



**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ EKSTRAKTININ FARKLI
MATERYALLERLE NANO-ENKAPSÜLE
EDİLMESİNDE ELEKTROSPİN
İŞLEMİNİN KULLANIMI**

Rabia FAKI

BURDUR, 2019

**T.C.
BURDUR MEHMET AKIF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ EKSTRAKTININ FARKLI
MATERYALLERLE NANO-ENKAPSÜLE
EDİLMESİNDE ELEKTROSPİN
İŞLEMİNİN KULLANIMI**

Rabia FAKI

Danışman: Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

BURDUR, 2019

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

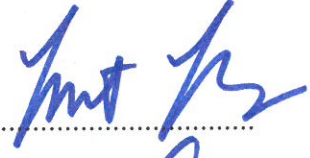
Rabia FAKI tarafından Prof. Dr. Yusuf YILMAZ yönetiminde hazırlanan “Üzüm Çekirdeği Ekstraktının Farklı Materyallerle Nano-Enkapsüle Edilmesinde Elektrospin İşleminin Kullanımı” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 16/07/2019

Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

(Danışman)

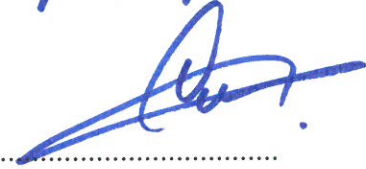
Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

(Jüri Üyesi)

Akdeniz Üniversitesi



Prof. Dr. Oğuz GÜRSOY

(Jüri Üyesi)

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Ayşe Gül MUTLU GÜLMEMİŞ

Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Üzüm Çekirdeği Ekstraktının Farklı Materyallerle Nano-Enkapsüle Edilmesinde Elektrospin İşleminin Kullanımı”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

16 / 07 / 2019

Rabia FAKI

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın belirlenmesinden sonuçlandırılmasına kadar geçen süreçte hiçbir yardımını, desteğini ve motivasyonunu esirgemeyen değerli Danışmanım Prof. Dr. Yusuf YILMAZ'a ve kıymetli hocam Prof. Dr. Oğuz GÜRSOY'a teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında vermiş olduğu katkılarından dolayı Doç. Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY'a ayrıca teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında desteğini ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Kübra ERTAN'a, Öğr. Gör. Özge GÖKÇE'ye, Kimya Mühendisi Mahmut DOĞANTÜRK'e, Arş. Gör. Dr. Firuze ERGİN'e ve kıymetli arkadaşım Gıda Mühendisi Kübra KOCATÜRK'e teşekkür ederim.

Antep Karası üzüm çekirdeklerinin temin edilmesine yardımcı olan Gıda Mühendisi Umut AYANA'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen annem Cenani FAKI, babam Ramazan FAKI, ablam Rüveyda PELİVAN ve abim Yaşar FAKI'ya, çalışmalarımın sabırla bitmesini bekleyen yeğenlerim Gamze PELİVAN, Ayhan PELİVAN ve Rümeyza PELİVAN'a sonsuz sevgilerimi sunarım.

Temmuz, 2019

Rabia FAKI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
SİMGE VE KISALTIMA DİZİNİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nanoteknoloji ve Gıdalarda Kullanım Alanları	3
2.2. Üzüm	5
2.3. Enkapsülasyon.....	7
2.3.1 Mikro-Enkapsülasyon	9
2.3.2. Nano-Enkapsülasyon.....	12
2.4. Nanolif ve Üretim Yöntemleri	13
2.5. Elektrospin İşlemiyle Nano-Enkapsülasyon	15
2.5.1. Elektrospin İşleminin Tarihçesi	15
2.5.2. Elektrospin İşlemi.....	17
2.5.3. Elektrospin İşlemine Etki Eden Faktörler.....	19
2.6. Nano-Enkapsülasyonunda Kullanılan Bazı Polimerler	25
2.6.1. Nişasta	25
2.6.2. Jelatin	27
2.6.3. Polivinil Alkol.....	28
2.6.4. Siklodekstrin	28
2.7. Elektrospin İşleminin Gıdalardaki Uygulama Alanları.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Materyal	31
3.2. Aletler ve Cihazlar	31
3.3. Yöntem.....	32
3.3.1. Örnek Hazırlama	32
3.3.2. Ekstraksiyon.....	32
3.3.3. Ekstraktın Kurutulması	32
3.3.4. Elektrospin İşlemi İle Nano Enkapsülasyon	33
3.3.4.1. Polimer Çözelti hazırlama.....	33
3.3.4.2. Elektriksel İletkenlik	34
3.3.4.3. Elektrospin Ünitesi.....	34
3.3.4.4. Nanoliflerin Kurutulması	35
3.3.5. Mikroyapının Taramalı Elektron Mikroskobu ile Görüntülenmesi	36
3.3.6. X-Işını Kırınım Analizi	36
3.3.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	37
3.3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi	37
3.3.9. Kullanılan Polimer Çözeltilerinden ve Elde Edilen Nanoliflerden Antioksidan Analizleri İçin Çözelti Hazırlanması	37
3.3.10. DPPH Yöntemi	37

3.3.11. ABTS Yöntemi	38
3.3.12. Toplam Fenolik Madde İçeriği	38
3.3.13. İstatistiksel Analizler.....	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	39
4.1. Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretimi	39
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları	41
4.3. X-Işını kırınımı Sonuçları.....	43
4.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları	48
4.5. Diferansiyal Taramalı Kalorimetre Analizi Sonuçları.....	53
4.6. Toplam Fenolik Madde İçeriği ve Antioksidan Aktivite Sonuçları	58
5. SONUÇ.....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	74



ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Üzüm meyvesinin yapısı	6
Şekil 2.2. Enkapsülasyonun şematik gösterimi	8
Şekil 2.3. Enkapsülasyon işleminin gıdalarda kullanım amaçları.....	9
Şekil 2.4. Nano-enkapsülasyon tekniklerinde aşağıdan-yukarı ve yukarıdan-aşağı yaklaşımlar	13
Şekil 2.5. Nanolif üretim yöntemleri.....	14
Şekil 2.6. Basit bir elektrospın düzeneği.....	17
Şekil 2.7. Artan voltaj etkisiyle iğne ucundaki damlacığın Taylor konisine geçişi ve kararlı jet oluşumu	18
Şekil 2.8. Whipping kararsızlık bölgeleri.....	19
Şekil 2.9. Elektrospın işleminde kullanılan farklı toplayıcı plakalar	24
Şekil 2.10. Amiloz ve amilopektin molekülünün yapısı	26
Şekil 2.11. Polivinil alkol oluşum reaksiyonu.....	28
Şekil 2.12. β -Siklodekstrinin kimyasal yapısı	28
Şekil 3.1. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği tozunun hazırlanması.....	32
Şekil 3.2. Ekstraktan etanolik fazın uzaklaştırılması	33
Şekil 3.3. Sulu fazın kurutulması	33
Şekil 3.4. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı.....	34
Şekil 3.5. Üzüm çekirdeği ekstraktının enkapsülasyonunda kullanılan elektrospın sistemi.....	35
Şekil 3.6. Nanolifin alüminyum folyodan ayrılması	36
Şekil 4.1. Üzüm çekirdeği ekstraktlı jelatin nanolifinin farklı büyütme oranlarının SEM görüntüleri	41
Şekil 4.2. Üzüm çekirdeği ekstraktlı PVA nanolifinin farklı büyütme oranlarının SEM görüntüleri	42
Şekil 4.3. Üzüm çekirdeği ekstraktlı PVA(%6)/ β -SD(%1) nanolifinin farklı büyütme oranlarının SEM görüntüleri	43
Şekil 4.4. Antep Karası üzüm çekirdeği ekstraktı, jelatin polimeri, polimer çözelti karışımı ve jelatin polimeriyle ile nano-enkapsüle üzüm	

çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları.....	44
Şekil 4.5. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktı, jelatin polimeri, polimer çözelti karışımı ve jelatin polimeriyle nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları.....	44
Şekil 4.6. Antep Karası üzüm çekirdeği ekstraktı, PVA polimeri, polimer çözelti karışımı ve PVA polimeriyle nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları	45
Şekil 4.7. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktı, PVA polimeri, polimer çözelti karışımı ve PVA ile nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları	46
Şekil 4.8. Antep Karası üzüm çekirdeği ekstraktı, PVA polimeri, β -SD polimeri, çözelti karışımı ve PVA/ β -SD polimer karışımıyla nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları.....	47
Şekil 4.9. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktı, PVA polimeri, β -SD polimeri, çözelti karışımı ve PVA/ β -SD polimer karışımıyla nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları.....	47
Şekil 4.10. Üzüm çekirdeği ekstraktlarına ait FTIR spektrumları	49
Şekil 4.11. Üzüm çekirdeği ekstraktlarının, PVA tozunun, polimer çözeltilerinin ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları.....	50
Şekil 4.12. Üzüm çekirdeği ekstraktlarının, jelatin tozunun, polimer çözeltilerinin ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları.....	51
Şekil 4.13. Üzüm çekirdeği ekstraktlarının, PVA ve β -SD tozunun, polimer çözeltilerinin ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları	52
Şekil 4.14. Antep Karası ve Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktlarına ait DSC grafikleri.....	53
Şekil 4.15. PVA polimeri, PVA polimeriyle enkapsüle edilen Antep Karası ve Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktlarının DSC grafiği.....	54
Şekil 4.16. β -SD polimeri, PVA/ β -SD ile enkapsüle edilen Antep Karası ve Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktlarının DSC grafikleri	55
Şekil 4.17. Jelatin polimeri, jelatin polimeriyle enkapsüle edilen Antep Karası ve Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktlarının DSC grafikleri.....	56

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Dünya bağ alanları ve üzüm üretimi sıralaması	5
Tablo 2.2. Elektrospin işlemindeki bazı parametrelerin nanolif morfolojisi üzerine etkileri.....	20
Tablo 2.3. Gıdalara eklenen jelatinin fonksiyonları.....	27
Tablo 3.1. Polimer çözeltilerin hazırlama koşulları.....	33
Tablo 3.2. Üzüm çekirdeği ekstraktının nano-enkapsülasyonunda kullanılan elektrospin işlem parametreleri	35
Tablo 4.1. Üzüm çekirdeği ekstrakt tozu içeren polimer çözeltilerinin nanolif üretim özellikleri ve elektriksel iletkenlik değerleri.....	39
Tablo 4.2. Üzüm çekirdeği ekstraktının fonksiyonel grupları	49
Tablo 4.3. Üzüm çekirdeği ekstraktı, polimerler ve nanoliflere ait erime noktaları.....	57
Tablo 4.4. Üzüm çekirdeği ekstraktı içeren farklı polimerlerin elektrospin işlem öncesi ve nanolif durumundaki toplam antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde içeriklerine ait sonuçlar	58

SİMGE VE KISALTMA DİZİNİ

ABTS	: 2,2'-Azino-bis (3-etilbenziazolin-6-sülfonik asit)
BİLTEKMER	: Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi
DPPH	: 2,2-Difenil-1-Pikrilhidrazil
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
GAE	: Gallik Asit Eşdeğeri
PVA	: Polivinil Alkol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TE	: Trolox® Eşdeğeri
ÜÇE	: Üzüm Çekirdeği Ekstraktı
XRD	: X-Işını Kırınımı
β-SD	: β-Siklodekstrin

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Üzüm Çekirdeği Ekstraktının Farklı Materyallerle Nano-Enkapsüle Edilmesinde Elektrosplin İşleminin Kullanımı

Rabia FAKI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

Temmuz, 2019

Üzüm çekirdeği fenolik bileşikler ve antioksidan açısından zengin olup, üzüm çekirdeği ekstraktının (ÜÇE) nano-enkapsüle edilmesi biyoyararlılığı ile stabilitesinin artırılmasına katkı yapabilir. Tez çalışmasında, farklı polimerler (polivinil alkol (PVA), sığır jelatini, mısır nişastası ve β -siklodekstrin) kullanılarak liyofilize ÜÇE elektrosplin işlemiyle nano-enkapsüle edilmiştir. Enkapsüle Burdur Dimrit üzüm (*Vitis vinifera*) çekirdeği ekstraktının karakterizasyonu amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. ÜÇE'nin (polimer çözeltideki) elektrosplin işlem öncesi ve nano-enkapsülasyonu sonrası toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesi belirlenmiştir. Nano-enkapsüle ÜÇE'nin yapısal karakterizasyonu FTIR, DSC ve XRD analizleriyle belirlenmiştir. ÜÇE'nin elektrosplin işlemiyle nano-enkapsülasyonunda nişasta polimerinin kullanımının uygun olmadığı, polimer karışımlarının elektriksel iletkenlik değerlerinin 34,03-198,90 μ S/cm arasında olduğu ve farklı polimerler ile enkapsüle edilen Burdur Dimrit ÜÇE'nin ortalama çapının 0,17-0,18 μ m arasında değiştiği SEM görüntüyle belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre amorf yapıda olan ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu sonucu kristal yapıya doğru eğilim gösterdiği; FTIR spektrumları incelendiğinde ÜÇE'nin farklı polimerler ile nano-enkapsülasyonunda fonksiyonel gruplarını korunduğu tespit edilmiştir. ÜÇE'nin nano-enkapsülasyon sonrası DSC spektrumları farklılık gösterirken, aynı polimer ile enkapsüle edilen her iki ÜÇE'nin DSC spektrumları benzerlik göstermekte olup, enkapsüle ÜÇE'nin endotermik ısı akışına sahip olduğu belirlenmiştir. ÜÇE'nin farklı polimerler ile nano-enkapsülasyonunda toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitenin (ABTS yöntemi) en iyi korunduğu polimerin PVA olduğu belirlenmiştir. ÜÇE'nin farklı polimerler ile nano-enkapsülasyonunun gerçekleştirilmesinde elektrosplin işleminin kullanım potansiyeli olduğu, ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu sonucu gıda endüstrisi açısından ham madde niteliği taşıyan yeni bir ürün geliştirilmiş ve bazı gıdaların zenginleştirilmesinde gıda katkı maddesi olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: üzüm çekirdeği ekstraktı, elektrosplin, nano-enkapsülasyon, antioksidan

SUMMARY

M.Sc. Thesis

Potential Use of Electrospinning Process for Nano-Encapsulation of Grape Seed Extract with Different Materials

Rabia FAKI

Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Division of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

July, 2019

Grape seeds are rich in phenolic and antioxidant compounds, and grape seed extract (GSE) can be nano-encapsulated so that its bioavailability and stability can be improved. In this thesis, different polymers (PVA, bovine gelatin, corn starch and β -CD) were used to nano-encapsulate freeze-dried GSEs by electrospinning process. SEM images were obtained for the characterization of encapsulated Burdur Dimrit (*Vitis vinifera*) GSE. The total phenolic and antioxidant activity of GSE (in polymer solution) were determined before and after nano-encapsulation. The structural characterization of nano-encapsulated GSE was determined using FTIR, DSC and XRD analyzes. It was not appropriate to use corn starch in nano-encapsulation of GSE by electrospin process, and electrical conductivity values of polymeric mixtures were between 34.03-198.90 μ S/cm while the diameter of encapsulated Burdur Dimrit GSE with different polymers ranged from 0.17 to 0.18 μ m. PVA was the best to preserve the total phenolic content and antioxidant activity (ABTS method) for the nano-encapsulation of GSE with different polymers. According to XRD results, amorphous GSE had a tendency towards crystal structure following nano-encapsulation, and the FTIR spectra revealed that GSE preserved its functional groups during nano-encapsulation with different polymers. While the DSC spectra of the GSE after nano-encapsulation differed, the DSC spectra of both GSEs encapsulated with the same polymer were similar, and the encapsulated GSE had an endothermic heat flow. Results indicated that electrospinning has a potential to be used in the nano-encapsulation of GSEs with different polymers, and this new nano-encapsulated product of GSE can be used as a raw material in the food industry or a food additive for the enrichment of foods.

Keywords: grape seed extract, electrospinning, nano-encapsulation, antioxidant

1. GİRİŞ

Üzüm (*Vitis vinifera L.*), iklim ve toprak yönünden çok seçici olmaması, çoğalma yöntemlerinin kolaylığı ve çok farklı şekillerde tüketilebilmesi gibi sebeplerden dolayı dünyadaki en yaygın kültür bitkilerinden biridir (Akova, 2009). Ülkemizde yıllık 3933000 ton tahmini üzüm üretimi yapılmaktadır (Anonim, 2019). Ülkemizdeki toplam üretimin %51,8'i sofralık, %8,5'i kurutmalık ve %9,5'i de şaraplık olarak değerlendirilmektedir (Dönmez, 2015).

Doğal antioksidanların önemli bir kaynağını oluşturan üzüm çekirdeği meyve suyu, şarap ve pekmez üretiminde açığa çıkan bir atık olup, üzümün meyvesinden sonra fenolik bileşikler ve antioksidan özelliği açısından besin değeri en zengin olan kısmıdır (Marqués, 2013). Doğal antioksidan kaynağı olan üzüm çekirdeği son yıllarda ilgi odağı haline gelmiş (Barba vd., 2016) olup gıda takviyesi ve doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılmaktadır (Marqués, 2013). Türkiye'de yıllık üzüm çekirdeği üretiminin yaklaşık olarak 30 bin ton olduğu tahmin edilmektedir (Tangolar vd., 2009). Doğal bir antioksidan olan üzüm çekirdeği özütü, içerdiği proantosiyadinlerin C vitamininden 50 kat, E vitamininden ise 20 kat daha güçlü bir antioksidan kaynağı olduğu bilinmektedir. Üzüm çekirdekleri %7-20 oranında yağ içermekte iken, geri kalan kısmını ise kuru bazda %40 lifli yapı, %7 karmaşık yapıda bulunan fenolikler (tanenler gibi), %11 protein, %7 su ile iz miktarlarda şeker ve mineraller oluşturmaktadır (Demirtaş vd., 2013; Rombaut vd., 2015; Teixeira vd., 2014).

Doğal antioksidanlar bozulmaya meyilli olup, biyoyararlılıkları salımı sırasında bozulma ve düşük emilimi nedeniyle sınırlıdır. Polimerik nano parçacığın içerisine antioksidan ve vitaminlerin enkapsüle edilmesi bu bileşenlerin biyoyararlılığının artırılmasını sağlayacak bir uygulamadır (Sabliov, 2008). Enkapsülasyon, biyoaktif bileşenlerin fiziksel bir bariyer ile tamamen sarıldığı, kaplandığı ve korunduğu bir teknolojidir. Enkapsülasyon yöntemiyle birkaç nanometreden birkaç milimetre aralığında çapa sahip partiküller elde edilir (Nedovic vd., 2011). Nano-enkapsülasyon nanometre boyutundaki enkapsülasyon uygulanmalarını filmler, katmanlar, kaplamalar ya da mikro dispersiyon terimleriyle açıklar (Khare ve Vasisth, 2014). Enkapsülasyon işleminde biyoaktif bileşenler korunarak çevrenin olumsuz etkilerinden arındırılır; ayrıca enkapsülasyonla gıda maddesinin stabilizasyonu sağlanırken, enkapsüle edilen ürünün salınımı da yavaş gerçekleşir (Gökmen vd., 2012).

Günümüzde nano boyutta enkapsülasyon işlemi için elektrospın yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrospın yönteminin temeli, elektriksel olarak yüklenmiş sıvı polimerin topraklanmış bir yüzey üzerinde sürekli lif formunda konumlanması esasına dayanır (Süpüren vd., 2007). Elektrospın işleminde kullanılan polimer uygun bir çözücüde çözdürülerek besleme ünitesindeki şırıngaya yerleştirilir ve metal uç ile toplayıcı plaka arasında yüksek gerilim oluşturularak nanolif üretimi gerçekleştirilmektedir (Larrondo ve Manley, 1981). Elektrospın işlemine etki eden parametreler (a) çözelti özellikleri (moleküler ağırlık, konsantrasyon, viskozite, çözücü özellikleri, yüzey gerilimi, çözelti iletkenliği, dielektrik sabiti), (b) işlem parametreleri (voltaj etkisi, iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe, çözelti besleme debisi, toplayıcı plakaya ait özellikler) ve (c) çevre koşulları (sıcaklık, nem, atmosfer cinsi, basınç) olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir (Weiss vd., 2012).

Bu tez çalışmasında, gıda endüstrisinde uygulama potansiyeli bulunan elektrospın işlemi kullanılarak, üzüm çekirdeği ekstraktı farklı polimerler ve bu polimerlerin kombinasyonlarıyla nano-enkapsüle edilmiştir. Elde edilen enkapsüle üründe elektrospın işlem öncesi ve sonrası ÜÇE'nin toplam fenolik madde içeriği ile antioksidan aktiviteleri kıyaslanarak nano-enkapsüle ÜÇE'nin X-ışını kırınımı, FTIR spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetre ve mikro yapının incelenmesinde SEM cihazı kullanılarak karakterizasyonun belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen nano-enkapsüle ürün gıda endüstrisi için yeni bir hammadde niteliğinde olup, bazı gıdaların zenginleştirilmesinde gıda katkı maddesi olarak kullanım potansiyeline sahiptir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji ve Gıdalarda Kullanım Alanları

“Nano” kelimesi Yunancada “cüce” anlamına gelmektedir (Morris, 2008) ve herhangi bir maddenin milyarda biri (10^{-9}) olarak uluslararası birim sisteminde ifade edilmektedir (Moraru vd., 2003). Bir nanometre bir metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. Maddelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri nano düzeyde farklılık göstermektedir (Tarver, 2006). Nanoteknoloji, boyutları 0,1 ile 100 nm arasında değişen çok küçük boyutlardaki malzemeyi tasarım, işleme, modelleme, ölçüm ve düzenleme gibi çalışmalarla molekül ve atom seviyesinde gelişmiş hale gelmesini sağlayan veya malzemeye yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kazandırmayı amaçlayan, yeni ve hızlı gelişen bir bilim ve teknoloji dalıdır (Tarhan vd., 2010). Nanoteknolojik yenilikçi ürünlerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda artmakta olup, bu ürünlerin uygulama alanları da oldukça geniştir.

Nanoteknoloji ile elde edilen nanoyapılar nanokapsüller, nanotüpler ve nanolifler olarak üç temel gruba ayrılmak mümkündür. Nanokapsüller, ince ve içi boş kapsüller olup milimetrenin binde biri büyüklüğündedir. Fonksiyonel bileşenin salınımı gibi konularda tekstil, kozmetik ve ilaç endüstrisinde nanokapsüllerin kullanımı yaygındır. Nanotüpler çapları nanometre, uzunlukları ise mikron boyutlarında olan yapılardır ve en yaygın bilineni karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler ambalaj materyalinde elektronik bileşenler ile birleştirilerek kullanılmaktadır. Nanolifler ise çapları bir mikronun altında olan yapılardır. Elektrospin yöntemi başta olmak üzere çeşitli yöntemlerle nanolif üretimi yapılmaktadır. Elektrospin yöntemi ile üretilen nanolifler filtrasyon uygulamaları (hava ve su), savunma endüstrisi, uzay uygulamaları, ilaç endüstrisi ve tarım uygulamaları gibi alanlarda kullanılmaktadır (Bonino vd., 2011).

Nanomateryaller buldukları malzemelere nano ölçekli boyutlarından dolayı çok geniş yüzey-hacim oranına ve yüzey etkinliğine sahip oldukları için önemli özellikler kazandırmaktadır. Nanopartikül içeren malzemelerin gelişimi, kozmetik, tekstil, ilaç, gıda sektörü, yemek pişirme aletleri, elektronik ve bilgisayar araç gereçleri gibi pek çok endüstride büyük avantaj sağlamaktadır (Hannon vd., 2015). Nanoteknoloji, gıda sektöründe de çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. 20. yüzyılın sonlarında gıda endüstrisinde nanoteknoloji ile ilgili yayınlar ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu alanda daha geç nanoteknolojik araştırmaların başlanmasında, gıda pazarının dikkat gerektirmesi ve yasal

düzenlemelerin gıda endüstrisinde oldukça sıkı olmasından kaynaklanmaktadır (Popov vd., 2010).

Nanoteknolojinin gıda sektöründeki uygulamalarını, (a) gıda alanındaki ve (b) gıdalardaki ambalaj uygulamaları olarak iki ana başlık altında incelemek mümkündür.

Gıda alanındaki uygulamaları (Tarhan vd., 2010; Nachay, 2007)

- bulaşı ve patojen mikroorganizmaların tespiti için sensör ve nanopartiküllerin kullanımı,
- biyoyararlılığı arttırmak,
- fonksiyonel ürün geliştirme ve gıda işleme,
- biyoaktif maddelerin kontrollü salınımı,
- gıda güvenliği (Nanopartiküller ile kontaminantların tespiti),
- oksidasyonu önleyerek ürün tadınının iyileştirilmesi,
- nanotüpler ile gıdalarda duyu kalitenin iyileştirilmesi alanlarında kullanılmaktadır.

Gıdalardaki ambalaj uygulamaları (Söğüt ve Seydim, 2017; Chaudhry vd., 2008)

- nanokompozit ambalaj materyalleri,
- biyobozunur ambalaj materyalleri,
- gıda bozulmalarının nanosensörler ile tespiti,
- antimikrobiyal özellikli nanopartikül içeren ambalaj materyali,
- raf ömrünün arttırılması,
- tarladan başlayarak ürünlerin izlenebilirliğinin sağlanması gibi çalışma alanlarında kullanılmaktadır.

Endüstriyel ölçekte gıda uygulamaları için kullanılan çok sayıda nanomateryal bulunmakta olup gıda uygulamalarında nanoteknoloji iki yolla uygulanmaktadır. Bunlar “aşağıdan-yukarıya” (bottom-up) ve “yukarıdan-aşağıya” (top-down) üretim yaklaşımlarıdır. Yukarıdan-aşağıya üretim yaklaşımı, maddelerin boyutlarının küçültülmesi tekniğini içeren büyük maddelerden küçük moleküllerin elde edilmesi işlemidir. Bu grup içinde elektrospın yöntemi ile nanolif üretimi de yer almaktadır. Aşağıdan-yukarıya yaklaşımı ise büyük materyallerin üretimine küçük moleküllerin katılmasını kapsar. Bu yöntem gıda üretiminde en küçük birimin kontrolünü sağlayarak istenen gıda ürünü üretimini sağlayabilme potansiyelini içermektedir (Sozer ve Kokini, 2008).

2.2. Üzüm

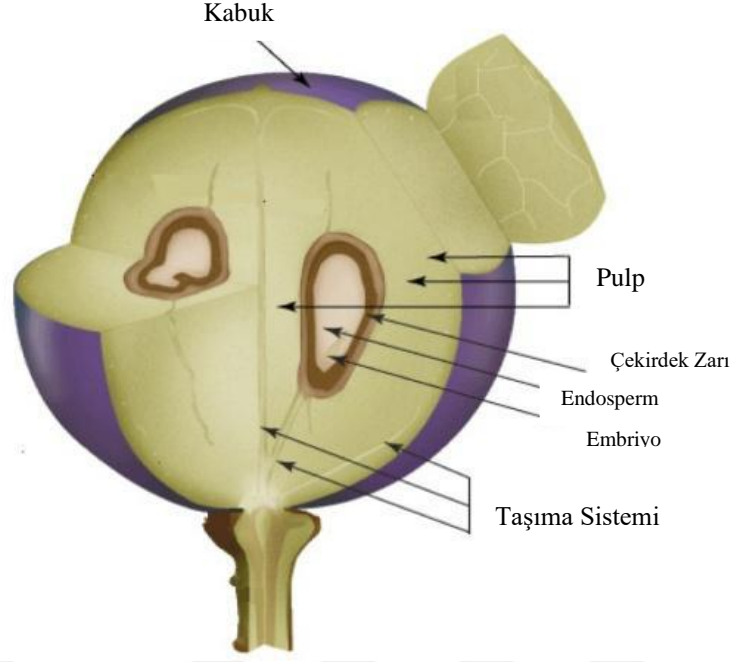
Üzüm, iklim ve toprak yönünden çok seçici olmayışı, çoğalma yöntemlerinin kolaylığı ve çok farklı şekillerde tüketilebilmesi gibi sebeplerden dolayı dünyadaki en yaygın kültür bitkilerinden biri (Akova, 2009) olup asmagiller (Vitaceae) familyasının *Vitis* cinsinden sarılgan bir bitkidir (Anonim, 2016). Türkiye, 36-42° kuzey enlemleri arasında olup, iklimi üzüm yetiştiriciliğine uygun olması nedeniyle toplam tarım içerisinde bağıcılık önemli bir yere sahiptir (Tangolar vd., 2009). 2014 yılında Türkiye ve diğer dünya ülkelerinin üzüm üretimi ve bağ alanları sıralaması Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Dünya bağ alanları ve üzüm üretimi sıralaması (Anonim, 2014)

Ülke	Bağ Alanı (ha)	Üretim (ton)
Çin	1 202 800	19 299 267
İspanya	943 000	5 238 300
Fransa	760 805	5 338 512
İtalya	696 756	5 819 010
Türkiye	468 800	4 275 659
ABD	389 349	6 661 820
İran	215 000	2 150 000

Ülkemizde yaklaşık 3933000 ton üzüm üretimi yapılmaktadır (Anonim, 2019a). Ülkemizdeki toplam üretimin %51,8’i sofralık, %8,5’i kurutmalık ve %9,5’i de şaraplık olarak değerlendirilmektedir. Üzüm üretiminin tüm meyve üretimimiz içindeki payı ise %25,0’dır (Anonim, 2015).

Üzüm genel olarak, kabuk, pulp, çekirdek kısımlarından oluşur ve yapısı Şekil 2.1’de görüldüğü gibidir. Olgun bir tanenin %5-12’sini tane kabuğu oluşturmaktadır. Kabuk; aroma, renk ve tat maddelerinin büyük bir kısmını bulundurmaktadır. Tane ağırlığının %80-90’ını sulu kısım oluşturmaktadır. Tane içindeki çekirdek sayısı 0-4 arasında değişmekte ve tane ağırlığının %0-5’ini çekirdekler oluşturmaktadır (Otağ, 2015).



Şekil 2.1. Üzüm meyvesinin yapısı (Otağ, 2015)

Yüksek şeker içeriğinden dolayı üzüm meyvesi, kalori değeri yüksek bir gıda ürünüdür. Ayrıca mineral bakımından kalsiyum, potasyum, sodyum ve demir yönünden zengin olup bazı vitaminler (A, B₁, B₂, B₃ ve C vitaminleri) yönünden de önemli bir kaynak olarak görülmektedir. Üzümün bileşiminde (100 g) yaklaşık olarak 81,4 g su, 0,6 g protein, 0,3 g yağ, 17,3 g karbonhidrat, 0,4 g kül (20 mg P, 17,3 mg K, 12 mg Ca, 3 mg Na, 0,4 mg Fe) bulunmaktadır (Türkben, 2000). Ayrıca çekirdeğinde ve meyve etinde fazla miktarda bulunan fenolik bileşikler sayesinde diğer meyvelerden ayrı bir yere sahiptir (Bartolome vd., 1996; Mattoo ve Kovacevic, 2003; Matito vd., 2003; Negro vd., 2003).

Üzüm çekirdeği meyve suyu, şarap ve pekmez üretiminde açığa çıkan bir atık olup, üzümün meyvesinden sonra fenolik bileşikler ve antioksidan özelliği açısından besin değeri en zengin kısımdır. Türkiye’de yıllık üzüm çekirdeği üretiminin yaklaşık 30 bin ton olduğu tahmin edilmektedir (Tangolar vd., 2009). Şarap ve pekmez üretiminden elde edilen atık üzüm çekirdeklerinin toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktiviteleri kıyaslandığında pekmez üretiminden elde edilen atık üzüm çekirdeklerinin daha yüksek toplam fenolik madde ve antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir (Selçuk vd., 2011).

Gıdalarda bulunan fenolik bileşiklerin önemi; insan sağlığı açısından taşıdığı önem, tat ve koku oluşumundaki etkileri, renk oluşumu ve değişimine katılmaları, antimikrobiyal

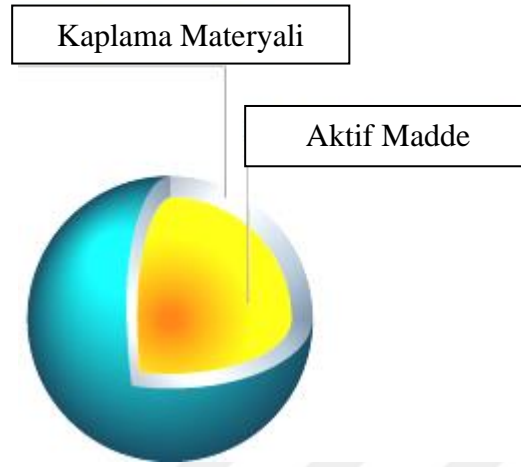
ve antioksidatif etki göstermeleri, fenoloksidaz enzimlerinin etkisiyle enzimatik renk esmerleşmelerine neden olmaları ve çeşitli gıdalarda saflık kontrol kriteri olması olarak sıralanabilir. Bu nedenle üzümlerde olgunlaşma ve dolayısıyla fenolik maddelerin kompozisyonu üzerinde etkili olan faktörlerin bilinmesi ve incelenmesi oldukça önemlidir (Mateus vd., 2001). Üzüm çekirdeğinin bileşimindeki antioksidan kapasite gallik asit, kateşin, epikateşin, dimerik, trimerik, oligomerik veya polimerik prosiyanidinlerden oluşmaktadır (Yılmaz ve Toledo, 2004). Bu nedenle, bu yan ürün insan sağlığı açısından oldukça değerli olup gıda takviyesi ve doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılmaktadır (Marques vd., 2013). Doğal antioksidan kaynağı olan üzüm çekirdeği özütü içerdiği proantosiyadinlerin C vitamininden 50 kat, E vitamininden ise 20 kat daha güçlü bir antioksidan kaynağı olduğu belirtilmiştir (Shi vd., 2003).

Üzüm çekirdeği yağı yüksek oranda tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri içermektedir. Üzüm çekirdeği yağ içeriğinde fazla miktarda linoleik asit (C18:2) bulunmakta olup, bunu oleik asit (C18:1), palmitik asit (C16:0) ve stearik asit (C18:0) takip etmektedir (Akın vd., 2010). Bu özelliğinden dolayı cilt bakım ürünü olarak oldukça önem arz etmektedir. Üzüm çekirdeği yağı ayrıca masaj yağı, güneş kremi, saç ürünlerinde, vücut hijyen kremi olarak, dudak kremi ve el kremi olarak kullanılmakta olup gıdalarda salata sosunda, şarap fermantasyonunda, karışık kızartmada, çeşni olarak ve fırında yemek pişirme alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Khanna vd., 2002). Üzüm çekirdeği yağının HDL kolesterol seviyesini artırması ve LDL kolesterol seviyesini azaltması önemli bir özelliktir (Akın ve Altındışli, 2015). Aynı zamanda ÜÇE vücudu Alzheimer ve kanser gibi hastalıklara karşı koruyan güçlü bir antioksidan kaynağı olarak bilinmektedir (Ho vd., 2009). Üzüm çekirdeklerinin yağ verimi, biyoaktif bileşenleri ve aroma profilleri buldukları üzümün cinsine göre de farklılık göstermektedir (Fernandes vd., 2013).

2.3. Enkapsülasyon

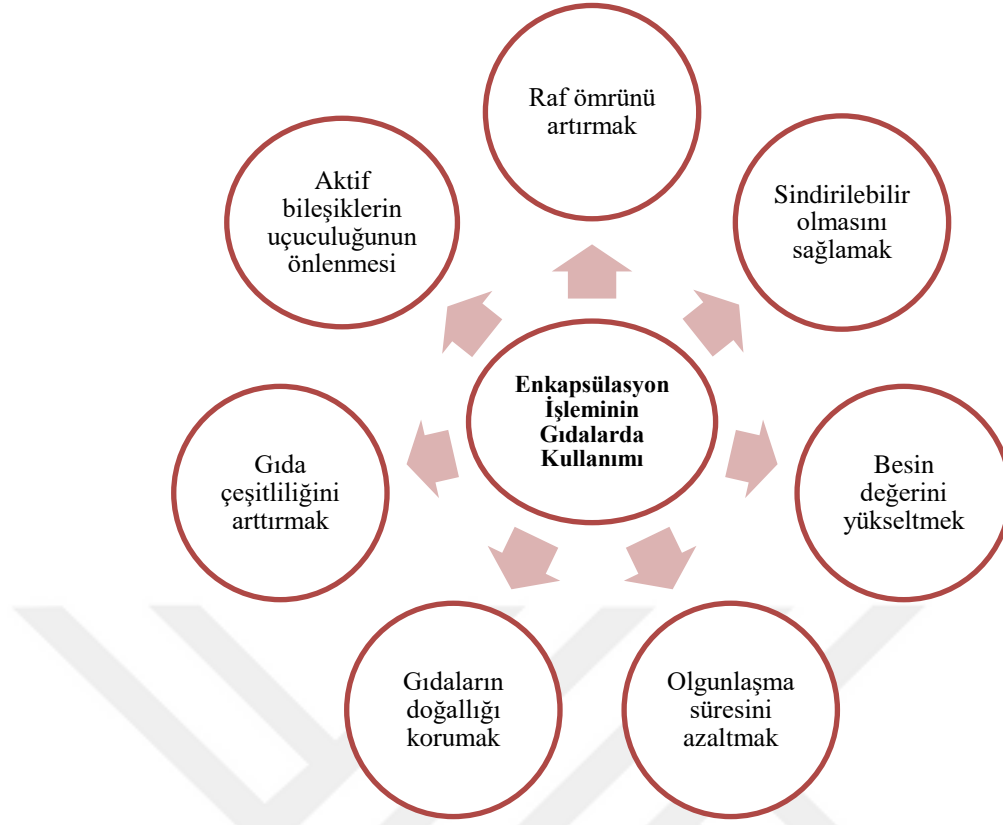
Enkapsülasyon, bir materyalin veya karışımın başka bir materyal ile kaplanması veya hapsedilmesi olarak tanımlanır. Bu yöntem ile birkaç milimetreden birkaç nanometre arasında çapa sahip partiküller üretilir (Dordevic vd., 2014). Kaplanan malzeme “aktif” veya “öz” malzeme, kaplamada kullanılan malzeme ise “kabuk”, “taşıyıcı” veya “enkapsülant” olarak adlandırılır (Wang vd., 2009). Basit bir enkapsülasyonun şematik gösterimi Şekil 2.2’de görüldüğü gibidir. Enkapsülasyon işlemi çoğunlukla biyoaktif

maddelerin fiziksel bir bariyer ile tamamen kaplandığı, sarıldığı ve muhafaza edildiği bir teknolojiyi ifade etmektedir (Nedovic vd., 2011).



Şekil 2.2. Enkapsülasyonun şematik gösterimi (URL, 2019)

Tarım, ilaç ve gıda alanlarında kullanılan enkapsülasyon işleminin temel uygulama amaçları, yabancı bileşenlerin ayrılması, sıvı materyalin katı hale getirilmesi, olumsuz çevre koşullarına karşı stabiliteyi artırma, aktif bileşiklerin uçuculuğunun önlenmesi, kaplanan çekirdek materyalin diğer bileşenlerle reaksiyonlara girmesinin önlenmesi, malzemenin daha kolay taşınması ve depolanması şeklinde bildirilmiştir (Ünal ve Erginkaya, 2010; Sagis, 2015). Vitaminler, mineraller, enzimler, proteinler, organik asitler, probiyotikler, prebiyotikler, esansiyel yağlar, tatlandırıcılar, koruyucular, renklendiriciler, aromalar, yağ asitleri (ω -3, konjuge linoleik asit), karotenoidler (β -karoten ve likopen) ve antioksidanlar (tokoferol, flavonoidler ve polifenoller) çoğunlukla enkapsülasyon işleminde kullanılan aktif bileşenlerdir. Enkapsülasyon işlemi ile gıda maddelerinin stabilizasyonu sağlanırken, enkapsüle edilen ürünün/bileşenin yavaş salınımı gerçekleşmektedir (Gökmen vd., 2012). Enkapsülasyon işleminin gıdalarda kullanım amaçları Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Enkapsülasyon işleminin gıdalarda kullanım amaçları (Gökmen vd., 2012).

Enkapsülasyon işleminde kullanılan kaplama materyali son ürünün fonksiyonel özelliklerine etki etmemelidir. İdeal bir kaplama materyalinin seçiminde göz önünde bulundurulması gereken bazı özellikler vardır. Kaplama materyali olarak kullanılan materyal biyolojik olarak parçalanabilmeli, yenilebilir cinsten olmalı ve dış faz ile iç faz arasında bir set oluşturmalıdır. Biyomoleküller gıda sektöründe kaplama materyali olarak kullanılır. Kullanılan kaplama materyali, öncelikle doğal olmalı ve kapsüllenmiş malzeme ile reaksiyona girmemeli, yüksek yoğunlukta iyi reolojik özelliklere sahip olmalı, çeşitli koşullar altında işleme ya da depolama sırasında kapsüller çevresel koşullara karşı içindeki aktif maddeleri en yüksek düzeyde korumalıdır (Nedovic vd., 2011). Enkapsülasyon işlemi nano-enkapsülasyon (200 nm=0,2 µm'den küçük), mikro-enkapsülasyon (0,2-5,000 µm) ve makro-enkapsülasyon (5,000 µm'den büyük) olarak 3 farklı boyutta yapılmaktadır (Gökmen vd., 2012).

2.3.1 Mikro-Enkapsülasyon

Mikroenkapsülasyon, ince film tabakaları veya polimer kapsüller yardımı ile küçük katı partiküllerin sıvı ya da gaz damlacıklarının tutuklanmasına dayanan ve kapsüllenen materyali olumsuz koşullardan koruyan fiziksel bir mikro paketleme tekniği olarak

tanımlanmaktadır (Ribeiro vd., 2014). Bu işlem önceden gıdalarda kötü tadı maskeleyen ve sıvı maddelerin kapsüllenerek toz hale dönüşümü sırasında kullanılmaktaydı. Günümüzde ise enkapsüle edilmiş maddelerin kontrollü salımı için kullanımı yaygındır. Kontrollü salınım gıda katkılarının etkisini artırarak gıdalarda uygulanma aralığını genişletir (Gouin, 2004).

Mikro-Enkapsülasyon Yöntemleri

Püskürterek Kurutma

Gıda endüstrisinde sıvıların çok kısa zamanda toz ürüne dönüştürülmesinde kullanılan bu yöntem, ürünlerin spesifik özelliklerinin korunmasını sağlar. Kurutma işlemi sırasında taşıyıcı gaz olarak hava veya inert gaz olan azot kullanılmaktadır (Gharsallaoui vd., 2007). Endüstriyel uygulamalar için uygun olan yöntemin tekrarlanabilmesinin yanında ucuz olması avantajı iken, uygulama alanının küçük olması ise dezavantajdır (Özcan ve Altun, 2013).

Dondurarak Kurutma

Liyofilizasyon olarak da bilinen bu yöntem aroma maddelerinin ve ısıya duyarlı bileşenlerin dehidrasyonunda kullanılmaktadır (Barbosa-Canovas vd., 2005). Örnek -90 ile -40°C'de dondurulur ve düşük basınç ile düşük sıcaklık altında süblimleşme yoluyla kurutulur (Zuidam ve Shimoni, 2010). Dondurarak kurutma yönteminin avantajları; aroma kaybının düşük olması, elde edilen ürünün rekonstitüsyon özelliklerinin iyi olması ve çözünen maddelerin gıda içerisindeki hareketi nedeniyle kayıpların minimum olmasıdır. Uzun işlem süresi, yüksek enerji kullanımı ve püskürterek kurutmaya kıyasla daha yüksek maliyette olması ise bu yöntemin dezavantajıdır (Özcan ve Altun, 2013).

Akışkan Yatakta Kaplama

Genellikle katı materyalleri enkapsüle etmede kullanılan bir yöntem olup prensibi, püskürtme başlığı aracılığı ile kaplama sıvısının yatak içerisinde yer alan partiküllerin üzerine püskürtülmesi sonucu katman şeklinde kapsüllerin oluşmasına dayanır (Onwulata, 2005).

Ekstrüzyon

Düşük sıcaklıkta uygulanan enkapsülasyon yöntemi, uçucu ve ısı stabilitesi düşük olan aroma maddelerinin enkapsülasyonunda kullanılmaktadır (Desai ve Park, 2005). Prensibi ise atmosfer gazlarının camsı haldeki karbonhidrat matriksleri içine doğru yavaşça difüze olması sonucu oksijene karşı bir bariyer oluşturulmasıdır (Gouin, 2004). Avantajları zararlı çözücüler içermemesi, basit, verimli ve ucuz bir yöntem olması, aerobik ve anaerobik koşullarda uygulanabilir olmasıdır. Dezavantajları arasında ise malzemenin

mikro boyutta oluşumunun uzun sürmesi nedeniyle büyük ölçekli üretimlerde kullanımının zor veya sınırlı olması sayılabilir (Burgain vd., 2011).

Emülsifikasyon

Aljinat, pektin ve karragenan gibi hidrokolloidleri kapsülleme amacıyla kullanılan basitçe karıştırma işlemidir. Karıştırma işlemi sırasında iç faz (dağılan faz) ve dış faz (sürekli faz) arasındaki ilişkiyi temel almaktadır. Emülsifikasyon yönteminde iç faz partikül boyutu ne kadar küçük olursa oluşan mikrokapsüller de o kadar küçük olmaktadır (Krasaekoopt vd., 2003; Chen ve Chen, 2007; Kailasapathy, 2009; De Vos vd., 2010).

Koaservasyon (Faz Ayrımı)

Polimer özellik gösteren çözeltiden, kaplama materyaline ait sıvı fazın uzaklaştırılması ile kaplama fazının çekirdek partikülleri etrafında tekdüze bir tabaka olarak tutulmasını içermektedir (Desai vd, 2005). Yöntemde, çekirdek ve kaplama materyalinin sıcaklık, yüzey enerjileri, pH ve bileşimleri gibi özellikleri değiştirilerek birleşmeleri sağlanmaktadır (Kailasapathy, 2002). Bu yöntemin yüksek maliyetli olması ve gıdaya uygun kaplama materyali teminindeki sorunlar nedeniyle gıda endüstrisinde kullanımı sınırlıdır (Barbosa-Canovas vd., 2005).

Lipozomlar

Fosfolipitlerin suda dağıtıldığında, kendiliğinden oluşan küre şeklindeki kabarcıklarına lipozom denilmektedir (Teschke ve Souze, 2002). Lipozomlar ve nanolipozomların oluşum mekanizmasında fosfolipidler ve su molekülleri arasındaki hidrofilik-hidrofobik interaksiyonlar yer almaktadır. Lipozomlar ile enkapsüle edilen biyoaktif ajanlar midede sindirimden korunabilmektedirler ve bağırsaklarda biyoaktivite ve biyoyararlılık sağlayabilecek şekilde gastrointestinal sistemde absorbe edilebilmektedirler (Fang vd., 2010). Lipozomların enkapsülasyonda kullanılması ile gıdaların biyoyararlılıklarının artması, tadın stabilizasyonunun sağlanması ve depolama stabilitesinin artırılması sağlanmaktadır (Özcan ve Altun, 2013).

Kokristalizasyon

Sakaroz matrisi ile çekirdek materyalinin birleşmesi ile gerçekleşen bir uygulamadır. Belirlenen miktarda materyal kuvvetli şekilde karıştırılan konsantre şurup içerisine ilave edilir ve karıştırma işlemi ile sakaroz ve çekirdek materyali iç içe geçerek enkapsülasyon işlemi gerçekleşir (Barbosa vd., 2005). Sakaroz olmayan materyallerin sakaroz kristalleri arasında veya içerisinde sürüklenmesi esnasında 3-30 µm arasında değişen mikro kristal kümelerinin oluştuğu spontan bir kristalizasyondur (Barbosa-Canovas vd., 2005).

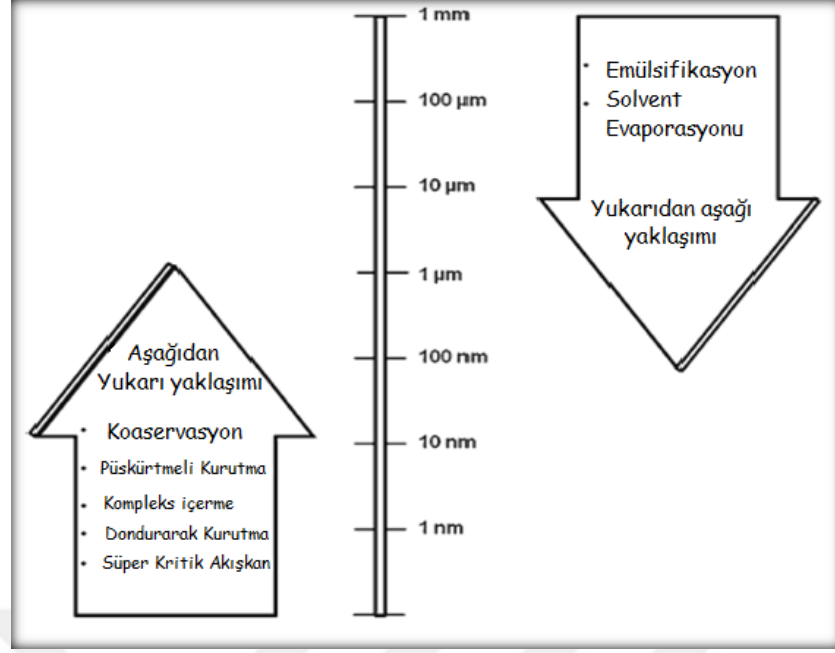
Santrifij ile Suyun Uzaklaştırılması

Bu yöntem bir çeşit sıvı ekstrüzyon yöntemidir. İşlemde konsantrik hazne içeren döner ekstrüzyon başlığı kullanılmaktadır. Konsantrik besleme tüpünden kaplama ve çekirdek materyalleri cihazın karşılıklı yüzeylerine yerleştirilen haznelere pompalanır. Kaplama materyali diğer bir tüpten akarken öz materyali de diğer tüpün merkezinden akmaktadır. Tüm cihaz başlığın dikey ekseninde dönebilmesi için bir mile bağlanır. Başlık döndükçe öz ve kaplama materyalleri hazne ağızlarından geçerek özün kaplama materyali içerisine hapsedilmesi sağlanır Yöntem, 400-2000 µm çapında partiküllerin üretimi için ucuz ve etkili bir yöntemdir (Gökmen vd., 2012).

2.3.2. Nano-Enkapsülasyon

Çapı 1-100 nm arasında olan ya da bu çapa indirgenebilen değişik fazlardaki bileşenlerin, organik polimer esaslı bir materyal ile kaplanarak daha dayanıklı hale getirilmesi işlemidir (Gökmen vd., 2012). Nano-enkapsülasyon bileşenlerde (a) aşağıdan-yukarıya ve (b) yukarıdan-aşağıya yaklaşım olmak üzere iki yolla gerçekleşmektedir (Şekil 2.4). Aşağıdan-yukarı yaklaşımda, pH, sıcaklık, konsantrasyon, iyonik kuvvet gibi etkilerle bileşenlerin kendiliğinden bir araya gelmesini ile gerçekleşir. Süperkritik akışkan, püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma, kompleks içerme ve koaservasyon teknikleri aşağıdan-yukarı yaklaşımda yer almaktadır. Yukarıdan-aşağı yaklaşım ise uygun ekipmanların kullanımı ile bileşenlerin yapı ve boyutunun küçültmesi işlemidir. Emülsifikasyon ve çözgen evaporasyonu tekniği yukarıdan-aşağı yaklaşım tekniğidir (Augustin ve Sanguansri, 2009; Ezhilarasi vd., 2013).

Nano-enkapsülasyonun avantajları arasında; fiziksel olarak parçalanması sonucu oluşan ürünlerin toksik etki göstermemesi, aktif maddeyi hapsedme kapasitesinin fazla olması, çok küçük boyutlarda olması nedeniyle hücre içine alımının kolay olması ve biyolojik alanda birçok uygulama olanağının olması sayılabilmektedir (Derman vd., 2013).

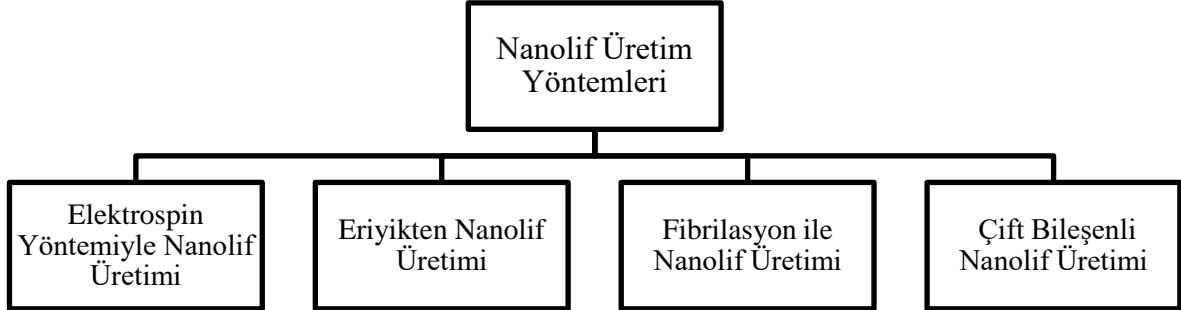


Şekil 2.4. Nano-enkapsülasyon tekniklerinde aşağıdan-yukarı ve yukarıdan-aşağı yaklaşımlar (Ezhilarasi vd., 2013).

2.4. Nanolif ve Üretim Yöntemleri

Nanolifler, özel uygulamalara sahip materyallerin mikro ve nano yapısal özellikleri nedeniyle son yıllarda giderek ilgi gören bir çalışma konusu haline gelmişlerdir. Nanolif kavramı, çapları 100 nanometreden az olan lifler için kullanılan bir terimdir. Nanoliflerin biyomedikal, filtrasyon, yara tedavisi, koruyucu elbise üretimi, doku mühendisliği, ilaç iletimi, enzim immobilizasyonu ve enerji üretimi gibi farklı sektörlerde uygulamaları mevcuttur (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Nanolifler, yüksek gözeneklilik, gözenek boyutlarının kontrol olanağı, yüksek spesifik yüzey alanı, yumuşak yapıda olması ve düşük özgül ağırlığa sahip olmasıyla pek çok uygulamada avantaj sağlamakta olup gıda ve tarım endüstrisinde kullanımı diğer alanlara göre yenidir (Sozer ve Kokini, 2008).

Farklı nanolif üretim yöntemleri Şekil 2.5'te verilmiş olup, yöntemler aşağıda kısaca açıklamaktadır.



Şekil 2.5. Nanolif üretim yöntemleri

Eriyikten (Meltblowing) Nanolif Üretimi

Teknik termoplastik polimerlerin kullanımına olanak sağlayan ucuz bir üretim tekniği olup küçük çaplı nanolif üretiminde kullanılan yaygın bir tekniktir (Hagewood, 2004). Yöntemde kullanılan polimerler ekstruderde eritilerek filtrasyona maruz bırakılır. Filtrasyon işlemi sonrasında pompa vasıtasıyla lif çekim başlıklarına iletilir ve lifler üflenen hava ile inceltilmektedir. Kapalı atmosfer ortamında gerçekleşen işlem için içeride soğutucu hava sirkülasyonu ile lif jetlerinin katılaşması sağlanmaktadır (Yarin vd., 2011). Bu işlem çoğunlukla dokuma olmayan kumaş üretmek için kullanılmaktadır (Kozanoğlu, 2006).

Fibrilasyon İle Nanolif Üretimi

Selüloz gibi doğrusal hücresel yapıya sahip liflerin nano boyutlu daha ince lifçikler halinde fibrilasyon işlemidir. Fibrilasyon ile nanolif üretimi çözünme, jelleşme, farklı çözücüler kullanarak üretim, dondurma ve nano gözenekli köpük oluşturacak şekilde kurutmayı kapsar ve bu yüzden işlem uzun sürmektedir (Erkan vd., 2005). Fibrilasyon ile nanolif üretim tekniği, mikrobiyoloji alanındaki uygulamalardaki filtrelerin üretiminde kullanılır (Süpüren vd., 2007).

Çift Bileşenli Nanolif Üretimi

Çift bileşenli liflerin ayrıştırılmasıyla daha küçük boyutlarda nanolifler elde edilmesi işlemidir. Bu yöntemde, çift bileşenli lif, aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı metal uçtan verilmesi ile üretilmekte ve PVA, polyester ve poliamid gibi kolay

hidrolize olabilen polimerler kullanılmaktadır. Oluşan nanoliflerin ortalama çapı 0,5-2,0 mikron arasında değişmektedir (Kılıç, 2008).

Elektrospın Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Polimer esaslı nanoliflerin üretiminde en etkin yöntem elektrospın yöntemidir. Çeşitli materyallerden çok ince lifler elde etmek için kullanılan sıvı polimerlerin topraklanmış bir yüzeyde lif formunda konumlanması esasına dayanır (Kriegel vd., 2008). Elektrospın işlemi mikro/nano çaplardaki liflerin üretimi için kullanılan kurulumu hızlı, basit, kolay ve ucuz bir sistemdir. Elektrospın, ticari kullanıma ve farklı polimerlerden nanolif üretimine uygun bir işlemdir (İkiz, 2009).

2.5. Elektrospın İşlemiyle Nano-Enkapsülasyon

Elektrospın, nanolifler veya başka nanoyapılardan oluşan polimer/biyopolimer bazlı liflerin üretilmesinde kullanılan ve temeli, elektriksel olarak yüklenmiş sıvı polimerin topraklanmış bir yüzey üzerinde sürekli lif formunda konumlanması esasına dayanan bir tekniktir (Süpüren vd., 2007). İşlem parametrelerinin farklı düzenlemeleri ile nanolifleri farklı morfolojik yapılarda elde etmek mümkündür. Belirli bir malzeme için boyutu küçültülmüş kapsüller toplayıcı plaka arasındaki mesafesinin artırılması ve polimer konsantrasyonunun azaltılmasıyla üretilmektedir. Elektrospın yöntemiyle üretilen nanolifler geniş yüzey-hacim oranına sahip olması nedeniyle, biyoaktif polimer harici maddelerin kapsüllenmesinde ya da fonksiyonel veya yenilenebilir polimerlerin üretilmesinde kullanılmaktadır.

2.5.1. Elektrospın İşleminin Tarihçesi

Elektrospın işlemi ilk olarak 1897 yılında Lord Rayleigh tarafından keşfedilmiştir. Rayleigh polimer damlasının elektrospın işlemi sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerine çalışmıştır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). ABD’de 1902 yılında elektrospın ile ilgili ilk patenti John F. Cooley almıştır. Anton Formhals 1934 yılında yöntemi daha da geliştirerek polimer çözeltisinden nanolif üretimi ile ilgili bir patent almıştır. Formhals’ın geliştirdiği yöntemde ürettiği nanolifleri hareketli bir toplayıcı plaka üzerinde toplanmıştır. Formhals, patentinde gereken potansiyel farkın polimerin viskozitesi ve moleküler ağırlığı gibi çözelti özelliklerine bağlı parametreler olduğunu belirtmiştir (Andrady, 2008).

Toplayıcı plaka ile şırınga ucu arasındaki mesafenin kısa olması nedeniyle çözücü tam olarak buharlaşmamamsı sonucunda liflerin birbirlerine yapışma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Formhals 1939’da sistemi, toplayıcı plaka ile şırınga ucu arasındaki

mesafenin ayarlanabildiği bir şekilde tekrar tasarlamış ve 1940 yılında hareketli bir toplayıcı üzerine elektrostatik kuvvetler yardımıyla üretilen polimer lifleri ve çoklu polimerden oluşmuş kompozit lif tülbenti üreten bir sistemin patentini almıştır. Üretilen liflerin tamamen kurumasını hareketli toplayıcı sayesinde sağlayabilmiştir (Formhals, 1940).

Elektriklenmiş sıvılara ait temel teorik prensiplerin açıklanması 1960'lı yıllarda Sir Geoffrey Taylor tarafından yapılmıştır. Taylor çalışmalarında iğnenin ucunda elektriksel alanın yüzey gerilimine eşit olduğu noktada üretilen polimer damlacığının şeklini inceleyerek damlacığın koni şeklinde olduğunu bulmuştur. Patentinde çözeltiye ait, dielektrik katsayısı, iletkenlik, viskozite ve uçuculuk özelliklerinin elektrospın işleminin başlıca parametreleri olduğunu belirtmiştir (Andrady, 2008). Daha sonraki çalışmalarda iğnenin ucunda oluşan konik şekil araştırmacılar tarafından 'Taylor konisi' olarak ifade edilmiştir (Subbiah vd., 2005).

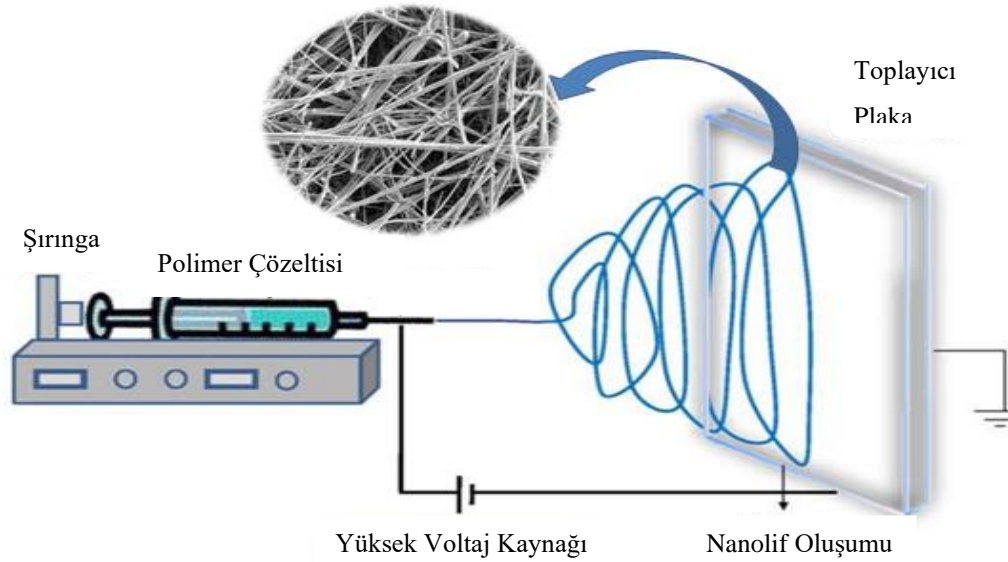
Baumgarten 1971'de elektrospın işlemiyle akrilik polimeriyle 1,10-0,05 µm çaplarında ve sürekli olarak lif eldesinin sağlandığı bir cihaz geliştirmiştir (Baumgarten, 1971). 1977'de Martin ve ekibi tıbbi malzemelerde kullanılmak üzere elektrospın işlemiyle organik polimerlerden lif üretmişlerdir (Martin, 1977). Simm vd. (1978), ürettikleri lifleri hava filtresinde kullanmışlardır. How (1985), poliüretandan sentetik damar üretimi için 1985'te bir işlem tanımlamış ve patentini almıştır.

1990'lı yıllarda Reneker ve grubu birçok polimer türünden nanolif elde edilebileceğini kanıtlamışlardır. Farklı nanolif üretim yöntemlerine göre elektrospın işlemiyle daha ince nanoliflerin oluştuğu ve sürekli nanolif üretiminin sağlanabileceğine konusuna dikkat çekmişlerdir (Reneker, 1996). Birçok araştırmacı da bu konu üzerine yoğunlaşmış ve elektrospın işlemi ile nanolif üretimi üzerine yapılan araştırmalar artmaya başlamıştır (Rutledge ve Fridrikh, 2007). Bhardwaj ve Kundu (2010), 1950-2010 yılları arasında polimerlerden elektrospın yöntemiyle nanolif üretimi ile ilgili yaklaşık 50 patent alındığını bildirmiştir.

Pek çok alanda nanoliflerin yapısal morfolojisini üzerine çalışmalar yapılmıştır. Araştırmacılar nanoliflerin yapısal özellikleri ve karakterizasyonun yanında proses parametreleri arasındaki ilişkilerin anlaşılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geniş açılı X-ışını kırınımı (XRD), geçişli elektron mikroskobu (TEM) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları nanolifleri karakterize etmek için kullanılmıştır (Subbiah vd., 2005).

2.5.2. Elektroselin İşlemi

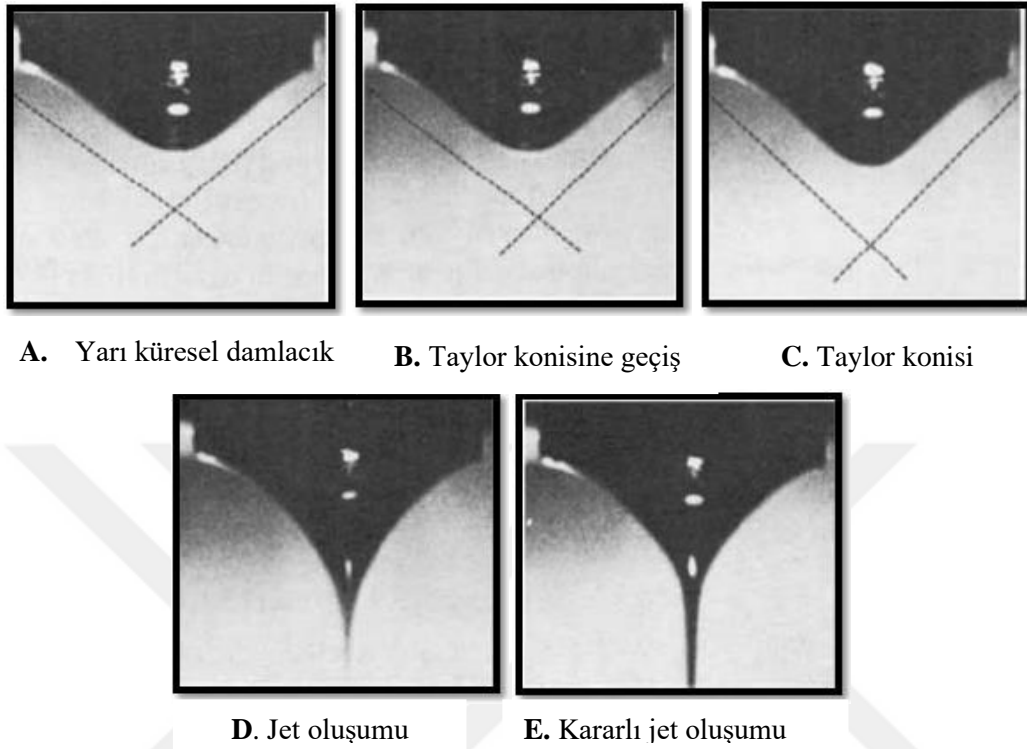
Polimerlerden nanolif üretimi için kullanılan en etkin yöntem elektroselin yöntemidir. Temeli, elektriksel olarak yüklenmiş sıvı polimerin topraklanmış bir yüzey üzerinde sürekli lif formunda konumlanması esasına dayanan işlem; yüksek voltaj güç kaynağı, besleme ünitesi, topraklanmış bir toplayıcı ve sıvı polimer olmak üzere dört ana bileşenden oluşur (Süpüren vd., 2007; Doshi ve Reneker, 1995). Basit bir elektroselin düzeneğı Şekil 2.6’da gösterilmiştir. Polimer uygun bir çözücüde çözdürülerek besleme ünitesindeki şırıngaya yerleştirilir ve şırınga ucu ile toplayıcı plaka arasında yüksek gerilim uygulanarak nanolif üretimi gerçekleştirilmektedir (Larrondo ve Manley, 1981).



Şekil 2.6. Basit bir elektroselin düzeneğı (Zhu ve Chen’den (2013) uyarlanmıştır.)

Elektroselin yönteminde polimer uygun bir çözücüde çözünür ve polimer çözeltisi şırınganın içerisine konulur. Daha sonra toplayıcı plaka ile polimer çözeltisi arasında 50 kV’a kadar yüksek gerilim uygulanır. Besleme ünitedeki iğne ucunda asılı duran yarı küre şeklindeki polimer çözelti damlası kritik voltaj değerine kadar küresel bir şekilde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Kuvvetlerin birbirini eşitlemesiyle polimer damlası koni şeklini alır. Bu koniye “Taylor konisi” denir (Subbiah vd., 2005). Şekil 2.7’de ise artan voltaj etkisiyle polimer damlasının yarı küresel damladan (A), Taylor konisi formuna (B) geçişi, koni formu (C) ve koni formundan bir jet halinde toplayıcı plakaya doğru çıkışı (D,

E), verilmiştir. Elektrospin yöntemiyle üretim sonucunda toplayıcı plaka üzerinde nanometre boyutunda lifler oluşmaktadır (Larrondo ve Manley, 1981).

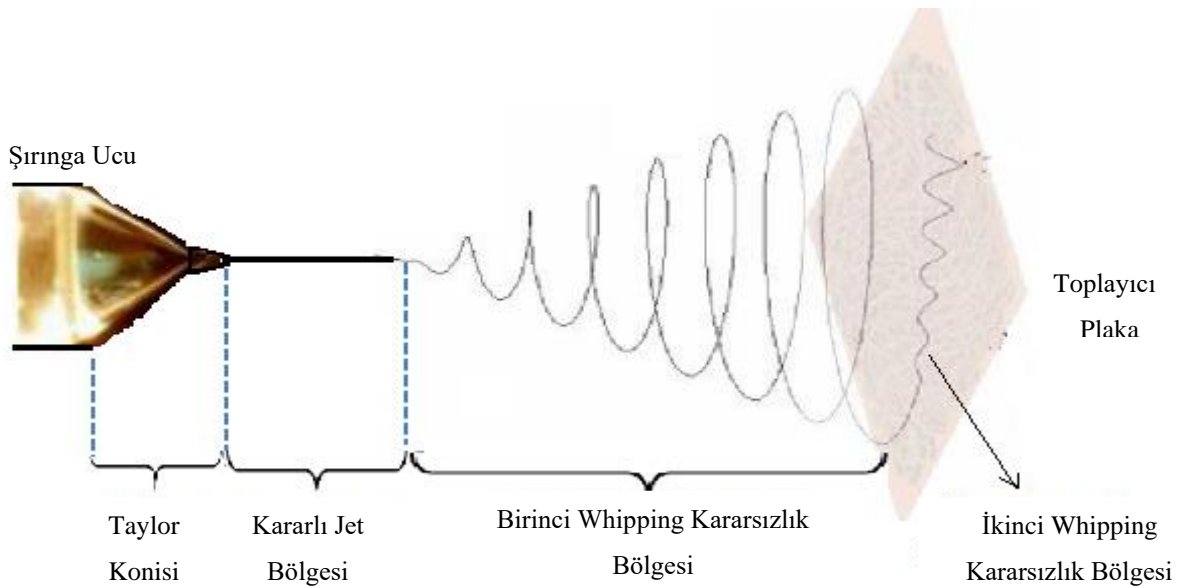


Şekil 2.7. Artan voltaj etkisiyle iğne ucundaki damlacığın Taylor konisine geçişi ve kararlı jet oluşumu (Kozanoğlu, 2006)

Bu yöntemle üretilen lifler geniş yüzey alanına ve küçük gözenek çapına sahiptirler. Jet, toplayıcı plakaya ulaşırken atmosfer ortamındadır ve bu esnada çözücü madde buharlaşarak, toplayıcı plaka üzerinde kuru bir lif oluşur. Düşük viskoziteli çözeltiler için jet, damlacıklar halinde ayrılırken, yüksek viskoziteli solüsyonlar için lif jeti olarak toplayıcı plakaya gider (Subbiah vd., 2005).

Jet, Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra jettin hareketlerinde kararsızlık meydana gelir ve oluşan jet farklı yollar izler. Elektrospin işleminde görülen kararsızlık halleri kullanılan polimer çözeltisi, eriyiğinin özelliği ve sistem parametrelerine bağlı olarak değişir (Subbiah vd., 2005). Bu kararsızlık halleri, Klasik Rayleigh hali (asimetrik), asimetrik iletkenlerin neden olduğu hal ve Whipping iletkenliği kararsızlık halidir (Çakmak, 2011). Jet bu kararsızlık hallerinden birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir. Elektrospin işleminde en çok karşılaşılan ise Whipping kararsızlığıdır. Kararlı jet yüzeyinde bulunan aynı yüklü liflerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile Whipping kararsızlığının oluşumu gözlemlenir. Jet

toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler oluşur. Polimer jeti elektriksel kuvvet etkisiyle hızlanarak yeterince incelindiğinde, viskoelastik kuvvetler giderek artmakta ve elektrostatik kuvvetlerden çok az miktarda büyük olduğu anda da oluşan jet dengeli olmayan bir harekete başlamaktadır. Bu durumda, oluşan hafif bir hava türbülansı bile salınma neden olmaktadır ve yeni bir Whipping kararsızlıkları oluşmaktadır. Oluşan kararsızlık haline “İkinci Whipping Kararsızlığı” denir. Oluşan Whipping kararsızlıkları Şekil 2.8’de görülmektedir. Kılcal uçtan çıkan jet Birinci ve İkinci Whipping Kararsızlık bölgelerinden sonra lifler halinde toplayıcı plaka üzerine gelişigüzel bir şekilde birikir (Kozanoğlu, 2006).



Şekil 2.8. Whipping kararsızlık bölgeleri (Sahoo, 2003)

2.5.3. Elektrospın İşlemine Etki Eden Faktörler

Elektrospın işlemi ile elde edilen nanolif üretimine etki eden parametreler geliştirilmek istenilen ürünün kullanılabilirliğini etkileyen önemli bir etmenlerdir. Elektrospın işlemine etki eden parametreleri çözelti özellikleri, işlem parametreleri ve çevre koşulları olarak üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Herhangi bir parametredeki değişim diğer parametreleri de etkiler ve nanolif morfolojisinin değişmesine ya da doğrudan işlemde aksaklıklar oluşmasına neden olmaktadır. Elektrospın işleminde bazı faktörlerin nanolif morfolojisi üzerine etkisi Tablo 2.2’de görüldüğü gibidir.

Tablo 2.2. Elektrosprin işlemindeki bazı parametrelerin nanolif morfolojisi üzerine etkileri (Chen vd., 2016; Li ve Wang, 2013)

Parametreler	Nanolif morfolojisine etkileri
Polimer çözeltinin etkileri	
Moleküler ağırlık	Arttıkça viskozite artar, boncuk sayısı azalır, kalın lifler oluşur.
Konsantrasyon	Arttıkça lif çapı artar.
Viskozite	Moleküler ağırlığıyla doğru orantılıdır.
Elektrik iletkenliği	Arttıkça lif çapı azalır.
Dielektrik sabiti	Arttıkça boncuksu yapı ve lif çapı azalır.
Proses ile ilgili parametreler	
Uygulanan voltaj	Arttıkça lif çapı başlangıçta azalırken daha sonra artar.
Akış hızı	Arttıkça lif çapı artar, yüksek akış hızında lifler kuruyamaz ve boncuk oluşumu gerçekleşir.
Toplayıcı çeşidi	Değiştirilerek örgülü, düzgün sıralı veya rastgele lifler üretilebilir.
İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe	Mesafe azaldıkça lifler kuruyamaz, boncuklaşır ve yassılaştır.
Çözelti sıcaklığı	Arttıkça çözücünün buharlaşma hızı artar böylece daha düzgün nanolifler elde edilir.
Çevresel faktörler	
Sıcaklık	Arttıkça çözücünün buharlaşma hızı artar lif çapı azalır.
Nem	Arttıkça lif yüzeyinde gözenekler gözlemlenebilir, ıslak ve kalın lifler oluşabilir.

Çözelti Özellikleri

Moleküler Ağırlık

Elektrosprin işleminde kullanılan polimer çözeltisinden nanolif elde edilebilmesi için polimerin yeterli molekül ağırlığına sahip olması gerekmektedir. Çünkü molekül ağırlığı elektrosprini etkileyen diğer (dielektrik sabiti, yüzey gerilimi, iletkenlik, ve viskozite gibi reolojik ve elektriksel özellikler) önemli değişkenler üzerinde bir etkiye sahiptir (Haghi ve Zaikov, 2011). Polimer çözeltisinin molekül ağırlığının artırılması polimer zincir uzunluğuna bağlı olarak viskoziteyi artırır ve böylece elektrosprin işlemi sırasında polimer jetinin zincir karmaşıklığının da artmasına neden olur. Bunun sonucunda da daha kalın lifler meydana getirilir ve düşük viskoziteli polimer çözeltileriyle lif üretiminde ortaya çıkan boncuk oluşumunda azalma gerçekleşir (Mihindukulasuriya, 2012). Elektrosprin işleminde yüksek molekül ağırlığına sahip polimer çözeltilerin kullanılması lif oluşumu için uygun viskozite değerini sağladığından daha çok tercih edilmektedir.

Konsantrasyon

Elektrosprin işleminde çözelti konsantrasyonunun çok düşük veya çok yüksek olması halinde lif üretimi yapılamamaktadır. Lif oluşumu için çözelti konsantrasyonunun belli bir seviyede olması gerekir. Konsantrasyonunu çok yüksek olması durumunda elektriksel kuvvetler yüzey gerilimini ve viskoziteyi yenemediğinden polimer akışı sağlanamamaktadır ve iğne ucunda tıkanıklığa neden olarak elektrosprin işleminin gerçekleşmemesine neden olur. Konsantrasyon çok düşük olduğunda ise polimer yeterli

viskoziteye sahip olmadığından polimer çözeltisi lif haline gelmeden yüzeye damlacıklar halinde düşebilmektedir. Bu yüzden elektrospin işleminde kullanılan çözelti konsantrasyonu optimal aralıkta olmalıdır (İkiz, 2009; Şirin vd., 2013; Haider vd., 2015).

Viskozite

Viskozite, polimer çözeltinin elektrospin işlemiyle nanolif üretiminde nanolif morfolojisine ve çapına etki eden önemli faktörlerden biri olup, “yüzey gerilimi altında bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsü” olarak tanımlanmaktadır (Steffe, 1996). Yapılan çalışmalarda polimer çözeltisinin viskozitesinin, başlangıçtaki damlanın şekli, polimer jetinin izlediği yol ile oluşan liflerin çapı üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Elektrospin işleminde optimal viskozite gereklidir çünkü çok yüksek viskoziteli çözeltilerde polimer çözeltisinin beslenmesinin zor olduğu, çok düşük viskozitedeki çözeltilerde ise sürekli lif üretiminin mümkün olmadığı belirlenmiştir (Sukira vd., 2003).

Çözücü Özellikleri

Elektrospin işleminde çözücünün seçimi çözelti içinde yüzey geriliminin oluşumunu, polimer zincirlerinin dağılımını, jet oluşumunu ve jet oluşumu sırasında çözücünün buharlaşarak nanoliflerin kuru hale geçişini etkiler. Nanolifin iğne ucundan toplayıcı plakaya ulaşmasına kadar geçen sürede kullanılan çözücünün buharlaşması gerekmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Buharlaşma işleminin gerçekleşmemesi durumunda nanolifler toplayıcı plakada ıslak ve düz şeritler şeklinde ulaşır. Nanolifin toplayıcı plakaya kuru halde ulaşması için uçucu çözücüler kullanılmalıdır (Andrady, 2008). Kullanılan çözücüye ait herhangi bir özelliğin değiştirilmesi polimer çözeltilerine ait birden fazla özelliğin değişmesine neden olmaktadır. Henüz çözücü seçiminde göz önünde bulundurulması gereken özellikler belirlenememiş olup yapılan çalışmalar deneme yanılma yöntemlerine dayanmaktadır (Andrady, 2008).

Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi (mN/m), bir sıvının yüzey katmanının esnek bir tabakaya benzer özellikler göstermesinden kaynaklanan etkidir ve yüzeyde birim başına düşen enerjiyi ifade eder (Rubinstein ve Colby, 2003). Yüzey gerilimi elektrospin işleminde gerilime karşı uygulanan temel kuvvettir ve çözeltinin elektrospin işlemiyle nanolif üretimini belirler (Andrady, 2008). Polimer çözeltinin yüksek yüzey gerilimine sahip olması jet düzensizliği ve damlacık üretimine neden olduğu için nanolif üretimi sağlanmaz (Hohman vd., 2001). Polimer çözeltisinin düşük yüzey gerilimine sahip olması boncuklanma olmadan lif üretiminin gerçekleşmesini sağlar; fakat bu düşük yüzey gerilimine sahip bütün çözeltilerin elektrospin işlemine uygun olduğunu ifade etmez. Nanoliflerin üretilmesi için gereken

minimum gerilim, çözeltinin yüzey gerilimi ile orantılı olarak artar ama bu artış her zaman doğrusal bir artış olmaz ve yine nanolif üretimi için gerekli minimum voltaj değeri yüzey geriliminin artmasıyla birlikte artmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Polimerin ve çözücünün özellikleri ile ortam sıcaklığına göre yüzey gerilimi değeri de değişmektedir. Genel olarak polimer konsantrasyonunun artmasıyla yüzey gerilimi azalmakta ancak çözeltisiye sürfaktan eklenmesiyle çözeltinin yüzey gerilimini azaltıp nanolif üretimi için gerekli voltaj değerini düşürmek ve üretimin daha kolay yapılabilmesini sağlamak mümkündür. Çözeltinin yüzey geriliminin düşük olması damlacık oluşumu gözlemlenmeden daha ince nanolif oluşumunu sağlamaktadır (Andrady, 2008).

Çözelti İletkenliği

Elektrospin işleminin temeli elektrotlardan besleme çözeltisine elektriksel yüklerin iletimine dayanır. Polimer çözeltisinin elektrik alan içerisinde çekilebilmesi için belli bir iletkenlik değerine sahip olması gerekmektedir. Çözelti iletkenliği çözeltinin elektriği iletme yeteneğinin sayısal ifadesidir. Çözelti iletkenlik değeri Siemens (S) birimi ile gösterilir; 1 Siemens = 1 Amper/Volt değerine eşittir ve elektriksel iletkenlik değeri “0” olan çözeltilerden bu yöntem ile nanolif üretimi sağlanamamaktadır. Çözelti iletkenliği; polimer konsantrasyonu, sıcaklık, polimer ve çözücü tipinden etkilenir. Polimerin iyonik fonksiyonlara sahip olduğu durumda çözelti iletkenliği konsantrasyona bağlıdır. Çözelti iletkenliğinin artması daha ince nanolif oluşumu sağlamaktadır. Fakat 5 mS/cm'den daha büyük iletkenlik değerine sahip çözeltilerle nanolif üretimi sağlanamamaktadır (Andrady, 2008).

Dielektrik Sabiti (ϵ)

Çözeltinin dielektrik sabiti ne kadar elektriksel yükü bünyesinde barındırabileceğini, tutabileceğini belirlemektedir. Birimi F/m'dir. Dielektrik sabiti çözünen polimere ve çözücüye göre değişiklik gösterir. Dielektrik sabitinin artmasıyla birlikte birim alanda daha fazla nanolifin toplanması sağlanır. Yüksek dielektrik sabiti besleme ünitesindeki çözelti içerisinde elektriksel yüklerin daha eşit şekilde dağılımını ve daha kaliteli nanolif üretimini sağlamaktadır. Farklı çözücülerin kullanılması ve katkı maddelerinin çözeltiye eklenmesiyle dielektrik sabiti değiştirilebilmektedir. Fakat bu işlemler yapıldığında nanolif formunda meydana gelen değişimler dielektrik sabitindeki değişime bağlanmamaktadır. Çünkü bu işlemler aynı zamanda polimer zincirlerinin çözelti içindeki dağılımını, çözelti iletkenliğini ve yüzey gerilimini etkilemektedir (Andrady, 2008).

İşlem Parametreleri

Voltajın Etkisi

Elektrospın işleminde voltaj eşik değerinin aşılması ile birlikte lif üretimi meydana gelmeye başlar ve voltaj uygulamasına elektrospın işlemi boyunca devam edilir. Uygulanan voltaj ile polimer çözeltisi elektriksel yüklerle yüklendiğinden oluşan nanolifin çapı değişmektedir. Genel olarak uygulanan voltaj değerinin artırılmasıyla daha ince yapıda nanolif üretimi gerçekleşmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Voltajda meydana gelen değişimler her zaman aynı sonucu vermemektedir. Yüksek voltaj ile daha fazla elektriksel yükle yüklenen çözelti, iğne ucunda kararsız bir jet oluşumuna sebep olur. Böylece daha ince nanolifler oluşabilmekte ve voltaj daha da arttırılınca Taylor konisinin dışı dönük değil içe dönük yapı kazanması sonucu damlacıklı ve düzensiz yapıda nanoliflerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Haider, 2015; Li ve Wang, 2013; Andradıy, 2008).

İğne Ucu ile Toplayıcı Plaka Arasındaki Mesafe

İğne ucu ve toplayıcı plaka arasındaki mesafe elektriksel alanın ne kadar kuvvetli olması gerektiğini ve çözeltideki çözücünün ne kadar sürede buharlaşacağını belirlemektedir. Diğer işlem parametreleri sabit tutulduğunda iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafenin artışı genel olarak nanolif çapında azalmaya neden olmaktadır. Ancak bazı durumlarda tam tersi durumun oluşması da gözlemlenmiştir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). İğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafenin arttırılması ise elektrospın işlemi sırasında liflerin havadaki kalma süresi uzar, böylelikle polimerdeki çözücü daha fazla buharlaşır ve oluşan nanolif çapları azalır (İkiz, 2009). Çok yakın ve uzak mesafelerde, liflerde boncuklanmalar gözlenmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Mesafenin kısaltılması sonucu lifler kurumadan toplayıcı plakaya ulaştığı için ıslak yapıda ve morfolojisi bozuk lifler elde edilir. (Mihindukulasuriya, 2012; Mirjalili ve Zohoori, 2016).

Çözelti Akış Hızı

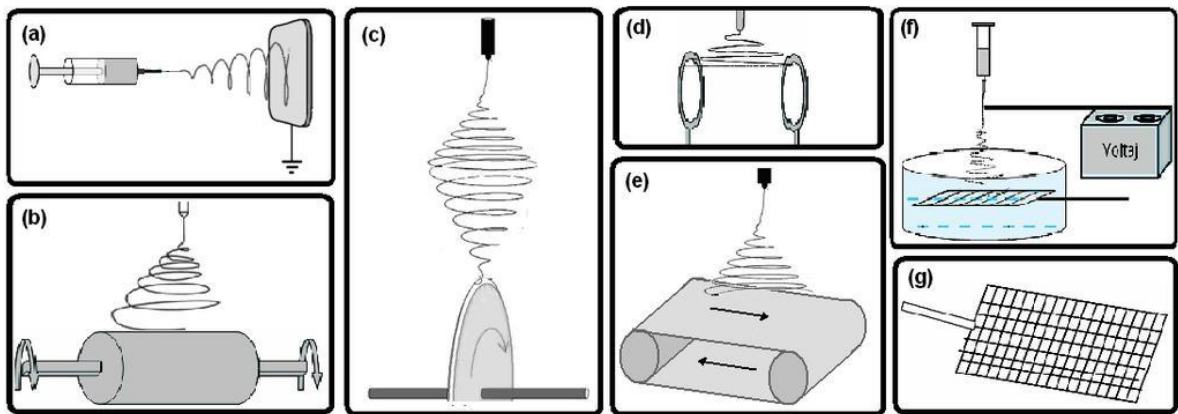
Çözelti akış hızı birim zamanda ne kadar polimer çözeltisinin nanolife dönüştüğünü ifade eder. Çözücünün buharlaştırılması ve kuru nanoliflerin üretimi için besleme ünitesinde daha düşük akış hızı tercih edilir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Besleme ünitesindeki düşük akış hızlarında Taylor konisi oluşmamakta, yüksek hızda ise çap değeri büyük olan damlacıklı yapıda lifler oluşmaktadır. Yüksek akış hızı Taylor konisinde elektriksel yüklenmeyi düşürmesi sonucunda nanolif çaplarında artış olmakta veya nanolif oluşumu tamamen durmaktadır. Polimer çözeltisinin akış hızı ile toplayıcı-iğne arasındaki mesafe arasında ters orantı mevcut olup nanolif yapısını etkilemektedir (Şirin vd., 2013).

İğne Çapı

İğne ve kılcal boru iç çapı daha fazla küçültüldüğü takdirde polimer çözeltisinin püskürtülmesi gittikçe zorlaşacağından uçta tıkanmalar ve boncuk oluşumları gözlemlenir (Ramakrishna vd., 2005).

Toplayıcı Plakaya Ait Özellikler

Nanoliflerin topraklanmış toplayıcı plakaya temas etmesiyle sahip oldukları elektriksel yükler sıfırlanmaktadır ve dışarıya taşan nanoliflerde boşalma daha geç gerçekleşmektedir. Nanolifin morfolojik özelliğine toplayıcı plakanın üretildiği materyal ve geometrik şekli etki etmektedir (Andrady, 2008). Üretilen nanoliflerin kolay toplanabilmesi için alüminyum folyo gibi materyaller ile toplayıcı plaka kaplanır. Aynı zamanda iletken kağıt, iletken bez ve iletken tel gibi malzemeler lif üretiminde kullanılmaktadır (Kumbar vd., 2008). Elektrospın işleminde farklı toplayıcılar kullanıldığında farklı konumlanma şekillerine sahip lifler üretilebilmekte ve ürünün yüzey özellikleri değiştirilebilmektedir. Örneğin; sabit plaka üzerinde lifler rastgele toplanırken hareketli toplayıcılarla bilezik, çerçeveler gibi sabit toplayıcılar ile daha kontrollü, istenen özellikte lifler toplanabilmektedir. Toplayıcıda liflerin daha orantılı olarak dağılması ve liflerdeki gözenekliliğin daha kontrollü olarak gelişmesi için hareketli toplayıcılar kullanılmaktadır (Beypazar, 2013; Haider, 2015). Elektrospın işleminde toplayıcı plakalar farklı şekilde modifiye edilerek nanolif üretiminde kullanılmaktadır. Nanolif üretiminde kullanılan sabit plaka (a), dönen tambur (b), dönen disk (c), paralel bilezik (d), taşıyıcı bant (e), sıvı banyosu (f) ve metal ızgaralara (g) toplayıcı plakaları Şekil 2.9'da gösterildiği gibidir (Üstün, 2011).



Şekil 2.9. Elektrospın işleminde kullanılan farklı toplayıcı plakalar (Üstündağ, 2009)

Çevresel Faktörler

Sıcaklık

Elektrospin işleminin sıcaklığının artmasıyla, polimer çözeltilisindeki çözücünün buharlaşma oranının artmasından dolayı toplayıcı plakada daha düzgün dağılımlı nanolif elde edilmektedir. Genel olarak 25 ile 57°C sıcaklığında ısıtılmış havanın sirkülasyonu ve ekstra ısı kaynağına sahip cihazlarda lif oluşumunda çözücünün buharlaşması daha hızlı gerçekleşmektedir (Andrady, 2008).

Nem

Ortamda bulunan nem miktarı çözücünün nanoliften buharlaşma hızını etkilemekte olup nemi düşük ortamlarda çözücünün buharlaşma hızı daha yüksektir. Nem oranı yüksek ortamlarda yapılan elektrospin işlemi sonucunda su moleküllerinin nanolif üzerine yoğunlaşması nedeniyle gözenekli yapı meydana gelmektedir. Ortamdaki nem miktarının artması nanoliflerde oluşan gözeneklerin derinliğinin ve boyutunun artmasına sebep olur (Ramakrishna vd., 2005).

Atmosfer Cinsi

Gazların elektriksel alan altındaki davranışları farklılık göstermektedir. Örneğin, helyum gazı elektriksel alan altında parçalanmakta ve elektrospin işlemine engel olmaktadır (Ramakrishna vd., 2005).

Basınç

Düşük basınç altında elektrospin işlemi tercih edilmemektedir. Çünkü iğne ucundaki çözeltilinin çözücüsü düşük basınçta buharlaşmadan yere düşer. Düşük basınç jet üzerindeki elektriksel yüklerin kolay boşalması nedeni ile işlem gerçekleşmemektedir (Ramakrishna vd., 2005).

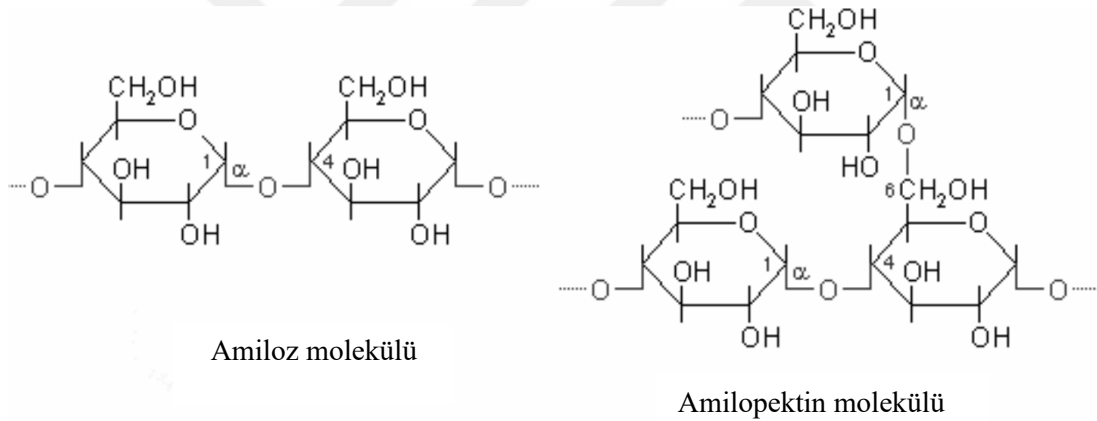
2.6. Nano-Enkapsülasyonda Kullanılan Bazı Polimerler

2.6.1. Nişasta

Nişasta, insan beslenmesinde yer alan başlıca karbonhidrat kaynağıdır (Ratnayake ve Jackson, 2008). Nişasta, çok sayıda glikozdan oluşmuş bir polisakkarit ve bitkilerde granül formunda bulunan bir karbonhidrattır (Bemiller ve Whistler, 2009). Bitkilerin; yapraklarından, çiçeklerinden, meyvelerinden, tohumlarından ve köklerinden elde edilebilen oldukça verimli bir karbonhidrat türüdür. Bitkiler tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (Alcázar-Alay ve Meireles, 2015).

Nişasta temel olarak amiloz ve amilopektin molekülünden oluşur. Amiloz ve amilopektin moleküllerinin yapısı Şekil 2.10’da görüldüğü gibidir. Amiloz genellikle 600-3000 sayıda 1-4 α -glikozil grubuna sahip lineer formda olup, her 1000 glikozilde bir 1-6 α -glikozil yan dallara sahiptir. Amilopektin yapısında ise daha fazla dallanma vardır ve amiloza göre daha büyük bir moleküldür. Yaklaşık 6000-60000 glikozil gruba sahip ve her 20-26 üniteye bir 1-6 α -glikozil yan grubu vardır (Preiss, 1998). Genel olarak nişastada bulunan amiloz oranı %25 ve amilopektin oranı da %75 civarındadır.

Nişasta, doğanın başlıca yenilenebilir kaynaklarından olup başta yiyecek olmak üzere kağıt endüstrisi, tekstil, inşaat, plastik sanayisinde, eczacılık ve kozmetik sektöründe kullanımı görülmektedir. Nişastanın fonksiyonel özellikleri endüstriyel kullanım alanının belirlenmesinde önem taşır. Fonksiyonel özellikler arasında spesifik viskozite, jel yapısı, donma-çözünme kararlılığı, berraklık, kristallik, renk, şişme ve şişmeye dayanıklılık sayılabilir (Tester vd., 2004; Singh vd., 2005).



Şekil 2.10. Amiloz ve amilopektin molekülünün yapısı

Nişasta gıdalarda pıhtılaştırıcı ajan, topaklanmayı önleyici ajan, kalıp ayırıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Günümüzde birçok tüketime hazır gıda ürünü; dondurma, çözünme ve ısınma sırasında uygun tekstürel yapıların korunmasını sağlayan nişastalar kullanılarak üretilmektedir. Nişasta, gıda endüstrisinde uçucu bileşenleri korumak ve sızdırmazlık sağlamak, donmuş yiyecekler, çorbalar, soslar, hamur işlerinde ya da diğer endüstriyel alanlarda bir kaplama materyali olarak kullanılabilir (Bemiller ve Whistler, 2009).

2.6.2. Jelatin

Jelatin, çeşitli hayvanların kolajen içeren dokusundan elde edilen suda çözünür, yüksek molekül ağırlıklı bir proteindir (Kuan vd., 2016). Elektrospon işleminde kullanılan doğal biyopolimerlerdendir. Kolajen hayvanların deri, kemik, kıkırdak ve tendon gibi bağ dokularında bulunmaktadır (Zhang vd., 2006). Jelatin %46 domuz derisi, %29,4 sığır derisi, %23,1 sığır ve domuz kemiğinden üretilmektedir ve toplam üretiminin %1,5'den az kısmı balıktan elde edilmektedir (Gomez-Guillen vd., 2009). Dünya çapında üretilen jelatinin yaklaşık %70'i gıda sanayi, %15'i ilaç sanayi, %10'u fotoğraf sanayi tarafından kullanılmaktadır (Gökçin, 2013). Gıdalara eklenen jelatinin fonksiyonları Tablo 2.3'te verilmektedir.

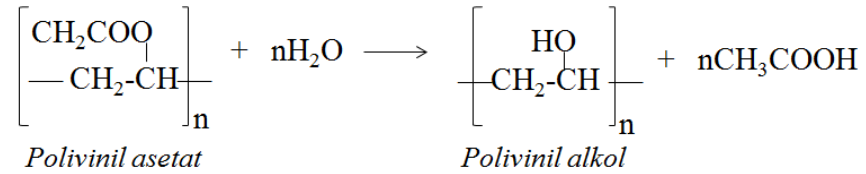
Jelatinin jelleştirici, su bağlayıcı olması, yüzey gerilimini azaltması, film oluşturması gibi fonksiyonel özelliklere sahip olması nedeniyle mikroenkapsülasyonda kullanılmaktadır (Zhang vd., 2006). Jelatin ılık suda iyi çözünürken, yüksek polimer-polimer etkileşimlerinden dolayı elektrospon işleminde zayıftır. Polimer-polimer etkileşimleri, jelatin elektrospon işleminde şırıngada jelleşmeye neden olmaktadır (Weiss vd., 2012). Jelatinle nanolif üretiminde karşılaşılan sorun, yüksek sıcaklıkta hazırlanan jelatin çözeltisinin elektrospon işlem sıcaklığında (oda sıcaklığı), soğuyarak neredeyse katı bir hal almasından kaynaklanmaktadır (Moon ve Farris, 2009). Jelatinden nanolif üretimi çeşitli çözgenler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Weiss vd., 2012).

Tablo 2.3. Gıdalara eklenen jelatinin fonksiyonları (Schrieber ve Gareis, 2007)

Gıda Ürünü	Fonksiyon
Tatlılar	Jel oluşumu
Meyveli sakızlar	Tekstür, elastikiyet ve saydamlık
Lokum	Köpük ve jel oluşumu
Helva	Köpük ve jel oluşumu
Pestil	Tekstür, bağlama ajanı ve erime özelliğinin iyileştirilmesi
Karamel	Emülsifikasyon ve stabilizasyon
Yoğurt	Sinerjisi önleme ve tekstür
Köpüklü sütü tatlılar	Köpük oluşumu, stabilizasyon ve tekstür
Jelli sütü tatlılar	Jel oluşumu, tekstür ve kremsilik
Sürülebilir ürünler	Emülsiyon stabilizasyonu ve kremsilik
Et suyu ve konserve etler	Bağlama ajanı ve dilimlenebilirlik
Et ve sosisler	Emülsiyon stabilizasyonu

2.6.3. Polivinil Alkol

PVA, biyo-bozunur ve biyo-uyumlu yarı kristalin bir polimeridir ve iyi lifli materyal oluşturabilme özelliğine sahiptir (Yang vd., 2007). Polivinil esterinin hidrolizi ile PVA oluşum reaksiyonu Şekil 2.11’de sunulmaktadır.

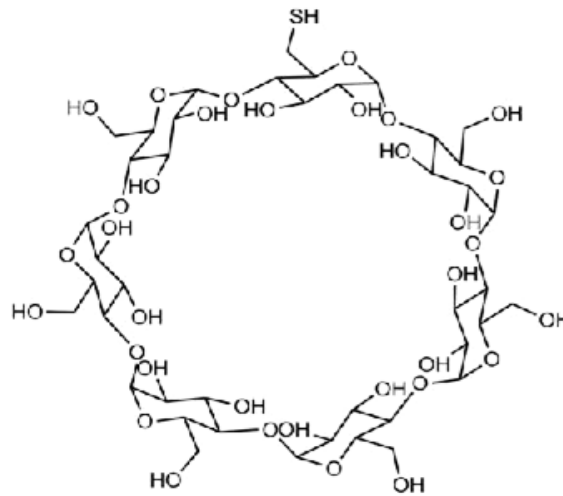


Şekil 2.11. Polivinil alkol oluşum reaksiyonu

PVA kokusuz ve zehirsiz olup çok iyi kimyasal dayanıma, fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. PVA'nın sulu çözeltileri uygun koşullarda elektrospin işlemiyle nanolif haline getirilmektedir (Safi, 2007).

2.6.4. Siklodekstrin

Siklodekstrinler, birbirlerine α (1-4) bağı ile bağlanmış 6 (α), 7 (β), 8 (γ) veya daha fazla glikopiranoz birimlerinden oluşan halkalı oligosakkaritlerdir ve nişastanın glikoziltransferaz enzimi ile parçalanma reaksiyonu sonucu üretilmektedir ve bunlardan β -SD'nin kimyasal yapısı Şekil 2.12’de verilmektedir (Misiuk vd., 2009).



Şekil 2.12. β -Siklodekstrinin kimyasal yapısı

Fonksiyonel olarak SD'ler boş kapsüller olarak kabul edilebilirler ve enkapsülasyon işleminde kullanıldığında enkapsüle molekülü etkili bir şekilde korumaktadır (Szente ve Szejtli, 2004). Vitamin, aroma, ilaç gibi maddelerin enkapsülasyonunda kullanılarak bu maddelerin kontrollü salınımı sağlar ve ürünün diğer bileşenlerden korur (Bemiller ve Whistler, 2009). SD'ler gıda endüstrisinde;

- ısı, ışık ve oksijene duyarlı gıda bileşenlerinin raf ömürlerinin arttırılmasında,
- çeşitli vitamin ve renk maddelerinin çözünürlüğünün iyileştirilmesinde,
- istenmeyen tat ve koku maddelerinin maskelenmesinde,
- aroma, vitamin ve elzem yağ asitlerinin istenmeyen değişikliklere karşı stabilizasyonunda,
- bazı gıda bileşenlerinin kontrollü salınımının gerçekleştirilmesinde,
- süt ve süt ürünlerinden kolesterolün uzaklaştırılması

gibi uygulamalarda proses yardımcısı olarak kullanılabilirler (Astray vd., 2009).

2.7. Elektrospin İşleminin Gıdalardaki Uygulama Alanları

Elektrospin yöntemiyle elde edilen nanoliflerin sensör üretimi, kontrollü ilaç salınımı, hava ve su filtrasyonu gibi alanlarda kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır (Andrady, 2008). Tıp ve ilaç uygulamaları için gıda kaynaklı polimerlerden elde edilen nanolifler kullanılmaktadır. Elektrospin işlemi gıda endüstrisinde kullanım potansiyeli olan bir tekniktir. Gıda maddelerinin hazırlanması ve muhafazasında elektrospin işleminin kullanımının değerlendirildiği araştırmalar daha çok fonksiyonel gıda bileşenlerin enkapsülasyon yoluyla korunması ve antimikrobiyal maddelerden elektrospin yöntemiyle elde edilen nanoliflerin gıda ambalaj materyaline ilave edilmesi gibi alanlara odaklanmıştır (Torkamani vd., 2018; Garcia-Moreno vd., 2016; Işık vd., 2018; Fernandez vd., 2009).

Elektrospin işlemi ile nanolif üretiminin yapıldığı çalışmalarda gıda kaynaklı farklı karbonhidrat (aljinat, dekstran, kitosan, nişasta, selüloz) ve protein (gluten, jelatin, zein) yapıdaki polimerler nanolif üretiminde kullanılmıştır. Söz konusu polimerle ile elde edilen nanolifler; gıdalarda kıvam ve viskozite artırıcı katkı maddesi eldesi (Terzi, 2013; Kumru, 2013), antimikrobiyal ambalaj malzemesi geliştirilmesi (Marcuzzo vd., 2010), biyoaktif maddelerin taşınımı, muhafazası ve kontrollü salınımın sağlanması amacıyla üretilmiş ve bu çalışmalarda başarı sonuçlar elde edilmiştir (Aytac vd., 2017; Li vd., 2018).

Antioksidan bileşiklerin nanoliflerle enkapsülasyonu sonucu antioksidanların ışık stabiliteilerinin arttığı ve aktivitelerinin korunduğu, antimikrobiyal peptitlerden elde edilen nanoliflerin gıdalara eklenmesiyle ile gıda kaynaklı patojenlerin gelişmesinin önlendiği ve gıdanın raf ömrünün uzadığı, gıdaların antimikrobiyal etkili nanolif içeren ambalaj materyalleriyle paketlenmesi sonucu *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'un inaktivasyonunun sağlandığı yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Wang vd., 2015; Yue vd., 2015; Lin vd., 2018; Liu vd., 2018).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışma için gerekli olan Burdur Dimrit çeşidi taze üzümler Burdur yerel pazarından, Antep Karası üzüm çekirdekleri ise Erdoğan Şarapçılık A.Ş. (Bekeilli, Denizli) fabrikasından temin edilmiştir. Bu çalışmada PVA (Alfasol, İstanbul), β -SD (Sigma-Aldrich, ABD), mısır nişastası (Kent, Kayseri) ve sığır jelatini (Alfasol, İstanbul) polimerleri kullanılmıştır. Analizlerde Trolox® (Sigma-Aldrich, ABD), DPPH (Fluka, ABD), ABTS (Sigma-Aldrich, Almanya), potasyum persülfat (Merck, Almanya), Folin-Ciocalteu reagent (Merck, Almanya), sodyum karbonat (Riedel-de Haen, Almanya), gallik asit (Fluka, İspanya), çözücü olarak HPLC saflıktaki etanol (Merck, Almanya) ve metanol (Sigma-Aldrich, Almanya) kimyasalları temin edilmiştir. Gerekli durumlarda distile su kullanılmıştır.

3.2. Aletler ve Cihazlar

Tartım işlemleri için hassas terazi (Shimadzu, UW6200H Model, Japonya), karıştırma işlemleri için manyetik karıştırıcı (Feedback Control Digital Timer Function, Wisestir, Daihan, Kore) ve kurutma işlemlerinde etüv (Wisecube, WON-105 Gangwon-do, Daihan, Kore) kullanılmıştır. ÜÇE'nin hazırlanması için su banyosunu (Wise Clean Wisd WUC-D06H, Daihan, Kore), orbital çalkalayıcı (SHO-1D, Daihan, Kore), santrifüj (NF 800R, Nüve, Türkiye) kullanılmıştır. Ekstraktların etanol fazının uzaklaştırılmasında rotary evaporatörü (RE100-Pro, Scilogex, Kore), kalan sulu fazın uzaklaştırılmasında ise liyofilizatör (BW-10B, Bluewave Vacuum Freezing Dryer, Çin) kullanılmıştır. Çözeltilerin iletkenlikleri elektriksel iletkenlik cihazı (Mettler Toledo, Seven Multi, Almanya) ile ölçülmüştür. Üzüm çekirdeklerinin nano-enkapsülasyonunda elektrospin cihazı (Eraktek İnovasyon, Konya, Türkiye) kullanılmıştır. Burdur Dimrit üzüm çekirdeğinin nano-enkapsülasyonu sonucu mikro yapının incelenmesinde SEM cihazı (JEOL SEM-7100-EDX, Jeol Inc., ABD) kullanılmıştır. Toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivite analizlerinde spektrofotometre cihazı (Optizen Pop, Optizen, Kore) kullanılmıştır. Enkapsüle ÜÇE'nin karakterizasyonunun da X-Işını kırınımı (Bruker, Billerica, Massachusetts, ABD), FTIR Spektroskopisi (Frontier Model, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, ABD), ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (400 Model, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, ABD) cihazları kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Örnek Hazırlama

Burdur Dimrit üzüm çekirdekleri manuel olarak taze üzümlerden ayrılmıştır. Üzüm çekirdekleri 40°C sıcaklıkta konveksiyonel bir kurutucuda 24 saat kurutulmuştur. Üzüm çekirdekleri kahve öğütücüsünde öğütülüp 35 mesh'lik elekten geçirilerek işleme hazır hale getirilmiştir. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği tozunun hazırlanması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği tozunun hazırlanması

3.3.2. Ekstraksiyon

Elde edilen üzüm çekirdeği tozları 1:10 (w/v) oranında hacmen %70'lik etanol (sulu) ile karıştırılmıştır. Karışım su banyosunda (Wise Clean Wisd WUC-D06H, Daihan, Kore) 10 dakika ultrasonikasyona maruz bırakılmasının ardından 200 devir/dakika'ya ayarlanan orbital çalkalayıcıda (SHO-1D, Daihan, Kore) 15 dakika çalkalama işlemine maruz bırakılmıştır. Falkon tüplerine alınan örnekler 10 dakika 10°C'de 8000 devir/dakika'da (NF 800R, Nüve, Türkiye) santrifüjlenmiştir. Oluşan berrak üst faz (süpernatant) amber şişelerde toplanmıştır. Bu işlem örnek için iki kez tekrar edilerek her bir üzüm çekirdeğine ait süpernatantlar kendi içlerinde birleştirilmiştir. Berrak üst fazlar amber şişelerde -24°C'de kurutulma işlemine kadar depolanmıştır. Yılmaz ve Toledo (2004)'nin belirlediği ekstraksiyon yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır.

3.3.3. Ekstraktın Kurutulması

Ekstraktın etanol fazının, 40°C sıcaklıkta vakum altında rotary evaporatörü (RE100-Pro, Scilogex, Kore) ile uzaklaştırılması Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Kalan kısımdaki sulu fazın ise liyofilizatörde (BW-10B, Vacuum Freezing Dryer, Bluewave, Çin)

kurutulması ise Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Elde edilen toz, enkapsülasyon işleminde kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Ekstraktan etanolik fazın uzaklaştırılması



Şekil 3.3. Sulu fazın kurutulması

3.3.4. Elektrospın İşlemi İle Nano Enkapsülasyon

3.3.4.1. Polimer Çözeltisi Hazırlama

Elektrospın yönteminde gıda kaynaklı polimerlerden farklı konsantrasyonlarda polimer çözeltileri kullanılmıştır. Polimer çözeltisi hazırlama aşamasında %0,5 oranında Burdur Dimrit ile Antep Karası ÜÇE ilave edilmesi ön denemeler ile belirlenmiştir. Besleme çözeltilerinde kullanılan polimerler, çözücüler, karışım oranları, manyetik karıştırıcıda (Feedback Control Digital Timer Function, Wisestir, Daihan, Kore) karıştırma sıcaklığı ve karıştırma süresi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Polimer çözeltilerin hazırlanma koşulları

Polimer*	Çözücü	Sıcaklık- Süre (°C-h)	Hız (rpm)
Jelatin (%20)	%20 Asetik asit-su	40-4	900
PVA (%6)	Su	40-2	400
PVA (%6)/β SD (%1)	Su	40-2/40-1	900
Nişasta (%3)/PVA (%6)**	Su	80-2/40-2	800

*%0,5 üzüm çekirdeği toz ekstraktlı polimer çözeltisi hazırlama koşulları), **Nişasta polimeri PVA ile 6:4 oranında karıştırılmıştır.

3.3.4.2. Elektriksel İletkenlik

Çözelti ve çözelti karışımlarının elektriksel iletkenlikleri Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi'nde (BİLTEKMER) bulunan elektriksel iletkenlik cihazı (Mettler Toledo, Seven Multi, Almanya) ile belirlenmiştir. Şekil 3.4'te elektriksel ölçüm cihazı verilmiştir. Ölçümler 3 tekerrürlü 2 paralelli olacak şekilde 6 ölçümün ortalaması ve \pm standart sapması ile beraber verilmiştir.



Şekil 3.4. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı

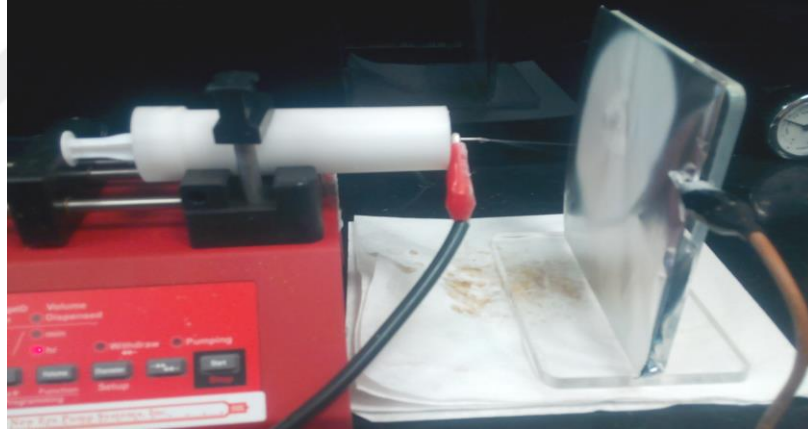
3.3.4.3. Elektrosprin Ünitesi

ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda laboratuvar ölçekli elektrosprin cihazı (Eraktek İnovasyon, Konya, Türkiye) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak voltaj, akış hızı ve plaka mesafesinin optimum koşulları ön denemelerle belirlenmiştir. PVA polimeriyle ÜÇE'nin enkapsülasyonu için yapılan ön denemelerde voltaj/akış hızı/toplayıcı plaka ile iğne ucu arasındaki mesafe sırasıyla 15kV/1mL/10cm ve 20kV/1mL/10cm olarak denenmiş ve nanolif üretimi gerçekleşmemiştir. Jelatin polimeriyle ÜÇE'nin enkapsülasyon işlemi için 15,0, 20,0 ve 22,5 kV voltaj değerlerinde, iğne ucu ile plaka arasında 5,0, 6,0, 7,0, 7,5 ve 9,0 cm mesafe değerlerinde ve 1,30, 1,24, 1,20, 1,10, 0,90 ve 0,80 mL/h akış hızlarında farklı kombinasyonlar halinde denenmiş ve düzgün nanolif üretimi sağlanamamıştır. %6'lık PVA ve %3'lük nişasta çözeltilerinin 6:4 (v/v) oranlarında karıştırılmasıyla elde edilen polimerin ÜÇE'nin enkapsülasyonunda 24,5, 24,0, 22,5 ve 18,0 kV'ta iğne ucuyla plaka arasında 8,0, 10,0 ve 12,5 cm mesafede 2,0, 2,5 ve 1,8 mL/h

akış hızlarında nanolif üretimi denenmiş ve nanolif üretimi gerçekleşmemiştir. %6'lık PVA ve %1'lik β -SD ile hazırlanan polimer çözeltisinin enkapsülasyon işleminde kullanılmasında iğne ucu ile toplayıcı plaka arasında 10 cm mesafede 25,0 ve 23,5 kV'ta 1,4 ve 1,2 mL/h akış hızında ön denemeler yapılmış ve nanolif üretiminde başarı sağlanamamıştır. Elektrospin işleminde %0,5 oranında ÜÇE ilave edilen polimer çözeltilerine uygulanan ve başarılı bir şekilde nanolif üretiminin gerçekleştirildiği elektrospin işlem parametreleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Deney sırasında kullanılan elektrospin sistemi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Üzüm çekirdeği ekstraktının nano-enkapsülasyonunda kullanılan elektrospin işlem parametreleri

Polimer Çözeltisi	Uygulanan Voltaj (kV)	Akış hızı (mL/h)	İğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe (cm)
Jelatin (%20)	22,5	1,25	6,5
PVA (%6)	22,5	1,00	10,0
PVA (%6) / β -SD(%1)	23,5	1,20	10,0



Şekil 3.5. Üzüm çekirdeği ekstraktının enkapsülasyonunda kullanılan elektrospin sistemi

3.3.4.4. Nanoliflerin Kurutulması

Elektrospin işlemi sonrası alüminyum folyo ile kaplanan toplayıcıda biriken nanolifler 40°C'de 2 saat boyunca etüvde (Wisecube, Daihan, Kore) kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası nanolif alüminyum folyodan ayrılmıştır. Oluşan nanolifin folyodan ayrılması Şekil 3.6'da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.6. Nanolifin alüminyum folyodan ayrılması

3.3.5. Mikroyapının Taramalı Elektron Mikroskobu ile Görüntülenmesi

Elektrospın işlemiyle elde edilen nanoliflerin yapısının incelenmesi için Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstrakt tozlarının bulunduğu polimerlerden (PVA, jelatin, PVA- β -SD) elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri alınmıştır. Nanolif örneklerinin SEM görüntüleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan SEM cihazı (JEOL SEM-7100-EDX, Jeol Inc., ABD) kullanılarak elde edilmiştir. Nanolif örneklerinin SEM görüntülerinin alınabilmesi için örnekler çift taraflı C band yapıştırılmış stublar üzerine yapıştırılmıştır. Numunelerin iletkenlik özelliklerini arttırmak için kaplama cihazında (Quorum SC7620, Quorum Technologies Limited®, İngiltere) 8×10^{-1} mbar/Pa vakum ve 10 mA voltaj uygulanarak altın-paladyum (%80-20) kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. SEM fotoğrafları 15 kV voltaj uygulanarak elde edilmiştir. Nanoliflerin çapı ImageJ yazılımı kullanılarak 15000 kat büyütülmüş görüntülerdeki nanoliflerin 100 farklı noktası belirlenerek çapları ölçülmüş ve sonuçlar ortalama $\text{çap} \pm \text{standart sapma}$ olarak hesaplanmıştır (Anonim, 2019b).

3.3.6. X-Işını Kırınım Analizi

BİLTEKMER'de bulunan Bruker AXS D8 Advance (Bruker, Billerica, Massachusetts, ABD) cihazı ile analiz yapılmıştır. Antioksidan aktivite analizleri için hazırlanmış olan, kurutulmuş polimer karışımı XRD ve FTIR analizlerinde kullanılmıştır. Numuneler öğütülerek homojen bir karışım haline getirilmiştir. XRD analiz kaplarına homojenize edilmiş örnekten yeterli miktarda alınarak cihaza konulmuştur. Örnekler 0,1 saniyede 0,015 derece aralıkla 10 ile 90 derece açılar arasında bakır tüp ve LYNEYE-XE detektör ile analiz edilmiştir.

3.3.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

BİLTEKMER olanakları kullanılarak FTIR (Frontier Model, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, ABD) cihazı ile analiz 4000-400 cm^{-1} arasında yapılmıştır. Örnek KBr (1:10 w/w) ağırlık oranına göre alınıp KBr ile pellet hazırlanmış ve ölçümler yapılmıştır.

3.3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi

Enkapsülasyon işleminde kullanılan polimerlerin ilk halleri ve elde edilen ÜÇE'nin enkapsüle ürünün termal geçiş sıcaklıklarının bulunmasında BİLTEKMER'de bulunan, DSC (400 Model, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, ABD) cihazı kullanılmıştır. Çalışma 5-10 mg arası numune ile çalışılmış, kullanılan programda ise, oda sıcaklığından 350°C arasında dakikada 10°C'lik artışlarla çıkılmıştır analizler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.9. Kullanılan Polimer Çözeltilerinden ve Elde Edilen Nanoliflerden Antioksidan Analizleri İçin Çözelti Hazırlanması

Kullanılan polimer çözeltileri yayvan kurutma kaplarına dökülerek 40°C'de etüvde (Wisecube, Daihan, Kore) kurutuldu. Kurutulan polimer çözeltilerinden 0,1 g tartılıp üzerine 10 mL saf su ilave edilerek oda sıcaklığında 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda (Feedback Control Digital Timer Function, Wisestir, Daihan, Kore) çözündürülmüştür. Hazırlanan çözelti antioksidan analizlerinde kullanılmıştır.

Kurutulan nanoliflerden 0,1 g tartılmış ve üzerine 10 mL saf su konularak oda sıcaklığında 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda (Feedback Control Digital Timer Function, Wisestir, Daihan, Kore) çözündürülmüştür. Hazırlanan çözelti antioksidan analizlerinde kullanılmıştır.

3.3.10. DPPH Yöntemi

DPPH stok çözeltisi metanol içerisinde son konsantrasyonu 24 mg/100mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Çalışma çözeltisi, stok çözelti metanol ile son absorbans $1,20 \pm 0,02$ olacak şekilde seyreltilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Trolox® ile elde edilmiştir. Trolox® çözeltisi, konsantrasyonu 12,5 mg/25mL ve Trolox® kalibrasyon eğrisi için spektrofotometre küvetindeki son konsantrasyon 50 μM 'dan düşük olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneylerde 150 μL örnek veya standart, 2850 μL DPPH çalışma çözeltisi ile test tüplerinde karıştırılarak reaksiyona karanlık bir ortamda 60 dakika devam

edilecektir. Süre sonunda absorbands 515 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Optizen Pop, Optizen, Kore) okunmuş ve konsantrasyonlar Trolox® kalibrasyon grafiği kullanılarak hesaplanmıştır (Thaipong vd., 2006).

3.3.11. ABTS Yöntemi

ABTS suda çözündürülmüştür. 2,6 mM'lık potasyum persülfat ile hacmen 1:1 oranında karıştırılmış ve bu karışım 12-16 saat oda sıcaklığında karanlık ortamda bekletilmiştir. Son absorbands $1,20 \pm 0,02$ olacak şekilde metanol ile seyreltilerek ABTS çalışma çözeltisi hazırlanmıştır. Trolox® ile kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. 150 µL örnek veya standart, 2850 µL ABTS karışımı tüplerde karıştırılmış ve reaksiyon karanlık ortamda 30 dakika devam ettirilmiştir. Süre sonunda absorbands 734 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Optizen Pop, Optizen, Kore) okunarak Trolox® kalibrasyon eğrisi kullanılarak konsantrasyonlar hesaplanmıştır (Thaipong vd., 2006).

3.3.12. Toplam Fenolik Madde İçeriği

Toplam fenolik madde tayininde Micro-adapte Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılmıştır. Folin-Ciocalteu (FC) ajanı, hacmen 1:10 oranında distile su kullanılarak seyreltilmiştir. Sodyum karbonat çözeltisi (%20) hazırlamak amacıyla 75 g/L olacak şekilde sodyum karbonat tartılmış ve ölçü balonu distile suyla hacim çizgisine tamamlanmıştır. Gallik asit kalibrasyon eğrisi hazırlamak için 500 mg/L konsantrasyonda stok çözelti hazırlanmış ve lineer bölgede son konsantrasyon 5-100 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. 2 mL örnek veya standart alınmış ve üzerine 10 mL seyreltilmiş FC ajanı ilave edilmiştir. Reaksiyon başladıktan 1-8 dakika arasında 8 mL %20'lik sodyum karbonat ilave edilmiş ve karışım 2 saat karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Süre sonunda absorbandslar 760 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Optizen Pop, Optizen, Kore) okunmuş ve konsantrasyonlar gallik asit eşdeğerine (GAE) göre belirlenmiştir.

3.3.13. İstatistiksel Analizler

Nano-enkapsülasyon koşullarının antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde içeriği üzerine etkisi, the SAS System for Windows 9.0 (SAS Institute Inc., Carry, Kuzey Karolina, ABD) istatistik paket programında, tek yönlü varyans analizi (PROC GLM) kullanılarak $\alpha=0,05$ seviyesinde belirlenmiştir. Post-ANOVA yöntemi olarak ise Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Elektroselin Yöntemiyle Nanolif Üretimi

Yapılan ön denemeler sonucunda üzüm çekirdeği ekstrakt tozu içeren polimer çözeltilerinin nanolif üretim özellikleri ve elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Üzüm çekirdeği ekstrakt tozu içeren polimer çözeltilerinin nanolif üretim özellikleri ve elektriksel iletkenlik değerleri

Polimer	Üzüm Çekirdeği			
	Burdur Dimrit		Antep Karası	
	Nanolif Üretimi	Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	Nanolif Üretimi	Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)
PVA (6%)	Gerçekleşti	35,30±3,86	Gerçekleşti	34,03±8,55
Nişasta (%3)/PVA (%6)	Gerçekleşmedi	60,72±1,72	Gerçekleşmedi	54,27±6,30
Jelatin	Gerçekleşti	67,27±1,88	Gerçekleşti	62,72±2,09
PVA (6%)/ β -SD (1%)	Gerçekleşti	195,03±7,00	Gerçekleşti	198,90±21,93

Üzüm çekirdeği ekstrakt tozu içeren polimerlerin elektriksel iletkenlik değerleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik değeri 5 mS/cm değerinin üstündeki değerlerde nanolif üretimi gerçekleşmediği ve polimer çözelti karışımlarının elektriksel iletkenlik değerlerinin bu değerin altında kaldığı tespit edilmiştir. Polimer çözeltilerde görülen en düşük elektriksel iletkenlik değeri 35,30±3,86 $\mu\text{S/cm}$ olarak, en yüksek elektriksel iletkenlik değeri ise 198,90±21,93 $\mu\text{S/cm}$ olarak ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik nanolif üretiminde etkin parametrelerdendir. Elektroselin işleminin prensibi elektrotlar yardımıyla polimer çözeltideki yüklerin birbirini itmesi ve oluşan jetin uzama ve gerilmesini içerir. Çözelti tam gerilemediğinde boncuk oluşumu görüleceği için çözeltinin elektriksel iletkenliği artarsa jet tarafından daha fazla yük taşımış olur ve boncuk oluşumu engellenerek nanolif üretim gerçekleşmektedir (Çakmak, 2011; Andray, 2008).

PVA polimer çözeltilisine uygulanan voltaj 22,5 kV, akış hızı saatte 1,25 mL ve iğne ucu ile toplayıcı olaka arasındaki mesafe 10 cm olarak işlem parametreleri ön denemeler ile belirlenmiş ve nanolif üretimi sağlanmıştır. PVA’nın polielektrolit ve açık uçlu lineer zincir yapısında olması PVA ve PVA karışımlarından kolayca nanolif üretiminin gerçekleşmesini sağlamaktadır (Okutan, 2013).

Nişasta yapısında %75 amilopektin bulundurmaktadır. Doğal polimer olan nişasta dallanmış zincir yapısı bulundurduğu için nanolif eldesi kolay olmamaktadır. Yapıda bulunan dallanmış yapılar nanolif elde edebilmek için nanolif elde edilen bir polimer

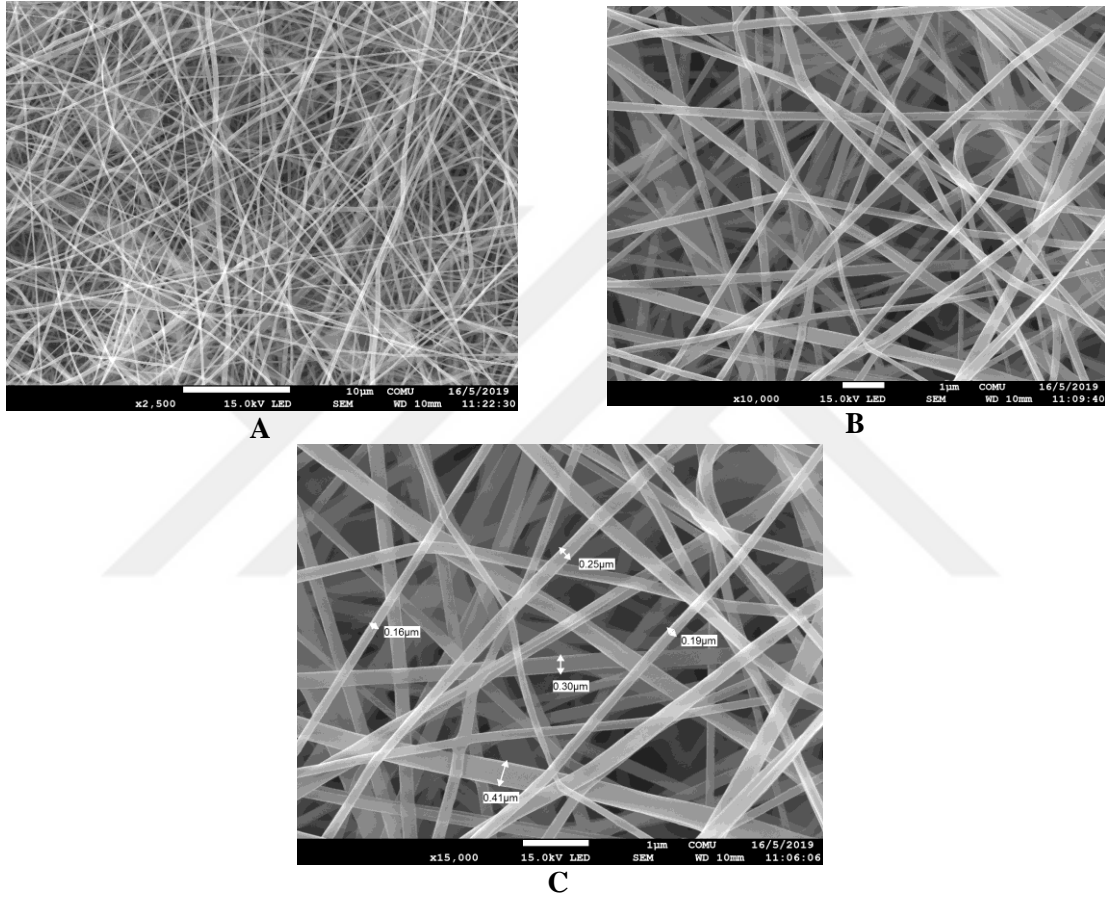
çözültüsüyle karıştırılabilir veya dallanmış yapıları hidrolize etmek gerekmektedir. Başka bir polimer çözültüsü ile karıştırıldığı durumlarda karışımın homojenliği sağlanmalı ve viskozite değerleri elektrospin işlemine göre uygun bir aralıkta olması gerekmektedir. Literatür taraması sonucunda nişastanın %6'lık PVA ve %3'lük nişasta çözültülerinin homojen karıştırılması sonucu elektrospin işlemiyle nanolif üretimini gerçekleştirdiği belirtilmiştir (Terzi, 2013). Çalışmamızda %6'lık PVA ve %3'lük nişasta çözültülerinin hacmen 6:4 oranında üzüm çekirdeği ekstraktlarına ilave edilmesi sonucu elektrospin işlemiyle nanolif üretimi gerçekleşmemiştir. Bunun nedeninin üzüm çekirdeği ekstraktlarının PVA ve nişasta çözültü karışımlarının homojen olarak karışmasını engellediği düşünülmektedir.

Doğal polimerler dallanmış yapıda olduğundan doğal polimerlerden nanolif eldesi kolay gerçekleşmemektedir. Doğal polimerlerden jatinin ise sahip olduğu iyonize olan yan zincirleri nedeniyle sulu çözültülerde kümelenmeyi sağladığı için elektrospin işlemi öncesi yüksek polariteli organik çözücüde çözünmesi gerekmektedir (Dhan vd., 2012). Polimer çözültüsinden nanolif elde edebilmek için jelatin %20'lik asetik asit-su (v/v) çözültüsünde hazırlanmış ve elektrospin işlemi için Tablo 3.2'deki parametreler belirlenerek nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir.

β -SD ile nanolif üretimi farklı polimerlerle kombinasyonu ile gerçekleşmektedir. Çalışmamızda %6'lık PVA ile %1 olarak hazırlanan β -SD ile üzüm çekirdeklerinin nanolif üretimi ile enkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. β -SD'nin PVA'ya dahil edilmesiyle hazırlanan polimer çözültünün elektriksel iletkenliği artmıştır bu da β -SD'nin iyi bir iletken olduğunu bize göstermektedir. Peng vd. (2016)'nin yaptığı bir çalışmada PVA, tarçın uçucu yağı ve β -SD sırasıyla hacmen 6:2:1 olacak şekilde çözültü hazırlanmıştır ve hazırlanan çözültünün elektriksel iletkenliği 471 μ S/cm olarak ölçülmüştür. Üzüm çekirdeğinin nano-enkapsülasyon işleminde ise hazırlanan PVA/ β -SD çözültülerinin elektriksel iletkenliklerinin bu çalışmaya göre düşük olmasının nedeni kullanılan materyalin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

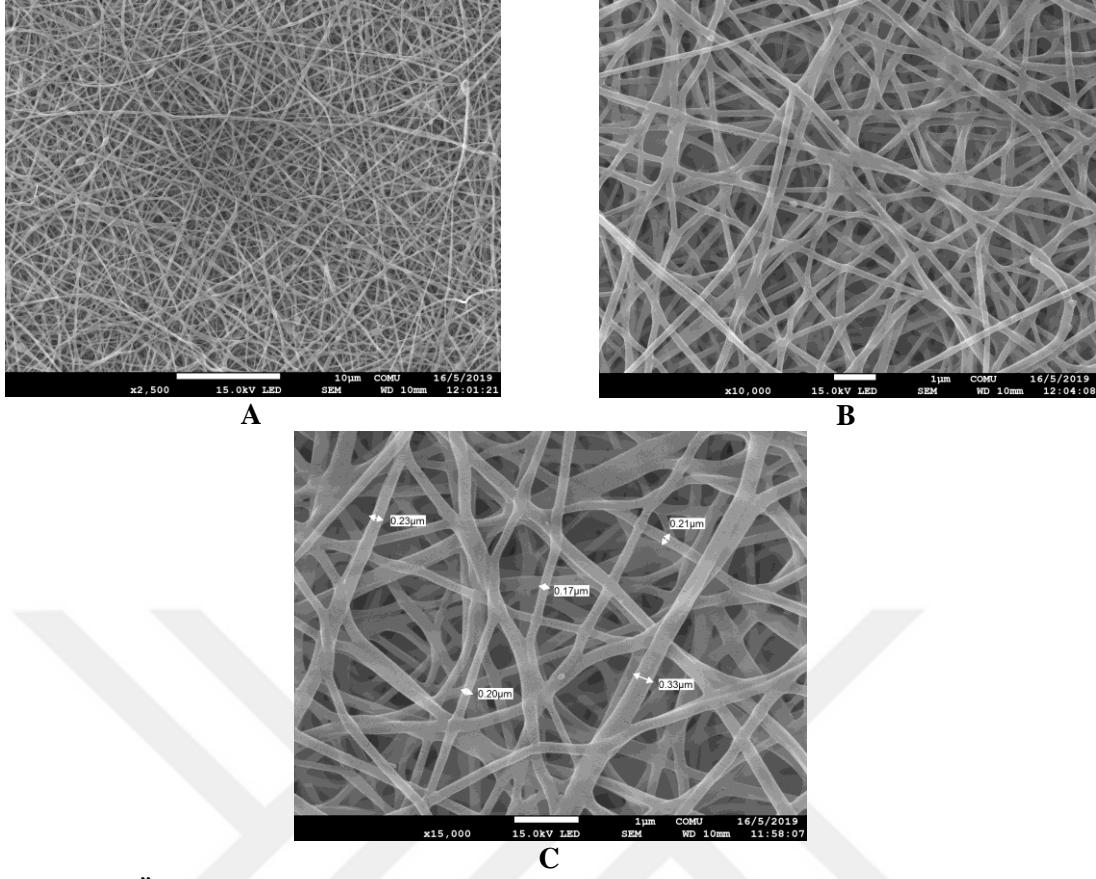
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları

Burdur Dimrit ÜÇE'nin farklı polimerler ile elektrospın işlemi kullanılarak nanolifler elde edilmiştir. ÜÇE'nin jelatin ile enkapsülasyonu sonucu elde edilen nanoliflerin SEM görüntülerinin farklı büyütme oranları Şekil 4.1'de verilmiştir. SEM görüntülerine göre elde edilen üzüm çekirdeğinin nano-enkapsülasyonu sonucu nanoliflerin ortalama çaplarının $0,18\pm0,07$ μm olduğu belirlenmiştir.



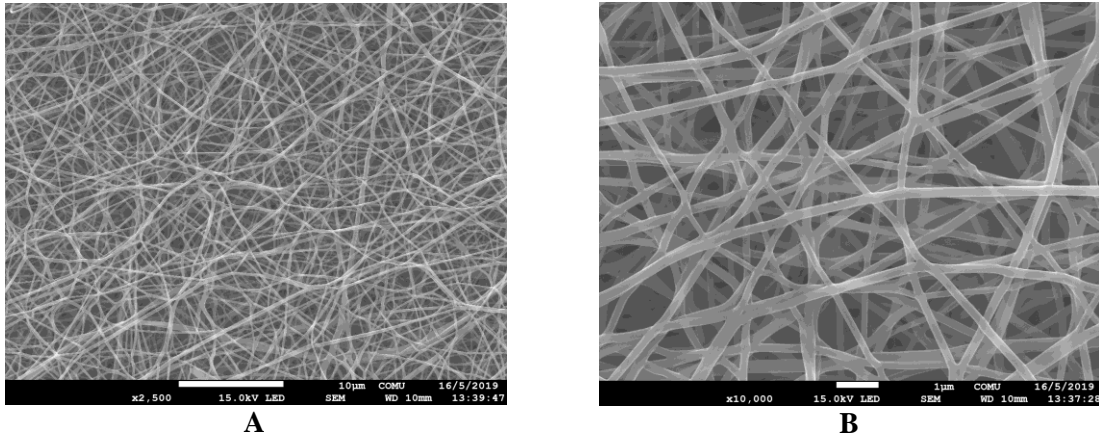
Şekil 4.1. Üzüm çekirdeği ekstraktlı jelatin nanolifinin farklı büyütme oranlarının SEM görüntüleri (Nanoliflerin (A) 2500, (B) 10000 ve (C) 15000 kat büyütülmüş halleri)

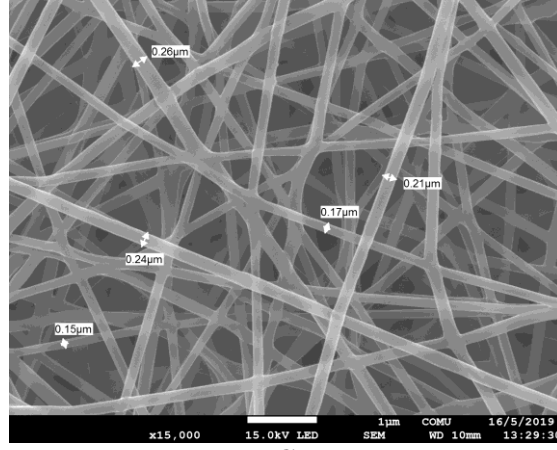
ÜÇE'nin PVA ile enkapsülasyonu sonucu elde edilen nanoliflerin SEM görüntülerinin farklı büyütme oranları Şekil 4.2'de verilmiştir. SEM görüntülerine nanolif çaplarının ortalama $0,17\pm0,06$ μm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. Üzüm çekirdeği ekstraktlı PVA nanolifinin farklı büyütme oranlarının SEM görüntüleri (Nanoliflerin (A) 2500, (B) 10000 ve (C) 15000 kat büyütülmüş halleri)

Şekil 4.3'te ise ÜÇE'nin PVA(%6)/β-SD(%1) ile enkapsülasyonu sonucu elde edilen nanoliflerin SEM görüntülerinin farklı büyütme oranları verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerine göre nanoliflerin ortalama çapının $0,18\pm 0,04$ µm boyutunda olduğu belirlenmiştir.





C

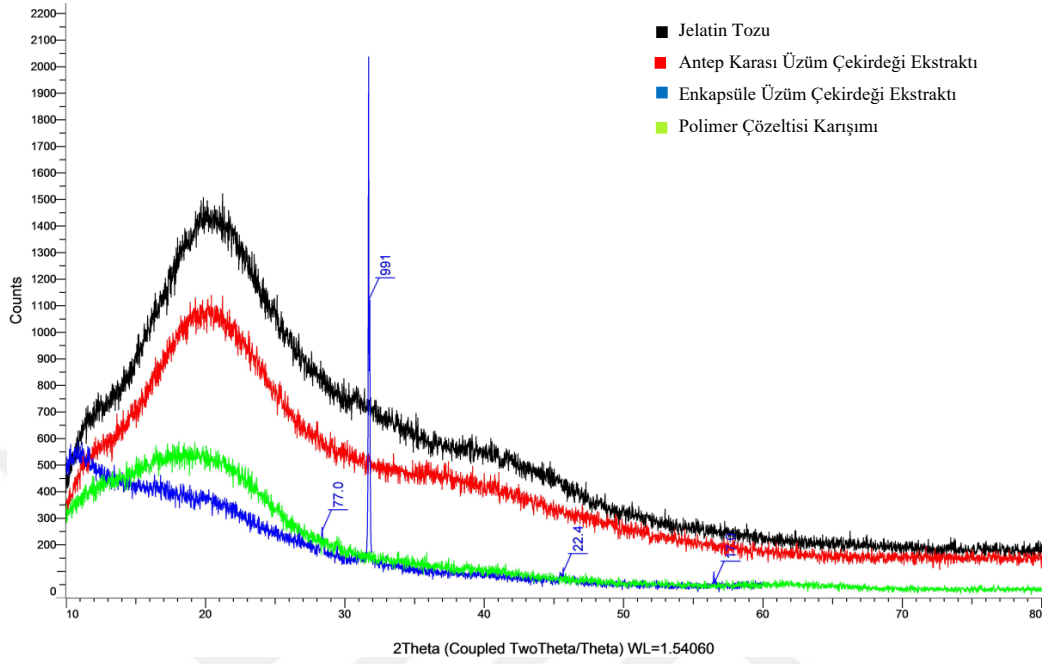
Şekil 4.3. Üzüm çekirdeği ekstraktlı PVA(%6)/β-SD (%1) nanolifinin farklı büyütme oranlarının SEM görüntüleri (Nanoliflerin (A) 2500, (B) 10000 ve (C) 15000 kat büyütülmüş halleri)

Her bir enkapsülasyon işlemi için 2500, 10000 ve 15000 kat oranlarında büyütme yapılarak üzüm çekirdeklerinin farklı polimerlerle nano-enkapsülasyonu SEM yöntemiyle incelenmiştir. Görüntüler incelendiğinde ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu sonucu elde edilen nanoliflerin ortalama boyutlarının 0,17 ile 0,18 μm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Nanoliflerin boyutları incelendiğinde genel olarak en küçük çaplarda elde edilen nanolifin PVA polimeriyle enkapsülasyon işleminde oluştuğu belirlenmiştir. Jelatin polimeri ve PVA/β-SD polimer karışımının ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda oluşan nanolif çaplarının aynı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde PVA ve PVA/β-SD ile enkapsüle edilen ÜÇE'nin SEM görüntülerinin ağ yapılarında benzerlik olduğu ve bu benzerliğin kaynağının PVA/β-SD polimer çözeltisinde ağırlıklı olarak PVA bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

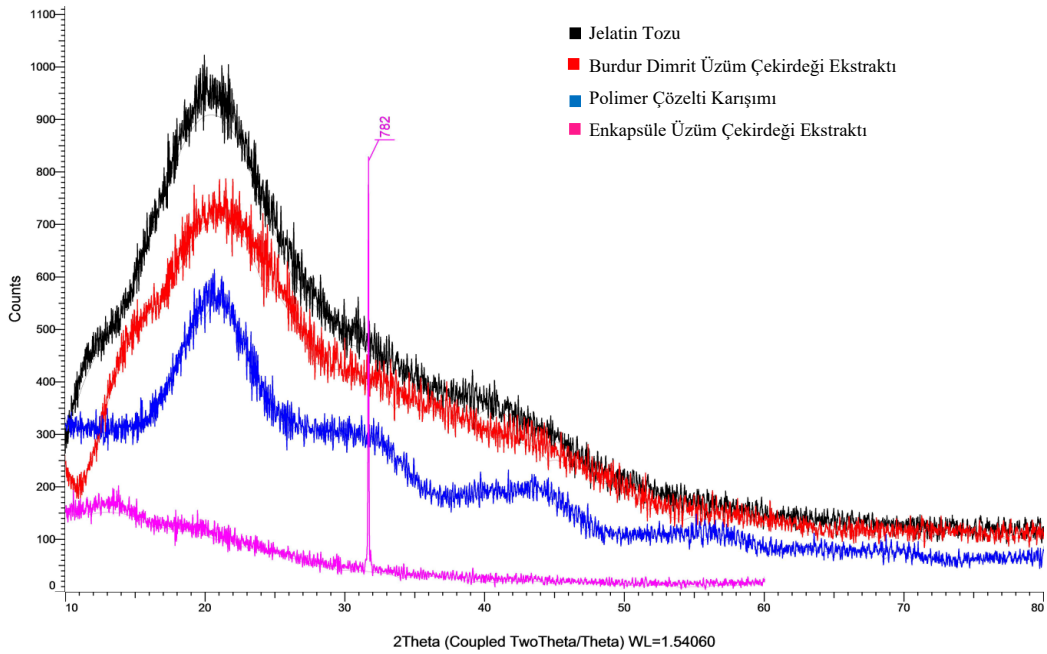
4.3. X-Işını Kırınımı Sonuçları

Amorf yapıda olan Antep karası ÜÇE ve jelatin polimerinin XRD spektrumları $2\Phi \cong 20^\circ$ 'de karakteristik özellik gösterdiği görülmüştür. Polimer çözeltisinin karakteristik spektrumu ise $2\Phi \cong 19^\circ$ 'dir (Şekil 4.4). Burdur Dimrit ÜÇE'nin karakteristik XRD spektrumuna ise $2\Phi \cong 21^\circ$ 'de rastlanmıştır. Jelatin ve polimer çözeltisinin $2\Phi \cong 20^\circ$ 'de XRD karakteristik spektrum gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Antep Karası ve Burdur Dimrit ÜÇE'nin amorf yapısı, jelatin polimeriyle nano-enkapsüle üzüm çekirdeğinde

kristal yapıya eğilim gösterdiği ve karakteristik özelliğini yitirdiği görülmüştür. Bu da yapının değiştiğinin göstergesidir.

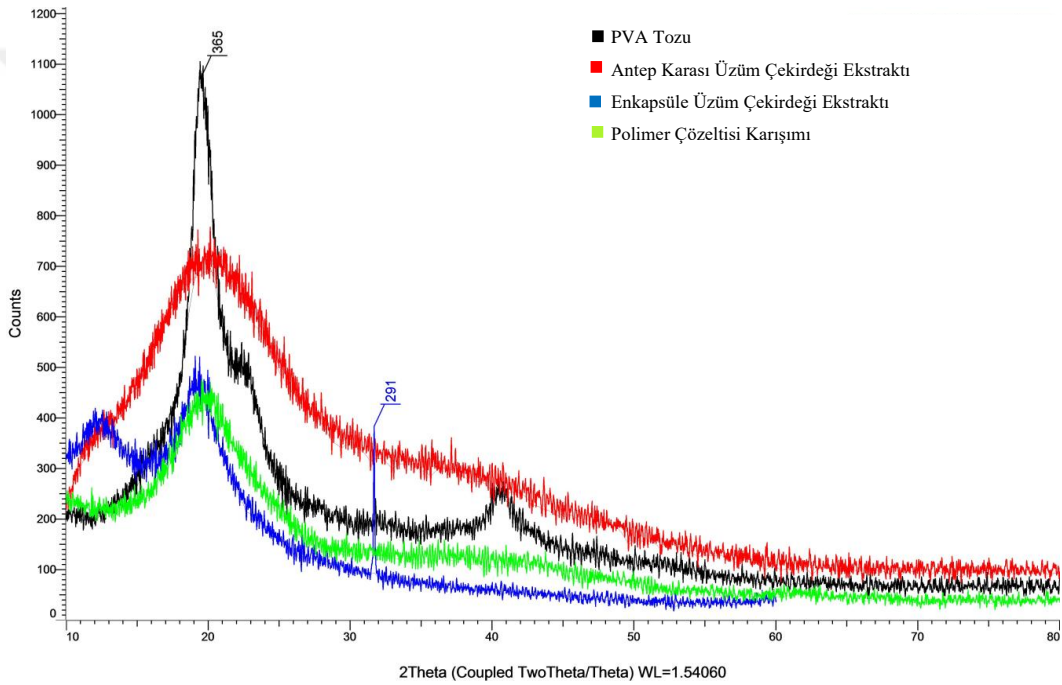


Şekil 4.4. Antep Karası üzüm çekirdeği ekstraktı, jelatin polimeri, polimer çözelti karışımı ve jelatin polimeriyle nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları

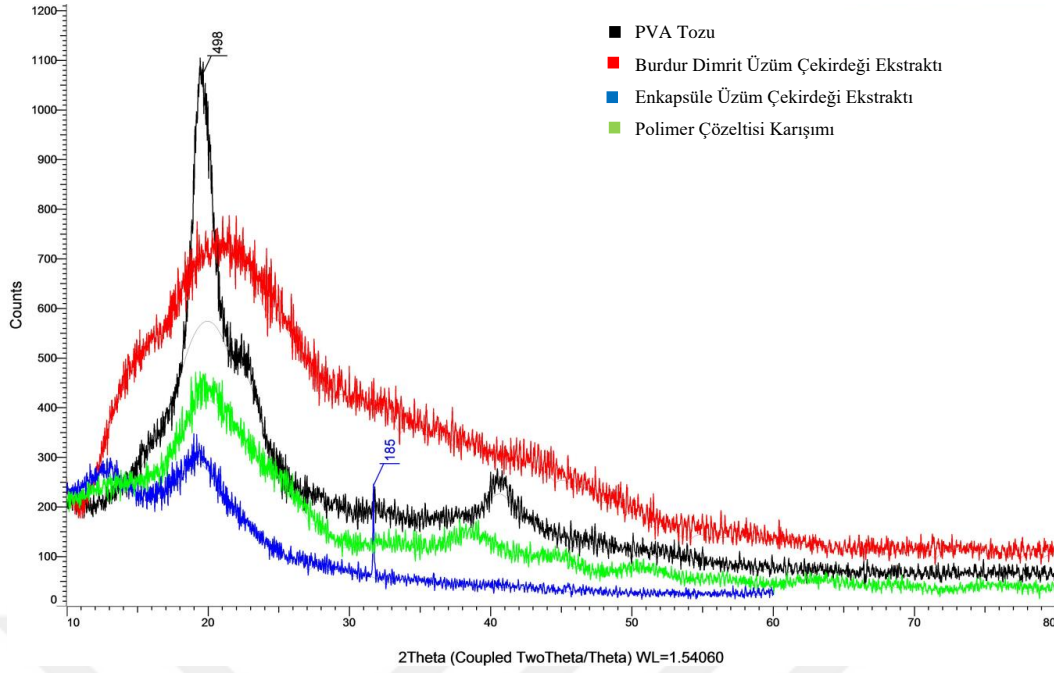


Şekil 4.5. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktı, jelatin polimeri, polimer çözelti karışımı ve jelatin polimeriyle nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları

Antep Karası ÜÇE ve PVA polimerinin XRD karakteristik spektrumlarının $2\Phi \cong 20^\circ$ olduğu (Şekil 4.6), Burdur Dimrit ÜÇE'nin karakteristik XRD spektrumunun $2\Phi \cong 21^\circ$ 'de (Şekil 4.7), PVA polimeri ve polimer çözelti karışımının XRD karakteristik spektrumlarının $2\Phi \cong 20^\circ$ 'de olduğu tespit edilmiştir. Antep Karası ve Burdur Dimrit ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu ile oluşan XRD spektrumunda yarı kristal yapıya eğilimli olduğu görülse de Antep Karası ÜÇE'nin $2\Phi \cong 20^\circ$ 'de koruduğu, Burdur Dimrit ÜÇE'nin $2\Phi \cong 19^\circ$ 'ye karakteristik spektrumlarını kaydığı ve $2\Phi \cong 13^\circ$ civarında farklı bir yapının varlığı tespit edilmiştir. Hazırlanan polimer çözeltisinde ise ÜÇE'nin amorf yapısının korunduğu belirlenmiştir.

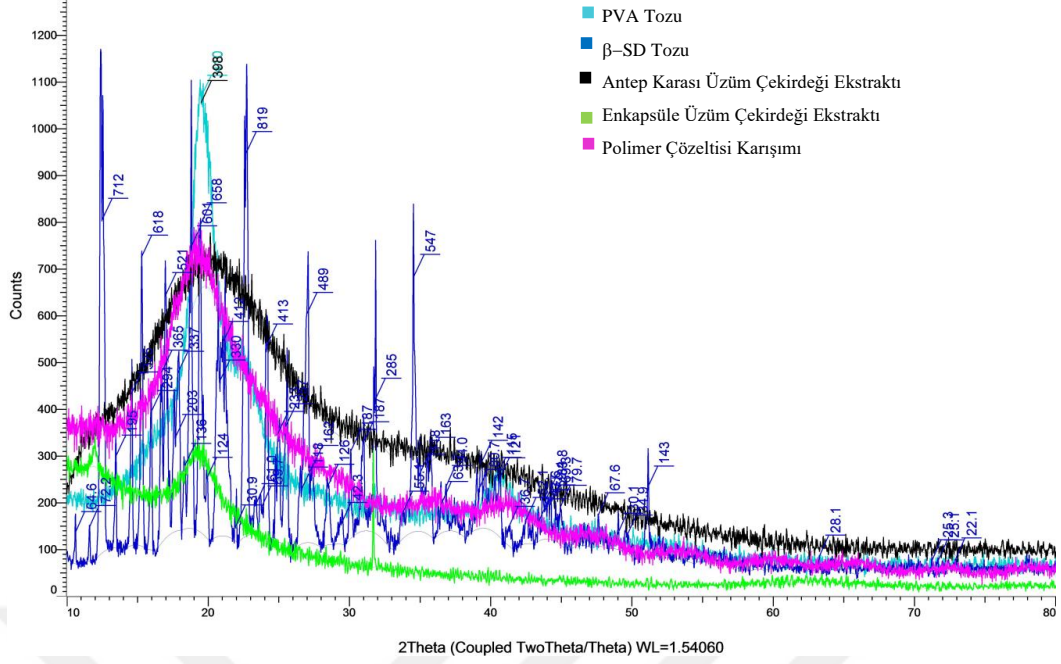


Şekil 4.6. Antep Karası üzüm çekirdeği ekstraktı, PVA polimeri, polimer çözelti karışımı ve PVA polimeriyle nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları

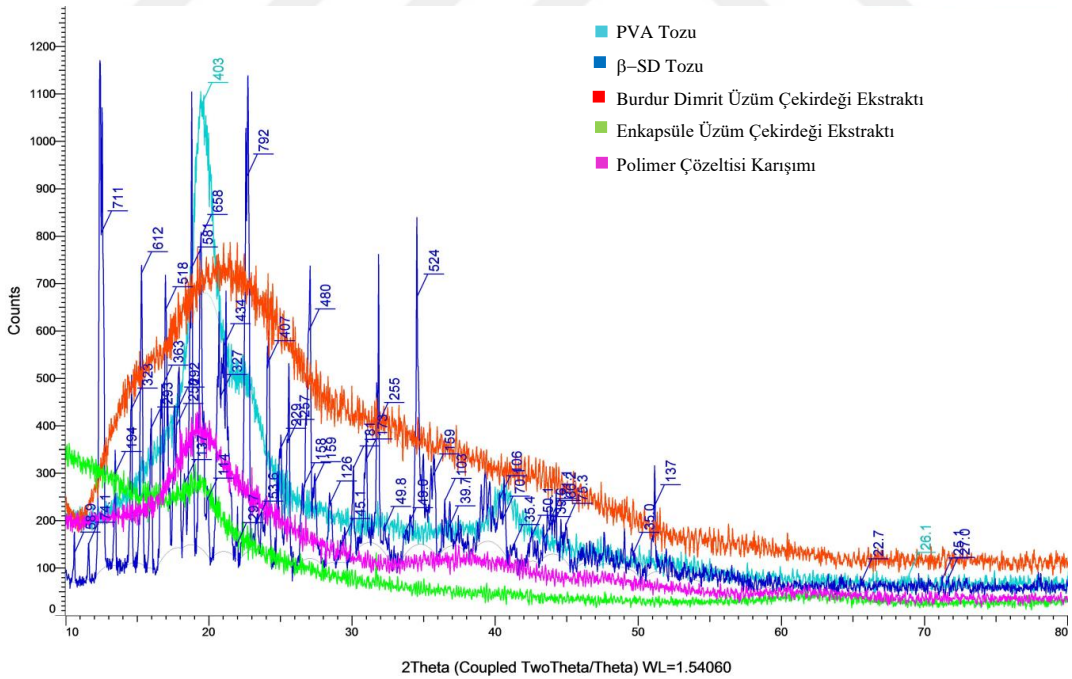


Şekil 4.7. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktı, PVA polimeri, polimer çözelti karışımı ve PVA polimeriyle nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları

β -SD'nin birçok yerde XRD spektrumu vermesi yapısının kristal olmasından kaynaklanmaktadır. Amorf yapıda olan Antep Karası ÜÇE, PVA polimeri ve polimer çözeltisinin XRD spektrumunun $2\Phi \cong 20^\circ$ olduğu (Şekil 2.8), Burdur Dimrit ÜÇE'nin XRD spektrumunun $2\Phi \cong 21^\circ$ 'de olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.9). Antep Karası ve Burdur Dimrit ÜÇE'nin amorf yapısının PVA/ β -SD polimer karışımıyla nano-enkapsülasyonunda $2\Phi \cong 20^\circ$ ve $2\Phi \cong 19^\circ$ 'de korunduğu belirlenmiştir. Antep Karası ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda $2\Phi \cong 12^\circ$ civarında farklı bir yapının varlığı tespit edilmiştir. Hazırlanan polimer çözeltisinde ise ÜÇE'nin amorf yapısını koruduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Antep Karası üzüm çekirdeği ekstraktı, PVA polimeri, β -SD polimeri, çözelti karışımı ve PVA/ β -SD polimer karışımıyla nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları



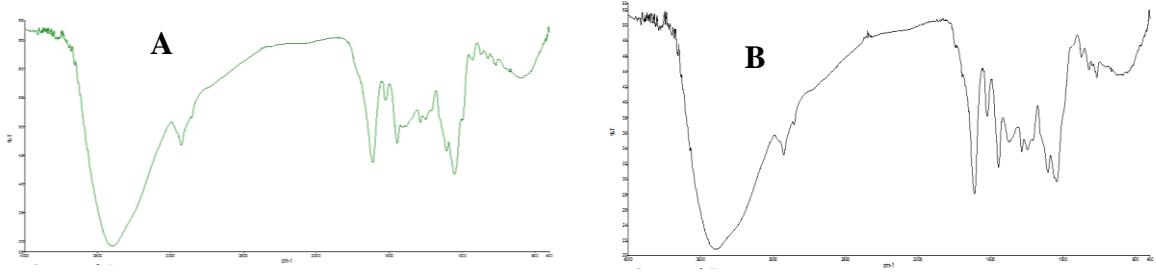
Şekil 4.9. Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktı, PVA polimeri, β -SD polimeri, çözelti karışımı ve PVA/ β -SD polimer karışımıyla nano-enkapsüle üzüm çekirdeği ekstraktına ait XRD spektrumları

Amorf yapıdaki ÜÇE'nin farklı polimerler (jelatin (amorf yapıda), PVA (kristal yapıya eğilimli) ve PVA/ β -SD (β -SD kristal yapıda)) ile nano-enkapsülasyonu sonucunda enkapsüle ÜÇE'nin kristal yapıya doğru eğilim gösterdiği belirlenmiştir.

Vanilinin elektrospin işlemiyle enkapsülasyonunda PVA polimeri, ve PVA polimerlerinin farklı SD (α , β ve γ) polimer karışımlarıyla enkapsülasyon işleminde kullanılması sonucu enkapsüle ürünlerin XRD spektrumlarında değişimler olduğu ve vanilinin fonksiyonel spektrumunu koruyamadığı tespit edilmiştir (Kayaci ve Uyar, 2012). α , β ve γ -SD ile enkapsüle edilen timolün XRD spektrumunun da herhangi bir karakteristik özellik göstermediği tespit edilmiştir (Celebioglu vd., 2018). Gliadinin elektro püskürtme ve elektrospin işlemlerine maruz bırakılması sonucu elde edilen ürünlerden ve gliadin tozunun XRD spektrumları incelenmiştir. Amorf yapıda olan gliadin elektrospin işlemleri sonrasında XRD kırınım desenindeki amorf yapısında kaymalar olduğunu belirlenmiştir (Sharif vd., 2019). XRD deseni üzerine elektrospin işleminin etki ettiği çalışmamızda da belirlenmiş ve elde edilen nano-enkapsüle ÜÇE'nin XRD spektrumlarının kristal yapıya eğilimli olduğu tespit edilmiştir. ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu sonucu elde edilen XRD spektrumları incelendiğinde jelatin ile nano-enkapsülasyonunda ÜÇE'nin fonksiyonel grubunun kaybolduğu gözlemlenmiştir. ÜÇE'nin PVA ve PVA/ β -SD polimer karışımıyla enkapsülasyonunda ise fonksiyonel spektrumunun korunduğu belirlenmiştir.

4.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları

Antep Karası ve Burdur Dimrit ÜÇE'ye ait FTIR spektrumları Şekil 4.10'da görülmektedir. ÜÇE'ye ait FTIR spektrumlarının fonksiyonel grupları ise Tablo 4.3'te verilmiştir. ÜÇE'nin FTIR spektrumları incelendiğinde 3399, 2927, 1748, 1612, 1522, 1415, 1285, 1105, 1050, 588 cm^{-1} 'de üzüm çekirdeğinin karakteristik bantları görülmektedir bu veriler diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Mohansrinivasan vd., 2015; Xu vd., 2015). Üzüm posası ve üzüm çekirdeği yağının FTIR spektrumlarının incelendiği bir çalışmada üzüm posası ve üzüm çekirdeği yağının karakteristik özelliklerinin benzer olduğu belirlenmiştir (Seçilmiş Canbay ve Bardakçı, 2011). Antep Karası ve Burdur Dimrit ÜÇE'nin de FTIR spektrumları incelendiğinde fonksiyonel gruplarının benzer olduğu belirlenmiştir.

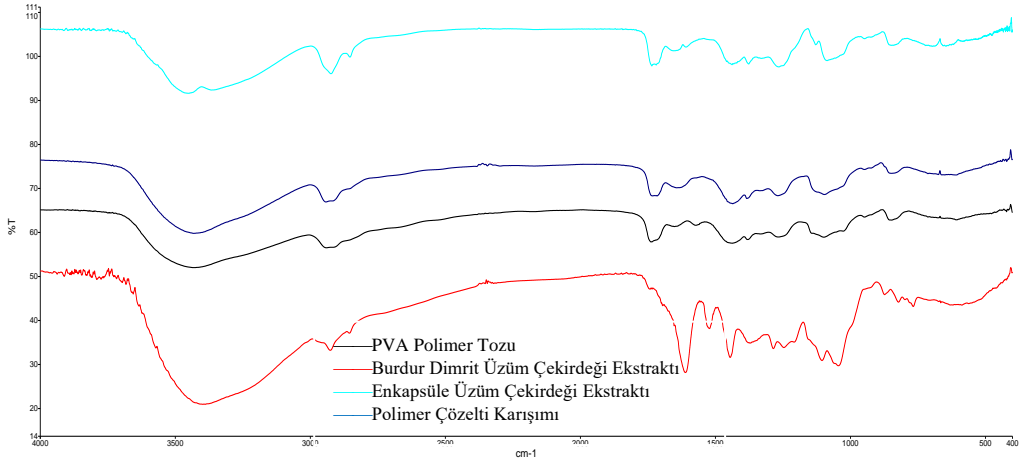


Şekil 4.10. Üzüm çekirdeği ekstraktlarına ait FTIR spektrumları (A: Antep Karası üzüm çekirdeği ekstraktı, B: Burdur Dimrit üzüm çekirdeği ekstraktı)

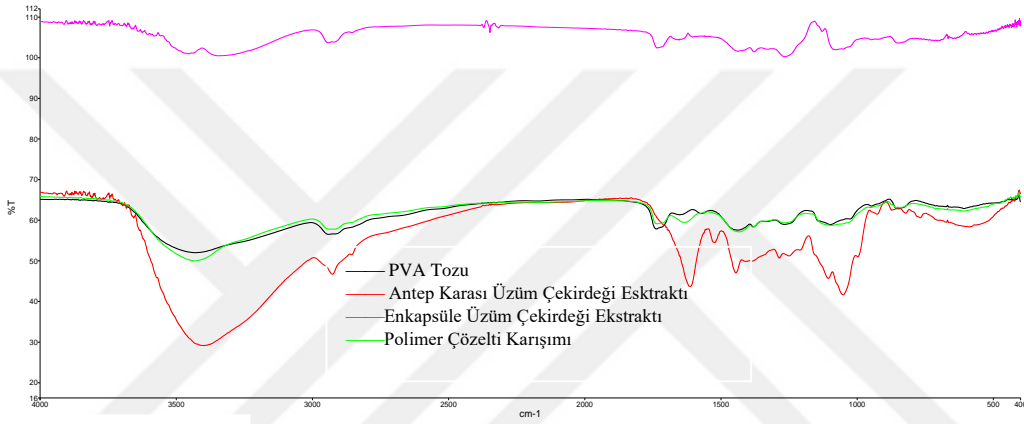
Tablo 4.2. Üzüm çekirdeği ekstraktının fonksiyonel grupları

Spektrum (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Kaynak
3399	Hidroksil grubuna ait (OH) titreşimi ve cis çift bağının CH (=CH) titreşimi	Montaño-Leyva vd. (2011)
2927	Asimetrik ve simetrik metilen (CH ₂) bantlarının gerilmesi	Seçilmiş Canbay ve Bardakçı (2011)
1748	Karbonil kaynaklı C=O titreşimi	Tezbaşaran (2011)
1612-1522	Siklobenzenin titreşimi	Xu vd. (2014)
1445	CH ₃ ve CH ₂ alifatik grupların eğilme titreşimi	Mohansrinivasan vd. (2015)
1285-1050	Esterlerin C-O germe titreşimi	Seçilmiş Canbay ve Bardakçı (2011)
1105	-CH yağ asitlerini bükme titreşimi	Mohansrinivasan vd. (2015)
588	Zayıf bantların oluşturduğu titreşimler	Xu vd. (2014)

ÜÇE, PVA tozu, hazırlanan polimer çözeltisi ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 4.11’de görülmektedir. PVA tozuna ait FTIR spektrumları incelendiğinde 3431, 2919, 1738, 1436, 1097, 847, 605 cm⁻¹’de PVA tozunun karakteristik özellikleri görülmektedir. Bu spektrumlarda sırasıyla OH, alkil gruplarına ait CH₂ gerilmesi, CO gerilme bandı, CH₃ ve CH eğilme bandları, CO ve CC absorpsiyon bantları PVA’nın karakteristik özelliklerini verir ve bu özellikler literatür ile uyum sağlamaktadır (Söylemez, 2016; Ding vd., 2010; Toskas vd., 2011). PVA polimeriyle Burdur Dimrit ve Antep Karası ÜÇE’nin nano-enkapsülasyonunda FTIR spektrumlarını koruduğu belirlenmiştir.



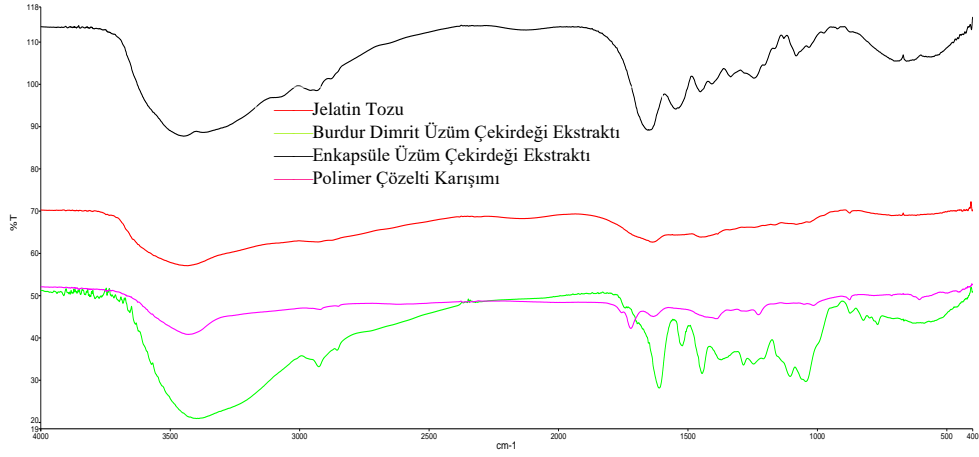
A



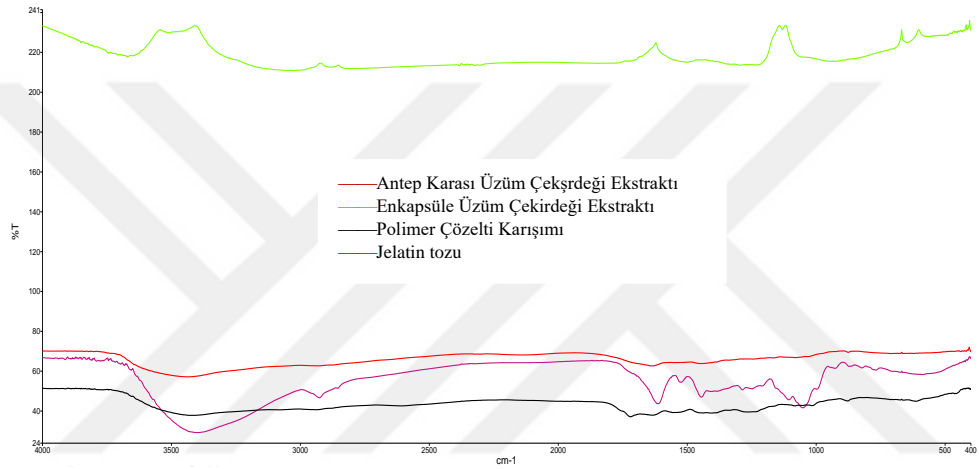
B

Şekil 4.11. Üzüm çekirdeği ekstraktlarının (A:Burdur Dimrit üzüm çekirdeği örneği, B: Antep Karası üzüm çekirdeği örneği), PVA tozunun, polimer çözeltilerinin ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları

ÜÇE, jelatin tozu, hazırlanan polimer çözeltisi ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 4.12’de verilmiştir. Jelatin tozuna ait FTIR sonuçlarında 3434 cm⁻¹ spektrumu HB ile birlikte NH gerginliği ve 1636 cm⁻¹ spektrumunda ise Amid I, CO ve CN germe absorpsiyon bantları belirlenmiştir. Bu spektrumlar farklı tip jelatin spektrumlarının fonksiyonlarıyla uyum sağlamaktadır (Pranoto vd., 2007; Muyonga vd., 2004; Almeida vd., 2012).



A

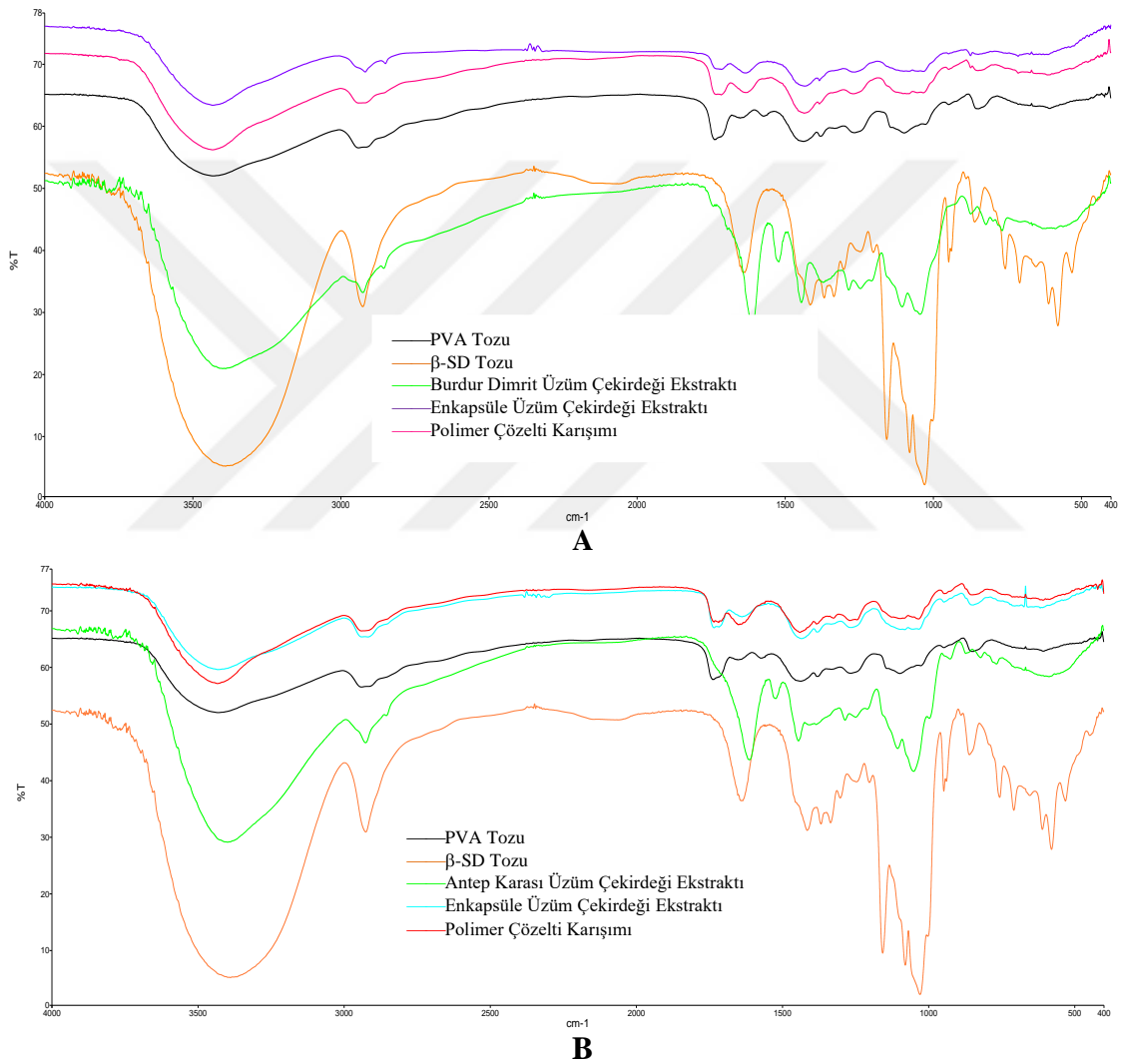


B

Şekil 4.12. Üzüm çekirdeği ekstraktlarının (A:Burdur Dimrit üzüm çekirdeği örneği, B: Antep Karası üzüm çekirdeği örneği), jelatin tozunun, polimer çözeltilerinin ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları

Jelatin polimeriyle Burdur Dimrit ve Antep Karası ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda FTIR spektrumlarına bakıldığında ÜÇE'ye ait bazı piklerin kaybolduğu ya da pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Buda Antep Karası ve Burdur Dimrit ÜÇE'deki bileşenlerin yapısında değişim olduğunun göstergesidir. Aynı zamanda jelatin tozunun FTIR spektrumları ile hazırlanan polimer çözeltisi arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Bu farklılığın ise polimer çözeltisinde kullanılan çözücünün %20'lik asetik asit-su karışımı ile hazırlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, çünkü %20'lik asetik asit çözeltisi jelatinin yapısının değiştirerek daha lineer formda olmasını sağlamaktadır (Dhan vd., 2012).

ÜÇE'nin PVA ve β -SD ile nano-enkapsülasyonunda kullanılan PVA ve β -SD tozu, hazırlanan polimer çözeltisi ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 4.13'te verilmiştir. PVA spektrumlarının karakteristikleri önceden verildiği gibidir. β -SD'nin FTIR spektrumları incelendiğinde basit ve zayıf karışık spektrumlar ortaya çıkmıştır ve en geniş spektruma ait olan kısımlar 3313 cm^{-1} spektrumu karakteristik olarak baskındır ve OH grubu titreşimler gerçekleşir. 2929 ve 1658 cm^{-1} CH grubu gerilmeler görülür ve 1079 cm^{-1} C-O-C etkileşimlerine rastlanmaktadır (Mohan vd., 2012; Topal, 2015).

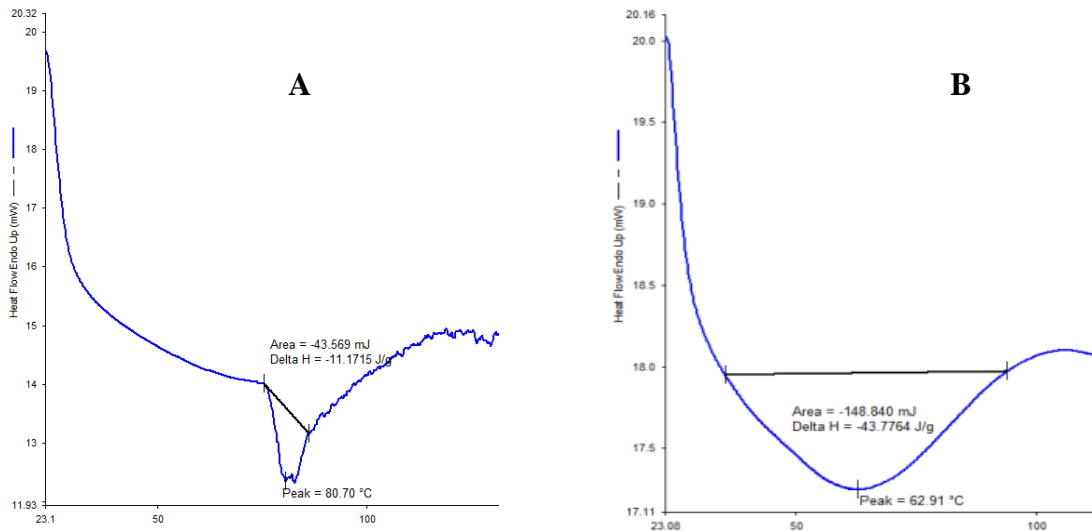


Şekil 4.13. Üzüm çekirdeği ekstraktlarının (A: Burdur Dimrit üzüm çekirdeği örneği, B: Antep Karası üzüm çekirdeği örneği), PVA ve β -SD tozunun, polimer çözeltilerinin ve elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları

Burdur Dimrit ve Antep Karası ÜÇE'nin PVA ve β -SD ile nano-enkapsülasyonunda FTIR spektrumları incelendiğinde ÜÇE'ye ait bazı piklerin şiddetinin azaldığı ve spektrumların korunduğu belirlenmiştir.

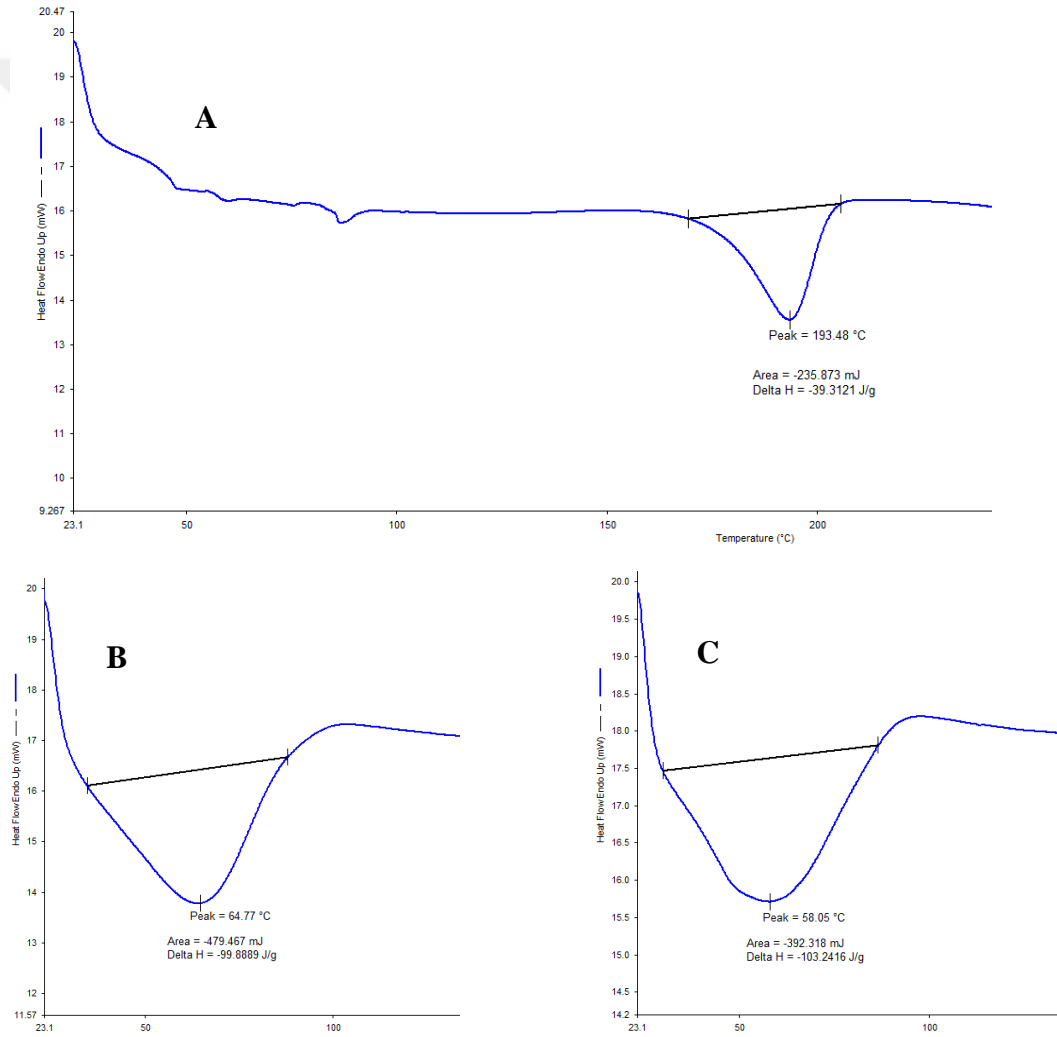
4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçları

Üzüm çekirdeği ekstraktları, nano-enkapsülasyonda kullanılan polimerler ve elektrospin işlemiyle elde edilen enkapsüle ürünün termal özelliklerinin belirlenmesi için DSC kullanılmıştır. DSC, moleküler enkapsülasyonun başarılı olup olmamasında; termal analizin ise içerik komplekslerinin tespitinde faydalı olduğu literatürde bildirilmiştir (Brown vd., 2002; Pose-Vilarnovo vd., 2002). DSC spektrumları örneğin kütlesine, kimyasal veya fiziksel olayın entalpisine, maddenin ısı iletkenlik ve ısı dağılım faktörlerine bağlıdır (Taneri, 2004). ÜÇE'lere ait DSC ölçümlerinin ekzotermik ve endotermik ısı akışına sahip olduğu belirlenmiş ve DSC grafikleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Ekstraktların DSC grafiklerinin farklı olması kullanılan üzüm çekirdeğinin farklı türlerde olması, yetiştirilme koşullarının yanında Antep Karası üzüm çekirdeğinin şarap atığı olması nedeni ile şarap üretimi esnasında fermantasyona uğraması sonucu yapısında meydana gelen değişimlerden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



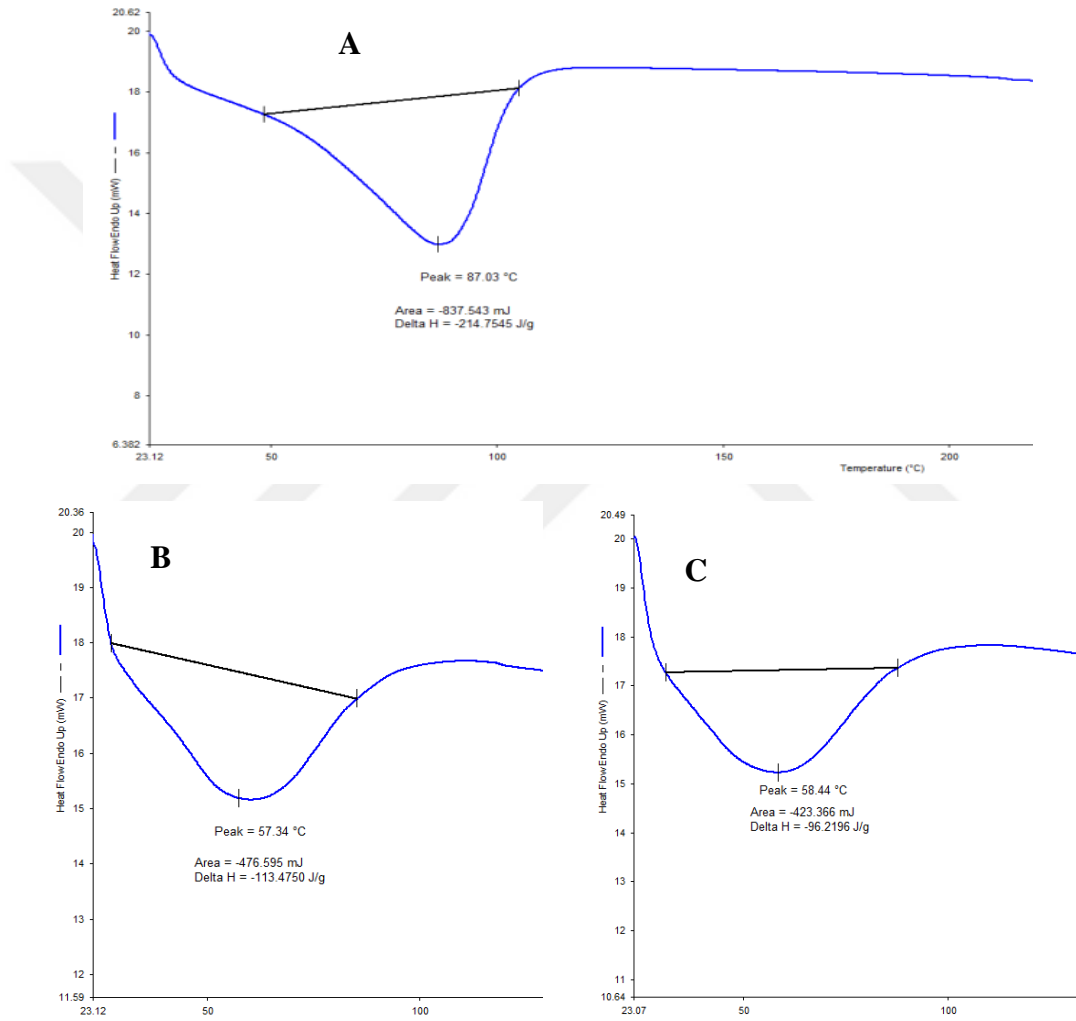
Şekil 4.14. Antep Karası (A) ve Burdur Dimrit (B) üzüm çekirdeği ekstraktlarına ait DSC grafikleri

ÜÇE'nin enkapsüle etmede kullanılan PVA polimeri ve bu polimer ile nano-enkapsülasyon sonucu elde edilen nanoliflerin DSC grafiklerinde endotermik ısı akışı olduğu Şekil 4.15'te görülmektedir. PVA polimer tozunun DSC grafiklerinin endotermik ve ekzotermik eğilim gösterdiği piklere literatürde rastlanmış olup PVA polimeri ile elde edilen nanoliflerin ısı akışının aynı eğilimde olduğu belirlenmiştir (Ding vd., 2002; Hadad ve Goli 2018; Lemma vd., 2015). ÜÇE'nin PVA polimeriyle nano-enkapsülasyonunda elde edilen ürün ile ÜÇE'nin yapısındaki erime noktalarının farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu da ÜÇE'nin yapısının değiştiğinin göstergesidir. Yaklaşık olarak benzer sıcaklık aralığında pik oluşumuna rastlandığı DSC grafiklerinde de görülmektedir.



Şekil 4.15. PVA polimeri (A), PVA polimeriyle enkapsüle edilen Antep Karası (B) ve Burdur Dimrit (C) üzüm çekirdeği ekstraktlarının DSC grafiği

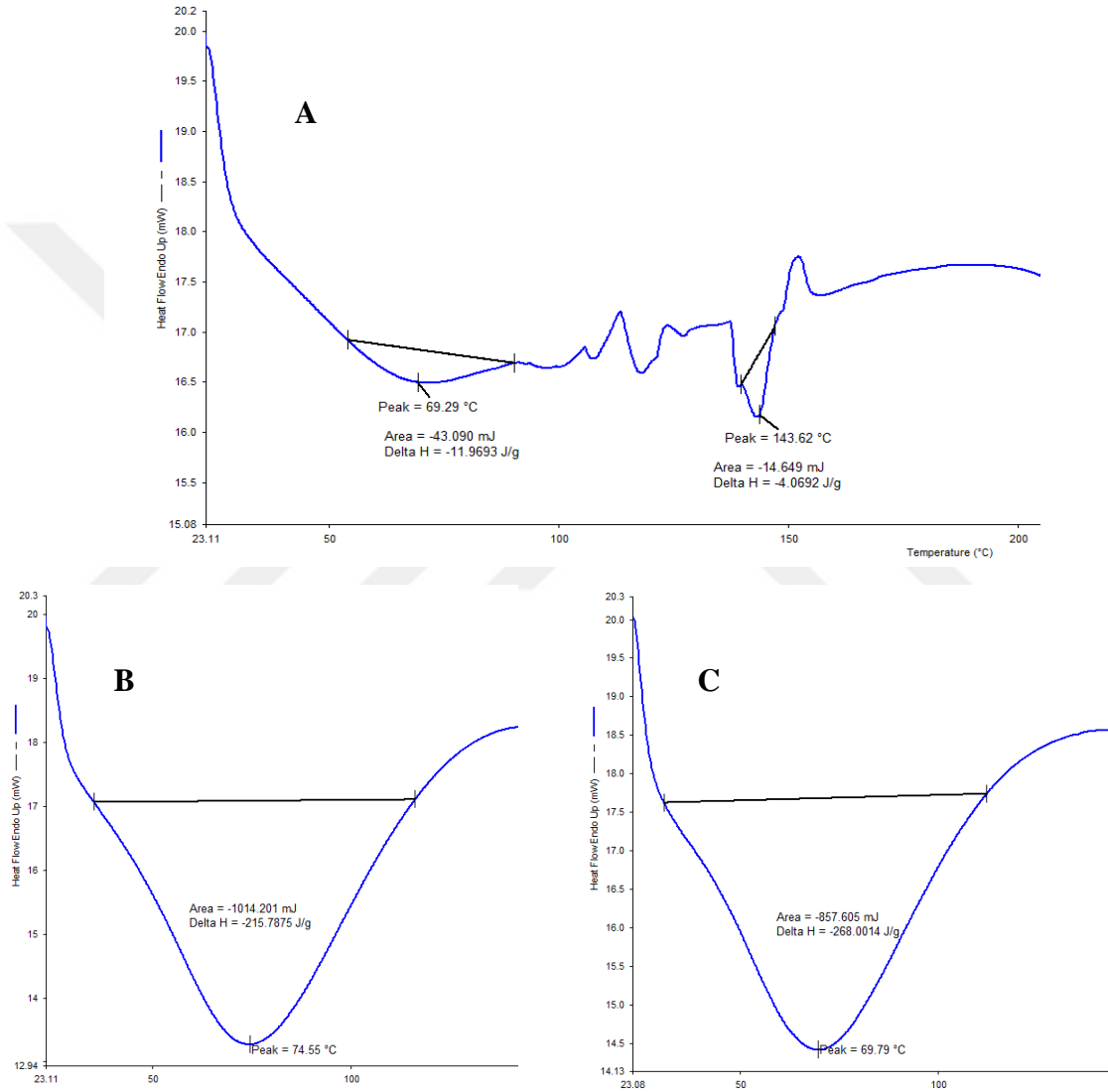
ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda kullanılan β -SD polimerleri ve PVA/ β -SD polimer karışım çözeltisiyle enkapsüle edilen ÜÇE'nin nano-enkapsülasyon işlemi sonucu elde edilen nano-enkapsüle ürünlerin DSC grafiklerinin endotermik olduğu Şekil 4.16'da görülmektedir. Ficarra vd. (2002) yaptığı çalışmada β -SD polimer tozu DSC spektrumunun ısıl hareketi çalışmamızla benzer bulunmuştur. ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda ÜÇE ile enkapsüle ürün yapısının erime noktaları farklılık göstermesi enkapsülasyon işleminde ÜÇE'nin yapısının değiştiğinin göstergesidir.



Şekil 4.16. β -SD polimeri (A), PVA/ β -SD ile enkapsüle edilen Antep Karası (B) ve Burdur Dimrit(C) üzüm çekirdeği ekstraktlarının DSC grafikleri

ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda kullanılan jelatin polimerinin DSC grafiği ve ÜÇE'nin jelatin polimeriyle nano-enkapsülasyonu sonucunda elde edilen nanoliflerin DSC grafikleri Şekil 4.17'de görülmektedir. Literatürde taraması sonucunda farklı kaynaklardan

elde edilen jelatinlerin DSC grafiklerinin de farklılık gösterdiği belirlenmiştir (Cheow vd., 2007; Pranato vd., 2007; Rahman vd., 2008). Nanolif üretiminde kullanılan %15'lik jelatin çözeltisinin DSC spektrumlarının endotermik ısı akışı gösterdiği görülmüştür (Terzi, 2013). ÜÇE'nin jelatin polimeriyle nano-enkapsülasyonunda enkapsüle ürün ile ÜÇE'nin erime noktası arasında farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu da ÜÇE'nin yapısının değiştiğinin göstergesidir.



Şekil 4.17. Jelatin polimeri (A), jelatin polimeriyle enkapsüle edilen Antep Karası (B) ve Burdur Dimrit (C) üzüm çekirdeği akstraktlarının DSC grafikleri

Erime noktası bir malzemenin karakteristik özelliği olup, yapıya ait endotermik bir faz geçişidir. Isı absorblanması ile, moleküller arasındaki Kohesif Kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirlerinin üzerinden kaymaya başlayarak viskoz sıvı özelliği gösterir.

Erime işlemi küçük moleküllü bileşiklerde sabit sıcaklıklarda gözlenirken, polimerlerde bir sıcaklık aralığında gözlenmektedir. Bunun nedeni polimer yapında bulunan zincirler arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunluklarda olmasıdır. Termal geçişler erime noktasının belirlenmesinde örneğin morfolojik özelliklerine bağlıdır. Erime noktası ve pik alanı ile hesaplanan erime enerjisi malzeme tanımlanmasında önem taşımaktadır (Mergen, 2012).

DSC analizi ile belirlenen ÜÇE, polimerler ve nanoliflere ait erime noktaları Tablo 4.3'te verilmiştir. ÜÇE, polimerler ve nanoliflere ait erime noktaları incelendiğinde elektrospin işleminin ve kullanılan polimerlerin ÜÇE'nin nano-enkapsüle edilmesiyle erime noktası üzerinde değişikliklere sebep olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.3. Üzüm çekirdeği ekstraktı, polimerler ve nanoliflere ait erime noktaları

Örnek	Erime Noktası (°C)	
	Burdur Dimrit	Antep Karası
Üzüm Çekirdeği Ekstraktı	62,91	80,70
PVA Polimeri	193,48	193,48
PVA ile Nano-Enkapsüle Ekstrakt	58,05	64,77
β -SD Polimeri	87,03	87,03
PVA/ β -SD ile Nano-Enkapsüle Ekstrakt	58,44	57,34
Jelatin Polimeri	69,29	69,29
Jelatin ile Nano-Enkapsüle Ekstrakt	69,79	74,55

Tablo 4.3 incelendiğinde ÜÇE, enkapsülasyonda kullanılan polimerler ve nano-enkapsüle ÜÇE'nin erime noktasında farklılık olduğu görülmektedir. Nano-enkapsülasyonda kullanılan PVA ve β -SD polimerlerin elektrospin işleminde kullanılmasının polimerlerin erime noktası üzerinde oldukça belirgin deformasyon olduğu tespit edilmiştir. ÜÇE'nin aynı polimerler ile nano-enkapsülasyonu sonucu enkapsüle ÜÇE'nin birbirine yakın sıcaklıklarda erime noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Örneğin erime noktası 62,91°C olan Burdur Dimrit ve 80,70°C olan Antep Karası ÜÇE ile erime noktası 193,48°C'ye sahip PVA polimeriyle enkapsülasyon işlemi sonucu elde edilen enkapsüle ürünlerin erime noktaları sırası ile 58,05 ve 64,77°C olduğu görülmektedir. Bu benzerliğin aynı polimerler ile enkapsüle edilen iki ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda kullanılan elektrospin işlem parametrelerinin aynı olmasından kaynaklandığı ve nano-enkapsüle ürünün yaklaşık sıcaklıklarda benzer DSC spektrumları oluşturduğu görülmüştür. Erime noktası 62,91°C olan Burdur Dimrit ÜÇE'nin PVA polimeri ve PVA/ β -SD polimer karışımı ile nano-enkapsülasyonu sonucunda erime noktasının sırasıyla 58,05°C ve 58,44°C'ye düştüğü görülmüştür. Erime noktası üzerinde ki bu düşüşün çok

fazla olmaması nano-enkapsüle üründe bulunan safsızlıklardan kaynaklı olduğunu ve Burdur Dimrit ÜÇE'nin yapısını koruduğu olarak ifade edilebilmektedir. Burdur Dimrit ÜÇE'nin jelatin polimeri ile nano-enkapsülasyonu sonucu erime noktası 69,79°C'ye değiştiği ve meydana gelen bu değişimde ÜÇE'nin özelliğini kaybettiği ön görülmektedir. Antep Karası ÜÇE'nin ise polimer ve polimer karışımıyla nano-enkapsülasyonu sonucunda erime noktalarında meydana gelen değişimin kabul edilebilir bir seviyede olmadığı ve yapısını koruyamadığı belirlenmiştir. ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu sonucu elde edilen DSC grafiklerinin endotermik ısı akışına sahip olduğu belirlenmiştir.

4.6. Toplam Fenolik Madde İçeriği ve Antioksidan Aktivite Sonuçları

Üzüm çekirdeği ekstraktı içeren farklı polimerlerin elektrospin işlem öncesi ve nanolif durumundaki toplam antioksidan (ABTS ve DPPH yöntemleriyle) aktivite ve toplam fenolik madde içeriklerine ait sonuçlar Tablo 4.4'te verilmektedir. ÜÇE'nin başlangıçtaki toplam fenolik madde içeriği Burdur Dimrit üzüm çekirdeğinde 66909,41 mg GAE/g km iken Antep Karası üzüm çekirdeği ekstraktında 66968,10 mg GAE/g km ve DPPH aktiviteleri sırası 6224,00 ve 6562,06 $\mu\text{mol TE/g km}$ olarak hesaplanmıştır. Jelatin polimeriyle elektrospin işlemi Burdur ÜÇE nanoliflerin ABTS ile belirlenen antioksidan aktivitesini %65 ve toplam fenolik madde içeriğini ise %7 oranında düşürdüğü belirlenmiştir.

Tablo 4.4. Üzüm çekirdeği ekstraktı içeren farklı polimerlerin elektrospin işlem öncesi ve nanolif durumundaki toplam antioksidan (ABTS-DPPH) aktivite ve toplam fenolik madde içeriklerine ait sonuçlar

Polimer	Üzüm Çekirdeği	Proses	Toplam Fenolik (mg GAE/g km)	ABTS ($\mu\text{mol TE/g km}$)	DPPH ($\mu\text{mol TE/g km}$)
Jelatin	Burdur Dimrit	Çözelti	739,89 \pm 25,74 ^A	738,12 \pm 93,65 ^A	71,83 \pm 8,08 ^A
		Nanolif	686,86 \pm 52,06 ^B	255,48 \pm 48,21 ^C	77,01 \pm 7,75 ^A
	Antep Karası	Çözelti	499,79 \pm 13,63 ^C	451,64 \pm 115,61 ^B	29,87 \pm 6,45 ^C
		Nanolif	421,41 \pm 32,54 ^D	261,88 \pm 93,18 ^C	47,74 \pm 8,06 ^B
PVA	Burdur Dimrit	Çözelti	9724,64 \pm 795,98 ^A	2325,79 \pm 176,12 ^A	874,96 \pm 126,45 ^B
		Nanolif	9411,18 \pm 332,81 ^A	2299,64 \pm 92,18 ^A	985,09 \pm 100,12 ^A
	Antep Karası	Çözelti	5319,46 \pm 74,34 ^B	1311,23 \pm 135,79 ^B	244,73 \pm 33,97 ^C
		Nanolif	5289,40 \pm 1114,23 ^B	1321,38 \pm 257,86 ^B	252,62 \pm 44,97 ^C
PAV/ β -SD	Burdur Dimrit	Çözelti	5941,01 \pm 123,56 ^A	2264,82 \pm 97,23 ^A	915,59 \pm 70,53 ^A
		Nanolif	5663,10 \pm 150,54 ^B	2285,20 \pm 133,25 ^A	923,26 \pm 61,34 ^A
	Antep Karası	Çözelti	3103,32 \pm 124,54 ^C	1245,85 \pm 65,07 ^B	238,32 \pm 28,67 ^C
		Nanolif	2940,61 \pm 115,27 ^D	1170,06 \pm 63,04 ^B	361,23 \pm 74,51 ^B

*A,B,C,D Her bir polimer için aynı sütundaki farklı harfler, ortalamalar arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0,05$).

Toplam fenolik madde içeriğinin işlem sonrasında, kullanılan bütün polimerlerde azaldığı belirlenmiştir. Bu azalmanın istatistiksel olarak PVA polimeriyle ÜÇE'nin enkapsülasyonu işleminde önemli değilken ÜÇE'nin, diğer polimerler ile enkapsülasyon işlemi sonucunda aralarındaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) olduğu bulunmuştur.

PVA ve PVA/ β -SD polimerlerinin üzüm çekirdeklerini enkapsülasyon işleminde elektrospin işlem öncesi ve işlem sonrası ABTS değerinde istatistiksel açıdan önemli bir değişimin meydana gelmediği ($p>0,05$) ancak jelatin ile enkapsülasyon işlemi öncesi ve sonrası değerleri arasında meydana gelen değişim istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) bulunmuştur. Jelatinin polimerinin elektrospin işlem sonrası nano-enkapsüle ÜÇE'nin ABTS değerlerinde azalma meydana gelmesinin nedeni jelatin çözeltisinin hazırlanmasında %20'lik asetik asit kullanımı sonucu ÜÇE'nin etkileşime girmiş olması nedeniyle elektrospin işlem öncesi ve sonrası oluşan farklılığın ABTS değerinde istatistiksel olarak önemli olmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Burdur Dimrit'in jelatin ve PAV/ β -SD polimerleriyle enkapsülasyonu DPPH değerinde istatistiksel olarak önemli bir değişime neden olmamıştır. Antep Karası için ise, jelatin ve PAV/ β -SD polimerleriyle enkapsülasyonu DPPH değerlerinde istatistiksel açıdan önemli bir farka neden olmuş ve antioksidan aktivite değerlerinde artış meydana getirmiştir ($p<0,05$). ÜÇE'nin farklı polimerler ile elektrospin işlemi kullanılarak nano-enkapsülasyonunun sağlanması sonucu DPPH yöntemiyle antioksidan aktivite değerlerinin belirlenmesi açısından farklı sonuçlar verebildiği tespit edilmiştir.

Elektrospin işlemi gıda endüstrisinde kullanım potansiyeli yeni olan bir yöntem olup bu yöntem kullanılarak fonksiyonel içerik maddesi iletimi için kapsülleyici bir teknoloji geliştirmek amacıyla gallik asit (%5, 10 ve 20 konsantrasyonlarında) zein proteiniyle lif üretimine dahil edilmiştir (Neo vd., 2013). İşlem sonucunda DPPH yöntemi ile gallik asitin zein elektrospin liflerine dahil edilmesinden sonra antioksidan aktivitesini muhafaza ettiği gözlemlenmiştir. Zein proteini ile yapılan farklı bir çalışmada (Fernandez vd., 2009) ışığa duyarlı renklendirici ve antioksidan molekülü olan β -karotenin kapsüllemesi gerçekleştirilmiş ve kapsüllemiş bileşikte zein proteinlerinin dengeli olarak dağıldığı ve β -karotenin ışık stabilitesinin arttığı belirlenmiştir. Domates kabuğunda ekstrakte edilen karotenoidlerin stabilitesini sağlamak için yapılan bir çalışmada (Horuz ve Belibağlı, 2018) elektrospin işlemi kullanılarak jelatin polimeriyle ekstraktın enkapsüle edilmesi sonucu stabilitesini koruduğu ve jelatin ile enkapsülasyonu sonucu oluşan liflerin

jelatin nanolifi ile farklı morfolojik özellik göstermediği belirlenmiştir. Yapılan çalışmada elektrospin işleminin karotenoidleri enkapsüle etmede etkili olduğu anlaşılmıştır. Çalışmamız da elektrospin yöntemi kullanılarak ÜÇE'nin muhafazasını da nano enkapsülasyonun kullanılabilmesi ve enkapsüle ürünün fonksiyonel özelliğini koruduğu belirlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada (Konuk ve Korel, 2015) üzüm çekirdeklerinin kurutma sıcaklığının 40°C'den 60°C'ye artırılması sonucu üzüm çekirdekleri antioksidan aktivitesini korurken toplam fenolik madde içeriğinin azaldığı ve minimum azalmanın %44,1 oranında 40°C'de olduğu belirlenmiş ve bu nedenle üzüm çekirdeklerinin kurutularak saklanması fenolik bileşiklerin kaybını önlemek amacıyla sıcaklığın 40°C'nin daha altında tutulması gerektiği ortaya konulmuştur. ÜÇE'nin farklı materyallerle enkapsülasyonu sonucu PVA ile enkapsüle edilen ÜÇE'nin elektrospin işleminin toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesi üzerine bir etkisinin olmadığı, ÜÇE'nin PAV/ β -SD ile nano-enkapsülasyonunda elektrospin işleminin antioksidan (ABTS) özelliğini koruduğu belirlenmiştir.

Elektrospin işleminde antimikrobiyal maddelerden elektrospin yöntemiyle elde edilen nanoliflerin gıda ambalaj materyaline dahil edilmesi ile ilgili bir çalışmada (Wen vd., 2016), çileğin raf ömrünü arttırmak için ortalama çapı 240 \pm 40 nm olan PVA/tarçın uçucu yağ/ β -SD elektrospin nanolifleri kullanılarak çilek ambalaj materyaline dahil edilmesi sonucu çileğin raf ömrünün diğer ambalaj materyali ile kıyaslandığında daha iyi antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu ve raf ömrünü arttırdığı belirlenmiştir. Gıdaların biyolojik ambalajlama materyalleriyle ilgili yapılan bir çalışmada (Hosseini vd., 2019) saflaştırılmış balık peptidinin kitin/PVA ile elektrospin işlemine tabi tutulmasıyla 157,9 ve 195,5 nm arasında antioksidan aktivitesini koruyan nanoyapılar elde etmişlerdir. Böylelikle biyoaktif ambalaj malzemesinin geliştirilmesini sağlamışlardır. ÜÇE içeren nano liflerin ambalaj materyaline dahil edilmesi ile gıdalarda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarının önlenerek daha iyi muhafazasının sağlanması sonucu gıdanın raf ömrünü arttırabileceği düşünülmektedir.

5. SONUÇ

Üzüm çekirdeğinin şarap, pekmez, sirke üretimi esnasında oluşan bir atık olup antioksidan içeriği bakımından oldukça zengin bir kaynak olduğu bilinmektedir. Enkapsülasyon işleminde kaplama materyali yardımıyla aktif bileşenlerin özelliklerinin korunması sağlanmaktadır. Son yıllarda nanoteknolojik çalışmalara olan eğilim artmaktadır. Elektrospin işlemi nanoteknolojik uygulamalardan biri olup gıda alanındaki uygulamaları yenidir.

Çalışmamızda ÜÇE'nin elektrospin işlemi kullanılarak uygun koşullar altında farklı (sığır jelatini, PVA, mısır nişastası, β -SD) polimerler ile nano-enkapsülasyonunun mümkün olduğu ve enkapsülasyon işleminde nişastanın kullanımının uygun olmadığı belirlenmiştir. ÜÇE'nin nişasta polimeri ile nano-enkapsülasyonunun gerçekleşmemesinin nedeninin nişasta molekülünde dallanmış yapıların bulunmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Elde edilen polimer çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri kullanılan polimerler arasında farklılık gösterirken en düşük $34,03 \pm 8,55 \mu\text{S/cm}$ olarak PVA polimer çözeltisindeyken en yüksek iletkenlik değeri $198,90 \pm 21,93 \mu\text{S/cm}$ olarak PVA (%6)/ β -SD (%1) Antep Karası ÜÇE içeren polimer karışımında ölçülmüştür.

Bu çalışmada Burdur Dimrit ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunu sırasında oluşan nanoliflerin SEM görüntüleri incelenmiş ve inceleme sonucunda oluşan nanoliflerin ortalama çapın $0,17 \mu\text{m}$ ile $0,18 \mu\text{m}$ arasında olduğu belirlenmiştir. ÜÇE'nin %6'luk PVA polimeriyle 22,5 kV, 1,00 mL/h ve iğne ucu ile plaka arasında 10 cm koşullarda en ince nanolif çapına sahip enkapsüle ÜÇE üretildiği belirlenmiş olup kullanılan polimer ve elektrospin işlem koşullarına bağlı olarak enkapsüle üzüm çekirdeği çapları farklılık göstermektedir.

ÜÇE'nin farklı polimerler ile enkapsülasyonu sonucunda XRD grafiklerinde değişimler olduğu, bu değişimlere üzüm çekirdeği ekstraktlarında ve kullanılan polimer yapılarında rastlanmaktadır. Amorf yapıda olan ÜÇE'nin farklı polimerler ile nano-enkapsülasyonu sonucunda elde edilen nano-enkapsüle ürünün yapısının kristal yapıya eğilim gösterdiği tespit edilmiş. Elektrospin işleminin nano-enkapsüle ÜÇE'lerin yapısında değişime neden olduğu ve elde edilen XRD spektrumlarından jelatin ile nano-enkapsüle ÜÇE'lerin fonksiyonel piklerinin kaybolduğu belirlenmiştir.

Üzüm çekirdeği ekstraktlarının farklı polimerler ile elektrospin işlemiyle nano-enkapsülasyonu sonucu elde edilen nanoliflerin FTIR spektrumları incelendiğinde ÜÇE'nin fonksiyonel gruplarını korunduğu belirlenmiştir. Bu da ÜÇE'nin farklı polimerler

ve polimer karışımıyla nano-enkapsülasyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak ifade edilmektedir.

Farklı polimerle ile ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu sonucunda elde edilen DSC grafikleri incelendiğinde elde edilen DSC grafiklerinde aynı polimer ile enkapsüle edilen her iki ÜÇE'nin yaklaşık sıcaklıklarda erime noktasına sahip olduğu görülmüştür. Bu benzerliğin aynı polimer ile ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu işleminde aynı elektrospin işlem parametrelerinin kullanılması sonucunda benzer DSC grafiklerinin elde edildiği ve nano-enkapsüle edilen ÜÇE'nin DSC grafiklerinden endotermik ısı akışı gösterdiği belirlenmiştir. Burdur Dimrit ÜÇE'nin PVA polimeri ve PVA/ β -SD polimer karışımı işe enkapsülasyon işleminde meydana gelen erime noktasındaki değişimlerin Burdur Dimrit ÜÇE'ye ait olan erime noktasıyla yaklaşık olması yapısal özelliğini koruması olarak ifade edilirken, jelatin polimeriyle nano-enkapsülasyonunda yapısal özelliğini koruyamadığı tespit edilmiştir. Antep Karası ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonunda farklı polimerlerin kullanılmasında erime noktasında meydana gelen değişimde yapısal özellikleri koruyamadığı belirlenmiştir.

Elektrospin işlemi gıdalarda kullanılmaya başlanan yeni bir yöntem olup ÜÇE'nin nano-enkapsülasyon işleminde kullanılmasıyla yeni bir enkapsüle ürün geliştirilmiştir. Farklı polimerler için ÜÇE'nin nano-enkapsülasyonu sırasında uygun koşullar sağlanarak toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitenin muhafazası sağlanmıştır. Üzüm çekirdeği ekstraktının PVA polimeri ile nano-enkapsülasyonunun diğer polimerlere göre toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesini muhafaza ettiği, ancak elektrospin işleminin etkisinin belirlenmesinde DPPH yönteminin stabil sonuçlar vermediği belirlenmiştir.

Nanoteknolojik çalışma alanlarından biri olan elektrospin işleminin üzüm çekirdeği ekstraktlarını nano-enkapsüle etmede kullanım potansiyelinin olduğu, enkapsüle edilen ürünün toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesi üzerine elektrospin işlemi ve polimer türünün etkisinin belirlenmesinin literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir. ÜÇE'nin elektrospin işlemiyle nano-enkapsüle edilmesinde elde edilen ürünün gıda endüstrisi için yeni bir hammadde niteliği taşıdığı ve bazı gıdaların zenginleştirilmesinde gıda katkı maddesi olarak kullanılabilmesi öngörülmektedir. Biyopolimerlerden elektrospin yöntemiyle nanolif üretiminin artmasıyla birlikte gıdalardaki uygulamalarında artacağı düşünülmekte olup farklı maddelerin nano-enkapsülasyonunun gerçekleştirilmesi ve aktif maddelerin kontrollü salınımı gibi farklı çalışmalara ışık tutabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akın, A., Altındisli, A., 2010. Emir, gök üzüm ve kara dimrit üzüm çeşitlerinin çekirdek yağlarının yağ asidi kompozisyonu ve fenolik madde içeriklerinin belirlenmesi. *Akademik Gıda*, 8(6), 19-23.
- Akova, Y., 2009. Kuru Üzüm. T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi Sektör Raporu.
- Alcázar-Alay, S.C., Almeida Meireles, M.A., 2015. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35, 215-36.
- Almeida, P.F., Lannes, S.C.S., Calarge, F.A., Farias, T.M.B., Santana, J.C.C. 2012. FTIR Characterization of gelatin from chicken feet. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 6, 1029-1032.
- Andrady, A.L., 2008. *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. John Willey & Sons, Canada, 1387 s.
- Anomin, 2019a. Türkiye İstatistik Kurumu, Meyvelerin Üretim Miktarları. <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim Tarihi 25.07.2019)
- Anonim, 2015. 2014 Yılı Bitkisel Üretim İstatistikleri. Türkiye İstatistik Kurumu. <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim Tarihi: 15.07.2018)
- Anonim, 2016. Üzüm. <https://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%9Cz%C3%BCm> (Erişim tarihi: 06.11.2016)
- Anonim, 2019b. Download-ImageJ-NIH. <https://imagej.nih.gov/ij/download.html> (Erişim tarihi:07.08.2019)
- Astray, G., Barreiro, C.G., Mejuto, J.C., Otero, R.R., Gandara, J.S., 2009. A review on the use of cyclodextrins in foods. *Food Hydrocolloids*, 23, 1631-1640.
- Augustin, M.A., Sanguansri, P., 2009. Nanostructured materials in the food industry. *Advances in Food and Nutrition Research*, 58(4), 183-213.
- Barba, F.J., Zhu, Z., Koubaa, M., Sant'ana, A.S., 2016. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products. *Trends in Food Science and Technology*, 49, 96-109.
- Barbosa-Canovas, G.V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H., 2005. *Conventional and Advanced Food Processing Technologies*. John Wiley & Sons, USA, pp. 199-219.
- Bartolome, B., Garcia-Conesa, M., Williamson, G., 1996. Release of bioactive compound, ferulic acid from malt extracts. *Biochemical Society Transactions*, 24, 379.
- Baumgarten, P.K., 1971. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 36, 71-79.

- Bemiller, N.J., Wihistler, L.R., 2009. *Starch 3rd Edition Chemistry and Technology*. eBook ISBN: 9780080926551, 394 s.
- Bey paz ar, Ö., 2013. Nanolif üretiminde ç ap kontrolü, Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, Türkiye.
- Bhardwaj, N., Kundu, S.C., 2010. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325-347.
- Bonino, C., Krebsb, M., Jeong, S., Shearera, K., Alsberg, E., Khana, S., 2011. Electrospinning alginate based nanofibers: From blends to crosslinked low molecular weight alginate only systems. *Carbohydrate Polymers*, 85, 111-119.
- Brown, M.E., Glass, B.D., Worthington, M.S., 2002. Binary systems of nifedipine and various cyclodextrins in the solid state: Thermal, FTIR, XRD studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 68, 631-646.
- Burgain, J., Gaiani, C., Linder, M., Scher, J., 2011. Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 467-483.
- Celebioglu, A., Yildiz, Z.I., Uyar, T., 2018. Thymol/cyclodextrin inclusion complex nanofibrous webs: Enhanced water solubility, high thermal stability and antioxidant property of thymol. *Food Research International*, 106, 280-290.
- Cemeroğlu, B.S., 2013. Gıda Analiz Teknikleri, 3. Baskı, Ed. B.S. Cemeroğlu, Gıda Teknoloji Derneği, Ankara.
- Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., Aitken R., Watkins, R., 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and Contaminants*, 25(3), 241-258.
- Chen, M.J., Chen, K.N., 2007. *KC's Problems and Solutions for Microelectronic Circuits*. Oxford University Press, New York, pp. 83-107.
- Chen, Z., Zhang, A., Hu, J., Wang, X., Yang, Z., 2016. *Filtering Media by Electrospinning: Next Generation Membranes for Separation Applications*. Springer, Switzerland, pp. 922-932.
- Cheow, C.S., Norizah, M.S., Kyaw, Z.Y., Howell, N.K., 2007. Preparation and characterisation of gelatins from the skins of sin croaker (*Johnius dussumieri*) and shortfin scad (*Decapterus macrosoma*). *Food Chemistry*, 101, 386-391.
- Çakmak, S., 2011. Elektroçirime. *Hacettepe Üniversitesi Nanobülten Dergisi*, 13, 33-45.
- De Vos, P., Faas, M.M., Spasojevic, M., Sikkema, J., 2010. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. *International Dairy Journal*, 20(4), 292-302.
- Demirtaş, İ., Pelvan E., Özdemir, İ.S., Alasalvar, C., Ertaş, E., 2013. Lipid characteristics and phenolics of native grape seed oils grown in Turkey. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115, 641-647.

- Desai, K.G.H., Park, H.J., 2005. Recent Developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23(7), 1361-1394.
- Ding, W., Wei, S., Zhu, J., Chen, X., Rutman, D., Guo, Z., 2010. Manipulated electrospun PVA nanofibers with inexpensive salts. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 9958-965.
- Dorđević, V., Balanč, B., Belščak-Cvitanović, A., Lević, S., Trifković, K., Kalušević, A., Nedović, V., 2015. Trends in encapsulation technologies for delivery of food bioactive compounds. *Food Engineering Reviews*, 7(4), 452-490.
- Doshi, J., Reneker, D., 1995. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 35,151-160.
- Dönmez, A., 2015. Denizli Bölgesinde Yetiştirilen Bazı Üzüm Çeşitlerinin Resveratrol ve Suda Çözünen Vitaminlerin Kurutma Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye.
- Eratte, D., Dowling, K., Barrow, C. J., Adhikari, B. P., 2017. In-vitro digestion of probiotic bacteria and omega-3 oil co-microencapsulated in whey protein isolate-gum Arabic complex coacervates. *Food Chemistry*, 227, 129-136.
- Erkan, G., Erdoğan, Ü.H., Kayacan, O., 2005. Tekstil Sektöründe Nano-Teknoloji Uygulamaları. *Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi Bildiriler Kitabı*, Gaziantep, 19-27.
- Ezhilarasi, P.N., Karthik, P., Chhanwal, N., Anandharamakrishnan, C., 2013. Nanoencapsulation techniques for food bioactive components: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 6(3), 628-647.
- Fang, Z., Bhandari, B., 2010. Encapsulation of polyphenols- a review. *Trends in Food Science and Technology*, 21, 510-523.
- Fernandes, L., Casal, S., Cruz, R., Pereira, J.A., Ramalhosa, E., 2013. Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. *Food Research International*, 50, 161-166.
- Fernandez, A., Torres-Giner, S., Lagaron, J.M., 2009. Novel route to stabilization of bioactive antioxidants by encapsulation in electrospun fibers of zein prolamine. *Food Hydrocolloids*, 23, 1427-1432.
- Ficarra, R., Tommasini, S., Raneri, D., Calabro, M.L, Di Bella, M.R., Rustichelli, C., Gamberini, M.C., Ficarra, P., 2002. Study of flavonoids/ β -cyclodextrins inclusion complexes by NMR, FT-IR, DSC, X-ray investigation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 29, 1005-1014.
- Formhals, A., 1940. Production of Artificial Fibers From Fiber Forming Liquids, US Patent, 2323025.
- Gaonkar, A.G., Vasisht, N., Khare, A.R., Sobel, R., 2014. *Microencapsulation in the Food Industry: A Practical Implementation Guide*. Elsevier, Tokyo, pp. 151-155.

- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R., 2007. Application of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. *Food Research International*, 40, 1107-1121.
- Gok Tangolar, S., Ozoğul, Y., Tangolar, S., Torun, A., 2009. Evaluation of fatty acid profiles and mineral content of grape seed oil of some grape genotypes. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60(1), 32-39.
- Gomez-Guillen, M.C., Perez-Mateos, M, Gomez-Estaca, J., Lopez-Cballero, E., Gimenez, B., Montero, M.P., 2009. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science and Technology*, 3-16.
- Gouin, S., 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, 15(7), 330-347.
- Gökçin, M., 2013. Uskumru (*Scomber scombrus*) ve Levrek (*Dicentrarchus labrax*) Kemiklerinden Jelatin Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye.
- Gökmen, S., Palamutoğlu, R., Sarıçoban, C., 2012. Gıda endüstrisinde enkapsülasyon uygulamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 36-50.
- Hagewood, J., 2004. Production of polymeric nanofibres. *International Fiber Journal*, 2, 11-14.
- Haghi, A.K., Zaikov, G.E., 2011. *Electrospinning of Nanofibers from Introduction to Application*. Nova Science Publishers, New York, pp. 128-131.
- Haider, A., Haider, S., Kang, I.K., 2015. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165-1188.
- Hannon, J.C., Kerry, J., Cruz-Romero, M., Morris, M., Cummins, E., 2015. Advances and challenges for the use of engineered nanoparticles in food contact materials. *Trends in Food Science and Technology*, 43(1), 43-62.
- Ho, L., Yemul, S., Wang, J., Pasinetti, G.M., 2009. Grape seed polyphenolic extract as a potential novel therapeutic agent in tauopathies. *Journal of Alzheimer's Disease*, 16(2), 433-439.
- Hohman, M.M., Shin, M., Rutledge, G., Brenner, M.P., 2011. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. *Physics of Fluids*, 13, 2221-2236.
- Horuz, T.İ., Belibağlı, B., 2018. Nanoencapsulation by electrospinning to improve stability and water solubility of carotenoids extracted from tomato peels. *Food Chemistry*, 268, 86-93.
- Hosseini, S.F., Nahvi, Z., Zandi, M., 2019. Antioxidant peptide-loaded electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofibrous mat intended for food biopackaging purposes. *Food Hydrocolloids*, 89, 637-648.

- How, T.V., 1985. Synthetic Vascular Grafts, and Methods of Manufacturing Such Grafts. US Patent, 4552707.
- İKiz, Y., 2009. Elektro çekim yöntemi işlem parametrelerinin PVA nanolif morfolojisine etkileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(3), 363-369.
- Kailasapathy, K., 2002. Microencapsulation of probiotic bacteria: technology and potential applications. *Current Issues in Intest Microbiology*, 3(2), 39-48.
- Kayaci, F., Uyar, T., 2012. Encapsulation of vanillin/cyclodextrin inclusion complex in electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanowebs: Prolonged shelf-life and high temperature stability of vanillin. *Food Chemistry*, 133, 641-649.
- Khanna, S., Venojarvi, M., Roy, S., Sharma, N., Trikha, P., Bagchi, D., Bagchi, M., Sen, C.K., 2002. Dermal wound healing properties of redox-active grape seed proanthocyanidins. *Free Radical Biology and Medicine*, 33(8), 1089-1096.
- Khare, A.R., Vasisht, N., 2014. *Microencapsulation in the Food Industry*. Academic Press, USA, pp. 151-155.
- Kılıç, A., 2008. Eriyikten Elektroüretim Yöntemiyle Polipropilen Nanolif Üretimi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Konuk, D., Korel, F., 2015. Kurutma sıcaklığının üzüm çekirdeklerinin toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasitesi üzerine etkisi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi*, 21(9), 404-407.
- Kozanoğlu, G.S., 2006. Elektrospinleme Tekniğiyle Nanofiber Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Krasaekoopt, W., Bhandari, B., Deeth, H., 2003. Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. *International Dairy Journal*, 13(81), 3-13.
- Kriegel, C., Arrechi, A., Kıt, K., Mcclements, D.J., Weiss, J., 2008. Fabrication, functionalization and application of electrospun biopolymer nanofibers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, 775-797.
- Krishna Mohan, P.R., Sreelakshmi, G., Muraleedharan, C.V., Joseph, R., 2012. Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: characterization by FT-Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 62, 77-84.
- Kuan, Y.H., Nafchi, A.M., Huda, N., Ariffin, F., Karim, A.A., 2016. Effects of sugars on the gelation kinetics and texture of duck feet gelatin. *Food Hydrocolloids*, 37, 166-173.
- Kumbar, S.G., Nukavarapu, S.P., James, R., Hogan, M.V., 2008. Laurencin C.T. Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: an overview. *Recent Patents on Biomedical Engineering*, 1, 68-78.
- Larrondo, L., Manley, J., 1981. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. experimental observations on fiber formation and properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19, 909-920.

- Li, Z., Wang, C., 2013. *Effects of working parameters on electrospinning. In: One dimensional Nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, pp. 15-29.
- Lin, L., Liao, X., Surendhiran, D., Cui, H., 2018. Preparation of ϵ -polylysine/chitosan nanofibers for food packaging against *Salmonella* on chicken. *Food Packaging and Shelf Life* 17, 134-141.
- Liu, Y., Liang, X., Wang, S., Qin, W., Zhang, Q., 2018. Electrospun antimicrobial polylactic acid/tea polyphenol nanofibers for food-packaging applications. *Polymers*, 10, 561.
- Marcuzzo, E., Sensidoni, A., Debeaufort, F., Voilley, A., 2010. Encapsulation of aroma compounds in biopolymeric emulsion based edible films to control flavour release. *Carbohydrate Polymers*, 80, 984-988.
- Marques, J.L., Porta, G.D., Reverchon, E., Renuncio, J.A.R., Mainar, A.M., 2013. Supercritical antisolvent extraction of antioxidants from grape seeds after vinification. *The Journal of Supercritical Fluids*, 82, 238-243.
- Mateus, N., Proença, S., Ribeiro, P., Machado, J.M., De Freitas, V., 2001. Grape and wine polyphenolic composition of red *Vitis vinifera* varieties concerning vineyard altitude. *Ciencia Tecnologia de Alimenost*, 3(2), 102-110.
- Matito, C., Mastorakou, F., Centelles, J.J., Torres, J.L., Cascante, M., 2003. Antiproliferative effect of antioxidant polyphenols from grape in murine hepa-1c1c7. *European Journal of Nutrition*, 42(1), 9-43.
- Mattoo, T.K., Kovacevic, L., 2003. Effect of grape seed extract on puromycinaminonucleoside-gnduced nephrosis in rats. *Pediatric Nephrology*, 18(9), 872-877.
- Mergen, Ö.B., 2012. UV Tekniği Kullanılarak Agarose Biojellerin Faz Geçişinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, Türkiye.
- Mihindukulasuriya, S.D.F., 2012. Investigations of Heat Seal Parameters and Oxygen Detection in Flexible Packages. PhD Thesis. University of Guelph, Department of Food Science, Canada.
- Mirjalili, M., Zohoori, S., 2016. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6(3), 207-213.
- Misiuk, W., Zalewska, M., 2009. Investigation of inclusion complex of trazodone hydrochloride with hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 77, 482-488.
- Mohan, P.R.K., Sreelakshmi, G., Muraleedharan, C.V., Joseph, R., 2012. Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: Characterization by FT-Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 62, 77-84.

- Mohansrinivasan, V., Devi, C.S., Deori, M., Biswas, A., Naine, S.J., 2015. Exploring the anticancer activity of grape seed extract on skin cancer cell lines A431. *Brazilian Archives of Biology and Technology an International Journal*, 58(4), 540-546.
- Montaño-Leyva, B., Rodríguez-Félix, F., Torres-Chávez, P., Ramírez-Wong, B., López-Cervantes, J., Sánchez-Machado, D., 2011. Preparation and characterization of durum wheat (*Triticum durum*) straw cellulose nanofibers by electrospinning. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(3), 870-875.
- Moon, S., Farris, R. J., 2009. Electrospinning of heated gelatin-sodium alginate-water solutions. *Polymer Engineering and Science*, 49(8), 1616-1620.
- Moraru, C.I., Panchapakesan, C.P., Huang, Q., Takhistov, P., Liu, S., Kokini, J.L., 2003. Nanotechnology: a new frontier in food science. *Food Technology Feature*, 57(12), 24-29.
- Muyonga, J.H., Cole, C.G.B., Duodu, K.G., 2004. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). *Food Chemistry Food Chemistry*, 86(3), 325-332.
- Nachay, K., 2007. Analyzing nanotechnology. *Journal of Food Science and Technology*, 61(1), 34-36.
- Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., Bugarski, B., 2011. An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science*, 1, 1806-1815.
- Neo, Y.P., Ray, S., Jin, J., Nikolaidis, M.G., Nieuwoudt, M.K., Liu, D., Quek, Y., 2013. Encapsulation of food grade antioxidant in natural biopolymer by electrospinning technique: a physicochemical study based on zein-gallic acid system. *Food Chemistry*, 136, 1013-1021.
- Onwulata, C., 2005. *Encapsulated and Powdered Foods*. CRC Press Taylor and Francis Group, Broken Sound Parkway, 485 s.
- Otağ, M., 2015. Denizli Çal Yöresinde Yetişen Bazı Üzüm Çeşitlerinin Farklı Olgunlaşma Evreleri ve Kurutulması Sonrasında Bazı Özellikleri İle Resveratrol İçeriğinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye.
- Özcan, T., Altun, B., 2013. Süt ürünlerinde probiyotik bakterilerin mikroenkapsülasyonu I: enkapsülasyon teknikleri. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 27(2), 93-104.
- Peng, W., Ding-He, Z., Hong, W., Min-Hua, Z., Yi-Ru, J., Shuang-Yan, H., 2016. Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. *Food Control*, 59, 366-376.
- Popov, K.I., Filippov, A.N., Khurshudyan, S.A., 2010. Food nanotechnologies. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(3), 630-642.

- Pose-Vilarnovo, B., Rodríguez-Tenreiro Sánchez, C., Pérez-Marcos, M.B., Torres-Labandeira, J.J., 2002. Sulphamethizole-cyclodextrin-hydroxy propylmethyl cellulose multicomponent complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 68, 657-667.
- Pranoto, Y., Lee, C.M., Park, H.J., 2007. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and k-carrageenan. *LWT-Food Science and Technology*, 40, 766-774.
- Rahman, M.S., Al-Saidi, G.S., Guizani, N., 2008. Thermal characterisation of gelatin extracted from yellowfin tuna skin and commercial mammalian gelatin. *Food Chemistry*, 108, 472-481.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C., Ma, Z., 2005. *An Introduction to Electrospinning And Nanofibers*. World Scientific, London, 381 s.
- Ratnayake, W.S., Jackson, D.S., 2008. Thermal behavior of resistant starches RS 2, RS 3, and RS 4. *Journal of Food Science*, 73(5), 356-366.
- Reneker, D.H., Chun, L., 1996. Nanometre diameters of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7, 216-23.
- Ribeiro, M.C.E., Chaves, K.S., Gebara, C., Infante, F.N.S., Grosso, C.R.F., Gigante, M.L., 2014. Effect of microencapsulation of *Lactobacillus acidophilus* LA-5 on physicochemical, sensory and microbiological characteristics of stirred probiotic yoghurt. *Food Research International*, 66, 424-431.
- Rombaut, N., Savoie, R., Thomasset, B., Castello, J., Van Hecke, E., Lanoisellè, J.L., 2015. Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grapeseed cold screw pressing. *Industrial Crops Products*, 63, 26-33.
- Rubinstein, M., Colby, R.H., 2003. *Polymer Physics*. Oxford Press, Oxford.
- Rutledge, G.C., Fridrikh, S.V., 2007. Formation of fibers by electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59, 1384-1391.
- Sabliov, C.M., Astete, C.E., Garti, N., 2008. Encapsulation and controlled release of antioxidants and vitamins. *Delivery and Controlled Release of Bioactives in Foods and Nutraceuticals*, 297-330.
- Safi, S., Morshed, M., Ravandi, H.S.A., Ghiachi, M., 2007. Study of elektrospinning of sodium alginate, blended solutions of sodium alginate/poly(vinly alcohol) and sodium alginate/poly(ethylene oxide). *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3245-3255.
- Sagis, L.M., 2015. *Microencapsulation and microspheres for food applications*. Academic Press, USA, pp. 235-248.
- Sahoo, S.K., Labhasetwar, V., 2003. Nanotech approaches to drug delivery and imaging. *Drug Discovery Today*, 8(24), 1112-1120.

- Seçilmiş Canbay, H., Bardakçı, B., 2011. Determination of fatty acid, C, H, N and trace element composition in grape seed by GC/MS, FTIR, elemental analyzer and ICP/OES. *SDU Journal of Science*, 6(2), 140-148.
- Selcuk, R.A., Demiray, E., Yilmaz, Y., 2011. Antioxidant activity of grape seeds obtained from molasses (pekmez) and winery production. *Akademik Gıda*, 9(5), 39-43.
- Sharif, N., Golmakani, M.T., Niakousari, M., Ghorani, B., Lopez-Rubio, A.L., 2019. Food-grade gliadin microstructures obtained by electrohydrodynamic processing. *Food Research International*, 116, 1366-1373.
- Shi, J., Yu, J., Pohorly, J.E., Kakuda, Y., 2004. Polyphenolics in grape seeds-biochemistry and functionality. *Journal Of Medicinal Food*, 6(49), 291-299.
- Simm, W., Gosling, C., Bonart, R., Von Falkai, B., 1978. Fibrefleece of Electrostatically Spunfibres And Methods Of Making Same. US Patent, 4069026.
- Singh, N., Sandhu, K.S., Kaur, M., 2005. Physicochemical properties including granular morphology, amylose content, swelling and solubility, thermal and pasting properties of starches from normal, waxy, high amylose and sugary corn. *Progress in Food Biopolymer Research*, 1, 44-54.
- Sozer, N., Kokini, J.F., 2008. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology*, 27, 82-89.
- Söğüt, E., Seydim, E.A., 2017. Biyobazlı nanokompozitler ve gıda ambalajlamadaki uygulamaları. *Gıda*, 47(6), 821-833.
- Söylemez, E., 2016. Polivinil Alkol-Polietilenimin (Pva-Pe1) Kompozit Nanoliflerin elektrospınleme Yöntemi İle Üretimi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Kullanım Alanlarına Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi. Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, Türkiye.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S., 2005. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2), 557-569.
- Süpüren, G., Çay, A., Kanat, E., Kırıcı, T., Gülümser, T., Tarakçıoğlu, I., 2007. Nano Lifler (Bölüm 2), *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 83-89.
- Szente, L., Szejtli, J., 2004. Cyclodextrins as food ingredients. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 137-142.
- Şirin, Ş., Çetiner, S., Saraç, A.S., 2013. Elektro çekim yoluyla polimer nanolifler: nanolif kalitesini etkileyen faktörler. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(2), 1-12.
- Taneri, F., 2004. Bazı Antimikrobiyal Maddelerin Siklodekstrin Komplekslerinin Hazırlanması ve Bunların Farmasötik Formülasyonlarda Kullanımı, Doktora Tezi. Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye.
- Tarhan, Ö., Gökmen, V., Harsa, Ş., 2010. Nanoteknolojinin gıda bilimi ve teknolojisi alanındaki uygulamaları. *Gıda*, 35(3), 219-225.

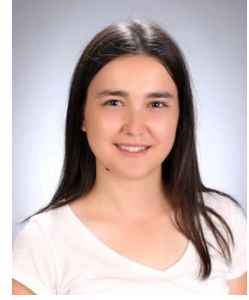
- Tarver, T., 2006. Food nanotechnology. *Food Technology*, 11, 22-26.
- Teixeira, A., Baenas, N., Dominguez-Perles, R., Barros, A., Rosa, E., Moreno, D.A., Garcia-Viguera, C., 2014. Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 15638-15678.
- Teschke, O., Souza, F., 2002. Liposome structure by AFM: Verification of improved liposome stability during adsorption of multiple aggregated vesicles. *Langmuir*, 18 (17), 6513-6520.
- Tester, R.F., Karkalas, J., 2004. Starch structure and digestibility enzyme-substrate relationship. *World's Poultry Science Journal*, 60, 186-195.
- Tezbaşaran, E., 2011. Ninhidrinin Bazı Aromatik Aminlerle Olan Reaksiyonlarının FT-IR Sıvı Hücresinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- Thaipong, K., Boonprakob, U., Crosby, K., Zevallos, L.C., Byrne, D.H., 2006. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 669-675.
- Topal, B., 2015. Kemik Doku Mühendisliğinde Melatonin- β Siklodekstrin İnküzyon Komplekslerinin Etkinliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Türkiye.
- Toskas, G., Hund, R.D., Laourine E., Cherif, C., Smyrniotopoulos, V., Roussis, V., 2011. Nanofibers based on polysaccharides from the green seaweed *Ulva rigida*. *Carbohydrate Polymers*. 84(3), 1093-1102.
- Türkben, C., 2000. Sofralık Üzümlerin hasat sonrası bozulma ve çürümelerini azaltmada yeni yaklaşımlar. *Alışveriş Market Dergisi*, 2(9), 31-32.
- URL, 2019. *Micro vs. Macro-encapsulation*. <https://www.ecoflo.com/2015/01/30/micro-vs-macro-encapsulation/> (Erişim Tarihi:03.06.2019)
- Ünal, E., Erginkaya, Z., 2010. Probiyotik mikroorganizmaların mikroenkapsülasyonu. *Gıda Dergisi*, 35(4), 297-304.
- Üstün, A., 2011. Hava Filtrasyonu İçin Nanofiber Üretimi, Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye.
- Üstündağ, C.Ü., 2009. Elektrospinleme Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanofiber Yüzey Üretimi ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye.
- Wang, X., Yue, T., Lee, T., 2015. Development of pleurocidin-poly(vinyl alcohol) electrospun antimicrobial nanofibers to retain antimicrobial activity in food system application. *Food Control*, 54, 150-157.
- Weiss, J., Kanjanapongkul, K., Wongsasulak, S., Yoovidhya, T., 2012. *Electrospun Fibers: Fabrication, Functionalities and Potential Food Industry Applications*.

Nanotechnology in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries, 362-397.
doi:10.1533/9780857095657.2.362

- Wen, P., Zhu, D., Wu, H., Zong, M., Jing, Y., Han, S., 2016. Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. *Food Control*, 59, 366-376.
- Xu, H., Wang, L., Su, H., Gu, L., Han, T., Meng, F., Liu, C., 2015. Making good use of food wastes: green synthesis of highly stabilized silver nanoparticles from grape seed extract and their antimicrobial activity. *Food Biophysics*, 10,12-18.
- Yang, D., Li, Y., Nie, J., 2007. Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs. *Carbohydrate Polymers*, 69, 538-543.
- Yarin, A.L., Sinha-Ray, S., Pourdeyhimi, B., 2011. Meltblowing: multiple polymer jets and fiber-size distribution and lay-down patterns. *Polymer*, 52, 2929-2938.
- Yilmaz, Y., Toledo, R.T., 2004. Major flavonoids in grape seeds and skins: antioxidant capacity of catechin, epicatechin, and gallic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 255-260.
- Yue, T.T., Li, X., Wang, X.X., Yan, X., Yu, M., Ma, J.W., Zhou, Y., Ramakrishna, S., Long, Y.Z., 2018. Electrospinning of carboxymethyl chitosan/polyoxyethylene oxide nanofibers for fruit fresh-keeping. *Nanoscale Research Letters*, 13, 239.
- Zhang, Y.Z., Venugopal, J., Huang, Z.M., Lim, C.T., Ramakrishna, S., 2006. Crosslinking of the electrospun gelatin nanofiber. *Polymer*, 47, 2911-2917.
- Zhu, N., Chen, X., 2013. *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*. Bod-Books on Demand, Belçika, pp. 315-326.
- Zuidam, N.J., Shimoni, E., 2019. *Overview of Microencapsulates for Use in Food Products and Processes and Methods to Make Them*. Springer, New York, 3 s.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Rabia FAKI
Doğum Yeri ve Yılı : Burhaniye/24.12.1993



<u>Eğitim Durumu</u>	<u>Yıl</u>
Lise : 6 Eylül Çok Programlı Anadolu Lisesi	2007-2011
Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Mühendislik Mimarlık- Fakültesi Gıda Mühendisliği	2012-2016
Yüksek Lisans : Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı	2016-2019

Yayınları

- 1- Faki, R., Gursoy O., Yılmaz, Y., 2019. Effect of electrospinning process on total antioxidant activity of electrospun nano-fibers containing grape seed extract. *Open Chemistry (Baskıda)*
- 2- Faki, R., Kocaturk, K., Gürsoy, O., Yılmaz, Y., 2019. Üzüm (*Vitis vinifera* L. cv. Dimrit) Çekirdeği Ekstrakt Tozunun Ayranın Toplam Fenolik Madde ve Antioksidan Özellikleri Üzerine Etkisi. 2. Ulusal Sütçülük Kongresi, 25-26 Nisan 2019, İzmir, Bildiriler Kitabı Sayfa: 127. (2019)
- 3- Faki, R., Gursoy, O., Yılmaz, Y., 2018. Effect of Electrospinning Process on Total Antioxidant Activity of Electrospun Nano-Fibers Containing Grape Seed Extract. II. International Joint Science Congress of Materials and Polymers, November 9-12, Book of Abstracts, Page 128, Albania.
- 4- Faki, R., Gürsoy, O., Yılmaz, Y., 2018. Prebiotics and their effects on human health. 1st International Health Science and Life Congress (IHSLC 2018), May 2-5, 2018, Burdur, Turkey, Full Text Book, pp. 449-454. (2018)
- 5- Faki, R., Gürsoy, O., Seçilmiş Canbay, H., Yılmaz, Y., 2017. Electrospinning Process and Its Potential Use in Food Industry. The 2nd International Tourism and Microbial Food Safety Congress, 13-14 December 2017, Manavgat, Antalya, Turkey, Book of Abstracts, Page: 58-59. (2017)
- 6- Gursoy, O., Faki, R., Kocaturk, K., Esgin, G., Yılmaz, Y., 2017. Fatty acid composition and conjugated linoleic acid (CLA) content of cheeses produced with goat milk in Turkey. The 8th International Symposium EuroAliment "Mutatis mutantis in Food", 7-8 September 2017, Galati, Romania, Oral Presentation, Book of Abstracts, Page: 98. (2017)
- 7- TÜBİTAK BİDEB 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destek Programı. Proje Adı: Farklı Tip Keçi Peynirlerinin Konjuge Linoleik Asit İçerikleri ve Yağ Asitleri Kompozisyonlarının Belirlenmesi, Proje Yürütücüsü (Desteklenme Dönemi 2014/2, Proje Bitiş Tarihi: 29.02.2016) (2016)