

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

**KETEN TOHUMU YAĞININ PÜSKÜRTEREK KURUTMAYLA**  
**MİKROENKAPSÜLASYONU ÜZERİNE FARKLI TAŞIYICI MADDE VE**  
**EMÜLSİYON UYGULAMALARININ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**İsmail TONTUL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**2011**

**KETEN TOHUMU YAĞININ PÜSKÜRTEREK KURUTMAYLA  
MİKROENKAPSÜLASYONU ÜZERİNE FARKLI TAŞIYICI MADDE VE  
EMÜLSİYON UYGULAMALARININ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**İsmail TONTUL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez alışması Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2011.02.0121.008 proje numarasıyla desteklenmiştir.**

**2011**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KETEN TOHUMU YAĞININ PÜSKÜRTMELİ KURUTMAYLA  
MİKROENKAPSÜLASYONU ÜZERİNE FARKLI TAŞIYICI MADDE VE  
EMÜLSİYON UYGULAMALARININ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

İsmail TONTUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 23/12/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (.100.) not takdir edilerek  
Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ayhan TOPUZ (Danışman)

Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA



## ÖZET

### **KETEN TOHUMU YAĞININ PÜSKÜRTEREK KURUTMAYLA MİKROENKAPSÜLASYONU ÜZERİNE FARKLI TAŞIYICI MADDE VE EMÜLSİYON UYGULAMALARININ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**İsmail TONTUL**

**Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Ayhan TOPUZ**

**Aralık 2011, 85 Sayfa**

Bu çalışmada omega 3 yağ asitleri bakımından önemli bir kaynak olan keten tohumu yağı, farklı taşıyıcı maddeler ve emülsifikasyon yöntemleri kullanılarak mikrokapsüllere dönüştürülmüştür. Bu amaçla keten tohumu yağı, üç farklı karbonhidrat türevi (maltodekstrin, N-Lok, HiCap 100), iki farklı protein (sodyum kazeinat, peyniraltı suyu protein konsantresi) ve arap zıncığı kullanılarak, karışım desenine göre belirlenen üçlü kombinasyonlar şeklinde denenerek mikrokapsüllere dönüştürülmüş ve her karışımın en yüksek mikrokapsülasyon etkinliği sağlayan optimum oranları hesaplanmıştır. İki farklı emülsifikasyon yönteminin (klasik ve ultrasonik homojenizasyon), optimum taşıyıcı madde kombinasyonu kullanılarak elde edilen altı farklı karışım ile üretilen mikrokapsüllerin mikrokapsülasyon etkinliği ve verimi ile bazı kalite özellikleri (parçacık büyüklüğü dağılımı, nem miktarı, su aktivitesi, yığın yoğunluğu) üzerine etkileri belirlenmiştir. Optimum şartlarda üretilen mikrokapsüller ayrıca hızlandırılmış oksidasyona maruz bırakılmış ve bu koşullardaki oksidatif stabilitesi analiz edilmiştir. Oksidatif olarak en stabil olan kombinasyonun üretim şartları olan taşıyıcı madde konsantrasyonu, keten tohumu yağı oranı ve sonikasyon süresi parametreleri yanıt yüzey metodu kullanılarak optimize edilmiştir.

Karışım deseni sonuçlarına göre en yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan taşıyıcı madde kombinasyonları, maltodekstrin+sodyum kazeinat (4:1), N-Lok+sodyum kazeinat (4:1), HiCap 100+arap zankı (1:1), maltodekstrin+peyniraltı suyu protein konsantresi (4:1), N-Lok+arap zankı (1:3) ve HiCap 100+peyniraltı suyu protein konsantresi (4:1) olarak belirlenmiştir. Genel olarak ultrasonik emülsifikasyon ile üretilen mikrokapsüllerin, klasik emülsifikasyon ile üretilenlere göre daha küçük emülsiyon ve mikrokapsül parçacık büyüklüğü ile daha yüksek mikroenkapsülasyon etkinliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Taşıyıcı madde kombinasyonunun, emülsiyon parçacık büyüklüğünü değiştirmesine rağmen, mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğünde belirgin değişime yol açmadığı tespit edilmiştir.

Oksidatif olarak en stabil mikrokapsüllerin maltodekstrin+peyniraltı suyu protein konsantresi kombinasyonu ile üretilenler olduğu, buna karşın arap zankı içeren kombinasyonlar ile üretilen mikrokapsüllerin hızlı bir şekilde okside olduğu saptanmıştır. Genel olarak oksidatif stabilitenin, yüzey yağ miktarından daha çok taşıyıcı madde kombinasyonu ile ilişkili olduğu anlaşılmıştır.

Yanıt yüzey metodu sonuçlarına göre %20 taşıyıcı madde konsantrasyonu, %35.1 keten tohumu yağı oranı ve 120 saniye sonikasyon süresi ile %90.2 mikroenkapsülasyon etkinliği ve %60.0 mikroenkapsülasyon verimi elde edilebileceği belirlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Keten tohumu yağı, püskürterek kurutma, mikroenkapsülasyon, karışım deseni, taşıyıcı madde, oksidasyon, yanıt yüzey metodu

**JÜRİ:**

Doç. Dr. Ayhan TOPUZ (Danışman)

Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF EFFECTS OF DIFFERENT WALL MATERIALS AND EMULSIFICATION APPLICATIONS ON MICROENCAPSULATION OF FLAXSEED OIL BY SPRAY DRYING**

**İsmail TONTUL**

**M. Sc. Thesis in Food Engineering**

**Adviser: Assoc. Prof. Dr. Ayhan TOPUZ**

**December, 2011, 85 pages**

In this study, flaxseed oil an important source of omega-3 fatty acids, was microencapsulated using different wall materials and emulsification methods. On this purpose, flaxseed oil was microencapsulated by using three carbohydrate derivatives (maltodextrine, N-Lok, HiCap 100), two proteins (sodium caseinate, whey protein concentrate) and gum arabic in triple combinations determined by mixture design and optimal ratio of each components which provided the maximum microencapsulation efficiency was calculated for each combinations. Effects of different emulsification methods (classical and ultrasonic homogenization) on microencapsulation efficiency, yield and some quality characteristics (particle size, moisture content, water activity, bulk density) of microcapsules, produced by using six different optimum wall materials combinations, were determined. Oxidative stability of microcapsules, produced using by optimal combinations and also exposed to accelerated oxidation, were analyzed. Response surface methodology was employed to optimize the process conditions which were wall material concentration, flaxseed oil ratio and sonication time to obtain the combination, most stable to oxidation.

Optimal wall material combinations, determined according to results of mixture design, were maltodextrine/sodium caseinate (4/1), N-Lok/sodium caseinate (4/1), HiCap 100/gum arabic (1/1), maltodextrine/whey protein concentrate (4/1), N-Lok/gum

arabic (1:3) and HiCap 100/whey protein concentrate (4/1). Results revealed that, generally, microcapsules produced by ultrasonic homogenization had smaller emulsion and microcapsule particle size and higher microencapsulation efficiency compared to classical homogenization. Although the wall material combination was effective on emulsion particle size, it did not significantly affect microcapsule particle size.

It was determined that the most stable microcapsules to oxidation were produced with maltodextrine/whey protein concentrate, however, microcapsules produced with gum arabic combinations rapidly oxidized. Oxidative stability was found to be more dependent to wall material compositions than surface oil content.

According to the response surface methodology results, 90.2 % microencapsulation efficiency and 60.0% microencapsulation yield could be obtained using 20% wall material concentration, 35.1% flaxseed oil and 120 s of sonication time.

**KEYWORDS:** Flaxseed oil, spray drying, microencapsulation, mixture design, wall material, oxidation, response surface methodology

**COMMITTEE:**

Assoc. Prof. Dr. Ayhan TOPUZ (Adviser)

Assoc. Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Assoc. Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA

## ÖNSÖZ

Son yıllarda bitkilerin içerdiği fonksiyonel bileşenlerin sağlık üzerine olumlu etkilerinin anlaşılması üzerine, doğal ürünlerin kullanımı artmıştır. Bununla birlikte doğada en yüksek  $\alpha$ -linolenik asit içeren gıda olması nedeniyle keten tohumu yağının da kullanımı artmıştır. Ancak keten tohumu yağı, yüksek oranda doymamış yağ asidi içermesi nedeniyle oksidasyona karşı oldukça hassastır. Oksidasyon sonucu yağların tat, koku ve görünüşünde istenmeyen değişiklikler gerçekleşmesinin yanı sıra insan sağlığı için tehlike oluşturabilecek zararlı bileşenler de oluşmaktadır. Bu çalışmada keten tohumu yağının dayanıklılığını arttırmak için kullanılacak en uygun taşıyıcı maddelerin, emülsifikasyon yönteminin ve işlem şartlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Böylece keten tohumu yağı gibi çevresel şartlara hassas yağların güvenle kullanılabilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ayhan TOPUZ'a (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), deneyimleriyle çalışmama yön veren değerli hocalarım Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR, Yrd. Doç. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM ve Yrd. Doç. Dr. İrfan TURHAN'a (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanlığı'na, araştırmamı maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi çalışanlarına, tezin gerçekleşmesi için maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Mehmet TORUN, Ebru Seda UFUK, Zeynep NALE, Atike Nur DURAK, Nisa DURAK, ve Ümmügülsüm GÜLCAN ile istatistik çalışmalarında değerli yardımları için Arş. Gör. Cüneyt DİNÇER'e, bu süreçte beni yalnız bırakmayan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Sultan ARSLAN'a ve tüm hayatım boyunca maddi, manevi büyük fedakarlıklar yaparak bu noktaya gelmemi sağlayan aileme, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

|  |      |
|--|------|
| ÖZET .....   | i    |
| ABSTRACT .....   | iii  |
| ÖNSÖZ .....  | v    |
| İÇİNDEKİLER.....   | vi   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....                                  | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | x    |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....  | xii  |
| 1. GİRİŞ .....   | 1    |
| 2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI .....                      | 3    |
| 2.1. Keten Tohumu ve Yağı Hakkında Genel Bilgiler .....              | 3    |
| 2.2. Omega-3 Yağ Asitleri Hakkında Genel Bilgiler .....              | 4    |
| 2.3. Doymamış Yağ Asitlerinin Oksidasyonu .....                      | 7    |
| 2.4. Mikroenkapsülasyon İşlemi .....                                 | 9    |
| 2.5. Mikroenkapsülasyon İşleminde Kullanılan Taşıyıcı Maddeler ..... | 12   |
| 2.5.1. Karbonhidratlar .....   | 13   |
| 2.5.2. Zamklar .....   | 15   |
| 2.5.3. Proteinler .....  | 16   |
| 2.6. Emülsifikasyon İşlemi .....                                     | 18   |
| 2.7. Karışım Dizaynı .....   | 19   |
| 2.8. Yağ Mikroenkapsülasyonunu Konu Alan Çalışmalar .....            | 21   |
| 3. MATERYAL VE METOT.....  | 25   |
| 3.1. Materyal .....  | 25   |
| 3.2. Metot.....  | 25   |
| 3.2.1. Uygun taşıyıcı kompozisyonlarının belirlenmesi .....          | 25   |
| 3.2.2. Emülsiyonların hazırlanması .....                             | 27   |
| 3.2.3. Püskürterek kurutma .....                                     | 28   |
| 3.2.4. Analizler .....   | 29   |

|   |    |
|---|----|
| 3.2.4.1. Mikroenkapsülasyon verimi .....  | 29 |
| 3.2.4.2. Nem miktarı ve su aktivitesi .....   | 30 |
| 3.2.4.3. Yüzey yağ miktarı ve mikroenkapsülasyon etkinliğinin belirlenmesi .....            | 30 |
| 3.2.4.4. Yığın yoğunluğu .....  | 31 |
| 3.2.4.5. Parçacık büyüklüğü dağılımı .....  | 31 |
| 3.2.4.6. Hızlandırılmış oksidasyon testi.....   | 31 |
| 3.2.5. Deneysel Tasarım .....   | 33 |
| 3.2.6. İstatistiksel Analiz .....   | 34 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....  | 35 |
| 4.1. Taşıyıcı Kombinasyonlarının Belirlenmesi .....   | 35 |
| 4.2. Emülsifikasyon İşleminin Etkisi .....  | 46 |
| 4.2.1. Emülsifikasyon yönteminin mikroenkapsülasyon etkinliği ve üzerine etkisi .           | 46 |
| 4.2.2. Emülsifikasyon yönteminin emülsiyon parçacık büyüklüğü dağılımı üzerine etkisi ..... | 48 |
| 4.3. Mikrokapsüllerin Kalite Özellikleri .....  | 53 |
| 4.3.1. Nem miktarı.....   | 53 |
| 4.3.2. Yığın yoğunluğu .....  | 55 |
| 4.3.3. Parçacık büyüklüğü dağılımı.....   | 57 |
| 4.4. Mikrokapsüllerin Oksidatif Stabilitesi .....   | 61 |
| 4.5. Püskürterek Kurutma Koşullarının Optimizasyonu .....                                   | 69 |
| 4.5.1. Taşıyıcı madde konsantrasyonunun işlem üzerine etkisi.....                           | 74 |
| 4.5.2. Ketan tohumu yağı oranının işlem üzerine etkisi .....                                | 74 |
| 4.5.3. Sonikasyon süresinin işlem üzerine etkisi .....                                      | 75 |
| 4.5.4. Cevap yüzey metodu ile belirlenen optimum işlem koşulları .....                      | 75 |
| 5. SONUÇ .....  | 77 |
| 6. KAYNAKLAR .....  | 79 |
| ÖZGEÇMİŞ  |    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|             |   |
|-------------|---|
| AB          | Avrupa Birliği                              |
| ABD         | Amerika Birleşik Devletleri                 |
| ALA         | $\alpha$ -Linolenik Asit                    |
| AZ          | Arap Zamkı                                  |
| CLA         | Konjuge Linoleik Asit                       |
| DE          | Dekstroz Eşdeğerliği                        |
| DHA         | Dokosahekzaenoik Asit                       |
| EKM         | Emülsiyondaki Kurumadde Miktarı             |
| EPA         | Eikosapentaenoik Asit                       |
| FDA         | Gıda ve İlaç Yönetimi                       |
| GC-MS       | Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrofotometresi |
| GRAS        | Genellikle Güvenli Olarak Kabul Edilen      |
| HAO         | Hacim Ağırlıklı Ortalama                    |
| HC          | HiCap 100                                   |
| KO          | Kareler Ortalaması                          |
| KYO         | Keten tohumu yağı oranı,                    |
| MD          | Maltodekstrin                               |
| ME          | Mikroenkapsülasyon Etkinliği                |
| MÖ          | Milattan Önce                               |
| MV          | Mikroenkapsülasyon verimi                   |
| NL          | N-Lok                                       |
| <i>p</i> AD | <i>p</i> -Anisidine Değerı                  |
| PAK         | Peyniraltı Suyu Protein Konsantresi         |
| PAP         | Peyniraltı Suyu Proteini/İzolatu            |
| PD          | Peroksit Değerı                             |
| SD          | Serbestlik Derecesi                         |
| SK          | Sodyum Kazeinat                             |
| SS          | Sonikasyon süresi                           |
| TMK         | Taşıyıcı madde konsantrasyonu,              |
| TV          | Totox Değerı                                |

|     |                          |
|-----|--------------------------|
| TYM | Toplam Yağ Miktarı       |
| UV  | Ultraviyole (Morötesi)   |
| ÜM  | Ürün Miktarı             |
| YAO | Yüzey Ağırlıklı Ortalama |
| YYM | Yüzey Yağ Miktarı        |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 2.1. Omega yağ asitlerinin molekül yapıları .....  | 4  |
| Şekil 2.2. ALA metabolizması .....   | 5  |
| Şekil 2.3. Püskürterek kurutma sistemi.....  | 10 |
| Şekil 2.4. Maltodekstrinin kimyasal yapısı .....   | 13 |
| Şekil 2.5. İşlenmemiş arap zıncı.....  | 16 |
| Şekil 2.6. 2, 3 ve 4 bileşenli basit şekilli ( <i>simplex shaped</i> ) karışım alanları.....                                   | 20 |
| Şekil 2.7. 3 ve 4 bileşenli düzensiz karışım alanının görünümü. ....   | 21 |
| Şekil 3.1. Karışım deseninin geometrik görünümü .....  | 26 |
| Şekil 3.2. Klasik homojenizasyon işleminin uygulama süresi ve hızıyla parçacık büyüklüğünün değişimi .....                     | 27 |
| Şekil 3.3. Sonikasyon işlemi süresince emülsiyon parçacık büyüklüğü ve sıcaklığı değişimi.....                                 | 28 |
| Şekil 4.1 MD/AZ/SK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği .....   | 38 |
| Şekil 4.2 HC/AZ/SK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği .....   | 39 |
| Şekil 4.3 NL/AZ/SK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği .....   | 40 |
| Şekil 4.4. MD/AZ/PAK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği ..... | 41 |
| Şekil 4.5. HC/AZ/PAK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği ..... | 42 |
| Şekil 4.6. NL/AZ/PAK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği ..... | 43 |
| Şekil 4.7. Farklı emülsifikasyon yöntemlerinin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi.....                                | 46 |
| Şekil 4.8. Farklı taşıyıcı madde ve emülsifikasyon uygulamalarının emülsiyon parçacık büyüklüğü üzerine etkisi.....            | 51 |
| Şekil 4.9. Farklı taşıyıcı madde ve emülsifikasyon uygulamalarının mikrokapsül parçacık büyüklüğü üzerine etkisi.....          | 59 |
| Şekil 4.10. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının peroksit değerleri.....  | 62 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 4.11. Mikro kapsüllerdeki keten tohumu yağının <i>p</i> -anisidin değerleri.....   | 64 |
| Şekil 4.12. Mikro kapsüllerdeki keten tohumu yağının totox değerleri .....   | 66 |
| Şekil 4.13. Hızlı oksidasyon testi sırasında yüzey yağ miktarı değişimi.....   | 67 |
| Şekil 4.14. Sonikasyon süresi (80 s) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu) .....          | 72 |
| Şekil 4.15. Keten tohumu yağı oranı (%30) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu) .....     | 72 |
| Şekil 4.16. Taşıyıcı madde konsantrasyonu (%30) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu..... | 72 |
| Şekil 4.17. Sonikasyon süresi (80 s) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon verimi üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu) .....             | 73 |
| Şekil 4.18. Keten tohumu yağı oranı (%30) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon verimi üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu) .....        | 73 |
| Şekil 4.19. Taşıyıcı madde konsantrasyonu (%30) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon verimi üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu) .....  | 73 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 2.1. <i>Acacia senegal</i> bitkisinden elde edilen arap zımkının genel kimyasal bileşimi .....   | 15 |
| Çizelge 3.1 Karışım desenine göre belirlenmiş taşıyıcı madde karışım oranları .....  | 26 |
| Çizelge 3.2. Box-Behnken deneme deseni değişkenlerinin parametreleri.....  | 33 |
| Çizelge 3.3. Box Behnken deneme planı .....  | 34 |
| Çizelge 4.1. Karışım desenine göre gerçekleştirilen denemelerde elde edilen mikroenkapsülasyon etkinlikleri .....  | 36 |
| Çizelge 4.2. Karışım desenlerine ait regresyon eşitlikleri ve uyumluluk düzeyleri .....  | 37 |
| Çizelge 4.3. En yüksek ME sağlayan taşıyıcı madde karışım oranları.....  | 45 |
| Çizelge 4.4. Optimum taşıyıcı madde kompozisyonu kullanılarak elde edilen mikrokapsüllerin kuadratik eşitlikleri üzerinden hesaplanan ve deneysel olarak gerçekleşen mikroenkapsülasyon etkinlikleri ..... | 45 |
| Çizelge 4.5. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi değerleri ait varyans analizi sonuçları.....   | 47 |
| Çizelge 4.6. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları .....        | 48 |
| Çizelge 4.7. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen emülsiyonların parçacık büyüklüğü verilerine ait varyans analizi sonuçları.....  | 52 |
| Çizelge 4.8. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen emülsiyonların parçacık büyüklüğü verileri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....                                | 52 |
| Çizelge 4.9. Mikrokapsüllerin nem miktarı .....  | 53 |
| Çizelge 4.10. Mikrokapsüllerin nem değerlerine ait varyans analiz sonuçları .....  | 53 |
| Çizelge 4.11. Mikrokapsüllerin su aktivitesi.....  | 54 |
| Çizelge 4.12. Mikrokapsüllerin su aktivitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....   | 55 |
| Çizelge 4.13. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin su aktivitesi değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....                                 | 55 |
| Çizelge 4.14. Yığın yoğunluğu sonuçlarına ait varyans analizi sonuçları .....  | 56 |

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 4.15. Yığın yoğunluğu verilerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları .....  | 57 |
| Çizelge 4.16. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü verilerine ait varyans analizi sonuçları.....                                   | 60 |
| Çizelge 4.17. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü verilerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ..... | 60 |
| Çizelge 4.18. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının peroksit değerinin değişimi .....  | 62 |
| Çizelge 4.19. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının <i>p</i> -anisidin değerinin değişimi ...  | 64 |
| Çizelge 4.20. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının totox değerinin değişimi .....   | 66 |
| Çizelge 4.22. Box-Behnken deneme desenine göre üretilen mikrokapsüllerde ölçülen mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi değerleri .....  | 69 |
| Çizelge 4.23. Box-Behnken eşitlik katsayıları .....  | 71 |
| Çizelge 4.24. Keten tohumu yağı mikroenkapsülasyonunun optimum işlem koşulları .....   | 76 |



## 1. GİRİŞ

Günümüzde tüketicilerin hazır gıdalara giderek artan talebi bu gıdaların üretimini de hızla arttırmıştır. Bu talebi en iyi şekilde karşılayabilmek amacıyla kaliteli, raf ömrü uzun, besleyici değeri yüksek ve fonksiyonel nitelikleri olan gıdaların geliştirilmesi konusundaki araştırmalar hız kazanmıştır. Bu tip ürünlerin pazarı her geçen gün büyümektedir. Çeşitli gıda ürünlerinin besin ve lezzet yönünden zenginleştirilmesi amacıyla fonksiyonel gıda bileşenleri gıdalara doğrudan katılmaktadır. Ancak gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında, bu fonksiyonel bileşenler yeterince stabil olmamaları nedeniyle değişime uğramaktadır. Ayrıca bu bileşenler gıdaların kendi bileşenlerinin değişimini de tetiklemektedir. Gıdalarda görülen bu olumsuz değişimleri önlemeye yönelik araştırmalar artarak devam etmektedir. Literatürde bu çalışmaların özellikle mikroenkapsülasyon teknikleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

Mikroenkapsülasyon, kapsüllenecek madde ile çevre arasında bir bariyer oluşturarak biyoaktif bileşenleri ısı, ışık, oksijen ve metal iyonları gibi çevresel faktörlere karşı korumaktadır. Bu yöntemle üretilen mikrokapsüller biyoaktif bileşenler açısından zengin olmasının yanında, kullanımının pratik olması, depolama ve taşıma işlemlerinin daha az masraf gerektirmesi, her zaman ve kolay bulunabilmesi gibi diğer avantajlara sahiptir. Gıda endüstrisinde en fazla kullanılan mikroenkapsülasyon yöntemi püskürterek kurutmadır. Bu yöntem ekonomik, pratik ve geniş bir ürün grubuna uygulanabilir niteliktedir. Püskürterek kurutma ile mikroenkapsülasyon işleminde en önemli aşama taşıyıcı madde ve/veya maddelerin seçimidir. Bu amaçla çoğunlukla karbonhidrat, protein ve zank (gum) türevleri kullanılmaktadır. Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılacak taşıyıcı maddelerde istenen özelliklerin tek bir taşıyıcı madde tarafından sağlanması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle taşıyıcı maddeler genellikle kombine halde kullanılmaktadır. Bu konuda gerçekleştirilen birçok çalışmada taşıyıcı madde seçimi, bu maddelerin konsantrasyonu, kapsül içerisindeki yağ oranı ve uygulanan emülsifikasyon işlemleri tesadüfî yaklaşımlarla sürdürülmüştür.

Bu nedenle çalışmada oksidatif olarak daha stabil olan keten tohumu yağı mikrokapsülünün üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla oksidasyonu engellediği rapor

edilen karbonhidrat türevleri [Maltodekstrin (MD), HiCap 100 (HC) ve N-lok (NL)] ile birlikte arap zankı (AZ), ve proteinler [peyniraltı suyu protein konsantresi (PAK) ve sodyum kazeinat (SK)] seçilerek amaca uygun bir taşıyıcı madde kombinasyonu belirlenmiştir. Ayrıca alışma kapsamında ultrasonik emülsiyon işleminin depolama süresince enkapsüle edilmiş yağ oksidasyonu ve diğer bazı kalite karakteristikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

### 2.1. Keten Tohumu ve Yağı Hakkında Genel Bilgiler

Keten (*Linum usitatissimum*), 30-100 cm boyunda, mavi çiçekli ve tek yıllık bir kültür bitkisidir. Tohumları, 4-6 mm uzunlukta, yumurta biçiminde, yassı, parlak, kırmızımtırak esmer renkli, kokusuz, yağlı ve lezzetlidir (İşleroğlu vd 2005).

Keten ve tohumları çok eski dönemlerden beri çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Ketenin MÖ 8000’li yıllarda Mezopotamya’da yabancı olarak yetiştiği, MÖ 7000’li yıllarda kültüre alınarak yetiştirilmeye başladığı bilinmektedir (Maisey-Genser ve Morris 2003). Tarihte Romalılar, Yunanlar ve Mısırlılar keten tohumunu sindirim sistemi hastalıklarına karşı kullanmışlardır. Hipokrat’ın, karın ağrısına karşı keten kullandığı ve hastaları için “Bırakın keten yesinler (*Let them eat flax*)” dediği bildirilmiştir (Schwarcz 2005). Pliny the Elder (MS 23-79)’in, *Historia Naturalis* (Doğa Tarihi) adlı ansiklopedisinde keten tohumunun 30 farklı kullanımının bulunduğu rapor edilmiştir (Anonim 2010).

Keten tohumunun toplam ağırlığının %55’ini embriyolar, %36’sını kabuk ile endosperm ve %4’ünü embriyo kutbu oluşturmaktadır. Keten tohumu ortalama %40 yağ, %30 lif, %20 protein, %4 kül ve %6 dolayında nem içermektedir. Keten tohumu yağı %73’ü çoklu doymamış, %18’i tekli doymamış, %9’u doymuş yağ asitlerinden oluşmaktadır. Toplam yağ asitlerinin yaklaşık %55’ini  $\alpha$ -linolenik asit (ALA) omega-3 yağ asidi oluşturmaktadır. Bu bileşiğin keten tohumu yağındaki oranı kendinden sonra en iyi kaynak olan kanola ve ceviz yağından 5.5 kat daha fazladır (İşleroğlu vd 2005). Keten tohumunun farklı kısımlarındaki yağ asidi kompozisyonu birbirinden farklıdır. Nitekim embriyo, kabuk ve endospermde bulunan linolenik asit içeriği embriyo kutbundakine nazaran daha fazladır (Singh vd 2011).

Keten tohumu gıda, yem ve lif eldesi gibi amaçlarla kullanılan en önemli yağ bitkilerinden birisidir. Keten bitkisinin hemen hemen tümü doğrudan veya işlemden geçirildikten sonra ticari olarak kullanılmaktadır (Singh vd 2011). Dünya üzerinde

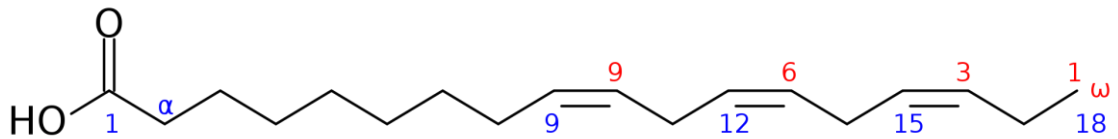
yaklaşık 2.3 milyon hektar alanda 2.2 milyon ton keten tohumu üretimi yapılmaktadır. Üretimin en çok yapıldığı ülkeler Kanada, Çin, Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Hindistan, Rusya ve Etiyopya olarak sıralanmaktadır. Dünyada yıllık yaklaşık 600 bin ton keten tohumu yağı üretilmekte ve bu yağ üretiminde Çin, ABD, Belçika, Etiyopya, Almanya, Hindistan ve Kanada başı çekmektedir. Ülkemizde 2000 yılında 100 tonun altına düşen keten tohumu yağı üretimi 2009 yılında 8000 ton üzerine çıkmıştır (Anonim 2011a).

Keten tohumu gıda endüstrisinde pişirmeye hazır kahvaltılık ürünler, kahvaltılıklar, içecekleri, salata sosları, bisküviler, et yumuşatıcıları, krakerler, çorbalar, simitler ve lifli gıdalarda kullanılmaktadır (Berglund 2002, Singh vd 2011). Son yıllarda keten tohumunun fonksiyonel bileşenler içerdiği anlaşılmış dolayısıyla da kullanımı ve tüketimi artmıştır. Keten tohumunun fonksiyonel gıda olarak kullanımı bileşimindeki ALA, lif, lignan, flavonoid ve fenolik asitler gibi fitokimyasal bileşenlerden kaynaklanmaktadır.

Soğuk preslenmiş keten tohumu yağı yemeklik kullanımı için önerilmemekle birlikte, insan tüketimi için uygundur ve yüksek  $\omega$ -3, düşük  $\omega$ -6 yağ asidi içeriği sayesinde diyetteki  $\omega$ -6/ $\omega$ -3 oranını düşürmesi nedeniyle destekleyici besin olarak kullanılmaktadır (Cunnane 2003).

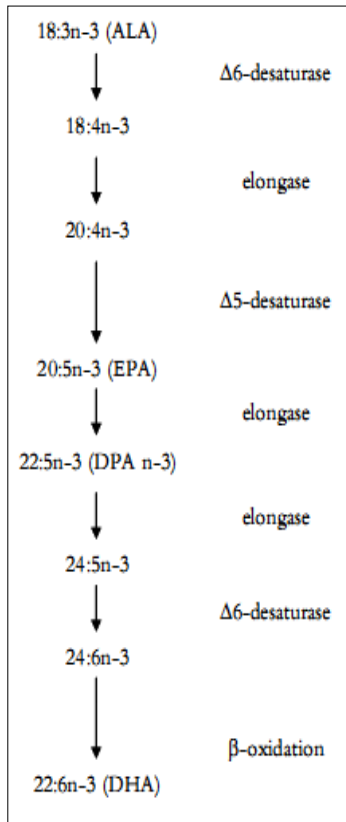
## 2.2. Omega-3 Yağ Asitleri Hakkında Genel Bilgiler

Doğada bulunan yağlar içerdikleri çift bağ sayısına göre doymuş, tekli doymamış, çoklu doymamış olmak üzere 3 gruba ayrılırlar. Çoklu doymamış yağ asitleri ise hidrokarbon zincirinin metil ucuna en yakın çift bağın pozisyonuna göre omega-3 ( $\omega$ -3) ve omega-6 ( $\omega$ -6) olmak üzere ikiye ayrılırlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Omega yağ asitlerinin molekül yapıları

$\omega$ -3 yağ asitlerinin başlıca kaynakları, eikosapentaenoik (20:5 $\omega$ -3, EPA) ve dokosaheksaenoik (22:6 $\omega$ -3, DHA) asit içeren balık ile ALA içeren yemişler, tohumlar ve sebzelerdir (Defilippis ve Sperling 2006). Memeli hayvanlar ve insanlarda  $\Delta$ -12 ve  $\Delta$ -15 desaturaz enzimi bulunmaması nedeniyle hücre içinde  $\omega$ -3 ve  $\omega$ -6 yağ asitleri sentezlenemez ve bu nedenle diyetle alınmak zorundadır. Ancak diyetle alınan ALA vücutta EPA ve DHA'ya dönüştürülebilir (Şekil 2.2) (Innis 2008). Memelilerde hücre içinde sentezlenemeyen/dönüştürülemeyen tek  $\omega$ -3 çoklu doymamış yağ asidi olan ALA vücutta diğer uzun zincirli  $\omega$ -3 yağ asitlerine dönüşebildiği için  $\omega$ -3 yağ asitlerinin atası olarak kabul edilmektedir (Cunnane 2003). Diyetle alınan ALA miktarı arttıkça, plazma ve hücre lipitlerindeki ALA ve EPA miktarının da kalıcı olarak arttığı rapor edilmiştir (Stark vd 2008). İnsan metabolizması diyetle alınan ALA'nın %5-10'unu diğer  $\omega$ -3 yağ asitleri olan EPA ve DHA'ya dönüştürebilmektedir. ALA'nın diğer  $\omega$ -3 yağ asitlerine dönüşüm oranı cinsiyete göre değişmektedir. Doğurganlık çağındaki kadınlarda dönüşümlerin, sağlıklı erkeklere göre 2.5 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir (Stark vd 2008).



Şekil 2.2. ALA metabolizması  
(Johnson 2009)

Geçen 150 yıl boyunca, batı diyetinde daha çok mısır, ayçiçeği, aspir, pamuk ve soya gibi tohumlardan elde edilen yağların tüketilmesi nedeniyle  $\omega$ -6/ $\omega$ -3 oranı 20/1-30/1 seviyelerine çıkmıştır. Ancak insan beslenmesindeki ideal bir diyetle bu oranının 4/1-10/1 arasında olması gerektiği bildirilmektedir (Carter 1993, Zheng 2003, Singh vd. 2011).

Yeşil bitkilerin içerdiği toplam yağ asitlerinin %80'ini ALA oluşturmaktadır. Ancak bu bitkilerin içerdikleri toplam yağ oranının oldukça düşük olması nedeniyle bu tür bitkilerden sağlanan ALA miktarı tamamen bitkisel kaynaklı beslenen vejeteryanlar (herhangi bir hayvansal ürün tüketmeyen) için bile oldukça düşüktür. ALA ticari olarak satılan yağlarda (ayçiçeği, mısır, zeytin) oldukça düşük miktarda bulunmaktadır. ALA'nın lipit

peroksidasyonunu arttıracak endişesi, işlenmiş gıdaların mümkün olduğunca az ALA içermesine neden olmaktadır (Cunnane 2003).

İnsan metabolizması  $\omega$ -3 yağ asitlerinden prostaglandin adı verilen hormon benzeri bileşikler oluşturarak birçok hastalıkla savaşmaya yardımcı olmaktadır. Bu bileşikler hücre zarını geçirgenleştirerek, hücreyi bakteriyel toksinlerin, enfeksiyonların ve virüslerin olumsuz etkilerinden korumaktadır. Ayrıca ALA, kardiyovasküler hastalıklar, osteoporoz, romatizmal eklem iltihabı ve kanser riskini azaltmaktadır. ALA kan trigliseritleri, tansiyon, platelet aktivitesi, nötrofil aktivitesi ve yüksek yoğunluklu kolesterol seviyesini yükselterek kardiyovasküler hastalık riskini azaltmaktadır (Singh vd 2011).

Vücuda yüksek miktarda ALA alımı meme kanseri yayılım riskini diğer uzun zincirli yağ asitlerine nazaran çok daha fazla azaltmıştır. Ayrıca kolon kanseri hastalarının plazmasında düşük seviyede ALA olduğu gözlenmiştir. Bu nedenlerle Amerikan Ulusal Kanser Enstitüsü yüksek oranda ALA içeren keten tohumunu kanser önleyici 6 gıdanın arasına almıştır (Oomah 2001, İşleroğlu vd 2005). İnsan gelişimi sırasında beyinde bulunan DHA seviyesi artmakta ve bu seviye diyetle alınan  $\omega$ -3 ve  $\omega$ -6 miktarından etkilenmektedir. Yağlı dokuda bulunan ALA kalp krizi riskini azaltırken, benzer bir durum DHA için gözlenmemiştir. Mozaffarian vd (2005) tarafından gerçekleştirilen çalışma, ALA tüketimi ile kardiyovasküler hastalık riskini azaltma arasındaki en önemli kanıtı oluşturmaktadır. Çalışmada deneklere günlük 100 mg'ın altında uzun zincirli  $\omega$ -3 yağ asitleri (EPA+DHA) ve 1 g ALA tükettirilmiş, sonuçta ölümcül olmayan kalp krizi riskinde %58, kardiyovasküler hastalık riskinde %47 azalma olduğu belirlenmiştir. Birçok çalışma ALA'nın insan diyeti içindeki kalbi koruyan en önemli madde olduğunu göstermektedir. Bu yüzden yüksek miktarda ALA alımının kalp krizi riskini azalttığı bilim dünyası tarafından kesin olarak kabul edilmektedir.

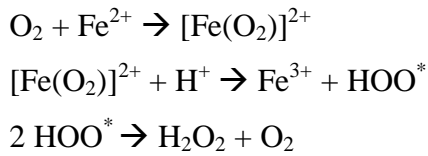
Joshi vd (2006) tarafından yapılan bir çalışma keten tohumu yağı ve C vitamini takviyesi alan çocukların dikkat eksikliği ve hiperaktivite semptomlarında önemli iyileşmeler olduğunu göstermiştir.

Günlük alınması gereken ALA miktarını belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda yetişkin bir insanın günlük enerji ihtiyacının %0.5'inin (yaklaşık 1g/gün) ALA'dan karşılanması gerektiği bildirilmiştir. Ancak Cunnane (2003) günlük 1 gramdan fazla ALA tüketmenin kardiyovasküler hastalıklar ve kanser riskine karşı koruyucu etkileri nedeniyle halkın günlük 1.5 ve hatta 2 g ALA tüketiminin genel sağlık politikası olması gerektiğini vurgulamıştır.

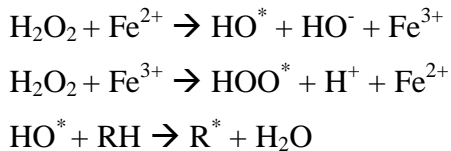
Keten tohumu iyi bir ALA kaynağı olması nedeniyle bu ürüne olan talep her geçen gün artmaktadır. Ancak keten tohumu yağı yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asidi içermesi nedeniyle oksidasyona ve serbest yağ asidi oluşumuna hassas olup, bu ürünler henüz GRAS listesine girememiştir (İşleroğlu vd 2005).

### 2.3. Doymamış Yağ Asitlerinin Oksidasyonu

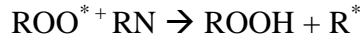
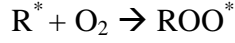
Doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu ve birincil oksidasyon ürünlerinin ortaya çıkması için oksijen, ısı, UV radyasyon, iyonize radyasyon gibi etkenler gereklidir. İz elementler de yağ oksidasyonunu katalizleyerek tetiklemektedir (Kayahan 1998). Oksijen ve metal katalizörlüğünde aşağıdaki mekanizma üzerinden hidrojen peroksit oluşabilir.



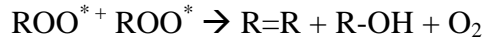
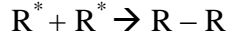
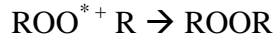
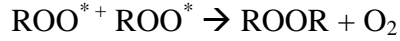
Böylece hidrojen peroksit, aşağıdaki gibi hidroksil radikallerine parçalanabilir. Bu radikaller oksidatif zinciri başlatır.



Yayıma reaksiyonları genelde bir radikal zincir reaksiyonlarıdır.



İlk reaksiyon çok hızlı cereyan etmekte olup bu reaksiyonu önlemek için oksijen seviyesi çok düşük olmalıdır. Yayılma reaksiyonları aşağıdaki reaksiyonlardan biri gerçekleşinceye kadar devam eder.



Bu reaksiyonlar dimerler, polimerler, ketonlar ve alkollerin oluşmasına öncülük etmektedir. Oluşan uçucu ikincil oksidasyon ürünleri (aldehitler, ketonlar, alkanlar) kötü kokuya (*off-flavor*) neden olmaktadır.

Yağ oksidasyonunu önlemek ya da yavaşlatmak için alınacak önlemler şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ Başlangıç reaksiyonu oluşumunun önlenmesi
- ✓ Oksijen konsantrasyonunun azaltılması
- ✓ Antioksidan maddelerin eklenmesi
- ✓ Düşük sıcaklıklarda depolama
- ✓ Eğer bulunuyorsa su fazında bulunan metal iyonlarının sekuesterantlar kullanılarak temizlenmesi
- ✓ Karanlıkta depolama

Tüm bunlara alternatif olarak mikroenkapsülasyon işlemi de oksidasyonu engellemektedir.



## 2.4. Mikroenkapsülasyon İşlemi

Mikroenkapsülasyon, katı, sıvı veya gazların uçuculuğunun engellenmesi ve kimyasal bozunmalara karşı korunması amacıyla ince bir koruyucu tabaka ya da kaplama maddesi ile kaplanması işlemidir (Madene vd 2006). Bu işlemde kaplanacak materyal “iç faz, çekirdek, aktif materyal”, kaplama materyali “kabuk, duvar, membran, taşıyıcı, enkapsulant”, oluşan yapı ise “kapsül, mikrokapsül” olarak adlandırılmaktadır (Gharsallaoui vd 2007). Genellikle 1 µm’den küçük parçacıklar nanokapsül, 1-1000 µm arası parçacıklar mikrokapsül, 1000 µm’den büyük parçacıklar ise makrokapsül olarak adlandırılmaktadır. Mikroenkapsülasyon işlemi;

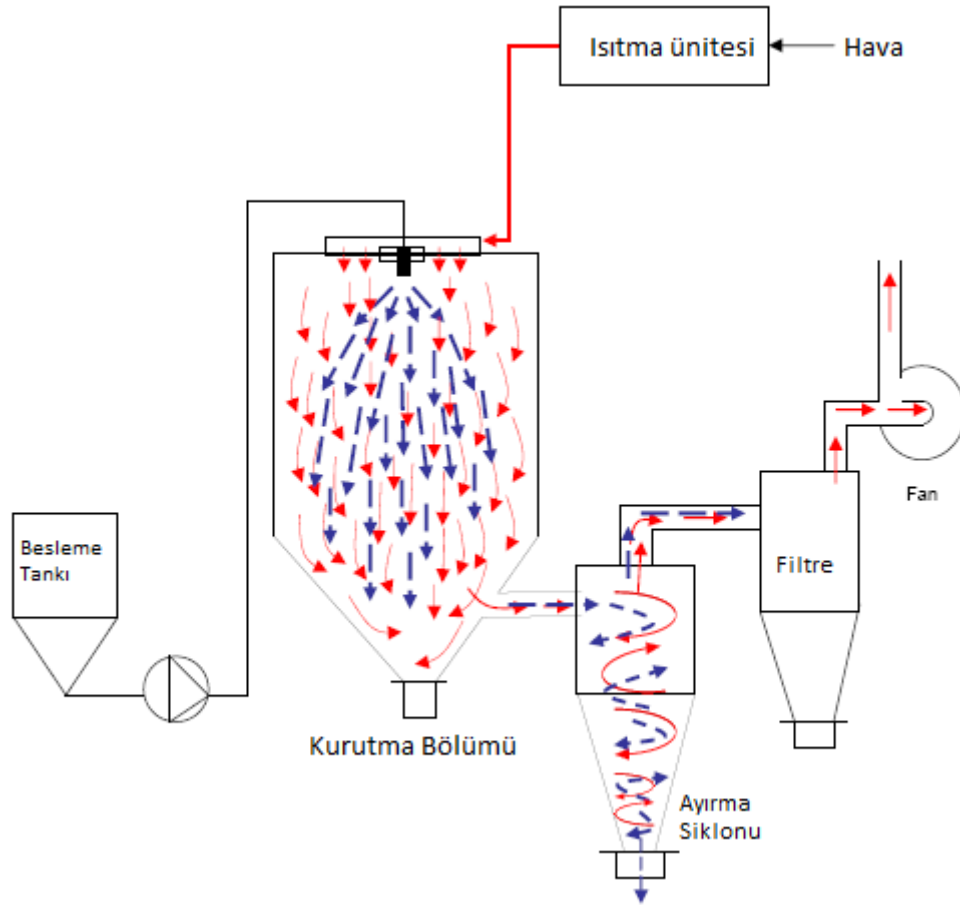
1. Kaplanacak maddenin dış etkenlere (ısı, ışık, metal iyonları) karşı korunması,
2. Buharlaşarak kaybolmasının önlenmesi,
3. Fiziksel özelliklerinin korunması,
4. Maddenin taşınması ve depolanmasının kolaylaştırılması,
5. Doğru yerde ve doğru zamanda çalışmasının sağlanması,
6. Kaplanacak maddenin tat ve kokusunun maskelenmesi,
7. Başka bileşenlerle reaksiyona girmesinin önlenmesi,
8. Küçük miktarlarda kullanımı istendiğinde seyreltilebilmesi ve seyreltmenin homojen bir halde sağlanması

gibi amaçlarla uygulanmaktadır (Shahidi ve Han 1993, Re 1998, Koç vd 2010).

Mikroenkapsülasyon eczacılık, kimya, gıda ve benzeri diğer alanlarda uygulanmaktadır. Bu işlem ile gıda endüstrisinde aroma maddeleri, bitki ekstraktları, emülgatörler, asitlendiriciler, aminoasitler, renklendiriciler, yenilebilir yağlar, enzimler, mayalanma ajanları, mikroorganizmalar, mineraller, tuzlar, şekerler ve vitaminler kapsüllenebilmektedir (Augustin ve Hemar 2009, Şahin 2009, Özdemir 2010).

Gıda bileşenlerinin mikroenkapsülasyon işleminde püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, akışkan yatak kaplama, koaservasyon, ekstrüzyon ve ko-kristalizasyon gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Ancak bu teknikler içinde en yaygın olarak

kullanılan yöntem püskürterek kurutma işlemidir (Jafari vd 2008a, Koç vd 2010). Değişik kapsülleme ajanlarının kullanılabilmesi, yaygın olarak kullanılan işleme ekipmanlarına uyarlanabilir 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 (Desai ve Park 2005, Gharsallaoui vd 2007, Koç vd 2010). Püskürterek kurutma sisteminin genel birimleri Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Püskürterek kurutma sistemi (Kırmızı çizgiler hava akışını, mavi çizgiler ürün akışını göstermektedir) (Erdinc 2007).

Püskürterek kurutma temel olarak, çözelti veya emülsiyon 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 organik çözücülerle

de çalışlabilmektedir (Şahin 2009, Özdemir 2010). Püskürterek kurutma ile mikroenkapsülasyon işlemi temel olarak aşağıdaki işlem basamaklarından oluşur (Vikram vd 2008):

- ✓ Eğer gerekli ise sıvının ön konsantrasyonu (genellikle maliyet düşürmek için düşük konsantrasyonlu sıvılara uygulanır)
- ✓ Kapsülleme materyallerinin seçimi
- ✓ Homojenizasyon (Emülsiyonlaştırma)
- ✓ Atomizasyon (Sıvı zerrelere oluşturulması)
- ✓ Sıcak hava veya gaz akımında kurutma, katı toz parçacıkların oluşumu
- ✓ Nemli hava/gazdan toz ürünün ayrılması (Siklon ayırma aşaması)

Püskürterek kurutma işlemi için ilk adım uygun kapsülleme materyalinin seçilmesidir. Seçilen kapsülleme materyali su içerisinde belirli bir süre rehidrate edildikten sonra içerisine çekirdek materyal eklenerek homojenizasyon işlemi ile karışım emülsifiye edilir. Homojenize edilen karışım atomize edilerek kurutma bölmesine beslenir. Atomizasyon işleminin amacı kuru hava ile atomize edilmiş sıvı parçacıkları arasında maksimum ısı ve kütle transferi sağlamaktır. Atomizasyon işlemi beslenen sıvının tipinden ve viskoziteden etkilenmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan eş-yönlü hava akımına sahip püskürtmeli kurutucularda atomizasyon işleminden hemen sonra atomize sıvı parçacığı, 150–220°C sıcaklıktaki sıcak hava ile karşılaşarak ani bir evaporasyon oluşmakta ve kuruyan ürün ıslak termometre sıcaklığında (50–80°C) kalmaktadır (Gharsallaoui vd 2007, Jafari vd 2008a).

Kurutmanın temel prensibine göre 3 başarılı aşama gerçekleşmelidir. Sıcak hava ile sıvının karşılaşmasından hemen sonra, ısı transferi nedeniyle parçacıkların sıcaklığı ıslak termometre sıcaklığı olan sabit bir değere kadar yükselmektedir. Daha sonra parçacıklardan su evaporasyonu sabit sıcaklık ve buhar basıncında gerçekleşmeye devam etmekte ve bu sırada parçacık çekirdeğinden yüzeyine olan su difüzyonu sabit ve yüzey evaporasyon oranına eşit kabul edilmektedir. Son olarak, parçacık su içeriği kritik bir düzeye erişince, parçacık yüzeyinde kuru bir kabuk oluşmakta ve kuruma oranında

hızlı bir azalma meydana gelmektedir. Teorik olarak kuruma parçacık sıcaklığının hava sıcaklığına eşit olduğu noktada bitmektedir (Gharsallaoui vd 2007).

## **2.5. Mikroenkapsülasyon İşleminde Kullanılan Taşıyıcı Maddeler**

Bir gıda bileşeninin kapsüllenmesinde birinci basamak uygun taşıyıcı maddenin seçimidir. Püskürterek kurutma işleminde taşıyıcı seçimi emülsiyon stabilitesini, akışkanlığını, mekaniki stabiliteyi ve kurutma sonrası ürün özelliklerini etkilediği için kritik bir aşamadır (Re 1998). Bu açıdan ideal bir taşıyıcı madde şu özellikleri göstermelidir;

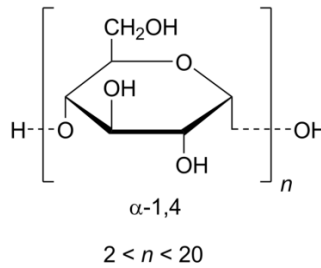
1. Yüksek konsantrasyonlarda iyi reolojik özelliklere sahip ve kolay çalışılabilir olmalı,
2. Çekirdek materyali emülsifiye etmeli ve elde edilen emülsiyonu stabilize etmeli,
3. İşleme ve depolama süresince kapsüllenen materyal ile etkileşime girmemeli,
4. İşleme ve depolama süresince, yapısıyla çekirdek materyali kaplama ve tutma yeteneğine sahip olmalı,
5. İşlem sırasında kullanılan çözücüde kabul edilebilir derecede çözünmeli,
6. Çekirdek materyali çevresel şartlara karşı maksimum seviyede korumalı,
7. Kurutma sırasında kullanılan çözücünün tamamını bırakmalı,
8. Ucuz ve gıdalarda kullanımına uygun olmalıdır (Shahidi ve Han 1993, Desai ve Park 2005).

Tek bir taşıyıcı maddenin tüm bu özelliklere sahip olması mümkün olmadığı için, taşıyıcı maddelerin kombine olarak kullanımı daha yaygındır (Jafari vd 2008a, Özdemir 2010). Genellikle kullanılan taşıyıcı maddeler; proteinler (sodyum kazeinat, peyniraltı suyu proteini, jelatin), zamlar (arap zambı, mesquite zambı), karbonhidratlar (sükroz, maltodekstrinler, modifiye nişasta, siklodekstrinler, selüloz), lipitler, yağlar, mumlar, lesitin (emülsifiye edici) ve lif maddeleridir (Fuchs vd 2006).

### 2.5.1. Karbonhidratlar

Nişastalar, kurutulmuş mısır şurubu ve maltodekstrinler gibi karbonhidratlar genellikle taşıyıcı madde olarak kullanılmaktadır. Yüksek konsantrasyonda düşük viskozite gösteren ve yüksek çözünlüğe sahip olan bu maddeler maliyeti azaltmak ve oksidasyona karşı dayanıklılığın arttırılmasında kullanılmaktadır.

Nişastanın asit ve/veya enzimler etkisi ile depolimerizasyonu ile elde edilen hidrolize nişastalar, ucuz, kokusuz, yüksek konsantrasyonda düşük viskozite gösteren, oksijen geçirgenlikleri düşük olan ve bu nedenle iyi koruma sağlayan taşıyıcı maddelerdir. Bu maddelerin koruma derecesi hidrolize nişastanın dekstroz eşdeğerliği ile ilgilidir. Dekstroz eşdeğeri (DE), nişastanın hidroliz seviyesini gösteren bir değerdir. Bu değer 20'den küçük ise hidrolize nişasta maltodekstrin, 20' nin üzerinde ise kurutulmuş mısır şurubu olarak isimlendirilir (Kargel 2000). Yüksek DE'ye sahip hidrolize nişastaların oksijen geçirgenliğinin daha düşük olması, depolama süresince korumayı arttırmaktadır. Hogan vd (2003)'nin bildirdiğine göre, McGookin ve Augustin bu etkiyi yüksek DE değerine sahip maltodekstrinlerde bulunan yüksek orandaki serbest glikozun, hidroperoksitlerle hidrojen bağı oluşturarak, antioksidan etki göstermesi nedeniyle mikrokapsül duvarının oksijen bariyer özelliklerini arttırmasına bağlamışlardır. Aynı zamanda yüksek oranda bulunan indirgen şekerin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları aracılığıyla antioksidan etki gösterdiği bildirilmiştir (Hogan vd 2003). Ancak, yüksek DE ürünleri kullanıldığça, depolama sırasında kekleşme problemi ortaya çıkmaktadır. Ayrıca hidrolize nişastaların emülsifiye edici özelliklere sahip olmaması nedeniyle istenen yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği sağlanamamaktadır. Bu nedenle maltodekstrinler genellikle emülsifiye edici kapsülleme materyalleriyle birlikte kullanılmaktadır (Turchiuli vd 2005).



şekil 2.4. Maltodekstrinin kimyasal yapısı (Anonim 2011b)

Hogan vd (2001) yaptıkları çalışmada DE 28' nin maksimum mikroenkapsülasyon etkinliği (%88.4) sağladığını, ancak daha yüksek DE değerine sahip hidrolize nişastanın mikroenkapsülasyon etkinliğine önemli bir katkısının olmadığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar bu durumu yüksek DE içeren ürünlere bulunan küçük oligosakkaritlerden dolayı daha az poröz ve tekdüze yapı oluşturmaya bağlamışlardır.

Modifiye nişastalar, hidrolize edilmiş olup, emülsifiye edici özellikler kazandırmak için yapısına lipofilik süksinik asit eklenmiş nişastalardır. Bu modifikasyon işlemi FDA ve AB tarafından onaylıdır ve 1-oktenil süksinik anhidrit seviyesi maksimum %3 ile sınırlandırılmıştır (Mortenson ve Reineccius 2008). Bu nişastalar aşağıda belirtilen üç basamakta hazırlanmaktadır;

1. Granüler nişasta sulu alkali ortamda jelatinizasyon sıcaklığının altında oktenil bağlanmış süksinik asit ile türevlendirilir.
2. Jelatinizasyon, nişasta esterine çözünürlük sağlar ve çözelti viskozitesini düşürür.
3. Nişasta, asit inceltme adı verilen işlemle degrade edilir (Drusch ve Schwarz 2006).

Püskürterek kurutma ile mikroenkapsülasyon işlemi için yüksek konsantrasyonda düşük viskozite gösteren modifiye nişasta kullanımı uygundur. Mikroenkapsüle edilecek çekirdek maddeyi kaplamak ve korumak için film oluşturulmasının gerekmesinden dolayı, kullanılan modifiye nişastanın moleküler ağırlığı çok düşük olmamalıdır (Drusch ve Schwarz 2006). Aroma maddeleri ve yağ mikroenkapsülasyonunda kullanılmak üzere Capsul, N-Lok, HiCap 100 ve Encapsul gibi değişik modifiye nişastalar geliştirilmiştir. Patentli ürünler olan bu maddelerin kullanımındaki temel engel maliyetlerinin yüksek olmasıdır.

Hidrolize ve modifiye nişastalar dışında siklodekstrinler, alginatlar, pektin ve selülozlar gibi birçok karbonhidrat da taşıyıcı materyal olarak kullanılmaktadır. Ancak düşük molekül ağırlığına sahip karbonhidratların mikroenkapsülasyonda kullanılması

kekleşme, çökme ve depolama sırasında rekrizalizasyon gibi problemlere neden olmaktadır (Gharsallaoui vd 2007).

### 2.5.2. Zamklar

En eski ve en çok bilinen doğal zank maddesi olan arap zankı (Akasya zankı) Sudan, Senegal, Mali ve Nijerya'ya özgü *Acacia senegal* ve *Acacia seyal* ağaçlarının gövde ve dal sızıntılarından üretilmektedir. *A. seyal* türünde zank doğal olarak sızarken, *A. senegal* türünde ise ağaç kabuğuna yapılan kesiklerden veya ağaç kabuğunun soyulmasıyla elde edilmektedir. Güneşe maruz kalma sonucu sızıntı yumrusunda kuruma meydana gelmekte ve böylece kurumuş yumrular elle toplanabilmektedir. Toplanan yumrular temizlenmekte, sınıflandırılmakta ve birçok durumda pastörize edilerek, çeşitli amaçlarla kullanılmak üzere püskürterek kurutulmaktadır. Bir ağaçtan yılda yaklaşık 300 gram zank üretilebilmektedir (Mortenson 2008).

*A. senegal* ve *A. seyal* türleri arasında bazı yapısal farklar bulunmaktadır. *A. seyal* türünde karakteristik olarak düşük miktarda ramnoz bulunur ve bu tür yüksek arabinoz/ramnoz oranına sahiptir. Ayrıca *A. seyal* türünde protein miktarı daha düşük, ancak amino asit kompozisyonu *A. senegal* türü ile aynıdır (Thevenet 1995). 8 farklı *A. senegal* bitkisinden elde edilen arap zankının genel kimyasal bileşimi Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. *Acacia senegal* bitkisinden elde edilen arap zankının genel kimyasal bileşimi (Mortenson 2008)

| Bileşen         | Miktar (%) |
|-----------------|------------|
| Nem             | 12.5-16    |
| Azot            | 0.22-0.39  |
| Protein         | 1.5-2.6    |
| Galaktoz        | 39-42      |
| Arabinoz        | 24-27      |
| Ramnoz          | 12-16      |
| Glukuronik asit | 15-16      |



Şekil 2.5. İşlenmemiş arap zankı

Arap zankı diğerkolloidlere nazaran çok düşük viskoziteye sahip yüksek oranda dallanmış bir polimerdir. Bu zank yüksek oranda çözünürlüğe sahip olup hem soğuk hem sıcak suda %50'ye kadar çözünebilir. Arap zankı, yüksek oranda dallanmış basit şekerler (galaktoz, ramnoz, arabinoz), glukuronik asit ve kovalent bağlı proteinden (~%2 w/w) oluşmaktadır. Yapıda bulunan protein arap zankının fonksiyonel özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır (McNamee vd 1998, Turchiuli vd 2005). Arap zankının film oluşturucu özelliği ise arabinogalaktan fraksiyondan

ileri gelmektedir (McNamee vd 1998).

Arap zankının yukarıda bahsedilen olumlu özellikleri yanında yüksek maliyeti, kısıtlı üretimi ve bazı safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Re 1998, Turchiuli vd 2005). Bu nedenle son yıllarda arap zankına alternatif olabilecek zank arayışları devam etmektedir. Bu bağlamda Kaju ağacı zankı ve mesquite zanklarının iyi bir arap zankı alternatifi olduğu bildirilmiştir (Beristain vd 2003, de Oliveira vd 2009). Ancak daha çok yerel ağaçlardan elde edilen bu zankların şu an için ticari üretimi bulunmamaktadır.

### 2.5.3. Proteinler

Proteinlerin çözünebilirlik, film oluşturma, suyla etkileşim, emülsifikasyon ve stabilizasyon gibi fonksiyonel özellikleri, taşıyıcı maddelerde istenen birçok özelliği karşılamaktadır. Enkapsülasyonda sıklıkla kullanılan proteinler peyniraltı suyu proteini izolatı/konsantresi, yağsız süt tozu, süt proteini izolatı, soya proteini izolatı/konsantresi, kazeinatlar ve jelatindir (Shahidi ve Han 1993, Jafari vd 2008a, Şanlıdere Aloglu ve Öner 2010).



Kim ve Morr (1996) yaptıkları çalışmada peyniraltı suyu proteini (PAP), soya proteini, sodyum kazeinat ve arap zampının mikroenkapsülasyon özelliklerini karşılaştırmışlardır. Araştırma sonucunda protein bazlı mikrokapsüllerin genel olarak daha çatlaksız ve pürüzsüz yüzeye sahip olduğu ve soya proteini ve PAP ile üretilen mikrokapsüllerin diğerlerine nazaran daha uzun raf ömrüne sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Maltodekstrin ve/veya arap zampı düşük miktarda sodyum kazeinat ile birlikte kullanıldığında mikrokapsüllerin oksidatif stabilitesini arttırmaktadır. Bu etkinin düşük molekül ağırlığına sahip emülsifiye edici materyallerle yeterince kaplanamayan yağ parçacıklarının sodyum kazeinat ile kaplanarak iki basamaklı emülsifikasyon sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Liu ve Yang 2011). Aynı zamanda kazeinler yağ damlacıklarının etrafında metal bağlayan bir film oluşturarak dayanıklılığını arttırmaktadır (McClements ve Decker 2000).

Belli bir düzeye kadar kullanılan sodyum kazeinat emülsiyonda parçacıkların stabilitesi üzerine olumlu etkilerde bulunsa da, yüksek oranda kullanımı son üründe oksidatif stabiliteyi düşürmektedir. Yüksek oranda sodyum kazeinat kullanımında, sodyum kazeinat genellikle birlikte kullanıldığı arap zampı ve maltodekstrin ile su bağlamada yarışarak, onların çözünürlük ve moleküler etkileşimlerini etkilediği düşünülmektedir (Liu ve Yang 2011).

Liu ve Yang (2011) yaptıkları çalışmada maltodekstrin ve/veya arap zampı ile üretilen mikrokapsüllerin, sodyum kazeinat ilavesi ile üretilenlere nazaran daha oyuk/çökük olduğunu bildirmişlerdir.

Proteinlerin taşıyıcı olarak kullanılmasındaki temel problem, mikroenkapsülasyon performanslarının pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık gibi faktörlere bağlı olmasından kaynaklanmaktadır (Shahidi ve Han 1993). Ayrıca protein kullanımı sırasında bazı dini ve sosyal (helal, kosher, vejetaryanlık) konularda dikkate alınmalıdır.

## 2.6. Emülsifikasyon İşlemi

Biri diğzerinin içinde ince damlacıklar şeklinde dağılmış en az iki karışmaz sıvının karıştırılması olarak tanımlanan emülsifikasyon, mikroenkapsülasyon işleminde çekirdek maddeyi mikro boyuttaki damlacıklara dönüştürdüğü için oldukça önemlidir. İyi bir mikroenkapsülasyon için ortalama parçacık büyüklüğü 0.5-2 µm aralığında olması gerektiği bildirilmektedir (Qi 2004, de Vos vd 2010).

Emülsifikasyon işlemi, kolloid değirmen, yüksek hızda karıştırıcı, ultrasonik homojenizatör veya mikrofludizer kullanılarak gerçekleştirilmektedir. de Castro ve Priego-Capote (2007) tarafından bildirildiğine göre ultrason yardımıyla emülsifikasyon ilk olarak Wood ve Loomis tarafından geliştirilmiş ve bu konuda ilk patent 1944 yılında İsviçre’de alınmıştır. 1944 yılından beri bu konuda birçok çalışma yapılmış ve bu konu son yıllarda daha fazla ilgi çekmeye başlamıştır (Freitas vd 2006).

Ultrasonik etkiler temel olarak kavitasyon olarak adlandırılan olgudan kaynaklanmaktadır. Kavitasyon, akışkan bir sıvıda buhar kabarcıklarının oluşmasını ve ardından patlamasını sağlamaktadır (Jafari vd 2006). Ultrasonik emülsifikasyon iki basamaklı bir işlemdir. Birinci aşamada yağ-su ara yüzeyinde kararlı olmayan dalgalar oluşmakta ve bu dalgalar sonucu büyük yağ parçacıkları (50-100µm) su fazına dağılmaktadır. İkinci aşamada ise kaba yağ parçacıkları yakınında kavitasyon sonucu oluşan şok dalgaları ince parçacıkların oluşmasına neden olmaktadır (Freitas vd 2006). Ultrasonik emülsifikasyonun etkinliği uygulama zamanı, gücü, yağ/su oranı ve yağın fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Gogate ve Khabazi 2009). Jafari vd (2006) ultrasonik homojenizasyon işlemi ile mikrofludizasyon işleminde elde edilen emülsiyon parçacık büyüklüğüne yakın nano-emülsiyonlar oluşturulabildiğini, ancak parçacık büyüklüğü dağılımının geniş ve homojen olmadığını bildirmişlerdir. Ayrıca ultrasonik emülsifikasyon işleminin taşıyıcı maddelere göre farklı etkiler gösterdiği ve bu konunun araştırılması gerektiği bildirilmiştir (Jafari vd 2008b).

Emülsiyonların stabilitesi oluşan parçacıkların boyutuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Nitekim, küçük parçacık büyüklüğüne sahip emülsiyonlar daha stabil olmaktadır. Bu bakımdan küçük parçacık büyüklüğüne sahip emülsiyon elde etmek için,

iyi emülsifiye edici özelliklere sahip taşıyıcı maddeler kullanılmalıdır. Emülsifiye edici maddeler parçacıkların yüzey gerilimini azaltarak ve parçacıklar arası bariyer oluşturarak parçacıkların birleşmesini önlemektedir. Emülsiyon içerisindeki çekirdek maddenin parçacık büyüklüğü emülsiyon stabilitesini etkilediği kadar, son ürünün karakteristik özelliklerini de etkilemektedir. Nitekim küçük parçacık büyüklüğüne sahip emülsiyonlar son üründe daha düşük yüzey yağ miktarına sahip olmakta ve bu durum çekirdek materyalin korunmasına yardımcı olmaktadır. (Re 1998, Jafari vd 2008b). Minemoto vd (2002) küçük emülsiyon parçacık büyüklüğüne sahip linoleik asit mikrokapsüllerinin, büyük parçacık büyüklüğüne sahip olanlara göre daha yavaş okside olduğunu bildirmişlerdir.

## **2.7. Karışım Dizayını (*Mixture Design*)**

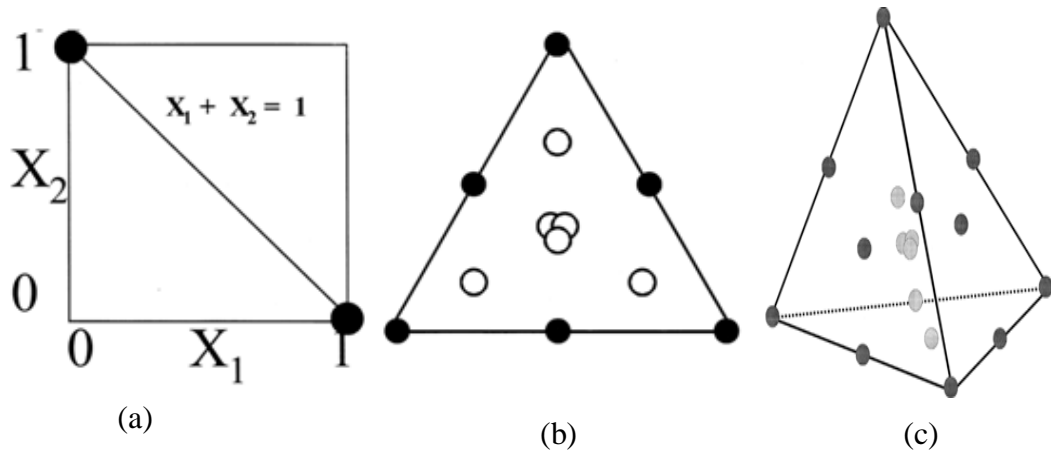
Optimizasyon, herhangi bir işlemin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir (Koç 2008).

Püskürterek kurutma yöntemiyle mikroenkapsülasyonda optimum taşıyıcı madde kombinasyonunun seçimi için oldukça fazla sayıda üretim yapmak gerekmekte ve elde edilen deneysel sonuçların yorumlanarak ideal taşıyıcı madde karışımının seçimi masraflı ve zaman alıcı olmaktadır. Bu amaçla daha az sayıdaki deneysel veri ile dolayısıyla daha az sayıda üretimle en ideal taşıyıcı karışımın belirlenmesi için karışım dizayını (*mixture design*) istatistiksel yaklaşımı geliştirilmiştir.

İstatistiksel deney desenleri (*design of experiments*) deneylerin planlanması ve uygulanması için geliştirilmiş kavramlardır. Bu tür kavramlara örnek olarak “*central composite*”, faktöriyel ve karışım desenleri verilebilir. Karışım deney deseni, karışımların hazırlanmasını ve modifikasyonunu içermektedir. Bu desen yardımı ile karışım kompozisyonundaki değişimlerin, karışımın özelliklerini nasıl etkileyeceği belirlenmektedir (Eriksson vd 1998).

Karışım deseni 3 ve daha fazla bileşenin birlikte kullanıldığı karışımların amaca yönelik en uygun oranlarının belirlenmesinde kullanılan etkin bir yöntemdir. Karışımların karakteristik özelliği bileşenlerin toplamının %100 olmasıdır ( $\sum X_k=1$ ). Bunun anlamı bileşenlerden birinin diğerlerinden tamamen bağımsız olarak değiştirilemez ve oranlarının 0 ile 1 arasında olmasıdır. Tüm bileşenlerin toplamının %100 olması zorunluluğu geleneksel desen uygulamalarının kullanılmasını engelleyen problemlere yol açmaktadır. Karışım deneysel alanı serbest proses deseninde olduğu gibi kareler, küpler veya hiperküpler şeklinde gösterilemez. Buna karşın bu alanı anlamak için diğer geometrik betimlemeler kullanılmalıdır. İkinci olarak karışım faktörleri ilişkili olduğundan, veri analizi daha karmaşıklaşmaktadır. Klasik çoklu doğrusal regresyon (*classical multiple linear regression*) metodu veri analizi için doğrudan kullanılmadığından, özel modellere ihtiyaç duyulmaktadır (Eriksson vd 1998).

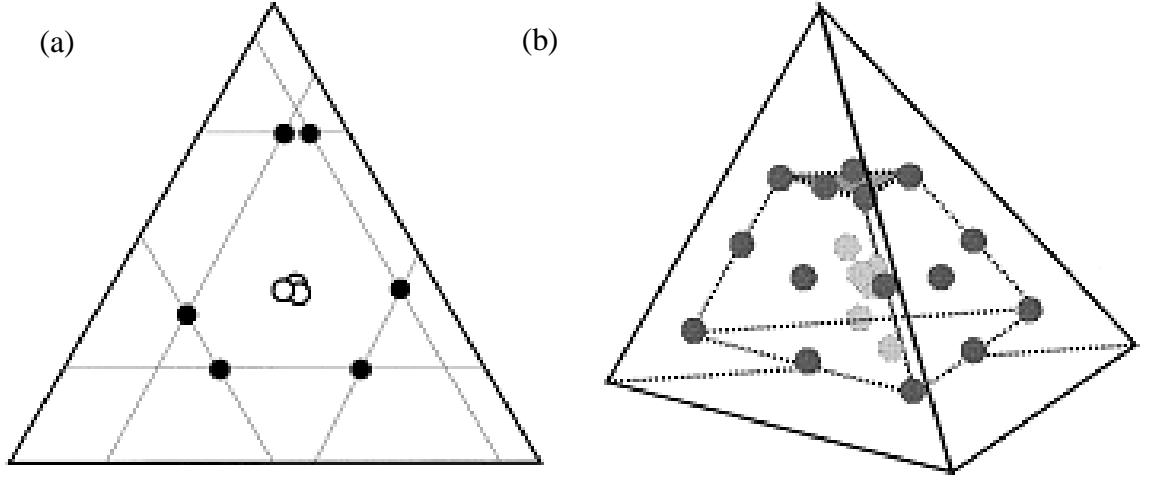
Daha önce bahsedildiği gibi karışım alanlarını anlamak için geometrik betimlemeler kullanılmalıdır. Karışım alanları “*karışımındaki bileşen sayısı - 1*” boyutlu geometrik şekillerle ifade edilmektedir. Böylece 2 bileşenli bir karışım doğru ile, 3 bileşenli bir karışım üçgen ile, 4 bileşenli bir karışım ise dört yüzlü ile gösterilmektedir (Şekil 2.6) (Eriksson vd 1998).



Şekil 2.6. 2 (a), 3 (b) ve 4 (c) bileşenli basit şekilli (*simplex shaped*) karışım alanları.

Ancak bazı uygulamalarda bileşenlerin tümünün 0 ile 1 arasında değişmesi istenmez. Bu durumda her bir bileşenin kullanım aralığı belirtilmektedir. Bu sınırlar sadece alt

veya üst sınırlar ( $x < 0,2$  veya  $x > 0,6$ ) olabileceği gibi, hem alt hem de üst sınırlar ( $0,1 < x < 0,7$ ) şeklinde olabilmektedir. Bu tür sınırlamalar karışım alanının düzensiz olmasına (Şekil 2.7) yol açmaktadır (Eriksson vd 1998).



Şekil 2.7. 3 (a) ve 4 (b) bileşenli düzensiz karışım alanının görünümü.

Deney alanı düzensiz olduğunda, klasik karışım dizaynı kullanılamamaktadır. Düzensizlik en iyi D-optimal dizayn ile ifade edilebilir. Geometrik olarak D-optimal dizayn geniş bir deney alanını mümkün olduğunca temsil edecek şekilde yazılımın belirlediği karışımlar yardımıyla yaratılmaktadır (Eriksson vd 1998).

## 2.8. Yağ Mikroenkapsülasyonunu Konu Alan Çalışmalar

Turchiuli vd (2005) püskürtmeli kurutma yöntemi kullanarak yaptıkları bir çalışmada, %40 emülsiyon kuru maddesine sahip MD/AZ (3/2) karışımı ile %5 oranındaki ticari karışım yağını kapsüllemişler ve bu taşıyıcı madde karışımıyla yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği ve stabilite sağlamışlardır.

Drush ve Berg (2008) iki farklı püskürtme kurutma sıcaklığı (160/60 ve 210/90) ile emülsiyona eklenen yağ oranının (%30 ve %50) yüzey yağ miktarı, parçacık büyüklüğü ve stabilite üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmada, yüksek sıcaklık ve yağ oranının yüzey yağ miktarını ve parçacık büyüklüğünü arttırdığını, bununla birlikte oksidatif stabilitenin azaldığını belirlemişlerdir.

Calvo vd (2010) farklı taşıyıcı madde kombinasyonları (MD, SK+Laktoz, MD+SK, MD+modifiye nişasta) ile sızma zeytin yağını (%22–50) kapsüllemişler ve bu işlemle %33.4 ile %53 arasında değişen mikroenkapsülasyon etkinliği sağlamışlardır.

Jafari vd (2008b) iki farklı taşıyıcı kombinasyonu (MD/HC ve MD/PAK) ile farklı emülsifikasyon uygulamalarının (yüksek hızlı homojenizasyon, ultrasonik homojenizasyon ve mikrofluidizasyon) emülsiyon ve mikrokapsülün fiziksel özellikleri üzerine etkilerini karşılaştırmışlardır. Daha küçük emülsiyon parçacık büyüklüğünün sırasıyla klasik homojenizasyon, ultrasonik homojenizasyon ve mikrofluidizasyon işlemleri ile elde edildiğini bildirmişlerdir. Ancak farklı emülsifikasyon uygulamaları PAK ile üretilen mikrokapsül boyutları arasında fark yaratmamıştır. Ayrıca yüzey yağ miktarları genel olarak PAK ile üretilen mikrokapsüllerde HC ile üretilenlere göre daha yüksek bulunmuştur.

Ahn vd (2008) ayçekirdeği yağının mikroenkapsülasyonu işleminde 4 değişkenin (yağ oranı, protein oranı, lesitin oranı ve homojenizasyon basıncı) etkisini yanıt yüzey metodu ile optimize etmişler ve %96.6 mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan en uygun şartların %23.6 yağ, %19 protein, %2.5 lesitin ve %54.8 dekstrinden oluştuğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca en uygun şartlarda üretilen mikrokapsüller ile kontrol örneklerinin (ME=%70.2) stabilitesini karşılaştırmışlar ve 30 günlük depolama süresi sonrası kontrol örneklerinde optimum şartlarda üretilen mikrokapsüllere nazaran 8 kat daha yüksek peroksit değeri belirlemişlerdir.

Farklı taşıyıcı maddelerle [PAK, AZ, PAK/MD (1/1)] kapsüllemiş konjuge linoleik asit (CLA) farklı sıcaklık (35 ve 45°C) ve su aktivitesi değerlerinde depolanmış ve depolama süresince CLA oksidasyonu izlenmiştir. En az CLA oksidasyonu sadece PAK ile kapsüllemiş 35°C sıcaklık ve 0.743 su aktivitesinde depolanan örneklerde belirlenmiş ve tek başına AZ kullanımının CLA oksidasyonunu engelleyemediği rapor edilmiştir (Jimenez vd 2006).

Bae ve Lee (2008) avokado yağını farklı PAP ve MD kombinasyonları ile kapsüllemişler ve farklı sıcaklıklarda 8 hafta depolayarak bu örneklerin depolama

boyunca oksidatif stabilitesini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda örneklerin yüksek sıcaklıklarda oksidasyona uğradığı ve kullanılan MD oranının artmasıyla örneklerde oksidasyonun azaldığı rapor edilmiştir. Ancak 25°C’de tüm örneklerde önemli bir oksidasyon farkı belirlenememiştir.

Partanen vd (2005) yaptıkları çalışmada %40 oranında kullanılan iki farklı taşıyıcı ile [HC ve MD/AZ (7/1)] %30 oranında yalancı iğde (*sea buckthorn*) yağı kapsüllemişler ve taşıyıcı madde olarak HC’nin MD/AZ karışımından daha yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği gösterdiğini tespit etmişlerdir. HC ile hazırlanan emülsiyonların daha küçük parçacık büyüklüğüne sahip olduğu ve bu emülsiyonlardan elde edilen mikrokapsüllerin tam tersine büyük parçacık boyutuna sahip olduğu bildirilmiştir.

Pauletti ve Amestoy (1999) tereyağ mikroenkapsülasyon işlemini 3 bağımsız değişkenli (emülsiyon kurumaddesi, yağ oranı ve maltodekstrin) “*central composite design*”a göre optimize etmişlerdir. Denemelerinin tümünde %60 üzerinde mikroenkapsülasyon etkinliğinin sağlandığı, mikroenkapsülasyon etkinliği bakımından en iyi sonuçların, %30 taşıyıcı oranı, %3.6 maltodekstrin ve %40 yağ kullanımıyla elde edildiği bildirilmiştir.

Omar vd (2009) keten tohumu yağı mikroenkapsülasyonunu 3 bağımsız değişkenli (2 farklı emülsifiye edici ajan ve yağ oranı) yanıt yüzey metoduna göre optimize ettikleri bir çalışmada, en yüksek mikroenkapsülasyon etkinliğinin (%92.3) MD/AZ (1/1) taşıyıcı karışımına %22.8 yağ, 0,1 ksantan zank ve %1.14 lesitin eklenmesiyle elde edildiğini bildirmişlerdir.

Dian vd (1996) palm yağının farklı taşıyıcı madde ve konsantrasyonlarının mikroenkapsülasyon etkinliği üzerindeki etkinliğini araştırdıkları bir çalışmada %84 ile %96 arasında değişen mikroenkapsülasyon etkinliği elde etmişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre MD/SK karışımının kullanılması yüzey yağ miktarını azaltmış, emülsiyona daha fazla yağ eklenmesi ise yüzey yağ miktarını arttırmıştır.

Partanen vd (2008) farklı bağıl neme sahip ortamlarda keten tohumu yağı mikrokapsüllerini depolayarak oksidasyon bakımından en uygun bağıl nem oranını araştırmışlar, PAP ile kapsüllemiş örneklerden en düşük hidroperoksit miktarı %49 bağıl nemde depolanan örneklerde gözlenmiştir.

Liu ve Yang (2011) çuha çiçeği yağı mikrokapsülasyonunda kullanılan optimum taşıyıcı madde kombinasyonunu %17.2 AZ, %75 MD ve %7.8 SK olarak belirlemişlerdir.

Hogan vd (2003) tarafından balık yağı mikrokapsülasyonunda farklı DE'ne sahip MD ve SK kombinasyonlarının oksidasyonu engelleme açısından etkinliğinin belirlendiği bir çalışmada genel olarak %90 üzerinde mikrokapsülasyon etkinliğinin sağlandığını bildirmişlerdir. Yüksek DE'ye sahip maltodekstrin ile kapsüllenen yağların depolama sonundaki peroksit değerinin düşük DE'ye sahip maltodekstrin ile kapsüllenenlerden daha düşük olduğu, taşıyıcı madde karışımında SK/MD oranının 0.33'ten 1'e yükseltilmesinin peroksit değerinde önemli bir fark yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

Tan vd (2005) emülsiyona eklenen yağ oranının mikrokapsülasyon özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlar ve eklenen yağ oranının artmasıyla birlikte emülsiyon parçacık ve parçacık büyüklüğünün arttığını, ancak verim ve mikrokapsülasyon etkinliğinin azaldığını rapor etmişlerdir.



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Araştırmada kullanılan keten tohumu yağı N. Bükey A.Ş (İzmir, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Bu yağ (%5.9 16:0, %12.3 18:2, %75.9 18:3, %5.9 18:0) Kanada menşeli *Linum usitatissimum* türü keten bitkisi tohumlarından soğuk presleme yöntemi ile elde edilmiş ve azot altında ambalajlanmıştır. Mikroenkapsülasyon işleminde taşıyıcı madde olarak arap zankı (Merck, Darmstad, Almanya), Maltodekstrin DE 18 (Maldex 180, Amylum Slovakia, Slovakia), N-lok (National Starch and Chemical Co), HiCap 100 (National Starch and Chemical Co), Peyniraltı suyu protein konsantresi (Lactomin 80, Rovita GmbH, Almanya) ve sodyum kazeinat (Lactoprot, Rovita GmbH, Almanya) kullanılmıştır.

#### 3.2. Metot

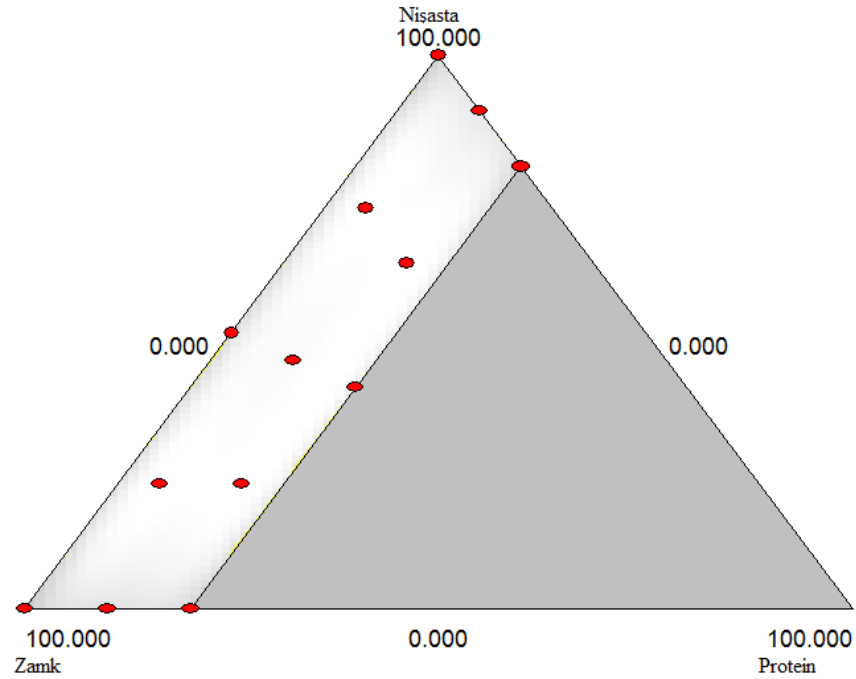
##### 3.2.1. Uygun taşıyıcı kompozisyonlarının belirlenmesi

Bugüne kadar yürütülen benzer çalışmalarda sabit yağların püskürterek kurutma yöntemiyle mikroenkapsülasyonunda pek çok farklı taşıyıcı madde rastgele seçilerek kullanılmış ve bu maddelerin etkileri ayrı ayrı rapor edilmiştir. Bu çalışmada birçok mikroenkapsülasyon uygulamasında farklı oranlarda tek başına ya da karışımlar halinde denenilen taşıyıcı maddelerin sistematik bir yaklaşımla en uygun karışım oranları belirlenmiştir. Bu amaçla mikroenkapsülasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılan üç farklı nişasta türevi (maltodekstrin, N-Lok ve HiCap 100), arap zankı ve iki farklı protein (peyniraltı suyu proteini ve sodyum kazeinat) kullanılmıştır. Bu taşıyıcı maddelerden bir nişasta türevi ve bir protein, arap zankı ile birlikte her formülasyonda kombine olarak denenmiştir. Karışımlarda nişasta ve arap zankı oranında herhangi bir sınırlama yapılmamış ancak, proteinlerin oranı çözünürlük ve viskozite problemlerine ilaveten düşük verim olasılığı dikkate alınarak %20 ile sınırlandırılmıştır. Bu taşıyıcı maddeler Design Expert 8 (Stat-Ease Co., Mineapolis) istatistik yazılımı ile, karışım desenine (*extreme vertices mixture design*) göre belirlenen oranlarda kullanılarak keten

tohumu yağı mikroenkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Mikroenkapsülasyonlarda test edilen karışım oranları Çizelge 3.1’de verilmiş ve Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Karışım desenine göre belirlenmiş taşıyıcı madde karışım oranları (%)

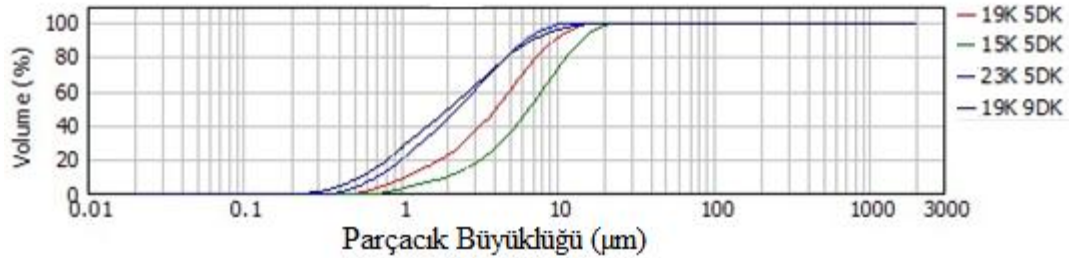
| Desen No | Nişasta Türü | Arap Zamkı | Protein |
|----------|--------------|------------|---------|
| 1        | 0            | 100        | 0       |
| 2        | 0            | 80         | 20      |
| 3        | 100          | 0          | 0       |
| 4        | 80           | 0          | 20      |
| 5        | 0            | 90         | 10      |
| 6        | 90           | 0          | 10      |
| 7        | 50           | 50         | 0       |
| 8        | 40           | 40         | 20      |
| 9        | 45           | 45         | 10      |
| 10       | 22.5         | 72.5       | 5       |
| 11       | 22.5         | 62.5       | 15      |
| 12       | 72.5         | 22.5       | 5       |
| 13       | 62.5         | 22.5       | 15      |



Şekil 3.1. Karışım deseninin geometrik görünümü

### 3.2.2. Emülsiyonların hazırlanması

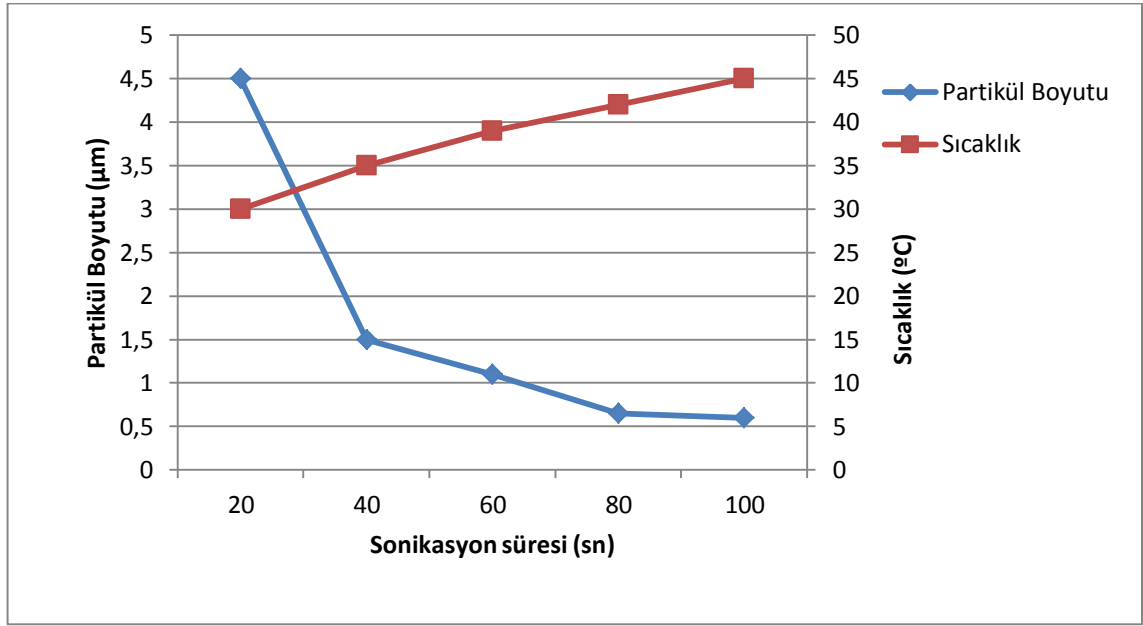
Taşıyıcı maddeler, karışım deseninde belirlenen oranlarda karıştırıldıktan sonra, bu karışımların sulu çözeltileri (20 g/100 mL su) hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltilere kurumadde miktarının ağırlıkça % 20'si kadar keten tohumu yağı da eklenmiş ve son karışım klasik ve ultrasonik homojenizasyon işlemlerine tabi tutularak emülsiyon haline getirilmiştir. Klasik homojenizasyon uygulama süresi ve hızına ön denemeler ile karar verilmiştir. Bu amaçla 100 mL hacmindeki karışım laboratuvar tipi homojenizatör (IKA T25 Digital) kullanılarak 15000, 19000 ve 23000 d/dk hızda 5 dk homojenizasyon işlemine tabi tutulmuş ve homojenizatör devir sayısının artışıyla parçacık büyüklüğünün azaldığı belirlenmiştir. Ancak 23000 d/dk hızda emülsiyon ve homojenizatör sıcaklıklarının yükselmesi nedeniyle buna eşdeğer emülsiyon niteliği sağlayan (Şekil 3.2) 19000 d/dk ve 9 dk işlem koşullarının uygun olduğuna karar verilmiştir. Bu aşamadan sonra tüm klasik homojenizasyon denemeleri bu hız ve sürede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Klasik homojenizasyon işleminin uygulama süresi ve hızıyla parçacık büyüklüğünün değişimi

Ultrasonik homojenizasyon ise Jafari vd (2006, 2008b)'ne göre yapılmıştır. Bu homojenizasyon işleminde uygulanacak süre ön denemelerle belirlenmiş, bu amaçla 20 kHz frekans ve 150 W güçte çalıştırılan ultrason cihazı (Bandelin HD3200) kullanılmıştır. Ultrason cihazı açıldıktan sonra cihaz en yüksek güce ulaştığında, prob çift cidarlı beher (250 mL) içerisindeki kaba emülsiyona 1 cm derinliğe kadar daldırılmış ve 5 farklı süreyle (20, 40, 60, 80, 100 sn) sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Homojenizasyon işlemi sonrasında parçacık büyüklüğü ve emülsiyon sıcaklığı ölçülmüş (Şekil 3.3) ve yaklaşık 1 µm parçacık büyüklüğünün ve 40°C sıcaklığın altındaki parçacıkların elde edildiği 60 s sonikasyon süresinin uygun olduğuna karar verilmiştir.

Püskürterek kurutma işleminde besleme sırasında emülsiyon sıcaklığı son ürünün bazı özellikleri üzerine etkilidir. Bu nedenle sonikasyon ve klasik homojenizasyon işlemleri ile elde edilen emülsiyonların benzer şartlarda üretilmesini sağlamak amacıyla sonikasyon uygulamaları 250 mL'lik çift cidarlı beherde çeşme suyu ile soğutulmuş gerçekleştirilmiştir. Elde edilen emülsiyonlar püskürtmeli kurutucuya oda sıcaklığında beslenmiştir.



Şekil 3.3. Sonikasyon işlemi süresince emülsiyon parçacık büyüklüğü ve sıcaklığı değişimi

### 3.2.3. Püskürterek kurutma

Hazırlanan emülsiyonlar püskürterek kurutma ünitesinde (Büchi Mini Spray Dryer B-290) kurutulmuş mikrokapsüllere dönüştürülmüştür. Püskürterek kurutma işlemi 180°C hava giriş sıcaklığında eş yönlü hava akımında gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminde hava çıkış sıcaklığı son üründe hedeflenen su aktivitesinin (0.25-0.40  $a_w$ ) sağlandığı 80°C seçilmiştir. Nitekim Polavarapu vd (2011) çalışmalarında benzer şartları uygulamışlardır. Kurutma performansını etkileyen hava hızı ise püskürterek kurutma cihazının %80 aspirasyon gücü ile sağlanmıştır. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan emülsiyonlar belirlenen hava çıkış sıcaklığını sağlayacak hızda (450-750 mL/saat) peristaltik pompa yardımıyla atomizere beslenmiştir. Homojen bir besleme yapabilmek

amacıyla emülsiyonlar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanılarak sürekli karıştırılmıştır. Püskürterek kurutucuya beslenen bu emülsiyonlar 5 barlık sabit hava basıncı (yaklaşık 500 L/saat hava hızı) ile döndürülen atomizer yardımıyla kurutma odasına püskürtülerek kurutulmuş ve kuruyan mikrokapsüller siklon seperatörde ayrıldıktan sonra ürün toplama kabına toplanmıştır. Elde edilen ürünler nem almayacak şekilde amber renkli örnek şişelerine doldurulmuş ve analizler gerçekleştirilene kadar -18°C’de muhafaza edilmiştir.

### 3.2.4. Analizler

#### 3.2.4.1. Mikroenkapsülasyon verimi

Püskürterek kurutma işlemi sırasında higroskopik özellikteki taşıyıcılar kullanılması nedeniyle yapışma problemi oluşmakta ve üründe kayıplar meydana gelmektedir. Bu nedenle farklı uygulamalar sonucu elde edilen ürünlerin verimlerinin karşılaştırılması gerekmektedir. Çalışmada ürün toplama haznesinde biriken ve siklondan yumuşak bir fırça vasıtasıyla elde edilen mikrokapsüller toplam ürünü oluşturmuştur. Ürün verimi Eşitlik 3.1’e göre hesaplanmıştır.

$$MV = \frac{\text{ÜM}}{\text{EKM}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

Bu eşitlikte;

MV: Mikroenkapsülasyon verimi (%)

ÜM: Ürün miktarı (g)

EKM: Emülsiyondaki kurumadde miktarı (g)

olarak verilmiştir.

### 3.2.4.2. Nem miktarı ve su aktivitesi

Elde edilen mikrokapsüllerin nem miktarını belirlemek amacıyla 0.5 g tartılan örnekler kurutma kabini içinde 70 °C’de sabit tartıma ulaşana dek (~24 h) kurutulmuştur. Kurutma kabini içinde alınarak desikatör içinde ortam sıcaklığına soğutulan örneklerin son ağırlıkları ölçülmüş ve ağırlık kaybından % nem miktarı hesaplanmıştır.

Mikrokapsüllerin su aktivitesi ( $a_w$ ) değeri su aktivitesi ölçme cihazı (Testo-650) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla 2 g mikrokapsül, cihazın örnek kabına konulmuş ve oda sıcaklığında ( $25\pm 1^\circ\text{C}$ ) denge nem değerine ulaşana dek bekletilmiştir. Denge halindeki  $a_w$  değeri dijital göstergeden kaydedilmiştir.

### 3.2.4.3. Yüzey yağ miktarı ve mikroenkapsülasyon etkinliğinin belirlenmesi

Yüzey yağ miktarının belirlenmesi amacıyla 2 g örnek 15 mL hekzan içerisinde 2 dakika boyunca girdap karıştırıcı ile karıştırılmış ve 2 µm gözenek çapına sahip filtre kağıdından (Whatman 42), daha önce kurutulup, soğuduktan sonra darası alınmış erlenlere süzölmüştür. Filtre üstünde kalan kalıntı 3 kez daha 20 mL hekzan ile yıkanmıştır. Elde edilen süzöntü 70°C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve yüzey yağ miktarı belirlenmiştir (Bae ve Lee 2008, Tonon vd 2011).

Mikroenkapsülasyon etkinliği, mikroenkapsülasyon işleminden elde edilen ürünlerdeki yüzey yağı dışında kalan yağın toplam yağ oranlanmasıyla hesaplanmıştır (Eşitlik 3.2). Keten tohumu yağı sabit yağ olduğu için eşitlikteki toplam yağ miktarının başlangıçta taşıyıcı madde miktarına göre ilave edilen yağla eşit olduğu varsayılmıştır (Tonon vd 2011).

$$ME = \frac{TYM - YYM}{TYM} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

ME = Mikroenkapsülasyon etkinliği (%)

TYM = Toplam yağ miktarı (g)

YYM= Yüzey yağ miktarı (g)

#### 3.2.4.4. Yığın yoğunluğu

Mikrokapsüllerin yığın yoğunluğu Beristain vd (2001)'e göre yapılmıştır. 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  $\text{kg/m}^3$  olarak verilmiştir.

#### 3.2.4.5. Parçacık büyüklüğü dağılımı

Mikrokapsüllerde parçacık boyutu analizi Fuchs vd (2006)'ne göre lazer kırınım prensibi ile çalışan parçacık boyut analiz cihazının toz modülü (Malvern, Mastersizer 2000SR) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler yaklaşık 1 gram mikrokapsül kullanılarak yapılmış ve sonuçlar cihazın yazılımı (Malvern Application Ver. 5.60) yardımıyla hacim ağırlıklı ortalama (HAO), yüzey ağırlıklı ortalama (YAO),  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  ve  $D_{90}$  değeri ( $\mu\text{m}$ ) olarak hesaplanmıştır.

#### 3.2.4.6. Hızlandırılmış oksidasyon testi

Farklı taşıyıcı maddelerle üretilen mikrokapsüller Partanen vd (2008) tarafından uygulanan hızlı oksidasyon testine tabi tutulmuştur. Oksidasyon testi  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 7 gün boyunca gerçekleştirilmiş, test sırasında ortam nisbi nemi, doymun  $\text{MgNO}_3$  çözeltisi kullanılarak düşük oksidasyonun gözlendiği %49'a ayarlanmıştır. Örnekler teste alınmadan önce ortam nisbi neminin ve sıcaklığının dengelenmesi beklenmiştir. Test sırasında her depolama periyodu için 8 g örnek plastik petrielerde açık olarak bekletilmiştir.

***Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının ekstraksiyonu:*** Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağı Hogan vd (2003) tarafından uygulanan metod modifiye edilerek geri

kazanılmıştır. Bu amaçla 1.5-2 g mikrokapsül deney tüpündeki 7 mL distile su içinde çözülmüş ve üzerine 4 mL de-emülsifikasyon çözeltisi (30 g Triton X-100 ve 70 g sodyum hekzametafosfat/L) eklenmiştir. Son karışım girdap karıştırıcı yardımıyla karıştırıldıktan sonra 3 saat beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra deney tüpleri kaynamış su banyosunda 5 dakika bekletilip 10000 g'de (PAK kombinasyonları ile üretilen mikrokapsüller 20000g) santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında keten tohumu yağı içeren süpernatant peroksit, *p*-anisidine ve yağ asidi bileşimi analizlerinde kullanılmıştır.

**Peroksit Değeri (PD) Analizi:** Peroksit değeri, Amerikan Yağ Kimyacılar Cemiyeti'nin (American Oil Chemist's Society, AOCS) Cd 8b-90 nolu standardının modifiye edilmesi ile gerçekleştirilmiştir (AOCS 1999). Mikrokapsüllerden geri kazanılan yağ miktarının az olması nedeniyle (<1 g) ham yağ ile farklı miktarlarda ön denemeler yapılarak paralel sonuç veren en düşük yağ miktarına göre yöntem modifiye edilmiştir. Bu amaçla yaklaşık 0.3 g keten tohumu yağı 50 mL erlene tartılıp üzerine 10 mL asetik asit/izooktan (3:2 v/v) eklenerek, keten tohumu yağı tamamen çözülünceye kadar karıştırılmıştır. Üzerine doymuş KI (0.5 mL) eklenerek 1 dakika beklemeye bırakıldıktan sonra yavaşça çalkalanmıştır. Süre sonunda 10 mL distile su eklenerek, karışım sodyum tiyosülfat (0.002 N) ile 0.5 mL nişasta (%0.5) indikatörlüğünde titre edilmiştir. Peroksit değeri Eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$PD \text{ (miliekivalent } O_2/\text{kg yağ)} = (S-B) \times N \times 1000 / \text{Örnek Ağırlığı} \quad (\text{Eşitlik 3.3})$$

S: Örnek için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi hacmi (mL)

B: Kör için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi hacmi (mL)

N: Sodyum tiyosülfatın normalitesi

***p*-Anisidin Değeri (pAD) Analizi:** *p*-Anisidin değeri yine peroksit analizinde olduğu gibi AOCS Cd 18-90 nolu yöntemi modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir (AOCS 1999). Yaklaşık 0.3 g keten tohumu yağı 5 mL balon jøjeye aktarılarak hekzanla balon jöjenin hacim çizgisine kadar tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltinin absorbansı ( $A_1$ ) 350 nm dalga boyunda hekzana karşı spektrofotometrede (Shimadzu UV 160A) ölçülmüştür.



Daha sonra iki farklı deney tüpüne 5 mL keten tohumu yağı içeren çözeltilerden ve 5 mL hekzan koyulmuş ve üzerlerine 1 mL *p*-anisidin çözeltisi (%0.25 w/v asetik asit içinde) eklenmiştir. Deney tüpleri kapatılıp, karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığı ve karanlıkta 10 dakika beklemeye bırakılmıştır. Süre sonunda yağ içeren çözeltinin, *p*-anisidin içeren hekzana karşı 350 nm dalga boyunda absorbansı ( $A_2$ ) ölçülmüştür. *pAD* eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır.

$$pAD = 5 \times (1.2 A_2 - A_1) / \text{örnek ağırlığı (g)} \quad (\text{Eşitlik 3.4})$$

**Totox Değeri:** Toplam oksidasyon değeri (Totox değeri, TV) ise peroksit ve *p*-anisidin değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.5)

$$TV = 2PD + pAD \quad (\text{Eşitlik 3.5})$$

### 3.2.5. Deneysel Tasarım

Hızlandırılmış oksidasyon testi sonrasında en stabil olduğu belirlenen taşıyıcı madde kombinasyonu ve oranı [MD/PAK (4/1)] kullanılarak, en yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi sağlayan püskürtmeli kurutma koşullarını belirlemek amacıyla taşıyıcı madde konsantrasyonu, keten tohumu yağı oranı ve sonikasyon süresi değişkenleri yanıt yüzey metodu (Box-Behnken) kullanılarak optimize edilmiştir. Box-Behnken deneme desenine göre değişkenlerin maksimum, minimum ve orta noktaları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Box-Behnken deneme deseni değişkenlerinin parametreleri

| Değişken                          | Minimum | Orta Nokta | Maksimum |
|-----------------------------------|---------|------------|----------|
| Taşıyıcı madde konsantrasyonu (%) | 20      | 30         | 40       |
| Keten tohumu yağı oranı (%)       | 20      | 30         | 40       |
| Sonikasyon süresi (s)             | 40      | 80         | 120      |

Box-Behnken deneme planı Design Expert 8 (Stat-Ease Co., Mineapolis) yazılımı kullanılarak oluşturulmuş (Çizelge 3.3) ve bu plana göre mikroenkapsülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Box Behnken deneme planı

| Örnek Sırası | Taşıyıcı madde konsantrasyonu (%) | Keten tohumu yağı oranı (%) | Sonikasyon Süresi (s) |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1            | 20                                | 20                          | 80                    |
| 2            | 30                                | 30                          | 80                    |
| 3            | 40                                | 40                          | 80                    |
| 4            | 30                                | 20                          | 120                   |
| 5            | 40                                | 30                          | 120                   |
| 6            | 20                                | 30                          | 40                    |
| 7            | 40                                | 30                          | 40                    |
| 8            | 30                                | 40                          | 40                    |
| 9            | 30                                | 20                          | 40                    |
| 10           | 20                                | 30                          | 120                   |
| 11           | 20                                | 40                          | 80                    |
| 12           | 30                                | 30                          | 80                    |
| 13           | 30                                | 40                          | 120                   |
| 14           | 30                                | 30                          | 80                    |
| 15           | 40                                | 20                          | 80                    |

### 3.2.6. İstatistiksel Analiz

Elde edilen sonuçlara varyans analizi uygulanmış, önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamaları Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur. Varyans analizi ve Duncan çoklu karşılaştırma testi SAS Institute (Cary, NC, ABD) tarafından hazırlanan “The SAS system for Windows V7” isimli istatistiksel yazılım programı kullanılarak yapılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Taşıyıcı Kombinasyonlarının Belirlenmesi

Keten tohumu yağının mikroenkapsülasyonunda bir nişasta türevi, bir protein ve arap zankı ile oluşturulan 6 farklı kombinasyonu (MD/AZ/SK; HC/AZ/SK; NL/AZ/SK; MD/AZ/PAK; HC/AZ/PAK; NL/AZ/PAK) Çizelge 3.1'deki oranlar esas alınarak denenmiştir. Deneme sonucunda optimum oranlar, üretilen keten tohumu yağı mikrokapsüllerinin mikroenkapsülasyon etkinliği (ME) verileri kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre MD/AZ/SK kombinasyonunda %44-84, HC/AZ/SK kombinasyonunda %50-84, NL/AZ/SK kombinasyonunda %54-85, MD/AZ/PAK kombinasyonunda %68-85, HC/AZ/PAK %70-90 ve NL/AZ/PAK kombinasyonunda %62-85 aralığında değişen mikroenkapsülasyon etkinliği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çalışma sonucunda elde edilen mikroenkapsülasyon etkinliği verileri her bir taşıyıcı madde kombinasyonu için eğrisel yüzey fonksiyonunu temsil etmektedir. Doğrusal olmayan üç boyutlu regresyon analizlerinde deneysel verilerin en uyumlu olduğu matematiksel modelin kuadratik model olduğu belirlenmiştir. Ayrıca modelin regresyon eşitliğine ait katsayılar eşitliğin deneysel verilere uyumluluk düzeyini gösteren regresyon katsayısı ( $R^2$ ) ve düzeltilmiş regresyon katsayısı ( $D-R^2$ ) Design Expert 8 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 4.1).

$$ME = \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{23}BC \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

Bu eşitlikte;

- ME : Mikroenkapsülasyon etkinliği  
A : Nişasta türevi (MD, NL, HC)  
B : Arap zankı  
C : Protein (PAK, SK)

Çizelge 4.1. Karışım desenine göre gerçekleştirilen denemelerde elde edilen mikroenkapsülasyon etkinlikleri

| Deneme<br>Desen No | Nişasta<br>(%) | AZ<br>(%) | Protein<br>(%) | ME (%)   |          |          |           |           |           |
|--------------------|----------------|-----------|----------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
|                    |                |           |                | MD/AZ/SK | HC/AZ/SK | NL/AZ/SK | MD/AZ/PAK | HC/AZ/PAK | NL/AZ/PAK |
| 1                  | 90             | 0         | 10             | 74.3     | 81.0     | 75.1     | 75.3      | 85.2      | 62.5      |
| 2                  | 100            | 0         | 0              | 71.6     | 69.8     | 82.2     | 71.6      | 69.8      | 82.2      |
| 3                  | 80             | 0         | 20             | 82.1     | 74.4     | 85.0     | 85.1      | 90.6      | 77.4      |
| 4                  | 72.5           | 22.5      | 5              | 55.9     | 73.8     | 72.4     | 68.1      | 88.1      | 73.1      |
| 5                  | 62.5           | 22.5      | 15             | 79.2     | 50.8     | 62.7     | 75.1      | 89.9      | 73.0      |
| 6                  | 40             | 40        | 20             | 49.9     | 54.0     | 57.0     | 81.5      | 86.4      | 78.3      |
| 7                  | 45             | 45        | 10             | 44.4     | 76.2     | 64.3     | 71.4      | 88.3      | 77.5      |
| 8                  | 50             | 50        | 0              | 81.4     | 78.3     | 84.6     | 81.4      | 78.3      | 84.6      |
| 9                  | 22.5           | 62.5      | 15             | 49.0     | 70.1     | 58.4     | 78.5      | 84.4      | 77.9      |
| 10                 | 22.5           | 72.5      | 5              | 64.9     | 76.0     | 74.9     | 69.1      | 79.0      | 80.1      |
| 11                 | 0              | 80        | 20             | 54.4     | 54.4     | 54.4     | 82.4      | 82.4      | 82.4      |
| 12                 | 0              | 90        | 10             | 63.1     | 63.1     | 63.1     | 77.6      | 77.6      | 77.6      |
| 13                 | 0              | 100       | 0              | 84.2     | 84.2     | 84.2     | 84.2      | 84.2      | 84.2      |

ME: Mikroenkapsülasyon etkinliği, MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zamkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

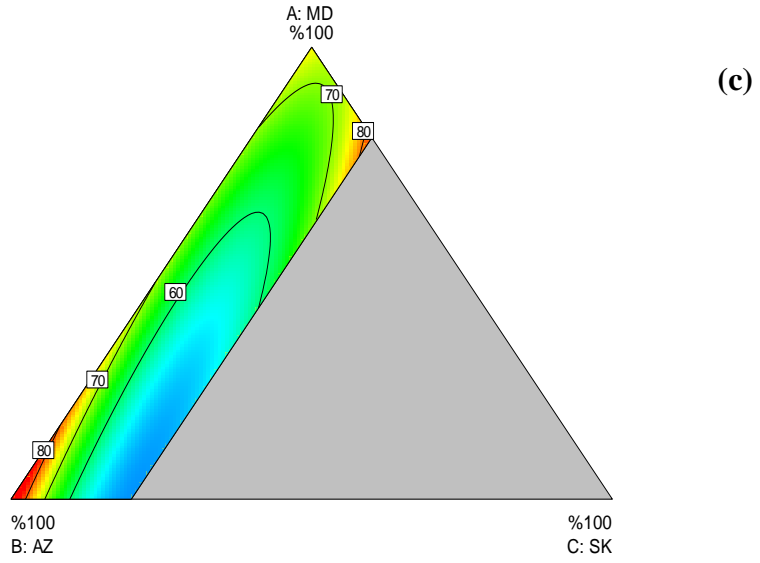
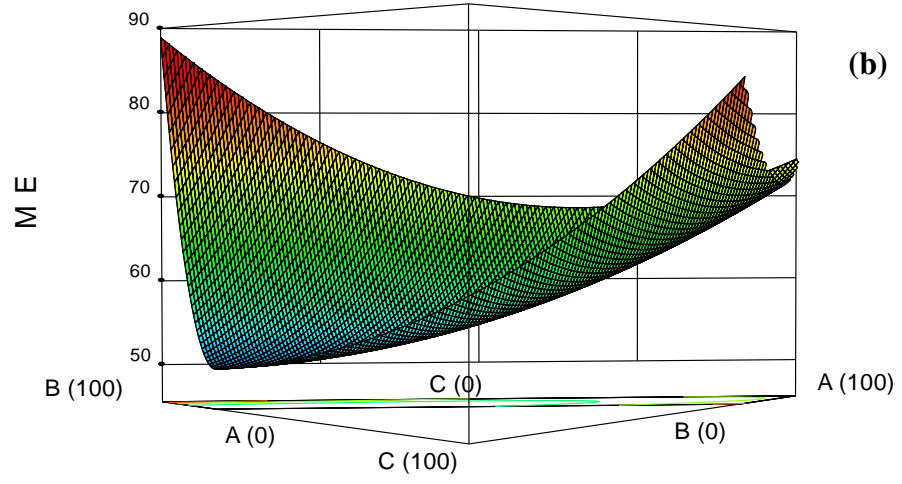
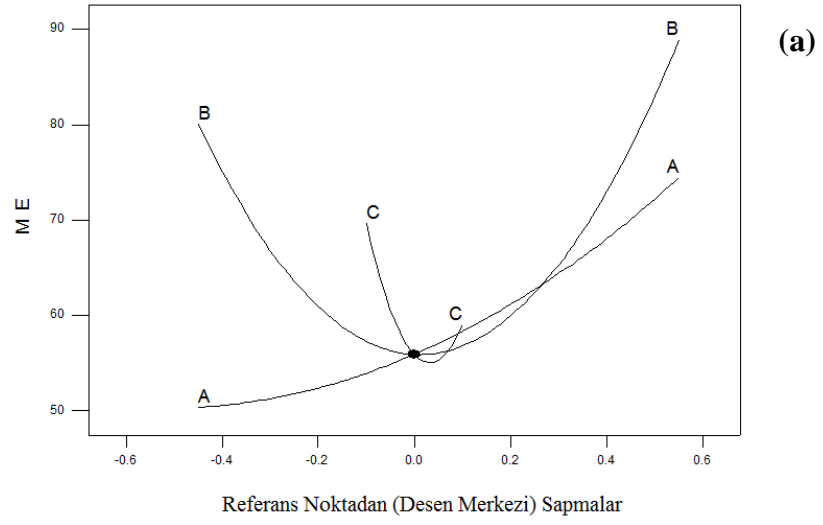
Her bir karışım için oluşturulan regresyon eşitliği ve bu eşitliklere ait regresyon katsayıları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Karışım desenlerine ait regresyon eşitlikleri ve uyumluluk düzeyleri

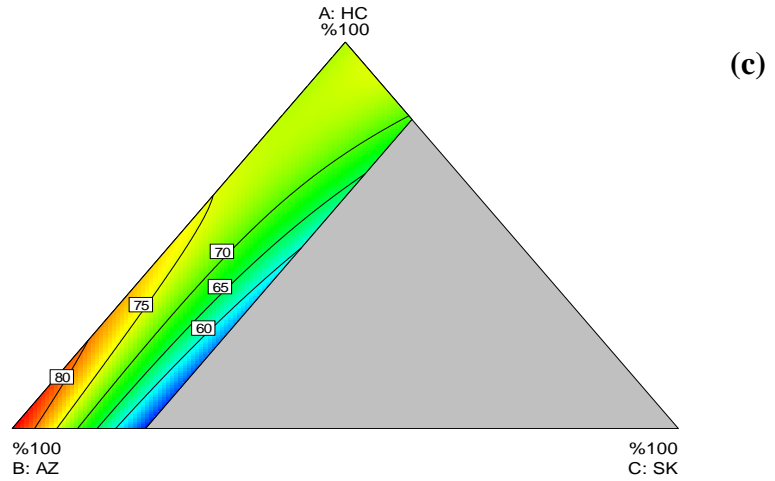
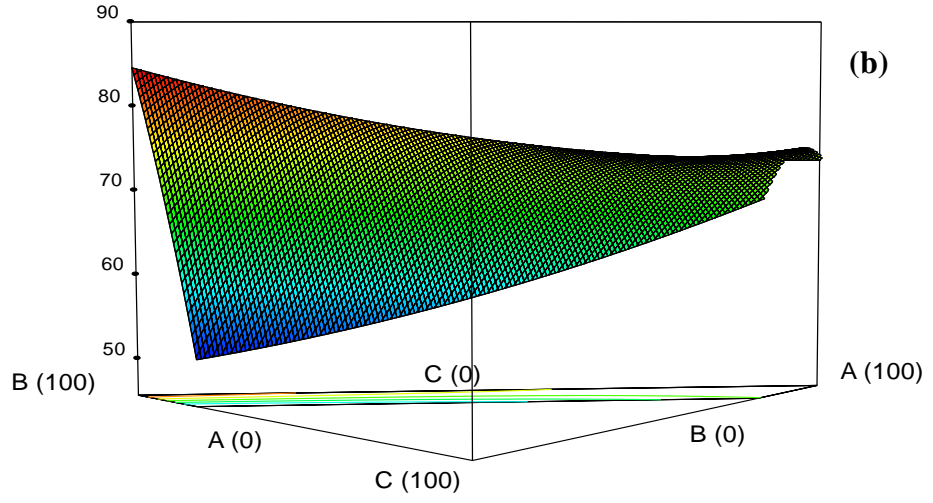
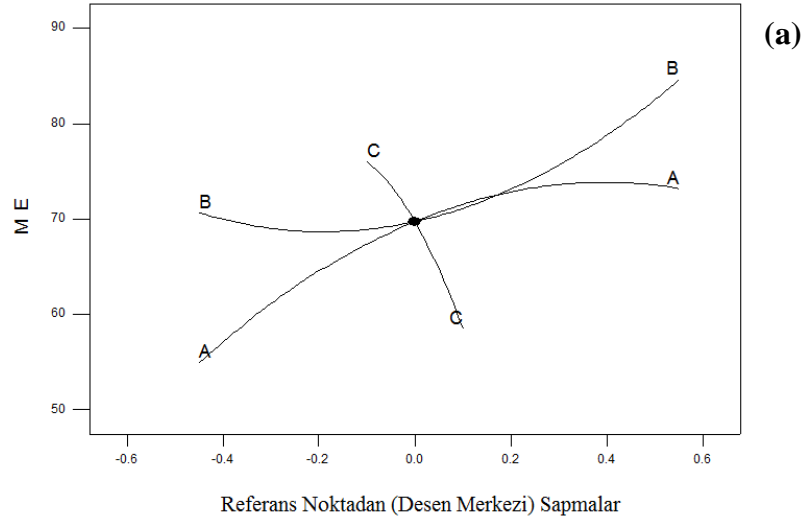
| <b>Taşıyıcı Karışımı</b> | <b>Kuadratik Model Eşitliği</b>                             | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>D-R<sup>2</sup></b> |
|--------------------------|---|----------------------|------------------------|
| MD/AZ/SK                 | +74.51A + 88.90B + 693.04C - 48.01AB - 718.64AC - 997.16BC  | 0.68                 | 0.45                   |
| HC/AZ/SK                 | +73.26 A + 84.62B - 215.22C - 11.58AB + 335.29AC + 167.07BC | 0.61                 | 0.33                   |
| NL/AZ/SK                 | +80.93A + 88.36 B + 579.24C - 21.75AB - 616.15AC - 835.86BC | 0.85                 | 0.74                   |
| MD/AZ/PAK                | +73.15A + 84.48B + 709.25C - 10.44AB - 717.81AC - 791.16BC  | 0.77                 | 0.60                   |
| HC/AZ/PAK                | + 72.09A + 80.64B - 51.75C + 14.94AB + 279.15AC + 156.53BC  | 0.73                 | 0.54                   |
| NL/AZ/PAK                | + 79.26A + 85.67B + 774.46C + 12.60AB - 901.44AC - 873.81BC | 0.81                 | 0.68                   |

MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zamkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

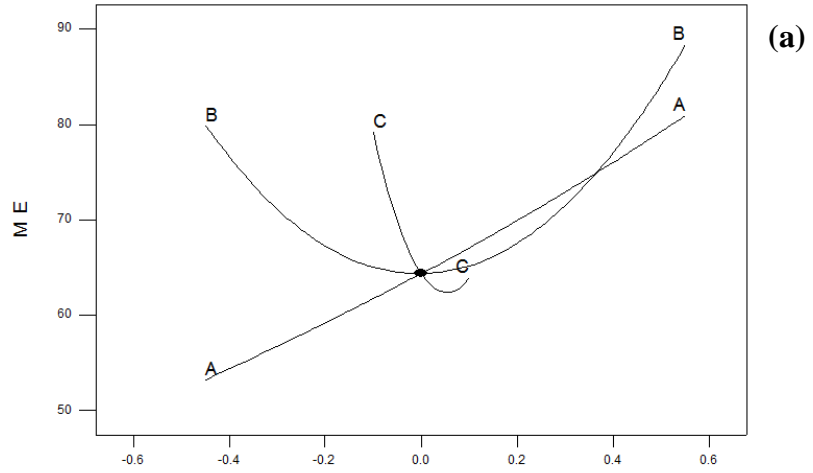
Karışım desenlerinde her bir bileşenin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisini görmek amacıyla her bir karışım için ayrı ayrı iz eğimi, 3 boyutlu yüzey ve kontur grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.1-4.6)



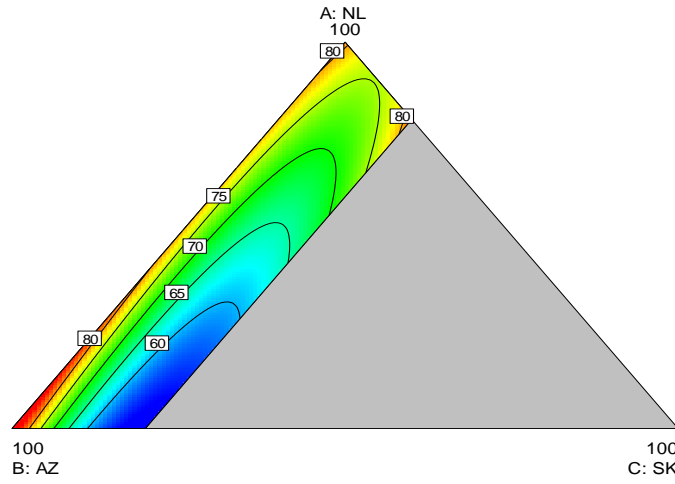
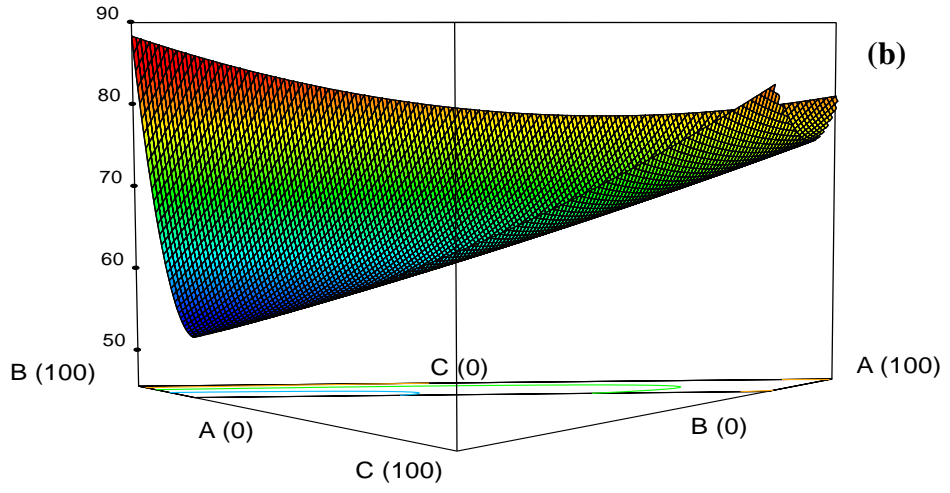
Şekil 4.1 MD/AZ/SK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği (A:MD, B:AZ, C:SK)



Şekil 4.2 HC/AZ/SK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği (A:HC, B:AZ, C:SK)

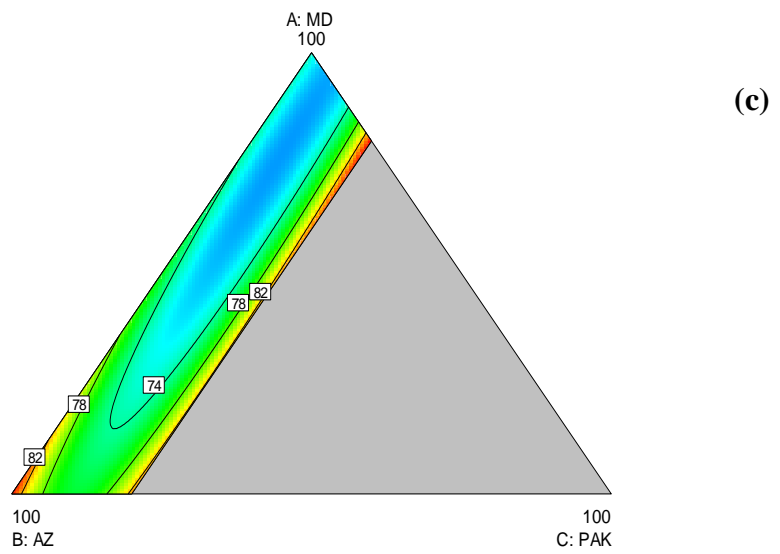
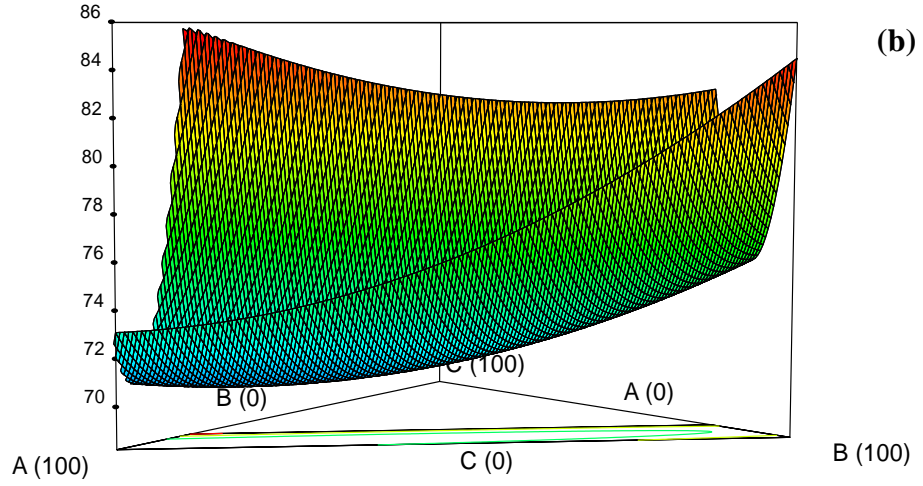
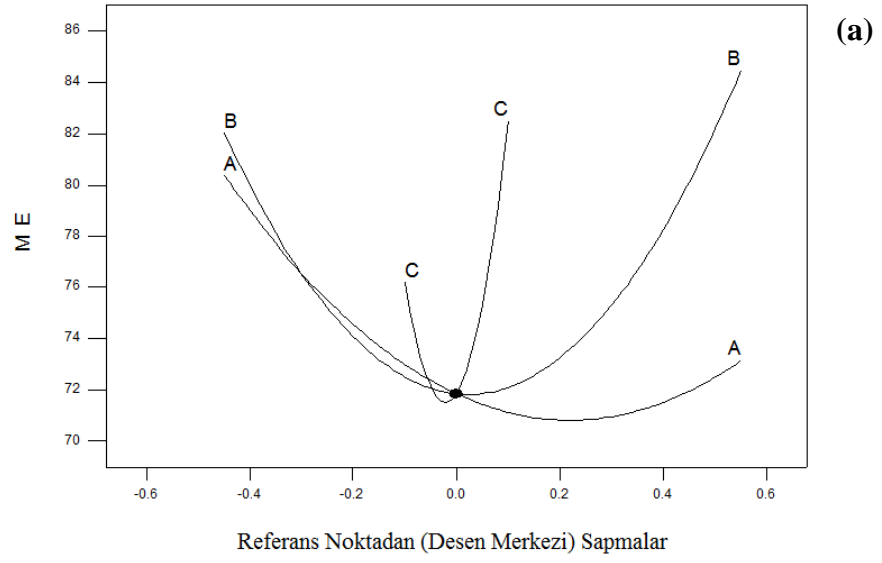


Referans Noktadan (Desen Merkezi) Sapmalar

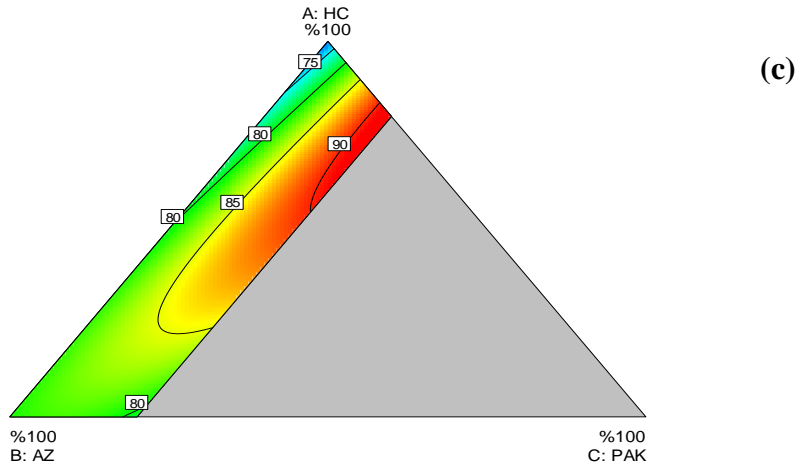
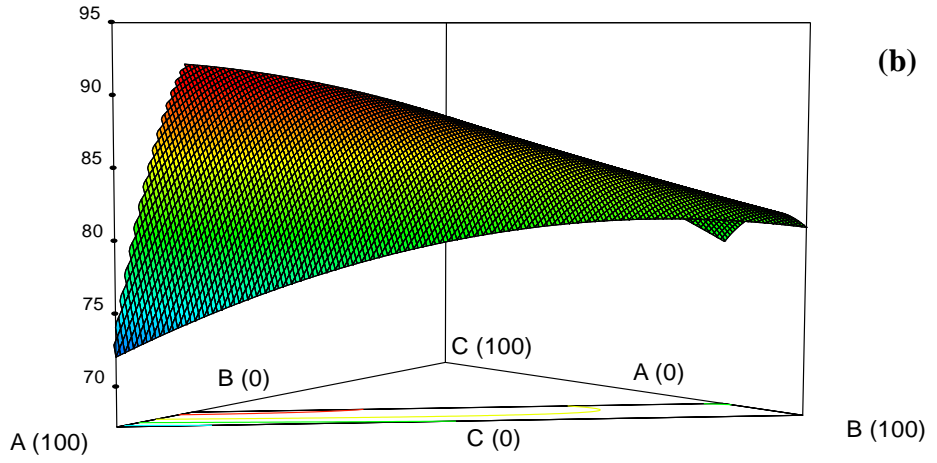
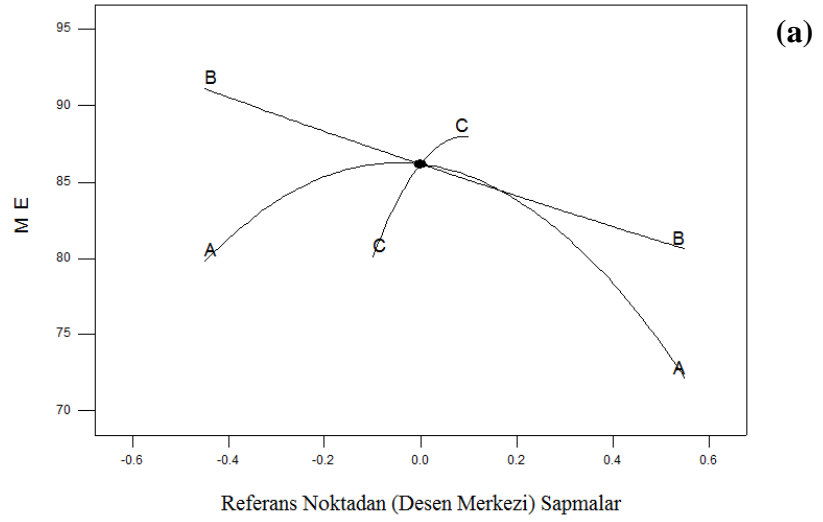


Şekil 4.3 NL/AZ/SK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği (A:NL, B:AZ, C:SK)

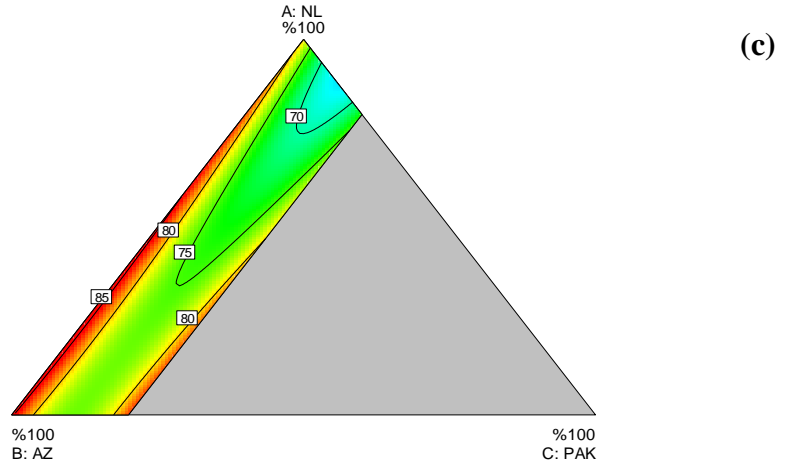
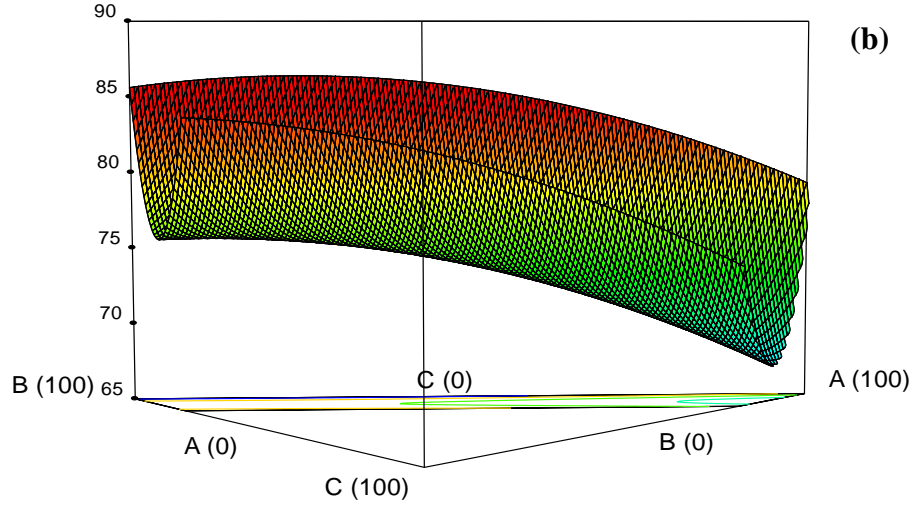
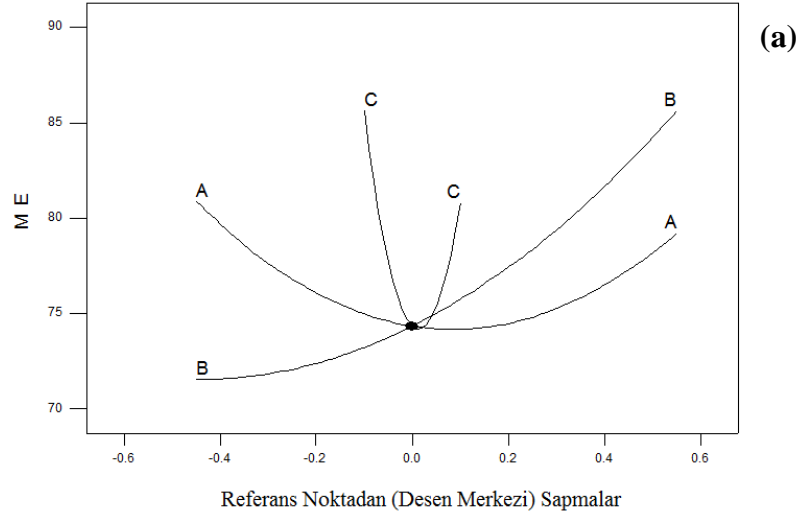




Şekil 4.4. MD/AZ/PAK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği (A:MD, B:AZ, C:PAK)



Şekil 4.5. HC/AZ/PAK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği (A:HC, B:AZ, C:PAK)



Şekil 4.6. NL/AZ/PAK kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a. İz eğimi b. 3 boyutlu yüzey grafiği c. Kontur grafiği (A:NL, B:AZ, C:PAK)

Altı farklı kombinasyona ait iz eğimleri incelendiğinde proteinden bağımsız olarak MD ve NL içeren kombinasyonların benzer grafiklere sahip olduğu görülmektedir.

MD/AZ/SK ve NL/AZ/SK için oluşturulan iz eğimleri incelendiğinde MD ve NL kullanımının artmasının neredeyse doğrusal olarak ME üzerine olumlu etki yaptığı, AZ kullanımının ise orta ve yüksek miktarlarda yüksek ME sağladığı gözlenmiştir (Şekil 4.1a ve Şekil 4.3a).

HC/AZ/SK kombinasyonunda ise SK miktarının artması ME üzerine olumsuz etki göstermiştir (Şekil 4.2a). Ayrıca HC miktarının artması ME'yi belli bir düzeye kadar arttırmış daha sonra ise bu etki sabit kalmıştır.

MD/AZ/PAK ve NL/AZ/PAK kombinasyonunda PAK miktarının ME üzerine etkisinin yüksek olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.4a ve Şekil 4.6a). Nitekim PAK miktarının düşük ve yüksek olduğu noktalarda ME'nin yükseldiği gözlenmektedir.

HC/AZ/PAK kombinasyonunda AZ kullanımının artması ME üzerine negatif etkide bulunmuştur. Orta seviyeye kadar HC kullanımı ME'yi arttırmış daha sonra ters etki göstermiştir. PAK kullanımı ise ME'yi neredeyse doğrusal olarak arttırmıştır (Şekil 4.5a).

İstatistiki analiz sonucu tespit edilen ve seçilen optimum noktalar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre SK içeren kombinasyonlarda en yüksek mikroenkapsülasyon etkinliğinin %100 arap zankı kullanılarak sağlanacağı belirlenmiştir. Ancak arap zankının oksijen difüzyonunu önleyememesi nedeniyle depolama süresince çekirdek maddeyi istenen düzeyde koruyamadığı iyi bilinen bir olgudur (Shahidi ve Han 1993). Bu nedenle en yüksek ikinci mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan taşıyıcı madde kombinasyonları kullanılmıştır. Seçilen kombinasyonların aynı şartlarda üretimi tekrarlanmış kuadratik model ile hesaplanan mikroenkapsülasyon etkinliği değerlerinin deneysel verilerle uyumluluğu karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.3. En yüksek ME sağlayan taşıyıcı madde karışım oranları (%)

| <b>MD</b> | <b>AZ</b> | <b>SK</b> | <b>ME</b> |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0         | 100       | 0         | 88.9      |
| 80        | 0         | 20        | 83.23*    |
| 100       | 0         | 0         | 74.51     |

| <b>HC</b> | <b>AZ</b> | <b>SK</b> | <b>ME</b> |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0         | 100       | 0         | 84.62     |
| 50        | 50        | 0         | 76.05*    |
| 93        | 0         | 7         | 74.9      |

| <b>NL</b> | <b>AZ</b> | <b>SK</b> | <b>ME</b> |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0         | 100       | 0         | 88.36     |
| 80        | 0         | 20        | 82.01*    |
| 100       | 0         | 0         | 80.93     |

| <b>MD</b> | <b>AZ</b> | <b>PAK</b> | <b>ME</b> |
|-----------|-----------|------------|-----------|
| 80        | 0         | 20         | 85.52*    |
| 0         | 100       | 0          | 84.48     |
| 65        | 15        | 20         | 84        |

| <b>HC</b> | <b>AZ</b> | <b>PAK</b> | <b>ME</b> |
|-----------|-----------|------------|-----------|
| 80        | 0         | 20         | 91.99*    |
| 65        | 15        | 20         | 91.05     |
| 45        | 45        | 10         | 86.19     |

| <b>NL</b> | <b>AZ</b> | <b>PAK</b> | <b>ME</b> |
|-----------|-----------|------------|-----------|
| 25        | 75        | 0          | 86.43*    |
| 50        | 50        | 0          | 85.62     |
| 0         | 80        | 20         | 83.62     |

\* Uygulanan en uygun taşıyıcı karışımları için hesaplanan ME değerleri, ME: Mikroenkapsülasyon etkinliği, MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zımkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

Çizelge 4.4. Optimum taşıyıcı madde kompozisyonu kullanılarak elde edilen mikrokapsüllerin kuadratik eşitlikleri üzerinden hesaplanan ve deneysel olarak gerçekleşen mikroenkapsülasyon etkinlikleri (%)

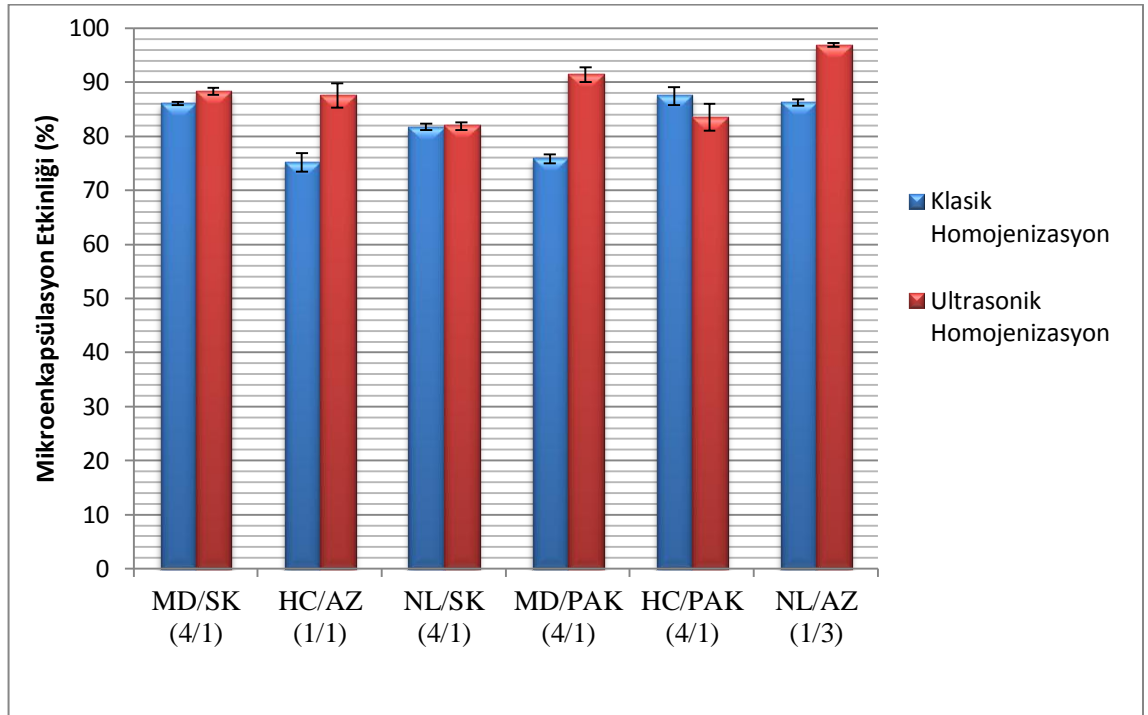
| <b>Kombinasyon</b> | <b>Hesaplanan</b> | <b>Gerçekleşen*</b> |
|--------------------|-------------------|---------------------|
| MD/SK (4/1)        | 83.23             | 86.09±0.30          |
| HC/AZ (1/1)        | 76.05             | 75.14±1.70          |
| NL/SK (4/1)        | 82.01             | 81.72±0.62          |
| MD/PAK (4/1)       | 85.52             | 75.84±0.85          |
| HC/PAK (4/1)       | 91.99             | 87.47±1.66          |
| NL/AZ (1/3)        | 86.43             | 86.23±0.60          |

\*Veriler Ortalama ± Standart hata şeklinde sunulmuştur. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zımkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

## 4.2. Emülsifikasyon İşleminin Etkisi

### 4.2.1. Emülsifikasyon yönteminin mikroenkapsülasyon etkinliği ve üzerine etkisi

Emülsifikasyon yönteminin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Buna göre klasik homojenizasyon yöntemi ile %75–87, ultrasonik homojenizasyon yöntemi ile % 82-96 arasında değişen mikroenkapsülasyon etkinliği sağlanmıştır. Elde edilen mikroenkapsülasyon etkinliği verilerinin varyans analizine ait sonuçları Çizelge 4.5’te ve bu verilerin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.6’da verilmiştir. Sonuçlara göre ultrasonik homojenizasyon MD/PAK, NL/AZ ve HC/AZ kombinasyonları ile hazırlanan mikrokapsüllerin etkinliğini arttırırken, diğer kombinasyonlar üzerinde farklılık yaratmamıştır. Nitekim ultrasonikasyon işleminin değişik taşıyıcı maddeler üzerinde farklı etkileri olduğu Mongenot vd (2000) tarafından da rapor edilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı emülsifikasyon yöntemlerinin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi

Varyans analiz sonuçlarına göre kombinasyon, emülsifikasyon ve kombinasyon x emülsifikasyon interaksiyonunun örneklerin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine önemli ( $P<0.01$ ) seviyede etkisi olduğu belirlenmiştir. Mikroenkapsülasyon verimi üzerine önemli ( $P<0.01$ ) seviyede etkili tek faktörün ise kombinasyon olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi değerleri ait varyans analizi sonuçları

| Varyasyon Kaynakları | ME |             |         | MV          |        |
|----------------------|----|-------------|---------|-------------|--------|
|                      | SD | KO          | F       | KO          | F      |
| Kombinasyon (K)      | 5  | 88.3353244  | 16.64** | 31.6406250  | 1.66** |
| Emülsifikasyon (E)   | 1  | 341.6336111 | 64.34** | 146.1275077 | 7.65   |
| K x E                | 5  | 90.2373178  | 16.99** | 7.5086806   | 0.39   |
| Hata                 | 24 | 5.309806    |         |             |        |

(\*\*)  $P<0.01$  seviyesinde farklılık ifade eder. ME: Mikroenkapsülasyon etkinliği, MV: Mikroenkapsülasyon verimi

Farklı emülsifikasyon yöntemleri ve taşıyıcı madde kombinasyonlarının mikroenkapsülasyon etkinliği ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (Çizelge 4.6) incelendiğinde ultrasonik homojenizasyon uygulamasının klasik homojenizasyon uygulamasına nazaran önemli düzeyde yüksek ( $P<0.05$ ) mikroenkapsülasyon etkinliğine sahip olduğu görülmektedir. En yüksek mikroenkapsülasyon verimi NL/SK kombinasyonu kullanılarak elde edilmiş ve bunu sırasıyla, MD/SK, HC/PAK, MD/PAK, NL/AZ ve HC/AZ kombinasyonları takip etmiştir.

Farklı emülsifikasyon yöntemi uygulanması mikroenkapsülasyon verimi üzerinde farklılık yaratmamıştır. İstatistiki açıdan en yüksek mikroenkapsülasyon verimini MD/SK, MD/PAK ve HC/PAK kombinasyonları sağlamıştır. En yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan NL/AZ kombinasyonu en düşük verime sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

| <b>Homojenizasyon uygulaması</b> | <b>ME (%)</b>             | <b>MV (%)</b>             |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Klasik Homojenizasyon            | 82.08 <sup>b</sup> ±1.27  | 53.91±1.12                |
| Ultrasonik Homojenizasyon        | 88.24 <sup>a</sup> ±1.31  | 55.79±1.66                |
| <b>Kombinasyonlar</b>            |                           |                           |
| MD/SK (4/1)                      | 87.19 <sup>b</sup> ±0.58  | 59.86 <sup>a</sup> ±2.26  |
| HC/AZ (1/1)                      | 81.33 <sup>d</sup> ±3.04  | 50.69 <sup>bc</sup> ±0.94 |
| NL/SK (4/1)                      | 81.79 <sup>d</sup> ±0.43  | 55.21 <sup>ab</sup> ±1.65 |
| MD/PAK (4/1)                     | 83.61 <sup>cd</sup> ±3.55 | 59.03 <sup>a</sup> ±2.49  |
| HC/PAK (4/1)                     | 85.50 <sup>bc</sup> ±1.60 | 57.01 <sup>a</sup> ±0.57  |
| NL/AZ (1/3)                      | 91.56 <sup>a</sup> ±2.41  | 47.29 <sup>c</sup> ±1.52  |

Veriler Ortalama ± Standart hata şeklinde sunulmuştur. Değişik harfler ortalamaların  $P < 0.05$  seviyesinde farklı olduğunu gösterir. ME: Mikroenkapsülasyon etkinliği, MV: Mikroenkapsülasyon verimi, MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zıncığı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

#### 4.2.2. Emülsifikasyon yönteminin emülsiyon parçacık büyüklüğü dağılımı üzerine etkisi

Emülsiyonların parçacık büyüklüğü hacim ağırlıklı ortalama (HAO), yüzey ağırlıklı ortalama (YAO),  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  ve  $D_{90}$  değerleri olmak üzere 5 farklı şekilde değerlendirilmiştir.

HAO genellikle parçacık sayısının önemsiz olduğu durumlarda kullanılmakta ve Eşitlik 4.2'deki gibi hesaplanmaktadır.

$$D_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

Aynı zamanda Sauter ortalama çapı olarak da bilinen YAO ise aktif yüzeylere sahip veya yüzey alanının önemli olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Sauter ortalama çapı parçacık hacminin küpünün, yüzey alanının karesine bölümü ile hesaplanmaktadır (Eşitlik 4.3).

$$D_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (\text{Eşitlik 4.3})$$



Parçacık büyüklüğünü ifade etmek için kullanılan diğer bir değer  $D_x$  değeridir.  $D_x$  değerini temsil eden  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  ve  $D_{90}$  değerleri parçacıkların sırasıyla %10, %50 ve %90'ının kendisinden küçük olduğu değerdir.

Emülsifikasyon yönteminin emülsiyon parçacık büyüklüğüne ait ham verileri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Bu sonuçların varyans analizi sonuçları incelendiğinde tüm parçacık büyüklüğü değerlerinin kombinasyon, homojenizasyon ve kombinasyon x homojenizasyon interaksiyonundan önemli düzeyde ( $P<0.01$ ) etkilendiği görülmektedir (Çizelge 4.7).

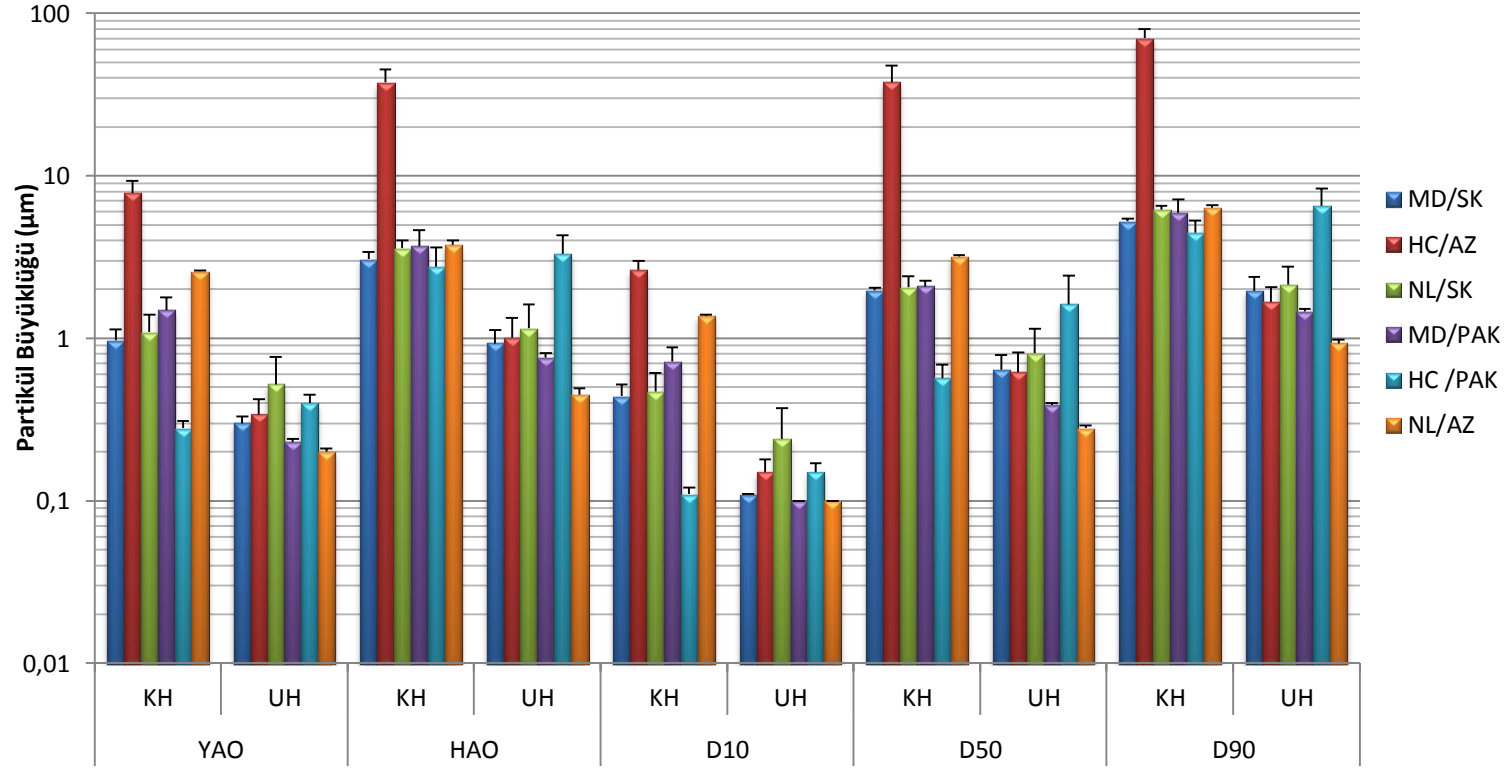
Farklı emülsifikasyon yöntemleri ve taşıyıcı madde kombinasyonlarının emülsiyon parçacık büyüklüğü ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (Çizelge 4.8) incelendiğinde ultrasonik homojenizasyon uygulaması ile elde edilen emülsiyonların klasik homojenizasyon uygulaması ile elde edilenlere nazaran önemli düzeyde ( $P<0.01$ ) daha küçük olduğu görülmektedir. Parçacık büyüklükleri arasındaki farkın tüm değerlerde 8 kata yakın olduğu saptanmıştır. Taşıyıcı madde kombinasyonunun emülsiyon parçacık büyüklüğüne etkisi incelendiğinde ise tüm değerlendirmelerde en büyük parçacıkların HC/AZ (1/1) ile üretilen emülsiyonlarda olduğu gözlenmekte ve bu durumun özellikle klasik homojenizasyonla üretilen emülsiyonların parçacık büyüklüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde HC/PAK (4/1) kombinasyonu da önemli düzeyde olmasa da diğer kombinasyonlara nazaran daha büyük parçacık büyüklüğüne neden olmuştur. Ultrasonik homojenizasyon klasik homojenizasyona nazaran yalnızca HC/PAK kombinasyonu ile hazırlanan emülsiyonların parçacık boyutunda büyümeye neden olmuştur. HC/PAK kombinasyonunun mikroenkapsülasyon etkinliği ve emülsiyon parçacık boyutu verileri karşılaştırıldığında bir korelasyon görülmektedir. Bu nedenle parçacık boyutu artışının, parçacıkların taşıyıcı tarafından kaplanmasını güçleştirdiği ve mikroenkapsülasyon etkinliğini düşürdüğü düşünülmektedir.

Bae ve Lee (2008), MD/PAK (9/1) karışımı kullanarak klasik homojenizasyon ile üretilen avokado yağı emülsiyonlarının hacim ağırlıklı ortalamasının  $4.01 \pm 0.01 \mu\text{m}$

boyuta sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada da benzer şekilde MD/PAK (4/1) karışımı ile üretilen emülsiyon parçacık büyüklüğü  $3.69 \pm 0.92 \mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.

Jafari vd (2008b) %40'lık MD/PAK (3/1) kombinasyonunu ultrasonik homojenizasyonla 100 saniye boyunca emülsifiye etmişler ve  $3.5 \mu\text{m}$  boyutunda HAO elde etmişlerdir. Mevcut çalışma kapsamında ise  $0.8 \mu\text{m}$  parçacık büyüklüğüne ulaşılmıştır. Aradaki farklılığın ultrason uygulama süresinin uzamasına bağlı olarak parçacık birleşmesinden (Jafari vd 2006) veya kompozisyon ve emülsiyon kurumadde farklarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Hogan vd (2001) MD/SK karışımlarının nişastanın dekstroz eşdeğerliği ve çekirdek/taşıyıcı oranları gibi çeşitli faktörleri denedikleri çalışmalarında, emülsiyon parçacık büyüklüğünün  $0.4-0.7 \mu\text{m}$  aralığında olduğunu bildirmişlerdir. 2 çalışma arasındaki farklılığın kullandığı yüksek basınçlı homojenizatörden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.8. Farklı taşıyıcı madde ve emülsifikasyon uygulamalarının emülsiyon parçacık büyüklüğü üzerine etkisi (KH= Klasik Homojenizasyon, US= Ultrasonik Homojenizasyon)

Çizelge 4.7. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen emülsiyonların parçacık büyüklüğü verilerine ait varyans analizi sonuçları

| Varyasyon Kaynakları | SD | YAO     |         | HAO     |         | D <sub>10</sub> |          | D <sub>50</sub> |         | D <sub>90</sub> |         |
|----------------------|----|---------|---------|---------|---------|-----------------|----------|-----------------|---------|-----------------|---------|
|                      |    | KO      | F       | KO      | F       | KO              | F        | KO              | F       | KO              | F       |
| Kombinasyon (K)      | 5  | 11.5173 | 18.15** | 289.014 | 19.55** | 1.259           | 24.93**  | 317.858         | 13.22** | 1023.14         | 41.34** |
| Emülsifikasyon (E)   | 1  | 37.6178 | 59.30** | 548.965 | 37.13** | 6.01884         | 119.20** | 468.001         | 19.47** | 1759.24         | 71.08** |
| K x E                | 5  | 11.7849 | 18.58** | 301.517 | 20.40** | 1.30454         | 25.84**  | 324.649         | 13.50** | 1091.21         | 44.09** |
| Hata                 | 24 | 0.6344  |         | 14.7835 |         | 0.05049         |          | 24.0422         |         | 24.7487         |         |

(\*\*) P<0.01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.8. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen emülsiyonların parçacık büyüklüğü verileri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µm)

| Homojenizasyon uygulaması | YAO                      | HAO                      | D <sub>10</sub>         | D <sub>50</sub>          | D <sub>90</sub>           |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Klasik Homojenizasyon     | 2.38 <sup>a</sup> ±0.65  | 9.08 <sup>a</sup> ±3.28  | 0.96 <sup>a</sup> ±0.21 | 7.94 <sup>a</sup> ±3.52  | 16.43 <sup>a</sup> ±6.02  |
| Ultrasonik Homojenizasyon | 0.33 <sup>b</sup> ±0.04  | 1.27 <sup>b</sup> ±0.28  | 0.14 <sup>b</sup> ±0.02 | 0.73 <sup>b</sup> ±0.17  | 2.45 <sup>b</sup> ±0.53   |
| Kombinasyonlar            |                          |                          |                         |                          |                           |
| MD/SK (4/1)               | 0.64 <sup>bc</sup> ±0.17 | 2.00 <sup>b</sup> ±0.51  | 0.28 <sup>c</sup> ±0.08 | 1.31 <sup>b</sup> ±0.31  | 3.60 <sup>b</sup> ±0.76   |
| HC/AZ (1/1)               | 4.09 <sup>a</sup> ±1.81  | 19.32 <sup>a</sup> ±8.85 | 1.39 <sup>a</sup> ±0.58 | 19.18 <sup>a</sup> ±9.38 | 36.05 <sup>a</sup> ±15.97 |
| NL/SK (4/1)               | 0.80 <sup>bc</sup> ±0.22 | 2.36 <sup>b</sup> ±0.61  | 0.36 <sup>c</sup> ±0.10 | 1.44 <sup>b</sup> ±0.35  | 4.16 <sup>b</sup> ±0.96   |
| MD/PAK (4/1)              | 0.86 <sup>bc</sup> ±0.31 | 2.22 <sup>b</sup> ±0.77  | 0.41 <sup>c</sup> ±0.16 | 1.24 <sup>b</sup> ±0.39  | 3.68 <sup>b</sup> ±1.14   |
| HC/PAK (4/1)              | 0.34 <sup>c</sup> ±0.04  | 3.04 <sup>b</sup> ±0.59  | 0.13 <sup>c</sup> ±0.01 | 1.10 <sup>b</sup> ±0.44  | 5.52 <sup>b</sup> ±1.00   |
| NL/AZ (1/3)               | 1.39 <sup>b</sup> ±0.53  | 2.11 <sup>b</sup> ±0.75  | 0.74 <sup>b</sup> ±0.29 | 1.74 <sup>b</sup> ±0.65  | 3.63 <sup>b</sup> ±1.21   |

Veriler Ortalama ± Standart hata şeklinde sunulmuştur. Değişik harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zamkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

### 4.3. Mikrokapsüllerin Kalite Özellikleri

#### 4.3.1. Nem miktarı

Farklı taşıyıcı madde kombinasyonları ile elde edilen mikrokapsüllerin nem miktarı değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Buna göre örneklerin nem miktarı değerlerinin %0.37 – 1.38 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.9. Mikrokapsüllerin nem miktarı (g/100g)

| Kombinasyonlar | Homojenizasyon uygulaması |                           |
|----------------|---------------------------|---------------------------|
|                | Klasik Homojenizasyon     | Ultrasonik Homojenizasyon |
| MD/SK (4/1)    | 0.84±0.01                 | 1.26±0.10                 |
| HC/AZ (1/1)    | 0.88±0.09                 | 0.82±0.04                 |
| NL/SK (4/1)    | 1.38±0.72                 | 0.72±0.29                 |
| MD/PAK (4/1)   | 1.03±0.01                 | 0.94±0.22                 |
| HC/PAK (4/1)   | 1.34±0.15                 | 1.07±0.34                 |
| NL/AZ (1/3)    | 0.37±0.15                 | 1.13±0.52                 |

Veriler Ortalama ± Standart hata şeklinde sunulmuştur. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zamkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

Nem miktarı değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir. Varyans analiz sonuçlarına göre kombinasyon, homojenizasyon ve bunların interaksiyonlarının nem miktarı üzerine etkisinin önemsiz olduğu belirlenmiştir. Partanen vd (2005) ve Dian vd (1996) benzer şekilde farklı taşıyıcı madde kullanımının nem değerinde farklılık yaratmadığını bildirmişlerdir.

Çizelge 4.10. Mikrokapsüllerin nem değerlerine ait varyans analiz sonuçları

| Varyasyon Kaynakları | SD | KO         | F    |
|----------------------|----|------------|------|
| Kombinasyon (K)      | 5  | 0.15605858 | 0.57 |
| Emülsifikasyon (E)   | 1  | 0.00224044 | 0.01 |
| K x E                | 5  | 0.38306791 | 1.40 |
| Hata                 | 24 | 0.27345958 |      |

Nem miktarı, sıcaklıktan sonra mikrokapsüllerin raf ömrünü etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Sabit yağ mikroenkapsülasyonu ile ilgili birçok çalışmada nem miktarının 0.5-6 g/100g olduğu rapor edilmiştir. Elde edilen veriler literatür ile uyum göstermektedir.

Farklı taşıyıcı madde kombinasyonları ile elde edilen mikrokapsüllerin su aktivitesi değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Buna göre örneklerin su aktivitesi değerlerinin 0.270 ile 0.376 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.11. Mikrokapsüllerin su aktivitesi

| Kombinasyonlar | Homojenizasyon uygulaması |                           |
|----------------|---------------------------|---------------------------|
|                | Klasik Homojenizasyon     | Ultrasonik Homojenizasyon |
| MD/SK (4/1)    | 0.270±0.033               | 0.285±0.016               |
| HC/AZ (1/1)    | 0.265±0.041               | 0.276±0.057               |
| NL/SK (4/1)    | 0.376±0.052               | 0.308±0.030               |
| MD/PAK (4/1)   | 0.302±0.045               | 0.314±0.031               |
| HC/PAK (4/1)   | 0.369±0.036               | 0.352±0.077               |
| NL/AZ (1/3)    | 0.276±0.041               | 0.299±0.063               |

Veriler Ortalama ± Standart hata şeklinde sunulmuştur. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zamkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

Mikrokapsüllerin su aktivitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.12'de, bu sonuçların ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.13'te verilmiştir. Mikrokapsüllerin su aktivitesi değerlerinin 0.27 ile 0.36 arasında değiştiği görülmektedir. Nitekim püskürterek kurutma ile üretilen mikrokapsüllerin 0.08-0.40 arasında su aktivitesi değerine sahip olduğu rapor edilmiştir (Fuchs vd 2006, Ahn vd 2008, Özdemir 2010). Varyans analiz tablosu incelendiğinde mikrokapsüllerin su aktivitesinin yalnızca kombinasyondan etkilendiğini ( $P<0.05$ ) görülmektedir. Özdemir (2010) farklı taşıyıcıların mikrokapsüllerin su aktivitesine üzerine etkisinin istatistiki açıdan önemsiz olduğunu bildirmiştir. Bu farklılığın araştırıcının kullandığı kombinasyonlar (MD ve AZ) ve püskürterek kurutma şartlarından ileri gelebileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.12. Mikrokapşüllerin su aktivitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları

| Varyasyon Kaynakları | SD | KO         | F     |
|----------------------|----|------------|-------|
| Kombinasyon (K)      | 5  | 0.00793938 | 3.70* |
| Emülsifikasyon (E)   | 1  | 0.00013611 | 0.06  |
| K x E                | 5  | 0.00177438 | 0.83  |
| Hata                 | 24 | 0.051424   |       |

(\*) P<0.05 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.13. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapşüllerin su aktivitesi değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (g/100g)

| Homojenizasyon uygulaması | (N= 18)                     |
|---------------------------|-----------------------------|
| Klasik Homojenizasyon     | 0.310±0.014                 |
| Ultrasonik Homojenizasyon | 0.306±0.012                 |
| Kombinasyonlar            | (N= 6)                      |
| MD/SK (4/1)               | 0.277 <sup>c</sup> ±0.010   |
| HC/AZ (1/1)               | 0.271 <sup>c</sup> ±0.018   |
| NL/SK (4/1)               | 0.342 <sup>ab</sup> ±0.022  |
| MD/PAK (4/1)              | 0.308 <sup>abc</sup> ±0.014 |
| HC/PAK (4/1)              | 0.360 <sup>a</sup> ±0.022   |
| NL/AZ (1/3)               | 0.288 <sup>bc</sup> ±0.020  |

Veriler Ortalama ± Standart hata şeklinde sunulmuştur. Değişik harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zımkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

#### 4.3.2. Yığın yoğunluğu

Farklı taşıyıcı madde ve emülsifikasyon yöntemi kullanılarak üretilen mikrokapşüllerin yığın yoğunluğu değerleri 367.2 ile 503.1 kg/m<sup>3</sup> arasında değişmiştir. Farklı taşıyıcı madde kombinasyonlarıyla elde edilen mikrokapşüllerin yığın yoğunluğuna ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.14'te verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre yığın yoğunluğu üzerine tek etkili (P<0.01) faktörün taşıyıcı madde kombinasyonu olduğu belirlenmiştir. Genel olarak AZ içeren kombinasyonların en yüksek yığın yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Tonon vd (2011) farklı taşıyıcı maddeler ve AZ kombinasyonu ile hazırlanan ve farklı oranlarda yağ içeren keten tohumu yağı mikrokapşüllerinin 363.0-497.4 kg/m<sup>3</sup> arasında yığın yoğunluğuna sahip

olduğunu bildirmişlerdir. Diğer bir çalışmada ise AZ mikrokapsüllerinin 480 kg/m<sup>3</sup> yığın yoğunluğuna sahip olduğu bildirilmiştir (Jimenez vd 2006). Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir.

Çizelge 4.14. Yığın yoğunluğu sonuçlarına ait varyans analizi sonuçları

| <b>Varyasyon Kaynakları</b> | <b>SD</b> | <b>KO</b>   | <b>F</b> |
|-----------------------------|-----------|-------------|----------|
| Kombinasyon (K)             | 5         | 14626.70569 | 28.56**  |
| Emülsifikasyon (E)          | 1         | 414.561     | 0.81     |
| K x E                       | 5         | 636.56157   | 1.24     |
| Hata                        | 24        | 512.1986    |          |

(\*\*)  $P < 0.01$  seviyesinde farklılık ifade eder.

Mikrokapsüllerin yığın yoğunluğu değerlerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.15'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde farklı taşıyıcı madde kombinasyonlarıyla elde edilen keten tohumu yağı mikrokapsüllerinin yığın yoğunluklarının 371-500 kg/m<sup>3</sup> arasında değiştiği görülmektedir.



Çizelge 4.15.Yiğın yoğunluğu verilerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (kg/m<sup>3</sup>)

| <b>Homojenizasyon uygulaması</b> | <b>(N= 18)</b> |
|----------------------------------|----------------|
| Klasik Homojenizasyon            | 417.28±11.67   |
| Ultrasonik Homojenizasyon        | 410.89±12.38   |

| <b>Kombinasyonlar</b> | <b>(N= 6)</b>              |
|-----------------------|----------------------------|
| MD/SK (4/1)           | 406.70 <sup>c</sup> ±9.87  |
| HC/AZ (1/1)           | 500.04 <sup>a</sup> ±3.87  |
| NL/SK (4/1)           | 377.09 <sup>d</sup> ±7.89  |
| MD/PAK (4/1)          | 386.75 <sup>cd</sup> ±7.10 |
| HC/PAK (4/1)          | 370.94 <sup>d</sup> ±11.69 |
| NL/AZ (1/3)           | 441.82 <sup>b</sup> ±13.07 |

Veriler Ortalama ± Standart hata şeklinde sunulmuştur. Değişik harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zımkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

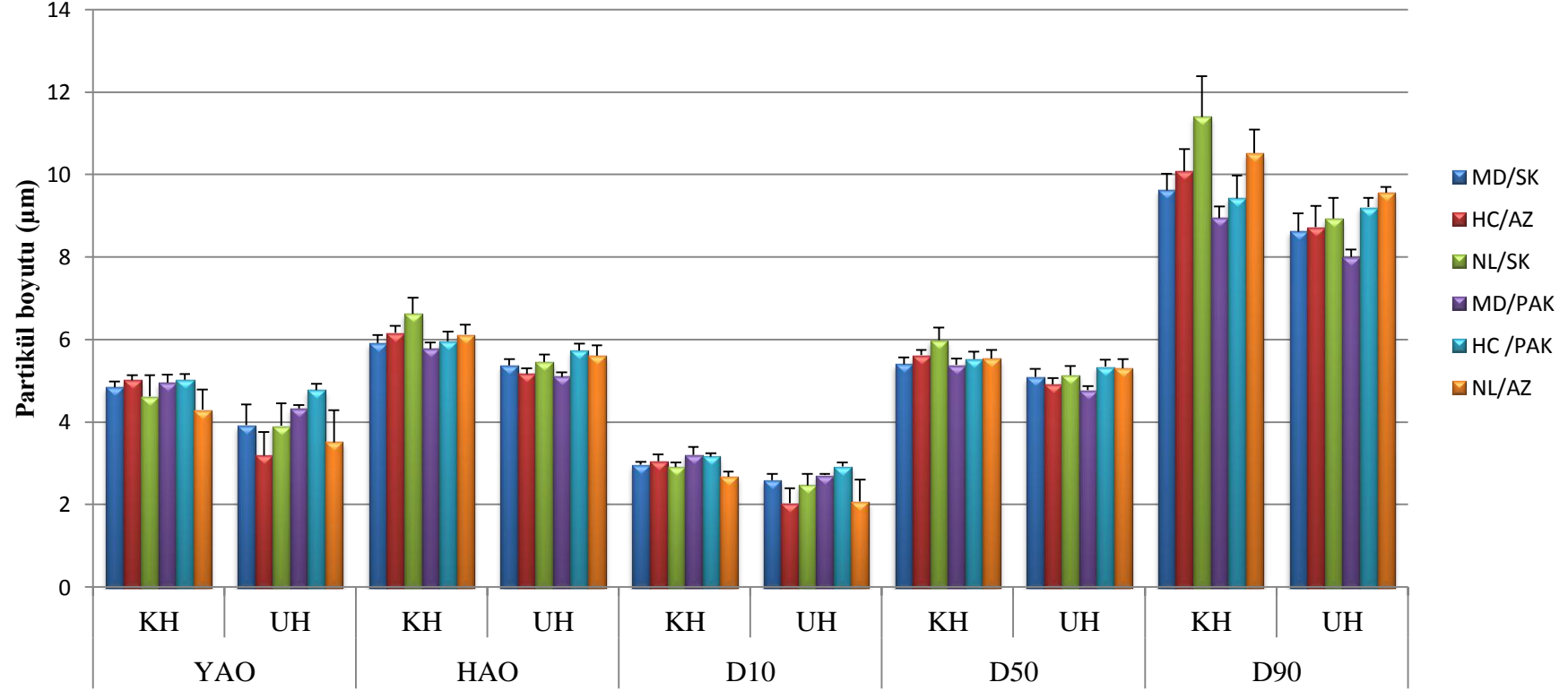
#### 4.3.3. Parçacık büyüklüğü dağılımı

Üretilen mikrokapsüllerde parçacık büyüklüğü dağılımı emülsiyon parçacık büyüklüğünde olduğu gibi HAO, YAO, D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> ve D<sub>90</sub> cinsinden hesaplanmıştır. Parçacık büyüklüğü dağılımı analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Emülsifikasyon yönteminin mikrokapsül parçacık büyüklüğü verilerine ait varyans analizi sonuçları incelendiğinde tüm parçacık büyüklüğü değerleri üzerinde uygulanan homojenizasyon yönteminin önemli düzeyde ( $P<0.01$ ) etkili olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.16). Ayrıca kombinasyon farklılıklarının yalnızca D<sub>90</sub> değeri üzerinde etkili ( $P<0.05$ ) olduğu tespit edilmiştir. Nitekim Jafari vd (2007) benzer şekilde emülsiyon parçacık büyüklüğünde farklılık yaratan kombinasyonun, mikrokapsüllerin HAO değerleri üzerine etkisinin olmadığını bildirmişlerdir.

Mikrokapsül parçacık büyüklüğü dağılımı verilerine ait ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir. Farklı formülasyonlarda YAO’nun 3.9-4.9 µm, HAO’nun 5.6-6.0 µm, D<sub>10</sub> değerinin 2.4-3.0 µm, D<sub>50</sub> değerinin 5.1-5.56 µm ve D<sub>90</sub> değerinin 8.5-10.2 µm arasında değiştiği çizelgeden görülmektedir. Genel olarak mikrokapsül parçacık büyüklüğü değerleri literatür verilerine nazaran daha küçük bulunmuştur. Bu farklılığın çalışmalarda kullanılan atomizerin çapı ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Emülsiyon ve mikrokapsüllerin parçacık boyutlarının sonuçları karşılaştırıldığında klasik homojenizasyon ile homojenize edildikten sonra üretilen mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğünün azaldığı, ultrasonik homojenizasyon ile üretilenlerin ise arttığı tespit edilmiştir. Nitekim klasik homojenizasyon ile hazırlanan emülsiyonların  $D_{90}$  değeri ortalama 16.4  $\mu\text{m}$  iken, mikrokapsülde  $D_{90}$  değeri 10.0  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Ultrasonik homojenizasyonla hazırlanan emülsiyonların  $D_{90}$  değeri 2.5  $\mu\text{m}$  iken, mikrokapsülde 8.84  $\mu\text{m}$ 'ye yükselmiştir. Küçük parçacık büyüklüğüne sahip (<3  $\mu\text{m}$ ) emülsiyonların püskürterek kurutulması ile mikrokapsül parçacık büyüklüğünün arttığı farklı çalışmalarda rapor edilmektedir. Nitekim Fuchs vd (2006) 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük parçacıkların kurutulması sonrasında 24–37  $\mu\text{m}$  ortalama büyüklüğe sahip mikrokapsüller elde etmişlerdir. Benzer şekilde Jafari vd (2008b) 2.2 ve 3.5  $\mu\text{m}$  HAO büyüklüğüne sahip emülsiyonların kurutulması ile sırasıyla 28.8 ve 34.0  $\mu\text{m}$  büyüklüğe sahip mikrokapsüller elde etmişlerdir.

Ayrıca farklı emülsiyon parçacık büyüklüğüne sahip emülsiyonların kurutulmasıyla elde edilen mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü arasındaki farkın düşük olduğu veya hiç farkın olmadığı benzer çalışmalarda da bildirilmektedir (Jafari vd 2007, 2008b).



Şekil 4.9. Farklı taşıyıcı madde ve emülsifikasyon uygulamalarının mikrokapsül parçacık büyüklüğü üzerine etkisi (KH= Klasik Homojenizasyon, US= Ultrasonik Homojenizasyon)

Çizelge 4.16. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü verilerine ait varyans analizi sonuçları

| Varyasyon Kaynakları | SD | YAO     |         | HAO     |         | D <sub>10</sub> |         | D <sub>50</sub> |         | D <sub>90</sub> |         |
|----------------------|----|---------|---------|---------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|
|                      |    | KO      | F       | KO      | F       | KO              | F       | KO              | F       | KO              | F       |
| Kombinasyon (K)      | 5  | 0.80131 | 1.52    | 0.26888 | 1.98    | 0.37632         | 2.39    | 0.17725         | 1.61    | 2.31229         | 3.15*   |
| Emülsifikasyon (E)   | 1  | 6.59719 | 12.50** | 4.2491  | 31.30** | 2.49956         | 15.87** | 2.03205         | 18.41** | 12.0745         | 16.46** |
| K x E                | 5  | 0.41266 | 0.78    | 0.18513 | 1.36    | 0.10897         | 0.69    | 0.11137         | 1.03    | 0.83556         | 1.14    |
| Hata                 | 24 | 0.52786 |         | 0.13575 |         | 0.15748         |         | 0.11037         |         | 0.73349         |         |

(\*) P<0.05 seviyesinde farklılık ifade eder. (\*\*) P<0.01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.17. Farklı emülsifikasyon yöntemleri ile elde edilen mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü verilerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları (µm)

| Homojenizasyon uygulaması | YAO                     | HAO                     | D <sub>10</sub>         | D <sub>50</sub>         | D <sub>90</sub>          |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Klasik Homojenizasyon     | 4.80 <sup>a</sup> ±0.13 | 6.09 <sup>a</sup> ±0.11 | 2.99 <sup>a</sup> ±0.06 | 5.57 <sup>a</sup> ±0.08 | 10.00 <sup>a</sup> ±0.28 |
| Ultrasonik Homojenizasyon | 3.94 <sup>b</sup> ±0.21 | 5.41 <sup>b</sup> ±0.08 | 2.47 <sup>b</sup> ±0.13 | 5.09 <sup>b</sup> ±0.08 | 8.84 <sup>b</sup> ±0.17  |
| Kombinasyonlar            |                         |                         |                         |                         |                          |
| MD/SK (4/1)               | 4.39±0.31               | 5.64±0.17               | 2.78±0.11               | 5.25±0.14               | 9.12 <sup>ab</sup> ±0.35 |
| HC/AZ (1/1)               | 4.10±0.48               | 5.67±0.24               | 2.54±0.29               | 5.27±0.18               | 9.40 <sup>ab</sup> ±0.45 |
| NL/SK (4/1)               | 4.27±0.37               | 6.04±0.33               | 2.69±0.16               | 5.56±0.25               | 10.16 <sup>a</sup> ±0.74 |
| MD/PAK (4/1)              | 4.64±0.17               | 5.44±0.17               | 2.95±0.14               | 5.07±0.16               | 8.48 <sup>b</sup> ±0.26  |
| HC/PAK (4/1)              | 4.91±0.11               | 5.85±0.14               | 3.04±0.08               | 5.43±0.12               | 9.31 <sup>ab</sup> ±0.27 |
| NL/AZ (1/3)               | 3.90 ±0.45              | 5.87±0.19               | 2.37±0.28               | 5.42±0.14               | 10.04 <sup>a</sup> ±0.34 |

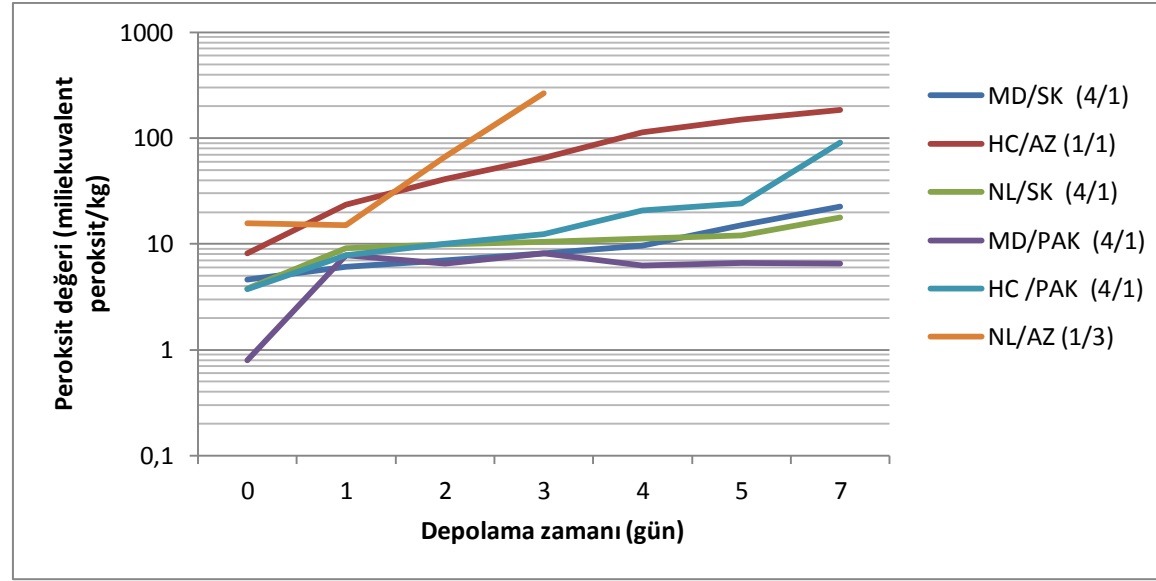
Veriler Ortalama ± Standart hata şeklinde sunulmuştur. Değişik harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zamkı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

#### 4.4. Mikrokapsüllerin Oksidatif Stabilitesi

Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının peroksit değerleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. NL/AZ kombinasyonu kullanılarak hazırlanan mikrokapsüllerde gerçekleşen yapısal değişiklikler nedeniyle 3. günden sonra keten tohumu yağı ekstraksiyonu gerçekleştirilememiş bu nedenle peroksit miktarı belirlenememiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek peroksit değerleri arap zankı içeren kombinasyonlarda gözlenmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre peroksit değeri tüm kombinasyonlar için önemli düzeyde ( $P<0.05$ ) değişmiştir.

Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının peroksit değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.18'de verilmiştir. Bu verilere göre kurutma sonrası en düşük peroksit miktarının MD/PAK kombinasyonu ile üretilen mikrokapsüllerden ekstrakte edilen yağlarda olduğu, bunu HC/PAK ve NL/SK kombinasyonları ile üretilenlerin izlediği tespit edilmiştir. Arap zankı içeren kombinasyonlarla hazırlanan mikrokapsüllerin peroksit değeri ise kurutma sonrasında itibaren hızla artmıştır. Nitekim arap zankı içeren formülasyonlarda 4 gün sonunda elde edilen peroksit değerleri, MD ve süt proteini ile kapsüllenen ve 60°C'de 30 gün depolanan ayçiçeği yağı mikrokapsülleri ile eşdeğer bulunmuştur (Ahn vd 2008). Bu açıdan arap zankı içeren formülasyonların yağ oksidasyonunu engelleyemediği gözlenmiştir.

Hızlı oksidasyon testi sonunda en düşük peroksit değerine sahip mikrokapsüller MD/PAK kombinasyonu ile üretilenler olmuş, bunu sırasıyla NL/SK ve MD/SK kombinasyonları kullanılarak üretilenler takip etmiştir. Bu kombinasyonlar kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin peroksit değeri Drusch ve Berg (2008) tarafından rapor edilenlere göre daha düşük bulunmuştur. Bu farklılığın daha yüksek olan taşıyıcı madde ve çekirdek oranları ile üretim sıcaklıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.10. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının peroksit değerleri

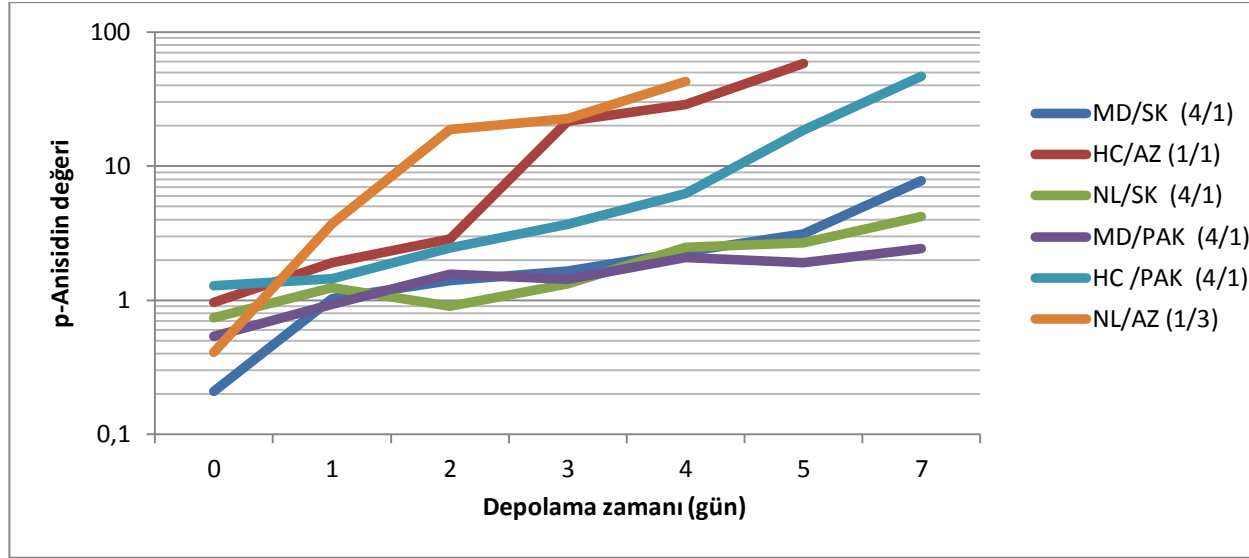
Çizelge 4.18. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının peroksit değerinin değişimi (miliekuvalent peroksit/kg)

| Kombinasyon         | Hızlandırılmış oksidasyon testi periyodu (gün) |                             |                             |                             |                             |                             |                             |
|---------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                     | 0  | 1                           | 2                           | 3                           | 4                           | 5                           | 7                           |
| <b>MD/SK (4/1)</b>  | 4.57 <sup>f,C</sup> ±0.27                      | 6.05 <sup>ef,D</sup> ±0.64  | 7.02 <sup>de,C</sup> ±0.78  | 8.20 <sup>cd,C</sup> ±0.34  | 9.65 <sup>c,C</sup> ±0.92   | 15.02 <sup>b,D</sup> ±0.47  | 22.46 <sup>a,C</sup> ±0.44  |
| <b>HC/AZ (1/1)</b>  | 8.14 <sup>g,B</sup> ±1.14                      | 23.50 <sup>f,A</sup> ±1.24  | 41.00 <sup>e,B</sup> ±1.00  | 64.77 <sup>d,B</sup> ±1.90  | 113.51 <sup>c,A</sup> ±2.77 | 149.21 <sup>b,A</sup> ±1.33 | 184.92 <sup>a,A</sup> ±5.42 |
| <b>NL/SK (4/1)</b>  | 3.81 <sup>f,C</sup> ±0.07                      | 9.15 <sup>e,C</sup> ±0.11   | 9.83 <sup>de,C</sup> ±0.10  | 10.50 <sup>cd,C</sup> ±0.10 | 11.28 <sup>bc,C</sup> ±0.11 | 12.05 <sup>b,E</sup> ±0.33  | 17.72 <sup>a,CD</sup> ±0.62 |
| <b>MD/PAK (4/1)</b> | 0.80 <sup>c,D</sup> ±0.03                      | 7.80 <sup>ab,CD</sup> ±0.75 | 6.51 <sup>ab,C</sup> ±0.49  | 8.18 <sup>a,C</sup> ±0.78   | 6.25 <sup>b,C</sup> ±0.28   | 6.60 <sup>ab,C</sup> ±0.58  | 6.50 <sup>ab,D</sup> ±0.22  |
| <b>HC/PAK (4/1)</b> | 3.72 <sup>d,C</sup> ±0.10                      | 7.80 <sup>cd,CD</sup> ±0.05 | 10.09 <sup>cd,C</sup> ±0.64 | 12.37 <sup>c,C</sup> ±1.23  | 20.84 <sup>b,B</sup> ±2.95  | 24.04 <sup>b,B</sup> ±0.23  | 90.50 <sup>a,B</sup> ±5.42  |
| <b>NL/AZ (1/3)</b>  | 15.77 <sup>c,A</sup> ±0.47                     | 15.01 <sup>c,B</sup> ±0.05  | 67.09 <sup>b,A</sup> ±1.88  | 264.95 <sup>a,A</sup> ±7.42 |                             |                             |                             |

Aynı satırdaki farklı küçük harfler ile aynı sütundaki farklı büyük harfler  $P < 0.05$  seviyesinde farklılık ifade eder. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zamlı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

Mikrokapsüllerden elde edilen keten tohumu yağının *p*-anisidin değerlerine ait sonuçlar Şekil 4.11’de gösterilmiştir. NL/AZ ve HC/AZ ile hazırlanan mikrokapsüllerde meydana gelen yapısal değişiklikler nedeniyle keten tohumu yağı ekstrakte edilememiş, bu sebeple *p*-anisidin miktarı sırasıyla 4. ve 5. günden sonra belirlenememiştir. Mikrokapsüllerin depolama süresince *p*-anisidin değerleri peroksit değerleri ile büyük oranda paralellik göstermiştir. Peroksit değerine benzer şekilde tüm faktörler *p*-anisidin değeri üzerinde önemli derecede ( $P<0.05$ ) etkili olmuştur. Kurutma sonrası en yüksek *p*-anisidin değeri HC/PAK kombinasyonu ile üretilen mikrokapsüllerden elde edilen keten tohumu yağında tespit edilmiştir.

Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının *p*-anisidin değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.19’da verilmiştir. MD/PAK kombinasyonu ile hazırlanan mikrokapsüllerdeki yağın *p*-anisidin değeri peroksit değerinde olduğu gibi şartlanma (1. gün) süresinde, ilerleyen günlere nazaran daha hızlı şekilde artmıştır. AZ içeren kombinasyonlar kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin *p*-anisidin değeri zamana bağlı olarak 2. dereceden polinomial fonksiyona uyumlu olarak artmıştır. Hızlandırılmış oksidasyon testi sonunda en düşük *p*-anisidin değerine sahip mikrokapsüller MD/PAK ve MD/SK kombinasyonları ile üretilenler olmuştur.



Şekil 4.11. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının *p*-anisidin değerleri

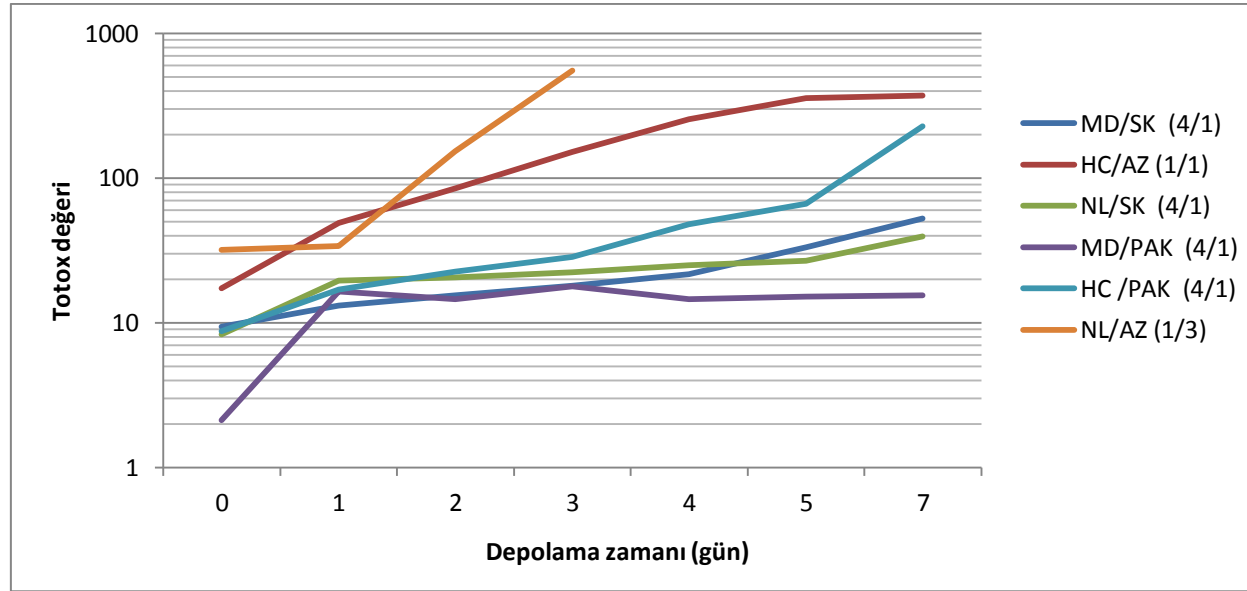
Çizelge 4.19. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının *p*-anisidin değerinin değişimi (miliekuvalent *p*-anisidin/kg)

| Kombinasyon         | Depolama periyodu (gün)    |                            |                             |                             |                            |                            |                            |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                     | 0                          | 1                          | 2                           | 3                           | 4                          | 5                          | 7                          |
| <b>MD/SK (4/1)</b>  | 0.21 <sup>d,E</sup> ±0.08  | 1.03 <sup>cd,B</sup> ±0.08 | 1.40 <sup>bcd,B</sup> ±0.03 | 1.65 <sup>bcd,B</sup> ±0.13 | 2.29 <sup>bc,C</sup> ±0.04 | 3.14 <sup>b,C</sup> ±0.27  | 7.77 <sup>a,B</sup> ±1.37  |
| <b>HC/AZ (1/1)</b>  | 0.97 <sup>d,B</sup> ±0.06  | 1.92 <sup>d,B</sup> ±0.01  | 2.87 <sup>d,B</sup> ±0.05   | 21.69 <sup>c,A</sup> ±1.60  | 28.96 <sup>b,B</sup> ±0.01 | 58.51 <sup>a,A</sup> ±2.71 |                            |
| <b>NL/SK (4/1)</b>  | 0.74 <sup>c,C</sup> ±0.05  | 1.24 <sup>c,B</sup> ±0.27  | 0.90 <sup>c,B</sup> ±0.01   | 1.33 <sup>c,B</sup> ±0.28   | 2.48 <sup>b,C</sup> ±0.07  | 2.69 <sup>b,C</sup> ±0.21  | 4.20 <sup>a,C</sup> ±0.41  |
| <b>MD/PAK (4/1)</b> | 0.54 <sup>c,CD</sup> ±0.09 | 0.94 <sup>bc,B</sup> ±0.27 | 1.57 <sup>abc,B</sup> ±0.21 | 1.43 <sup>abc,B</sup> ±0.42 | 2.08 <sup>ab,C</sup> ±0.03 | 1.91 <sup>ab,C</sup> ±0.46 | 2.42 <sup>a,C</sup> ±0.55  |
| <b>HC/PAK (4/1)</b> | 1.29 <sup>e,A</sup> ±0.02  | 1.45 <sup>e,B</sup> ±0.30  | 2.47 <sup>de,B</sup> ±0.00  | 3.71 <sup>d,B</sup> ±0.35   | 6.26 <sup>c,C</sup> ±0.29  | 18.56 <sup>b,B</sup> ±0.39 | 46.70 <sup>a,A</sup> ±0.97 |
| <b>NL/AZ (1/3)</b>  | 0.41 <sup>c,DE</sup> ±0.01 | 3.74 <sup>c,A</sup> ±0.63  | 18.75 <sup>b,A</sup> ±2.23  | 22.58 <sup>b,A</sup> ±0.62  | 42.66 <sup>a,A</sup> ±4.04 |                            |                            |

Aynı satırdaki farklı küçük harfler ile aynı sütundaki farklı büyük harfler  $P < 0.05$  seviyesinde farklılık ifade eder. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zamlı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi



Totox değeri, yağların genel oksidasyon indikatörü olan bir değerdir ve maksimum kabul edilebilir totox değeri 30 olarak bildirilmektedir (Sun-Waterhouse vd 2011). Mikrokapsüllerin totox değeri sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir. Kurutma sonrasında en düşük totox değeri MD/PAK kombinasyonu ile üretilen mikrokapsüllerde tespit edilmiştir. Bu kombinasyon ile hazırlanan mikrokapsüllerin totox değeri hızlı oksidasyon testinin ilk 24 saat boyunca önemli düzeyde ( $P<0.05$ ) yükselmiş, ilerleyen günlerde istatistikel olarak önemli bir fark gözlenmemiştir. Hızlı oksidasyon testi sonunda en düşük totox değeri peroksit ve *p*-anisidin değerlerinde olduğu gibi MD/PAK kombinasyonları ile hazırlanan mikrokapsüllerde gözlenmiş, bunu sırasıyla NL/SK ve MD/SK kombinasyonları izlemiştir. (Çizelge 4.20). Sonuçlar incelendiğinde 7 gün hızlı oksidasyon testine tabi tutulmuş örnekler içinde yalnızca MD/PAK kombinasyonu ile hazırlanan mikrokapsüller, kabul edilebilir sınırın altında totox değerine sahip olmuştur. Nitekim benzer şekilde Jimenez vd (2004) konjuge linoleik asit mikroenkapsülasyonu için PAK’ın iyi bir taşıyıcı madde olduğunu bildirmişlerdir.



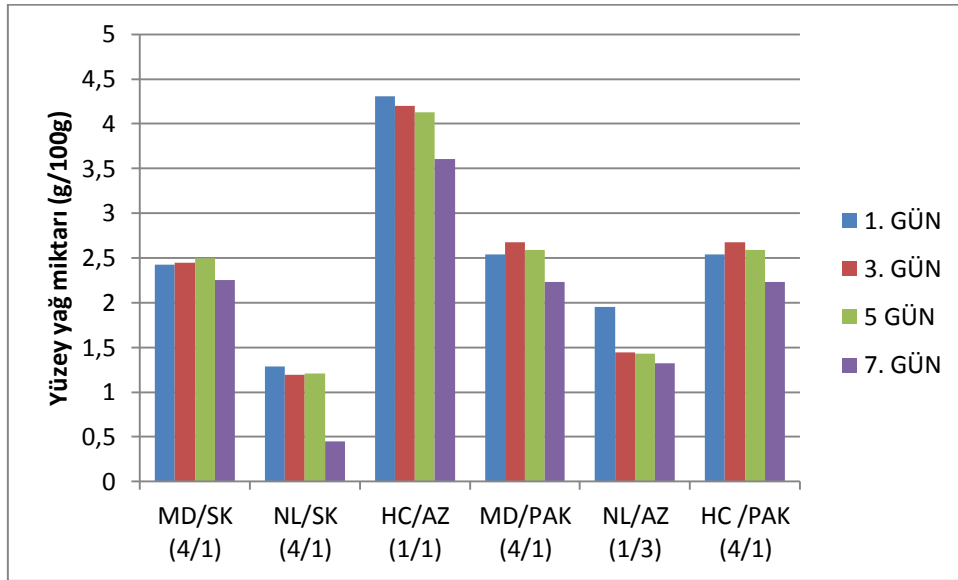
Şekil 4.12. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının totox değerleri

Çizelge 4.20. Mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının totox değerinin değişimi

| Kombinasyon         | Depolama periyodu (gün)    |                              |                             |                              |                             |                             |                              |
|---------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
|                     | 0                          | 1                            | 2                           | 3                            | 4                           | 5                           | 7                            |
| <b>MD/SK (4/1)</b>  | 9.36 <sup>f,C</sup> ±0.62  | 13.14 <sup>ef,D</sup> ±1.21  | 15.43 <sup>de,C</sup> ±1.58 | 18.04 <sup>cd,C</sup> ±0.81  | 21.59 <sup>c,C</sup> ±1.79  | 33.19 <sup>b,C</sup> ±0.66  | 52.68 <sup>a,C</sup> ±2.25   |
| <b>HC/AZ (1/1)</b>  | 17.24 <sup>f,B</sup> ±2.21 | 48.91 <sup>e,A</sup> ±2.48   | 84.8 <sup>d,B</sup> ±1.95   | 151.23 <sup>c,B</sup> ±2.19  | 255.98 <sup>b,A</sup> ±5.54 | 356.94 <sup>a,A</sup> ±0.06 | 369.85 <sup>a,A</sup> ±10.84 |
| <b>NL/SK (4/1)</b>  | 8.36 <sup>f,C</sup> ±0.09  | 19.55 <sup>e,C</sup> ±0.47   | 20.55 <sup>e,C</sup> ±0.22  | 22.33 <sup>d,C</sup> ±0.08   | 25.04 <sup>c,C</sup> ±0.16  | 26.79 <sup>b,D</sup> ±0.86  | 39.64 <sup>a,CD</sup> ±0.84  |
| <b>MD/PAK (4/1)</b> | 2.13 <sup>b,D</sup> ±0.15  | 16.54 <sup>a,CD</sup> ±1.77  | 14.57 <sup>a,C</sup> ±1.19  | 17.79 <sup>a,C</sup> ±1.15   | 14.59 <sup>a,C</sup> ±0.52  | 15.10 <sup>a,E</sup> ±1.61  | 15.42 <sup>a,D</sup> ±0.11   |
| <b>HC/PAK (4/1)</b> | 8.74 <sup>e,C</sup> ±0.23  | 17.06 <sup>de,CD</sup> ±0.41 | 22.65 <sup>de,C</sup> ±1.29 | 28.45 <sup>d,C</sup> ±2.83   | 47.94 <sup>c,B</sup> ±6.19  | 66.64 <sup>b,B</sup> ±0.84  | 227.70 <sup>a,B</sup> ±11.82 |
| <b>NL/AZ (1/3)</b>  | 31.94 <sup>c,A</sup> ±0.95 | 33.77 <sup>c,B</sup> ±0.54   | 152.93 <sup>b,A</sup> ±5.99 | 552.48 <sup>a,A</sup> ±15.47 |                             |                             |                              |

Aynı satırdaki farklı küçük harfler ile aynı sütundaki farklı büyük harfler  $P < 0.05$  seviyesinde farklılık ifade eder. MD: Maltodekstrin, NL: N-Lok, HC: HiCap 100, AZ: Arap zıkmı, SK: Sodyum kazeinat, PAK: Peyniraltı suyu protein konsantresi

Mikrokapsüllerin depolama süresince yüzey yağı verileri incelendiğinde, hiçbir kombinasyonun yüzey yağı değerlerinin hızlı oksidasyon testi boyunca artmadığı, aksine azaldığı görülmektedir (Şekil 4.13). Hızlı oksidasyon testinde zamana bağlı olarak yüzey yağ miktarındaki azalmanın mikrokapsül yüzeyinde devam eden oksidasyon sonucu oluşan ve hezanda çözünmeyen aldehit, keton gibi polar bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüzey yağ miktarında artış olmaması nedeniyle hızlı oksidasyon süresince gerçekleşen bozulmanın yüzey yağı ile ilişkili olmadığı, mikrokapsüllerin morfolojisi ve taşıyıcı maddelerin oksidasyon geçirgenliği gibi özelliklerin oksidatif stabilite üzerine oldukça önemli etkisinin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. Hızlı oksidasyon testi sırasında yüzey yağ miktarı değişimi

Literatür incelendiğinde yüzey yağ miktarının oksidatif stabilite üzerine en etkili faktör olduğunu belirten birçok çalışma bulunmaktadır (Anker and Reineccius 1988, Hardas vd 2001). Kapsül stabilitesi için yüzey yağ miktarının kritik olduğunu iddia eden araştırmacılar, yüzeyde bulunan yağın oksidatif etkenlere karşı korumasız olduğunu bildirmektedirler (Hardas vd 2002). Ancak Buffo ve Reineccius (2000) yüzeyde oluşacak oksidatif bileşenlerin, mikrokapsüllerin raf ömrünü etkileyecek düzeyde olmaması nedeniyle yüzey yağ ile oksidatif stabilite arasında bağlantı olmadığını rapor etmişlerdir. Benzer şekilde Keogh vd (2001) ile Anker ve Reineccius (1988) düşük yüzey yağ miktarına sahip ürünler ile yüksek yüzey yağ miktarına sahip ürünlerin benzer raf ömrü göstermeleri nedeniyle yüzey yağın stabilite üzerine etkisiz olduğunu belirtmiştir. Anker ve Reineccius'a (1998) göre matriks gözenekleri,

iz element seviyesi ve antioksidanların bulunması gibi diğer faktörler oksidasyonda daha önemli etkiye sahiptir (Partanen vd 2005).

Tez kapsamında elde edilen mikroenkapsülasyon etkinliği verileri ile oksidatif stabilite sonuçları karşılaştırıldığında en yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan NL/AZ kombinasyonunun (ME=96.9) en yüksek totox değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca en düşük mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan NL/SK kombinasyonu (ME=81.9) yüksek oksidatif stabilite göstermiştir. Bu nedenle yüksek mikroenkapsülasyon etkinliğinin tek başına oksidatif stabiliteyi temsil etmeyeceği, taşıyıcı madde kompozisyonun da önemli bir etken olduğu belirtilmelidir. Mevcut çalışma kapsamında elde edilen verilere göre, oksidatif stabilite yüzey yağ miktarından daha çok kullanılan taşıyıcı maddelerden etkilenmektedir. Nitekim yüksek oksidatif stabilite gösteren kombinasyonlarda bulunan maltodekstrinin oksijen geçirgenliğinin düşük olduğu bilinen bir olgudur (Shahidi ve Han 1993, Marquez-Ruiz vd 2003, Gharsalloui vd 2007, Jafari vd 2008a). Ayrıca her ne kadar mikrokapsül renklerinde gözle görülen bir değişim olmasa da protein içeren mikrokapsüllerde gerçekleşmiş olabilecek enzimatik olmayan esmerleşme ve maillard reaksiyonları sonucu açığa çıkmış antioksidatif özellik gösteren bileşenlerin yağ stabilitesinin artmasına neden olabileceği düşünülmektedir (Hogan vd 2003).

Hızlı bir şekilde okside olan arap zankı kombinasyonlarının yığın yoğunluğu verileri dikkate alındığında altı kombinasyon içinde en yüksek yığın yoğunluğu değerine sahip mikrokapsüller olduğu göze çarpmaktadır. Mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü verilerinde  $D_{90}$  dışında istatistiksel bir fark olmadığı (Çizelge 4.17) dikkate alındığında yığın yoğunluğunda meydana gelen bu farkın parçacık büyüklüğünden meydana gelmediği açıktır. Yığın yoğunluğunu etkileyen önemli faktörlerden birisi de parçacık morfolojisidir. Nitekim kırık, çatlaklı parçacıklar daha yüksek yığın yoğunluğuna sahip olmaktadır. Hızlı oksidasyon ve yüksek yığın yoğunluğu dikkate alındığında arap zankı kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin kırık, çatlaklı yapıya kavuşmuş olabileceği, bu nedenle yapıya oksijen difüzyonunun kolaylaştırıldığı ve oksidasyonun hızlandığı düşünülmektedir.

#### 4.5. Püskürterek Kurutma Koşullarının Optimizasyonu

Oksidatif stabilite ve diğer kalite analizleri sonucunda MD/PAK kombinasyonunun keten tohumu mikroenkapsülasyonu için en uygun taşıyıcı madde olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle MD/PAK kombinasyonu kullanılarak en yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi sağlamak için, işlem optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ön denemeler ve literatür bilgileri ışığında üç bağımsız değişken; taşıyıcı madde konsantrasyonu (%20-40), keten tohumu yağı oranı (%20-40) ve sonikasyon süresi (40-120 s) olarak seçilmiş ve optimizasyon çalışmasında, bağımsız değişkenlerin mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Dizayn deneme planı ve deneyler sonucu ölçülen mikroenkapsülasyon etkinliği ve verim değerleri Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Box-Behnken deneme desenine göre üretilen mikrokapsüllerde ölçülen mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi değerleri

| Örnek Sırası | Taşıyıcı madde konsantrasyonu (%) | Keten tohumu yağı oranı (%) | Sonikasyon Süresi (s) | ME (%) | MV (%) |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------|--------|
| 1            | 20                                | 20                          | 80                    | 90.7   | 62.5   |
| 2            | 30                                | 30                          | 80                    | 90.2   | 38.5   |
| 3            | 40                                | 40                          | 80                    | 81.3   | 43.0   |
| 4            | 30                                | 20                          | 120                   | 95.3   | 47.0   |
| 5            | 40                                | 30                          | 120                   | 90.0   | 40.0   |
| 6            | 20                                | 30                          | 40                    | 82.7   | 61.5   |
| 7            | 40                                | 30                          | 40                    | 87.7   | 44.0   |
| 8            | 30                                | 40                          | 40                    | 82.2   | 43.0   |
| 9            | 30                                | 20                          | 40                    | 91.9   | 53.0   |
| 10           | 20                                | 30                          | 120                   | 91.3   | 61.5   |
| 11           | 20                                | 40                          | 80                    | 84.3   | 50.0   |
| 12           | 30                                | 30                          | 80                    | 91.9   | 42.0   |
| 13           | 30                                | 40                          | 120                   | 88.6   | 48.0   |
| 14           | 30                                | 30                          | 80                    | 92.0   | 38.0   |
| 15           | 40                                | 20                          | 80                    | 95.2   | 25.0   |

Denemelerde elde edilen mikroenkapsülasyon etkinliği ve verimi verileri kullanılarak bu verilere en uyumlu tam kuadratik modelin regresyon eşitliği cevap yüzey metodu ile oluşturulmuştur.

$$ME = \beta_0 + \beta_1T + \beta_2Y + \beta_3S + \beta_{11}T^2 + \beta_{22}Y^2 + \beta_{33}S^2 + \beta_{12}TY + \beta_{13}TS + \beta_{23}YS + \alpha$$

$$MV = \beta_0 + \beta_1T + \beta_2Y + \beta_3S + \beta_{11}T^2 + \beta_{22}Y^2 + \beta_{33}S^2 + \beta_{12}TY + \beta_{13}TS + \beta_{23}YS + \alpha$$

Bu eşitlikte;

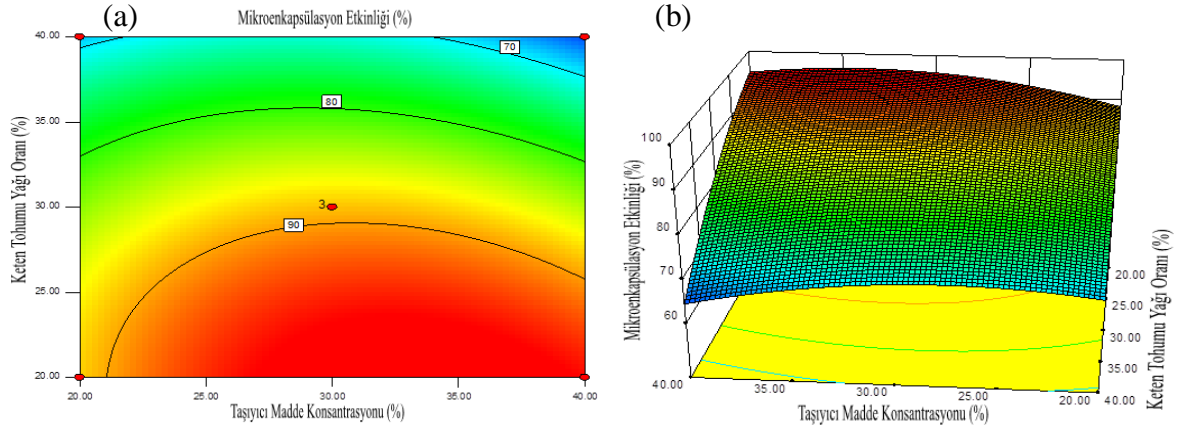
|          |                                     |
|----------|-------------------------------------|
| ME       | : Mikroenkapsülasyon etkinliği (%)  |
| MV       | : Mikroenkapsülasyon verimi (%)     |
| T        | : Taşıyıcı madde konsantrasyonu (%) |
| Y        | : Keten tohumu yağı oranı (%)       |
| S        | : Sonikasyon süresi (s)             |
| $\alpha$ | : Hata                              |

Oluşturulan bu eşitliğin istatistiksel olarak önemli bulunan değişkenlerine ait regresyon katsayıları ( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}$  ve  $\beta_{23}$ ) ve modelin deneysel verilerle uyumluluğu ( $R^2$ ) Çizelge 4.23'te verilmiştir. Ayrıca Box-Behnken deneme desenindeki değişkenlerden bir tanesi orta noktada sabit tutulmuş ve diğer değişkenlere bağlı olarak mikroenkapsülasyon etkinliği izdüşüm ve yüzey grafikleri Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da, mikroenkapsülasyon verimi izdüşüm ve yüzey grafikleri ise Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'da gösterilmiştir.

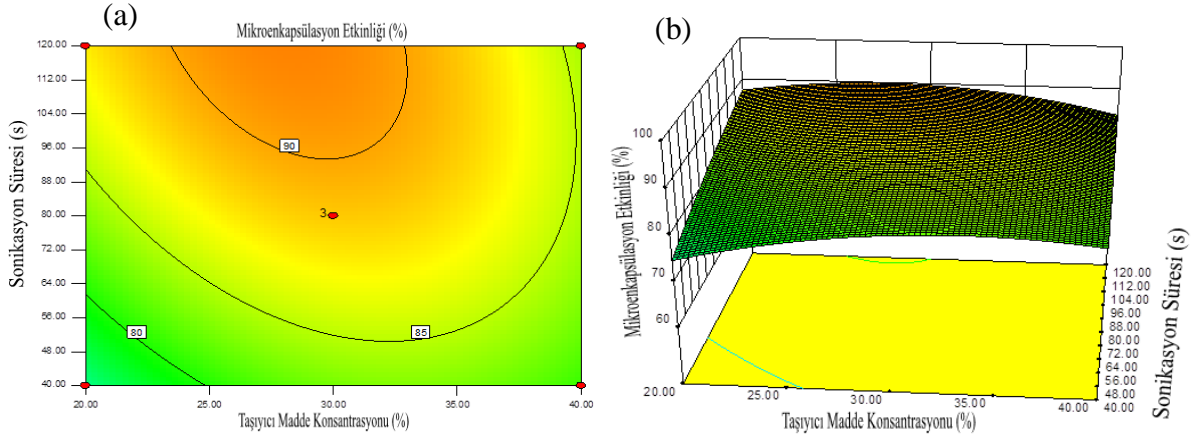
Çizelge 4.22. Box-Behnken eşitlik katsayıları

| Semboller   | ME                     |        | MV                     |        |
|---|------------------------|--------|------------------------|--------|
|   | Katsayı                | P      | Katsayı                | P      |
| B <sub>0</sub> Sabit  | 91.36                  | 0.001* | 39.50                  | 0.002* |
| B <sub>1</sub> Taşıyıcı madde konsantrasyonu                      | 0.66                   | 0.119  | -10.44                 | 0.000* |
| B <sub>2</sub> Keten tohumu yağı oranı                            | -4.61                  | 0.000* | -0.44                  | 0.683  |
| B <sub>3</sub> Sonikasyon süresi                                  | 2.59                   | 0.001* | -0.62                  | 0.563  |
| B <sub>11</sub> Taşıyıcı madde kons. * Taşıyıcı madde kons.       | -2.54                  | 0.004* | 4.81                   | 0.023* |
| B <sub>22</sub> Keten tohumu yağı oranı * Keten tohumu yağı oranı | -0.96                  | 0.119  | 0.81                   | 0.608  |
| B <sub>33</sub> Sonikasyon süresi * Sonikasyon süresi             | -0.90                  | 0.141  | 7.44                   | 0.004* |
| B <sub>12</sub> Taşıyıcı madde kons. * Keten tohumu yağı oranı    | -1.88                  | 0.012* | 7.63                   | 0.003* |
| B <sub>13</sub> Taşıyıcı madde kons. * Sonikasyon süresi          | -1.55                  | 0.025  | -1.00                  | 0.515  |
| B <sub>23</sub> Keten tohumu yağı oranı * Sonikasyon süresi       | 0.78                   | 0.176  | 2.75                   | 0.112  |
| <b>R<sup>2</sup> (Düzeltilmiş R<sup>2</sup>)</b>                  | <b>0.9830 (0.9524)</b> |        | <b>0.9720 (0.9217)</b> |        |

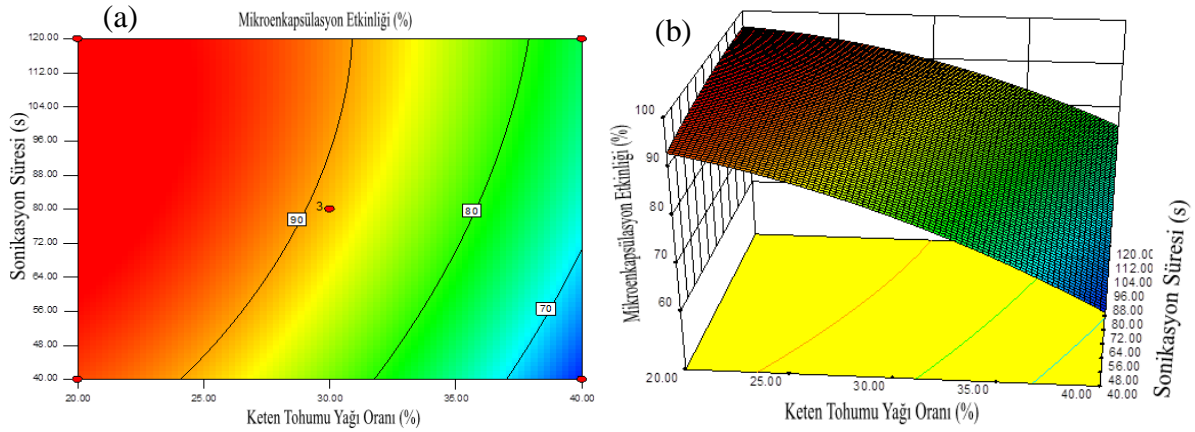
\* İstatistiksel olarak önemlidir ( $P < 0.05$ )



Şekil 4.14. Sonikasyon süresi (80 s) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu)

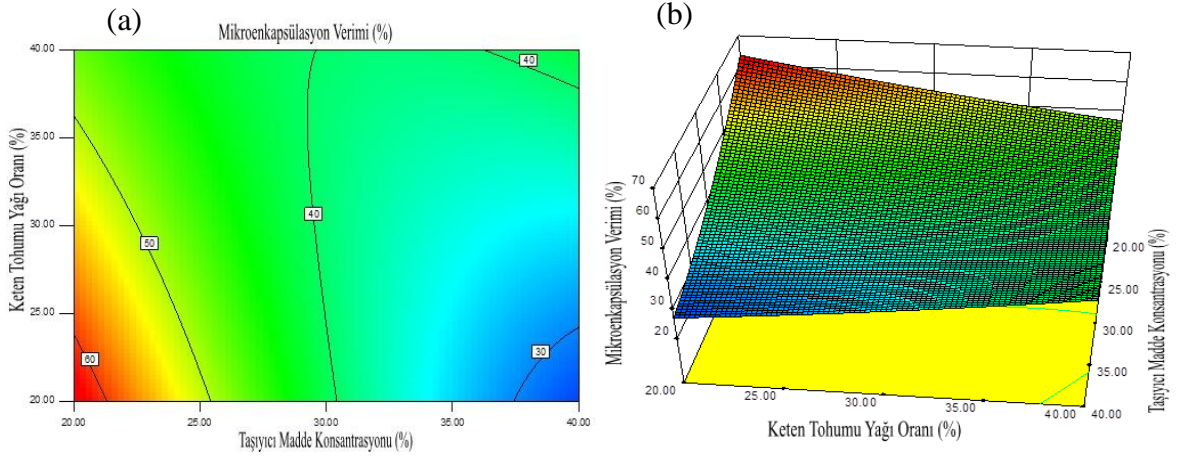


Şekil 4.15. Keten tohumu yağı oranı (%30) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu)

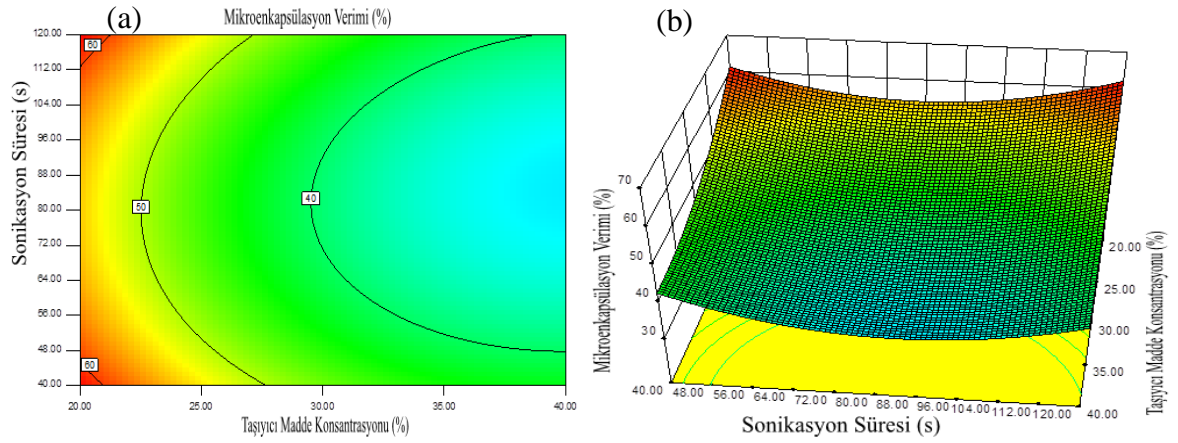


Şekil 4.16. Taşıyıcı madde konsantrasyonu (%30) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu)

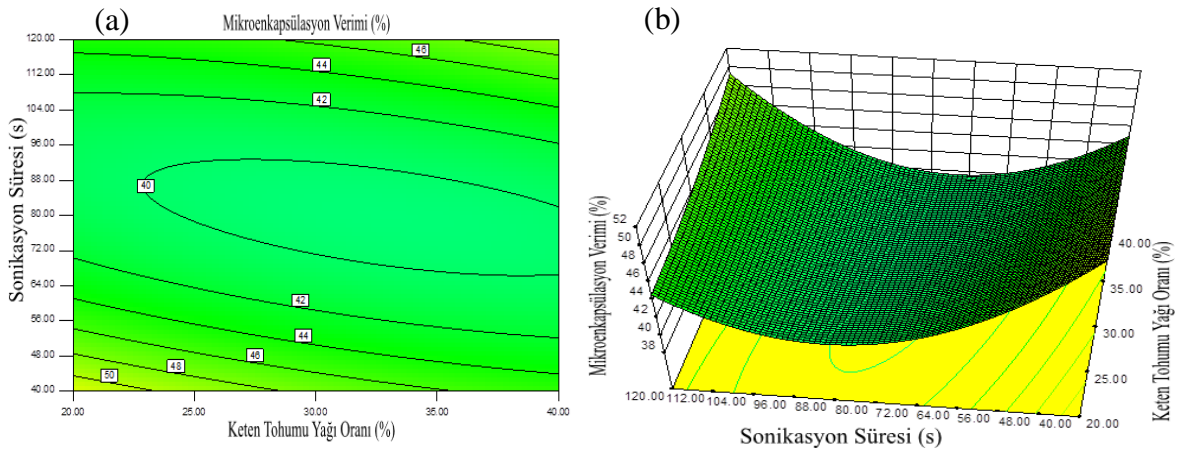




Şekil 4.17. Sonikasyon süresi (80 s) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon verimi üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu)



Şekil 4.18. Keten tohumu yağı oranı (%30) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon verimi üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu)



Şekil 4.19. Taşıyıcı madde konsantrasyonu (%30) sabitken diğer değişkenlerin mikroenkapsülasyon verimi üzerine etkisi (a: İzdüşüm gösterimi, b: Yüzey fonksiyonu)

#### **4.5.1. Taşıyıcı madde konsantrasyonunun işlem üzerine etkisi**

Keten tohumu yağı mikroenkapsülasyonunun optimizasyonu için yapılan denemelerin sonucuna göre taşıyıcı madde konsantrasyonu tek başına mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine istatistiki açıdan önemsiz gibi görünse de ( $P>0.05$ ) taşıyıcı madde konsantrasyonu x taşıyıcı madde konsantrasyonu interaksyonu  $P<0.05$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Nitekim yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarının kullanılması kuruma sırasında yarı geçirgen zar oluşumunu hızlandırdığı için daha yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği sağlamaktadır (Jafari vd 2008a).

Mikroenkapsülasyon verimi üzerine ise taşıyıcı madde konsantrasyonunun hem tek başına hem de taşıyıcı madde konsantrasyonu x taşıyıcı madde konsantrasyonu ve taşıyıcı madde konsantrasyonu x keten tohumu yağı oranı interaksyonları üzerine  $P<0.05$  önem düzeyinde etkili olduğu bulunmuştur. Nitekim %30 yağ eklenerek 120 saniye sonikasyona tabi tutulan mikrokapsüllerdeki taşıyıcı oranı %20 yerine %40 kullanıldığında mikroenkapsülasyon veriminin %61.5'ten %40'a düştüğü tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde taşıyıcı madde konsantrasyonunun artmasının verimde düşüşe neden olduğu görülmektedir.

#### **4.5.2. Keten tohumu yağı oranının işlem üzerine etkisi**

Keten tohumu yağı mikroenkapsülasyonunun optimizasyonu için yapılan denemelerin sonucuna göre keten tohumu yağı oranı hem tek başına hem de keten tohumu yağı oranı x keten tohumu yağı oranı interaksyonunu üzerine önemli ( $P<0.05$ ) bulunmuştur. Genel olarak keten tohumu yağı oranının artması mikroenkapsülasyon etkinliğinde azalmaya neden olmuştur. Nitekim benzer şekilde Pauleti ve Amestoy (1999) tereyağı enkapsülasyonunda tereyağı oranının arttırılmasının mikroenkapsülasyon etkinliğini düşürdüğünü bildirmişlerdir.

Mikroenkapsülasyon verimi üzerine ise sadece taşıyıcı madde konsantrasyonu x keten tohumu yağı oranı üzerine önemli düzeyde etkili bulunmuştur. Nitekim %30 taşıyıcı madde konsantrasyonu ile hazırlanan ve 40 saniye sonikasyon uygulanmış mikrokapsüllerde keten tohumu yağı oranının %20'den %40'a çıkması mikroenkapsülasyon veriminin %53'ten %43'e düşmesine neden olmuştur. Taşıyıcı madde konsantrasyonunda olduğu gibi keten tohumu yağı oranının arttırılması verimde düşüşe neden olmuştur.

#### **4.5.3. Sonikasyon süresinin işlem üzerine etkisi**

Mikroenkapsülasyon etkinliği üzerine önemli düzeyde etkili tek faktörün ( $P<0.05$ ) sonikasyon olduğu ve diğer değişkenlerle interaksiyonlarının etkisinin önemsiz olduğu tespit edilmiştir. Sonikasyon süresi emülsiyon parçacık boyutunu etkilemektedir. Genel olarak daha küçük partikül boyutuna sahip emülsiyonlar ile hazırlanan mikrokapsüllerin daha yüksek mikroenkapsülasyon etkinliğine sahip olduğu bildirilmektedir. Ayrıca daha küçük partikül boyutuna sahip emülsiyonlar daha stabil olmaktadır (Jafari vd 2008a, 2008b).

Sonikasyon süresi x sonikasyon süresi interaksiyonunun mikroenkapsülasyon verimi üzerine etkili tek faktör olduğu, sonikasyonun tek başına ya da diğer değişkenlerle interaksiyonlarının verim üzerine etkisinin önemsiz olduğu bulunmuştur.

#### **4.5.4. Cevap yüzey metodu ile belirlenen optimum işlem koşulları**

Cevap yüzey metodu kullanılarak püskürterek kurutma ile mikroenkapsülasyon işlem koşulları optimize edilmiştir ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde verim göz ardı edilerek, en yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği (%96.0) %32.6 TMK, %20.0 KTYO ve 111.5 s SS koşullarında sağlanmaktadır. Ayrıca mikroenkapsülasyon etkinliği göz ardı edildiğinde ise en yüksek mikroenkapsülasyon verimini (%73.4) sağlayan koşullar; %20 TMK, %20 KTYO ve 40 s SS'dir. Bunlara ilaveten en az taşıyıcı madde kullanılarak en fazla miktarda keten tohumu yağının etkin (%83.2) ve verimli (%60.2) şekilde %20 TMK, %34.9 KTYO ve 120 s SS şartları kullanılarak elde edilebileceği belirlenmiştir.

Çizelge 4.23. Keten tohumu yağı mikroenkapsülasyonunun optimum işlem koşulları

| <b>Optimizasyon</b>                                 | <b>TMK (%)</b> | <b>KYO (%)</b> | <b>SS (s)</b> | <b>Sonuç</b>  |               |
|---|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
|   |                |                |               | <b>ME (%)</b> | <b>MV (%)</b> |
| En yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği              | 32.6           | 20.0           | 111.5         | 96.0          | 38.2          |
| En yüksek mikroenkapsülasyon verimi                 | 20.0           | 20.0           | 40.00         | 85.7          | 73.4          |
| En yüksek mikroenkapsülasyon verim ve etkinliği     | 20.0           | 20.0           | 120.0         | 92.4          | 68.7          |
| En çok yağın en az taşıyıcı materyal ile kaplanması | 20.0           | 35.1           | 120.0         | 90.2          | 60.0          |

TMK: Taşıyıcı madde konsantrasyonu, KYO: Keten tohumu yağı oranı, SS: Sonikasyon süresi, ME: Mikroenkapsülasyon etkinliği, MV: Mikroenkapsülasyon verimi

## 5. SONUÇ

Araştırma, en iyi bitkisel omega-3 kaynaklardan birisi olan keten tohumu yağının mikroenkapsülasyonunda kullanılacak uygun taşıyıcı ve kombinasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bu çalışmada keten tohumu yağı altı farklı taşıyıcı maddenin üçlü kombinasyonlar halinde kullanılarak iki farklı emülsifikasyon yöntemi ile homojenize edildikten sonra püskürterek kurutma yöntemi ile mikrokapsüllere dönüştürülmüştür. Ayrıca üretim koşullarının son ürünün kalite özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla bazı kalite analizleri yürütülmüştür. Araştırma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

1. Altı farklı taşıyıcı maddenin üçlü kombinasyonlar halinde optimizasyonu gerçekleştirilmiş, herhangi bir taşıyıcı madde kombinasyonunda teorik mikroenkapsülasyon etkinliğinin belirlenebileceği model geliştirilmiş ve en yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan kombinasyonlar; MD/SK (4/1, %83.23), HC/AZ (1/1, %76.05), NL/SK (4/1, %82.01), MD/PAK (4/1, %85.52), HC/PAK (4/1, %91.99) ve NL/AZ (1/3, %86.43) olarak belirlenmiştir.
2. Maksimum mikroenkapsülasyon etkinliği sağlayan kombinasyonlara iki farklı emülsifikasyon yönteminin etkileri araştırılmış ve emülsifikasyon yöntemi, taşıyıcı madde kompozisyonu ve bunların interaksiyonlarının önem seviyeleri belirlenmiştir. Ultrasonik homojenizasyonun istatistiki olarak daha yüksek mikroenkapsülasyon etkinliği sağladığı tespit edilmiştir. Ultrasonik homojenizasyon MD/PAK, NL/AZ ve HC/AZ kombinasyonları ile hazırlanan mikrokapsüllerin etkinliğini arttırırken, diğer kombinasyonlar üzerinde farklılık yaratmamıştır. Ayrıca uygulanan homojenizasyon yöntemi mikroenkapsülasyon verimi üzerine istatistiki açıdan önemli bir etki göstermemiştir.
3. Emülsiyonların ve mikrokapsüllerin parçacık büyüklükleri uygulanan emülsiyon yöntemine göre istatistiki açıdan önemli değişiklikler göstermiş ve ultrasonik homojenizasyon yöntemiyle elde edilen parçacıkların büyüklükleri daha küçük bulunmuştur. Taşıyıcı madde kombinasyonu emülsiyon parçacık büyüklüğü

üzerine etki gösterirken, genel olarak mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü üzerine bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

4. Elde edilen mikrokapsüllerin nem miktarı ve su aktivitesi uygulanan faktörlere göre farklılık göstermezken, yığın yoğunluğu değerleri sadece kullanılan taşıyıcı madde kombinasyonuna göre önemli düzeyde farklılık göstermiş ve arap zıncığı kullanılarak elde edilen mikrokapsüllerin yığın yoğunluğu değerleri diğerlerine göre daha yüksek bulunmuştur.
5. Ultrasonik homojenizasyon ve maksimum etkinlik sağlayan kombinasyonlar ile üretilen mikrokapsüller hızlı oksidasyon testine tabi tutulmuş ve keten tohumu yağının mikroenkapsülasyonunda kullanılacak en uygun taşıyıcının, oksidatif stabiliteye karşı en dayanıklı kombinasyon olan MD/PAK (4/1) olduğu belirlenmiştir.
6. MD/PAK kombinasyonu kullanılarak püskürtmeli kurutucu ile mikroenkapsülasyon işleminde taşıyıcı madde konsantrasyonu, keten tohumu yağı oranı ve sonikasyon süresi değişkenleri yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve optimum mikroenkapsülasyon etkinliği ve/veya verimi sağlayan işlem şartları ortaya konmuştur. Keten tohumu yağının en etkin ve verimli şekilde kapsüllenebildiği şartların %20 taşıyıcı madde konsantrasyonu, %35.1 keten tohumu yağı oranı ve 120 s sonikasyon olduğu tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- AHN, J.H., KIM, Y.P., LEE, Y.M., SEO, E.M., LEE, K.W. and KIM, H.S. 2008. Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. *Food Chemistry*, 107: 98-105.
- ANKER, M.H. and REINECCIUS, G.A. 1988. Encapsulated orange oil. In *Flavor Encapsulation*, American Chemical Society, 78-86.
- ANONİM, 2001. International olive oil council, <http://www.internationaloliveoil.org/documents/viewfile/3892-testing8eng>, Erişim Tarihi: 14.10.2010
- ANONİM, 2010. The history and health benefits of flaxseed, [http://www.bukisa.com/articles/312135\\_the-history-and-health-benefits-of-flaxseed](http://www.bukisa.com/articles/312135_the-history-and-health-benefits-of-flaxseed). Erişim Tarihi 20.12.2010
- ANONİM, 2011a. FAO Statistics, <http://faostat.fao.org/default.aspx>, (Erişim Tarihi: 20.04.2011)
- ANONİM, 2011b. Maltodextrine, <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Maltodextrin.png> (Erişim Tarihi: 24.06.2011)
- AOCS (1999) Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society 5th ed. AOCS, Champaign, IL.
- AUGUSTIN, M.A. and HEMAR, Y. 2009. Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. *Chemical Society Reviews*, 38: 902-912.
- BAE, E.K. and LEE, S.J. 2008. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*, 25: 549-560.
- BERGLUND, D.R. 2002. Flax: New uses and demands. In: J. Janick and A. Whipkey (Editors), Trends in new crops and new uses, ASHS Press, pp. 358–360. Alexandria.
- BERISTAIN, C.I., AZUARA, E., TAMAYO, T.-T. and VERNON-CARTER, E.J. 2003. Effect of caking and stickiness on the retention of spray-dried encapsulated orange peel oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83: 1613-1616.
- BERISTAIN, C.I., GARCIA, 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-Food Science and Technology*, 34: 398-401.
- BUFFO, R. and REINECCIUS, G.A. 2000. Optimization of gum acacia/modified starch/maltodextrin blends for the spray drying of flavours. *Perfumer Flavorist*, 25: 45-64.

- CALVO, P., HERNANDEZ, T., LOZANO, 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.
- CARTER, J. 1993. Flaxseed as a source of alpha-linolenic acid. *Journal of the American College of Nutrition*, 12: 551-551.
- CUNNANE, S. 2003. The contribution of  $\alpha$ -linolenic acid in flaxseed to human. In: A.D. Muir and N.D. Westcott (Editors), *Flax: The genus *Linum**, CRC Press, pp. 150-180, Boca Raton.
- DE CASTRO, M.D.L. and PRIEGO-CAPOTE, F. 2007. Ultrasound-assisted preparation of liquid samples. *Talanta*, 72: 321-334.
- 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 & Technology*, 44: 641-645.
- DE VOS, P., FAAS, M.M., SPASOJEVIC, M. and SIKKEMA, J. 2010. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. *International Dairy Journal*, 20: 292-302.
- DEFILIPPIS, A.P. and SPERLING, L.S. 2006. Understanding omega-3's. *American Heart Journal*, 151: 564-570.
- DESAI, K.G.H. and PARK, H.J. 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23: 1361-1394.
- DIAN, N., SUDIN, N.A. and YUSOFF, M.S.A. 1996. Characteristics of microencapsulated palm-based oil as affected by type of wall material. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 70: 422-426.
- 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.
- DRUSCH, S. and SCHWARZ, K. 2006. Microencapsulation properties of two different types of *n*-octenylsuccinate-derivatised starch. *European Food Research and Technology*, 222: 155-164.
- ERDINC, I.B. 2007. Micro/Nanoencapsulation of proteins within alginate/chitosan matrix by spray drying. Msc Thesis, Queen's University, 81 pp.
- ERIKSSON, L., JOHANSSON, E. and WIKSTROM, C. 1998. Mixture design design generation, PLS analysis, and model usage. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 43: 1-24.



- FREITAS, S., HIELSCHER, G., MERKLE, H.P. and GANDER, B. 2006. Continuous contact- and contamination-free ultrasonic emulsification - a useful tool for pharmaceutical development and production. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13: 76-85.
- 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: 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: 1107-1121.
- GOGATE, P.R. and KABADI, A.M. 2009. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal*, 44: 60-72.
- HARDAS, N., DANVIRIVAKUL, S., FOLEY, J., NAWAR, W. and CHINACHOTI, P. 2002. Effect of relative humidity on the oxidative and physical stability of encapsulated milk fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79: 151-158.
- HOGAN, S.A., MCNAMEE, B.F., O'RIORDAN, E.D. and O'SULLIVAN, M. 2001. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *International Dairy Journal*, 11: 137-144.
- HOGAN, S.A., O'RIORDAN, E.D. and O'SULLIVAN, M. 2003. Microencapsulation and oxidative stability of spray-dried fish oil emulsions. *Journal of Microencapsulation*, 20: 675-688.
- INNIS, S.M. 2008. Dietary omega 3 fatty acids and the developing brain. *Brain Research*, 1237: 35-43.
- İŞLEROĞLU, H., YILDIRIM, Z. ve YILDIRIM, M. 2005. Fonksiyonel bir gıda olarak keten tohumu. *GOÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22: 23-30.
- JAFARI, S.M., ASSADPOOR, E., HE, Y.H. and BHANDARI, B. 2008a. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying Technology*, 26: 816-835.
- JAFARI, S.M., ASSAIDPOOR, E., BHANDARI, B. and HE, Y.H. 2008b. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Research International*, 41: 172-183.
- JAFARI, S.M., HE, Y.H. and BHANDARI, B. 2006. Nano-emulsion production by sonication and microfluidization - A comparison. *International Journal of Food Properties*, 9: 475-485.
- 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.

- JIMENEZ, M., GARCÍA, H.S. and BERISTAIN, C.I. 2004. Spray-drying microencapsulation and oxidative stability of conjugated linoleic acid. *European Food Research and Technology*, 219: 588-592.
- JIMENEZ, M., GARCIA, H.S. and BERISTAIN, C.I. 2006. Spray-dried encapsulation of conjugated linoleic acid (CLA) with polymeric matrices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86: 2431-2437.
- JOHNSON, P. 2009. Bioactive phytochemicals in flaxseed with particular emphasis on the secoisolariciresinol oligomer. Ph.D. Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, 76 pp.
- JOSHI, K., LAD, S., KALE, M., PATWARDHAN, B., MAHADIK, S.P., PATNI, B., CHAUDHARY, A., BHAVE, S. and PANDIT, A. 2006. Supplementation with flax oil and vitamin c improves the outcome of attention deficit hyperactivity disorder (ADHD). *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 74: 17-21.
- KARGEL, B.C.W. 2000. Effect of Polymeric Phase Transitions on The Controlled Release and Oxidative Stability of Flavour Model Systems Encapsulated in Traditional Carbohydrate Carriers. In *Faculty of the Graduate School University of Minnesota*.
- KAYAHAN, M. 1998. Lipidler. In: İ. Saldamlı (Editor). *Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, ss 107-193 Ankara.
- KEOGH, M.K., O'KENNEDY, B.T., KELLY, J., AUTY, M.A., KELLY, P.M., FUREBY, A. and HAAHR, A.M. 2001. Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *Journal of Food Science*, 66: 217-224.
- KIM, Y.D. and MORR, C.V. 1996. Microencapsulation properties of gum Arabic and several food proteins: Spray-dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 1314-1320.
- KOÇ, B. 2008. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile yoğurt tozu üretim koşullarının optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, 205 ss.
- KOÇ, M., SAKİN, M. ve KAYMAK-ERTEKİN, F. 2010. Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16: 79-90.
- LIU, T.T. and YANG, T.S. 2011. Optimization of emulsification and microencapsulation of evening primrose oil and its oxidative stability during storage by response surface methodology. *Journal of Food Quality*, 34: 64-73.
- MADENE, A., JACQUOT, M., SCHER, J. and DESOBRY, S. 2006. Flavour encapsulation and controlled release - a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41: 1-21.

- MAISEY-GENSER, M.A. and MORRIS, D. 2003. Introduction history of the cultivation and uses of flaxseed. In: A.D. Muir and N.D. Westcott (Editors), *Flax: The genus *Linum**, CRC Press, pp. 1-21, Boca Raton.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G., VELASCO, J.N. and DOBARGANES, C. 2003. Oxidation in dried microencapsulated oils. In *Lipid Oxidation Pathways*. AOCS Publishing.
- MCCLEMENTS, D.J. and DECKER, E.A. 2000. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *Journal of Food Science*, 65: 1270-1282.
- MCNAMEE, B.F., O'RIORDAN, E.D. and O'SULLIVAN, M. 1998. Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 4551-4555.
- MINEMOTO, Y., FANG, X., HAKAMATA, K., WATANABE, Y., ADACHI, S., KOMETANI, T. and MATSUNO, R. 2002. Oxidation of linoleic acid encapsulated with soluble soybean polysaccharide by spray-drying. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 66: 1829-1834.
- MONGENOT, N., CHARRIER, S. and CHALIER, P. 2000. Effect of Ultrasound Emulsification on Cheese Aroma Encapsulation by Carbohydrates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 861-867.
- MORTENSON, M. 2008. Encapsulation and real-time release characteristics of spray dried l-menthol. Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 102 pp.
- MORTENSON, M.A. and REINECCIUS, G.A. 2008. Encapsulation and release of menthol. Part 1: the influence of OSA modification of carriers on the encapsulation of l-menthol by spray drying. *Flavour and Fragrance Journal*, 23: 392-397
- MOZAFFARIAN, D., ASCHERIO, A., HU, F.B., STAMPFER, M.J., WILLETT, W.C., SISCOVICK, D.S. and RIMM, E.B. 2005. Interplay between different polyunsaturated fatty acids and risk of coronary heart disease in men. *Circulation*, 111: 157-164.
- 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: 1316-1324.
- OOMAH, B.D. 2001. Flaxseed as a functional food source. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81: 889-894.
- ÖZDEMİR, K.S. 2010. Bergamut ve limon kabuğu uçucu yağının kapsüllenmesi ve elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, 90 ss.
- 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: 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 and Food Chemistry*, 56: 5717-5722.
- PAULETTI, M.S. and AMESTOY, P. 1999. Butter microencapsulation as affected by composition of wall material and fat. *Journal of Food Science*, 64: 279-282.
- POLAVARAPU, S., OLIVER, C.M., AJLOUNI, S. and AUGUSTIN, M.A. 2011. Physicochemical characterisation and oxidative stability of fish oil and fish oil-extra virgin olive oil microencapsulated by sugar beet pectin. *Food Chemistry*, 127: 1694-1705.
- QI, J. 2004. Microencapsulation of beta-carotene in pea protein wall system. Msc. Thesis, University of Manitoba, 65 pp.
- RE, M.I. 1998. Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*, 16: 1195-1236.
- SCHWARZ, J. 2005. Let them eat flax: 70 all-new commentaries on the science of everyday food & life. Ecw Press: Toronto, 287 pp.
- SHAHIDI, F. and HAN, X.Q. 1993. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33: 501-547.
- SINGH, K.K., MRIDULA, D., REHAL, J. and BARNWAL, P. 2011. Flaxseed: a potential source of food, feed and fiber. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51: 210-222.
- STARK, A.H., CRAWFORD, M.A. and REIFEN, R. 2008. Update on alpha-linolenic acid. *Nutrition Reviews*, 66: 326-332.
- 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.
- ŞAHİN, H. 2009. Dağ çayından (*Sideritis stricta*) çözünür bitki çayı üretim olanaklarının araştırılması. Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi, 155 ss.
- ŞANLIDERE ALOĞLU, H. ve ÖNER, Z. 2010. Peyniraltı suyu proteinlerinin mikroenkapsülasyon teknolojisinde kaplama materyali olarak kullanım olanakları. *Akademik Gıda*, 8: 38-42.
- TAN, L.H., CHAN, L.W. and HENG, P.W.S. 2005. Effect of oil loading on microspheres produced by spray drying. *Journal of Microencapsulation*, 22: 253-259.
- THEVENET, F. 1995. Acacia gums - Natural encapsulation agent for food ingredients. In: S.J. Risch and G.A. Reineccius (Editors), *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*, ACS Symposium Series, pp. 51-59.

- TONON, R.V., GROSSO, C.R.F. 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.
- TURCHIULI, C., FUCHS, M., BOHIN, M., CUVELIER, M.E., ORDONNAUD, C., PEYRAT-MAILLARD, M.N. and DUMOULIN, E. 2005. Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6: 29-35.
- VIKRAM, S., SHABDE, V.S. and HOO, K.A. 2008. Optimum controller design for a spray drying process. *Control Engineering Practice*, 16: 541-552.
- ZHENG, Y.L. 2003. Screw pressing of whole and dehulled flaxseed for organic oil rich in omega-3 fatty acids. Ph.D. Thesis, North Dakota State University, 164 pp.

## ÖZGEÇMİŞ

İsmail TONTUL 1987 yılında Konya'da doğdu. Lise öğrenimini Konya'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. Aynı yıl Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başlayan İsmail TONTUL, Ağustos 2011'de Konya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi kadrosuna atandı. Halen aynı kurumda görevini sürdürmektedir.