

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI FENOLİK BİLEŞİKLERİN ENKAPSÜLASYONUNDA BAZI
GAMLARIN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin DEMİRCAN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2018

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI FENOLİK BİLEŞİKLERİN ENKAPSÜLASYONUNDA BAZI
GAMLARIN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hüseyin DEMİRCAN
(162082701)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Rasim Alper ORAL

EYLÜL 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162082701 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hüseyin DEMİRCAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "FARKLI FENOLİK BİLEŞİKLERİN ENKAPSÜLASYONUNDA BAZI GAMLARIN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Rasim Alper ORAL**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mustafa KIRALAN**
Balıkesir Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Gökçen İZLİ
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : 3 Eylül 2018

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Hüseyin DEMİRCAN

İmzası :

X X X X



Değerli aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam esnasında, değerli zamanını ayırarak çalışmamı yönlendiren ve tecrübelerini esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Rasim Alper ORAL'a, yardımlarından dolayı çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Ş. Ecem BERK, Arş. Gör. Seda ALTUNTAŞ, Arş. Gör. Okan KARATAŞ ve Arş. Gör. Ramazan KEYİKOĞLU'na ve desteklerini esirgemeyen çok değerli aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu çalışma, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından 2016-01-018 proje no'su ile desteklenmiştir. Bursa Teknik Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve BAP birimine teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2018

Hüseyin DEMİRCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Reoloji	3
2.1.1 Reolojik Davranış Modelleri.....	3
2.2 Fenolik Bileşikler	5
2.2.1 Gıdalardaki toplam fenolik bileşikler	6
2.2.2 Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması ve sağlığa faydaları	6
2.2.2.1 Flavonoidler	9
2.2.2.2 Fenolik asitler.....	11
2.2.2.3 Stilbenler, lignanlar ve tanenler	12
2.2.3 Fenolik bileşiklerin gıdalardaki dağılımları	12
2.3 Mikroenkapsülasyon	14
2.3.1 Mikroenkapsülasyon uygulama amaçları.....	15
2.3.2 Aktif materyaller	15
2.3.3 Kaplama materyalleri	16
2.3.3.1 Enkapsülasyonda kullanılan kaplama materyalleri	17
2.3.4 Mikroenkapsülasyon teknikleri	19
2.3.4.1 Ekstrüzyon-iyonik jelasyon yöntemi.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1 Kıvam Arttırıcı Seçimi	23
3.2 Mikroenkapsülasyon İşlemi	23
3.2.1 Mikroenkapsül üretimi	23
3.2.2 Konsantrasyon denemesi.....	24
3.3 Mikroenkapsül Analizleri.....	25
3.3.1 Partikül boyutu analizi	25
3.3.2 Şişme hızı analizi	25
3.3.3 Verim analizi.....	25
3.4 İstatistiksel Analizler	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
4.1 Kıvam Arttırıcıların Reolojik Özellikleri	27
4.1.1 Akış diyagramı	27
4.1.2 Görünür viskozite.....	28

4.2 Mikroenkapsüllerin Özellikleri	29
4.2.1 Partikül boyutu değerleri.....	29
4.2.2 Şişme hızı değerleri.....	30
4.2.3 Mikroenkapsüllerin verim değerleri.....	31
4.2.4 Konsantrasyon denemesi.....	32
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	34
5.1 Kıvam Arttırıcıların Reolojik Özellikleri	34
5.2 Partikül Boyutu	34
5.3 Şişme Hızı	35
5.4 Enkapsülasyon Verimleri	35
KAYNAKLAR	37
EKLER.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	50



KISALTMALAR

C	: Karbon
C18	: Oktadesil
Ca	: Kalsiyum
CaCl₂	: Kalsiyum klorür
CMC	: Karboksimetil selüloz
CP	: Konik plaka
DAD	: Diyot Dizinli Dedektör
dk	: Dakika
g	: Gram
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
KAE	: Klorojenik asit eşdeğeri
KBG	: Keçiboynuzu gamı
km	: Kuru maddede
L	: Litre
M	: Molar
MC	: Metil selüloz
MCR	: Modüler Kompakt Reometre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mPa	: Milipascal
nm	: Nanometre
N/m²	: Newton/metrekare
Pa	: Pascal
pH	: Hidrojenin gücü
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
s	: Saniye
v	: Hacim
w	: Kütle

SEMBOLLER

α -	: Alfa
β -	: Beta
ι -	: İota
κ -	: Kappa
λ -	: Lambda
ω -	: Omega
ρ -	: Para
σ	: Kayma gerilimi
η	: Viskozite
$\dot{\gamma}$: Kayma hızı
μm	: Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
%	: Yüzde

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı önemli fenolik bileşik gıda kaynakları ve toplam fenolik madde içerikleri.	7
Çizelge 2.2 : Fenolik bileşiklerin aromatik halka sayılarına, karbon iskelet ve basit kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	8
Çizelge 2.3 : Bazı meyvelerin kabuk ve et kısımlarındaki toplam fenolik içerikleri.	13
Çizelge 2.4 : Bazı gıda kaynaklarının yenilebilen ve yenilemeyen kısımlarındaki toplam fenolik içerikleri.....	13
Çizelge 2.5 : Fenolik bileşikler ve sudaki çözünürlükleri	14
Çizelge 2.6 : Bazı aktif bileşen örnekleri ve gıda endüstrisindeki kullanım gereksinimleri.....	16
Çizelge 3.1 : Mikroenkapsülasyon üretim formülasyonu.....	24
Çizelge 3.2 : Konsantrasyon denemesi formülasyonu.....	24
Çizelge 3.3 : Gradiyen akış programı.....	26

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Zamandan bağımsız akışkanlar	4
Şekil 2.2 : Zamana bağlı akışkanlar.....	5
Şekil 2.3 : Gıdalardaki diyet fenolik bileşiklerin sınıflandırılması ve genel kimyasal yapıları	10
Şekil 2.4 : Enkapsüllerin morfolojik yapıları	14
Şekil 2.5 : 1990-2014 yılları arasındaki kapsülleme tekniklerinin gıda sistemlerine uygulanmasıyla ilgili bilimsel makale sayıları.....	19
Şekil 2.6 : Sodyum aljinatın iyonik jelasyonu sırasında yumurta kutusu yapısı oluşumu.....	21
Şekil 2.7 : Mikroenkapsülasyonda kullanılan damlatma araçları	21
Şekil 4.1 : Kayma hızına karşı kayma stresi grafiği	27
Şekil 4.2 : Kayma hızına karşı viskozite grafiği.....	28
Şekil 4.3 : Görünür viskozite değerleri.....	29
Şekil 4.4 : Mikroenkapsüllerin partikül hacimleri	30
Şekil 4.5 : Mikroenkapsüllerin şişme hızları	30
Şekil 4.6 : Mikroenkapsüllerin fenolik verimleri	32
Şekil 4.7 : Kalsiyum klorür fazına ilave edilen fenolik bileşik çalışması	33
Şekil A.1 : Tannik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam.....	41
Şekil A.2 : Tannik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	41
Şekil A.3 : Klorojenik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	42
Şekil A.4 : Klorojenik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	42
Şekil A.5 : Gallik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam.....	43
Şekil A.6 : Gallik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	43
Şekil A.7 : p-Kumarik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	44
Şekil A.8 : p-Kumarik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	44
Şekil A.9 : Kafeik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam.....	45
Şekil A.10 : Kafeik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	45
Şekil A.11 : Naringin kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam.....	46

Şekil A.12 : Naringin kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	46
Şekil A.13 : Hesperidin kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	47
Şekil A.14 : Hesperidin kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam	47
Şekil B.1 : Gamsız mikroenkapsüllerin şişme görüntüleri (x8): (a) 0dk (b) 5dk (c) 10dk (d) 20dk (e) 40dk (f) 60dk.....	48
Şekil B.2 : Gam arabik mikroenkapsüllerin şişme görüntüleri (x8): (a) 0dk (b) 5dk (c) 10dk (d) 20dk (e) 40dk (f) 60dk	48
Şekil B.3 : Karragenan mikroenkapsüllerin şişme görüntüleri (x8): (a) 0dk (b) 5dk (c) 10dk (d) 20dk (e) 40dk (f) 60dk	49
Şekil B.4 : Guar gam mikroenkapsüllerin şişme görüntüleri (x8): (a) 0dk (b) 5dk (c) 10dk (d) 20dk (e) 40dk (f) 60dk.....	49



FARKLI FENOLİK BİLEŞİKLERİN ENKAPSÜLASYONUNDA BAZI GAMLARIN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Fenolik bileşikler, insan ve hayvan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri sebebiyle günlük diyetle önemli bir yere sahiptir. Faydalı etkilerine karşın gıda proseslerine karşı dayanıklı değildir. Isı, ışık ve oksijenden etkilenecek yapılarında bozulmalar meydana gelebilmektedir. Bu çalışmada kapsamında farklı hidrofilik/hidrofobik özelliklere sahip fenolik bileşiklerin değişik viskoziteye sahip kıvam arttırıcılarla iyonik jelasyon yöntemine göre mikroenkapsülasyonu amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada dört çeşit duvar materyali (aljinat, aljinat-gam arabik, aljinat-karragenan ve aljinat-guar gam) ve yedi çeşit fenolik bileşik (tannik asit, klorojenik asit, gallik asit, p-kumarik asit, kafeik asit, naringin ve hesperidin) kullanılmıştır. Kullanılan kıvam arttırıcılar yapılan reolojik analizlerin neticesinde dokuz çeşit gam arasından en düşük, en yüksek ve ortanca viskozite değerlerine sahip olanlardan seçilmiştir. Fenolik bileşiklerin seçiminde ise farklı çözünürlüğe sahip olanlar tercih edilmiştir. Kullanılan gamların viskozitelerindeki farklılığın ve özellikle suda çözünürlük açısından farklı fenolik bileşiklerin kullanılmasının enkapsülasyon verimine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen kapsüllerin partikül boyutları ve şişme hızları belirlenmiştir.

Fenolik bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin azalmasıyla enkapsülasyon verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan fenolik bileşikler arasında çözünürlüğü en yüksek olan tannik asidin enkapsülasyon verimi %28,4±0,3 iken, çözünürlüğü en düşük olan hesperidinink enkapsülasyon verimi ise %88,7±0,7 olarak saptanmıştır. Bu çalışmada yapılan farklı bir denemede jelleşme banyosunda öz materyal bulunmayan gamsız-gallik asit mikroenkapsüllerinin enkapsülasyon etkinlikleri %33,96±0,42 bulunurken, yarı konsantrasyonda öz materyal eklenenlerin %63,25±0,20 ve eşit konsantrasyonda öz materyal eklenen kapsüllerin ise %89,05±0,62 olarak bulunmuştur. Kıvam arttırıcı kullanılmadan üretilen mikroenkapsüllerin partikül hacimleri 0,54±0,01 mm³ iken, gam arabik, karragenan ve guar gam kapsüllerinin partikül hacimlerinin ise sırasıyla 0,71±0,02, 0,75±0,03, 1,14±0,03 mm³ olduğu belirlenmiştir. Şişme hızı çalışmasında ise sadece guar gam içeren kapsüllerin hacimlerinde bir artış olduğu diğer formülasyonlarda ise herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen bulgular neticesinde enkapsülasyonu gerçekleştirilecek olan öz materyalin enkapsülasyonun gerçekleştiği fazdaki çözünürlüğünün önemli olduğu ve verimi etkilediği anlaşılmaktadır. Verim kayıplarının engellenmesi amacıyla belirli konsantrasyonlarda öz materyalin enkapsülasyonun gerçekleştiği ortama eklenmesinin yararlı olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Fenolik bileşik, enkapsülasyon, kıvam arttırıcı, aljinat, iyonik jelleşme, reoloji.

DETERMINATION OF THE EFFECTS OF SOME GUMS ON THE ENCAPSULATION OF DIFFERENT PHENOLIC COMPOUNDS

SUMMARY

Phenolic compounds have an important place in the daily diet because of their positive effects on human and animal health. Despite beneficial effects, they are not resistant to food processing. Being affected by heat, light and oxygen, deformations can occur in their structures. In this study, according to ionic gelation method microencapsulation of phenolic compounds with various hydrophilic/hydrophobic properties with different thickening agents that have diverse viscosity is aimed. In the study, four types of wall materials (alginate, alginate-gum arabic, alginate-carrageenan and alginate-guar gum) and seven kinds of phenolic compounds (tannic acid, chlorogenic acid, gallic acid, p-coumaric acid, caffeic acid, naringin and hesperidin) were used. The thickeners used were selected among the nine types of gums having the lowest, highest and median viscosity values at the conclusion of the rheological analyzes made. In the choice of the phenolic compounds, those having different solubility are preferred. The effect of the thickening agents with different viscosities and especially the use of different phenolic compounds, in terms of water solubility on encapsulation efficiency, have been investigated. In addition, particle sizes and swelling rates of the obtained capsules were determined.

It was determined that decreased water solubility of phenolic compounds increased the encapsulation efficiency. Among the phenolic compounds used in this study, the encapsulation efficiency of tannic acid, having the highest water solubility, was $28.4\pm 0.3\%$, while the encapsulation efficiency of hesperidin, having the lowest water solubility, was $88.7\pm 0.7\%$. In different experiment in this study, encapsulation efficiency of alginate-gallic acid microencapsules not containing the core material in the jelling bath were found as $33.96\pm 0.42\%$, the ones that added half concentration of core materials were $63.25\pm 0.20\%$, and the capsules that added equal concentration of core material were found as $89.05\pm 0.62\%$. The particle volumes of microencapsules produced without using thickeners were identified as $0.54\pm 0.01 \text{ mm}^3$, while the particle volumes of gum arabic, carrageenan and guar gum capsules were identified as 0.71 ± 0.02 , 0.75 ± 0.03 , $1.14\pm 0.03 \text{ mm}^3$. In the swelling rate analysis, increase in volumes of capsules was observed only in guar gum containing capsules, where there was no change in other formulations.

According to results of this study, it was understood that the solubility of the core-material in the phase of encapsulation process is important and it affects the encapsuation efficiency. It has been shown that adding specific concentration of the core material to the phase that encapsulation occur to prevent efficiency losses is beneficial.

Keywords: Phenolic compound, encapsulation, thickening agent, alginate, ionic gelation, rheology.

1. GİRİŞ

Gıda endüstrisinde enkapsülasyon uygulamaları bazı faydaları sebebiyle kullanılmaktadırlar. Bu faydalar arasında, sıvı öz materyallerinin enkapsüle edilerek katı halde saklanabilmeleri, çeşitli dış etkilere karşı dayanıklılığın artırılması, uçucu bileşiklerin yanabilirliklerinin önüne geçilmesi, gıda işleme esnasında diğer bileşiklerle etkileşime girilmesinin önlenmesi, ürünün görsel ve duyuşsal niteliklerinin artırılması, öz materyallerin kontrollü salımı gibi birçok özellik yer almaktadır [1, 2].

Enkapsülasyon teknolojisinde vitaminler, mineraller, proteinler, enzimler, probiyotik ve prebiyotikler, aromalar, yağ asitleri, antioksidanlar gibi çeşitli değerli bileşikler öz materyal olarak kullanılarak enkapsüle edilmektedirler. Duvar materyali olarak da sodyum aljinat, gam arabik, karragenan gibi gamlar, jelatin, kazein, albümin gibi proteinler ve ayrıca bazı karbonhidrat, selüloz ve lipidler kullanılabilir [3, 4].

Enkapsülasyon teknikleri, kullanılacak öz ve duvar materyallerine göre çeşitlilik göstermektedir. Hedeflenen amaçlara göre enkapsülasyon yöntemi seçilmektedir. Çeşitli amaçlara göre iyonik jelasyon, püskürterek kurutma, akışkan yatak kaplama, emülsiyon, ekstrüzyon, koaservasyon, lipozom kaplama, ko-kristalizasyon gibi yöntemler kullanılabilir [3].

Önemli gıda bileşenleri arasında yer alan fenolik bileşikler bitkilerdeki ikincil metabolitlerdir. Kimyasal yapılarında aromatik halkalar bulunduran bu bileşikler polifenoller olarak da adlandırılabilirler [5].

Fenolik bileşikler, insan ve hayvan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri sebebiyle günlük diyetle önemli bir yere sahiptir. Faydalı etkilerine karşın gıda proseslerine karşı dayanıklı değildirler. Isı, ışık ve oksiyenden etkilenecek yapılarında bozulmalar meydana gelebilir. Ayrıca mide pH'sı ve çeşitli enzim ve nutrientlerden de etkilenebilen fenolik bileşiklerin faydalarından yararlanabilmek için muhafazaları önem taşımaktadır [6, 7].

Bu çalışmada, farklı çözünürlüğe sahip fenolik bileşikler (tannik asit, klorojenik asit, gallik asit, p-kumarik asit, kafeik asit, naringin ve hesperidin), kalsiyum ve aljinat

Çapraz bağlanması prensibine dayanan iyonik jelasyon yontemi uygulanarak mikroenkapsule edilmiştir. Ayrıca uretilen boncukların duvar materyal yapısını guclendirmek için u farklı kıvam arttırıcı (gam arabik, karragenan ve guar gam) ayrı ayrı enkapsülasyonlarda kullanılmıştır. Kullanılacak gamları belirlemek amacıyla dokuz farklı gam çeşidinin reolojik analizleri gerçekleştirilmiş ve 50 s^{-1} kesme hızında görünür viskoziteleri analiz edilmiştir. Elde edilen verilere göre en düşük, ortanca ve en yüksek viskozite değerlerine sahip gamlar seçilmiştir.

Elde edilen mikrokapsüllerin, partikül boyutu, şişme hızı ve enkapsülasyon verimleri analiz edilmiş ve bu değerler birbirleriyle kıyaslanmıştır. Ayrıca jelleşme banyosuna belirli konsantrasyonlarda fenolik madde ilave edilerek uretilen kapsüllerin enkapsülasyon verimi sonuçları klasik üretim yontemiyle kıyaslanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Reoloji

İlk defa 1928 yılında Eugene C. Bingham tarafından kullanılan “reoloji” terimi, günümüzde maddenin özellikle bir kuvvete veya gerinime maruz kaldıktan sonraki deformasyon ve akış bilimi olarak ifade edilmektedir. Tüm materyaller belirli reolojik özelliklere sahiptirler ve bu özellikler; gıda, jeoloji ve madencilik, beton teknolojisi, zemin mekaniği, plastik işleme, polimerler ve kompozitler, triboloji, boya akışı ve pigment dispersiyonu, biyomühendislik, arayüzey reolojisi, yapı malzemeleri, elektroeoloji ve kozmetik gibi çalışma alanlarında kullanılmaktadır [8]. Gıda alanında ise reoloji, gıda endüstrisindeki hammadde, ara ürün ve son ürünün deformasyon ve akış çalışmaları olarak adlandırılmaktadır. Reolojik özellikler, bir malzemeye uygulanan gerilme ve müteakip deformasyon ile zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir. Reolojik ölçümlerde yer alan anahtar parametreler stres ve gerinimdir. Stres, diğer bir ifadeyle gerilim, birim alana uygulanan kuvvet olarak ifade edilir ve yüzeye uygulanan kuvvetin yönüne göre çekme/gerilme, sıkıştırma veya kayma gerilimi olarak sınıflandırılır. Birimi Pascal’dır (Pa veya N/m²) ve σ ile gösterilir. Stres sonucu oluşan deformasyona ise gerinim olarak ifade edilir [9].

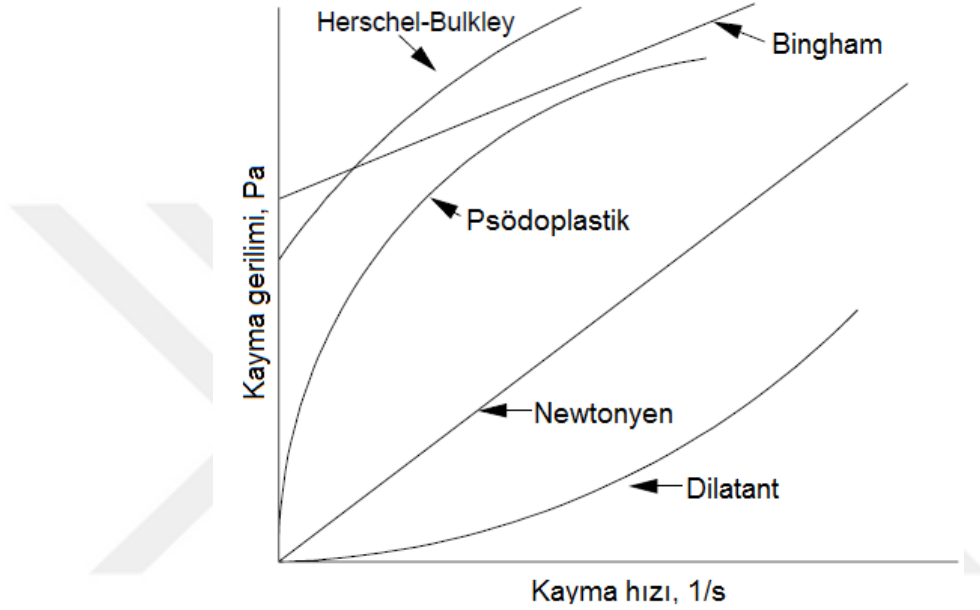
Viskozite (η), bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Viskozite, uygulanan kayma geriliminin (σ) kayma gerinimi hızı, diğer bir ifadeyle kayma hızına ($\dot{\gamma}$, 1/s) oranı olarak tanımlanmaktadır (Denklemler 2.1) [9]. Viskozitenin birimi Pa.s’dir.

$$\eta = \frac{\sigma}{\partial\gamma/\partial t} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.1)$$

2.1.1 Reolojik Davranış Modelleri

Newton yasasına göre, ideal viskoz bir sıvı için uygulanan gerilim, kayma gerinim hızıyla orantılıdır, başka bir deyişle, viskozite (η) kayma hızından bağımsızdır ve sabittir. Bu tür akışkanlar, Newtonyen akışkanlar olarak adlandırılıp 2.1’deki denkleme uymaktadırlar. Bu denkleme uymayan, viskozitenin kesme hızına bağlı

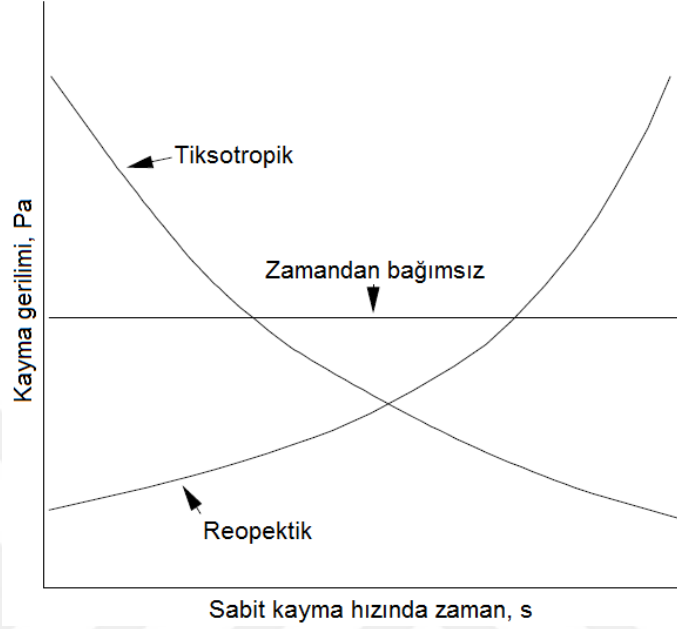
olduğu akışkanlar ise Newtonyen olmayan akışkanlar olarak adlandırılır [9]. Newtonyen olmalar akış davranışlarında viskozitenin değişkenlik göstermesi sebebiyle, tek bir kayma hızındaki viskoziteyi ifade eden “görünür viskozite” ifadesi kullanılmaktadır. Newtonyen olmayan akışkanlar, kendi içerisinde zamana bağlı ve zamandan bağımsız olarak iki farklı grup altında sınıflandırılabilirler [8]. Zamandan bağımsız akışkan modelleri Şekil 2.1’de, zamana bağlı akışkan modelleri ise Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Zamandan bağımsız akışkanlar [8]

Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, zamandan bağımsız akışkanlar 5 grup altında toplanmaktadır. Viskozitenin, kayma geriliminin kayma hızına oranı olduğu göz önüne alındığında, newtonyen akış davranışı gösteren maddelerin viskozitelerinin kayma hızı artışından bağımsız bir şekilde sabit kaldığı, psödoplastik akış davranışı gösterenlerin kayma hızı arttıkça viskozitelerinin düştüğü, dilatantların ise viskozitelerinin arttığı görülmektedir. Psödoplastikler aynı zamanda kayma incelmesi davranışı gösteren maddeler olarak adlandırılırken, dilatantlar ise kayma kalınlaşması gösteren maddeler olarak adlandırılmaktadır. Bingham plastikler ise akışa geçmek için belirli bir kayma gerilmesine ihtiyaç duymaktadır. Akış başladıktan sonra kayma gerilmeleri kayma hızı ile paralel olarak artmakta ve viskoziteleri düşmektedir. Plastik olarak da bilinen Herschel-Bulkley akış türünde ise akış için başlangıç kayma gerilmesine gereksinim duyulmakla birlikte, akıştan sonra viskoziteleri kayma hızı artışıyla azalmaktadır. Su, süt, meyve suyu, bal, yağ, newtonyen akış davranışına

sahipken, ksantan gam çözeltileri, portakal suyu konsantresi ve elma püresi, psödoplastik, nişasta çözeltileri, dilatant, diş macunu ve domates salçası, Bingham plastik, mayonez ve kuru üzüm püresi ise Herschel-Bulkley akış davranışına sahiptir [8].



Şekil 2.2 : Zamana bağlı akışkanlar [8]

Şekil 2.2’de görüldüğü üzere sabit kayma hızında zamana bağlı şekilde viskoziteleri değişen iki tür akış davranışı vardır: tiksotropik ve reopektik. Tiksotropik davranış gösterenlerin zamanla kayma gerilmeleri ve dolayısıyla viskoziteleri azalırken, reopektik davranışa sahip akışkanların kayma gerilmeleri ve viskoziteleri artmaktadır [8].

2.2 Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, en çok çeşitliliğe, kompleksliliğe ve geniş dağılıma sahip bitkisel sekonder bileşiklerden biridir. Bu bileşikler insan diyetinin ayrılmaz bir parçasını oluşturmakta ve meyve, sebze, baklagiller, baharatlar ve tıbbi bitkilerde bulunmaktadır. Bitkilerin sindirimi dolayısıyla hayvansal dokularda da bulunabilmektedirler. Fenolik bileşikler, insanlarda büyüme, üreme, yara onarımı ve gelişme gibi hayati önem taşıyan vücut fonksiyonları için gerekli olmamasına rağmen, potansiyel sağlık yararları ve kronik hastalıkların gelişme riskinin azaltılması nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Bu işlevlerin bir kısmı antialerjenik, anti-aterojenik, anti-enflamatuar, antimikrobiyal, antioksidan, antitrombotik,

kardiyoprotektif ve vazodilatör etkilerdir. Hücre kanseri proliferasyonunun inhibe edilmesi, nöronlara karşı koruma, insülin salgılanmasının iyileştirilmesi ve vaskülarizasyonun azaltılması ve vazodilatasyonun uyarılması gibi fenolik bileşiklerin yararlı fizyolojik etkilerini kanıtlayan çok sayıda in vitro ve in vivo çalışma vardır [10].

2.2.1 Gıdalardaki toplam fenolik bileşikler

Fenolik bileşikler çok çeşitli diyet kaynaklarında bulunabilmektedirler. Yaban mersini, vişne ve böğürtlen gibi kırmızı meyvelerde, nane, adaçayı ve limon otu gibi tıbbi bitkilerde ve ceviz ve antep fıstığı gibi kabuklu yemişlerde yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır. Çizelge 2.1’de de görülebildiği üzere bazı gıda kaynaklarında toplam fenolik içerikleri; meyvelerde 50,9-670,9 mg GAE/100 g yaş ağırlık, kabuklu yemişlerde 457,0-1404,0 mg GAE/100 g kuru ağırlık, baklagillerde 35,3-55,7 mg GAE/100 g yaş ağırlık, sebzelerde 27,7-246,7 mg GAE/100 g yaş ağırlık, tıbbi bitkilerde 188,0-335,4 mg GAE/100 g yaş ağırlık ve hububatlarda ise 7,0-15,3 mg toplam fenol/100 g kuru ağırlık aralığında değişmektedir. Buna göre en yüksek toplam fenolik madde içeriğine kuru yemişler sahipken, en düşük toplam fenolik madde içeriğine hububatlar sahiptir [10].

2.2.2 Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması ve sağlığa faydaları

Fenolik bileşikler veya fenolikler, en az bir hidroksil gruba sahip aromatik halka içeren maddelerdir. Fenolik bileşikler bitkiler aleminde bulunan en yaygın sekonder metabolitlerdir. Tanımlanan fenolik bileşik sayısı 8.000’den fazladır. Sınıflandırılmaları konusunda farklı yöntemler kullanılmaktadır. Çoğu fenolik sınıflandırılması kimyasal yapılarının farklılıklarına dayanmaktadır. Fenolik bileşikler genelden özele; flavonoidler ve flavonoid olmayanlar şeklinde, aromatik halka sayılarına, karbon iskelet yapılarına ve basit kimyasal yapılarına göre dört farklı şekilde sınıflandırılabilirler [10]. Çizelge 2.2’de fenolik bileşiklerin sınıflandırılması gösterilmektedir.

Sánchez-Moreno (2002) fenolik bileşikleri çözünürlüklerine göre: çözünür (basit fenoller, flavonoidler, zarlara bağlı olmayan düşük ve orta molekül ağırlıklı tanenler) ve çözünmez (kondanse tanenler, fenolik asitler, hücre duvarı polisakkaritleri veya proteinlere bağlanan diğer düşük molekül ağırlıklı bileşikler) şeklinde iki sınıfa ayırmıştır. Bu sınıflandırma fenolik bileşiklerin biyoerişilebilirliklerinin

değerlendirilmesi ve gastrointestinal sistemdeki metabolizmaları hakkında bilgi edinilebilmesi için yararlıdır [11]. Gıdalardaki diyet fenolik bileşiklerin sınıflandırılması ve genel kimyasal yapıları Şekil 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bazı önemli fenolik bileşik gıda kaynakları ve toplam fenolik madde içerikleri [10].

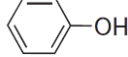
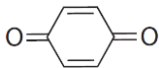
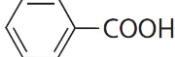
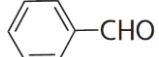
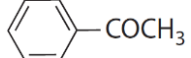
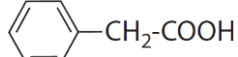
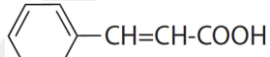
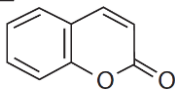
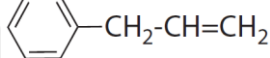
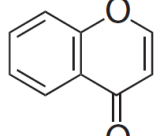
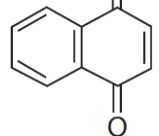
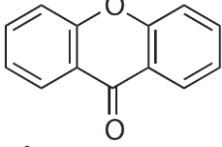
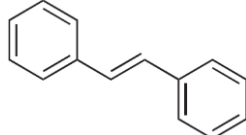
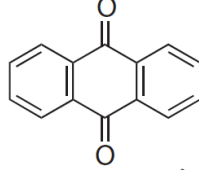
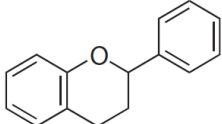
Grup	Gıda Kaynağı	Toplam Fenolik ^a
Meyveler	Yaban mersini	670,9
	Vişne	429,5
	Böğürtlen	355,3
	Erik	303,6
	Çilek	244,1
	Siyah üzüm	213,3
	Üzüm	184,1
	Ahududu	178,6
	Kırmızı elma	125,4
	Armut	124,7
	Yeşil elma	118,1
	Sarı elma	99,7
	Tatlı kiraz	78,8
	İncir	59,0
	Şeftali	50,9
Kabuklu yemişler ^b	Ceviz	1404,0
	İran fıstığı	710,0
	Meksika fıstığı	566,0
	Virginia yer fıstığı	457,0
Baklagiller	Sarı fasulye	55,7
	Yeşil fasulye	35,3
Sebzeler	Yeşil biber	246,7
	Kırmızı biber	173,2
	Turp	160,0
	Kırmızı soğan	154,1
	Kırmızı lahana	139,3
	Marul	124,5
	Salata	116,2
	Brokoli	101,7
	Havuç	96,0
	Domates	76,9
	Yeşil Soğan	36,5
Pırasa	27,7	
Tıbbi bitkiler	Nane	335,4
	Limon otu	303,2
	Kekik	299,2
Hububatlar ^c	Maydanoz	188,0
	Karabuğday unu	15,3
	Buğday unu	7,0

^a miligram gallik asit eşdeğeri/100 gram yaş ağırlık

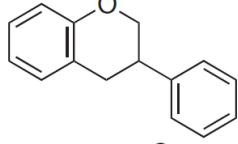
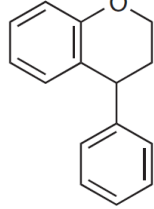
^b miligram gallik asit eşdeğeri/100 gram kuru ağırlık

^c miligram toplam fenol/100 gram kuru ağırlık

Çizelge 2.2 : Fenolik bileşiklerin aromatik halka sayılarına, karbon iskelet ve basit kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması [10].

Aromatik Halka Sayısı	Karbon İskeleti	Grup Adı	Basit Kimyasal Yapısı
Bir	C ₆	Basit fenoller	
		Benzokuinonlar	
	C ₆ -C ₁	Fenolik asitler	
		Fenolik aldehytler	
	C ₆ -C ₂	Asetofenonlar	
		Fenilasetik asitler	
	C ₆ -C ₃	Hidroksisinnamik asitler	
		Kumarinler	
		Fenilpropenler	
		Kromonlar	
İki	C ₆ -C ₄	Naftakinonlar	
	C ₆ -C ₁ -C ₆	Ksantonlar	
	C ₆ -C ₂ -C ₆	Stilbenler	
		Antrakininonlar	
	C ₆ -C ₃ -C ₆	Flavonoidler	

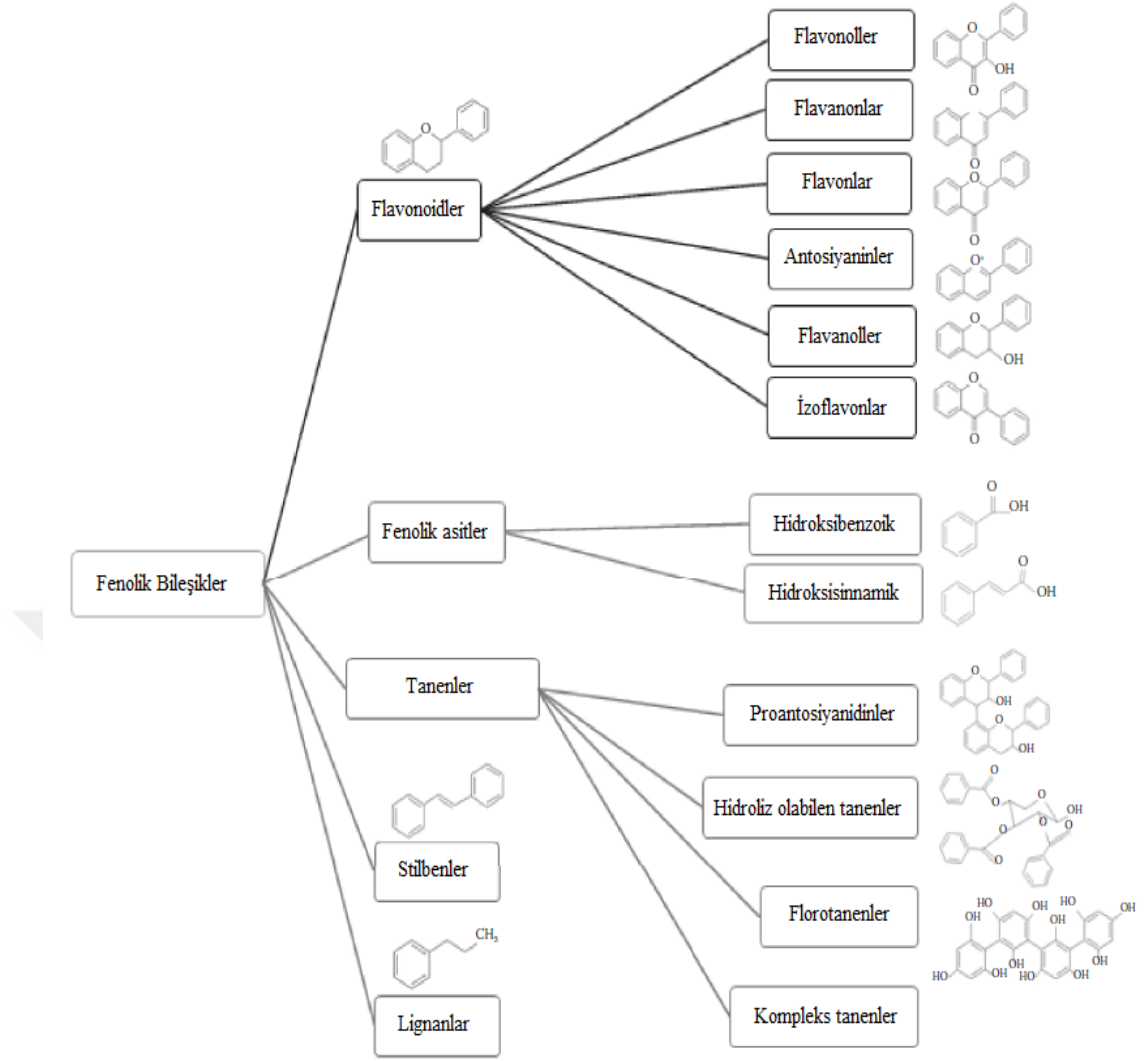
Çizelge 2.2 (devam): Fenolik bileşiklerin aromatik halka sayılarına, karbon iskelet ve basit kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması [10].

Aromatik Halka Sayısı	Karbon İskeleti	Grup Adı	Basit Kimyasal Yapısı
		İzoflavonoidler	
		Neoflavonoidler	
Üç veya daha fazla	$(C_6-C_3)_2$	Lignanlar Neolignanlar	Çoklu Çoklu
	$(C_6)_n$	Kateşol melaninler	Çoklu
	$(C_6-C_3)_n$	Ligninler	Çoklu
	$(C_6-C_3-C_6)_2$	Biflavonoidler	Çoklu
	$(C_6-C_3-C_6)_n$	Kondanse tanenler (Proantosiyanidinler)	Çoklu

2.2.2.1 Flavonoidler

Flavonoidler gıdalarda en yaygın olarak bulunan fenolik bileşiklerdir. Ayrıca meyvelerdeki ana biyoaktif bileşiklerdir. Bir kroman halkasına bağlı bir C_{15} ($C_6-C_3-C_6$) iskeletini içeren bir fenilbenzopiran kimyasal yapısıyla karakterize edilir [12]. Flavonoidler heterosiklik yapılarına göre altı gruba ayrılabilirler: flavonoller, flavanonlar, flavonlar, antosiyaninler, flavanoller ve izoflavonlar. Bu bileşikler neredeyse tüm bitki türlerinde bulunmaktadır. Çiçeklerdeki sarı, kırmızı ve mavi renklerden sorumlu olan bu bileşikler, meyvelerde tozlaştırıcıları çekmek için önemli rol oynamaktadır. Flavonoidler, gıdalarda potansiyel sağlığı geliştirici etkileri ile ilgili olarak en çok incelenen fenolik bileşiklerdir. Epidemiyolojik çalışmalar, bitki kaynaklı gıdaların günlük alımının özellikle gastrointestinal sistemde bazı kanser türlerini önleyebileceğini, kardiyovasküler hastalıkları ve diyabet görülme sıklığını azaltabileceğini göstermiştir [13-15].

Flavonoidler, farklı gıda gruplarında önemli miktarlarda bulunurlar. Meyveler, tıbbi bitkiler ve baharatlardan sonra en yüksek ikinci flavonoid kaynağıdır. Kırmızı meyveler, gıdalardaki flavonoidlerin basit grubu olan iyi antosiyanin kaynaklarıdır [10].



Şekil 2.3 : Gıdalardaki diyet fenolik bileşiklerin sınıflandırılması ve genel kimyasal yapıları [10]

Flavanoller gıdalarda monomer (kateşinler) ve polimerler (proantosiyanidinler) olarak bulunurlar. Kateşinler, üzüm, böğürtlen ve elma gibi birçok meyvenin yanı sıra çayda önemli miktarlarda bulunmaktadır. Çay kateşinlerinin, taze et, kümes hayvanları ve balıklarda kıyılmış kas lipid oksidasyonunu inhibe etmede α -tokoferolden daha etkili olduğu bulunmuştur [16].

Turuncgillerde yüksek konsantrasyonlarda bulunan flavanonların ana aglikonları; greyfurttaki naringenin, portakaldaki hesperetin ve limonlardaki eriodictyol'dür [10].

Flavonoller, gıdalardaki en yaygın flavonoid tipidir ve ana temsilcileri kaempferol ve kuersetin'dir [17]. Zengin flavonol kaynakları arasında maydanoz, safran, lahana ve soğan bulunur [10].

Meyve ve sebzelerde az miktarda bulunan flavonlar, luteolin ve apigeninlerin glikozit formlarında bulunmaktadır. Maydanoz ve kekik en önemli kaynakları temsil etmektedir [18].

Antosiyaninler büyük ölçüde çilek, dut, kiraz gibi etli ve zarlı kabuksuz meyvelerde bulunur ve biyolojik, farmakolojik, anti-enflamatuvar, antioksidan ve kemoprotektif özelliklerin yanı sıra renklendirici özelliklere de sahiptirler [19]. Antosiyaninler çoğu meyvenin ve sebzenin rengine katkıda bulunurlar; bazıları meyvenin dış kısmında bulunan sarı renk tonlarından sorumludur, bazıları ise pemmeden koyu mor veya koyu kırmızıya kadar değişen renklere sahiptir ve diğerleri arasında üzüm, mürver, kırmızı lahana ve bamyada yüksek miktarlarda bulunurlar [20, 21]. Siyanidin en yaygın antosiyanindir ve 3-glukozid en aktif antioksidan antosiyaninidir [22]. Siyah ahududu, mürver, kuş kirazı ve böğürtlen gibi meyvelerde yüksek miktarlarda bulunur [10].

İzoflavonlar, neredeyse sadece baklagillerde, özellikle soya ve soya türevli ürünlerde bulunmaktadır. İzoflavonlar östrojen analogları olarak bilinir ve östrojen reseptörlerine bağlanırlar. Ayrıca lipit ve kemik metabolizması gibi çeşitli biyolojik süreçleri etkileyebilirler [23, 24].

2.2.2.2 Fenolik asitler

Fenolik asitler, bitki kaynaklı gıdalarda bulunan en yaygın ikinci fenolik bileşik grubunu temsil etmektedirler. Kuş üzümü, çilek, ahududu ve beктаşı üzümü gibi meyvelerde yüksek miktarlarda bulunabilmektedirler. Ayrıca kırmızı lahana, salatalık, havuç ve kırmızı pancar gibi sebzelerde de bulunmaktadırlar. Fenolik asitler iki ayırt edici yapısal karbon çerçevesini içermektedirler. Bunlar aromatik halkalardaki hidroksil gruplarının yerlerinin farklılığıyla oluşan hidroksisinnamik ve hidroksibenzoik asitlerdir [25]. Hidroksibenzoik asitlerden daha yaygın olarak bulunan hidroksisinnamik asitler, bitki meyvelerinin çoğu kısmında bulunmakla birlikte meyve kabukları ve bitki yapraklarında daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Gıdalarda en yaygın olarak bulunan hidroksisinnamik asitler; p-kumarik, kafeik, ferulik ve sinapik asit iken en yaygın hidroksibenzoik asitler ise p-hidroksibenzoik, vanilik, siringik ve protokateşuik asittir [26, 27].

Fenolik asitlerin safra salgısı artışı, kan kolesterolü ve lipit seviyesi azaltımı ve antimikrobiyal aktivite gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahip olduğu bildirmiştir. Fenolik asitler kompleks yapılarda bulunduğu, mukoza tarafından emilmese de,

sindirim süreci sırasında proteinleri, lipitleri ve karbonhidratları oksidatif hasardan koruyabilmeleri nedeniyle gastrointestinal sistemde çözünmez antioksidanlar olarak tanımlanmaktadır [28].

Kafeik asit en çok bulunan fenolik asittir ve çoğu meyvede toplam hidroksisinnamik asitin yüzde 75'i ile yüzde 100'ünü temsil etmektedir [27]. Kafeik ve kininik asit birleşerek birçok türde meyve, sebze ve kahvede yaygın olarak bulunan klorojenik asidi oluştururlar [29]. Şaraptaki p-kumarik asit içeriği, ışığın ve iklimin maruziyetine göre üzümün genetik faktörlerine daha fazla bağımlıdır [30]. Ferulik asit, tahıllarda en fazla bulunan hidroksisinnamik asittir. Öte yandan, yenilebilir bitkilerde hidroksibenzoik asitlerin içeriği, bazı kırmızı meyveler, siyah turp ve soğan dışında çok düşüktür. Kırmızı meyveler, gallik asit, p-hidroksibenzoik asit ve protokateşuik asitin için uygun kaynaklardır [10].

2.2.2.3 Stilbenler, lignanlar ve tanenler

Flavonoidler ve fenolik asitlere kıyasla, stilben ve lignanlar gıda fenoliklerinin ortalama diyet alımına çok az katkıda bulunurlar. Tanenler ise daha yüksek miktarlarda mevcut olmasına rağmen, zayıf çözünürlüklerinin bir sonucu olarak özümsemesi zordur. Buna rağmen, bu üç grup, potansiyel biyolojik etkileri nedeniyle önemli fenolik bileşiklerdendir. Stilbenlerin kanser karşı koruyucu etkiye sahip olduğu ve lipoproteinleri oksidatif hasara karşı koruduğu bildirilmiştir. Lignanlar, bağırsak mikroflorası tarafından potansiyel olarak belirli kanser ve kardiyovasküler hastalıkların riskini azaltabilen enterolignanlara dönüştürülmektedir. Doğru türdeki tanenlerin küçük bir miktarının sindiriminin anti-mutajenik, anti-kanserojenik ve immünomodülasyon aktivitesine sahip olduğu kanıtlanmıştır [31-33].

2.2.3 Fenolik bileşiklerin gıdalardaki dağılımları

Fenolik bileşikler, gıdaların farklı kısımlarında eşit olmayan şekilde dağıtılmaktadırlar. Çoğu gıda grubunda fenolikler kabukta, et ve çekirdeğe oranla daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır [10]. Çizelge 2.3'te bazı meyvelerin kabuk ve et kısımlarındaki toplam fenolik bileşik miktarları gösterilmektedir. Buna göre meyvelerin kabukları etli kısımlarına oranla 1,6 ila 32,5 kat toplam fenolik bileşik içermektedir [10].

Çizelge 2.3 : Bazı meyvelerin kabuk ve et kısımlarındaki toplam fenolik içerikleri [10].

Gıda Kaynağı	Toplam Fenolik İçerikleri		
	Et	Kabuk	Kabuk/Et Oranı
Yaban mersini ^a	274,2	3846,9	14,0
Elma ^a	1309,7	2193,9	1,7
Şeftali ^a	791,6	1288,4	1,6
Kiraz ^b	331	1494	4,5
Mango ^b	28,5	927,2	32,5
Portakal ^b	146,6	639,6	4,4
Erik ^c	22	163,1	7,4
Nektarin ^c	41,5	140,3	3,4

^a mg GAE/ 100 g kuru ağırlık

^b mg GAE/ 100 g yaş ağırlık

^c mg toplam fenolik/100g yaş ağırlık

Fenolik bileşikler ayrıca sebzelerin, kabuklu yemişlerin ve yulafların yenilmeyen kısımlarında da bulunmaktadır. Örneğin havuç yaprakları, sebzenin kendisinden daha yüksek fenolik içeriğe sahiptir (Çizelge 2.4) [10].

Fenolik bileşikler, insan ve hayvan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri sebebiyle günlük diyetle önemli bir yere sahiptir. Faydalı etkilerine karşın gıda proseslerine karşı dayanıklı değildir. Isı, ışık ve oksijenden etkilenecek yapılarında bozulmalar meydana gelebilmektedir. Ayrıca mide pH'sı ve çeşitli enzim ve nutrientlerden de etkilenebilen fenolik bileşiklerin faydalarından yararlanabilmek için muhafazaları önem taşımaktadır [6, 7].

Çizelge 2.4 : Bazı gıda kaynaklarının yenilebilen ve yenilemeyen kısımlarındaki toplam fenolik içerikleri [10].

Sebzeler	Et	Kabuk	Yenilemeyen	Kabuk/Et Oranı
Havuç ^a	60	660	740 (yaprak)	11,0
Domates ^c	125	256	-	2,0
Kabuklu Yemişler	Çekirdek	Zar	Yenilemeyen	Kabuk/Çekirdek Oranı
Fındık ^a	406,8	1236,1	-	3,0
Yer fıstığı ^a	92	9174	2759 (kabuk)	99,7
Yulaf	Tane	Kepek	Yenilemeyen	Kepek/Tane Oranı
Yulaf tanesi ^b	30	40	70 (dış kabuk)	1,3

^a mg GAE/100 g kuru ağırlık

^b mg KAE/100 g yaş ağırlık

^c mg GAE/100 g yaş ağırlık

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan fenolik bileşiklerin oda sıcaklığında sudaki çözünürlükleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.

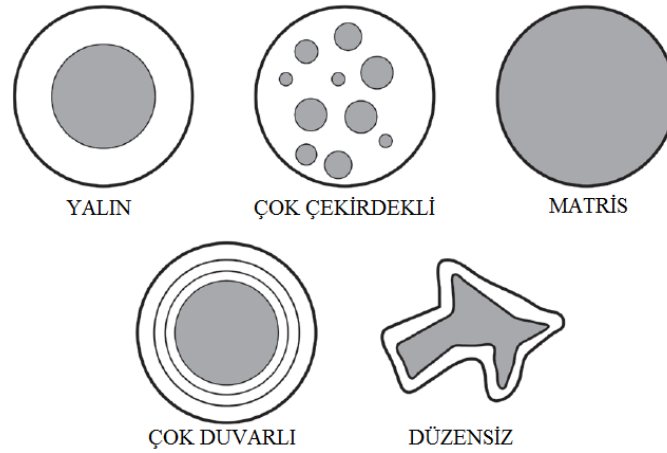
Çizelge 2.5 : Fenolik bileşikler ve sudaki çözünürlükleri [34].

Fenolik Bileşik	Çözünürlük (g/100 mL)
Hesperidin	0,002
Naringin	0,05
Kafeik Asit	0,1
p-Kumarik Asit	0,5
Gallik Asit	1,3
Klorojenik Asit	4
Tannik Asit	285

2.3 Mikroenkapsülasyon

Enkapsülasyon, aktif/çekirdek/öz materyal olarak adlandırılan bir maddenin (küçük katı partiküller, sıvı damlacıklar veya bir gaz) aktif materyali kapsül formunda kısmen veya tamamen izole eden, duvar/kaplama materyali veya kapsülleme ajanı adı verilen bir malzeme ile çevrelenmiş olduğu bir fiziksel kaplama işlemidir [35].

Uygulanan farklı enkapsülasyon yöntemlerine ve kullanılan aktif ve kaplayıcı materyal çeşidine göre elde edilen kapsüller değişik morfoloji ve yapıya sahip olabilmektedirler. Buna göre kapsül partikülleri basit bir çatı membranı, bir küresel veya düzensiz morfoloji, çoklu çeperli yapı veya aynı yapıda çok sayıda çekirdek gibi farklı morfolojilere ve yapıya sahip olabilirler (Şekil 2.4) [35].



Şekil 2.4 : Enkapsüllerin morfolojik yapıları [35]

Elde edilen kapsüllerin çaplarına göre kapsülasyon işlemine farklı isimler verilmektedir:

Kapsül çapı $<0,2 \mu\text{m}$ ise nano-enkapsülasyon,

Kapsül çapı $0,2-5000 \mu\text{m}$ arasında ise mikro-enkapsülasyon,

Kapsül çapı >5000 µm ise makro-enkapsülasyon [36, 37].

2.3.1 Mikroenkapsülasyon uygulama amaçları

Gıda ürünü geliştirmede kapsüllemenin çok boyutlu amacı olabilmektedir. Enkapsülasyon yöntemleri genellikle aşağıdaki nedenlerden bir veya daha fazlası için uygulanmaktadır:

- ✓ Biyoaktif maddelerin kolay işleme ve etkin bir şekilde farklı gıda matrislerine dahil edilmesi; örneğin, suda çözünmeyen ve yağda çözünen bileşiklerin su bazlı gıdalarda aktarılması.
- ✓ Biyoaktif maddelerin, stabilitelelerini etkileyebilecek koşullarda (ışık, ısı, nem, oksijen, enzim ve diğer kimyasallar) işlenmesi ve depolanması sırasında korunması. Hassas moleküllerin olumsuz çevresel faktörlere maruz kalmasını azaltarak, biyoaktif maddelerin stabilitesi ve raf ömrü artırılması.
- ✓ Biyoaktif bileşenlerin, depolama, tüketim ve sindirim aşamalarındaki kontrollü salınımı.
- ✓ Aroma maddelerin veya uçucu yağlardaki etken maddelerin evaporasyon ile kaybının önlenmesi.
- ✓ İstenmeyen aromaların maskelenmesi (farklı kaynaklardan elde edilen protein hidrolizatlarının ve biyoaktif peptitlerin acılığı).
- ✓ Kapsüllenmiş bileşenlerin gıda işleme özelliklerinin geliştirilmesin (istenilen taktür özellikleri, higroskopisitenin azaltılması, kontrollü askışkanlık).
- ✓ Biyoaktif bileşenlerin, duyuşal özellikleri modifiye etmek veya insan vücudunda fizyolojik bir fonksiyon uygulamak için gıda formülasyonlarına kolayca dahil edilebilecek hammaddelere dönüştürülmesi [38].

2.3.2 Aktif materyaller

Öz materyaller, kaplanacak spesifik materyal olarak tanımlanır ve doğada sıvı veya katı halde bulunabilirler. Öz veya çekirdek materyal olarak da adlandırılmaktadırlar. Enkapsülasyon teknolojisinde vitaminler, mineraller, proteinler, enzimler, probiyotik ve prebiyotikler, aromalar, yağ asitleri, antioksidanlar gibi çeşitli değerli bileşikler öz materyal olarak kullanılarak enkapsüle edilmektedirler [3, 4]. Çizelge 2.6'de bazı aktif bileşen örnekleri ve gıda endüstrisinde kullanım amaçları verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Bazı aktif bileşen örnekleri ve gıda endüstrisindeki kullanım gereksinimleri [39].

İsim	Örnekler	Enkapsülasyondaki avantajları
Aromalar	Turunçgil kabuk yağları	Depolama ve kullanımı kolaylaştırma Kimyasal bozunmayı geciktirme Kontrollü aroma salımı
Antimikrobiyaller	Uçucu yağlar	Depolama ve kullanımı kolaylaştırma Kimyasal bozunmayı geciktirme Kötü-aromayı maskeleyme Etkilerini artırma
Antioksidanlar	Karotenoidler	Depolama ve kullanımı kolaylaştırma Kimyasal bozunmayı geciktirme Etkinliklerini artırma
Biyoaktif peptidler	Kolesistokinin	Midedeki degradasyonu geciktirme Acılığı ve burukluğu azaltma Salımı ve biyoaktiviteyi kontrol etme
Oligosakkaritler ve lifler	Kitosan	Negatif bileşen etkileşimlerinden kaçınma Ürün tekstürünü geliştirme Sindirim sisteminde kontrollü salım İstenmeyen oksidatif reaksiyonlardan kaçınma
Mineraller	Demir	Çökelmeyi önleme Biyoyararlılığı artırma Kötü aromayı ve burukluğu azaltma
Vitaminler	D vitamini	Kullanım kolaylığını artırma Kimyasal bozulmayı önleme Biyoyararlılığı artırma
Biyoaktif lipitler	ω -3 yağ asitleri	Kullanım kolaylığını artırma Kimyasal bozulmadan kaçınma (oksidasyon) Biyoyararlılığı artırma Sindirim sisteminde kontrollü salım
Probiyotikler	Laktik asit bakterileri	Midedeki degradasyondan kaçınma Üründeki hücre canlılığını artırma

2.3.3 Kaplama materyalleri

Geliştirilmiş duvar materyalleri ve teknolojileri çok çeşitli fonksiyonel özellikleri barındıran mikroenkapsülasyonlar gerçekleştirilebilmektedir. Mekanik kuvvet, pH değişimi, sıcaklık, enzimatik aktivite, zaman, ozmotik basınç vb. etkiler kapsüllenmiş öz materyalin salınımını teşvik edebilmektedir. Bununla birlikte, gıda endüstrisindeki maliyet hususları, ilaç veya kozmetik gibi endüstrilere göre çok daha sıklıdır. Mikroenkapsülasyon metodu ve kaplama materyali seçimi birbiri ile bağlantılıdır. Kullanılacak kaplama materyali veya yöntemi göre, uygun metot veya duvar materyali

seçilir. Temel olarak film oluşturuucu malzemeler olan kaplama materyalleri, kaplanacak olan malzemeye ve nihai mikrokapsüllerde istenen özelliklere bağlı olarak çok çeşitli doğal veya sentetik polimerlerden seçilebilir. Kaplama malzemesinin bileşimi mikrokapsülün fonksiyonel özelliklerinin ana belirleyicisidir. İdeal bir kaplama materyali aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır [1]:

- Yüksek konsantrasyonlarda iyi reolojik özellikler göstermeli ve enkapsülasyon sırasında kolay işlenebilir olmalıdır.
- Aktif materyali disperse veya emülsifiye etme ve emülsiyonu stabilize etme kabiliyetlerine sahip olmalıdır.
- Hem işlem sırasında hem de uzun süreli depolamada kapsüllenecek malzemeyle reaksiyona girmemelidir.
- Aktif materyali, işlem veya depolama sırasında yapısında tutma kabiliyetine sahip olmalıdır.
- Kurutma veya çözücüü uzaklaştırma koşulları altında kapsülleme işlemi sırasında kullanılan çözücü veya diğer materyalleri tamamen serbest bırakma yeteneğine sahip olmalıdır.
- Öz materyale çevre koşullarına (oksijen, ısı, ışık, nem vb.) karşı maksimum koruma sağlamalıdır.
- Gıda endüstrisinde kullanılan çözücülerde çözünür olmalıdır (su, etanol vb.).
- Ucuz ve gıdalarda kullanılabilir olmalıdır [1].

Kaplama materyalleri olarak; arabik gam, karragenan, guar gam, sodyum aljinat gibi kıvam arttırıcılar, nişasta, dekstran, sakkaroz gibi karbohidratlar, karboksimetilselüloz, metilselüloz gibi selülozlar, balmumu, stearik asit, fosfolipid gibi lipitler, jelatin, albumin ve peyniraltı suyu gibi proteinler kullanılabilir [40].

2.3.3.1 Enkapsülasyonda kullanılan kaplama materyalleri

Gam arabik

Akasya gamı olarak da bilinen gam arabik, D-glukronik asit, L-ramnoz, D-galaktoz ve L-arabinoz ile birlikte % 2 civarında proteine sahip bir polimerdir. Sahip olduğu yüksek çözünürlük, düşük viskozite, emülsifiye edicilik ve uçucu bileşenlerin

tutulumu gibi özelliklerinden sebebiyle mikroenkapsülasyon uygulamalarında duvar malzemesi olarak sıklıkla tercih edilmektedir [4].

Karragenan

Karragenan, kırmızı alglerden alkali ekstraksiyonu ile elde edilmiş, suda çözünür anyonik bir polisakkarittir. Ticari olarak temin edilebilen karragenan, sülfat gruplarının pozisyonuna ve sayısına göre üç gruba ayrılabilir: sırasıyla 1, 2 ve 3 sülfat grupları taşıyan κ -(kappa), ι -(iota) ve λ -(lambda) karragenan. Hem ι - hem de κ -karragenan hidrojenleri iyonik çapraz bağlanma ile hücre kapsüllemesi ve kitosan gibi polikasyonlar ile komplekslerin oluşumu için kullanılmaktadırlar [41].

Guar gam

Guar zankı, doğal olarak meydana gelen bir galaktomannan polisakkaritidir. Guar gamın önemli bir su tutma özelliğine sahiptir. Bu polimerin solüsyonları ilaç endüstrisi gibi alanlarda kontrollü salım amacıyla kullanılmaktadır [42]. Ayrıca kozmetik, sos, salata soslarında ve dondurmada buz kristallerinin oluşumunu engelleyen bir ajan olarak kıvamlaştırıcı olarak kullanılır. Farmasötik formülasyonlarda guar gam, katı dozaj formlarında bir bağlayıcı ve parçalayıcı olarak, sıvı formülasyonlarda ise süspansiyon, kıvamlaştırıcı ve stabilize edici madde olarak kullanılmaktadır [43].

Aljinat

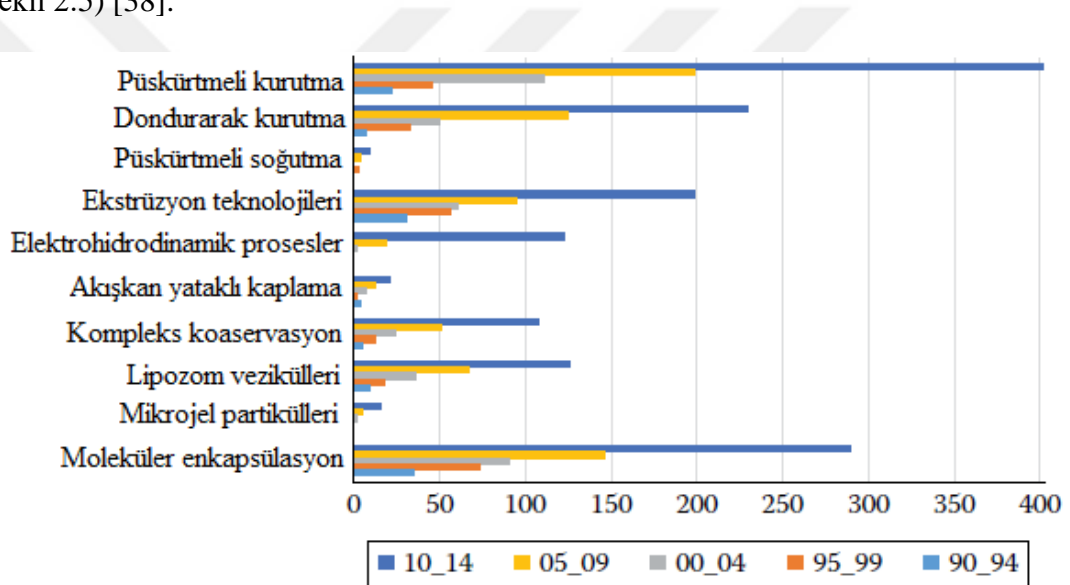
Aljinat, polianyonik lineer yapılarının (1,4) bağlarında β -D-mannuroik ve α -L-guluronik asitler bulduran bir polisakkarit çeşidir. Birçok farklı kahverengi deniz yosunu türünden elde edilir ve ayrıca iki çeşit bakteri olan *Pseudomonas* ve *Azotobacter* tarafından üretilirler. Deniz yosunundan türetildiğinde, ürün temizlenir ve daha sonra aljinat bir sodyum tuzu çözeltisi ile özütlenir ve ardından çökeltir [41].

Aljinat, pankreatik hücrelerin ilk defa başarılı bir şekilde enkapsülasyonunun bildirilmesinden sonra terapötik bileşenlerin enkapsülasyonunda yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Ayrıca canlı hücrelerin mikroenkapsülasyonunda en çok çalışılan materyal haline gelmiştir. Çok değerlikli (örneğin, Ca^{2+}) katyonlar su bazlı aljinat solüsyonlarına eklendiğinde, bu katyonlar bitişik aljinat zincirlerini birbirlerine bağlayarak hızlı bir sol-jel geçişine sebep olurlar [41].

2.3.4 Mikroenkapsülasyon teknikleri

Birçok enkapsülasyon işlemleri, ilk olarak aktif madde (katı, sıvı veya gaz formda) damlacıklarının oluşturulması ve daha sonra bu damlacıklar daha sonra, farklı fiziko-kimyasal prosesler yoluyla bir gaz veya sıvı fazdaki kaplama materyalleriyle çevrelenmesi prensibine dayanmaktadır [44]. Çizelge 2.7’de bazı yaygın mikroenkapsülasyon yöntemleri ve temel proses aşamaları ile birlikte oluşturulabilen partikül boyutları gösterilmiştir [44].

Gelişmiş teknikler ve endüstriyel düzeyde ölçek büyütme ile birlikte fonksiyonelliği geliştirmek için gıda bileşenlerinin kapsülasyonu, hem akademi hem de gıda endüstrisi için mikrokapsülasyonu çok çekici bir araştırma alanı haline getirmiştir (Şekil 2.5) [38].



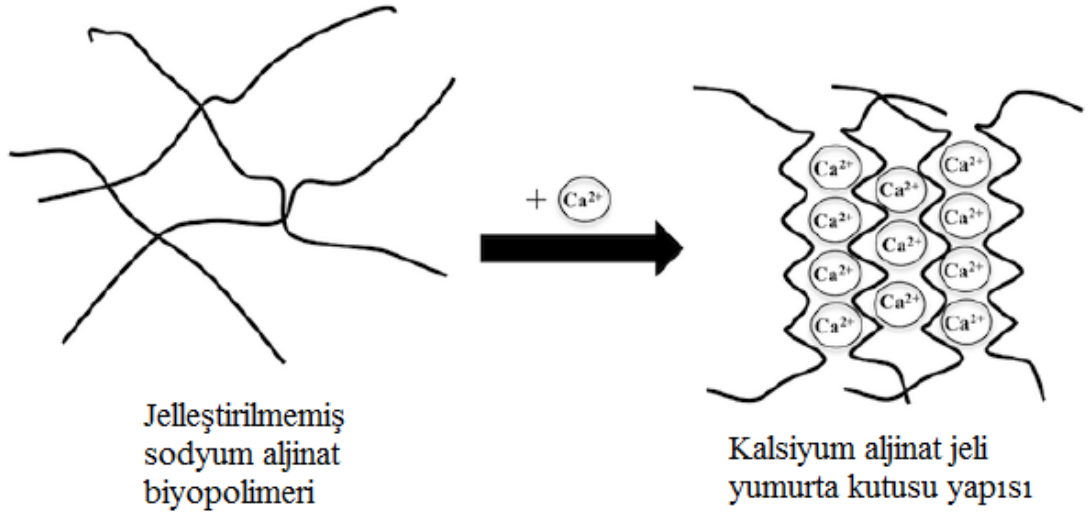
Şekil 2.5 : 1990-2014 yılları arasındaki kapsülleme tekniklerinin gıda sistemlerine uygulanmasıyla ilgili bilimsel makale sayıları [38]

2.3.4.1 Ekstrüzyon-iyonik jelasyon yöntemi

Kalsiyum-aljinat jeli, çok çeşitli aktif materyallerin mikroenkapsülasyonunda bilinen en iyi ve basit yöntemlerden biridir [44]. Kalsiyum iyonlarının aljinat polimeri içeren ortama ilave edilmesiyle bir kalsiyum iyonu iki farklı aljinat molekülünün karboksil gruplarına bağlanır ve aljinat moleküllerinin birleşmesine neden olur [45]. Sodyum aljinatın kalsiyum ilavesinden sonra oluşan ‘yumurta kutusu’ yapısı Şekil 2.6’da gösterilmiştir.

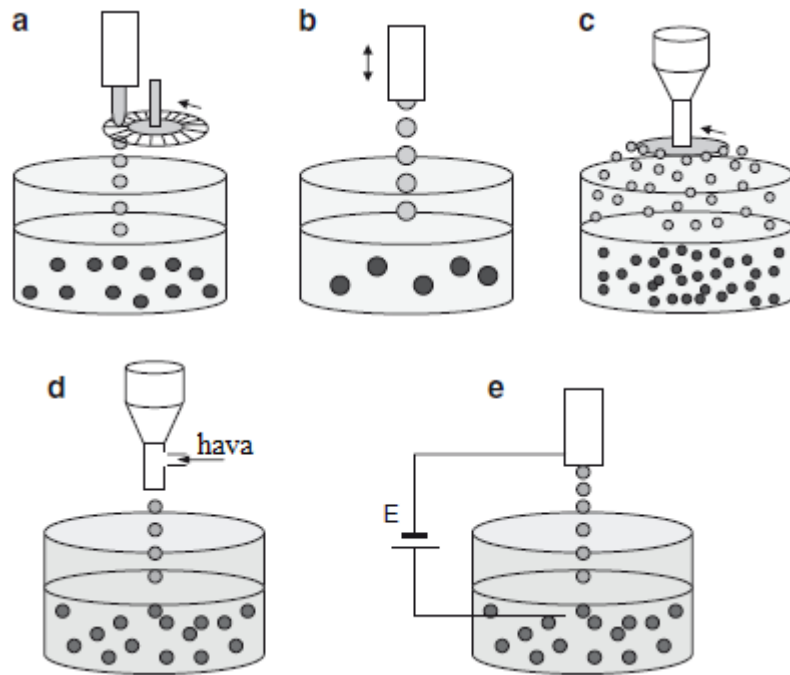
Çizelge 2.7 : Bazı yaygın mikrokapsülasyon teknikleri, üretim aşamaları ve partikül boyutları [44]

Teknik	Proses aşamaları	Partikül boyutu (µm)
Püskürtmeli kurutma	1. Sulu kaplama çözeltilerinde aktif maddenin çözünmesi veya dağıtılması	10-400
Akışkan yatak kaplama	2. Atomizasyon 3. Dehidrasyon	
Püskürtmeli soğutma	1. Aktif katının akışkanlaştırılması 2. Sprey kaplama 3. Dehidrasyon veya soğutma	5-5.000
Eriyik enjeksiyon	1. Aktif maddenin ısıtılan lipit çözeltisinde çözünmesi veya dağıtılması 2. Atomizasyon 3. Soğutma	20-200
Eriyik ekstrüzyon	1. Kaplama materyallerinin eritilmesi 2. Aktif materyalin kaplama materyali içerisinde çözünmesi veya dağıtılması 3. Filtreden geçirme 4. Soğutma ve dehidrasyon	200-2.000
Emülsifikasyon	1. Kaplama materyallerinin eritilmesi 2. Aktif materyalin kaplama materyali içerisinde çözünmesi veya dağıtılması 3. Çift vidalı ekstrüderden geçirme 4. Soğutma	300-5.000
Çok katmanlı emülsiyon hazırlama	1. Özün ve emülgatörlerin su veya yağ fazında çözünmesi 2. Yağ ve su fazlarının kayma stresi altında karıştırılması	0,2-5.000
Koaservasyon	1. Yağ fazında lipofilik aktif materyal ve iyonik emülgatörlerle o/w emülsiyon hazırlanması 2. Zıt yüklü polielektrolitler içeren sulu çözeltiyle karıştırılması 3. Serbest polielektrolitlerin fazlalığını kaldırması (isteğe bağlı) 4. 2 ve 3 numaralı adımların tekrarlanması	0,2-5.000
Ekstrüzyon veya damlatma ile mikroküre hazırlama	1. Yağ fazında lipofilik aktif materyal ile o/w emülsiyonlarının hazırlanması 2. Türbülent koşullarda karıştırma 3. Üçlü karışmaz fazing uyarılması 4. Soğutma 5. Çapraz bağlama (opsiyonel)	10-800
Emülsifikasyonla mikroküre hazırlama	1. Aktif maddenin aljinat çözeltisinde çözünmesi veya dağıtılması 2. Jelleşme banyosuna damlatma	200-5.000
Lipozom kaplama	1. Yağ fazındaki biyopolimer ile suyun emülsifiye edilmesi 2. Kayma stresi koşullarında jelleştirici maddenin eklenmesi	10-1.000
Hızlı genişleme veya süperkritik akışkan	1. Su fazındaki lipit moleküllerinin su veya yağ fazındaki aktif madde ile karıştırılması 2. Ekstrüzyon veya yüksek kayma ile boyutların küçültülmesi 3. Serbest aktiflerin uzaklaştırılması (opsiyonel)	10-1.000
Dondurarak veya vakumla kurutma	1. Süperkritik akışkan içerisinde dağılmış veya şişmiş kaplama materyali ile birlikte aktif materyal dispersiyonu oluşturma 2. Kaplama materyalinin aktif material üzerine çökmesi 3. Aktif material ile kaplama materyalinin suda çözülmesi veya dağıtılması 4. Örneklerin dondurulması 5. Düşük basınç altında kurutma 6. Öğütme (opsiyonel)	10-400
		20-5.000



Şekil 2.6 : Sodyum aljinatın iyonik jelasyonu sırasında yumurta kutusu yapısı oluşumu [45]

Bu yöntem ağırlıkça %0,6-4,0 sodyum aljinat ile öz materyal sulu çözeltisini içeren damlacıkların 0,05-1,5 M kalsiyum klorür çözeltisi içeren jelleşme banyosuna damlatılmasından oluşmaktadır. Damlatma aparatı olarak; pipet, şırınga, titreşimli nozul, püskürtme nozulu, jet kesici, atomize disk, koaksiyal hava akımı veya elektrik alan kullanılabilmektedir (Şekil 2.7) [44]. Genel olarak damlatma aletine ve aljinat çözeltisinin viskoelastisitesine bağlı olarak, çapları 0,2-5 mm aralığında partiküller elde edilmektedir.



Şekil 2.7 : Mikroenkapsülasyonda kullanılan damlatma araçları [44]

Şekil 2.7’de jet kesici, pipet veya titreşimli nozul, atomize disk, koaksiyal hava akımı ve elektrostatik potansiyel sırasıyla a, b, c, d ve e harfleriyle gösterilmiştir.

Yapılan bu çalışma kapsamında farklı hidrofilik ve hidrofobik özelliklere sahip fenolik bileşiklerin değişik viskoziteye sahip gamlarla enkapsülasyonu amaçlanmış ve özellikle suda çözünürlük açısından farklı fenolik bileşiklerin enkapsülasyonunda literatüre önemli katkı sağlanması hedeflenmiştir. Bu bağlamda elde edilen kapsüllerin verimleri, partikül boyutları ve şişme hızları belirlenmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan fenolik bileşikler (tannik asit, klorojenik asit, gallik asit, p-kumarik asit, kafeik asit, naringin ve hesperidin), kıvam arttırıcılar (gam arabik, pektin, karboksimetil selüloz, metil selüloz, karragenan, keçiyoynuzu gamı, jellan gam, ksantan gam ve guar gam) ile birlikte sodyum aljinat, kalsiyum klorür ve asetik asit Sigma firmasından, metanol ise Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1 Kıvam Arttırıcı Seçimi

Kullanılacak kıvam arttırıcıları belirlemek amacıyla 9 çeşit gamın %1'lik (w/v) çözeltilerinin akış diyagramı ve görünür viskozite değerleri gibi reolojik özellikleri belirlenmiştir. Bu reolojik özelliklere göre en düşük, orta ve en yüksek değerlere sahip 3 çeşit gam mikroenkapsülasyon üretiminde kullanılmak üzere seçilmiştir.

Reolojik analizler Anton Paar/MCR-302 marka/model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm ucu olarak CP25-2 konik plaka kullanılmıştır. İki plaka arasındaki mesafe 0,106 mm'dir. Kayma hızı 1-100 s⁻¹ aralığında lineer olarak artırılmıştır. Ölçümler 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kayma hızına karşılık kayma stresi ve viskozite grafikleri çizilerek akış diyagramları elde edilmiştir. Ayrıca 50 s⁻¹ kayma hızındaki görünür viskozite değerleri kaydedilmiştir. Tüm reolojik analizler 2 tekrar 4 paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2 Mikroenkapsülasyon İşlemi

3.2.1 Mikroenkapsül üretimi

Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi dört çeşit duvar materyali karışımı hazırlanmış ve içlerine kuru madde cinsinden (km) %5 fenolik bileşik ilave edilerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Her bir fenolik bileşik çeşidi için bu üretim setleri 2 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Duvar materyali ve fenolik bileşik karışım çözeltilerinin hazırlanmasında Jeio Tech/MSP-1 mekanik karıştırıcı ve Daihan/HG-15D homojenizatörden yararlanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Mikroenkapsülasyon üretim formülasyonu.

	Duvar Materyali	Öz Materyal
Üretim 1	%2 (w/v) sodyum aljinat	%5 (km) fenolik bileşik
Üretim 2	%2 (w/v) sodyum aljinat + %0,5 (w/v) gam arabik	%5 (km) fenolik bileşik
Üretim 3	%2 (w/v) sodyum aljinat + %0,5 (w/v) karragenan	%5 (km) fenolik bileşik
Üretim 4	%2 (w/v) sodyum aljinat + %0,5 (w/v) guar gam	%5 (km) fenolik bileşik

Mikroenkapsüllerin üretiminde Oral (2017) metodu modifiye edilerek kullanılmıştır [46]. Hazırlanan duvar ve öz materyal karışımı Goldman/AR-03 şırınga pompası yardımıyla 2 mL/dk akış hızında +4 °C'deki %2 (w/v)'lik 150 mL kalsiyum klorür çözeltisine damlatılmıştır. Enkapsülasyonun sağlıklı gerçekleştirilebilmesi ve damlacıkların birleşmemesi amacıyla damlatma işleminin başlangıcından itibaren CaCl₂ çözeltisi manyetik karıştırıcı ile 250 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Her 5 dakikada akış durdurulmuş ve 1 dakika daha karıştırılmıştır. Daha sonra boncukların yer aldığı CaCl₂ fazı süzgeç yardımıyla süzülerek boncuklar toplanmış ve bir kasnak üzerindeki tülbente dizilerek çeker ocak altında oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan boncuklar tartılarak cam tüplere alınmış ve analizlerde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. Her bir üretim setinde 20 mL'lik duvar ve öz materyal karışımı mikroenkapsüle edilmiş ve toplamda 2 tekrar üretilmiştir.

3.2.2 Konsantrasyon denemesi

Yukarıdaki planlanan çalışmaya ek olarak Çizelge 3.2'deki üretim formülasyonuna göre üretim yapılmıştır. Kalsiyum klorür çözelti içerisine, duvar-öz materyal karışımı içerisindeki fenolik bileşiğin yarı ve eşit konsantrasyonlarına denk gelecek şekilde fenolik bileşik ilave edilmiştir. Bu çalışmada fenolik bileşik olarak sadece gallik asit kullanılmıştır. Üretim aşamasındaki parametreler yukarıdaki yöntem ile birebir aynıdır.

Çizelge 3.2 : Konsantrasyon denemesi formülasyonu.

	Duvar materyali	Öz materyal	Kalsiyum klorür fazı
Üretim A	%2 (w/v) sodyum aljinat	%5 (km) gallik asit	%2 (w/v) CaCl ₂ + x1/2 gallik asit
Üretim B	%2 (w/v) sodyum aljinat	%5 (km) gallik asit	%2 (w/v) CaCl ₂ + x1 gallik asit

3.3 Mikroenkapsül Analizleri

3.3.1 Partikül boyutu analizi

Elde edilen mikroenkapsüllerin görüntüleri Leica EZ4-E stereozoom mikroskop kullanılarak 8 ve 35 büyütmede elde edilmiştir. Rastgele seçilmiş 40 adet mikroenkapsül kullanılarak her bir duvar materyali çeşidi için ayrı ayrı görüntüler kaydedilmiş ve mikroenkapsüllerin çapları LibreOffice Draw (sürüm 6.1.0) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde her bir boncuk için birbirine dik iki eksen çizilmiş ve ortalamaları alınmıştır. Elde edilen çap ortalamalarıyla kürenin hacmi formülüne kullanılarak mikroenkapsüllerin hacimleri hesaplanmıştır [46].

3.3.2 Şişme hızı analizi

On beş adet rastgele seçilmiş boncuklar 6 mm'lik petri kabına alınmış ve üzerlerine 10 mL saf su eklenmiştir. Bu boncukların 8 büyütmedeki mikroskop görüntüleri 0, 5, 10, 20, 40 ve 60. dakikalarda alınmıştır. Boncuk çapları LibreOffice Draw (sürüm 6.1.0) kullanılarak ölçülmüş ve ortalama hacimler hesaplanmıştır [46].

3.3.3 Verim analizi

Elde edilen kuru mikroenkapsüller 50 mg/L fenolik bileşik içerecek şekilde bir behere tartılmıştır. Boncukların üzerine 30 mL metanol-su (1:1) karışımı ilave edilmiş ve Daihan/HG-15D homojenizatör kullanılarak 4500 rpm'de 2 dakika boyunca karıştırılmış ve ultrasonik su banyosunda (Daihan/WUC-D10H) 1 dakika boyunca karıştırılarak soniklenmiştir. Katı partiküller çöktükten sonra sıvı faz 50 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Daha sonra kalan boncuk partiküllerin üzerine yaklaşık 20 mL çözücü ilave edilerek bu basamaklar tekrar edilmiştir. Balon jojenin hacmi 50 mL'ye tamamlandıktan sonra Velp Scientifica/Classic vorteks karıştırıcıda 2000 rpm'de 10 saniye boyunca karıştırılmış ve 0,45 µm'lik şırınga filtrelerden geçirildikten sonra 2 mL'lik viallere alınarak analize hazırlanmıştır.

Tüm boncuk üretimleri için fenolik bileşen verim analizleri Agilent/Infinity 1260 marka/model HPLC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. C18 kolonu (15x4,6 mm, 5 µm) ve DAD dedektörü kullanılmıştır. Akış hızı 1 mL/dk, kolon sıcaklığı 30 °C seçilmiştir. Dalga boyu tannik asit, gallik asit, naringin ve hesperidin için 280 nm, p-kumarik asit için 300 nm, klorojenik asit ve kafeik asit için ise 320 nm'dir. Mobil faz olarak %1 asetik asitli ultra saf su (A) ve metanol (B) kullanılmıştır. Tannik asit,

klorojenik asit, gallik asit, p-kumarik asit ve kafeik asit mikroenkapsül ekstraktları için Çizelge 3.3'teki gradiyen akış programı uygulanmıştır. Naringin ve hesperidin analizlerinde ise mobil faz olarak metanol kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar standart fenolik bileşik kromatogramları ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 3.3 : Gradiyen akış programı.

Zaman (dk)	%A	%B
0	50	50
5	40	60
6	50	50
16	50	50

3.4 İstatistiksel Analizler

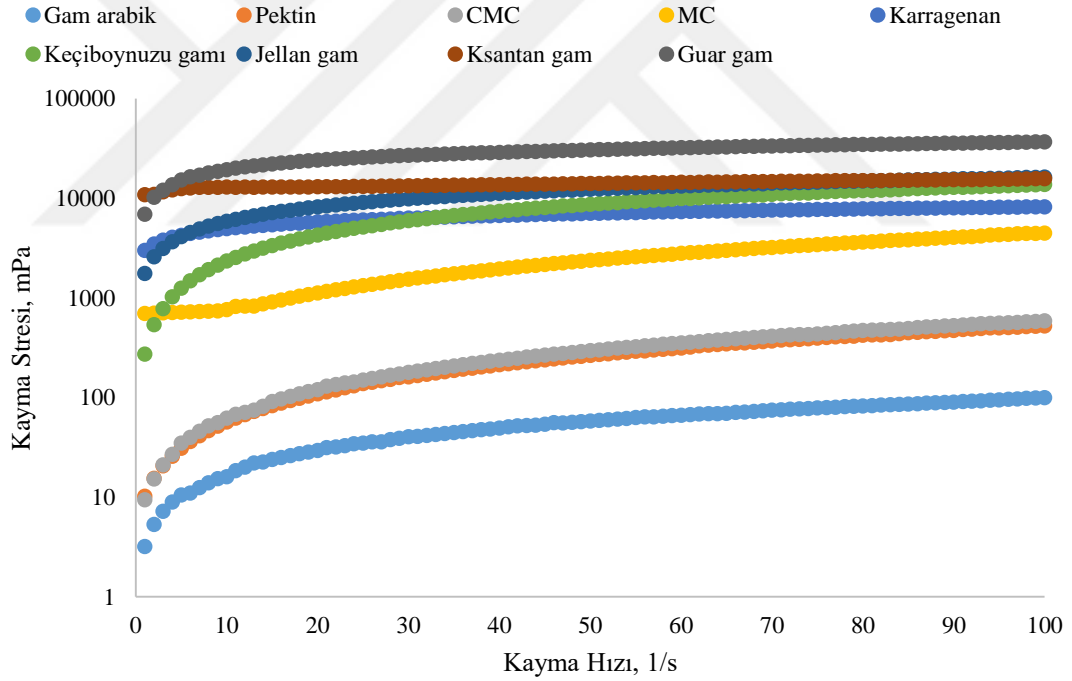
Tüm istatistiksel analizler RStudio (sürüm 1.1.456) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikroenkapsülasyonda kullanılacak gamların seçiminde gamların görünür viskozitelerinin karşılaştırılmasında, farklı duvar materyali kullanılarak üretilen mikroenkapsüllerin hacimlerinin karşılaştırılmasında ve farklı duvar materyali ve fenoliğe sahip mikroenkapsüllerin verimlerinin karşılaştırılmasında tek faktör varyans analizi gerçekleştirilmiştir. Gruplar arasındaki farklılıkların tespitinde ise Tukey çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Farklı duvar materyalleriyle üretilmiş boncukların şişme hızı çalışmasında ise zamana bağlı hacim ilişkileri basit lineer regresyon analizleriyle belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Kıvam Arttırıcıların Reolojik Özellikleri

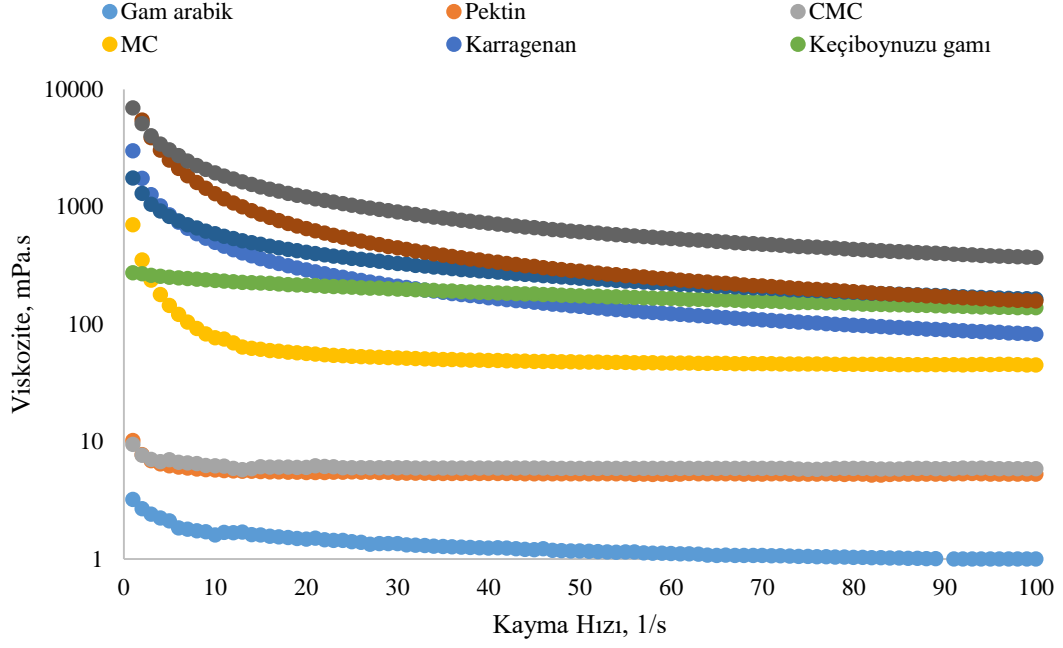
4.1.1 Akış diyagramı

Bu çalışma kapsamında 9 kıvam arttırıcı çeşidinin akış davranışları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Lineer bir şekilde artış gösteren (1-100 s⁻¹) kayma hızına karşı kayma stresi ve viskozite değerleri elde edilerek grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen bu grafiklere göre tüm kıvam arttırıcı çeşitlerinin kayma incelmesi (psödoplastik) davranışı gösterdikleri görülmektedir. Kesme hızı arttıkça kıvam arttırıcı çözeltilerinin kesme stresi artarken viskozite değerleri azalmaktadır.



Şekil 4.1 : Kayma hızına karşı kayma stresi grafiği

Marcotte ve ark. farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda hidrokolloidlerin reolojik özelliklerinin belirlenmesiyle ilgili yapmış oldukları çalışmada %1 konsantrasyondaki karragenan, pektin ve ksantan gam çözeltilerinin 20 °C’deki akış diyagramları ve 50 s⁻¹’deki görünür viskoziteleri bu çalışmada elde edilen değerlerle paralel çıkmıştır [47].



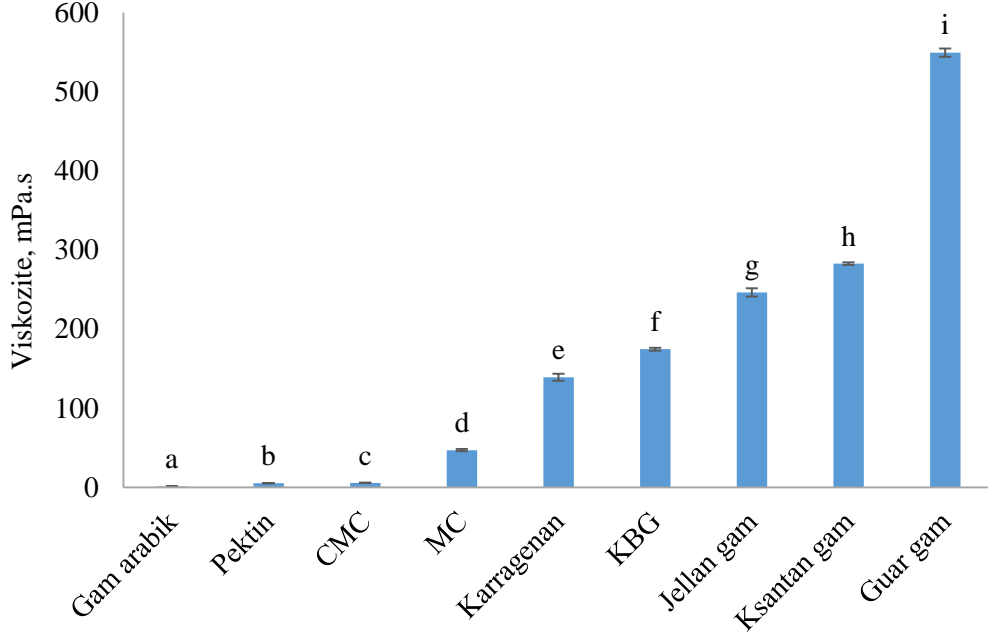
Şekil 4.2 : Kayma hızına karşı viskozite grafiği

Yaseen ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada, %0,5 konsantrasyonda hazırlanan kıvam arttırıcı çözeltilerinden 4 °C’de ve 10 s⁻¹ üzerindeki kayma hızlarında gam arabik, pektin ve metil selülozun newtonyen akış davranışı gösterdiği, CMC, guar gam, karragenan ve keçiboynuzu gamının ise psödoplastik akış davranışı gösterdiği ifade edilmiştir [48].

Karboksimetil selüloz ve aljinat çözeltileri ile bunların karışımlarının farklı sıcaklıklardaki reolojik özelliklerinin araştırıldığı çalışmada Gomez-Diaz ve Navaza (2004), bu çözeltilerin tüm durumlarda psödoplastik davranış gösterdiğini tespit etmişlerdir [49].

4.1.2 Görünür viskozite

Gam çeşitlerinin 50 s⁻¹ kayma hızındaki görünür viskoziteleri Şekil 4.3’te gösterilmektedir. Bu verilere göre gam arabik 1,0 mPa.s ile en düşük, guar gam ise 549,6 mPa.s ile en yüksek viskozite değerine sahiptir. Karragenan ise 139,1 mPa.s viskozite değeri ile dokuz çeşit kıvam arttırıcı arasında ortanca sırada yer almaktadır.



Şekil 4.3 : Görünür viskozite değerleri

4.2 Mikroenkapsüllerin Özellikleri

4.2.1 Partikül boyutu değerleri

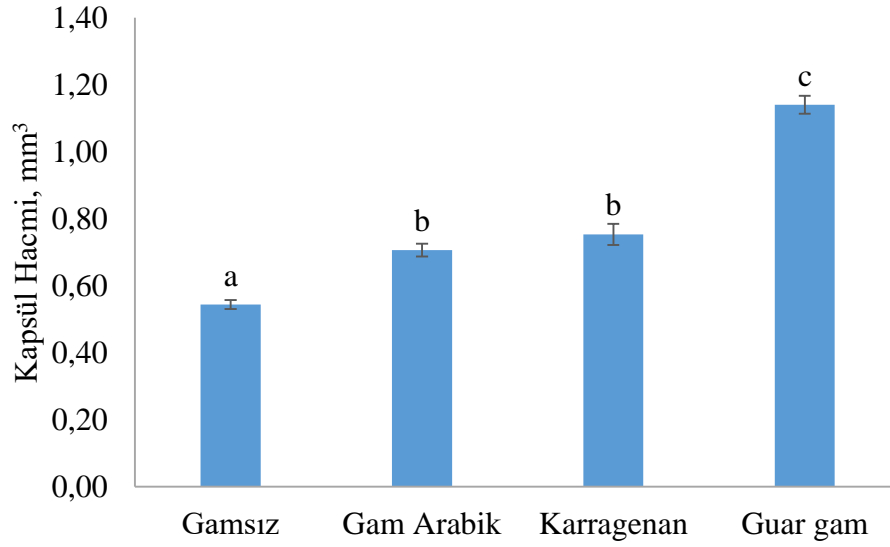
Dört farklı formülasyona göre üretilen mikroenkapsüllerin partikül hacimleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Buna göre kıvam arttırıcı ilavesi olmadan (gamsız) üretilen mikroenkapsüller ortalama $1,00 \pm 0,01$ mm partikül çapı ile en küçük değere sahipken, guar gam ilave edilerek oluşturulan boncuklar $1,27 \pm 0,01$ mm boncuk çapı ile en büyük değere sahiptir. Gam arabik ve karragenan ilave edilerek üretilen mikroenkapsüllerin partikül çapları ise sırasıyla $1,10 \pm 0,01$, $1,12 \pm 0,01$ mm değerlerine sahiptir. Partikül çapı sonuçları standart hata değerleriyle birlikte verilmiştir. EK A'da üretilen tüm boncukları 8 ve 35 büyütme mikroskop görüntüleri verilmiştir.

Oral (2017) yaptığı çalışmada jelatin, jelatin + %5 maltodekstrin ve jelatin + %10 maltodekstrin kullanarak elde ettiği kapsüllerin partikül hacimlerini sırasıyla $0,69 \pm 0,12$, $1,19 \pm 0,24$, $1,93 \pm 1,48$ mm³ olarak bulmuştur [46].

Sugiura ve ark. (2005) yaptıkları bir çalışmada mikro-nozul kullanarak 50-200 µm çap aralığında kalsiyum-aljinat boncukları elde etmişlerdir [50].

Karaoglan (2011) farklı oranlarda aljinat ve kitosan kullanarak ürettiği mikrokapsüllerin çaplarını, kitosan ilavesiz (sadece aljinat) için $3,57 \pm 0,09$ mm, 15 g/L aljinat-10 g/L kitosan için $3,60 \pm 0,10$ mm, 15 g/L aljinat-5 g/L kitosan için $3,74 \pm 0,09$

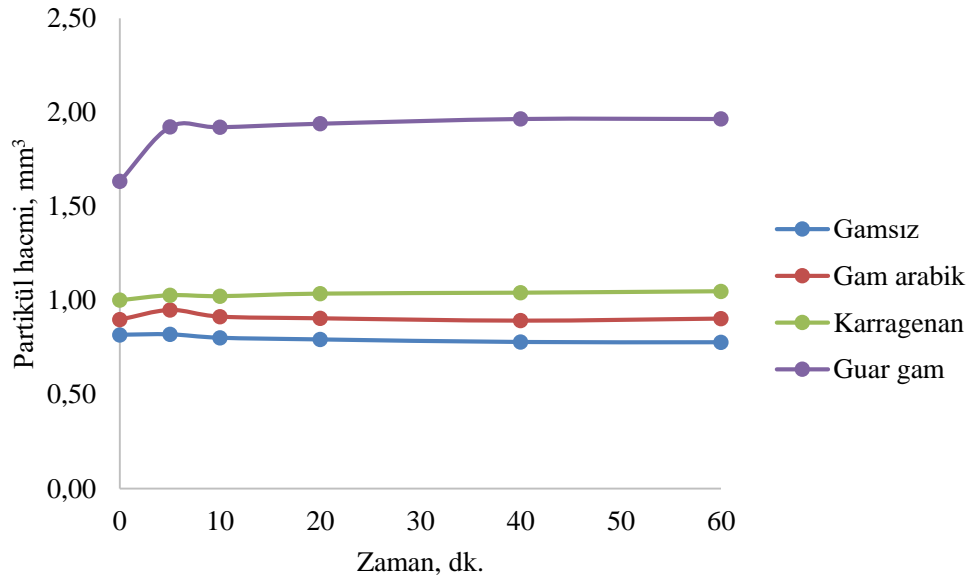
mm, 10 g/L aljinat-10 g/L kitosan için $3,51\pm0,09$ mm ve 10 g/L aljinat-5 g/L kitosan için $4,09\pm0,09$ mm olarak tespit etmiştir [51].



Şekil 4.4 : Mikroenkapsüllerin partikül hacimleri

4.2.2 Şişme hızı değerleri

Farklı duvar materyalleriyle elde edilmiş mikroenkapsüllerin şişme hızı sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre guar gam ilave edilerek üretilen mikroenkapsüller diğer duvar materyalleri çeşitlerine göre istatistiksel olarak önemli derecede şişme gösteren tek formülasyon olmuştur ($p=0,011$). EK B'de duvar materyalleri çeşitlerinin şişme hızlarına ait mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.5 : Mikroenkapsüllerin şişme hızları

Oral (2017) gerçekleştirdiği çalışmada elde ettiği jelatin, jelatin + %5 maltodekstrin ve jelatin + %10 maltodekstrin kapsüllerinin şişme hızlarını sırasıyla 0,2556, 0,3748, 0,3647 mm³/dk. olarak tespit etmiştir [46].

George ve Abraham (2006) aljinat ve guar gam kullanarak elde ettikleri mikrokapsülleri çapraz bağlanma sonrasında dondurarak veya ortam koşullarında kurutmuştur. Dondurarak kurutulan kapsüller bağırsak pH'sında ortam koşullarında kurutulan kapsüllere oranla çok daha fazla şişme gösterdiği ifade edilmiştir [43].

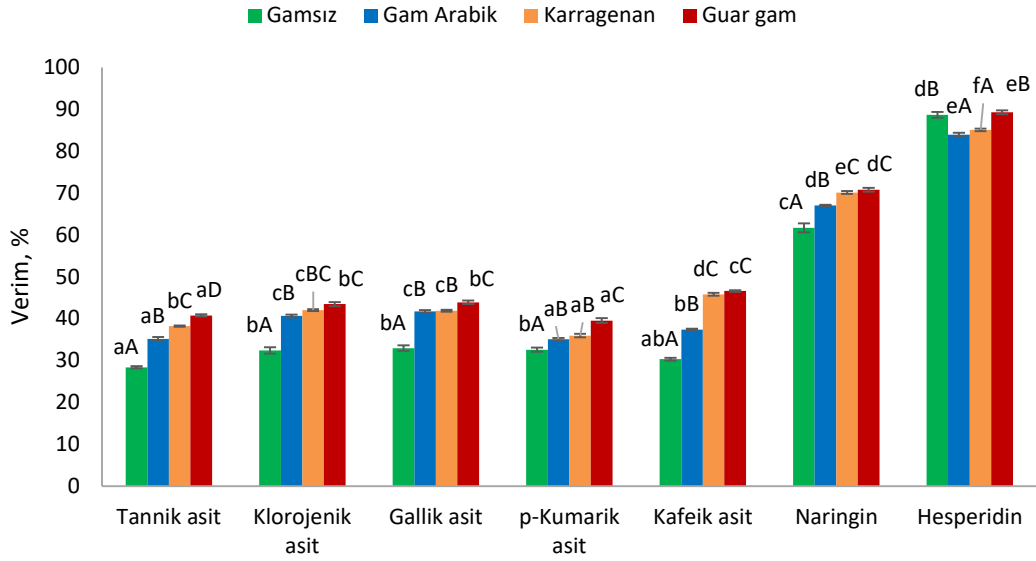
Almeida ve Almeida (2004) yaptıkları çalışmada, aljinat kalsiyum boncuklarının asidik ortamda şişmediği, nötr ortamda ise şişme eğilimi gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca ortamdaki fosfat iyon varlığının boncuklardaki şişmeyi arttırdığı ve yapıdaki aşınmayı başlattığı ifade edilmiştir [52].

4.2.3 Mikroenkapsüllerin verim değerleri

Dört çeşit duvar materyali ve yedi çeşit fenolik bileşikler kullanılarak üretilen 28 farklı mikroenkapsülün enkapsülasyon verimi sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. Gruplar arasındaki istatistiksel farklılıkları gösteren harflendirmeler Şekil 4.6'daki sütunların üzerine yerleştirilmiştir. Buna göre küçük harfler bir duvar materyalindeki farklı fenolik bileşikler arasındaki kıyaslamaları gösterirken, büyük harfler ise bir fenolik bileşiğin farklı gamlardaki kıyaslanmasını göstermektedir. Farklı harfler istatistiksel olarak farklılığı temsil etmektedir ($p < 0,05$). Grafik incelendiğinde hesperidin hariç diğer tüm fenolik bileşikler için enkapsülasyon verimleri gamlardaki viskozite değerleriyle paralel olarak artış göstermektedir. Aynı şekilde grafikte x ekseninde soldan sağa doğru fenolik bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin düştüğü göz önüne alındığında öz materyalin çözünürlüğünün azalmasının enkapsülasyon verimini arttırdığı söylenebilmektedir.

Yapılan bu çalışmada en düşük enkapsülasyon verimi gamsız olarak üretilen tannik asitte %28,4±0,3 olarak bulunurken, en yüksek enkapsülasyon verimi %89,3±0,4 ile guar gam ilaveli hesperidin enkapsüllerinde elde edilmiştir.

Hidrofilik bir fenolik bileşik olan oleuropein sodyum aljinat ve +3 °C'deki kalsiyum klorür çözeltisi kullanılarak mikroenkapsüle edildiği bir çalışmada enkapsülasyon verimi %44,66±0,78 olarak tespit edilmiştir [46].



Şekil 4.6 : Mikroenkapsüllerin fenolik verimleri

George ve Abraham (2006) farklı konsantrasyonlarda aljinat ve guar gam karışımlarının kalsiyum klorürle çapraz bağlandığı çalışmalarında bovine serum albuminin enkapsülasyon verimini %39-58,5 aralığında saptamışlardır [43].

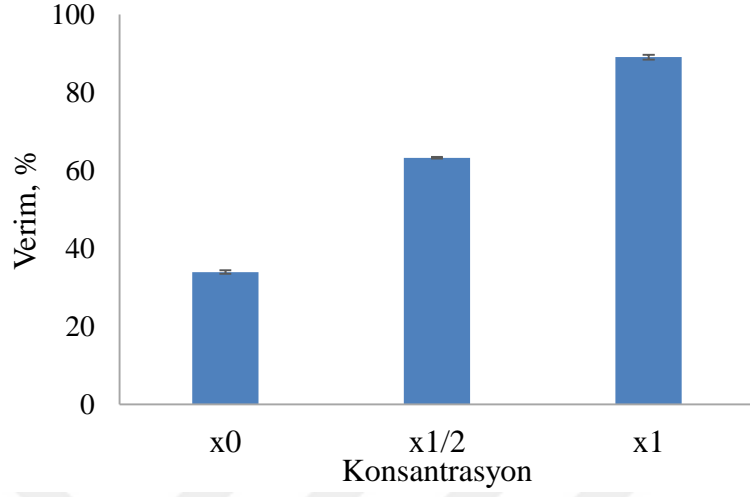
Tavlaşoğlu (2016) kara havuç ekstraktlarını aljinat ve pektin kullanarak mikroenkapsüle ettiği çalışmada, farklı aktif madde oranlarının enkapsülasyon verimlerini etkilediğini ortaya konmuştur. Aynı çalışmada, en yüksek enkapsülasyon verimi %71,07 ile %1 pektin - %1 aljinat karışımının kullanıldığı denemede elde edilirken, %2 aljinat kullanılan denemelerde enkapsülasyon verimleri farklı aktif madde oranlarına göre %46,66-65,29 arasında tespit edilmiştir [53].

Almeida ve Almeida (2004) yaptıkları çalışmada, %1 aljinat ve %2,5 öz materyal (pindolol) kullanarak elde ettikleri boncukların enkapsülasyon verimlerini % 84,9 olarak tespit edilmiştir. Pindolol öz materyalin sudaki çözünürlüğünün düşük ve enkapsülasyon veriminin yüksek olması ile yaptığımız çalışma sonuçları benzerlik göstermektedir [52].

4.2.4 Konsantrasyon denemesi

Mikroenkapsülasyon üretimi esnasında kalsiyum klorür fazına farklı konsantrasyonlarda gallik asit ilavesinin uygulandığı çalışma Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekildeki x0, kalsiyum klorür fazına gallik asit ilavesinin olmadığını, x1/2, sodyum aljinat çözeltisindeki (gamsız) gallik konsantrasyonunun yarı oranında eklendiğini, x1 ise kalsiyum klorür ile bu faza damlatılan sodyum aljinat çözeltisinin

eşit konsantrasyonda gallik asit içerdiğini ifade etmektedir. Buna göre kalsiyum klorür fazında öz materyalin bulunmasının verimi arttırdığı görülmektedir. Ayrıca bu fazdaki öz konsantrasyonun artmasıyla birlikte verimin de yükseldiği saptanmıştır.



Şekil 4.7 : Kalsiyum klorür fazına ilave edilen fenolik bileşik çalışması

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Kıvam Arttırıcıların Reolojik Özellikleri

Kıvam arttırıcıların farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki reolojik özelliklerini inceleyen çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında da elde edilen sonuçlara paralel olarak literatürdeki çalışmalarda da bu çalışmadaki kıvam arttırıcıların kayma incelmesi davranışı gösterdikleri görülmektedir. Analiz edilen dokuz çeşit kıvam arttırıcınının 50 s^{-1} deki görünür viskoziteleri %1'lik gam arabik, pektin, CMC, MC, karragenan, keçiyoynuzu gamı, jellan gam, ksantan gam ve guar gam için sırasıyla 1,0, 5,1, 5,7, 46,9, 139,1, 174,5, 246,5, 282,7, 549,6 mPa.s'dir. Bu viskozite değerleri arasında sırasıyla en düşük, ortanca ve en yüksek viskozite değerlerine sahip olan gam arabik, karragenan ve guar gam mikroenkapsülasyonda duvar materyalinde kullanılmak üzere seçilmiştir.

Kıvam arttırıcıların duvar materyalindeki konsantrasyonu %0,5 (w/v) olarak seçilmiştir. Bu seçimde daha yüksek konsantrasyonların şırınga pompasında basmada zorlanmalar yaşanmasına neden olması etkili olmuştur.

Enkapsülasyonda kullanılan gam arabik, karragenan ve guar gam çözeltilerinin zamana bağlı olarak su bağladığı ve viskozitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu konuyla ilgili detaylı reolojik analizler ilerleyen çalışmalarda yapılması planlanmaktadır. Viskozitedeki artışın şırıngada zorlanmaya sebep olmaması için kıvam arttırıcı maddeler fenolik bileşik ve sodyum aljinattan sonra ilave edilerek karıştırılmış ve bekletilmeden enkapsülasyon gerçekleştirilmiştir.

5.2 Partikül Boyutu

Analiz sonuçlarına göre duvar materyaline sodyum aljinatın yanısıra kıvam arttırıcı ilavesi partikül boyutlarında artışa neden olmaktadır. Bu artışın kıvam arttırıcının viskozitesiyle paralel olarak yükseldiği görülmektedir. Mikroenkapsül üretimi sırasında damlatılan çözelti yoğunluğu arttıkça şırınga ucunu terk etmek ve yüzey

gerilimini kırabilmek için daha büyük damlaların oluştuğu ve bu sebepten dolayı partikül boyutunun arttığı düşünülmektedir.

5.3 Şişme Hızı

Şişme hızı analizinde gamsız, gam arabik ve karragenan duvar materyalleri formülasyonlarıyla üretilen mikroenkapsüllerin sulu ortamdaki görüntüleri kameralı mikroskop yardımıyla takip edilmiş ve boncuklarda herhangi bir şişmenin gerçekleşmediği görülmüştür ($p>0,05$). Guar gam kullanılarak üretilen kapsüllerin hacimlerinin ise ilk 5 dakika içerisinde arttığı ve daha sonra neredeyse sabit kaldığı görülmüştür. Şişme analizinde saf su kullanılmıştır. Fosfat iyonu varlığının ve uygun ortam pH'sının şişmeyi arttırabileceği tahmin edilmektedir.

5.4 Enkapsülasyon Verimleri

Literatürde farklı çözünürlüğe sahip öz materyallerinin enkapsülasyon etkinliklerinin kıyaslandığı çalışmaya rastlanmamıştır. Bu kapsamda elde edilen verilerin literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Yapılan çalışmada gamsız mikroenkapsüller için çözünürlük değeri en yüksek olan tannik asidin enkapsülasyon etkinliği $\%28,4\pm 0,3$ ile incelenen fenolik bileşikler arasında en düşük değere sahip iken, çözünürlük değeri en düşük olan hesperidinin enkapsülasyon etkinliği ise $\%88,7\pm 0,7$ ile incelenen fenolik bileşikler arasında en yüksek değere sahiptir. Çözünürlükteki azalışın enkapsülasyon etkinliğinde artışa sebep olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum gam arabik, karragenan ve guar gam kullanılarak üretilen kapsüllerde de benzer bir şekilde gerçekleşmektedir.

Kullanılan kıvam arttırıcıların viskozitelerinin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisini belirlemek amacıyla her bir fenolik ayrı ayrı incelenmiştir. Gamların viskozitelerindeki artışa paralel olarak enkapsülasyon etkinliklerinin arttığı gözlemlenmektedir.

Enkapsülasyon oluşumu esnasında duvar-öz karışımı şırınga ucundan damlayıp kalsiyum klorür çözeltisi içerisine girdikten sonra yüzeyde aljinat ve kalsiyum molekülleri arasında çapraz bağlanma yaşanmaktadır ve bu çapraz bağlanma karıştırma boyunca devam etmektedir. Bu esnada bir kısım suda çözünür öz materyal sıvı kalsiyum klorür fazında geçmektedir. Bu geçişler ise enkapsülasyon işleminin

etkinliğini azaltmaktadır. Yapılan bu çalışma ile suda çözünürlüğü düşük olan, hidrofobik, materyallerin bu yöntemle yüksek verimle mikroenkapsüle edilebildikleri kanıtlanmıştır. Verimi arttırmak amacıyla aljinatla beraber duvar yapısını güçlendirmek için kıvam arttırıcılar ilave edilmektedir. Çalışmamızda da görüldüğü üzere kıvam arttırıcıların verimi arttırdığı ve eklenen kıvam arttırıcının viskozitesinin de önemli olduğu ispatlanmıştır. Ayrıca hidrofilik öz materyallerin su fazına geçebildikleri gibi kalsiyum klorür fazında bulunabilecek öz materyallerin de kapsüllerin içerisine tekrar geçebileceği düşünülerek kalsiyum klorür fazına duvar materyali karışımının yarı ve eşit konsantrasyonlarına denk gelecek şekilde öz materyal eklenmiştir. Bu deneme sonucunda kalsiyum klorür fazında öz materyal konulmayan gamsız-gallik asit mikroenkapsüllerinin enkapsülasyon etkinlikleri $33,96 \pm 0,42$ bulunurken, yarı konsantrasyonda öz materyal eklenenlerin $63,25 \pm 0,20$ ve eşit konsantrasyonda öz materyal eklenen kapsüllerin ise $89,05 \pm 0,62$ olarak bulunmuştur. Bu yöntemle birlikte hidrofilik materyallerin aljinat-kalsiyum jelasyonundaki verim düşüklüğünün önüne geçilebilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Desai, K. G. H. & Jin Park, H.** (2005). Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients, *Drying Technology*, 23 (7), 1361-1394.
- [2] **Zuidam, N. & Nedoviæ, V.** (2009). Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing, 2nd edn Springer, *New York*, 3-100.
- [3] **Çoruhli, T.** (2013). *Kara Dut Antosiyaninlerinin İyonik Jelasyon Yöntemi İle Enkapsülasyonu ve Enkapsülasyon Parametrelerinin Tepki Yüzeyi Metodu İle Optimize Edilmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Koç, M., Sakin, M. Ertekin, F. K.** (2010). Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (1), 77-86.
- [5] **Bravo, L.** (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance, *Nutrition reviews*, 56 (11), 317-333.
- [6] **Bell, L.** (2001). Stability testing of nutraceuticals and functional foods, *Handbook of nutraceuticals and functional foods*, 501-516.
- [7] **Rodriguez-Amaya, D. B.** (2018). Natural food pigments and colorants. In J. M. Merillon and K. Ramawat (Eds.), *Bioactive Molecules in Food* (pp. 1-35). Springer
- [8] **Steffe, J. F.** (1996). *Rheological methods in food process engineering.* Freeman press.
- [9] **Kasapis, S. & Bannikova, A.** (2016). Rheology and food microstructure. In J. Ahmed (Eds.), *Advances in food rheology and its applications* (pp. 7-46). Cambridge: Woodhead Publishing
- [10] **Santana-Gálvez, J. & Jacobo-Velázquez, D. A.** (2018). Classification of phenolic compounds. In J. A. Gutierrez-Urbe and L. M. Nollet (Eds.), *Phenolic compounds in food: characterization and analysis* (pp. 3-17). Boca Raton, FL: CRC Press
- [11] **González, C. S.-M.** (2002). Compuestos polifenólicos: Estructura y clasificación. Presencia en alimentos y consumo. Biodisponibilidad y metabolismo, *Alimentaria: Revista de tecnología e higiene de los alimentos*, (329), 19-28.
- [12] **Pereira, D. M., Valentão, P., Pereira, J. A. Andrade, P. B.** (2009). Phenolics: From chemistry to biology, *Molecules*, 14 (6), 2202-2211.
- [13] **Liu, R. H.** (2004). Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: mechanism of action, *The Journal of nutrition*, 134 (12), 3479S-3485S.
- [14] **Bazzano, L. A., Li, T. Y., Joshipura, K. J. Hu, F. B.** (2008). Intake of fruit, vegetables, and fruit juices and risk of diabetes in women, *Diabetes care*, 1-14.

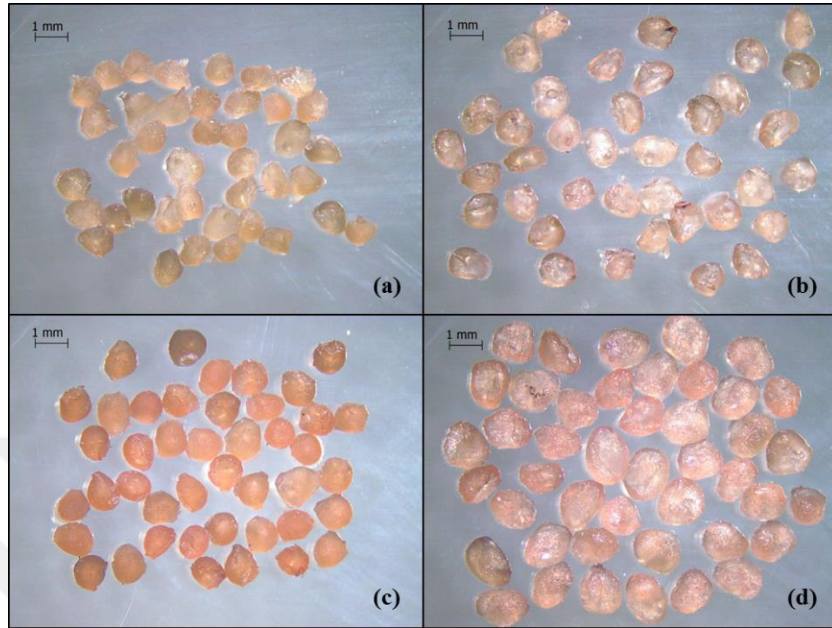
- [15] Wang, S. Y. (2006). 16 Fruits with High Antioxidant Activity as Functional Foods, *Functional Food Ingredients and Nutraceuticals: Processing Technologies*, 13 371.
- [16] Tang, S., Sheehan, D., Buckley, D. J., Morrissey, P. A. Kerry, J. P. (2001). Anti-oxidant activity of added tea catechins on lipid oxidation of raw minced red meat, poultry and fish muscle, *International journal of food science & technology*, 36 (6), 685-692.
- [17] Manach, C., Mazur, A. Scalbert, A. (2005). Polyphenols and prevention of cardiovascular diseases, *Current opinion in lipidology*, 16 (1), 77-84.
- [18] Justesen, U., Knuthsen, P. Leth, T. (1998). Quantitative analysis of flavonols, flavones, and flavanones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photo-diode array and mass spectrometric detection, *Journal of Chromatography A*, 799 (1-2), 101-110.
- [19] de Pascual-Teresa, S. & Sanchez-Ballesta, M. T. (2008). Anthocyanins: from plant to health, *Phytochemistry reviews*, 7 (2), 281-299.
- [20] Bridle, P. & Timberlake, C. (1997). Anthocyanins as natural food colours—selected aspects, *Food chemistry*, 58 (1-2), 103-109.
- [21] Gil, M. I., Tomás-Barberán, F. A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D. M. Kader, A. A. (2000). Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing, *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 48 (10), 4581-4589.
- [22] Einbond, L. S., Reynertson, K. A., Luo, X.-D., Basile, M. J. Kennelly, E. J. (2004). Anthocyanin antioxidants from edible fruits, *Food chemistry*, 84 (1), 23-28.
- [23] Klein, K. O. (1998). Isoflavones, soy-based infant formulas, and relevance to endocrine function, *Nutrition reviews*, 56 (7), 193-204.
- [24] Potter, S. M., Baum, J. A., Teng, H., Stillman, R. J., Shay, N. F. Erdman Jr, J. W. (1998). Soy protein and isoflavones: their effects on blood lipids and bone density in postmenopausal women, *The American journal of clinical nutrition*, 68 (6), 1375S-1379S.
- [25] Robbins, R. J. (2003). Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology, *Journal of agricultural and food chemistry*, 51 (10), 2866-2887.
- [26] Rice-Evans, C. A., Miller, N. J. Paganga, G. (1996). Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids, *Free radical biology and medicine*, 20 (7), 933-956.
- [27] Proestos, C., Lytoudi, K., Mavromelanidou, O. K., Zoumpoulakis, P. Sinanoglou, V. J. (2013). Antioxidant capacity of selected plant extracts and their essential oils, *Antioxidants*, 2 (1), 11-22.
- [28] Ghasemzadeh, A. & Ghasemzadeh, N. (2011). Flavonoids and phenolic acids: Role and biochemical activity in plants and human, *Journal of medicinal plants research*, 5 (31), 6697-6703.
- [29] El Gharras, H. (2009). Polyphenols: food sources, properties and applications—a review, *International Journal of Food Science & Technology*, 44 (12), 2512-2518.

- [30] Clifford, M. N. (2000). Miscellaneous phenols in foods and beverages—nature, occurrence and dietary burden, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (7), 1126-1137.
- [31] Chung, K.-T., Wei, C.-I. Johnson, M. G. (1998). Are tannins a double-edged sword in biology and health?, *Trends in Food Science & Technology*, 9 (4), 168-175.
- [32] Ribeiro de Lima, M. T., Waffo-Téguo, P., Teissedre, P. L., Pujolas, A., Vercauteren, J., Cabanis, J. C. Mérillon, J. M. (1999). Determination of stilbenes (trans-astringin, cis-and trans-piceid, and cis-and trans-resveratrol) in Portuguese wines, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (7), 2666-2670.
- [33] Milder, I. E., Arts, I. C., van de Putte, B., Venema, D. P. Hollman, P. C. (2005). Lignan contents of Dutch plant foods: a database including lariciresinol, pinoresinol, secoisolariciresinol and matairesinol, *British Journal of Nutrition*, 93 (3), 393-402.
- [34] PubChem Compound. Erişim: 10 Ağustos 2018, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>
- [35] Silva, E. K. & Meireles, M. A. A. (2014). Encapsulation of food compounds using supercritical technologies: applications of supercritical carbon dioxide as an antisolvent, *Food and Public Health*, 4 (5), 247-258.
- [36] King, A. H. (1995). Encapsulation of food ingredients: a review of available technology, focusing on hydrocolloids.
- [37] Gökmen, S., Palamutoğlu, R. Sariçoban, C. (2012). Gıda endüstrisinde enkapsülasyon uygulamaları, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7 (1), 36-50.
- [38] Mourtziinos, I. & Biliaderis, C. G. (2018). Principles and applications of encapsulation technologies to food materials. In M. Krokida (Eds.), *Thermal and nonthermal encapsulation methods* (pp. 1-28). Boca Raton, FL: CRC Press
- [39] Garti, N. & McClements, D. J. (2012). *Encapsulation technologies and delivery systems for food ingredients and nutraceuticals*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- [40] Jyothi, S. S., Seethadevi, A., Prabha, K. S., Muthuprasanna, P. Pavitra, P. (2012). Microencapsulation: a review, *Int J Pharm Biol Sci*, 3 509-531.
- [41] Gasperini, L., Mano, J. F. Reis, R. L. (2014). Natural polymers for the microencapsulation of cells, *Journal of the royal society Interface*, 11 (100), 20140817.
- [42] Narsaiah, K., Jha, S. N., Wilson, R. A., Mandge, H. M. Manikantan, M. R. (2014). Optimizing microencapsulation of nisin with sodium alginate and guar gum, *Journal of food science and technology*, 51 (12), 4054-4059.
- [43] George, M. & Abraham, T. (2007). pH sensitive alginate–guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs, *International journal of pharmaceuticals*, 335 (1-2), 123-129.
- [44] Zuidam, N. J. & Shimoni, E. (2010). Overview of microencapsulates for use in food products or processes and methods to make them. In N. J. Zuidam and V. A. Nedovic (Eds.), *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing* (pp. 3-29). New York, NY: Springer

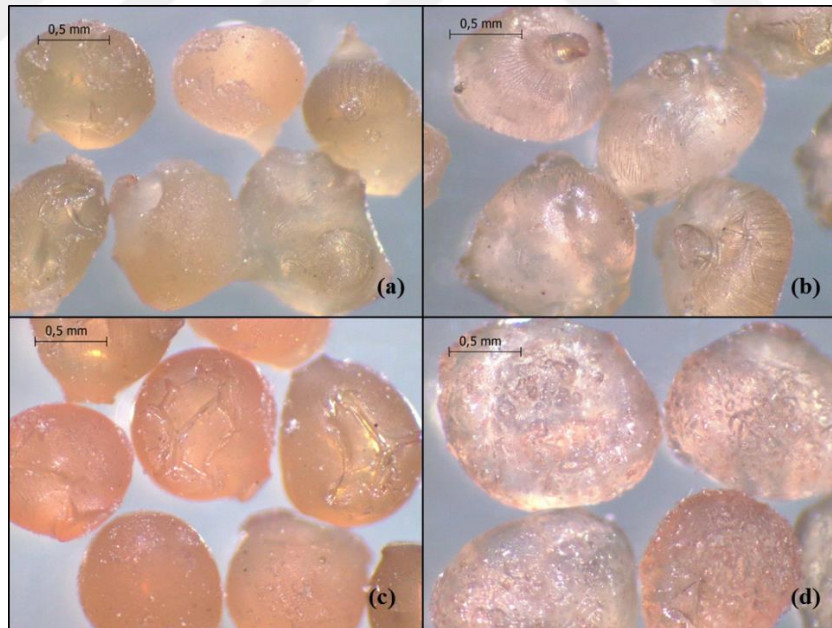
- [45] **Ching, S. H., Bansal, N. Bhandari, B.** (2017). Alginate gel particles–A review of production techniques and physical properties, *Critical reviews in food science and nutrition*, 57 (6), 1133-1152.
- [46] **Oral, R. A.** (2017). New Perspectives for the Encapsulation of Hydrophilic Compounds, *Journal of food processing and preservation*, 41 (1), e12967.
- [47] **Marcotte, M., Hoshahili, A. R. T. Ramaswamy, H.** (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature, *Food Research International*, 34 (8), 695-703.
- [48] **Yaseen, E., Herald, T., Aramouni, F. Alavi, S.** (2005). Rheological properties of selected gum solutions, *Food Research International*, 38 (2), 111-119.
- [49] **Gómez-Díaz, D. & Navaza, J. M.** (2004). Rheology of food stabilizers blends, *Journal of food engineering*, 64 (2), 143-149.
- [50] **Sugiura, S., Oda, T., Izumida, Y., Aoyagi, Y., Satake, M., Ochiai, A., Ohkohchi, N. Nakajima, M.** (2005). Size control of calcium alginate beads containing living cells using micro-nozzle array, *Biomaterials*, 26 (16), 3327-3331.
- [51] **Karaođlan, E.** (2011). *Lipofilik Maddelerin Aljinat Kitosan Membranlı Sıvı Çekirdekli Enkapsülasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] **Almeida, P. F. & Almeida, A.** (2004). Cross-linked alginate–gelatine beads: a new matrix for controlled release of pindolol, *Journal of Controlled Release*, 97 (3), 431-439.
- [53] **Tavlaşoğlu, M.** (2016). *Kara havuç ekstraktının soğuk jelleşme yöntemiyle pektin ve/veya Na-aljinat ile enkapsülasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EKLER

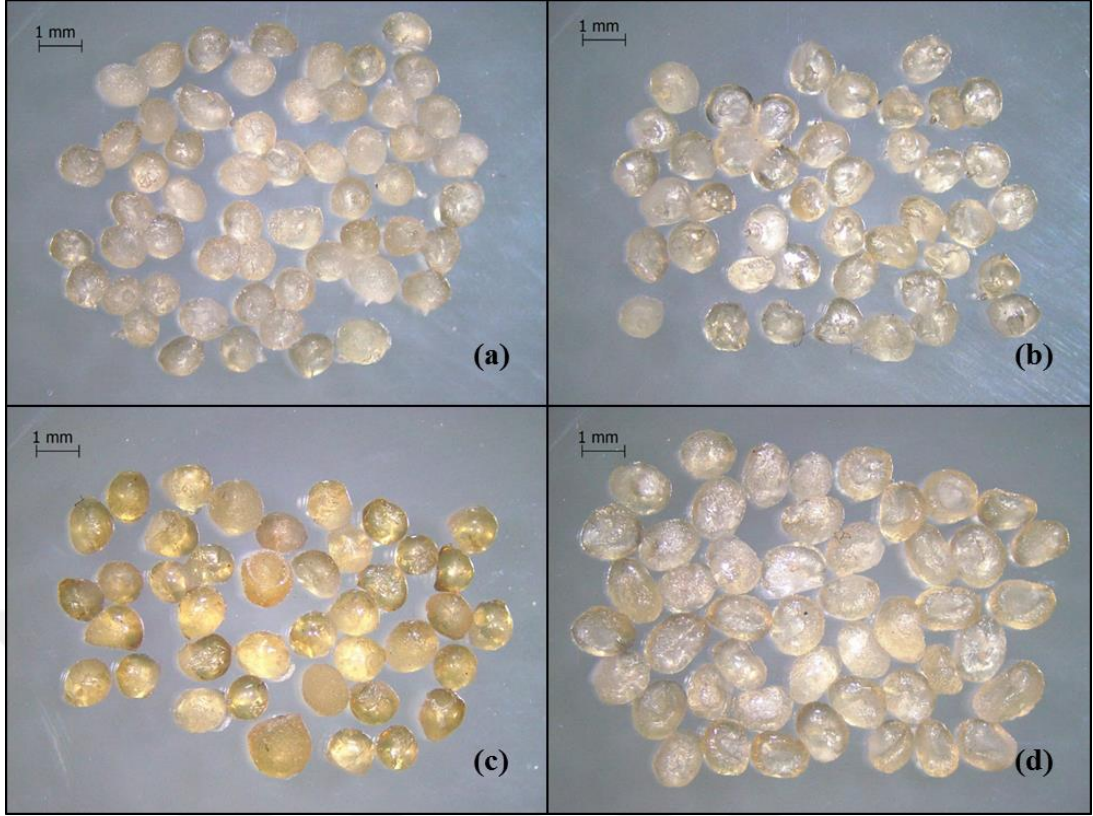
EK A: Mikroenkapsül Görüntüleri



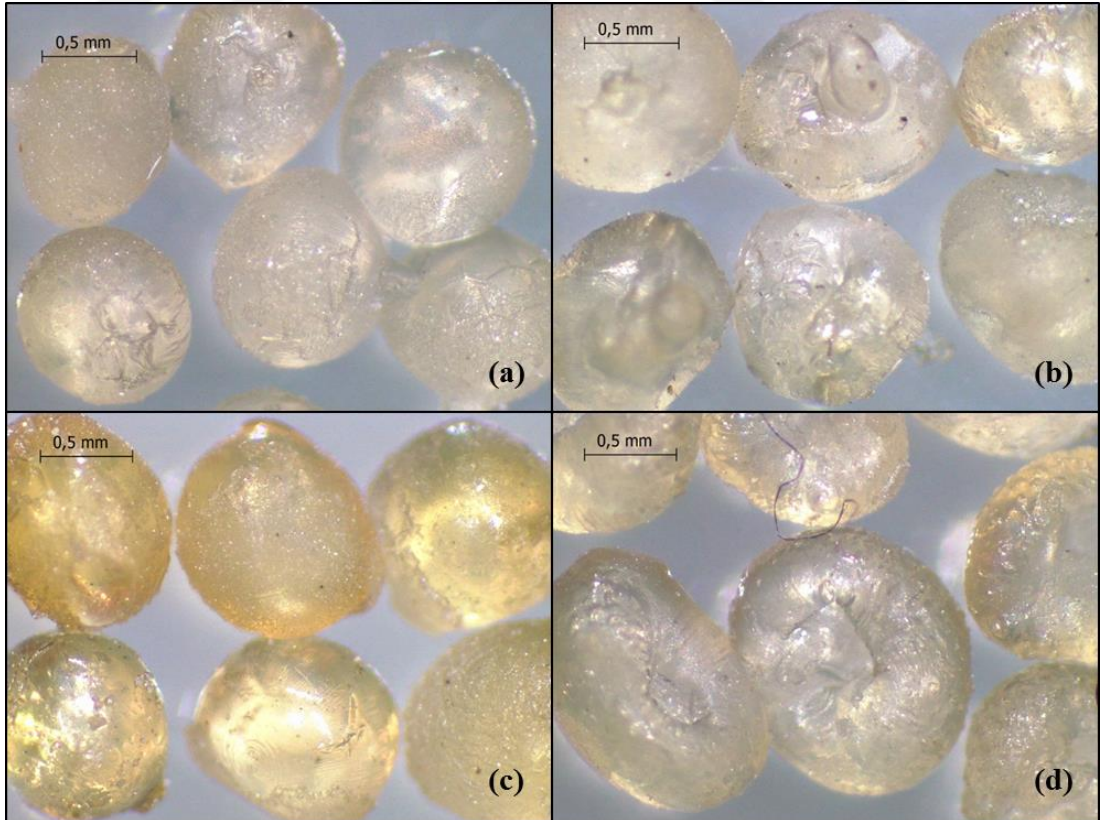
Şekil A.1 : Tannik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



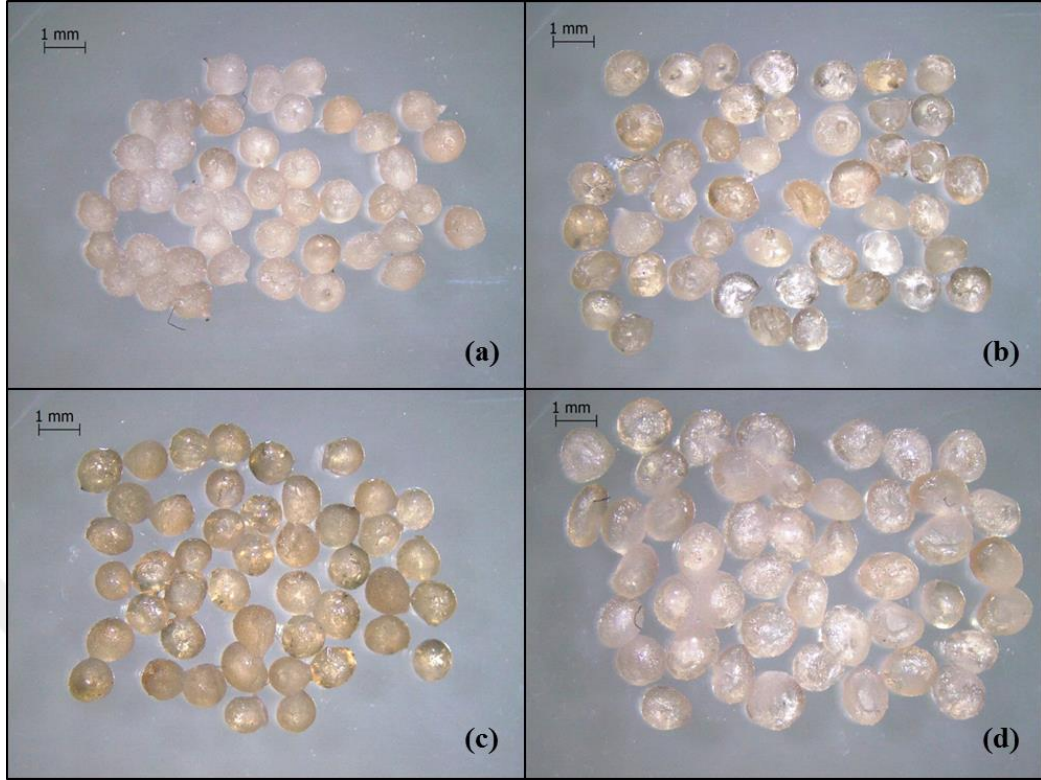
Şekil A.2 : Tannik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



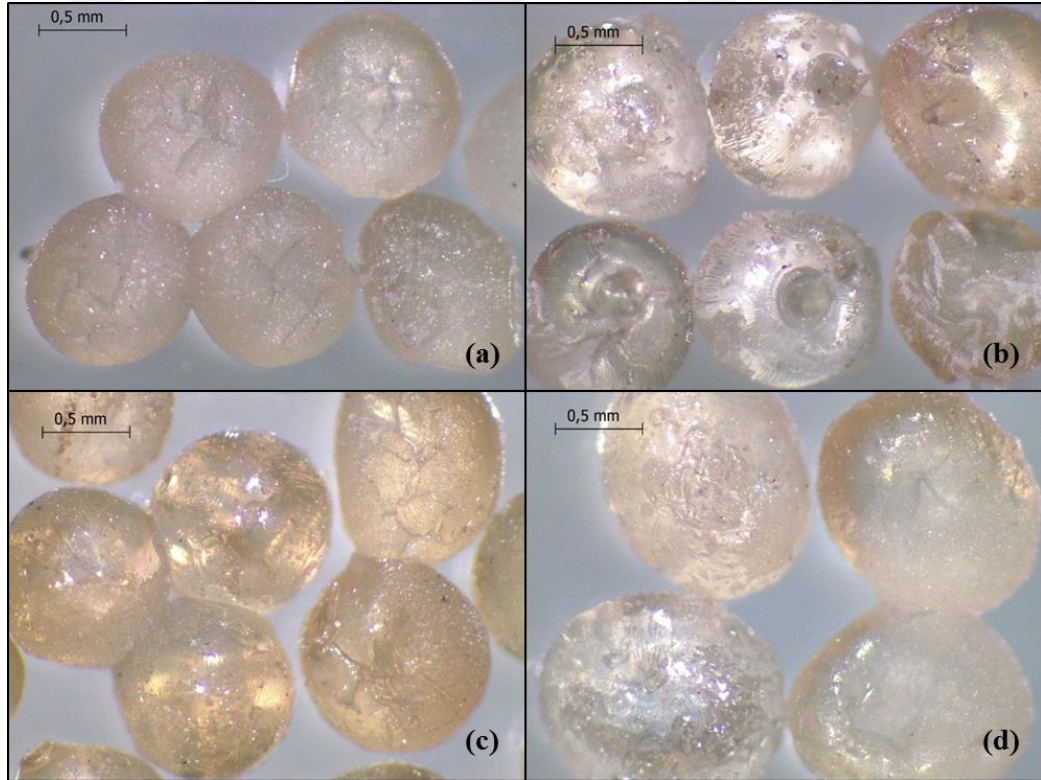
Şekil A.3 : Klorojenik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



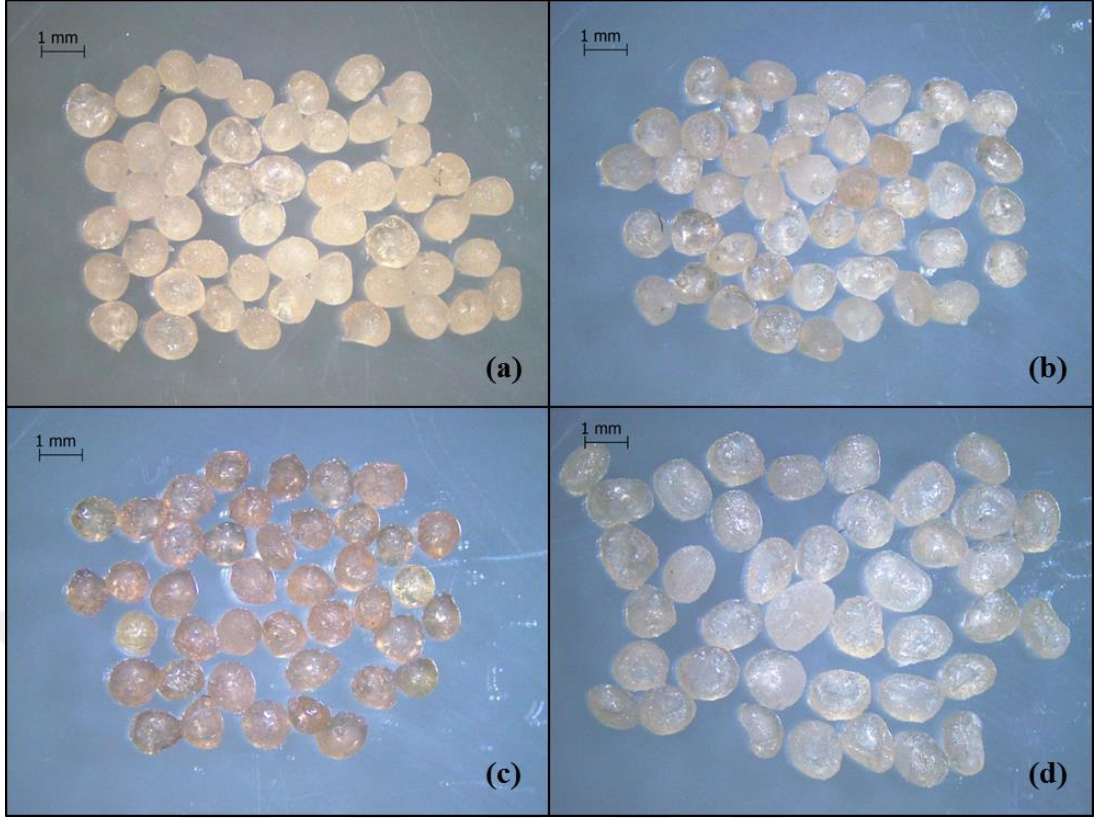
Şekil A.4 : Klorojenik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



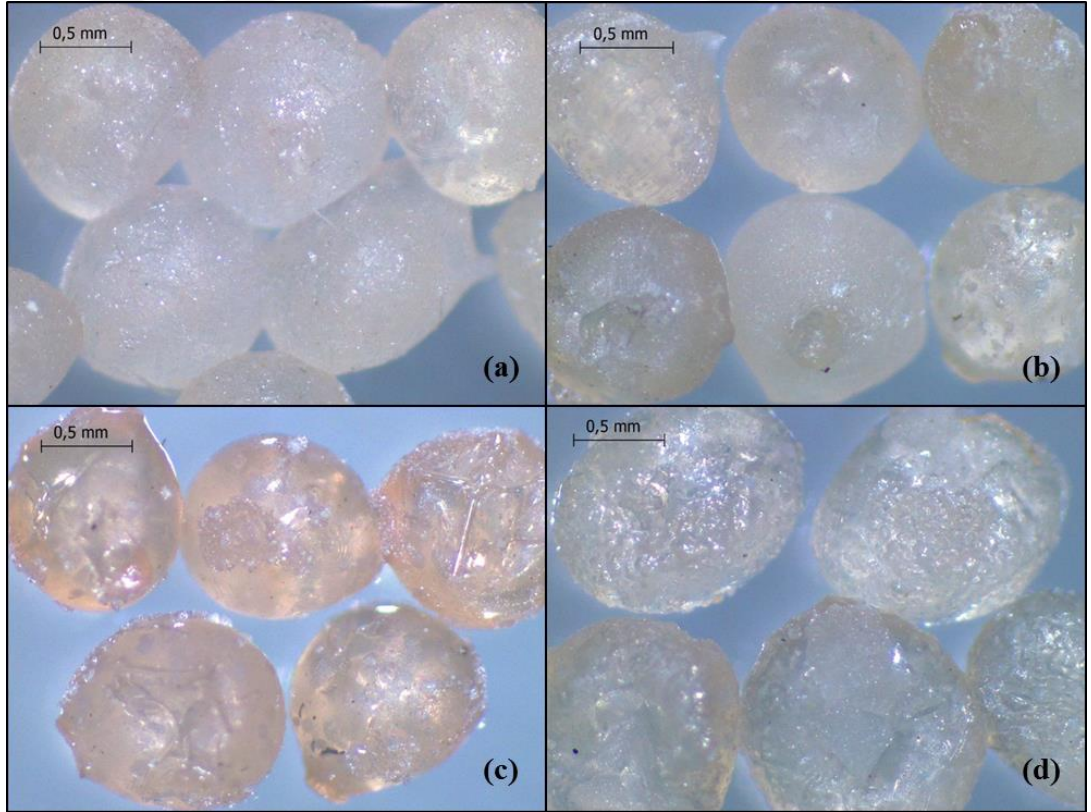
Şekil A.5 : Gallik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



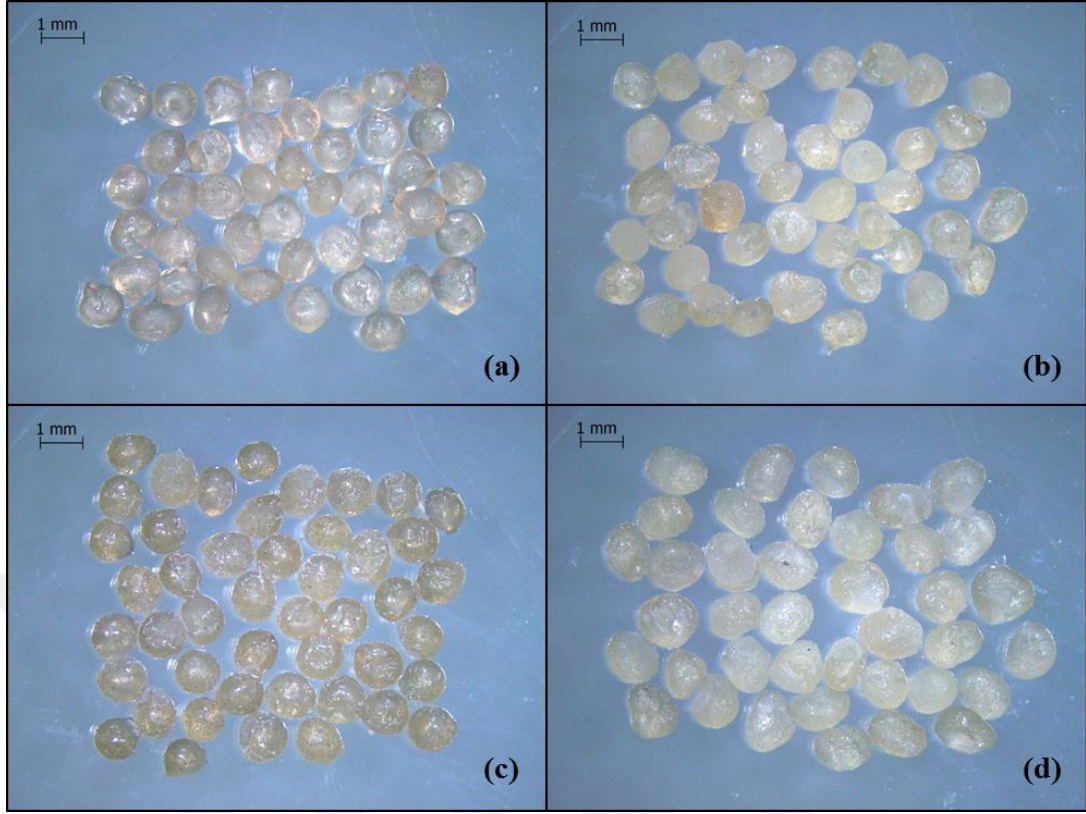
Şekil A.6 : Gallik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



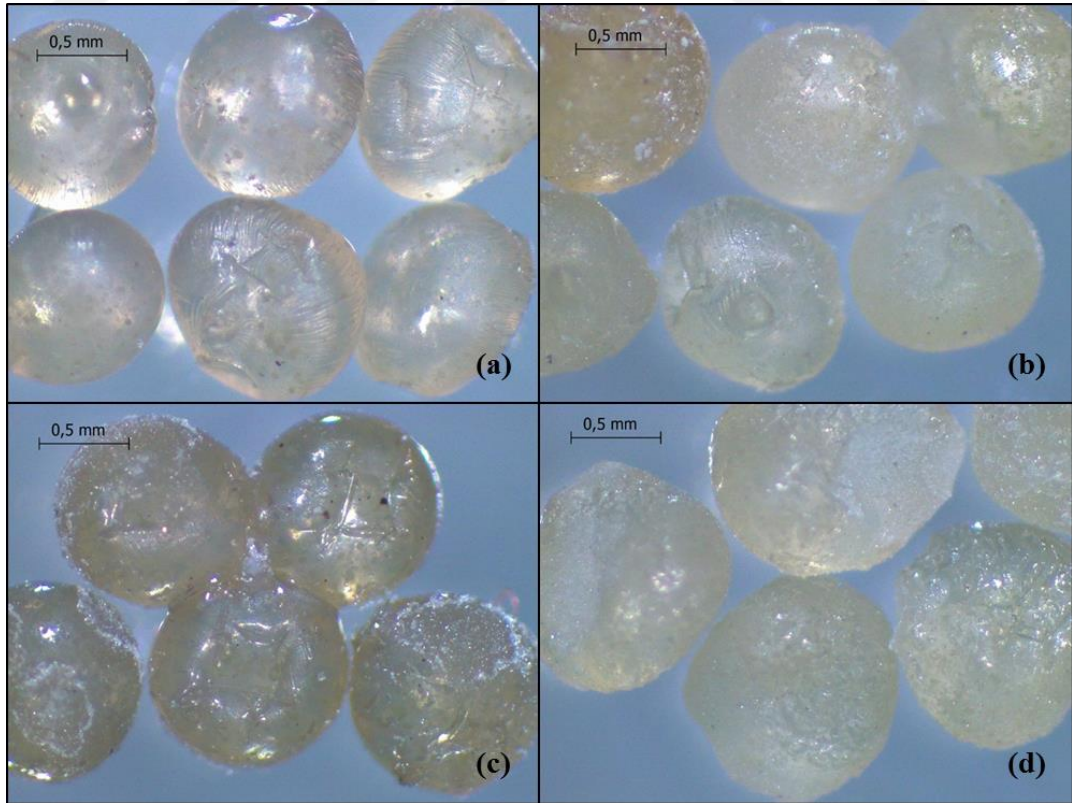
Şekil A.7 : p-Kumarik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



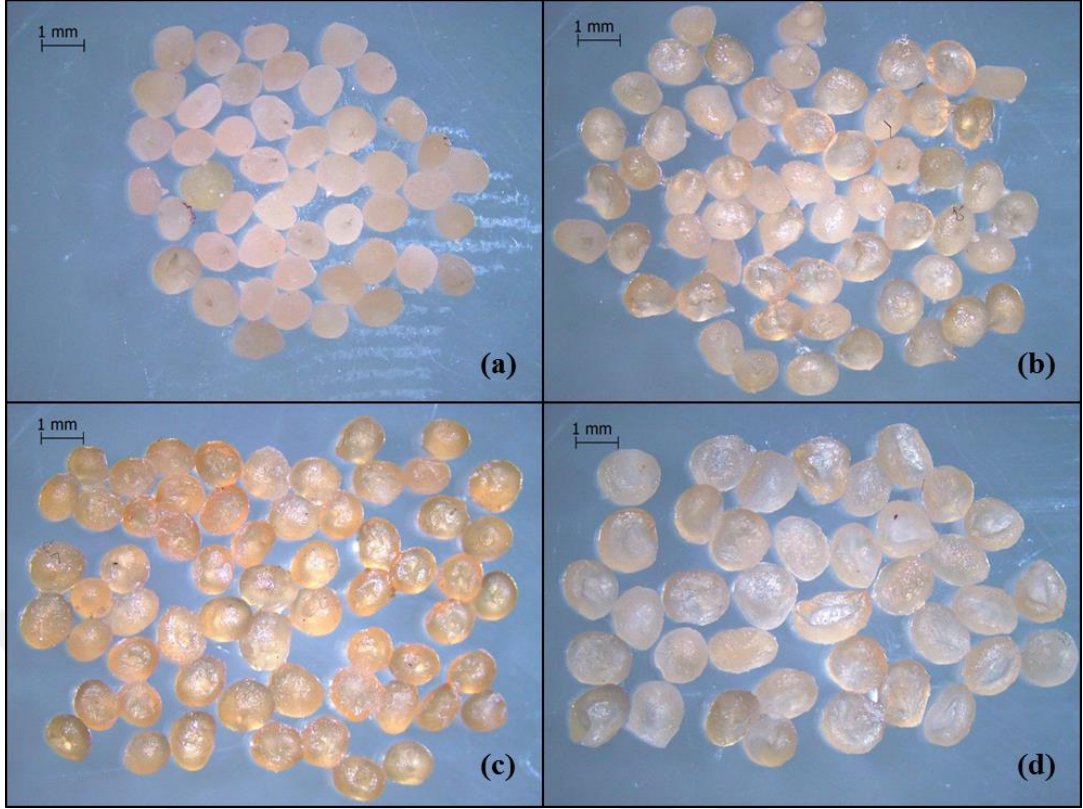
Şekil A.8 : p-Kumarik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



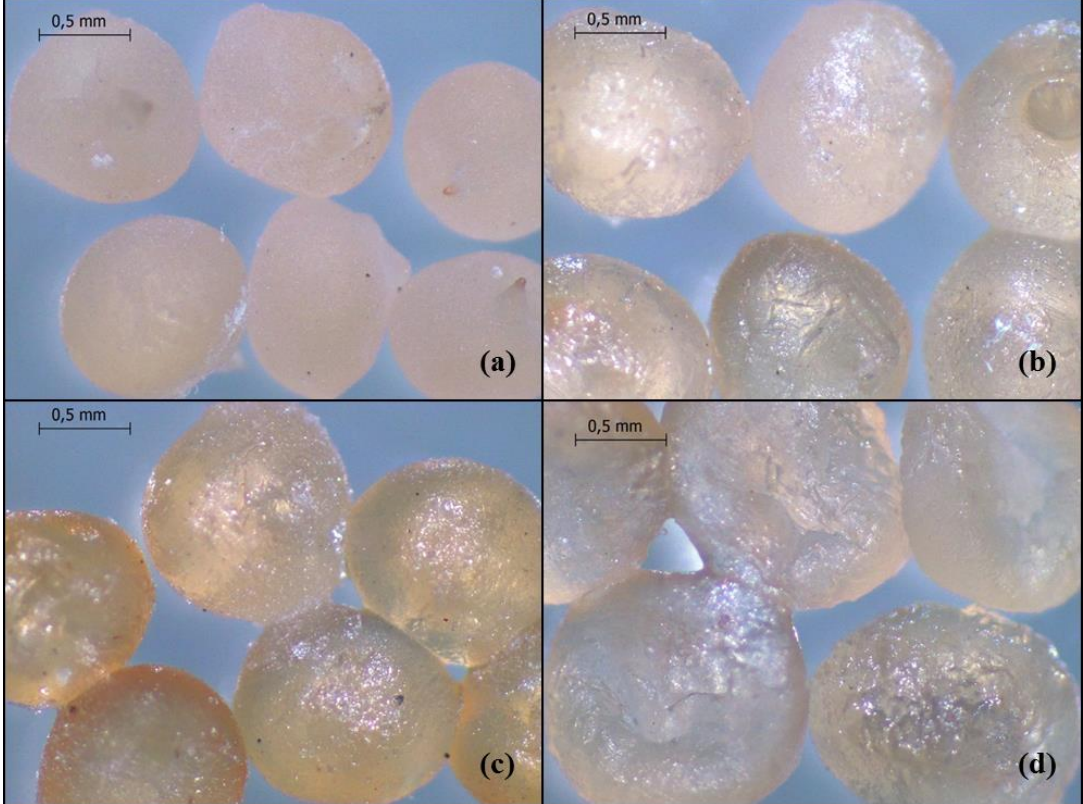
Şekil A.9 : Kafeik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



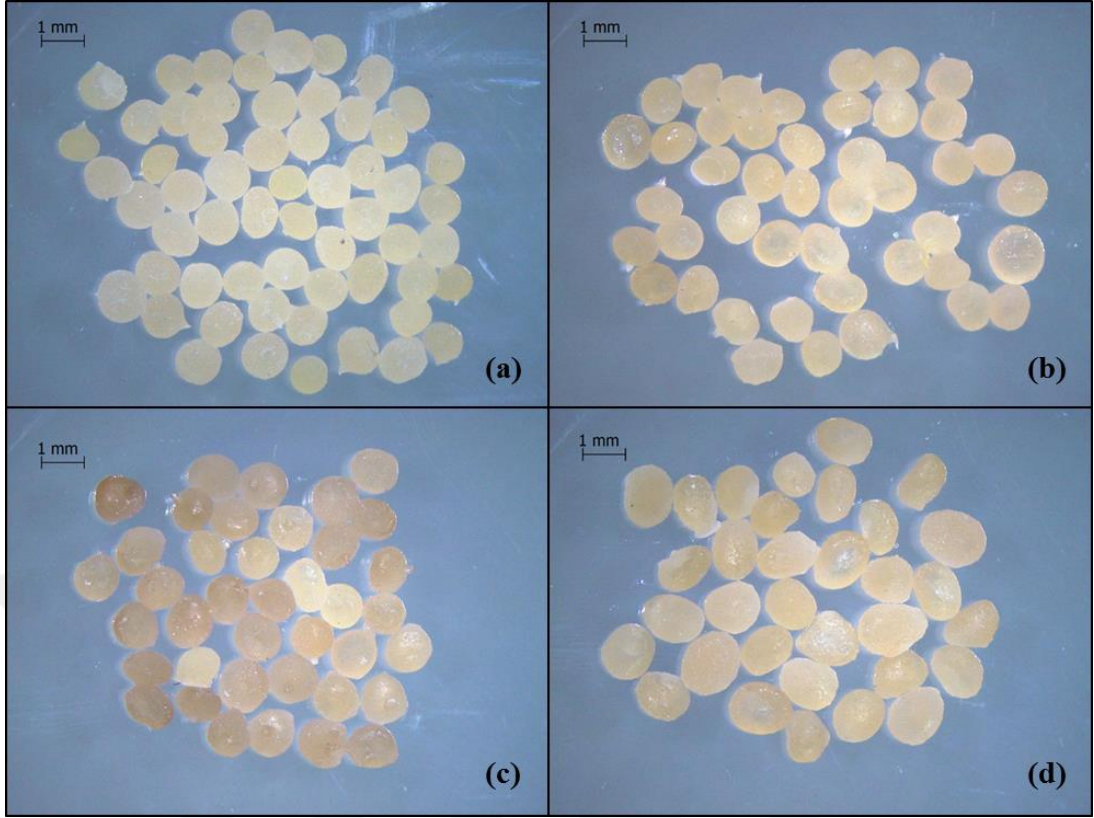
Şekil A.10 : Kafeik asit kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



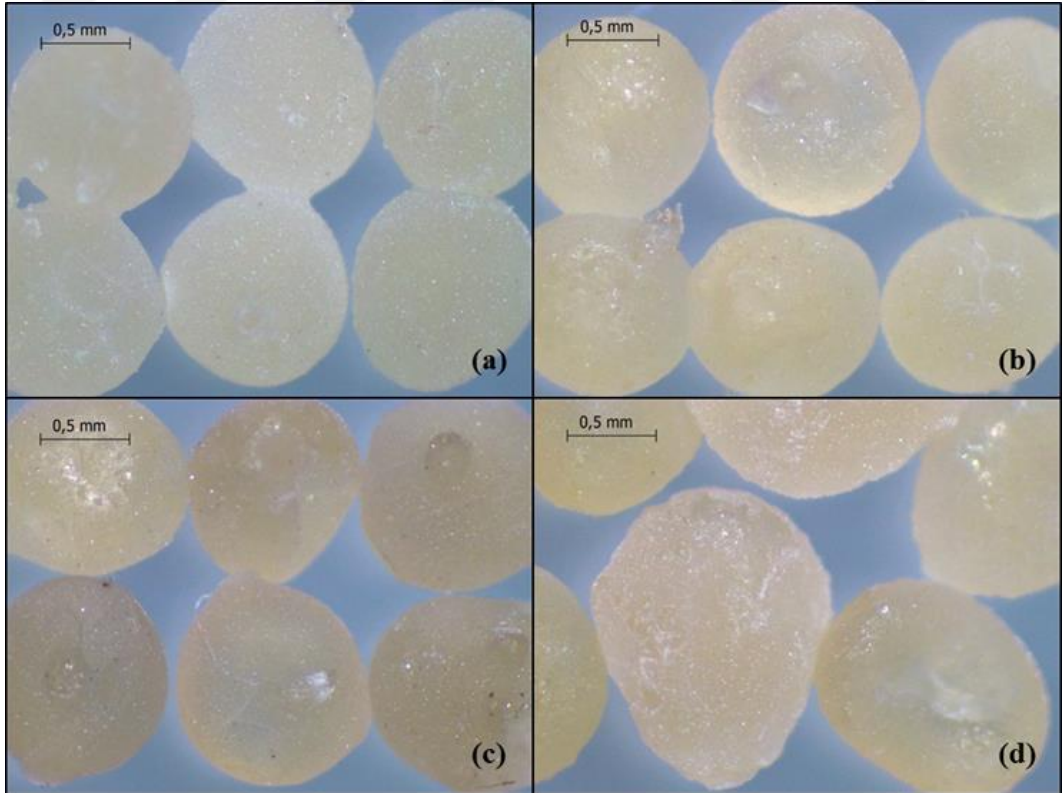
Şekil A.11 : Naringin kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam



Şekil A.12 : Naringin kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam

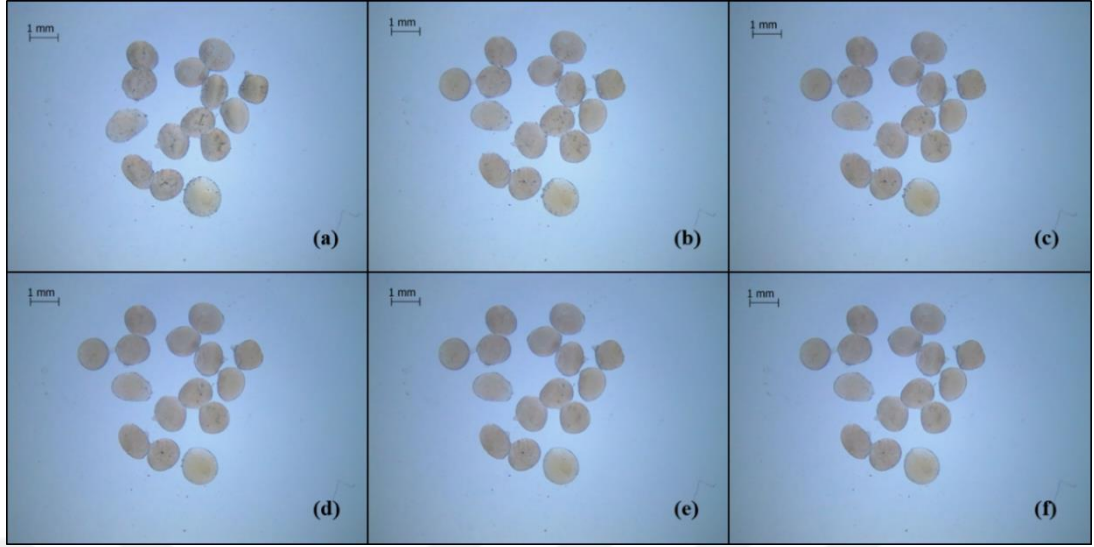


Şekil A.13 : Hesperidin kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x8): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam

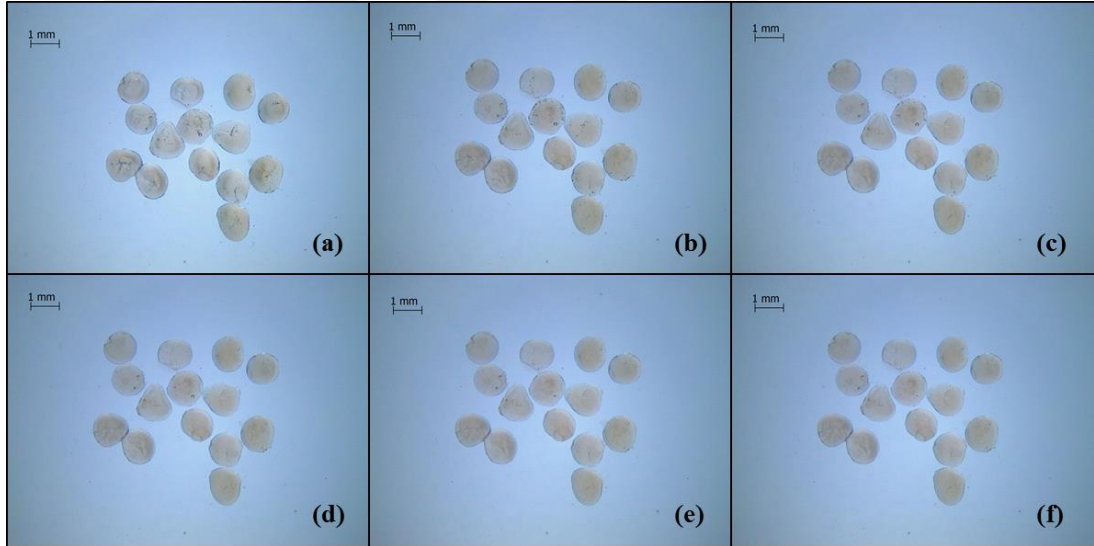


Şekil A.14 : Hesperidin kapsüllerinin mikroskop görüntüleri (x35): (a) gamsız (b) gam arabik (c) karragenan (d) guar gam

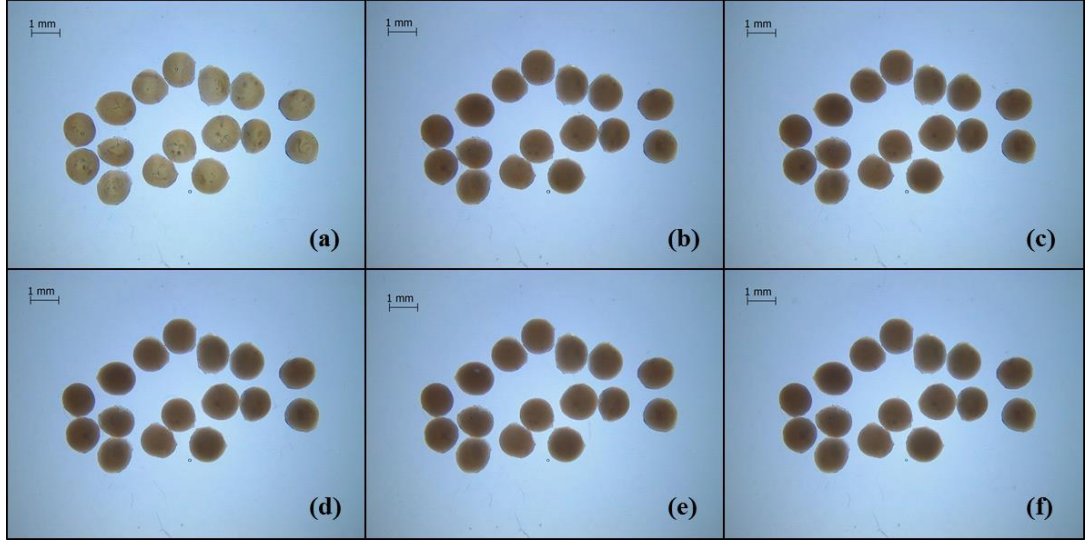
EK B: Şişme Görüntüleri



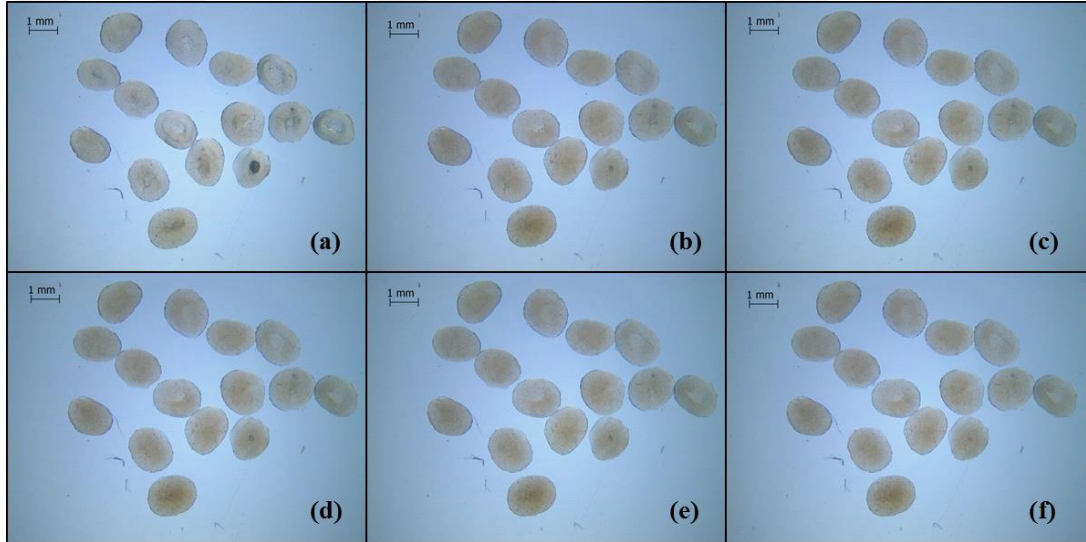
Şekil B.1 : Gamsız mikroenkapsüllerin şişme görüntüleri (x8): (a) 0dk (b) 5dk (c) 10dk (d) 20dk (e) 40dk (f) 60dk



Şekil B.2 : Gam arabik mikroenkapsüllerin şişme görüntüleri (x8): (a) 0dk (b) 5dk (c) 10dk (d) 20dk (e) 40dk (f) 60dk



Şekil B.3 : Karragenan mikroenkapsüllerin şişme görüntüleri (x8): (a) 0dk (b) 5dk (c) 10dk (d) 20dk (e) 40dk (f) 60dk



Şekil B.4 : Guar gam mikroenkapsüllerin şişme görüntüleri (x8): (a) 0dk (b) 5dk (c) 10dk (d) 20dk (e) 40dk (f) 60dk

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hüseyin DEMİRCAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 1991 / HATAY
E-posta : huseyin.demircan@btu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : Devam ediyor, Bursa Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalım

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Bursa Teknik Üniversitesi, 2016-..., Araştırma Görevlisi