T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROFİLTRASYON İŞLEMİNİN SÜTÜN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

İREM KESER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: DR. ÖĞR. ÜYESİ ABDULLAH AKGÜN

EDİRNE-2020

İREM KESER' in hazırladığı "MİKROFİLTRASYON İŞLEMİNİN SÜTÜN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Unvan, Ad, Soyad): İmza

Dr. Öğr. Üyesi Abdullah AKGÜN .....

Prof. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ .....

Dr. Öğr. Üyesi Bayram ÇETİN .....

Tez Savunma Tarihi: 16/01/2020

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Dr. Öğr. Üyesi Abdullah AKGÜN
Tez Danışmanı .....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....

Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

16/01/2020
İrem KESER

Yüksek Lisans Tezi

Mikrofiltrasyon İşleminin Sütün Reolojik Özellikleri Üzerine Etkisi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmanın amacı yağsız süte uygulanan mikrofiltrasyon (MF) işlemi sonucu elde edilen retentatların reolojik özelliklerini ve bu özelliklere çeşitli işlem koşullarının etkisini belirlemektir. Bu amaç doğrultusunda yağsız süte 0.2 μm gözenek boyutuna sahip polietersülfon yapıdaki membran kullanılarak MF işlemi uygulanmıştır. İşlem 4 farklı konsantrasyon faktöründe (2.5, 3.5, 4.5 ve 5.5) gerçekleştirilmiştir. İşlem sonucunda elde edilen retentatların reolojik analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında ayrıca besleme, retentat ve permeat örneklerinin kimyasal bileşimleri ile renk özellikleri incelenmiştir.

Reolojik analizler iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntemde 20±1 °C'de 6.05-200 s^{-1} kayma hızı aralığında viskozite değerleri ölçülerek kayma hızının viskoziteye etkisi incelenerek akış davranış biçimleri belirlenmiştir. Örneklerin akış davranışı kullanılan reometre cihazının yazılım programı ile modellenmiştir. İkinci yöntemde ise 7 farklı sıcaklıkta (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80±1 °C) 200 s^{-1} kayma hızında viskozite değerleri ölçülerek sıcaklığın viskoziteye etkisi belirlenmiş ve konsantrasyon faktörünün etkisi incelenmiştir. Besleme ve konsantrasyon faktörü 2.5 olan retentat örneği Newton tipi davranış, konsantrasyon faktörü 3.5, 4.5 ve 5.5 olan retentat örnekleri ise Newton tipi olmayan psödoplastik davranış sergilemiştir. Konsantrasyon faktörü arttıkça örneklerin akış davranışı değişmiş ve viskozite değeri artmıştır. Sıcaklık arttıkça da örneklerin viskozite değeri azalmış ve konsantrasyon faktörü arttıkça bu azalış daha belirgin hale gelmiştir.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 63

Anahtar Kelimeler : Membran filtrasyon, konsantrasyon faktörü, viskozite, akış davranışı

MSc Thesis

Effect of Microfiltration on Rheological Properties of Milk

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Food Engineering

ABSTRACT

The aim of this study is to determine the rheological properties of the retentates obtained by microfiltration (MF) process applied to skim milk and the effect of various processing conditions on these properties. For this purpose, MF process was applied to skim milk by using polyethersulfone membrane having a pore size of 0.2 μm. The process was carried out at 4 different concentration factors (2.5, 3.5, 4.5 and 5.5). The rheological analyses of the retentates obtained as a result of the process was performed. In the scope of the study; chemical composition and color properties of feed, retentate and permeate samples were also determined. Thus, the effect of MF process on the chemical composition of the milk was investigated.

Rheological analyses were performed using two different methods. In the first method, the effect of shear rate on viscosity was investigated by measuring the viscosity values in the shear rate range of 6.05-200 s^{-1} at 20±1 °C and the flow behavior types were determined. The flow behavior of the samples was modeled by the software program of the rheometer device used. In the second method, the effect of temperature on viscosity was determined by measuring the viscosity values at 200 s^{-1} shear rate at 7 different temperatures (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ± 1 °C). The effect of concentration factor on the results obtained was investigated. The feed and the retentate sample which a concentration factor of 2.5 exhibited Newtonian type behavior. The retentate samples with concentration factors of 3.5, 4.5 and 5.5 exhibited non-Newtonian pseudoplastic behavior. As the concentration factor increased, the flow behavior of the samples changed and the viscosity value increased. As the temperature increased, the viscosity value of the samples decreased and as the concentration factor increased, this decrease became more pronounced.

Year : 2019

Number of Pages : 63

Keywords : Membrane filtration, concantrate factor, viscosity, flow behavior

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bilgi, öneri ve tecrübelerini benimle paylaşan, tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Abdullah AKGÜN' e ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ' e,

Bilgi ve önerileri ile bana yol gösteren Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ufuk BAĞCI' ya,

Yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Araş. Gör. Kadir ÇINAR' a,

2018/286 No' lu proje kapsamında maddi destekte bulunan Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (TÜBAP)' a,

Teknik altyapısı ile reolojik analizlerinin yapımına olanak sağlayan Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (TÜTAGEM)' e,

Her koşulda sonsuz sevgi ve destekleri ile yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix

ŞEKİLLER DİZİNİ x

ÇİZELGELER DİZİNİ xi

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ 3

2.1. Sütün Bileşim Özellikleri 3

2.2. Süt Endüstrisinde Kullanılan Membranlı Ayırma İşlemleri 6

2.3. Süt Endüstrisinde Mikrofiltrasyon İşlemi 9

2.4. Reoloji 13

2.4.1. Newton Tipi Davranış 15

2.4.2. Newton Tipi Olmayan Davranışlar 16

2.4.2.1. Zamandan Bağımsız Newton Tipi Olmayan Davranışlar 16

2.4.2.1.1. Psödoplastik Davranış 16

2.4.2.1.2. Dilatant Davranış 17

2.4.2.1.3. Bingham Davranış 18

2.4.2.1.4. Herschel-Bulkey Davranış 19

2.4.2.2. Zamana Bağımlı Newton Tipi Olmayan Davranışlar 20

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM 21

3.1. Materyal 21

3.1.1. Hammadde 21
3.1.2. Mikrofiltrasyon Sistemi 21
3.1.3. Kimyasal Maddeler 24
3.2. Yöntem 24
3.2.1. Mikrofiltrasyon İşlemi 24
3.2.2. Kimyasal Analizler 25
3.2.2.1. pH Tayini 25
3.2.2.2. Kuru Madde Tayini 25
3.2.2.3. Kjeldahl Protein Tayini 26
3.2.2.4. Lowry Protein Tayini 26
3.2.2.5. Laktoz Tayini 27
3.2.2.6. Mineral Madde Tayini 28
3.2.3. Fiziksel Analizler 28
3.2.3.1. Renk Analizi 28
3.2.3.2. Reolojik Analizler 29
BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA 32
4.1. Kimyasal Analiz Sonuçları 32
4.2. Mineral Madde Analiz Sonuçları 34
4.3. Renk Analiz Sonuçları 36
4.4. Reolojik Analiz Sonuçları 37
4.4.1. Kayma Hızının Reolojik Özelliklere Etkisi 37
4.4.2. Sıcaklığın Reolojik Özelliklere Etkisi 44
BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER 46
KAYNAKLAR 48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

K : Kıvam katsayısı

n : Akış davranış indeksi

γ : Kayma hızı

η : Viskozite

ηa : Görünür viskozite

η' : Bingham plastik viskozite

σ : Kayma gerilimi

σ_0 : Akma gerilimi

Kısaltmalar

AOAC : Association of Official Analytical Chemists

BSA : Sığır serum albümin

MF : Mikrofiltrasyon

NF : Nanofiltrasyon

PAS : Peynir altı suyu

PES : Polietersülfon

PVDF : Poliviniliden florid

TMP : Transmembran basıncı

TO : Ters ozmos

UF : Ultrafiltrasyon

UHT : Ultra yüksek sıcaklık

VRF : Hacim azalma faktörü

WRF : Ağırlık azalma faktörü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dik akış filtrasyon ve çapraz akış filtrasyon. 7
Şekil 2.2. Membranlı ayırma işlemlerinin prensipleri. 9
Şekil 2.3. Akışkanların reolojik davranışlarının sınıflandırılması 14
Şekil 2.4. Newton tipi davranış için akış ve viskozite eğrileri 15
Şekil 2.5. Psödoplastik davranış için akış ve viskozite eğrileri 17
Şekil 2.6. Dilatant davranış için akış ve viskozite eğrileri 18
Şekil 2.7. Bingham davranış için akış viskozite eğrileri 18
Şekil 2.8. Herschel-Bulkey davranış için akış ve viskozite eğrileri 19
Şekil 2.9. Zamana bağımlı Newton tipi olmayan davranışlar için akış eğrisi 20
Şekil 3.1. Mikrofiltrasyon sisteminin şematik gösterimi 22
Şekil 3.2. BSA standart eğrisi 27
Şekil 3.3. Laktoz standart eğrisi 28
Şekil 3.4. Reolojik analizlerde kullanılan reometre cihazı 30
Şekil 3.5. Rotor ve kaba ait bilgiler 30
Şekil 4.1 Besleme süt için viskozite eğrisi 38
Şekil 4.2. WRF 2.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi 40
Şekil 4.3. WRF 3.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi 41
Şekil 4.4. WRF 4.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi 41
Şekil 4.5. WRF 5.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi 42
Şekil 4.6. Örneklerin viskozite eğrileri 42
Şekil 4.7. Örneklerin sıcaklık-viskozite eğrileri 44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. İnek sütünün kimyasal bileşimi ve bileşenlerin kuru madde içerisindeki oranları 4
Çizelge 2.2. Sütün makro ve mikro element içeriği 6
Çizelge 2.3. Bazı süt bileşenlerinin parçacık boyutu..... 10
Çizelge 3.1. Membran modülüne ait bilgiler 23
Çizelge 3.2. Mikrofiltrasyon sisteminin temizliği ve analizler için kullanılan kimyasal maddelere ait bilgiler 24
Çizelge 4.1. Süt, retentat ve permeat örneklerinin kimyasal analiz sonuçları 32
Çizelge 4.2. Süt, retentat ve permeat örneklerinin mineral madde analiz sonuçları 35
Çizelge 4.3. Renk analiz sonuçları 36
Çizelge 4.4. Örneklerin görünür viskozite (η_{200}), kıvam katsayısı, akış davranış indeksi ve determinasyon katsayısı değerleri 43

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sıvılardan çeşitli maddelerin ayrılması için kullanılan yöntemler gıda endüstrisinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu yöntemlerden biri de membranlı ayırma işlemleri olup yetmişli yıllardan beri endüstride kullanılmaktadırlar. Membranlı ayırma işlemlerinin mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (TO) olmak üzere farklı çeşitleri vardır (Yetişmeyen ve Yıldız, 2006).

MF işlemi özellikle süt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte uygun gözenek boyutuna sahip membranların kullanılması ile sütün içindeki serum proteinlerinden kazein miselleri ayrıştırılabilmektedir. Bu amaç doğrultusunda süte uygulanan MF işlemi ile elde edilen permeat serum proteinleri açısından zengin olup ideal peynir altı suyu olarak, retentat ise kazein açısından zengin olup kazein konsantreleri olarak adlandırılmaktadır. MF serum proteinleri ve kazein misellerinin yapısını bozmadığı için avantajlı bir işlem olarak görülmektedir (Lawrance vd., 2008; Beckman ve Barbano, 2013).

Kazein konsantreleri olarak bilinen retentatlar süt endüstrisinde peynir ve yoğurt başta olmak üzere çeşitli süt ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır (Beckman ve Barbano, 2013; Jørgensen vd., 2017). Retentatlar reolojik özellikleri ve üründe sağladıkları avantajları nedeniyle endüstride ilgi görmektedir.

Retentatların reolojik özelliklerine ait bilgiler, kullanıldıkları ürünlerin kalite kontrolü ve üretimi sırasında gerekli olan mühendislik hesaplamaları için önemlidir. Özellikle; basınç düşüşlerinin hesaplanması, pompalama sistemlerinin güç tüketimi, boruların boyutlandırılması, hacimsel oranların belirlenmesi ve genel süreç ekonomisi için reolojik özellikler ortaya konulmalıdır. Reolojik özelliklerin bilinmesi endüstri için önemli bir

konu olmasına rağmen literatür incelendiğinde bu konuda az sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Bu nedenle çeşitli işlem koşulları altında elde edilen retentatların reolojik özellikleri daha çok araştırılmalıdır (Solanki ve Rizvi, 2001; Sauer vd., 2012).

Bu çalışmanın temel amacı, sütün mikrofiltrasyonu ile elde edilen retentatların reolojik özelliklerini ve bu özelliklere çeşitli işlem koşullarının etkisini belirlemektir. Bu amaca yönelik olarak, yağsız süte farklı konsantrasyon faktörlerinde MF işlemi uygulanarak retentat örnekleri elde edilmiş ve örneklerin reolojik analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında besleme, retentat ve permeat örneklerinin kimyasal bileşimleri ve renk özellikleri de belirlenmiştir. Böylece mikrofiltrasyon işleminin sütün kimyasal bileşimine, rengine ve reolojik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Sütün Bileşim Özellikleri

Süt kimyasal bileşimi ve özellikleri nedeniyle son derece besleyici bir gıdadır. Sütün kimyasal bileşimi; hayvanın türü ve ırkı, yaşı, kalıtımı ve yetiştirilmesi, geçirdiği hastalıklar, laktasyon dönemi, sütün üretim koşulları gibi etmenlere bağlı olarak değişir (Üçüncü, 2005). 2018 yılı verilerine göre ülkemizde inek, koyun ve keçi sütü üretim miktarı yaklaşık 22 milyon ton olup bunun 20 milyon tonu inek sütüdür (Anonim, 2019). İnek sütünün kimyasal bileşimi ve bileşenlerin kuru madde içerisindeki oranları Çizelge 2.1'de verilmiştir. Buna göre inek sütünün yaklaşık %87.1'i su, geriye kalan %12.9'luk kısmı ise kuru maddedir. Karbonhidrat, yağ ve protein gibi temel kimyasal bileşenler kuru maddenin büyük kısmını oluşturur. Diğer bileşenlerin miktarı ise oldukça azdır ama sütün özelliklerine önemli katkıları vardır. Örneğin; vitaminler besin değerin artırır, enzimler çeşitli reaksiyonları katalize eder ve bazı kimyasal bileşenler sütün duyusal özelliklerini etkiler (Walstra, 1999).

Süt polidispers bir gıda olup bileşiminde bulunan yağ, emülsiyon; protein, kolloidal dispersiyon; laktoz ve mineral maddeler ise gerçek çözelti halindedir (Üçüncü, 2005).

Çizelge 2.1. İnek sütünün kimyasal bileşimi ve bileşenlerin kuru madde içerisindeki oranları (Walstra, 1999).

Bileşen	Sütteki ortalama miktarı (g/100g)	Değişim aralığı (g/100g)	Kuru maddedeki ortalama miktarı (g/100g)
Su	87.1	85.3-88.7	
Yağsız kuru madde	8.9	7.9-10	
Kuru maddede yağ	31	22-38	
Laktoz	4.6	3.8-5.3	36
Yağ	4	2.5-5.5	31
Protein	3.25	2.4-4.4	25
Kazein	2.6	1.7-3.5	20
Mineral maddeler	0.7	0.57-0.53	5.4
Organik asitler	0.17	0.12-0.21	1.3
Diğer	0.15		1.2

Laktoz, sütün içindeki temel karbonhidrat olup glikoz ve galaktoz olmak üzere iki monosakkaritten oluşan bir disakkarittir (Walstra, 1999). Doğada yüksek miktarda sadece sütte bulunan laktozun sütteki ortalama miktarı %4.6 olup sütün kuru maddesinin yaklaşık 1/3'ünü oluşturur (Üçüncü, 2005).

Süt yağı sütün en önemli bileşenlerinden biri olup, süte özel bir yapı ve aroma kazandırır. Ayrıca esansiyel yağ asitleri, yağda eriyen vitaminler ve enerji açısından önemli bir kaynaktır (Hurşit & Akgün, 2013). Sütte yaklaşık %4 süt yağı bulunur. Bu yağ, çapı 0.1-20 μm arasında değişen kürecikler halindedir ve yağ globüllerinin etrafı fosfolipid-protein kompleksinden oluşan bir membran ile kaplıdır. Süt yağının %98-99'u trigliseridlerden oluşur. Kalan %1-2'lik kısmı ise; mono ve digliseridler, serbest yağ asitleri, steroller, karotenoidler ve A, D, E, K vitaminlerinden oluşur. Süt yağında 400'den fazla yağ asidi tespit edilmiştir. Bu yağ asitlerinden sadece 10 tanesinin miktarları ve yağın fiziksel özellikleri üzerine yaptıkları etkiler nedeniyle önemli olduğu kabul edilir (Üçüncü, 2005).

Sütte bulunan azotun yaklaşık % 95'i protein yapıdadır. Proteinlerin %78.5'i kazein, %19'u serum proteinleridir. Geriye kalan %2.5'lik kısmı ise yağ globül membran proteinleri oluşturur (Walstra, 1999). Kazeinlerin αs_1, αs_2, β ve κ-kazein olmak üzere dört

temel alt grubu vardır ve sütte çapları 10-300 nm arasında değişen, misel adı verilen parçacıklar halinde bulunurlar (Samuelsson, Dejmek, Trägårdh & Paulsson, 1997). Kazein misellerinin %93'ü kazein, geriye kalan %7'si kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum, fosfat ve sitrat gibi maddelerdir. Bu maddelerden kalsiyum ve fosfatın miktarı diğerlerine göre yüksektir ve genellikle kolloidal kalsiyum fosfat halinde bulunurlar. Kazeinler kolloidal kalsiyum fosfat ile birleşerek kalsiyum kazeinat-fosfat veya kalsiyum-fosfokazeinat olarak adlandırılan bir kompleks oluştururlar. Bu durum nedeniyle kazein bir fosfoprotein olarak kabul edilir. (Üçüncü, 2005). Kazeinler sıcaklığa dayanıklı, pH değişimine karşı ise son derece hassas bileşenlerdir. (Çınar, 2015). Peynir altı suyu (PAS) olarak da bilinen serum proteinlerinin ise albumin (laktoalbumin), globülin (immunglobulinler) ve proteaz-peptonlar olmak üzere üç farklı grubu vardır. Serum proteinleri kazeinlerin aksine sıcaklığa karşı oldukça hassas bileşenlerdir ve 60 °C' nin üzerindeki sıcaklıklardan etkilenirler (Üçüncü, 2005).

Süt, ayrıca anyon ve katyonlardan oluşan birçok mineral madde içerir. İçerdiği mineral maddeler miktarlarına göre makro ve iz elementler olarak iki gruba ayrılır. Sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, klor ve fosfor sütteki makro elementlere örnek olup sütün temel mineral maddeleri olarak kabul edilir. Miktarı az olan bakır, demir, çinko, mangan ve alüminyum ise sütteki iz elementlere örnektir. Sütün makro ve mikro element içeriği Çizelge 2.2'de verilmiştir. Mineral maddelerin bir kısmı gerçek ve kolloidal çözelti, bir kısmı da yağ küreciklerinin çevresine bağlanmış olarak bulunur (Üçüncü, 2005). Mineral maddeler; beslenme fizyolojisi, süt proteinlerinin fiziksel stabilitesi ve tepkimelerdeki katalitik etkileri açısından önemli bileşenlerdir (Hurşit & Akgün, 2013).

Çizelge 2.2. Sütün makro ve mikro element içeriği (Demirci, 1981).

Makro elementler	**Sütteki ortalama miktarı (mg/100 ml)**	**Değişim aralığı (mg/100 ml)**
Kalsiyum	120	60-200
Fosfor	95	50-150
Sodyum	50	20-90
Potasyum	150	100-200
Magnezyum	13	5-24
Klor	106	60-180
Mikro elementler	**Sütteki ortalama miktarı (µg/l)**	**Değişim aralığı (µg/l)**
Bakır	110	0-1200
Demir	600	100-2400
Çinko	3370	220-18700
Mangan	50	5-370
Alüminyum	750	100-2100

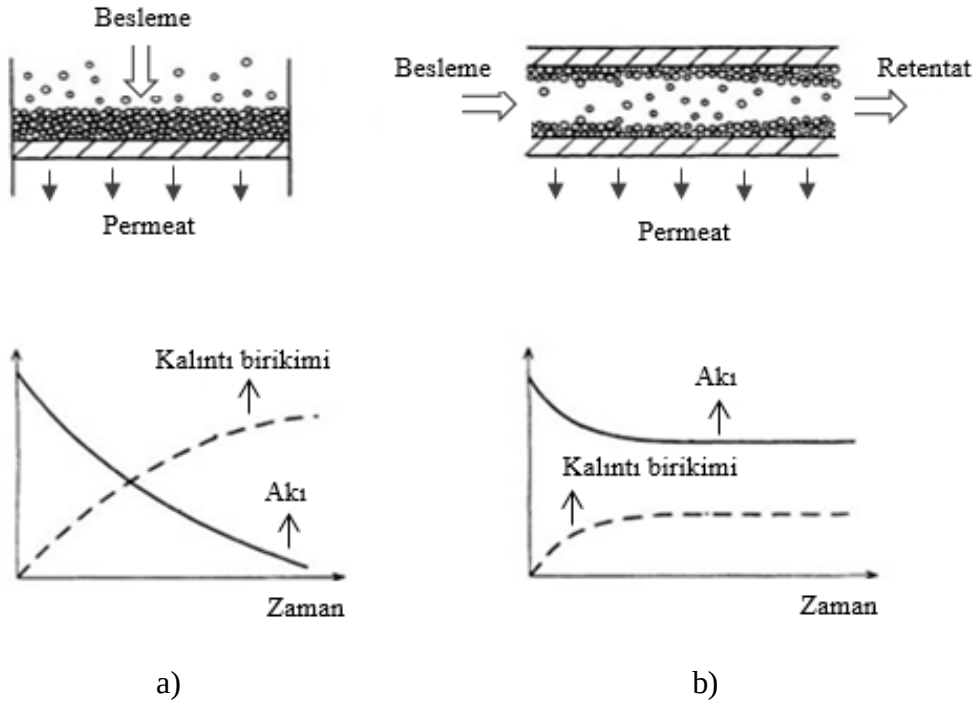
2.2. Süt Endüstrisinde Kullanılan Membranlı Ayırma İşlemleri

Ayırma işlemleri, bir karışımı bileşenlerine ayırmak veya karışımdaki bir bileşeni diğerlerinden ayırmak için kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerden biri de membranlı ayırma işlemleridir (Çınar, 2015). Membranlı ayırma işlemlerinde diğer ayırma işlemlerinden farklı olarak seçici geçirgen bir membran kullanılır. Kullanılan membran sayesinde besleme akımı permeat ve retentat olarak adlandırılan iki akıma ayrılır. Membrandan geçen akıma permeat, membrandan geçemeyen akıma ise retentat adı verilir (Salt & Dinçer, 2006).

Membranlı ayırma işlemlerinde ayrımın gerçekleşmesi için bir sürücü kuvvetin uygulanması gerekir. Sürücü kuvvet membran özelliğine ve ayrılmak istenen bileşenlerin özelliğine bağlı olarak değişir. Yaygın olarak kullanılan sürücü güçler; basınç farkı, derişim farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkıdır (Aslan, 2016).

Membranlı ayırma işlemleri dik akış filtrasyon ve çapraz akış filtrasyon olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır. Dik akış ve çapraz akış filtrasyonun şematik gösterimleri ile zamana bağlı akı ve kalıntı birikimi eğrileri Şekil 2.1'de verilmiştir. Dik akış filtrasyonda

besleme akımı membran yüzeyine dik olarak verilir ve ayrılan parçacıkların tümü membran yüzeyinde birikerek kalıntı oluşumuna neden olur. Oluşan kalıntı işlem sonunda bir cihaz yardımıyla sistemden boşaltılır. Ancak işlem sırasında kalıntının zamanla artması membrandan geçiş hızını azaltır ve bu istenmeyen bir durumdur (Davis & Grant, 1992). Çapraz akış filtrasyonda ise besleme akımı membran yüzeyine paralel olarak verilir. Beslemenin bir kısmı membrandan geçerek permeatı oluştururken bir kısmı da membrandan geçemeyerek arkadan gelen besleme tarafından sürüklenerek uzaklaştırılır ve retentatı oluşturur. Çapraz akış filtrasyon membran üzerinde kalıntı birikimini en aza indirerek yüksek permeat akılarının elde edilmesini sağlar. Bu nedenle süt endüstrisi için yapılan çalışmalarda genellikle çapraz akış filtrasyon tercih edilir (Aslan, 2016; Davis & Grant, 1992).



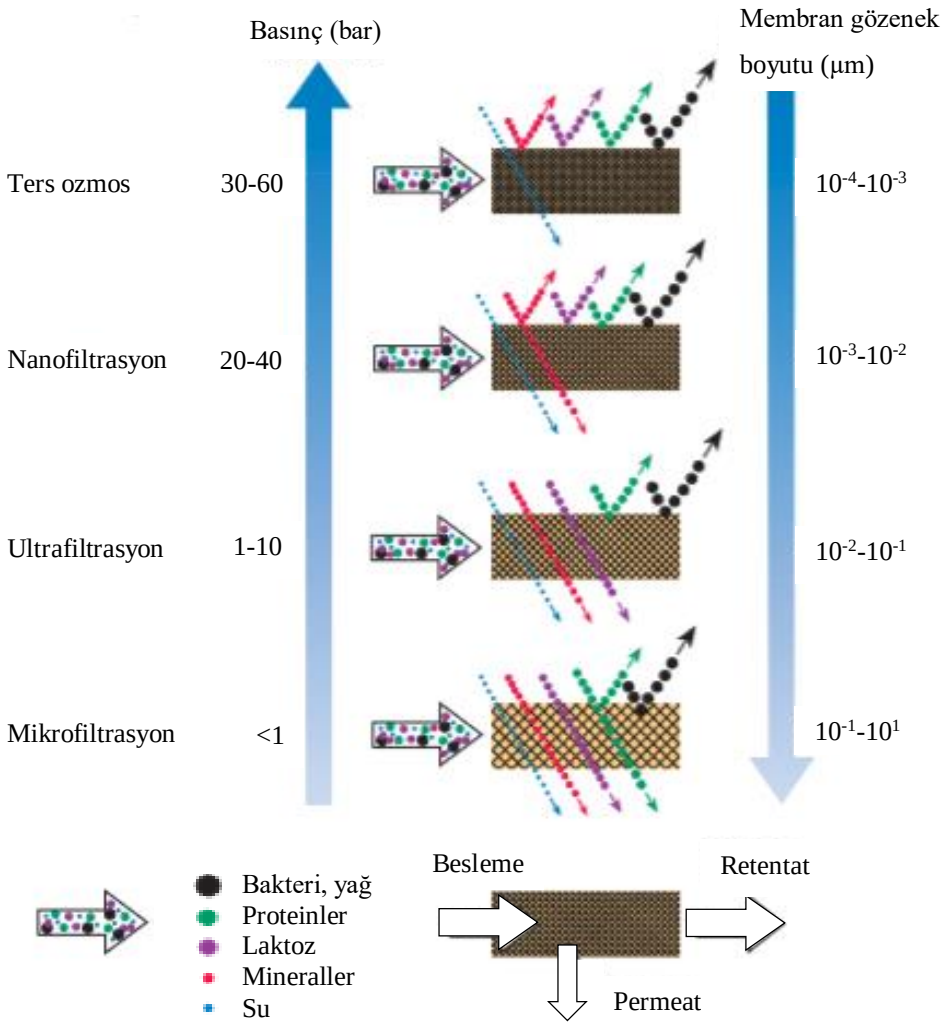
Şekil 2.1. Dik akış filtrasyon (a) ve çapraz akış filtrasyon (b) (Davis & Grant, 1992).

Gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan membranlı ayırma işlemleri; MF, UF, NF ve TO' dur (Davis & Grant, 1992). Bu ayırma işlemlerinin ortak özelliği basıncın sürücü güç olarak işlev görmesidir. İşlemler arasındaki farklar ise membran özellikleri, gözenek büyüklükleri ve uygulanan basınç değerleridir (Çınar, 2015).

Süt endüstrisinde kullanılan membranlı ayırma işlemlerinden elde edilen permeat ve retentat hatlarının bileşimi ile işlemler sırasında kullanılan membranların gözenek boyutu ve sürücü güç olarak uygulanan basınç değerleri Şekil 2.2'de verilmiştir. Buna göre MF' den TO' ya doğru gidildikçe kullanılan membranın gözenek boyutu küçülmekte ve basıncın değeri artmaktadır (Bylund, 2003).

Membranlı ayırma işlemlerinin kullanımının genel olarak saflaştırma, zenginleştirme ve fraksiyonlarına ayırma gibi üç farklı amacı vardır (Salt & Dinçer, 2006). Bu amaçlar doğrultusunda yapılan membranlı ayırma işlemleri özgün özelliklere sahip yeni ürünlerin geliştirilmesine olanak sağlar (Lipnizki, 2010).

MF, süt endüstrisinde genel olarak bakteri yükünün azaltılmasında ve proteinlerin ayrıştırılmasında, UF protein moleküllerinin ayrılmasında, NF laktozun ayrılması ile laktoz oranı düşük ürünlerin üretilmesinde ve TO suyun uzaklaştırılması ile sütün konsantre edilmesinde kullanılır (Atra, Vatai, Bekassy-Molnar & Balint, 2005; Bylund, 2003; Yetişmeyen & Yıldız, 2006).



Şekil 2.2. Membranlı ayırma işlemlerinin prensipleri (Bylund, 2003).

2.3. Süt Endüstrisinde Mikrofiltrasyon İşlemi

Membranlı ayırma işlemlerinden biri olan MF, özellikle süt endüstrisinde yaygın olarak kullanılır (Yetişmeyen & Yıldız, 2006). İşlem sırasında uygulanan basınç 1 bar' ın altında olup diğer ayırma işlemlerine göre oldukça düşüktür (Bylund, 2003). Molekül ağırlığı 200 kDa' dan büyük olan parçacıkları seçici olarak ayırabilme yeteneğine sahip MF membranlarının gözenek boyutu 0.1-10 µm arasında değişir. Son teknolojiler ile üretilen MF membranlarında ise gözenek boyutu 0.05-1.0 µm aralığına çekilmiştir (Çınar, 2015).

Sütün bileşiminde bulunan bileşenlerin parçacık boyutu dikkate alındığında süt endüstrisinde MF işlemi, bakteri ve diğer mikroorganizmalar gibi biyolojik orijinli

maddeleri, kazein miselleri gibi kolloidal parçacıkları ve yağ globüllerini ayırmak için kullanılabilir (Yetişmeyen & Yıldız, 2006). Bazı süt bileşenlerinin parçacık boyutu Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı süt bileşenlerinin parçacık boyutu (Samuelsson vd., 1997; Walstra, 1999).

Bileşenler	**Parçacık boyutu çap (nm)***
Su	0.3
Laktoz	0.8
Yağ	100 - 10000
Kazein Miselleri**	10-300
Serum Proteinleri**	1-6

*Moleküller küresel olarak kabul edilmektedir.
**Protein olmayan azot bileşenleri dâhil değildir.

Süte uygulanan MF işlemi genellikle 50 ile 55 °C'de gerçekleştirilir. Bu sıcaklık ile sütün bileşiminde bulunan serum proteinleri denatüre olmadan istenilen sonuçlar elde edilebilir. Ancak son zamanlarda MF işlemine sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla birçok çalışmada daha düşük sıcaklık dereceleri de kullanılmıştır (Govindasamy-Lucey, Jaeggi, Johnson, Wang & Lucey, 2007; Samuelsson vd., 1997).

İşlem sırasında düşük sıcaklıkların kullanılmasının çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır. Düşük sıcaklıkların kullanımı serum proteinlerinin denatürasyon olasılığını ve işlem sırasında oluşabilecek mikrobiyal gelişmeyi azalttığı için avantaj olarak kabul edilir (Govindasamy-Lucey vd., 2007). Düşük sıcaklıkların kullanımı, elde edilen permeat akısında azalmaya ve permeata geçen kazein miktarında artışa neden olur. Permeata geçen kazein miktarının artması düşük sıcaklıklarda kazeinin ayrışmasına bağlanmaktadır ki bu durum da işlem için dezavantaj olarak kabul edilir (Samuelsson vd., 1997).

Membranlar çok sayıda farklı materyalden üretilebilir. Temel olarak üretildikleri materyale göre organik ve inorganik olarak iki gruba ayrılırlar (Aslan, 2016). Sütün MF işlemi için genellikle polimerik (organik) ve seramik (inorganik) membranlar kullanılır.

Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle bu işlem için seramik membranların kullanıldığı görülür. Bunun nedeni; polimerik membranın akı, seçicilik, mekanik, ısı ve kimyasal stabilite açısından seramik membranlar kadar iyi olmadığının düşünülmesidir. Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalarda sütün MF işlemi için polimerik membranların kullanılabileceği anlaşılmış ve günümüzde polimerik membranların kullanımı yaygınlaşmıştır (Beckman & Barbano, 2013; Lawrence, Kentish, O'Connor, Barber & Stevens, 2008).

Seramik ve polimerik membranlar farklı özelliklere sahiptir. Bu özellikleri de onlara bazı avantaj ve dezavantajlar kazandırır (Aslan, 2016). Polimerik membranların sermaye maliyeti seramik membranlardan çok daha düşüktür. Bu durum birçok küçük süt işletmesi için önemli bir avantajdır (Beckman & Barbano, 2013; Lawrence vd., 2008). Seramik membranlar ise polimerik membranlara göre yüksek sıcaklık değerlerine dayanıklılık, yüksek mekanik stabilite, iyi tanımlanmış stabil gözenek yapısı, solvent ve aşındırıcı kimyasallara karşı yüksek direnç gösterme gibi avantajlara sahiptirler. Polimerik membranlar 10-300 °C, seramik membranlar ise 300-1000 °C sıcaklık aralıklarında kullanılabilirler (Aslan, 2016). Sütün MF işlemi için kullanılan sıcaklığın genellikle 50-55 °C olduğu düşünüldüğünde, polimerik membranlar bu işlem için uygundur ve optimum koşullarda çalışıldığı taktirde yüksek akı değerleri elde edilerek istenilen sonuçlara ulaşılabilir (Govindasamy-Lucey vd., 2007; Lawrence vd., 2008).

Sütün mikrofiltrasyonu amacıyla yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan polimerik membranlar; poliviniliden florid (PVDF) membranlar ve polietersülfon (PES) membranlardır. Her iki membran tipide hidrofobik özellik gösterir ve aşırı kimyasallara karşı dirençlidir (Aslan, 2016).

MF, süt endüstrisinde, öncelikli olarak bakteri ve sporları ayırıp sütün bakteri yükünü azaltmak amacıyla kullanılır. Bu işlem, düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için ısıl işlemin neden olduğu denatürasyon gibi olumsuz etkileri önler ve daha iyi sonuçlar verir (Lawrence vd., 2008). Mikrobiyel yükün azaltılması için kullanılan MF membranlarının gözenek çapları 0.8-1.4 μm arasında değişir (Çınar, 2015). MF işleminden sonra süte uygulanan pastörizasyon işlemi ile daha kaliteli ve güvenli içme sütü üretildiği düşünülmektedir. Bu nedenle MF, pastörizasyon yanında kullanılabilecek ısıl olmayan alternatif bir işlem olarak kabul edilebilir (Tomasula vd., 2011).

Süt endüstrisinde MF, uygun gözenek boyutuna sahip membranların kullanımı ile süt içindeki serum proteinlerinden kazein misellerinin ayrıştırılması için de kullanılır. Asitlendirme ve pıhtılaştırma gibi geleneksel yöntemlerden farklı olarak kazein misellerinin yapısını bozmadığı için de avantajlı bir işlemdir (Lawrence vd., 2008).

Süte uygulanan MF işlemi ile elde edilen permeata genellikle 'ideal' PAS denir (Lawrence vd., 2008). İdeal PAS' ta kazeinomakropeptidler, peynir starterleri ve kimozin gibi maddeler bulunmaz (Lipnizki, 2010). Ayrıca permeat kısmına geçen PAS proteinleri ısıl işleme tabi tutulmadıkları için denatüre de olmaz. Bu nedenlerden dolayı normal PAS' a göre fonksiyonel bileşenlerce zengin, özellikleri ve lezzeti daha iyi olan bir PAS elde edilir (Çınar, 2015; Samuelsson vd., 1997). Günümüzde özelliklerinden dolayı ideal PAS' a ilgi artmış olup sporcu besinlerinin ve bebek mamalarının üretiminde kullanılmaya başlanmıştır (Lipnizki, 2010).

Süte uygulanan MF işlemi ile elde edilen retentat ise kazein açısından zengin olup genellikle kazein konsantreleri olarak adlandırılır. Kazein konsantreleri süt endüstrisinde peynir ve yoğurt başta olmak üzere çeşitli ürünlerin üretiminde kullanılır (Beckman & Barbano, 2013; Jørgensen, Abrahamsen, Rukke, Johansen & Skeie, 2017).

Peynir üretiminde ilk olarak membranlı ayırma işlemlerinden UF kullanılmıştır. Ancak elde edilen retentatlarda PAS proteinlerinin ve kalsiyumun fazla miktarda olması, sert ve yarı sert peynirlerin üretiminde problemler ortaya çıkarmıştır. Randımanda artış olmasına rağmen istenilen kalite standartlarına ulaşılamadığı için peynir üretiminde UF yerine MF işlemi kullanılmaya başlanmıştır (Çınar, 2015; Solanki & Rizvi, 2001). MF ile sütün kazein içeriğinin artırılması, sütün rennet enzimi ile pıhtılaşabilme yeteneğini ve peynir işletmelerinin randımanını artırır (Yetişmeyen & Yıldız, 2006). PAS proteinleri yüksek oranda uzaklaştığı için peynirin olgunlaşması sırasında neden oldukları olumsuz etkiler de engellenir (Samuelsson vd., 1997). Böylece duyusal ve tekstürel özellikleri geleneksel yöntemlerle üretilen peynirlere daha yakın ve istenilen kalite standartlarına uygun peynirler üretilebilir (Çınar, 2015; Solanki & Rizvi, 2001).

2.4. Reoloji

Reoloji, mekanik kuvvet uygulanan bir maddenin akış ve deformasyonunu inceleyen bilim dalıdır (Ibarz & Barbosa-Cánovas, 2002; Steffe, 1996). Yunanca rheo (akış) ve logy (bilim) kelimelerinden türetilen reoloji terimi ilk kez Indiana Üniversitesi profesörü Eugene C. Bingham tarafından 1929 yılında Amerika'da düzenlenen bir toplantıda kullanılmıştır. Bu toplantıda Amerikan Reoloji Topluluğu kurulmuş ve reoloji alanında ki çalışmaların yaygınlaşması için ilk adım atılmıştır (Bıldır, Demircan, & Oral, 2018). Günümüzde gıda endüstrisi, eczacılık, kozmetik, beton teknolojisi, toprak mekaniği, plastik işleme, boya akışı ve pigment dispersiyonu gibi birçok alanda reolojik çalışmalar yapılmakta ve elde edilen veriler çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır (Çelebi, 2009; Steffe, 1996).

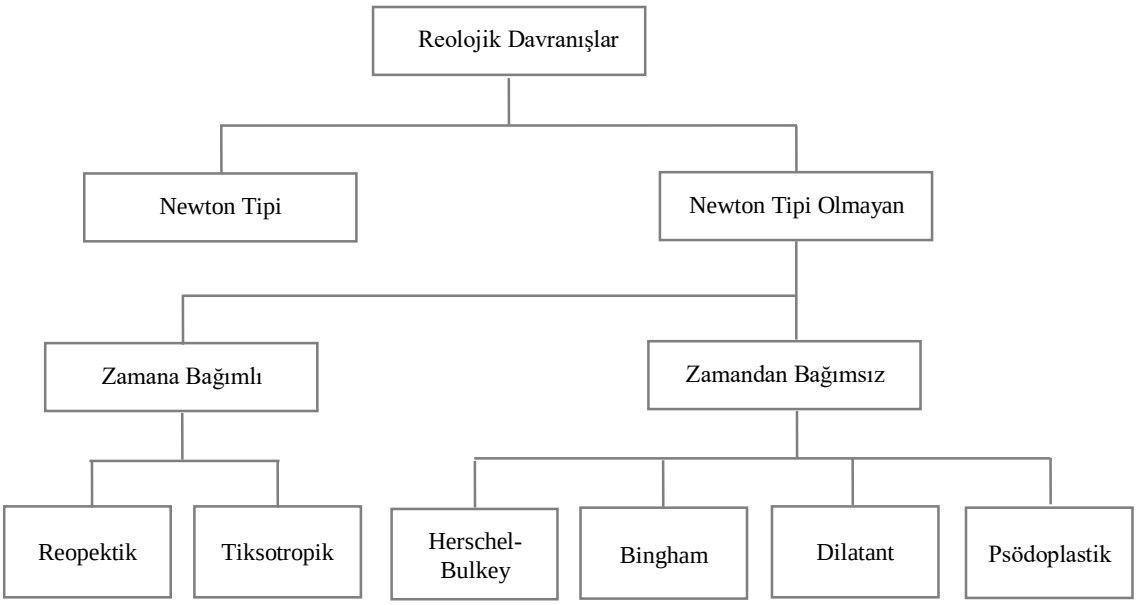
Gıda endüstrisinde yapılan reolojik çalışmalar incelendiğinde süt ve süt ürünleri üzerine çeşitli çalışmaların olduğu görülmektedir. Bu çalışmalarda genel olarak sütten MF ya da UF işlemi ile elde edilen retentatların ve yoğurt, peynir, ayran, tereyağı, krema, dondurma gibi birçok süt ürününün reolojik özellikleri ile bu özelliklere çeşitli işlem koşullarının etkisi araştırılmıştır (Düşünen, 2018; Mun, Hsieh, Tiu, & Sutherland, 1999; Solanki & Rizvi, 2001).

Gıda endüstrisinde reolojik verilerin kullanım amaçları şöyle sıralanabilir:

- Boru hatları, pompa, karıştırıcı, ısı değiştirici ve homojenizatör gibi ekipmanların tasarımı ile üretim sırasında gerekli olan diğer mühendislik hesaplamaları
- Ürünlerin kalite kontrolü,
- Duyusal özelliklerin değerlendirilmesi,
- Raf ömrü testleri,
- Ürün geliştirmede bileşenlerin ürüne kazandırdığı özelliklerin belirlenmesi (Steffe, 1996).

Akışkanların reolojik davranışları kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişkiye ve zamana bağlı olarak sınıflandırılır (Bıldır vd., 2018; Sökmen, 2005). Akışkanların reolojik davranışları, "Newton tipi" ve "Newton tipi olmayan" davranış olmak üzere iki ayrı bölümde incelenir. Newton tipi olmayan davranışlar da zamana bağımlı ve zamandan bağımsız olarak ikiye ayrılır. Zamana bağımlı Newton tipi olmayan davranış biçimleri reopektik ve tiksotropik; zamandan bağımsız Newton tipi olmayan davranış

biçimleri ise Herschel-Bulkey, Bingham, dilatant ve psödoplastiktir. Akışkanların reolojik davranışlarının sınıflandırılması Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Akışkanların reolojik davranışlarının sınıflandırılması (Singh & Heldman, 2013).

Ürünlerin reolojik özellikleri toplam katı madde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi temel faktörlerden etkilenmektedir. Akışkan bir maddenin toplam katı madde konsantrasyonu arttıkça viskozitesi, kıvam katsayısı ve akma gerilimi artar. Akış davranış indeksi ise genellikle konsantrasyon değişimlerinden etkilenmez. Yapılan bazı çalışmalar konsantrasyonun belirli bir değerin altına düşmesi ile akma geriliminin ortadan kalktığını göstermiştir. Kivi suları üzerine yapılan bir çalışmada konsantrasyonun azalması ile akma geriliminin azalıp kaybolduğunu ve akış davranış biçiminin Bingham davranıştan psödoplastik davranışa geçtiği belirtilmiştir (Arıkan, 2009; Ibarz & Barbosa-Cánovas, 2002).

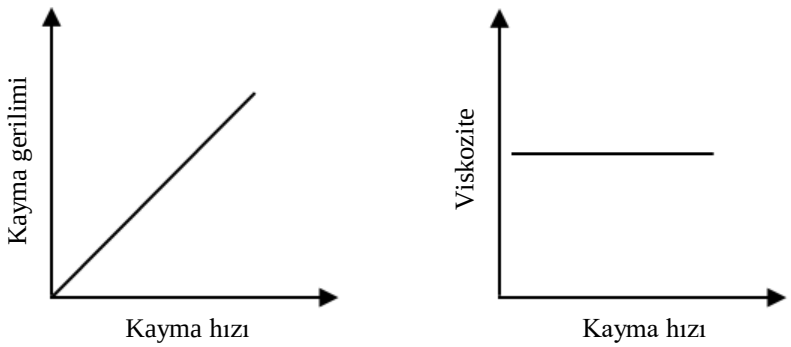
Viskozite sıcaklığa bağlıdır ve yapılan birçok çalışma viskozitenin sıcaklık değişimlerinden büyük ölçüde etkilendiğini gösterir (Schramm, 1994). Genel olarak sıcaklık arttıkça viskozitenin azaldığı bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda sıcaklıkta meydana gelen 1°C'lik artışın mineral yağların viskozitesinde %10 azalmaya neden olduğu görülmüştür (Ibarz & Barbosa-Cánovas, 2002; Schramm, 1994). Bunun nedeni viskozitenin moleküler hareketi engelleyen kuvvetlerin bir fonksiyonu olmasıdır. Bu

kuvvetler sıcaklık değişimlerinden etkilenen moleküller arası boşluğa bağlıdır ve sıcaklık arttıkça boşluk arttığı için viskozite azalmaktadır (Bakshi & Smith, 1984). Gıdaların da üretim, depolama, nakliye, satış ve tüketim sırasında farklı sıcaklıklara maruz kaldığı düşünülürse viskozitenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmesi gıda endüstrisi için önemlidir.

Sıcaklık, viskozite dışında kıvam katsayısı, akma gerilimi ve akış davranış indeksi gibi diğer reolojik parametreler üzerine de etki eder. Sıcaklık arttıkça kıvam katsayısı ve akma gerilimi azalır, akış davranış indeksi artar. Ancak akış davranış indeksindeki bu değişim diğer parametrelerdeki değişim kadar belirgin olmayabilir (Ibarz & Barbosa-Cánovas, 2002). Sáenz ve Ibáñez (1986), limon suları için yaptıkları çalışmada sıcaklık artışının akma geriliminde azalmaya neden olup meyve sularının psödoplastik davranıştan Newton tipi davranışa geçtiğini belirtmişlerdir. Ibarz ve Pagan (1987), yaptıkları çalışmada sıcaklık arttıkça akış davranış indeksinin arttığını ve bu nedenle örneklerin psödoplastik davranıştan Newton tipi davranışa geçtiğini belirtmişlerdir.

2.4.1. Newton Tipi Davranış

Newton tipi davranışta kayma hızı ile kayma gerilimi arasında doğru orantı vardır. Kayma hızına karşı kayma gerilimi grafiği çizildiğinde orijinden geçen düz bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi viskozite değerini verir (Singh & Heldman, 2013). Viskozite, kayma hızından bağımsız ve sabittir. Bu nedenle kayma hızına karşı viskozite grafiği çizildiğinde elde edilen doğru üzerindeki herhangi bir nokta tüm akış durumunu temsil eder (Bıldır vd., 2018). Newton tipi davranış için akış ve viskozite eğrileri Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Newton tipi davranış için akış ve viskozite eğrileri (Steffe, 1996).

Newton tipi davranış için kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki ilişki Denklem 2.1'de verilmiştir.

$$\sigma = \eta\gamma \qquad \text{Denklem 2.1}$$

Bu denklemde σ kayma gerilimini (Pa), η viskoziteyi (Pa.s) ve γ kayma hızını (s^{-1}) ifade eder (Rao, 1999).

Şeker gibi düşük molekül ağırlığına sahip bileşenleri içeren ve pektin, protein, nişasta gibi çözünmüş polimerler ile çözünmeyen katıları yüksek miktarda içermeyen gıdalar Newton tipi davranış gösterir (Rao, 1999). Newton tipi davranış gösteren gıdalara örnek olarak su, süt, filtre edilmiş meyve suyu, gazlı içecekler, bira, şarap, çay, kahve, bal, bitkisel yağlar ve şeker çözeltileri verilebilir (Ibarz & Barbosa-Cánovas, 2002; Rao, 1999; Steffe, 1996).

2.4.2. Newton Tipi Olmayan Davranışlar

Newton tipi olmayan davranışlarda kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki ilişki doğrusal değildir. Viskozite kayma hızından ve/veya zamanla meydana gelen değişimlerden etkilenir. Sabit bir viskoziteden söz etmek mümkün olmadığı için de viskozite yerine tek bir kayma hızındaki görünür viskoziteden bahsedilir. Görünür viskozite (η_a) kayma geriliminin kayma hızına bölünmesiyle elde edilir (Arıkan, 2009; Bıldır vd., 2018). Bu oran Denklem 2.2'de verilmiştir.

$$\eta_a = f(\gamma) = \sigma/\gamma \qquad \text{Denklem 2.2}$$

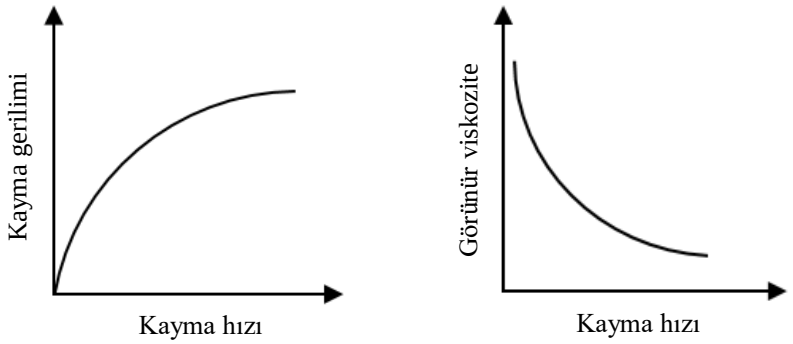
Bu denklemde η_a görünür viskoziteyi (Pa.s), σ kayma gerilimini (Pa) ve γ kayma hızını (s^{-1}) ifade etmektedir (Steffe, 1996).

2.4.2.1. Zamandan Bağımsız Newton Tipi Olmayan Davranışlar

2.4.2.1.1. Psödoplastik Davranış

Psödoplastik davranışta kayma hızı arttıkça görünür viskozite azalır. Bu davranışı sergileyen akışkanlara kayma ile incelen akışkanlar da denir (Singh & Heldman, 2013). Viskozitedeki azalma zamandan bağımsız olarak geri dönüşümlüdür (Bıldır vd., 2018). Psödoplastik davranış gösteren akışkanların çoğu düşük kayma hızlarında Newton akışkan gibi davranır ve belirli bir kayma hızından sonra psödoplastik davranış

göstermeye başlar (Rao, 1999). Psödoplastik davranış için akış ve viskozite eğrileri Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Psödoplastik davranış için akış ve viskozite eğrileri (Steffe, 1996).

Psödoplastik davranış üslü yasa (power law) ile modellenir ve matematiksel model Denklem 2.3'te verilmiştir.

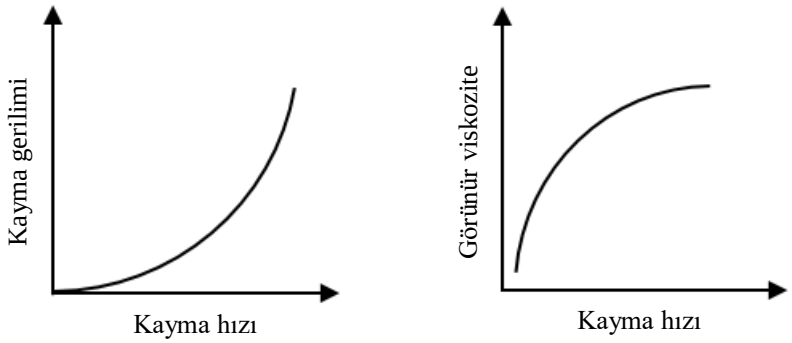
$$\sigma = K\gamma^n \qquad (0<n<1) \qquad \text{Denklem 2.3}$$

Bu denklemde σ kayma gerilimini (Pa), K kıvam katsayısını (Pa.s^n), γ kayma hızını (s^{-1}) ve n akış davranış indeksini ifade eder. Akış davranış indeksi olan n değeri boyutsuz olup Newton tipi davranışa yakınlığı gösterir (Rao, 1999).

Newton tipi olmayan gıdaların çoğu psödoplastik davranış gösterir. Psödoplastik davranış gösteren gıdalara örnek olarak çikolata şurubu, salata sosları, bazı sebze çorbaları, konsantre meyve suyu, meyve ve sebze püreleri verilebilir (Bıldır vd., 2018; Ibarz & Barbosa-Cánovas, 2002; Rao, 1999; Steffe, 1996).

2.4.2.1.2. Dilatant Davranış

Dilatant davranışta kayma hızı arttıkça görünür viskozite artar. Bu davranışı sergileyen akışkanlara kayma ile kalınlaşan akışkanlar da denir (Singh & Heldman, 2013). Dilatant davranış için akış ve viskozite eğrileri Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Dilatant davranış için akış ve viskozite eğrileri (Steffe, 1996).

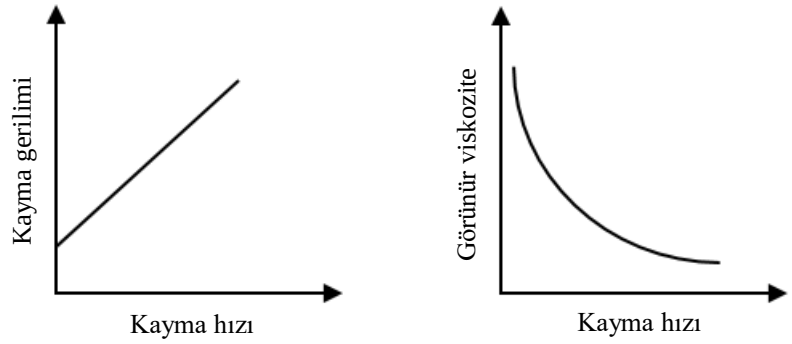
Dilatant davranışta psödoplastik davranış gibi üslü yasa ile modellenir ve matematiksel model Denklem 2.4'de verilmiştir. Psödoplastik akışkanlardan farkı akış davranış indeksi olan n değerinin 1'den büyük olmasıdır (Rao, 1999).

$$\sigma = K\gamma^n \qquad (1<n<\infty) \qquad \text{Denklem 2.4}$$

Dilatant davranış gösteren gıdalara örnek olarak %40'lık çiğ mısır nişastası çözeltisi ve bazı bal çeşitleri verilebilir (Steffe, 1996).

2.4.2.1.3. Bingham Davranış

Bingham davranışta kayma hızı arttıkça kayma gerilimi doğrusal olarak artar ancak akış eğrisi orijinden geçmez. Çünkü akışın başlaması için belirli bir gerilime ihtiyaç vardır ve bu gerilime akma gerilimi denir. Bingham davranışı Newton davranıştan ayıran özellikte budur (Bıldır vd., 2018). Bingham davranış için akış ve viskozite eğrileri Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Bingham davranış için akış ve viskozite eğrileri (Steffe, 1996).

Bingham davranış için kullanılan matematiksel model Denklem 2.5'de verilmiştir.

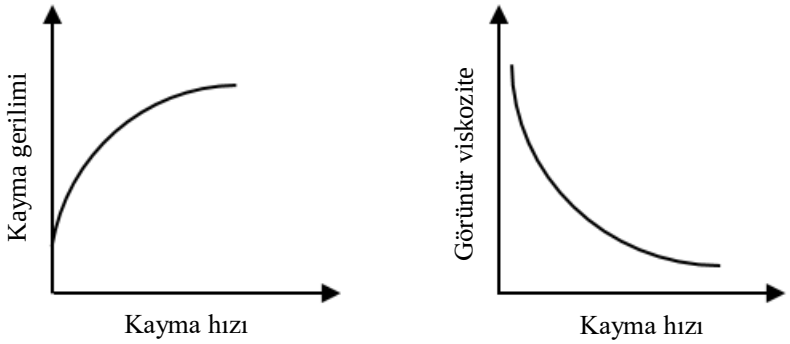
$$\sigma = \sigma_0 + \eta' \gamma \qquad \text{Denklem 2.5}$$

Bu denklemde σ kayma gerilimini (Pa), σ_0 akma gerilimini (Pa), η' Bingham plastik viskoziteyi (Pa.s) ve γ kayma hızını (s^{-1}) ifade eder (Rao, 1999).

Bingham plastik davranış gösteren gıdalara örnek olarak düşük kayma hızlarındaki ketçap, hardal, domates salçası ve elma sosu verilebilir (Bıldır vd., 2018).

2.4.2.1.4. Herschel-Bulkey Davranış

Herschel-Bulkey davranışta kayma hızı arttıkça kayma gerilimi doğrusal olmayan bir şekilde artar. Bingham davranışta olduğu gibi akma gerilimine sahip oldukları için de akış eğrileri orijinden geçmez. Bu nedenle bu davranış biçimi Psödoplastik davranışın akma gerilimine sahip şekli gibi düşünülebilir (Bıldır vd., 2018). Herschel-Bulkey davranış için akış ve viskozite eğrileri Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Herschel-Bulkey davranış için akış ve viskozite eğrileri (Steffe, 1996).

Herschel-Bulkey için kullanılan matematiksel model Denklem 2.6'da verilmiştir.

$$\sigma = \sigma_0 + K_H (\gamma)^{n_H} \quad (0<n_H<\infty) \qquad \text{Denklem 2.6}$$

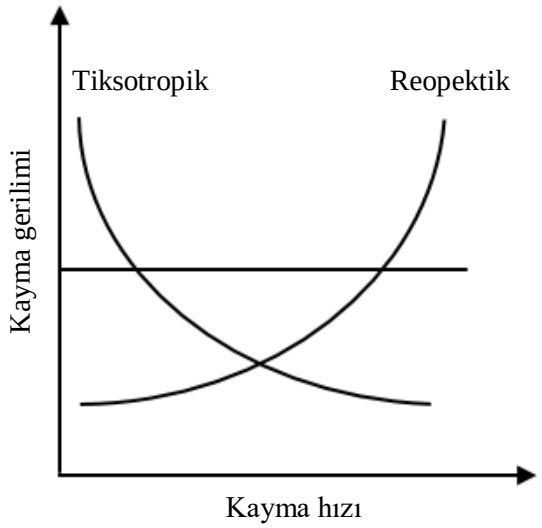
Bu denklemde σ kayma gerilimini (Pa), σ_0 akma gerilimini (Pa), K_H kıvam katsayısını (Pa.s), γ kayma hızını (s^{-1}) ve n_H akış davranış indeksini ifade eder (Rao, 1999).

Herschel-Bulkey davranış gösteren gıdalara örnek olarak kıyılmış balık ezmesi ve kuru üzüm ezmesi verilebilir (Steffe, 1996). Ayrıca düşük kayma hızlarında Bingham davranış

gösteren ketçap, hardal, domates salçası ve elma sosu yüksek kayma hızlarında Herschel-Bulkey davranış gösterir (Bıldır vd., 2018).

2.4.2.2. Zamana Bağımlı Newton Tipi Olmayan Davranışlar

Zamana bağımlı reolojik davranışlar reopektik ve tiksotropik olmak üzere ikiye ayrılır. Sabit kayma hızı uygulanan akışkanın görünür viskozitesi zamanla artıyorsa reopektik, zamanla azalıyor ise tiksotropik davranış olarak tanımlanır. Başka bir ifadeyle reopektik davranış zamana bağımlı kalınlaşma, tiksotropik davranış zamana bağımlı incelmedir (Steffe, 1996). Her iki davranış biçimi de geri dönüşümlüdür ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında maddeler başlangıçtaki reolojik özelliklerini kısmen ya da tamamen geri kazanır (Arıkan, 2009; Bıldır vd., 2018; Steffe, 1996). Zamana bağımlı Newton tipi olmayan davranışlar için akış eğrisi Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Zamana bağımlı Newton tipi olmayan davranışlar için akış eğrisi (Steffe, 1996).

Reopektik davranış gıdalarda çok görülmese de hassas ölçüm yapabilen reometrelerin üretilmesi ile bazı ürünlerde gözlemlenmiştir (Rao, 1999). Reopektik davranış gösteren gıdalara örnek olarak mısır nişastası, %25 tahin - %75 pekmez karışımı, sulu çemen çözeltisi, çırpılmış yumurta akı ve krema verilebilir. Tiksotropik davranış gösteren gıdalara örnek olarak ise nişasta ile kalınlaştırılmış yoğurt ve bebek maması, ketçap, mayonez, çeşitli soslar, yumurta beyazı ve yumuşak peynir verilebilir (Bıldır vd., 2018; Steffe, 1996).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

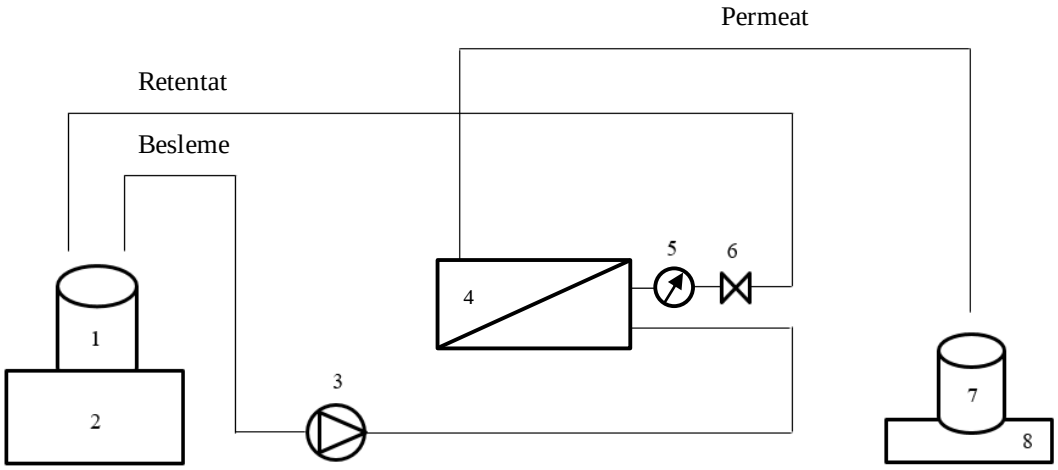
3.1.1. Hammadde

Mikrofiltrasyon işleminde besleme olarak kullanılan yağsız ultra yüksek sıcaklık (UHT) süt Edirne piyasasındaki yerel marketlerden temin edilmiştir.

3.1.2. Mikrofiltrasyon Sistemi

MF sistemi temelde sıcak su banyosu (Precision GP02, Thermo Scientific, ABD), peristaltik pompa (Masterflex, ABD), membran modülü, basınçölçer ve 0.1 g duyarlılıktaki analitik teraziden (OHAUS Explorer, Nänikon, İsviçre) oluşmaktadır. Retentat çıkışına transmembran (TMP) basıncını ayarlamak için kullanılan bir basınç vanası eklenmiştir. MF sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.

MF işlemi için kullanılan membran modülü 0.2 μm gözenek boyutuna sahip, PES yapıda, laboratuvar ölçekli, çapraz akışlı, düz tabakalı membran filtrasyon modülü olup (Vivaflow 50, Sartorius, Almanya) modüle ait bilgiler Çizelge 3.1'de verilmiştir.



1- Besleme kabı
2- Sıcak su banyosu
3- Peristaltik pompa
4- Membran modülü
5- Basınçölçer
6- Vana
7- Permeat kabı
8- Terazi

Şekil 3.1. Mikrofiltrasyon sisteminin şematik gösterimi

Çizelge 3.1. Membran modülüne ait bilgiler

Boyutlar	**Vivaflow 50**
Toplam Uzunluk|Yükseklik|Genişlik	107|84|25 mm
Kanal Genişlik|Yükseklik	15 mm|0.3 mm
Etkin Membran Alanı	50 cm^2
Tutma Hacmi (Modül)	1.5 ml
Minimum Çalışma Hacmi	< 10 ml
Geri Alınamayan Tutma Hacmi	< 0.5 ml
İşletme Koşulları	**Vivaflow 50**
Akış Hızı	200–400 ml/dk
Maksimum Basınç	3 bar (45 psi)
Maksimum Sıcaklık	60˚C
Materyal Özellikleri	**Vivaflow 50**
Ana Gövde	Polikarbonat
Akış Kanalı	TPX (PMP)
Membran Tutucu	TPX (PMP)
Contalar	Silikon
Basınç Göstergesi	Polipropilen, SS Spiring
Akış Kısıtlayıcı	Polipropilen
Bağlantı Parçaları	Naylon
Borular	PVC

3.1.3. Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında yapılan analizlerde ve mikrofiltrasyon sisteminin temizlenmesinde kullanılan analizler kimyasal maddelere ait bilgiler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Mikrofiltrasyon sisteminin temizliği ve analizler için kullanılan kimyasal maddelere ait bilgiler

Kimyasal Madde	Alındığı Firma	Katalog Numarası	Kullanım Amacı
K_2SO_4	Merck	1.05153.1000	Kjeldahl protein analizi
H_2SO_4	Sigma-Aldrich	30743	Kjeldahl protein analizi
NaOH	Sigma-Aldrich	06203	Kjeldahl protein analizi
H_3BO_3	Himedia	RM 325	Kjeldahl protein analizi
Folin-Ciocelteu fenol ajanı	Sigma-Aldrich	F9252	Lowry protein analizi
BSA	Sigma	A2153-500	Lowry protein analizi
Na_2CO_3	Sigma-Aldrich	13418	Lowry protein analizi
Na/K tartarat	Tekkim	TK.200230.01002	Lowry protein analizi
Etil alkol	Tekkim	TK.200650.02501	MF sisteminin temizliği
HCl	Merck	1.00317.2500	MF sisteminin temizliği
			Kjeldahl protein analizi

3.2. Yöntem

3.2.1. Mikrofiltrasyon İşlemi

Tez kapsamında MF sistemi kurulduktan sonra yapılan ön denemeler ile membran modülünün kararlı hale gelmesi sağlanmış, esas denemelerde kullanılacak parametrelere karar verilmiştir. Ayrıca bu çalışmalar sonucunda MF işlemi sırasında kullanılacak parametrelerin değerlerine karar verilmiştir. Buna göre esas denemelerde MF işlemi 55 °C'de, 4 psi TMP ile gerçekleştirilmiştir.

MF işleminde konsantrasyon faktörü değişken parametre olarak kabul edilmiştir. Konsantrasyon faktörü olarak da ağırlık azalma faktörü (WRF) kullanılmıştır. WRF değeri besleme olarak kullanılan sütün ağırlığının işlem sonucunda elde edilen retentatın ağırlığına bölünmesi ile hesaplanmıştır. MF işleminde 4 farklı WRF değeri (2.5, 3.5, 4.5

ve 5.5) ile çalışılarak permeat ve retentat örnekleri elde edilmiştir. Her WRF değeri için 2 tekerrür olacak şekilde işlem yapılmıştır. Elde edilen örnekler kimyasal ve fiziksel analizleri yapılana kadar -25 ℃'de muhafaza edilmiştir.

MF işlemi sırasında permeat akımı bir kapta toplanmış ve miktarı her 10 dakikada bir 0.1 g duyarlılıktaki hassas terazi (OHAUS Explorer, Nänikon, İsviçre) ile ölçülmüştür. Alınan ölçümler sonucunda permeat akısı hesaplanarak sistemin kirliliği kontrol edilmiştir.

Membran modülü her çalışmadan sonra ilk olarak oda sıcaklığındaki saf su ile daha sonra da sırasıyla 60 dakika 0.5 M HCl, 30 dakika %70' lik etil alkol ve 10 dakika %10' luk etil alkol ile yıkanmıştır. Kimyasal maddeler arasında sistemden birer kez hızlıca oda sıcaklığında saf su geçirilmiştir. Modül diğer çalışmaya kadar içinde %10' luk etil alkol ile bekletilmiştir.

3.2.2. Kimyasal Analizler

3.2.2.1. pH Tayini

Örneklerin pH ölçümü 0.01 birim hassasiyetteki dijital pH metre (Seven2Go, Metter Toledo, İsviçre) ve elektrot (InLab Expert Pro-ISM-IP67, Metter Toledo, İsviçre) kullanılarak 21.5±0.1 ℃'de yapılmıştır.

3.2.2.2. Kuru Madde Tayini

Kuru madde tayini için kullanılan nikel kaplar, 103±2 ºC'lik etüvde (Ecocell 55-Comport, MMM Group, Çekya) 2-3 saat bekletilerek sabit tartıma getirilmiş ve etüvden alınan kaplar desikatörde 15-30 dakika bekletilerek soğutulmuştur. Soğuyan kapların daraları alınıp içlerine homojen hale getirilen örneklerden 3-5 g konulmuştur. İçinde örnek bulunan kaplar 103±2 ºC'lik etüvde 4-6 saat kurutulmuş, desikatörde 15-30 dakika bekletilip soğutulmuş ve tartımları yapılmıştır. Bu işleme sabit tartım alınana kadar sürdürülmüştür. Tartım işlemleri 0,0001 g duyarlılıktaki hassas terazi (ED224S, Sartorius, Almanya) kullanılarak yapılmıştır. Yüzde kuru madde miktarı aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır (AOAC, 2000)

$$\%\text{Kuru Madde} = \frac{\text{Kuru örnek (g)}}{\text{Örnek miktarı (g)}} \text{x } 100$$

3.2.2.3. Kjeldahl Protein Tayini

Besleme ve retentat örneklerinin toplam protein tayini Kjeldahl yöntemine göre yapılmıştır. Buna göre protein tüpüne homojen hale getirilen örnekten 1 g tartılıp üzerine 2.2 g karışık katalizör (2 g K_2SO_4 + 0.2 g Cu_2SO_4) ve 10 ml %93-98' lik H_2SO_4 eklenerek tüp yakma düzeneğine (Kjeldatherm Digestion Systems KB8S, Gerhardt, Almanya) yerleştirilmiştir. Yakma işlemi, kademeli olarak gerçekleştirilip 400 °C'de açık yeşil renk elde edildikten sonra 30 dakika daha bekletilerek sona erdirilmiştir. Tüpler soğuduktan sonra otomatik destilasyon düzeneğine (Vapodest VAP 20s, Gerhardt, Almanya) yerleştirilmiştir. Destilasyon işlemi otomatik düzenek aracılığıyla tüplere 40 ml saf su ve 70 ml % 30' luk NaOH, destilat toplama erlenine ise 10 ml % 4' lük H_3BO_3 eklenerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen destilata 1-2 damla 1:1 oranında hazırlanmış metilen mavisi metil kırmızısı karışık indikatörden eklenerek 0.1 N HCI ile titre edilmiştir. Örnekteki toplam azot miktarı aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır. Yüzde protein miktarı ise, toplam azot miktarının, süt ve süt ürünleri için geçerli olan 6.38 protein faktörü ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır (AOAC, 2000)

$$\%\text{Toplam Azot} = \frac{(V_1 - V_2)\ \text{x N x } 0.014}{\text{Örnek miktarı (g)}}\ \text{x } 100$$

$$\%\text{Protein} = \%\text{Toplam Azot x Faktör } (6.38)$$

V_1 = Titrasyonda harcanan 0.1 N HCl miktarı (ml)

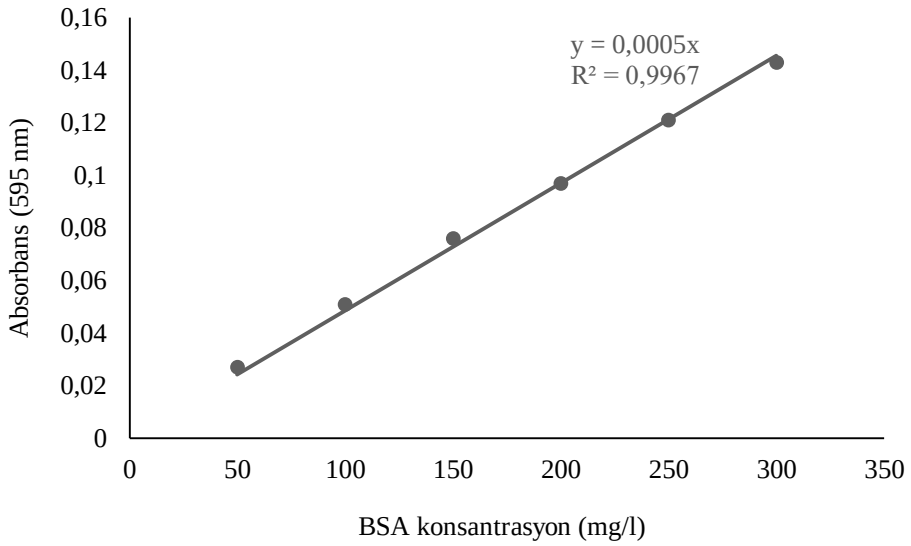
V_2 = Kör için harcanan 0.1 N HCl miktarı (ml)

N = Titrasyonda kullanılan HCl' nin normalitesi (0.1 N)

3.2.2.4. Lowry Protein Tayini

Permeat örneklerinin protein tayini Lowry mikro protein yöntemine göre yapılmıştır. Analiz için örnekler 10 kat seyreltilmiştir. Seyreltilen örnekten deney tüpüne 500 µl alınarak üzerine 2500 µl C reaktifi eklenmiş ve vortekslenerek oda sıcaklığında 10 dakika bekletilmiştir. 250 µl folin ayıracı eklenip hızlıca vortekslenmiştir. Deney tüpleri 30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra absorbans değerleri spektrofotometre (UV-1800 240V, Shimadzu Corporation, Japonya) ile 595 nm' de okunmuştur. Absorbans değeri ölçülen örneklerin protein miktarı, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sığır serum albümin (BSA) stok çözeltilerinin (10, 20, 30, 40 50 mg/l) absorbans değerlerinden elde

edilen standart eğri ve seyreltme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. BSA standart eğrisi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. BSA standart eğrisi

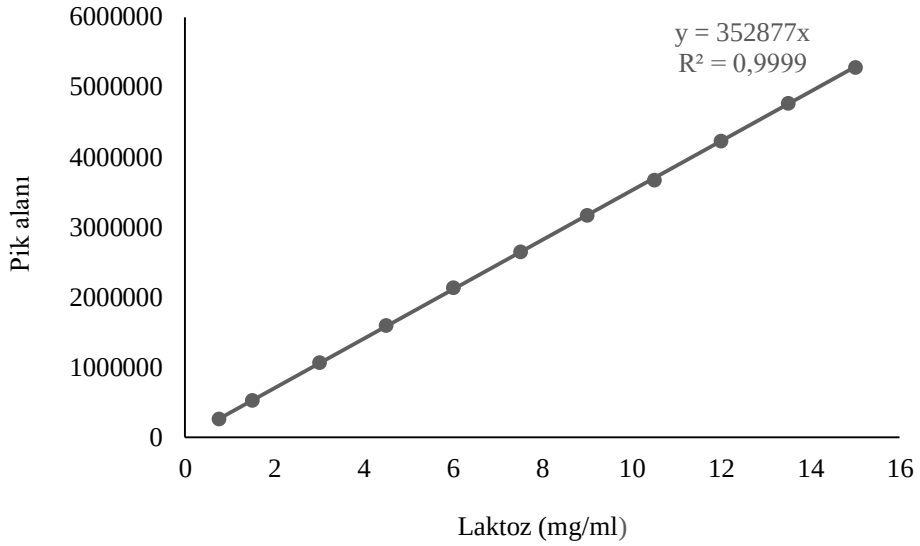
Analizde kullanılan reaktiflerin ve folin ayıracının hazırlanışı aşağıdaki verilmiştir.

- A reaktifi: 1 gr Na/K tartarat ve 0.5 g $CuSO_4.5H_2O$' nun 100 ml ultra saf suda çözülmesi ile hazırlanmıştır.
- B reaktifi: 20 g Na_2CO_3 ve 4 g NaOH' ın 1 lt ultra saf suda çözülmesi ile hazırlanmıştır.
- C reaktifi: 1 ml A reaktifi ile 50 ml B reaktifi karıştırılarak hazırlanmıştır.
- Folin ayıracı: Folin-Ciocelteu Lowry maddesi 1/10 oranında saf su ile seyreltilerek (0.2 N) hazırlanmıştır. Kullanıma kadar koyu renkli bir şişede buzdolabında saklanmıştır.

3.2.2.5. Laktoz Tayini

Örneklerin laktoz tayini yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) sistemi (1260 Infinity, Agilent Technologies, Almanya) ve bu sisteme ek olarak refraktif indeks dedektörü (G1362A, Agilent Technologies, Almanya) kullanılarak yapılmıştır. Tayin sırasında kolon (MetaCarb Ca Plus 300*7.8, Agilent Technologies, ABD) sıcaklığı 80 °C ve mobil faz olarak kullanılan ultra saf suyun akış hızı 0.5 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Besleme ve permeat örnekleri 10, retentat örnekleri 40 kat seyreltildikten sonra gözenek

boyutu 0.45 mm olan naylon disk filtreden geçirilerek HPLC viallerine alınmıştır. Laktoz standardına ait veriler ve seyreltme faktörleri kullanılarak örneklerin laktoz miktarı hesaplanmıştır. Laktoz standart eğrisi Şekil 3.3' te verilmiştir.



Şekil 3.3. Laktoz standart eğrisi

3.2.2.6. Mineral Madde Tayini

Örneklerin mineral madde tayini indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) sistemi (7800 ICP-MS, Agilent Technologies, ABD) kullanılarak yapılmıştır. Her örnek için kalsiyum, fosfor, potasyum, magnezyum, bakır, demir ve çinko elementlerinin miktarı belirlenmiştir. Örnek hazırlamada 0.5 g örnek üzerine 7 ml nitrik asit ve 1 ml HCl eklenmiş, daha sonra örnekler mikrodalga sisteminde 180 ℃' de 1 saat yakılmıştır. Yakma işleminden sonra da örnekler 100 kat seyreltilerek ICP-MS sistemine yerleştirilmiş ve analiz sonuçları elde edilmiştir.

3.2.3. Fiziksel Analizler

3.2.3.1. Renk Analizi

Örneklerin renk analizi, renk ölçüm cihazı (CM-5, Konica Minolta, Japonya) kullanılarak CIE (*L* a* b**) renk sistemine göre yapılmıştır. CIE renk sisteminde *L*, a**

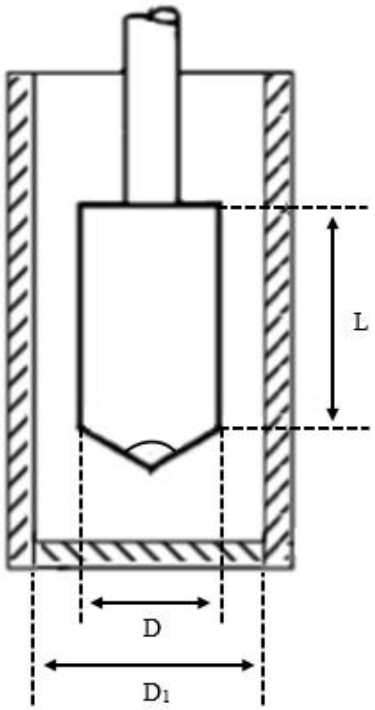
ve b^* olmak üzere üç farklı eksen bulunmaktadır. L^* eksenine ait değer rengin parlaklığının göstergesi olup 0 (siyah) ile 100 (beyaz) aralığındadır. a^* eksenine ait değer rengin kırmızılık ve yeşilliğinin göstergesidir. Değerin pozitif yönde olması kırmızı, negatif yönde olması yeşil rengin ağırlık kazandığını göstermektedir. b^* eksenine ait değer sarılık ve maviliğin göstergesidir. Değerin pozitif yönde olması sarı, negatif yönde olması mavi rengin ağırlık kazandığını göstermektedir. Besleme ve retentat örneklerinin renk ölçümünde opak ve çok az transparan ürünler için kullanılan tüp hücre (CR-A502) ile hedef maskesi (CM-A195) kullanılmıştır. Permeat örneklerinin renk ölçümünde ise normal optik yoğunluklu sıvılar için kullanılan dikdörtgen hücre (CM-A98) kullanılmıştır.

3.2.3.2. Reolojik Analizler

Besleme ve retentat örneklerinin reolojik analizleri reometre cihazı (HAAKE Mars III, Thermo Scientific, Almanya) kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan reometre cihazının fotoğrafı Şekil 3.4'te verilmiştir. Analizlerde ölçüm geometrisi koaksiyel silindirik olan rotor (CC25 DIN Ti, Thermo Scientific, Almanya) ve bu rotora uyumlu kap (CCB25 DIN, Thermo Scientific, Almanya) kullanılmıştır. Rotor ve kaba ait bilgiler Şekil 3.5'te verilmiştir. Rotor ile kap arasındaki boşluk 5.3 mm olarak ayarlanmıştır. Analizler için 16.1 ml örnek kullanılmıştır. Örneklerin sıcaklığı silindirik ölçüm geometrilerine uygun Peltier sıcaklık modülü (TM-PE-C) (Thermo Scientific, Almanya) ile ayarlanmıştır.



Şekil 3.4. Reolojik analizlerde kullanılan reometre cihazı



Rotor	**CC25DIN Ti**
Çap (D)	25.079 mm
Yükseklik (L)	37.601 mm
Kap	**CCB25DIN**
Çap (D_1)	27.201 mm

Şekil 3.5. Rotor ve kaba ait bilgiler

Reolojik analizler, kayma hızının ve sıcaklığın etkisini belirlemek için iki farklı yöntem kullanılarak yapılmıştır. Analizlerden elden edilen sonuçlara konsantrasyon faktörünün etkisi incelenmiştir. Birinci yöntemde örneklerin 20±1 °C'de 6.05-200 s^{-1} kayma hızı aralığında viskozite değerleri ölçülmüştür. Bu ölçüm 116.4 saniye sürmüş ve 97 tane viskozite değeri elde edilmiştir. Ölçüm sonucunda elde edilen veriler ile kayma hızı-viskozite grafikleri çizilmiştir. Örneklerin gösterdiği reolojik davranışı belirlemek için de bu veriler matematiksel modeller üzerinde denenerek determinasyon katsayıları (R^2) hesaplanmış ve uygun model belirlenmiştir. Matematiksel modelleme reometre cihazının yazılım programı (HAAKE RheoWin 4.41.0000) kullanılarak yapılmıştır. İkinci yöntemde ise örneklerin 7 farklı sıcaklıkta (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ± 1 °C), 200 s^{-1} kayma hızında görünür viskozite değerleri ölçülmüştür. Bu ölçüm toplam 861 saniye sürmüştür. Sıcaklığın düzgün artması için örnek her sıcaklıkta 120 saniye bekletilmiş ve bu sürenin ardından 3 saniye içerisinde viskozite değeri alınmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen veriler ile sıcaklık-viskozite grafiği çizilerek sıcaklığın viskozite üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Çalışma kapsamında kullanılan süt ve elde edilen permeat ve retentat örneklerine ilişkin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre MF işleminde besleme olarak kullanılan yağsız UHT sütün pH değeri 6.65 ± 0.00, % kuru maddesi 8.73 ± 0.00, % protein miktarı 3.40 ± 0.08 ve % laktoz miktarı 4.70 ± 0.00 olarak beklenen aralıkta bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Süt, retentat ve permeat örneklerinin kimyasal analiz sonuçları

Örnek	WRF	pH	Kuru madde (%)	Protein (%)	Laktoz (%)
Süt		6.65 ± 0.00	8.73 ± 0.00	3.40 ± 0.08	4.70 ± 0.00
Retentat	2.5	6.59 ± 0.01	11.72 ± 0.54	6.07 ± 0.08	3.87 ± 0.09
Retentat	3.5	6.59 ± 0.00	16.33 ± 0.13	10.71 ± 0.19	3.64 ± 0.15
Retentat	4.5	6.51 ± 0.04	18.49 ± 0.28	12.74 ± 0.25	3.17 ± 0.01
Retentat	5.5	6.50 ± 0.00	21.33 ± 0.02	16.79 ± 0.19	2.98 ± 0.00
Permeat	2.5	6.57 ± 0.02	5.21 ± 0.13	0.17 ± 0.02	3.43 ± 0.11
Permeat	3.5	6.58 ± 0.01	5.43 ± 0.06	0.14 ± 0.01	3.68 ± 0.02
Permeat	4.5	6.56 ± 0.04	5.30 ± 0.10	0.12 ± 0.04	3.61 ± 0.07
Permeat	5.5	6.56 ± 0.00	5.46 ± 0.00	0.14 ± 0.02	3.52 ± 0.21

Besleme ile MF işleminden elde edilen retentat ve permeat örneklerinin kimyasal analiz sonuçları karşılaştırıldığında laktoz hariç tüm bileşenlerin retentat örneklerinde zenginleştiği görülmektedir. Brandsma ve Rizvi (1999), yaptıkları çalışmada MF işleminde besleme olarak kullandıkları yağsız süt ile işlemden elde ettikleri retentat ve permeat örneklerine ait kimyasal analiz sonuçlarını karşılaştırarak bu çalışmada olduğu gibi laktoz hariç tüm bileşenlerin retentatta zenginleştiğini bildirmişlerdir.

Retentat örneklerinin pH değeri 6.51 ile 6.59 arasında değişim göstermiştir. WRF 2.5 ve 3.5 olan retentat örneklerinde aynı pH değeri ölçülmüştür. Permeat örneklerinin pH değeri ise 6.56 ile 6.58 arasında değişim göstermiştir. WRF 4.5 ve 5.5 olan permeat örneklerinde de aynı pH değeri ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre örneklerin bileşim farkı ve konsantrasyon faktörünün pH üzerinde çok belirgin bir etkisi tespit edilememiştir. Çınar (2015), yaptığı çalışmada beyaz peynir üretiminde kullanmak üzere günlük pastörize sütü 5 farklı zenginleştirme faktörü (1.59, 1.71, 1.85, 1.93 ve 1.24) kullanarak MF işlemi ile zenginleştirmiştir. İşlem sonunda elde ettiği retentat ve permeat örneklerinin pH değerlerinin zenginleştirme faktöründen etkilenmediğini bildirmiştir.

Çalışmamızda elde ettiğimiz retentat örneklerinin kuru madde miktarı permeat örneklerinin kuru madde miktarından yüksektir. Bu sonuca göre kuru maddenin konsantrasyon faktöründen bağımsız olarak retentatta zenginleştiği söylenebilir. Konsantrasyon faktörü arttıkça retentat örneklerinin kuru madde miktarı da artmıştır. Permeat örneklerinin kuru madde miktarı ise birbirine yakın olup düzenli bir artış ya da azalış göstermemiştir. Svanborg, Johansen, Abrahamsen ve Skeie (2014), yaptıkları çalışmada yağsız sütün mikrofiltrasyonu ile hacim azalma faktörü (VRF) 2.5 olan retentat ve permeat örnekleri elde etmişler ve besleme ile retentat ve permeat örneklerinin kuru maddesini sırayla 9.1, 12.8 ve 6.1 olarak bildirmişlerdir. Bu değerler çalışmamızda besleme ve WRF 2.5 olan örnekler için elde ettiğimiz değerler ile oldukça yakındır. Ardisson-Korat ve Rizvi (2004), yaptıkları çalışmada yağsız sütün mikrofiltrasyonu ile WRF 6, 7, 8 ve 9 olan retentat örnekleri elde etmişler ve örneklerin kuru madde miktarını sırayla 22.84, 25.09, 27.34 ve 30.27 olarak bulmuşlardır. Konsantrasyon faktörünün artması ile retentat örneklerinin kuru madde miktarının artışına ilişkin sonuçlar, elde ettiğimiz sonuçlara benzerdir.

Retentat örneklerinin protein miktarı konsantrasyon faktörü arttıkça artmıştır. Permeat örneklerinin protein miktarında ise düzgün bir artış ya da azalış olmamıştır. Beckman ve Barbano (2013), yaptıkları çalışmada WRF 1.5, 2.25 ve 3.00 olan retentat örneklerinin % protein miktarını sırayla 4.67, 6.51 ve 7.87 olarak bulmuşlardır. Bu değerlere göre de artan konsantrasyon faktörü ile protein miktarının arttığını belirtmişlerdir. Permeat örneklerinin % protein miktarını ise 0.36, 0.44 ve 0.51 olarak bulmuşlardır. Elde ettiğimiz sonuçlardan farklı olarak konsantrasyon faktörü artışı ile permeat örneklerinin de protein miktarının arttığını belirtmişlerdir. Bu farklılığın kullanılan membranın ve işlem koşullarının farklı olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca retentatta kazeinin, permeatta serum proteinlerinin zenginleştiğini ve konsantrasyon faktörü arttıkça miktarlarının arttığını bildirmişlerdir.

Retentat ve permeat örneklerinin laktoz miktarı karşılaştırıldığında sonuçların birbirine yakın olduğu ve iki akım arasında ayırt edici bir fark olmadığı görülmektedir. Retentat örneklerinin laktoz miktarı konsantrasyon faktörü arttıkça azalmıştır. Permeat örneklerinin laktoz miktarında ise konsantrasyon faktörüne bağlı düzgün bir artış ya da azalış olmamıştır. Beckman ve Barbano (2013), yaptıkları çalışmada yağsız sütün % laktoz miktarını 4.74 bulmuşlardır. WRF 1.5, 2.25 ve 3.00 olan retentat örneklerinin % laktoz miktarını ise sırasıyla 4.68, 4.57 ve 4.47 olarak bulmuşlardır. Bu değerlere göre laktozun retentatta zenginleşmeyen ve konsantrasyon faktörü arttıkça miktarı azalan tek bileşen olduğunu ifade etmişlerdir. Tüm permeat örneklerinin % laktoz miktarını da 4.9 olarak bulmuşlar ve permeat akımının laktoz miktarının konsantrasyon faktöründen etkilenmediğini belirtmişlerdir.

4.2. Mineral Madde Analiz Sonuçları

Çalışma kapsamında kullanılan süt ve elde edilen permeat ve retentat örneklerine ilişkin mineral madde analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Besleme süt için mineral maddelerin miktar yönünden sıralaması potasyum (1629.17 mg/kg), kalsiyum (1139.33 mg/kg), fosfor (819.15 mg/kg), magnezyum (105.66 mg/kg), çinko (4.00 mg/kg), demir (1.75 mg/kg) ve bakır (0.05 mg/kg) olarak tespit edilmiştir.

Besleme ile MF işleminden elde edilen retentat ve permeat örneklerinin mineral madde sonuçları karşılaştırıldığında mineral maddelerin retentat örneklerinde zenginleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.2. Süt, retentat ve permeat örneklerinin mineral madde analiz sonuçları (mg/kg)

Örnek	WRF	Kalsiyum (Ca)	Fosfor (P)	Potasyum (K)	Magnezyum (Mg)	Bakır (Cu)	Demir (Fe)	Çinko (Zn)
Süt	-	1139.33	819.15	1629.17	105.66	0.05	1.75	4.00
Retentat	2.5	1745.54	1171.05	1724.15	132.75	4.64	1.02	9.03
Retentat	3.5	3210.91	2112.87	1737.48	214.41	5.92	1.51	17.29
Retentat	4.5	4296.74	2878.04	1764.65	262.67	6.15	2.53	24.02
Retentat	5.5	4476.49	2974.28	1788.07	264.50	9.84	3.00	26.20
Permeat	2.5	319.42	328.55	1479.28	67.92	0.16	1.13	0.51
Permeat	3.5	357.69	397.03	1783.73	81.55	0.07	1.29	0.68
Permeat	4.5	312.42	336.05	1564.16	74.33	0.05	0.69	0.33
Permeat	5.5	307.32	339.69	1531.09	75.56	0.07	0.48	0.38

Konsantrasyon faktörü arttıkça mineral maddelerin retentat örneklerindeki miktarı artmıştır. Bu artış özellikle kalsiyum elementinde oldukça belirgin olmuştur. Bunun nedeni, kazein miktarında meydana gelen artışa bağlı olarak kolloidal kalsiyum fosfat miktarının artmasıdır. Jørgensen vd. (2017), yaptıkları çalışmada VRF 2.5 olan retentat örnekleri elde ederek örneklerin mineral madde analizini yapmışlardır. Kalsiyum, fosfor, potasyum ve magnezyum elementlerinin miktarını sırasıyla 1.87±0.06, 1.52±0.07, 1.73±0.06, 0.15±0.00 g/kg olarak bulmuşlardır. Bu değerler çalışmamızda WRF 2.5 olan örnekler için elde ettiğimiz değerlere oldukça yakındır. Svanborg vd. (2014), yaptığı çalışmada yağsız süt ile VRF 2.5 olan retentat ve permeat örneklerinin mineral madde miktarlarını belirlemişlerdir. Yağsız süt için buldukları kalsiyum, potasyum, magnezyum ve fosfor miktarları sırasıyla 1276.9±4.2, 1845±20.7, 133±0.5 ve 1029.0±11.6 mg/kg'dır. Bu çalışmadan farklı olarak MF işlemi sonucunda kalsiyum ve fosforun retentatta, diğer mineral maddelerin ise permeatta zenginleştiğini belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre kalsiyumun retentattaki miktarı 1794.3±28.5 mg/kg, permeattaki miktarı ise 542.9 ± 11.8 mg/kg'dır. Fosforun retentattaki miktarı 1278.8±12.0 mg/kg, permeattaki miktarı ise 675.8 ±16.0 mg/kg'dır. Bu değerlerde çalışmamızda elde edilen değerlere oldukça yakındır.

4.3. Renk Analiz Sonuçları

Süt, ışığı geçirmeyen kalsiyum kazeinat gibi kolloidal maddeler ve ışığı yansıtan süt yağının etkisi ile porselen beyazı rengindedir. Sütün rengine yapısında bulunan bileşenler etki ettiği için bileşiminde meydana gelen değişimler renginin değişmesine de neden olmaktadır. Örneğin; kazein miselleri ayrıldıktan sonra kalan PAS yeşilimsi sarı renkte, yağ miktarı azaltılan süt ise hafif maviye dönük beyaz renkte görünmektedir (Ünal & Besler, 2008). Peynir altı suyunun yeşilimsi sarı renkte olmasının en önemli nedeni de yüksek riboflavin içeriğidir (Misawa, Barbano & Drake, 2016).

Örneklerin renk analizi, CIE (L^* a^* b^*) renk sistemine göre yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Renk analiz sonuçları

Örnek	WRF	L^*	a^*	b^*
Süt	-	90.26 ± 0.02	-1.76 ± 0.01	11.07 ± 0.13
Retentat	2.5	89.58 ± 0.21	-1.86 ± 0.01	6.66 ± 0.05
Retentat	3.5	89.71 ± 0.10	-1.96 ± 0.02	7.95 ± 0.00
Retentat	4.5	89.38 ± 0.42	-2.62 ± 0.01	8.27 ± 0.02
Retentat	5.5	89.36 ± 0.25	-3.03 ± 0.14	9.15 ± 0.01
Permeat	2.5	99.68 ± 0.04	-0.79 ± 0.09	3.22 ± 0.32
Permeat	3.5	99.63 ± 0.05	-1.14 ± 0.11	4.51 ± 0.20
Permeat	4.5	99.62 ± 0.04	-1.20 ± 0.30	4.62 ± 0.72
Permeat	5.5	99.58 ± 0.08	-1.22 ± 0.01	4.66 ± 0.04

Popov-Raljić, Lakić, Laličić-Petronijević, Barać, ve Sikimić (2008), UHT sütlerin depolama sırasındaki renk değişimlerini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada %3.2 ve %1.6 yağ oranına sahip sütlerin renk özelliklerini CIE (L^* a^* b^*) renk sistemine göre belirlemişlerdir. Depolama öncesinde %3.2 yağ oranına sahip sütün L^* değerini 89.88, a^* değerini -3.26 ve b^* değerini 9.27 olarak bulmuşlardır. %1.6 yağ oranına sahip sütün ise L^* değerini 88.02, a^* değerini -3.70 ve b^* değerini 7.54 olarak bulmuşlardır. Yağ miktarı azaldıkça sütün daha az beyaz, daha çok yeşil ve mavi göründüğünü ifade

etmişlerdir. Tez çalışmasında kullanılan besleme yağsız UHT sütün de bulduğumuz *L** değeri 90.26 ± 0.02, *a** değeri -1.76 ± 0.01 ve *b** değeri 11.07 ± 0.13 olup örnek verilen çalışmadaki değerlere yakındır.

Retentat örneklerinin tümü besleme süte göre daha az beyaz, daha yeşil ve daha az sarıdır. Konsantrasyon faktörü arttıkça retentatların *a** değeri azalırken, *b** değeri artmıştır. *L** değerinde ise düzgün bir artış ya da azalış olmamıştır. Ayrıca *L** değerleri beslemenin *L** değerine oldukça yakın gelmiştir. Bu durumda konsantrasyon faktörü arttıkça retentat örneklerinin aynı beyazlıkta, daha yeşil ve daha sarı olduğu söylenebilir.

Misawa vd. (2016), %1 ve %2 yağ oranına sahip sütlerin renk ve tekstür özelliklerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada MF işleminden elde edilen retentatların *L**, *a**, *b** değerlerinin toplam protein ve toplam proteindeki kazein miktarı değişiminden etkilendiğini belirtmişlerdir. Elde ettikleri retentatların toplam proteindeki kazein miktarının artması ile daha yüksek *L** değeri, daha düşük *a** değeri ve daha düşük *b** değeri elde etmişlerdir. Bu nedenle de örneklerin gittikçe daha beyaz, daha yeşil ve daha az sarı olduğunu belirtmişlerdir.

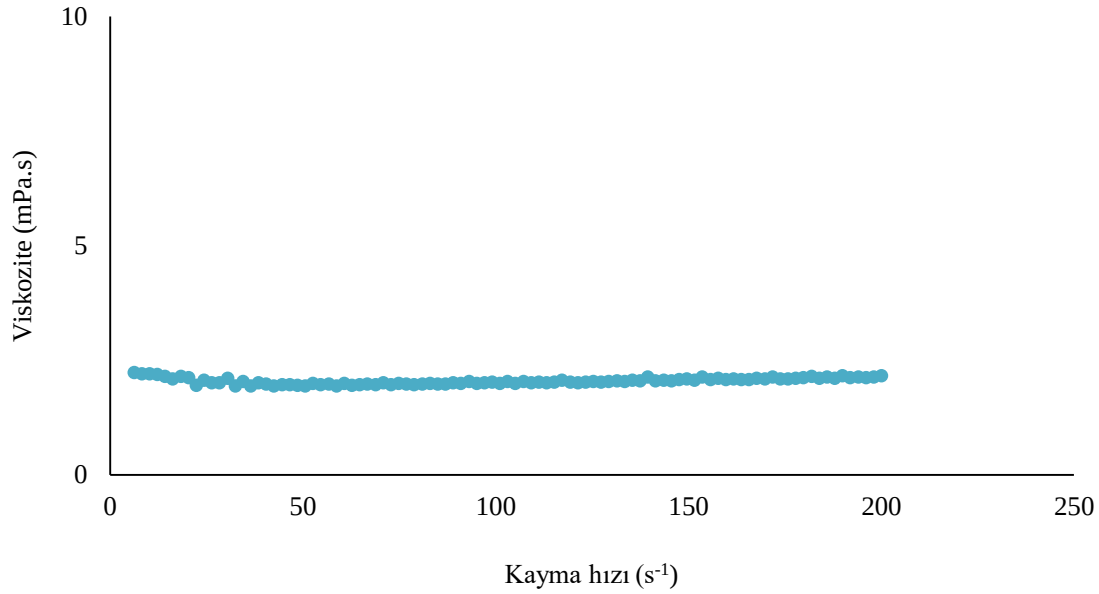
Permeat örneklerinin tümü besleme süte ve retentat örneklerine göre daha beyaz, daha az yeşil ve daha az sarıdır. Konsantrasyon faktörü arttıkça permeat örneklerinin *L** değeri ve *a** değeri azalırken *b** değeri artmıştır. Bu durumda konsantrasyon faktörü arttıkça permeat örneklerinin daha az beyaz, daha yeşil ve daha sarı olduğu söylenebilir. Ancak *L** değerleri birbirine çok yakın olduğu için önemli bir fark tespit edilmemiştir. Konsantrasyon faktörü arttıkça rengin daha sarı olmasının nedeni, kazein miktarının azalması ve riboflavin miktarının artması ile ışığın daha çok emilmesidir. Bu bilgi doğrultusunda, permeat örneklerinin besleme ve retentat örneklerinden daha sarı olması beklenmektedir. Ancak analiz sonuçları bu durumu desteklememekte ve örneklerin renk bileşenleri açısından değerlendirilmesi gerekmektedir.

4.4. Reolojik Analiz Sonuçları

4.4.1. Kayma Hızının Reolojik Özelliklere Etkisi

Besleme süt ve retentat örneklerinin viskozite değerleri 20±1 °C'de 6.05-200 s^{-1} kayma hızı aralığında ölçülmüş ve 97 viskozite değeri elde edilmiştir. Elde edilen değerler ile kayma hızı-viskozite eğrileri çizilmiştir.

Besleme olarak kullanılan yağsız UHT sütün viskozitesi kayma hızından bağımsız davranarak artan kayma hızı ile sabit kalmıştır. Bu durum besleme sütün Newton tipi davranış sergilediğinin göstergesidir. Akış davranışının modellenmesi için Newton denklemi kullanıldığında elde edilen determinasyon katsayısı da (R^2 = 1.00±0.00) bu durumu desteklemektedir. Modelleme sonucunda besleme sütün viskozite değeri 2.1 mPa.s olarak belirlenmiştir. Besleme süt için viskozite eğrisi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Besleme süt için viskozite eğrisi

Sütün viskozite değerinin suyun yaklaşık iki katı olduğu bilinmektedir. Bu fark emülsiyon haldeki süt yağı ve kolloidal haldeki proteinin sürtünmesinden kaynaklanmaktadır. Sütün viskozitesine özellikle kazein bileşeni etki etmektedir. Serum proteinleri, laktoz ve mineral maddeler viskozite üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Kısacası sütün kimyasal bileşimi viskozite değerini etkilemektedir. Yağsız sütün 20 °C'deki viskozite değeri 1.79 mPa.s olarak belirtilmiştir (Üçüncü, 2005). Bu değerin çalışmamızda elde edilen viskozite değerinden biraz yüksek olması sütlerin kimyasal bileşiminin farklı olması ile açıklanabilir.

Solanki ve Rizvi (2001), yaptıkları çalışmada MF işleminde besleme olarak kullandıkları yağsız sütün reolojik ölçümlerini 50±0.5 °C'de 0-2700 s^{-1} kayma hızı aralığında yapmışlardır. Ölçüm sonucunda yağsız sütün viskozitesini 1.30 mPa.s olarak

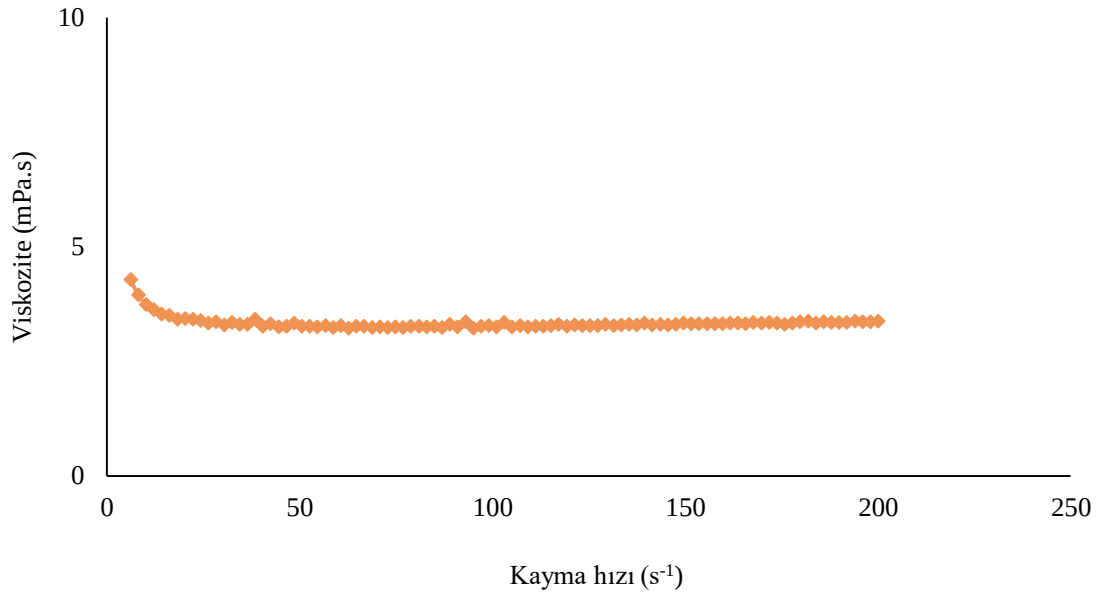
bulmuşlar ve Newton tipi davranış gösterdiğini belirtmişlerdir. Çalışmamızda sıcaklığın viskoziteye etkisini belirlemek için yapılan reolojik analizlerde 50 °C' deki beslemenin viskozitesi 1.65 mPa.s olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda elde edilen viskozite değerinin yüksek olması sütlerin kuru madde oranı ve protein oranından kaynaklanabilir. Çünkü çalışmamızda kullanılan sütün kuru madde oranı (8.73) söz konusu çalışmadan (8.61) daha yüksektir. % protein miktarı ise örnek verilen çalışmada 3.11, çalışmamızda 3.40 olarak bulunmuştur.

MF işlemi ile retentat örneklerinin kuru madde ve protein miktarları ile viskozite değerleri ve akış davranışları karşılaştırıldığında aralarında anlamlı bir ilişki olduğu görülmektedir.

Yağsız sütün viskozitesi üzerine, kazeinin etkisinin diğer bileşenlerden daha fazla olduğu bilinmektedir. Yağsız sütün toplam kuru madde miktarı özellikle de kazein miktarı arttıkça, kazein miselleri arasındaki mesafe azalır ve bu durum elektrostatik itme artışına neden olur. Aynı yüke sahip iki parçacık birbirinden kaçmaya çalışırken akış yollarını değiştirir. Bu durumda da askıya alındıkları sıvının akışa karşı gösterdiği direnci arttırırlar ve viskozitenin artmasına neden olurlar. Serum proteinleri, laktoz ve mineral madde gibi bileşenlerin ise viskozite üzerinde çok etkisi yoktur ancak kazein misellerinin birbirleri ile olan etkileşimine müdahale ederek viskozitenin azalmasına neden olabilirler (Sauer, Doehner, & Moraru, 2012). Bu nedenle MF işlemi ile elde edilen ve bu bileşenlerin ayrıldığı, toplam kuru madde miktarı özellikle de kazein miktarı yüksek olan retentat örneklerinin viskozite değerinin besleme sütten yüksek olması beklenmektedir.

WRF 2.5 olan retentat örneğinin viskozite değeri düşük kayma hızlarında azalış gösterse de daha sonra kayma hızı arttıkça sabit kalmıştır. Bu nedenle örneğin neredeyse Newton tipi davranış sergilediği söylenebilir. Akış davranışının modellenmesi için Newton denklemi kullanıldığında elde edilen determinasyon katsayısı (R^2 = 1.00±0.00) da bu durumu desteklemektedir. Modelleme sonucunda örneğin viskozite değeri 3.33 mPa.s olarak belirlenmiştir. Düşük kayma hızlarında viskozite değerindeki azalış nedeniyle Newton tipi olmayan psödoplastik davranışı incelemek için üslü yasa denklemi kullanıldığında ise yüksek bir determinasyon katsayısı (R^2 = 1.00±0.00) elde edilirken n değeri 1.02 olarak bulunmuştur. n değerinin 1'e çok yakın olması ve 1'den küçük

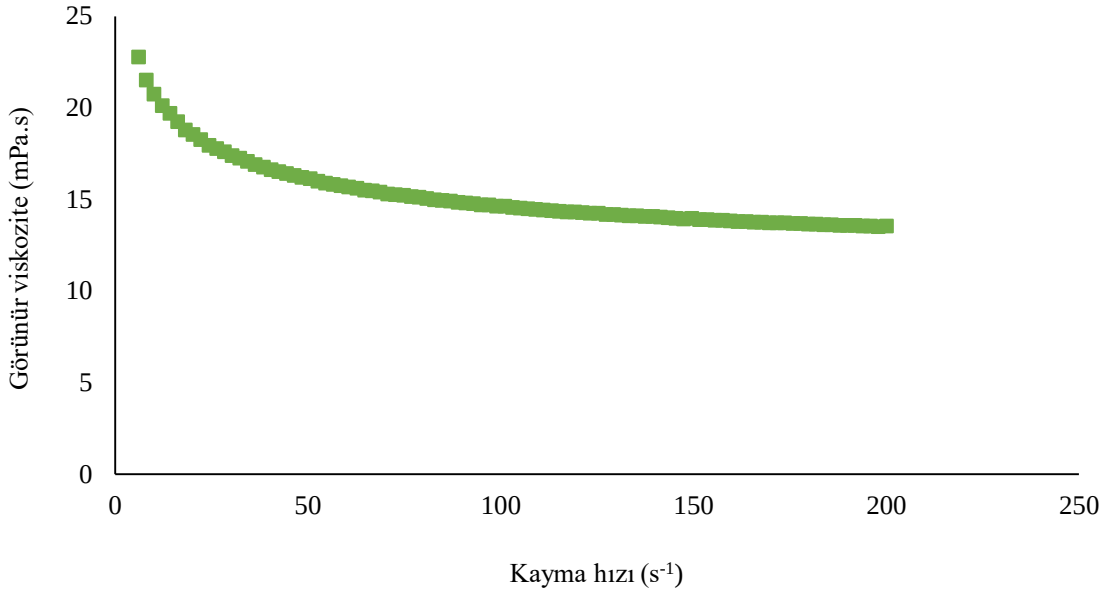
olmaması örneğin Newton tipi davranış sergilediğini göstermektedir. WRF 2.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi Şekil 4.2'de verilmiştir.



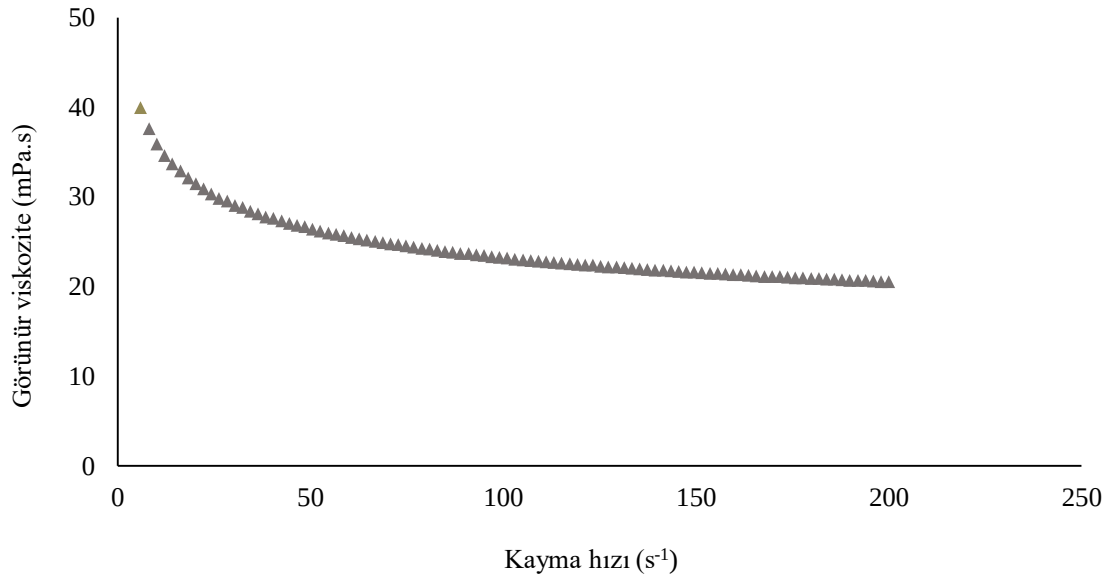
Şekil 4.2. WRF 2.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi

Besleme süt ile WRF 2.5 olan retentat örneğini karşılaştırdığımızda ikisinin de Newton tipi davranış sergilediği ancak viskozite değerlerinin farklı olduğu görülmektedir. WRF 2.5 olan retentat örneğinin kuru madde ve protein miktarı (%11.72±0.54 ve %6.07±0.08) besleme sütün kuru madde ve protein miktarından (%8.73±0.00 ve %3.40±0.08) daha yüksektir.

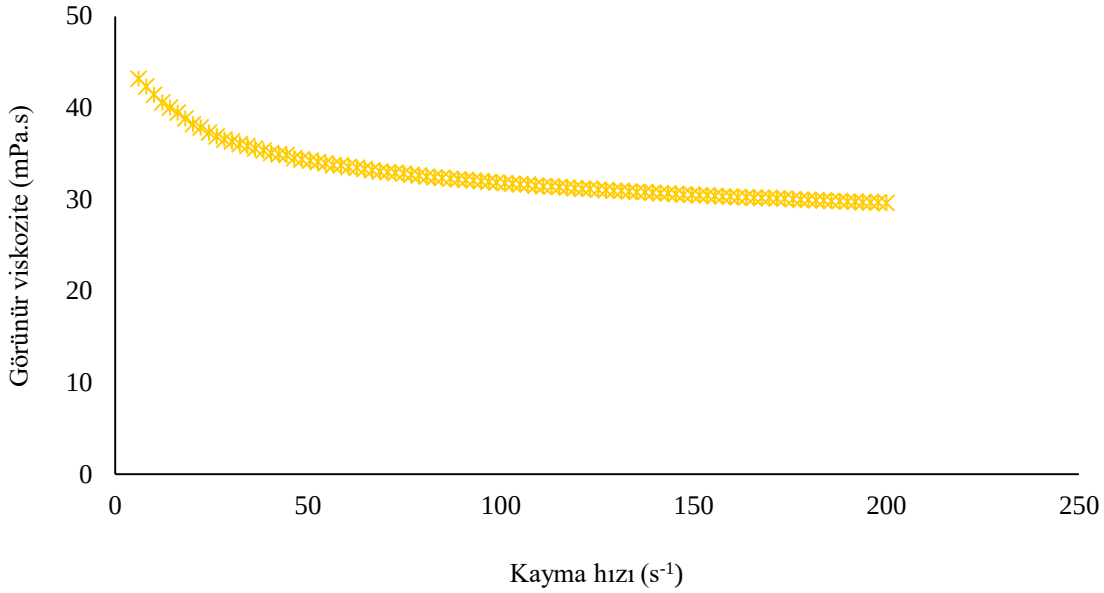
WRF 3.5, 4.5 ve 5.5 olan retentat örneklerinin viskozite değeri kayma hızı ile değişmiş ve kayma hızı arttıkça viskozite değerleri azalmıştır. Bu nedenle örneklerin Newton tipi olmayan psödoplastik davranış sergilediği söylenebilir. Konsantrasyon faktörü arttıkça da psödoplastik davranış daha belirgin hale gelmiştir. WRF 3.5, 4.5 ve 5.5 olan retentat örnekleri için viskozite eğrisi Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te verilmiştir. Ayrıca tüm örneklerin viskozite eğrileri karşılaştırma amaca ile Şekil 4.6'da verilmiştir.



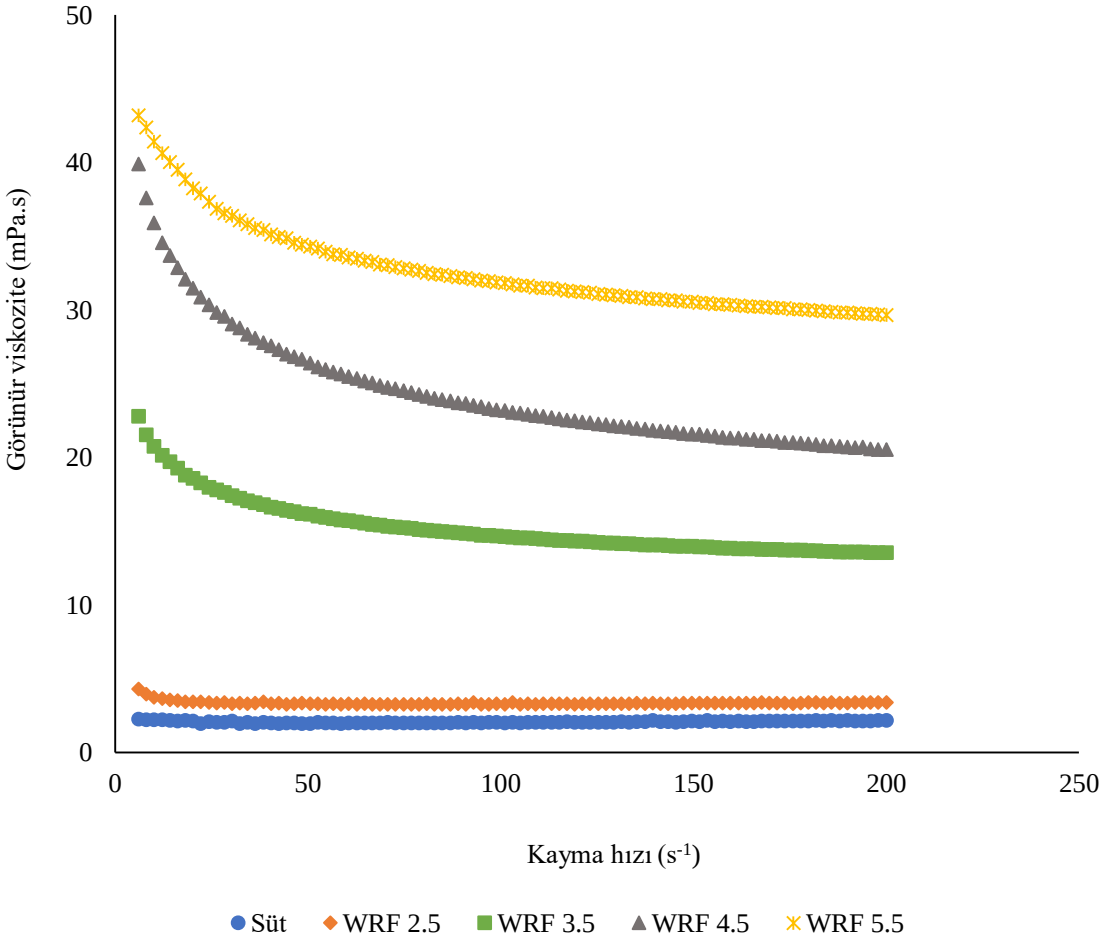
Şekil 4.3. WRF 3.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi



Şekil 4.4. WRF 4.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi



Şekil 4.5. WRF 5.5 olan retentat örneği için viskozite eğrisi



Şekil 4.6. Örneklerin viskozite eğrileri

Psödoplastik davranış süt ürünleri de dâhil olmak üzere birçok gıdada görülen bir reolojik davranıştır. Bu davranışın kazein oranı yüksek ürünlerin hem yapısını açıklamaya hem de üretim aşamalarında gerekli olan bilgilerin elde edilmesine yardımcı olduğu düşünülmektedir (Sauer vd., 2012; Vélez-Ruiz & Barbosa-Cánovas, 1998). Solanki ve Rizvi (2001), yaptıkları çalışmada WRF 2 ve 4 olan retentat örneklerinin yağsız süt gibi Newton tipi davranış sergilediğini ve viskozite değerinin arttığını belirtmişlerdir. WRF 6 ve 8 olan retentat örneklerinin ise Newton tipi olmayan psödoplastik davranış sergilediğini, WRF arttıkça da bu davranışın belirgin hale geldiğini bildirmişlerdir.

Psödoplastik davranış gösteren örneklerin akış davranışlarının modellemesi için üslü yasa denklemi kullanılmıştır. Denklemden elde edilen 200 s^{-1} kayma hızındaki görünür viskozite değerleri, kıvam katsayıları, akış davranış indeksleri ve determinasyon katsayıları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Örneklerin görünür viskozite (η_{200}), kıvam katsayısı, akış davranış indeksi ve determinasyon katsayısı değerleri

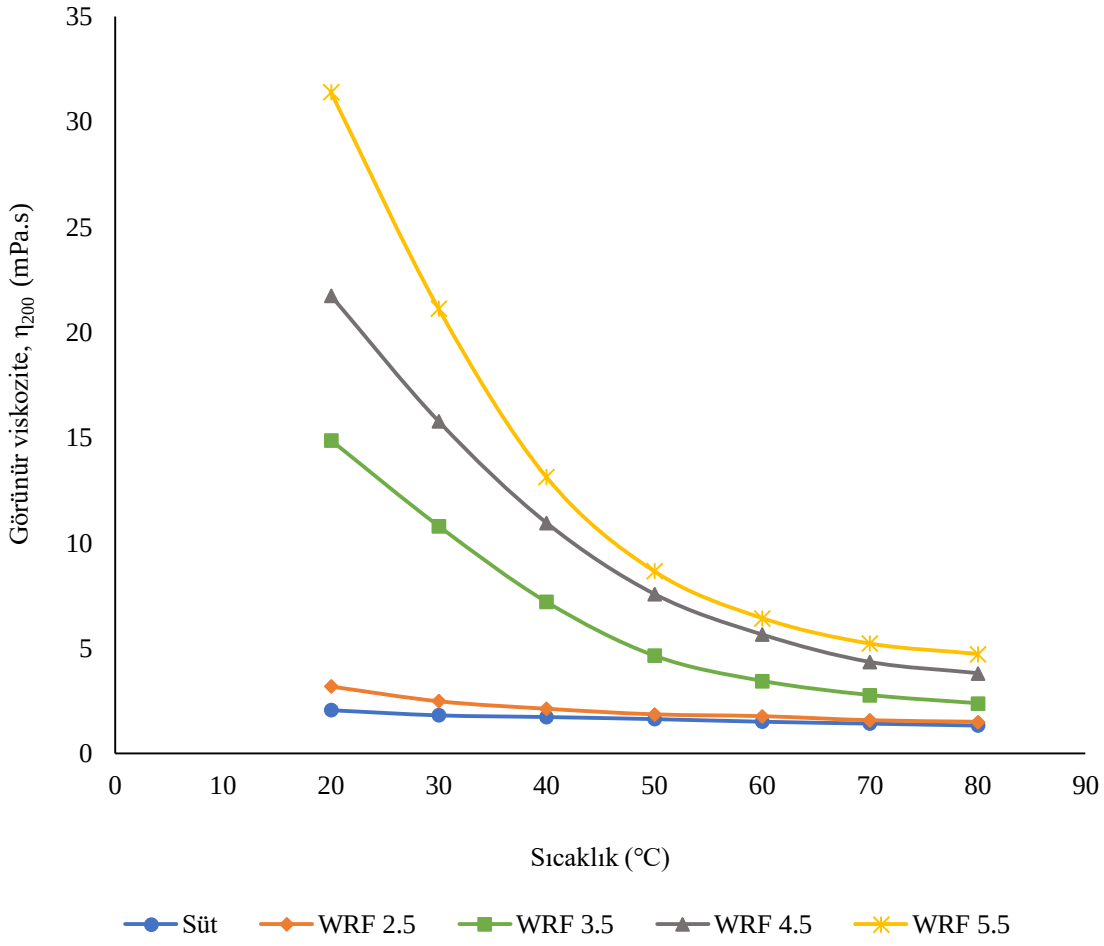
Örnek	η_{200} (mPa.s)	K (Pa.s^n)	n	R^2
Süt		0.0015±0.0000	1.07±0.00	1.00±0.00
WRF 2.5		0.0030±0.0001	1.02±0.00	1.00±0.00
WRF 3.5	13.72±0.24	0.0272±0.0012	0.87±0.00	1.00±0.00
WRF 4.5	21.49±1.38	0.0607±0.0097	0.80±0.02	1.00±0.00
WRF 5.5	30.69±0.09	0.0645±0.0011	0.86±0.00	1.00±0.00

WRF 3.5, 4.5 ve 5.5 olan retentat örneklerinin akış davranış indekslerinin 1' den küçük olması psödoplastik davranış sergilediklerinin bir göstergesidir. Determinasyon katsayılarının da 1 olması bu durumu desteklemektedir. Konsantrasyon faktörü arttıkça örneklerin görünür viskozite değerleri artmıştır. Bu durum artan kuru madde ve protein miktarı ile açıklanabilmektedir. Konsantrasyon faktörü arttıkça örneklerin kıvam katsayı da artmıştır. Akış davranış indeksi ise azalmış ancak son örnekte artış göstermiştir. Solanki ve Rizvi (2001), yaptıkları çalışmada konsantrasyon faktörü artışı ile örneklerin kıvam katsayısının arttığını, akış davranış indeksinin ise azaldığını ve bu durumun örneklerin daha belirgin psödoplastik davranış sergilediğinin bir göstergesi olduğunu

belirtmişlerdir. Bu nedenle çalışmada elde edilen sonuçlara göre de konsantrasyon faktörü arttıkça örneklerin daha belirgin psödoplastik davranış sergilediği söylenebilir.

4.4.2. Sıcaklığın Reolojik Özelliklere Etkisi

Besleme ve retentat örneklerinin 200 s^{-1} kayma hızındaki görünür viskozite değerleri 7 farklı sıcaklıkta (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ± 1 °C) ölçülmüştür. Elde edilen değerler ile örneklerin sıcaklık-görünür viskozite eğrileri çizilmiş ve sıcaklığın viskoziteye etkisi belirlenmiştir. Örneklere ait sıcaklık-görünür viskozite eğrileri de Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Örneklerin sıcaklık-viskozite eğrileri

Analiz sonuçlarına göre sıcaklık artışı ile beklenen şekilde tüm örneklerin viskozite değeri azalmıştır. Sıcaklığın viskozite değerine etkisi, yüksek konsantrasyon faktörüne sahip retentat örneklerinde daha fazla olmuştur. Örneğin; WRF 2.5 olan retentat örneğinin viskozite değeri 3.19'dan 1.51'e, WRF 4.5 olan retentat örneğinin viskozite değeri ise 21.75'ten 3.82'ye düşmüştür. Bakshi ve Smith (1984), yaptıkları çalışmada farklı yağ oranına sahip sütlerin 0 ile 30 °C arasında viskozite değerlerini ölçerek sıcaklık artışı ile örneklerin viskozite değerinin azaldığını bildirmişlerdir. Sauer vd. (2012), MF işlemi ile elde edilen misel kazein konsantrelerinin reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada yağsız sütten %95 serum ayrılması ile elde ettikleri retentatın farklı konsantrasyonlarda örneklerini hazırlamışlar ve örneklerin 5 farklı sıcaklıkta (0, 20, 40, 60 ve 80°C) viskozite değerini ölçmüşlerdir. Yaptıkları ölçüm sonuçlarına göre de örneklerin viskozite değerinin artan sıcaklık ile azaldığını ifade etmişlerdir. Zuritz vd. (2005), yaptıkları çalışmada sıcaklığın viskoziteye etkisinin katı madde konsantrasyonu ile ilgili olduğunu ve konsantrasyondaki artışın sıcaklığın viskozite üzerindeki etkisini arttırdığını belirtmişlerdir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda viskozite değerindeki azalışın daha fazla olduğu görülmektedir. Tüm örneklerin viskozite değerinde 20 ile 50 °C arasında büyük bir azalma olmuştur. Örneğin; WRF 4.5 olan retentat örneğinin viskozite değeri 20, 50 ve 80 °C' de sırasıyla 21.75, 7.58 ve 3.82 mPa.s olarak ölçülmüştür. Bu değerlere göre azalışın 20 ile 50°C arasında daha fazla, 50 ile 80 °C arasında ise daha az olduğu söylenebilir. Fernandez-Martin (1972), yaptığı çalışmada yağsız sütün 0 ile 80 °C arasında her 5 °C' de bir viskozite değerini ölçerek artan sıcaklık ile birlikte viskozite değerinin azaldığını ve azalışın sıcaklık aralığının ilk yarısında ikinci yarısından daha fazla olduğunu belirtmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yağsız sütün mikrofiltrasyonu sonucu elde edilen retentatların reolojik özellikleri ve bu özelliklere MF işleminde değişken parametre olarak kabul edilen konsantrasyon faktörünün etkisi belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında yapılan kimyasal analizlerin sonucunda MF işleminde besleme olarak kullanılan yağsız sütün pH değeri ile kuru madde, protein, laktoz ve mineral madde miktarları literatürde verilen standart değerlere uygun bulunmuştur. MF işleminden sonra laktoz hariç tüm maddeler retentat örneklerinde zenginleşmiştir. Konsantrasyon faktörü arttıkça da retentat örneklerinin kuru madde, protein ve mineral madde miktarı artmış, laktoz miktarı azalmıştır. Kimyasal bileşimde meydana gelen bu değişimler örneklerin renk özelliklerini ve reolojik özelliklerini etkilemiştir.

Renk analizi sonucunda beslemenin L^* değeri 90.26 ± 0.02, a^* değeri -1.76 ± 0.01 ve b^* değeri 11.07 ± 0.13 olarak bulunmuştur. Elde dilen retentat örneklerinin de besleme süte göre daha az beyaz, daha yeşil ve daha az sarı olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon faktörü arttıkça da örneklerin a^* değeri azalırken b^* değeri artmış ve L^* değeri birbirine çok yakın olup düzgün bir artış ya da azalış göstermemiştir. Bu nedenle örnekler aynı beyazlıkta, daha yeşil ve daha sarı olmuştur.

Reolojik analizler, kayma hızının ve sıcaklığın etkisini belirlemek için iki ayrı yöntem kullanılarak yapılmıştır. Besleme ve WRF 2.5 olan retentat örneği Newton tipi davranış sergilemiştir. Viskozite değerleri de sırasıyla 2.1 mPa.s ve 3.33 mPa.s olarak bulunmuştur. WRF 3.5, 4.5 ve 5.5 olan retentat örnekleri ise Newton tipi olmayan psödoplastik davranış sergilemiştir. Bu nedenle örneklerin matematiksel modellemesi üslü yasa denklemi ile yapılmıştır. Modelleme sonucunda örneklerin 200 s^{-1} kayma

hızındaki görünür viskozite değerleri, kıvam katsayıları, akış davranış indeksleri ve determinasyon katsayıları elde edilmiştir. Tüm örneklerin determinasyon katsayısı 1±0.00 olarak bulunmuştur. Örneklerin η_{200} değerleri de sırasıyla 13.72±0.24, 21.49±1.38 ve 30.69±0.09 mPa olarak bulunmuştur. Değerler incelendiğinde MF işlemi ve konsantrasyon faktörü artışı ile örneklerin viskozite değerinin arttığı görülmüştür. Bunun yanında psödoplastik davranış gösteren örneklerin kıvam katsayısı da artmıştır. Bu da örneklerin artan konsantrasyon faktörü ile daha belirgin psödoplastik davranış sergilediklerinin bir göstergesidir. Akış davranış indeksi için elde edilen değerler ise birbirine çok yakın olup önce azalış sonra artış göstermiştir. Bu nedenle akış davranış indeksinin konsantrasyon faktörü değişiminden önemli derecede etkilenmediği söylenebilir.

Sıcaklık arttıkça tüm örneklerin viskozite değeri azalmış ve konsantrasyon faktörü arttıkça örnekler sıcaklıktan daha çok etkilendiği için viskozite değerindeki azalış daha belirgin hale gelmiştir. Ayrıca viskozite değerindeki azalma, düşük ölçüm sıcaklıklarında (20 ile 50 °C arasında) daha fazla olmuştur.

Çalışma sonunda, süt ve süt ürünleri endüstrisinde ürünlerin kalite kontrolü ve mühendislik hesaplamaları için kullanılabilecek önemli reolojik veriler elde edilmiştir. Ayrıca MF işleminin sütün kimyasal bileşimine yaptığı etki ve kimyasal bileşimin renk özellikleri ile reolojik özelliklere etkisi belirlenmiştir. Bu konunun biraz daha aydınlatılması için MF işlemi sırasında sıcaklık, akış hızı ve pH gibi farklı değişken parametreler kullanılarak elde edilen retentatların reolojik özelliklerinin daha geniş bir kayma hızı aralığında ve farklı sıcaklıklarda belirlenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Anonim, 2019. Ulusal süt konseyi 2018 süt raporu. https://ulusalsutkonseyi.org.tr/2018-sut-raporu-2618.

AOAC, 2000. Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.

Ardisson-Korat, A., & Rizvi, S. (2004). Vatless manufacturing of low-moisture part-skim Mozzarella cheese from highly concentrated skim milk microfiltration retentates. *Journal of Dairy Science, 87*(11), 3601-3613.

Arıkan, B. (2009). *Sıcaklık, Ph ve Konsantrasyonun Ayva Püresinin Reolojik Özellikleri Üzerine Etkisi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Aslan, M. (2016). Membran Teknolojileri. *TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Türkiye Çevre Koruma Vakfı Yayını*, Ankara.

Atra, R., Vatai, G., Bekassy-Molnar, E., & Balint, A. (2005). Investigation of ultra-and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering, 67*(3), 325-332.

Bakshi, A., & Smith, D. E. (1984). Effect of fat content and temperature on viscosity in relation to pumping requirements of fluid milk products. *Journal of Dairy Science, 67*(6), 1157-1160.

Beckman, S., & Barbano, D. (2013). Effect of microfiltration concentration factor on serum protein removal from skim milk using spiral-wound polymeric membranes. *Journal of Dairy Science, 96*(10), 6199-6212.

Bıldır, B., Demircan, H., & Oral, R. A. (2018). Sıcaklık ve Farklı Kıvam Verici Maddelerin Ketçabın Reolojik Özellikleri Üzerine Etkileri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*(14), 157-163.

Brandsma, R., & Rizvi, S. (1999). Depletion of whey proteins and calcium by microfiltration of acidified skim milk prior to cheese making. *Journal of Dairy Science, 82*(10), 2063-2069.

Bylund, G. (2003). *Dairy processing handbook*: Tetra Pak Processing Systems AB, Lund, Sweden .

Çelebi, N. (2009). Reoloji, Modern Farmasötik Teknoloji. *TEB Eczacılık Akademisi Yayını, 2*, 391-405.

Çınar, K. (2015). *Membran Filtrasyonun Beyaz Peynir Üretiminde Bileşim ve Kalite Üzerine Etkisinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Davis, R. H., & Grant, D. C. (1992). Theory for deadend microfiltration. In *Membrane handbook* (pp. 461-479): Springer.

Demirci, M. (1981). Sütün mineral maddeleri ve insan beslenmesindeki önemi. Atatürk Üniversitesi *Ziraat Fakültesi Dergisi, 12*(1).

Düşünen, Ö. (2018). *İnek sütü ilavesinin manda yoğurdunun reolojik özelliklerine etkisi* (Yüksek Lisans Tezi). Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Fernandez-Martin, F. (1972). Influence of temperature and composition on some physical properties of milk and milk concentrates. II. Viscosity. *Journal of Dairy Research, 39*(1), 75-82.

Govindasamy-Lucey, S., Jaeggi, J., Johnson, M., Wang, T., & Lucey, J. (2007). Use of cold microfiltration retentates produced with polymeric membranes for standardization of milks for manufacture of pizza cheese. *Journal of Dairy Science, 90*(10), 4552-4568.

Hurşit, A. K., & Akgün, A. (2013). Süt Bilimi ve Teknolojisi (Ders kitabı). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Samsun.

Ibarz, A., & Barbosa-Cánovas, G. V. (2002). *Unit operations in food engineering*: CRC press.

Ibarz, A., & Pagan, J. (1987). Rheology of raspberry juices. *Journal of Food Engineering, 6*(4), 269-289.

Jørgensen, C. E., Abrahamsen, R. K., Rukke, E.-O., Johansen, A.-G., & Skeie, S. B. (2017). Fractionation by microfiltration: Effect of casein micelle size on composition and rheology of high protein, low fat set yoghurt. *International Dairy Journal, 74*, 12-20.

Lawrence, N., Kentish, S., O'Connor, A., Barber, A., & Stevens, G. (2008). Microfiltration of skim milk using polymeric membranes for casein concentrate manufacture. *Separation and Purification Technology, 60*(3), 237-244.

Lipnizki, F. (2010). In Peinemann, K. V., Nunes, S. P. & Giorno, L. (Eds.), Membrane Technology, Volume 3: Membranes for Food Applications (ss. 1-24).

Misawa, N., Barbano, D. M., & Drake, M. (2016). Influence of casein as a percentage of true protein and protein level on color and texture of milks containing 1 and 2% fat. *Journal of Dairy Science, 99*(7), 5284-5304.

Mun, D., Hsieh, T. T., Tiu, C., & Sutherland, B. (1999). Steady shear viscosity of ultrafiltered whole and skim milk retentates before and during fermentation. *Journal of Texture Studies, 30*(5), 549-561.

Popov-Raljić, J., Lakić, N., Laličić-Petronijević, J., Barać, M., & Sikimić, V. (2008). Color changes of UHT milk during storage. *Sensors, 8*(9), 5961-5974.

Rao, M. A. (1999). *Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications*. Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland.

Sáenz, C., & Ibáñez, E. C. (1986). Comportamiento reológico de productos de limón: Influência de la temperatura y de la concentracion. *Revista de agroquímica y Tecnología de Alimentos, 26*(4), 581-588.

Salt, Y., & Dinçer, S. (2006). An option for special separation operations: Membrane Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma*, 4.

Samuelsson, G., Dejmek, P., Trägårdh, G., & Paulsson, M. (1997). Minimizing whey protein retention in cross-flow microfiltration of skim milk. *International Dairy Journal, 7*(4), 237-242.

Sauer, A., Doehner, I., & Moraru, C. (2012). Steady shear rheological properties of micellar casein concentrates obtained by membrane filtration as a function of shear rate, concentration, and temperature. *Journal of Dairy Science, 95*(10), 5569-5579.

Schramm, G. (1994). *A practical approach to rheology and rheometry*. Gebrueder Haake GmbH, Karlsruhe, Germany.

Singh, R. P., & Heldman, D. R. (2013). *Introduction to Food Engineering, Enhanced*: Academic Press.

Solanki, G., & Rizvi, S. (2001). Physico-chemical properties of skim milk retentates from microfiltration. *Journal of Dairy Science, 84*(11), 2381-2391.

Sökmen, A. (2005). *Bazı Sükroz İkamelerinin Çikolatanın Reolojik Özelliklerine Etkileri* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*: Freeman press, East Lansing, USA.

Svanborg, S., Johansen, A.-G., Abrahamsen, R. K., & Skeie, S. B. (2014). Initial pasteurisation effects on the protein fractionation of skimmed milk by microfiltration. *International Dairy Journal, 37*(1), 26-30.

Tomasula, P., Mukhopadhyay, S., Datta, N., Porto-Fett, A., Call, J., Luchansky, J., Tunick, M. (2011). Pilot-scale crossflow-microfiltration and pasteurization to remove spores of Bacillus anthracis (Sterne) from milk. *Journal of Dairy Science, 94*(9), 4277-4291.

Üçüncü, M. (2005). *Süt ve mamulleri teknolojisi*: Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 32, İzmir.

Ünal, R. N., & Besler, H. T. (2008). Beslenmede sütün önemi. *Sağlık Bakanlığı Yayınları,* No: 727, Ankara.

Vélez-Ruiz, J., & Barbosa-Cánovas, G. (1998). Rheological properties of concentrated milk as a function of concentration, temperature and storage time. *Journal of Food Engineering, 35*(2), 177-190.

Walstra, P. (1999). *Dairy technology: principles of milk properties and processes*: CRC Press.

Yetişmeyen, A., & Yıldız, F. (2006). Süt Endüstrisinde Mikrofiltrasyonun Kullanımı. Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs, Bolu.

Zuritz, C. A., Puntes, E. M., Mathey, H. H., Pérez, E. H., Gascón, A., Rubio, L. A., & Cabeza, M. S. (2005). Density, viscosity and coefficient of thermal expansion of clear grape juice at different soluble solid concentrations and temperatures. *Journal of Food Engineering, 71*(2), 143-149.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İrem KESER
Doğum Yeri : Edirne
Doğum Tarihi : 28.10.1994
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : 2009-2013 Edirne Lisesi
Lisans : 2013-2017 Trakya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği