmuştur. Bu sonuç reolojik analizde CRW oleojellerinin (G′) ve (G′′) değerlerinin RBW ve CDW oleojellerine göre daha düşük bulunmasıyla desteklenmiştir. Çünkü zayıf jel yapının varlığı oksidasyonun hızlanmasına yol açmaktadır (Lim ve diğ, 2017a). Depolama boyunca WGO'nun p-anisidin değerlerinin tüm oleojellerden yüksek olduğu saptanmıştır. Beklenildiği gibi 20 °C'deki örneklerin p-anisidin değerlerinin 4 °C'deki örneklerden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığına bakıldığında CDW-4 hariç ($p>0.05$) oleojeller arasında ve oleojellerin 4 °C'de ve 20 °C'deki p-anisidin değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). Bu farklılıkların sebebi kullanılan oleojelatörlerin farklı olmasından ve oda sıcaklığındaki yağın daha fazla hidrolitik ve oksidatif reaksiyona maruz kalmasındandır. Örneklerin farklı depolama aylarındaki p-anisidin değerlerine bakıldığında anlamlı farklılıklar görülmüştür (CDW-4 hariç) ($p<0.05$). Bu durum depolama süresi arttıkça yağdaki oksidatif reaksiyonların artmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.10 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince p-anisidin sayısındaki değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1.ay	2.ay	3.ay
WGO-4 °C	3.68 ± 0.12D	7.24 ± 0.05aC	7.52 ± 0.00aB	7.79 ± 0.07aA
WGO-20 °C	3.68 ± 0.12D	7.49 ± 0.00aC	7.68 ± 0.04aB	7.80 ± 0.00aA
CDW-4 °C	-	4.44 ± 0.25dA	4.53 ± 0.38dA	4.58 ± 0.31eA
CDW-20 °C	-	4.59 ± 0.37cdB	4.59 ± 0.09dB	5.06 ± 0.21dA
CRW-4 °C	-	4.77 ± 0.05cC	6.21 ± 0.21bB	5.68 ± 0.11bcA
CRW-20 °C	-	4.83 ± 0.11cB	5.77 ± 0.13cA	5.92 ± 0.37bA
RBW-4 °C	-	4.74 ± 0.07cB	5.40 ± 0.22cA	5.51 ± 0.07cA
RBW-20 °C	-	5.29 ± 0.02bB	5.58 ± 0.31cAB	5.80 ± 0.25bcA

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.12 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince p-anisidin sayısındaki değişim.

Bir çalışmada WGO'nun farklı sıcaklıklardaki p-anisidin değerinin ölçüldüğü bir çalışmada yağın oda sıcaklığındaki p-anisidin değerinin 13.40, buzdolabı sıcaklığındaki p-anisidin değerinin 11.72 olduğu saptanmıştır (Demir ve diğ, 2019). Kanola yağı ile Lee ve diğ. (2017)'nin yaptıkları çalşmada Kanola yağı ile CRW kullanarak ve üzüm çekirdeği yağı ile balmumu kullanarak iki farklı oleojel üretilen bir çalışmada örneklerin oleojelatör konsantrsayonu %0, %5, %10, %15 olarak belirlenmiştir. p-anisidin değerinin en yüksek %0, en düşük %15 konsantrasyonda oleojelatör kullanılan oleojellerde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca balmumu oleojelinin oksidatif stabilitesinin kontrolden daha iyi olmadığı gözlemlenmiştir. Yağlarda p-anisidin sayısının üst sınırı 6 olmak üzere 4'ten fazla olmaması gerektiği ve daha yukarı değerlerin yüksek oksidasyon göstergesi olacağı bildirilmektedir (Gupta, 2005). Çalışmada elde edilen peroksit değerlerinin literatür verilerinden farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılıklar oleojel üretirken kullanılan yağın kimyasal içeriği (tokoferol, sterol, karatenoid gibi bileşenlerin varlığı) yağ asidi profilinin ve doymamış yağ asidi miktarının farklı olması, kullanılan yağın ekstraksiyon koşulları (soğuk pres, çözücü ektraksiyonu vb.) kullanılan oleojelatörlerin yapısı, çeşidi ve konsantrasyonu, depolama şartları gibi etkenlerden kaynaklanmaktadır. Çalışmamızda doymamış yağ asitlerince çok zengin olan WGO kullanılması sebebiyle oleojellerin p-anisidin sayılarının literatürdeki diğer çalışmalara göre yüksek çıktığı düşünülmektedir Buna rağmen oleojel yapısının WGO'yu oksidasyona karşı koruduğu tespit edilmiştir (Lim ve diğ, 2017a). Ayrıca CDW oleojellerinin YBK değerlerinin yüksek olduğu ve kısa sürede kristalize olduğu görülmüştür.

Dolayısıyla CDW oleojellerinin sahip olduğu bu özellikler sayesinde oksidasyona daha dayanıklı olduğu düşünülmektedir.

4.3.4 Toplam polar antioksidan kapasite

Antioksidanların vücudumuzdaki toksik özellikte olan serbest radikalleri azaltma ya da yok etme kabiliyetleri vardır. Oksidatif stresin sebep olduğu hastalıkları (kanser, kardiyovasküler hastalıklar vb.) ve serbest radikallerin olumsuz etkilerini önlemek için antioksidanların insan beslenemsinde rolü çok büyüktür. Antiksidanlar içerdikleri fitokimyasallarla oksidan ve antioksidan dengesini sağlayarak oksidatif stresin önüne geçmekte ve hastalıklara karşı koruyucu etki göstermektedir. Bu nedenle yüksek miktarda antioksidan ihtiva eden besin gruplarının araştırılması ve bu besinlerin daha çok tüketilmesi önerilmektedir (Pathirana ve diğ, 2005). Bu yöntemde antioksidanlar hidrojen peroksit varlığında metmiyoglobinin peroksidaz aktivitesi ile ABTS radikalleri meydana getirir ve radikal oluşumundaki azalma 734 nm‟de ölçülür (Bondet vd., 1997).

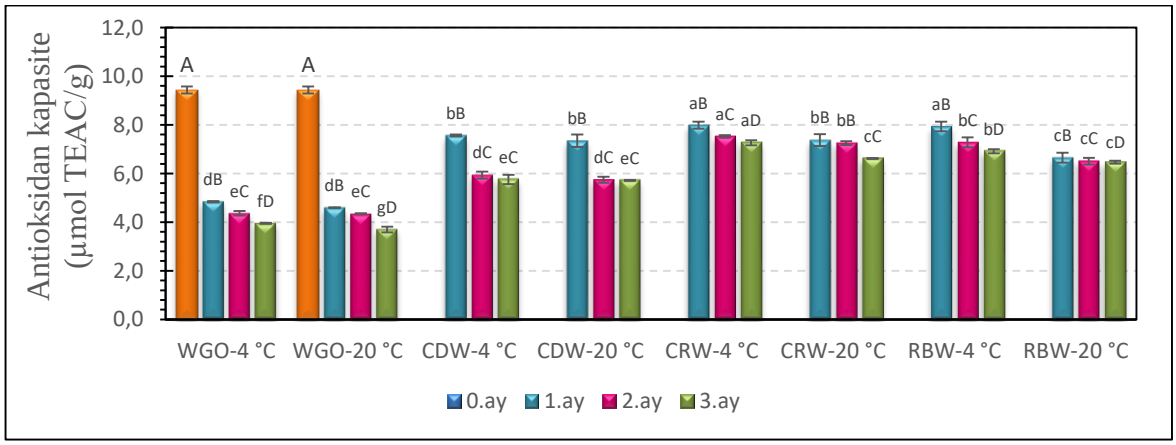
WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu antioksidan kapasitelerinde oluşan değişim WGO oleojellerinin 90 günlük depolama boyunca antioksidan kapasite değerleri Çizelge 4.11 ve Şekil 4.13'de verilmiştir. WGO'nun antioksidan kapasite değerleri 4.84-3.69 µmol TEAC/g arasında değiştiği, CDW oleojellerinin antioksidan kapasite değerleri 7.56-5.76 µmol TEAC/g arasında değiştiği, CRW oleojellerinin antioksidan kapasite değerlerinin 7.98-7.26 µmol TEAC/g arasında değiştiği ve RBW oleojellerinin antioksidan kapasite değerlerinin 7.93-6.46 µmol TEAC/g arasında değiştiği belirlenmiştir. Söz konusu farklılığın oleojeller üretilirken kullanılan oleojelatörlerin (CDW, CRW, RBW) farklı olması sebebiyle olduğu düşünülmüştür. WGO ve tüm oleojellerde 4 °Cdeki değerlerin 20 °Cdeki değerlere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca 90 günlük depolama sonunda WGO'nun antiksidan kapasitesinin üretilen oleojellere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Depolama süresince tüm ruşeym örneklerinin ABTS değerlerinde bir azalış görülmektedir. Bu azalışın sebebi antioksidan aktivite gösteren bileşenlerin enzim, pH, sıcaklık, oksijen, ışık vb. nedenlerle tahrip olmasıdır (Açıkgözoğlu, 2008). Bu bileşenler tokoferoller veya karotenoitlerdir (Brandolini ve Hidalgo, 2012). Çünkü tokoferollerin ve karotenoitlerin de depolama stabilitesi yüksek olmayabilir. Ayrıca oldukça farklı antioksidan kapasite tayin yöntemlerinin uygulanması (DPPH, TEAC, FRAP, ORAC, CUPRAC vb.) ve bulunan sonuçların % inhibisyon olarak verilebildiği gibi, birbirinden oldukça farklı birimlerle de

ifade edilebilmesi (mg/g, µmol/g, ug/g vb.) literatürdeki antioksidan aktivite ile ilgili sonuçların karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Depolama sıcaklığına bakıldığında CDW-4 ve CDW-20 hariç ($p>0.05$) oleojeller arasında ve oleojellerin 4 °C'de ve 20 °C'deki antioksidan değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). Bu farklılıkların sebebi kullanılan oleojelatörlerin farklı olmasından ve oda sıcaklığındaki yağın daha fazla hidrolitik ve oksidatif reaksiyona maruz kalmasıdır. Örneklerin farklı depolama aylarındaki antioksidan değerlerine bakıldığında anlamlı farklılıklar görülmüştür ($p<0.05$). Bu durum depolama süresi arttıkça yağdaki oksidatif reaksiyonların artmasından kaynaklanmaktadır ($p<0.05$).

Çizelge 4.11 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince antioksidan kapasitesindeki değişim (µmol TEAC/g) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1.ay	2.ay	3.ay
WGO-4 °C	9.43 ± 0.14A	4.84 ± 0.02dB	4.37 ± 0.09eC	3.95 ± 0.02fD
WGO-20 °C	9.43 ± 0.14A	4.60 ± 0.01dB	4.35 ± 0.02eC	3.69 ± 0.12gD
CDW-4 °C	-	7.56 ± 0.04bB	5.94 ± 0.15dC	5.76 ± 0.19eC
CDW-20 °C	-	7.35 ± 0.26bB	5.74 ± 0.12dC	5.72 ± 0.02eC
CRW-4 °C	-	7.98 ± 0.15aB	7.53 ± 0.05aC	7.26 ± 0.11aD
CRW-20 °C	-	7.37 ± 0.24bB	7.25 ± 0.08bB	6.62 ± 0.01cC
RBW-4 °C	-	7.93 ± 0.20aB	7.28 ± 0.21bC	6.91 ± 0.08bD
RBW-20 °C	-	6.65 ± 0.21cB	6.51 ± 0.14cC	6.46 ± 0.06cD

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.13 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin antioksidan kapasitesinin değişimi (µmol TEAC/g).

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

WGO'nun ABTS yöntemiyle antioksidan kapasitesinin incelendiği bir çalışmada WGO'nun antioksidan kapasitesi 6.43 μmol TEAC/100 g olarak bulunmuş (Zou ve diğ, 2018), benzer bir çalışmada 86.7 mg Trolox/ L yağ olarak bulunmuştur (Velickovska ve diğ, 2018). WGO'nun bioktif bileşenlerinin incelendiği bir çalışmada WGO'nun ABTS yöntemiyle yapılan antioksidan analizinde antioksidan kapasitenin 270 μmol Trolox/g olduğu tespit edilmiştir (Rebolleda ve diğ, 2020). Görüldüğü gibi literatürdeki sonuçlarla çalışmamızda elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir. Bu farklılıkların WGO'nun ekstraksiyon yöntemi, depolama şartları (sıcakılık-süre), deopolama süresi boyunca meydana gelen oksidasyon bileşikleri, buğdayın yetiştiği iklim koşulları gibi nedenlerden dolayı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca antioksidan aktivite analizi için hazırlanan ekstraktlarda değişik çözücüler kullanılması (metanol, etanol, hekzan, su vb.) ve bunların oranaları da sonucların fgarklı çıkmasına yol açmış olabilir. Bunların yanısıra çalışamızda WGO'nun oleojelasyon yöntemiyle yapılandırılması da WGO'yu bu bahsedilen biyoaktif bileşenlerin kaybına karşı koruyucu etki göstermiştir.

4.3.5 Tokoferol bileşimindeki değişim

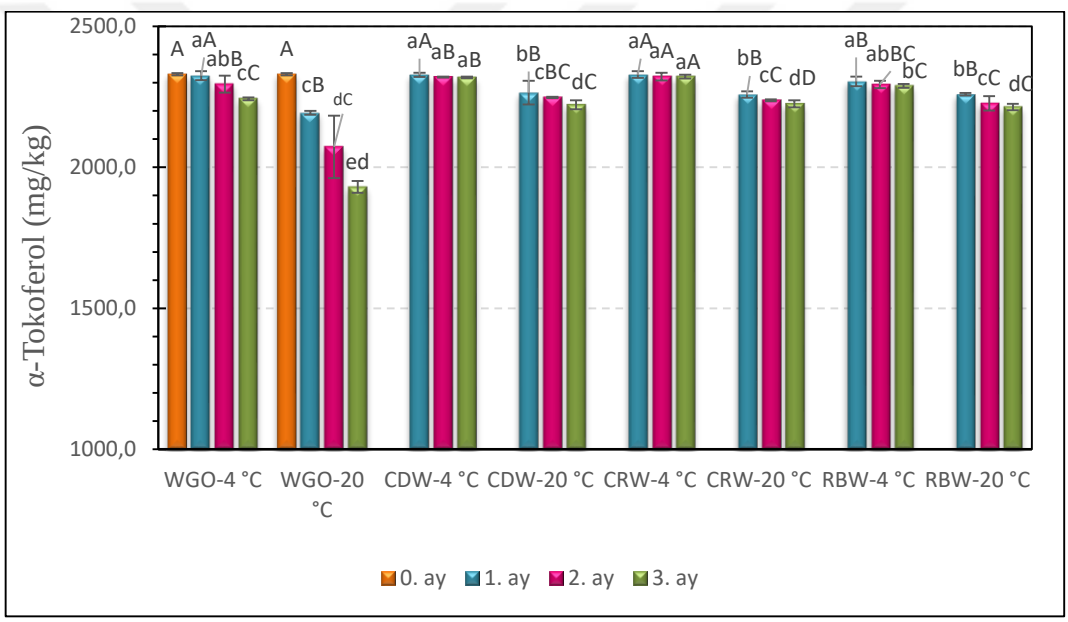
Vitamin E hücrelerde bulunan ve yağda çözünebilen bir antioksidandır. E vitamini tokoferoller olarak bilinen ve yüksek antioksidan özellikleri olan metabolitlerdir. Bitkiler tarafından üretilen E vitamininin kalp damar hastalıkları ve kanser gibi insan sağlığı açısından önemli hastalıklarda olumlu etkileri rapor edilmiştir (Sezer, 2017). Doğada yan zincirlerinin doygunluğu ve metilasyonu bakımından birbirinden farklı α, β, γ ve δ-tokoferol ile α, β, γ ve δ-tokotrienol isminde sekiz tip vitamin E bulunur. Plazmada en fazla olarak bulunan ve en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olanı ise α-tokoferoldür. Tokoferoller insan vücudu için alınması gereken esansiyel olan antioksidan bileşiklerdir ve dışarıdan alınması gerekir. Hücre membranının yapısı ve fonksiyonu açısından önemli olan doymamış yağ asitlerinin korunmasında rol oynar. Tokoferoller önemli biyolojik aktivitesi ile bitkisel yağları oksidasyona karşı korumaktadırlar (Çaylak, 2011). WGO'nun, bitkisel yağlar arasında en yüksek tokoferol miktarına sahip olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir. Sabunlaşmayan madde açısındanda zengin olan WGO, bu maddelerin bir kısmını, fitosteroller ve tokoferollerden oluşturmaktadır (Ören, 2013). WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu α-tokoferol miktarlarında oluşan değişim Çizelge 4.12 ve Şekil 4.14'de verilmiştir. Buna göre örneklerin α-tokoferol miktarlarının 2329-1930 mg/kg arasında değiştiği görülmüştür.

En yüksek α-tokoferol miktarına sahip oleojelin RBW-4 oleojelinin, en düşük α-tokoferol miktarına sahip oleojelin CDW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.13 ve Şekil 4.15'de WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu β+ɣ-tokoferol miktarlarında oluşan değişim verilmiş olup buna göre; örneklerin β+ɣ-tokoferol miktarlarının 1716-979 mg/kg arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek β+ɣ-tokoferol miktarına sahip oleojelin CDW-4 oleojelinin, en düşük β+ɣ-tokoferol miktarına sahip oleojelin RBW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu δ-tokoferol miktarlarında oluşan değişim Çizelge 4.14 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Buna göre örneklerin δ-tokoferol miktarlarının 213-912 mg/kg arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek δ-tokoferol miktarına sahip oleojelin CRW-4 oleojelinin, en düşük δ-tokoferol miktarına sahip oleojelin RBW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.15 ve Şekil 4.17'de örneklerin toplam tokoferol miktarlarına bakıldığında ise değerlerin 4956-3123 mg/kg arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek toplam tokoferol miktarına sahip oleojelin CRW-4 oleojelinin, en düşük toplam tokoferol miktarına sahip oleojelin RBW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. Tüm örneklerde 4 °C'deki örneklerin tokoferol miktarlarının, 20 °C'deki örneklerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Depolama süresinde örneklerin tokoferol miktarlarında azalma tespit edilmiştir. Tüm oleojellerin tokoferol miktarlarının WGO'dan yüksek olduğu saptanmıştır. Dolayısyla oleojel yapısının tokoferollerin kaybına karşı bir koruyucu etki gösterdiği saptanmıştır. Depolama sıcaklığına bakıldığında oleojeller arasında ve oleojellerin 4 °C'de ve 20 °C'deki tokoferol değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). Bu farklılıkların sebebi kullanılan oleojelatörlerin farklı olmasından ve oda sıcaklığındaki yağın daha fazla hidrolitik ve oksidatif reaksiyona maruz kalmasıdır. Örneklerin farklı depolama aylarındaki tokoferol değerlerine bakıldığında anlamlı farklılıklar görülmüştür (CRW-4 hariç) ($p<0.05$). Bu durum depolama süresi arttıkça yağdaki oksidatif reaksiyonların artmasından kaynaklanmaktadır ($p<0.05$)

Çizelge 4.12 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince α-tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	2330.4 ± 4.2A	2325.4 ± 15.8aA	2294.8 ± 30.3abB	2243.2 ± 5.2cC
WGO-20 °C	2330.4 ± 4.2A	2193.2 ± 6.8cB	2072.8 ± 110.9dC	1930.3 ± 21.1eD
CDW-4 °C	-	2328.2 ± 7.5aA	2320.4 ± 1.7aB	2318.7 ± 2.7aB
CDW-20 °C	-	2264.6 ± 41.8bB	2247.4 ± 2.2bcBC	2221.8 ± 16.3dC
CRW-4 °C	-	2329.1 ± 12.5aA	2321.7 ± 13.6aA	2321.5 ± 6.7aA
CRW-20 °C	-	2258.2 ± 11.6bB	2237.5 ± 3.4cC	2225.2 ± 12.9dD
RBW-4 °C	-	2305.1 ± 16.9aB	2293.7 ± 13.2abBC	2289.1 ± 6.7bC
RBW-20 °C	-	2259.2 ± 4.9bB	2226.7 ± 25.3cC	2214.2 ± 11.3dC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



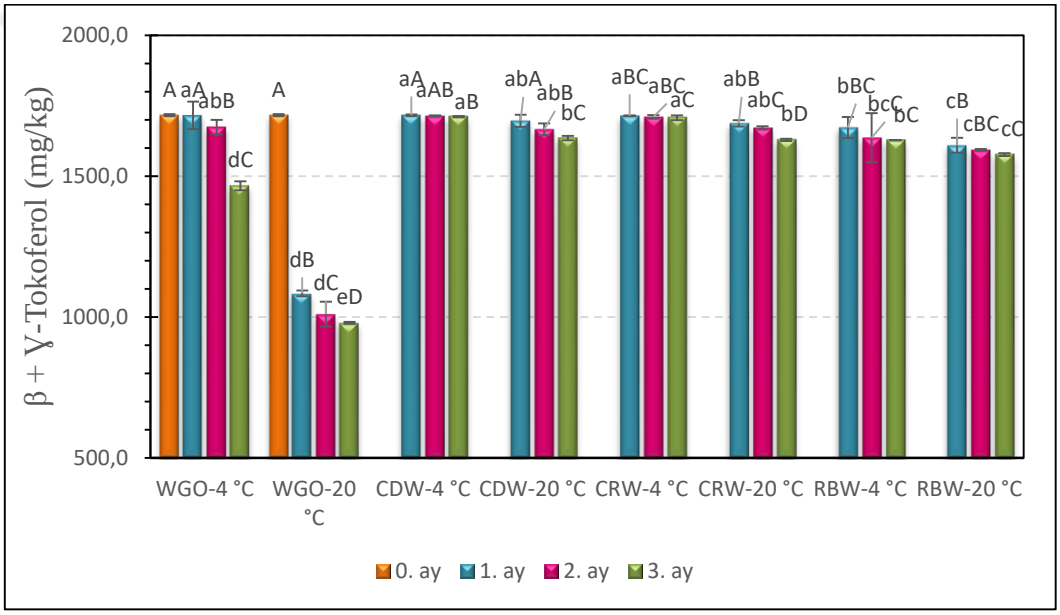
Şekil 4.14 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince α-tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.13 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β + Ɣ-Tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	1717.2 ± 3.3A	1715.7 ± 48.7aA	1674.7 ± 25.6abB	1465.7 ± 16.0dC
WGO-20 °C	1717.2 ± 3.3A	1083.9 ± 10.4dB	1009.9 ± 43.8dC	979.2 ± 3.8eD
CDW-4 °C	-	1716.5 ± 2.4aA	1713.9 ± 1.3aAB	1711.4 ± 2.2aB
CDW-20 °C	-	1696.5 ± 21.1abA	1666.2 ± 21.1abB	1634.5 ± 8.0bC
CRW-4 °C	-	1714.5 ± 0.9aBC	1710.4 ± 6.0aBC	1707.7 ± 8.6aC
CRW-20 °C	-	1687.5 ± 11.4abB	1671.1 ± 5.6abC	1629.2 ± 4.0bD
RBW-4 °C	-	1672.4 ± 37.9bBC	1636.6 ± 87.0bcC	1627.7 ± 0.6bC
RBW-20 °C	-	1609.4 ± 26.5cB	1593.4 ± 3.2cBC	1576.6 ± 4.8cC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



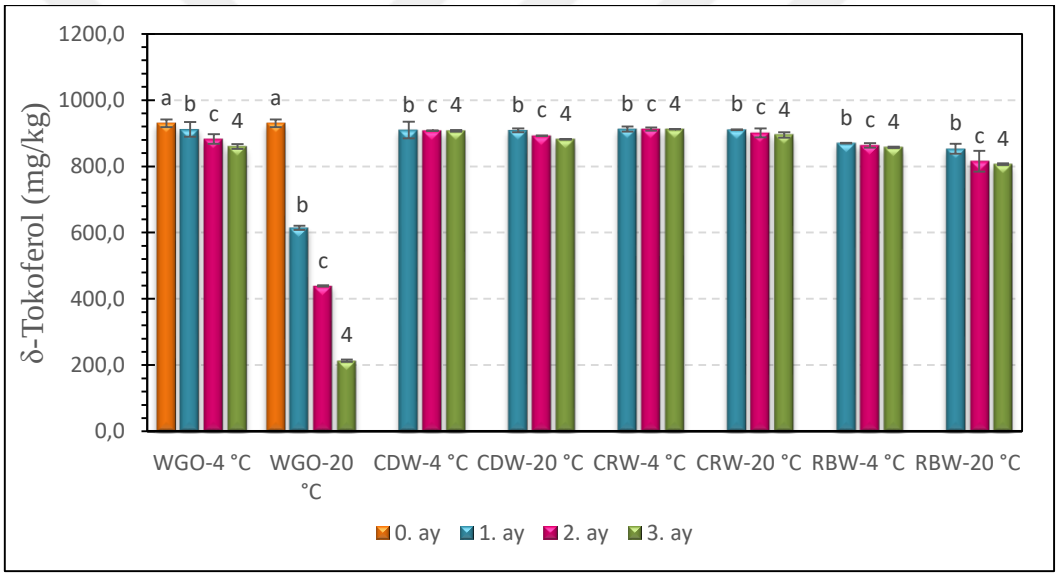
Şekil 4.15 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β + Ɣ-Tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.14 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince δ-Tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	911.6 ± 22.2aA	882.5 ± 14.6cB	859.6 ± 7.2dC
WGO-20 °C	614.5 ± 5.8dB	438.7 ± 1.8fC	213.5 ± 3.4fD
CDW-4 °C	909.5 ± 25.3aB	907.6 ± 0.2abB	907.1 ± 2.7aB
CDW-20 °C	908.8 ± 6.0aB	892.3 ± 1.3bcC	881.8 ± 0.7cD
CRW-4 °C	912.5 ± 7.9aB	912.6 ± 4.6aB	912.1 ± 0.8aB
CRW-20 °C	911.2 ± 1.0aB	901.0 ±13.9abBC	894.9 ± 8.4bC
RBW-4 °C	870.1 ± 0.5bB	863.5 ± 7.1dBC	857.4 ± 2.1dC
RBW-20 °C	852.9 ± 14.8cB	815.5 ± 31.5eC	806.7 ± 2.4eC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



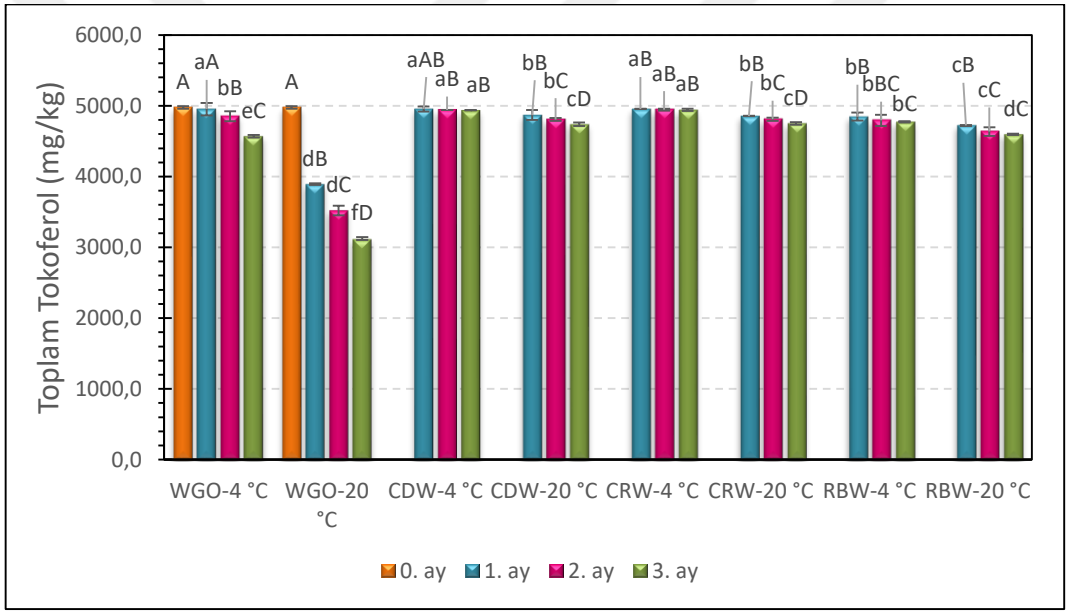
Şekil 4.16 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince δ-Tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.15 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Toplam Tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	4952.8 ± 86.7aA	4852.1 ± 70.5bB	4568.5 ± 18.0eC
WGO-20 °C	3891.6 ± 11.4dB	3521.4 ± 68.9dC	3123.0 ± 20.7fD
CDW-4 °C	4954.2 ± 35.2aAB	4941.9 ± 0.5aB	4937.3 ± 2.2aB
CDW-20 °C	4869.9 ± 69.0bB	4805.9 ± 20.2bC	4738.2 ± 24.9cD
CRW-4 °C	4956.2 ± 3.7aB	4944.7 ± 12.2aB	4941.3 ± 16.1aB
CRW-20 °C	4856.9 ± 1.2bB	4809.6 ± 22.8bC	4749.4 ± 17.3cD
RBW-4 °C	4847.6 ± 55.3bB	4793.8 ± 80.9bBC	4774.3 ± 8.2bC
RBW-20 °C	4721.6 ± 6.8cB	4635.6 ± 60.0cC	4597.5 ± 8.8dC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.17 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Toplam Tokoferol miktarındaki (mg/kg) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

WGO'nun biyoktif bileşenlerinin incelendiği bir çalışmada 1 g WGO'nun yaklaşık 2188 mg/kg toplam tokoferol içerdiği belirtilmiştir. Bunun %53.9 α-tokoferol, 18.2 'si β-tokoferol 22.5' i γ-tokoferol olduğu rapor edilmiştir (Gustone ve diğ, 1994). Benzer bir çalışmada WGO'nun α-tokoferol içeriği 1717 mg/kg olarak belirlenmiştir. Literatürde bu değerin 1300-2500 mg/kg arasında değiştiği bildirilmiştir. Değerlerde görülen farklılık buğdayın çeşidine ve depolama koşullarına bağlı olabileceği gibi WGO'nun farklı yöntemlerle ekstrakte edilmesine de bağlı olabileceği bildirilmiştir (Şeran, 2011). Farklı buğday

çeşitlerinden elde edilen WGO'ların α-tokoferol içeriklerinin belirlendiği bir çalışmada α-tokoferol miktarının 1343-2176 mg/kg arasında değiştiği tespit edilmiş ve farklı buğday çeşitlerinin α-tokoferol içeriklerinin farklı olduğunu ifade edilmiştir (Güven, 2012). Yapılan benzer çalışmalarda hekzan ile ekstrakte edilmiş WGO'nun α-tokoferol içeriği 1390 mg/kg, SC-CO_2 ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen WGO'da bu değerin 2560 mg/kg olarak (Eisenmenger ve Dunford, 2008), hekzan ve kloroform/metanol çözücülerini kullanarak elde ettikleri WGO'da α-tokoferol değerlerini sırasıyla, 1640 ve 1665 mg/kg olarak belirlemişlerdir (El-Shami ve diğ. 2011). WGO'nun iki farklı yöntemle ekstrakte edildiği bir çalışmada, süperkritik akışkan ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağın α-tokoferol içeriğinin 2768 mg/kg, çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen yağın α-tokoferol içeriğinden 154.4 mg/kg olduğunu bildirmişlerdir (Jian ve Nu, 2011). Literatürde yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletilerek stabilize edilen ruşeymlerin α- tokoferol içeriklerinde önemli kayıplar olduğunu bildiren çalışmalar mevcuttur (Srivastava ve diğ, 2007). Bir başka çalışmada WGO'nun α-tokoferol miktarı 2050 mg/kg yağ, , ɣ-tokoferol miktarının 107 mg/kg yağ olduğu rapor edilmiştir (Minar, 2014). WGO'daki toplam tokoferol aralığı, buğday tohumu çeşitlerine ve ekstraksiyon yöntemlerine bağlı olarak 1300 ila 3839 mg/kg arasında rapor edilmiş olup %96'dan fazlası α- ve β-tokoferol olduğu belirtilmiştir (Brandolini ve Hidalgo, 2012). Benzer bir çalışmada α-tokoferol miktarının 1159 mg/kg yağ olarak bulunmuştur (Lee ve diğ, 2013). α-tokoferol için elde edilen bulgular değerlendirildiğinde, depolama sıcaklığının örneklerin α-tokoferol miktarında kayıplara neden olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple sıcaklık-süre kombinasyonu düşük seviyelerde tutulmalı, etkin bir stabilizasyon sağlanmalıdır. Depolama sıcaklığının artmasıyla beraber α-tokoferol miktarındaki kayıplar artmaktadır. Bu sebeple uzun süreli depolamalarda düşük sıcaklıklar (-18 °C) tercih edilmelidir. WGO'nun β-tokoferol miktarlarının incelendiği çalışmalara bakıldığında ; 1003 mg/kg yağ (Zou, 2018), 806 mg/kg yağ, ɣ-tokoferol miktarının ise 107 mg/kg yağ (Minar, 2014) olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Yapılan benzer çalışmalarda WGO'nun β+ɣ-tokoferol miktarının 627.1 mg/kg yağ (Wang ve diğ, 2017), 2496 mg/kg yağ (Lee ve diğ, 2013) olarak bidirilmiştir. WGO'nun tokoferol miktarlarının hesaplandığı bir çalışmada WGO'nun δ-tokoferol miktarının 284.4 mg/kg yağ olarak bulunmuştır (Wang ve Shadi, 2017). Görüldüğü gibi literatürdeki sonuçlarla çalışmamızda elde edilen sonuçlar arasında benzerlikler ve farklılıklar mevcuttur. Bu farklılıkların WGO'nun ekstraksiyon yöntemi, depolama şartları (sıcakılık-süre), deopolama süresi boyunca meydana gelen oksidasyon bileşikleri, buğdayın yetiştiği iklim koşulları gibi nedenlerden dolayı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca çalışamızda WGO'nun oleojelasyon yöntemiyle yapılandırılması

da WGO'yu bu bahsedilen biyoaktif bileşenlerin kaybına karşı koruyucu etki gösterdiği tespit edilmiştir.

4.3.6 Sterol bileşimindeki değişim

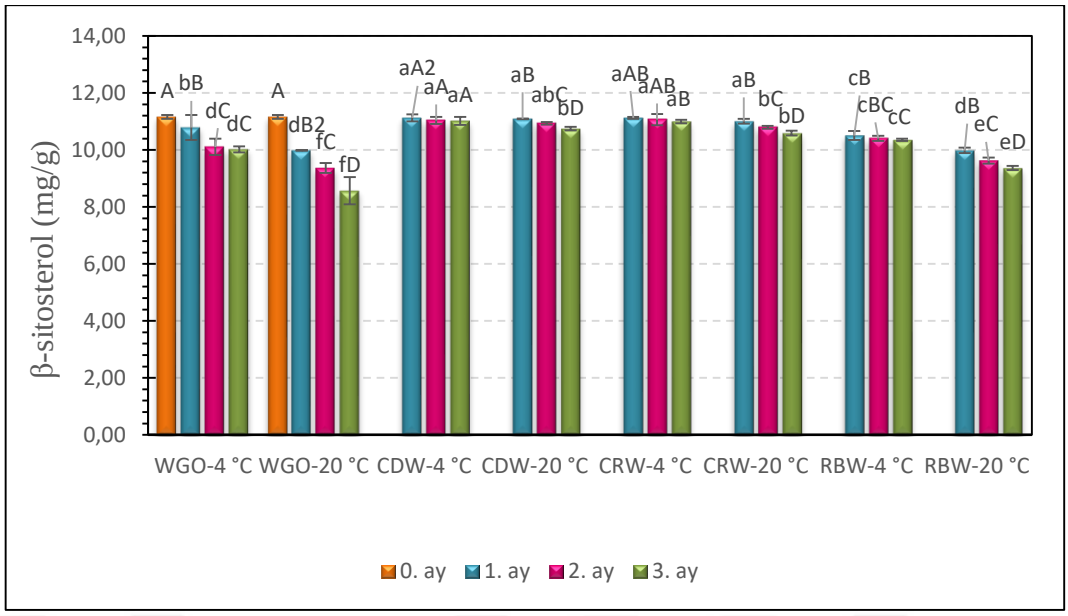
İnsan sağlığı için bir takım biyoktif özelliklere sahip olan fitosteroller, kolesterolün bağırsaktaki emilimini önleyerek kandaki LDL-kolesterol düzeyini düşürmektedirler. Ayrıca fitosterollerin kansere karşı koruyucu etkilerinin yanı sıra antibakteriyel, antifungal ve antiülser etkileri de bilinmektedir. Bütün bitkisel kökenli gıdalardan elde edilebilen fitosteroller, fonksiyonel gıda bileşenleri olarak gıdalara ilave edilmektedir (Taşan, 2008). Ayrıca WGO'da kolestrolü düşürücü etkisi olduğu bilinen iki alkol grubu mevcuttur. Bunlar; polikasonoller ve fitosterollerdir (Eisenmenger ve Dunford., 2008). β-sitostreol (%63) ve kampesterol (%27) ruşeymde bulunan başlıca fitosterollerdir (Karadeniz, 2015). Fitosteroller ruşeym yağrının sabunlaşmayan kısmımn major bileşenleridir. WGO diğer ticari yağlara göre daha yüksek oranda fitosterol içermektedir. Sitosterol (%60-70), kampesterol (%20-30) WGO'da bulunan başlıca iki steroldür. WGO'daki fitosterollerin çoğu ester formunda bulunmaktadır (Ören, 2013). WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu β-sitosterol miktarlarında (mg/g) oluşan değişim Çizelge 4.16 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Buna göre örneklerin β-sitosterol miktarlarının 11.13-8.57 mg/g arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek β-sitosterol miktarına sahip oleojelin CRW-4 oleojelinin, en düşük β-sitosterol miktarına sahip oleojelin RBW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu stigmasterol+kampasterol miktarlarında (mg/g) oluşan değişim Çizelge 4.17 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. Buna göre stigmasterol+kampasterol miktarlarının 5.59-4.11 mg/g arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek stigmasterol+kampasterol miktarına sahip oleojelin CRW-4 oleojelinin, en düşük stigmasterol+kampasterol miktarına sahip oleojelin RBW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.18 ve Şekil 4.20'de WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu toplam sterol miktarındaki (mg/g) değişim verilmiştir. Buna göre toplam sterol miktarlarının 16.72-13.48 mg/g arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek toplam sterol miktarına sahip oleojelin CRW-4 oleojelinin, en düşük toplam sterol miktarına sahip oleojelin RBW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. Tüm örneklerde 4 °C'deki örneklerin sterol miktarlarının, 20 °C'deki örneklerden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Depolama süresinde örneklerin sterol miktarlarında azalma tespit edilmiştir. Tüm oleojellerin sterol miktarlarının depolama süresince WGO'dan yüksek olduğu saptanmıştır. Depolama sıcaklığının örneklerin sterol miktarları üzerine önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür ($p<0.05$). görülen farklılıklarının sebebi kullanılan oleojelatörlerin farklı olmasından ve oda sıcaklığındaki yağın daha fazla hidrolitik ve oksidatif reaksiyona maruz kalmasındandır. Aynı şekilde depolama süresininde (CDW-4 hariç $p>0.05$) örneklerin sterol miktarları üzerinde etkisinin önemli olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). Bu durum depolama süresi arttıkça yağdaki oksidatif reaksiyonların artmasından kaynaklanmaktadır .

Çizelge 4.16 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β-sitosterol miktarındaki (mg/g) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	11.16 ± 0.06A	10.79 ± 0.44bB	10.11 ± 0.29dC	10.02 ± 0.11dC
WGO-20 °C	11.16 ± 0.06A	9.99 ± 0.01dB	9.37 ± 0.18fC	8.57 ± 0.48fD
CDW-4 °C	-	11.12 ± 0.12aA	11.03 ± 0.12aA	11.02 ± 0.14aA
CDW-20 °C	-	11.09 ± 0.01aB	10.94 ± 0.05abC	10.75 ± 0.06bD
CRW-4 °C	-	11.13 ± 0.03aAB	11.06 ± 0.19aAB	11.00 ± 0.06aB
CRW-20 °C	-	11.01 ± 0.09aB	10.80 ± 0.05bC	10.59 ± 0.09bD
RBW-4 °C	-	10.50 ± 0.16cB	10.41 ± 0.09cBC	10.35 ± 0.04cC
RBW-20 °C	-	9.98 ± 0.09dB	9.62 ± 0.10eC	9.37 ± 0.07eD

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



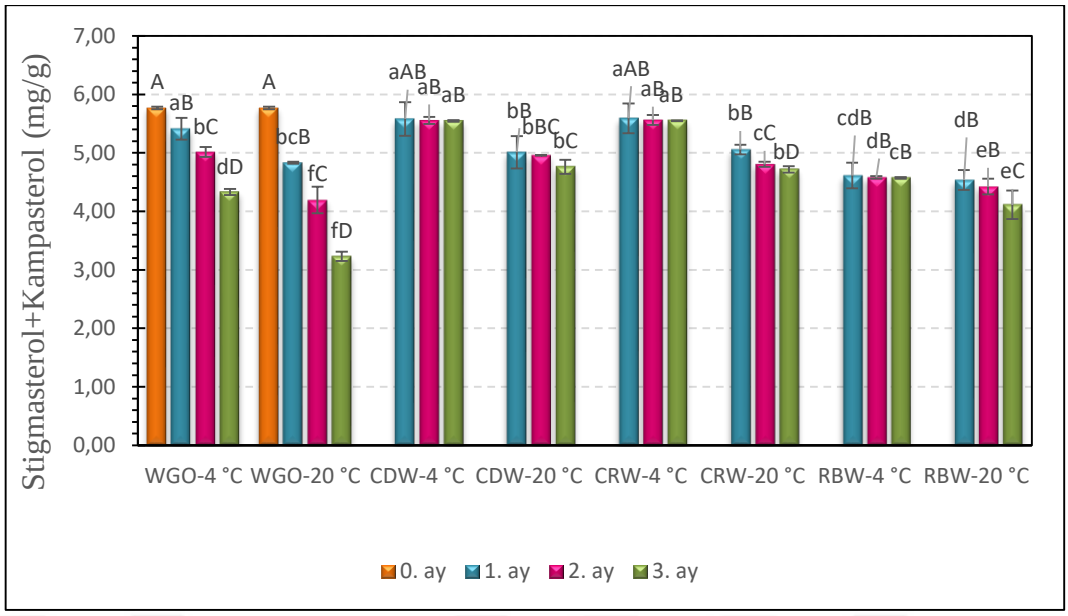
Şekil 4.18 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β-sitosterol miktarındaki (mg/g) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.17 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Stigmasterol+Kampasterol miktarındaki (mg/g) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	5.77 ± 0.02A	5.41 ± 0.19aB	5.01 ± 0.09bC	4.33 ± 0.05dD
WGO-20 °C	5.77 ± 0.02A	4.83 ± 0.02bcB	4.19 ± 0.23fC	3.23 ± 0.08fD
CDW-4 °C	-	5.58 ± 0.29aAB	5.56 ± 0.06aB	5.55 ± 0.01aB
CDW-20 °C	-	5.01 ± 0.28bB	4.96 ± 0.00bBC	4.76 ± 0.12bC
CRW-4 °C	-	5.59 ± 0.25aAB	5.56 ± 0.09aB	5.55 ± 0.00aB
CRW-20 °C	-	5.06 ± 0.08bB	4.81 ± 0.04cC	4.72 ± 0.05bD
RBW-4 °C	-	4.61 ± 0.22cdB	4.58 ± 0.02dB	4.57 ± 0.01cB
RBW-20 °C	-	4.54 ± 0.17dB	4.42 ± 0.14eB	4.11 ± 0.24eC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



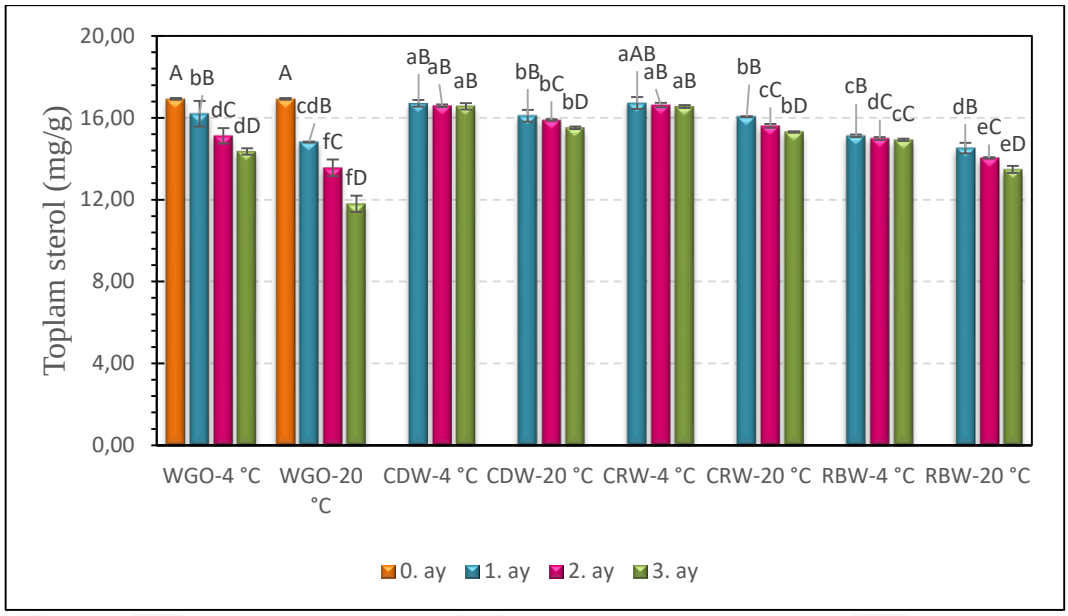
Şekil 4.19 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Stigmasterol+Kampasterol miktarındaki (mg/g) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

.**Çizelge 4.18 :** Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Toplam sterol miktarındaki (mg/g) değişim

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	16.93 ± 0.04A	16.20 ± 0.63bB	15.12 ± 0.37dC	14.35 ± 0.16dD
WGO-20 °C	16.93 ± 0.04A	14.82 ± 0.02cdB	13.56 ± 0.41fC	11.80 ± 0.40fD
CDW-4 °C	-	16.70 ± 0.17aB	16.59 ± 0.06aB	16.56 ± 0.15aB
CDW-20 °C	-	16.10 ± 0.29bB	15.89 ± 0.04bC	15.51 ± 0.06bD
CRW-4 °C	-	16.72 ± 0.29aAB	16.63 ± 0.11aB	16.55 ± 0.07aB
CRW-20 °C	-	16.06 ± 0.00bB	15.60 ± 0.09cC	15.31 ± 0.03bD
RBW-4 °C	-	15.12 ± 0.06cB	14.99 ± 0.07dC	14.92 ± 0.06cC
RBW-20 °C	-	14.52 ± 0.26dB	14.05 ± 0.03eC	13.48 ± 0.17eD

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.20 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Toplam sterol miktarındaki (mg/g) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Soğuk pres metodu ile elde edilen WGO'da sterol analizi yapılan bir çalışmada 14.28 mg/g yağ β-sitosterol olarak bulunmuştur (Minar, 2014). Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve sopuk pres ile elde edilen WGO'ların sterol değerlerinin incelendiği bir çalışmada soğuk pres ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu metodu ile elde edilen WGO'larda sırasıyla %24.19 ve 23.44 kampesterol bulunurken, %60.98 ve 61.56 β-sitosterol bulunmuştur (Ören, 2013). Bir çalışmada WGO'nun kampesterol miktarının 6.49 mg/g yağ, stigmasterol miktarının 16.94 mg/g yağ, β-sitosterol miktarının 14.28 mg/g yağ olarak bulunduğu rapor edilmiştir (Minar ve diğ, 204). WGO'nun sterol miktarının incelendiği başka bir çalışmada yağın kampesterol miktarının %21.28, β-sitosterol miktarının %64.64 olarak bulunduğu bildirilmiştir (Li ve diğ, 2013). Görüldüğü gibi literatürdeki sonuçlarla çalışmamızda elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir. Bu farklılıkların WGO'nun ekstraksiyon yöntemi, depolama şartları (sıcakılık-süre), deopolama süresi boyunca meydana gelen oksidasyon bileşikleri, buğdayın yetiştiği iklim koşulları gibi nedenlerden dolayı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca çalışamızda WGO'nun oleojelasyon yöntemiyle yapılandırılması da WGO'yu sterollerin kaybına karşı koruyucu etki göstermiştir.

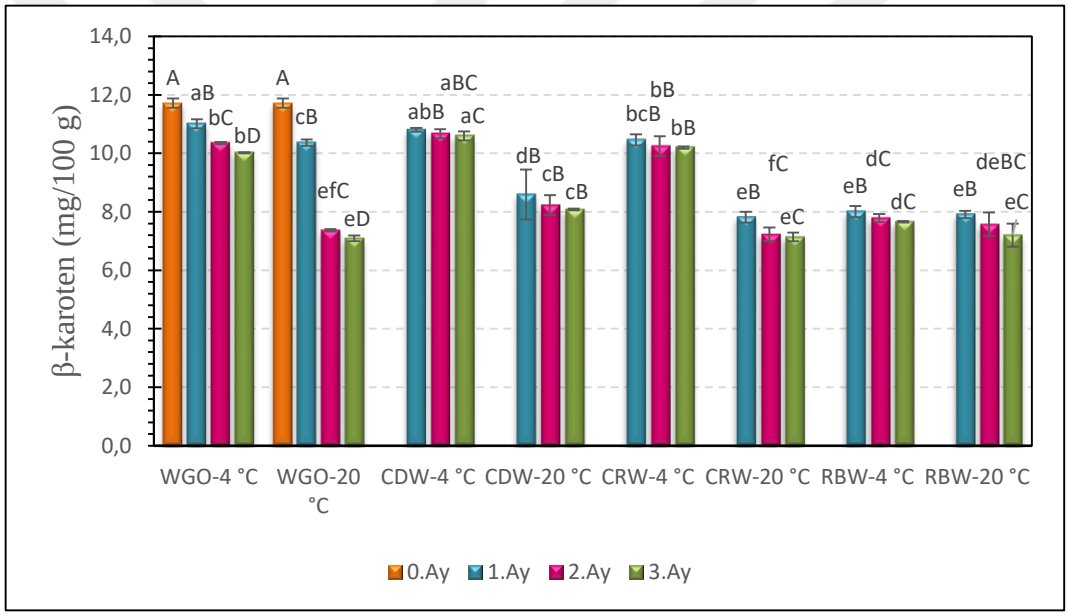
4.3.7 Karotenoitlerdeki değişim

Karotenoitler bitkilerde bulunan açık sarı-kırmızı arası renklerden sorumlu pigmentlerdir. Bazıları A vitamini ön maddesi olarak aktivite gösterirler. Bundan dolayı vücut için gerekli olan A vitamininin sentezi açısından önemlidirler. A vitamini eksikliği kalp-damar rahatsızlıkları ve kanser gibi hastalıklara sebebiyet verebilmektedir. Karotenoidler bünyelerinde barındırdıkları antioksidan özellikleri ile kanseri önleme ve geciktirmede etkilidirler. Karotenoitler, sağlık açısındn faydalı biyoaktif işlevselliğe sahip bir tür pigmenttir (Ötleş ve Yeşim, 2011). Bu bileşenlerin güçlü antioksidan aktiviteye sahip olmaları WGO'nun sağlık üzerinde etkisini ortaya koymaktadır. WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu β–karoten miktarındaki (mg/100 g) oluşan değişim Çizelge 4.19 ve Şekil 4.21'de verilmiştir. Buna göre β–karoten miktarlarının 11.01-7.09 mg/kg arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek β–karoten miktarına sahip oleojelin CRW-4 oleojelinin, en düşük β–karoten miktarına sahip oleojelin CRW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması sonucu lutein miktarındaki (mg/100 g) oluşan değişim Çizelge 4.20 ve Şekil 4.22'de verilmiştir. Buna göre lutein miktarlarının 2.73-2.03 mg/100 g arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek lutein miktarına sahip oleojelin CDW-4 oleojelinin, en düşük lutein miktarına sahip oleojelin RBW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.21 ve Şekil 4.23'de örneklerin toplam karotenoit miktarındaki (mg/100 g) değişim verilmiştir. Buna göre toplam karotenoit miktarlarının 13.65-9.35 mg/100 g arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek toplam karotenoit miktarına sahip oleojelin CDW-4 oleojelinin, en düşük toplam karotenoit miktarına sahip oleojelin RBW-20 oleojelinin olduğu saptanmıştır. Tüm örneklerde 4 °C'deki örneklerin karotenoit miktarlarnın, 20 °C'deki örneklerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Depolama süresince örneklerin karotenoit miktarlarının azalmaya eğilimli olduğu görülmüştür ($p<0.05$). Tüm oleojellerin karotenoit miktarlarının depolama boyunca WGO'dan yüksek olduğu saptanmıştır. Depolama sıcaklığına bakıldığında RBW oleojelleri hariç ($p>0.05$) oleojeller arasında ve oleojellerin 4 °C'de ve 20 °C'deki karotenoit değerleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). Bu farklılıkların sebebi kullanılan oleojelatörlerin farklı olmasından ve oda sıcaklığındaki yağın daha fazla hidrolitik ve oksidatif reaksiyona maruz kalmasıdır. Depolama süresinin örneklerin karotenoit miktarları üzerindeki etkisinin CDW-20 ve CRW-4 hariç ($p>0.05$) diğer örneklerde önemli olduğu görülmüştür ($p<0.05$).

Çizelge 4.19 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β-karoten miktarındaki (mg/100 g) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	11.72 ± 0.15A	11.01 ± 0.16aB	10.35 ± 0.04bC	10.02 ± 0.02bD
WGO-20 °C	11.72 ± 0.15A	10.37 ± 0.11cB	7.37 ± 0.03efC	7.09 ± 0.10eD
CDW-4 °C	-	10.80 ± 0.07abB	10.67 ± 0.16aBC	10.59 ± 0.15aC
CDW-20 °C	-	8.59 ± 0.85dB	8.23 ± 0.34cB	8.08 ± 0.02cB
CRW-4 °C	-	10.46 ± 0.19bcB	10.25 ± 0.34bB	10.20 ± 0.04bB
CRW-20 °C	-	7.81 ± 0.18eB	7.23 ± 0.23fC	7.14 ± 0.15eC
RBW-4 °C	-	8.01 ± 0.19eB	7.79 ± 0.14dC	7.66 ± 0.02dC
RBW-20 °C	-	7.91 ± 0.13eB	7.57 ± 0.41deBC	7.20 ± 0.40eC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



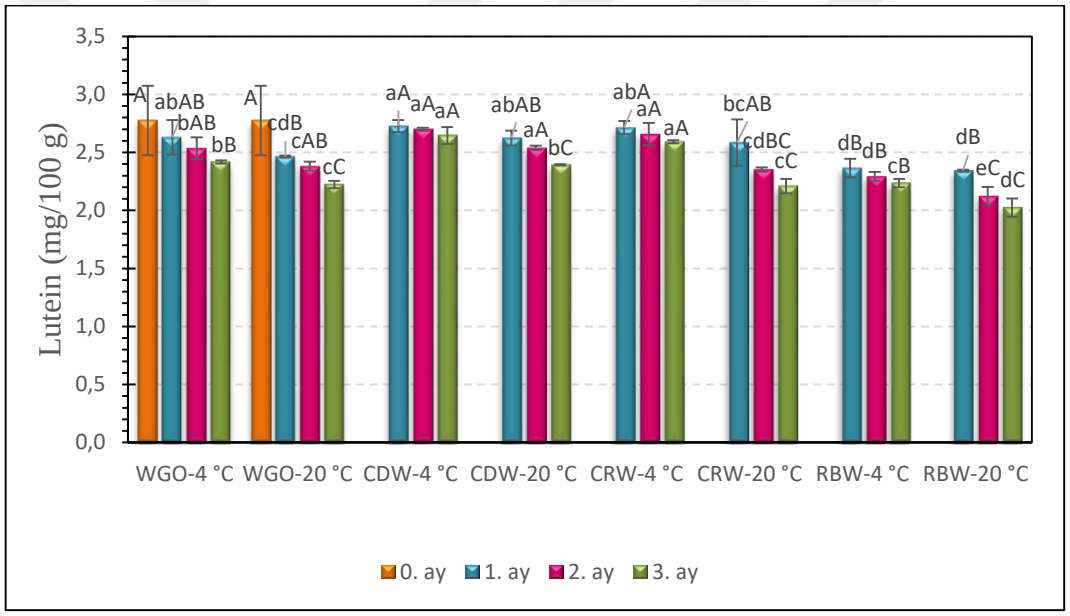
Şekil 4.21 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince β-karoten miktarındaki (mg/100 g) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.20 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince lutein miktarındaki (mg/100 g) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	0. ay	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	2.78 ± 0.30A	2.63 ± 0.15abAB	2.54 ± 0.09bAB	2.42 ± 0.01bB
WGO-20 °C	2.78 ± 0.30A	2.46 ± 0.01cdB	2.38 ± 0.04cAB	2.22 ± 0.03cC
CDW-4 °C	-	2.73 ± 0.05aA	2.70 ± 0.01aA	2.65 ± 0.07aA
CDW-20 °C	-	2.62 ± 0.07abAB	2.54 ± 0.02bBC	2.39 ± 0.01bC
CRW-4 °C	-	2.71 ± 0.06abA	2.66 ± 0.10aA	2.59 ± 0.01aA
CRW-20 °C	-	2.59 ± 0.20bcAB	2.35 ± 0.02cdBC	2.21 ± 0.06cC
RBW-4 °C	-	2.37 ± 0.08dB	2.29 ± 0.04dB	2.24 ± 0.04cB
RBW-20 °C	-	2.34 ± 0.01dB	2.12 ± 0.08eC	2.03 ± 0.08dC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



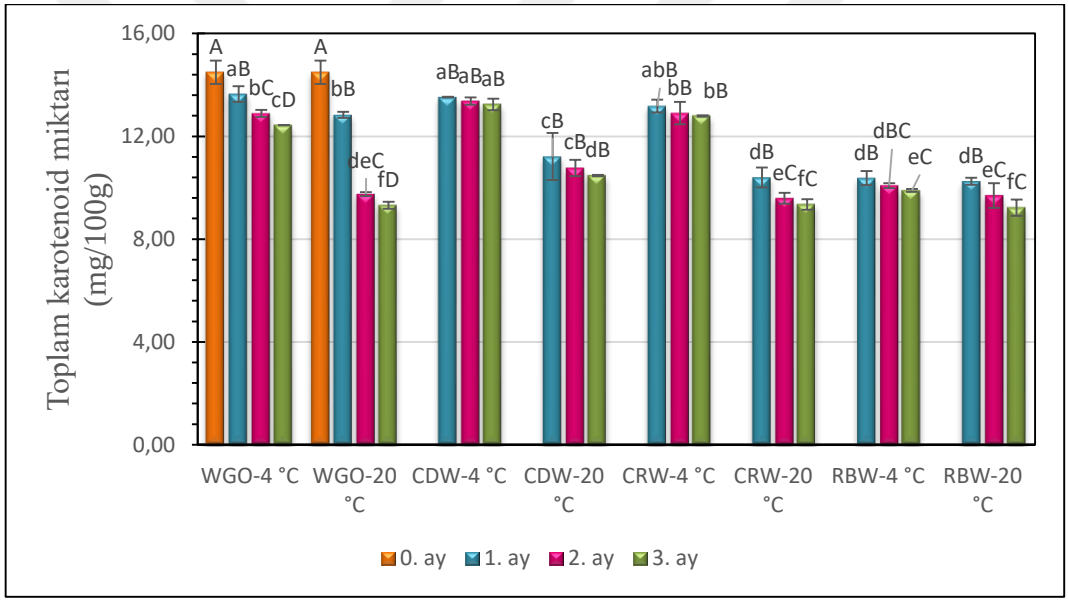
Şekil 4.22 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince lutein miktarındaki (mg/100 g) değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.21 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince Toplam karotenoit miktarındaki (mg/100 g) değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	0. ay	1. ay	2. ay	3. ay
WGO-4 °C	14.49 ± 0.45A	13.65 ± 0.31aB	12.89 ± 0.14bC	12.44 ± 0.00cD
WGO-20 °C	14.49 ± 0.45A	12.83 ± 0.12bB	9.75 ± 0.07deC	9.32 ± 0.13fD
CDW-4 °C	-	13.52 ± 0.01aB	13.37 ± 0.14aB	13.24 ± 0.23aB
CDW-20 °C	-	11.21 ± 0.92cB	10.77 ± 0.32cB	10.47 ± 0.02dB
CRW-4 °C	-	13.17 ± 0.25abB	12.91 ± 0.43bB	12.79 ± 0.03bB
CRW-20 °C	-	10.40 ± 0.38dB	9.59 ± 0.21eC	9.35 ± 0.21fC
RBW-4 °C	-	10.37 ± 0.27dB	10.08 ± 0.10dBC	9.89 ± 0.06eC
RBW-20 °C	-	10.25 ± 0.14dB	9.70 ± 0.49eC	9.23 ± 0.32fC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.23 : Örneklerin karotenoit miktarlarndaki değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

WGO'nun karotenoit içeriğinin incelendiği bir çalışmada WGO'nun karotenoit miktarının 12.5 mg/100 g oduğu saptanmış, ana bileşenlerin lutein ve β-karoten olduğu rapor edilmiştir (Kumar ve diğ, 2014). Benzer çalışmalarda WGO'nun toplam karotenoit miktarının 12.23 mg/100 g lutein miktarının 2.95 mg/100 g, β-karoten miktarının 2.42 mg/100 g olduğu rapor edilmiştir (Zou ve diğ, 2018). WGO'nun biyoaktif bileşiklerinin incelendiği diğer bir çalışmada lutein miktarının 2.9 mg/100 g, β-karoten miktarının 2.42 mg/100 g olduğu saptanmıştır (Kumar ve diğ, 2014). WGO'nun karotenoid mikrarının hesaplandığı başka bir

çalışmada lutein miktarının 2.46 mg/100 g yağ, β-karoten miktarının 0.83 mg/100 g yağ, toplam karotenoit miktarının 5.57 mg/100 g yağ olduğu saptanmıştır (Panfili ve diğ, 2003). Görüldüğü gibi literatürdeki sonuçlarla çalışmamızda elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir. Bu farklılıkların WGO'nun ekstraksiyon yöntemi, depolama şartları (sıcakılık-süre), deopolama süresi boyunca meydana gelen oksidasyon bileşikleri, buğdayın yetiştiği iklim koşulları gibi nedenlerden dolayı olabileceği düşünülmektedir. Depolam süresince meydana gelen oksidasyon bileşiklerinin varlığı nedeniyle karotenoit değerlerinde azalma görülmüştür. Ancak çalışmamızda WGO'nun oleojelasyon yöntemiyle yapılandırılması WGO'yu karotenoitlerin kaybına karşı koruyucu etki göstermiştir.

4.3.8 Renk analizi

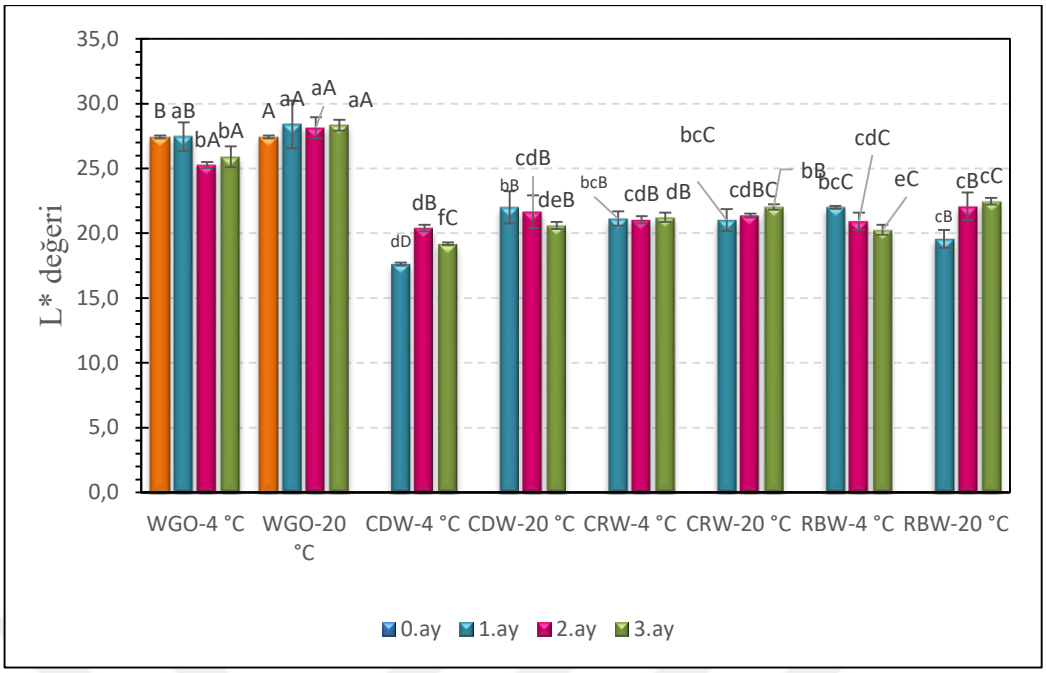
Buğday ruşeyminde renk, çeşit özelliği ve uygulanan stabilizasyon yöntemlerinin etkinliğini gösteren önemli bir kalite kontrol parametresidir. İyi bir ürün elde edebilmek için üründe meydana gelen renk değişimlerinin yakından takip edilmesi gerekmektedir. Örneğin üründe kahverengi pigmentlerin artış göstermeye başlaması, esmerleşme ve karamelizasyon reaksiyonlarının ilerlediğinin bir göstergesidir (Gili ve diğ, 2017). İşlenmemiş ham ruşeym kendine has açık sarı renktedir ve uygulanan doğru stabilizasyon teknikleri ruşeymin rengini ve lezzet profilini olumlu yönde etkilemektedir. WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması L^* değerlerinde oluşan değişim Çizelge 4.22 ve Şekil 4.24'de verilmiştir. CDW oleojellerinin L^* değerlerinin 22.00–17.63 arasında, CRW oleojellerin 22.03–21.03 arasında, RBW oleojellerin ise 22.00–19.57 değiştiği saptanmıştır. WGO oleojellerinden L^* değeri en yüksek oleojelin CRW oleojeli olduğu tespit edilmiştir. Aynı sıcaklıkta ve aynı süreyle depolanan WGO L^* değerlerinin oleojellerden farklı olduğu saptanmıştır. Depolama süresince L^* değerinde dalgalanmaların olduğu tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığının 1.ayda örneklerin L^* değerleri üzerinde WGO ve CRW hariç ($p>0.05$) etkisinin önemli olduğu görülmüştür ($p<0.05$). depolama sıcaklığının 2.ayda L^* kayda değer bir etkisi bulunmayıp ($p>0.05$), 3.ayda örnekler arasındaki farklılığın önemli olduğu saptanmıştır. Depolama sürelerinin L^* değerlerinin üzerine etkisine bakıldığında tüm aylarda WGO-20, CDW-20, CRW-4 önemsiz olduğu görülmüştür ($p>0.05$). Diğer örneklerin ise 2. ve 3. aydaki farklılıklarının önemsiz olduğu saptanmıştır ($p>0.05$). WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması a^* değerlerinde oluşan değişim Çizelge 4.23 ve Şekil 4.25'de verilmiştir. WGO'nun a^* değerlerinin depolama boyunca 3.3– 6.87 arasında, CDW oleojellerin a değerleri 2.07 –

1.77 arasında, CRW oleojellerin 1.60 – 1.20 arasında ve RBW oleojellerin ise 1.42– 2.23 arasında değiştiği belirlenmiştir. Depolama sıcaklıklarının *a** değerleri üzerine etkisinin 1.ayda önemli ($p<0.05$), 2. ve 3.aylarda önemsiz olduğu bulunmuştur ($p>0.05$). Aynı şekilde depolama sürelerinin de *a** değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür ($p>0.05$). WGO ve üç farklı oleojelatör ile oleojel haline getirilen WGO'nun 2 farklı sıcaklıkta 3 ay boyunca depolanması *b** değerlerinde oluşan değişim Çizelge 4.24 ve Şekil 4.26'de verilmiştir. WGO'nun *b** değerlerinin depolama boyunca 12.13 – 16.67 arasında, CDW oleojellerin *b** değerleri 6.83 – 5.47 arasında, CRW oleojellerin 4.60 – 5.40 arasında ve RBW oleojellerin ise 7.03 – 6.07 arasında değiştiği belirlenmiştir. Oleojellerin *a** (kırmızılık) ve *b** (sarılık) değerlerinin WGO'ya göre çok düşük olduğu saptanmıştır. Depolama sıcaklığının 1. ve 2.ayda örneklerin *b** değerindeki değişimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$). Ancak 3.ayda bu etkinin önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.22 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *L**değerindeki değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1.ay	2.ay	3.ay
WGO-4 °C	27.43 ± 0.12B	27.47 ± 1.10aB	25.27 ± 0.23bA	25.90 ± 0.79bA
WGO-20 °C	27.43 ± 0.12A	28.40 ± 1.84aA	28.13 ± 0.81aA	28.33 ± 0.42aA
CDW-4 °C	-	17.63 ± 0.12dD	20.40 ± 0.26dB	19.20 ± 0.10fC
CDW-20 °C	-	22.00 ± 1.25bB	21.67 ± 1.27cdB	20.60 ± 0.26deB
CRW-4 °C	-	21.13 ± 0.55bcB	21.03 ± 0.29cdB	21.23 ± 0.35dB
CRW-20 °C	-	21.03 ± 0.84bcC	21.37 ± 0.15cdBC	22.03 ± 0.21cB
RBW-4 °C	-	22.00 ± 0.10bB	20.93 ± 0.67cdC	20.27 ± 0.38eC
RBW-20 °C	-	19.57 ± 0.68cB	22.07 ± 1.07cB	22.47 ± 0.25cC

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



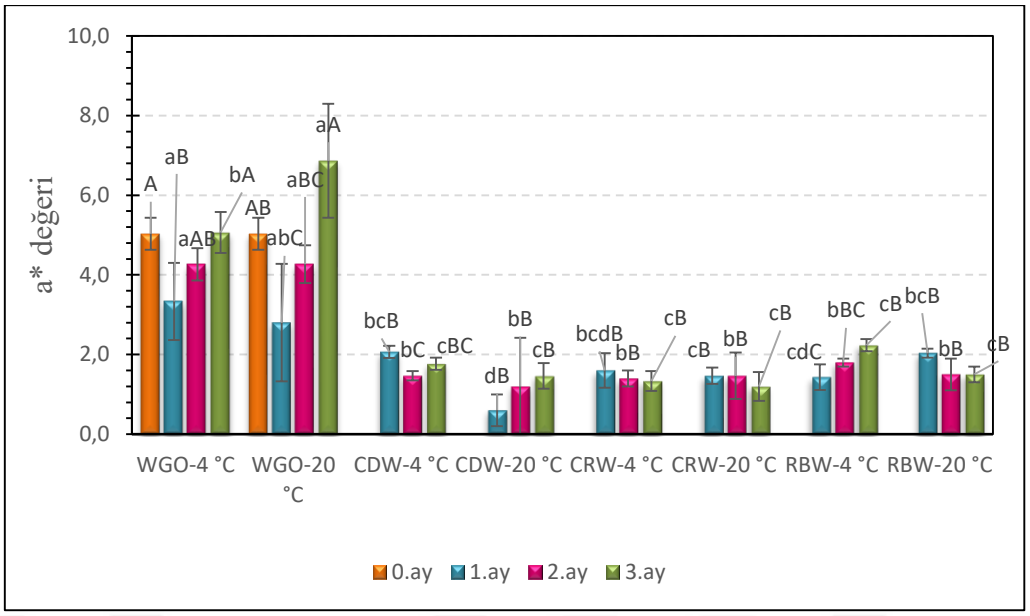
Şekil 4.24 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *L**değerindeki değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.23 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *a** değerindeki değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1.ay	2.ay	3.ay
WGO-4 °C	5.03 ± 0.40A	3.33 ± 0.97aB	4.27 ± 0.40aAB	5.07 ± 0.51bA
WGO-20 °C	5.03 ± 0.40AB	2.80 ± 1.47abC	4.27 ± 0.47aBC	6.87 ± 1.43aA
CDW-4 °C	-	2.07 ± 0.15bcB	1.47 ± 0.12bC	1.77 ± 0.15cBC
CDW-20 °C	-	0.60 ± 0.40dB	1.20 ± 1.22bB	1.47 ± 0.32cB
CRW-4 °C	-	1.60 ± 0.44bcdB	1.40 ± 0.20bB	1.33 ± 0.25cB
CRW-20 °C	-	1.47 ± 0.21cdB	1.47 ± 0.59bB	1.20 ± 0.36cB
RBW-4 °C	-	1.43 ± 0.32cdC	1.80 ± 0.10bBC	2.23 ± 0.15cB
RBW-20 °C	-	2.03 ± 0.12bcB	1.50 ± 0.40bB	1.50 ± 0.20cB

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



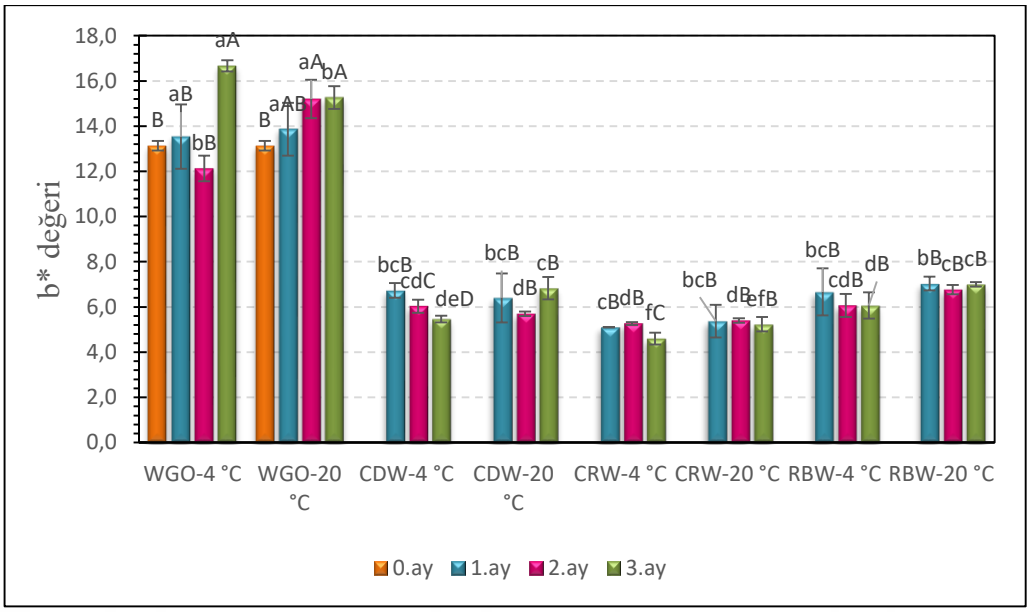
Şekil 4.25 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *a** değerindeki değişim.

Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.24 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *b** değerindeki değişim.

Örnek-depolama sıcaklığı	Başlangıç	1.ay	2.ay	3.ay
WGO-4 °C	13.13 ± 0.21B	13.53 ± 1.42aB	12.13 ± 0.57bB	16.67 ± 0.25aA
WGO-20 °C	13.13 ± 0.21B	13.87 ± 1.17aAB	15.20 ± 0.85aA	15.27 ± 0.50bA
CDW-4 °C	-	6.73 ± 0.32bcB	6.03 ± 0.29cdC	5.47 ± 0.15deD
CDW-20 °C	-	6.40 ± 1.08bcB	5.70 ± 0.10dB	6.83 ± 0.49cB
CRW-4 °C	-	5.10 ± 0.00cB	5.27 ± 0.06dB	4.60 ± 0.26fC
CRW-20 °C	-	5.37 ± 0.72bcB	5.40 ± 0.10dB	5.23 ± 0.32efB
RBW-4 °C	-	6.67 ± 1.04bcB	6.07 ± 0.51cdB	6.07 ± 0.59dB
RBW-20 °C	-	7.03 ± 0.31bB	6.77 ± 0.21cB	7.00 ± 0.10cB

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).



Şekil 4.26 : Farklı oleojelatörler ile elde edilen WGO oleojellerinin depolama süresince *b** değerindeki değişim.

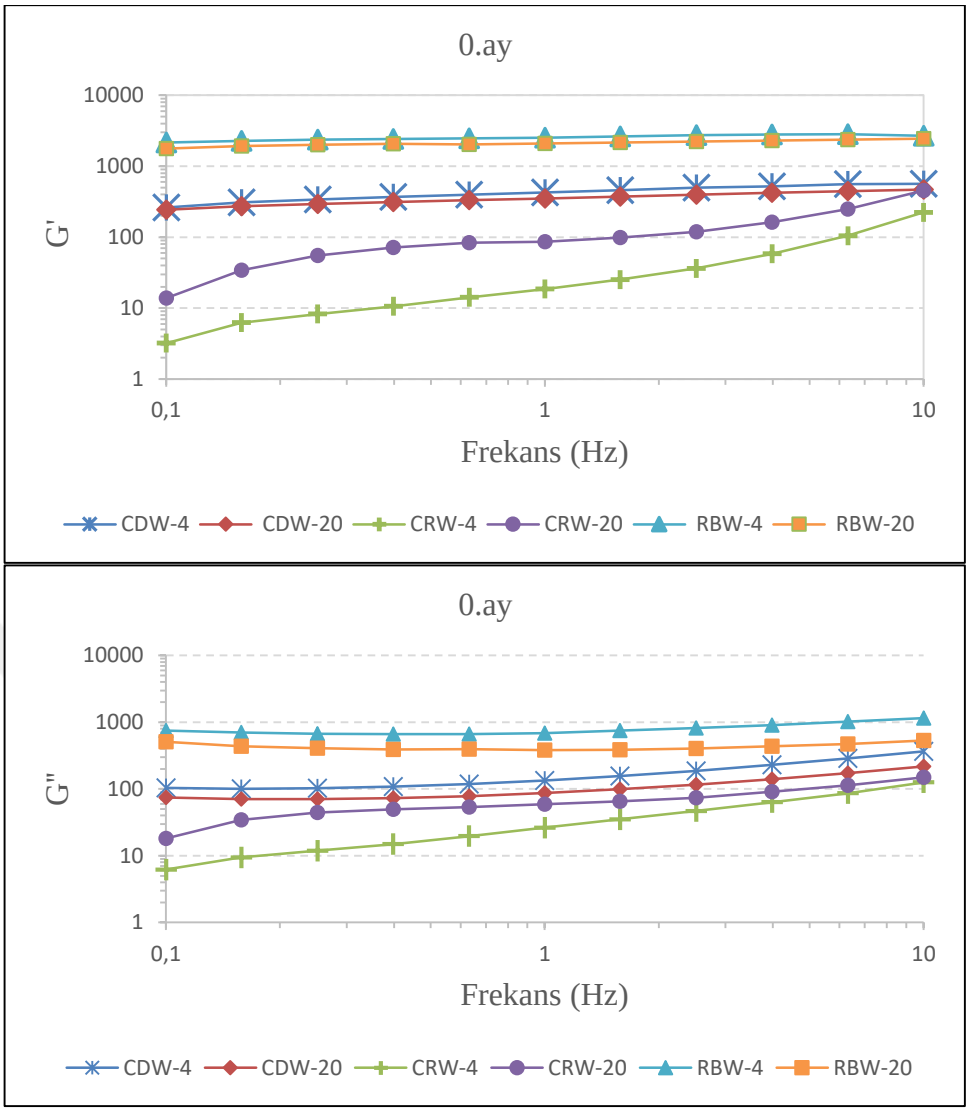
Aynı kolonda gösterilen küçük harfler, farklı oleojel ve farklı depolama sıcaklığına bağlı olarak örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise aynı oleojel ve aynı depolama sıcaklığında depolama ayları arasındaki farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Fındık yağı esaslı CRW, balmumu, ayçiçek mumu ve MAG ile farklı konsantrasyonlarda oleojellerin üretildiği bir çalışmada oleojellerin *L** değerlerinin CRW ile üretilen oleojellerin 43.60–58.11 arasında, MAG ile üretilen oleojellerin 42.99–58.47 arasında ve ayçiçek mumu ile üretilen oleojellerin ise 53.93– 71.93 arasında değiştiğini belirtmiştir. Bu oleojellerden *L** değeri en yüksek ayçiçek mumu ile üretilen oleojeller olduğu ve oleojel konsantrasyonu arttıkça *L**, *a** ve *b** değerlerinin de artış gösterdiği belirtilmiştir (Öğütçü, 2014). Kanola yağı esaslı farklı konsantrasyonlardaki balmumu oleojellerinin üretildiği bir çalışmada oleojellerin *L** değerlerinin 32.24 – 54.37 arasında ve refesans yağın 77.63 değerinde olduğunu ayrıca *L** değeri en yüksek %9 konsantrasyondaki oleojelde olduğu belirtilmiştir. Konsantrasyon arttıkça *L** değerinde de artış olduğu görülmüştür. Örneklerde *a** ve *b** derecesinin artan balmumu konsantrasyonu ile biraz azaldığı ve referans yağa göre *a** değerinin daha yüksek, *b** değerinin ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Dursun, 2017). Kanola yağı ve balmumu ile oleojellerin hazırlandığı benzer bir çalışmada, oleojeller %0-15 konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Referans yağ ile oleojeller arasındaki *L**, *a** ve *b** değerlerinin balmumu konsantrasyonu arttıkça belirgin olarak azaldığı bildirilmiştir. azalmıştır (Yi ve diğ, 2017). Depolama sırasındaki yağ numunelerinin renk değişimlerinin yağın yapısında bulunan TAG'ların sıcaklık etkisi ile parçalanması sonucu oluşan yağ asit polimerlerinin oluşumuna bağlı olabileceği düşünülmektedir (Iskander ve diğ, 2009). Renk

değerlerindeki artışın hidroperoksitler, dienoik asitler, epoksitler, hidroksitler ve ketonların meydana gelmesi sonucu oluşan oksidasyon tepkimelerinden kaynaklandığı rapor edilmiştir (White, 1991). Ayrıca yağın bozulmasından kaynaklı olarak oluşan yüksek molekül ağırlıklı polimerler sarı veya kahverengi pigmentlerin çökelmesine neden olup, dolayısıyla daha koyu rengin oluşmasına neden olabilmektedirler (Iskander ve diğ, 2009). Çalışmamız kapsamında depolamış olduğumuz WGO oleojellerinin renk değerleri sadece içerdiği doğal renk maddelerinden (β-karoten, lutein) kaynaklanmamakta, bununla beraber hammaddede ve yağda oluşan bozulma tepkimelerine bağlı olarak renk maddeleride oluşmaktadır. Ayrıca WGO'nun renk değerlerinin oleojellerden farklı bulunmasında oleojel üretilirken kullanılan oleojelatörlerin renklerininde etkili olduğu düşünülmektedir.

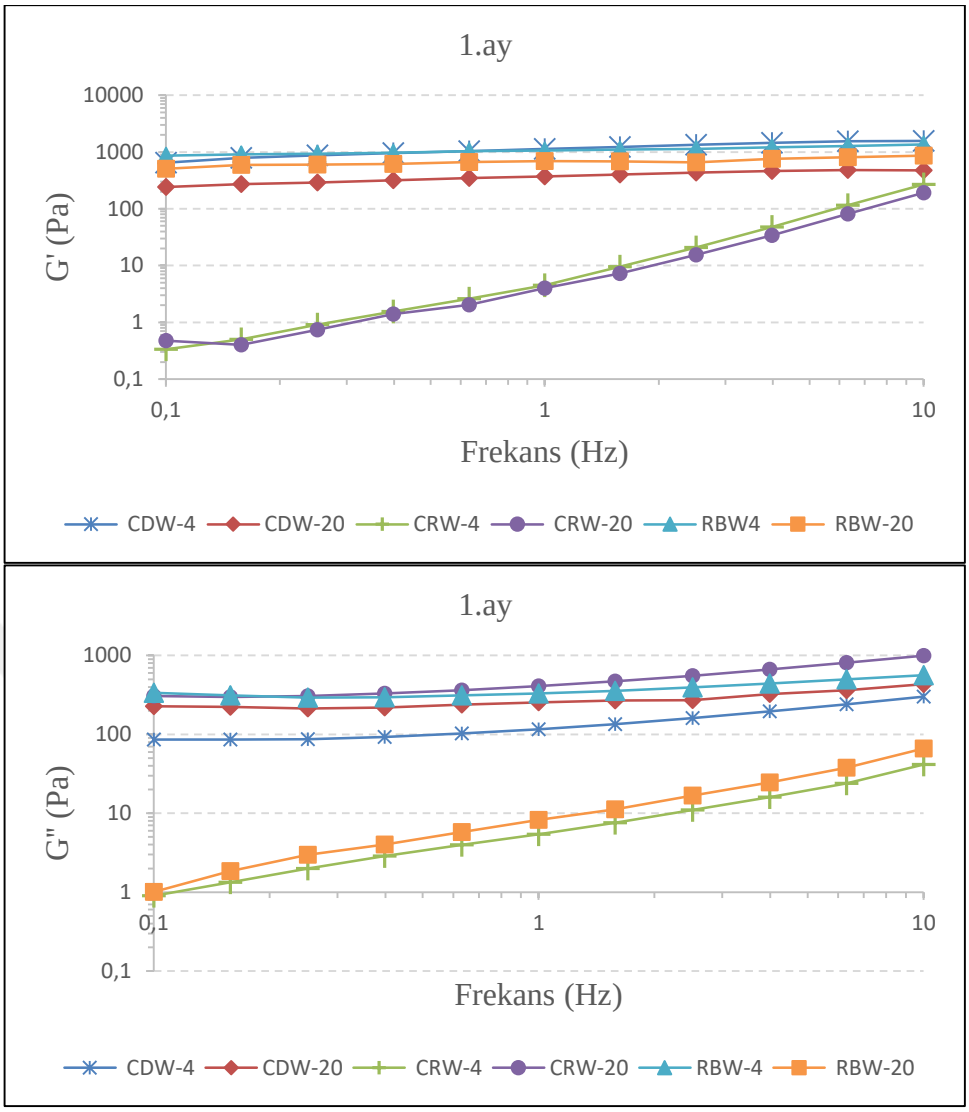
4.3.9 Reolojik özelliklerdeki değişim

Reoloji, mekanik kuvvetlerin etkisi ile akışkan maddelerde oluşan akış ve deformasyonu inceleyen bir bilim dalıdır (Ibarz ve Barbosa-Cánovas, 2003). Gıda endüstrisinde üretim basamaklarının tamamında (evaporasyon, pastörizasyon, konsantrasyon, pompalama vb.) ya da bir kısmında likit gıdalarla çalışılmaktadır. Gıdaların fiziksel değişimlerinin ve reolojik karakterlerinin bilinmesi, proses ekipmanlarının doğru bir şekilde seçilmesini sağlar ve işlem verimliliğinin artmasına katkıda bulunur (Ibarz ve Barbosa-Cánovas, 2003). Bilindiği gibi depo modülü (G′) bir örneğin katı-benzeri viskoelastik özelliklerini ve kayıp modül (G′′) de likit-benzeri özelliklerini betimler. Bu iki parametre, deformasyon enerjisi ve içsel akışın ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Jel tipi örneklerde her zaman G′ > G′′ koşulunun sağlanması gerekmektedir. Oleojellerin 0. ay frekans tarama grafikleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Oleojellerin 0. ay reoloji analizi sonuçlarına göre CDW ve RBW oleojellerinin depolama modüllerinin (G′) kayıp modüllerinden (G′′) büyük olduğu için elastik bir yapıda olduğu ve jele ait özellikler taşıdığı görülmektedir. Ayrıca RBW oleojelinin depolama ve kayıp modülü CDW oleojelinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla RBW oleojelinin daha elastik bir yapıda olduğu saptanmıştır. CRW oleojellerinin ise en düşük depolama ve kayıp modülü değerlerine sahip olduğu görülmüştür.



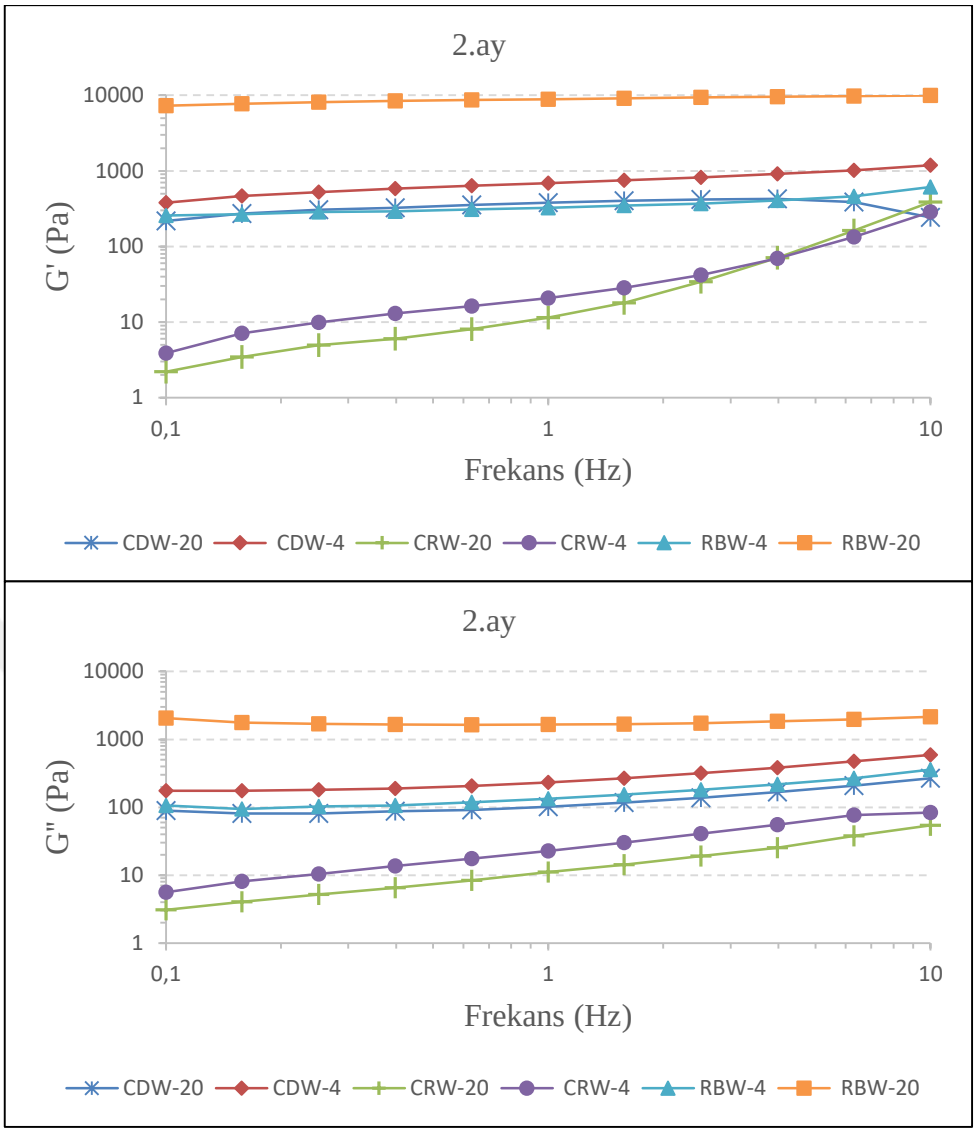
Şekil 4.27 : Oleojellerin 0.gün frekans tarama testi grafikleri.

Oleojellerin 1. ay frekans tarama grafikleri Şekil 4.28'de verilmiştir. Oleojellerin 30 gün sonunda yapılan reoloji analizi sonuçlarına göre CDW ve RBW oleojellerinin depolama modüllerinin (G´) kayıp modüllerinden (G´´) büyük olduğu için elastik bir yapıda olduğu ve jele ait özellikler taşıdığı görülmektedir. CRW oleojellerinin ise depolama modülleri (G´) kayıp modüllerinden (G´´) küçük olduğu saptanmıştır. Ayrıca CRW oleojellerinin en düşük depolama ve kayıp modülü değerlerine sahip olduğu görülmüştür.



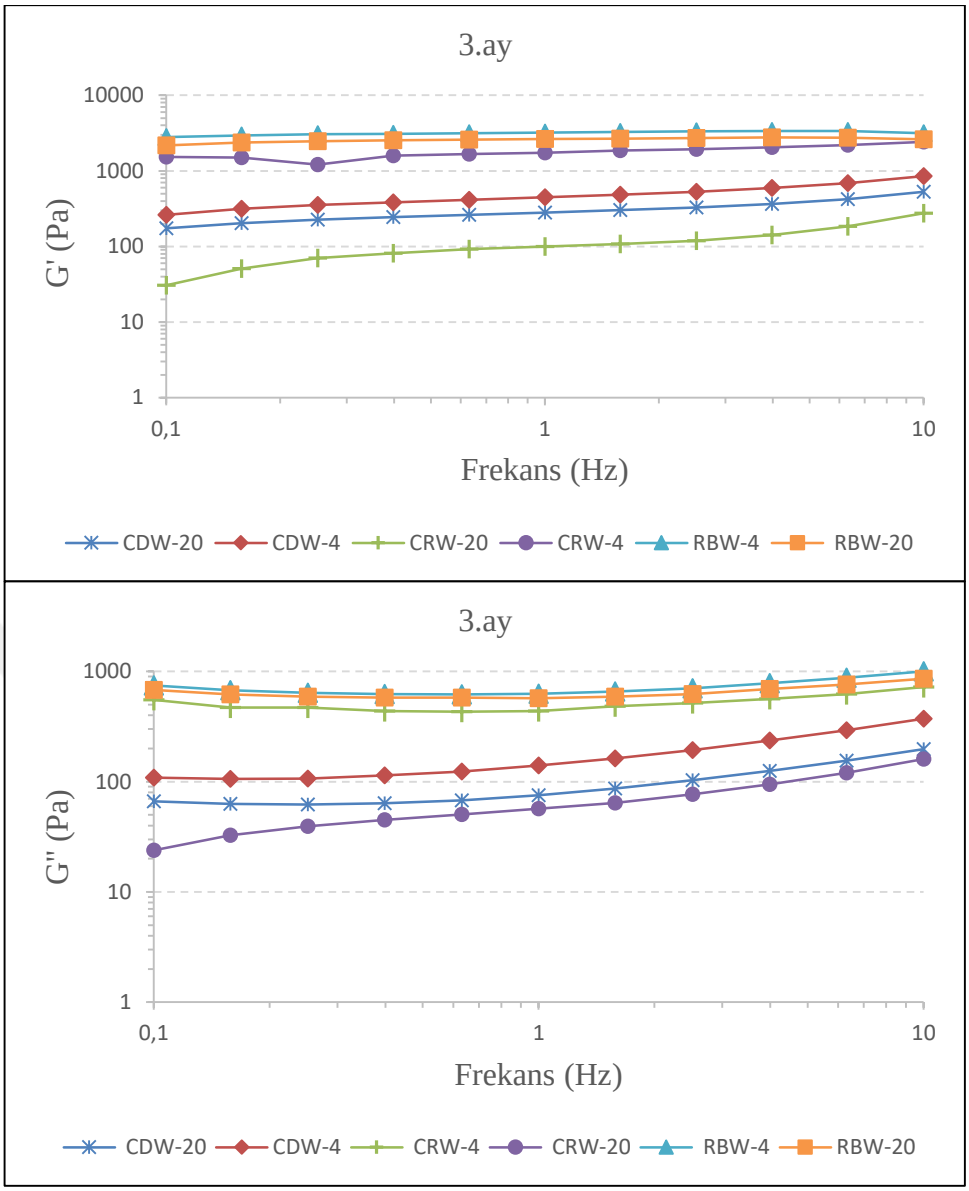
Şekil 4.28 : Oleojellerin 30.gün frekans tarama testi grafikleri.

Oleojellerin 2. ay frekans tarama grafikleri Şekil 4.29'da verilmiştir. Oleojellerin 60 gün sonunda yapılan reoloji analizi sonuçlarına göre CDW ve RBW oleojellerinin depolama modüllerinin (G´) kayıp modüllerinden (G´´) büyük olduğu için elastik bir yapıda olduğu ve jele ait özellikler taşıdığı görülmektedir. Ayrıca CRW oleojellerinin en düşük depolama ve kayıp modülü değerlerine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.29 : Oleojellerin 60.gün frekans tarama testi grafikleri.

Oleojellerin 3. ay frekans tarama grafikleri Şekil 4.30'da verilmiştir. Oleojellerin 90 gün sonunda yapılan reoloji analizi sonuçlarına göre CDW ve RBW oleojellerinin depolama modüllerinin (G´) kayıp modüllerinden (G´´) büyük olduğu için elastik bir yapıda olduğu ve jele ait özellikler taşıdığı görülmektedir. Ayrıca CRW oleojellerinin en düşük depolama ve kayıp modülü değerlerine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.30 : Oleojellerin 90.gün frekans tarama testi grafikleri.

Kakao yağı, ayçiçek mumu ve poligliserol stearat oleojelinin viskoelastik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, oleojellerin (G′) değerinin kakao yağında, ayçiçek mumu ve poligliserol stearatın fındık yağıyla kombinasyonundan üretilen oleojellere nazaran daha yüksek olduğu görülmüşür (Öz, 2020). Ayçiçek mumu ve balmumunun hayvansal yağ ile karıştırılarak üretilen oleojellerin sucuk üretiminde kullanıldığı bir çalışmada, (Toksöz, 2020) yağ kaynakları olan ayçiçek mumu oleojeli, balmumu oleojeli ve hayvansal yağın frekans-sweep testi incelendiğinde ayçiçek mumu oleojeli ve balmumu oleojelinin (G′) ve (G′′) açısal frekansın artmasıyla beraber artış gösteridiği görülmüştür. Bununla beraber ayçiçek ve balmumu oleojellerinin (G′)'lerinin, (G′′)'den daha büyük olması jel bir yapıya sahip olduklarını göstermiştir.

Ayçiçek yağı ile hazırlanan ayçiçek mumu, CRW ve RBW oleojellerinin frekansa karşı (G´) ve (G´´)'leri incelenmiş ve (G´)'ye karşılık gelen sayıların (G´´)'den yüksek olarak bir jel form gösterdiği belirtilmiştir (Demirkesen, 2017). Literatürde yer alan sonuçlarda göz önünde bulundurulduğunda bitkisel yağın oleojelatör kullanılarak yapılandırılması, yağa viskoelsatik yapı kazandırarak, gıda ürünlerinde katı yağa alterrnatif olarak kullanılabileceğni göstermiştir. Gıda endüstrisinde nihai ürünün (kek, hamur, dondurma) istenen kalitesini elde etmek için ürünün formülasyonunun roelojik analizlerde elde edilen optimum özelliklere göre ayarlanmasının faydalı olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca çalışmamızda elde edilen RBW oleojellerinin en güçlü viskoelsatik yapıya sahip olması ve bu özelliği destekleyen peroksit analizinde oksidasyonada en dayanıklı oleojel olarak bulunması onu diğer oleojellere göre üstün olduğu tespit edilmiştir.

Tan delta değeri, viskoz modülüsün elastiklik modülüse oranıdır ve malzemeye uygulanan enerjinin malzeme içindeki kaybını temsil etmektedir (Ehrenstein et al., 2004; Anonim, 2013). Elastik özelliğin olmadığı, akışkanlık özelliğinin kuvvetli olduğu jeller için tan delta değeri 1'in üzerinde bir değere sahip olmaktadır. Tan delta değerinin artması akışkanlık karakterinin artması anlamına gelmektedir. Akışkanlık modülüsünün elastikiyet modülüsüne göre daha yüksek olması durumunda 1'in üstünde, tersi durumunda ise 1'in altında değerler almaktadır. Elde edilen faz açısı (tan δ) değerleri incelendiğinde, faz açısı değerlerinin genellikle 1'den küçük olduğu saptanmıştır. Bu durum oleojellerin elastik özelliklerinin viskoz özelliğe göre daha baskın olduğunu göstermektedir. Oleojellerin faz açısı değerleri çizelge 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.25 : Oleojellerin faz açısı (tanθ) değerleri

Oleojeller	0.ay	1.ay	2.ay	3.ay
CDW-4	0.51 ± 0.07	0.55 ± 0.49	0.38 ± 0.13	0.35 ± 1.12
CDW-20	0.38 ± 0.75	0.49 ± 0.08	0.75 ± 0.87	0.31 ± 2.51
CRW-4	1.25 ± 0.12	1.23 ± 0.42	0.96 ± 0.18	0.29 ± 0.02
CRW-20	0.81 ± 0.28	1.42 ± 0.78	0.80 ± 0.26	0.6 ± 0.06
RBW-4	0.38 ± 0.53	0.55 ± 0.03	0.44 ± 2.58	0.22 ± 0.09

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Dünyada gelişen hızlı yaşam şartları ve artan insan nüfusu, yetersiz ve dengesiz beslenme gibi bazı sorunlara neden olmaktadır. Buna bağlı olarak kalp-damar rahatsızlıkları, kanser, obezite, sindirim sitemi rahatsızlıkları, yüksek tansiyon ve kolesterol gibi birçok hastalık ortaya çıkmaktadır. Bahsi geçen rahatsızlıkların oluşumunda tüketilen *trans* ve doymuş yağların önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle kardiyovasküler hastalıkların ve diğer yaşam tarzı ile ilişkili bozuklukların riskini azaltmak için doymuş yağ ve *trans* yağın azaltılmasını veya ortadan kaldırılması farklı otoriteler tarafından önerilmektedir. Bundan dolayı doymuş ve *trans* yağ içeriği düşük, yağ-bazlı gıda ürünlerinin üretimi için alternatif stratejiler geliştirmek amacıyla çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu stratejilerden biri de son 10 yılda ortaya çıkan ve hâlâ gelişmekte olan bir yapılandırma yöntemi olan oleojelasyon teknolojisidir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, WGO'dan oleojelasyon tekniği ile üretilen oleojellerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri ile kahvaltılık margarin/sürülebilir yağ olarak kullanım potansiyelleri incelenmiştir. Üretilen oleojellerin, zengin bir besinsel içeriğe sahip WGO'nun fitokimyasal bileşenlerinin (tokoferol, sterol) nasıl etkilediğinin saptanması ve oleojelasyon ile WGO'da yukarıda sıralanan nitelikler bakımından üstünlüğünün sağlanması çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Bu amaçla öncelikle farklı konsatrasyonlarda (%3, 7 ve 10) CDW, CRW ve RBW kullanılarak WGO oleojeller üretilmiştir. Üretilen oleojeller iki farklı sıcaklıkta (4 ve 20 °C) 3 ay süreyle depolanmış ve bu süre boyunca bazı özellikleri analiz edilmiştir. Belirlenen konsantrasyonlarda kullanılan tüm mumlarla oleojeller oluşturulabilmiştir. Fakat sadece %3 CRW ilavesiyle elde edilen oleojellerin zayıf jel meydana getirdiği tespit edilmiştir. Bununla beraber CDW'nin %2 gibi düşük konsatrasyonlarda bile jel oluşturduğu saptanmıştır. Araştırmada kullanılan oleojelatörlerin kısa sürede WGO'yu jelleştirdikleri gözlemlenmiştir. Yağ asidi bileşimi analiz sonuçlarına göre WGO'nun bileşiminde bulunan başta linoleik asit olmak üzere ve diğer doymamış yağ asitlerinin yüksek oranlarda bulunması nedeniyle (toplam doymamış yağ asidi miktarı: %80) düşük oksidatif stabilite söz konusudur. Bu bağlamda WGO'nun oksidatif dayanımının arttırılması bu çalışmanın ana hedefleri arasındadır. Ayrıca CDW ve RBW'nin, WGO'da yüksek %YBK'ya sahip oldukları saptanmıştır. Üretilen örneklerden en hızlı jel oluşturan oleojelatörün CDW, en yavaş oleojelatörün ise CRW olduğu saptanmıştır. Oleojelatör konsantrasyonu arttıkça KOZ'un azaldığı görülmüştür. Ayrıca CRW-3 ve RBW-3 oleojelinde sabit bir jelleşmenin (sabit bir jelleşmeden kasıt nedir?) meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Örneklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde oleojel bileşenleri arasında

kimyasal etkileşimin meydana gelmediğini ve jelin genellikle kovalent olmayan etkileşimlerle meydana geldiği görülmüştür. Van der Walls bağlarının gösterdiği sinyallere bağlı olarak, değişen mum konsantrasyonlarının FT-IR spektrumlarında küçük değişimler olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, üretilen oleojellerin ergime ve kristalizasyon sıcaklıklarının ve entalpilerinin ilave edilen oleojelatör oranına bağlı olarak yükseldiği belirlenmiştir. Tüm oleojellerin ergime ve kristalleşme sıcaklıklarının WGO'dan yüksek olduğu görülmektedir. Üretilen oleojellerin X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde, oleojellerin β´ formuna benzer olduğu ve dolayısıyla sürülebilir özellikte olduğu tespit edilmiştir. Oleojellerin %SFC'lerinin ölçülen sıcaklık dercesine ve ilave edilen oleojelatör konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Üretilen oleojellerin piyasa margarinlerine kıyasla 20 ve 35 °C'de belirlenen %SFC değerlerinin düşük olduğu saptanmıştır. Araştırmada üretilen oleojellerden en yüksek ergime ve kristalizasyon sıcaklığına sahip olanın CDW ile üretilen oleojeller olduğu belirlenmiş, kristalizasyon ve ergime sıcaklıklarının oleojelatör konsantrasyonu arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca farklı oleojelatörler kullanılarak üretilen WGO oleojellerinin ergime ve kristalizasyon sıcaklıklarının da farklı olduğu saptanmıştır. Depolama çalışması sonuçlarına göre, serbest yağ asitliğinin, peroksit sayısının ve p-anisidin sayısının depolama süresine ve depolama sıcaklığına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Depolama süresi boyuca oleojellerin kalite özelliklerinin WGO'dan yüksek olduğu tespit edilmiştir. Antioksidan kapasite sonuçlarına göre, en yüksek antioksidan aktivitenin en yüksek RBW oleojellerinde olduğu saptanmıştır. Ayrıca oloejel yapısının WGO'nun antioksidan içeriğini koruduğu tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerin fitokimyasal içeriklerindeki (tokoferol, fitosterol ve karotenoitler) değişim izlenmiş ve üretilen oleojellerden hangisinin söz konusu fitokimyasalları korumada en etkili oldukları saptanmaya çalışılmıştır. Buna göre örneklerin toplam tokoferol ve sterol miktarları incelendiğinde CRW-4 örneğinin en yüksek, RBW-20 örneğinin ise en düşük sonuçları verdiği görülmüştür. Örneklerin karotenoit miktarlarına bakıldığında CDW'nin daha yüksek koruyucu etkiye sahip olduğu görülmektedir. Depolama sıcaklığının arttıkça fitokimyasal içeriklerin azaldığı görülmüştür. Ayrıca kulanılan bütün oleojelatörlerin WGO'nun besinsel kalitesini koruduğu tespit edilmiştir. Reoloji analizi sonuçlarına göre tüm oleojellerin (G´)'lerinin (G´´)'den büyük olduğu için elastik bir yapıda olduğu ve jele ait özellikler taşıdığı görülmektedir. Ayrıca en güçlü viskoelastik yapıya RBW oleojelinin sahip olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak çalışmamızda oleojelasyon yolu ile WGO'dan yeni bir ürün elde edilmesi kapsamlı olarak ele alınmıştır. Çalışmada yöntemin ticari olarak uygulanabilirliğini

sağlamak için ürüne en uygun bitkisel yağ oleojelatör kombinasyonunun belirlenmiş, bu hedef doğrultusunda farklı kombinasyonlar ve konsantrasyonlar üzerinde daha fazla araştırma yapılarak üretilen oleojelin fizikokimyasal, reolojik, yapısal kalite özellikleri hem üretim hem de depolama aşamalarında detaylıca incelenmiştir. Araştırmamızda oda sıcaklığında katı veya yarı katı fakat tümüyle likit yağ bazlı, hiçbir şekilde doymuş ve *trans* yağ asidi içemeyen, oksidatif dayanımı yüksek ve yağ sektörü için son derece sağlıklı, kolay hazırlanabilir, ucuz ve alternatif bir ürünün geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca üretilen oleojelin WGO'nun biyokimyasal özelliklerini ve besin kalitesini olumlu yönde etkilediği saptanmıştır. WGO'dan yağın omega yağ asitlerince zengin yağ asidi profili bozulmadan, yapılandırılmış yağ elde etmek tüketici sağlığı açısından fayda sağlamış, üreticilere yeni bir ürün sunarak literatürdeki boşluğun doldurulmasına katkı sağlamıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler ile yağ sanayi için diğer yöntemlere kıyasla daha düşük maliyetli, depolamaya dayanıklı, oda sıcaklığında ve buz dolabı sıcaklığında kıvamlı ancak tamamen likit yağ bazlı, *trans* yağ içermeyen alternatif ürünler sağlayabilecek yapılandırılmış yağ yönteminin uygunluğu ortaya konulmuştur. Bu yöntemin gelecekte yağ sanayinde alternatif bir yöntem olarak uygulanabileceği öngörülmektedir. Bu nedenlerden dolayı oleojelasyon tekniği tüm yönleri ile günümüzde kullanım alanı bulamamakla birlikte çok yakın bir gelecekte geniş ölçüde uygulanacağı, bugüne kadar ulaşılan bilimsel verilerle beraber her yönüyle bilinmesi, yemeklik yağ sanayinin geleceğine yapacağı katkı açısından son derece önem taşımaktadır. Yapılan bu araştırma sonucunda, bu konuda yapılması gereken bazı önemli çalışma konuları da ortaya koyulmuştur. Bitkisel yağların oleojelasyon yötemi ile katılaştırılmasında gıda bazlı, toksik olmayan ve ekonomik farklı oleojelatörlerin araştırılması gerekmektedir. Özellikle katı yağların kullanıldığı gıda ürünlerinde oleojellerin üstleneceği rol önemli bulunmuştur ve bu konuda doymuş ve *trans* yağların yerine kullanım potansiyelleri araştırılmalıdır. Diğer taraftan bitkisel yağ oleojellerinin kakao gibi pahalı ve polimorfik yağların ikamesi olarak gıdalarda kullanım olanakları tespit edilmelidir. Yine oleojellerin ve oleojelasyon tekniğinin farmasötük ve nütrosötik amaçlı ürünlerin üretiminde kullanımları araştırılmalıdır. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki oleojelatör olarak kullanılan oleojelatörlerin sahip olmuş olduğu özellikler doğrudan elde edilen oleojelin özelliklerini etkilemektedir. Dolayısıyla oleojelatörlerin karakterizasyonu ve optimizasyonu ile ilgili çalışmaların yapılması gerektiği ve bunların insan sağlığına olan etkisinin saptanması amacıyla insan/hayvan denemelerinin yapılması gerekmektedir.

KAYNAKALAR

Abumweis, S.S., Barake, R., Jones, P. (2008). Plant sterols/stanols as cholesterol lowering agents: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Food and Nutrition Research*, 52(1), 56.

Açıkgözoğlu, A.B. (2008). *Antioksidanca Zengin Nar ve Vişne Konsantreleri Kullanılarak Hazırlanan Meyveli Yogurtların Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Adel, D., R., Heussen, P. C., Bot, A. (2010). *Effect of water on self-assembled tubules in β-sitosterol+ γ-oryzanol-based organogels*. In Journal of Physics: Conference Series 247(1), 012025

Adhikari, P., Shin, J. A., Lee, J. H., Hu, J. N., Zhu, X. M., Akoh, C. C., Lee, K. T. (2010). Production of trans-free margarine stock by enzymatic interesterification of rice bran oil, palm stearin and coconut oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *90*(4), 703-711.

Al-Kahtani, A.H. (1991). Studies of Saudi-Arabian locally produced wheat germ. *Food Chemistry*, 34(2), 121-130.

Altan, A., Özer, M.S., Keçeli, T., Kola, O., Kaya, C. (2009). *Yağ İşleme Teknolojisi*, Margarinler ve Şorteningler. 10. Bölüm, Sayfa 202-204.

Alvarez-Mitre F.M., Morales-Rueda J.A., Dibildox-Alvarado E., Charó-Alonso M.A.,Toro-Vazquez J.F. (2012). Shearing as a variable to engineer the rheology of kandelilla wax organogels. *Food Research International*, 49(1), 580–587.

Anonim. (2014). Pluronic Lecithin Organogel, http://www.plogel.com/Main/plo-gel.

Anonim. (2013). Dynamic Mechanical Analysis, A Beginner's Guide, User Booklet. PerkinElmer, USA.

Anonim. (2018). "Margarin İç Tüketim İstattistikleri". Erişim adresi: http://web.archive.org/web/20180101000000*/http://www.mumsad.org.tr/assets/user.

AOCS (1997). Methods Cd–3a–63, Cd 8–53, Cd 18-90 Official and Recommended Methods of the American Oil Chemists' Society. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society.

Arshad, M.U., Zakir, S., Anjum, F.M., Zahoor, T., Nawaz, H. (2008). Nutritive value of cookies containing wheat germ oil. *Pakistan Journal of Life and Social Sciences*, 6 (2), 127-134.

Badem, Ş. (2020). *Aspir yağı esaslı farklı oleojellerin elde edilmesi ve keklerin kalitesi üzerine etkilerinin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitsü, Van.

Bakkalbaşı, E. (2009). *Farklı Ambalaj Materyalleri ve Depo Koşullarının Ceviz İçi Bileşimine Etkisi* (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Başoğlu, F. (2014). Yemeklik Yağ Teknolojisi, Uludağ Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 4. Baskı beeswax and monoglyceride. Journal of the American Oil Chemists' Society, 91(6), 1007-1017.

Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry 4th Revised and Extended Edition.* New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany. 315-327.

Bemer, H.L., Limbaugh, M., Cramer, E.D., Harper, W. J., Maleky, F. (2016). Vegetable organogels incorporation in cream cheese products. *Food Research International*, 85, 67-75.

Blake A. I., Marangoni A.G. (2014). Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(6), 885-903.

Blake A. I., Marangoni A. G. (2015a). Plant wax crystals display platelet-like morphology, *Food Structure*, 3, 30-34.

Blake A.I., Marangoni A.G. (2015b). The use of cooling rate to engineer the microstructure and oil binding capacity of wax crystal networks. *Food Biophysics*, 10(4), 456-465.

Bot, A., Agterof, W.G. (2006). Structuring of edible oils by mixtures of γ-oryzanol with β-sitosterol or related phytosterols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(6), 513-521.

Bot A., Adel R., Roijers E. (2008). Fibrils of γ-oryzanol + β-sitosterol in edible oil organogels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(12), 1127-1134.

Botega, Z.D.C., Marangoni, A.G., Smith, A.K., Goff, H.D. (2013a). Development of formulations and processes to incorporate wax oleogels in ice cream. *Journal of Food Science*, 78(12), 1845-1851.

Botega, Z.D.C., Marangoni, A.G., Smith, A.K., Goff, H.D. (2013b). The potential application of rice bran wax oleogel to replace solid fat and enhance unsaturated fat content in ice cream. *Journal of Food Science*, 78(9).

Brandolini, A., Hidalgo, A. (2012). Wheat germ: not only a by-product. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 63(1), 71–74.

Choi Y.J., McCarthy K.L., McCarthy M.J., Kim M.H. (2007). Oil migration in chocolate. *applied magnetic resonance*, 32(1-2), 205-220.

Chopin-Doroteo M., Morales-Rueda J.A., Dibildox-Alvarado E., Charó-Alonso M.A., de la Peña-Gil A., Toro-Vazquez J.F. (2011). The effect of shearing in the thermomechanical properties of kandelilla wax and kandelilla wax–tripalmitin organogels. *Food Biophysics*, 6(3), 359–376.

Co, E.D. Marangoni, A.G. (2012). Organogels: An alternative edible oil-structuring method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(5), 749–780.

Çaylak, E. (2011). Hayvan ve bitkilerde oksidatif stres ile antioksidanlar.*Tıp Araştırmaları Dergisi*, 9(1), 73-83.

Çelik, E.T. (2012). Enzimatik interesterifikasyon yöntemi ile geliştirilen zeytinyağı bazlı yağ ürünlerinin kek ve bisküvi üretiminde kullanılması.Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi. Fen Bilimleri. Enstitüsü. Gıda Müh. Anabilim Dalı. 69 s. Ankara.

Da Pieve, S., Calligaris, S., Co, E., Nicoli, M., Marangoni, A. (2010). Shear nanostructuring of monoglyceride organogels. *Food Biophysics*, 5(3), 211-217.

Da Pieve, S., Calligaris, S., Panozzo, A., Arrighetti, G., Nicoli, M.C. (2011). Effect of monoglyceride organogel structure on cod liver oil stability. *Food Research International*, 44(9), 2978-2983.

Daniel, J., Rajasekharan R. (2003). Organogelation of plant oils and hydrocarbons by long-chain saturated fa, fatty alcohols,wax esters, and dicarboxylic acids. *Journal of American Oil Chemists Society*, 80(5), 417-421.

Dassanayake, L., Kodali D., Ueno S., Sato K. (2009). Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(12), 1163-1173.

Dassanayake, L.S.K., Kodali, D.R., Ueno, S. (2011). Formation of oleogels based on edible lipid materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(5), 432-439.

Davis, R., Mauer, L.J. (2010). Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid tool for detection and analysis of foodborne pathogenic bacteria. *Current research, technology and education topics in applied microbiology and microbial biotechnology*, 2, 1582-1594.

Delaunay, D., Rabiller-Baudry, M., Gozálvez-Zafrilla, J.M., Balannec, B., Frappart, M., Paugam, L. (2006). Mapping of protein fouling by FTIR-ATR as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by CFD simulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(7), 1106-1117.

Demir, M.K., Bilgiçli N., Türker S., Demir, B. (2019). Farklı stabilizasyon işlemleri uygulanmış buğday ruşeymlerinin depolama özellikleri, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1(2), 67-65.

Demirci, A.Ş., Taşan, M., Gülcü M. (2008*).* Zeytinyağlarında önemli bir bileşen olarak squalen*. I.Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi*, 122-124, 17-18 Mayıs, Balıkesir.

Demirci, M. (2012). *Gıda Kimyası (6. Basım*). Sayfa 81, Gıda Teknolojisi Derneği Yayın:40.

Demirci, Ş. (2021). *Oleojelasyon Teknolojisiyle Baharatlı Sürülebilir Zeytinyağı Ürünlerinin Geliştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale.

Demirkesen, İ. (2017). Farklı mumlarla oluşturulan oleojellerin reolojik ve tekstürel özellikleri. *Gıda*, 42(1), 50-57.

Doan, CD, Van de Walle D, Dewettinck K, Patel A.R. (2015). Evaluating the oil-gelling properties of natural waxes in rice bran oil: Rheological, thermal, and microstructural study. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(6), 801-811.

Duffy, N., Blonk, H.G., Beindorff, C., Cazade, M., Bot, A. Duchateau, G.M.J.E. (2009). organogel-based emulsion systems, micro-structural features and ımpact on ın vitro digestion. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(8), 733-741.

Dunford, N.T., Martinez, J. (2003). Nutritional components of supercritical carbon dioxide extracted wheat germ oil. *In 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles*, 273-278.

Dursun, G. (2017). *Bitkisel yağlardan organojelasyon yöntemi ile yapılandırılmış yemeklik yağ üretilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (2004). Thermal Analysis of Plastics: theory and practice München: Carl Hanser: Cincinnati: Hanser Gardner Publications.

Eisenmenger, M., Dunford, N.T. (2008). Bioactive components of commercial and supercritical carbon dioxide processed wheat germ oil. *Journal of the American Oil Chemists' Societ*y, 85(1), 55-61.

Elgün, A., Ertugay, Z. (2000). *Tahıl İşleme Teknolojisi* (4. Baskı). Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Erzurum, 297.

El-Shami, S.M., El-Mallah, M.H., Hassanein, M.M.M., Abdel-Razek, A.G. (2011). Elucidation of polynutrients and fatty acid patterns of wheat germ oil extractedby n-hexane and chloroform/methanol. *Journal of Applied Sciences Research*, 7(12), 1840-1846.

FAO (2003). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Diet, Nutrition and the prevention of chronic diseases. Report of a joint WHO /FAO expert consultation.

Fayaz, G., Goli, S.A.H., Kadivar, M. (2017a). A novel propolis wax-based organogel: Effect of oil type on its formation, crystal structure and thermal properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(1), 47-55

Fayaz, G., Goli, S.A.H., Kadivar, M., Valoppi, F., Barba, L., Calligaris, S., Nicoli Maria, C. (2017b). Potential application of pomegranate seed oil oleogels based on monoglycerides, beeswax and propolis wax as partial substitutes of palm oil in functional chocolate spread. *LWT-Food Science and Technology*, 86, 523-529.

FDA (2013). Food and Drug Administration. Direct Food Substances Affirmed As Generally Recognized As Safe, 184.1978 Karnauba wax. http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=184.19 7 8.

FDA (2014). Food and Drug Administration. Food Additive Status List., http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/foodadditivesingredients/uc m 091048.htm#ftnC.

FDA (2018). Food Additive Status List https://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/foodadditivesingredients/u c m091048.htm.

Firestone D. (1999). *Physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes*, AOCS Pres.

Ghafoor, K., Özcan, M.M., AL-Juhaimi, F., Babiker, E.E., Sarker, Z.I., Ahmed, I.A.M. (2017). Nutritional composition, extraction and utilization of wheat germ oil: A review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(7), 1600160.

Ghosh V., Ziegler G.R., Anantheswaran R.C. (2002). Fat, moisture, and ethanol migration through chocolates and confectionary coatings. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(6), 583-626.

Gili, R.D., Palavecino, P.M., Penci, M.C., Martinez, M.L., Ribotta, P.D. (2017). Wheat germ stabilization by infrared radiation. *Journal of Food Science and Technology*, 54(1), 71-81.

Gunstone F.D. Harwood J.L., Dijkstra AJ. (2007). *The Lipid Handbook*. 3rd edition. New York (NY): Taylor & Francis Group. p 791.

Gupta, M.K. (2005). *Frying oils* (pp. 1–31).

Güven, M. (2012). *Farklı Buğday Çeşitlerinden Elde Edilen Rüşeym Yağlarının Yağ Asidi Dağılımları ve Antioksidan Aktiviteleri Üzerine Bir Araştırma* (Yüksek Lisans Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Heertje I., Roijers E.C., Hendrickx H.A.C.M. (1998). Liquid crystalline phases in the structuring of food products. *LWT-Food Science and Technology*, 31(4), 387– 396.

Hinze, W.L., Uemasu, I., Dai, F., Braun, J.M. (1996). Analytical and related applications of organogels. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1(4), 502-513.

Hughes, N.E., Marangoni, A.G., Wright, A.J., Rogers, M.A., Rush, J.W. (2009). Potential food applications of edible oil organogels. *Trends in Food Science & Technology*, 20(10), 470-480.

Hwang, H.S., Kim, S., Singh, M., Winkler-Moser ,J., Liu, S. (2012). Organogel formation of soybean oil with waxes. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(4), 639-647.

Hwang, H.S., Singh, M., Bakota, E.L., Kim, S.,Winkler-Moser, J., Liu S. (2013). Margarine from organogels of plant wax and soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(11), 1705–1712.

Hwang, H.S., Kim, S., Evans, K.O., Koga, C., Lee, Y. (2015). Morphology and networks of sunflower wax crystals in soybean oil organogel. *Food Structure*, 5, 10-20.

Hygreeva, D., Pandey, M.C., Radhakrishna, K. (2012). A preliminary study on evaluation of antioxidant activity and oxidative stability of wheat germ oil in 120 poultry and mutton meat systems. *International Journal Food and Nutritional Sciences*, 2(3), 40-46.

Ibarz, A., Barbosa-Cánovas, G.V. (2003). *Unit operations in food engineering*. CRC press.

ISO (2012). Animal and vegetable fats and oils. Determination of solid fat content by pulsed NMR.

Iwaki, M., Cotton, N.P., Quirk, P.G., Rich, P.R., Jackson, J.B. (2005). Molecular recognition between protein and nicotinamide dinucleotide in intact, protontranslocating transhydrogenase studied by ATR-FTIR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 128(8), 2621-2629.

İbanoğlu, Ş., Gökpınar, İ., Dalgıç, A.C., Öner, M.D. (1999). Buğday ruşeymi:özellikleri ve kullanım alanları. *Unlu Mamüller Teknolojisi*, 8(6), 39-43.

Jahaniaval, F., Kakuda, Y., Abraham, V. (2002). Oil-binding capacity of plastic fats: Effects of intermediate melting point TAG. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 79(4), 389-394.

Jang, A., Bae, W., Hwang, H.S., Lee, H.G. Lee, S. (2015). Evaluation of canola oil oleogels with candelilla wax as an alternative to shortening in baked goods. *Food chemistry*, 187, 525-529.

Karabulut, İ., Kayahan, M., Yaprak, S. (2003). Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. *Food chemistry*, 81(3), 453-456.

Karadeniz, M. (2015). *Enhancement of storage stability of wheat germ oil by encapsulatıon* (Yüksek Lisans Tezi). ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kassis, A.N., Vanstone, C.A., Abumweis, S.S., Jones, P.J.H. (2008). Efficacy of plant sterol is not influenced by dietary cholesterol intake in hypercholesterolemic individuals. *Metabolism*, 57(3), 339-346.

Kaushik, I., Jain A., Grewal R.B. (2017). Organogelation: İt's food application. *Moj Food Process Technology.* 4(2), 66–72.

Kayahan, M. (2002). *Modifiye yağlar ve üretim teknolojileri*, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayınları METU Pres, Ankara, 263s.

Khan R.S., Rousseau D. (2006). Hazelnut oil migration in dark chocolate – kinetic, thermodynamic and structural considerations. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(5), 434-443.

Kumar, G.S., Swathi, R., Krishna, A. G. G. (2014). Fat-soluble nutraceuticals and their composition in heat-processed wheat germ and wheat bran. *International Journal of Food Sciences & Nutrition*, 65(3), 327–334.

Kumar, G.S., Krishna A.G.G. (2015). Studies on the nutraceuticals composition of wheat derived oils wheat bran oil and wheat germ oil. *Journal of Food Science and Technology*, 52(2), 1145–1151.

Kuna, A., Poshadri, A. (2012). Phytosterol- A functional ingredient for indian food industry. *Indian Food Industry*. 30(3), 21-28.

Lee, J.H., Chun, B.S. (2013). Effect of antioxidant activity of mixture obtained from brown seaweed and wheat germ oils using different extraction methods. *Food Science and Biotechnology*, 22(1), 9-17.

Li, B., Zhao, L., Chen, H., Sun, D., Deng, B., Li, J., Liu, Y., Wang, F. (2016). Inactivation of lipase and lipoxygenase of wheat germ with temperaturecontrolled short wave infrared radiation and its effect on storage stability and quality of wheat germ oil. PloS One, 11(12): 1-13.

Lieb, V.M., Schex, R., Esquivel, P., Jımenez, V.M., Schmarr, H.G., Carle, R., Steingass, C. B. (2019). Fatty acids and triacylglycerols in the mesocarp and kernel oils of maturing Costa Rican Acrocomia aculeatafruits. *Journal of Society and Nutrition,* 14(15), 6-13.

Lim, J., Hwang, H.S., Lee, S. (2017a). Oil-structuring characterization of natural waxes in canola oil oleogels: rheological, thermal, and oxidative properties. *Applied Biological Chemistry*, 60(1), 17-22.

Lim, J., Jeong, S., Lee, S. (2017b). Evaluation of soybean oil-karnauba wax oleogels as an alternative to high saturated fat frying media for instant fried noodles. *LWT-Food Science and Technology*, 84, 788-794.

Lupi F.R., Gabriele D., Facciolo D., Baldino N., Seta L., de Cindio B. (2012). Effect of organogelator and fat source on rheological properties of olive oil-based organogels. *Food Research International*, 46(1), 177–18.

Lupi F.R., Gabriele D., Greco V., Baldino N., Seta L., de Cindio B. (2013). A Rheological characterisation of an olive oil/fatty alcohols organogel. *Food Research International*, 51(2), 510-517.

Mahmoud, A.A., Mohdaly, A.A., Elneairy, N.A. (2015). Wheat germ: an overview on nutritional value, antioxidant potential and antibacterial characteristics. *Food and Nutrition Sciences*, 6(2), 265-277.

Malekian, F., Rao, R.M., Prinyawiwatkul, W., Marshall, W.E., Windhauser M., Ahmedna M. (2000). *Lipase and lipoxygenase activity, functionality, and nutrient losses in rice bran during storage,* LSU Agriculture Experimental Station Reports, 870, Baton Rouge, LA.

Marangoni, A.G., Rousseau, D. (1998). Chemical and enzymatic modification of butterfat and butterfat-canola7 oil blends. *Food Research International*, 31(8), 595- 599.

Marangoni A.G., Garti N. (2011). *An overview of the past, present and future of organogels*, Edible Oleogels: Structure and Health Implications, AOCS Press, 1-18.

Marangoni, A.G. (2012). Organogels: an alternative edible oilstructuring methodi. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(5), 749-780.

Marti, A., Torri, L., Casiraghi, M.C., Franzetti, L., Limbo, S., Morandin, F., Pagani, M.A. (2014). Wheat germ stabilization by heat-treatment or sourdough fermentation: effects on dough rheology and bread properties. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 1100-1106.

Martini S., Carelli A., Lee J. (2008). Effect of the addition of waxes on the crystallization behavior of anhydrous milk fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(12), 1097-1104.

Mathlouthi, M., Koenig, J.L. (1986). Vibrational spectra of carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 44, 7-89.

Mecozzi, M., Pietroletti, M., Tornambè, A. (2011). Molecular and structural characteristics in toxic algae cultures of Ostreopsis ovata and Ostreopsis spp. evidenced by FTIR and FTNIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(5), 1572-1580.

Mensink, R.P., Katan, M.B. (1990). Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. *The New England Journal of Medicine*, 323, 439-445.

Mert, B., Demirkesen, I. (2016). Evaluation of highly unsaturated oleogels as shortening replacer in a short dough product. *LWT-Food Science and Technology*, 68, 477-484.

Minar M. M. Hassanien, Adel G. Abdel-Razek ,Rudzinska, M., Katarzyna Ratusz A. S., Przybylski R. (2014). Phytochemical contents and oxidative stability of oils from non-traditional sources, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(11), 1563-1571.

Moghtadaei, M., Soltanizadeh, N., Goli, S.A.H. (2018). Production of sesame oil oleogels based on beeswax and application as partial substitutes of animal fat in beef burger. *Food Research International*, 108, 368-377.

Morales-Rueda, J., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M., Toro-Vazquez, J. (2009). rheological properties of kandelilla wax and dotriacontane organogels measured with a true-gap system. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(8), 765-772.

Moreau, R.A., Whitaker, B.D., Hicks, K.B. (2002). Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Progress in Lipid Research*, 41(6), 457-500.

Mozaffarian, D., Abdollahi, M., Campos, H., Houshiarrad, A., Willett, W.C. (2006). Consumption of trans fats and estimated effects on coronary heart disease in Iran. *European Journal of Clinical Nutrition*, 61(8), 1004-1010.

Murdan, S., Gregoriadis, G., Florence, A.T. (1999a). Inverse toroidal vesicles: precursors of tubules in sorbitan monostearte organogels. *International Journal of Pharmaceutics*, 183(1), 47–49.

Murdan, S., Gregoriadis, G., Florence, A.T. (1999b). Novel sorbitan monostearate organogels. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 88(6), 608–614.

Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M. (2001). *Bitkisel yağ teknolojisi*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, 5, Denizli, 329s.

Nas, S., Gökalp, H. Y., Ünsal, M. (2017). *Bitkisel yağ teknolojisi*. Sidas Medya Co, İzmir, Turkey.

O'Brien, R.D. (2004). *Fats and oils: formulating and processing for applications*, CRC Press, Boca Raton (FL), s592.

Oh, I.K., Amoah, C., Lim, J., Jeong, S., Lee, S. (2017). Assessing the effectiveness of wax-based sunflower oil oleogels in cakes as a shortening replacer. *LWT - Food Science and Technology*, 86, 430-437.

Ojijo, N.K.O., Neeman, I., Eger, S., Shimoni, E. (2004). Effects of monoglyceride content, cooling rate and shear on the rheological properties of olive oil/monoglyceride gel networks. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(12), 1585-1593.

Orthoefer, F.T. (2005). *Rice Bran Oil, Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 2, New York (NY): Wiley & Sons., 730s.

Ostlund, R.E.Jr., McGill, J.B., Zeng, C.M., Covey, D. F., Stearns, J., Stenson, W.F., Spilburg, C.A. (2002). Gastrointestinal absorption and plasma kinetics of soy Δ5-phytosterols and phytostanols in humans. *American Journal of Physiology-Endocrinology and Metabolism*, 282(4), 911-916.

Öğütçü, M., Yılmaz, E. (2012). Margarinlere alternatif olabilecek yeni bir ürün: Oleojelleri, *Dünya Gıda*, 1, 68-73.

Öğütücü, M., Yılmaz, E. (2014). Comparative analysis of olive oil organogels containing beeswax and sunflower wax with breakfast margarine. *Journal of Food Science*, 79(9).

Öğütcü, M., Yılmaz, E. (2015a). Orgnojellerin gıda endüstrisinde uygulama alanları. *YABİTED II. Bitkisel Yağ Kongresi*, Tekirdağ, 7-9 Mayıs.

Öğütçü, M., Yılmaz, E. (2015b). Comparison of the pomegranate seed oil organogels of karnauba wax and monoglyceride. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(4).

Öğütücü, M. (2014). *Yemeklik oleojellerin hazırlanması ve gıda ürünü olarak kullanımlarının araştırılması* (Doktora Tezi). Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

Ören, D. (2013). *Soğuk pres ve süper akışkan karbondioksit ekstraksiyon metodu ile elde edilen buğday ruşeym yağlrının fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Ötleş, S., Yeşim, A.T.L.I. (2011). Karotenoitlerin insan sağlığı açısından önemi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(1), 249-254.

Özcan, M., Rosa, A., Dessi, M.A., Marongiu, B., Piras, A., Al-Juhaimi, F.Y. (2013). Quality of wheat germ oil obtained by cold pressing and supercritical carbon dioxide extraction. *Czech Journal of Food Science*, 31(3), 236-240.

Özülkü, G., Yıldırım, R.M., Toker, O.S., Karasu, S., Durak, M.Z. (2017). Rapid detection of adulteration of cold pressed sesame oil adultered with hazelnut, canola, and sunflower oils using ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometric. *Food Control*, 82, 212-216.

Panfili, G., Cinquanta, L., Fratianni, A., Cubadda, R. (2003). Extraction of wheat germoil by supercritical CO2: oil and defatted cake characterization. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80(2), 157–161.

Papadopoulou, O., Panagou, E.Z., Tassou, C.C., Nychas, G.J. (2011). Contribution of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy data on the quantitative determination of minced pork meat spoilage. *Food Research International*, 44(10), 3264-3271.

Papoti, V.T., Tsimidou, M.Z. (2009). Looking through the qualities of a fluorimetric assay for the total phenol content estimation in virgin olive oil, olive fruit or leaf polar extract. *Food Chemistry*, 112(1), 246-252.

Patel, A.R., Schatteman, D., De Vos, W.H., Lesaffer, A., Dewettinck, K. (2013). Preparation and rheological characterization of shellac oleogels and oleogel-based emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 411(0), 114-121.

Patel, A.R., Rajarethinem, P.S., Gredowska, A., Turhan, O., Lesaffer, A., De Vos, W.H., Van de Walle, D., Dewettinck, K. (2014a). Edible applications of shellac oleogels: spreads, chocolate paste and cakes. *Food Function*, 5(4), 645-652.

Patel, A.R., Cludts, N., Sintang, M.D.B., Lesaffer, A., Dewettinck, K. (2014b). Edible oleogels based on water soluble food polymers: preparation, characterization and potential application. *Food & Function*, 5(11), 2833-2841.

Patel, A.R. (2015). *Alternative routes to oil structuring*, Springer International Publishing New York, 15s.

Patel, A.R., Dewettinck, K. (2015). Comparative evaluation of structured oil systems: shellac oleogel, HPMC oleogel, and HIPE gel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(11), 1772-1781.

Patel, A.R., Dewettinck, K. (2016). Edible oil structuring: an overview and recent updates. *Food & Function*, 7(1), 20-29.

Pathirana, C.M. Shahidi, F. (2005). Importance of insoluble-bound phenolics to antioxidant properties of wheat. *Journal of Aagricultural and Food Chemistry*, 54(4), 1256-1264.

Pehlivanoğlu, H., Çakır, B., Demirci, M. (2016). Investigation of physicochemical properties of bowl and packet margarines produced by interesterification technology, *European International Journal of Science and Technology*, 5(9), 139-151.

Pehlivanoglu, H., Demirci, M., Toker, O.S. (2017). Rheological properties of wax oleogels rich in high oleic acid. *International Journal of Food Properties*, 20(3), 2856-2867.

Pehlivanoglu, H., Ozulku, G., Yildirim, R.M., Demirci, M., Toker, O.S., Sagdic, O. (2018a). Investigating the usage of unsaturated fatty acid-rich and low-calorie

oleogels as a shortening mimetics in cake. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(6), e13621.

Pehlivanoğlu, H., Demirci, M., Toker, O. S., Konar, N., Karasu, S., Sagdic, O. (2018b). Oleogels, a promising structured oil for decreasing saturated fatty acid concentrations: production and food-based applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(8), 1330-1341.

Perez-Monterroza, E.J., Marquez-Cardozo, C.J., Ciro-Velasquez, H.J. (2014). Rheological behavior of avocado (Persea americana Mill, cv. Hass) oleogels considering the combined effect of structuring agents. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 673-679.

Pernetti, M., van Malssen, K.F., Flöter, E., Bot, A. (2007). Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 12(4-5), 221-231.

Phillips, K.M., Ruggio, D.M., Ashraf-Khorassani, M. (2005). Phytosterol composition of nuts and seeds commonly consumed in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(24), 9436-9445.

Posner, E..S., Li, Y.Z. (1991). A technique for separation of wheat germ by impacting and subsequent grinding. *Journal of Cereal Science*, 13(1), 49–70.

Ramel, P.R., Co, E.D., Acevedo, N., Marangoni, A.G. (2016). Structure and functionality of nanostructured triacylglycerolcrystal networks. *Progress in Lipid Research*, 64, 231-242.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant Activity applying an improved abts radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9–10), 1231-1237.

Rebolleda, S., José, G.S., Luisa, M., Sanz, M.T., Beltrán, S., Solaesa, Á.G. (2020). Bioactive compounds of a wheat bran oily extract obtained with supercritical carbon dioxide. *Foods*, 9(5), 625.

Ren, Y., Wang, B., Zhang, X. (2015). Synthesis of photoresponsive cholesterol-based azobenzene organogels: dependence on different spacer lengths. *Beilstein journal of organic chemistry*, 11(1), 1089-1095.

Ribeiro, A.P.B., Basso, R.C., Grimaldi, R., Gioielli, L.A., Gonçalves, L.A.G. (2009). Instrumental methods for the evaluation of interesterified fats. *Food Analytical Methods*, 2(4), 282-302.

Rice-Evans, C., Miller, N.J. (1999). Total antioxidant status in plasma and body fluids. *Methods in Enzymology*, 234, 279-293.

Rocha, J.C.B., Lopes, J.D., Mascarenhas, M.C.N., Arellano, D.B., Guerreiro, L.M.R., da Cunha R.L. (2013). Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or kandelilla wax in soybean oil. *Food Research International*, 50(1), 318-323.

Rogers, M.A., Wright A.J., Marangoni, A.G. (2008). Crystalline stability of selfassembled fibrillar networks of 12-hydroxystearic acid in edible oils. *Food Research International*, 41(10), 1026-1034.

Rogers, M.A., Wright, A.J., Marangoni, A.G. (2009). Oil organogels: the fat of the future?. *Soft Matter*, 5(8), 1594-1596.

Rogers, M.A., Wright, A.J., Marangoni, A.G. (2010) .Oil organogels: the fat of the future? novel approach for structuring edible oils using food-derived ceramides. *Soft Matter*, 5(8), 1594–1596.

Rohman, A., Man, Y.C. (2010). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Research International*, 43(3), 886-892.

Rozner, S., Garti, N. (2006). The activity and absorption relationship of cholesterol and phytosterols. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 282, 435-456.

Sanchez, R., Franco, J.M., Delgado, M.A., Valencia, C., Gallegos, C. (2008). Effect of thermo-mechanical processing on the rheology of oleogels potentially applicable as biodegradable lubricating greases. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(10), 1073-1082.

Sawalha, H., Venema, P., Bot, A., Flöter, E., Linden, E. (2011). The ınfluence of concentration and temperature on the formation of γ-oryzanol+ β-sitosterol tubules in edible oil organogels. *Food Biophysics*, 6(1), 20-25.

Schaink, H.M., van Malssen, K.F., Morgado-Alves, S., Kalnin, D., van der Linden, E. (2007). Crystal network for edible oil organogels: possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems. *Food Research International*, 40(9), 1185-1193.

Sein, A., Verheij, J.A., Agterof, W.G.M. (2002). Rheological characterization, crystallization and gelation behavior of monoglyceride gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(2), 412–422.

Senanayake, S.P.J.N., Shahidi, F. (2005). Modification of fats and oils via chemical and enzymatic methods. In: Industrial oil and fat products, sixth edition, 556-584.

Serim, F. (1990). Bitkisel yağların farklı sıcaklık ve sürelerdeki oksidasyon düzeyinin kimyasal yöntemlerle izlenmesi. *Gıda Dergisi*, 15(4), 223-228.

Sevim, D. (2011). *Antioksidanlar ve zeytinyağı*. Zeytin Bilimi, 2(1), 43-47.

Sezer, F. (2017). Bitkilerde E vitamini biyosentezi ve fonksiyonu. *International Journal of Innovative Approaches in Science Research*, 1(1), 69-77.

Shurpalekar, S.R., Rao, P.H. (1977). Wheat germ. *Advances in Food Research*, 23, 187-304.

Srivastava, A.K., Sudha, M.L., Baskaran, V., Leelavathi, K. (2007). Studies on heat stabilized wheat germ and its influence on rheological characteristics of dough. *European Food Research and Technology*, 224(3), 365-372.

Stortz, T.A., Zetzl, A.K., Barbut, S., Cattaruzza, A., Marangoni, A.G. (2012). Edible oleogels in food products to help maximize health benefits and improve nutritional profiles. *Lipid Technology*, 24(7), 151-154.

Şeran, E.B. (2011). *Yağlı tohumlara uygulanan ultrasonik destekli ön işlem ile soğuk pres yağlarında verim ve kalitenin arttırılması* (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tang, D., Marangoni, A.G. (2006). Quantitative study on the microstructure of colloidal fat crystal networks and fractal dimensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128, 257–265.

Taşan, M. (2008). Fitosterollerin insan beslenmesindeki yeri ve sağlığa etkileri. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*, 21-23.

Tekin, A. (2018). GDM402 Yağ Teknolojisi Ders Notları https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/66539/mod_resource/content/0/12.%20Hafta.pdf.

Terech, P., Weiss, R.G. (1997). Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. *Chemical Reviews*, 97(8), 3133-3159.

Thirupathi, V., Sasikala, S., Kennedy, J.Z. (2006). Preservation of fruits and vegetables by wax coating. *Science Technology. Entrepreneur*, 22, 19-24.

Toro-Vazquez, J.F., Morales-Rueda, J.A., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M., Alonzo-Macias, M., González-Chávez, M.M. (2007). Thermal and textural properties of organogels developed by kandelilla wax in safflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(11), 989-1000.

T**oro-Vazquez, J.F., Alonzo-Macias, M., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M.A.** (2009). The effect of tripalmitin crystallization on the thermomechanical properties of kandelilla wax organogels. *Food Biophysics*, 4(3), 199–212.

Toro-Vazquez, J.F., Mauricio-Pérez, R., González-Chávez, M.M., Sánchez-Becerril, M., Ornelas-Paz, J.d.J., Pérez-Martínez, J.D. (2013). Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of kandelilla wax and monoglycerides. *Food Research International*, 54(2), 1360-1368.

Vali, S.R., Ju, Y.H., Kaimal, T.N.B., Chern, Y.T. (2005). A process for the preparation of food-grade rice bran wax and the determination of its composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(1), 57-64.

Van Duynhoven, J.P.M., Broekmann, I., Sein, A., van Kempen, G.M.P., Goudappel, G.J.W. (2005), Microstructural investigation of monoglyceride–water coagel systems by NMR and CryoSEM. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2), 703-710.

Van Esch, J.H., Feringa, B.L. (2000). New functional materials based on self-assembling organogels: from serendipity towards design. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(13), 2263-2266.

Velickovska, S.K., Letia, G.N., Čočevska, M., Brühl, L., Silaghi-Dumitrescu, R., Mirhosseini, H., Matthäus, B. (2018). Effect of bioactive compounds on antiradical and antimicrobial activity of extracts and cold-pressed edible oils from nutty fruits from Macedonia. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(4), 2545-2552.

Wang, J., Shahidi, F. (2017). Oxidative stability of marine oils as affected by added wheat germ oil. *International Journal of Food Properties*, 20(3), S3334-S3344.

Weiss, R.G., Terech, P. (2006). Molecular gels. *Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks.*

Wolfmeier, U. Schmidt, H. Heinrichs, F.L., Michalczyk, G., Payer, W., Dietsche, W., Boehlke, K., Hohner, G., Wildgruber, J. (2002). Waxes. *Ullmann's Encyclopedia*

of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany.

Wong, A. (2008). Phytosterols in selected grain processing residues. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 7(6), 2948–2958.

Wright, A., Maranagoni, A.G. (2006). Formation, structure, and rheological properties of ricinelaidic acid-vegetable oil organogels. *Journal of American Oil Chemists Society*, 83(6), 497-503.

Wright, A., Maranagoni, A.G. (2007). Time, temperature, and concentration dependence of ricinelaidic acid–canola oil organogelation. *Journal of American Oil Chemists Society*, 84(1), 3–9.

Xu, Z., Hua, N., Godber, J.S. (2001). Antioxidant activity of tocopherols, tocotrienols, and γ-oryzanol components from rice bran against cholesterol oxidation accelerated by 2, 2 '-azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 49(4), 2077-2081.

Yang, S., Li, G., Saleh, A.S., Yang, H., Wang, N., Wang, P., Xiao, Z. (2017). Functional characteristics of oleogel prepared from sunflower oil with β-sitosterol and stearic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(9), 1153-1164.

Yılmaz, E., Keskin Uslu, E., Toksöz, B. (2020). Structure, rheological and sensory properties of some animal wax based oleogels. *Journal of Oleo Science*, 69(10), 1317-1329.

Yılmaz, E., Öğütcü, M. (2014). Properties and stability of hazelnut oil organogels with beeswax and monoglyceride. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(6), 1007-1017.

Yılmaz, E., Öğütcü, M. (2015). The texture, sensory properties and stability of cookies prepared with wax oleogels. *Food Function*, 6(4), 1194-1204.

Yılmaz, N. (2014). *Pirinç kepeğinin kısa dalga ınfrared (kızılötesi) enerji ile stabilizasyonu ve stabilize kepeğin gıda ürünlerinde değerlendirilmesi* (Doktora Tezi). Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

Yi, B., Kim, M.J., Lee, S.Y., Lee, J. (2017). Physicochemical properties and oxidative stability of oleogels made of karnauba wax with canola oil or beeswax with grapeseed oil. *Food Science Biotechnol*, 26(1), 79-87.

Yöndem-Makascıoğlu, F., Gürün, B., Dik, T., Suzan Kıncal, N. (2005). Use of a spouted bed to improve the storage stability of wheat germ followed in paper and polyethlyene packages. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(8), 1329-1336.

Yuan, C., Xie, Y., Jin, R., Ren, L., Zhou, L., Zhu, M., Ju, Y. (2017). Simultaneous analysis of tocopherols, phytosterols and squalene in vegetable oils by high performance liquid chromatography (HPLC). *Food Analysis and Methods*, 10(11), 3716-3722.

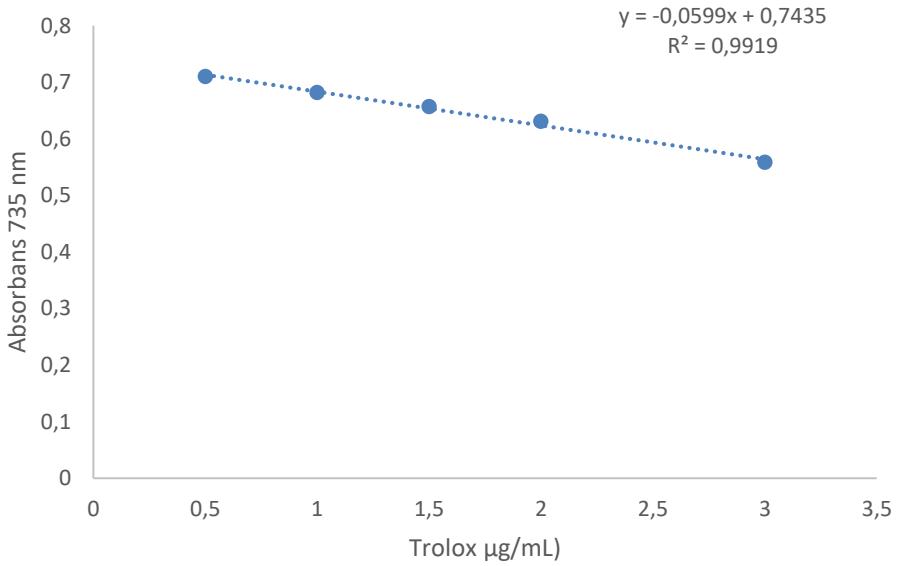
Yüksel, E. (2010). *Çeşitli rafine bitkisel yağlarda ve kahvaltılık margarinlerde bazı element içeriklerinin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Zetzl, A.K., Marangoni, A.G., Barbut, S. (2012). Mechanical properties of ethylcellulose oleogels and their potential for saturated fat reduction in frankfurters. *Food & Function*, 3(3), 327-337.

Zou, Y., Gao, Y., He, H., Yang, T. (2018). Effect of roasting on physico-chemical properties, antioxidant capacity and oxidative stability of wheat germ oil. *Food Science and Technology*, 90, 246-253.

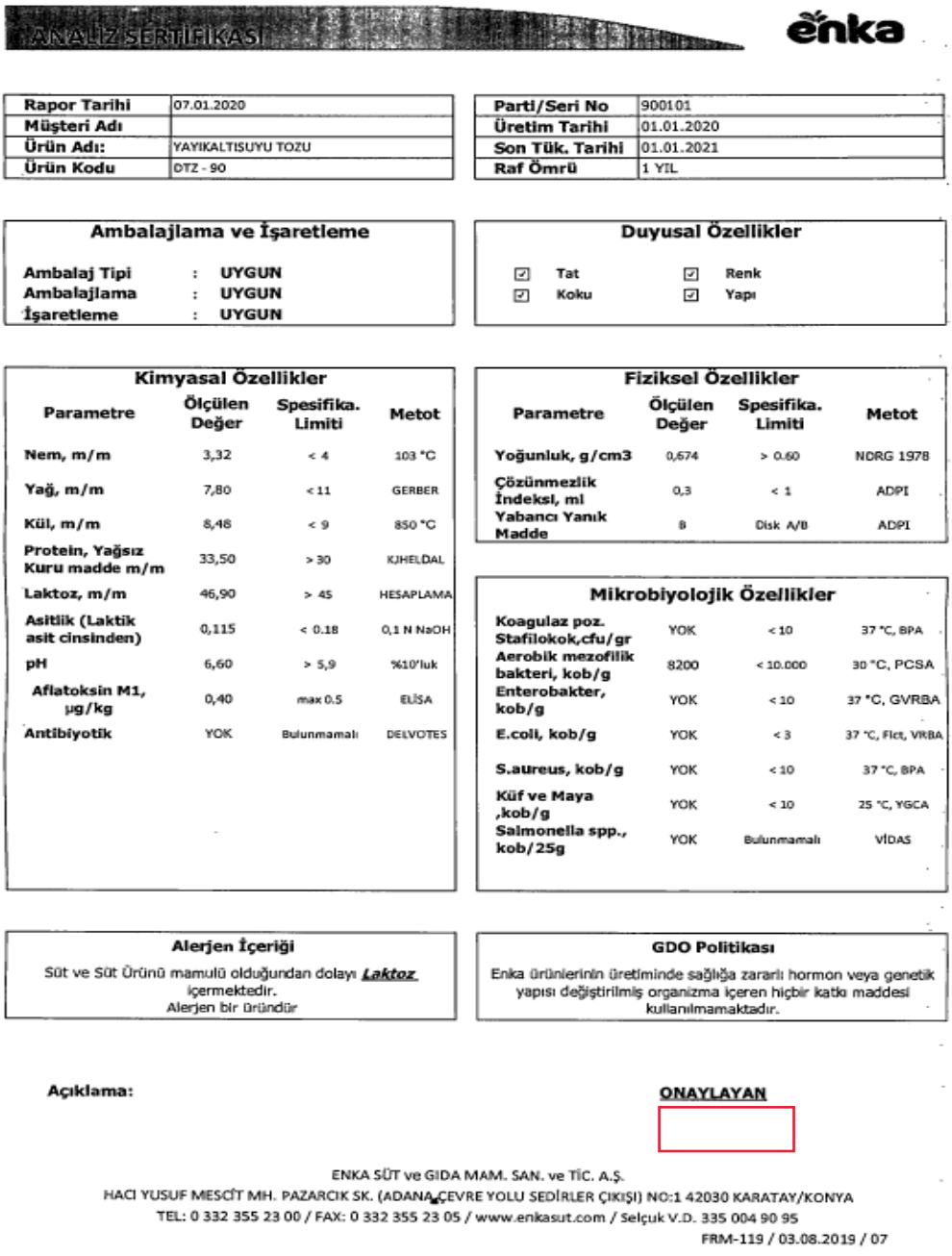
EKLER

Ek A



Şekil A1 : Trolox standart eğrisi.

Ek B



ANALİZ SERTİFİKASI

enka

Rapor Tarihi	07.01.2020
Müşteri Adı	
Ürün Adı:	YAYIKALTISUYU TOZU
Ürün Kodu	OTZ - 90

Parti/Seri No	900101
Üretim Tarihi	01.01.2020
Son Tük. Tarihi	01.01.2021
Raf Ömrü	1 YIL

Ambalajlama ve İşaretleme

Ambalaj Tipi	:	**UYGUN**
Ambalajlama	:	**UYGUN**
İşaretleme	:	**UYGUN**

Duyusal Özellikler

☑ Tat ☑ Renk
☑ Koku ☑ Yapı

Kimyasal Özellikler

Parametre	Ölçülen Değer	Spesifika. Limiti	Metot
Nem, m/m	3,32	< 4	103 °C
Yağ, m/m	7,80	< 11	GERBER
Kül, m/m	8,48	< 9	850 °C
Protein, Yağsız Kuru madde m/m	33,50	> 30	KJHELDAL
Laktoz, m/m	46,90	> 45	HESAPLAMA
Asitlik (Laktik asit cinsinden)	0,115	< 0.18	0,1 N NaOH
pH	6,60	> 5,9	%10'luk
Aflatoksin M1, µg/kg	0,40	max 0.5	ELİSA
Antibiyotik	YOK	Bulunmamalı	DELVOTES

Fiziksel Özellikler

Parametre	Ölçülen Değer	Spesifika. Limiti	Metot
Yoğunluk, g/cm3	0,674	> 0.60	NDRG 1978
Çözünmezlik İndeksi, ml	0,3	< 1	ADPI
Yabancı Yanık Madde	8	Disk A/B	ADPI

Mikrobiyolojik Özellikler

Koagulaz poz. Stafilokok,cfu/gr	YOK	< 10	37 °C, BPA
Aerobik mezofilik bakteri, kob/g	8200	< 10.000	30 °C, PCSA
Enterobakter, kob/g	YOK	< 10	37 °C, GVRBA
E.coli, kob/g	YOK	< 3	37 °C, Flct, VRBA
S.aureus, kob/g	YOK	< 10	37 °C, BPA
Küf ve Maya ,kob/g	YOK	< 10	25 °C, YGCA
Salmonella spp., kob/25g	YOK	Bulunmamalı	VİDAS

Alerjen İçeriği

Süt ve Süt Ürünü mamulü olduğundan dolayı ***Laktoz*** içermektedir.
Alerjen bir üründür

GDO Politikası

Enka ürünlerinin üretiminde sağlığa zararlı hormon veya genetik yapısı değiştirilmiş organizma içeren hiçbir katkı maddesi kullanılmamaktadır.

Açıklama:

ONAYLAYAN

ENKA SÜT ve GIDA MAM. SAN. ve TİC. A.Ş.
HACI YUSUF MESCİT MH. PAZARCIK SK. (ADANA ÇEVRE YOLU SEDİRLER ÇIKIŞI) NO:1 42030 KARATAY/KONYA
TEL: 0 332 355 23 00 / FAX: 0 332 355 23 05 / www.enkasut.com / Selçuk V.D. 335 004 90 95
FRM-119 / 03.08.2019 / 07

Şekil B1 : Soğuk pres WGO'nun özellikleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad **:** Kübra GÜLDEMİR

ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans** **:** Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği (2009-2013)
- **Yüksek Lisans** **:** Bayburt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2013-2016)

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR

Güldemir, K., Çakır, Ö., Çakıroğlu, K. (2020). Yabani-Ekşi Elmanın (*Malus sylvestris Miller*) Antioksidan Aktivite ve Fenolik Madde İçeriği Üzerine Farklı Kurutma Yöntemlerinin Etkisi . *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 32(1) , 279-285 .

Çakır, Ö., Güldemir, K., Yıldız, H. (2018). The Effect of Different Drying Methods on Antioxidant Activity and Phenolic Contents of Wild-Sour Apple (Malus sylvestris MILLER) Naturally Found in Bayburt City, *1st Internatıonal Conference On Food, Agrıculture And Anımal Scıences Icofaas*, October 3-7.