

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**BALKABAĞI KABUĞUNDAN ÇEVRE DOSTU YÖNTEMLER
KULLANILARAK β -KAROTEN EKSTRAKSİYONU VE ELDE EDİLEN
EKSTRAKTIN ENKAPSÜLASYONU**

Keziban Kübra GÜNGÖR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**BALKABAĞI KABUĞUNDAN ÇEVRE DOSTU YÖNTEMLER
KULLANILARAK β -KAROTEN EKSTRAKSİYONU VE ELDE EDİLEN
EKSTRAKTIN ENKAPSÜLASYONU**

Keziban Kübra GÜNGÖR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2021

ANTALYA

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

**BALKABAĞI KABUĞUNDAN ÇEVRE DOSTU YÖNTEMLER
KULLANILARAK β -KAROTEN EKSTRAKSİYONU VE ELDE EDİLEN
EKSTRAKTIN ENKAPSÜLASYONU**

**Keziban Kübra GÜNGÖR
GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FYL-2020-5456 nolu proje ile desteklenmiştir.**

HAZİRAN 2021

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BALKABAĞI KABUĞUNDAN ÇEVRE DOSTU YÖNTEMLER
KULLANILARAK β -KAROTEN EKSTRAKSİYONU VE ELDE EDİLEN
EKSTRAKTIN ENKAPSÜLASYONU**

Keziban Kübra GÜNGÖR

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 24/06/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet TORUN

Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Dr. Öğr. Üyesi Şükran KULEAŞAN

ÖZET

BALKABAĞI KABUĞUNDAN ÇEVRE DOSTU YÖNTEMLER KULLANILARAK β -KAROTEN EKSTRAKSİYONU VE ELDE EDİLEN EKSTRAKTIN ENKAPSÜLASYONU

Keziban Kübra GÜNGÖR

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet TORUN

Haziran 2021; 69 sayfa

Bu tez kapsamında balkabağı kabuğundan β -karoten ekstraksiyonunda hekzan gibi petrol bazlı çözüenlere alternatif olarak çevre dostu çözüen ve yöntemlerin kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda çözüen olarak ayçiçek yağı kullanılmış, ekstraksiyon işlemi ise geleneksel yöntem ve ultrases kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yüzey aktif maddelerin ekstraksiyon üzerindeki etkisi de araştırılmış olup tüm yöntemlerin optimum koşulları Cevap Yüzey Metodu ile belirlenmiştir. Elde edilen β -karotene zengin ayçiçek yağının aljinat kürecikleri yöntemiyle enkapsülasyonunun optimizasyonu yapılmış ve β -karotene zengin bu yağın mayonez üretiminde kullanılabilirliği de araştırılmıştır.

Araştırma sonuçlarına göre balkabağı kabuklarından ayçiçek yağı kullanılarak geleneksel yöntemle β -karoten eldesinde en uygun koşullar 60 °C ve 3 saat, ultrasonik ekstraksiyon şartları ise 44°C, 28 dakika, %42 genlik ve %1 besleme oranı olarak belirlenmiştir. Ayçiçek yağı kullanılarak β -karoten ekstraksiyonunda verimlilik açısından en etkili sonuç çözücü olarak mikroemülsiyon sistemin kullanılması ile elde edilmiş olup, test edilen emülgatörlerden %0.148 lesitin ve %1.852 PGPR kullanılması durumunda en yüksek β -karoten kazanımına ulaşılmıştır.

Zenginleştirilmiş yağın aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyonunun optimizasyonunda β -karoten verimliliği ile şekil homojenliği açısından en uygun şartlar; %1 aljinat konsantrasyonu, 1:1 (aljinat:zenginleştirilmiş yağ) besleme oranı, 1.5 cm yükseklik ve 74 μ L/dk akış hızı olarak belirlenmiştir. Aljinat kürecikleri yöntemiyle β -karotene zengin yağın enkapsülasyonunun depolama süresince β -karoten degradasyonunu engellediği görülmüştür. 55 °C'de, 15 günlük depolama süresi sonrasında aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsüle edilen zenginleştirilmiş yağ ve serbest formdaki β -karotene zengin ayçiçeği yağının depolama başlangıcına göre β -karoten kaybı sırasıyla %14.42 ve 25.81 olarak belirlenmiştir.

β -karotene zengin ayçiçek yağı kullanılarak üretilen mayonez panelistler tarafından işlem görmemiş yağ ile üretilen mayoneze göre daha çok beğenilmiş olup, panelist yorumlarından ürünün turuncu-sarımsı rengi albenisini ve beğenilirliğini arttırmış olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Mayonezde bulunan β -karotenin depolama stabilitesi açısından da olumlu şekilde etki ettiği, özellikle birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu azalttığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELEER: Balkabağı kabuğı, β-karoten, ekstraksiyon, enkapsülasyon

JÜRİ: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet TORUN

Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Dr. Öğr. Üyesi Şükran KULEAŞAN



ABSTRACT

EXTRACTION OF β -CAROTENE FROM PUMPKIN PEEL USING ENVIRONMENTALLY METHODS AND ENCAPSULATION OF THE EXTRACT OBTAINED

Keziban Kübra GÜNGÖR

MSc Thesis in Food Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mehmet TORUN

July 2021; 69 pages

In this study, it is aimed to investigate the usability of environmentally solvents and methods as an alternative to petroleum-based solvents such as hexane in the extraction of β -carotene from pumpkin peel. For this purpose, sunflower oil was used as a solvent, and the extraction process was carried out by using traditional and ultrasound methods. Additionally, the effect of surfactants on extraction was researched and optimum conditions of all methods were determined by the Response Surface Method. Optimization of the encapsulation of the obtained β -carotene-loaded sunflower oil by alginate bead method was made and the usability of this β -carotene-loaded sunflower oil in mayonnaise production was also investigated.

According to the results of the research, the optimum conditions for obtaining β -carotene from pumpkin peel using sunflower oil with the traditional method were determined as 60 °C and 3 hours, and optimum ultrasonic extraction conditions were determined as 44 °C, 28 minutes, 42% amplitude and 1% feed rate. The most effective result in terms of efficiency in β -carotene extraction using sunflower oil was obtained by using the microemulsion system as the solvent, and the highest β -carotene gain was achieved when 0.148% lecithin and 1.852% PGPR were used among the emulsifiers tested.

Optimum conditions in terms of β -carotene efficiency and shape homogeneity in the optimization of the encapsulation of the loaded oil with the alginate beads method determined as a 1% alginate concentration, 1:1 (alginate:loaded oil) feed ratio, 1.5 cm height and 74 μ L/min flow rate. It was observed that encapsulation of β -carotene-loaded oil by the alginate beads method prevented the degradation of β -carotene during storage process. At 55 °C, the loss of β -carotene was determined as 14.42% and 25.81%, respectively after a 15-day storage period, compared to the start of storage of loaded oil and free-form β -carotene-loaded sunflower oil encapsulated by alginate beads.

The mayonnaise produced using β -carotene-loaded sunflower oil was liked more by the panelists than the mayonnaise produced with untreated oil, and it was concluded from the panelist comments that the orange-yellowish color of the product increased its appeal and likability. It has been observed that β -carotene in mayonnaise has a positive effect on storage stability, especially reducing the creation of primary oxidation products.

KEYWORDS: Pumpkin peel, β -carotene, extraction, encapsulation

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. Mehmet TORUN

Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Asst. Prof. Dr. Şükran KULEAŞAN



ÖNSÖZ

Günümüzde gıda ve çevre başta olmak üzere farklı disiplinlerin en önemli uğraş alanlarından biri gıda işleme atıklarından katma değerli ürün üretme stratejilerinin geliştirilmesidir. Atık değerlendirme nin çevre açısından etkisinin yanında katma değerli bir ürün üretilmesi durumunda ekonomik anlamda da önemli bir etkisi olabilmektedir. Ancak atık değerlendirme amaçlı kullanılan yöntemlerin insan sağlığı ve çevre kirleticisi etkisinin olmaması da üzerinde durulması gereken bir diğer husustur. Bu bilinçle tez kapsamında dünyada birçok ülkede endüstriyel olarak işlenen balkabağının atığından çevre dostu yöntemlerle β -karoten eldesi yapılarak elde edilen ürünün değerlendirilme olanakları araştırılmıştır. Tez çıktıların konu ile ilgili çalışmalarda bulunan araştırmacılara ve sektöre faydalı olmasını dilerim.

Bu çalışmayı tez konum olarak öneren, akademik tecrübelerini esirgmeden akademik hayatımda başarılı olmam adına yardımlarını esirgemeyen, yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek, anlayış ve yardımından dolayı çok değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mehmet TORUN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin çalışmalarında laboratuvar imkanlarını kullanmama olanak sağlayan Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN ve Doç. Dr. İrfan TURHAN'a, çalışmalarım sırasında bana yardımlarını esirgemeyen hocalarım Gıda Mühendisi Doktor Ferhan BALCI TORUN'a, Gıda Yüksek Mühendisi Handan BAŞÜNAL'a ve Öğr. Gör. Emrah EROĞLU'na, çalışma arkadaşlarım Gülderen COŞGUN'a, Merve ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, manevi ve maddi olarak desteklerini esirgemeyen en büyük destekçilerim olan annem Meryem GÜNGÖR, babam Nevzat GÜNGÖR'e ve kardeşim Hidayet GÜNGÖR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Balkabağı Kabuğundan Çevre Dostu Yöntemler Kullanılarak β -Karoten Ekstraksiyonu ve Elde Edilen Ekstraktın Enkapsülasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

24/06/2021

Keziban Kübra GÜNGÖR

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Balkabağı.....	3
2.2. Karotenoidler ve β -karoten.....	6
2.2.1. β -karoten tanımı ve özellikleri.....	8
2.3. Ekstraksiyon Teknikleri	10
2.4. Enkapsülasyon.....	17
3. MATERYAL VE METOT.....	20
3.1. Materyal	20
3.2. Metot	20
3.2.1. Geleneksel yöntemle β -karoten ekstraksiyonu	20
3.2.2. Ultrases yöntemiyle β -karoten ekstraksiyonu	21
3.2.3. Mikroemülsiyon yöntemiyle β -karoten ekstraksiyonu	23
3.2.4. Aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyon işleminin optimizasyonu.....	24
3.2.5. Aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsüle edilen örneklerin depolanması	25
3.2.6. β -karotence zenginleştirilmiş ayçiçek yağının mayonez üretiminde kullanımı	25
3.2.7. Mayonezlerin depolanması.....	26
3.3. Yapılan Analizler	26
3.3.1. β -karoten miktarı	26
3.3.2. Oksidasyon testleri	27
3.3.2.1. Peroksit değeri.....	27
3.3.2.2. p-Anisidin değeri.....	27
3.3.3. Renk analizi	27

3.3.4. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin boyutlarının ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi	28
3.3.5. Duyusal Analiz	28
3.3.6. İstatistiksel analizler	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Ayçiçek Yağı Kullanılarak β -karoten Ekstraksiyonunda Optimum Sıcaklık ve Sürenin Belirlenmesi	30
4.2. Ayçiçek Yağı Kullanılarak β -karoten Ekstraksiyonunda Ultrases İşlem Şartlarının Optimizasyonu.....	33
4.3. Mikroemülsiyon Yöntemiyle Balkabağı Kabuğundan β -karoten Ekstraksiyonunda Emülgatörlerin Etkisinin Belirlenmesi	38
4.4. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Optimum Şartlarının Doğrulanması ve Elde Edilen Zenginleştirilmiş Yağın Peroksit Değerlerinin Belirlenmesi.....	40
4.5. β -karotence Zenginleştirilmiş Ayçiçek Yağının Aljinat Kürecikleri Yöntemi ile Enkapsülasyonu ve İşlem Şartlarının Optimizasyonu.....	42
4.5.1. Aljinat kapsüllerinin β -karoten miktarlarının modelin yanıtı olarak incelenmesi	43
4.5.2. Aljinat kapsüllerinin morfolojik özelliklerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi	45
4.6. Aljinat Küreciklerinin Depolanması	53
4.7. β -karotence Zenginleştirilmiş Ayçiçek Yağı Kullanılarak Mayonez Üretimi ve Mayonezin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi.....	55
4.7.1. Mayonezlerin duyusal özellikleri	55
4.7.2. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak renk değerlerinin değişimi.....	57
4.7.3. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak oksidasyon ürünü değerlerinin değişimi	59
5. SONUÇLAR	62
6. KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μL	: Mikrolitre
cm	: Santimetre
dak	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Litre
m	: Metre
mg	: Miligram
mL	: Milimetre
s	: Saniye
sa	: Saat

Kısaltmalar

A	: Alan
KD	: Küresellik değeri
KM	: Kuru madde
P	: Çevre
p-AD	: p-Anisidin değeri
PD	: Peroksit değeri
Pred- R^2	: Tahminlenmiş regresyon katsayısı
R^2	: Regresyon katsayısı
$R^2_{\text{döl}}$	: Düzeltilmiş regresyon katsayısı
SD	: Serbestlik derecesi
SF	: Şekil faktörü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Karotenoidlerin yapısı	6
Şekil 2.2. Karotenoidlerin çeşitleri	7
Şekil 2.3. β -karoten molekülünde C atomlarının dizilimi	8
Şekil 2.4. Provitamin A ve Provitamin A aktivitesine sahip olmayan karotenoidler	9
Şekil 2.5. A vitamini (retinol) oluşum mekanizması	9
Şekil 2.6. Kavitasyon oluşumu	15
Şekil 2.7. Aljinat hidrojel oluşumu	18
Şekil 3.1. Çalışma sırasında kullanılan balkabağı çeşidi	20
Şekil 3.2. Ultrases destekli ekstraksiyonda kullanılan sistem.....	23
Şekil 3.3. Laboratuvar şartlarında mayonez üretimi	26
Şekil 4.1. Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin β -karoten miktarı (mg/100g KM) üzerine etkisinin yüzey fonksiyonu.....	33
Şekil 4.2. Ekstraksiyon sıcaklığı, genlik, besleme oranı ve ekstraksiyon süresinin β -karoten değerleri (mg/100 g KM) üzerine etkisinin yüzey fonksiyonları	37
Şekil 4.3. Lesitin ve PGPR oranlarının β -karoten miktarı (mg/100 g KM) üzerine etkisinin yüzey fonksiyonları	40
Şekil 4.4. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin yanıt yüzey grafikleri	45
Şekil 4.5. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin şekil faktörü değeri için yanıt yüzey grafikleri.....	50
Şekil 4.6. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin küresellik değeri için yanıt yüzey grafikleri.....	51
Şekil 4.7. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin görüntüleri	52
Şekil 4.8. Örneklerin depolama süresine bağlı β -karoten değişimleri	54
Şekil 4.9. Mayonez örnekleri (A: İşlem görmemiş ayçiçek yağı ile üretilen mayonez, B: β -karotence zenginleştirilmiş ayçiçek yağı ile üretilen mayonez).....	55
Şekil 4.10. Mayonezlerin peroksit, p-anisidin ve totox değerlerinin değişimi	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Balkabağının taksonomik sınıflandırması	3
Çizelge 2.2. Yıllara göre balkabağı üretimi	3
Çizelge 2.3. Balkabağının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
Çizelge 2.4. Provitamin A aktivitesine sahip karotenoidler ve provitamin değeri	10
Çizelge 2.5. Bitkisel yağların çözügen olarak kullanıldığı bazı ürünler ve çalışmalar.....	13
Çizelge 2.6. Mikroemülsiyonların çözügen olarak kullanıldığı bazı çalışmalar	16
Çizelge 3.1. β -karoten ekstraksiyonun optimum koşullarının belirlenmesinde kullanılan deneme deseni	21
Çizelge 3.2. Ultrases destekli β -karoten ekstraksiyonunda optimum koşulların belirlenmesinde kullanılan deneme deseni.....	22
Çizelge 3.3. Yüzey aktif madde kullanım oranının optimizasyonuna ait deneme deseni.....	23
Çizelge 3.4. β -karotence zengin ekstraktların aljinat kürecikleri yöntemi ile optimizasyonuna ait deneme deseni.....	24
Çizelge 4.1. Deneme desenine göre elde edilen ekstraktların içerdiği β -karoten miktarları	30
Çizelge 4.2. β -karoten miktarı üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve ekstraksiyonun β -karoten miktarı için model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel değerler.....	32
Çizelge 4.3. β -karoten ekstraksiyonunda ultrasonik ekstraksiyon yöntemi şartlarının optimizasyonu	34
Çizelge 4.4. β -karoten değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve ultrasonik ekstraksiyonun β -karoten değeri için model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel değerler	35
Çizelge 4.5. Deneme desenine göre emülgatör oranlarının β -karoten ekstraksiyonu üzerine etkisi	38
Çizelge 4.6. β -karoten miktarı üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve ekstraksiyonun β -karoten miktarı için model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel değerler.....	39
Çizelge 4.7. Deneysel ve teorik verilerin (mg/100 g KM) karşılaştırılması.....	41
Çizelge 4.8. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen mikrokapsüllerin β -karoten miktarları	43
Çizelge 4.9. β -karoten değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve aljinat kürecikleri ile enkapsülasyonunda β -karoten miktarı için model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel değerler	44
Çizelge 4.10. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen mikrokapsüllerin morfolojik özelliklerini veren küresellik değerleri ve şekil faktörü.....	46

Çizelge 4.11. Aljinat kürecikleri ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin şekil faktörü ve küresellik değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve model uyumsuzluğun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel veriler	48
Çizelge 4.12. Depolama süresine bağlı olarak örneklerin β -karoten değerlerine ait varyans analiz sonuçları	54
Çizelge 4.13. Mayonezlerin duyusal analiz sonuçları	56
Çizelge 4.14. Mayonezlerin duyusal analiz sonuçlarının ortalamalarına ait varyans analiz sonuçları.....	56
Çizelge 4.15. Depolama süresine bağlı olarak mayonezlerin renk değerlerinin değişimi	58
Çizelge 4.16. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları	58
Çizelge 4.17. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak renk değerlerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları.....	59
Çizelge 4.18. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak peroksit, p-anisidin ve totox değerlerine ait varyans analiz sonuçları	61

1. GİRİŞ

Cucurbitaceae familyasına ait bir meyve olan balkabağı ilk olarak Amerika’da, daha sonra Asya’da yetiştirilmeye başlanmış olup günümüzde Çin, Hindistan, Rusya ve Ukrayna en fazla üretim yapılan ülkeler haline gelmiştir (Singh ve Kumar, 2020).

Balkabağının turuncu rengi bileşimindeki karotenoidlerden ve özellikle de β -karotenden kaynaklanmaktadır. Yüksek miktarda β -karoten içeren balkabağında daha düşük miktarda lutein, likopen ve α -karoten bulunmaktadır (Seo vd. 2004). Balkabağı sağlık açısından pek çok fonksiyonel özellik gösterse de en önemli etkisinin A vitamini eksikliğini önlemesi olduğu bildirilmektedir (Atef, 2012; Maran vd. 2013).

Ülkemizde daha çok tatlı yapımında kullanılan balkabağı dünyada pek çok ülkede püre, reçel, çorba gibi gıdaların formülasyonuna giren bir ürün olup, bazı ülkelerde meyve suyu üretiminde değerlendirilirken bazı ülkelerde çekirdeğinden yağ üretmek amacıyla da yetiştirilmektedir. Balkabağının işlendiği ürünler sonrasında kabuk ve çekirdek gibi kısımları atık olarak oluşmakta, çekirdekleri yağ elde etmek amaçlı kullanılırken kabuklar ise hayvan yemi olarak kullanılmakta, endüstride bir değerlendirme şekli tam olarak bulunmamaktadır (Song vd. 2018). Balkabağının tüketilen kısmı ağırlıkça %72-76’sını oluştururken endüstriyel olarak işlenmesi sırasında işlem farklılıklarına bağlı olarak %2.6-16 arasında kabuk ve %3.1-4.4 arasında ise çekirdek yan ürün olarak oluşmaktadır (Rico vd. 2020). Özellikle pektin, selüloz ve diyet lifince zengin olan balkabağı kabuklarının fenolik madde ve β -karotenlerden ileri gelen antioksidan özelliğe sahip olduğu da bildirilmektedir (Hussain vd. 2021). *C. moschata* türü balkabağının meyve eti, çekirdek ve kabuk kısımlarının β -karoten içeriğinin sırasıyla 5.70 mg/kg, 7.15 mg/kg ve 68.30 mg/kg olduğu rapor edilmiştir. Balkabağı kabuğunun yüksek miktardaki karotenoid ve özellikle de β -karoten içermesinden dolayı farklı şekillerde de değerlendirilmesinin mümkün olduğu düşünülmektedir. β -karotenin lipofilik karakterde bir bileşen olması nedeniyle ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılan çözümlerden biri n-hekzandır. Petrol karışımlarından kontrollü fraksiyonel damıtma yöntemiyle üretilen ve üretim kolaylığı nedeniyle tercih edilen n-hekzan Avrupa Birliği ülkelerinde REACH (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması) Tüzüğü olarak bilinen yönetmelik kapsamında CMR3 (Kanserojen, Mutajen, Üreme için Toksik Madde) olarak sınıflandırılmış ve reprotoksik kategori 2 şeklinde adlandırılmıştır. Benzer bir sınıflandırma FDA (Amerika Yiyecek ve İçecek İdaresi) tarafından da yapılmıştır. Ayrıca Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından hekzan tehlikeli bir hava kirletici olarak sınıflandırılmış olup, n-hekzana mesleki maruziyetin nörolojik semptomlara neden olabileceği bildirilmiştir (Radi ve Abbasi 2018). Bu nedenlerle hekzana alternatif yeşil ekstraksiyon yöntemlerinin ve çevre dostu çözümlerin (yeşil çözümler) kullanılabileceği çözüm önerileri oldukça önemli görülmektedir (Chemat vd. 2019). Nitekim bu tez kapsamında dünyada birçok ülkede endüstriyel olarak işlenen balkabağı atığı olan kabuklardan β -karoten ekstraksiyonunda ayçiçek yağının kullanımının araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ekstraksiyon verimliliğini arttırmak için ultrases desteği ile mikroemülsiyon sistemlerin kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen β -karotene zengin ayçiçek yağının depolama stabilitesini arttırmak için enkapsülasyonu ve yağın model gıdada kullanılabilirliği de tez kapsamında araştırılan diğer konular olmuştur.

Ayrıca tezde β -karoten kazanımında geleneksel koşulların (sıcaklık ve süre) optimizasyonu, ve elde edilen β -karotence zengin ayçiçek yağının aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyonu ve mayonezde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Ekstraksiyonda kullanılan çözügenler temel olarak petrol bazlı olup, bunlardan biri olan n-hekzan lipofilik yapısı nedeniyle, bitkisel yağlarda çözünen fitokimyasalların ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılır. Gıda endüstrisinde hem insan sağlığı hem çevre açısından riskli olması nedeniyle, geleneksel ekstraksiyonda çevre dostu yöntemler kullanılarak enerji tüketimini azaltan ve organik çözügen kullanımını ortadan kaldırarak, yenilebilir bitki kaynaklarının kullanılması önem kazanmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında geleneksel ekstraksiyon yöntemi yerine ultrases destekli ekstraksiyon ve yüzey aktif maddelerinin kullanılmasıyla ayçiçeği yağı içerisinde gerçekleşen ekstraksiyon verimliliğinin artırılabilirliğinin mümkün olduğu bazı çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur.

Bu tezde çevre dostu ekstraksiyon uygulamasına ek olarak β -karotence zenginleştirilmiş yağ bünyesindeki β -karotenin stabilitesinin kararsız olmasıyla çevre koşullarına karşı koruma ve kontrollü salınımı için enkapsülasyon işleminin gerçekleştirilerek depolama stabilitesinin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla enkapsülasyon için zenginleştirilmiş yağın aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyonu ve serbest formdaki zenginleştirilmiş yağın depolama stabilitesi belirlenmiştir.

Zenginleştirilmiş yağın ayrıca mayonez yapımında kullanılarak, mayonez üretiminde kullanılan ayçiçeği yağına alternatif olup olamayacağı model gıda üretiminde incelenmiştir. Ayrıca depolama sırasında β -karotence zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonezin geleneksel mayoneze göre toplam oksidasyon derecelerinin karşılaştırılması ve duyusal analizde tüketicilerin genel beğeni durumları belirlenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Balkabağı

Balkabağı adı büyük kavun anlamına gelen Yunanca kökenli “*Pepon*” kelimesinden türetilmiştir. Fransızlar “*Pepon*” kelimesini, “*Pompon*”a, İngilizler ise “*Pompion*”a uyarlamışlar, daha sonraları ise Amerikan kolonileri tarafından “*ion*” eki akrabalık anlamına gelen “*kin*” ile değiştirilerek balkabağı bugünkü “*Pumpkin*” adını almıştır (Dhiman vd. 2009). Balkabağının yer aldığı *Cucurbitaceae* familyasında yaklaşık 130 cins ve 800’den fazla tür bulunmakta (Kulczynski vd. 2019) olup bitkinin taksonomik sınıflandırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Balkabağının taksonomik sınıflandırması (Kaur vd. 2019).

Bölüm	Tohumlu Bitkiler
Alt Bölüm	Kapalı Tohumlular (Magnoliophyta)
Sınıf	İki Çenekliler (Magnoliopsidia)
Takım	Cucurbitales
Familya	<i>Cucurbitaceae</i>
Cins	<i>Cucurbita</i>
Yaygın türler	<i>C. moschata</i> , <i>C. pepo</i> , <i>C. maxima</i>

Cucurbitaceae familyası içerisinde *Cucurbita moschata*, *Cucurbita pepo*, *Cucurbita maxima*, *Cucurbita mixta* ve *Cucurbita ficifolia* gibi balkabağı türleri bulunmakta, bu türlerden özellikle *Cucurbita pepo*, *Cucurbita maxima* ve *Cucurbita moschata* dünyada pek çok ülkede ekonomik anlamda yaygın olarak yetiştirilmektedir (Dhiman vd. 2009). *Cucurbita moschata*, tarih öncesi çağlardan beri yetiştirilen önde gelen bir tür olup, ilk olarak Amerika’da daha sonra ise Asya’da (özellikle Çin’de) üretimi yapılmaya başlanmıştır. Günümüzde balkabağı üretiminde Çin ilk sırada yer alırken onu Hindistan, Rusya, Ukrayna ve ABD takip etmekte olup bu ülkeler 2019 yılında yapılan 27.7 milyon tonluk toplam dünya balkabağı üretiminin %60’lık kısmını gerçekleştirmiştir (Singh ve Kumar, 2020). Ülkemizde ise 2019 yılında 92319 ton kabak üretimi gerçekleştirilmiş (Çizelge 2.2), Sakarya, Ankara ve Düzce önemli kabak üreticisi illerimiz olmuştur.

Çizelge 2.2. Yıllara göre balkabağı üretimi (TÜİK 2019)

Yıl	Ekilen alan (dekar)	Üretim miktarı (ton)
2010	39.936	89.368
2011	41.489	93.099
2012	41.506	93.612
2013	41.057	95.076
2014	40.816	93.672
2015	40.604	95.363
2016	40.372	96.268
2017	37.894	89.737
2018	36.040	87.207
2019	36.950	92.319

Balkabağı Temmuz-Eylül aylarında çiçek açmakta, meyveleri ise çiçeklenme dönemine bağlı olarak Ağustos-Ekim aylarında olgunlaşmaktadır (Kulczynski vd. 2019). Balkabağı meyvelerinin boyut ve şekilleri gözle görülür farklılıklar göstermekte, ortalama meyve ağırlığı 1 ile 10 kg arasında değişmekte hatta bazen 20 kg'a kadar ulaşmaktadır (Dhiman vd. 2009; Kaur vd. 2019). Hasat edilen balkabaklarının dış kısmı sert bir kabuk, iç kısmında yumuşak etli kısım ve çok sayıda çekirdek bulunmaktadır. Çizelge 2.3'de özellikleri ve detaylı bileşimi verilen balkabağı meyvesinin çeşit, yetiştirildiği bölge, iklim koşulları ve zirai uygulamalar gibi faktörlere bağlı olarak 100 gramında %85-90 su, %2.0-2.1 protein, %0.3-0.6 yağ, %1.4-3.5 nişasta, %1.1-2.7 diyet lifi ve 8-27 mg C vitamini bulunmaktadır (Dhiman vd. 2009). Balkabağı ayrıca karotenoidler, polifenoller (flavonoller ve fenolik asitler), tokoferoller, mineraller (K, Ca, Mg, Na, Cl, S, P) ve vitaminler (C, B₁, B₂, B₃ ve B₉) gibi biyoaktif bileşikler de içermektedir (Kulczynski vd. 2019). Balkabağı çekirdekleri yüksek miktarda protein ve yağ ihtiva etmesinin yanında ayrıca fosfor, magnezyum, bakır ve çinko gibi mineraller yönünden de zengin olmasından dolayı çekirdek yağı gıda takviyesi olarak da kullanılmaktadır (Kaur vd. 2019).

Çizelge 2.3. Balkabağının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Dhiman vd. 2009)

Özellik	Miktar
Ağırlık, g	3730.0±67.71
Uzunluk, cm	32.6±2.32
Çap, cm	69.1±2.05
Meyve eti: kabuk: çekirdek	23:6:1
Nem, %	92.20
Suda çözünür kuru madde, °Bx	9.2±0.01
pH	4.5±0.01
β-Karoten, mg/100 g	11.2±0.02
Pektin, %	1.2±0.01
Diyet lifi, %	0.66±0.03
Vitamin, mg/100 g	
C	9
E	1.06
B ₁	0.05
B ₂	0.11
B ₃	0.60
B ₉	16
Mineral, mg/100 g	
Ca	10
P	30
Mg	38
Na	5.6
K	139
S	16
Cl	4

Balkabağının parlak sarı-turuncu rengi karotenoidlerden ileri gelmektedir. Balkabağındaki ana karotenoid bileşeni (>%80) β -karoten olup daha az miktarda lutein, likopen ve α -karoten içermektedir. Zengin bir karoten kaynağı olan balkabağı, A vitaminin eksikliğinin önlenmesinde faydalı olmaktadır (Seo vd. 2004). Balkabağında bulunan karotenoidler fitokimyasal bileşenler arasında yer almakta ve immün sistemi geliştirme, vücuttaki lipid düzeyini azaltma, iltihapı önleme, kan basıncını düşürme, karaciğeri koruma, kanser hücresi oluşumunu azaltma ve mikroorganizma gelişimini önleme gibi etkilerinin olduğu bildirilmektedir (Atef 2012; Maran vd. 2013).

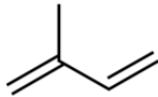
Ilıman iklimlerde yetişen balkabağı mevsimlik bir mahsul olmasıyla sonbahar ve kış aylarında kolayca bulunmakta ve tüketime sunulmaktadır. Hasat edilmelerinden sonra yaklaşık 3 aya kadar önemli bir değişime uğramadan muhafaza edilebilen balkabaklarında yüksek nem içeriklerinden dolayı bu süreden sonra bozulmalar görülebilmektedir (Akintunde 2010). Balkabaklarının büyük olması ve soyulmasındaki zorluklar nedeniyle genellikle tüketiciye soyulmuş ve dilimlenmiş olarak kullanıma hazır bir şekilde sunulmaktadır. Ancak, soyulduktan sonra nem kaybı, yumuşama, renk değişiklikleri ve mikrobiyal bozulmaya daha da duyarlı hale gelmektedir (Roongruangsri vd. 2016; Dirim vd. 2012). Ülkemizde daha çok tatlı yapımında değerlendirilen balkabağının dünyada pek çok ülkede püre, çorba, meyve suyu, un, kurutulmuş ürün, keklerde dolgu maddesi ve çekirdeklerinden yağ eldesi amaçlı olarak endüstriyel bir ürün olarak kullanımının olduğu bilinmektedir (Atef 2012). Aynı zamanda bileşimindeki maddelere bağlı olarak koyulaştırıcı, tatlandırıcı ve renklendirici olarak da kullanılan balkabağı ülkelerin mutfak kültürlerine bağlı olarak atıştırmalık çerez ve kahvaltılık tahıl ürünlerinde de tercih edilmektedir (Dirim vd. 2012; Jamali vd. 2018). Balkabağının tüketimi son yıllardaki fonksiyonel gıdalara olan ilginin artmasıyla artış göstermiştir. Bileşimindeki β -karoten, mineral ve vitaminler bu anlamdaki tüketimini ön plana teşvik etmektedir. Balkabağının tüketilen kısmı ağırlıkça %72-76'sını oluştururken endüstriyel olarak işlenmesi sırasında işlem farklılıklarına bağlı olarak %2.6-16 arasında kabuk ve %3.1-4.4 arasında ise çekirdek yan ürün olarak oluşmaktadır. Kabak çekirdeği birçok kültürde atıştırmalık çerez olarak tüketim bulurken, yağı mutfaklarda ve farmasötik olarak kullanılmaktadır. Kabak çekirdekleri bileşimindeki yağ asitleri, esansiyel aminoasitler, vitaminler, mineraller (özellikle çinko) ve tokoferoller açısından oldukça önemli görülmektedir (Rico vd. 2020). Özellikle pektin, selüloz ve diyet lifince zengin olan balkabağı kabuklarının fenolik madde ve β -karotenlerden ileri gelen antioksidan özelliğe sahip olduğu da bildirilmektedir (Hussain vd. 2021). Kim vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada 3 farklı balkabağı türünün (*C. pepo*, *C. moschata* ve *C. maxima*) farklı kısımlarının (meyve eti, çekirdek ve kabuk) β -karoten içeriği araştırılmıştır. Çalışma sonucunda tüm türlerde kabukların β -karoten içeriğinin diğer kısımlara göre oldukça yüksek olduğu, *C. moschata* türü balkabağının meyve eti, çekirdek ve kabuk kısımlarının β -karoten içeriğinin sırasıyla 5.70 mg/kg, 7.15 mg/kg ve 68.30 mg/kg olduğu rapor edilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise *C. maxima* türü balkabağının meyve etinin toplam karotenoid içeriğinin 35.2 mg/100g, kabuğunun 23.7 mg/100 g ve çekirdeğinin ise 8.2 mg/100 g olduğu bildirilmiştir (Hussain vd. 2021). Balkabağı kabuğu daha çok hayvan yemi olarak kullanılmakta olup, bileşimindeki yüksek miktardaki karotenoid ve özellikle de β -karotenden dolayı farklı şekillerde de değerlendirilmesinin mümkün olduğu düşünülmektedir.

2.2. Karotenoidler ve β -karoten

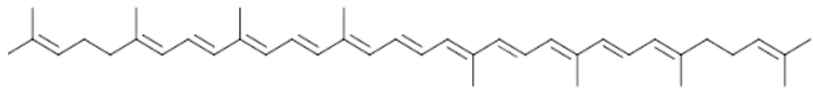
Karotenoidler, birçok çiçek, meyve ve sebzede bulunan kırmızı, turuncu ve sarı renk verme özelliğine sahip olan pigmentlerdir. Karotenoidler sadece bitkiler (algler dahil) ve siyanobakteriler gibi fotosentetik organizmalar tarafından değil, aynı zamanda bazı fotosentetik olmayan bakteri ve mantarlar tarafından da sentezlenmektedir. Karotenoidler hem sentezlendikleri organizmalar hem de hayvanlar ve insanlar için oldukça önemlidir (Lu vd. 2008). Karotenoidlerin insan sağlığı üzerine olumlu potansiyel etkileri sebebiyle geniş çapta araştırıldığı bilinmektedir. Bu bağlamda, karotenoid kaynakları, karotenoidlerin biyoyararlılığı ve gastrointestinal sistemdeki değişimi üzerinde durulan konular arasındadır (Amorim-Carrilho vd. 2014).

Bitkilerdeki karotenoidler hemen hemen tüm plastit türlerinde sentezlenmekte ve fotosentetik membranlarda bulunmaktadır (Lu vd. 2008). Meyvelerin ve sebzelerin olgunlaşması sırasında kloroplastlar kademeli olarak kromoplastlara dönüşmekte, aynı zamanda yağ asitleri ile birlikte ksantofil esterifikasyonunun artmasıyla birlikte serbest karotenoid pigmentlerinde kademeli bir azalma meydana gelmektedir (Mendez vd. 2000). Ksantofil esterler genellikle serbest karotenoidlerden daha stabil olduğu için karotenoid stabilitesi de bu oluşumla artmaktadır (Rodrigues vd. 2017).

Biyosentetik evrede ilk olarak C_{40} karotenoidi olan fitoen oluşmaktadır. Fitoen, likopen dahil olmak üzere diğer asiklik karotenoidlere dehidrojenize edilmekte ve karotenoidlere dönüşmektedir (Eroğlu vd. 2013). Karotenoidlerin çoğu, dönüşümlü tek ve çift bağlardan oluşan bir merkezi karbon zincirinden oluşmakta ve farklı siklik veya asiklik uç grupları taşımaktadır. Başlıca biyokimyasal işlevleri ve sorumlu olan renkleri genişletilmiş konjuge çift bağ sistemi tarafından belirlenmektedir (Stahl vd. 2005). Karotenoidlerin 5 karbonlu sekiz izoprenoid (C_5H_8) ünitesinin yan yana dizilmesiyle 40 karbonlu ($C_{40}H_{56}$) merkezi bir iskeletten oluşan (Şekil 2.1) 600'den fazla farklı yapısı bulunmaktadır (Fennema 1996; Rodriguez-Amaya ve Kmura 2004).



İzopren grup (C_5H_8)

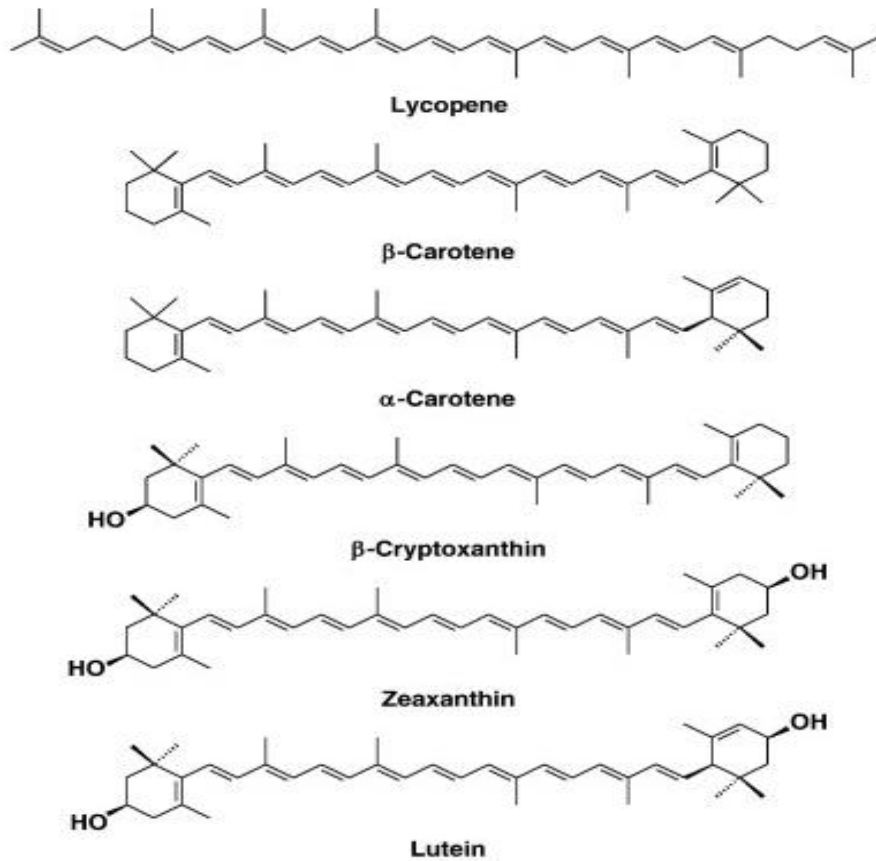


C_{40} Karotenoidler (8 izopren grup)

Şekil 2.1. Karotenoidlerin yapısı

Karotenoidler iki grupta incelenmektedir. Bunlar sadece karbon ve hidrojen atomlarından oluşan karotenler (β -karoten, α -karoten ve likopen) ve hidrojenin yanı sıra molekülde oksijen (hidroksil, epoksi, karbonil) bulunan ksantofiller (lutein, β -kriptoksantin, zeaksantin ve astaksantin) olarak sınıflandırılmaktadır (Rodrigues vd. 2017). Bitkisel kaynaklı gıdalarda β -karoten (balkabağı, havuç, brokoli, kırmızı dolmalık biber), α -karoten (havuçta), kapsantin (taze kırmızı biber ve toz biberde), likopen (karpuz, pembe greyfurt ve domates), lutein (ıspanak, brüksel lahanası, brokoli ve bezelye) ve biksin (anotto tohumu) yüksek miktarda bulunmaktadır. Bitkilerde yaygın olarak bulunan diğer karotenoidler ise zeaksantin, violaksantin, neoksantin ve β -kriptoksantindir (Fennema, 1996; Rodriguez-Amaya ve Kimura, 2004).

Karotenoidlerin karbon iskeleti, likopenin yapısına karşılık gelen simetrik bir C₄₀ tetraterpenoid hidrokarbon omurgasından oluşmaktadır. Tüm karotenoidler, çeşitli reaksiyonlarla likopen (C₄₀H₅₆) türevleri olarak karbon zincirinin uçlarına farklı grupların bağlanması, hidrojenasyon seviyesindeki değişiklikler, oksijen içeren fonksiyonel grupların bulunması, çift bağ sayısı, zincirin uzunluğu, izomerizasyon veya bu işlemlerin kombinasyonları ile oluşmaktadır (Şekil 2.2). Karotenoidlerin yapısının en büyük özelliği, molekülün merkez kısmını oluşturan uzun çift ve tekli bağların yer değiştirdiği bir sistemden oluşmasıdır. Karotenoidlerin rengi içerdikleri konjuge çift bağlardan kaynaklanmakta ve karotenoidlerin renk vermesi için en az yedi konjuge çift bağ gerekmektedir. Nitekim beş çift bağa sahip olan fitoflavin renksizdir. Konjuge bağ sayısı arttıkça likopen (11 çift bağ) kırmızı renk almaktadır. Gıda renginin yoğunluğu hangi karotenoidlerin mevcut olduğuna, konsantrasyonlarına, fiziksel durumlarına ve klorofil gibi diğer bitki pigmentlerinin varlığına veya yokluğuna bağlı olarak değişmektedir (Erdoğan vd. 2013).



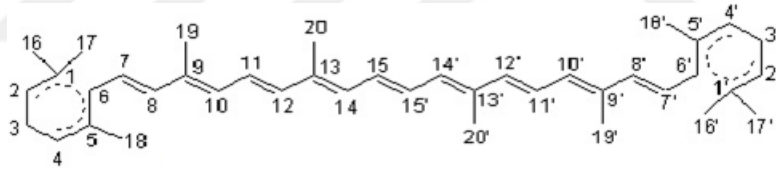
Şekil 2.2. Karotenoidlerin çeşitleri

Karotenoid bileşikler, moleküler yapılarında bulunan konjuge çift bağ sayesinde antioksidan özellik göstererek, serbest radikal reaksiyonlarının oluşmasını önlemekte ve/veya üretilen serbest radikalleri ya da reaktif oksijen ürünlerini baskılayarak, dokuları oksidatif ve fotooksidatif hasara karşı korumaktadır (Baysal ve Ersus 1999; Dembinska-Kiec 2005). Karotenoidlerin antioksidan etkileri konjuge çift bağ sayısına, polien zincirinin yapısına ve fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir (Dembinska-Kiec 2005). Hidroksil grup içeren karotenoidlerin biyomembranlara

tokoferollerle birlikte yerleşip, peroksil radikallerinin saldırılarına karşı antioksidan savunmayı paylaştıkları, bu nedenle fosfolipidlerin peroksidasyonunu yavaşlatmada β -karoten gibi hidroksil grup içermeyen karotenoidlerden daha etkili olduğu bildirilmiştir. In vivo ve in vitro modeller, β -karotenin, serbest radikallerin DNA üzerinde oluşturduğu hasara karşı koruyucu etkisini ortaya koymuştur (Dembinska-Kiec 2005). Karotenoidler kendi doğal çevrelerinde, yani canlı dokularda bazı koruyucuların bulunması ve hücre geçirgenliğinin çok sınırlı olması nedeniyle oksidasyona dirençlidir. Ancak dokunun parçalanması veya karotenoidlerin sistemden ekstrakte edilmesi bu bileşikler oksidasyona duyarlı hale getirmektedir. Karotenoidler yüksek derecede doymamışlıkları ile çift bağ içeren bileşikler olduğundan kolaylıkla okside olabilmektedirler (Fennema, 1996; Rodriguez-Amaya ve Kimura, 2004). Karotenoidler ticari olarak yem katkı maddeleri, hayvan yemi takviyeleri, doğal gıda renklendiricileri, besin takviyesi ve son zamanlarda kozmetik ve farmasötik amaçlar için nutrasötikler olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler, doğal kaynaklardan kimyasal sentez, fermentasyon veya izolasyon yoluyla ticari olarak üretilmektedir (Jaswir vd. 2011).

2.2.1. β -karoten tanımı ve özellikleri

İnsan sağlığı açısından β -karoten (Şekil 2.3), güçlü antioksidan kapasitesi ve yüksek provitamin A aktivitesi nedeniyle karotenoid ailesinin en önemli üyelerinden biridir. İnsanlar vücutlarında β -karoten sentezleyemezler ve bu yüzden tükettikleri gıdalardan elde etmeleri gerekmektedir. β -karoten tatlı patates, havuç, kayısı, portakal, domates ve balkabağı gibi birçok meyve ve sebzede bulunmakta ve 11 çift bağa sahip olmasıyla turuncu rengi sergilemektedir (Zahra vd. 2016).

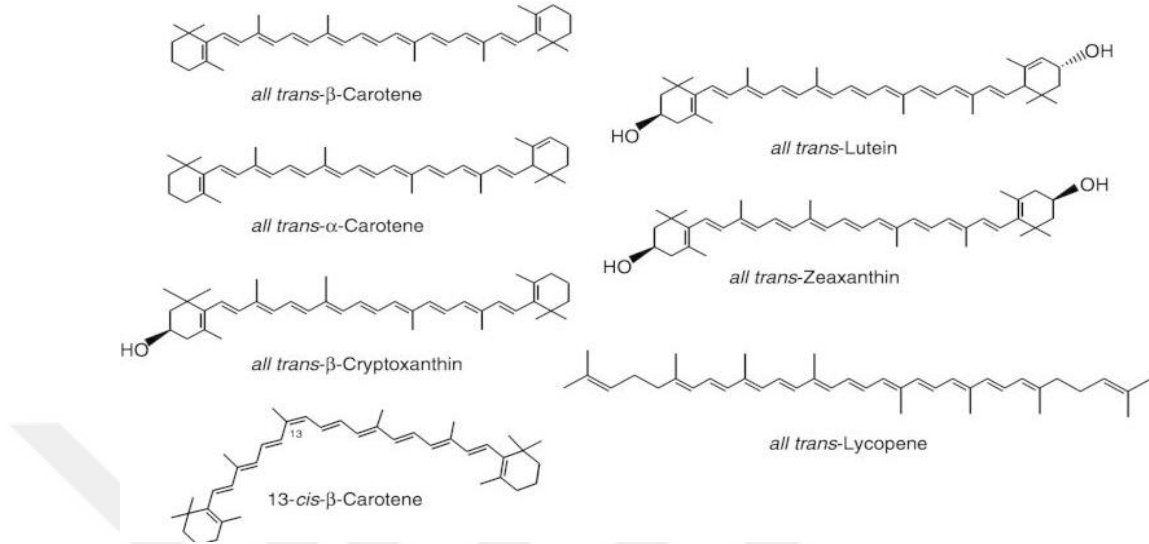


Şekil 2.3. β -karoten molekülünde C atomlarının dizilimi

Hidrokarbon zincirinin her iki ucunda bir β -iyonon halkası içermesiyle molekülün merkezinden sonra diziliş sırası ters şekilde olduğundan, simetrik bir görünümde β -karoten oluşmaktadır. β -karotenin iki β -iyonon halkası, değerli iki provitamin A aktivitesi içeriğine sahiptir (Colle vd. 2016). β -karoten ayrıca kardiyovasküler hastalık, göz hastalığı ve belirli kanserler dahil olmak üzere çeşitli kronik hastalıkların riskini azaltıcı biyolojik aktivite göstermektedir (Zhang vd. 2016). Bu özelliklerinden dolayı β -karoten fonksiyonel amaçlı üretilen gıdaların kullanımında tercih edilmektedir (Fernández-García vd. 2012).

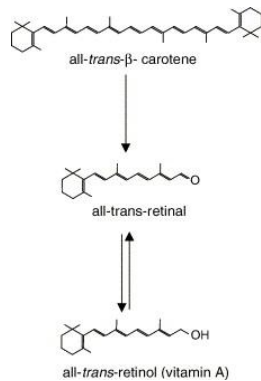
Tüm karotenoidler A vitaminine dönüşüm için yapısal gereksinimlere sahip değildir. Sadece en az bir β -tipi halkaya sahip olanlar oksijenli fonksiyonel grupları olmayanlar ve en az 11 karbon atomu içerenler bir polien zinciri ile birlikte A vitaminin potansiyel öncüleridir. Şimdiye kadar tanımlanan 700 doğal karotenoid arasında sadece %10'u provitamin A aktivitesi göstermektedir. Bunların en önemlileri yüksek aktivite seviyeleri kadar bulunabilirlikleri açısından da α - ve β -karoten, β -kriptoksantin ve bazı apokarotenoidler dahil olmak üzere bazı ksantofillerdir (Fernández-García vd. 2012). β -

karoten, α -karoten ve β -kriptoksantin provitamin A özelliği gösteren karotenoidler ve bunlar dışında kalan karotenoidler provitamin A özelliği olmayan karotenoidlerdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Provitamin A ve Provitamin A aktivitesine sahip olmayan karotenoidler

Provitamin A aktivitesi göstermesi için karotenoid molekülünün en az bir ikame edilmiş β -iyonon halkasına ve polien zincirindeki metil gruplarının yeterli sayısına ve konumuna sahip olması gerekmektedir (Eroğlu vd. 2013). β -karoten ve α -karoten gibi “provitamin A” özelliği gösteren karotenoidler, A vitamininin birincil öncü kaynaklarını oluşturmaktadır (Lu vd., 2008). Bunlardan β -karoten en büyük provitamin A (Şekil 2.5) aktivitesine sahiptir çünkü her pigment molekülü iki retinal üretmekte ve bu daha sonra A vitaminine (retinol) indirgenmektedir (Fernández-García vd. 2012).



Şekil 2.5. A vitamini (retinol) oluşum mekanizması

Çizelge 2.4’de bazı karotenoidlerin provitamin A gösterme aktivitelerinin dereceleri verilmiştir. A vitamini eksikliği, dünyanın birçok yerinde en dikkat çekici beslenme sorunlarından biridir. Karotenoidlerin önemli biyolojik işlevleri görme, büyüme, hücre farklılaşması ve diğer fizyolojik süreçler için gerekli olan A vitamini öncüleri olmalarıdır (Lu vd. 2008; Fernández-García vd. 2012).

Çizelge 2.4. Provitamin A aktivitesine sahip karotenoidler ve provitamin değeri (Fernández-García vd. 2012)

Karotenoid türleri	Yüzde aktivite
<i>trans</i> -β-Karoten	100
9- <i>cis</i> -β-Karoten	38
13- <i>cis</i> -β-Karoten	53
<i>trans</i> -α-Karoten	53
9- <i>cis</i> -α-Karoten	13
13- <i>cis</i> - α-Karoten	16
<i>trans</i> -β-Kriptoksantin	57
9- <i>cis</i> -Kriptoksantin	27
15- <i>cis</i> -Kriptoksantin	42
β -Karoten-5,6-epoksit	21
γ-Karoten	50

2.3. Ekstraksiyon Teknikleri

Ekstraksiyon, karışımda bulunan bir maddenin bir fazdan başka bir faza alınarak ayırma işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bir sıvı içinde çözünmüş halde veya katı maddede bulunan bir bileşen, çözücü ya da çözücü karışımı kullanmak suretiyle ayrılabilir. Ekstraksiyon işlemi etkileyen birçok parametre (ekstrakte edilecek bileşenin yapısı, materyalin boyutu, çözgen polaritesi, çözgen viskozitesi, sıcaklık, süre, basınç) olmakla birlikte proses için seçilen ekstraksiyon yönteminin hızlı, kolay uygulanabilir, ekonomik ve çevre dostu olması beklenmektedir. Ekstraksiyon, sabit basınç ve sıcaklıkta bir maddenin iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olması durumundan yararlanılarak yapılan bir ayırma işlemidir. Ekstrakte edilecek materyalin bulunduğu faza göre ekstraksiyon işlemi katı-sıvı ekstraksiyonu veya sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Eğer ekstrakte edilecek bileşen katı ortamda bulunuyorsa katı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı ortamda bulunuyorsa sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Katı-sıvı ekstraksiyon işleminde katı ortamdan ayrılmak istenen madde, bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir çözücü yardımıyla alınmaktadır. İlk olarak fazlar ayrılmakta, daha sonra çözücü ortamdan uzaklaştırılmakta ve istenen madde elde edilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzeyen bir işlem gibi görünse de katı-sıvı ekstraksiyonu daha zor bir işlemdir. Bunun nedeni katı içerisindeki yayılımın sıvı içerisindeki yayılımdan çok daha yavaş gerçekleşmesi ve denge durumunun zaman almasıdır (Özgüner-Kabak, 2019). Ekstraksiyon hem gıda bileşenlerinin geri kazanılmasında hem de bazı gıda ürünlerinin (şeker, yağ, protein) elde edilmesinde temel proses aşaması olarak kullanılmaktadır. Ayrıca katma değeri yüksek bazı ürünlerin izolasyonu ile (antioksidan, renk, aroma maddeleri vb.) bazı kontaminantların ve istenmeyen bileşenlerin (alkoloidler, kolesterol vb.) gıdalardan uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Şimşekli, 2010). Ekstraksiyon işleminin verimliliğini etkileyen en önemli parametrelerin başında çözgen seçimi gelmektedir. Ekstrakte edilecek bileşenin kimyasal yapısına uygun olarak seçilmesi gereken çözgenlerden en yaygın kullanılanları su, organik çözücüler (hekzan, etil, asetat vb.), alkol (etanol, metanol vb.) ve süperkritik hale getirilmiş gazlardır. Diğer taraftan özellikle gıda bileşenlerinde organik çözgenlerin kalıntı kaygısı çözgen olarak su kullanımının tercih edilmesine neden olmaktadır. Ekstraksiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ile ekstraksiyon hızı

artmaktadır. Sıcaklığın artması ile ekstraksiyon verimi de artmakta ancak yüksek sıcaklıklarda bazı bileşenlerin yapısında bozunmalar da meydana gelebilmektedir. Ekstraksiyon işleminde kütle transferinin katı ve sıvı arasındaki ara yüzeyde gerçekleşmesinden dolayı parçacık boyutunun azalmasıyla ara yüzey artmakta, dolayısıyla ekstraksiyon hızı da artmaktadır (Özgüner-Kabak, 2019).

Teknolojideki gelişmeler ve bilimsel çalışmaların artış göstermesiyle ekstraksiyon teknikleri artık günümüzde geleneksel ve yenilikçi yöntemler olarak 2 gruba ayrılmış bulunmaktadır. Maserasyon ve soxhelet ekstraksiyonu bilinen en eski ve geleneksel yöntemler olup, özellikle bitki etken madde eldesinde enzim destekli, ultrases destekli, mikrodalga destekli, ohmik destekli, elektriksel alan destekli ve süper kritik akışkan ekstraksiyon teknikleri sıklıkla kullanılır hale gelmiştir. Geleneksel yöntemlerle ekstraksiyon; işlem süresinin uzunluğu, ısıya hassas bileşenlerin degradasyonu, otomasyona uygun olmaması, ekstrakte edilmek istenen düşük molekül ağırlığına sahip uçucu bileşenlerin kaybı, çözgenin toksik olması ve yüksek miktarda solvent tüketimine bağlı olarak çevreye olumsuz etkileri gibi dezavantajlara sahiptir (Kutlu vd. 2017). Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için yeni bir kavram olan yeşil ekstraksiyon tekniği ortaya çıkmıştır. Enerji tüketimini azaltan, alternatif çözücü ve yenilebilir doğal ürünlerin kullanımına izin veren, güvenli ve yüksek kaliteli ekstrakt sağlayan ekstraksiyon sistemi tasarımı olarak tanımlanan yeşil ekstraksiyon tekniği için 6 maddeden oluşan bir standart oluşturulmuştur. Bunlar:

- i) Yenilebilir bitki kaynaklarının seçilmesi ve kullanılması hususunda yenilik getirme,
- ii) Başlıca su ve tarımsal kaynaklar olmak üzere alternatif çözücü kullanımı,
- iii) Yeni teknolojilerin kullanılmasıyla enerji tüketiminin azaltılması ve enerji geri kazanımının sağlanması,
- iv) Birim operatör sayısının azaltılarak güvenli ve kontrollü süreçlerle desteklenmesi,
- v) Başta biyo ve tarımsal arıtma endüstrisindeki atıkların ürün/yan ürün olarak değerlendirilmesi,
- vi) Bulaşan olmadan, denatüre olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilir ekstrakt eldesidir (Civan 2018).

Ekstraksiyonda kullanılan çözümler çoğunlukla petrol bazlı yenilenemeyen kaynaklardan elde edilmekte olup birçoğu uçucu yapıda olan bu organik bileşikler hem insan sağlığı hem de çevre açısından riskli olarak görülmektedir. Özellikle bitkisel yağ ve yağlarda çözünen fitokimyasalların ekstraksiyonu amaçlı sıklıkla kullanılan çözümlerden biri n-heksandır. Petrol karışımlarından kontrollü fraksiyonel damıtma yöntemiyle üretilen ve üretim kolaylığı nedeniyle tercih edilen n-heksan Avrupa Birliği ülkelerinde REACH (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması) Tüzüğü olarak bilinen yönetmelik kapsamında CMR3 (Kanserojen, Mutajen, Üreme için Toksik Madde) olarak sınıflandırılmış ve reprotoksik kategori 2 şeklinde adlandırılmıştır. Benzer bir sınıflandırma FDA (Amerika Yiyecek ve İçecek İdaresi) tarafından da yapılmıştır. Ayrıca Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından heksan tehlikeli bir hava kirletici olarak sınıflandırılmış olup, n-heksana mesleki maruziyetin nörolojik semptomlara neden olabileceği bildirilmiştir (Radi ve Abbasi 2018). Bu nedenlerle yeşil ekstraksiyon ve çevre dostu çözümlerin

(yeşil çözgen) kullanılabileceği çözüm önerileri daha da önemli hale gelmiştir (Chemat vd. 2019).

Yeşil ekstraksiyon prensiplerine dayalı bir çözgenin önemli ölçüde çözme gücüne ve seçiciliğe sahip olmasının yanında uçucu olmaması, güvenli, yenilenmesi kolay ve ekonomik olarak uygulanabilir olması gerekmektedir. Aşağıda yeşil çözgen ile ilgili bazı özellikler ve bu amaçlı kullanılabilecek çözgenler sıralanmıştır (Yara-Varon vd. 2017).

- i) Biyo-bazlı çözücüler (yenilenebilir kaynaklardan),
- ii) Çevre dostu çözücüler (sağlıklı, güvenilir ve çevre dostu profili),
- iii) Su (yenilenebilir ve toksik olmayan),
- iv) Sıvı polimerler (uçucu olmayan, biyoyumlu, toksik olmayan),
- v) Florlu solventler (yanıcı ve toksik olmayan),
- vi) İyonik sıvılar/ötektik karışımlar (uçucu olmayan, termal olarak kararlı, örneğin imidazolyum tuzları, kolin asetat),
- vii) Süper kritik akışkanlar (CO₂, inert, geri dönüştürülebilir, yanıcı olmayan, toksik olmayan).

Ancak bazı yeşil çözücülerin toksisite (örneğin iyonik sıvılar) veya biyolojik olarak bozunabilirlik (florlu çözücüler ve silikonlar) açısından sorgulandığı ile ilgili de çalışmalar devam etmektedir (Kerton ve Marriott 2013). Çözücü olarak kullanılan bitkisel yağlar ise bu gruplar içerisinde uçucu organik bileşik emisyonlarının olmaması, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik özellik taşıyamamalarından dolayı birinci grup olan biyo-bazlı çözücü sınıfına girmektedir. Bitkisel yağlar, bileşimleri kökenlerine, kalitelerine ve elde edildikleri yöntemlere göre önemli ölçüde değişen polar olmayan lipofilik sistemlerdir. Bitkisel yağlar birçok bileşen için ideal çözücü özellikleri taşıması nedeniyle yeşil ekstraksiyon prensiplerini taşıyan alternatif bir çözücü olarak gösterilmektedir (Yara-Varon vd. 2017).

Son yıllarda yenilebilir ticari bitkisel yağlar, besin değerlerini ve organoleptik niteliklerini iyileştirmek ve aynı zamanda raf ömrünü de uzatmak için bitki materyallerinden elde edilen biyoaktif bileşiklerle başarıyla zenginleştirilmekte veya aromalize edilmektedir. Ortaya çıkan yağlar “aromalı yağ” ya da “gurme yağ” olarak adlandırılabilir. Bu ürünlerin tüketimi, sağlıklı beslenme açısından hastalıkları önlemeye yönelik olumlu etkileri nedeniyle daha fazla ilgi gördüğünden birçok ülkede hızla yayılmaya başlamıştır. Ayrıca, çözücünün genellikle bir formülasyonun, bir reaksiyonun veya bir özütlemenin ana bileşeni olduğu düşünüldüğünde, bitkisel yağlar, biyoaktif bileşiklerin özütlenmesinde hekzan gibi petrol bazlı çözücülerinin ikamesi için umutvar alternatifler olarak görülmektedir (Clark vd. 2015). Çizelge 2.5’de bazı bitkisel yağların yeşil ve zenginleştirilme amaçlı kullanıldığı çalışmalar derlenmiştir.

Çizelge 2.5. Bitkisel yağların çözgen olarak kullanıldığı bazı ürünler ve çalışmalar

Yağ Çeşidi	Kullanılan Materyal	Hedef Bileşen	Sonuç	Kaynak
Soya yağı	Istakoz	Astaksantin	En yüksek pigment ekstraksiyonu ve yağ geri kazanımı, 1:1'lik yağ:kerevit atık oranından elde edilmiştir.	Chen ve Meyers 1982.
Sızma-rafine zeytinyağı karışımı	Kekik, sarımsak, biberiye	Uçucu yağ	Kekik ve biberiye ile zenginleştirmenin yağın raf ömrü ve duyuşal özellikleri açısından olumlu etkisi gözlenirken, aynı etki sarımsak ile elde edilememiştir.	Antoun vd. 1997.
Ayçiçek yağı	<i>Lamiacea</i> familyasına ait bazı bitkiler	Antioksidanlar	<i>Satureja hortensis</i> L. ile zenginleştirilen yağlar raf ömrü açısından iyi bir stabilite sağlamıştır.	Marinova ve Yanishlieva 1997.
Zeytinyağı	Biberiye, kekik	Fenolik bileşenler	Fenolik bileşenlerce zenginleştirilen yağlarda acılaşıma önemli derecede azaltılırken duyuşal açıdan beğenirliliği de arttırmıştır.	Damechki vd. 2001.
Sızma zeytinyağı	Nane, kekik	Uçucu yağlar	Yüksek oranda kekik ile zenginleştirilen yağlar beğenilirken, nane yağı oranının en düşük seviyede kullanılması gerektiği görülmüştür.	Moldao-Martins vd. 2004.
Farklı bitkisel yağlar	Karides atıkları	Karotenoidler	En yüksek karotenoid kazanımı ayçiçek yağı kullanılarak elde edilmiştir.	Sachindra ve Mahendrakar 2005.
Rafine yağlar	Algler	Karotenoidler	Palm yağı kullanılarak 90 °C'de 8 saat süreyle yapılan ekstraksiyonda astaksantin %90'ı materyalden geri kazanabilmiştir.	Rao vd. 2007.
Palm yağı	Karides atıkları	Astaksantin	Çalışma 70 °C'de yapılan ekstraksiyon işlemiyle astaksantin başarılı bir şekilde kazanılabildiğini göstermiştir.	Handayani vd. 2008.

Devamı arkada

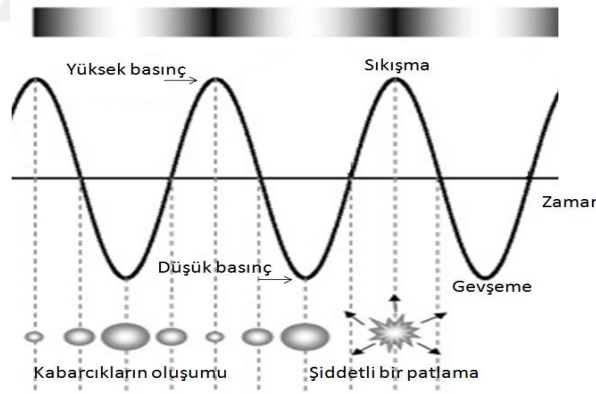
Çizelge 2.5'in devamı

Yağ Çeşidi	Kullanılan Materyal	Hedef Bileşen	Sonuç	Kaynak
Farklı bitkisel yağlar	Algler	Astaksantin	Bitkisel yağlar kullanılarak 25 °C'de 48 saat süre sonunda alglerden astaksantin %87.5 üzerinde verimlilikle kazanılabildiği belirlenmiştir.	Kang ve Sim 2008.
Keten tohumu yağı	Karides atıkları	Astaksantin	Karıştırma uygulanarak, 1:1 katı/yağ oranı, 60 °C sıcaklık ve 60 dakika süre kullanılarak yapılan ekstraksiyonla başarılı bir zenginleştirmenin yapılabileceği belirtilmiştir.	Pu vd. 2010.
Ayçiçek yağı	Zeytin posası	Fenolik bileşenler	Zenginleştirme işlemi ile birlikte yağda acılaşıma açısından stabilitenin artırıldığı tespit edilmiştir.	Orozca vd. 2011.
Mısır yağı	Kekik	Antioksidanlar	Zenginleştirilmiş mısır yağının termal stabilitesinin arttığı belirlenmiştir.	Karoui vd. 2011.
Ayçiçek yağı	Zeytin posası	Fenolik bileşenler	Zeytin posası ekstraktıyla zenginleştirilen ayçiçek yağının kızartma işlemi sırasında oksidasyona karşı daha dirençli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.	Orozco-Solano vd. 2011.
Kanola yağı	Zeytin, ceviz ağacı yaprakları	Fenolik bileşenler	Zenginleştirilen kanola yağının duyuusal özelliklerinde bir değişim meydana gelmezken termal-oksidatif stabilitenin artırıldığı rapor edilmiştir.	Aydeniz ve Yılmaz 2012.

Bitkisel yağların ekstraksiyon amaçlı çözen olarak kullanılmasındaki en önemli kısıtlardan biri ise yağların yüksek sıcaklıklarda dahi difüzyon hızlarının düşük olmasıdır. Bu nedenle ultrases, mikrodalga ve süper kritik gibi tekniklerle ekstraksiyonun verimliliğinin artırılabilmesi mümkün görülmektedir (Tsogtoo vd. 2020). Ultrases destekli ekstraksiyon işlem süresini önemli ölçüde azaltırken, verimi ve ekstraktın kalitesini de arttırmaktadır. Katı, sıvı ve gazlardan geçebilen, insan kulağının işitme sınırı (20 kHz) üzerindeki yüksek frekanslı ses dalgaları olarak tanımlanan ultrases, bir ortamda mekanik dalgaların yayılmasını sağlamaktadır (Picó, 2013). Gıda

endüstrisinde ultrases uygulamaları düşük enerjili-yüksek frekanslı ve yüksek enerjili-düşük frekanslı olarak iki grupta incelenmektedir. Düşük enerjili (düşük güç veya düşük yoğunluklu) ultrases 5-10 MHz arası yüksek frekanslarda ve 1 W/cm^2 altındaki düşük yoğunluklarda uygulanmakta, uygulandığı maddede fiziksel ve kimyasal bir değişime neden olmamaktadır (McClements 1997; Knorr vd. 2004). Yüksek enerjili (yüksek güç, yüksek yoğunluk) ultrases ise 1 W/cm^2 değerinden yüksek yoğunlukta ve 18-100 kHz arası frekanslarda uygulanmaktadır. Yüksek enerjili ultrases gıda endüstrisinde ekstraksiyon, homojenizasyon, emülsiyon oluşturma, donmuş gıdaların çözündürülmesinde, sıvı gıdalardan gazların uzaklaştırılmasında, enzim ve mikroorganizmaların inaktivasyonunda kullanılmaktadır (McClements 1997; Piyasena vd. 2003; Kurt 2013).

Gıda ürünlerinde ultrases işleminin meydana getirdiği etkinin temel mekanizması kavitasyondur. Ses dalgası sıvı ortamla karşılaştığında boyuna dalgalar oluşturmakta ve ardışık olarak kasılıp gevşeme olayları gerçekleşmektedir (Şekil 2.6). Sıvı içindeki küçük kabarcıklar ultrases dalgalarının gevşeme-sıkışma hareketleri ile büyümeye başlarken aynı zamanda genişleme sırasında sıvının gerginliğinin etkisiyle yeni kabarcıklar da oluşturmaktadır. Sıkıştırma ile absorbe ettikleri gazlar sayesinde kabarcıkların yüzey alanları genişlemekte ve ses dalgalarının etkisiyle kritik bir değere ulaştığında kabarcıklar patlamaktadır ki bu olaya kavitasyon adı verilmektedir. (Condón vd. 2005; Başlar 2011; Kurt 2013). Ultrasesin frekansı ve genliği kavitasyon oluşumunda oldukça önemli parametreler olup, frekans kabarcıkların boyutunu da etkilemekte iken, genlik ise kavitasyonun yoğunluğunu etkilemektedir. Ayrıca sıcaklığın yükselmesiyle birlikte kavitasyon eşiği düşmekte ve kavitasyon kabarcıklarının sayısında artışa neden olmaktadır (Dinçer 2014).



Şekil 2.6. Kavitasyon oluşumu

Ultrases dalgaları uygulandığı materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmekte, oluşan kavitasyon etkisiyle ekstrakte edilebilir bileşiklerin salınımı kolaylaşmakta ve bitki hücre yapısının bozulmasıyla kütle transferi kolaylaşmaktadır. Ekstraksiyon sırasında ultrasesin bir diğer etkisi ise bitki dokularında erozyon olarak adlandırılan bölgesel hasara yol açması ve bu şekilde bitki matrisinde çözücünün difüzyonunu arttırmasıdır (Picó, 2013; Torres vd. 2017; Kumar vd. 2021).

Chemat vd. (2012) yaptıkları çalışma ile yalancı iğde (*Hippophae rhamnoides*) olarak bilinen meyve posası ile ayçiçek, zeytin, koza ve soya yağlarını karotenoid zenginleştirilmişler, karotenoid ekstraksiyonunun verimliliğini arttırmak için ultrasesin

kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda maserasyon yöntemiyle (oda sıcaklığında, karıştırılmalı, 90 dakika) yapılan ekstraksiyonda elde edilen karotenoid miktarının ultrases desteğiyle çok daha kısa sürede ve daha yüksek verimlilikte (>%50) yapılabildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Havuçta bulunan β -karotenin ayçiçek yağına ekstrakte edildiği başka bir çalışmada (Li vd. 2013) ise geleneksel ekstraksiyon yöntemiyle 60 dakika boyunca yapılan ekstraksiyon sonucunda ekstrakttaki β -karoten miktarı 321.35 mg/L olarak belirlenirken, ultrases kullanılarak yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen ekstraktta ise bu değerin 20 dakika süre sonunda 334.75 mg/L'ye ulaştığı görülmüştür. Çalışma sonuçları ayçiçek yağının çözen olarak kullanılmasında ultrases desteğiyle daha kısa sürede daha yüksek verimlilikte ekstraksiyon yapılabileceğini göstermiştir.

Purohit ve Gogate (2015) tarafından ise problu sistem ultrases ve ultrasonik su banyosu sistemlerinin havuç suyu atıklarından rafine yağlara β -karoten ekstraksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Araştırmacılar problu sistem ultrases ile verimliliğinin %83, ultrasonik banyoda yapılan ekstraksiyonda ise verimliliğin %64 olduğunu belirlemişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada ise nar kabuğundan ayçiçek ve soya yağları kullanılarak karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ultrases yöntemiyle geleneksel yöntemle göre daha kısa sürede ve yüksek verimlilikte ekstraksiyon yapılabildiği, optimum koşulların 51.5 °C, %58.8 genlik ve 30 dakika olduğu, ayçiçek yağının çözen olarak kullanımının daha olumlu sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Goula vd. 2017).

Son yıllarda çevre dostu çözen olarak üzerinde durulan konulardan biri de mikroemülsiyonlardır. Gıda teknolojisi alanında mikroemülsiyonlara artan ilgi optik olarak şeffaf ve termodinamik olarak kararlı dispersiyonlar oluşturma kabiliyetleri, hem lipofilik hem de hidrofilik bileşenler için yüksek çözünürlük kapasiteleri, enzimatik ve hidrofilik bileşenlerin etkinliğini artırma gibi olağanüstü fizikokimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Düşük konsantrasyonlardaki yüzey aktif madde molekülleri; yüzey gerilimini etkili bir şekilde düşürme, hidrofobik molekülleri polar olanlara dönüştürme ve ekstraksiyon maliyetlerini düşürürken verimliliği güvenli bir şekilde artırma yeteneğine sahiptir. Çizelge 2.6'da bazı maddelerin mikroemülsiyonlarla ekstraksiyonunu konu alan çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 2.6. Mikroemülsiyonların çözen olarak kullanıldığı bazı çalışmalar

Emülsiyon Tipi	Kullanılan Emülgatör	Ekstrakte Edilen Bileşen	Sonuç	Kaynak
Yağ/Su	Tween 80	β -karoten	Havuç posasından 19.6 μ g/g oranında β -karoten ekstraksiyonu sağlanmış ve hekzana göre verimliliğin arttırıldığı belirlenmiştir.	Roohinejad vd. 2014.

Devamı arkada

Çizelge 2.6'nın devamı

Emülsiyon Tipi	Kullanılan Emülgatör	Ekstrakte Edilen Bileşen	Sonuç	Kaynak
Yağ/Su	Lesitin	Kanola çekirdek yağı	Mikroemülsiyon yöntemiyle %83 verimlilikte kazanımın sağlandığı belirtilmiştir.	Radi ve Abbasi 2018.
Yağ/Su	Lesitin	Likopen	Domates posasından mikroemülsiyonla likopen eldesinde 4 kez beslemeli ekstraksiyonla %88 verimlilik sağlanmıştır.	Amiri-Rigi ve Abbasi 2019.
Yağ/Su	Sodyum dodesil sülfat	Lutein	Kadife çiçeğinden %85 verimlilikte lutein eldesi yapılmıştır.	Jalali-Jivan ve Abbasi 2019.

Çizelge 2.6'da da verildiği üzere karotenoidlerin mikroemülsiyon yöntemiyle başarılı bir şekilde ekstrakte edilebildiği görülmüştür. Emülgatör varlığında mikroemülsiyon sistemlerde organik ve sulu fazların birlikte çözgen amaçlı kullanılmasıyla oluşturulan geniş ara yüzey nedeniyle karotenoidlerin kullanılan matrisden açığa çıkartılması kolaylaştığı bildirilmektedir. Bu durumun en önemli nedeni olarak ise mikroemülsiyon sistemlerde ekstrakte edilmek istenen moleküllerle yüzey aktif madde bakımından zengin alanlarda daha fazla misel oluşumu gösterilmektedir (Spernath vd. 2006).

Yapılan literatür taraması sonucunda lipofilik yapıdaki karotenoidlerin farklı materyallerden bitkisel yağ içerisine ekstrakte edilebileceği, ekstraksiyon verimliliğinin ise mikroemülsiyon sistemler ve ultrases gibi tekniklerle artırılabilirliği görülmüştür. Elde edilen karotenoidce zengin bitkisel yağ farklı ürünlere işlenerek kullanılabilirliği gibi ürünün doğrudan kullanımı da mümkün görülmektedir. Ancak ekstrakte edilen bileşenin yağ içerisinde stabilitesinin sağlanması da oldukça önemli olup bu amaçla enkapsülasyon işleminin kullanılabileceği değerlendirilmektedir.

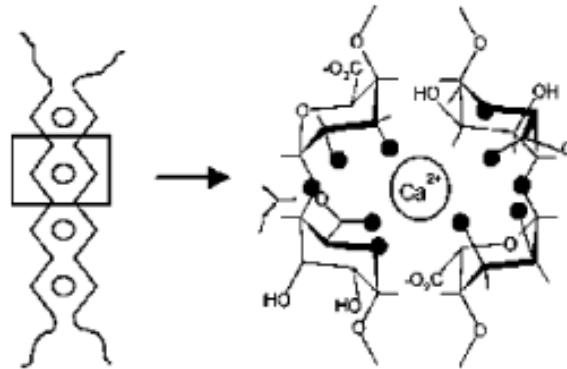
2.4. Enkapsülasyon

Enkapsülasyon, hassas bir maddenin veya bir karışımın, koruyucu bir kabuk veya duvar oluşturabilen başka bir maddenin veya karışımın içerisine hapsedilmesi veya tutulması olarak tanımlanmaktadır. Kaplanan materyal için çekirdek, aktif madde, iç faz veya dolgu gibi terimler kullanılmakta iken kaplama materyaline kabuk, duvar, taşıyıcı, kapsülleyici ajan, membran veya kaplama malzemesi denilmektedir (Gibbs vd. 1999; Madene vd. 2006; Saifullah vd. 2019). Son yıllarda tüketicilerin fonksiyonel gıdalara yöneliminin artması ile birlikte mikroenkapsülasyon yöntemi gıda sektörü için oldukça önem kazanmış ve bu bağlamda katı-sıvı yağlar, vitaminler, mineraller, renk bileşenleri, enzimler ve aroma bileşenleri ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır (Güngör 2013).

Gıda endüstrisinde mikroenkapsülasyon tekniği;

- Kaplanan maddenin çevresel etmenlerden (ısı, ışık, oksijen, nem vb.) korunması,
- Maddenin uçuculuğunun engellenerek kaybının önlenmesi,
- Sıvı ürünleri katı forma dönüştürerek taşıma, karıştırma ve depolama kolaylıkları sağlaması,
- Ürünün hedef bölgesinde ayarlanabilir salınımının sağlanması,
- Kaplanacak maddenin tat ve kokusunun maskelenmesi,
- Kaplanan materyalin diğer bileşenler ile reaksiyona girmesinin engellenmesi
- Küçük miktarlarda kullanımı istendiğinde seyreltilebilmesi ve seyreltmenin homojen bir şekilde sağlanması gibi amaçlarla kullanılmaktadır (Shahidi ve Han 1993).

Enkapsülasyon işleminde püskürterek kurutma, püskürterek soğutma, ekstrüzyon kaplama, akışkan yatakta kaplama, lipozoma hapsedme, koaservasyon ve aljinat küreciklerine hapsedme gibi farklı enkapsülasyon teknikleri kullanılmaktadır (Madene vd. 2006). Aljinat hidrojel boncuklar gıda bileşenleri, enzimler, ilaçlar, bitki veya hayvan hücreleri gibi biyolojik öneme sahip molekülleri kapsüllemek için kullanılmaktadır. Aljinat, kahverengi deniz yosununda bol miktarda bulunan jelleşen bir anyonik polisakkarittir (Chan vd. 2011). Aljinik asit, kahverengi deniz yosunlarının hücre duvarında kalsiyum, magnezyum, potasyum ve sodyumun çözünmeyen tuzları şeklinde bulunmaktadır. Aljinat, α -L-guluronik asit ve β -D-mannuronik asidin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır (Goh vd. 2012). Aljinatın temel bir özelliği, iki değerlikli katyonların varlığında aljinat moleküllerini çapraz bağlayarak bir “yumurta kutusu” yapısı oluşturmasıdır. Katyonik çapraz bağlı aljinat hidrojel boncuklar, yüksek oranda suyla şişen hidrofilik polimerlerdir (Chan vd. 2011).



Şekil 2.7. Aljinat hidrojel oluşumu

Aljinat kürecikleri yönteminde, aljinatın kalsiyum katyonunun varlığında termal olarak stabil olan ve biyoyumluluğu yüksek boncuklar oluşturulmaktadır. Ca-aljinat tanecikleri, mikrobiyal hücrelerin, enzimlerin, hormonların, yağların, bitkisel ekstraktların ve aroma maddelerinin kapsüllenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ca-aljinat küreciklerinin kapsülasyon etkinliğinde; kapsül büyüklüğü, kapsüllerin şekli, kütle taşıma özellikleri, biyoyumluluğu, şişme kapasitesi, çözünürlük ve yüzey morfolojisi özelliklerinin etkili olduğu bildirilmektedir (Lee vd. 2013). Aljinat

kürecikleri yönteminde boncuk boyutunun küçük olması difüzyon sınırlaması nedeni ile kapsülasyonun verimini ve performansını arttırmaktadır. Boncukların küreselliği ise mekanik ve kimyasal stabilite üzerine oldukça etkilidir. Küresel olmayan boncukların küresel boncuklara göre mukavemetinin daha az olduğu olduğu bildirilmiştir (Hamad vd. 1999; Lee vd. 2013). Gözyaşı şeklindeki (kuyruklu) küresel olmayan boncuklarda kırılma ve çatlamaların meydana gelerek kapsülün açıldığı, küresel boncukların ise eczacılık, gıda ve yem ürünleri için estetik kaliteyi de arttırdığı belirtilmektedir (Woo vd. 2007).

Durante vd. (2012) tarafından Durum buğday kepeği yağı sodyum aljinat kullanılarak enkapsüle edilmiş ve örnekler 25 °C’de depolanmıştır. Depolamanın 15. gününde enkapsüle edilmemiş olan örneklerde β -karoten degradasyonu başlangıca göre %80 olarak belirlenirken, bu oran enkapsüle edilmiş olan örneklerde %40 olarak tespit edilmiştir. Zhang vd. (2016), nanoemülsiyon formda ve aljinat kürecikleri yöntemiyle enkapsüle ettikleri β -karoten ekstraktlarının stabilitesini incelemişler ve enkapsülasyon işleminin degradasyon açısından stabiliteyi önemli oranda arttırdığını belirlemişlerdir.

Astaksantin oleorezinlerinin aljinat kürecikleri yöntemiyle enkapsülasyonunu konu alan çalışma sonucunda araştırmacılar aljinat ve CaCl_2 konsantrasyonlarının elde edilen partikül boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu, aljinat/oleoresin oranı ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun astaksantin salım hızını önemli derecede etkilediğini belirlemişlerdir (Niizawa vd. 2019). Han vd. (2020) tarafından yapılan ve mısır yağının β -karotene zenginleştirildiği çalışma sonucunda ekstraktın stabilitesinin aljinat kürecikleri yöntemiyle arttığı, 30 gün depolama süresi sonunda 4, 25 ve 37 °C’de küreciklerdeki β -karoten degradasyonun sırasıyla %10, %19 ve %23 olduğu rapor edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Tez kapsamında kullanılan balkabağı (*C. moschata*) kabukları Antalya’da kabak tatlısı üretimi yapan bir restauranttan temin edilmiş, balkabaklarının soyulmasının ardından elde edilen kabuklar zaman kaybetmeden Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarı’na getirilerek hızlı bir şekilde -80 °C’de dondurulmuştur. Dondurulmuş olan kabuklar daha sonra dondurarak kurutucuda (OPERON FDU&FDB, Kore) -70°C sıcaklık ve 40 mmHg mutlak basınçta ~%4 kuru madde içeriğine kadar kurutulmuştur. Örneklerde homojen bir boyutu elde edebilmek için kurutulan tozlar 500 µm’lik eleklerden geçirilmiş ve bu boyutun altındakiler materyal olarak kullanılmıştır. Çalışmalara kadar geçen sürede örnekler plastik poşetlerde -80 °C’de muhafaza edilmiştir. Ekstraksiyon amaçlı kullanılan ayçiçek yağı (Yudum, Balıkesir, Türkiye) marketten satın alınmıştır. Tez kapsamında yapılan analizlerde kullanılan kimyasallar analitik saflıkta Sigma-Aldrich (Darmstadt, Almanya) ve Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışma sırasında kullanılan balkabağı çeşidi

3.2. Metot

3.2.1. Geleneksel yöntemle β -karoten ekstraksiyonu

Balkabağı kabuklarından ayçiçek yağı kullanılarak geleneksel şartlarda β -karoten ekstraksiyonu optimum işlem şartları (sıcaklık ve süre) Design Expert 10 (Stat-Ease Co. Minneapolis, ABD) paket programı kullanılarak Response Surface Optimal (custom) Design deneme desenine göre belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Oluşturulan bu deneme desenindeki üretimlerde balkabağı kabuğu:ayçiçek yağı oranı daha önceki laboratuvar çalışmalarında yapılan ön denemeler doğrultusunda %1 olarak belirlenmiş olup; sıcaklık (30-60 °C) ve süre (5-180 dk) bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Bu değişkenlere ait sınır değerleri yapılan ön denemeler ve literatürde yer alan bilimsel araştırmaların sonucunda belirlenmiştir. Deneme desenine göre β -karoten ekstraksiyonunda sıcaklık ve sürenin etkisi araştırılmış, işlem koşullarının optimizasyonu için cevap olarak β -karoten miktarı kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalkalamalı su banyosunda (Daihan WSB-30, Güney Kore) 150 rpm karıştırma hızında ayçiçeği yağı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra 250 mL’lik cam kavonazolardan alınan örnekler falkon tüplere aktarılmış olup, cam kavanozun çeperinde kalan örnekler 5 mL yağ ile

yıkılarak alınmıştır ve daha sonra elde edilen örnekler 15.000 rpm, 4°C’de 10 dk süreyle santrifüj edildikten sonra hekzan ile seyreltilip spektrofotometrede (Shimadzu UV-vis 160A) 446 nm dalga boyunda, ayçiçek yağı:hekzan karışımına (1:4) karşı absorbansı okunmuştur. Tezin amacı organik çözünlere alternatif ayçiçek yağının kullanılabilirliğinin araştırılması olduğu için optimum noktada aynı şartlarda ayçiçek yağı yerine n-hekzan kullanılarak da bir ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. β -karoten ekstraksiyonun optimum koşullarının belirlenmesinde kullanılan deneme deseni

No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1	45	92.5
2	30	180
3	60	92.5
4	45	92.5
5	60	92.5
6	45	5
7	60	5
8	45	5
9	30	92.5
10	30	92.5
11	60	180
12	45	92.5
13	30	5
14	45	180
15	45	92.5
16	45	180

3.2.2. Ultrases yöntemiyle β -karoten ekstraksiyonu

Ultrases ile β -karoten ekstraksiyonu optimum işlem şartları Design Expert 10 (Stat-Ease Co. Mineapolis, ABD) paket programı kullanılarak Response Surface Optimal (custom) Design deneme desenine göre belirlenmiştir (Çizelge 3.2). Oluşturulan bu deneme deseni içindeki ekstraksiyonlarda kabuk:ayçiçeği yağı oranı (%1-5), sıcaklık (30-60 °C), genlik (% 20-60), süre (30-1800 s) olarak bağımsız değişkenler olarak seçilmiş, işlem koşullarının optimizasyonu için cevap olarak β -karoten değerleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Ultrases destekli β -karoten ekstraksiyonunda optimum koşulların belirlenmesinde kullanılan deneme deseni

No	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Süre (dk)	Süre (s)	Oran (%)
1	45	40	15.25	915	1
2	30	20	15.25	915	5
3	30	60	30	1800	5
4	30	60	0.5	30	5
5	45	40	15.25	915	1
6	60	40	15.25	915	3
7	45	20	0.5	30	1
8	60	60	0.5	30	1
9	60	60	15.25	915	5
10	30	20	30	1800	1
11	45	20	0.5	30	3
12	60	60	30	1800	1
13	45	20	30	1800	3
14	60	40	15.25	915	3
15	60	20	30	1800	5
16	30	20	0.5	30	1
17	45	40	15.25	915	5
18	45	60	0.5	30	3
19	45	20	30	1800	3
20	30	20	0.5	30	5
21	30	60	15.25	915	1
22	45	40	15.25	915	5
23	60	20	15.25	915	1
24	60	20	0.5	30	5
25	60	40	15.25	915	3

Ultrases destekli ekstraksiyon 13 mm proplu ve 20 kHz sabit frekansta çalışan ultrases cihazı (VC750, 750 W, Sonic and Materials, Inc., Mewtown, Conn., A.B.D.) ile çift cidarlı beher kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon sırasında aşırı ısınmayı önlemek amacıyla uygulamalar sırasında çift cidarlı beher içerisinde su sirkülasyonu su banyosuyla (RW-3025 Lab Copanion, Kore) sağlanmıştır ve örneklerin sıcaklığının yükselmemesi için ekstraksiyon süresi boyunca termometreyle kontrol edilmiştir. Ekstrakte edilen örnekler falkon tüplere aktararak 15.000 rpm, 4°C’de, 10 dk süreyle santrifüj edildikten sonra hekzan ile seyreltilip 446 nm’de spektrofotometre kullanılarak absorbans ölçümleri ayçiçek yağı:hekzan karışımına (1:4) karşı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Ultrases destekli ekstraksiyonda kullanılan sistem

3.2.3. Mikroemülsiyon yöntemiyle β -karoten ekstraksiyonu

Geleneksel yöntemle balkabağı kabuğundan β -karoten ekstraksiyonunda belirlenen en uygun şartlarda (60 °C ve 3 saat) çözgen olarak mikroemülsiyon bir sistem kullanılarak ekstraksiyon denemesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla emülsiyon içerisinde yüzey aktif maddelerin (lesitin ve PGPR) oranı Mixture Optimal (custom) Design deneme desenine (Çizelge 3.3) göre belirlenmiştir. Deneme desenine göre lesitin ve PGPR maddelerinin karışımdaki miktarlarının β -karoten ekstraksiyonuna etkisi araştırılmıştır. Emülsiyon örneklerinin hazırlanmasında öncelikle %2 emülgatör olacak şekilde deneme desenindeki lesitin-PGPR miktarları tartıldıktan sonra karışım 50 mL su içerisinde ısıtmalı manyetik karıştırıcıda 42 °C $\pm$ 2'de 15 dk süreyle homojenize edilmiştir. Daha sonra ultraturrax yardımıyla 14000 rpm'de 5 dk boyunca 50 mL yağ damlalar halinde ilave edilmiş, ardından 11000 rpm'de 2 dk süreyle tekrar homojenizasyon yapılmıştır. Karışım işlemi bittikten sonra 1 gram toz balkabağı kabuğu örneği (%1, kabuk:emülsiyon) emülsiyona ilave edilerek 11000 rpm'de 1 dk boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım geleneksel ekstraksiyon yöntemiyle belirlenen optimum şartlarda 60°C'de 3 saat boyunca su banyosunda 150 rpm'de karıştırılarak ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon süresi sonunda 250 mL'lik cam kavanozlardan alınan örnekler falkon tüplere aktarılmış, kavanozların kenarında kalan örnek için 10 mL ayçiçek yağı kullanılarak örneğin tamamının tüplere aktarımı sağlanmıştır. Daha sonra ayırma işleminin gerçekleşmesi için karışım 15.000 rpm, 4°C'de, 20 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj edilen karışımın yağlı kısmından alınarak gerekli seyreltmeler hekzan ile yapılmış ve 446 nm dalga boyunda ayçiçeği yağı-hekzana karşı absorpsiyon okuması gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Yüzey aktif madde kullanım oranının optimizasyonuna ait deneme deseni

No	Lesitin (%)	PGPR (%)
1	0.675	1.325
2	2	0
3	0	2
4	1	1

Devamı arkada

Çizelge 3.3'ün devamı

No	Lesitin (%)	PGPR (%)
5	0	2
6	2	0
7	1.325	0.675
8	1	1
9	0.5	1.5

3.2.4. Aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyon işleminin optimizasyonu

β -karotence zengin yağ ekstraktının aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyonunda ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır. β -karoten kapsüllerinin oluşturulması sırasında aljinat çözeltisinin damlatılması için şırınga pompası (Thermo Fisher Syringe Fusion 100) ve şırınga (500 μ l, 22 G, Thermo Syringe) kullanılmıştır. Enkapsülasyonun optimizasyonunda Design Expert 10 paket programında oluşturulmuş cevap yüzey metodu (optimal custom design) kullanılmıştır. Bu yöntem ile β -karotence zengin yağ ekstraktının enkapsülasyon verimine ve farklı konsantrasyonlardaki aljinat çözeltilerinin elde edilen kapsüllerin şekline etkileri ile, besleme oranı, aljinat çözeltisinin akış hızı, damlama yüksekliğinin etkileri incelenmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. β -karotence zengin ekstraktların aljinat kürecikleri yöntemi ile optimizasyonuna ait deneme deseni

No	Aljinat Konsantrasyonu (%)	Besleme Oranı (%)	Yükseklik (cm)	Akış Hızı (μ L/dk)
1	2	50	1	50
2	1.5	50	1	5
3	2	20	5	5
4	1.5	20	5	50
5	2	33	5	100
6	1.5	20	1	100
7	1	20	1	5
8	1	50	10	5
9	2	50	10	5
10	1	33	5	50
11	1.5	20	5	50
12	2	33	1	5
13	1	20	10	100
14	2	20	1	50
15	1	33	5	50
16	1.5	20	10	5
17	1	33	5	50
18	1.5	50	10	100
19	1.5	25	1	5
20	1	50	1	100
21	2	50	1	100

Devamı arkada

Çizelge 3.4'ün devamı

No	Aljinat Konsantrasyonu (%)	Besleme Oranı (%)	Yükseklik (cm)	Akış Hızı (µL/dk)
22	1.5	50	10	100
23	2	20	10	100
24	2	33	5	100
25	2	33	10	50

İşlem koşullarının optimizasyonu için cevap olarak; elde edilen kapsüllerin şekil faktörü ve küresellik değeri ile β -karoten miktarı kullanılmıştır. Aljinat çözeltisinin konsantrasyonu yapılan literatür taraması doğrultusunda ön denemeler ile belirlenmiştir. Yapılan ön denemelerde %1.0, 2.0 ve 3.0'lük aljinat çözeltileri ile ekstrakt:aljinat (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5) oranları hazırlanmış ve bu çözeltiler ile kapsülasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerde %3'lük aljinat çözeltisi ve 1:5'lik ekstrakt:aljinat oranlarında kapsüllerinin oluşmadığı gözlenmiş ve deneme deseni %1, %1.5, %2'lik aljinat çözeltileri ile 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ekstrakt:aljinat oranları ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda (%1-1.5-2) hazırlanan aljinat çözeltilerine %20, 25, 33 ve 50'lik β -karotene zengin ekstrakt eklenmiş ve 15000 d/dk hızda 5 dakika ultraturaks ile homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen homojen aljinat-ekstrakt karışımı şırınga pompa ile manyetik karıştırıcıda balık yardımı ile karışmakta olan %2'lik CaCl_2 çözeltisine damlatılmıştır. Oluşan kapsüller yarım saat daha CaCl_2 çözeltisinde bekletildikten sonra saf suya alınmış ve kapsüllerin sertleşmesi için aynı karıştırma hızında 10 dk bekletilmiştir. Saf sudan süzülen kapsüller, kurutma kağıdında 10 dk kurutulduktan sonra kapsüllerde β -karoten analizi yapılmış ayrıca mikroskop ile kapsüllerin büyüklük ve şekilleri belirlenmiştir.

3.2.5. Aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsüle edilen örneklerin depolanması

Optimum koşullarda üretilen aljinat kürecikleri yöntemi ile kapsüllenen β -karotene zengin yağ ve serbest formdaki β -karotene zengin ayçiçeği yağı 55 °C'de hızlandırılmış depolama testi ile 15 gün boyunca depolanmıştır. Depolamanın 0., 6., 9., 12. ve 15. günlerinde enkapsüle edilen örneklerin β -karoten miktarları analiz edilerek depolama süresindeki β -karoten değişimi incelenmiştir.

3.2.6. β -karotene zenginleştirilmiş ayçiçek yağının mayonez üretiminde kullanımı

Geleneksel yöntemle optimum ekstraksiyon şartlarında elde edilen β -karotene zenginleştirilmiş ayçiçeği yağı kullanılarak mayonez üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca mayoneze kazandırılan bazı fizikokimyasal özellikler ve duyu özellikler açısından karşılaştırma yapabilmek için zenginleştirme amaçlı kullanılan yağdan doğrudan bir mayonez üretimi de yapılmıştır. Mayonez üretiminde %75 yağ, %10 yumurta sarısı, %1 şeker, %1 tuz, %4 sirke, %2 limon suyu, %2 hardal ve %5 su kullanılmıştır. Bu oranların belirlenmesinde Evanuarini vd. (2015) ile Huang vd. (2016) tarafından yapılan çalışmalar dikkate alınmıştır. Şeker, tuz, hardal, yumurta sarısı öncelikle ultraturaksda 15000 d/dk hızda 1 dk süreyle karıştırılmış, daha sonra yağ akış hızı 4-5 mL/dk olacak şekilde büret yardımıyla karışıma eklenmiştir. Karışım işlemi bittikten sonra kalan sirke, limon suyu ve su ilave edilerek ultraturaksda tekrar karıştırılarak mayonez üretim

işlemi tamamlanmıştır. Mayonezler üretildikten sonra 100 g olarak cam kavonozlara aktarılıp etüvde depolamaya alınmıştır.



Şekil 3.3. Laboratuvar şartlarında mayonez üretimi

3.2.7. Mayonezlerin depolanması

Zenginleştirilmiş ayçiçek yağı ve doğrudan ayçiçek yağı (kontrol) kullanılarak üretilen mayonez örnekleri 60 °C’de hızlandırılmış depolama testi ile 3 gün boyunca depolanmıştır. Bu hızlandırılmış oksidasyon testi Haniff vd. (2020) tarafından belirtilen yöntemle seçilmiştir. Depolamanın 0., 1., 2., ve 3. günlerinde oksidasyona bağlı oluşabilecek ürünler olan peroksit (PD) ve p-anisidin (p-AD) değerleri ölçülerek toplam oksidasyon değeri (Totox, TV) hesaplanmış olup, ayrıca depolama sırasındaki renk değerleri değişimi de ölçülmüştür.

3.3. Yapılan Analizler

3.3.1. β -karoten miktarı

Örneklerin β -karoten değerleri spektrofotometrik olarak belirlenmiş ve sonuçlar toplam karotenoid, eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1). Örneklerin absorbensları 446 nm dalga boyunda spektrofotometrede okunmuş ve eşitlikten yararlanılarak örneklerin β -karoten değerleri belirlenmiştir.

$$\text{Toplam karotenoid, mg/100g} = \frac{(A)(Sf)}{\epsilon} 1000 \quad (3.1)$$

Burada;

A: Ekstrakta saptanmış absorbens değeri

Sf: Seyreltme faktörü

ϵ : Ekstinksiyon katsayısı

3.3.2. Oksidasyon testleri

Mayonez örneklerinin depolanması ve ekstraksiyon işlemi sırasında oksidasyona bağlı oluşması muhtemel oksidasyon ürünleri olan peroksit (PD) ve p-Anisidin (p-AD) değerleri ölçülerek toplam oksidasyon değeri (Totox, TV) aşağıdaki eşitlik (3.2)'e göre hesaplanmıştır (Li vd. 2014).

$$TV = 2PD + p-AD \quad (3.2)$$

Geleneksel ve β -karotene zenginleştirilmiş mayonez örneklerinin p-anisidin ve peroksit değerlerini belirlemek amacıyla örneklerin yağları alınmıştır. Bu amaçla 10 g mayonez 50 mL'lik falkon tüpünde tartılıp, su banyosunda 80°C'de 2 saat bekletildikten sonra 10000 g ve 4°C'de 10 dk süreyle santrifüj edilmiştir. Ayrılan yağ toplanıp peroksit ve p-anisidin analizlerinde kullanılmıştır.

3.3.2.1. Peroksit değeri

0.1 g yağ 50 mL'lik erlene tartılıp üzerine 10 mL asetik asit/izooktan (3:2) eklenerek mayonez yağları tamamen çözülünceye kadar karıştırılmıştır. Üzerine 0.25 mL doymuş KI (Potasyum İyodür) eklenerek 1 dk karanlıkta beklemeye bırakıldıktan sonra yavaşça çalkalanmıştır. 10 mL distile su eklenerek, karışım sodyum tiyosülfat (0.01 N) ile 0.5 mL nişasta (%0.5) indikatörlüğünde titre edilmiştir. Peroksit değeri (PD) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Tontul 2011).

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

Eşitlikte;

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

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

N: Sodyum tiyosülfatın normalitesi

3.3.2.2. p-Anisidin değeri

Mayonez örneklerinden ekstrakte edilen yağdan yaklaşık 0.3 g tartılıp n-hekzan ile 25 mL'ye seyreltilmiş ve hazırlanan bu çözeltinin absoransı (A_1) n-hekzan varlığında ölçülmüştür. Daha sonra n-hekzan içerisinde hazırlanan yağ çözeltisinden alınan 2.5 mL çözelti, 0.5 mL p-Anisidin çözeltisi karıştırılmıştır. Karanlıkta 10 dakika bekletildikten sonra 350 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde absoransları (A_2) ölçülmüş ve p-Anisidin değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Gölükçü 2006).

$$p-AD = 25 \times [1.2 \times (A_2 - A_1)] / \text{Örnek ağırlığı} \quad (3.4)$$

3.3.3. Renk analizi

Mayonez örneklerinin renk değerleri depolama süresi boyunca Minolta Colorimeter CR-400 (Konica Minolta, Japonya) renk ölçer cihazı ile ölçülmüştür.

Renk, L^* (koyuluk-açıklık), a^* (yeşillik-kırmızılık) ve b^* (mavilik-sarılık) renk parametreleri cinsinden ifade edilmiştir.

3.3.4. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin boyutlarının ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi

Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin boyut ve morfolojisinin belirlenmesinde stereo-mikroskop (Stemi 2000-C, Zeiss, Almanya) ve AxioCamERc5 model kamera (Stemi 2000-C, Zeiss, Göttingen, Germany) kullanılmıştır. Kapsüllerin boyut ölçümleri Zeiss (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Almanya) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aljinat küreciklerinin şekillerinin tanımlanmasında, küreselliğe ne kadar yakın olduğunun tanımlanabilmesi için şekil faktörü (SF) ve küresellik değeri (KD) verileri hesaplanmıştır. Şekil faktörü ve küreselliğin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlikler kullanılmıştır (Lee vd. 2013).

$$SF = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (3.5)$$

$$KD = \frac{D_{max} - D_{min}}{D_{max} + D_{min}} \quad (3.6)$$

Eşitliklerde;

A = Alan

P = Çevre

D_{max} = Merkezden geçen maksimum çap (mm)

D_{min} = Merkezden geçen minimum çap (mm)

3.3.5. Duyusal analiz

Tez kapsamında üretilen β -karotence zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonezin yeni bir ürün olarak tüketiciler tarafından ne oranda beğenileceği/beğenilmeyeceği yapılan duyusal testle belirlenmiştir. Duyusal panel Akdeniz Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde görev yapan lisansüstü öğrenciler ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sigara kullanmayan panelistler seçilmiş, panelistlerden doğrudan ayçiçek yağı (kontrol) ve optimum koşullarda β -karotence zenginleştirilmiş ayçiçek yağı kullanılarak elde edilen mayonezleri parlaklık, renk, kıvam (kaşıkla), kıvam (ağızda), pürüzsüzlük, ekşilik, tuzluluk, tatlılık, yağlılık, ransit tat, koku, aroma, lezzet ve genel beğeni açısından 1 (Aşırı kötü)-9 (Mükemmel) arasında puanlamaları istenmiştir. Bu değerlendirme kriterleri Wendin vd. (1999) tarafından mayonezde yapılan duyusal analiz göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Puanlama skalasında her bir rakamın karşılık geldiği skala form üzerinde belirtilmiştir.

3.3.6. İstatistiksel analizler

En uygun ekstraksiyon şartları Design Expert 10.0 (Stat-Ease Co., Mineapolis, ABD) paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Depolama sırasındaki yapılan analizlerden elde edilen veriler varyans analizine tabi tutulmuş olup, önemli bulunan

farklılıklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile ortaya koyulmuştur (Düzgüneş vd. 1987). İstatistiki hesaplamalar SAS Institute (Cary, NC, ABD) tarafından hazırlanan “The SAS system for Windows V7” isimli istatistiksel yazılım kullanılarak yapılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ayçiçek Yağı Kullanılarak β -karoten Ekstraksiyonunda Optimum Sıcaklık ve Sürenin Belirlenmesi

Bu tez kapsamında endüstriyel bir yan ürün olan balkabağı kabuğundan β -karotenin geri kazanılarak atığın değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Tezin balkabağı kabuğunun değerlendirme olanağının araştırılması yanında önemli diğer hedefi ise, kazanımın çevreye en az düzeyde etkisi olan yaklaşımlarla gerçekleştirilmesi olmuştur. β -karotenin yağda çözünen bir pigment olması sebebiyle ekstraksiyonunda genel olarak hekzan kullanılmaktadır. Ancak hekzanın gerek insan sağlığına gerekse de çevreye olan olumsuz etkileri dolayısıyla amaca yönelik çözümler olarak bu tez kapsamında ayçiçek yağı kullanılmıştır. Ekstraksiyonun en uygun sıcaklık ve süre değerleri ise β -karoten kazanımı üzerinden Design Expert 10 programı kullanılarak karışım desenine (Response Surface Optimal custom) göre belirlenmiştir. Bu kapsamda 16 farklı deneme yürütülmüş ve denemelerden elde edilen β -karoten sonuçlarına ait veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde ekstraktların β -karoten içeriklerinin 74.73-108.15 mg/100 g KM arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.1. Deneme desenine göre elde edilen ekstraktların içerdiği β -karoten miktarları

No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	β -karoten (mg/100 g KM)
1	45	92.5	99.00
2	30	180	93.35
3	60	92.5	102.25
4	45	92.5	105.07
5	60	92.5	102.18
6	45	5	88.07
7	60	5	89.66
8	45	5	86.37
9	30	92.5	87.38
10	30	92.5	91.91
11	60	180	103.01
12	45	92.5	101.35
13	30	5	76.93
14	45	180	108.15
15	45	92.5	74.73
16	45	180	104.85

Kim vd. (2012) balkabağının farklı kısımlarının β -karoten içeriğini araştırdıkları çalışma sonucunda *C. moschata* türü balkabağının meyve eti, çekirdek ve kabuk kısımlarının β -karoten içeriğinin sırasıyla 5.70 mg/kg, 7.15 mg/kg ve 68.30 mg/kg olduğunu rapor etmişlerdir. Balkabağının içerdiği β -karoten miktarı çeşit, yetiştiği bölgenin iklim koşulları, zirai uygulamalar (sulama, gübreleme vb.), meyvenin olgunluk

derecesi, analiz şartları (ekstraksiyon, çözgen, metot vb.) vb. faktörlere göre değişiklik göstermekle birlikte her iki çalışmada da *C. maxima* türü balkabağının kullanıldığı göz önünde bulundurulduğunda aradaki önemli fark analiz edilen örneklerin nem değerleriyle ilişkilendirilmiştir. Nitekim tez kapsamında materyal olarak dondurarak kurutulmuş balkabağı kabukları (nem miktarı ~%4) kullanılmış ve sonuçlar kuru madde ağırlığı üzerinden verilmiş olup, söz konusu çalışmada ise sonuçlar yaş ağırlık üzerinden verilmiştir.

Çizelge 4.2’de ayçiçek yağı kullanılarak balkabağı kabuğundan β -karoten eldesinde ekstraksiyon üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu verilmiştir. Modellerin istatistiki önem düzeyi %95 güven aralığında F-değeri ($p < 0.05$) ile belirlenmiş ve modelin değerlendirmesinde model uyumsuzluğu, saf hata, varyasyon katsayısı (CV), tahmini hataların karelerinin toplamı (PRESS), regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_{dzt}), tahmini belirleme katsayısı (Pred- R^2) ve yeterli kesinlik parametreleri kullanılmıştır. Deneysel verideki model tarafından açıklanabilen varyasyonun toplam varyasyona oranı regresyon katsayısı (R^2) olarak tanımlanmakta ve modele yeni terimlerin eklenmesi ile bu terimler istatistiksel olarak önemsiz olsa bile R^2 ’yi her zaman arttırmaktadır. Bu sebeple düzeltilmiş regresyon katsayısının (R^2_{dzt}) modele yeni terimler eklenmesinde kullanılması önerilmektedir. R^2_{dzt} ve R^2 değerlerinin birbirine yakın olması modellerin istatistiksel olarak önemsiz terimleri içermediğini göstermektedir. Varyasyon katsayısı deneysel verilerdeki kalıntı varyasyonun ortalamaya bağlı bir ölçüsü olup, büyük varyasyon katsayısı değerleri, verilerin ortalamadan çok fazla saptıklarını; küçük varyasyon katsayısı değerleri ise verilerin hemen hemen ortalamayla aynı değere sahip olduğunu göstermektedir (Lazić 2004). Kalıntılar, rastgele hata teriminin davranışını yansıttığı için bu varyasyonların test edilmesinde ve modelin uygunluğunun belirlenmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Pred- R^2 , PRESS ve yeterli kesinlik değerleri ise modelin daha sonra yapılacak uygulamalarda bir tahminleme modeli olarak kullanılabilmesi için önemli olup elde edilen bu değerler de tez kapsamındaki ANOVA sonuçlarına ait çizelgelerde verilmiştir. Yeterli kesinlik değerlerinin 4’den büyük olması, PRESS değeri ile R^2_{dzt} ve Pred- R^2 değerlerinin birbirine yakın olması (aradaki fark < 0.2), seçilen modelin tahminleme açısından uygun olduğunu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Lineer olmayan modellerde bu eğriliğin tahminlenmesi ve uygun bir model seçildikten sonra ise modelde optimum noktanın araştırılması için genellikle ikinci dereceden polinomiyal modeller kullanılmaktadır. Bu veriler dışında ANOVA çizelgelerinde cevaplar üzerine bağımsız değişkenlerin etkilerini gösteren kalıntı hata, deneysel dizaynın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanmasıyla saf deneysel hata ve model uygunsuzluğu (lack of fit) sonuçlarına da yer verilmiştir. Nitekim en uygun modelin, matematiksel formunun uygunsuzluğu (lack of fit) için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerektiği bildirilmektedir (Myers ve Montgomery, 1995; Güngör 2013).

Önerilen model denkleminin R^2 ve R^2_{dzt} değerleri sırasıyla 0.6577 ve 0.4897; model uygunsuzluğu değeri ise 0.9658 olarak bulunmuştur. Varyans analiz sonuçları incelendiğinde β -karoten değerleri üzerine sıcaklık ($p < 0.05$) ve sürenin ($p < 0.01$) istatistiki açıdan önemli derecede etkili olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon sonunda elde edilen β -karoten miktarını veren ve regresyon analizi sonucunda elde edilen formül aşağıdaki Eşitlik 4.1’de verilmiştir.

$$\beta\text{-karoten (mg/100 g KM)} = 67.78997 + 0.39605 \times \text{Sıcaklık} + 0.097605 \times \text{Süre} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.2. β -karoten miktarı üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve ekstraksiyonun β -karoten miktarı için model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel değerler

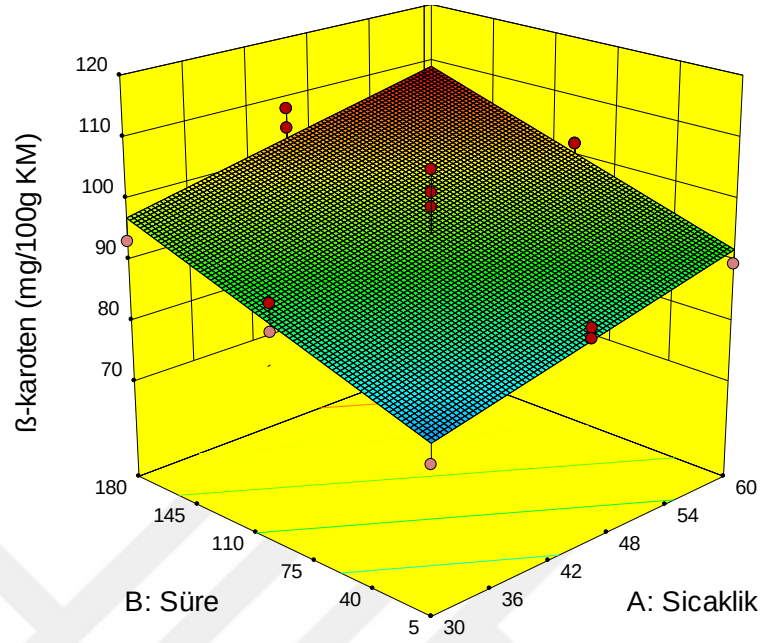
Varyasyon Kaynakları	SD	Kareler toplamı	F değeri	p değeri
Model	2	865.85	8.20	0.0050**
A-Sıcaklık	1	282.34	5.35	0.0378*
B-Süre	1	583.51	11.05	0.0055**
Kalıntı	13	686.62		
Model uyumsuzluğu	6	100.83	0.20	0.9658
Saf hata	7	585.79		
Toplam	15	1552.47		

Model	R ²	R ² dzl	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Lineer	0.6577	0.4897	0.4418	7.68	866.64	9.203

*p<0.05 seviyesinde istatistiki açıdan önemli, **p<0.01 seviyesinde istatistiki açıdan önemli

İşlem değişkenlerinin elde edilen β -karoten miktarı üzerindeki etkilerinin gözlemlenebilmesi için elde edilen modeller kullanılarak yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuş ve bu grafikler Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde ekstraksiyon sıcaklığının ve süresinin artmasıyla ayçiçek yağı içerisinde β -karoten değerlerinin arttığı gözlenmiş, optimum ekstraksiyon sıcaklığının 60 °C ve süresinin 180 dakika olduğu belirlenmiştir. Çarkıfelek meyvesi kabuklarından bitkisel yağ kullanılarak karotenoid ekstraksiyonunun konu alındığı bir çalışmada 30 °C’de 8 saat sonunda 830 µg/100 g karotenoid, 45 °C’de 5 saat sonunda 990 µg/100 g karotenoid elde edilmiştir. Araştırmacılar ekstraksiyon sıcaklığının 60 °C’ye arttırılmasıyla ise ilk 30 dakika içerisinde karotenoidlerin %54’ünün (739 µg/100 g) ekstrakte edilebildiğini, sürenin 3 saate çıkartılmasıyla ise verimin yaklaşık %80’e çıktığını belirtmişlerdir. Karotenoid ekstraksiyonunda sabit sürede sıcaklıktaki artışla karotenoidlerin ekstraksiyon veriminin doyma noktasına kadar arttığı, benzer şekilde sabit sıcaklıkta da ekstraksiyon süresinin artması ile verimin arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla verimin artması yağın viskozitesinin azalmasına bağlı olarak difüzyonun artması ile; ekstraksiyon süresinin uzaması ile verimin artması ise çözgen ile katının uzun süreli teması ile ilişkilendirilmiştir (Chutia ve Mahanta 2021). Parjikolaei vd. (2015), karides işlem atıklarından ayçiçek yağı kullanarak astaksantin ekstraksiyonunu araştırdıkları çalışmada 3 farklı sıcaklıkta (25, 45 ve 70 °C) ekstraksiyon gerçekleştirmişler ve sıcaklığın 25 °C’den 70 °C’ye artmasıyla astaksantin miktarının 8.6 mg/kg’dan 14.7 mg/kg’a arttığını belirlemişlerdir. Araştırmacılar bu durumu sıcaklığın artmasıyla çözgen olarak kullanılan yağın viskozitesinin azalmasına bağlı olarak difüzyon katsayısının artışı ve kütle transfer hızının artması ile ilişkilendirmişlerdir. Sachinra ve Mahendrakar (2005) tarafından karides atıklarından farklı bitkisel yağlar kullanılarak karotenoid ekstraksiyonu şartlarının optimizasyonu üzerine yapılan çalışmada 40-100 °C arasındaki sıcaklıkların ve 60-180 dk arasındaki sürelerin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda karotenoid ekstraksiyonunda en iyi sonuç veren yağın ayçiçek yağı olduğu, karotenoid miktarının en yüksek 70 °C sıcaklık ve 150 dk sürede elde edilebildiği görülmüştür. Araştırmacılar 70 °C ekstraksiyon sıcaklığına kadar

ekstrakttaki karotenoid miktarının arttığını, bu sıcaklık üzerinde ise degradasyona bağlı karotenoid miktarının azaldığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.1. Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin β -karoten miktarı (mg/100g KM) üzerine etkisinin yüzey fonksiyonu

4.2. Ayçiçek Yağı Kullanılarak β -karoten Ekstraksiyonunda Ultrases İşlem Şartlarının Optimizasyonu

Bitkisel yağların β -karoten ekstraksiyonunda çözügen olarak kullanılması; çevre dostu olması, çözügen uzaklaştırmaya gerek olmadığı için daha az enerji tüketimi, kirletici içermeyen ve denatüre olmayan ekstrakt üretilebilmesi gibi avantajlar sunması yanında bitkisel yağların tek başına kullanılmasında bazı engeller bulunmaktadır. Bu engellerin başında yağların yüksek viskozitesinden dolayı difüzyon katsayılarının düşük olması ve bundan dolayı istenilen verimliliğin sağlanamaması gelmektedir. Her ne kadar yüksek sıcaklıklarda uzun süre ekstraksiyonlarda viskozite azalmasına bağlı olarak verimlilik artsa da bu koşullarda yüksek sıcaklığa bağlı β -karoten degradasyonu da söz konusu olabilmektedir (Chutia ve Mahanta, 2021). Bu nedenle ultrases gibi difüzyonu ve kütle transferini arttıracak tekniklerle beraber bitkisel yağların çözügen olarak kullanılmasının verimlilik açısından daha etkili olacağı düşünülmektedir. Nitekim tez kapsamında ultrases destekli bitkisel yağ kullanılarak β -karoten ekstraksiyonunun optimum şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla Response Surface Optimal (custom) Design cevap yüzey metodu kullanılarak ekstraksiyon sıcaklığı (30-60 °C), genlik (%20-60), süre (0.5-30 dk) ve balkabağı kabuğu:ayçiçek yağı oranı (%1-5) bağımsız değişkenlerine göre deneme deseni oluşturulmuş, cevap olarak β -karoten kazanımı kullanılmıştır. Programın verdiği 25 denemeden elde edilen ekstraktlardaki β -karoten miktarına ilişkin veriler Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde ekstraktların β -karoten değerlerinin 32.72-118.44 mg/100 g KM arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.3. β -karoten ekstraksiyonunda ultrasonik ekstraksiyon yöntemi şartlarının optimizasyonu

No	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Süre (sn)	Süre (dk)	Oran (%)	β -karoten (mg/100 g KM)
1	45	40	915	15.25	1	118.44
2	30	20	915	15.25	5	51.96
3	30	60	1800	30	5	94.93
4	30	60	30	0.5	5	61.39
5	45	40	915	15.25	1	111.30
6	60	40	915	15.25	3	86.70
7	45	20	30	0.5	1	77.03
8	60	60	30	0.5	1	97.35
9	60	60	915	15.25	5	69.93
10	30	20	1800	30	1	103.14
11	45	20	30	0.5	3	84.38
12	60	60	1800	30	1	105.61
13	45	20	1800	30	3	99.52
14	60	40	915	15.25	3	73.97
15	60	20	1800	30	5	69.39
16	30	20	30	0.5	1	76.10
17	45	40	915	15.25	5	83.21
18	45	60	30	0.5	3	95.79
19	45	20	1800	30	3	104.57
20	30	20	30	0.5	5	32.72
21	30	60	915	15.25	1	109.89
22	45	40	915	15.25	5	105.71
23	60	20	915	15.25	1	103.62
24	60	20	30	0.5	5	44.37
25	60	40	915	15.25	3	88.41

Çizelge 4.4’de ultrases ile ayçiçek yağı kullanılarak balkabağı kabuğundan β -karoten eldesinde bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu verilmiştir. Varyans analizi sonucunda R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.9085 ve 0.7803 olarak bulunmuştur. Model denkleminin yeterli kesinlik değerini gösteren değer 10.45 ve model uyumsuzluğu değeri ise 0.3163 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.4 incelendiğinde ultrases destekli ekstraksiyon boyunca β -karoten değerleri üzerine genliğin $p<0.05$ seviyesinde; ekstraksiyon süresi ve besleme oranının ise $p<0.01$ seviyesinde etkili olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon sonunda elde edilen β -karoten miktarını veren ve regresyon analizi sonucunda elde edilen formül aşağıdaki Eşitlik 4.2’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \beta\text{-karoten (mg/100 g KM)} = & -98.28044 + 7.41428 \times \text{Sıcaklık} + 1.39677 \times \text{Genlik} \\ & + 0.036670 \times \text{Süre} - 8.20150 \times \text{Oran} - 0.011791 \times \text{Sıcaklık} \times \text{Genlik} - 2.72718 \times 10^{-4} \\ & \times \text{Sıcaklık} \times \text{Süre} - 0.020927 \times \text{Sıcaklık} \times \text{Oran} - 1.11224 \times 10^{-4} \times \text{Genlik} \times \text{Süre} \\ & + 0.029439 \times \text{Genlik} \times \text{Oran} + 6.81640 \times 10^{-4} \times \text{Süre} \times \text{Oran} - 0.074189 \times \text{Sıcaklık}^2 - 5.52680 \times 10^{-3} \\ & \times \text{Genlik}^2 - 4.44262 \times 10^{-6} \times \text{Süre}^2 - 0.052886 \times \text{Oran}^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

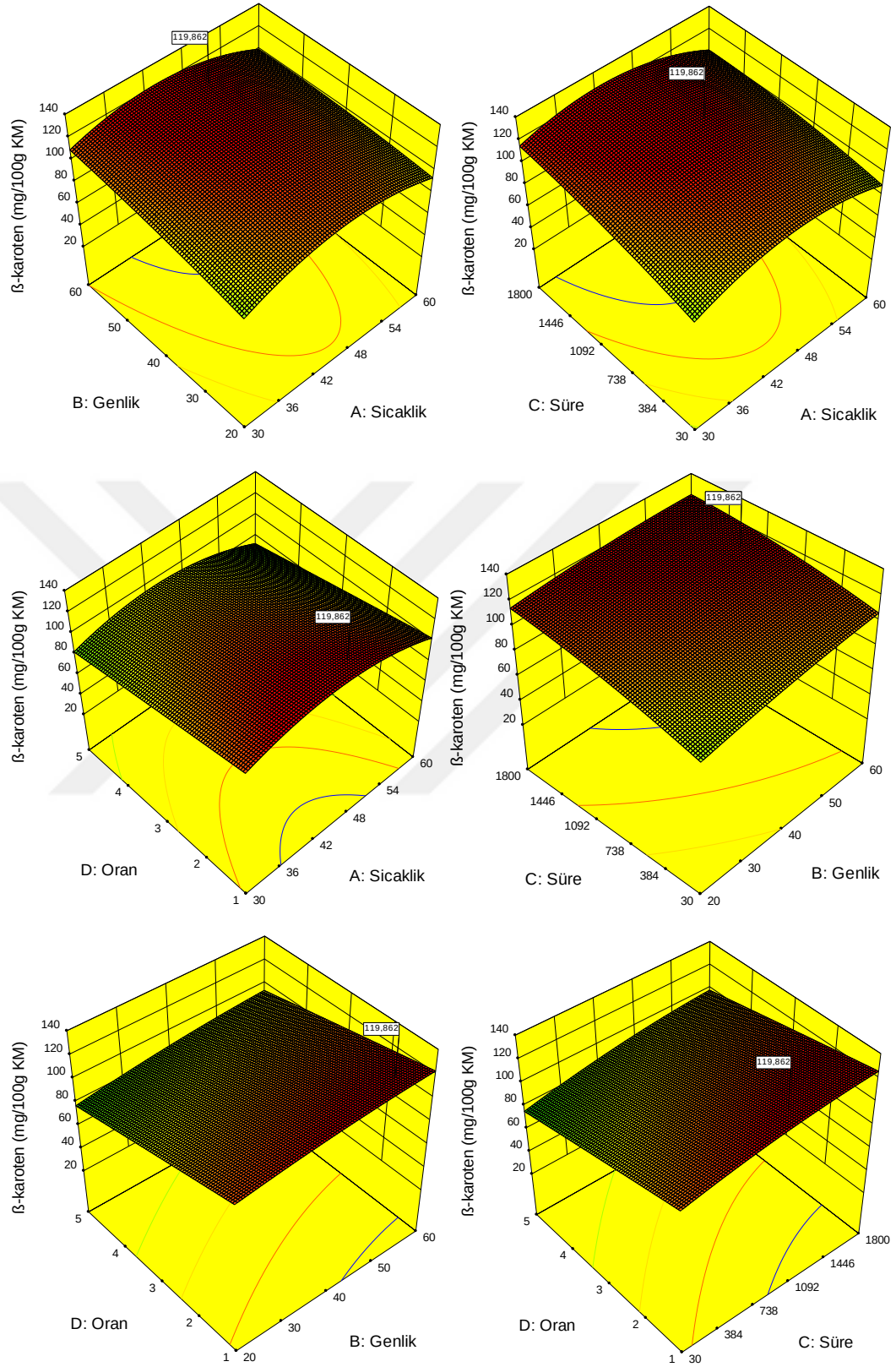
Çizelge 4.4. β -karoten değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve ultrasonik ekstraksiyonun β -karoten değeri için model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel değerler

Varyasyon Kaynakları	SD	Kareler toplamı	F değeri	p değeri		
Model	14	10613.94	7.09	0.0018**		
A-Sıcaklık	1	5.85	0.055	0.8198		
B-Genlik	1	982.47	9.19	0.0127*		
C-Süre	1	1851.65	17.32	0.0019**		
D-Oran	1	3775.45	35.31	0.0001**		
AB	1	147.41	1.38	0.2676		
AC	1	111.16	1.04	0.3320		
AD	1	4.63	0.043	0.8393		
BC	1	44.10	0.41	0.5352		
BD	1	17.18	0.16	0.6969		
CD	1	13.23	0.12	0.7323		
A ²	1	1160.35	10.85	0.0081**		
B ²	1	9.55	0.089	0.7712		
C ²	1	33.13	0.31	0.5900		
D ²	1	0.17	1.59x10 ⁻³	0.9690		
Kalıntı	10	1069.31				
Model uyumsuzluğu	5	653.31	1.57	0.3163		
Saf hata	5	416.08				
Toplam	24	11683.25				
Model	R ²	R ² dzl	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Quadratic	0.9085	0.7803	0.2615	12.03	8627.58	10.45

*p<0.05 seviyesinde istatistiki açıdan önemli, **p<0.01 seviyesinde istatistiki açıdan önemli

İşlem değişkenlerinin elde edilen β -karoten miktarı üzerindeki etkilerinin gözlemlenebilmesi için elde edilen modeller kullanılarak yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuş ve bu grafikler Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde ekstraksiyon sıcaklığı ve ultrases genliğinin ikisinin birlikte azalmasıyla β -karoten miktarının azaldığı, 45 °C’yi geçmeyen ekstraksiyon sıcaklıklarında ise genliğin artmasıyla birlikte β -karoten miktarının en yüksek miktarda kazanabildiği görülmektedir. Benzer ilişki sıcaklık-süre interaksiyonunda da gözlenmiş olup, orta derece ekstraksiyon sıcaklığında (yaklaşık 45 °C) sürenin artmasıyla birlikte ekstrakte edilen β -karoten miktarının arttığı görülmüştür. Ekstraksiyonda kullanılan balkabağı kabuğu:ayçiçek yağı oranı ile ekstraksiyon sıcaklığı arasındaki ilişki irdelendiğinde ise orta derecedeki sıcaklıkta sabit çözgen miktarında beslenen kabuk miktarının azalmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığı sonucuna ulaşılmaktadır. Ekstraksiyon süresi ve ultrases genliğinin interaksiyonunda ise bu iki bağımsız değişkenin artmasıyla ekstrakte edilen β -karoten miktarının arttığı belirlenmiştir. Ekstraksiyonda kullanılan

balkabağı kabuğu:ayçiçek yağı oranının genlik ve süre olan interaksiyonlarında ise; oranın azalmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığı, genlik ve sürenin ise bu interaksiyonlarda önemli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayçiçek yağı kullanılarak ultrases destekli yapılan ekstraksiyonda en yüksek β -karoten kazanımı açısından optimum sıcaklık 44°C, süre 28 dakika, genlik %42 ve balkabağı kabuğu:ayçiçek yağı oranı ise %1 olarak belirlenmiştir. Chutia ve Mahanta (2021) tarafından çarkıfelek meyvesi kabuklarından bitkisel yağ kullanılarak ultrases destekli karotenoid ekstraksiyonun araştırıldığı çalışma sonucunda en yüksek karotenoid miktarının 50 °C’de 50 dakika ekstraksiyon süresi sonunda elde edildiğı belirlenmiştir. Araştırıcılar ekstraksiyon veriminin sıcaklık artışıyla 50 °C’ye kadar arttığını sonrasında ise azalmaya başladığını tespit etmişlerdir. Bu durum sıcaklığın artması ile yağın viskozitesinin azalması ve akışkanlığının artmasına bağılı olarak çözgenin katı matrislerden geçişinin kolaylaşmasına ve ekstrakte edilebilir lipofilik bileşiklerin difüzyon katsayılarının artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki azalma ise hücre safsızlıklarının çözünmesi ve bazı diğeri bileşenlerin de ayrışması şeklinde açıklanmıştır. Nar atıklarından ayçiçek yağı ve soya yağı kullanılarak ultrases desteğıyle karotenoid geri kazanımının araştırıldığı çalışmada optimum şartlar olarak 51.5 °C sıcaklık, %58.8 genlik ve 30 dk süre belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca genliğin %40 seviyesine kadar verimlilik açısından olumlu etki gösterdiği bu seviyeden sonra ise olumsuz yönde bir etkinin oluştuğı belirtilmiştir. Olumlu etki genliğin artmasıyla artan kavitasyon sonucu katı-sıvı temasının artması ve bu sayede çözgenin matrise nüfuzunun kolaylaşması ile, olumsuz etki ise daha da yüksek genlik seviyelerinde kavitasyonun bileşenlerin degradasyonuna neden olması ile açıklanmıştır (Goula vd. 2017). Li vd. (2013), ultrason destekli karotenoid ekstraksiyonunda hekzana alternatif çözücü olarak ayçiçeğı yağı kullandıkları bir çalışmada ultrases desteğıyle geleneksel yöntemle göre ekstraksiyon süresinin önemli derecede azaldığını, 40 °C sıcaklık ve 20 dk sürenin β -karoten verimliliğı açısından en iyi sonuç verdiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 4.2. Ekstraksiyon sıcaklığı, genlik, besleme oranı ve ekstraksiyon süresinin β -karoten değerleri (mg/100 g KM) üzerine etkisinin yüzey fonksiyonları

4.3. Mikroemülsiyon Yöntemiyle Balkabağı Kabuğundan β -karoten Ekstraksiyonunda Emülgatörlerin Etkisinin Belirlenmesi

Mikroemülsiyonlar yapılarında bulundurdıkları yüzey aktif maddelerden dolayı su ve yağ fazını termodinamik açıdan dengede tutan sistemlerdir. Mikroemülsiyonlar lipofilik ve hidrofilik karakterdeki bileşenler için iyi bir çözücü ortam oluşturmaktadırlar. Mikroemülsiyonların çözücü güçlerinin en önemli nedenlerinden biri yüzey aktif maddelerin çözücü-ekstrakte edilecek matriks arasındaki ara yüzey gerilimini azaltmalarından ileri gelmektedir. Bununla birlikte mikroemülsifiye ekstraksiyon ortamının arayüz özellikleri yüzey aktif maddelerin misel oluşturma yeteneklerine bağlıdır. Ayrıca yüzey aktif maddelerin bitki hücre duvarlarına nüfus etmesiyle, bitki matrisi içerisinde hapsedilmiş olan yağ molekülleri, yüzey aktif madde uçlarıyla kompleksler oluşturmakta, bu da daha düşük viskoziteli ve daha yüksek difüzyon özelliğine sahip sürekli fazın oluşumuna yol açarak ekstrakte edilmek istenen bileşenlerin (özellikle yağda çözünür bileşenler) ekstraksiyonunu kolaylaştırmaktadır (Jalali-Jivan vd. 2020).

Tüm bu bilgiler neticesinde tez kapsamında ayçiçek yağının çözgen olarak verimliliğini arttırmak için bir diğer çevre dostu yöntem olan mikroemülsiyon sistemlerin β -karoten ekstraksiyonundaki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu aşamada ayçiçek yağı kullanılarak geleneksel yöntemle yapılan ekstraksiyon denemesinin optimum şartları (60 °C, 3 saat, %1 balkabağı kabuğu:ayçiçek yağı oranı) uygulanmış, en uygun soya lesitini:polyglycerol polyricinoleate (PGPR) oranı karışım desenine göre en yüksek β -karoten kazanımı üzerinden belirlenmiştir. Optimizasyonda kullanılan deneme desenine göre üretilen örneklerin β -karoten değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde elde edilen ekstraktaki β -karoten miktarının lesitin:PGPR miktarına göre 67.82-160.93 mg/100g KM arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.5. Deneme desenine göre emülgatör oranlarının β -karoten ekstraksiyonu üzerine etkisi

No	Lesitin (%)	PGPR (%)	β -Karoten (mg/100 g KM)
1	0.675	1.325	137,26
2	2	0	79,33
3	0	2	147,99
4	1	1	106,94
5	0	2	160,93
6	2	0	77,72
7	1.325	0.675	67,82
8	1	1	72,50
9	0.5	1.5	138,49

Çizelge 4.6’da mikroemülsiyon yöntemiyle β -karoten eldesinde bağımsız değişkenlerin (lesitin:PGPR miktarı) etkisini gösteren ANOVA tablosu verilmiştir. Çizelge incelendiğinde β -karoten sonuçlarının model ile istatistiki açıdan önemli

seviyede uyumlu olduğu, model uyumsuzluğunun ise önemsiz olduğu belirlenmiştir. Önerilen model denkleminin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.9236 ve 0.8777 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel açıdan önemli varyasyon kaynakları kullanılarak quartic mixture model eşitliği elde edilmiş ve Eşitlik 4.3’de verilmiştir.

$$\beta\text{-karoten (mg/100 g KM)} = 78.69030 \times \text{Lesitin} + 154.45321 \times \text{PGPR} - 91.51672 \times \text{Lesitin} \times \text{PGPR} - 261.13940 \times \text{Lesitin} \times \text{PGPR} \times (\text{Lesitin} - \text{PGPR}) \quad (4.3)$$

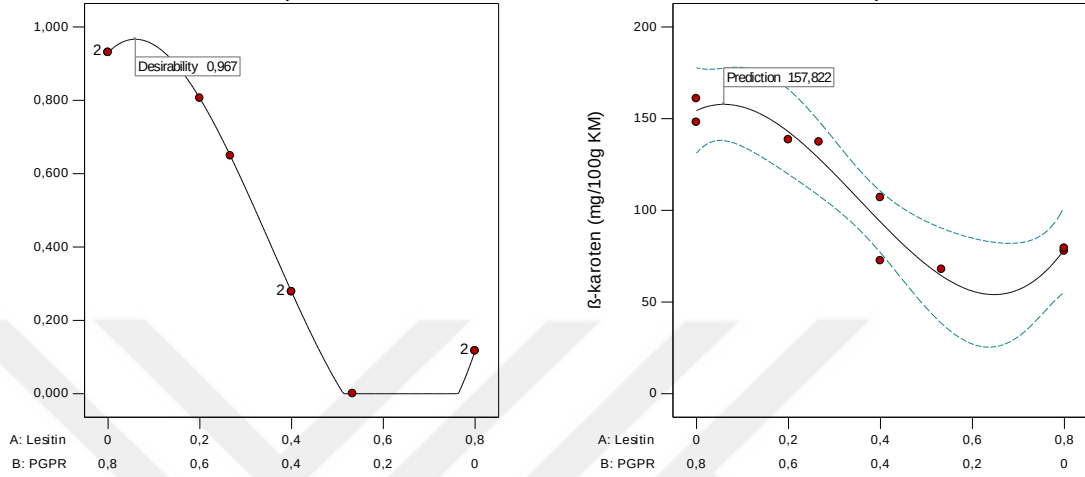
Çizelge 4.6. β -karoten miktarı üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve ekstraksiyonun β -karoten miktarı için model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel değerler

Varyasyon Kaynakları		SD	Kareler toplamı	F değeri	p değeri	
Model		3	9945.88	20.14	0.0032**	
Linear Mixture		1	8063.96	48.98	0.0009**	
AB		1	961.24	5.84	0.0604	
AB(A-B)		1	1138.34	6.91	0.0466*	
Kalıntı		5	823.22			
Model uyumsuzluğu		2	145.16	0.32	0.7475	
Saf hata		3	678.06			
Toplam		8	10769.10			
Model	R ²	R ² dzl	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Cubic Mixture	0.9236	0.8777	0.8286	11.68	1845.31	10.54

*p<0.05 seviyesinde istatistiki açıdan önemli, **p<0.01 seviyesinde istatistiki açıdan önemli

İşlem değişkenlerinin elde edilen β -karoten miktarı üzerindeki etkilerinin gözlemlenebilmesi için model kullanılarak oluşturulan yanıt yüzey grafiği Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde lesitin miktarının düşük, PGPR miktarının ise yüksek olduğu karışım oranında β -karoten kazanımının en yüksek olduğu görülmektedir. Nitekim program tarafından optimum nokta olarak %0.148 lesitin ve %1.853 PGPR karışımı belirlenmiştir. Soya lesitini ve PGPR’nin HLB (Hidrofilik-lipofilik denge değeri) değerleri (4-7 arasında) birbirlerine yakın olsa da lesitin %0.1 ile %0.3 arasında bir konsantrasyonda kullanıldığında kayma gerilimi üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğu, %0.3 ile %0.5 arasında kayma gerilimini arttırdığı; PGPR’nin ise lesitin aksine kayma gerilimini azalttığı bildirilmiştir (Stroppa vd. 2012). Nitekim tez kapsamında elde edilen sonuçlardan da mikroemülsiyon içerisinde PGPR oranının artıp lesitin oranının azalmasıyla kütle transferinin arttığını söylemek mümkündür. Roohinejad vd. (2014) tarafından yapılan ve havuç posasından mikroemülsiyon yöntemiyle β -karoten ekstraksiyonunu konu alan çalışmada emülgatör olarak Tween 80 kullanılmış ve ekstraksiyon veriminin hekzan kullanımına göre arttığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar mikroemülsiyon yöntemiyle ekstraksiyonun dondurarak kurutulmuş havuç posası örneklerinin rehidrasyonuna neden olduğunu ve bu sayede hücre iç basıncının artarak hücrelerin genişlediğini ve β -karoten difüzyonunun arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca mikroemülsiyonların sahip olduğu küçük partiküllerin hidrofilik-lipofilik özelliklere sahip hücre membranından karotenoidlerin geçişini hızlandırdığını; mikroemülsiyonun içerdiği suda çözünür yüzey aktif maddenin (Tween 80) ise hekzan veya yağ gibi daha hidrofobik bir sıvıya kıyasla hücrelerden maddelerin geçişini

kolaylaştırdığı rapor edilmiştir. Yalancı iğde posasından karotenoidlerin ekstraksiyonunun araştırıldığı bir diğer çalışmada ise yağ/su emülsiyonu içerisinde ekstraksiyon veriminin organik çözücü ve yağa göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin ise yağ/su emülsiyonlarının düşük viskozite, termodinamik stabilite ve yüksek çözünürlük kapasitesi dahil olmak üzere fizikokimyasal özelliklerinden kaynaklandığı belirtilmiştir.



Şekil 4.3. Lesitin ve PGPR oranlarının β -karoten miktarı (mg/100 g KM) üzerine etkisinin yüzey fonksiyonları

4.4. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Optimum Şartlarının Doğrulanması ve Elde Edilen Zenginleştirilmiş Yağın Peroksit Değerlerinin Belirlenmesi

Tez kapsamında öncelikli olarak çevre dostu bir çözügen kullanarak balkabağı kabuğundan β -karoten ekstraksiyonunun sağlanması, ardından ultrases tekniği ve mikroemülsiyon yaklaşımları ile de ekstraksiyon verimliliğinin artırılması hedeflenmiştir. Bu anlamda her bir proses için kritik işlem şartlarının en uygun değerleri Cevap Yüzey Metodu ile belirlenmiştir. Ayçiçek yağının çözügen olarak kullanıldığı ve geleneksel ekstraksiyon şartları altında yapılan çalışma sonucunda en uygun sıcaklık 60 °C ve süre 3 saat olarak belirlenmiştir. Bu kısımda besleme oranı optimizasyonu yapılmamış, uygun balkabağı kabuğu:ayçiçek yağı oranına yapılan ön denemeler sonucunda karar verilmiştir. Optimum şartlarda teorik olarak β -karoten miktarı 109.12 mg/100 g KM hesaplanmış, bu şartlarda yapılan deneme sonucunda ise deneysel değer 99.83 mg/100 g KM olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.7). Tezin birincil amacı hekzan yerine ayçiçek yağının kullanılabilirliği olduğu için aynı şartlarda hekzan kullanılarak da bir ekstraksiyon gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda ekstrakta 125.75 mg/100 g KM β -karoten'e ulaşılmıştır. Ayçiçek yağı ve hekzan kullanılarak yapılan ekstaksiyon sonucunda elde edilen değerler karşılaştırıldığında ayçiçek yağı ile hekzana göre %79.39 verimlilikte bir β -karoten ekstraksiyonunun yapılabildiğini söylemek mümkündür. Çarkıfelek meyvesi kabuklarından bitkisel yağ kullanılarak karotenoid ekstraksiyonunun konu alındığı bir çalışmada 30 °C'de 8 saat sonunda 830 μ g/100 g karotenoid, 45 °C'de 5saat sonunda 990 μ g/100 g karotenoid elde edilmiştir. Araştırmacılar ekstraksiyon sıcaklığının 60 °C'ye artırılmasıyla ise ilk 30 dakika içerisinde karotenoidlerin %54'ünün (739 μ g/100 g) ekstrakte edilebildiğini, sürenin 3 saate çıkartılmasıyla ise verimin yaklaşık %80'e çıktığını belirtmişlerdir. Karotenoid

ekstraksiyonunda sabit sürede sıcaklıktaki artışla karotenoidlerin ekstraksiyon veriminin doyma noktasına kadar arttığı, benzer şekilde sabit sıcaklıkta da ekstraksiyon süresinin artması ile verimin arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla verimin artması yağın viskozitesinin azalmasına bağlı olarak difüzyonun artması ile; ekstraksiyon süresinin uzaması ile verimin artması ise çözgen ile katının uzun süreli teması ile ilişkilendirilmiştir (Chutia ve Mahanta 2021). Kang ve Sim (2008) tarafından alglerden farklı bitkisel yağlar (Soya yağı, mısır yağı, üzüm çekirdek yağı ve zeytinyağı) kullanılarak yapılan astaksantin ekstraksiyonu sonucunda verimliliğin %87.5-93.9 arasında olduğu bulunmuştur. Yapılan iki çalışma karşılaştırıldığında verimliliğin tez kapsamında daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun temel nedenlerinden biri çözgen dışındaki ekstraksiyon şartlarının (sıcaklık, besleme oranı, süre ve karıştırma hızı) farklılığı olsa da yağın çeşidi de bu sonuç üzerinde etkili olabilmektedir. Ekstraksiyon verimliliğinin kullanılan yağın tipi, polaritesi, içerdiği fosfolipid miktarı ve yağ asitlerinin zincir uzunluğuna bağlı olarak değiştiği bildirilmektedir (Chutia ve Mahanta 2021).

Çizelge 4.7. Deneysel ve teorik verilerin (mg/100 g KM) karşılaştırılması

	Ayçiçek yağı bazlı geleneksel ekstraksiyon	Ayçiçek yağı bazlı ultrases destekli ekstraksiyon	Mikroemülsiyon bazlı ekstraksiyon
Teorik	109.12	125.04	157.82
Deneysel	99.83	127.93	149.71
Farklılık (%)	8.52	2.31	5.14

Verimliliğin artırılmasına yönelik tez kapsamında öncelikle ultrases destekli ekstraksiyon planlanmış ve bu plan doğrultusunda işlemin bazı parametreleri (sıcaklık, süre, besleme oranı ve genlik) optimize edilmiştir. Cevap Yüzey metoduna göre yapılan ve β -karoten miktarının cevap olarak alındığı 25 farklı deneme sonrasında optimum koşullar olarak 44 °C sıcaklık, 28 dakika, %42 genlik, %1 besleme oranı (balkabağı kabuğu:ayçiçek yağı oranı) olarak belirlenmiştir. Teorik olarak belirlenen şartlarda yapılan deneme sonrasında β -karoten miktarı 125.04 mg/100 g KM olarak bulunmuştur (Çizelge 4.7). Bu sonuçlar çözgen olarak ayçiçek yağının kullanıldığı β -karoten ekstraksiyonunda ultrases desteğiyle daha düşük sıcaklıklarda çok daha kısa sürede organik çözügene göre dahi oldukça verimli bir ekstraksiyonun yapılabileceğini göstermiştir. Li vd. (2013) tarafından havuçtan ayçiçek yağı kullanılarak ultrases desteğiyle gerçekleştirilen çalışma sonucunda hekzan kullanılarak geleneksel koşullarda yapılan ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktta β -karoten miktarı 321.36 mg/L olarak belirlenirken, ultrases desteğiyle ayçiçek yağı kullanılarak yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktta ise β -karoten miktarı 334.75 mg/L olarak bulunmuştur. Araştırmacılar taze havuçlardan karotenoidlerin ekstraksiyonunda alternatif çözücü olarak ayçiçek yağının iyi bir potansiyel olduğunu, ultrasonik kavitasyonun ise karotenoid ekstraksiyonunun verimliliği üzerinde oldukça önemli bir etki gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Çalışmalarda balkabağı kabuğundan yeşil solvent kullanılarak β -karoten ekstraksiyonu amaçlı uygulanan bir diğer yaklaşım ise mikroemülsiyon olmuştur. Bu aşamada geleneksel yöntemin optimum koşullarında (60 °C, 3 saat, %1 besleme oranı, 150 rpm karıştırma) çözgen olarak yağ/su emülsiyonu kullanılmış ve emülsiyon

oluşturmada %2 oranında emülgatör kullanılmıştır. Kullanılan %2'lik emülgatörün çeşit ve oranı (lesitin ve PGPR) ise karışım desenine göre Cevap Yüzey Metodu ile belirlenmiş, program tarafından β -karotenin en yüksek kazanılabildiği optimum karışım; %0.148 lesitin ve %1.853 PGPR olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak verilen karışımda emülgatör kullanılarak hazırlanan mikroemülsiyon ile yapılan ekstraksiyon sonrasında ise 157.82 mg/100 g KM β -karoten elde edilmiştir (Çizelge 4.7). Sonuçlar incelendiğinde mikroemülsiyon sistem ile β -karoten ekstraksiyonunun ayçiçek yağı ve hekzana göre yaklaşık %20 oranında arttırıldığı görülmektedir. Mikroemülsiyon sistemlerin daha iyi bir çözünürlük kabiliyetine sahip olması, emülgatör bakımından zengin ortamlarda daha fazla misel oluşumu ile ilişkilendirilmektedir (Jalali-Jivan vd. 2020). Jalali-Jivan ve Abbasi (2020) tarafından yapılan ve kadife çiçeğinden mikroemülsiyonlar kullanılarak lutein ekstraksiyon verimliliğinin araştırıldığı bir çalışma sonucunda organik çözügene göre sadece ayçiçek yağı kullanılarak yapılan ekstraksiyonda lutein kazanımının %58 olduğu, lesitin ile oluşturulan mikroemülsiyon sistemlerde bu kazanımların oranın değişimine bağlı olarak %96-108 arasında olduğu rapor edilmiştir.

Ekstraksiyonda kullanılan yağlarda ekstraksiyon sırasındaki ısısal işlemlere ve ultrason kavitasyonuna bağlı olarak radikal ürünlerin oluşabilme potansiyeli bulunmaktadır. Bu nedenle ekstraksiyonda kullanılan ayçiçek yağında ve her bir yöntemin optimum şartlarında elde edilen zenginleştirilmiş ayçiçek yağlarında peroksit analizi yapılmıştır. Yağların başlangıç peroksit değeri 3.30 mEq O₂/kg yağ olarak bulunmuş, geleneksel şartlarda (60 °C ve 3 saat) zenginleştirme yapılmış yağlarda 3.44 mEq O₂/kg yağ, ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen zenginleştirilmiş yağda ise bu değer 4.01 mEq O₂/kg yağ olarak belirlenmiştir. Kodeks Alimentarius Standardı'na göre yağların gıda güvenliği açısından peroksit değerinin 15.0 mEq O₂/kg yağ altında olması gerektiği bildirilmektedir (Anonim 1999). Bu sonuç zenginleştirme amaçlı uygulanan yöntemlerin çözgen olarak kullanılan ayçiçek yağı üzerinde peroksit değerleri açısından risk unsuru taşımadığını göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde ultrases işleminin başlangıç peroksit değerini geleneksel yöntemle göre daha fazla arttırdığı görülmektedir. Goula vd. (2017) tarafından yapılan çalışma sonucunda ayçiçek yağının 5.68 mEq O₂/kg yağ olan başlangıç peroksit değerinin ultrases işlemiyle 6.22 mEq O₂/kg yağ'a arttığı görülmüştür. Araştırmacılar bitkisel yağ içerisinde bulunan bakır gibi metal iyonlarının kavitasyonla birlikte oksiradikal bileşenlerin oluşumundan sorumlu olduğunu bildirmişlerdir.

4.5. β -karotence Zenginleştirilmiş Ayçiçek Yağının Aljinat Kürecikleri Yöntemi ile Enkapsülasyonu ve İşlem Şartlarının Optimizasyonu

Tez kapsamında ayçiçek yağı biyorafineri olarak da adlandırılan yaklaşımla balkabağı kabuğu β -karotenlerince zenginleştirilmiştir. Elde edilen zenginleştirilmiş yağın kullanılabilirliği açısından β -karotenin stabilitesinin sağlanmasının da önemli olduğu değerlendirildiği için yağın aljinat kürecikleri yöntemiyle enkapsülasyonu çalışılmış ve işlem koşullarının (aljinat konsantrasyonu, besleme oranı, yükseklik ve akış hızı) optimum şartları Cevap Yüzey Metodu ile belirlenmiştir. Optimizasyon denemelerinin cevabı olarak β -karoten kazanımı ile özellikle depolama aşamasında etken maddenin salınımı üzerindeki etkisi nedeniyle küreciklerin şekil ve küresellik değerleri kullanılmıştır.

4.5.1. Aljinat kapsüllerinin β -karoten miktarlarının modelin yanıtı olarak incelenmesi

Çizelge 4.8’de yapılan 25 deneme sonucunda elde edilen aljinat küreciklerinin β -karoten miktarları verilmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde aljinat konsantrasyonu (%2) ve besleme oranının (%50) en yüksek olduğu denemelerde (1, 9 ve 21) küresel yapının oluşmadığı, diğer deneme şartları kullanılarak elde edilen aljinat kapsüllerinin β -karoten miktarlarının ise 0.068-0.597 mg/100 g kapsül arasında değiştiği görülmektedir. En yüksek β -karoten değeri (0.597 mg/100 g kapsül) %1.5 aljinat, %50 besleme oranı, 1 cm yükseklik ve 5 mL/dk akış hızının kullanıldığı şartlarda elde edilen örneklerde; en düşük β -karoten değeri (0.068 g/100 g) ise %2 aljinat, %20 besleme oranı, 10 cm yükseklik ve 100 mL/dk akış hızının kullanıldığı şartlarda elde edilen örneklerde görülmüştür.

Çizelge 4.8. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen mikrokapsüllerin β -karoten miktarları

No	Aljinat Konsantrasyonu (%)	Besleme Oranı (%)	Yükseklik (cm)	Akış Hızı (μ L/dk)	β -karoten (mg/100 g kapsül)
1	2	50	1	50	a.o.
2	1.5	50	1	5	0.597
3	2	20	5	5	0.108
4	1.5	20	5	50	0.335
5	2	33	5	100	0.473
6	1.5	20	1	100	0.288
7	1	20	1	5	0.216
8	1	50	10	5	0.281
9	2	50	10	5	a.o.
10	1	33	5	50	0.493
11	1.5	20	5	50	0.206
12	2	33	1	5	0.360
13	1	20	10	100	0.268
14	2	20	1	50	0.083
15	1	33	5	50	0.502
16	1.5	20	10	5	0.252
17	1	33	5	50	0.448
18	1.5	50	10	100	0.418
19	1.5	25	1	5	0.298
20	1	50	1	100	0.397
21	2	50	1	100	a.o.

Devamı arkada

Çizelge 4.8'in devamı

No	Aljinat Konsantrasyonu (%)	Besleme Oranı (%)	Yükseklik (cm)	Akış Hızı (µL/dk)	β-karoten (mg/100 g kapsül)
22	1.5	50	10	100	0.595
23	2	20	10	100	0.068
24	2	33	5	100	0.209
25	2	33	10	50	0.508

*a.o: Aljinat oluşmadı.

Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β-karoten kapsüllerinin kazanımına ait ANOVA sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde sonuçların model ile istatistiki açıdan önemli seviyede ($p < 0.05$) uyumlu olduğu, model uyumsuzluğunun ise önemsiz olduğu belirlenmiştir. Önerilen model denkleminin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.4779 ve 0.3550 olarak hesaplanmıştır. β-karoten kazanımı için istatistiksel açıdan önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıdaki Linear model eşitliği elde edilmiştir (Eşitlik 4.4).

$$\beta\text{-karoten (mg/100 g kapsül)} = 0,16328 - 0,057656 \times \text{Aljinat Konsantrasyonu} + 8,44614 \times 10^{-3} \times \text{Besleme Oranı} - 1,81114 \times 10^{-3} \times \text{Yükseklik} + 1,11024 \times 10^{-4} \times \text{Damlama Hızı} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.9. β-karoten değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve aljinat kürecikleri ile enkapsülasyonunda β-karoten miktarı için model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel değerler

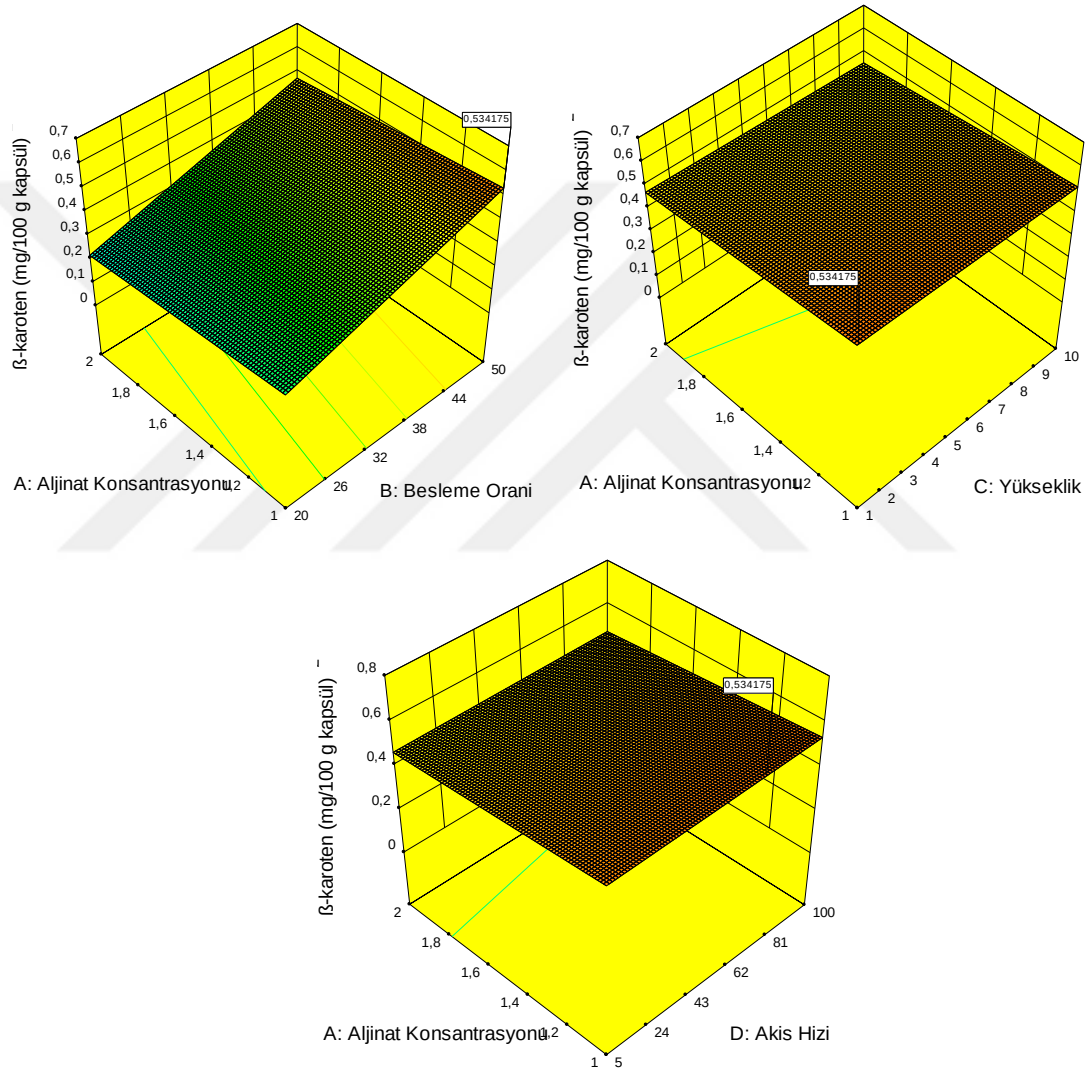
Varyasyon Kaynakları	SD	Kareler toplamı	F değeri	p değeri
Model	4	0.24	3.89	0.0202*
A-Aljinat Konsantrasyonu	1	0.011	0.69	0.4171
B-Besleme Oranı	1	0.19	12.25	0.0027**
C-Yükseklik	1	8.56×10^{-4}	0.054	0.8184
D-Akış Hızı	1	3.78×10^{-4}	0.024	0.8786
Kalıntı	17	0.27		
Model uyumsuzluğu	12	0.21	1.43	0.3644
Saf hata	5	0.060		
Toplam	21	0.51		

Model	R^2	$R^2_{döl}$	Pred- R^2	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Linear	0.4779	0.3550	0.0090	37.28	0.51	5.498

* $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, ** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli

Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen kapsüllerin β-karoten miktarına bağımsız değişkenlerin etkisinin daha net görülebilmesi için oluşturulan yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Grafikler irdelendiğinde besleme oranı ve aljinat konsantrasyonu interaksiyonunda besleme oranının artmasıyla β-karoten miktarının

arttığı; aljinat konsantrasyonunun yükseklik ve akış hızı ile olan interaksiyonlarında ise aljinat konsantrasyonunun azalmasıyla β -karoten miktarının arttığı anlaşılmaktadır. Benzer şekilde astaksantin aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyonunun yapıldığı bir çalışmada aljinat konsantrasyonunun artmasıyla enkapsülasyon veriminin azaldığı belirlenmiş olup, araştırmacılar bu durumu aljinatın kapladığı alanın artmasının polimer matris içindeki serbest hacmin azalmasına ve daha küçük gözenek boyutlarına sahip kompakt bir yapıya dönüşmesine neden olduğu ile açıklamışlardır (Niizawa vd. 2019).



Şekil 4.4. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin yanıt yüzey grafikleri

4.5.2. Aljinat kapsüllerinin morfolojik özelliklerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen kapsüllerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için şekil faktörü (SF) ve küresellik değerleri (KD) hesaplanmış ve elde

edilen sonuçlar Çizelge 4.10’da verilmiştir. Elde edilen aljinat kapsüllerinin küreselliğe ne kadar yakın olduğunu gösteren (SF) değeri, 1’e ne kadar yakınsa kapsüllerin o kadar mükemmel bir küresellik gösterdiğini ifade etmektedir. Aljinat kürecikleri değerlerinin SF değeri sıfıra yaklaştıkça ise kapsüllerde kuyruk oluşumu gerçekleşmektedir. SF değeri genellikle küresel ve elips şeklindeki partiküllerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. KD değeri ise bir kürenin en uzun ve en kısa çaplarının birbirine oranı ile mükemmel bir kürenin değeri sıfır olarak ifade edilirken, bu değer 1’e yaklaşması kürenin şeklinin uzadığını ifade etmektedir. KD daha çok gözyaşı ve armut şeklindeki partiküller için kullanılmakta olup, $KD < 0.05$ partiküllerin küresel olduğu kabul edilmektedir (Lee vd. 2013). Küresellik değeri en düşük yüzey/hacim oranının sağlanmasında önem arz etmektedir. Nitekim Morales vd. (2017) ve Piornor vd. (2017) yüzey alanının difüzyon hızında etkili bir rol oynadığını, küreselliğin sıfıra yakınlığının bir birim hacim başına daha az yüzey alanını ifade ettiğini böylece difüzyonun azaldığını bildirmişlerdir. Tüm bu bilgiler doğrultusunda SF değeri 1’e yakın, KD değeri ise sıfıra yakın olan kapsüllerden β -karoten salınımının daha yavaş gerçekleşeceği sonucuna ulaşılmaktadır. Bu bakımdan bu değerler aljinat kürecikleri yöntemi ile β -karotene zengin yağ enkapsülasyonunda cevap olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.10. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen mikrokapsüllerin morfolojik özelliklerini veren küresellik değerleri ve şekil faktörü

No	Aljinat Konsantrasyonu (%)	Besleme Oranı (%)	Yükseklik (cm)	Akış Hızı (μ L/dk)	Küresellik Değeri	Şekil Faktörü
1	2	50	1	50	a.o.	a.o.
2	1.5	50	1	5	0.180	0.787
3	2	20	5	5	0.062	0.818
4	1.5	20	5	50	0.006	0.881
5	2	33	5	100	0.201	0.678
6	1.5	20	1	100	0.135	0.719
7	1	20	1	5	0.036	0.762
8	1	50	10	5	0.040	0.864
9	2	50	10	5	a.o.	a.o.
10	1	33	5	50	0.026	0.814
11	1.5	20	5	50	0.029	0.858
12	2	33	1	5	0.211	0.686
13	1	20	10	100	0.043	0.812
14	2	20	1	50	0.058	0.800
15	1	33	5	50	0.049	0.808
16	1.5	20	10	5	0.020	0.813
17	1	33	5	50	0.037	0.824

Devamı arkada

Çizelge 4.10' devamı

No	Aljinat Konsantrasyonu (%)	Besleme Oranı (%)	Yükseklik (cm)	Akış Hızı (μ L/dk)	Küresellik Değeri	Şekil Faktörü
18	1.5	50	10	100	0.086	0.800
19	1.5	25	1	5	0.046	0.831
20	1	50	1	100	0.028	0.826
21	2	50	1	100	a.o.	a.o.
22	1.5	50	10	100	0.040	0.859
23	2	20	10	100	0.044	0.861
24	2	33	5	100	0.212	0.656
25	2	33	10	50	0.053	0.842

*aljinat oluşmadı.

Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilmiş β -karotene zengin yağ kapsüllerinin bağımlı değişkenleri olan şekil faktörü ve küresellik değerlerine ait ANOVA analiz sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. ANOVA analiz sonuçlarına göre hem şekil hem de küresellik değerleri için model uyumsuzluğu önemsiz ($p>0.05$) ve model ise önemli ($p<0.01$) olarak bulunmuştur. Varyans analiz sonuçları incelendiğinde şekil faktörü üzerine aljinat konsantrasyonu, besleme oranı, yükseklik ile aljinat konsantrasyonu x besleme oranı, yükseklik x akış hızı ve aljinat konsantrasyonunun ikili interaksiyonlarının önemli derecede ($p<0.01$) etkili olduğu görülmektedir. Küresellik değeri üzerine aljinat konsantrasyonu, besleme oranı, yükseklik ile aljinat konsantrasyonu x besleme oranı, besleme oranı x akış hızı ve akış hızının ikili interaksiyonlarının önemli derecede ($p<0.01$) etkili belirlenmiştir. Ayrıca yükseklik x akış hızı ve yüksekliğin ikili interaksiyonlarının $p<0.05$ önem derecesinde küresellik değeri üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.11. Aljinat kürecikleri ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin şekil faktörü ve küresellik değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve model uyumsuzluğun test edilebilmesi için kullanılan istatistiksel veriler

Şekil Faktörü						Küresellik Değeri							
Varyasyon Kaynakları		SD	Kareler toplamı	F değeri	p değeri	SD	Kareler toplamı	F değeri	p değeri				
Model		14	0.27	17.92	< 0.0001**	14	0.23	39.34	< 0.0001**				
A-Aljinat Konsantrasyonu		1	0.059	56.09	< 0.0001**	1	0.074	178.63	< 0.0001**				
B-Besleme Oranı		1	0.011	10.71	0.0084**	1	0.030	71.87	< 0.0001**				
C-Yükseklik		1	0.020	18.55	0.0015	1	0.016	38.81	< 0.0001**				
D-Akış Hızı		1	5.114x10 ⁻⁴	0.48	0.5028	1	3.106x10 ⁻⁶	7.540x10 ⁻³	0.9325				
AB		1	0.088	83.45	< 0.0001**	1	0.042	102.16	< 0.0001**				
AC		1	1.453x10 ⁻³	1.37	0.2684	1	1.539x10 ⁻³	3.73	0.0821				
AD		1	1.161x10 ⁻⁶	1.097x10 ⁻³	0.9742	1	3.345x10 ⁻⁵	0.081	0.7815				
BC		1	5.351x10 ⁻⁴	0.51	0.4933	1	8.683x10 ⁻⁷	2.108x10 ⁻³	0.9643				
BD		1	1.002x10 ⁻³	0.95	0.3535	1	0.011	27.34	0.0004**				
CD		1	0.017	15.95	0.0025**	1	3.800x10 ⁻³	9.22	0.0125*				
A ²		1	0.011	10.19	0.0096**	1	1.252x10 ⁻³	3.04	0.1119				
B ²		1	7.565x10 ⁻⁸	7.149x10 ⁻⁵	0.9934	1	2.211x10 ⁻⁴	0.54	0.4806				
C ²		1	6.073x10 ⁻⁴	0.57	0.4662	1	2.161x10 ⁻³	5.25	0.0450*				
D ²		1	9.293x10 ⁻³	8.78	0.0142*	1	0.011	26.52	0.0004**				
Kalıntı		10	0.011			10	4.120x10 ⁻³						
Model uyumsuzluğu		5	8.223x10 ⁻³	3.49	0.0984	5	2.503x10 ⁻³	1.55	0,3215				
Saf hata		5	2.359x10 ⁻³			5	1.616x10 ⁻³						
Toplam		24	0.28			24	0.23						
Model	R ²	R ² dzl	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik	Model	R ²	R ² dzl	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Quadratic	0.9617	0.9080	0.4170	4.24	0.16	16.05	Quadratic	0.9822	0.9572	0.7551	19.88	0.057	20.37

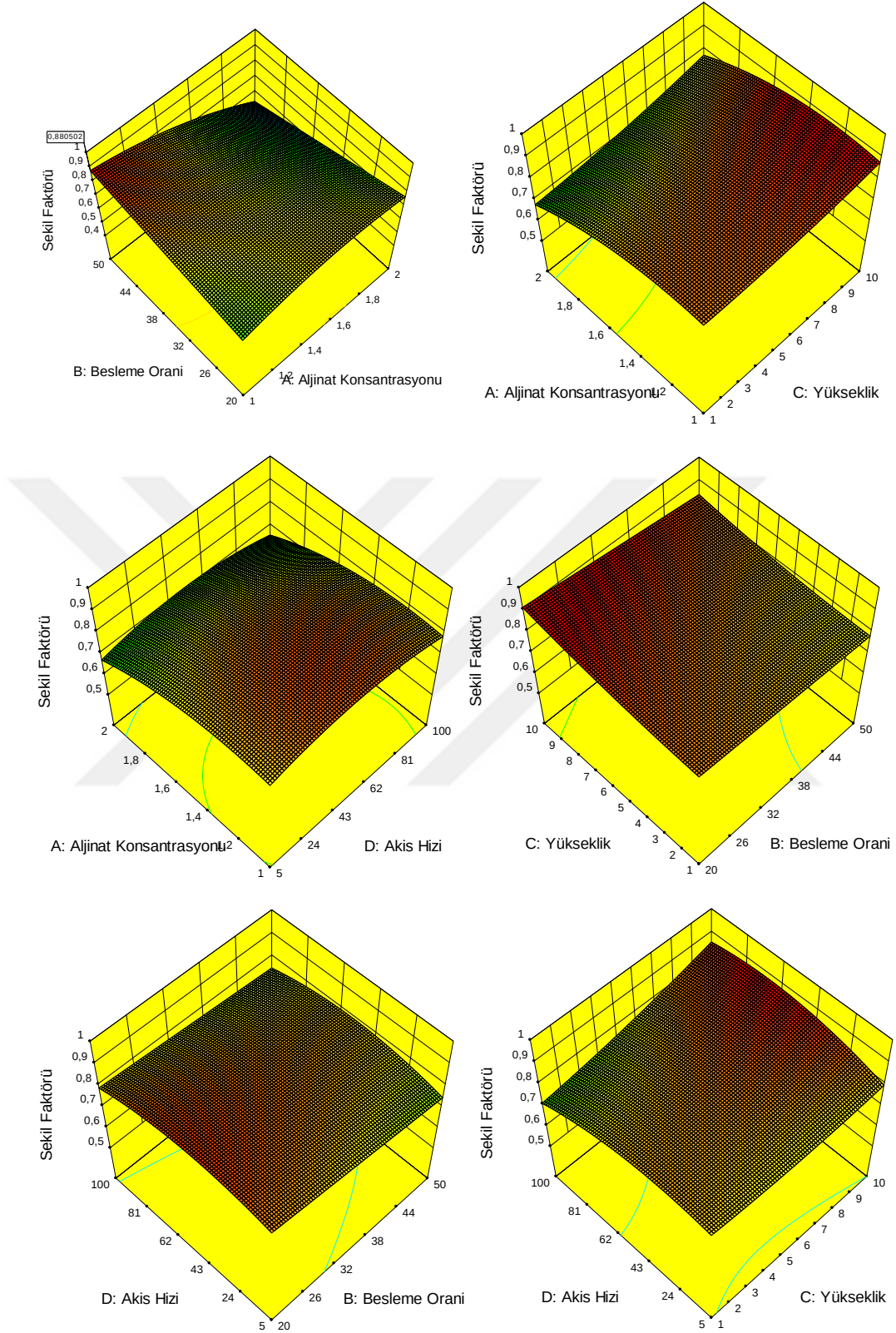
*p<0.05 seviyesinde istatistiki açıdan önemli, **p <0.01 seviyesinde istatistiki açıdan önemli

Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karotene zengin yağ kapsüllerinin şekil faktörü ve küresellik değerlerinin regresyon analiz sonucunda elde edilen denklemleri Eşitlik 4.5’de ve Eşitlik 4.6’da verilmiştir.

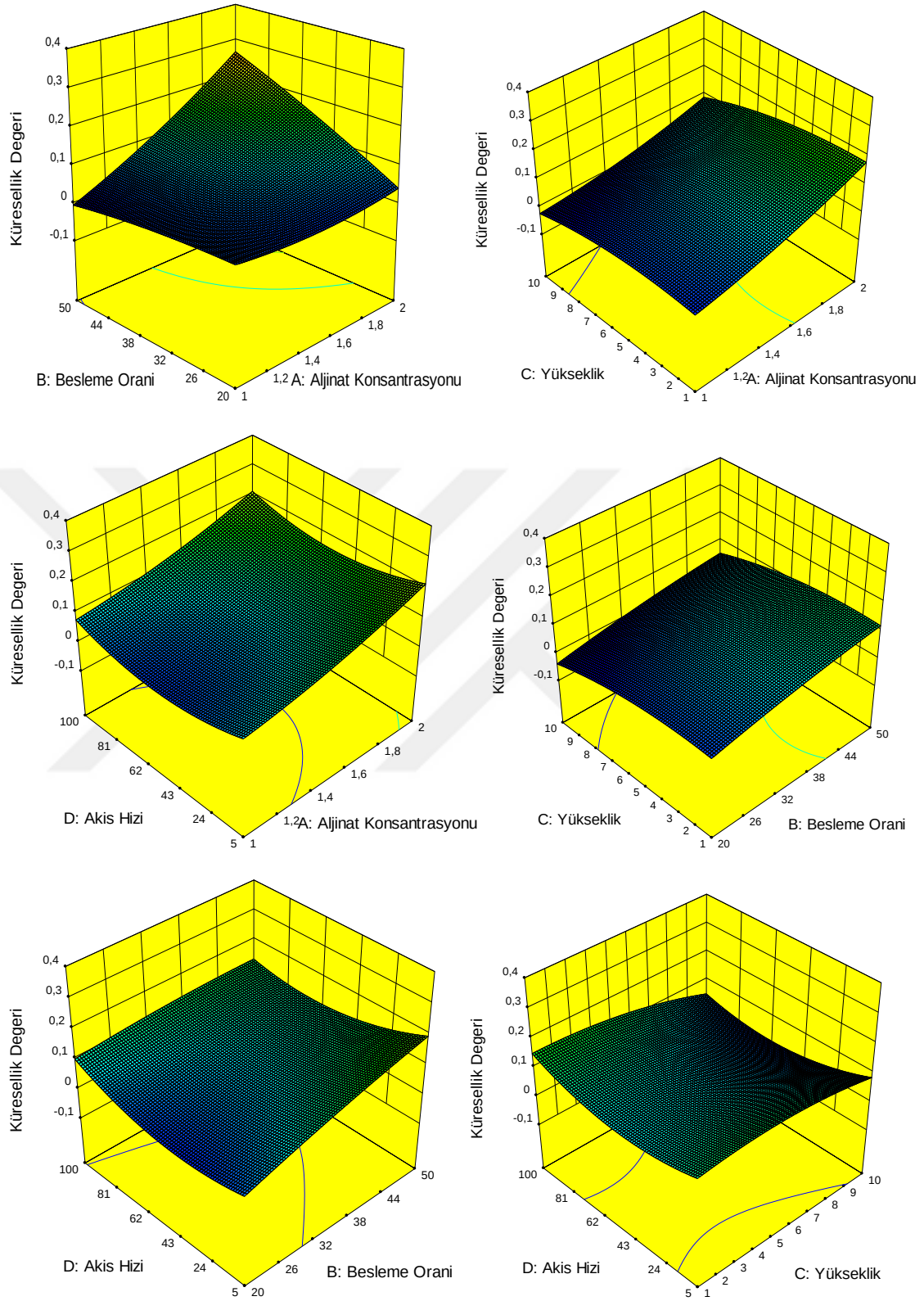
$$\begin{aligned} \text{Şekil Faktörü} = & -0,028218 + 0,90618 \times \text{Aljinat Konsantrasyonu} + 0,017267 \times \text{Besleme Oranı} \\ & - 0,013582 \times \text{Yükseklik} + 7,22559 \times 10^{-4} \times \text{Akış Hızı} - 0,012909 \times \text{Aljinat} \\ & \text{Konsantrasyonu} \times \text{Besleme Oranı} + 5,35123 \times 10^{-3} \times \text{Aljinat Konsantrasyonu} \times \text{Yükseklik} - \\ & 1,43172 \times 10^{-5} \times \text{Aljinat Konsantrasyonu} \times \text{Akış Hızı} - 9,49585 \times 10^{-5} \times \text{Besleme} \\ & \text{Oranı} \times \text{Yükseklik} + 1,27194 \times 10^{-5} \times \text{Besleme Oranı} \times \text{Akış Hızı} + 1,75084 \times 10^{-4} \\ & \times \text{Yükseklik} \times \text{Akış Hızı} - 0,20205 \times \text{Aljinat Konsantrasyonu}^2 + 7,14966 \times 10^{-7} \times \text{Besleme} \\ & \text{Oranı}^2 + 7,07884 \times 10^{-4} \times \text{Yükseklik}^2 - 2,12635 \times 10^{-5} \times \text{Akış Hızı}^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Küresellik değeri} = & 0,24863 - 0,34708 \times \text{Aljinat Konsantrasyonu} - 5,32950 \times 10^{-3} \times \text{Besleme Oranı} \\ & + 0,020132 \times \text{Yükseklik} - 3,65364 \times 10^{-4} \times \text{Akış Hızı} + 8,91200 \times 10^{-3} \times \text{Aljinat} \\ & \text{Konsantrasyonu} \times \text{Besleme Oranı} - 5,50592 \times 10^{-3} \times \text{Aljinat Konsantrasyonu} \times \text{Yükseklik} - \\ & 7,68526 \times 10^{-5} \times \text{Aljinat Konsantrasyonu} \times \text{Akış Hızı} - 3,82516 \times 10^{-6} \times \text{Besleme} \\ & \text{Oranı} \times \text{Yükseklik} - 4,26511 \times 10^{-5} \times \text{Besleme Oranı} \times \text{Akış Hızı} - 8,30637 \times 10^{-5} \\ & \times \text{Yükseklik} \times \text{Akış Hızı} + 0,068855 \times \text{Aljinat Konsantrasyonu}^2 - 3,86529 \times 10^{-5} \times \text{Besleme} \\ & \text{Oranı}^2 - 1,33538 \times 10^{-3} \times \text{Yükseklik}^2 + 2,30539 \times 10^{-5} \times \text{Akış Hızı}^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

Şekil faktörü ve küresellik değerlerine ait yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.5’de ve Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde aljinat konsantrasyonunun besleme oranı, yükseklik ve akış hızı ile ayrı ayrı olan interaksiyonlarında aljinat konsantrasyonu azalırken besleme oranının, yüksekliğin ve akış hızının artması ile şekil faktörü değerleri 1’e yaklaşmıştır. Yüksekliğin besleme oranı ve akış hızı ile olan ayrı ayrı interaksiyonlarında ise yükseklik artarken besleme oranının azalması ile şekil faktörü değeri 1’e yaklaşmış; yükseklik azalırken akış hızının artması ile şekil faktörü değeri 1’den uzaklaşmıştır. Chan (2011) yaptıkları çalışma sonucunda aljinat konsantrasyonu ve kapsüllenen yağ oranının küreciklerin şekli üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu, aljinat konsantrasyonunun (%1.5-2.5) artmasıyla ve kullanılan yağ oranının %50 olması durumunda elde edilen kapsüllerin küresel, daha fazla aljinat konsantrasyonunun arttırılmasının ise kuyruklu aljinat küreciklerinin oluşumuna neden olacağını rapor etmişlerdir. Çörek otu yağının aljinat küreciklerine enkapsülasyonunu konu alan bir çalışmada akış hızının artmasıyla damlacık boyutu ve küresellik faktörünün de arttığı belirlenmiştir (Azad vd. 2020). Şekil 4.6’da verilen küresellik değerine etki eden interaksiyonlar incelendiğinde ise özellikle aljinat konsantrasyonunun besleme oranı ile interaksiyonunda her iki değer artması ile kapsüllerin küresellik değerlerinin 0’dan uzaklaştığı gözlenmiştir. Diğer taraftan aljinat konsantrasyonu azalıp yükseklik arttığında ise küresellik değeri 0’a yaklaşmaktadır. Yükseklik değerinin besleme oranı ve akış hızı ile ayrı ayrı interaksiyonlarında ise besleme oranının azalması veya akış hızının ara değerlerde olması ile küresellik değerinin 0’a yaklaştığı görülmektedir. Besleme oranı ile akış hızının ilişkisi incelendiğinde ise akış hızı değerinin azaldığı ve besleme hızının arttığı noktalarda küresellik değeri 0’dan uzaklaşmıştır.

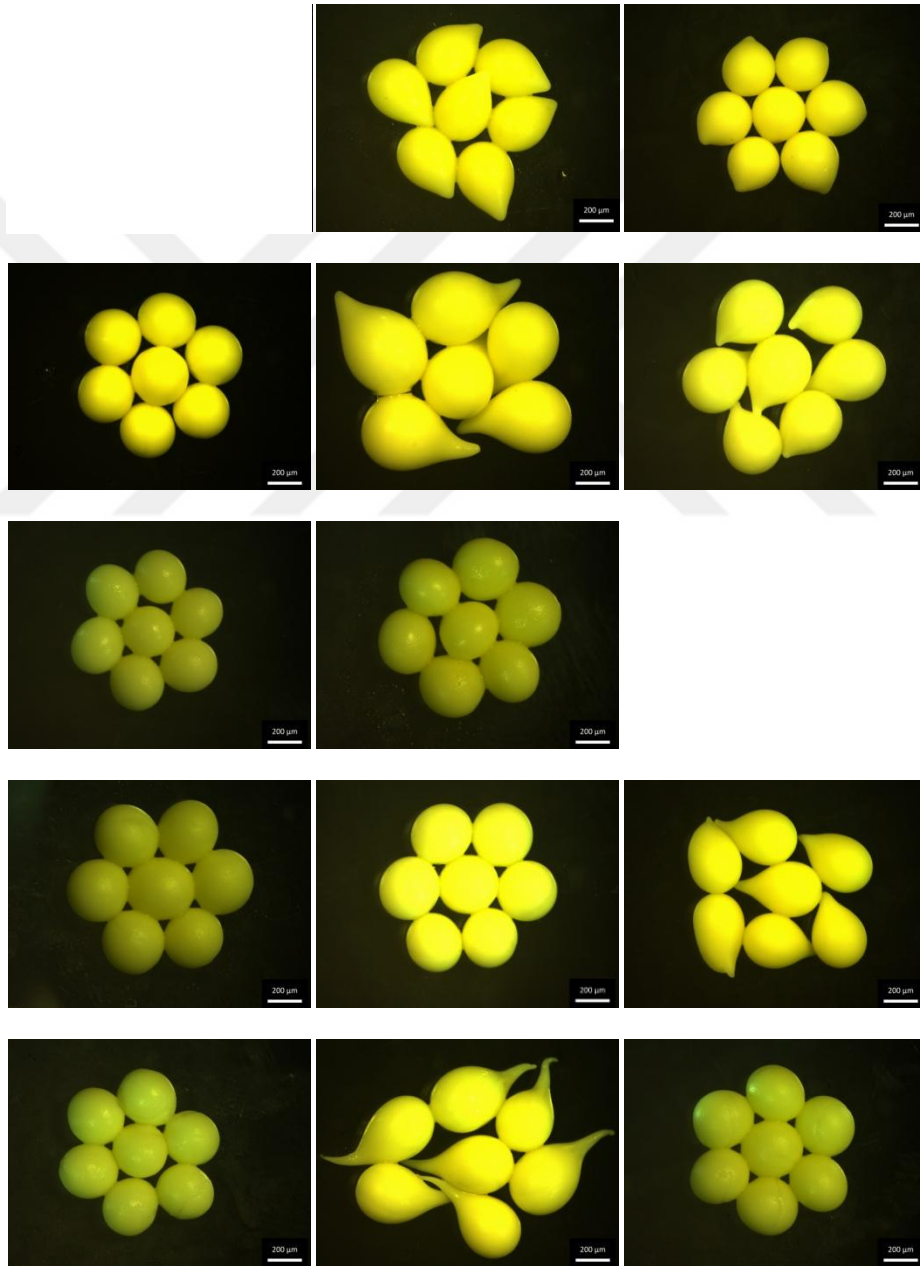


Şekil 4.5. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin şekil faktörü değeri için yanıt yüzey grafikleri



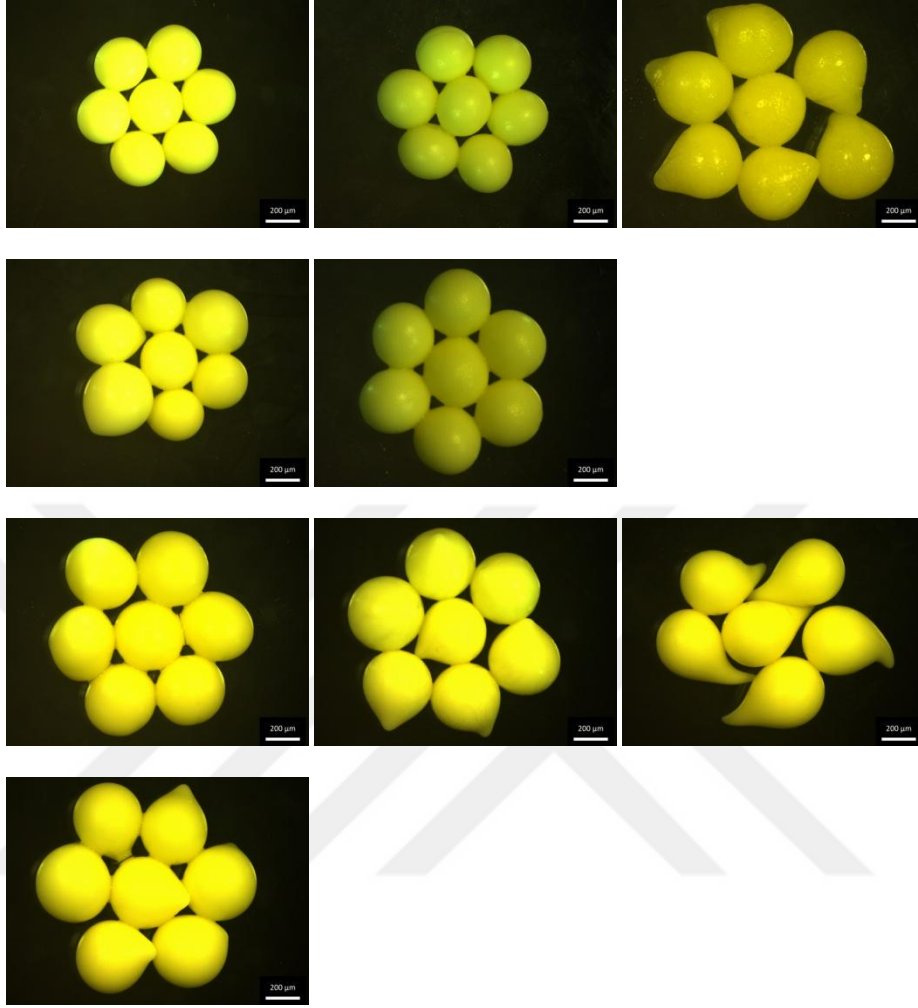
Şekil 4.6. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin küresellik değeri için yanıt yüzey grafikleri

Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karotene zengin yağ kapsüllerinin morfolojik yapısına ilişkin ölçülen sayısal değerler ve bu değerlerin kullanılmasıyla elde edilen veriler bir önceki bölümde verilmiştir. Her bir deneme desenine göre elde edilen kapsüllerin görüntüleri stereo-mikroskop (Stemi 2000-C, Zeiss, Göttingen, Almanya) ve AxioCamerC5 kamera (Stemi 2000-C, Zeiss, Göttingen, Almanya) sistemi ile ayrıca alınarak bu görüntüler Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Verilen görüntüler incelendiğinde 1, 9, 21 numaralı deneme desenindeki aljinat kapsülleri oluşmadığı için bir görüntü elde edilememiştir. Fakat elde edilen diğer görüntülerin, küresellik ve kuyruk oluşumu açısından sayısal verileriyle genel olarak uyumlu olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.7. Aljinat kürecikleri yöntemi ile elde edilen β -karoten kapsüllerinin görüntüleri

Şekil 4.7'nin devamı

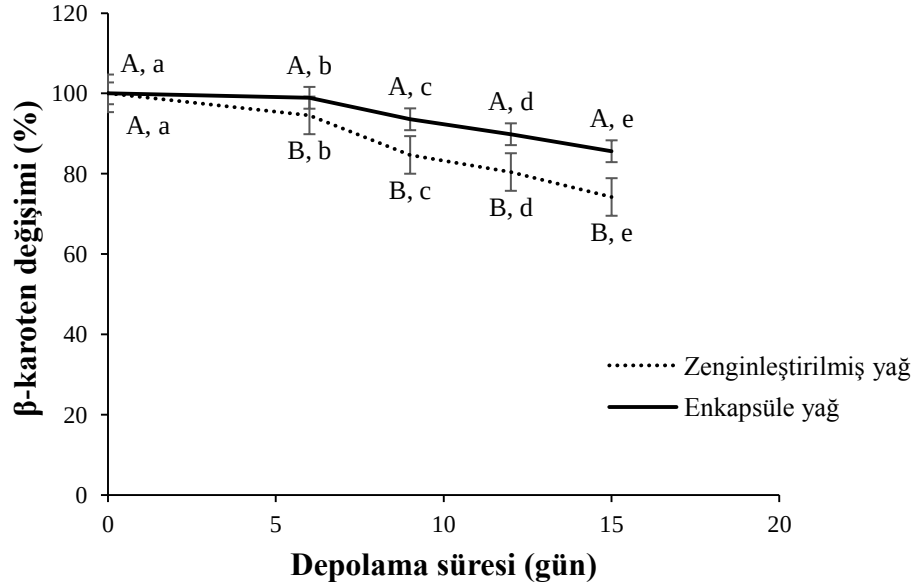


Aljinat kürecikleri yöntemi ile β -karotence zenginleştirilmiş ayçiçek yağının enkapsülasyonunda β -karoten miktarının en yüksek, şekil faktörünün en yüksek ve küreselliğin en düşük değerlerinin cevap olarak kullanılmasıyla elde edilen optimum şartlar; %1 aljinat konsantrasyonu, %50 besleme oranı, 1.5 cm yükseklik ve 74 μ L/dk olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda β -karoten miktarı, şekil faktörü ve küresellik değerleri teorik olarak sırasıyla 0.534 mg/100 g kapsül, 0.881 ve 0.005 olarak hesaplanırken, yapılan üretim sonrasında bu değerler sırasıyla 0.527 mg/100 g kapsül, 0.878 ve 0.002 olarak bulunmuştur.

4.6. Aljinat Küreciklerinin Depolanması

Optimum şartlarda üretilen β -karotence zenginleştirilmiş aljinat kürecikleri ile kontrol olarak serbest formda β -karotence zengin ayçiçek yağı ekstraktı 55°C'de 15 gün boyunca depolanmıştır. Depolamanın 0., 6., 9., 12., ve 15.günlerinde aljinat kürecikleri ve zenginleştirilmiş yağ örneklerinde β -karoten analizi yapılmıştır. Böylelikle hızlandırılmış depolama koşulundaki β -karoten degradasyonu izlenmiştir. Hızlandırılmış depolama şartları Zhang vd. (2016)'ya göre belirlenmiştir. Örneklerin

depolama boyuncaki β -karoten değişimleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde enkapsüle edilmiş olan yağdaki β -karoten kaybının serbest formdaki yağa göre depolama sırasında daha fazla olduğu görülmektedir. Depolama süresi sonunda serbest formdaki yağdaki β -karoten kaybı %25.81 olarak belirlenirken, enkapsüle edilmiş olan yağda bu kayıp %14.42 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Örneklerin depolama süresine bağlı β -karoten değişimleri

Çizelge 4.12’de örneklerin depolama süresine bağlı olarak β -karoten değerlerinin ortalamalarına ait varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonuçları incelendiğinde β -karoten değerleri üzerine enkapsülasyon işleminin, depolama süresinin ve bu değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşiminin önemli derecede ($p<0.01$) etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12. Depolama süresine bağlı olarak örneklerin β -karoten değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Enkapsülasyon	1	347.96	966.05**
Depolama süresi	4	407.69	1131.86**
Enkapsülasyon x Depolama süresi	4	31.62	87.78**
Hata	20	0.36	

(**), $p<0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Zhang vd. (2016), aljinat kürecikleri yöntemi ile β -karoten enkapsülasyonunu araştırdıkları çalışmada nanomülsiyon formda β -karoten ekstraktını ve 2 farklı konsantrasyonda aljinat kullanarak (%0.5 ve %1) elde ettikleri kapsülleri 55°C’de 12 gün süreyle depolamışlardır. Depolama süresi sonunda nanoemülsiyon formdaki β -karoten ekstraktındaki β -karoten degradasyonu %0.2 olarak belirlenirken, %0.5 ve %1 aljinat konsantrasyonlarında elde edilen kapsüllerde ise degradasyon sırasıyla %38 ve %55 olarak belirlenmiştir.

4.7. β -karotence Zenginleştirilmiş Ayçiçek Yağı Kullanılarak Mayonez Üretimi ve Mayonezin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

Son yıllarda yenilebilir ticari bitkisel yağların besin değerlerini ve organoleptik niteliklerini iyileştirmek ve aynı zamanda raf ömrünü de uzatmak için bitki materyallerinden elde edilen biyoaktif bileşenlerle başarıyla zenginleştirildikleri görülmektedir. Elde edilen ürünlerin tüketimi, sağlıklı beslenme açısından hastalıkları önlemede yardımcı olmaya yönelik kapasiteleri nedeniyle daha fazla ilgi gördüğünden birçok ülkede de hızla yayılmaya başlamıştır. Tez kapsamında β -karotence zenginleştirilmiş olan ayçiçek yağı bileşiminde en fazla yağın bulunduğu ürünlerden biri olan mayonez üretiminde kullanılmış, elde edilen ürünün (Şekil 4.9) duyu özellikleri ile depolama süresince (hızlandırılmış depolama testi) renk değerleri ve oksidasyon ürünleri (peroksit değeri, p-anisidin değeri ve totox değeri) üzerindeki etkisi incelenmiştir. Test edilen her bir parametreye ait sonuçlar aşağıda ayrı başlıklar altında verilmiştir.



Şekil 4.9. Mayonez örnekleri (**A:** İşlem görmemiş ayçiçek yağı ile üretilen mayonez, **B:** β -karotence zenginleştirilmiş ayçiçek yağı ile üretilen mayonez)

4.7.1. Mayonezlerin duyu özellikleri

Tez kapsamında β -karotence zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonezin tüketiciler tarafından ne ölçüde beğeni gördüğü yapılan duyu analiz ile belirlenmiştir. Panelistlere β -karotence zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonezleri, işlem görmemiş ayçiçek yağı ile üretilen mayoneze göre; parlaklık, renk, kıvam, pürüzsüzlük, ekşilik, tuzluluk, tatlılık, yağlılık, ransit tat, koku, aroma, lezzet ve genel beğeni açısından 1-9 arasında puan vererek karşılaştırmaları istenmiştir. Panel katılan 8 kişinin her bir kritere vermiş olduğu puanların ortalamaları alınmasıyla Çizelge 4.13’de verilen değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.13 incelendiğinde renk, pürüzsüzlük ve yağlılık dışında diğer tüm kriterler açısından β -karotence zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonezin geleneksel mayoneze göre daha fazla puanlar aldığı görülmektedir. Yapılan duyu analiz metoduna göre puan skalasında 7 puan: iyi’ye karşılık gelirken, 8 puan: çok iyi olarak değerlendirilmektedir. β -karotence zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonezlerin panelistler tarafından kıvam (kaşıkla) açısından iyi, test edilen diğer tüm parametreler açısından ise çok iyi olarak değerlendirildiği görülmektedir. Özellikle

parlaklık, renk, kıvam (ağızda), pürüzsüzlük, tatlılık, ransit tat, koku, aroma, lezzet ve genel beğeni açısından β -karotene zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonez 8.50 ve üzerinde puanlar almıştır.

Çizelge 4.13. Mayonezlerin duysal analiz sonuçları

Mayonez çeşidi	Özellikler						
	Parlaklık	Renk	Kıvam (Kaşıkla)	Kıvam (Ağızda)	Pürüzsüzlük	Ekşilik	Tuzluluk
Mayonez	8.00±0.41	8.50±0.29	8.00±0.41	8.00±0.41	8.50±0.29	7.25±0.25	7.50±0.50
Zenginleştirilmiş mayonez	8.50±0.29	8.75±0.25	7.75±0.25	8.75±0.25	8.75±0.25	8.25±0.25	8.25±0.48
Mayonez çeşidi	Özellikler						
	Tatlılık	Yağlılık	Ransit tat	Koku	Aroma	Lezzet	Genel beğeni
Mayonez	7.25±0.48	8.00±0.41	8.00±0.41	7.75±0.25	7.50±0.29	7.25±0.25	7.00 ^b ±0.00
Zenginleştirilmiş mayonez	8.50±0.50	8.25±0.25	8.50±0.29	8.50±0.29	8.50±0.29	8.50±0.29	8.50 ^a ±0.29

Değerler ortalama±standart hata olarak verilmiştir. Aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların $p<0.05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Ayrıca her bir kriter için varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.14’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde istatistiki açıdan mayonezlerin genel beğeni özelliği $p<0.01$ düzeyinde; ekşilik, lezzet ve aroma özellikleri ise $p<0.05$ düzeyinde farklı bulunmuştur (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. Mayonezlerin duysal analiz sonuçlarının ortalamalarına ait varyans analiz sonuçları

Özellik	Varyasyon	SD	KO	F
Parlaklık	Mayonez çeşidi	1	0.50	1.00
	Hata	6	0.50	
Renk	Mayonez çeşidi	1	0.13	0.43
	Hata	6	0.29	
Kıvam (Kaşıkla)	Mayonez çeşidi	1	0.13	0.27
	Hata	6	0.46	
Kıvam (Ağızda)	Mayonez çeşidi	1	1.13	2.45
	Hata	6	0.46	
Pürüzsüzlük	Mayonez çeşidi	1	0.13	0.43
	Hata	6	0.29	
Ekşilik	Mayonez çeşidi	1	2.00	8.00*
	Hata	6	0.25	
Tuzluluk	Mayonez çeşidi	1	1.13	1.17
	Hata	6	0.96	
Tatlılık	Mayonez çeşidi	1	3.13	3.26
	Hata	6	0.96	
Yağlılık	Mayonez çeşidi	1	0.13	0.27
	Hata	6	0.46	
Ransit tat	Mayonez çeşidi	1	0.50	1.00
	Hata	6	0.50	

Devamı arkada

Çizelge 4.14'ün devamı

Özellik	Varyasyon	SD	KO	F
Koku	Mayonez çeşidi	1	1.13	3.86
	Hata	6	0.29	
Aroma	Mayonez çeşidi	1	2.00	6.00*
	Hata	6	0.33	
Lezzet	Mayonez çeşidi	1	3.13	10.71*
	Hata	6	0.29	
Genel beğeni	Mayonez çeşidi	1	4.50	27.00**
	Hata	6	0.17	

(**), p<0.01 seviyesinde ve (*), p<0.05 seviyesindeki farklılık ifade eder.

4.7.2. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak renk değerlerinin değişimi

Mayonezlerin hızlandırılmış ortamda (60 °C) depolama süresi (0., 1., 2. ve 3. gün) boyunca L* (parlaklık/koyuluk), a [(+) kırmızılık/(-) yeşillik] ve b* [(+) sarılık/(-) mavilik)] renk değerlerinin değişimi Çizelge 4.15'de verilmiştir. Çizelge 4.15 incelendiğinde kontrol (işlem görmemiş yağ ile üretilen mayonez) örneklerinin L* değerlerinin 75.18-84.94, a* değerlerinin (-3.46)-(-2.12) ve b* değerlerinin ise 10.43-15.39 arasında değiştiği, β-karotene zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonez örneklerinin ise L* değerlerinin 74.19-79.99, a değerlerinin (-2.34)-(-4.37) ve b değerlerinin ise 25.67-29.87 arasında değiştiği görülmektedir. Lee vd. (2013) tarafından yağı azaltılmış mayonez üretimini konu alan bir çalışmada mayonez örneklerinin L* değerlerinin 74.90-81.38; a* değerlerinin -0.56-(-1.90) ve b* değerlerinin ise 0.88-5.99 arasında değiştiği belirlenmiştir. Modifiye nişastanın düşük yağ içeriğine sahip mayonez üretiminde kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada ise elde edilen mayonezin L* değerinin 91.63, a* değerinin -6.20 ve b* değerinin ise 25.85 olarak belirlendiği rapor edilmiştir (Thaiudom ve Khantarat 2011). Sonuçlar değerlendirildiğinde işlem görmemiş yağ ile elde edilen mayonezin renk değerlerinin literatür ile kısmen uyumlu olduğu söylenebilir. Aradaki farklılıkların üretimde kullanılan ingredientlerin çeşidinden ve formülasyondaki oranlarının farklılıklarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Mayonezler arasındaki renk değerleri açısından en belirgin fark sarılığı temsil eden b* değerlerinde görülmüştür. Kontrol mayonezlerinde b* değeri depolama başlangıcında 15.39 olarak belirlenirken, β-karotene zenginleştirilmiş ayçiçek yağı ile üretilen mayonezlerde ise bu değer yaklaşık 2 kat daha fazla bulunmuştur. Bu sonuç beklenildiği gibi β-karotenin karakteristik turuncu-sarı renginden kaynaklanmakta olup, β-karotene zengin yağ ile üretilen örneklerde b değeri önemli oranda artış göstermiştir.

Çizelge 4.15. Depolama süresine bağlı olarak mayonezlerin renk değerlerinin değişimi

Renk değerleri	Mayonez çeşidi	Depolama süresi (gün)			
		0	1	2	3
L* değeri	Mayonez	84.94±2.50	75.18±0.19	80.70±0.22	77.65±0.59
	β -karotence zenginleştirilmiş mayonez	78.25±1.23	79.88±0.05	79.99±0.03	74.19±1.21
a* değeri	Mayonez	-3.46±0.49	-2.12±0.23	-2.43±0.01	-2.39±0.26
	β -karotence zenginleştirilmiş mayonez	-2.34±0.57	-4.30±0.04	-4.37±0.07	-4.10±0.35
b* değeri	Mayonez	15.39±0.04	14.09±0.22	11.86±0.21	10.43±0.02
	β -karotence zenginleştirilmiş mayonez	29.87±0.40	28.83±0.18	26.40±0.18	25.67±0.12

Çizelge 4.16’da verilen depolama süresine bağlı olarak mayonezlerin L*, a* ve b* değerlerine ait varyans analiz sonuçları incelendiğinde L* değerleri üzerine depolama süresi ve mayonez çeşidi x depolama süresi interaksiyonunun; a değerleri üzerine mayonez çeşidi ve mayonez çeşidi x depolama süresi interaksiyonunun; b değeri üzerine ise mayonez çeşidi ve depolama süresinin $p<0.01$ seviyesinde önemli derecede etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.16. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları		L* değeri			a* değeri		b* değeri	
		SD	KO	F	KO	F	KO	F
Mayonez (M)	çeşidi	1	14.23	3.97	8.33	27.71**	1305.38	10710.4**
Depolama (D)	süresi	3	40.19	11.22**	0.27	0.89	26.45	217.00**
M x D		3	34.87	9.74**	3.57	11.89**	0.18	1.48
Hata		16	3.58		0.30		0.12	

(**), $p<0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Renk değerlerinin Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde mayonezlerin parlaklık değerleri açısından aralarında istatistiki açıdan önemli farkın olmadığı, depolama süresi ile birlikte parlaklığın azaldığı (81.60’dan 75.92’ye) görülmektedir. Mayonezlerin a* değerleri açısından depolama süresi ile birlikte istatistiki açıdan bir farklılığın olmadığı, b değerlerinde (sarılık) ise önemli bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Mayonezler arasındaki sarılık değeri kıyaslandığında ise β -karotence zenginleştirilmiş yağ kullanılarak üretilen mayonezin beklendiği şekliyle sarılık değerinin işlem görmemiş yağ ile üretilen mayoneze göre oldukça yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Haniff vd. (2020) tarafından farklı bitkisel yağlarla üretilen mayonezlerin kalite özelliklerindeki değişimlerin incelendiği çalışmada mayonezler 60 °C’de 3 gün süreyle depolanmış ve depolama süresi sonunda örneklerin L* ve b* değerlerinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Depolama başlangıcında 69.77 olan L* değerinin 3 gün sonunda

54.36'ya, 22.86 olan b^* değerinin ise 11.85'e azaldığı görülmüştür. Araştırmacılar belirtilen renk değerlerindeki azalmayı üründe meydana gelen oksidasyon ile ilişkilendirmişlerdir. Tez kapsamında üretilen her iki farklı mayonezin de L^* ve b^* değerlerinde bir azalış görülsede, depolama süresi sonunda bu azalışın β -karotene zengin yağ ile üretilen örneklerde kontrol örneğine göre oldukça düşük oranda gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır (Çizelge 4.15). Kontrol örneğinin depolama sonunda L^* ve b^* değerleri sırasıyla 84.94'den 77.65'e ve 15.39'dan 10.43'e azalırken, zenginleştirilmiş yağ ile üretilen mayonezlerin L^* değerleri 78.25'den 74.19'a; b^* değerleri ise 29.87'den 25.67'e azalmıştır. Bulunan bu sonuçlar antioksidan aktiviteye sahip olduğu bilinen β -karotenin oksidasyonu belirli oranda azalttığı ile ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 4.17. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak renk değerlerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları

L^*	Mayonez Çeşidi	Mayonez	β -karotene zenginleştirilmiş mayonez			
			0	1	2	3
	Depolama süresi (gün)					
			79.62 ^a ±1.23	78.08 ^a ±0.80		
			81.60 ^a ±1.94	77.53 ^{bc} ±1.05	80.35 ^{ba} ±0.19	75.92 ^c ±0.98
a^*	Mayonez Çeşidi	Mayonez	β -karotene zenginleştirilmiş mayonez			
			0	1	2	3
	Depolama süresi (gün)					
			-2.60 ^a ±0.20	-3.78 ^b ±0.29		
			-2.90 ^a ±0.42	-3.21 ^a ±0.50	-3.40 ^a ±0.44	-3.25 ^a ±0.43
b^*	Mayonez Çeşidi	Mayonez	β -karotene zenginleştirilmiş mayonez			
			0	1	2	3
	Depolama süresi (gün)					
			12.94 ^b ±0.58	27.69 ^a ±0.53		
			22.63 ^a ±3.24	21.46 ^b ±3.30	19.13 ^c ±3.25	18.05 ^d ±3.41

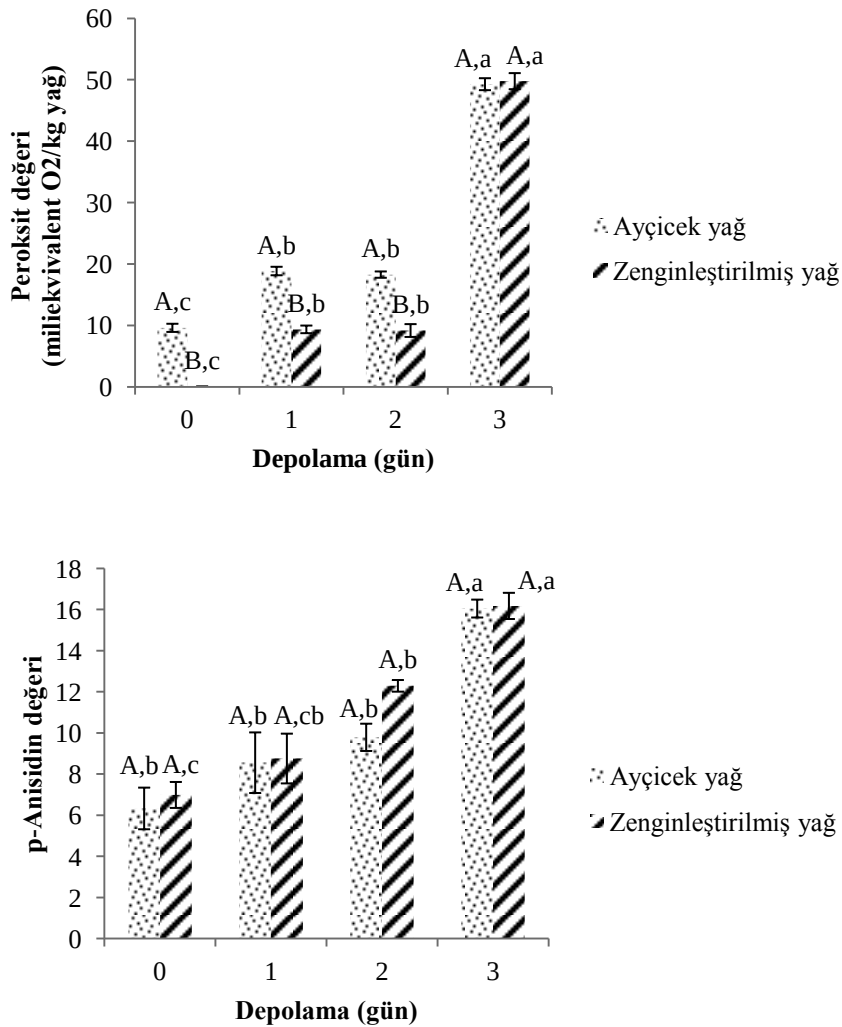
Değerler ortalama±standart hata olarak verilmiştir. Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $p < 0.05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

4.7.3. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak oksidasyon ürünü değerlerinin değişimi

Emülsiyonların kimyasal kararsızlığı üzerindeki en önemli araştırmalar doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu üzerinedir. Tüm yüksek yağ içeriğine sahip gıdalar gibi mayonezde de doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucu bozulmalar meydana gelmektedir. Yağların oksidasyonunda ilk olarak doymamış yağ asitleri veya türevlerinin oksidasyonu sonucu birincil oksidasyon ürünü olan hidrojenperoksitler ve ardından ikincil oksidasyon ürünleri olan aldehitler, ketonlar, alkoller, asitler vb. maddeler oluşmaktadır. Lipid oksidasyonu sonrasında mayonezde toksik bileşenlerin

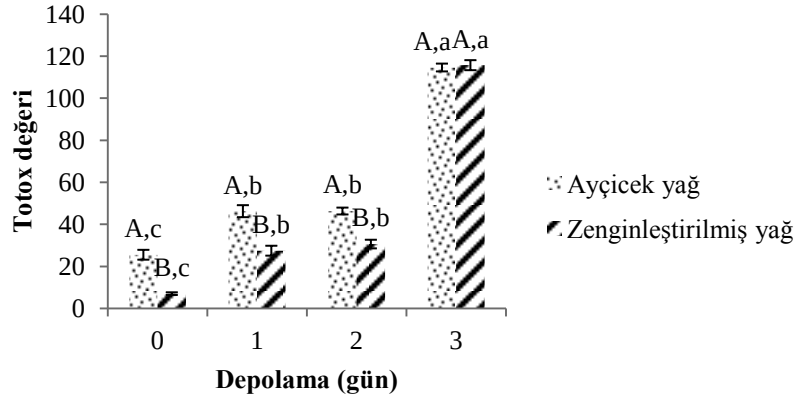
oluşumu ile birlikte üründe kötü koku ve lezzet oluşumu meydana gelmekte ve böylece ürünün raf ömrü azalmaktadır (Wai vd 2009; Gorji vd 2016). Yağlarda meydana gelen oksidasyon derecesi birincil oksidasyon ürünlerinin konsantrasyonu veren peroksit değeri (PD) ve ikincil oksidasyon ürünlerinin konsantrasyonunu veren p-Anisidin değeri (p-AD) belirlenmesiyle hesaplanmaktadır. PD değerinin iki ile çarpılıp, PAD ile toplanması ile de toplam oksidasyon değeri (Totox) hesaplanmaktadır. Tez kapsamında üretilen mayonez örneklerinin de depolama süresince PD ve p-AD'leri ölçülerek totox değerleri hesaplanmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'de gösterilmiştir.

İşlem görmemiş ayçiçek yağı ile üretilen mayonezlerin totox değerleri depolama süresine bağlı olarak 25.46-111.40 arasında değişirken, β -karotene zenginleştirilmiş mayonez örneklerinin bu değerinin 6.29-112.37 arasında değiştiği görülmüştür. Farklı bitkisel yağlarla üretilen mayonezlerin depolama süresince (60 °C'de hızlandırılmış depolama) kalite özelliklerinin incelendiği çalışmada en düşük peroksit değerinin karotina adı verilen karotenlerce zengin yağ ile üretilen mayonezlerde bulunduğu belirtilmiştir. Bu durum peroksit oluşumunu yavaşlatabilen karotenoid bileşiğinden gelen yüksek antioksidan aktivite ile ilişkilendirilmiştir (Haniff vd. 2020).



Şekil 4.10. Mayonezlerin peroksit, p-anisidin ve totox değerlerinin değişimi

Şekil 4.10'nun devamı



Çizelge 4.18'de depolama süresine bağlı olarak mayonezlerin PD, p-AD ve totox değerlerinin ortalamalarına ait varyans analiz sonuçları verilmiştir. Varyans analiz sonuçları incelendiğinde peroksit değeri ve totox değerleri üzerine; mayonez çeşidinin, depolama süresinin ve bu faktörlerin ikili interaksyonlarının önemli derecede ($p < 0.01$) etkili olduğu görülmektedir. p-Anisidin değerleri üzerine ise sadece depolama süresinin etkisi önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur.

Çizelge 4.18. Mayonezlerin depolama süresine bağlı olarak peroksit, p-anisidin ve totox değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Peroksit değeri			p-Anisidin değeri		Totox değeri	
	SD	KO	F	KO	F	KO	F
Mayonez çeşidi (M)	1	300.33	152.25**	3.75	1.65	1070.80	81.37**
Depolama süresi (D)	3	2231.05	1131.01**	95.25	41.77**	10782.34	819.35**
M x D	3	39.04	19.79**	2.67	1.17	141.05	10.72**
Hata	16	1.97		2.28		13.16	

(**), $p < 0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

5. SONUÇLAR

Artık günümüzde kaynakların verimli ve çevreye etkilerinin olabildiğince az bir şekilde kullanımının önemi global olarak farkına varılmış bir konu olup insanlar tarafından benimsenen önemli bir kavram haline gelmiştir. Bu bilinçle gıda endüstrisinin önemli uğraş alanlarından biri de gıda işleme sırasında oluşan atıkların çevre dostu yöntemlerle değerlendirilme olanaklarının araştırılması ve buna yönelik tekniklerin geliştirilmesidir. Bu bilinç ve amaç doğrultusunda tez kapsamında dünyada birçok ülkede endüstriyel olarak işlenen balkabağının atığı olan kabuklarından β -karotenin ayçiçek yağına kazanımında işlem şartlarının optimizasyonu, elde edilen β -karotene zengin ayçiçek yağının aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyonu ve mayonezde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar ve edinilen birikim doğrultusunda bundan sonraki çalışmalar için yön verebilecek öneriler aşağıda verilmiştir.

- Balkabağı kabuklarından ayçiçek yağı kullanılarak geleneksel şartlarda β -karoten eldesinde test edilen parametreler (sıcaklık ve süre) açısından en uygun değerler 60 °C ve 3 saat olarak belirlenmiştir.
- Geleneksel olarak tez sonucunda belirlenen en uygun sıcaklık ve sürede ayçiçek yağı ile yapılan ekstraksiyonda balkabağı kabuğundan β -karoten kazanımının hekzana göre %79.39 verimlilikte gerçekleştiği görülmüştür.
- Ultrases desteğiyle β -karoten kazanım verimliliğinin önemli ölçüde artırılabilirdiği, geleneksel yöntemle göre 28 dk gibi çok daha kısa sürede yüksek miktarda β -karoten ekstrakte edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.
- Yapılan optimizasyon sonucunda en uygun ultrasonik ekstraksiyon şartları; 44°C, 28 dakika, %42 genlik ve %1 besleme oranı olarak belirlenmiştir.
- Ayçiçek yağı kullanılarak β -karoten ekstraksiyonunda verimlilik açısından en etkili sonuç çözücü olarak mikroemülsiyon sistemin kullanılması ile elde edilmiş olup, test edilen emülgatörlerden %0.148 lesitin ve %1.852 PGPR kullanılması durumunda en yüksek β -karoten kazanımı miktarına ulaşılmıştır.
- Çözgen olarak kullanılan mikroemülsiyonun viskozitesini azaltıcı etkisi olan PGPR'nin karışımdaki miktarının artması, viskoziteyi artırıcı etkisi olan lesitin ise azalmasıyla balkabağı kabuğundan β -karotenin taşımının arttığı sonucuna varılmıştır.
- Elde edilen β -karotene zengin ekstraktın aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyonunda aljinat konsantrasyonunun sınırlayıcı bir faktör olduğu, çok yüksek konsantrasyon ve oranlarda aljinat çözeltisiyle enkapsülasyonun gerçekleşmediği görülmüştür.
- Zenginleştirilmiş yağın aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsülasyonunun optimizasyonunda β -karoten verimliliği ile şekil homojenliği açısından en uygun

şartlar; %1 aljinat konsantrasyonu, 1:1 (aljinat:zenginleştirilmiş yağ) besleme oranı, 1.5 cm yükseklik ve 74 µL/dk akış hızı olarak belirlenmiştir.

- β-karotence zengin ayçiçek yağlarının eldesinde uygulanan işlem parametrelerinin üründe peroksit oluşumu açısından önemli bir etkiye neden olmadığı görülmüştür.
- Aljinat kürecikleri yöntemiyle β-karotence zengin yağın enkapsülasyonunun depolama süresince β-karoten degradasyonunu engellediği görülmüştür. 55 °C’de, 15 günlük depolama süresi sonrasında aljinat kürecikleri yöntemi ile enkapsüle edilen zenginleştirilmiş yağ ve serbest formdaki β-karotence zengin ayçiçeği yağının depolama başlangıcına göre β-karoten kaybı sırasıyla %14.42 ve %25.81 olarak belirlenmiştir.
- β-karotence zengin ayçiçek yağı kullanılarak üretilen mayonez panelistler tarafından işlem görmemiş yağ ile üretilen mayoneze göre daha çok beğenilmiş olup, panelist yorumlarından ürünün turuncu-sarımsı rengi açısından albenisinin artırılmış olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- Mayonezde bulunan β-karotenin depolama stabilitesi açısından da olumlu şekilde etki ettiği, özellikle birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu azalttığı görülmüştür.
- Ayçiçek yağının balkabağı kabuğundan β-karoten kazanımı için hekzana alternatif olarak kullanılabileceği, ancak verimliliğin artırılması için ultrases dışında enzimatik ön işlemler gibi kütle transferini arttıracak uygulamaların da araştırılmasının önemli olacağı düşünülmektedir.
- Ekstraksiyon çözgeni amaçlı kullanılan mikroemülsiyon sistemlerde difüzyon açısından partikül boyutunun önemli olduğu bu nedenle de partikül boyutu küçültmeye yönelik yüksek basınç gibi ön işlemlerin etkisinin araştırılmasının gerekliliği kanaatine varılmıştır.
- Ekstraksiyon çözgeni amaçlı kullanılan mikroemülsiyon sistemlerde farklı emülgatörlerin kullanımının araştırılmasının önemli olacağı görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Amiri-Rigi, A. and Abbasi, S. 2019. Extraction of lycopene using a lecithin-based olive oil microemulsion. *Food Chemistry*, 272 568-573.
- Amorim-Carrilho, K., Cepeda, A., Fente, C. and Regal, P. 2014. Review of methods for analysis of carotenoids. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 56 49-73.
- Antoun, N. and Tsimidou, M. 1997. Gourmet olive oils: Stability and consumer acceptability studies. *Food Research International*, 30 (2): 131-136.
- Atef, A., Nadir, A. and Mostafa, T.R. 2012. Studies on sheets properties made from juice and puree of pumpkin and some other fruit blends. *Journal of applied sciences research*, 8 (5): 2632-2639.
- Aydeniz, B. and Yilmaz, E. 2012. Enrichment of frying oils with plant phenolic extracts to extend the usage life. *European journal of lipid science and technology*, 114 (8): 933-941.
- Baysal, T. and Ersus, S. 1999. Carotenoids and human health. *GIDA*, 24 (3): 177-185.
- Chan, E.-S. 2011. Preparation of ca-alginate beads containing high oil content: Influence of process variables on encapsulation efficiency and bead properties. *Carbohydrate polymers*, 84 (4): 1267-1275.
- Chemat, F., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A.S., Strube, J., Uhlenbrock, L., Gunjevic, V. and Cravotto, G. 2019a. Green extraction of natural products. Origins, current status, and future challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118 248-263.
- Chemat, F., Abert Vian, M., Ravi, H.K., Khadhraoui, B., Hilali, S., Perino, S. and Fabiano Tixier, A.-S. 2019b. Review of alternative solvents for green extraction of food and natural products: Panorama, principles, applications and prospects. *Molecules*, 24 (16): 3007.
- Chemat, F., Périno-Issartier, S., Loucif, L., Elmaataoui, M. and Mason, T.J. 2012. Enrichment of edible oil with sea buckthorn by-products using ultrasound-assisted extraction. *European journal of lipid science and technology*, 114 (4): 453-460.
- Chen, H.M. and Meyers, S.P. 1982. Extraction of astaxanthin pigment from crawfish waste using a soy oil process. *Journal of Food Science*, 47 (3): 892-896.
- Clark, J.H., Farmer, T.J., Hunt, A.J. and Sherwood, J. 2015. Opportunities for bio-based solvents created as petrochemical and fuel products transition towards renewable resources. *International journal of molecular sciences*, 16 (8): 17101-17159.
- Colle, I.J., Lemmens, L., Knockaert, G., Van Loey, A. and Hendrickx, M. 2016. Carotene degradation and isomerization during thermal processing: A review on the kinetic aspects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56 (11): 1844-1855.
- Damechki, M., Sotiropoulou, S. and Tsimidou, M. 2001. Antioxidant and pro-oxidant factors in oregano and rosemary gourmet olive oils. *Grasas y Aceites*, 52 (3-4): 207-213.
- Dembinska-Kiec, A. 2005. Carotenoids: Risk or benefit for health. *BBA-Molecular Basis of Disease*, 2 (1740): 93-94.
- Dhiman, A.K., Sharma, K. and Attri, S. 2009. Functional constituents and processing of pumpkin: A review. *Journal of Food Science and Technology*, 46 (5): 411.

- Dirim, S.N. and Caliskan, G. 2012. Determination of the effect of freeze drying process on the production of pumpkin (*cucurbita moschata*) puree powder and the powder properties. *J. Food*, 37 203-210.
- Durante, M., Lenucci, M.S., Laddomada, B., Mita, G. and Caretto, S. 2012. Effects of sodium alginate bead encapsulation on the storage stability of durum wheat (*triticum durum* desf.) bran oil extracted by supercritical co₂. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (42): 10689-10695.
- Duzgunes, O., Kesici, T., Kavuncu, O. and Gurbuz, F. 1987. Research and testing methods (statistical methods-2): Ankara university. *Fac. Agric. Publications, Ankara*.
- Erdoğan, A.E.L. 2013. Investigation of carotenoid contents of various microalgae by chromatographis/spectroscopic methods.
- Eroglu, A. and Harrison, E.H. 2013. Carotenoid metabolism in mammals, including man: Formation, occurrence, and function of apocarotenoids: Thematic review series: Fat-soluble vitamins: Vitamin a. *Journal of lipid research*, 54 (7): 1719-1730.
- Evanuarini, H. and Hastuti, P. 2015. Characteristic of low fat mayonnaise containing porang flour as stabilizer. *Pakistan Journal of Nutrition*, 14 (7): 392.
- Fernández-García, E., Carvajal-Lérida, I., Jarén-Galán, M., Garrido-Fernández, J., Pérez-Gálvez, A. and Hornero-Méndez, D. 2012. Carotenoids bioavailability from foods: From plant pigments to efficient biological activities. *Food Research International*, 46 (2): 438-450.
- Gibbs, B., Kermasha, S., Alli, I. and Mulligan, C. 1999. Review: Encapsulation in the food industry. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 50 213-224.
- Goh, C.H., Heng, P.W.S. and Chan, L.W. 2012. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. *Carbohydrate polymers*, 88 (1): 1-12.
- Goula, A.M., Ververi, M., Adamopoulou, A. and Kaderides, K. 2017. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils. *Ultrasonics sonochemistry*, 34 821-830.
- Gölükcü, M. 2006. Bazı avokado (*persea americana* mill.) çeşitlerinin püre üretimine uygunluklarının belirlenmesi ve ürün stabilitesi üzerine depolama sıcaklığının etkisi.
- Güngör, Ö., Zungur, A., Mehmet, K. and Kaymak-Ertekin, F. 2013. Emülsiyonların özellikleri ve emülsifikasyon koşullarının aroma ve yağların mikrokapsülasyonu üzerine etkisi. *Akademik Gıda*, 11 (2): 116-124.
- Han, J., Zhang, Z., Shang, W., Yan, J., McClements, D.J., Xiao, H., Wu, H. and Zhu, B. 2020. Modulation of physicochemical stability and bioaccessibility of β -carotene using alginate beads and emulsion stabilized by scallop (*patinopecten yessoensis*) gonad protein isolates. *Food Research International*, 129 108875.
- Handayani, A.D., Indraswati, N. and Ismadji, S. 2008. Extraction of astaxanthin from giant tiger (*panaeus monodon*) shrimp waste using palm oil: Studies of extraction kinetics and thermodynamic. *Bioresource Technology*, 99 (10): 4414-4419.
- Haniff, M., Yahaya, S.A., Aziz, N.S., Wan Mustapha, W.A., Sofian-Seng, N.S., Rahman, H.A., Mohd Razali, N.S. and Lim, S.J. 2020. Development of carotenoid-rich mayonnaise using carotino oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44 (9): e14688.

- Hornero-Méndez, D., Gómez-Ladrón De Guevara, R. and Minguez-Mosquera, M.I. 2000. Carotenoid biosynthesis changes in five red pepper (*capsicum annuum* l.) cultivars during ripening. Cultivar selection for breeding. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (9): 3857-3864.
- Hornero-Méndez, D. and Minguez-Mosquera, M.I. 2000. Xanthophyll esterification accompanying carotenoid overaccumulation in chromoplast of *capsicum annuum* ripening fruits is a constitutive process and useful for ripeness index. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (5): 1617-1622.
- Huang, L., Wang, T., Han, Z., Meng, Y. and Lu, X. 2016. Effect of egg yolk freezing on properties of mayonnaise. *Food Hydrocolloids*, 56 311-317.
- Hussain, A., Kausar, T., Din, A., Murtaza, M.A., Jamil, M.A., Noreen, S., Rehman, H.U., Shabbir, H. and Ramzan, M.A. 2021. Determination of total phenolic, flavonoid, carotenoid, and mineral contents in peel, flesh, and seeds of pumpkin (*cucurbita maxima*). *Journal of Food Processing and Preservation*, e15542.
- Jalali-Jivan, M., Abbasi, S. and Scanlon, M.G. 2019. Microemulsion as nanoreactor for lutein extraction: Optimization for ultrasound pretreatment. *Journal of food biochemistry*, 43 (8): e12929.
- Jamali, S.N., Kashaninejad, M., Amirabadi, A.A., Aalami, M. and Khomeiri, M. 2018. Kinetics of peroxidase inactivation, color and temperature changes during pumpkin (*cucurbita moschata*) blanching using infrared heating. *LWT*, 93 456-462.
- Jaswir, I. and Noviendri, D. 2011. Carotenoids for food and nutraceutical application. *Yogyakarta 55281, Indonesia March, 2011*, 25.
- Kang, C.D. and Sim, S.J. 2008. Direct extraction of astaxanthin from *haematococcus* culture using vegetable oils. *Biotechnology letters*, 30 (3): 441-444.
- Karoui, I.J., Dhifi, W., Ben Jemia, M. and Marzouk, B. 2011. Thermal stability of corn oil flavoured with *thymus capitatus* under heating and deep-frying conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91 (5): 927-933.
- Kaur, S., Panghal, A., Garg, M., Mann, S., Khatkar, S.K., Sharma, P. and Chhikara, N. 2019. Functional and nutraceutical properties of pumpkin—a review. *Nutrition & Food Science*.
- Kerton, F.M. and Marriott, R. 2013. Alternative solvents for green chemistry. Royal Society of chemistry s.
- Kim, M.Y., Kim, E.J., Kim, Y.-N., Choi, C. and Lee, B.-H. 2012. Comparison of the chemical compositions and nutritive values of various pumpkin (*cucurbitaceae*) species and parts. *Nutrition research and practice*, 6 (1): 21-27.
- Knorr, D., Zenker, M., Heinz, V. and Lee, D.-U. 2004. Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends in Food Science & Technology*, 15 (5): 261-266.
- Kulczyński, B. and Gramza-Michałowska, A. 2019a. The profile of carotenoids and other bioactive molecules in various pumpkin fruits (*cucurbita maxima* duchesne) cultivars. *Molecules*, 24 (18): 3212.
- Kulczyński, B. and Gramza-Michałowska, A. 2019b. The profile of secondary metabolites and other bioactive compounds in *cucurbita pepo* l. And *cucurbita moschata* pumpkin cultivars. *Molecules*, 24 (16): 2945.
- Lee, B.B., Ravindra, P. and Chan, E.S. 2013. Size and shape of calcium alginate beads produced by extrusion dripping. *Chemical Engineering & Technology*, 36 (10): 1627-1642.

- Li, J., Wang, Y., Jin, W., Zhou, B. and Li, B. 2014. Application of micronized konjac gel for fat analogue in mayonnaise. *Food Hydrocolloids*, 35 375-382.
- Li, Y., Fabiano-Tixier, A.S., Tomao, V., Cravotto, G. and Chemat, F. 2013. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids based on the bio-refinery concept using sunflower oil as an alternative solvent. *Ultrasonics sonochemistry*, 20 (1): 12-18.
- Lu, S. and Li, L. 2008. Carotenoid metabolism: Biosynthesis, regulation, and beyond. *Journal of Integrative Plant Biology*, 50 (7): 778-785.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J. and Desobry, S. 2006. Flavour encapsulation and controlled release—a review. *International journal of food science & technology*, 41 (1): 1-21.
- Maran, J.P., Mekala, V. and Manikandan, S. 2013. Modeling and optimization of ultrasound-assisted extraction of polysaccharide from cucurbita moschata. *Carbohydrate polymers*, 92 (2): 2018-2026.
- Marinova, E. and Yanishlieva, N. 1997. Antioxidative activity of extracts from selected species of the family lamiaceae in sunflower oil. *Food Chemistry*, 58 (3): 245-248.
- Mcclements, D.J. and Gunasekaran, S. 1997. Ultrasonic characterization of foods and drinks: Principles, methods, and applications. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 37 (1): 1-46.
- Medina-Torres, N., Ayora-Talavera, T., Espinosa-Andrews, H., Sánchez-Contreras, A. and Pacheco, N. 2017. Ultrasound assisted extraction for the recovery of phenolic compounds from vegetable sources. *Agronomy*, 7 (3): 47.
- Mercadante, A.Z., Rodrigues, D.B., Petry, F.C. and Mariutti, L.R.B. 2017. Carotenoid esters in foods-a review and practical directions on analysis and occurrence. *Food Research International*, 99 830-850.
- Moldao-Martins, M., Beirao-Da-Costa, S., Neves, C., Cavaleiro, C., Salgueiro, L.G. and Beirao-Da-Costa, M.L. 2004. Olive oil flavoured by the essential oils of mentha× piperita and thymus mastichina l. *Food quality and preference*, 15 (5): 447-452.
- Niizawa, I., Espinaco, B.Y., Zorrilla, S.E. and Sihufe, G.A. 2019. Natural astaxanthin encapsulation: Use of response surface methodology for the design of alginate beads. *International journal of biological macromolecules*, 121 601-608.
- Orozco-Solano, M., Priego-Capote, F. and Luque De Castro, M. 2011. Influence of simulated deep frying on the antioxidant fraction of vegetable oils after enrichment with extracts from olive oil pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (18): 9806-9814.
- Pico, Y. 2013. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43 84-99.
- Pu, J., Bechtel, P.J. and Sathivel, S. 2010. Extraction of shrimp astaxanthin with flaxseed oil: Effects on lipid oxidation and astaxanthin degradation rates. *Biosystems engineering*, 107 (4): 364-371.
- Purohit, A.J. and Gogate, P.R. 2015. Ultrasound-assisted extraction of β -carotene from waste carrot residue: Effect of operating parameters and type of ultrasonic irradiation. *Separation Science and Technology*, 50 (10): 1507-1517.
- Rao, A.R.; Sarada, R.; Ravishankar, G.A. Stabilization of astaxanthin in edible oils and its use as an antioxidant. *J. Sci. Food Agric.* 2007, 87, 957–965.

- Radi, M. and Abbasi, S. 2018. Optimization of novel oil extraction technique from canola seeds: Lecithin-based microemulsion. *European journal of lipid science and technology*, 120 (4): 1700267.
- Rico, X., Gullón, B., Alonso, J.L. and Yáñez, R. 2020. Recovery of high value-added compounds from pineapple, melon, watermelon and pumpkin processing by-products: An overview. *Food Research International*, 132 109086.
- Rodriguez-Amaya, D.B. and Kimura, M. 2004. Harvestplus handbook for carotenoid analysis. Citeseer s.
- Roohinejad, S., Oey, I., Everett, D. and Niven, B. 2014. Evaluating the effectiveness of β -carotene extraction from pulsed electric field-treated carrot pomace using oil-in-water microemulsion. *Food and Bioprocess Technology*, 7 (11): 3336-3348.
- Roongruangsri, W. and Bronlund, J. 2016. Effect of air-drying temperature on physico-chemical, powder properties and sorption characteristics of pumpkin powders. *International food research journal*, 23 (3): 962.
- Sachindra, N. and Mahendrakar, N. 2005. Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils. *Bioresource Technology*, 96 (10): 1195-1200.
- Saifullah, M., Shishir, M.R.I., Ferdowsi, R., Rahman, M.R.T. and Van Vuong, Q. 2019. Micro and nano encapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: A critical review. *Trends in Food Science & Technology*, 86 230-251.
- Seo, J., Quan, Z., Jeong, Y. and Lee, K. 2004. Effect of dietary supplementation of pumpkin powder on the concentration of lipid peroxide and antioxidant vitamins in diabetic rats. *FASEB JOURNAL*, A912-A912 ss,
- Seo, J.S., Burri, B.J., Quan, Z. and Neidlinger, T.R. 2005. Extraction and chromatography of carotenoids from pumpkin. *Journal of Chromatography A*, 1073 (1-2): 371-375.
- Shahidi, F. and Han, X.Q. 1993. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 33 (6): 501-547.
- Singh, A. and Kumar, V. 2020. Cultivars effect on the physical characteristics of pumpkin (*cucurbita moschata* duch.) seeds and kernels. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, 101 (4): 631-641.
- Spornath, A. and Aserin, A. 2006. Microemulsions as carriers for drugs and nutraceuticals. *Advances in colloid and interface science*, 128 47-64.
- Stahl, W. and Sies, H. 2005. Bioactivity and protective effects of natural carotenoids. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*, 1740 (2): 101-107.
- Stroppa, V.L.Z., Ribeiro A.P.B., Luccas V., Grimaldi R., Gonçalves L.A.G., Kieckbusch T.G. 2011. Influence of soy lecithin and PGPR levels in chocolate crystallization behavior.
- Tontul, İ. 2011. Keten tohumu yağının püskürterek kurutmaya mikrokapsülasyonu üzerine farklı taşıyıcı madde ve emülsiyon uygulamalarının etkilerinin araştırılması, Akdeniz Üniversitesi s.
- Tsogtoo, B., Taarji, N., Melanie, H., Khalid, N., Tsolmon, S., Kobayashi, I., Neves, M. and Nakajima, M. 2020. Emulsion-based extraction of β -sitosterol and carotenoids from sea buckthorn (*hippophae rhamnoides*) pomace. *International food research journal*, 27 (1): 56-65.

- Tunde-Akintunde, T.Y. and Ogunlakin, G.O. 2011. Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity and energy requirements during the drying of pretreated and untreated pumpkin. *Energy Conversion and Management*, 52 (2): 1107-1113.
- Wendin, K., Ellekjær, M.R. and Solheim, R. 1999. Fat content and homogenization effects on flavour and texture of mayonnaise with added aroma. *LWT-Food Science and Technology*, 32 (6): 377-383.
- Woo, J.-W., Rob, H.-J., Park, H.-D., Ji, C.-I., Lee, Y.-B. and Kim, S.-B. 2007. Sphericity optimization of calcium alginate gel beads and the effects of processing conditions on their physical properties. *Food Science and Biotechnology*, 16 (5): 715-721.
- Yara-Varón, E., Li, Y., Balcells, M., Canela-Garayoa, R., Fabiano-Tixier, A.-S. and Chemat, F. 2017. Vegetable oils as alternative solvents for green oleo-extraction, purification and formulation of food and natural products. *Molecules*, 22 (9): 1474.
- Zahra, N., Nisa, A., Arshad, F., Malik, S., Kalim, I., Hina, S., Javed, A. and Inam, S. 2016. Comparative study of beta carotene determination by various methods: A review. *Bio Bulletin*, 2 (1): 96-106.
- Zhang, Z., Zhang, R. and McClements, D.J. 2016. Encapsulation of β -carotene in alginate-based hydrogel beads: Impact on physicochemical stability and bioaccessibility. *Food Hydrocolloids*, 61 1-10.

ÖZGEÇMİŞ

KEZİBAN KÜBRA GÜNGÖR

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2018- 2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2013- 2018	Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Aykin Dinçer E., Güngör K.K., Çağlar E., Erbaş M., "The use of beetroot extract and extract powder in sausages as natural food colorant", *International Journal of Food Engineering*, vol.17, no.1, pp.75-82, 2021.