

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NAR ÇEKİRDEK YAĞININ BAZI HİDROKOLLOİDLER KULLANILARAK
PÜSKÜRTMELİ KURUTMAYLA MİKROENKAPSÜLASYONU**

Murat Afşin ÖZEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2014

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NAR ÇEKİRDEK YAĞININ BAZI HİDROKOLLOİDLER KULLANILARAK
PÜSKÜRTMELİ KURUTMAYLA MİKROENKAPSÜLASYONU**

Murat Afşin ÖZEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez 2011.02.0121.041 proje numarasıyla Akdeniz Üniversitesi Bilimsel
Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından desteklenmiştir.**

2014

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NAR ÇEKİRDEK YAĞININ BAZI HİDROKOLLOİDLER KULLANILARAK
PÜSKÜRTMELİ KURUTMAYLA MİKROENKAPSÜLASYONU

Murat Afşin ÖZEN

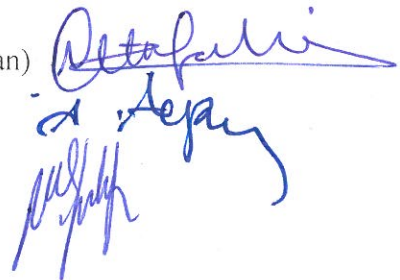
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 24/10/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (85) not takdir edilerek
Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM (Danışman)

Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU



ÖZET

NAR ÇEKİRDEK YAĞININ BAZI HİDROKOLLOİDLER KULLANILARAK PÜSKÜRTMELİ KURUTMAYLA MİKROENKAPSÜLASYONU

Murat Afşin ÖZEN

**Yüksek lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM
Mayıs 2014, 61 Sayfa**

Mevcut araştırmada, püskürterek kurutulmuş nar çekirdek yağı mikroenkapsüllerinin özellikleri üzerine farklı formülasyonların etkisi incelenmiştir. Nar çekirdek yağı mikroenkapsülasyonu Box-Behnken cevap yüzey metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Nar çekirdek yağı mikrokapsüllerinde; emülsiyon damlacık çapı (3.01-9.21 μ m), emülsiyon viskozitesi (16-34 cP), ürün verimi (% 50-76), mikroenkapsülasyon etkinliği (% 76-88), NÇY mikrokapsüllerinin nem miktarı 2.3-3.5g/100g, su aktivitesi 0.17-0.22, yığın yoğunluğu 262-522 kg/m³, higroskopisite değeri %14-23, çözünürlüğü > %97 ve partikül büyüklüğü 11.30-36.27 μ m arasında değişmiştir.

Nar çekirdek yağında 3 adet doymuş ve 6 adet doymamış yağ asidi tanımlanmıştır. Bu yağ asitleri içerisinde punisik asit en baskın yağ asidi olarak belirlenmiştir. Doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine oranı 0.1 olarak tespit edilmiş ve bu oran püskürterek kurutma işlemi esnasında sabit kalmıştır. Ancak özellikle C18:3 izomerleri olmak üzere yağ asitlerinin dağılımı değişmiştir. Hem ürün verimini (%70.13) hem de mikroenkapsülasyon etkinliği (%85.70)'ni maksimize eden ürün formülasyonu; taşıyıcı matriste 75.5 g/100 g EKM Maltodekstrin/N-Lok (70/30) ile 24.5 g/100 g EKM Peynir altı suyu protein konsantresi içeren ve 15 g yağ/100 g EKM yağ yüklemesi ile yapılan formülasyon olarak belirlenmiştir. Mikroenkapsülennmiş nar çekirdek yağının peroksit ve p-anasidin değerleri sırasıyla 8.95 meq/kg yağ ve 1.74 meq/kg yağ olarak tespit edilmiş ve bu değerlerin kabul edilir seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte 5. depolama gününün sonunda yüksek depolama sıcaklığında, (60°C) oluşan oksidasyon ürünlerinin seviyesi kabul edilir limitlerin (totoks değeri > 30) üzerine çıkmış ve mikrokapsüllerin oksidatif stabilitesi azalmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Mikroenkapsülasyon, nar çekirdek yağı, nişasta türevleri, peynir altı suyu proteini, püskürtmeli kurutma

JÜRİ:

Yrd. Doç. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM (Danışman)

Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU

ABSTRACT

SPRAY-DRYING MICROENCAPSULATION OF THE POMEGRANATE SEEDS OIL BY USING DIFFERENT HYDROCOLLOIDS

Murat Afşin ÖZEN

M. Sc. Thesis in Food Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM

June, 2014, 61 pages

Effect of different product formulation on the properties of resulting pomegranate seeds oil (PSO) microcapsules during spray drying encapsulation was studied. PSO microencapsulation was optimized using Box-Behnken's response surface methodology (RSM). Emulsion droplet size (3.01-9.21 μm) and viscosity (16-34 cP), product yield (50-76 %), microencapsulation efficiency (76-88 %), moisture (2.3-3.5 g/100 g dry matter), water activity (0.17-0.22), bulk density (262-522 kg/m^3), hygroscopicity (14-23 %), solubility (>97 %), particle size (11.30-36.27 μm) and microstructure were analyzed.

3 saturated and 6 unsaturated fatty acids were identified in the PSO; punicic acid was predominant in both unprocessed and microencapsulated ones. The ratio of saturated and unsaturated fatty acids was stable during processing, however, distribution of fatty acids — especially C18:3 isomers — changed by microencapsulation. Optimum product formula which simultaneously maximized the product yield (PY) and microencapsulation efficiency (MEE) was predicted as 75.5 g/100 g EDM of MD/NL (70/30), 24.5 g/100 g EDM of WPC, and 15 g oil /100 g EDM. Peroxide and p-anisidine values of the encapsulated PSO were within acceptable range after spray drying. However, the oxidative stability decreased at high temperature (60 °C) after 5 days of storage.

KEYWORDS: Microencapsulation, pomegranate seed oil, spray drying, starch derivatives, whey protein

COMMITTEE:

Assist. Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM (Supervisor)

Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

Assoc. Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde hiçbir yardımcı esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM'e öncelikle teşekkür ederim. Araştırmamı maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim. Tezimin laboratuvar çalışmaları süresince hiçbir yardımcı esirgemeyen Gıda Yüksek Mühendisi Zeynep NALE ile tez yazım aşamasında beni destekleyen Arş. Gör. İsmail TONTUL'a ve Doktora öğrencisi Zehra KASIMOĞLU'na yardımlarını için teşekkür ederim.

Bütün bunlara ek olarak, tüm hayatım boyunca maddi, manevi büyük fedakârlıklar yaparak bu noktaya gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI.....	4
3. MATERYAL ve METOT.....	19
3.1. Materyal.....	19
3.2. Metot.....	19
3.2.1.Emülsiyon hazırlama	19
3.2.2.Püskürterek Kurutma.....	19
3.2.3.Analizler.....	20
3.2.3.1. Emülsiyon Vizkozitesi, Ürün Verimi (PY) ve Mikroenkapsülasyon Etkinliği (MEE).....	20
3.2.3.2.Nem Miktarı, Su Aktivitesi, Yığın Yoğunluğu ve Higroskopisite.....	21
3.2.3.3.Renk.....	21
3.2.3.4.Çözünürlük, Partikül Büyüklüğü ve Partikül Mikroyapısı.....	21
3.2.3.5. Nar Çekirdek Yağının Yağ Asidi Kompozisyonu.....	22
3.2.3.6. Hızlandırılmış Oksidasyon Testi.....	23
3.2.3.7. Hızlandırılmış Oksidasyon Testinin Yağ Asidi Kompozisyonu Üzerine Etkisi.....	23
3.2.3.8. Deney Tasarımı ve Veri Analizi.....	24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	25
4.1. Emülsiyon Vizkozitesi, Ürün Verimi ve Mikroenkapsülasyon Etkinliği.....	25
4.2. Nem miktarı, Su aktivitesi, Yığın yoğunluğu ve Higroskopisite.....	29
4.3. Renk.....	35
4.4. Çözünürlük, Partikül Büyüklüğü ve Mikroyapısı.....	37
4.5. Yağ Asidi Kompozisyonu.....	43
4.6. Ürün Formülasyonunun Optimizasyonu ve Oksidatif Stabilité	46
4.7. Hızlandırılmış Oksidasyon Testinin Yağ Asidi Kompozisyonu Üzerine Etkisi	47
5. SONUÇ.....	52
6. KAYNAKLAR.....	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

mm	milimetre
μm	mikrometre
nm	nanometre
m^3	metreküp
kg	kilogram
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
%	yüzde
s	saniye
dk	dakika
d/dk	devir/dakika
m/z	kütle aralığı
\geq	büyük eşit
$<$	küçük
\pm	artı-eksi
\sim	yaklaşık
α	alfa
β	beta
a_w	su aktivitesi

Kısaltmalar

DE	Dekstroz eşdeğeri
MD	Maltodekstrin
NL	N-LOK
SEM	Scanning Electron Microscopy
WPC	Peyniraltı suyu protein konsantresi
NÇY	Nar çekirdek yağı
GC-MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
SS	Standard sapma
FAME	Yağ asidi metil esterleri
SFA	Doymuş yağ asitleri
USFA	Doymamış yağ asidi
POV	Peroksit değeri
pAV	p-anisidin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nar ağacı ve meyvesi.....	4
Şekil 2.2. α -linolenik asit ve punisik asitin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.3. Maltodekstrin.....	12
Şekil 2.4. Püskürterek kurutma sistemi.....	14
Şekil 3.1. NÇY mikrokapsül üretim aşamaları.....	20
Şekil 3.2. Nar çekirdek yağı yağ asitlerinin metil esterleri gaz kromatogramı.....	23
Şekil 4.1. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY emülsiyon viskozitesi (cP) üzerine etkisi.....	25
Şekil 4.2. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin ürün verimi (%) üzerine etkisi.....	27
Şekil 4.3. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin MEE (%) üzerine etkisi.....	28
Şekil 4.4. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin nem miktarı (%) üzerine etkisi.....	30
Şekil 4.5. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin su aktivitesi (Aw) üzerine etkisi.....	31
Şekil 4.6. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğu (BD; kg/m ³) üzerine etkisi.....	33
Şekil 4.7. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin higroskopisitesi (%) üzerine etkisi.....	34
Şekil 4.8. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin L, a, b renk değerleri üzerine etkisi.....	36
Şekil 4.9. Emülsiyon partikül büyüklüğü ve mikrokapsül partikül büyüklüğü ile MEE arasındaki korelasyon	37
Şekil 4.10. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin emülsiyon (EDS) ve mikrokapsül (MPS) partikül büyüklükleri üzerine etkisi.....	38
Şekil 4.11a. NÇY mikrokapsüllerine ait SEM görüntüleri (1-6. Üretim desenleri)....	40
Şekil 4.11b. NÇY mikrokapsüllerine ait SEM görüntüleri (7-12. Üretim desenleri)...	41
Şekil 4.11b. NÇY mikrokapsüllerine ait SEM görüntüleri (13-15. Üretim desenleri).	42
Şekil 4.12. NÇY mikrokapsüllerinin 60 °C’de depolanması esnasında peroksit (POV), p-anisidin (pAV) ve Totox değerlerindeki değişim.....	47
Şekil 4.13. Diğer marka nar çekirdek yağı yağ asitlerinin metil esterlerine ait gaz kromatogramı.....	48
Şekil 4.14. Hızlandırılmış oksidasyonun NÇY mikrokapsüllerinin yağ asidi bileşimi üzerine etkisini gösteren GC kromatogramları.....	49
Şekil 4.15. 60°C’ de depolamanın ham NÇY’nın yağ asitleri bileşimi üzerine etkisini gösteren GC kromatogramları.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Başlıca Ülkelerin Nar Üretimi ve İhracatı.....	5
Çizelge 2.2 Nar çekirdek yağının yağ asidi kompozisyonu.....	8
Çizelge 2.3. Mikroenkapsülasyon teknolojisinde kullanılan kaplama materyalleri, uygulama yöntemleri ve alanları.....	11
Çizelge 3.1. Box-Behnken cevap yüzey metoduna göre oluşturulan deneme desenleri.....	24
Çizelge 4.1. Emülsiyon viskozitesi, ürün verimi ve mikroenkapsülasyon etkinliğine ait varyans analiz sonuçları.....	26
Çizelge 4.2. Nem miktarı ve su aktivitesine ait varyans analiz sonuçları.....	29
Çizelge 4.3. Yığın yoğunluğu ve higroskopisite değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	32
Çizelge 4.4. L, a, b renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	35
Çizelge 4.5. Nar çekirdek yağı ve NÇY mikrokapsüllerinden ekstrakte edilen yağın yağ asidi bileşimi.....	44
Çizelge 4.6. NÇY mikrokapsüllerinin yağ asidi bileşimine ait varyans analizi sonuçları.....	45
Çizelge 4.7. Diğer marka ham NÇY'nin yağ asitlerinin GC kromatogram üzerindeki yüzdesel alanları.....	48
Çizelge 4.8. NÇY mikrokapsüllerinde depolama süresince yağ asitlerinin ortalama değişimi.....	50

1. GİRİŞ

Punicacea familyasına ait olan nar (*Punica granatum* L.), dünya genelinde popüler bir fonksiyonel gıdadır. Anavatanı Ön Asya (İran başta olmak üzere, Türkiye'nin güney-güneydoğusunu kapsayacak şekilde Ortadoğu, Kafkasya ve Hindistan'ın kuzeyi) olarak ifade edilen nar, kültüre alınan en eski zirai ürünlerdendir. Bu meyveyi tanıyan her topluluk ve medeniyet tarafından pek çok açıdan farklı değerler yüklenmiştir. Nar, tüm kutsal kitaplarda adından bahsedilen, Musevilik, Hıristiyanlık ve İslamiyet'te özel anlamlar yüklenen bir meyvedir. Günümüzde Avustralya'dan Güney Afrika'ya, A.B.D.'den Çin'e kadar çok geniş bir sahada nar ziraatı yapılmaktadır (Kurt ve Şahin 2013).

Bileşim açısından çok değerli bir meyve olan narın kullanım alanı çok geniştir. Nar taze olarak tüketilmesinin yanı sıra nar suyuna, konsantresine ve ekşiye işlenmektedir. Ayrıca nar şarabı, nar likörü, nar sodası, dane konservesi, nar pekmezi, Hindistan'da çerez olarak kullanılmak üzere yabancı nar danelerinin kurutulmasıyla elde edilen anardana diğer nar ürünleridir. Nar daneleri doğrudan yenilebildiği gibi, pasta ve tatlılarda, meyve salatalarında da kullanılabilir. Bazı ülkelerde nar suyu, alkollü içkilerde ve kokteyllerde ferahlatıcı bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Bodur ve Yurdagel 1986, Saxena vd 1987, Gil vd 1996).

Nar meyvesinin yenilebilir kısmının yaklaşık %78'i nar suyundan, %22'si ise nar çekirdeğinden oluşmaktadır. Hasat ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak, nar çekirdeği kuru maddede %12-20 arasında değişen oranlarda nar çekirdek yağı (NÇY) içermektedir. Bu yağın %70-75'lik kısmını ise konjuge linolenik yağ asitleri oluşturmaktadır. Bu gruptan bir yağ asidi olan punisik asit nar çekirdek yağının karakteristik yağ asididir (Mohagheghi vd 2011). Yapılan çalışmalarda, nar çekirdek yağının; anti-enflamatuar (Coursodon-Boydiddle vd 2012), antioksidan, anti-anjiyogenik (Liu vd 2012, Melo vd 2014), immünomodulator (Yamasaki vd 2006), ve kanser önleyici (Kohno vd 2004) etkisi olduğu bildirilmektedir. Bahsedilen bu sağlık etkileri nar çekirdek yağına bilimsel ilgiyi artırmıştır. Son zamanlarda gıda endüstrisinde NÇY'nin ingrediyan ya da takviye edici olarak kullanımına yönelik çalışmalar yaygınlaşmıştır. Bu çalışmalarda özellikle, farklı yöntemlerle NÇY'nin hızlı ve etkin ekstraksiyonu ile NÇY'nin mikroenkapsülasyonu dikkat çekmektedir (Goula ve Adamopoulos 2012, Liu vd 2012, Sen Gupta vd 2012, Tian vd 2013).

Mikro bir paketleme teknolojisi olan mikroenkapsülasyon işlemi katı, sıvı ve gaz materyalleri enkapsüle etmek için kullanılmaktadır. Bu kapsüller kapladıkları maddelerin bileşimlerini kontrollü oranlarda uzun süre zarfında açığa çıkartmaktadır. Basit bir mikrokapsül, çekirdek materyali ile kaplama materyalinden oluşmaktadır. Gıdaların mikroenkapsülasyonunda kullanılan kaplama materyalleri proteinler (sodyum kazeinat, peyniraltı suyu proteini, jelatin, soya proteini), hidrokolloidler (modifiye nişastalar ve gamlar), hidrolize nişastalar (glukoz, laktöz, mısır şurubu ve maltodekstrin), yağlar (mono-, di- ve trigliseridler) ve selülozik materyaller (metil ve etil selüloz, karboksi metil selüloz) dir (Gharsallaoui vd 2007, Adhikari vd 2009). Gıda maddelerini enkapsüllemek için pek çok yöntem mevcuttur. Sprey kurutma mevcut yöntemler arasında hem etkili olması hem

de düşük maliyetli olması sebebiyle en yaygın kullanılan yöntemdir. Püskürterek kurutma işlemi ile balık yağı, esansiyel yağlar, vitaminler, renklendiriciler, tatlandırıcılar ve yağda çözünebilir diğer biyoaktif maddeler kapsüllenebilmektedir (Gharsallaoui vd 2007, Calvo vd 2011). Maltodekstrin ile Arabik gam, modifiye nişastalar veya proteinler gibi biyopolimer karışımlarının kaplama ajanı olarak ortak kullanımında emülsiyon oluşturma kapasitesinin arttığı bildirilmektedir (Tonon vd 2012, Tontul ve Topuz 2014).

Yüksek oranda tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri içeren yenilebilir yağlar, oksijene, ışığa, neme ve ısıya maruz kaldıklarında oksidatif bozulmalara uygun hale gelir. Oksidatif bozulmalar ürünlerin raf ömrünü kısaltarak istenmeyen kalite bozukluklarına sebep olmakla birlikte, ürünlerin besinsel değerini de düşürmektedir (Calvo vd 2010). Bu nedenle son yıllarda farklı enkapsülasyon teknikleri kullanılarak (özellikle püskürtmeli kurutma) yenilebilir yağların mikroenkapsülasyonu çalışmaları artmıştır. Bu durum gıda endüstrisine daha stabil ingrediyenler sağlamak bakımından önemlidir. Mikroenkapsülasyon işlemi yağların suda çözünmesine olanak sağlamakta ve çoklu doymamış yağ asidi bakımından zengin yağları oksidatif bozulmalara karşı korumaktadır (Karaca vd 2013). Bu teknoloji aynı zamanda yağların hazır gıdalar gibi çeşitli gıdalarla katılanmasında da kolaylık sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda püskürtmeli kurutma ile balık yağı (Aghbashlo vd 2012, Drusch vd 2006 ve Jafari vd 2007), keten tohumu yağı (Carneiro vd 2013, Tonon vd 2011, Tonon vd 2012, Karaca vd 2013) ayçiçek yağı (Ahn vd 2008), avakado yağı (Bae ve Lee 2008) ve zeytin yağı (Calvo vd 2010) başarılı bir şekilde enkapsüllemiş; emülsiyon hazırlama ve kurutma şartlarının mikroenkapsülasyon etkinliği (MEE), son ürün kalitesi ve stabilitesi üzerine etkileri incelenmiştir.

Püskürtmeli kurutma ile enkapsüllemiş nar çekirdek yağının çeşitli gıda ürünlerinde kullanımı ile ilgili büyük bir potansiyel bulunmaktadır. Nar çekirdek yağının sodyum aljinat - kalsiyum kazeinat karışımı ile dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyonu (Sen Gupta vd 2012) ve yağsız süt tozu kullanılarak püskürtmeli kurutma ile enkapsülasyonu (Goula ve Adamopoulos 2012) rapor edilmiştir. Ancak peynir altı suyu protein konsantresi (WPC) ile nişasta türevleri kullanılarak nar çekirdek yağının mikroenkapsülasyonunda ürün formülasyonun optimizasyonu üzerine detaylı bir çalışmaya rastlanmıştır. Ayrıca, püskürtmeli kurutma ile mikroenkapsülasyon işleminin yağlarda mevcut olan yağ asitlerinin dağılımına olan etkisi ile ilgili olarak da çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada taşıyıcı matris olarak, maltodekstrin (MD) ve N-LOK (NL) gibi nişasta türevleri ile peynir altı suyu protein konsantresi karışımı kullanılarak, nar çekirdek yağının püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsülasyonu için optimum ürün formülasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen NÇY mikrokapsüllerinin temel fiziksel özellikleri değerlendirilmiş, ürün formülasyonunun yağ asidi kompozisyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Mikrokapsüllerde ürün verimi (PY) ve Mikroenkapsülasyon etkinliği, cevap yüzey metodunda optimize edilen parametreler olarak ele alınmıştır. Optimum ürün formülasyonunda tekrar üretilen NÇY mikrokapsüllerinin yüksek sıcaklıkta oksidatif stabilitesi incelenmiştir. Bu çalışmada NÇY'nin kolay kullanılabilir, instant özelliklere sahip toz ingrediyene dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Ülkemizin nar ihracatı yapan ilk üç

ülkeden biri olduğu dikkate alınırsa, katma değeri artırılmış alternatif nar ürünlerinin gıda endüstrisi için önemli ihracat potansiyeli bulunmaktadır.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

Nar, *Lythraceae* familyasının (Kınagiller) *Punica* cinsinden çok yıllık bir bitki olup ticari değeri kadar kültürel hayatta da önemli yer işgal etmiş bir meyvedir. Bu meyvenin ticari türü olan *Punica granatum* L. (Şekil 2.1) Ortaçağ'da çekirdekli elma anlamına gelen "Pomuni granatum"dan adını almıştır. Bir Fenike kolonisi olan Kartacalılar Akdeniz havzasında nar ticaretini başlattıkları için eski kaynaklarda "Kartaca (Fenike) Elması" (The apple of Carthage / Carthaginian apple) adıyla geçmektedir. Günümüzde ABD.'de çekirdekli elma (seedy apple) olarak da bilinmektedir (Kurt ve Şahin 2013).

Nar, tropik ve subtropik iklim meyvesi olarak bilinir ancak ılıman iklim bölgelerinde de yetişebilen bir kültür bitkisidir (Artés vd 2000, Işık vd 2008). Farklı toprak yapısına kısa zamanda uyum sağlayabilen ve her yıl düzenli olarak ürün veren nar, küçük yapılı ağaç olduğu için birim alana dikilen fidan sayısı ve dolayısıyla elde edilen ürün miktarı fazla olan, hasatı, ilaçlaması ve muhafazası kolay ve uzun bir dönemde pazara arz olanağı gibi avantajları olan bir bitkidir (Onur 1988, Onur 1990, Godara ve Godara 1991, Öztürk vd 2005).



Şekil 2.1. Nar ağacı ve meyvesi (Anonim 2014)

Narın anavatanı, İran başta olmak üzere Türkiye'nin güney güneydoğusunu kapsayacak şekilde Ortadoğu, Kafkasya ve Hindistan'ın kuzeyi ifade edilmektedir. Çoğu kaynakta İran, Kafkasya ve Kuzey Hindistan çevresi narın anavatanı olarak işaret edilse de, Anadolu ve bütün Akdeniz Havzası'nı da içine alan çok daha geniş bir sahada nar bitkisi binlerce yıldır tanınmaktadır. Nar, iklim çeşitliliği ile birlikte toprak şartları açısından da toleransı yüksek bir bitki olduğundan Güney Amerika'da, Avustralya'da, Güney Afrika Cumhuriyeti'nde, Azerbaycan'da, Akdeniz havzası ülkelerinde, Afganistan'da, Hindistan ve Çin'de yetiştiriciliği yapılmaktadır (Kurt ve Şahin 2013). Narın doğal yollarla geniş bir alana yayılmasında tanelerinin kuşlar tarafından tüketildikten sonra çekirdeklerinin dışkılarıyla birlikte geniş bir alanda yayılma imkanı bulmasıyla da alakalıdır Bununla birlikte başta Kuzey Afrika ve Okyanusya olmak üzere kıta aşırı yerlere beşeri faaliyetlerle taşınmış olup çok geniş bir alanda yayılma imkanı bulmuştur.

Hindistan, İran ve Çin en fazla nar üreten ülkelerdir. Çizelge 2.1 incelendiğinde Türkiye'nin Ortadoğu'da İran ile birlikte en önemli üretici ve ihracatçı konumunda olduğu anlaşılmaktadır. Akdeniz Havzası'nda Tunus, Fas, İsrail yıllık 30.000 tonun üzerinde üretim yapan ülkelerdir. Yunanistan, İtalya, Kıbrıs, Malta, Portekiz, Arnavutluk, Libya, Cezayir, Ürdün, Makedonya, Hırvatistan ise az miktarda nar üreten diğer Akdeniz çevresi ülkeleridir. Kafkasya'da Ermenistan, Gürcistan, Orta Asya'da Tacikistan, Kırgızistan, güney yarımkürede Arjantin, Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti ve Peru nar üreten başlıca ülkeler olarak sayılabilir (Kurt ve Şahin 2013).

Çizelge 2.1. Başlıca Ülkelerin Nar Üretimi ve İhracatı (Kurt ve Şahin 2013)

Sıra	Ülke	Üretim (ton)	İhracat (ton)
1	Hindistan	1.140.000	35.000
2	İran	705.000	60.000
3	Çin	700.000	-
4	Türkiye	217.572	86.271
5	ABD	120.000	17.000
6	Irak	100.000	-
7	İspanya	80.000	40.000
8	Suriye	70.000	-
9	Azerbaycan	60.000	15.000
10	Afganistan	60.000	1.000
11	Mısır	43.000	-
12	Özbekistan	35.000	10.000
13	Pakistan	30.000	4500

Son yıllarda nar meyvesinin bileşiminde yer alan biyoaktif bileşenlerin sağlık üzerine etkilerinin öneminin anlaşılması, ıslah çalışmalarıyla kaliteli ve standart nar çeşitlerinin geliştirilmesi, gıda teknolojisi ve depolama alanlarındaki önemli gelişmeler nedeniyle nara olan talebin iç ve dış piyasada artması sonucu ülkemizde de nar üretiminde ciddi artışlar kaydedilmiştir. Türkiye'de 2000 yılında 59.000 ton/yıl olan nar üretimi son

yıllarda hızlı bir artış göstererek 2008'de 127.760 ton/yıl'a, 2009'da yılında ise bir önceki yıla göre %37.8'lik bir artışla 170963 ton/yıl'a ve 2010'da 210.000 ton/yıl'a ulaşmıştır. Ülkemizde en fazla nar üretimi Akdeniz (%49.49), Ege (%28.25) ve Güneydoğu Anadolu (%10.43) bölgelerinde yapılmaktadır. İllere göre nar üretimleri incelendiğinde; Antalya (71.066 ton), Muğla (21.519 ton), Denizli (13.336 ton), Mersin (10.588 ton), Gaziantep (8.766 ton), Aydın (8.448 ton), Hatay (7.788 ton) ve Adana (4.043 ton) öne çıkmaktadır (Anonim 2011). Ülkemizden başta Almanya, Rusya Federasyonu, Hollanda, Ukrayna ve Yunanistan olmak üzere dünya genelinde pek çok ülkeye nar ihraç edilmektedir (Işık vd 2008).

Bileşim açısından çok değerli bir meyve olan narın kullanım alanı çok geniştir. Nar taze olarak tüketilmesinin yanında özellikle nar suyuna, konsantresine ve ekşiye işlenmektedir. Ayrıca nar şarabı, nar likörü, nar sodası, dane konservesi, nar pekmezi, Hindistan'da çerez olarak kullanılmak üzere yabancı nar danelerinin kurutulmasıyla elde edilen anardana, yemeklerde kullanılmak üzere ekşi nar danelerinin kurutulmasıyla elde edilen eksilik, Fransızların nar suyundan yaptıkları bir içki olan grenadine, Torosların güney eteklerindeki bazı köylerde nar suyunun yumuşak buğday ile kaynatılarak küçük parçalar halinde kurutulan ve çerez olarak tükettikleri topalak gibi birçok ürüne de işlenmektedir. Bazı ülkelerde nar suyu, alkollü içkilerde ve kokteyllerde ferahlatıcı bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Bodur ve Yurdagel 1986, Saxena vd 1987, Gil vd 1996). Nar meyve kabuğu % 28-30 oranında tanen içermesi nedeniyle dericilikte de kullanılmaktadır (Özkal 1993). Ayrıca nar çekirdeğinin içerdiği yüksek protein ihtivası ile hem insan beslenmesinde hem de hayvan yemi olarak oldukça önemli bir kaynak olduğunu bildirmiştir (Gölükçü vd 2008).

Nar meyvesinin ağırlıkça %52'si yenilebilir kısımdan, bunun da %75-85'i meyve ve %15-25'i de çekirdekten oluşmaktadır (Poyrazoğlu vd 2002). Yapılan bir araştırmada narın % 50-70 'lik kısmını meyve, meyvenin %22'lik kısmını ise nar çekirdeğinin oluşturduğu, nar çekirdeğinin yağ içeriğinin ise %12-20 arasında değiştiği bildirilmiştir (Goula and Adamopoulos 2012). Genellikle atık ürün olan nar çekirdeğinin yeşil çay ve kırmızı şaraptan yaklaşık 3 kat daha fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmektedir (Gil vd 2000).

Nar tohumlarından bitkisel yağ üretildiği ve nar tohumlarının pamuk tohumuyla hemen hemen aynı oranda yağ içerdiği bildirilmiştir. Östrojen yönünden (17 mg /kg) bilinen en zengin bitkisel kaynaklardan biri olan nar tohumları, hayvan yemlerine besin unu olarak süt verimini artırmak amacıyla katılmaktadır (Özkal 1993).

Ülkemizde yetiştirilen 15 farklı çeşit narın çekirdek bileşimi üzerinde yürütülen bir çalışmada, nar çekirdeği kuru madde içeriğinin %30 – 40 arasında değiştiği ve kuru maddenin ortalama %14-24'ünün nar çekirdek yağından (NÇY), oluştuğu rapor edilmiştir (Gölükçü vd 2008). Hernandez vd (1998) yaptığı bir çalışmada, İspanya'da yetişen üç çeşit nardan elde edilen çekirdeklerin yağ içeriğini 68.97-104.90 g/kg kuru madde olarak tespit etmiştir. Fadavi vd (2006) de İran'da yetişen narların çekirdekleri üzerine yaptıkları

çalışmada nar çekirdeğinin %12-20'lik kısmının nar çekirdek yağından oluştuğunu bildirmiştir. Jing vd (2012)'nin Çin de yetişen nar türleri üzerinde yaptıkları çalışmada narların kuru maddede toplam yağ miktarları 114.15 - 147.90 mg/g olarak tespit edilmiştir. Tian vd (2013)'nin nar çekirdeği üzerine yaptıkları bir çalışmada ultrasonik ekstraksiyon ile % 25.11'lik yağ verimi elde edilmiştir. Nar çekirdeğinden yağ ekstraksiyonunda presleme, karıştırma, çözücü ekstraksiyonu gibi klasik yöntemlerin yanı sıra mikrodalga ile ekstraksiyon, ısıtılmış çözücü (superheated hexane) ile ekstraksiyon ve süperkritik CO₂ ile ekstraksiyon gibi daha yeni yöntemler de kullanılmaktadır (Liu vd 2009).

Özkal (1993), nar çekirdeklerinin yağ bileşimini; mono, di,- ve tri gliseritler, serbest yağ asitleriyle birlikte punisik asit, 4-metil laurik asit, 1,3-dimetil stearik asit, steroller ve fosfolipitler (fostatidiletanolamin, fosfatidikolin, fosfatidilinozitol) olarak bildirmektedir. Başka bir çalışmada da NÇY'nda yüksek oranda (%31,8–86,6) konjuge linolenik asit (18:3 (n=5), punisik asit) bulunduğu ve bunu da sırasıyla linoleik asit (18:2 (n-6); %0,4- 17,7), stearik asit (18:0; % 2,8–16,7) ve palmitik asitin (16:0; % 0,3–9,9) izlediği belirtilmiştir.

Ülkemizdeki hicaz nar türü üzerine yapılan bir çalışmada nar çekirdek yağının doymuş yağ asidi olarak en fazla palmitik asit (~%4,62), doymamış yağ asidi olarak da punisik asit (~%78,83) içerdiği bildirilmiştir (Gölükçü vd 2008). Liu vd (2009) ise süperkritik CO₂ ile ekstrakte ettikleri nar çekirdek yağı bileşiminin punisik asit (%60,96), linoleik asit (%11,85), oleik asit (%8,61), palmitik asit (%3,84), stearik asit (%3,19), gadoleik asit (%0,66), araşidik asit (%0,64) ve palmitoleik asitten (%0,16) oluştuğunu, ayrıca 0,3 g/100g yağ oranında tokoferol bulunduğunu bildirmektedir. Nar çekirdek yağının yağ asidi bileşimi üzerine farklı ülkelerde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 2.2'de sunulmuştur (Melo vd 2014).

Kaufman ve Wiesman (2007), nar çekirdek yağında bulunan punisik asit oranını %64 - 83 olarak belirlemişlerdir. Tunus ve İspanya'da yetişen narlar üzerinde yapılan bir çalışmada ise nar çekirdeğinden elde edilen yağlarda majör doymamış yağ asiti olan punisik asit oranı ise % 66.76-79.29 arasında belirlenmiştir (Hernandez vd 2011). Nar çekirdeği yağ içeriğinin ve çekirdek yağı bileşiminin farklılık göstermesinde çeşit, yetiştirme koşulları ve iklim gibi birçok faktörün etkili olduğu belirtilmektedir (Fadavi vd, 2006, Gölükçü vd 2008).

Nar çekirdek yağının gıda, kozmetik sanayinde, sağlık sektöründe ve tıbbi uygulamalarda kullanımı her geçen gün artmaktadır. Farklı ve geniş etkili biyoaktif özellikleri ile NÇY son yıllarda gıda ve sağlık alanında yürütülen pek çok araştırmaya da konu olmaktadır Pek çok kaynakta nar çekirdek yağında bulunan yağ asitlerinin insan sağlığına olumlu etkilerinin olduğu bildirilmektedir. (Faria ve Calhau 2010).

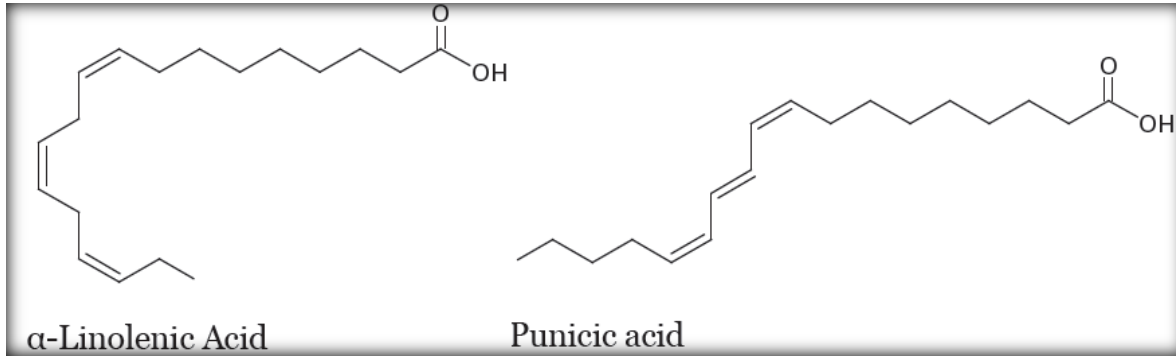
Çizelge 2.2. Nar çekirdek yağının yağ asidi kompozisyonu ($X \pm SD$) (Melo vd 2014)

Yağ asitleri	Kaynak ülke (çalışılan tür sayısı)				
	Hindistan	Çin ve Tunus	Türkiye (15)	ABD (6)	Brezilya (1)
14:0 Miristik asit	0.7 ± 1.5	0.18 ± 0.21	-	0.35 ± 0.10	-
16:0 Palmitik asit	5.7 ± 4.1	5.07 ± 1.30	2.45 ± 0.19	4.00 ± 0.76	4.04 ± 0.34
18:0 Stearik asit	2.1 ± 3.1	4.20 ± 1.56	1.52 ± 0.26	2.92 ± 0.56	2.30 ± 0.21
18:1 (ω-9) Oleik asit	9.0 ± 5.6	7.86 ± 2.25	4.19 ± 0.61	5.68 ± 1.69	5.29 ± 0.25
18:2 (ω-6) Linoleik asit	10.8 ± 6.9	8.36 ± 2.36	4.49 ± 0.49	4.08 ± 1.04	6.05 ± 0.53
18:3 (9c11t13t) α-eleostearik asit	-	10.70 ± 4.44	6.41 ± 0.27	-	-
18:3 (9t11t13t) β-eleostearik asit	-	8.78 ± 5.16	1.03 ± 0.16	-	-
18:3 (9t11t13c) Katalpik asit	-	15.24 ± 6.17	3.48 ± 0.34	-	-
18:3 (9c11t13c) Punisik asit	71.5 ± 17.9	36.98 ± 10.12	74.11 ± 1.55	81.22 ± 2.15	58.14 ± 2.10
20:0 Araşidik asit	-	0.69 ± 0.14	0.39 ± 0.04	0.53 ± 0.18	0.50 ± 0.04
20:1 (n-11) Gadoleik asit	-	1.65 ± 1.85	0.61 ± 0.09	-	0.61 ± 0.05
22:0 Behenik asit	0.1	-	0.18 ± 0.02	-	-
24:0 Lignoserik asit	-	0.97 ± 0.94	-	1.00 ± 0.24	-

Nar çekirdek yağında yüksek miktarda bulunan konjuge linolenik asitlerin tümörlü ara yüzeylerde antikanserojen etki gösterdiği, tümör yayılımını yavaşlattığı rapor edilmiştir (Kohno vd 2004). Nar çekirdek yağının antioksidan ve eikosanoid enzim inhibitörü etkisi olduğu (Schubert vd 1999, Jing 2012), bağışıklık sisteminin fonksiyonlarını düzenlediği (Yamasaki vd 2006) ve anti-anjiogenik etki gösterdiği de (Toi vd 2003, Liu vd 2012, Scheider vd 2013) rapor edilmektedir.

Sıçan modelleri üzerinde yapılan bir çalışmada nar çekirdek yağının nekrotizan enterekolit hastalığında, anti-enflamatuar etki göstererek bağırsaklara ait zararı azalttığı tespit edilmiştir (Coursodon-Boyiddle vd 2012). Ayrıca nar çekirdek yağının, prostat kanseri ve meme kanseri hücrelerini inhibe ettiği (Ahdami vd 2009), kanser hücrelerinin büyümesini yavaşlattığı (Kohno vd 2004), deri kanserinde önleyici madde etkisi olduğu (Abbasi 2008), diyetle indüklenen obeziteyi ve insülin rezistansını engellediği (Vroegrijk vd 2011), karaciğerde süperoksit radikalleri inaktive eden süperoksit dismutaz enziminin aktivitesini desteklediği (De Melo vd 2010) ve gentamisinle indüklenen nefrotoksitesiye karşı böbrekleri koruduğu (Asadpour vd 2010) bildirilmektedir.

Nar çekirdek yağının ana bileşeni olan punisik asit (PuA), uzun zincirli omega-5 çoklu doymamış yağ asitidir. PuA (C18:3-9c,11t,13c), α -linolenik asitin (LnA; C18:3-9c,12c,15c) pozisyonel ve geometrik izomeridir. Her iki yağ asidinin kimyasal yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Teorik olarak punisik asidin %66 *cis*-tipli ve %33 *trans*-tipli çift bağlardan oluştuğu kabul edilmektedir (Grossmann vd 2010). Punisik asit yapısal olarak; güncel çalışmalarda da sayısız sağlık etkileri rapor edilen konjuge linoleik asit (CLA) ve α -linolenik asit (LnA) ile benzerlik gösterir. Bu nedenle son yıllarda konjuge linolenik asitlerin (CLnAs) potansiyel sağlık etkileri üzerine *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar da artış göstermiştir (Melo vd 2014).



Şekil 2.2. α -linolenik asit ve punisik asitin kimyasal yapısı (Melo vd 2014)

Bitkisel kaynaklardan özellikle tohum yağlarında bulunan konjuge linolenik asitler, tohum yağlarında bulunan toplam yağ asitlerinin %40-80’ini oluşturmaktadır. α -Eleostearik asit (α -ESA), punisik asit (PuA), kalendik asit, jakarık asit, katalpik asit, β -eleostearik asit (β -ESA) ve β -kalendik asit tohum yağlarında tespit edilen önemli konjuge linolenik asitlerdir (Sassano vd 2009, Yuan vd 2009). Bitkisel yağların işlenmesi esnasında, linoleik ve α -linolenik asitlerin ikincil oksidasyon ürünlerinin dehidrasyonu ve izomerizasyonu sonucu da konjuge linolenik asitlerin oluşabildiği bildirilmektedir. Özellikle metabolik ve kronik enflamatuvar hastalıklarda yararlı etkilerinin ortaya konması ile konjuge linolenik asitlere olan ilgi son yıllarda daha da artmıştır (Melo vd 2014).

Nar çekirdeğinden elde edilen yağda bulunan punisik asit güçlü antioksidan etkisine sahip olduğu, bu özelliği ile yaşlanma karşıtı ve kırışıklık önleyici kremlerin formülasyonlarında sık sık kullanıldığı bildirilmektedir (Anonim 2014). Nar çekirdek yağının farmakolojik özellikleri ve çeşitli hastalıkları önleyici ve tedavi edici etkilerinden dolayı; atık ürün olarak görülmesinin aksine ya da hayvan yemi veya kozmetik sektöründe kullanımının yanı sıra gıda endüstrisinde de fonksiyonel ingrediyen olarak kullanılabilirliği bildirilmektedir. Sağlık etkileri nedeniyle her geçen gün pazarı artan NÇY, hâlihazırda piyasada soğuk-presleme yöntemiyle ekstrakte edilerek satışa sunulmaktadır. Ancak çoğu tüketilebilir yağlar gibi nar çekirdek yağı da stabil değildir ve özellikle oksidatif bozulmalara elverişlidir (Goula ve Adamopoulos 2012).

Doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu ve birincil oksidasyon ürünlerinin ortaya çıkması için oksijen, ısı, UV ve iyonize radyasyon gibi çevresel etkenler gereklidir. İz elementler de yağ oksidasyonunu katalizleyerek tetiklemektedir. Oksijen ve metal katalizörlüğünde hidrojen peroksit oluşabilir ve hidroksil radikallerine parçalanabilir. Bu radikaller oksidatif zinciri başlatır. Radikal zincir reaksiyonları olan yayılma reaksiyonları ile dimerler, polimerler, ketonlar ve alkollerin oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan uçucu ikincil oksidasyon ürünleri (aldehitler, ketonlar ve alkanlar) gıdalarda kötü kokuya (off-flavor) neden olur (Tontul 2011).

Oksidasyon sonucu yağların besleyici değerinde azalma, üründe istenmeyen tat, koku, renk oluşmasının yanı sıra insan sağlığı açısından tehlike oluşturabilecek toksik maddeler de oluşmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ve ışıktan koruyarak muhafaza etmek, antioksidan katkı maddeleri eklemek ve oksijenle temasın kesilmesi yağların oksidasyonunu önlemek için önerilen başlıca yöntemlerdir (Kayahan 1998). Oksijen ile yağ asitlerinin temasını engellemenin bir yolu da mikroenkapsülasyondur. Bu şekilde yağ partikülü ile çevre arasında bir bariyer oluşturulmakta ve yağ asitlerinin oksijen, su, ışık ve diğer bileşenlerle etkileşimi kısıtlanmaktadır (Fuchs 2006).

Katı partiküller, sıvı damlacıklar veya gaz hücrelerin etrafında sürekli, ince bir kaplamanın oluşturulması işlemi olarak tanımlanabilen enkapsülasyon ve kaplama teknolojileri, gıda ve aroma endüstrisinde kuru ve serbest akış özelliğine sahip aroma maddeleri, şifalı bitki ekstraktları, emülgatörler, asitlendiriciler, amino asitler, renklendiriciler, yenilebilir yağlar, enzimler, mayalama ajanları, mikroorganizmalar, mineraller, tuzlar, şekerler ve vitaminlerin üretimine katkıda bulunmaktadır. Bu tekniklerle üretilmiş ürünlerin kullanımı son derece yaygın olup, gıda ürünlerinde pek çok kapsüllenmiş madde (çoğunlukla lezzet maddeleri) katkı maddesi olarak geniş bir ürün yelpazesinde kullanılmaktadır (Zeller vd 1999, Barbosa-Cánovas vd 2005). Partikül büyüklüğüne göre enkapsülasyon çeşitleri; nanoenkapsülasyon (200nm= 0,2µm'den küçük), mikroenkapsülasyon (0,2- 5,000 µm), makroenkapsülasyon (5,000 µm'den büyük) olmak üzere üç grupta toplanmaktadır (King 1995).

Mikroenkapsülasyon tekniğinin temel amacı gıda bileşenlerini kötü çevre koşullarından korumak, stabilitesini artırmak ve kontrollü kullanımını sağlamaktır (Peker 2011). Bu işlemle; kaplanacak aktif madde ısı, ışık, metal iyonları gibi dış etkenlere karşı korunur, buharlaşarak kaybolma önlenir, maddenin taşınması ve depolanması kolaylaşır, aktif maddenin tat ve kokusu maskelenir, doğru yerde ve zamanda salınım sağlanır, aktif bileşenin diğer bileşenlerle istenmeyen reaksiyonları önlenir ve kullanım kolaylığı sağlanır (Re 1998, Koç vd 2010). Mikroenkapsülasyon, ilaç ve gıda endüstrisi gibi spesifik alanlarda uygulanmakta olan ve hızla gelişen bir teknolojidir. Gıda endüstrisinde 60 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır (Barbosa-Canovas 2005).

Mikroenkapsüllerin morfolojisi incelendiği zaman, basit kürelerin yani düzensiz şekilli çekirdeklerin, çok katmanlı bir kabuk ile çevrildiği görülmektedir. Genel olarak mikroenkapsül morfolojisi iç faz (çekirdek) ve duvar materyali (matriks) olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Kaplama materyalinin kompozisyonu son ürünün fonksiyonel

özelliklerine doğrudan etki etmektedir. İdeal bir kaplama materyali aşağıdaki özellikleri taşımalıdır:

- Yüksek konsantrasyonda reolojik özellikleri iyi olmalı ve kapsülleme işlemi esnasında kolay işlenebilmelidir.
- Emülsiyon ve dispersiyon özelliği olmalıdır ve ayrıca emülsiyon stabilitesi yüksek olmalıdır.
- Çekirdek materyali ile kaplama işlemi esnasında ve depolama sırasında çekirdek materyalinin özelliğini bozacak şekilde reaksiyona girmemelidir.
- Çekirdek materyalini kaplayabilmeli ve bunu stabil bir şekilde hem işlem esnasında hem de depolama esnasında korumalıdır.
- İstenilen çözücüde çözünebilmelidir.
- Ucuz olmalıdır.

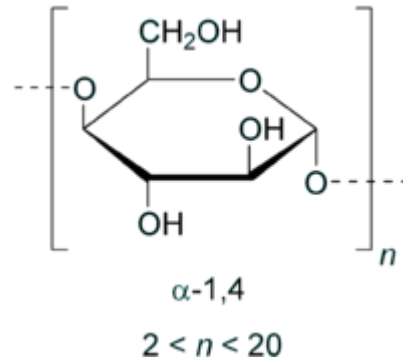
Yukarıda belirtilen özellikleri tek bir kaplama materyalinin sağlaması çok zordur. Bu sebeple genellikle farklı kaplama materyallerinin bir arada kullanılması önerilir (Koç vd 2010). Mikroenkapsülasyon teknolojisinde kullanılan kaplama materyalleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Mikroenkapsülasyon teknolojisinde kullanılan kaplama materyalleri, uygulama yöntemleri ve alanları (Desai ve Jin Park 2005)

Kategori	Kaplama Materyali	Mikroenkapsülasyon Yöntemi	Uygulama Alanı
Karbonhidrat	Nişasta, maltodekstrin, mısır şurubu tozu, modifiye nişasta, siklodekstrin, kitosan	Püskürtmeli ve dondurarak kurutma	Aroma bileşenleri Yağlar Probiyotik bakteriler
Selüloz	Karboksimetilselüloz, metilselüloz, etilselüloz, selülozasetat-bütilat-fitalat	Koaservasyon yöntemi Püskürterek kurutma	Tatlandırıcılar Lezzet vericiler Vitaminler
Gamlar	Gam akasya, agar, sodyum aljinat, karregen	Püskürterek kurutma	Lezzet vericiler Yağlar Probiyotik bakteriler
Lipidler	Vaks, Parafin, diaçilgliserol	Emülsiyon Lipozom Film oluşturma	Vitaminler Enzimler
Protein	Gluten, kazein, jelatin, albumin, peptidler	Püskürterek kurutma Emülsiyon	Probiyotik bakteriler Balık yağı Enzimler

Mikroenkapsülasyon işleminde genellikle yüksek konsantrasyonlarda bile düşük viskoziteye sahip olmaları ve çözünürlüklerinin iyi olması dolayısı ile nişasta, maltodekstrin ve mısır şurubu tozu gibi karbonhidratlar tercih edilmektedir. Ayrıca ucuz olmaları ve gıdalarda yaygın bir şekilde kullanılmalarından ötürü de kaplama materyali olarak tercih edilirler. Fakat emülsifiye edici özelliklerinin olmaması veya düşük olması sebebiyle mikroenkapsülasyon işleminde tek başına kullanılmalarından ziyade proteinlerle veya birlikte kullanımları daha yaygındır (Mol 2008).

Nişastanın asit ve/veya enzim etkisiyle depolimerizasyonu ile elde edilen hidrolize nişastalar, ucuz, kokusuz, düşük viskoziteli, oksijen geçirgenliği düşük olması sebebiyle iyi koruma sağlayan materyallerdir. Nişastanın hidroliz seviyesini gösteren dekstroz eşdeğeri (DE), nişastanın koruma derecesini de ifade etmektedir. Maltodekstrin (Şekil 2.3) dekstroz eşdeğeri 20'den küçük, kurutulmuş mısır şurubu ise $DE \geq 20$ olan hidrolize nişastayı göstermektedir (Kargel 2000). Yüksek DE'ine sahip maltodekstrinler, yapısındaki yüksek glukozun hidrojen peroksitlerle hidrojen bağı oluşturabilmesi dolayısıyla antioksidan etki göstererek, mikrokapsülün oksijen bariyer özelliklerini artırmaktadır (Hogan vd 2003). Maltodekstrinler mısır, patates gibi farklı nişastaların asit hidrolizi ile elde edilmektedir. Suda iyi derecede çözünür, düşük viskoziteye sahip, aromayı etkilemez ve renksiz çözeltiler oluşturabilen maltodekstrinler bu özellikleriyle gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak emülsifiye edici özellikleri düşük olduğundan mikroenkapsülasyon işleminde genellikle emülsifiye edici özelliği bulunan materyallerle birlikte kullanılmaktadır (Turchiuli vd 2005).



Şekil 2.3. Maltodekstrin (Şahin 2009)

Emülsifiye edici özellikler kazandırmak için modifiye nişastaların yapısına lipofilik süksinik asit eklenir. Modifikasyon işlemi FDA ve AB tarafından onaylıdır. Ancak kullanılacak olan 1-oktenil süksinik anhidrit seviyesi maksimum %3 ile sınırlandırılmıştır. Bu nişastalar üç basamakta hazırlanmaktadır; a) granül nişastanın sulu alkali ortamda jelatinizasyon sıcaklığının altında oktenil bağlanmış süksinik asit ile türevlendirilmesi, b) jelatinizasyon, c) asit inceltme. Modifiye nişastaların aktif maddeyi kaplaması ve koruması için film oluşturması gereklidir, bu nedenle molekül ağırlıkları çok düşük olmamalıdır.

Aroma ve yağ mikroenkapsülasyonunda kullanılmak üzere Capsul, N-LOK, Hi-Cap ve Encapsul gibi değişik modifiye nişastalar geliştirilmiştir (Tontul 2011). Bunlardan N-LOK, düşük viskoziteli, özellikle lezzet maddeleri, yağlar ve vitaminlerin enkapsülasyonu için tasarlanmış modifiye nişasta ürünüdür. Emülsiyon ve film oluşturma özelliği iyileştirilmiş olan N-LOK, özellikle Arabik gam ve jelatin yerine kullanımda önerilmektedir (Anonymous 2014).

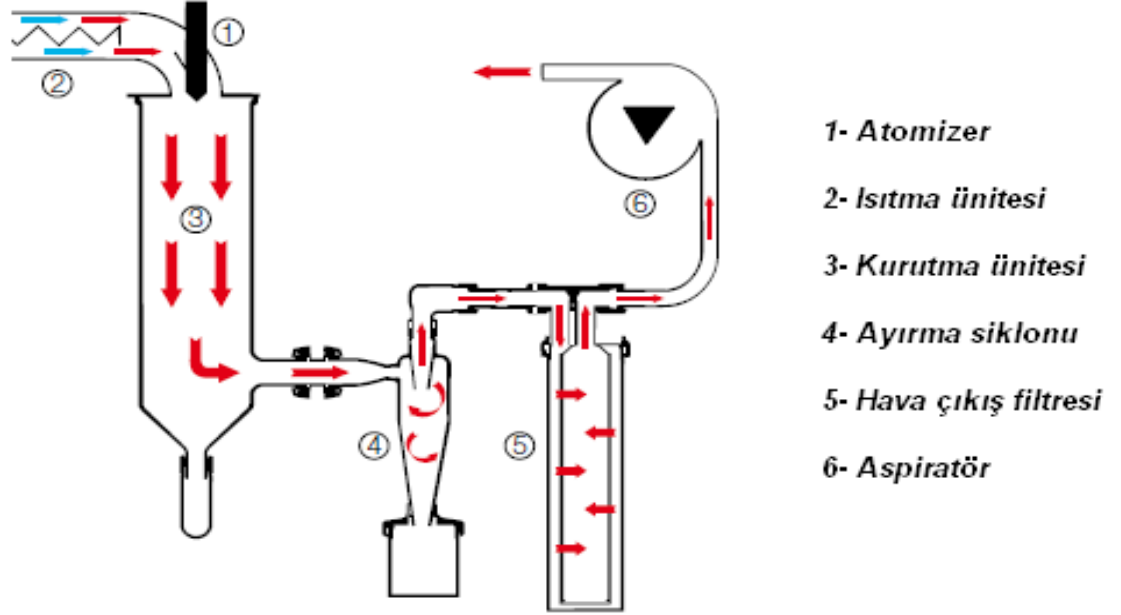
Proteinler de çözünebilirlik, film oluşturma, suyla etkileşim, emülsifikasyon ve stabilizasyon gibi fonksiyonel özellikleri ile taşıyıcı maddeden istenen pek çok özelliği karşılamaktadır. Enkapsülasyonda kullanılan proteinler, peyniraltı suyu proteini izolatu/konsantresi, yağsız süt tozu, süt proteini izolatu, soya proteini izolatu/konsantresi, kazeinatlar ve jelatindir. Protein bazlı mikrokapsüllerin önemli düzeyde çatlaksız pürüzsüz yüzeye sahip olduğu ve mikrokapsüllerin raf ömrünü kısmen uzattığı bildirilmektedir (Tontul 2011).

Mikroenkapsülasyon işlemi endüstride püskürterek kurutma, püskürterek soğutma veya dondurma (spray chilling and spray cooling), dondurarak kurutma, ekstrüzyon kaplama, akışkan yatakta kaplama (fluidized bed coating), lipozoma hapsedme (liposome entrapment), faz ayırma (coacervation) ve santrifüjlü ekstrüzyon şeklinde farklı teknikler uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Ancak bu teknikler içinde en yaygın olarak kullanılan yöntem püskürterek kurutma işlemidir. Değişik kapsülleme ajanlarının kullanılabilmesi, yaygın olarak kullanılan işleme ekipmanlarına uyurlanabilir olması, iyi kalitede parçacıklar elde edilmesi, sürekli üretim olanağı sağlaması ve endüstriyel olarak kolayca uygulanabilmesi püskürterek kurutma yönteminin tercih edilme nedenleridir. Ayrıca bu yöntemle mikroenkapsüle edilmiş ürünlerin üretim maliyeti diğer yöntemlere göre oldukça düşüktür (Koç vd 2010). Püskürterek kurutma sisteminin genel birimleri Şekil 2.4' de verilmiştir.

Püskürterek kurutma temel olarak, çözelti veya süspansiyon halindeki sıvının, ısıtılmış hava akımının bulunduğu bir bölgede, atomizasyonla parçacık şeklinde hızla kurutulduğu bir işlemdir. Bu işlem sonunda elde edilen toz ürün, belirli büyüklükte küresel parçacık dağılımına sahiptir. Genellikle sulu sistemlerin kullanılmasıyla gerçekleştirilen püskürterek kurutma işleminde kontrollü koşullarda çözücü bazlı sistemler ile de çalışılabilmektedir (Şahin 2009).

Püskürterek kurutma yönteminde, elde edilen atomize partiküllerin sertleşmesi sırasında suyun kaplama maddesi içerisindeki hızlı evaporasyonu nedeniyle, çekirdek materyalinin sıcaklığının 100°C' nin altında kalması sağlanır. Söz konusu bu özellik yüksek sıcaklığa duyarlı ürünlerde yöntemin kullanılmasını olanaklı kılmaktadır. Bununla birlikte elde edilen partikül çaplarının küçük olması, ingrediyenlerin çözünürlük özelliklerinin artmasını sağlamaktadır. Ancak özellikle kuru karışımlarda meydana gelen partiküllerin yapışıklık problemleri, yöntemle bir aglomerasyon aşamasının ilavesi ile giderilebilmektedir. Prosesin uygulanmasında karşılaşılabilecek en önemli dezavantaj ise, çekirdek maddesinin işlem sırasında kurutma yüzeyine yapışabilme olasılığıdır. Bu olgu

üründe oksidasyon için bir potansiyele neden olmakta ve son üründe aroma dengesinin değişmesi ile kendini göstermektedir (Kınık vd 2003).



Şekil 2.4. Püskürterek kurutma sistemi (Şahin 2009)

Püskürterek kurutmaya mikroenkapsülasyon işleminde ilk basamak, önceden su içinde çözündürülerek hazırlanmış olan kapsülleme matrisi içine korunması hedeflenen aktif (çekirdek) bir maddeyi ekleyerek emülsiyon hazırlanmasıdır. Emülsiyon hazırlama esnasında, homojenizasyon yoluyla partikül büyüklüğü ortalama 1µm olan, genellikle su içinde yağ emülsiyonu oluşturulur. Elde edilen emülsiyon akabinde püskürterek kurutucuya pompalanır ve bu şekilde aktif maddenin enkapsülasyonu sağlanır (Kargel 2000, Gharsallaoui vd 2007).

Sabit yağların mikroenkapsülasyonunda son ürünün özelliklerini ve stabilitesini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörler kapsüllenecek yağın özelliği, kullanılan taşıyıcı maddelerin ve bu maddelerle oluşturulan emülsiyonun özellikleri, püskürterek kurutma sırasında uygulanan işlem parametreleri ve elde edilen mikrokapsüllerin depolama koşulları sayılabilir. Bu faktörleri konu alan farklı amaçlı çalışmalar yürütülmektedir.

Hogan vd (2003), farklı DE değerine sahip maltodekstrin ve sodyum kazeinat kombinasyonlarının balık yağı mikroenkapsülasyonunda etkinliğini araştırmışlar ve bir çok denemede %90 üzerinde mikroenkapsülasyon etkinliği sağlandığını bildirmişlerdir. Kullanılan maltodekstrinlerin DE değeri arttıkça depolama sonunda peroksit değeri azalmıştır.

Yapılan bir çalışmada, portakal kabuk yağının püskürterek kurutma ile enkapsülasyonu çoklu lineer regresyon yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve kapsülleme ajanı olarak N-LOK ve Arabik gam kıyaslanmıştır. Optimizasyon sonrasında optimum giriş sıcaklığı 184,9°C, çıkış sıcaklığı 113,9°C ve N-LOK konsantrasyonu %19,1 olarak belirlenmiştir. N-LOK eklenerek elde edilen mikrokapsüller Arabik gam kullanılarak elde edilen kapsüllerden daha yüksek mikroenkapsülasyon etkinliğine sahip olmuştur (Martinez vd. 2004).

Turchiuli vd (2005), %40 emülsiyon kuru maddesine (EKM) sahip maltodekstrin/Arabik gam (3/2) karışımı ile %5 oranındaki ticari yağı kapsüllemişler, bu şekilde yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği ve stabilitesi sağlamışlardır.

Partanen vd (2005), %40'lık arabik gam/maltodekstrin (1/7) emülsiyonu ile emülsiyon kurumaddesinin %30'u oranındaki çıçırgan otu yağını püskürterek kurutma yöntemiyle 200°C giriş ve 80°C çıkış sıcaklığında kurutarak kapsüllemişler ve elde ettikleri örnekler üzerine ortam neminin etkisini incelemişlerdir. Araştırma sonucunda örneklerin 20°C ve %11 bağıl nemli ortamda kapsüllememiş yağa oranla 8 kat daha stabil olduğunu, ancak aynı sıcaklıkta ortam bağıl neminin %54'e çıkarılmasıyla bu stabilitenin 2 kata düştüğünü rapor etmişlerdir.

Kakule yağı enkapsülasyonunda arap zankı, maltodekstrin ve modifiye nişasta (Hi-Cap 100) karışımının optimize edildiği bir çalışmada; Arap zankı:maltodekstrin:modifiye nişasta oranının 4/6:1/6:1/6 olarak kullanıldığı taşıyıcı matrisinin mikroenkapsülasyon etkinliğinin tek başına Arap zankıdan daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Krishnan vd. 2005).

Fuchs vd (2006) bitkisel yağ karışımının enkapsülasyonunda 3/2 oranında maltodekstrin/Arabik gam'dan oluşturulan emülsiyona %5 yağ eklenmesi sonucunda elde edilen mikrokapsüllerde sadece %2 oranında yüzey yağ belirlemişlerdir. Bu şekilde kapsülledikleri yağın 60°C'de 8 hafta depolanmasıyla, kapsüllememiş yağa oranla daha stabil olduğunu bildirmişlerdir.

Kolanowski vd (2006), balık yağını modifiye nişasta ile püskürterek kurutma yöntemiyle kapsüllemişler, yapılan çalışmada metil selülözün %86,5 oranında mikroenkapsülasyon etkinliği gösterdiği, ancak oksidatif stabilitesinin düşük olduğu bildirilmiştir. Balık yağına kıyasla mikroenkapsüllemiş balık yağının oksidasyona karşı önemli bir koruma sağlamadığı ancak elde edilen mikroenkapsüllemiş ürünlerin vakumlandığında oksidatif bozulmayı yavaşlattığı bildirilmiştir.

Bir diğer çalışmada farklı kapsülleme materyalleriyle (Peynir altı suyu tozu proteini konsantresi (WPC), arabik gam ve WPC/Maltodekstrin kombinasyonu ile kapsüllemiş konjuge linoleik (CLA) asit, farklı sıcaklık (35 ve 45°C) ve su aktivitesi değerlerinde depolanmış ve depolama süresince CLA degradasyonu takip edilmiştir. En düşük CLA degradasyonunu sadece WPC ile kapsüllemiş 35°C ve 0.743 su aktivitesinde depolanan

örneklerde belirlenmiştir. Tek başına arabik gam kullanımı CLA oksidasyonunu engelleyememiştir (Jimenez vd 2006).

Ahn vd (2008), ayçiçeği yağı mikroenkapsülasyonunun optimizasyonu üzerine yürüttükleri bir çalışmada, emülsiyondaki yağ miktarının, süt proteini izolatu ve soya lesitini konsantrasyonlarının mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine önemli etkileri olduğunu ve mikroenkapsülasyonun ayçiçeği yağının stabilitesini artırdığını bildirmişlerdir.

Bae ve Lee (2008), avokado yağını farklı peyniraltı suyu proteini izolatu (WPI) ve maltodekstrin kombinasyonları ile kapsüllemişler ve farklı sıcaklıklarda 8 hafta depolayarak bu örneklerin oksidatif stabilitesini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda örneklerin yüksek sıcaklıklarda oksidasyona uğradığını ancak maltodekstrin oranının yüksek olduğu örneklerde oksidasyon etkisinin azaldığını rapor etmişlerdir.

Drush ve Berg (2008), iki farklı kurutma sıcaklığı (160/60 ve 210/90) ile emülsiyona eklenen yağ oranının (%30 ve %50), mikrokapsüllerde yüzey yağ miktarı, parçacık büyüklüğü ve stabilitesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Yüksek sıcaklık kullanımı ve yağ oranının artmasıyla, yüzey yağ miktarının ve parçacık büyüklüğünün arttığını, buna bağlı olarak da mikrokapsül stabilitesinin azaldığını bildirmişlerdir.

Omar vd (2009), keten tohumu yağı mikroenkapsülasyonunu 3 bağımsız değişkenli (2 farklı emülgatör ve yağ oranı) cevap yüzey metoduna göre optimize etmişlerdir. Optimum denemenin maltodekstrin/Arabik gam (1/1) taşıyıcı matrisine %22,8 yağ, %0.1 ksantan gam ve %1.14 lesitin eklenmesiyle elde edildiği ve bu şartlarda % 92,3 oranında mikroenkapsülasyon etkinliğine ulaşılacağı rapor edilmiştir.

Calvo vd (2010), farklı kombinasyonlarda (maltodekstrin, sodyum kazeinat+laktoz, maltodekstrin+laktoz, maltodekstrin+modifiye nişasta) taşıyıcı matris kullanarak sızma zeytin yağını kapsüllemişler ve mikroenkapsülasyon etkinliğinin %33.4 ile %53 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Calvo vd (2011), ceviz yağını maltodekstrin, karboksimetil selülöz, lesitin ve sodyum kazeinat ile farklı kombinasyonlarda kapsüllemişler ve oluşan ürünlerin mikroenkapsülasyon şartlarını ve stabilitesini karşılaştırmışlardır. En yüksek ürün verimi ve mikroenkapsülasyon etkinliği maltodekstrin, lesitin ve karboksimetil selülöz kombinasyonu (yağ - taşıyıcı matris oranı:1:1,5) sağlanmıştır. Çalışmada maltodekstrinin tek başına zayıf bir emülsiyon kapasitesi ve emülsiyon stabilitesi gösterdiği ancak lesitin ve karboksimetil selülöz ilavesi ile zayıf olan bu iki özelliğinin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca taşıyıcı matrisin yapısında protein varlığının kapsüllemiş ceviz yağının raf ömrünü (yağ stabilitesini) antioksidan ilavesi olmadan en az 5 ay artırdığı tespit edilmiştir.

Keten tohumu yağı Arabik gam kullanılarak, farklı kurutma sıcaklıkları ve farklı emülsiyon kuru maddesi (EKM)/yağ oranları test edilerek püskürterek kurutmaya kapsüllemiş, EKM'nin artması ve emülsiyondaki yağ oranının azalması ile mikroenkapsülasyon etkinliğinin arttığını ancak oksidatif stabilitenin azaldığını

bildirilmiştir. Ayrıca, püskürterek kurutma sıcaklığının artması ile yağ oksidasyonun arttığı rapor edilmiştir (Tonon vd 2011).

Zeytin yağının kapsüllemesi üzerine yapılan bir çalışmada, kapsüllenen ve kapsüllemeyen zeytin yağı örnekleri 20 °C – 37 °C arasında 1 ay depolanmıştır. Sonuç olarak kapsüllenen zeytin yağı örneklerinin oksidatif stabilitesinin arttığı ve kapsülasyon esnasında eklenen kafeik asitin de bunu olumlu yönde desteklediği rapor edilmiştir (Sun-Waterhouse vd 2011).

Sen Gupta vd (2012), konjuge linolenik asitçe zengin nar çekirdek yağını, sodyum aljinat, trehaloz ve kalsiyum kazeinat kullanarak, dondurarak kurutmaya kapsüllemişler ve farklı şartlar altında mikroenkapsüllerin stabilitesini incelemişlerdir. Bu çalışmada, sodyum aljinat mikroenkapsüllerinin trehaloz mikroenkapsüllerine göre ısıya daha dirençli olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan diğer bir çalışmada kahve yağı Arabik gam kullanılarak püskürterek kurutma ile kapsüllemiş ve % 30 EKM, % 15 yağ ve 170°C kurutma sıcaklığında mikroenkapsülasyon işlemi optimize edilmiştir. Bu şartlar altında kapsüllemiş kahve yağının oda sıcaklığında depolandığında stabil olduğu, ancak sıcaklık 60 °C ye ulaştığında yağ oksidasyonun arttığı bildirilmiştir. EKM oranının yağ içeriğine göre fazla olması enkapsülasyon etkinliğini ve yağ tutma oranını olumlu etkilemiştir. Kuru hava sıcaklığı artıkça yağ tutma oranı ve enkapsülasyon etkinliğinin azaldığı gözlemlenmiştir (Frascareli vd 2012).

Tonon vd (2012), Arabik gam, peynir altı suyu konsantresi ve modifiye nişasta kullanarak keten tohumu yağını 4 farklı yağ konsantrasyonunda (%10, %20, %30 ve % 40) kapsüllemişler ve yağ konsantrasyonunun artmasının emülsiyon partikül büyüklüğünün arttığını, viskozitenin azaldığını, enkapsülasyon etkinliğinin düştüğünü ve yağ oksidasyonunun arttığını rapor etmişlerdir. Kullanılan 3 kaplama ajanı arasında modifiye nişasta ile enkapsüllenen keten tohumu yağının en iyi mikroenkapsülasyon etkinliğine ve en düşük peroksit sayısına sahip olduğu bildirilmiştir.

Carneiro vd (2013), keten tohumu yağını, maltodekstin, Hi-Cap, peynir altı suyu konsantresi ve arabik gam ile kombine halde (% 25-75 oranında) püskürterek kurutma cihazında kurutup kapsüllemişler ve en iyi enkapsülasyon etkinliğini maltodekstrin - Hi-Cap kombinasyonunun verdiği bildirilmiştir. Mikroenkapsüllerin depolaması sırasında en iyi oksidatif stabiliteyi ise maltodekstrin-WPC kombinasyonu sağlamıştır.

Tontul ve Topuz (2013), 6 farklı kapsülleme ajanı kombinasyonu (Maltodektrin, Arabik gam, sodyum kazeinat, Hi-Cap, peyniraltı suyu protein konsantresi ve N-LOK) kullanarak keten tohumu yağını kapsüllemişler ve bu kombinasyonlarda mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine ultra torrax ve ultrasonik emülsifikasyonun etkisini araştırmışlardır. En yüksek mikroenkapsülasyon etkinliğini N-Lok-Arabik gam-WPC (1/3/0) kombinasyonu ile sağlamıştır. Ayrıca, ultrasonik emülsifikasyonun partikül boyutunu azaltarak mikroenkapsülasyon etkinliğini artırdığı, Arabik gam ile oluşturulan

kombinasyonların ise keten tohumu yağının enkapsülasyonunda başarısız olduğu bildirilmiştir. Ayrıca kombinasyonlar içerisinde en iyi oksidatif stabilite sonucunu MD/AG/WPC (4/0/1) kombinasyonunun verdiği bildirilmiştir.

Diğer bir çalışmada yine keten tohumu yağı, nohut protein izolatu veya mercimek protein izolatu ile maltodekstrin kullanılarak püskürterek ile mikroenkapsülenmiş, çalışmanın sonunda yüksek yağ içeren formülasyonlarda (%20 yağ, % 20 protein ve % 60 MD) yüksek miktarda yüzey yağı ve düşük enkapsülasyon etkinliği tespit edilmiştir. Mercimek protein izolatu ile maltodekstrin kombinasyonunda % 88, nohut protein izolatu ile maltodekstrin kombinasyonunda ise % 86,3 mikroenkapsülasyon etkinliği elde edilmiştir. Her iki kombinasyonunda oda sıcaklığında kapsüllenmiş keten tohumu yağının oksidasyona karşı stabilitesini artırdığı ifade edilmiştir (Karaca vd 2013).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Araştırmada kullanılan soğuk preslenmiş nar çekirdek yağı Bkaş (N.Bükey A.ř, İzmir) firmasından temin edilmiştir. Maltodekstrin DE 18 (MD, Maldex 180), modifiye nişasta N-LOK (NL) ve peynir altı suyu protein konsantresi (WPC, Lactomin 80) sırasıyla, Amylum (Slovakya), National Starch (New Jersey, ABD) ve Rovita GmbH (Engelsberg, Almanya) firmalarından satın alınmıştır. Proje analizlerinde analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Emülsiyon hazırlama

Nar ekirdek yağının enkapsülasyonunda 25 g kuru madde / 100g emülsiyon olacak şekilde nişasta türevleri ve peynir altı suyu protein konsantresinin karışımları kullanılmıştır. Bu karışımlarda 70-100g/100g emülsiyon kuru maddesi (EKM) oranlarında MD:NL (100:0, 50:50, 0:100) kombinasyonu ve 0-30g/100g EKM değişen oranlarda WPC kullanılmıştır. Elde edilen bu taşıyıcı matriks manyetik karıştırıcı (Daihan MSH-20A) kullanılarak 100 ml saf suda oda sıcaklığında ozndrlmştir. Bu son karışıma 15-30g/100g EKM değişen oranlarda nar çekirdek yağı ilave edilmiş ve karışım Ultra Turrax (IKA T25 Digital) kullanılarak 19 000 rpm'de 9 dk süre ile homojenize edilmiştir. Homojen karışımlar bekletilmeden püskürtmeli kurutucuda kurutulmuştur. Nar ekirdek yağı mikrokapsül üretim aşamaları şekil 3.1'de gösterilmiştir.

3.2.2. Püskürterek Kurutma

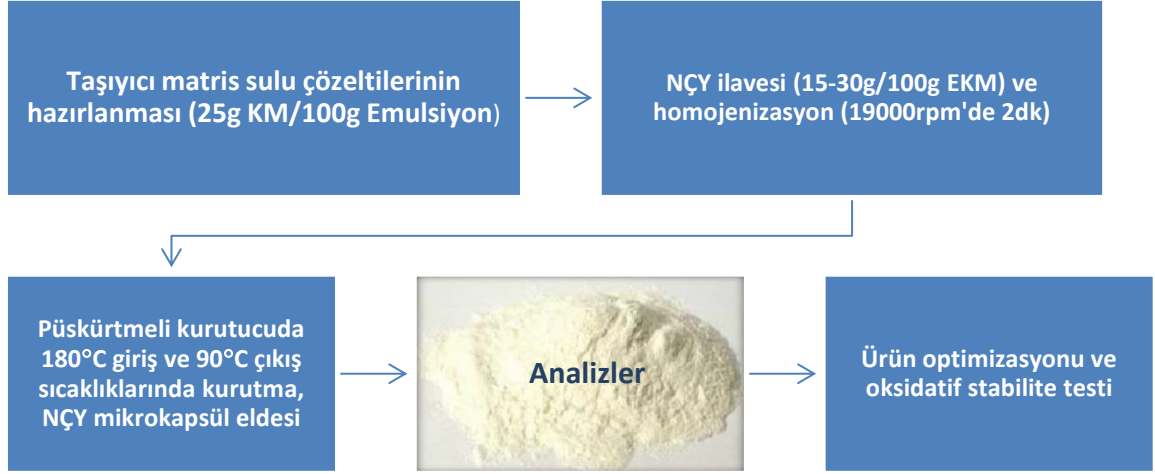
Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan emülsiyonlar laboratuvar ölçekli, eř yönlü akım prensibine göre çalışan ve çift akışkanlı nozül atomizeri (0.7 ml çapında) bulunan püskürtmeli kurutucuda (Büchi Mini Spray Dryer B-290, Flawil, Swiwtzerland) aşağıdaki belirtilen koşullarda kurutulmuştur:

Hava giriş ve çıkış sıcaklıkları= 180 C ve 90 C (± 2 C)

Aspirasyon hızı= % 85

Beleme hızı= 280-610 ml/h

Kurutulmuş mikrokapsüller örnek toplama ünitesinden alınıp amber renkli şişelere aktarılmış ve bu örnekler analizlere kadar – 18 C'de depolanmıştır.



Şekil 3.1. Nar çekirdek yağı mikrokapsül üretim aşamaları

3.2.3. Analizler

3.2.3.1. Emülsiyon Viskozitesi, Ürün Verimi (PY) ve Mikroenkapsülasyon Etkinliği (MEE)

Elde edilen NÇY emülsiyonlarının görünür viskoziteleri Brookfield viskozimetresi (Brookfield Engineering, Inc., Model RV-DV + II) kullanılarak (Başlık no:1 Hız=60rpm) 25 °C’de ölçülmüş ve cP cinsinden verilmiştir.

Ürün verimi kurutma sonunda elde edilen ürün miktarının (g) emülsiyon kuru madde miktarına (g) bölümünden çıkan sonuçla hesaplanmış ve % olarak ifade edilmiştir.

Mikroenkapsülasyon etkinliği, mikroenkapsülasyon işleminden elde edilen ürünlerdeki yüzey yağı dışında kalan yağın, toplam yağa oranı ile aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (Bae ve Lee 2008).

$$MEE (\%) = \frac{(\text{Toplam Yağ Miktarı(g)} - \text{Yüzey Yağ Miktarı(g)})}{\text{Toplam Yağ Miktarı(g)}} \times 100$$

Elde edilen kapsüllerin yüzey yağ miktarı Bae ve Lee (2008) tarafından kullanılan yöntemle belirlenmiştir. Yüzeyde bulunan serbest yağ, 30 mL vial içine tartılan 2 g kapsüllenmiş örnek üzerine 15 mL hekzan eklenip oda sıcaklığında 2 dakika boyunca girdap karıştırıcıda karıştırılarak ekstrakte edilmiş ve filtre kağıdından (Whatman 1) süzülmüştür. Filtre kağıdı üstünde toplanan kalıntı 20 mL hekzanla üç kez daha yıkanmış ve kalıntı sabit tartıma gelene kadar 60 °C’de kurutulmuştur. Yüzey yağ miktarı hekzanla ekstraksiyondan önceki ve sonraki tartımlar yardımıyla hesaplanmıştır. Nar çekirdek yağı

sabit yağ olduğundan ve kurutma esnasında herhangi bir emülsiyon kırılması yaşanmadığından mikrokapsüllerin toplam yağ miktarı emülsiyonun başlangıçtaki yağ miktarına eşit kabul edilmiştir.

3.2.3.2. Nem Miktarı, Su Aktivitesi, Yığın Yoğunluğu ve Higroskopisite

Örneklerin nem miktarı, 2 g kapsüllenmiş örneğin 105°C sıcaklıkta 12 saat kurutulması ile gravimetrik olarak belirlenmiştir. Su aktivitesi (a_w) ise su aktivitesi ölçme cihazı (TESTO-650) kullanılarak belirlenmiştir (Tontul ve Topuz 2013).

Nar çekirdek yağı mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğu Beristain vd (2001)'e göre ölçülmüştür. Bu amaçla püskürterek kurutulmuş 2 g örnek 25 mL'lik ölçülü silindire tartıldıktan sonra, yığın yoğunluğu ölçme cihazı içerisine yerleştirilmiştir. Ölçülü silindir cihazın hareket ünitesinde 40 defa (mikrokapsül yığnında oluşan boşlukların kaybolması için) kaldırılıp bırakıldıktan sonra örnek hacmi okunmuştur. Yığın yoğunluğu örnek miktarının hacme bölünmesiyle hesaplanmış ve sonuçlar kg/m^3 olarak verilmiştir.

Üretilen NÇY mikrokapsüllerinin higroskopisite kapasitesinin ölçülmesi için yaklaşık 0,5 g örnek tartılmış ve tabanında %75,3'lük doymuş NaCl çözeltisi bulunan 25°C' deki desikatöre yerleştirilmiştir. Bu koşullarda 1 hafta bekletilen örnekler tekrar tartılmış ve higroskopisiteyi, iki tartım arasındaki fark alınarak, 100 g kuru örneğin adsorpladığı nem olarak hesaplanmıştır (Cai ve Corke 2000).

3.2.3.3. Renk

Nar çekirdek yağı mikrokapsüllerinin görünür rengi Hunter Lab olarak renk ölçme cihazı (Conica-Minolta. Model CR 400) ile belirlenmiştir. Yaklaşık 3 g örnek renk ölçer cihazının ölçüm kabına yerleştirildikten sonra 3 ayrı noktadan renk ölçümü yapılmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır.

3.2.3.4. Çözünürlük, Partikül Büyüklüğü ve Partikül Mikroyapısı

Üretilen mikrokapsüllerin suda çözünürlüğünü ölçmek amacıyla 1g toz örnek, oda sıcaklığında 100mL saf su bulunan beher içerisine aktarılmış ve karışım manyetik karıştırıcıda (VWR Stirrer) 600d/dk'da 5dk süreyle karıştırılmıştır (Şahin Nadeem vd 2011). Bu karışım daha sonra santrifüj tüplerine aktarılarak 3000xg'de 5dk santrifüj edilmiş ve santrifüjleme sonrasında oluşan çökeltinin üstündeki sıvı kısımdan alınan 20mL örnek, önceden darası alınmış cam petri kaplarına aktarılmıştır. Petri kaplarında 70°C'de sabit tartıma ulaşana dek kurutulan örneklerin desikatörde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra son ağırlıkları ölçülmüş ve ağırlık farkından % çözünürlük hesaplanmıştır (Şahin Nadeem vd 2011).

Farklı formülasyonlarda hazırlanan emülsiyonlarda ve bu emülsiyonların püskürterek kurutulması ile elde edilen mikrokapsüllerde parçacık boyutu ve küresellik indeksi analizleri lazer saçılım (laser diffraction) prensibi ile çalışan parçacık boyut analiz cihazı

(Malvern, Mastersizer 2000, Malvern Worcestershire, UK) kullanılarak yapılmıştır. Sıvı örnekler için cihazın Hydro 2000S ünitesi ve katı örnekler için cihazın Scirocco 2000 ünitesi kullanılmıştır. Partikül boyut ölçümleri hacim ağırlıklı ortalama çap ($d_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$).

Püskürterek kurutma ile üretilen NÇY mikrokapsüllerinde partikül mikroyapı analizi Akdeniz Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Histoloji Anabilim Dalı laboratuvarında bulunan taramalı elektron mikroskopta (SEM) (Zeiss, Leo 1430) gerçekleştirilmiştir. Toz örnek karbon bant yüzeye yerleştirildikten sonra altın-paladium ile kaplanmış ve 10kV'da görüntüleme yapılmıştır (Krishnan vd 2005).

3.2.3.5. Nar Çekirdek Yağının Yağ Asidi Kompozisyonu

İşlenmemiş NÇY'da ve püskürterek kurutulmuş NÇY mikrokapsüllerinde yağ asitleri metil esterleri (FAME) oransal olarak belirlenmiştir. Kurutulmuş mikrokapsüllerden NÇY hızlandırılmış solvent ekstraktörü (Dionex-ASE 350, Sunnyvale, ABD) kullanılarak yeniden ekstrakte edilmiştir. Bu amaçla 2 g toz örnek 12 ml'lik ekstraksiyon hücresine yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon hücresindeki boşluk 2 g kum (Ottova Standart, Fisher scientific, Cat No. S23-3) ile doldurulmuş ve sonrasında hücre ekstraktöre yerleştirilmiştir. Ekstrakte olan yağ / çözücü karışımı önceden tartılmış viallerde toplanmıştır. Ekstraksiyon koşulları aşağıdaki gibidir:

Çözücü: Hekzan / aseton (4/1 v/v)

Sıcaklık: 125 °C

Basınç: 10.3 MPa

Hücre ısınma döngüsü: 6 dk (5 dk bekleme); 3 kez ekstraksiyon; toplam zaman 24 dk ve toplam çözücü miktarı 22-25 ml.

Ekstraksiyon sonrasında çözücü, azot yardımıyla uzaklaştırılmış ve yağ ekstraktı analiz için kullanılmıştır. FAME analizleri için yağ örnekleri Uluslararası Zeytin Yağı Konseyi (International Olive Oil Council)'nin metoduna (COI/T.20/Doc. No. 24; Methot A) göre metillendirilmiş ve oluşan ester formları GC-MS (GCMS-Qp2010S, Shimadzu, Japonya) ile TRB-5MS kapiler kolonda (30 m x 0.25mm x 0.25 µm) aşağıdaki şartlarda analiz edilmiştir:

Split oranı: 25

Fırın sıcaklık programı: 150 °C (2dk), 4 °C/dk artışla 230 °C'ye çıkış ve bu sıcaklıkta 13 dk bekletme

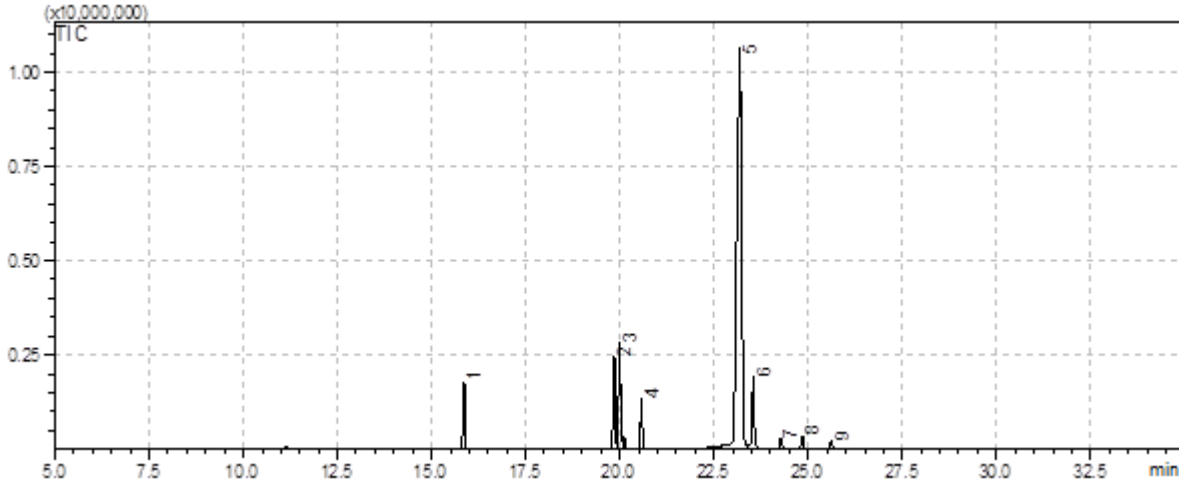
Taşıyıcı gaz: He, $V_{linear}=34$ cm/sn

Enjeksiyon port sıcaklığı: 250 °C

Dedektör Sıcaklığı: 250 °C

Kütle aralığı= 40-400 m/z

Yağ asitlerinin tanımlanması ve doğrulanması NIST/EPA/NIH kütle spektral kütüphanesi 2010 programı (Wiley Canadai Mississauga, ON) kullanılarak yapılmıştır. Nar çekirdek yağı asitlerinin metil esterleri gaz kromatogram üzerinde 15. ve 26. dakikalar arasında ayrılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Nar çekirdek yağı yağ asitlerinin metil esterleri gaz kromatogramı (1, palmitik asit; 2, stearik asit; 3, oleik asit; 4, linoleik asit; 5, punisik asit; 6, α -eleostearik asit; 7, β -eleostearik asit; 8, araşidik asit; 9, gadoleik asit)

3.2.3.6. Hızlandırılmış Oksidasyon Testi

Cevap yüzey metodu ile kurulan deneme planından elde edilen optimum formülasyona göre üretilen NÇY mikrokapsüllerinde, oksidatif stabilite testi kısmen modifiye edilmiş hızlandırılmış oksidasyon metodu (Ahn vd 2008) kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla 10 gr toz örnek petri kaplarına yerleştirilmiş ve 60 °C de, %49 nemde şartlandırılmış olan fırında depolanmıştır. Farklı zaman aralıklarında (1., 2., 3., 4. ve 5. günlerde) petri kutuları fırından çıkarılmış ve önceki bölümlerde belirtilen şekilde hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu kullanılarak, nar çekirdek yağı mikrokapsüllerden ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen nar çekirdek yağında, peroksit (POV) ve p-anisidin (pAV) değerleri belirlenmiştir. Toplam oksidasyon değeri (Totoks değeri, TV) ise peroksit ve p-anisidine değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (Sun-waterhouse vd 2011).

$$TV= 2POV + pAV$$

Oksidasyon stabilite testi, örneklerin Totoks değeri maksimum limit değerini (TV=30) aşana dek sürdürülmüştür.

3.2.3.7. Hızlandırılmış Oksidasyon Testinin Yağ Asidi Kompozisyonu Üzerine Etkisi

Hızlandırılmış oksidasyon testinin NÇY mikrokapsüllerinin yağ asitleri bileşimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, belirlenen optimum üretim şartlarında NÇY mikrokapsülleri yeniden üretilmiştir. Bu örneklerin üretim zamanı farklı olduğundan, bu üretimlerde piyasadan temin edilen başka bir marka (Gebece, Akdeniz Doğal Tar. Ür. Gıda İnş.Tur. San. Ltd. Şti./ Antalya) nar çekirdek yağı kullanılmıştır. Bu nedenle püskürterek kurutma öncesi ham yağda yeniden yağ asitleri bileşimi belirlenmiştir. Püskürterek kurutma sonrasında elde edilen toz örnek 5 g olacak şekilde petri kutularına tartılmış ve örnekler 60 °C de, %49 nemde şartlandırılmış olan fırında yukarıdaki şekilde depolanmıştır. İşlem görmemiş NÇY'ında ve farklı zaman aralıklarında (1., 2., 3., 4. ve 5. günlerde) depolanan NÇY mikroenkapsüllerinden ASE ile ekstrakte edilen yağ örneklerinde yağ asidi kompozisyonu, önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde GC-MS kullanılarak analiz edilmiştir.

3.2.3.8. Deney Tasarımı ve Veri Analizi

Nar çekirdek yağı mikrokapsüllerinin test edilen özellikleri üzerine MD/NL kombinasyonu, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının etkilerini araştırmak amacıyla, Box-Behnken cevap yüzey metodu ile kurulan deneme planı (Çizelge 3.1) kullanılmış ve elde edilen veriler üzerinde regresyon analizi yapılmıştır. Bağımsız (Y) ve bağımlı (X) değişkenler aşağıdaki ilişki aşağıdaki 2.dereceden polinom eşitliği ile değerlendirilmiştir

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1 \cdot x_2 + \beta_{13}x_1 \cdot x_3 + \beta_{23}x_2 \cdot x_3$$

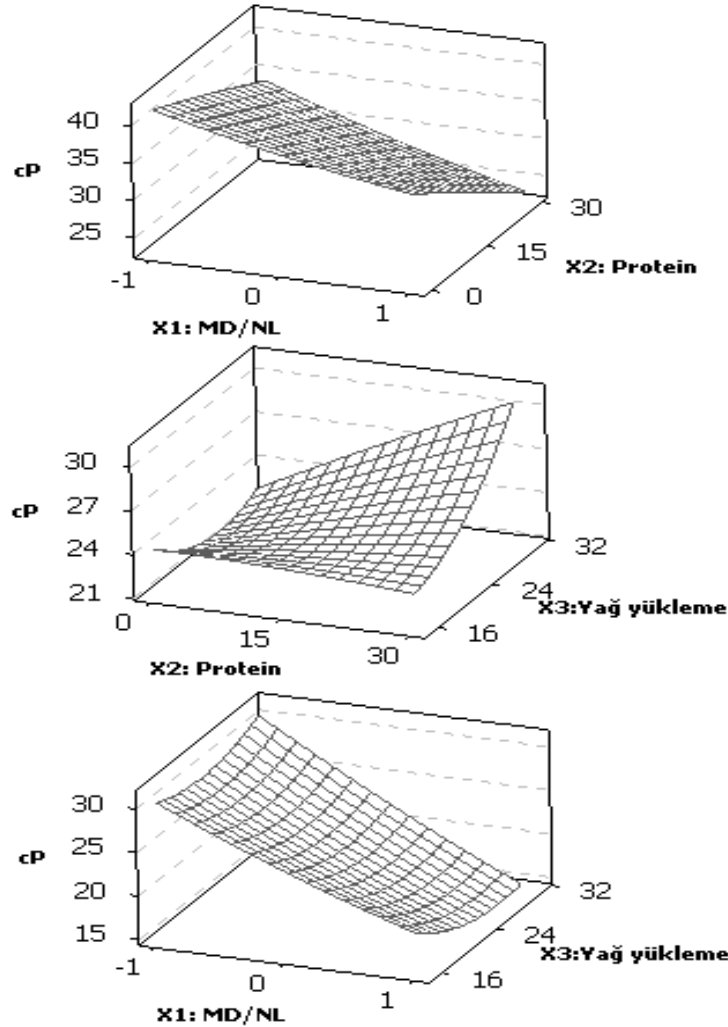
Çizelge 3.1. Box-Behnken cevap yüzey metoduna göre oluşturulan deneme desenleri

Desen No	MD:NL (x ₁)	% Protein (x ₂)	% Yağ yükleme (x ₃)
1	0:100 (-1)	0 (-1)	22.5 (0)
2	100:0 (1)	0 (-1)	22.5 (0)
3	0:70 (-1)	30 (1)	22.5 (0)
4	70:0 (1)	30 (1)	22.5 (0)
5	0:85 (-1)	15 (0)	15 (-1)
6	85:0 (1)	15 (0)	15 (-1)
7	0:85 (-1)	15 (0)	30 (1)
8	85:0 (1)	15 (0)	30 (1)
9	50:50 (0)	0 (-1)	15 (-1)
10	35:35 (0)	30 (1)	15 (-1)
11	50:50 (0)	0 (-1)	30 (1)
12	35:35 (0)	30 (1)	30 (1)
13	42.5:42.5 (0)	15 (0)	22.5 (0)
14	42.5:42.5 (0)	15 (0)	22.5 (0)
15	42.5:42.5 (0)	15 (0)	22.5 (0)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Emülsiyon Viskozitesi, Ürün Verimi ve Mikroenkapsülasyon Etkinliği

Nar çekirdek yağı emülsiyonlarının görünür viskozite değerleri 16.0-34.1 cP arasında değişmiş olup, emülsiyon viskozitesi üzerine ana faktörlerin etkisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. RSM sonuçları nar çekirdek yağı emülsiyonu viskozite değerleri üzerinde sadece MD/NL kombinasyonu konsantrasyonunun önemli ($P<0.05$) bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.1) . Taşıyıcı matris içinde daha fazla NL oranına sahip formülasyonlar daha yüksek viskozite değerlerine sahip olmuştur (Şekil 4.1). Bu durum modifiye nişastaların nişasta hidrolizatlarına göre daha iyi emülsifiye edici özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Nitekim benzer bir yaklaşım Jafari vd (2008)'de ifade edilmiştir.



Şekil 4.1. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY emülsiyon viskozitesi (cP) üzerine etkisi

Çizelge 4.1. Emülsiyon viskozitesi, ürün verimi ve mikroenkapsülasyon etkinliğine ait varyans analiz sonuçları

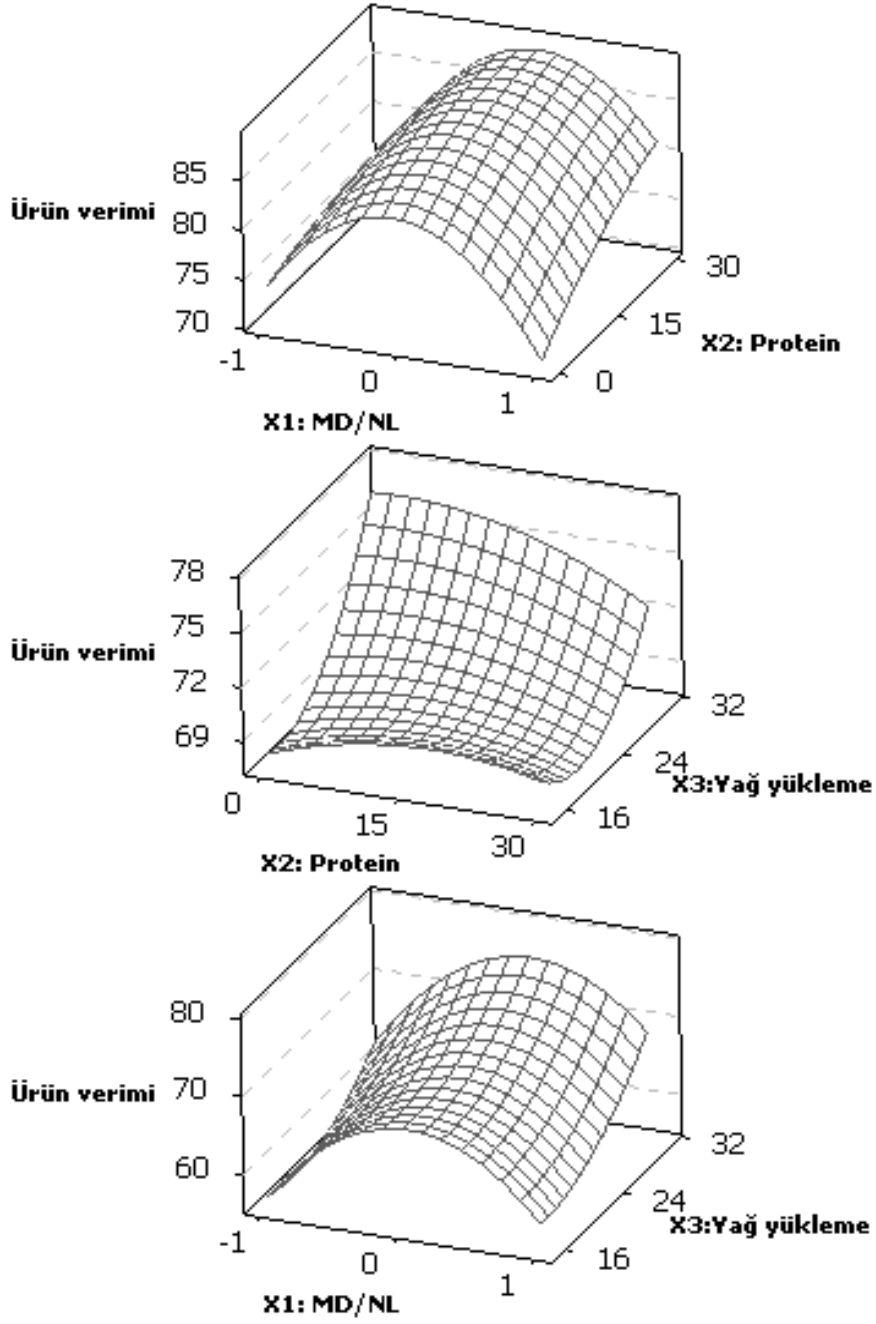
Varyasyon kaynakları	Emülsiyon cP		Ürün verimi		MEE	
	Katsayı	p-değeri	Katsayı	p-değeri	Katsayı	p-değeri
Sabit	23,93	0,000*	69,97	0,000*	79,66	0,000*
x_1	-7,59	0,001*	4,62	0,031*	-0,04	0,969
x_2	1,85	0,115	-0,76	0,645	0,82	0,432
x_3	1,51	0,179	3,09	0,103	-4,84	0,004*
$x_1 \times x_1$	0,52	0,730	-10,41	0,006*	-0,99	0,516
$x_2 \times x_2$	-0,15	0,918	-1,20	0,622	1,92	0,235
$x_3 \times x_3$	1,52	0,335	2,89	0,261	0,62	0,682
$x_1 \times x_2$	-0,90	0,540	2,41	0,322	2,09	0,186
$x_1 \times x_3$	-1,08	0,468	1,26	0,590	2,49	0,128
$x_2 \times x_3$	2,25	0,162	-1,20	0,609	0,67	0,646

* $P < 0.05$ 'da önemli. x_1 : MD/NL kombinasyonu konsantrasyonu combination; x_2 : Protein konsantrasyonu; x_3 : NÇY yükleme miktarı

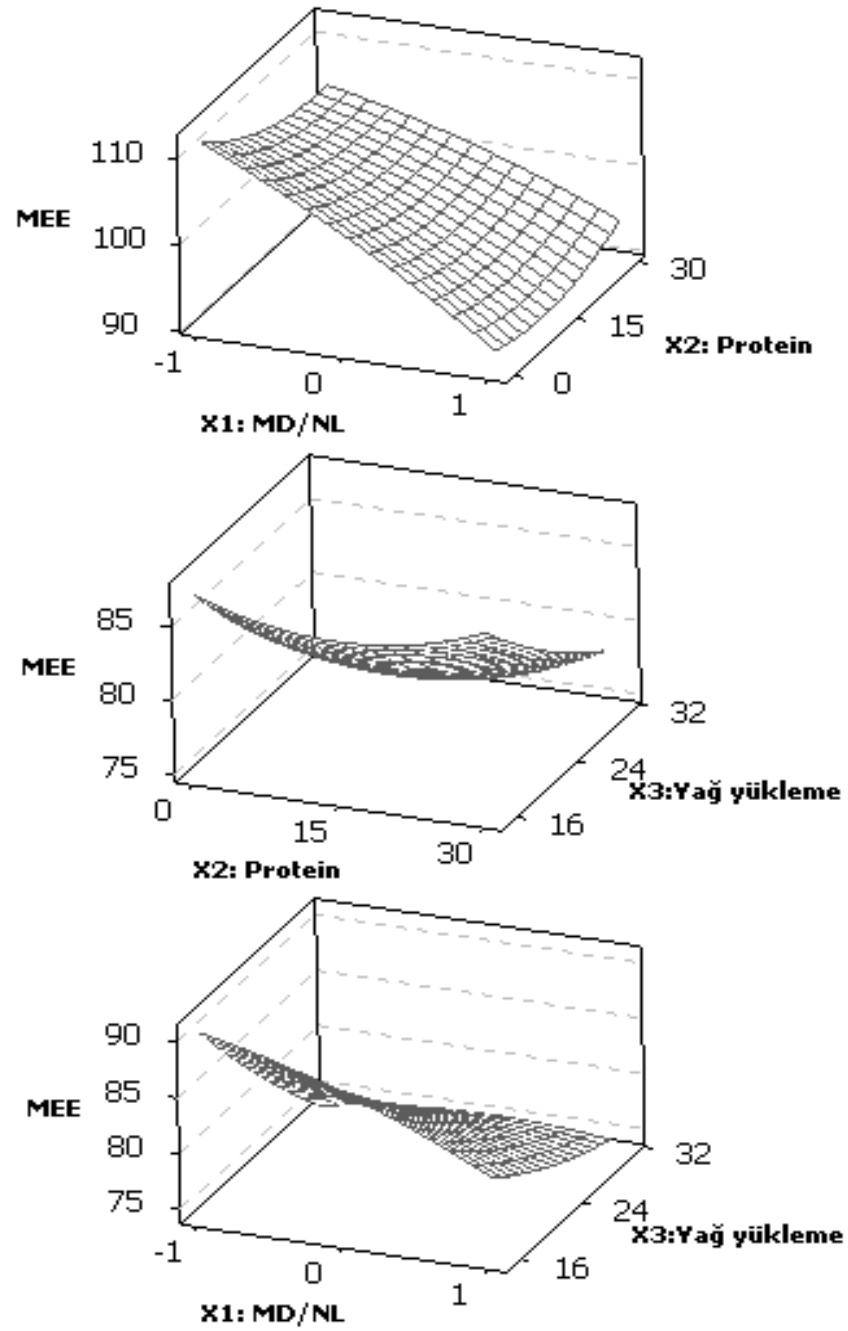
Mikrokapsüllerin siklondan alınımını gösteren ürün verimi yeterince kurumayan partiküllerin, sprey kurutma esnasında kurutma çeperlerine yapışması ile ilişkilidir. Genellikle siklonda %50 oranında geri kazanım sağlandığında, başarılı bir kurutma olduğu kabul edilir (Adhikari vd 2009). Nar çekirdek yağı mikroenkapsüllerinin ürün verimlerinin %50.57–76.32 aralığında olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.2). En yüksek ürün verimi değeri % 100 MD/NL (50/50) kombinasyonu ile 30g/100 g EKM yağ eklendiğinde sağlanmıştır. Araştırmamızdan elde edilen NÇY mikroenkapsüllerinin ürün verimi değerleri önceki araştırmalarda tespit edilen keten tohumu yağı mikrokapsüllerinin ürün verimi değerleri (%64 – 79) ile paralel (Quispe-Condori vd 2011), zeytin yağı mikrokapsüllerinin ürün verimi değerlerinden (%33-52) ise yüksek bulunmuştur (Calvo vd 2010).

NÇY mikrokapsüllerinin ürün verimi değerleri üzerinde MD/NL konsantrasyonu ve MD/NL X MD/NL interaksyonu önemli ($P < 0.05$) ölçüde etkili bulunmuştur (Çizelge 4.2). Taşıyıcı matris içersinde MD/NL kombinasyonu kullanımı, daha yüksek ürün verimi sağlamıştır (Şekil 4.2). Ancak MD ya da NL proteinle birlikte yalnız kullanıldığında, MD ve WPC karışımı daha yüksek ürün verimine sahip olmuştur. Bu durumun NL ve WPC taşıyıcı matrisi ile hazırlanan emülsiyonların daha yüksek viskoziteye sahip olmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim yüksek emülsiyon viskozitesi daha büyük partikül oluşumuna neden olmakta, bu partiküller de tamamen kurumadan önce kurutma ünitesine yapılabilmektedir. Dolayısıyla ürün verimi düşmektedir.

NÇY mikrokapsüllerinin MEE değerleri % 75.94 ile 87.13 arasında değişmiştir (Şekil 4.3). En yüksek mikroenkapsülasyon etkinliğini sağlayan ürün formülasyonu; 70 g/100 g EKM MD/NL (50/50) ve 30 g /100 g EKM WPC taşıyıcı matris ile 15 g/100 g EKM yağ ilave edilen formülasyon olmuştur. Çizelge 4.3, MD/NL kombinasyonunun, WPC konsantrasyonunun ve yağ yükleme miktarının mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.2. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin ürün verimi (%) üzerine etkisi



Şekil 4.3. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin MEE (%) üzerine etkisi

Varyans analiz sonuçları, sadece yağ yükleme miktarının MEE değerini önemli ($P<0.05$) ölçüde etkilediğini göstermiş ve yağ yükleme miktarı ile mikroenkapsülasyon etkinliği arasında negatif korelasyon olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Elde edilen bu sonuç önceki çalışmalarla uyumlu bulunmuştur (Aghbashlo vd 2012; Thirundas vd 2007). Mikroenkapsülasyon etkinliğindeki bu azalma, yağ mikrokapsüllerdeki yağ damlacıklarının difüzyon yolunun kısalması ile ilişkilidir (Jafari vd 2008). Yüksek yağ yüklemesi emülsiyon viskozitesini düşürmekte, bu durum da yağ damlacıklarının partikül yüzeyine difüzyonunu kolaylaştırmaktadır (Goula vd 2008). Bu durum ayrıca partiküllerin boş hacimleri ve yağ damlacıklarının WPC proteinleri ile yetersiz etkileşimi ile de ilişkili olabilir.

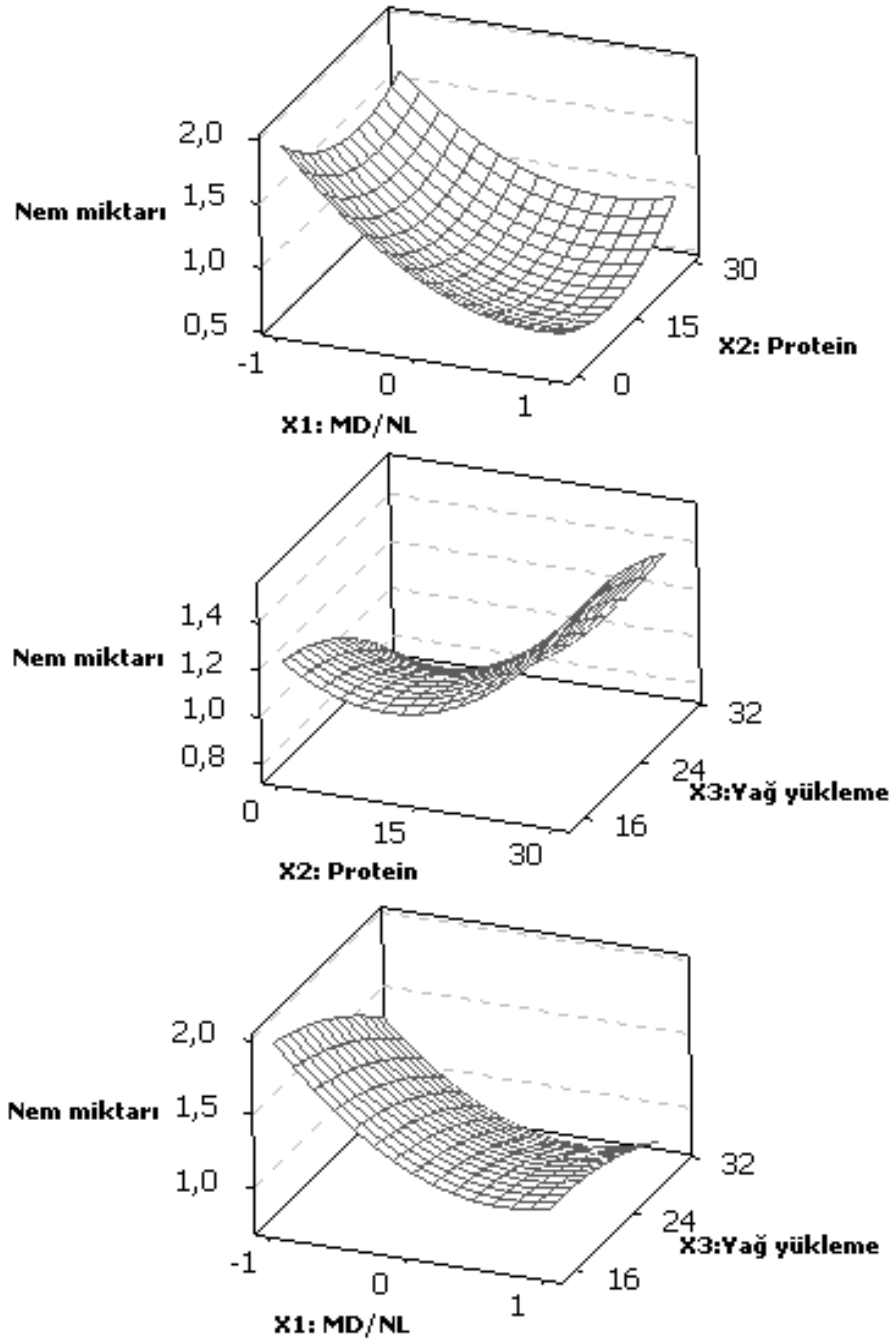
4.2. Nem miktarı, Su aktivitesi, Yiğın yoğunluğu ve Higroskopisite

Nem miktarı ve su aktivitesi gıda tozlarının fiziko-kimyasal stabilitesi bakımından önemli kalite parametreleridir. Sprey kurutulmuş ürünlerde nem miktarı genellikle hava çıkış sıcaklığı ve nemi ile kontrol edilmektedir (Nadeem vd 2011). Bu nedenle araştırmamızda her bir deneme deseni için hava çıkış sıcaklığı ($90\pm 2^\circ$ C), emülsiyon besleme hızı ayarlanarak sabit tutulmaya çalışılmıştır. NÇY mikroenkapsüllerinin nem miktarı ve su aktivitesi değerleri sırasıyla, 2.28 – 3.43 g/100 g ve 0.169 - 0.216 arasında değişmiştir (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5). Ürünlerin nem miktarı hedeflenen $< \% 5$ değerinin altında bulunmuştur. Bu değer özellikle instant tozların paketlenme ve depolama esnasında stabilitesi için önemlidir (Nadeem vd 2011). Örneklerin nem miktarları üzerinde tekli tüm faktörler ve MD/NL x MD/NL ile protein x protein interaksiyonları önemli etkilere sahip olmuştur (Çizelge 4.2). Ancak örneklerin su aktivitesi sadece MD/NL x MD/NL interaksiyonu etkisi ile önemli ($P<0.05$) ölçüde değişmiştir.

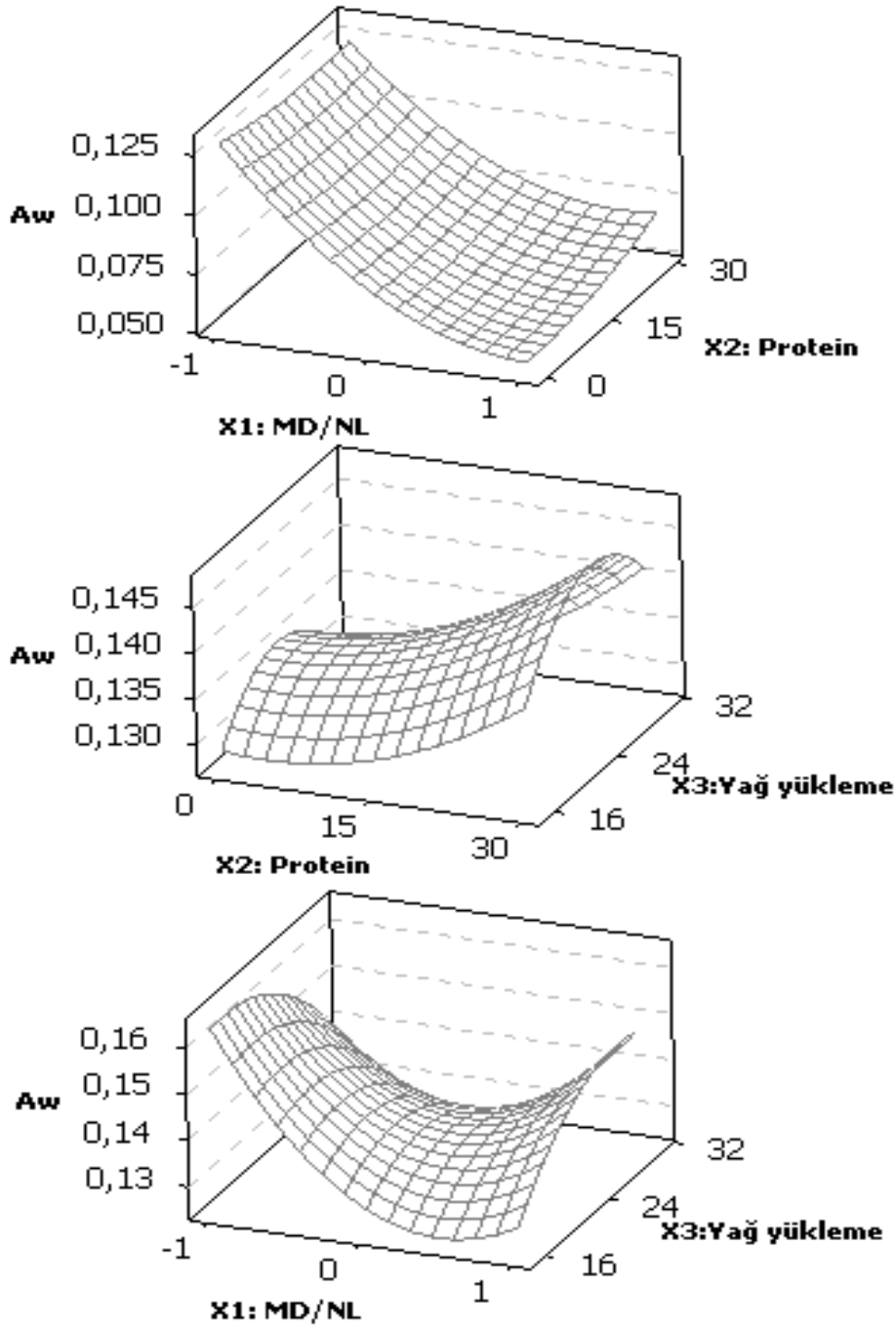
Çizelge 4.2. Nem miktarı ve su aktivitesine ait varyans analiz sonuçları

<i>Varyasyon kaynakları</i>	<i>Nem miktarı</i>		<i>Su aktivitesi</i>	
	<i>Katsayı</i>	<i>p-değeri</i>	<i>Katsayı</i>	<i>p-değeri</i>
Sabit	1,04	0,000*	0,138	0,000
x_1	-0,22	0,004*	-0,001	0,755
x_2	0,21	0,004*	0,006	0,231
x_3	-0,12	0,040	0,001	0,892
$x_1 \times x_1$	0,33	0,004*	0,018	0,041*
$x_2 \times x_2$	0,26	0,009*	0,003	0,628
$x_3 \times x_3$	-0,07	0,296	-0,007	0,321
$x_1 \times x_2$	0,12	0,109	0,005	0,444
$x_1 \times x_3$	0,07	0,295	0,010	0,157
$x_2 \times x_3$	0,08	0,234	0,001	0,847

* $P < 0.05$ 'da önemli. x_1 : MD/NL kombinasyonu konsantrasyonu combination; x_2 : Protein konsantrasyonu; x_3 : NÇY yükleme miktarı



Şekil 4.4. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin nem miktarı (%) üzerine etkisi



Şekil 4.5. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin su aktivitesi (A_w) üzerine etkisi

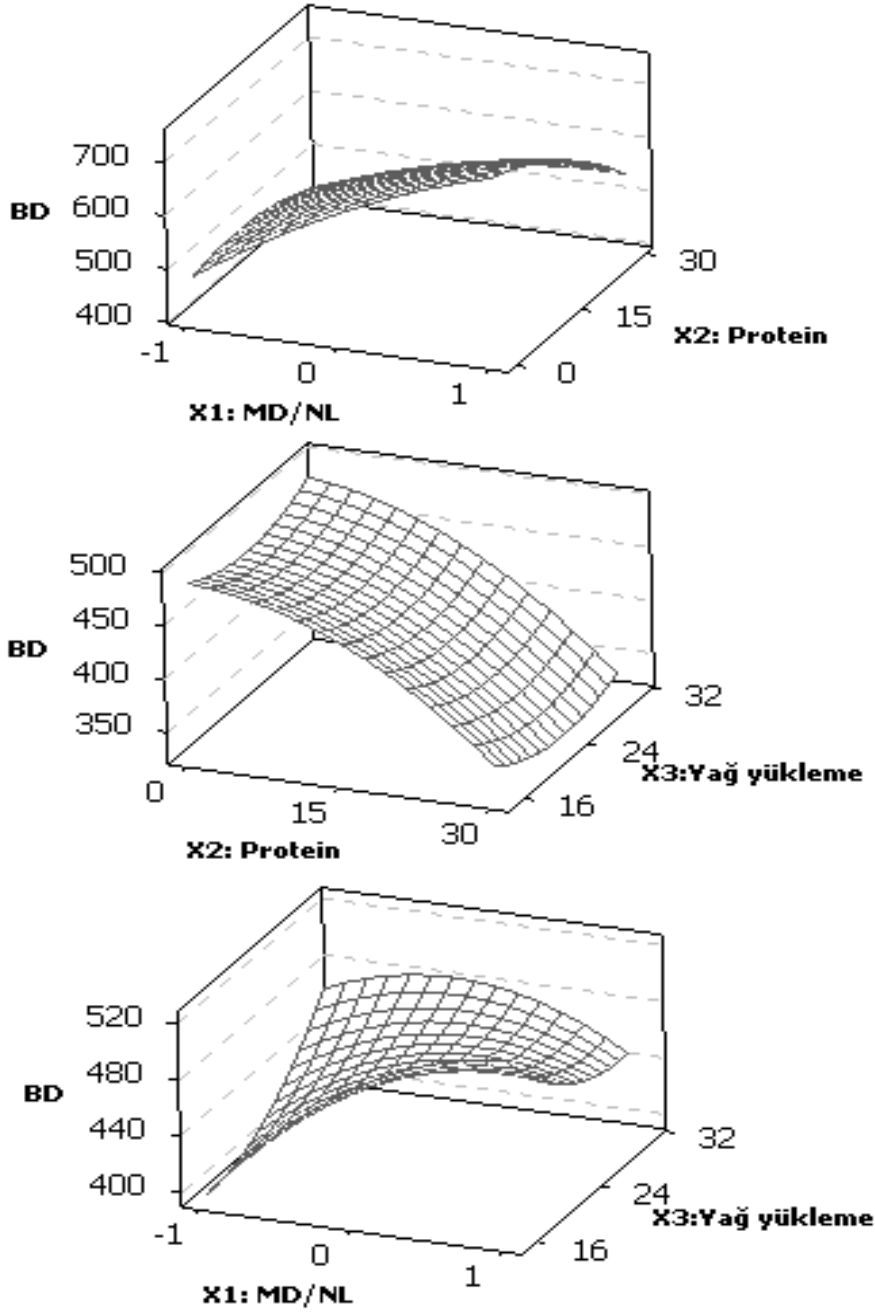
En yüksek nem içeriği 70 g/100 g EKM NL ve 30 g/100 g EKM WPC taşıyıcı matris ile 22.5 g/100 g EKM yağ ilavesiyle hazırlanan örneklerde tespit edilmiştir. Taşıyıcı matris içinde N-Lok ve WPC oranı artırıldığında, daha yüksek nem ve su aktivite değerleri belirlenmiştir. Bu durumun besleme emülsiyonlarının yüksek viskozitesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim yüksek viskozite büyük partiküllerin oluşmasına neden olmakta, bu durum da damlacıklardan nemin uzaklaşmasını zorlaştırmaktadır (Goula vd 2008; Goula vd 2012).

NÇY mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğu 262 – 522 kg/m³ arasında değişmiştir. Bu değerler benzer teknoloji ile üretilen yağ mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğu değerleriyle uyumlu bulunmuştur. MD/WPC kombinasyonu (Carneiro vd 2013) ve zein (Quispe-Condori vd 2011) ile hazırlanan keten tohumu yağı mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğu 192-282 kg/m³ arasında değişmiştir. Başka bir çalışmada arabik gam kullanarak hazırlanan yağ mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğu 363-467 kg/m³ arasında bulunmuştur (Tonon vd 2011). Tontul ve Topuz (2013) nişasta türevleri/Arabik gam/WPC kombinasyonu ile üretilen keten tohumu yağı mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğu değerlerinin 351-497 kg/m³ arasında değiştiğini bildirmiştir. Gıda tozlarının yığın yoğunlukları başlıca partikül büyüklüğü ve şekli, taşıyıcı ve çekirdek materyalin yoğunluğu ve mikrokapsüllerin nem miktarı ile değişmektedir. Genel bir kural olarak, küçük, küresel ve düzensiz partiküller daha yüksek yığın yoğunluğuna sahip olmaktadır (Goula ve Adamopoulos 2012). Bae ve Lee (2008), mikrokapsüllerin partikül büyüklüğü arttıkça yığın yoğunluğunun azaldığını bildirmektedir. Araştırmamızda varyans analiz sonuçları, NÇY mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğunu sadece protein konsantrasyonunun etkilediğini göstermektedir. Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere taşıyıcı matrise WPC eklendikçe, örneklerin yığın yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu durum WPC'nin yığın yoğunluğunun (250-280 kg/m³) nişasta türevlerinin yığın yoğunluğundan (440-600 kg/m³) düşük olmasıyla ilgilidir. Sprey kurutulmuş tozların yığın yoğunluklarının taşıyıcı matrisin tipine bağlı olarak değiştiği önceki çalışmada da bildirilmiştir (Nadeem vd 2011).

Çizelge 4.3. Yığın yoğunluğu ve higroskopisite değerlerine ait varyans analiz sonuçları

<i>Varyasyon kaynakları</i>	<i>Yığın yoğunluğu</i>		<i>Higroskopisite</i>	
	<i>Katsayı</i>	<i>p-değeri</i>	<i>Katsayı</i>	<i>p-değeri</i>
Sabit	427,77	0,000*	18,15	0,000*
x_1	-13,88	0,280	1,38	0,007*
x_2	-69,51	0,002*	0,46	0,203
x_3	-1,83	0,879	-2,94	0,000*
$x_1 \times x_1$	-27,93	0,159	0,17	0,722
$x_2 \times x_2$	-28,77	0,149	-0,41	0,415
$x_3 \times x_3$	19,22	0,306	1,04	0,073
$x_1 \times x_2$	-40,68	0,054	-0,39	0,417
$x_1 \times x_3$	-34,89	0,084	0,25	0,594
$x_2 \times x_3$	-3,07	0,857	1,72	0,012*

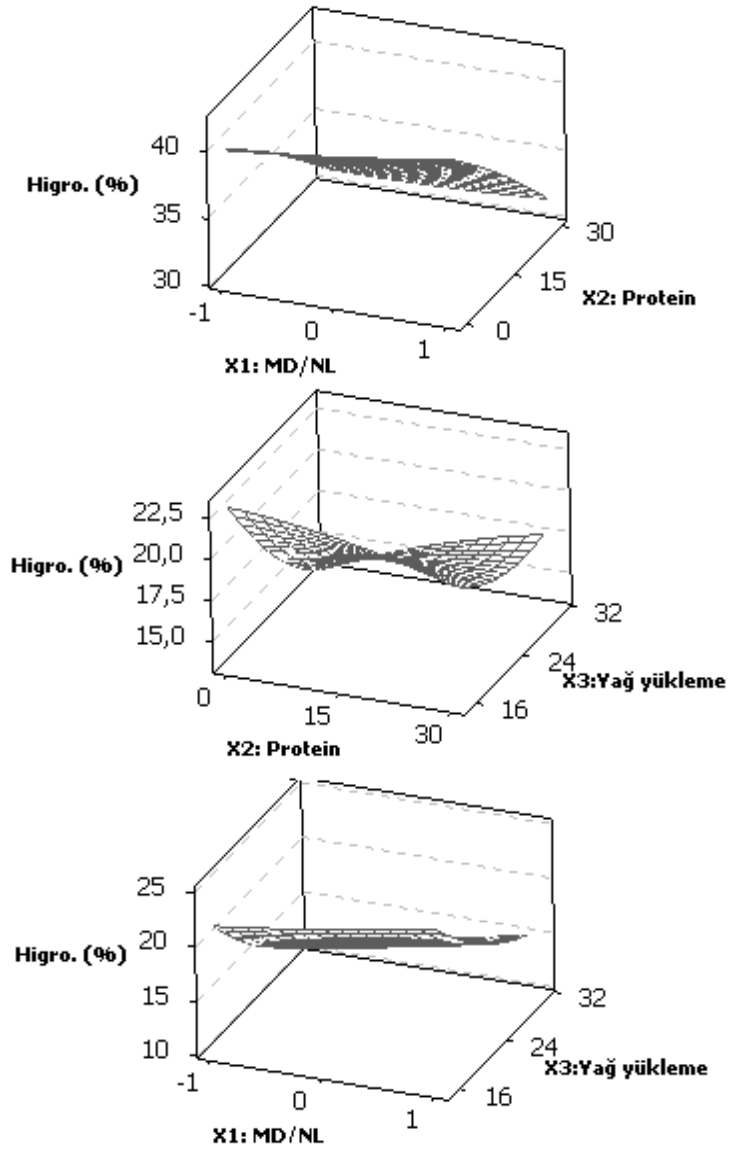
* $P < 0.05$ 'da önemli. x_1 : MD/NL kombinasyonu konsantrasyonu combination; x_2 : Protein konsantrasyonu; x_3 : NÇY yükleme miktarı



Şekil 4.6. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin yığın yoğunluğu (BD; kg/m^3) üzerine etkisi

Toz gıdaların higroskopisitesi depolama süresince nem absorbe etme oranı ve kapasitesini göstermektedir. Gıda tozları için higroskopisite önemli bir parametredir. Çünkü toz ürünlerin nem absorbe etmesi, camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşürerek, partiküller arasında sıvı köprüsü kurmakta, bu durum da yapışkan ve kekleşmiş bir yapıya neden olmaktadır (Goula ve Adamopoulos 2008, Tontul ve Topuz 2013). Mevcut çalışmada

örneklerin higroskopisite değerleri % 14.01 ile 23.22 arasında değişmiştir. Higroskopisite değerleri MD/NL oranı ile yağ yükleme miktarından önemli ($P < 0,05$) ölçüde etkilenmiştir. MD/NL içinde NL oranı artıkça ve yağ yükleme miktarı yükseldikçe, NÇY mikrokapsüllerinin higroskopisitesi azalmıştır (Şekil 4.7). Bu durum NL'nin MD'ye göre daha iyi emülsifiye edici ve film oluşturma kapasitesinden, aynı zamanda NL ilavesi ile artmış camsı geçiş sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan yağ yükleme miktarı örneklerin higroskopisite değerlerini negatif yönde etkilemiştir. Goula ve Adamopoulos (2008) da camsı geçiş sıcaklığı yükseldikçe daha düşük higroskopisite değerleri rapor etmiştir. Araştırmamızdaki bulgular kahve yağı mikrokapsülleri (Frascareli vd 2012) için rapor edilen higroskopisite değerleri (%13.8 - 17.7) ile de uyumlu bulunmuştur.



Şekil 4.7. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin higroskopisitesi (%) üzerine etkisi

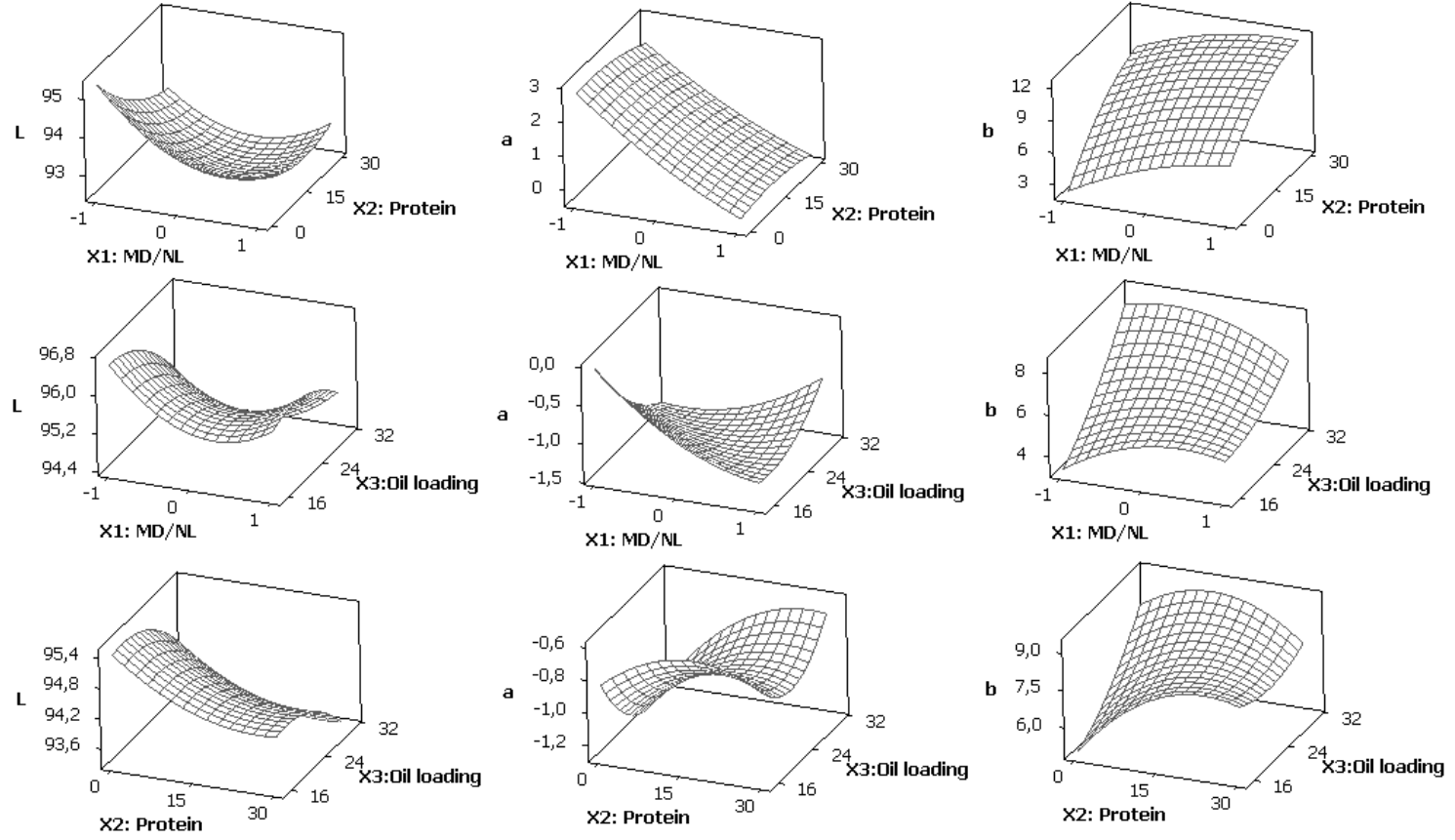
4.3. Renk

Nar çekirdek yağı mikrokapsüllerinin L, a ve b renk değerleri sırasıyla 92.99 - 96.37, 1.28 – 0.02 ve 4.52 – 9.68 olarak ölçülmüştür. Protein konsantrasyonu ve yağ miktarı, NÇY mikrokapsüllerinin renk değerleri üzerinde önemli düzeyde ($P < 0.05$) etkili bulunmuştur (Çizelge 4.4). Püskürterek kurutma işlemi esnasında şeker protein karışımının enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonuna girmesiyle ilişkili olarak, peynir altı suyu protein ilavesi ile L değeri azaltmıştır (Şekil 4.8). Ayrıca yağ yükleme miktarı arttıkça, mikrokapsüllerin b renk değeri pozitif yönde artış göstermiştir. Bu durumun yağın doğal sarı renginden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. L, a, b renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	L		a		b	
	Katsayı	p-değeri	Katsayı	p-değeri	Katsayı	p-değeri
Sabit	94,36	0,000	-0,87	0,000	7,98	0,000
x_1	0,17	0,372	-0,02	0,561	-0,40	0,199
x_2	-0,55	0,023*	0,17	0,007*	0,58	0,085
x_3	-0,48	0,037*	-0,07	0,140	0,83	0,027*
$x_1 \times x_1$	0,77	0,028*	0,23	0,010*	-0,89	0,075
$x_2 \times x_2$	0,36	0,215	-0,18	0,024*	-1,24	0,026*
$x_3 \times x_3$	-0,34	0,234	0,2	0,017*	0,47	0,284
$x_1 \times x_2$	0,38	0,179	0,1	0,116	-0,43	0,307
$x_1 \times x_3$	0,22	0,400	0,45	0,000*	-0,77	0,097
$x_2 \times x_3$	0,00	0,992	0,12	0,084	-0,83	0,081

* $P < 0.05$ 'da önemli. x_1 : MD/NL kombinasyonu konsantrasyonu combination; x_2 : Protein konsantrasyonu; x_3 : NÇY yükleme miktarı

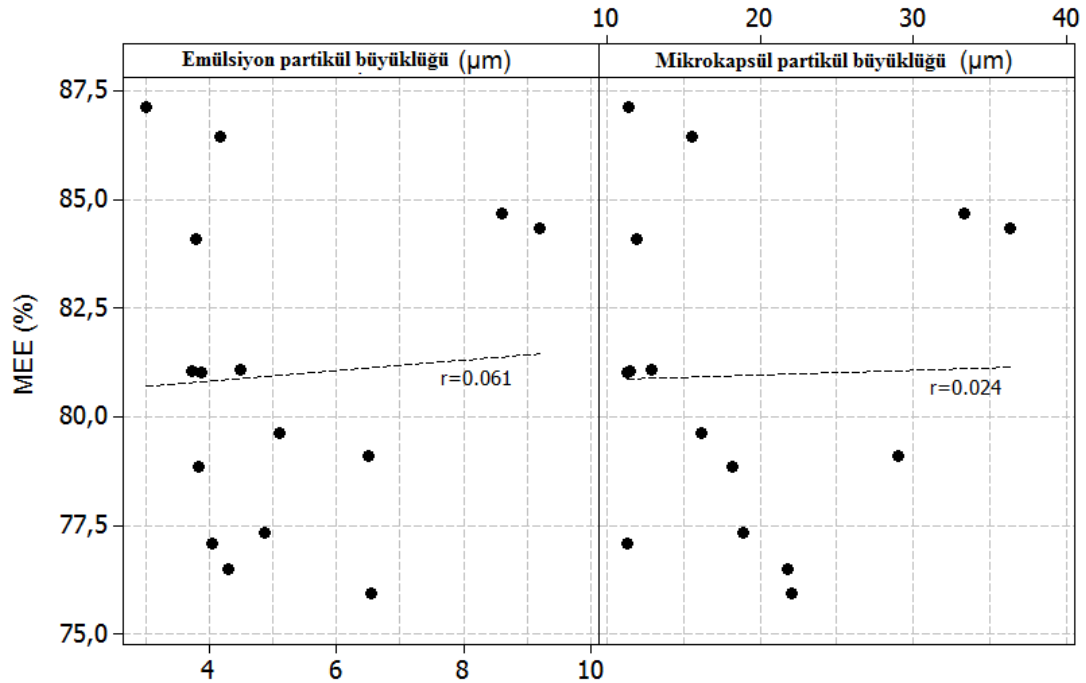


Şekil 4.8. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin L, a, b renk değerleri üzerine etkisi

4.4. Çözünürlük, Partikül Büyüklüğü ve Mikroyapısı

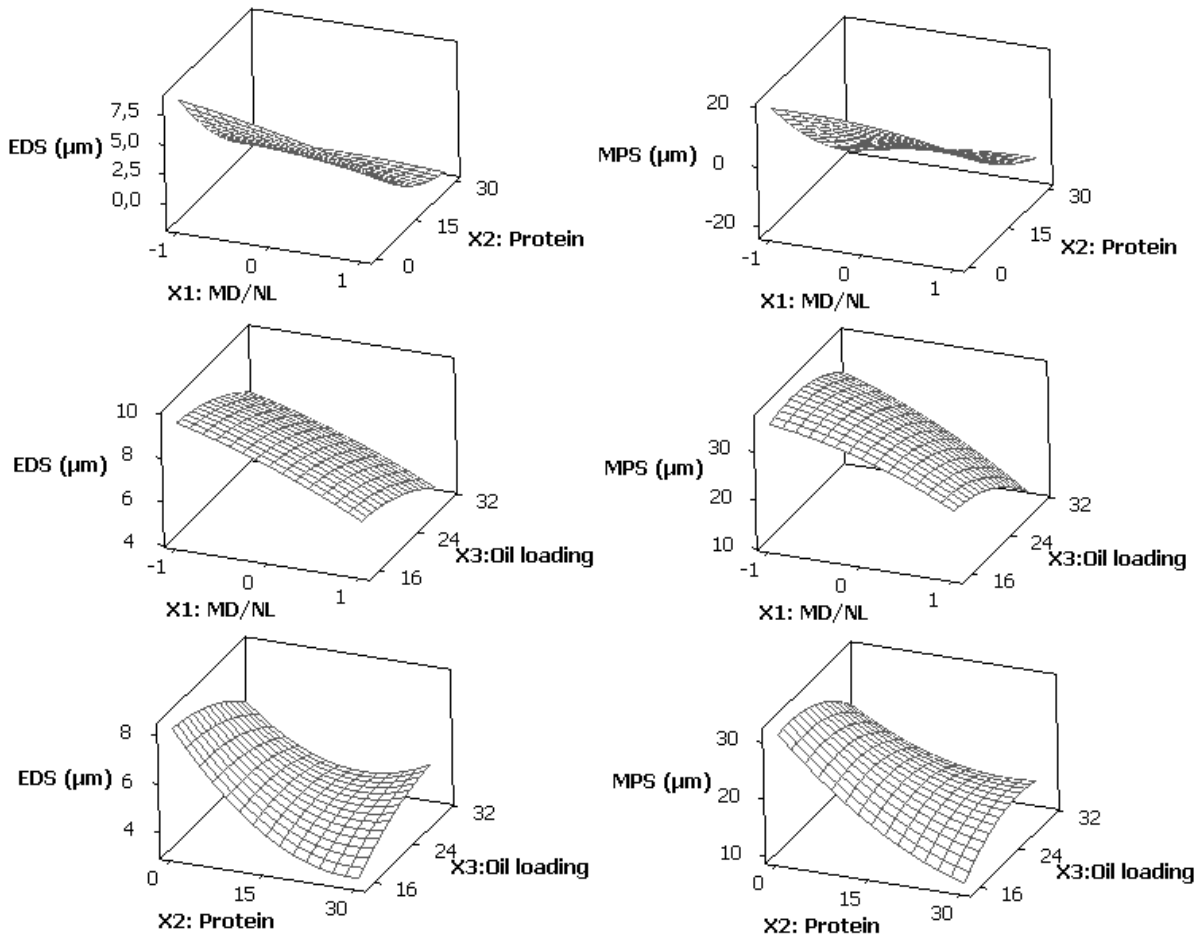
Araştırmada kullanılan çözünürlük terimi nar çekirdek yağı mikrokapsüllerinin soğuk su içinde çözelti veya süspansiyon oluşturabilme yeteneğini göstermektedir. NÇY mikrokapsüllerinin suda çözünürlüğü 97 g/100 g KM miktarından yüksek bulunmuş olup, test edilen hiçbir faktör örneklerin çözünürlüğü üzerinde etkili olmamıştır. Nar çekirdek yağı mikrokapsüllerinin sahip olduğu yüksek çözünürlük değerleri, bu ürünün gıda endüstrisinde enkapsülendirilmiş ingrediyen olarak kullanımına olanak sağlamaktadır.

Nar çekirdek yağı emülsiyonlarında yağ damlacıklarının ortalama çapı 3.01 – 9.21 µm arasında, bu emülsiyonlardan hazırlanan mikrokapsüllerin partikül büyüklüğü ise 11.30 – 36.27 µm arasında değişmiştir. Mevcut bulgular önceki çalışmalarda bildirilen yağ emülsiyon ve mikrokapsül partikül büyüklüğü verileri ile uyumlu bulunmuştur (Goula ve Adamopoulos 2012, Tontul ve Topuz 2013, Tonon vd 2012, Kolanowski vd 2006, Jafari vd 2007, Adachia vd 2004). Goula ve Adamopoulos (2008) NÇY emülsiyonlarında, hacim yüzey ağırlıklı ortalama çapın emülsiyonlarda 3.78 – 5.45 µm, sprey kurutulmuş mikrokapsüllerde ise 5.8 – 18.7 µm aralığında değiştiğini bildirmiştir. Araştırmacılar emülsiyon damlacık büyüklüğü küçüldükçe ve mikrokapsül partikül büyüklüğü arttıkça, mikroenkapsülasyon etkinliğinin arttığını rapor etmiştir. Mevcut çalışmamızda emülsiyon damlacık büyüklüğü ile mikrokapsül partikül büyüklüğü arasında güçlü ($r=0.931$) bir pozitif ilişki saptanmıştır. Ancak mikroenkapsülasyon etkinliği ile partikül büyüklüğü dağılımları arasındaki korelasyon oldukça düşük bulunmuştur (Şekil 4.9). İki çalışma arasındaki bu farklılığın MEE ve partikül büyüklüğüne etki eden ana faktörlerin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



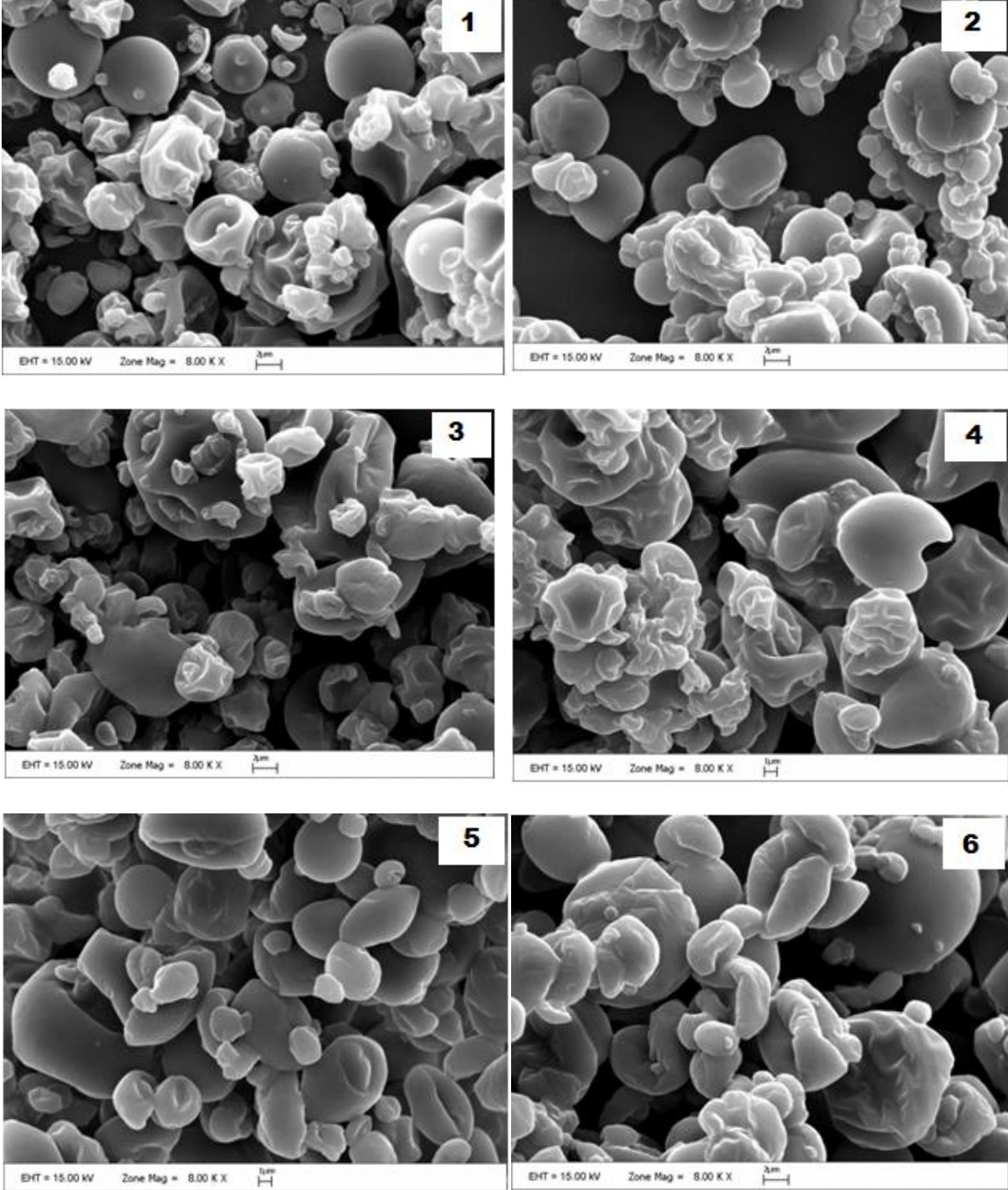
Şekil 4.9. Emülsiyon partikül büyüklüğü ve mikrokapsül partikül büyüklüğü ile MEE arasındaki korelasyon

Varyans analiz sonuçları sadece protein konsantrasyonunun partikül büyüklüğü üzerinde önemli ($P<0.05$) bir etkiye sahip olduğunu göstermiş ve taşıyıcı matrise WPC eklenmesi ile partikül büyüklüğü azalmıştır (Şekil 4.10). Bununla birlikte örneklerin MEE değeri sadece yağ yükleme miktarından etkilenmiştir. Mikroenkapsülenmiş yağların partikül büyüklüğü, emülsiyon hazırlama ve kurutma yöntemine, ayrıca taşıyıcı matrisin tipine bağlı olarak değişmektedir. Genellikle yağ damlacıklarının çapları küçüldükçe, emülsiyonların stabilitesi artmaktadır. Ayrıca mikrokapsüllerin partikül büyüklüğü arttıkça yüzey alanı küçülmekte, dolayısıyla oksidasyona karşı mikrokapsülün stabilitesi artmaktadır (Goula ve Adamopoulos 2012, Carneiro vd 2013, Tontul ve Topuz 2013, Kolanowski vd 2006, Jafari vd 2007).

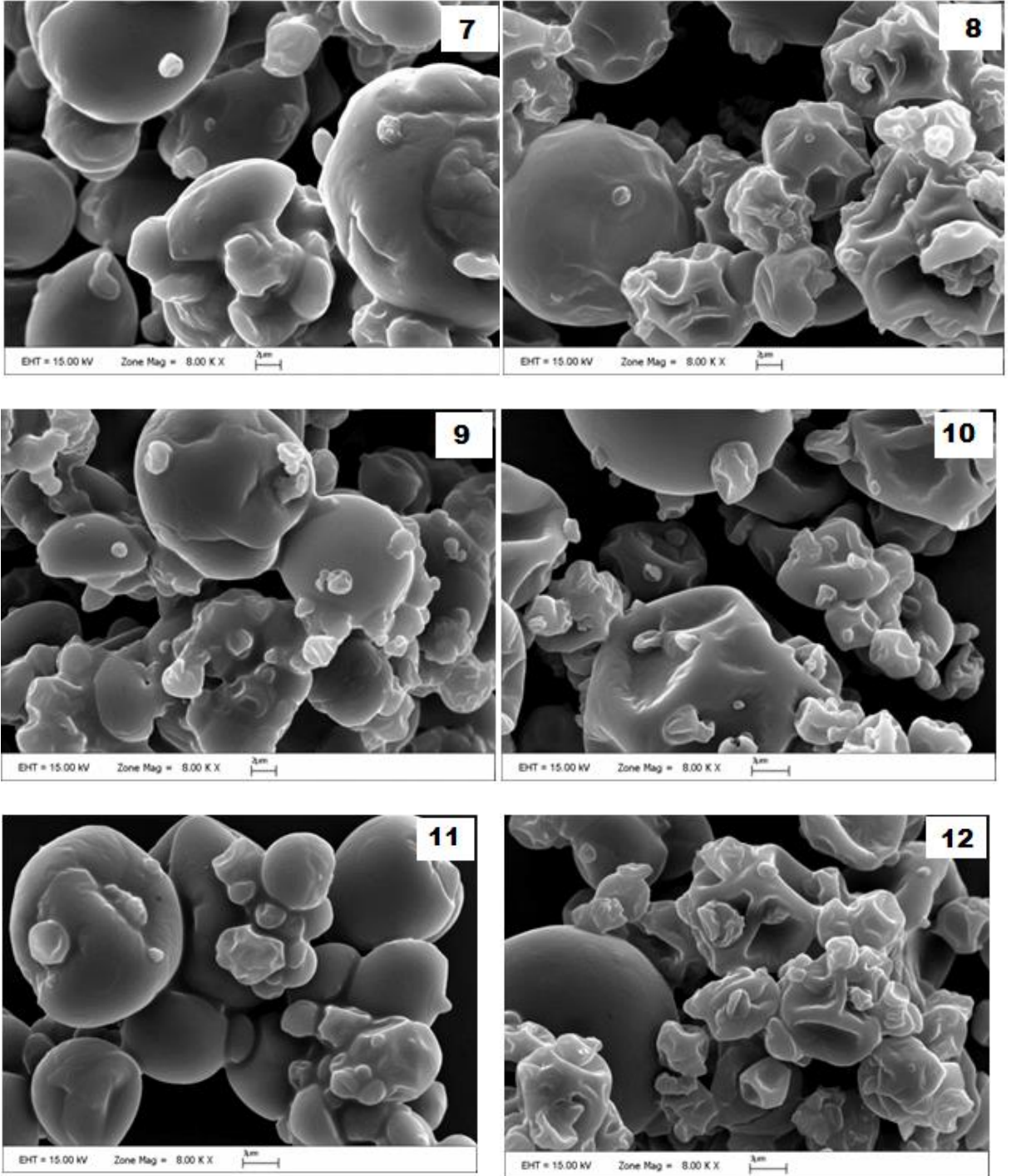


Şekil 4.10. MD/NL oranı, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarının, NÇY mikrokapsüllerinin emülsiyon (EDS) ve mikrokapsül (MPS) partikül büyüklükleri üzerine etkisi

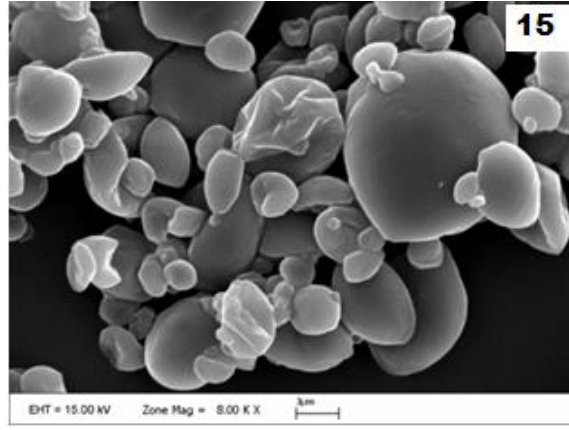
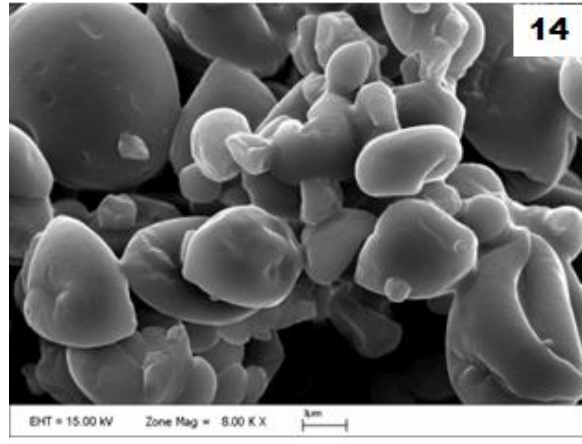
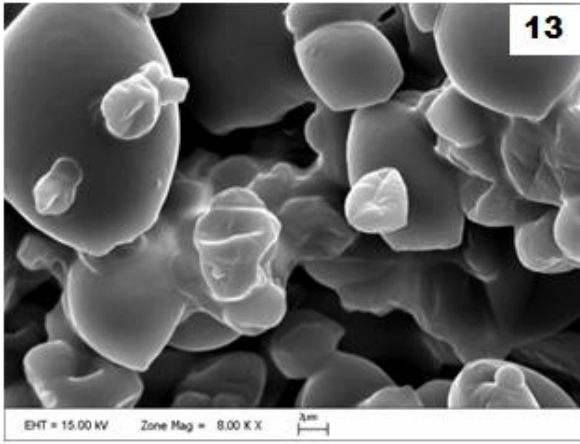
Nar çekirdek yağı mikrokapsüllerinin SEM yardımıyla mikro yapısı incelendiğinde genellikle küresel oldukları görülmüştür (Şekil 4.11a, 4.11b. ve 4.11c). Taşıyıcı matrise 15 g/100 g EKM WPC eklendiğinde mikrokapsüller küçülmüş ve yüzeyleri pürüzsüzleşmiştir. Ancak WPC konsantrasyonu daha fazla artırıldığında, şekilsel olarak görünür bir farklılık oluşmamıştır. Mikrokapsüllerin çoğunluğu, girinti ve çıkıntıları olan bir yüzeye sahip olmuştur. Bu şekilsel yapı özellikle kurutmanın ilk basamaklarında damlacıkların büzülmesi veya hızlı şekilde genişlemesinden kaynaklanmaktadır. Önceki çalışmalarda da taşıyıcı matrise peynir altı suyu proteinlerinin eklenmesi ile mikrokapsüllerin daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu bildirilmiştir (Sheu ve Rosenberg 1998).



Şekil 4.11a. NÇY mikrokapsüllerine ait SEM görüntüleri (1-6. Üretim desenleri) (x 8000)



Şekil 4.11b. NÇY mikrokapsüllerine ait SEM görüntüleri (7-12.. Üretim desenleri) (x 8000)



Şekil 4.11c. NÇY mikrokapsüllerine ait SEM görüntüleri (13-15. Üretim desenleri) (x 8000)

4.5. Yağ Asidi Kompozisyonu

Hem işlem görmemiş hem de mikrokapsüllenmiş nar çekirdek yağının yağ asitleri bileşimine ait yüzdelere Çizelge 4.5’de verilmiştir. Nar çekirdek yağında 3 adet doymuş ve 6 adet doymamış yağ asidi tanımlanmıştır. Bu yağ asitleri içerisinde punisik asit en baskın yağ asidi olarak belirlenmiştir. İşlenmemiş nar çekirdek yağında punisik asit yağ asitlerinin 70.15 ‘ni oluştururken, mikrokapsüllenmiş NÇY’da punisik asit miktarı % 65.76 – 69.49 arasında değişmiştir. NÇY mikrokapsüllerinden ekstrakte edilen yağda belirlenen diğer doymamış yağ asitleri ise; oleik (% 7.52 - 8.21), linoleik (% 6.17 - 6.73), a-eleostearik (% 6.21 - 7.92), b-eleostearik (% 0.70 - 1.97) and gadoleik (% 0.67-0.94) asitler olarak sıralanmıştır. Mikrokapsüllerden ekstrakte edilen NÇY aynı zamanda %8-10 arasında doymuş yağ asitleri içermiştir. Bu asitler palmitik (% 3.86 - 5.53), stearik (% 3.06 - 3.64) ve araşidik (% 1.05 - 1.39) asit olarak sıralanmıştır. Doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine oranı 0.1 olarak tespit edilmiştir. Bu değer önceki çalışmalarla uyumlu bulunmuştur (Fadavi vd 2006, Liu vd 2012, Kyralan vd 2009).

RSM analizinden görüldüğü üzere, protein konsantrasyonu ve yağ yükleme miktarı ile MD/NL x MD/NL ve protein x protein interaksiyonları nar çekirdek yağının kompozisyonunu önemli ($P<0.05$) ölçüde etkilemiştir (Çizelge 4.6). Taşıyıcı matriste protein içeren ve daha fazla yağ yüklenen formülasyonlar daha fazla punisik asit içermiştir. Sprey kurutma esnasında doymuş/doymamış yağ asit oranı hemen hemen stabil kalmıştır. Ancak özellikle C18:3 izomerleri olmak üzere yağ asitlerinin dağılımı değişmiştir. Sprey kurutma sonrasında mikrokapsüllerdeki NÇY’nın punisik asit (*c,t,c*) miktarı azalmış, buna karşın α -eleostearik (*c,t,t*) ve β -eleostearik (*t,t,t*) asit miktarları artmıştır. Bu durumun yüksek işlem sıcaklığında doymamış yağ asitlerinin *cis*- formundan daha stabil *trans*-formuna izomerizasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Li vd 2012).

Çizelge 4.5. Nar çekirdek yağı ve NÇY mikrokapsüllerinden ekstrakte edilen yağın yağ asiti bileşimi ^a

Örnek	Doymuş yağ asitleri (SFA)				Doymamış yağ asitleri (USFA)							
	Palmitik (C16:0)	Stearik (C18:0)	Araşidik (C20:0)	T (SFA)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Punisik (C18:3; 9c,11t,13c)	α-eleostearik (C18:3; 9c,11t,13t)	β-eleostearik (C18:3; 9t,11t,13t)	Gadoleik (C20:1)	T (USFA)	SFA / USFA
Ham yağ	4.13±0.06	3.51±0.14	0.68±0.02	8.32	8.35±0.24	6.61±0.02	70.15±1.31	5.17±0.78	0.97±0.06	0.46±0.02	91.71	0.09
1	4.00±0.00	3.26±0.01	1.24±0.02	8.49	7.91±0.01	6.63±0.03	67.18±0.84	7.15±0.53	1.87±0.31	0.78±0.02	91.51	0.09
2	4.18±0.11	3.57±0.26	1.39±0.16	9.13	8.12±0.18	6.73±0.07	66.10±0.77	7.02±0.06	1.97±0.28	0.94±0.11	90.87	0.10
3	5.33±0.09	3.64±0.09	1.26±0.07	10.23	8.17±0.06	6.40±0.13	66.04±0.34	7.11±0.34	1.23±0.56	0.83±0.10	89.78	0.11
4	4.83±0.11	3.50±0.07	1.27±0.04	9.60	8.01±0.05	6.55±0.04	65.76±0.96	7.39±0.45	1.89±0.71	0.80±0.05	90.40	0.11
5	5.31±0.20	3.60±0.15	1.16±0.06	10.07	8.21±0.07	6.27±0.06	66.06±0.08	7.36±0.89	1.28±0.44	0.75±0.04	89.93	0.11
6	5.10±0.01	3.61±0.05	1.20±0.04	9.91	8.21±0.14	6.42±0.09	67.72±0.85	6.21±0.12	0.73±0.02	0.81±0.02	90.09	0.11
7	4.39±0.27	3.38±0.02	1.21±0.01	8.99	7.92±0.22	6.46±0.19	68.79±0.45	6.35±0.11	0.70±0.03	0.80±0.01	91.02	0.10
8	4.12±0.12	3.10±0.03	1.15±0.01	8.37	7.52±0.06	6.30±0.04	68.13±0.06	7.92±0.08	1.00±0.16	0.77±0.03	91.64	0.09
9	3.89±0.02	3.06±0.01	1.09±0.00	8.04	7.53±0.03	6.35±0.06	68.72±0.83	7.39±0.02	1.27±0.03	0.71±0.04	91.96	0.09
10	5.53±0.41	3.59±0.49	1.05±0.23	10.17	8.19±0.59	6.17±0.46	65.36±1.83	7.68±0.57	1.77±0.38	0.67±0.15	89.83	0.11
11	3.86±0.14	3.09±0.09	1.21±0.01	8.16	7.67±0.12	6.47±0.12	69.30±0.53	6.60±0.04	0.99±0.06	0.81±0.01	91.84	0.09
12	4.97±0.01	3.36±0.02	1.16±0.01	9.49	8.08±0.09	6.49±0.03	67.63±0.12	6.49±0.02	1.05±0.04	0.78±0.02	90.52	0.10
13	4.32±0.09	3.19±0.06	1.12±0.03	8.63	7.70±0.15	6.20±0.10	69.49±0.24	6.42±0.05	0.86±0.02	0.71±0.03	91.37	0.09
14	4.33±0.04	3.24±0.09	1.14±0.05	8.71	7.86±0.14	6.27±0.16	68.99±0.60	6.50±0.02	0.89±0.01	0.77±0.06	91.27	0.10
15	4.57±0.00	3.25±0.04	1.13±0.01	8.95	7.82±0.19	6.26±0.18	68.80±0.46	6.52±0.01	0.95±0.05	0.72±0.02	91.05	0.10

^a % Alan (Ortalama ± SD); T: toplam

Çizelge 4.6. NÇY mikrokapsüllerinin yağ asidi bileşimine ait varyans analizi sonuçları ^a

Varyasyon kaynakları	Palmitik		Stearik		Araşidik		Oleik		Linoleik		Punisik		α-eleostearik		β-eleostearik		Gadoleik	
	RC	P	RC	P	RC	P	RC	P	RC	P	RC	P	RC	P	RC	P	RC	P
Sabit	4,40	0.000*	3,23	0.000*	1,13	0.000*	7,79	0.000*	6,24	0.000*	69,09	0.000*	6,48	0.000*	0,90	0.003*	0,73	0.000*
x_1	-0,10	0,320	-0,01	0,810	0,02	0,344	-0,04	0,609	0,03	0,393	-0,04	0,865	0,07	0,661	0,06	0,542	0,02	0,246
x_2	0,59	0,001*	0,14	0,033*	-0,02	0,224	0,15	0,124	-0,07	0,071	-0,81	0,023*	0,06	0,688	-0,02	0,854	-0,02	0,265
x_3	-0,31	0,018*	-0,12	0,061	0,03	0,141	-0,12	0,212	0,06	0,089	0,75	0,031*	-0,16	0,336	-0,16	0,164	0,02	0,134
$x_1 \times x_1$	0,17	0,251	0,21	0,033*	0,11	0,007*	0,18	0,198	0,16	0,015*	-1,45	0,011*	0,31	0,227	0,25	0,153	0,07	0,023*
$x_2 \times x_2$	0,01	0,965	0,06	0,467	0,05	0,080	0,08	0,527	0,17	0,013*	-1,37	0,014*	0,38	0,146	0,59	0,010*	0,03	0,228
$x_3 \times x_3$	0,15	0,311	-0,01	0,881	-0,05	0,076	-0,01	0,969	-0,05	0,355	0,03	0,929	0,18	0,459	-0,22	0,194	-0,02	0,328
$x_1 \times x_2$	-0,17	0,241	-0,11	0,163	-0,03	0,206	-0,09	0,467	0,01	0,785	0,20	0,604	0,10	0,650	0,14	0,369	-0,05	0,084
$x_1 \times x_3$	-0,02	0,912	-0,07	0,324	-0,02	0,321	-0,10	0,431	-0,08	0,130	-0,58	0,166	0,68	0,025	0,21	0,190	-0,02	0,368
$x_2 \times x_3$	-0,13	0,345	-0,06	0,392	-0,00	0,898	-0,06	0,613	0,05	0,297	0,42	0,290	-0,10	0,654	-0,11	0,478	0,00	0,978

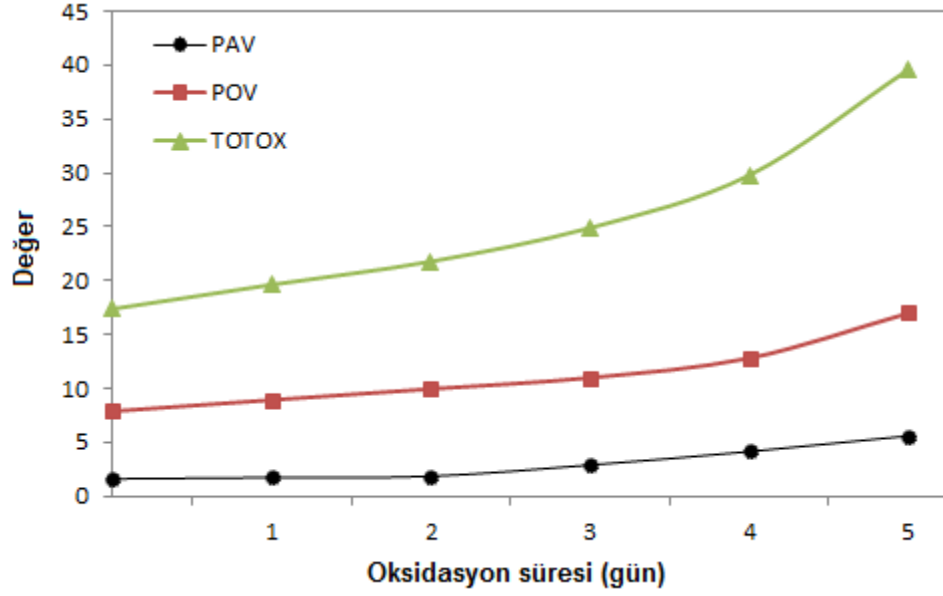
^a *P < 0.05 'de önemli; RC:regresyon katsayısı

4.6. Ürün Formülasyonunun Optimizasyonu ve Oksidatif Stabilité

Hem yüksek ürün verimi hem de yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan optimum ürün formülasyonu cevap yüzey metodu ile optimizasyonla belirlenmiştir. Model olarak seçilen 2.dereceden polinom eşitliği, ürün verimi değerlerini % 88 ve MEE değerlerini ise % 87 oranında açıklamıştır. Aynı anda hem ürün verimini (%70.13) hem de MEE (%85.70)'ni maksimize eden ürün formülasyonu; taşıyıcı matriste 75,5 g/100 g EKM MD/NL (70/30) ile 24,5 g/100 g EKM WPC içeren ve 15 g yağ/100 g EKM yağ yüklemesi yapılan formülasyon olarak belirlenmiştir. Bu formülasyonda yeniden üretilen ve % 71.40 ürün verimine, % 85.07 mikroenkapsülasyon etkinliğine sahip örnekler hızlandırılmış oksidatif stabilite testi için kullanılmıştır.

Oksidatif stabilite testi, oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırmak, dolayısıyla analiz süresini kısaltmak amacıyla yüksek depolama sıcaklığında yapılmıştır. Oksidatif stabilite genellikle, 60-65 °C gerçekleştirilen Schaal fırın testi veya 100 °C'de yapılan Rancimat testi ile yüksek sıcaklıklarda hızlandırılmış olarak test edilmektedir (Makhoul vd 2006). Elbette yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu testlerden elde edilen tahmin değerleri, yüksek sıcaklıklarda yağ oksidasyon kinetiği farklılaştığı için, oda sıcaklığındaki stabilite hakkında iyi derecede bir tahmin yapamayabilir. Ancak bu testler temel verilerin oluşturulması için hızlı ve basit tahminler yapabilmektedir.

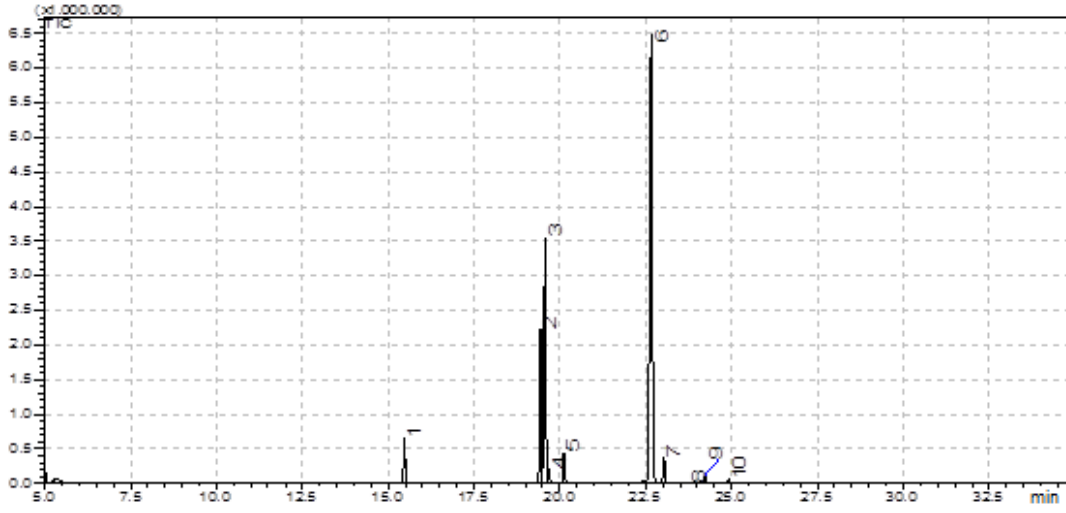
Mevcut araştırmamızda 60°C'de fırında gerçekleştirilen oksidatif stabilite testi, örneklerin toplam oksidasyon değeri (Totoks) 30'u aşana kadar devam ettirilmişdir. İşlem görmemiş nar çekirdek yağının peroksit ve p-anasidin değerleri sırasıyla, 7.89 meq/kg yağ ve 1.61 meq/kg yağ olarak belirlenmiştir. Mikroenkapsülasyon işleminden sonra peroksit değeri 8.95 meq/kg yağ, p-anasidin değeri ise 1.74 meq/kg yağ değerine ulaşmıştır. Sprey kurutma sonrasında örneklerin peroksit değeri CODEX-STAN 210-1999'a göre hâlâ kabul edilebilir seviyede (<15 meq/kg yağ) kalmıştır. Oksidatif stabilite testi süresince örneklerin peroksit değeri 8.95 – 17.01, p-anasidin değeri ise 1.74 - 5.60 meq/kg yağ arasında değişmiştir. Bu değerler örneklerin totoks değerini hesaplamak için kullanılmıştır. 60 °C'de depolama süresince örneklerin oksidatif stabilitesi azalmıştır. 4. günün sonunda totoks değeri 29.8 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 5. günün sonunda kabul edilebilir seviyeyi aşarak, 39.60 değerine ulaşmıştır (Şekil 4.12). Totoks değerinin bu kadar kısa süre içinde artması mikrokapsüllerin taşıyıcı matrisinde yapısal bir bozulmanın olabileceğini de göstermektedir. Bu nedenle oksidasyon testi bu noktada sonlandırılmıştır. Araştırmada elde edilen bulgular aynı yöntemi kullanan önceki çalışmalarda elde edilen bulgularla kısmen karşılaştırabilir bulunmuştur. Sun-Waterhouse vd (2011) enkapsüle edilmiş zeytinyağında 37°C'de 1 ay depolama sonrasında totoks değerinin 30'u aştığını bildirmektedir.



Şekil 4.12. NÇY mikrokapsüllerinin 60 °C’de depolanması esnasında peroksit (POV), p-anisidin (pAV) ve Totox değerlerindeki değişim (y- eksenini kesen 0. gün değerleri ham NÇY’na ait değerlerdir)

4.7. Hızlandırılmış Oksidasyon Testinin Yağ Asidi Kompozisyonu Üzerine Etkisi

Hızlandırılmış oksidasyon testinin NÇY mikrokapsüllerinin yağ asitleri bileşimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, piyasadan yeniden temin edilen başka bir marka NÇY optimum üretim şartlarında tekrar püskürterek kurutulmuştur. Bu bölümde kullanılan NÇY’nın işlenmeden önceki peroksit ve *p*-anisidin değerleri sırasıyla 8,47 meq/kg yağ ve 4.06 meq/kg yağ olarak belirlenmiştir. Ham nar çekirdek yağında belirlenen yağ asitleri metil esterleri Şekil 4.13’ de ve bunların GC kromatogram üzerindeki yüzdesel alanlarına ait ortalama değerler Çizelge 4.7’ de verilmiştir. Önceki çalışmalarda kullanılan NÇY ile bu bölümde kullanılan NÇY birbirinden farklı marka olmasına karşın, yağların yağ asitleri bileşimi profil olarak büyük oranda örtüşmüştür. Ancak GC kromatogram üzerindeki % alanları değişmiştir. Bu bölümde kullanılan NÇY’ında 3 adet doymuş (palmitik, stearik ve araşidik) ve 7 adet doymamış (cis-oleik, trans-oleik, linoleik, punisik, α -eleostearik, β -eleostearik ve gadoleik) yağ asidi tanımlanmıştır. Punisik asit yine başlıca yağ asidi olarak belirlenmiş ve GC kromatogramdaki pik alanlarının yaklaşık %55’lik kısmını oluşturmuştur. Bu değer, önceki bölümde kullanılan NÇY’ında tespit edilen ortalama punisik asit değerinden (%70) düşük bulunmuştur. Buna karşılık diğer yağ asitlerinin özellikle de doymuş yağ asidi yüzdesinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. İlk bölümde kullanılan NÇY’ında doymuş/doymamış yağ asidi oranı yaklaşık 0,1 iken bu oran sonradan kullanılan NÇY’ında 0,2 olmuştur.

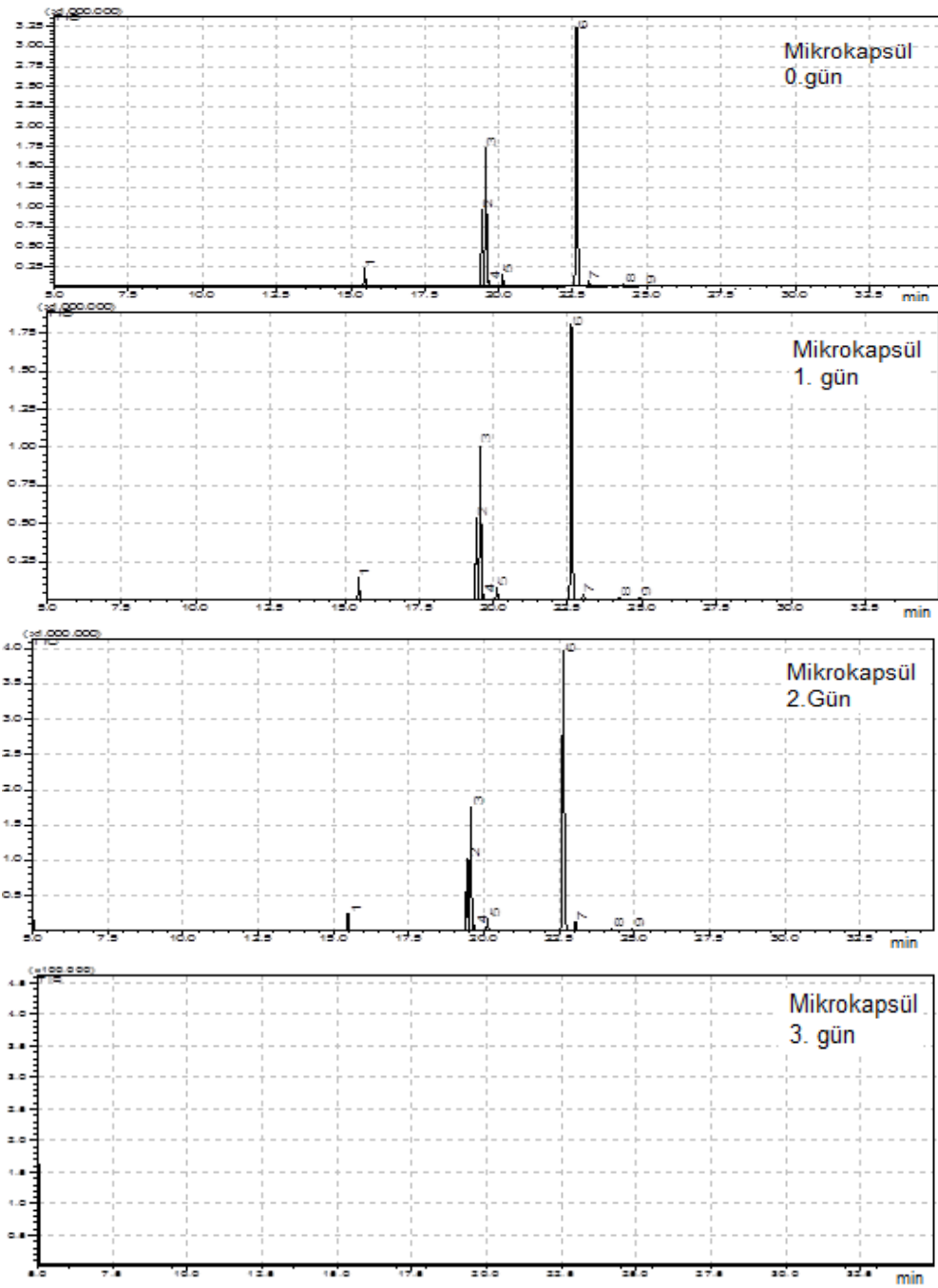


Şekil 4.13. Diğer marka nar çekirdek yağı yağ asitlerinin metil esterlerine ait gaz kromatogramı (1, palmitik asit; 2, stearik asit; 3, cis-oleik asit; 4, trans-oleik; 5, linoleik asit; 6, punisik asit; 7, α -eleostearik asit; 8, β -eleostearik asit; 9, araşidik asit; 10, gadoleik asit)

Çizelge 4.7. Diğer marka ham NÇY'nın yağ asitlerinin GC kromatogram üzerindeki yüzdesel alanları

Yağ asidi	% Alan
Palmitik (C16:0)	3,32
Stearik (C18:0)	12,87
Cis-oleik (C18:1; 9c)	22,32
Trans-oleik (C18:1; 9t)	1,07
Linoleik (C18:2)	2,36
Punisik (C18:3; 9c, 11t, 13c)	54,62
α -eleostearik (C18:3; 9c, 11t, 13t)	2,29
β -eleostearik (C18:3; 9t, 11t, 13t)	0,06
Araşidik (C20:0)	0,68
Gadoleik (C20:1)	0,41

Optimum şartlarda üretilen püskürterek kurutulmuş NÇY eşit miktarlara ayrılarak, 60°C'de 5 gün süreyle depolanmış ve hızlandırılmış oksidasyonun, NÇY mikrokapsüllerinin yağ asidi bileşimi üzerine etkisi ilk 3 günlük depolama periyodu için Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Hızlandırılmış oksidasyonun NÇY mikrokapsüllerinin yağ asidi bileşimi üzerine etkisini gösteren GC kromatogramları

Şekil 4.14' ten görüldüğü üzere 60°C'de depolama, NÇY mikrokapsüllerinin yağ asidi bileşimi üzerine olumsuz etki etmiş ve oksidasyona bağlı olarak 3. günden itibaren GC kromatogramında herhangi bir yağ asidi tespit edilememiştir. Depolama süresince tespit edilen yağ asitlerinin GC kromatogramındaki % alanları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

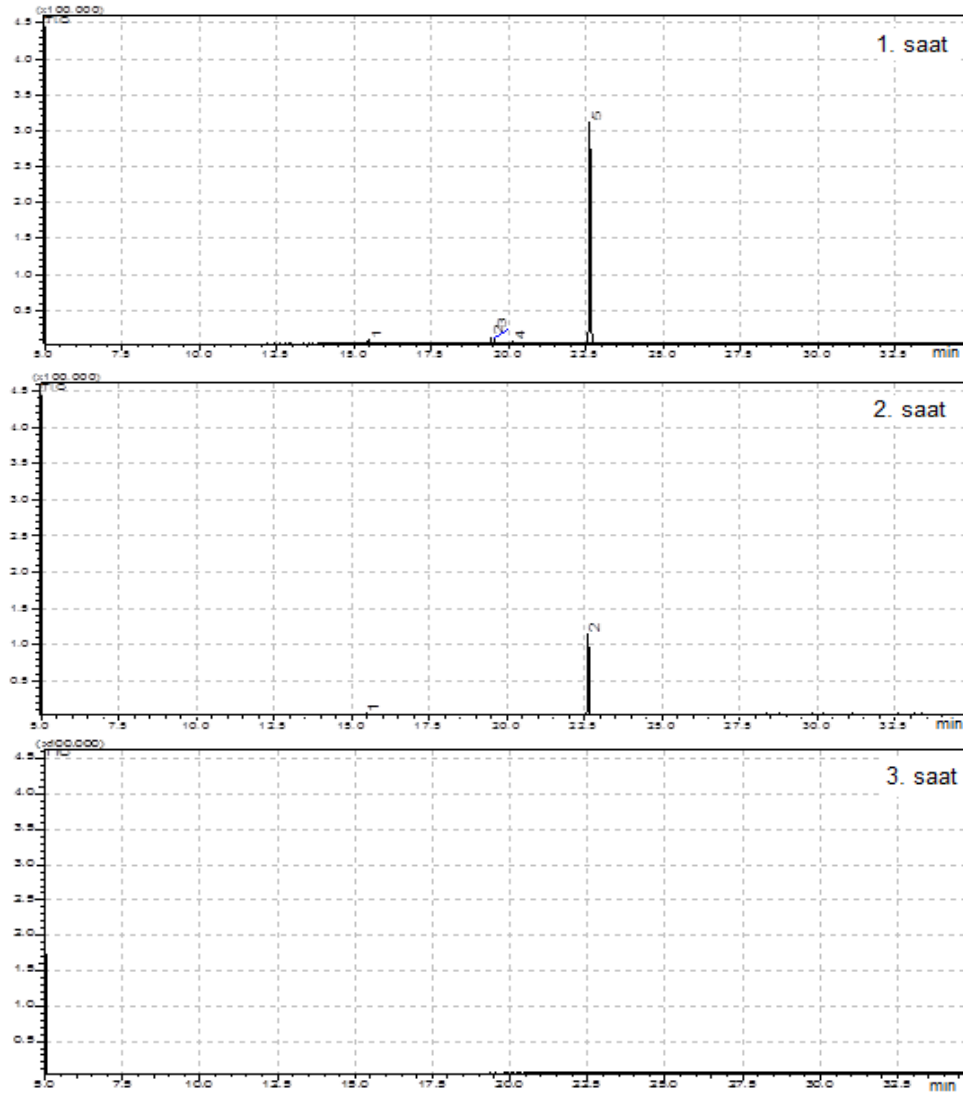
Çizelge 4.8. NÇY mikrokapsüllerinde depolama süresince yağ asitlerinin ortalama değişimi

Yağ asidi	% Alan			
	0. gün	1. gün	2. gün	3. gün
Palmitik (C16:0)	2,67	2,88	3,13	-
Stearik (C18:0)	11,54	13,07	13,12	-
Cis-oleik (C18:1; 9c)	22,2	25,35	26,8	-
Trans-oleik (C18:1; 9t)	0,82	0,89	0,75	-
Linoleik (C18:2)	1,89	1,89	1,76	-
Punisik (C18:3; 9c,11t,13c)	58,52	54,06	53,22	-
α -eleostearik (C18:3; 9c,11t,13t)	1,72	1,14	0,78	-
β -eleostearik (C18:3; 9t,11t,13t)	-	-	-	-
Araşidik (C20:0)	0,39	0,45	0,25	-
Gadoleik (C20:1)	0,25	0,27	0,19	-
Doymuş /Doymamış oranı	0,17	0,19	0,20	

Yüksek sıcaklıkta depolamanın, mikrokapsüllerdeki yağın oksidasyonunu hızlandırdığı önceki bölümde peroksit ve p-anisidin değerlerindeki artışla izlenmişti. Çalışmanın bu bölümünde yağ asitleri için elde edilen sonuçlar da depolamanın 3. gününden itibaren örneklerin ileri derecede oksidasyona maruz kaldığını göstermektedir. Büyük oranda doymamış yağ asidi içeren NÇY'nın mikrokapsül içinde de olsa, ki mikrokapsül yapısının da 60°C'de depolama esnasında bozulabileceği, dolayısıyla da yağın kolayca okside olabileceği görülmüştür.

Bu bölümde depolamaya alınan toz örneklerden klasik yöntemle peroksit tayini için yeterli miktarda yağ ekstrakte edilemediğinden, bu örneklerde peroksit ve p-anisidin tayini yapılmamıştır. Ancak araştırmanın ulaşabileceği sonuçlar hakkında öngörü oluşturmak amacıyla, 60°C'de depolamanın ham NÇY'nın yağ asitleri bileşimi ve peroksit değeri üzerindeki etkisi çalışmadan bağımsız olarak incelenmiştir. Bu amaçla yukarıdaki depolama şartlarında işlenmemiş NÇY kapağı açık şekilde bir şişe içinde tutulmuş ve 1., 2., 3., ve 4. saatlerde örnekleme yapılarak, yağ asitleri bileşimi aynı şartlarda analiz edilmiştir. Elde edilen GC kromatogramları Şekil 4.15' de ve yağ asitleri % alanları da Çizelge 4.9' da verilmiştir.

Yüksek sıcaklıkta depolama, açık olarak saklanan NÇY'nın kalitesini olumsuz etkilemiş ve daha 1. saat içinde yağ asitlerinin büyük bölümü kaybedilmiştir. Depolamanın 3. saatinden itibaren ise GC kromatogram üzerinde herhangi bir yağ asidi metil esteri tespit edilememiştir. Ham yağda 8,46 meq/kg yağ olan peroksit değerinin, 3. ve 4. saatlerde alınan örneklerde yapılan analizlerde sırasıyla 26,76 meq/kg yağ ve 28,87 meq/kg yağ değerlerine ulaştığı, dolayısıyla CODEX-STAN 210-1999' da belirtilen tüketilebilir limitin (<15 meq/kg yağ) neredeyse iki katına çıktığı görülmüştür. Bu bakımdan değerlendirildiğinde mikroenkapsülasyonun NÇY'nın korunmasındaki etkinliği daha açık görülmektedir.



Şekil 4.15. 60°C' de depolamanın ham NÇY'nın yağ asitleri bileşimi üzerine etkisini gösteren GC kromatogramları

5. SONUÇ

Mevcut araştırmada cevap yüzey metodu ile optimizasyon yöntemi kullanılarak sprey kurutulmuş nar çekirdek yağı mikroenkapsüllerinin temel özellikleri üzerine taşıyıcı madde bileşimi ve yağ yükleme miktarının etkisi incelenmiştir. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Model olarak seçilen 2.dereceden polinom eşitliği çözünürlük değerleri haricinde tüm veriler için yüksek ($R^2>86$) oranda uygunluk göstermiştir.
- En yüksek ürün verimi sadece nişasta türevleri içeren taşıyıcı matris ile 30 g/100 g EKM yağ içeren ürün formülasyonu ile sağlanmıştır. Buna karşılık en yüksek MEE taşıyıcı matriste MD/NL ile WPC ortak kullanıldığında ve 15 g /100 g EKM yağ ilavesinde elde edilmiştir. Hem ürün verimini (%70.13) hem de MEE (%85.70)'ni maksimize eden ürün formülasyonu; taşıyıcı matriste 75.5 g/100 g EKM MD/NL (70/30) ile 24.5 g/100 g EKM WPC içeren ve 15 g yağ/100 g EKM yağ yükleme yapılan formülasyon olarak belirlenmiştir.
- Kabul edilebilir seviyelerde ürün geri kazanımı ve aynı zamanda yeterli MEE için, sprey kurutmaya yağ enkapsülasyonunda karbonhidrat/protein oranı 3/1 ve yağ yükleme miktarı %15-20 EKM şeklinde önerilebilir.
- Araştırma sonuçları uygun taşıyıcı matris seçildiğinde sprey kurutma esnasında NÇY'nin yapısının önemli ölçüde değişmediğini göstermiştir. Hem işlenmemiş NÇY'de hem de enkapsüle edilmiş NÇY'de punisik asit majör yağ asidi olarak belirlenmiştir.
- Püskürterek kurutmaya mikroenkapsülasyon esnasında tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri korunmuştur. Doymuş/doymamış yağ asit oranı işlemeyle değişmeyerek 0.1 değerinde kalmıştır.
- Optimum ürün formülasyonunda üretilen NÇY mikrokapsüllerinin peroksit değeri <15 meq/kg yağ olarak kabul edilir seviyelerde kalmıştır. Bununla birlikte 5.günün sonunda yüksek depolama sıcaklığında (60°C) oluşan oksidasyon ürünlerinin seviyesi kabul edilir limitlerin (totoks değeri > 30) üzerine çıkmıştır.
- Yüksek depolama sıcaklığı (60°C), NÇY mikrokapsüllerinin yağ asidi bileşimi üzerine olumsuz etki etmiş ve yağ asitlerinin büyük bölümü 3. günden itibaren yitirilmiştir. Ancak, aynı şartlarda açıkta depolanan ham NÇY'nin, daha 1. saat içinde yağ asitlerini yitirmeye başladığı dikkate alındığında, mikroenkapsülasyonun yağları oksidasyona karşı korumadaki etkinliği daha net olarak görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- ABBASI, H., REZAEI, K., EMAMDJOMEH, Z., SEYYED, M. and MOUSAVI, E. 2008. Effect of various extraction conditions on the phenolic contents of pomegranate seed oil. *European Journal Lipid Science and Tcehnology*. 110: 435–440.
- ADACHIA, S., IMAOKAA, H., ASHIDAB, H., MAEDAB, H. and MATSUNOA, R. 2004. Preparation of microcapsules of w/o/w emulsions containing a polysaccharide in the outer aqueous phase by spray-drying. *European Journal Lipid Science and Tcehnology*. 106: 225–231.
- ADHAMI, M., KHAN, N. and MUKHTAR, H. 2009. Cancer chemoprevention by pomegranate: laboratory and clinical evidence. *Nutrition and Cancer*. 61: 811-815.
- ADHIKARI, B., HOWES, T., BHANDARI, B. R. and LANGRISH, T. A. G. 2009. Effect of addition of proteins on the production of amorphous sucrose powder through spray drying. *Journal of Food Engineering*. 94: 144–153.
- AHN, P., KIM, Y. M., LEE, E. M., SEO, K. W. and LEE, K. M. 2008. Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. *Food Chemistry*, 107: 98–105.
- AGHBASHLO, M., MOBIL, H., RAFI, S. and MADADLOU, A. 2012. Optimization of emulsification procedure for mutual maxi- mizing the encapsulation and exergy efficiencies of fish oil microencapsulation. *Powder Technology*. 225: 107–117.
- ANONİM. 2001. <http://www.internationaloliveoil.org/downloads/testing8eng.pdf> (Erişim Tarihi 06.12.2010).
- ANONİM. 2010. Bitkisel üretim istatistikleri. (www.tuik.gov.tr).
- ANONİM. 2014. www.harbiforum.org, onikibilgi.com/nar-cekirdegi-yagi-faydalari.
- ANONİM. 2014. <http://www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/nar/nar.htm>
- ANONYMOUS. 2014. http://eu.foodinnovation.com/extranet/pdfs/euro/docreflib/N-LOK_FEATURES_EN.pdf.
- ARTÉS, F., TUDELA, A. and VILLAESCUSA, R. 2000. Thermal postharvest treatments for improving pomegranate quality and shelf life. *Postharvest Biology and Technology*. 18: 245-251.

- ASADPOUR, E., BOROUSHAKI, M. T., SADEGHNIA, H. 2010. Protective effect of pomegranate seed oil against gentamicin induced nephrotoxicity in rat. *Toxicology Letters*. 196: 232. doi:10.1016/j.toxlet.2010.03.777.
- BANGS, E. and REINECCIUS, G. A. 1990. Characterization of selected materials for lemon oil encapsulation by spray drying. *Journal of Food Science*. 55 (5): 1356-1358.
- BAE, K. and LEE, S. J. 2008. Microencapsulation Of Avocado Oil By Spray Drying Using Whey Protein And Maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*. 25 (8): 549-560.
- BARBOSA- CÁNOVAS, G. V., ORTEGA-RIVAS, E., JULIANO, P. and YAN, H. 2005. Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality. *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York.
- BERISTAIN, C. I., GARCÍA, H. S. and VERNON-CARTER, E. J. 2001. Spray-Dried Encapsulation Of Cardamom (*Elettaria cardamomum*) Essential Oil With Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*. 34 (6): 398-401.
- BODUR, İ. ve YURDAGEL, U. 1986. Nar Konsantresinin Donmus ve Kimyasal Katkılanmış Olarak Soğukta Depolanması Sırasında Meydana Gelen Değişmeler Üzerinde Bir Arastırma. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*. 4 (2): 11-27.
- BOYIDDLE, C., SNARRENBURG, C. F., ADKINS-RIECK, C. L., BASSAGANYA-RIERA C. K., HONTECILLAS, R., LAWRENCE, P., BRENNAN, J. T. and DVORAK, B. 2012. Pomegranate seed oil reduces intestinal damage in a rat model of necrotizing enterocolitis. *American Journal Of Physiology-Gastrointestinal And Liver Physiology*. 303 (6): G744-G751.
- CAI, Y. Z. and CORKE, H. 2000. Production and Properties of Spray-dried Amaranthus Betacyanin Pigments. *Journal of Food Science*. 65 (7):1248-1252.
- CALVO, P., CASTANO, A., HERNANDEZ, M. and GONZALEZ-GOMEZ, D. 2011. Effects of microcapsule constitution on the quality of microencapsulated walnut oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 113: 1273-1280.
- CALVO, P., CASTANO, A., HERNANDEZ, M. and GONZALEZ-GOMEZ, D. 2010. Microencapsulation of extra-virgin olive oil by spray drying: Influence of wall material and olive quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 112: 852-858.

- CARNEIRO, H., TONON, R., GROSSO, C. R. F. and HUBINGER, M. D. 2013. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *Journal of Food Engineering*. 115: 443-451.
- CHATTOPADHYAYA, S., SINGHAL, R. S. and KULKARNI, P. R. 1998. Oxidised Starch as Gum Arabic Substitute for Encapsulation of Flavours. *Carbohydrate Polymers*. 37: 143-144.
- DE MELO, I. L. P., DE CARVALHO, E. B. T., DE OLIVEIRA, E., SILVA, A. M. and MANCINI-FILHO, J. 2010. Effects of Pomegranate Seed Oil on Lipoperoxidation and Activity of Antioxidant Enzymes in Liver and Brain of Rats. *Free Radical Biology and Medicine*. 49: 189. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2010.10.542.
- DE OLIVEIRA, M. A., MAIA, G. A., DE FIGUEIREDO, R. W., DE SOUZA, A. C. R., DE BRITO, E. S. and DE AZEREDO, H. M. C. 2009. Addition of cashew tree gum to maltodextrin-based carriers for spray drying of cashew apple juice. *International Journal of Food Science and Technology*. 44 (3): 641-645.
- DESAI, K. G. H. and JIN, P. H. 2005. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. *Drying Technology*. 23 (7): 1361-1394.
- DEWETTINCK, K., DEROO, L., MESSENS, W. and HUYGHEBAERT, A. 1998. Agglomeration Tendency during Top-spray Fluidized Bed Coating with Gums. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*. 31: 576-584.
- DRUSCH, S., SERFERT, Y. and SCHWARZ, K. 2006. Microencapsulation of fish oil with n-octenylsuccinate-derivatised starch: Flow properties and oxidative stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 108: 501-512.
- DRUSCH, S. and BERG, S. 2008. Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying: Localisation, determination and impact on oxidative stability. *Food Chemistry*. 109: 17-24.
- FADAVI, A., BARZEGAR, M. and AZIZI, M. H. 2006. Determination of Fatty Acids and Total Lipid Content in Oilseed of 25 Pomegranates Varieties Grown in Iran. *Journal of Food Composition and Analysis*. 19 (6): 676-680.
- FARIA, A. and CALHAU, C. 2010. Pomegranate in Human Health: An Overview. *Bioactive Foods in Promoting Health*. 551-563: doi:10.1016/B978-0-12-374628-3.00036-0.
- FRASCARELI, E., SILVA, V. M., TONON, R. V. and HUBINGER, M. D. 2012. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioprocess Processing*. 90: 413-424.

- FUCHS, M., TURCHIULI, C., BOHIN, M., CUVELIER, M.E., ORDONNAUD, C., PEYRAT-MAILLARD, M. N. and DUMOULIN, E. 2006. Encapsulation of Oil in Powder Using Spray Drying and Fluidised Bed Agglomeration. *Journal of Food Engineering*. 75 (1): 27-35.
- GHARSALLAOUI, A., ROUDAUT, G., CHAMBIN, O., VOILLEY, A. and SAUREL, R. 2007. Applications Of Spray-Drying In Microencapsulation Of Food Ingredients: An Overview. *Food Research International*. 40 (9): 1107-1121.
- GIL, M. I., TOMÁS-BERBERÁN, F. A., HESS-PIERCE, B., HOLCROFT, D. M. and KADER, A. A. 2000. Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48: 4581-4589.
- GODARA, N. R. and GODARA, R. K. 1991. Assesment of new germplast of pomegranate at Hisar. *Haryana Journal of Horticultural Sciences*. 20: 197-202.
- GOULA, A. and ADAMOPOULOS, K. G. 2012. A method for pomegranate seed application in food industries: Seed oil encapsulation. *Food and Bioproducts Processing*. 90: 639-652.
- GOULA, A. M. 2013. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil - Kinetic modeling. *Journal Of Food Engineering*. 117 (4): 492-498.
- GÖLÜKÇÜ, M., TOKGÖZ, H. ve KIRALAN, M. 2008. Ülkemizde yetiştirilen önemli nar (*Punica granatum*) çeşitlerine ait çekirdeklerin bazı özellikleri. *Gıda*. 33 (6): 281-290.
- GROSSMANN, M. E., MIZUNO, N. K., SCHUSTER, T. and CLEARY, M. P. 2010. Punicic acid is an ω -5 fatty acid capable of inhibiting breast cancer proliferation. *International Journal of Oncology*. 36 (2): 421-426.
- HERNANDEZ, F., MELGAREJO, P. MARTINEZ, J. J. MARTINEZ, R. and LEGUA, P. 2011. Fatty acid composition of seed oils from important Spanish pomegranate cultivars. *Italian Journal of Food Science*. 23 (2): 188-193.
- HERNANDEZ, F., MELGAREJO, P., OLIAS, J. M. and ARTES, F., 1998. Fatty Acid Composition and Total Lipid Content of Seed Oil from Three Commercial Pomegranate Cultivars. Symposium on Production, Processing and Marketing of Pomegranate in the Mediterranean Region: Advances in Research and Technology. Zaragoza, Spain. 15-17: 205-209.

- JAFARI, S. M., HE, Y. H. and BHANDARI, B. 2007. Role of powder particle size on the encapsulation efficiency of oils during spray drying. *Drying Technology*. 25: 1081–1089.
- JAFARI, S. M., ASSADPOOR, E., HE, Y. and BHANDARI, B. 2008. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying Technology: An International Journal*. 26 (7): 816 - 835.
- JIMENEZ, M., GARCIA, H. S. and BERISTAIN, C. I. 2004. Spray-Drying Microencapsulation and Oxidative Stability Of Conjugated Linoleic Acid. *European Food Research Technology*. 219: 588-592.
- JING, P., YE, T., SHI, H. and SLAVIN, M. 2012. Antioxidant properties and phytochemical composition of China-grown pomegranate seeds. *Food Chemistry*. 132 (3): 1457–1464.
- KOLANOWSKI, W., ZIOLKOWSKI, M., WEISSBRODT, J., KUNZ, B. and LAUFENBERG, G. 2006. Microencapsulation of fish oil by spray drying-impact on oxidative stability. Part 1. *European Food Research and Technology*. 222: 336-342.
- KARACA, A., LOW, N. and NICKERSON, M. 2013. Encapsulation of Flaxseed Oil Using a Benchtop Spray Dryer for Legume Protein-Maltodextrin Microcapsule Preparation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 61: 5148-5155.
- KARGEL, B. C. W. 2000. Effect of Polymeric Phase Transitions on the Controlled Release and Oxidative Stability of Flavor Model Systems Encapsulated in Traditional Carbohydrate Carriers, (PhD Thesis). Faculty of the Graduate School of the University of Minnesota.
- KAUFMAN, M. and WIESMAN, Z. 2007. Pomegranate oil analysis with emphasis on MALDI-TOF/MS Triacylglycerol Fingerprinting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55 (25): 10405-10413.
- KAYAHAN, M. 1998. Lipidler. In: İ. Saldamlı (Ed.). Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- KING, A. H. 1995. Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. *American Chemical Society*. DOI: 10.1021/bk-1995-0590.ch003.
- KINIK, Ö., KAVAS, G. ve YILMAZ, E. 2003. Mikroenkapsülasyon tekniği ve süt teknolojisindeki kullanım olanakları. *Gıda*. 4 (28): 401-407.

- KOÇ, M., SAKİN, M. ve KAYMAK-ERTEKİN, F. 2010. Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 16 (1): 79-90.
- KOHNO, H., SUZUKI, R., YASUI, Y., HOSOKAWA, M., MIYASHITA, K. and TANAKA, T. 2004. Pomegranate seed oil rich in conjugated linolenic acid suppresses chemically induced colon carcinogenesis in rats. *Cancer Science*. 95: 481–486.
- KRISHNAN, S., BHOSALE, R. and SINGHAL, R. S. 2005. Microencapsulation of Cardamom Oleoresin: Evaluation of Blends of Gum Arabic, Maltodextrin and a Modified Starch as Wall Materials. *Carbohydrate Polymers*. 61: 95-102.
- KURT, H. ve ŞAHİN, G. 2013. Bir Ziraat Coğrafyası Çalışması: Türkiye’de Nar (*Punica granatum* L.) Tarımı. *Marmara Coğrafya Dergisi*. 27: 551-574.
- LIU, G., XU, X., HAO, Q. and GAO, Y. 2012. Supercritical CO₂ extraction optimization of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil using response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology*. 42: 1491–1495.
- MARTINEZ, H. F., REVILLA, O. G. and VELAZQUEZ, G. T. 2004. Optimal spray-drier encapsulation process of orange oil. Drying. Proceedings of the 14th International Drying Symposium. Brezilya, A: 621-627.
- MAKHOUL, H., GHADDAR, T. and TOUFEILI, I. 2006. Identification of some rancidity measures at the end of the shelf life of sunflower oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 108: 143–148.
- MELO, I. L. P., CARVALHO, E. B. T. and MANCINI-FILHO, J. 2014. Pomegranate Seed Oil (*Punica granatum* L.): A Source of Punicic Acid (Conjugated α -Linolenic Acid). *Journal of Human Nutrition and Food Science*. 2 (1): 1024.
- MOHAGHEGHI, M., REZAEI, K. and LABBAFI, M. 2011. Pomegranate seed oil as a functional ingredient in beverages. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 113: 730-736.
- MOL, S. 2008. Balık yağı tüketimi ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Journal of Fisheries Sciences*. 2 (4): 601-607.
- OMAR, K. A., SHAN, L., ZOU, X., SONG, Z. and WANG, X., 2009. Effects of two emulsifiers on yield and storage of flaxseed oil powder by response surface methodology. *Pakistan Journal of Nutrition*. 8 (9): 1316–1324.
- ONUR, C. 1988. Nar. *Derim*. 5: 147-192.

- ONUR, C. 1990. Nar yalnızca meyve değil, bir endüstri bitkisi. *ATSO Dergisi*. 34.
- ÖZKAL, N. 1993. *Punica granatum* L. (Nar) Bitkisinin Kimyasal Bileşimi ve Biyolojik Aktiviteleri. *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi*. 22: 1-2.
- ÖZTÜRK, N., ULUSOY, M. R., ve BAYHAN, E. 2005. Doğu Akdeniz Bölgesi Nar Alanlarında Saptanan Zararlılar ve Doğal Düşman Türleri. *Türkiye Entomoloji Derneği ve Dergisi*. 29 (3): 225-235.
- QUISPE-CONDORI, S., SALDANA, M. D. A. and TEMELLI, F. 2011. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. *LWT – Food Science and Technology*. 44: 1880–1887.
- PARTANEN, R., HAKALA, P., SJÖVALL, O., KALLIO, H. and FORSSELL, P. 2005. Effect of Relative Humidity on the Oxidative Stability of Microencapsulated Sea Buckthorn Seed Oil. *Journal of Food Science*. 70 (1): E37-E43.
- PARTANEN, R., RAULA, J., SEPPANEN, R., BUCHERT, J., KAUPPINEN, E. and FORSSELL, P. 2008. Effect of Relative Humidity on Oxidation of Flaxseed Oil in Spray Dried Whey Protein Emulsions. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 56 (14): 5717-5722.
- PEKER, H. A. S. 2011. Mikroenkapsülasyon ve Süt Teknolojisinde Kullanım Alanları. *Akademik Gıda*. 6 (9): 70-80.
- POYRAZOGLU, E., GOKMEN, V. and ARTIK, N. 2002. Organic acids and phenolic compounds in pomegranates (*Punica granatum* L.) grown in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*. 15: 567-575.
- RE, M. I. 1998. Microencapsulation by Spray Drying. *Drying Technology*. 16: 1195-1236.
- SAXENA, A. K., MANAN, J. K. and BERRY, S. K. 1987. Pomegranates; post-harvest technology, chemistry and processing. *Indian Food Packer*. 41: 43-60.
- SCHUBERT, S.Y., LANSKY, E. P. and NEEMAN, I. 1999. Antioxidant and eicosanoid inhibition properties of pomegranate seed oil and fermented juice flavonoids. *Journal of Ethnopharmacology*. 66: 11-17.
- SEN, G., SANTINATH, M. and PRABIR, G. 2012. Microencapsulation of conjugated linolenic acid-rich pomegranate seed oil by an emulsion method, *Food Science and Technology International*. 18: 549-558.

- SHEU, T. Y. and ROSENBERG, M. 1998. Microstructure of micro- capsules consisting of whey proteins and carbohydrates. *Journal of Food Science and Technology*. 63: 491–494.
- SUN-WATERHOUSE, D., ZHOU, J., MISKELLY, G. M. , WIBISONO, R. and WADHWA, S. S. 2011. Stability of encapsulated olive oil in the presence of caffeic acid. *Food Chemistry*. 126: 1049-1056.
- ŞİMŞEK, N., KARADENİZ, A., ve BAYRAKTAROĞLU, A. G. 2009. Ratlarda Periferik Kan Hücreleri Üzerine L-karnitin, Arı Sütü ve Nar Çekirdeğinin Etkileri. *Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*. 15 (1): 63-69.
- SAHIN-NADEEM, H., TORUN, M. and OZDEMIR, F. 2011. Spray drying of the mountain tea (*Sideritis stricta*) water extract by using different hydrocolloid carriers. *LWT-Food Science and Technology*. 44: 1626-1635.
- ŞAHİN, H. 2009. Dağ çayından (*Sideritis stricta*) çözünür (instant) bitki çayı üretim olanaklarının araştırılması. Doktora Tezi. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- THIRUNDAS, R., GADHE, K. S. and SYED, I. H. 2012. Optimization of wall material concentration in preparation of flaxseed oil powder using response surface methodology. *Journal of Food Processing and Preservation*. 38 (3): 889-895.
- TIAN, Y., XU, Z. and ZHENG, B. 2013. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. *Ultrasonics Sonochemistry*. 20 (1): 202–208.
- TOI, M., BANDO, H., RAMACHANDRAN, C., MELNICK, S. J., IMAI, A., FIFE, R. S., CARR, R. E., OIKAWA, T. and LANSKY, E. P. 2003. Preliminary studies on the anti- angiogenic potential of pomegranate fractions in vitro and in vivo. *Angiogenesis*. 6: 121–128.
- TONON, R. V., GROSSO, C. and HUBINGER, M. D. 2011. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*. 44: 282-289.
- TONON, R. V., PEDRO, R. B., GROSSO, C. R. F. and HUBINGER, M. D. 2012. Microencapsulation of Flaxseed Oil by Spray Drying: Effect of Oil Load and Type of Wall Material. *Drying Technology*. 30: 1491-1501.
- TONTUL, I. and TOPUZ, A. 2013. Mixture Design Approach in Wall Material Selection and Evaluation of Ultrasonic Emulsification in Flaxseed Oil Microencapsulation *Drying Technology*. 31: 1362-1373.

- TURCHIULI, C., FUCHS, M. and BOHIN, M. 2006. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*. 75: 27-35.
- VROEGRIJK, I. O. C. M., VAN DIEPEN, J. A., VAN DEN BERG, S., WESTBROEK, I., KEIZER, H., GAMBELLI, L., HONTECILLAS, R., BASSAGANYA-RIERA, J., ZONDAG, G. C. M., ROMIJN, J. A., HAVEKES, L. M. and VOSHOL, P. J. 2011. Pomegranate seed oil, a rich source of punicic acid, prevents diet induced obesity and insulin resistance in mice. *Food and Chemical Toxicology*. 49 (6): 1426-1430.
- YAMASAKI, M., KITAGAWA, T., KOYANAGI, N., CHUJO, H., MAEDA, H., KOHNO-MURASE, J., IMAMURA, J., TACHIBANA, H. and YAMADA, K. 2006. Dietary effect of pomegranate seed oil on immune function and lipid metabolism in mice. *Nutrition*. 22: 54–59.
- ZELLER, B. L., SALEEB, F. Z. and LUDESCHER, R. D. 1999. Trends in development of porous carbohydrate food ingredients for use in flavor encapsulation. *Trends in Food Science and Technology*. 9: 389-394.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Antalya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya’da tamamladı. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’ ne girdi. 2009 yılında Gıda Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Şubat 2010’ da Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’ nda yüksek lisans eğitimine başladı. Mart 2011’ de İstanbul Bahçelievler İlçe Gıda Tarım Hayvancılık Müdürlüğü’ ne atandı. Halen aynı kurumda Gıda Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.