

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**GIDALARIN FİTOSTEROLLERCE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNE YÖNELİK
KONTROLLÜ SALINIM SAĞLAYAN MİKROKAPSÜL ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Handan BAŞÜNAL GÜLMEZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2023

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**GIDALARIN FİTOSTEROLLERCE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNE YÖNELİK
KONTROLLÜ SALINIM SAĞLAYAN MİKROKAPSÜL ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Handan BAŞÜNAL GÜLMEZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2023

ANTALYA

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

**GIDALARIN FİTOSTEROLLERCE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNE YÖNELİK
KONTROLLÜ SALINIM SAĞLAYAN MİKROKAPSÜL ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Handan BAŞÜNAL GÜLMEZ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FDK-2021-5561 proje numarasıyla desteklenmiştir.**

OCAK 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDALARIN FİTOSTEROLLERCE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNE YÖNELİK
KONTROLLÜ SALINIM SAĞLAYAN MİKROKAPSÜL ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI

Handan BAŞÜNAL GÜLMEZ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 16/01/2023 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM

Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

Prof. Dr. Numan HODA

ÖZET

GIDALARIN FİTOSTEROLLERCE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNE YÖNELİK KONTROLLÜ SALINIM SAĞLAYAN MİKROKAPSÜL ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Handan BAŞÜNAL GÜLMEZ

Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

Ocak 2023; 73 sayfa

Fitosteroller bitkilerde bulunan lipofilik bileşiklerdir ve kimyasal yapısı kolesterole oldukça benzemektedir. Bitki sterollerini insanlarda toplam serum ve düşük yoğunluklu lipoprotein konsantrasyonlarını düşürmektedir. Fitosterollerin erime sıcaklıklarının yüksek, suda çözünürlüklerinin düşük ve kirecimsi tada sahip olmaları nedenleriyle kullanımı kısıtlanmaktadır. Ayrıca yapısı gereği kolayca oksitlenip insan vücudu tarafından emilimi ve biyoyararlılığı azalmaktadır. Bu nedenlerle fitosterol karışımı elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemiyle kapsüllenmiştir. Bu yöntemlerin çeşitli parametreleri optimize edilerek elde edilen kapsüllerin mide-bağırsak sisteminde salınımı incelenmiştir. Fitosterollerden maksimum faydanın sağlanabilmesi amacıyla bağırsak sisteminde açılabilen kapsüller elde edilmiştir. Elektropüskürtme ve püskürterek kurutma işleminin optimizasyonu sonucunda en uygun kaplama materyali kompozisyonu sırasıyla; 7.19 g PSP/100 mL saf su, 9.03 g IN/100 mL saf su, 3.78 g DN/100 mL saf su ve 9.21 g PSP/100 mL saf su, 7.13 g IN/100 mL saf su, 3.66 g DN/100 mL saf su, 120°C giriş sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Elektropüskürtme işleminde optimum koşullarda fitosterol kapsüllerinin mide ortamında 115.19 mg/kg ve bağırsak ortamında 312.49 mg/kg salındığı, püskürterek kurutma işleminde optimum koşullarda fitosterol kapsüllerinin mide ortamında 102.63 mg/kg ve bağırsak ortamında 319.73 mg/kg salındığı gözlenmiştir. Her iki yöntemle optimum koşullarda üretilen toz ürünler 4 ve 25°C sıcaklıklarda 60 gün boyunca depolanmış olup, depolamanın 0., 15., 30. ve 60. günlerinde nem, su aktivitesi ve oksidasyon stabilite testleri (peroksit, p-anisidin ve hekzanal) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektropüskürtme yöntemiyle karışım desenine göre üretilen toz ürünlere morfolojik görüntü analizi, bileşik deneme desenine göre püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen toz ürünlere de partikül boyutu analizi yapılmıştır. Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kapsüllerin peroksit değerlerinin depolamanın 60. gününde 4°C’de depolanan örneklerde %65, 25°C’de depolanan örneklerde %70 oranında artış gerçekleştiği ve ayrıca peroksit değerlerinin tüketim açısından güvenli sınırın oldukça üzerinde olduğu görülmüştür. Püskürterek kurutma yöntemiyle bileşik deneme desenine göre üretilen kapsüllerin $D_{[4,3]}$ değerlerinin 13.11-23.78 μm , $D_{[3,2]}$ değerlerinin 10.07-16.38 μm , açıklık değerleri nin 1.2-1.74 μm ve elektropüskürtme yöntemiyle karışım desenine göre elde edilen kapsüllerin partikül boyutunun 0,199 ile 3,984 μm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemleriyle partikül boyutu küçük, stabil ve bağırsakta açılabilen kapsüller elde edilmiştir. Elde edilen fitosterol kapsülleri hem doğrudan gıda takviyesi olarak hem de çeşitli gıda formülasyonlarına katkılanabilecek ticarileşebilir fonksiyonel bir gıda katkısı olabilecek potansiyeldedir.

ANAHTAR KELİMELE: Elektropüskürtme, Enkapsülasyon, Fitosteroller, Gastrointestinal salınım, Püskürterek kurutma

JÜRİ: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM

Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

Prof. Dr. Numan HODA



ABSTRACT

INVESTIGATION OF CONTROLLED RELEASE MICROCAPSULE PRODUCTION FOR FORTIFIED FOOD WITH PHYTOSTEROLS

Handan BAŞÜNAL GÜLMEZ

PhD Thesis in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

January 2023; 73 pages

Phytosterols are lipophilic compounds found in plants, and their chemical structure is quite like cholesterol. Plant sterols reduce total serum and low-density lipoprotein concentrations in humans. The use of phytosterols is restricted due to their high melting temperature, low water solubility, and chalky taste. In addition, due to its structure, it is easily oxidized and its absorption and bioavailability by the human body decrease. For these reasons, the phytosterol mixture was encapsulated by electrospraying and spray drying. The release of the capsules obtained by optimizing various parameters of these methods in the gastrointestinal tract was investigated. In order to obtain maximum benefit from phytosterols, capsules that can be released in the intestinal tract have been obtained. As a result of the optimization of the electrospraying and spray drying process, the most suitable wall material composition is respectively; 7.19 g PSP/100 mL distilled water, 9.03 g IN/100 mL distilled water, 3.78 g DN/100 mL distilled water, and 9.21 g PSP/100 mL distilled water, 7.13 g IN/100 mL distilled water, 3.66 g DN/100 mL of distilled water was determined as 120°C inlet temperature. It has been observed that phytosterol capsules are released 115.19 mg/kg in the stomach and 312.49 mg/kg in the intestinal under optimum conditions in the electrospray process, and 102.63 mg/kg in the stomach and 319.73 mg/kg in the intestinal in the spray-drying process under optimum conditions. The capsules produced under optimum conditions by both methods were stored for 60 days at two different temperatures (4 and 25°C), and moisture, water activity and oxidation stability tests (peroxide, p-anisidine and hexanal) were performed. In addition, morphological image analysis was performed on the capsules produced according to the mixture design by the electrospraying method, and particle size analysis on the capsules obtained by the spray drying method according to combined optimal custom. It was observed that the peroxide values of the capsules obtained by the electrospraying increased by 65% in the samples stored at 4°C on the 60th day of storage and by 70% in the samples stored at 25°C, and the peroxide values were well above the safe limit for consumption. It has been determined that $D_{[4,3]}$ values of 13.11-23.78 μm , $D_{[3,2]}$ values of 10.07-16.38 μm , span values of 1.2-1.74 μm of capsules produced according to spray drying method, and capsules obtained according to electrospray method particle size varies between 0.199 and 3.984 μm . By using electrospraying and spray drying methods, capsules with small particle size, stable and releasable in the intestine were obtained. The obtained phytosterol capsules have the potential to be a commercialized functional food additive that can be added to various food formulations as well as directly as a food supplement.

KEYWORDS: Electrospraying, Encapsulation, Gastrointestinal release, Phytosterols, Spray drying

COMMITTEE: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM

Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

Prof. Dr. Numan HODA



ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında insan sağığı açısından büyük bir öneme sahip olan fitosterollerin kapsüllenerek hedeflenen yerde salınımının sağılanması amacıyla elektropüskürtme ve püskürterek kurutma işlemlerinin kullanım olanakları araştırılmıştır. Araştırma sonuçları fitosterollerin kapsüllenmesinde elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemlerinin kullanılabileceğini göstermiştir. Tez sonuçlarının konu ile ilgili araştırmacılara ve sektöre faydalı olmasını dilerim.

Bu çalışmayı tez konum olarak öneren, doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek, anlayış ve yardımından dolayı çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Ayhan TOPUZ'a, değerli görüşleri ile tez süresince beni yönlendiren tez izleme komitesi üyesi Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN'e ve Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın çeşitli aşamalarında benden yardımlarını esirgemeyen Gıda Yüksek Mühendisi Gülderen COŞGUN, Gıda Yüksek Mühendisi Keziban Kübra GÜNGÖR ve ekip arkadaşlarıma; ayrıca çalışmalarım boyunca maddi ve manevi yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen Dr. Öğretim Üyesi Mehmet TORUN, Dr. Öğretim Üyesi Ferhan BALCI TORUN, Dr. İhsan Burak ÇAM, Doç. Dr. İsmail TONTUL, Doç. Dr. Cüneyt DİNÇER ve Doç. Dr. Elif AYKIN DİNÇER'e teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca yanımda olup maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, bu çalışmanın en başından en sonuna kadar her anlamda bana yardımcı olan “çocuk da yaparım, kariyer de” diyebilmeme vesile olan canım babam Bülent BAŞÜNAL, sevgili annem Filiz BAŞÜNAL ve biricik ağabeyim Bora BAŞÜNAL'a yürekten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım sırasında her zaman desteğini hissettiğim sevgili eşim Burak GÜLMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam boyunca karşılaştığım tüm sıkıntılarda her zaman yanımda olup bana varlığıyla, konuşmalarıyla ve hissettirdikleriyle destek olan yaşı küçük akıllı kocaman kızım Lena GÜLMEZ'e ne kadar teşekkür etsem az kalır. Onun annesi olduğum için ömrü boyunca gurur duyması dileğiyle.

Tez kapsamında bana burs desteği (2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı) sağılayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim. Tezimle aynı adı taşıyan FDK-2021-5561 nolu projeye maddi destek sağılayan Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim. Türkiye Cumhuriyeti Yükseköğretim Kurulu'nun 100/2000 doktora burs programına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Fitosteroller	3
2.2. Fitosterol Enkapsülasyonu	6
2.3. Elektropüskürtme ve Elektroegirme.....	8
2.4. Püskürterek Kurutma.....	11
3. MATERYAL VE METOT.....	14
3.1. Materyal	14
3.2. Metot	14
3.2.1. Emülsiyonların oluşturulması	14
3.2.2. Elektropüskürtme	14
3.2.3. Püskürterek kurutma	16
3.3. Analizler	17
3.3.1. Yüzey gerilimi.....	17
3.3.2. Elektriksel iletkenlik	18
3.3.3. Yüzey yağ miktarı	18
3.3.4. Enkapsülasyon etkinliği	18
3.3.5. Mikrokapsüllerin nem ve su aktivitesi	18
3.3.6. Partikül boyutu analizi	18
3.3.7. Model mide ve bağırsak sıvılarında (in vitro) salınım testi	19
3.3.8. Fitosterol kompozisyonunun belirlenmesi	19
3.3.9. Mikrokapsüllerin depolama analizleri.....	20
3.3.10. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri	21
3.3.11. İstatistiksel analizler	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1. Elektropüskürtme İşlemi İçin Oluşturulan Emülsiyonların Özellikleri	22

4.1.1. Yüzey gerilimi.....	22
4.1.2. Elektriksel iletkenlik	24
4.2. Fitosterol Kapsüllerinin Üretiminde Elektropüskürtme Yöntem Şartlarının Optimizasyonu.....	26
4.2.1. Enkapsülasyon etkinliğinin modelin cevabı olarak incelenmesi.....	26
4.2.2. Midede salınım değerlerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi	29
4.2.3. Bağırsakta salınım değerlerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi	31
4.3. Fitosterol Kapsüllerinin Üretiminde Püskürterek Kurutma Yöntem Koşullarının Optimizasyonu.....	33
4.3.1. Enkapsülasyon etkinliğinin modelin yanıtı olarak incelenmesi.....	34
4.3.2. Midede salınım değerlerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi	37
4.3.3. Bağırsakta salınım değerlerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi	40
4.4. İki Farklı Enkapsülasyon Yönteminin Optimizasyonu ve Sonuçların Deneysel Doğrulanması	42
4.5. Fitosterol Kapsüllerinin Özellikleri.....	43
4.5.1. Partikül boyutu	43
4.5.2. SEM analiz sonuçları	49
4.6. Farklı Depolama Koşullarının Fitosterol Kapsüllerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi	51
4.6.1. İki farklı yöntemle üretilen fitosterol kapsüllerinin nem ve su aktivitesi değerlerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi	51
4.6.2. İki farklı yöntemle üretilen fitosterol kapsüllerinin peroksit değerlerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi	53
4.6.3. İki farklı yöntemle üretilen fitosterol kapsüllerinin p-anisidin değerlerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi	55
4.6.3. İki farklı yöntemle üretilen fitosterol kapsüllerinin hekzanal değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi	57
5. SONUÇLAR	59
6. KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Gıdaların Fitosterollerle Zenginleştirilmesine Yönelik Kontrollü Salınım Sağlayan Mikrokapsül Üretiminin Araştırılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

16/01/2023

Handan BAŞÜNAL GÜLMEZ



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

d/dk : Devir/dakika

g : Gram

kg : Kilogram

µm : Mikrometre

mg : Miligram

mL : Mililitre

mm : Milimetre

s : Saniye

sa : Saat

Tezde ondalık ayırıcı olarak nokta (.) kullanılmıştır.

Kısaltmalar

ABD : Amerika Birleşik Devletleri

DN : Dirençli nişasta

D_[3,2] : Hacim ağırlıklı ortalama çap (µm)

D_[4,3] : Yüzey ağırlıklı ortalama çap (µm)

D₁₀ : %10 kümülatif hacime sahip eşdeğer hacimsel çap

D₅₀ : %50 kümülatif hacime sahip eşdeğer hacimsel çap

D₉₀ : %90 kümülatif hacime sahip eşdeğer hacimsel çap

GC-MS : Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi

IN : İnulin

Pred-R² : Tahminlenmiş regresyon katsayısı

PSP : Peyniraltı suyu protein izolatu

R^2 : Regresyon katsayısı

$R^2_{d\acute{u}z}$: Düzeltilmiş regresyon katsayısı

SD : Serbestlik derecesi

SEM : Taramalı elektron mikroskobu



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fitosterol ve türevlerinin kimyasal yapısı	3
Şekil 2.2. Elektropüskürtme işlemi	9
Şekil 2.3. Elektroğirme işlemi.....	9
Şekil 2.4. Püskürterek kurutma aşamaları.....	12
Şekil 3.1. Elektropüskürtme cihazı	15
Şekil 3.2. Püskürterek kurutma cihazı	16
Şekil 4.1. Emülsiyonların yüzey gerilimi üzerine PSP/IN/DN kombinasyonunun etkisini gösteren grafikler a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği	24
Şekil 4.2. Emülsiyonların elektrik iletkenliği üzerine PSP/IN/DN kombinasyonunun etkisini gösteren grafikler a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği	26
Şekil 4.3. PSP/IN/DN kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği	28
Şekil 4.4. PSP/IN/DN kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği	31
Şekil 4.5. PSP/IN/DN kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği	33
Şekil 4.6. Kaplama materyallerinin oranının ve kurutma giriş sıcaklığının enkapsülasyon etkinliği (%) değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri.....	36
Şekil 4.7. Kaplama materyallerinin oranının ve kurutma giriş sıcaklığının fitosterollerin midede salınım (mg/kg) değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri	39
Şekil 4.8. Kaplama materyallerinin oranının ve kurutma giriş sıcaklığının fitosterollerin bağırsakta salınım (mg/kg) değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri	42
Şekil 4.9. Kaplama materyallerinin kombinasyonunun ve kurutma giriş sıcaklığının kapsüllerin $D_{[4,3]}$ değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri	46
Şekil 4.10. Kaplama materyallerinin kombinasyonunun ve kurutma giriş sıcaklığının kapsüllerin $D_{[3,2]}$ değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri	47
Şekil 4.11. Kaplama materyallerinin kombinasyonunun ve kurutma giriş sıcaklığının kapsüllerin açıklık değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri	49

Şekil 4.12. Elektropüskürtme işlemi ile karışım desenine göre üretilen fitosterol kapsüllerinin (test 1-15) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri 50



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Fitosterol kapsüllerinin eldesinde kullanılan kaplama materyallerinin minimum ve maksimum oranları	15
Çizelge 3.2. Elektropüskürtme işleminde karışım desenine göre belirlenen kaplama materyalleri karışım oranları	15
Çizelge 3.3. Püskürterek kurutma işleminde bileşik desene göre belirlenen kaplama materyali oranları ve giriş sıcaklıkları.....	17
Çizelge 3.4. GC-MS kolon sıcaklık-süre koşulları	20
Çizelge 4.1. Emülsiyonların yüzey gerilimi değerleri (dyn/cm).....	22
Çizelge 4.2. Karışım deseni kullanılarak hazırlanan emülsiyonların elektriksel iletkenlik değerleri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu	23
Çizelge 4.3. Emülsiyonların elektriksel iletkenlik değerleri.....	24
Çizelge 4.4. Karışım deseni kullanılarak hazırlanan emülsiyonların elektriksel iletkenlik değerleri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu	25
Çizelge 4.5. Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kapsüllerin enkapsülasyon değerleri (%).....	27
Çizelge 4.6. Karışım deneme desenine göre hazırlanan kaplama materyallerinin kapsüllerin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu ve istatistiksel veriler	27
Çizelge 4.7. Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kapsüllerin midede salınım değerleri (mg/kg).....	29
Çizelge 4.8. Kapsüllerin midede salınım değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve kapsüllerin midede salınım model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiki veriler.....	30
Çizelge 4.9. Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kapsüllerin bağırsakta salınım değerleri (mg/kg).....	31
Çizelge 4.10. Kapsüllerin bağırsakta salınım değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve kapsüllerin bağırsakta salınım model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiki veriler	32
Çizelge 4.11. Püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen mikrokapsüllerin enkapsülasyon değerleri (%)	34

Çizelge 4.12. Bileşik (combined optimal custom) desenine göre hazırlanan kaplama materyallerinin kapsüllerin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu ve istatistiksel veriler	35
Çizelge 4.13. Püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen mikrokapsüllerin midede salınım değerleri (mg/kg).....	37
Çizelge 4.14. Kapsüllerin midede salınım değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve kapsüllerin midede salınım model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiki veriler.....	38
Çizelge 4.15. Püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin bağırsakta salınım değerleri (mg/kg).....	40
Çizelge 4.16. Kapsüllerin bağırsakta salınım değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve kapsüllerin bağırsakta salınım model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiki veriler	41
Çizelge 4.17. Optimum koşullarda elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen fitosterol kapsüllerinin program tarafından tahminlenen ve deneysel verileri	43
Çizelge 4.18. Optimum koşullarda püskürterek kurutma yöntemi ile elde edilen fitosterol mikrokapsüllerinin program tarafından tahminlenen ve deneysel verileri	43
Çizelge 4.19. Püskürterek kurutma yöntemiyle bileşik deneme desenine göre üretilen kapsüllerin parçacık boyut dağılımı (μm)	44
Çizelge 4.20. Bileşik (combined optimal custom) deneme deseni kullanılarak püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin $D_{[4,3]}$ değeri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu	45
Çizelge 4.21. Bileşik (combined optimal custom) deneme deseni kullanılarak püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin $D_{[3,2]}$ değeri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu	47
Çizelge 4.22. Bileşik (combined optimal custom) deneme deseni kullanılarak püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin açıklık değeri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu	48
Çizelge 4.23. İki farklı yöntem ile elde edilen kapsüllerin nem ve a_w değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi	51
Çizelge 4.24. Toz örneklerin depolamaya bağlı nem ve a_w değerlerine ait varyans analizi sonuçları	52
Çizelge 4.25. Toz örneklerin depolamaya bağlı nem ve a_w değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	53
Çizelge 4.26. Elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen kapsüllerin peroksit değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi.....	53

Çizelge 4.27. Toz örneklerin depolamaya bağlı peroksit değerlerine ait varyans analizi sonuçları	54
Çizelge 4.28. Toz örneklerin depolamaya bağlı peroksit değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	55
Çizelge 4.29. İki farklı yöntemle elde edilen kapsüllerin p-anisidin değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi	55
Çizelge 4.30. Toz örneklerin depolamaya bağlı p-anisidin değerlerine ait varyans analizi sonuçları	56
Çizelge 4.31. Toz örneklerin depolamaya bağlı p-anisidin değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	57
Çizelge 4.32. Elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen kapsüllerin hekzanal değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi.....	57
Çizelge 4.33. Toz örneklerin depolamaya bağlı hekzanal değerlerine ait varyans analizi sonuçları	58
Çizelge 4.34. Toz örneklerin depolamaya bağlı hekzanal değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	58

1. GİRİŞ

Fonksiyonel özelliklere sahip bazı lipofilik biyoaktif bileşenler beslenme açısından giderek artan bir önem kazanmaktadır. Bu fonksiyonel bileşenler arasında önemli bir yere sahip olan fitosteroller bitkilerin ikincil metabolik faaliyetleri sırasında sentezlenerek depolanan ve besin değeri olmayan, tüketildiğinde sağlık için faydalı etkiler gösteren steroid yapıdaki biyoaktif bileşikler grubudur. Fitosterollerin sağlık üzerine temel faydası emilimde kolesterol ile yarışarak kandaki kolesterol seviyesini düşürmesi ve bazı kanserlerin oluşma riskini azaltmasıdır. Fitosterollerin kolesterol düşürücü etkisi, diyet ve safra kolesterolünün bağırsaklardaki absorpsiyonunu azaltmasından kaynaklanmaktadır. Vücuda günlük 1.5-3 g fitosterol alınmasıyla, kan plazmasındaki LDL-kolesterol seviyesi %8-15 arasında düştüğü rapor edilmiştir. Ancak günümüzde beslenme alışkanlıklarına bağlı olarak günlük alınan fitosterol miktarının 170-440 mg aralığında olduğu da bildirilmiştir (Fernandes ve Cabral 2007).

Değişen sosyokültürel beslenme alışkanlıkları tüketicileri hazır gıda tüketimine yöneltmiştir. Son yıllarda giderek artan ve çeşitlenen hazır gıda üretiminde fonksiyonel özellik gösteren bileşenlerce katkılanmış gıda üretimi yaygınlaşmıştır. Gıdalarda beslenme ve lezzet özelliklerinin yanı sıra koruyucu ve tedavi edici bileşen unsurlarına yer vermeye başlanmış ve alternatif tıp ürünlerinin doğrudan gıda ürünlerinde kullanımı artmıştır. Ancak bu amaçla yapılan katkılar, gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında meydana gelen bozulmalar neticesinde yeterince amacına ulaşamamaktadır. Hatta fonksiyonel özellikleri nedeniyle katkılanan bazı bileşenler oksidatif tepkimeleri arttırarak insan sağlığı için zararlı bileşikler oluşmasına neden olmaktadır. Bu olumsuz değişimleri önlemek amacıyla pek çok çalışma yürütülmüştür.

Enkapsülasyon tekniği bu amaçla kullanılan en yaygın tekniklerden biri haline gelmiştir. Bu teknikler arasından püskürterek kurutma teknolojisi ile enkapsülasyon uygulaması gıda endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Sürekli üretim olanağı, ekipman kullanımının kolaylığı, maliyetinin düşük olması, taşıyıcı madde seçiminde alternatiflerin çok olması ve son ürün stabilitesi bu yöntemin en çok tercih edilme nedenleri olarak ortaya çıkmaktadır (Re 1998; Jimenez vd. 2004; Rodriguez-Huezo vd. 2004).

Bir diğer enkapsülasyon yöntemi olan elektropüskürtme, çok farklı polimer çözeltilerinden nanofiberlerin üretilmesinde basit ve çok yönlü bir teknik olduğu için son yıllarda ön plana çıkmaya başlamıştır. Tek adımlı, kolay uygulanabilir ve ucuz bir yöntem olan elektropüskürtme kullanılarak, mikrometre veya nanometre boyutunda ve düşük polidispersiteye sahip damlacıklar elde edilebilmektedir. Ayrıca işlem sırasında kapsüllenecek olan bileşen sıcaklığa maruz kalmadığından zarar görmemektedir.

Bu tezde, insan sağlığı açısından önemli ve olumlu etkileri olan fitosterollerin tüketim sırasında fonksiyonunu etkin bir şekilde yerine getirebilmesine yönelik suda çözünebilir kapsüllerin geliştirilmesi ve bu yöntemle fonksiyonel yeni gıda katkı maddesinin üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla enkapsülasyon tekniklerinden elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemleri karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. Bu yöntemlerle kapsüllenen fitosterol karışımı bazı parametreler kullanılarak optimize edilmiş ve elde edilen kapsüller iki farklı sıcaklıkta (4°C ve 25°C) 60 gün süreyle depolanarak depolama stabiliteleri test edilmiştir. Üretilen kapsüllerde yüzey yağ miktarı, partikül boyutu, statik gastrointestinal model sistemde salınım düzeyi

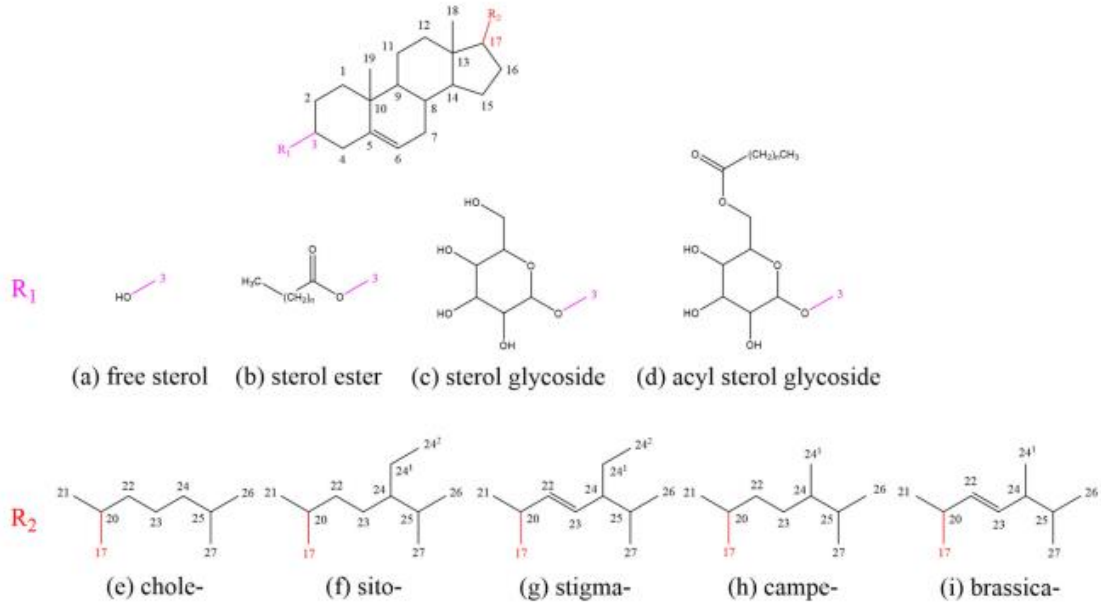
(mide ve bağırsak), mikroenkapsülasyon etkinliği ve partikül morfolojisi (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Depolama süresi boyunca toz formdaki kapsüllerde nem, su aktivitesi ve oksidasyon testleri (peroksit, p-anisidin ve hekzanal) yürütülmüştür.



2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Fitosteroller

Fitosteroller, bitkisel yağlar, kabuklu yemişler, tahıllar, sebzeler ve meyvelerde yaygın olarak bulunan bir grup sterol bileşikleridir (Moreau vd. 2018). Fitosteroller, C-3 konumunda bir hidroksil grubuna, C-17 konumunda 8-10 karbon atomundan oluşan bir yan zincire ve genellikle C-5 konumunda bir çift bağa sahip olan triterpenlerdir (Mohammadi vd. 2020) (Şekil 2.1). Fitosteroller yapısal olarak kolesterole benzemektedir. Kolesterol ile arasındaki temel fark, fitosterollerin genellikle C24 pozisyonunda bir metil veya etil grubu ve bazı yaygın fitosterollerin C-22 pozisyonunda doymamış bir çift bağa sahip olmalarından kaynaklanmaktadır (Comunian ve Favaro-Trindade 2016). Fitosteroller bitkilerde esas olarak serbest steroller, sterol esterler, sterol glikozitler ve açıl sterol glikozitler şeklinde bulunmaktadır. C-4 konumundaki metil gruplarının sayısına bağlı olarak, fitosteroller üç kategoriye ayrılmaktadır: 1) β -sitosterol, stigmasterol, kampesterol ve brassicasterol içeren 2) 4-demetil steroller; gramisterol, sitrostadienol ve lofenol içeren 4 α -monometil steroller; 3) sikloartanol, sikloartenol ve 2,4-metilensikloartanol içeren 4,4-dimetil steroller.



Şekil 2.1. Fitosterol ve türevlerinin kimyasal yapısı (Mohammadi vd. 2020)

Fitosterollerde, polisiklik steroid çekirdeği ve C-17 konumundaki yan zincir suda zayıf çözünürlüğe yol açarken, C-3 konumundaki hidroksil grubu yağda çözünürlüğü sınırlamaktadır. Yüksek erime noktası, gıda endüstrisindeki pratik uygulamalarına da elverişli değildir. Fitosterollerin gıdalardaki uygulamasını genişletmek için, kimyasal veya fiziksel modifikasyonlarla çözünürlük, dağılılabilirlik ve biyoyararlanım artırılmalıdır. Fitosterollerin kapsüllenmesi ile oral biyoyararlanımları artırılabilir. Kapsüllenmiş fitosterollerin gastrointestinal sistemde çözünmeleri teşvik edilerek, hedeflenen dokularda kontrollü salınım sağlanmaktadır (Feng vd. 2021).

İnsan beslenmesinde vücuda alınan en yaygın fitosteroller, diyet içeriğinin sırasıyla yaklaşık %65'ini, %30'unu ve %3'ünü oluşturan β -sitosterol, kamfesterol ve stigmasteroldür (Weihrauch 1978). İnsan beslenmesindeki en yaygın bitki stanoller, diyet fitosterolünün yaklaşık %5'ini oluşturan sitostanol ve kampestanol'dür (Ogbe vd. 2015).

İnsanlar fitosterollerini sentezleyemezler, bu nedenle insan kanındaki ve dokularındaki tüm fitosteroller diyetten elde edilirken, insan kanındaki ve dokularındaki kolesterol diyetten ve endojen kolesterol sentezinden elde edilmektedir. Benzer miktarda fitosterol ve kolesterol içeren diyetle beslenen insanlarda, serum fitosterol konsantrasyonları genellikle serum kolesterol düzeylerinden birkaç yüz kat daha düşük bulunmuştur (Von Bergmann vd. 2005). Diyetteki kolesterolün yaklaşık %50-60'ına karşılık, fitosterollerin %10'dan daha azının sistematik olarak emildiği bildirilmiştir. Kolesterol gibi fitosteroller de enterositler tarafından alınmadan karışık misellere dahil edilmektedir. Enterositlerin içine girdikten sonra, sistemik absorpsiyonları, ABCG5 ve ABCG8 olarak bilinen bir çift ATP bağlayıcı kaset (ABC) proteininden oluşan akış taşıyıcılarının aktivitesi tarafından inhibe edilmektedir (Sudhop vd. 2005). ABCG5 ve ABCG8'in her biri fitosteroller ve esterleşmemiş kolesterolü enterositlerden ilgili lümene salgılayan bir taşıyıcının yarısını oluşturmaktadır. Fitosteroller, ABCG5/G8 taşıyıcıları tarafından kolesterolden çok daha yüksek bir oranda bağırsağa geri salgılanmakta, bu da diyetteki fitosterolün kolesterolden çok daha düşük bağırsak emilimine neden olmaktadır. Enterositler içerisindeki fitosteroller, kolesterol kadar kolay esterleşmezler ve bu nedenle çok daha düşük konsantrasyonlarda şilomikronlara dahil edilirler. Şilomikronlara dahil olan fitosteroller kan dolaşımına girmekte ve sonra karaciğer tarafından alınmaktadır. Fitosteroller, karaciğere girdikten sonra, çeşitli enzimlerin ve kolesterol 7 α -hidroksilaz adı verilen bir anahtar enzimin etkisiyle kolesterol ve diğer metabolitlere metabolize olmakta, safra asitlerine dönüşmekte ve hepatik ABC G5/G8 taşıyıcıları tarafından hızla safraya salgılanmaktadır. Safraya fitosterol salgılanma hızı kolesterol salgılamasından daha fazladır (Sudhop vd. 2002). Bu nedenle, kolesterole kıyasla fitosterollerin düşük serum konsantrasyonları, bağırsak emiliminin azalması ve fitosterollerin safraya fazlaca salgılanması ile açıklanabilmektedir (Ogbe vd. 2015).

Fitosteroller bitkisel yağlar, meyveler, sebzeler, kuruyemişler, tahıllar ve baklagiller gibi bitkisel kaynaklarda bulunmaktadır (Çizelge 2.1). Bezelye, karnabahar, brokoli ve marul en yüksek fitosterol konsantrasyonuna (1.1 ile 53.7 mg/100 g) sahip sebzeler olarak gözlenmiştir. Meyvelerdeki fitosterol içeriği 1.6 ile 32.6 mg/100 g arasında değişmekte olup, portakal, mandalina ve mango meyveleri en yüksek fitosterol konsantrasyonuna sahiptir (Chen ve Blumberg 2008). Fındıkta fitosterol miktarı 95 ile 280 mg/100 g arasında değişmektedir. Gıdaların fitosterol içeriği olgunlaşma ve hasat sonrası uygulama ile değişmektedir (Bacchetti vd. 2011; Oliveira vd. 2008).

Çizelge 2.1. Bazı gıdaların fitosterol içerikleri (Tolve vd. 2020)

Gıda kaynakları	Fitosterol miktarı (mg/kg)
Mısır yağı	7150-9520
Zeytinyağı	1140-1150
Susam yağı	8650

(Devamı Arkada)

Çizelge 2.1'in devamı

Gıda kaynakları	Fitosterol miktarı (mg/kg)
Yer fıstığı yağı	1670-2290
Pirinç kepeği yağı	10550-11900
Buğday ruşeym yağı	12000-13000
Soya yağı	2210-3280
Ayçiçek yağı	2030-3280
Brokoli	367-390
Havuç	153-160
Karnabahar	310-400
Soğan	84-93
Patates	38-73
Domates	47-148
Elma	130-183
Muz	116-161
Üzüm	40-200
Portakal	228-240

Farklı beslenme kültürüne sahip toplumlarda tüketilen gıda kaynaklarına bağlı olarak fitosterol alımı büyük oranda değişkenlik göstermektedir (Geçgel ve Demirci 2006). Örneğin Japonya'da fitosterol alımı yaklaşık 373 mg/gündür (Normen vd. 2002). Normal batı tipi diyetin yaklaşık 200-400 mg kolesterol ve 200-400 mg bitki sterolleri içerdiği varsayılmaktadır. Fitostanoller doğada fitosterollerden çok daha az miktarda bulunduğundan çok daha düşük miktarlarda (yaklaşık 25-50 mg/gün) tüketilmektedir. Vegetaryenler ise 600-800 mg fitosterolü günlük beslenmeleriyle karşılamaktadır (Clifton 2002). Diğer taraftan, günlük diyetle alınan bu miktarların kan kolesterolünü yeterince düşürücü etkisinin olmadığı ifade edilmektedir. Vücuda günlük 1.5-3 g fitosterol alınmasıyla, kan plazmasındaki LDL-kolesterol seviyesi %8-15 arasında düştüğü rapor edilmiştir (Fernandes ve Cabral 2007). Bu sebeple fitosterollerle zenginleştirilmiş gıda alımı ile daha yüksek seviyede fitosterol tüketimi sağlanabilmektedir. Fitosterol ve fitostanollerle zenginleştirilmiş gıdaların başında ticari olarak ilk üretilen margarinler gelirken içme sütleri, dondurma, çorbalar, yoğurtlar, baharatlı soslar, meyve suları, fırın ürünleri, bazı et ürünleri, peynirler ve mayonez gibi gıdalar günümüzde ticari olarak üretilmektedir (Taşan 2008).

Fitosterollerin sağlık üzerine temel faydası emilimde kolesterol ile yarışarak kandaki kolesterol seviyesini düşürmesi ve bazı kanserlerin oluşma riskini azaltmasıdır. Fitosterollerin kolesterol düşürücü etkisi, diyet ve safra kolesterolünün bağırsaklardaki absorpsiyonunu azaltmasından kaynaklanmaktadır. Fitosterollerin hem insanlarda hem de hayvanlarda fizyolojik etkileri birçok çalışmada değerlendirilmiştir (Lin vd. 2010; Rasmussen vd. 2006). Fitosteroller ayrıca farmasötikler (terapötik steroidlerin üretimi), beslenme ve kozmetik alanlarında da önemli rollere sahiptir. Sağlığa olan faydalarının bir sonucu olarak genellikle gıda ve kozmetik endüstrilerinde katma değerli katkı maddeleri olarak kullanılmaktadırlar (Rudkowska 2010). Antikanser, antioksidan, antiinflamatuvar ve antiaterosklerotik aktiviteler gibi fitosterollerin diğer sağlığı geliştirici etkileri rapor edilmiştir. Birçok çalışmada fitosteroller meme, kolon ve prostat kanseri hücreleri üzerinde toksik etkiler göstermiştir (Awad vd. 2000; Rao ve Janezic 1992).

Epidemiyolojik çalışmalar, fitosterolle zenginleştirilmiş diyetlerin uygulanması yoluyla akciğer, mide, kolon, meme ve prostat kanserleri gibi yaygın kanser riskinde azalma olduğunu göstermiştir (Bouic 2001). Fitosteroller ayrıca düşük yoğunluklu lipoproteinleri peroksidasyondan korumaktadır (Ferretti vd. 2010). Bazı araştırmacılar fitosterollerin, özellikle $\Delta 5$ -avenasterolün, antioksidan aktivite ve anti-polimerizasyon özellikleri gösterdiğini bildirmiştir (Tian ve White 1994; White ve Armstrong 1986). Burg vd. (2013) esas olarak stigmasterol içeren fitosterol karışımlarının diyetle alınmasının Alzheimer hastalığının önlenmesinde faydalı olabileceğini bildirmiştir. Sundarraj vd. (2012) γ -sitosterolün büyüme inhibisyonu, hücre döngüsü durması ve kanser hücresi apoptozu nedeniyle potansiyel antikanser aktivitesi uyguladığını bildirmiştir. Başka bir çalışmada Balamurugan vd. (2011) γ -sitosterolün, artan insülin sekresyonu ve glukoneogenez inhibisyonu yoluyla streptozotosin ile indüklenen diyabetik sıçanlarda hiperglisemiği azalttığını göstermiştir (MS vd. 2018).

Fitosteroller yüksek sıcaklıklarda kararsız olan ve doymamış lipid bileşikleri olduklarından oksidasyona oldukça duyarlıdır. Fitosteroller farklı üretim süreçlerine bağlı olarak dönüşüme uğramaktadır. Bu nedenle, işleme ve depolama sırasında fitosterollerle zenginleştirilmiş gıdaların kalitesini muhafaza etmek gerekmektedir. Bununla birlikte, halkasal yapıya sahip fitosteroller tekli doymamış yağ asitlerinden (oleik asit vb.) daha karardır. Fitosterollerin oksidasyonuna neden olup dönüşümüne yol açan faktörler, yüksek sıcaklık ve uygulama süresi ile içinde bulundukları matrisin bileşimi sayılabilmektedir. Fitosterollerin oksidasyonu ile kolesterol oksidasyon ürünlerine niteliksel olarak benzer toksik etkiler gösterebilen fitosterol oksidasyon ürünlerine (FOÜ) dönüşmektedir (González-Larena vd. 2015). FOÜ'lerin üretimi, birincil bileşiklerin veya hidroperoksitlerin elde edildiği bir dizi ardışık reaksiyonun ardından gerçekleşmekte olup ketonlar, alkoller ve epoksitler gibi ikincil bileşikler ile dimerler, oligomerler ve polimerler gibi üçüncül bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın FOÜ 7-ketokamfesterol, 7-keto- β -sitosterol, 7- β -OH-kamfesterol ve 7- β -OH - β -sitosteroldür. Yapılan çok sayıda çalışma, FOÜ'lerin sitotoksik etkiler sergilediğini, ancak kolesterol oksidasyon ürünlerinden beş kat daha az etkili olduğunu, kanda yüksek seviyede bulunan FOÜ'lerin kardiyovasküler hastalık geliştirme riskini arttırdığını göstermiştir (Vanmierlo vd. 2013). Dolayısıyla fitosterol oksidasyonu sağlığa faydalı ürünlerin azalması ve toksik maddeler oluşması nedeniyle gıdalarda istenmemektedir (Soupas vd. 2007).

2.2. Fitosterol Enkapsülasyonu

Kapsülleme işlemi, fitosterolleri çeşitli çevresel koşullardan (oksijen, ışık, pH, nem, ısı, kayma vb.) korumak ve uygun kaplama materyali kullanılarak işleme ve depolama koşulları sırasında fitosterol kaybını azaltmak için alternatif bir yöntemdir (Di Battista vd. 2018).

Enkapsülasyon (kapsülleme); bir maddenin veya karışımın başka bir madde ile kaplanması veya hapsedilmesi olarak tanımlanmakta olup, elde edilen nanometre (nano-enkapsülasyon), mikrometre (mikro-enkapsülasyon) veya milimetre (makro-enkapsülasyon) ölçeğindeki ürüne göre ön ekler olarak isimlendirilmektedir (Koç vd. 2010). Enkapsülasyon işlemi gıda, tarım, ilaç, enerji ve savunma gibi birçok alanda uygulanmaktadır. Bu işlemin temel amaçları arasında sıvı materyalin katı hale dönüştürülmesi, enkapsüle edilen materyalin tat ve kokusunun maskelenmesi, enkapsüle materyallerin hedeflendiği şekilde kontrollü olarak salınımının sağlanması, olumsuz

çevre koşullarına karşı stabilitenin artırılması, aktif bileşiklerin uçuculuğunun önlenmesi, kaplanan çekirdek materyalin diğer bileşenlerle reaksiyonlara girmesinin önlenmesi, malzemenin daha kolay taşınması ve depolanması olarak sayılabilmektedir (Ünal ve Erginkaya 2010; Varhan ve Mehmet 2018). Biyoaktif bileşiklerin kapsüllenmesinin en önemli nedenlerinden biri, nihai üründe olduğu kadar işleme sırasında da daha fazla stabilite sağlamaktır. Ayrıca biyoaktif bileşik ile gıda ürünlerindeki diğer bileşenler arasındaki reaksiyon önlenebilmektedir (Gharsallaoui vd. 2007).

Kapsülleme, fitosterollerin stabilitesini arttırmakta ve gastrointestinal sistemdeki salınımlarını kontrol etmektedir (Corrêa vd. 2017). Uygun bir kapsülleme yönteminin seçimi; çekirdek materyali, kaplama materyali, stabilite, morfoloji, salınım kinetiği ve çekirdek materyalinin son parçacık boyutu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Tavares vd. 2021). Fitosteroller için en yaygın olarak kullanılan kapsülleme yöntemleri; püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, püskürterek soğutma, emülsifikasyon, lipozom ve ekstrüzyondur. Ayrıca, elektro-eğirme ve elektropüskürtme, fitosterolü termal bozunmadan koruyan bazı yeni yaklaşımlardır (Mohammadi vd. 2020). Fitosterollerin enkapsülasyonu üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur

Di Battista vd. (2015) arabik gam, maltodekstrin ve çeşitli konsantrasyonlarda yüzey aktif madde (%0.1 ila %2.65 a/h Tween 20 veya sodyum lauril sülfat) kullanarak fitosteroller püskürterek kurutmuşlardır. Kaplama materyallerinin ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun mikrokapsüllerin verimi ve kapsül özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. %2 a/h SDS kullanılarak elde edilen mikropartiküller, enkapsülasyon etkinliği (yaklaşık %50), fitosterol geri kazanımı (%40'a yakın) ve partikül boyutu (5.89 µm) açısından en iyi sonucu verdiğini belirtmişlerdir.

Başka bir çalışmada, araştırmacılar, püskürterek kurutma ve dondurarak kurutma yöntemlerini kullanarak fitosterolü kapsüllemek amacıyla kaplama materyali olarak mısır lifi ve peynir altı suyu proteini izolatu kullanmışlardır. Püskürterek kurutulan örneklerin mikrokapsülasyon verimliliğinin, dondurularak kurutulmuş örneklerden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Püskürterek kurutma ile dondurarak kurutmaya kıyasla üstün özelliklere sahip tozlar elde edilmiş ve kaplanan aktif bileşenin dondurarak kurutmaya göre daha iyi korunduğunu göstermişlerdir. (Chen vd. 2013b).

Paaver vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, β -sitosterol yüklü nano lifler üretmek amacıyla kaplama materyali olarak kitosan kullanılmıştır. β -sitosterol bazlı nanoliflerin 150 ila 218 nm arasında değişen çapa sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle, elektropüskürtme işlemi, suda az çözünen bitki steroller için önemli bir teknoloji olarak kabul edilmektedir.

Yapılan bir çalışmada fitosterol karışımı dört farklı kombinasyonda peyniraltı suyu protein izolatu, inülin ve kitosan taşıyıcı materyalleri, iki Tween 80 konsantrasyonu (%1.25 ve %2.50 a/a) ve iki giriş sıcaklığı (125 ve 155 °C) kullanılarak püskürterek kurutma yöntemiyle kapsüllenmiş olup, kurutma verimi ve mikrokapsül özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Buna göre maksimum %25 yükleme kapasitesi ile en iyi performans taşıyıcı materyal olarak sadece peyniraltı suyu protein izolatu ve %1.25 Tween 80 kullanımı ile ve 155°C giriş sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İşlem koşulları, laboratuvar ekipmanından yarı teknik bir ölçeğe başarıyla ölçeklendirilmiş ve optimum

taşıyıcı materyal formülasyonu ve proses koşulları korunmuştur (Tolve vd. 2019).

Comunian vd. (2018) engerek otu yağı (stearidonik ve alfa-linolenik yağ asitlerinin kaynağı) ve β -sitosterol'ü, farklı taşıyıcı materyal kombinasyonları ve çapraz bağlayıcılar olarak sinapik asit (SA) ve transglutaminaz kullanarak karmaşık koaservasyon yoluyla kapsüllemişlerdir. 30 günlük depolama boyunca yüksek kapsülleme verimliliği (SA için %29-93; yağ ve fitosterol karışımı için %68-100) ve geri kazanım (serbest SA ve fitosterol için sırasıyla %49-99 ve %16) elde edilmiştir. Böylece, çapraz bağlayıcı olarak SA kullanılarak engerek otu yağı ve fitosterolün birlikte kapsüllemesi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

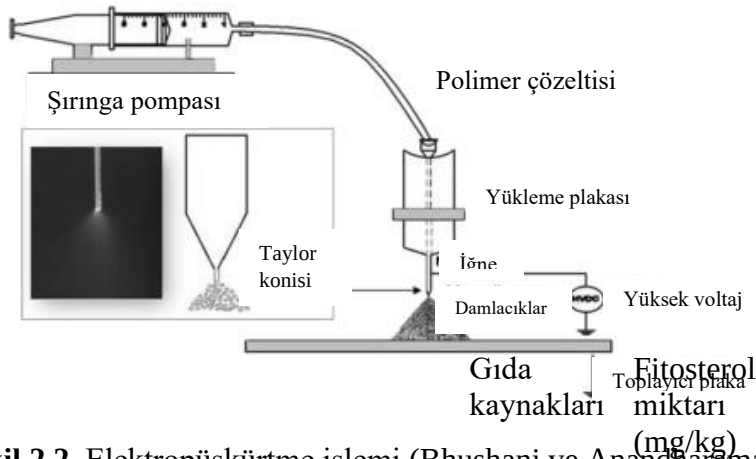
Yapılan bir çalışmada, β -sitosterol soya protein izolatu (SPI) ve pektin kullanılarak karmaşık koaservasyon yöntemiyle kapsülendirilmiştir. En yüksek enkapsülasyon etkinliği (%87.9) 5:1 SPI/pektin oranı ve pH 2.5'te yapılan mikrokapsüllerde gözlemlenmiştir. Kapsülendirilmiş β -sitosterol, uygun oksidasyon stabilitesi göstermiştir. Ayrıca, fitosterol yüklü mikrokapsüller ekstra gastrik asit koşullarına karşı da yüksek stabilite göstermiştir (Li vd. 2021).

Hwang vd. (2010) yaptıkları çalışmada fitosteroller ile hazırlanan lipozomlarda kapsülendirilmiş antihipertansif oligopeptitlerin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Lipozomların oluşturulmasında kolesterol yerine β -sitosterol veya stigmasterol kullanılmıştır. Kapsülleme etkinlikleri, β -sitosterol ve stigmasterol için sırasıyla %50 ve %49 olarak belirlenmiştir. Fizikokimyasal özellikler, fitosterollerle hazırlanan lipozomların kapsülleme etkinliğinin, depolama kararlılıklarının, pH'nın ve oksidasyonunun kolesterol tarafından hazırlananlara benzer olduğunu açıkça göstermiştir. Bu nedenle, lipozomların hazırlanmasında kolesterolün fitosterollerle değiştirilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir.

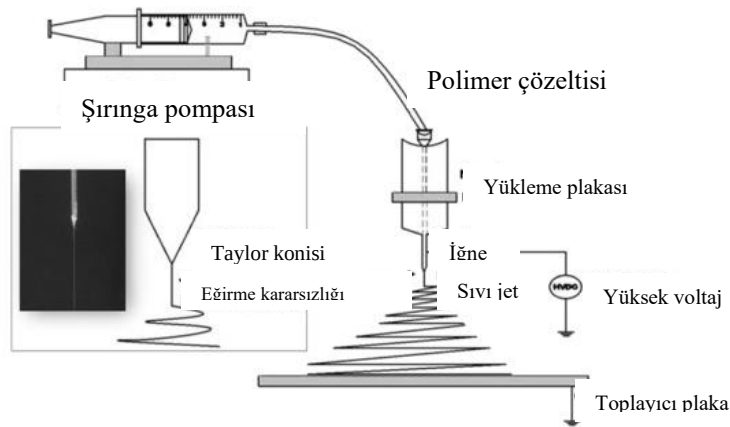
2.3. Elektropüskürtme ve Elektroegirme

Elektropüskürtme ve elektroegirme, gıdalarda özellikle raf ömrünün artırılması, besin değerinin yükseltilmesi, gıda bileşenlerinin korunması, stabilizasyonu ve yavaş salınımı için kullanılan elektrostatik kuvvetlerin uygulandığı bir enkapsülasyon yöntemidir. Prensip olarak, elektropüskürtme ve elektroegirme, bir polimer çözeltisinin sırasıyla lifler veya parçacıklar elde etmek için yüksek potansiyel elektrik alanı uygulanarak püskürtülebildiği veya döndürülebildiği elektrohidrodinamik işlemlerdir. Elektropüskürtme ve elektroegirme, polimerik çözeltiyi sıkıştırmak için bir şırınga pompasından, yüksek voltajlı bir güç kaynağı ve düz plaka ya da döner tambur topraklı bir toplayıcıdan oluşmaktadır (Şekil 2.2) (Şekil 2.3) (Bhushani ve Anandharamakrishnan 2014; Soleimanifar vd. 2020). Elektropüskürtme işleminde elektrohidrodinamik kuvvet, diğer kuvvetleri yendiğinde damlacıklar koniden kopmaya başlamakta ve sonucunda bir jet oluşturmaktadır. Bu olay Sir Ingram Taylor tarafından ilk kez 1964 yılında bahsedildiği için oluşan jet konisine "Taylor konisi" adı verilmiştir. Yüklenen damlacıklar, karşı tarafta bulunan elektroda doğru elektriksel alan boyunca hareket ederken çözücü buharlaştığından küçülerek nano ve mikro boyutlarda parçalanmaktadır (Ergin vd. 2017). Elektropüskürtme ve elektroegirme "kardeş" teknolojiler olarak kabul edilmektedir; ancak, iki elektrohidrodinamik süreci ayırt eden birkaç farklı yön vardır. Elektroegirmede, kılcal borudaki polimer çözeltisi, yüksek voltaj potansiyeli ile serbest yüklerle yüklenmektedir. Kılcalın ucunda, benzer yüklerin elektrostatik itmesi ve dış

elektrik alanın Coulomb kuvveti olmak üzere iki büyük elektrostatik kuvvet nedeniyle, damlacığın yarım küre yüzeyi Taylor konisi olarak bilinen konik bir şekle bükülmektedir. Elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini etkisiz hale getirdiğinde, yüklü bir polimer jeti Taylor konisinin ucundan dışarı atılmaktadır. Püskürtme toplayıcıya doğru gerçekleşirken, eşit olmayan şekilde dağıtılan yükler, jetin kamçılanma veya eğilme hareketine neden olmaktadır. Sonuç olarak, jetin uzaması ve çözücünün hızlı buharlaşması gerçekleşerek topraklanmış toplayıcı üzerinde katı ve ince lifler rastgele yönlendirilmiş, dokunmamış bir yığın olarak biriktirilmektedir (Kriegel vd. 2008; Li ve Xia 2004; Reneker ve Yarin 2008). Diğer yandan, elektropüskürtme elektrik kuvvetleri tarafından yönlendirilen bir sıvı atomizasyon işlemidir. Elektroegirme ve elektropüskürtme teknikleri arasındaki fark, polimer çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Çözelti konsantrasyonu yüksek olduğunda, Taylor konisinden gelen jet stabilize olmakta ve uzama gerçekleşmektedir. Çözelti konsantrasyonu düşükse, genişleme dengesizliği nedeniyle jet destabilize olmakta ve dolayısıyla ince damlacıklar oluşmaktadır. Bu yüksek yüklü damlacıklar uzayda kendiliğinden dağılmakta, böylece damlacık aglomerasyonunu ve pıhtılaşmasını önlemektedir (Brandenberger vd. 1999; Jaworek ve Sobczyk 2008). Ayrıca çözücünün buharlaşması, damlacıkların büzülmesine ve katılaşmasına yol açarak topraklanmış toplayıcı üzerinde katı polimerik parçacıkların birikmesine neden olmaktadır (Bock vd. 2012).



Şekil 2.2. Elektropüskürtme işlemi (Bhushani ve Anandharamakrishnan 2014)



Şekil 2.3. Elektroegirme işlemi (Bhushani ve Anandharamakrishnan 2014)

Elektropüskürtme, diğer mekanik atomizörlere göre birçok avantaja sahiptir. Damlacık boyutu daha küçük, damlacıkların büyüklük dağılımı genellikle dar, uniform partiküllerin üretimi mümkün, yüklü damlacıklar birbirlerini ittiklerinden dolayı boşlukta kendi kendilerine dağılarak koagülasyonu önlenmekte, yüklü damlacıkların hareketi elektrik alanlar aracılığıyla kolaylıkla kontrol edilebilmekte ve etken maddenin taşıyıcı sistem içine yüklenmesi genellikle tek adımlı bir işlem olup ucuz ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir (Badıllı ve Tarımcı 2009).

Elektropüskürtme yöntemiyle enkapsülasyon işleminde çözelti özellikleri (polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı, viskozite, elektriksel iletkenlik, yüzey gerilimi), işlem koşulları (voltaj, tabaka arası mesafe ve akış debisi) ve çevresel özellikler (sıcaklık, nem) dahil olmak üzere çok sayıda etkili parametre mevcuttur (Reneker vd. 2000).

Çözelti viskozitesinin, lif çapı ve morfolojisinin en büyük belirleyicilerinden biri olduğu bulunmuştur. Düşük polimer konsantrasyonunda, boncuk ve damlacık şeklindeki kusurlar gözlenmiştir (Kulkarni vd. 2010). Bazı durumlarda, polimer çözeltisinin konsantrasyonunun artırılması, yüzey gerilimini de etkileyebilmektedir. Konsantrasyonu yüksek çözeltiler için, jetler başlatılmadan önce damlalar uçta kurumuş ve böylece elektropüskürtme gerçekleştirilememiştir (Demir vd. 2002; Duan vd. 2004). Elektropüskürtme ile üretilen partiküllerin çapının, çözelti konsantrasyonundaki artışla birlikte arttığı belirtilmiştir. Polimer çözeltisindeki yüklü iyonlar jet oluşumunda oldukça aktif rol oynamaktadır. İyonlar jetin yük taşıma kapasitesini artırarak elektrik alanı uygulandığında jeti daha yüksek gerilime maruz bırakmaktadır (Subbiah vd. 2005). Çözelti iletkenliğini veya yük yoğunluğunu artırarak daha düzgün liflerin üretildiği bildirilmiştir (Huang vd. 2001; Kim vd. 2005). İçerisinde yeteri kadar iyonik bileşen bulunmayan çözeltilere de inorganik tuzlar ilave edilerek partikül üretimi gerçekleştirilmektedir. Elektropüskürtme işleminde, elektriksel potansiyele karşı uygulanan ilk kuvvet yüzey gerilimidir (Terzi 2013). Yüzey gerilimi damlacık oluşumu ve partiküllerin yapısını etkileyen parametrelerden biridir. Diğer değişkenler sabit tutulup yüzey geriliminin düşürülmesi ile birlikte damlacıksız, pürüzsüz ve daha küçük çaplı partiküllerin oluşumu sağlanmaktadır (Şener 2011).

Elektropüskürtme işlemi sırasında uygulanan voltajın etkisi, proses değişkenleri arasında en çok araştırma yapılan parametrelerden biridir. Kritik voltaj değeri aşıldıktan sonra partikül üretimi gerçekleşmeye başlamakta ve çözücü hızla buharlaşmaktadır. Ancak voltaj daha da arttıkça, Taylor konisi olmadan jet bir ucun kenarlarında hareket etmekte ve bu koşullarda çok sayıda damlacık varlığı gözlenmektedir (Deitzel vd. 2001; Zong vd. 2002). Lazer kırınımı kullanılarak, voltajdaki artışın daha büyük çaplı jetler ürettiği ve nihayetinde çoklu jet oluşumuna yol açtığı da gösterilmiştir (Demir vd. 2002). Düşük besleme akış hızlarında küçük çaplı partiküllerin üretiminin sağlandığı, çok yüksek akış hızlarında toplayıcıya ulaşmadan önce kuruması için yeterli zamanı bulamadığından boncuklu partiküllerin oluştuğu bulunmuştur (Zong vd. 2002). Toplayıcıya ulaşmadan önce yeterli sürede partiküllerin kuruması için şırınga ucu ile toplayıcı plaka arasında minimum bir mesafe gereklidir. Aradaki mesafe arttıkça çözeltinin havada kalma süresi arttığından daha uzun süre elektriksel alana maruz kalmakta ve çözücü daha çabuk uzaklaşmaktadır. Böylece oluşturulan partiküllerin çapı azalmaktadır. Çok yakın veya çok uzak mesafelerde gerçekleştirilen elektropüskürtme uygulamalarında partikül oluşumu gözlemlenmiştir (Ki vd. 2005). Buchko vd. (1999)

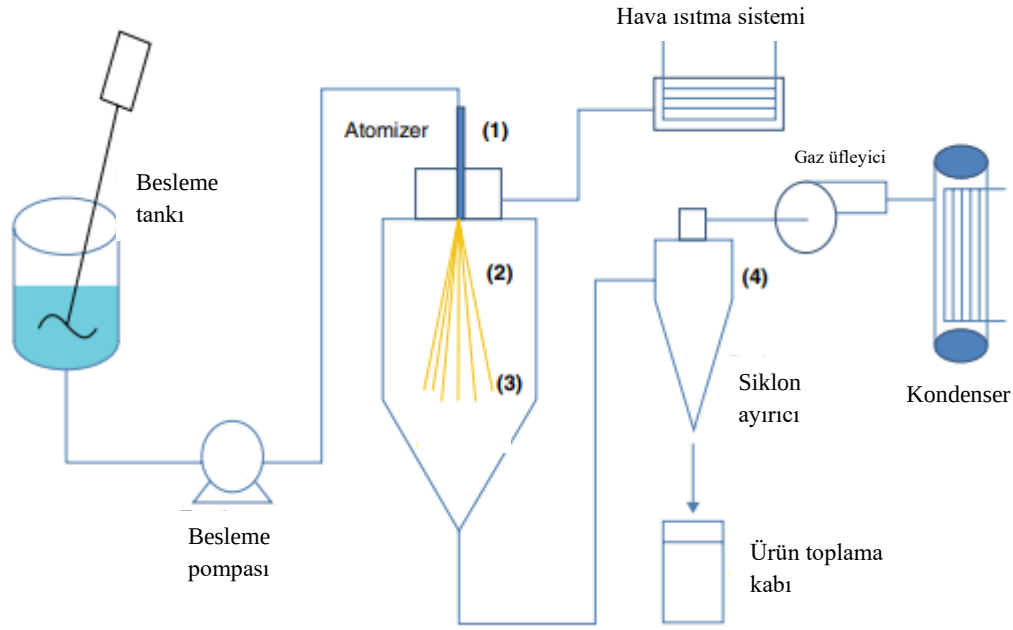
polimer çözeltisinin konsantrasyonundan bağımsız olarak, daha az şırınga ucu-toplayıcı plaka mesafesinin daha nemli partiküller ve damlacıklı yapılar ürettiğini göstermiştir. Sulu polimer çözeltilerinin kullanıldığı uygulamalarda, yüksek derecede uçucu organik çözücüler kullanan sistemlere göre kuru partikül oluşumu için daha fazla mesafenin olması gerektiğini bildirmişlerdir.

Nem ve sıcaklık elektropüskürtme işlemini etkileyen çevresel etmenlerdendir. Mit-uppatham vd. (2004) 25 ila 60°C arasında değişen sıcaklıklarda partiküller üretmiş olup sıcaklığın artmasıyla partikül çaplarının küçüldüğünü ve bu küçülmenin de sıcaklık yükseldikçe çözelti viskozitesinin azalmasına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Baumgarten (1971) %60'tan fazla bağıl nem içeren bir atmosferde eğrilen liflerin düzgün şekilde kurumadığını ve toplayıcının yüzeyine dolandığını gözlemlemişlerdir.

2.4. Püskürterek Kurutma

Püskürterek kurutma ile mikroenkapsülasyon, gıda endüstrisinde yıllardır başarıyla kullanılmaktadır (Gouin 2004). Püskürterek kurutma 1930'lardan beri kaplama materyali olarak akasya gamı kullanılarak aromayı enkapsüle etmek için kullanılan en eski enkapsülasyon yöntemlerinden biridir (Shahidi ve Han 1993). Gıda bileşenlerini mikroenkapsüle etmek için birçok teknik geliştirilmiş olmasına rağmen, püskürterek kurutma, düşük maliyetli ve mevcut ekipman nedeniyle gıda endüstrisinde kullanılan en yaygın teknolojidir. Püskürterek kurutma, anında bir toz elde etmek için sıvı bir ürünün sıcak gaz akımında atomize edildiği bir uygulamadır. Genel olarak kullanılan gaz havadır veya daha nadiren inert bir gaz olarak nitrojen kullanılmaktadır. Püskürtücüye beslenen sıvı, bir çözelti, bir emülsiyon veya bir süspansiyon olabilmektedir. Püskürterek kurutma ile başlangıç besleme malzemesine ve çalışma koşullarına bağlı olarak çok ince bir toz (10–50 µm) veya büyük boyutlu parçacıklar (2–3 mm) üretilmektedir (Gharsallaoui vd. 2007).

Püskürterek kurutucunun çalışma prensibi, beslemenin ısıtılmış bir atmosfere püskürtülmesiyle nemin uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Püskürterek kurutma işlemi besleme çözeltisinin atomizasyonu (1), sıcak hava ile temas (2), nemin buharlaşması (3) ve parçacıkların ayrılması (4) olmak üzere dört aşamadan meydana gelmektedir (Şekil 2.3)



Şekil 2.4. Püskürterek kurutma aşamaları (Anandharamakrishnan 2015)

Atomizasyon, damlacıkların şekli, yapısı, hızı ve boyut dağılımı üzerindeki etkisi ve buna bağlı olarak nihai ürünün parçacık boyutu ve doğasına etkisinden dolayı püskürtmeli kurutma işleminin en önemli basamağıdır. Bir metreküp sıvı, yaklaşık olarak 100 mikron boyutlu damlacıklar oluşturmakta ve toplam 60,000 m²'nin üzerinde bir yüzey alanı sunmaktadır (Masters, 2002). Bu daha büyük yüzey-hacim oranı, püskürtmeli kurutmanın daha hızlı bir kuruma hızı elde etmesini sağlamaktadır. Sonuç olarak, ısıya duyarlı bileşiklerde minimum kayıp olmakta ve nihayetinde istenen morfolojiye ve fiziksel özelliklere sahip parçacıklar elde edilmektedir. Kurutucuya giren atomize damlacıklar, sıcak hava ile temas halindedir, ancak meydana gelen yüksek buharlaşma hızı nedeniyle ürün sıcaklığı yaklaşık olarak yaş termometre sıcaklığında tutulmaktadır. Sıcak havanın damlacık ile temas süresi sadece birkaç saniyedir, bu süre zarfında kuruma sağlanmakta ve hava sıcaklığı anında düşmektedir (Anandharamakrishnan 2015).

Partikül oluşumundaki en kritik adım nemin uzaklaştırılması aşaması olup son ürün morfolojisini etkilemektedir. Püskürterek kurutma sırasında nemin buharlaşması sabit ve düşen hız periyodu olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. Başlangıçta, partikül sıcak havaya maruz kaldığından hızlı buharlaşma gerçekleşmektedir. Bu sırada, partikül başlangıç sıcaklığından denge buharlaşma sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Bu süre boyunca, nem, partikül yüzeyinden sürekli olarak uzaklaştırıldığı ve partikül yeterince soğuk tutulduğu için, nemin uzaklaştırılması kuruma hızı eğrisinin sabit hız periyodunu takip etmektedir. Bu aşamada partikül yüzeyi neme doymuş halde kalarak sıcaklığı yaş termometre sıcaklığında sabittir. Ayrıca, sıvı fazın buharlaşması nedeniyle damlacıklar küçülmektedir. Partikülden nemin uzaklaştırılması devam ettikçe, sıvı içinde çözünen madde doyma konsantrasyonunun ötesinde bir konsantrasyona ulaşmakta ve

"kabuk oluşumu" olarak tanımlanan damlacık yüzeyinde ince bir kabuk oluşturma eğilimi göstermektedir. Bu düşen hız periyodunda partiküller ısınmaya başlayacak ancak çıkış sıcaklığı civarında sabit tutulacaktır (Gohel vd. 2009).



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Fitosterol karışımı (%70 β -sitosterol, %30 kamfesterol ve β -sitostanol) Sigma-Aldrich (katalog numarası 85451) firmasından temin edilmiştir. Ayrıca peyniraltı suyu proteini izolatu (Hardline Hypro, Minnesota, ABD), inülin (Fibrelle, İstanbul, Türkiye) ve dirençli nişasta kapsülleyici maddeleri ile emülsiyon stabilizatörleri çalışmada kullanılacak olan diğer materyaller olup bu materyaller de ticari kuruluşlardan satın alınmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Emülsiyonların oluşturulması

Fitosterol karışımının mikroenkapsülasyonunda peyniraltı suyu protein izolatu (PSP), inulin (IN) ve dirençli nişasta (DN) kaplama materyali olarak kullanılmıştır. Karışımlar, bu üç kaplama materyalinin miktarı 100 mL saf su içerisinde toplamda 20 g olacak şekilde hazırlanmıştır. Kaplama materyalleri, karışım deseninde belirlenen oranlarda karıştırıldıktan sonra, elde edilen çözeltilere kurumadde miktarının ağırlıkça % 25'i kadar pirinç kepeği yağı ve 200 mg fitosterol karışımı eklenerek ultrasonik banyoda 10 dakika süre ile çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Süre sonunda son karışıma %1.5 oranında lesitin ilave edilerek homojenizatör (Ultraturrax T25 Basic Staufen, Almanya) ile emülsiyon haline getirilmiştir. Homojenizasyon uygulama süresi ve hızına ön denemeler ile karar verilmiştir. Hem ultrases (sabit frekans ve genlikte, farklı sürelerde) hem ultraturraks (farklı süre ve devir/dakika) homojenizatör kullanılarak oluşturulan emülsiyonlarda partikül boyutları ölçülmüştür. Ultrases ile oluşturulan emülsiyonlarda sıcaklık artışı fazla olduğundan ultraturraks ile en küçük partikül boyutuna ulaşılan 10 dakikalık süre boyunca 19000 d/dk hızda buz içerisinde homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Elektropüskürtme

Elektropüskürtme işlemi, elektropüskürtme cihazında (INOVENSO, NE200, İstanbul, Türkiye) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Oluşturulan emülsiyonlar plastik şırınga içine alınarak 0.8 mL/saat akış hızında toplayıcı plakaya pompalanmıştır. Üzerinde dijital olarak kontrol edilen bir pompa PTFE (Politetrafloroetilen) tel aracılığıyla şırıngaya bağlanmıştır. Elektropüskürtme işlem parametrelerinin değerleri hazırlanan emülsiyonların püskürtebilme yeteneğine sahip olmasına göre belirlenmiştir. Bu nedenle bu işlem 17 kV voltaj, 0.8 mL/saat akış hızında ve 12 cm plaka-iğne arası mesafede gerçekleştirilmiştir. Kaplama materyalleri Design Expert 10 (Stat-Ease Co., Mineapolis, ABD) istatistik yazılımı ile karışım desenine göre belirlenen oranlarda kullanılarak enkapsülasyon gerçekleştirilmiştir. Fitosterol kapsüllerinin eldesinde kullanılan kaplama materyallerinin minimum ve maksimum oranları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. İnulin ve dirençli nişastanın suda çözünürlükleri ve emülsiyon oluşturma

kapasiteleri düşük olduğundan minimum ve maksimum oranlar bu şekilde belirlenmiştir. Enkapsülasyonlarda test edilen karışım oranları Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Elektropüskürtme cihazı

Çizelge 3.1. Fitosterol kapsüllerinin eldesinde kullanılan kaplama materyallerinin minimum ve maksimum oranları

Kaplama materyali (g/100 mL saf su)	En düşük	En yüksek
PSP	5	20
IN	0	10
DN	0	5

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN; dirençli nişastayı ifade etmektedir.

Çizelge 3.2. Elektropüskürtme işleminde karışım desenine göre belirlenen kaplama materyalleri karışım oranları

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)
1	15	0	5
2	16.63	3.19	0.18
3	12.52	7.48	0
4	6.76	10	3.24
5	11.39	3.61	5
6	20	0	0
7	6.76	10	3.24
8	13.32	4.52	2.16
9	10	10	0
10	13.32	4.52	2.16

(Devamı Arkada)

Çizelge 3.2'nin devamı

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)
11	20	0	0
12	13.32	4.52	2.16
13	7.34	7.66	5
14	17.48	0	2.52
15	13.32	4.52	2.16

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN; dirençli nişastayı ifade etmektedir.

3.2.3. Püskürterek kurutma

Emülsiyonların mikroenkapsülasyon işlemi mini püskürtmeli kurutucuda (Büchi Mini Spray Dryer B-290, Flawil, İsviçre) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Püskürterek kurutma işlemlerinde çıkış sıcaklığı, besleme hızı ve aspirasyon hızı sabit tutularak, hava çıkış sıcaklığı 85-90°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Püskürterek kurutma işleminde kaplama materyalleri karışım oranı ve giriş sıcaklık (GS) parametreleri Design Expert 10 (Stat-Ease Co., Mineapolis, ABD) istatistik yazılımı ile bileşik (combined optimal custom) desene göre optimize edilmiştir (Çizelge 3.2). Püskürterek kurutma yönteminde kullanılan kaplama materyallerinin minimum ve maksimum oranları elektropüskürtme işleminde belirtildiği gibidir (Çizelge 3.1).



Şekil 3.2. Püskürterek kurutma cihazı

Çizelge 3.3. Püskürterek kurutma işleminde bileşik desene göre belirlenen kaplama materyali oranları ve giriş sıcaklıkları

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	Giriş sıcaklığı (°C)
1	11.12	3.88	5	120
2	12.65	2.35	5	150
3	12.81	5.20	1.99	180
4	13.39	4.48	2.13	150
5	9.07	7.26	3.66	120
6	16.37	3.63	0	180
7	5.75	10	4.25	120
8	11.38	8.62	0	150
9	10.46	4.54	5	180
10	9.62	5.38	5	150
11	16.64	0	3.36	180
12	10.54	9.46	0	180
13	19.59	0.41	0	180
14	13.39	4.48	2.13	150
15	19.22	0.78	0	120
16	13.39	4.48	2.13	150
17	6.50	10	3.50	150
18	12.54	5.38	2.08	120
19	19.63	0.37	0	150
20	16.13	0	3.88	150
21	16.70	0	3.30	120
22	6.50	10	3.50	150
23	10.32	9.68	0	120
24	6.13	10	3.88	180

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN; dirençli nişastayı ifade etmektedir.

3.3. Analizler

3.3.1. Yüzey gerilimi

Darası alınmış bir kaba damlalık ile 50 damla su damlatılıp tartılmış ve bir damla suyun kütlesi (m_1) hesaplanmıştır. Aynı damlalık ile bu kez emülsiyondan 50 damla damlatılmış ve tekrar tartımı alınarak 50 damla emülsiyonun kütlesi ile bir damla emülsiyonun kütlesi (m_2) hesaplanmıştır (Gönül 2000). Aşağıdaki Eşitlik 3.1 kullanılarak emülsiyonların yüzey gerilimi hesaplanmıştır.

$$\gamma_1 / \gamma_2 = m_1 / m_2 \quad (3.1)$$

Burada γ_1 : suyun yüzey gerilimini (dyn.cm^{-1}), γ_2 : emülsiyonun yüzey gerilimini (dyn.cm^{-1}), m_1 : suyun kütlesini (g), m_2 : emülsiyonun kütlesini (g) ifade etmektedir. Ayrıca suyun yüzey gerilimi 72.8 dyn/cm olarak alınmıştır.

3.3.2. Elektriksel iletkenlik

Elektropüskürtme işlemi için hazırlanan emülsiyonların elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında iletkenlik ölçüm cihazı (Mettler Toledo FiveEasy Plus, İsviçre) ile ölçülmüştür.

3.3.3. Yüzey yağ miktarı

Kapsüllerin yüzeyinde bulunan yağ miktarı Bae ve Lee (2008)'e göre tespit edilmiştir. Bu amaçla 50 mL falkon tüp içine tartılan 2 g kapsüllenmiş örnek üzerine 15 mL hekzan eklendikten sonra oda sıcaklığında 2 dakika boyunca karıştırılmış ve ardından elde edilen ekstrakt filtre kağıdından (Whatman 1) süzölmüştür. Filtre kağıdı üstünde toplanan kalıntı 20 mL hekzanla üç kez daha yıkanarak kalıntı sabit tartıma gelene kadar 60°C 'de kurutulmuştur. Yüzey yağ miktarı hekzanla ekstraksiyondan önceki ve sonraki tartımlar yardımıyla hesaplanmıştır.

3.3.4. Enkapsülasyon etkinliği

Emülsiyonlar hazırlanırken fitosteroller pirinç kepeği yağı içerisinde çözündürüldüğünden kapsüllerin yüzey yağ ve formülasyona ilave edilen yağ miktarı kullanılarak enkapsülasyon etkinliği (EE) belirlenmiştir (Eşitlik 3.1).

$$EE (\%) = \frac{(\text{Toplam yağ miktarı} - \text{Yüzey yağ miktarı})}{\text{Toplam yağ miktarı}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.5. Mikro kapsüllerin nem ve su aktivitesi

Örneklerin nem miktarı 2 g kapsüllenmiş örneğin 70°C sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar kurutulması ile gravimetrik olarak belirlenmiştir. Su aktivitesi (a_w) ise oda sıcaklığında su aktivitesi ölçme cihazı (Aqualab 4TE, ABD) kullanılarak belirlenmiştir.

3.3.6. Partikül boyutu analizi

Püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin parçacık boyutu ve küresellik indeksi analizleri lazer saçılım prensibi ile çalışan parçacık boyut analiz cihazı (Mastersizer 2000SR, Malvern) kullanılarak yapılmıştır. Kapsüllerin parçacık boyutlarını belirlemek amacıyla D_{43} , D_{32} ve span değerleri hesaplanmıştır. D_{43} ve D_{32} değerleri sırasıyla Eşitlik 3.2. ve 3.3. kullanılarak, açıklık değeri (span) ise Eşitlik 3.4. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (3.2)$$

$$D_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (3.3)$$

Burada; n_i , d_i çapına sahip partiküllerin sayısını belirtmektedir.

$$Açıklık = \frac{[d(0.9) - d(0.1)]}{d(0.5)} \quad (3.4)$$

Açıklık (span) değeri, belirli bir yığın içerisinde bulunan partiküllerin dağılımını ifade etmektedir. Formülde; $d(0.9)$, $d(0.5)$ ve $d(0.1)$ sırasıyla. %90, %50 ve %10 kümülatif partikül çaplarıdır.

3.3.7. Model mide ve bağırsak sıvılarında (*in vitro*) salınım testi

Statik model mide ve bağırsak sıvılarında salınım testi hem elde edilen mikrokapsüllerde hem de mikrokapsüller katkılanarak üretilen dondurma ve kek örneklerinde gerçekleştirilmiştir (Chang ve Nickerson 2018). Bu amaçla model mide sıvısı (MMS) 3.2 g saflaştırılmış pepsin ile 2 g NaCl son hacimde 7 mL HCl (%37) asit içerecek şekilde saf su ile 1 L'ye tamamlanarak pH'nın 1.2'ye ayarlanması ile hazırlanmıştır. Model bağırsak sıvısı (MBS) 6.8 g potasyum fosfat (monobazik) ve 77 mL 0.2N NaCl ve 750 mL su ilave edilmesinden sonra 10 g pankreatin eklenip pH'sının 6.8'e ayarlanması ile elde edilmiştir. Salınımı ölçmek için 100 mg mikrokapsül 1 mL MMS ve MBS ile 37°C'de 2 saat çalkalamalı (100 d/dk) su banyosunda inkübe edilmiştir. Bu süre sonunda hekzan ile salınan fitosteroller ekstrakte edilmiştir. Beş dakika 4000 g hızda santrifüj işlemi gerçekleştirilip hekzan fazı ayrılmış ve fitosterol kompozisyonu belirlenmiştir.

3.3.8. Fitosterol kompozisyonunun belirlenmesi

Mide ve bağırsak sıvısında bekletilen örneklerden 1 mL alınarak üzerine 2 mL hekzan ilave edilmiş ve 5 dakika 4000 g hızda santrifüj edilmiştir. Elde edilen hekzan fazına 100 µL Tri-Sil ajanı eklenerek 2 dakika ultrasonik banyoda bekletilip vortekslenmiştir. Ardından 60°C sıcaklıkta 45 dakika inkübe edilmiş ve süre sonunda hekzan azot altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen TMS eter türevleri 0.4 mL hekzanda çözündürülerek yine 2 dakika boyunca ultrases banyosunda bekletilip vortekslenmiştir ve 3 dakika 4000 g hızda santrifüj edilmiştir. Herhangi bir katı partikülün kalmaması amacıyla hekzan fazı viallere aktarılarak GC-MS'de analiz edilmiştir GC-MS sıcaklık programı Çizelge 3.4'te gösterilmiştir. Ayrıca enjeksiyon sıcaklığı 230°C ve iyon kaynağı sıcaklığı 200°C olarak ayarlanmıştır (Dutta ve Normen 1998). Örneklerdeki fitosterol miktarı, örneklerle aynı koşullarda cihaza enjekte edilen 5 farklı konsantrasyondaki standard 5- α -cholestane çözeltileri ile oluşturulan eğri yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen denklem ve R^2 değeri sırasıyla $(6 \cdot 10^6 \cdot \text{alan}) + 80.23$ ve 0.983'tür.

Çizelge 3.4. GC-MS kolon sıcaklık-süre koşulları

Sıcaklık	Süre
80°C	1 dakika
20°C/dakika 250°C	5 dakika
1°C/dakika 265°C	25 dakika

3.3.9. Mikrokapsüllerin depolama analizleri

Sabit yağ içeren kapsüllerin depolama stabilitesini belirlemek amacıyla Bae ve Lee (2008)'ye göre oksidasyon testi uygulanmıştır. Bu amaçla üretilen mikrokapsüller 4 ve 25°C sıcaklıklarda 60 gün süreyle depolanmıştır. Sıfırncı, 15., 30. ve 60. günlerde alınan örneklerin nem, su aktivitesi ve oksidatif stabilite (peroksit, p-anisidin ve hekzanal) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Mikrokapsüllerdeki yağın hem peroksit hem de p-anisidin değerinin belirlenmesinde Partanen vd. (2008)'e göre ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla toz örneğin çözündürülmesi için 0.5 g toz örnek tartılan tüpe 5 mL saf su ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Ardından yağın ekstraksiyonu için karışımın içerisinde 300 µL alınıp üzerine 1.5 mL izo-oktan/izopropanol (2:1) eklenerek 10'ar saniye 3 kez vortekslenecek ve 4 dakika süresince 1000 g kuvvetle santrifüj edilmiştir.

Peroksit değeri (PV) American Yağ Kimyacılar Cemiyeti'nin (American Oil Chemist's Society, AOCS) Cd 8b-90 nolu standardına göre belirlenmiştir. Geri kazanılan yaklaşık 0.3 g yağ, 10 mL asetik asit:kloroform çözeltisi (3:2. h:h) içerisinde çözündürülüp 0.5 mL doymuş KI çözeltisi ile karıştırılmıştır. 1 dakika sonra çözeltiye indikatör olarak 0.5 mL nişasta çözeltisi (%1) ve 10 mL saf su ilave edilmiştir. Elde edilen son çözelti, 0.01 veya 0.002N sodyum tiyosülfat çözeltisine (oksidasyon derecesine bağlı olarak) titre edilmiştir. Peroksit değeri Eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır.

$$PV \left(\frac{mEq \text{ peroksit}}{kg \text{ örnek}} \right) = \frac{(S - B) \times N \times 1000}{W} \quad (3.4)$$

Burada; S: örnek için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL), B: kör için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL), N: sodyum tiyosülfatın normalitesi ve W: örnek ağırlığıdır (g).

p-anisidin değeri (pAV) AOCS Cd 18-90 nolu standarda göre belirlenmiştir. Yaklaşık 0.3 g geri kazanılmış yağ n-hekzan ile çözündürülmüş ve 10 mL'ye tamamlanarak hazırlanan bu çözeltinin absorbanı (A1) n-hekzan varlığında ölçülmüştür. Daha sonra n-hekzan içerisinde hazırlanan yağ çözeltisinden 5 mL çözelti alınarak 1 mL p-Anisidin çözeltisi ile karıştırılmıştır. Aynı şekilde ayrı bir yerde 5 mL hekzan ile 1 mL p-Anisidin çözeltisi karıştırılmıştır. Her iki karışım 10 dakika karanlıkta bekletildikten

sonra 350 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde absorpsanları (A2) ölçülmüştür. p-Anisidin değeri Eşitlik 3.5'e göre hesaplanmıştır.

$$pAV = \frac{25 \times (1.2 \times A2 - A1)}{W} \quad (3.5)$$

Hekzanal analizi: 100 mg toz örnek 20 mL'lik viallere tartılarak üzerine 1 mL saf su ilave edilmiş ve 1 dakika boyunca girdap karıştırıcıda karıştırılmıştır. Analizler GC-MS (QP2010-Ultra, Shimadzu, Kyoto, Japonya) cihazında SPME (AOC-5000 Auto Sampler-Plus ünitesi, Shimadzu, Kyoto, Japonya) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GC-MS sıcaklık programı; 40°C/1 dakika, 20°C/dakika artış ile 120°C'de 8 dakika ve 20°C/dakika artış ile 260°C'de 2 dakika şeklinde uygulanmıştır.

3.3.10. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri

Elektropüskürtme yöntemiyle karışım deseni kullanılarak üretilen kapsüllerin görüntü analizleri Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nden hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. Görüntüler toz formdaki kapsüller altın kaplandıktan sonra elektron mikroskobu (Carl ZEISS EVO 40, Danimarka) yardımıyla elde edilmiştir.

3.3.11. İstatistiksel analizler

Fitosterollerin kapsüllenmesinde kullanılan elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemleri için optimum koşullar Design Expert 10 (Stat-Ease Co., Mineapolis, ABD) paket programı ile belirlenmiştir. Optimum verilerle elde edilen toz ürünlerde gerçekleştirilen analizlerin sonuçları SAS 9.0 (Statistical Analysis System, ABD) paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuş ve önemli bulunan farklılıklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile ortaya koyulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektropüskürtme İşlemi İçin Oluşturulan Emülsiyonların Özellikleri

4.1.1. Yüzey gerilimi

Yüzey gerilimi, bir polimer çözeltisinin elektropüskürtme davranışını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Yüzey gerilimi ne kadar büyük olursa, polimer çözeltisinin püskürtmesini başlatmak için gerekli elektrostatik yük de o kadar büyük olmaktadır (Vega-Lugo ve Lim 2012). Bu çalışmada elektropüskürtme işleminde kullanılmak üzere oluşturulan emülsiyonların yüzey gerilimi değerleri 41.02-64.57 dyn/cm arasında değişmektedir. En düşük yüzey gerilimi değeri 41.02 dyn/cm olarak peyniraltı suyu proteini izolatu (16.63 g/100 mL), inülinin (3.19 g/100 mL) ve dirençli nişastanın (0.18 g/100 mL) kullanıldığı emülsiyonda (test 2) belirlenirken, en yüksek yüzey gerilimi değeri ise 64.57 dyn/cm olarak peyniraltı suyu proteini izolatu (13.32 g/100 mL), inülin (4.52 g/100 mL) ve dirençli nişastanın (2.16 g/100 mL) kullanıldığı emülsiyonda (test 10) tespit edilmiştir. Ayrıca yine aynı oranlarda taşıyıcıların kullanıldığı test 12 ve 15’de yüzey gerilimi değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Emülsiyonların yüzey gerilimi değerleri (dyn/cm)

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	Yüzey gerilimi (dyn/cm)
1	15	0	5	44.22±1.00
2	16.63	3.19	0.18	41.02±0.96
3	12.52	7.48	0	47.88±0.02
4	6.76	10	3.24	55.18±0.76
5	11.39	3.61	5	48.97±1.12
6	20	0	0	61.81±0.86
7	6.76	10	3.24	62.18±0.08
8	13.32	4.52	2.16	57.81±1.04
9	10	10	0	51.00±0.04
10	13.32	4.52	2.16	64.57±0.25
11	20	0	0	62.20±0.40
12	13.32	4.52	2.16	63.60±0.13
13	7.34	7.66	5	50.85±0.18
14	17.48	0	2.52	52.69±0.60
15	13.32	4.52	2.16	63.25±0.16

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN; dirençli nişastayı ifade etmektedir.

Çizelge 4.2’de verilen ANOVA analiz sonuçlarına göre, yüzey geriliminin model ile uyumlu olduğu ($p<0.05$) model uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı belirlenmiştir. Karışım desenine göre oluşturulan emülsiyonların yüzey gerilimi değerleri üzerine PSP x IN interaksiyonun istatistiki açıdan önemli ($p<0.05$) olduğu tespit

edilmiştir. Model denklemin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.888 ve 0.739 olarak tespit edilmiştir. Yüzey gerilimi için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.1).

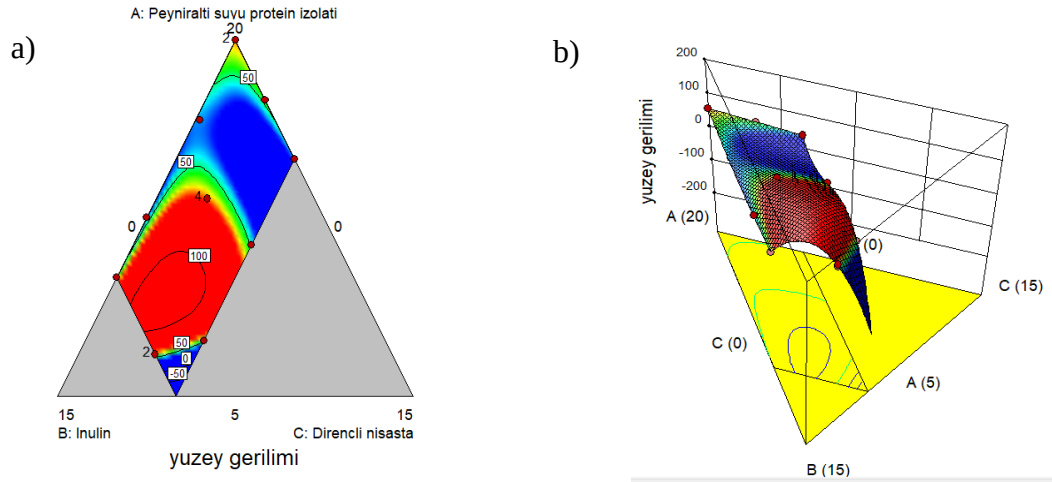
$$\text{Yüzey gerilimi (dyn/cm)} = -143.03AB \quad (4.1)$$

Çizelge 4.2. Karışım deseni kullanılarak hazırlanan emülsiyonların elektriksel iletkenlik değerleri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri			
Model	8	735.82	0.0216*			
AB	1	212.92	0.0100*			
AC	1	0.33	0.8885			
BC	1	54.27	0.1102			
A ² BC	1	12.22	0.4084			
AB ² C	1	58.15	0.1006			
ABC ²	1	11.52	0.4213			
Kalıntı	6	92.82				
Model uyumsuzluğu	1	40.30	0.1075			
Saf hata	5	52.52				
Toplam	14	828.63				
Model	R ²	R ² _{dzl}	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Özel Kuartik	0.888	0.739	-40.452	7.13	34348.76	6.156

** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatu, B-İnulin, C-Dirençli nişasta

Kaplama materyallerinin oranının emülsiyonların yüzey gerilimi değerleri üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla elde edilen modeller kullanılarak kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.1). PSP ve DN miktarı azalırken IN miktarı artarken yüzey gerilimi artmıştır. Yapılan bir çalışmada pullulan ve peyniraltı suyu protein izolatu kullanılarak elektroegirme yöntemiyle nanolifler elde edilmiş ve nanolif eldesinde kullanılan emülsiyonlarda peyniraltı suyu protein miktarı arttıkça yüzey geriliminin azaldığı belirtilmiştir (Drosou vd. 2018)



Şekil 4.1. Emülsiyonların yüzey gerilimi üzerine PSP/IN/DN kombinasyonunun etkisini gösteren grafikler a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği

4.1.2. Elektriksel iletkenlik

Elektropüskürtme ve elektroçerme işlemlerinde elektriksel iletkenlik; yükün, asılı duran damlacığın yüzeyine hareket etme yeteneğini belirlemekte ve jeti başlatmada kritik olan elektrostatik itme kuvvetinin oluşmasını doğrudan etkilemektedir (Vega-Lugo ve Lim 2012). Tez çalışmasında elektropüskürtme işleminde kullanılan emülsiyonların elektriksel iletkenlik değerleri oda sıcaklığında ölçülmüş olup, en düşük elektriksel iletkenlik değeri 1389.5 μS olarak peyniraltı suyu proteini izolatu ve inülinin 1:1 oranında kullanılan emülsiyonda (test 9) belirlenirken, en yüksek elektriksel iletkenlik değeri ise 2675 μS olarak peyniraltı suyu proteini izolatu ve direncili nişastanın (test 1) kullanıldığı emülsiyonlarda tespit edilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Emülsiyonların elektriksel iletkenlik değerleri

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	15	0	5	2675 $\pm$ 25
2	16.63	3.19	0.18	2015 $\pm$ 5
3	12.52	7.48	0	1505.5 $\pm$ 1.5
4	6.76	10	3.24	1527 $\pm$ 2
5	11.39	3.61	5	2275 $\pm$ 5
6	20	0	0	2355 $\pm$ 5
7	6.76	10	3.24	1477.5 $\pm$ 1.5
8	13.32	4.52	2.16	2035 $\pm$ 5
9	10	10	0	1389.5 $\pm$ 0.5
10	13.32	4.52	2.16	2010 $\pm$ 10
11	20	0	0	2305 $\pm$ 5
12	13.32	4.52	2.16	2010 $\pm$ 10

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.3'ün devamı

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	İletkenlik (μ S/cm)
13	7.34	7.66	5	1870 $\pm$ 1
14	17.48	0	2.52	2495 $\pm$ 5
15	13.32	4.52	2.16	2005 $\pm$ 5

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN; dirençli nişastayı ifade etmektedir.

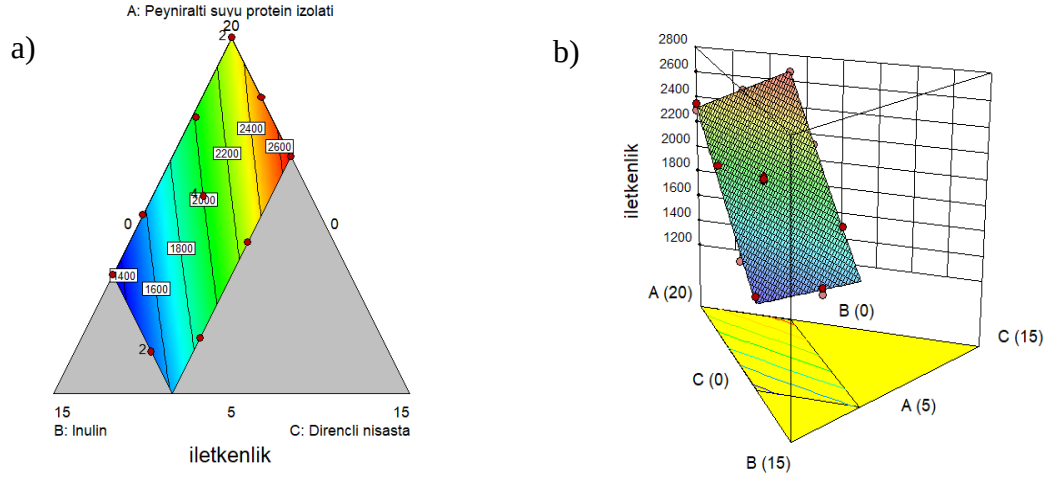
Çizelge 4.4'te verilen ANOVA analiz sonuçlarına göre, emülsiyonların elektriksel iletkenliğinin model ile uyumlu olduğu ($p < 0.05$) model uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı belirlenmiştir. Karışım desenine göre oluşturulan emülsiyonların elektriksel iletkenliği değerleri üzerine herhangi bir parametrenin istatistiki açıdan önemli olmadığı ($p > 0.05$) tespit edilmiştir. Model denklemin R^2 ve $R^2_{d\bar{z}}$ değerleri sırasıyla 0.995 ve 0.992 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Karışım deseni kullanılarak hazırlanan emülsiyonların elektriksel iletkenlik değerleri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri
Model	5	2.12x10 ⁶	<0.0001**
AB	1	741.82	0.4678
AC	1	5.38	0.9499
BC	1	457.91	0.5661
Kalıntı	9	11616.15	
Model uyumsuzluğu	4	8916.03	0.0760
Saf hata	5	2700.13	
Toplam	14	2.13x10 ⁶	
Model	R^2	$R^2_{d\bar{z}}$	Pred- R^2 CV % PRESS Yeterli kesinlik
Kuadratik	0.995	0.992	0.977 1.80 48765.49 59.056

** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatı, B-İnulin, C-Dirençli nişasta

Kaplama materyallerinin oranının emülsiyonların elektrik iletkenliği değerleri üzerine etkilerinin incelenebilmesi amacıyla elde edilen modeller kullanılarak kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.2). PSP oranı ve dirençli nişasta oranı arttıkça elektriksel iletkenlik değerleri artarken inulin oranı arttıkça elektriksel iletkenliğin azaldığı bulunmuştur. PSP ve pullulan karışımı (toplamda %20) kullanılarak elektroegirme yöntemiyle elde edilen liflerin özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada PSP oranı arttıkça emülsiyonların elektriksel iletkenliğinin arttığı belirtilmiştir (Drosou vd. 2018). Yapılan başka bir çalışmada peyniraltı ve soya proteini kullanılarak elde edilen emülsiyonlarda elektriksel iletkenliğin protein oranı arttıkça arttığı tespit edilmiştir (Kutzli vd. 2019).



Şekil 4.2. Emülsiyonların elektrik iletkenliği üzerine PSP/IN/DN kombinasyonunun etkisini gösteren grafikler a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği

4.2. Fitosterol Kapsüllerinin Üretiminde Elektropüskürtme Yöntem Şartlarının Optimizasyonu

Elektropüskürtme yöntemi ile fitosterol karışımının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda farklı kaplama materyallerin (bağımsız değişkenler) oranının statik model gastrointestinal sistemde mide ve bağırsak ortamında fitosterol salınımına etkisi araştırılmıştır. Optimizasyonda enkapsülasyon etkinliğinin (EE) maksimum ve elde edilen toz ürünlerin statik gastrointestinal mide ortamında (MS) minimum, bağırsak ortamında (BS) maksimum salınım göstermesi cevapları (bağımlı değişkenler) oluşturmuştur. Optimizasyonda en uyumlu bulunan modelin regresyon eşitlikleri karışım desenine (mixture design optimal custom) göre belirlenmiştir. Modellerin istatistiki önem düzeyi %95 güven aralığında F-değeri ($p < 0.05$) ile belirlenmiş ve modelin değerlendirmesinde model uyumsuzluğu (lack of fit), saf hata, varyasyon katsayısı (CV), tahmini hataların karelerinin toplamı (PRESS), regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı ($R^2_{döl}$), tahmini belirleme katsayısı ($Pred-R^2$) ve yeterli kesinlik parametreleri kullanılmıştır.

4.2.1. Enkapsülasyon etkinliğinin modelin cevabı olarak incelenmesi

Deneme desenine göre üretilen kapsüllerin enkapsülasyon etkinliği değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelge 4.5 incelendiğinde en yüksek enkapsülasyon etkinliğinin (%92.53) 12 nolu (13.32 g PSP/100 mL saf su, 4.52 g IN/100 mL saf su ve 2.16 g DN/100 mL saf su) deneme desenine göre üretilen örneklerde; en düşük enkapsülasyon etkinliğinin (%66.61) ise 4 ve 6 nolu deneme desenine (6.76 g PSP/100 mL saf su, 10 g IN/100 mL saf su ve 3.24 g DN/100 mL saf su) göre üretilen mikrokapsüllerde elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.5. Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kapsüllerin enkapsülasyon değerleri

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	EE (%)
1	15	0	5	79.90±0.97
2	16.63	3.19	0.18	86.81±1.50
3	12.52	7.48	0	86.59±0.19
4	6.76	10	3.24	66.61±1.05
5	11.39	3.61	5	86.95±0.65
6	20	0	0	87.81±1.91
7	6.76	10	3.24	68.50±1.90
8	13.32	4.52	2.16	81.35±1.87
9	10	10	0	85.80±0.26
10	13.32	4.52	2.16	86.81±0.35
11	20	0	0	90.80±1.11
12	13.32	4.52	2.16	85.28±2.79
13	7.34	7.66	5	85.20±3.85
14	17.48	0	2.52	86.86±2.35
15	13.32	4.52	2.16	92.53±1.36

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN; dirençli nişastayı ve EE; enkapsülasyon etkinliğini ifade etmektedir.

Elektropüskürtme işleminde uygulanan bağımsız değişkenlerin fitosterol kapsüllerinin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisine ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir. Çizelgede 4.6. incelendiğinde, enkapsülasyon etkinliğinin model ile uyumlu olduğu ($p<0.05$) ve model uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı görülmüştür. Önerilen model denkleminin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.896 ve 0.758 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ANOVA sonuçlarına göre IN x DN, $PSP^2 \times IN \times DN$, $PSP \times IN^2 \times DN$ ve $PSP \times IN \times DN^2$ interaksiyonlarının önemli seviyede ($p<0.05$) etkili olduğu görülmüştür. Enkapsülasyon etkinliği için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.1).

$$EE(\%) = -1179.04BC - 5243.41A^2BC + 14203.59AB^2C + 5939.66ABC^2 \quad (4.1)$$

Çizelge 4.6. Karışım deneme desenine göre hazırlanan kaplama materyallerinin kapsüllerin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu ve istatistiksel veriler

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri
Model	8	667.92	0.0176*
AB	1	8.44	0.4494
AC	1	2.62	0.6682

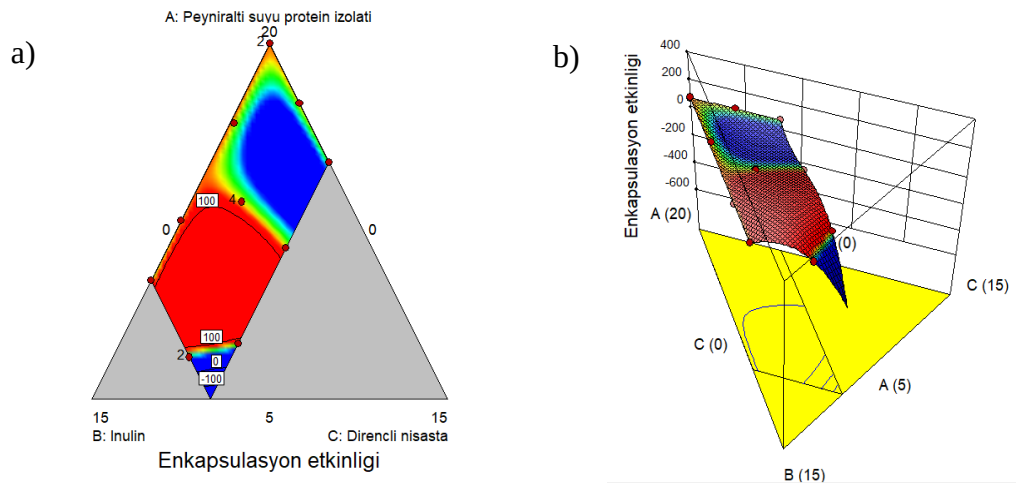
(Devamı Arkada)

Çizelge 4.6'nın devamı

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri
BC	1	101.65	0.0309*
A ² BC	1	107.76	0.0277*
AB ² C	1	104.64	0.0292*
ABC ²	1	131.34	0.0188*
Kalıntı	6	77.37	
Model uyumsuzluğu	1	6.69	0.5221
Saf hata	5	70.68	
Toplam	14	745.30	
Model	R ²	R ² _{dzl}	Pred-R ²
Özel Kuartik	0.896	0.758	-6.804
		CV %	PRESS
		4.28	5816.3
		Yeterli kesinlik	7.838

** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatu, B-İnulin, C-Dirençli nişasta

İşlem değişkenlerinin enkapsülasyon etkinliği değerleri üzerine etkilerinin incelenebilmesi amacıyla elde edilen modeller kullanılarak kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.3). Şekil 4.3 incelendiğinde PSP/IN/DN kombinasyonunda PSP kullanımı enkapsülasyon etkinliğini arttırmıştır. Ancak IN ve DN miktarının artmasıyla enkapsülasyon etkinliğini azalmıştır. Benzer şekilde *Tinospora cordifolia* biyoaktif bileşikleri, peynir altı suyu proteini izolatu kullanılarak elektropüskürtme yöntemiyle kapsüllenmiş ve enkapsülasyon etkinliğinin yüksek (%91.2) olduğu tespit edilmiştir (Jain vd. 2021).



Şekil 4.3. PSP/IN/DN kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği

4.2.2. Midede salınım değerlerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

Karışım desenine göre üretilen kapsüllerin midede salınım değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir. Buna göre en düşük midede salınım değerinin (97.05 mg/kg) 13 nolu (7.34 g PSP/100 mL saf su, 7.66 g IN/100 mL saf su ve 5 g DN/100 mL saf su) deneme desenine göre elde edilen üründe; en yüksek midede salınım değerinin (152.39 mg/kg) ise 5 nolu deneme desenine (11.39 g PSP/100 mL saf su, 3.61 g IN/100 mL saf su ve 5 g DN/100 mL saf su) göre üretilen kapsüllerde elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.7. Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kapsüllerin midede salınım değerleri

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	β- sitosterol (mg/kg)	kamfesterol (mg/kg)	β- sitostanol (mg/kg)	Toplam
1	15	0	5	131.94	0	5.11	137.05
2	16.63	3.19	0.18	48.49	13.15	47.80	109.43
3	12.52	7.48	0	98.61	8.24	0	106.85
4	6.76	10	3.24	95.60	6.67	15.93	118.19
5	11.39	3.61	5	120.65	18.26	13.48	152.39
6	20	0	0	76.57	55.49	8.11	140.17
7	6.76	10	3.24	118.76	6.76	8.65	134.17
8	13.32	4.52	2.16	113.77	0	0	113.77
9	10	10	0	128.06	0	20.50	148.56
10	13.32	4.52	2.16	109.86	10.22	0	120.08
11	20	0	0	86.17	53.65	5.29	145.72
12	13.32	4.52	2.16	123.52	0	0	121.98
13	7.34	7.66	5	80.40	0	16.65	97.05
14	17.48	0	2.52	112.44	16.77	0.28	129.50
15	13.32	4.52	2.16	132.74	0	0	123.72

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN ve dirençli nişastayı ifade etmektedir.

Elektropüskürtme işleminde uygulanan bağımsız değişkenlerin fitosterol kapsüllerinin midede salınımı üzerine etkisi varyans analizi (ANOVA) tablosu yardımıyla belirlenmiştir (Çizelge 4.8). Çizelgede verilen ANOVA analizi sonuçları incelendiğinde, midede salınımın model ile uyumlu olduğu ($p<0.05$) model uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı görülmüştür. Önerilen model denkleminin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.822 ve 0.688 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ANOVA sonuçlarına göre PSP x IN, IN x DN ve PSP x IN x DN interaksiyonlarının önemli seviyede ($p<0.01$) etkili olduğu görülmüştür. Midede salınım için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.2).

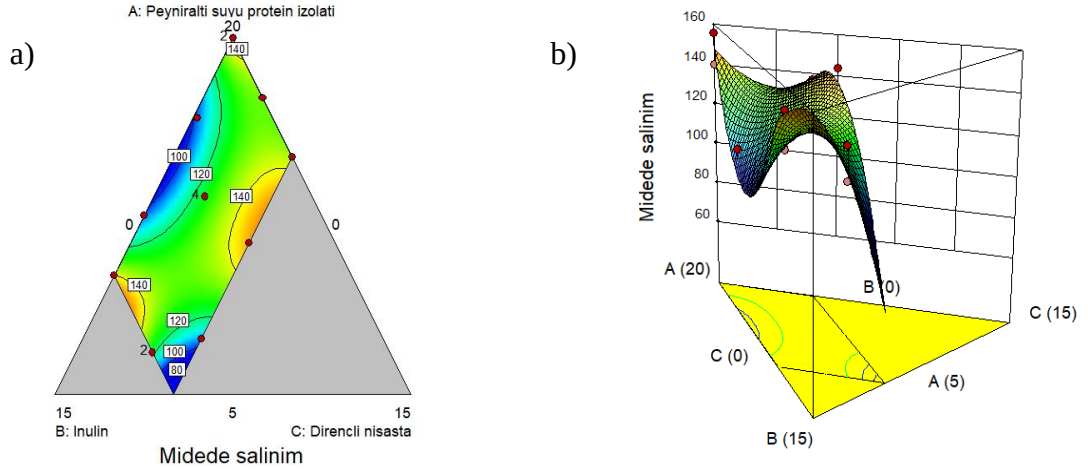
$$MS \text{ (mg/kg)} = - 467.09AB - 1118.23BC + 2491.88ABC \quad (4.2)$$

Çizelge 4.8. Kapsüllerin midede salınım değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve kapsüllerin midede salınım model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiki veriler

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı				p değeri
Model	8	3160.79				0.0112*
AB	1	2431.04				0.0007**
AC	1	230.01				0.1401
BC	1	1337.02				0.0042**
ABC	1	1890.63				0.0015**
Kalıntı	8	685.86				
Model uyumsuzluğu	3	252.47				0.4755
Saf hata	5	433.39				
Toplam	14	3846.65				
Model	R ²	R ² _{dzl}	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Özel kübik	0.822	0.688	0.188	7.27	3125.54	7.108

**p < 0.01 seviyesinde istatistiki açıdan önemli, *p < 0.05 seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A- Peyniraltı suyu protein izolatu, B-İnulin, C-Dirençli nişasta

Elektropüskürtme işlem değişkenlerinin statik gastrointestinal mide ortamında salınım değerleri üzerine etkilerinin incelenebilmesi için elde edilen modeller kullanılarak kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.4). Şekil 4.4 incelendiğinde PSP miktarı azalırken IN ve DN miktarının artmasıyla midede salınım miktarı azalmıştır. Bu bakımdan proteinlerin gastrik koşullar altında denatüre olduğu ve kapsüllerin korunmadığı düşünülmektedir. Bazı araştırmacılar peynir altı suyu proteini izolatının pH 1.8'de stabil olduğunu ancak pepsin enzimi varlığında denatüre olduğunu bildirmiştir (Gbassi vd. 2012). Aynı şekilde, inülin ve dirençli nişasta diyet lif olup, düşük pH'da daha kararlı davranarak kapsülleri açılmaya karşı koruduğu düşünülmektedir. Nitekim, yapılan bir çalışmada elektropüskürtme yöntemi ile indometasin yüklü inülin mikropartikülleri üretilmiş ve iki saat mide koşullarında inkübe edilen partiküllerin salınımının oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir (Jain vd. 2014).



Şekil 4.4. PSP/IN/DN kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği

4.2.3. Bağırsakta salınım değerlerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

Karışım deneme desenine göre üretilen kapsüllerin bağırsakta salınım değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde en yüksek bağırsakta salınım değerlerinin (395.10 ve 345.66 mg/kg) 4 ve 7 nolu (6.76 mg PSP/100 mL saf su, 10 g IN/100 mL saf su ve 3.24 g DN/100 mL saf su) deneme desenine göre üretilen örneklerde; en düşük bağırsakta salınım değerinin (127.58) ise 2 nolu deneme desenine (16.63 g PSP/100 mL saf su, 3.19 g IN/100 mL saf su ve 0.18 g DN/100 mL saf su) göre üretilen mikrokapsüllerde elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.9. Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kapsüllerin bağırsakta salınım değerleri

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	β -sitosterol (mg/kg)	kamfesterol (mg/kg)	β -sitostanol (mg/kg)	Toplam
1	15	0	5	195.25	0	0	195.25
2	16.63	3.19	0.18	127.58	0	0	127.58
3	12.52	7.48	0	172.03	0	8.02	180.04
4	6.76	10	3.24	345.66	0	0	345.66
5	11.39	3.61	5	129.61	0	13.04	142.65
6	20	0	0	151.12	0	12.33	163.45
7	6.76	10	3.24	395.76	0	0	395.76
8	13.32	4.52	2.16	180.32	8.62	7.41	196.35
9	10	10	0	183.93	0	9.94	193.87
10	13.32	4.52	2.16	185.84	7.67	7.60	201.11
11	20	0	0	140.97	0	10.51	151.49
12	13.32	4.52	2.16	213.17	8.58	11.23	232.97
13	7.34	7.66	5	180.27	9.14	13.53	202.95

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.9'un devamı

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	β-sitosterol (mg/kg)	kamfesterol (mg/kg)	β-sitostanol (mg/kg)	Toplam
14	17.48	0	2.52	164.39	0	5.53	169.92
15	13.32	4.52	2.16	214.44	10.26	12.41	237.12

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN ve dirençli nişastayı ifade etmektedir.

Elektropüskürtme işleminde uygulanan bağımsız değişkenlerin fitosterol kapsüllerinin bağırsakta salınımı üzerine etkisi varyans analizi (ANOVA) tablosu kullanılarak belirlenmiştir (Çizelge 4.10). Çizelgede verilen ANOVA analizi sonuçları incelendiğinde, bağırsakta salınımın model ile uyumlu olduğu ($p<0.05$) model uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı görülmüştür. Önerilen model denkleminin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.854 ve 0.773 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ANOVA sonuçlarına göre PSP x IN, PSP x DN ve IN x DN interaksiyonlarının önemli seviyede ($p<0.01$) etkili olduğu görülmüştür. Bağırsakta salınım için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.3).

$$BS \text{ (mg/kg)} = -573.01AB + 2601.47AC + 2398.31BC \quad (4.3)$$

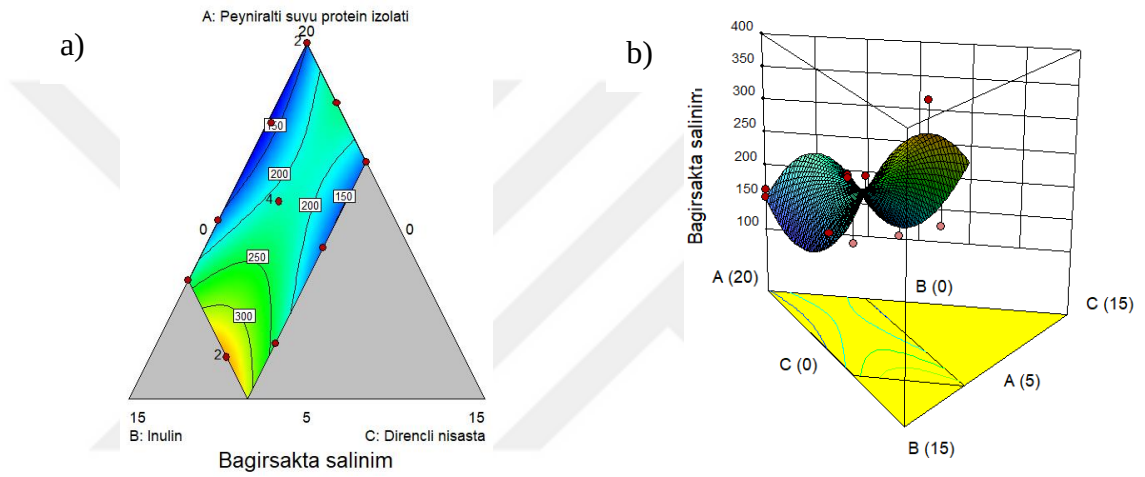
Çizelge 4.10. Kapsüllerin bağırsakta salınım değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve kapsüllerin bağırsakta salınım model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiki veriler

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri
Model	5	63305.29	0.0015**
AB	1	12023.35	0.0115*
AC	1	15749.19	0.0056**
BC	1	13143.08	0.0091**
Kalıntı	9	10824.05	
Model uyumsuzluğu	4	8191.69	0.0844
Saf hata	5	2632.36	
Toplam	14	74129.35	
Model	R^2	$R^2_{döl}$	Pred- R^2
Kuadratik	0.854	0.773	0.271
		CV %	PRESS
		16.59	54027.26
		Yeterli kesinlik	10.097

** $p<0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p<0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatı, B-İnulin, C-Dirençli nişasta

Elektropüskürtme işleminin bağımsız değişkenlerinin statik gastrointestinal bağırsak ortamında salınım değerleri üzerine etkilerinin incelenebilmesi için elde edilen modeller kullanılarak kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.5). Şekil 4.5 incelendiğinde PSP oranının azalmasıyla bağırsakta salınım artmıştır. IN ve DN miktarının artmasıyla bağırsakta fitosterol salınımının arttığı tespit edilmiştir.

Ayrıca fitosterollerin bağırsakta salınımının midede salınımından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu, kaplama materyallerinin fitosterol kapsüllerini mide koşullarına (pH ve pepsin) karşı koruduğu ve bağırsakta daha yüksek oranda salınarak biyoyararlanımlarını artıracak anlamına gelmektedir. González vd. (2020) zeytin yaprağı ekstreğini, inülin ve maltodekstrin kullanarak püskürterek kurutmuşlar ve gastrointestinal sistemdeki salınımlarını incelenmişlerdir. İnülinin nötr pH'ta hidrolize karşı nispeten kararlı olduğunu ve bağırsak koşullarında Fickian difüzyonunun ana salım mekanizması olabileceğini belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada oksitlenmiş gellan sakızı ve dirençli nişastadan oluşan resveratrol yüklü hidrojel boncukları üretilmiş olup, bu boncukların midede iyi bir stabiliteye sahip olduğu ve bağırsak ortamında daha fazla salındığı tespit edilmiştir (Wang vd. 2021).



Şekil 4.5. PSP/IN/DN kombinasyonuna ait optimizasyon grafikleri a) Kontur grafiği ve b) 3 boyutlu yüzey grafiği

4.3. Fitosterol Kapsüllerinin Üretiminde Püskürterek Kurutma Yöntem Koşullarının Optimizasyonu

Püskürterek kurutma yöntemi ile fitosterol karışımının enkapsülasyonunun optimizasyonunda farklı kaplama materyallerin (bağımsız değişkenler) oranının ve giriş sıcaklığının statik model gastrointestinal sistemde mide ve bağırsak ortamında fitosterol salınımına etkisi araştırılmıştır. Optimizasyonda enkapsülasyon etkinliğinin maksimum ve elde edilen toz ürünlerin statik gastrointestinal mide ortamında minimum, bağırsak ortamında maksimum salınım göstermesi modelin cevaplarını (bağımlı değişkenler) oluşturmaktadır. Optimizasyonda en uyumlu bulunan modelin regresyon eşitlikleri bileşik (combined optimal custom) desene göre belirlenmiştir. Modellerin istatistikî önem düzeyi %95 güven aralığında F-değeri ($p < 0.05$) ile belirlenmiş olup, modelin değerlendirmesinde model uyumsuzluğu, saf hata, varyasyon katsayısı (CV), tahmini hataların karelerinin toplamı (PRESS), regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_{dzl}), tahmini belirleme katsayısı ($Pred-R^2$) ve yeterli kesinlik parametreleri kullanılmıştır.

4.3.1. Enkapsülasyon etkinliğinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

Deneme desenine göre üretilen mikrokapsüllerinin enkapsülasyon etkinliği değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde en yüksek enkapsülasyon etkinliğinin (%92.53) 12 nolu (13.32 g/100 mL PSP, 4.52 g/100 mL IN ve 2.16 g/100 mL DN) deneme desenine göre üretilen örneklerde; en düşük enkapsülasyon etkinliğinin (%66.61) ise 4 nolu deneme desenine (6.76 g/100 mL PSP, 10 g /100 mL IN ve 3.24 g/100 mL DN) göre üretilen mikrokapsüllerde elde edildiği görülmektedir. Fitosterolce zenginleştirilmiş soya yağının peyniraltı suyu protein izolatu, inulin ve kitosan kaplama materyalleri ile püskürterek kurutulduğu bir çalışmada enkapsülasyon etkinliği %51.28 ila 86.03 arasında bulunmuştur (Tolve vd. 2018).

Çizelge 4.11. Püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen mikrokapsüllerin enkapsülasyon değerleri

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	Giriş sıcaklığı (°C)	EE (%)
1	11.12	3.88	5	120	65.63±0.12
2	12.65	2.35	5	150	68.12±0.23
3	12.81	5.20	1.99	180	78.62±1.05
4	13.39	4.48	2.13	150	74.44±0.85
5	9.07	7.26	3.66	120	79.60±2.19
6	16.37	3.63	0	180	72.49±1.36
7	5.75	10.00	4.25	120	77.81±0.94
8	11.38	8.62	0	150	77.91±1.01
9	10.46	4.54	5	180	81.38±1.63
10	9.62	5.38	5	150	83.51±1.87
11	16.64	0.00	3.36	180	72.73±2.71
12	10.54	9.46	0	180	77.58±0.49
13	19.59	0.41	0	180	87.31±0.77
14	13.39	4.48	2.13	150	74.44±2.55
15	19.22	0.78	0	120	80.92±1.30
16	13.39	4.48	2.13	150	79.34±0.68
17	6.50	10	3.50	150	71.83±0.83
18	12.54	5.38	2.08	120	74.72±1.42
19	19.63	0.37	0	150	73.80±0.55
20	16.13	0	3.88	150	77.58±0.61
21	16.70	0	3.30	120	70.18±0.25
22	6.50	10	3.50	150	73.58±0.73
23	10.32	9.68	0	120	76.16±1.04
24	6.13	10.00	3.88	180	77.89±0.54

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN; dirençli nişastayı ve EE; enkapsülasyon etkinliğini ifade etmektedir.

Püskürterek kurutma işleminde uygulanan bağımsız değişkenlerin fitosterol kapsüllerinin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi ANOVA tablosu yardımıyla belirlenmiştir (Çizelge 4.12). Çizelgede verilen ANOVA analizi sonuçları incelendiğinde, enkapsülasyon etkinliğinin model ile uyumlu olduğu ($p < 0.05$) model uyumsuzluğunun istatistikî açıdan önemli olmadığı görülmüştür. Önerilen model denkleminin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.968 ve 0.814 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ANOVA sonuçlarına göre PSP x IN, PSP x GS, IN x DN, IN x GS, PSP x IN x DN, PSP x IN x GS, IN x DN x GS, PSP x IN(PSP-IN), PSP x IN(PSP-IN), PSP x IN x GS(PSP-IN) ve IN x DN x GS(IN-DN) interaksiyonlarının önemli seviyede ($p < 0.05$) etkili olduğu görülmüştür. Enkapsülasyon etkinliği için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.4).

$$EE (\%) = + 733.91AB + 52.57AD + 21875.64BC - 2239.79BD - 20845.36ABC + 4928.36ABD - 37140.48BCD - 598.87AB(A-B) - 11416.22AC(A-C) - 4236.52ABD(A-B) + 34743.52BCD (B-C) \quad (4.4)$$

Çizelge 4.12. Bileşik (combined optimal custom) desenine göre hazırlanan kaplama materyallerinin kapsüllerin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu ve istatistiksel veriler

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri
Model	19	527.04	0.0434*
AB	1	120.30	0.0064**
AC	1	33.41	0.0511
AD	1	124.88	0.0060**
BC	1	34.75	0.0483*
BD	1	102.14	0.0085**
CD	1	40.01	0.0394*
ABC	1	37.37	0.0435*
ABD	1	100.44	0.0088**
ACD	1	31.37	0.0559
BCD	1	43.75	0.0344*
AB(A-B)	1	85.02	0.0117*
AC(A-C)	1	34.98	0.0479*
BC(B-C)	1	26.59	0.0699
ABCD	1	25.84	0.0726
ABD(A-B)	1	106.68	0.0079**
ACD(A-C)	1	10.47	0.1979
BCD(B-C)	1	82.07	0.0125*
Kalıntı	4	17.61	
Model uyumsuzluğu	1	0.056	0.9282
Saf hata	3	17.55	
Toplam	23	544.65	

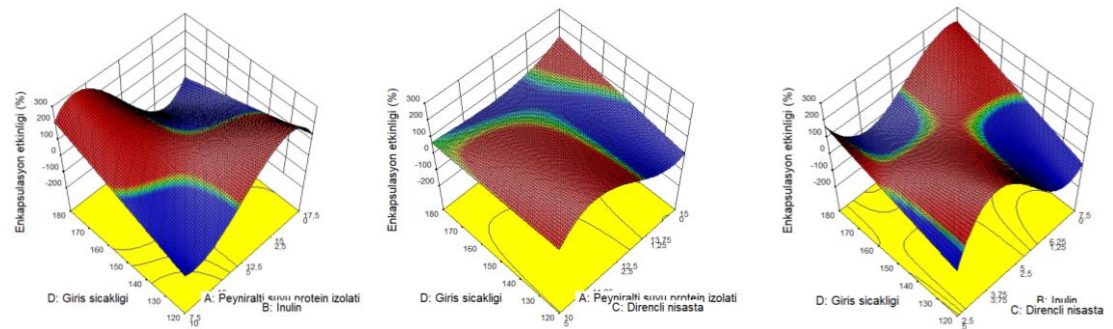
(Devamı Arkada)

Çizelge 4.12'nin devamı

Model	R ²	R ² _{dzl}	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Kübik-Lineer	0.968	0.814	-21.68	6.69	12352.75	11.36

** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatu, B-İnulin, C-Dirençli nişasta, D-Giriş sıcaklığı

Kaplama materyal kombinasyonu ve giriş sıcaklığı bağımsız değişkenleri ile oluşturulan yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu grafikler elde edilirken işlem değişkenlerinden herhangi biri deneysel tasarımın merkez noktasında sabit tutularak diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonları oluşturulmuştur. Şekil 4.6 incelendiğinde PSP'nin IN interaksiyonunda sıcaklık arttıkça neredeyse orta noktaya kadar PSP'nin artıp IN'nin azalmasıyla enkapsülasyon etkinliğinin arttığı, PSP'nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının azalıp DN oranının artması ile enkapsülasyon etkinliğinin arttığı, IN'nin DN ile interaksiyonunda IN oranının azalıp DN oranının artmasıyla enkapsülasyon etkinliğinin arttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca tüm kaplama materyallerinin oranı orta noktada sabit tutulduğunda giriş sıcaklığı arttıkça enkapsülasyon etkinliği azalmıştır. Chen vd. (2013a) peyniraltı suyu protein izolatu ve sodyum kazeinat kullanarak üç lipofilik biyoaktif bileşeni (balık yağı, fitosterol ester ve limonen) püskürterek kurutma işlemi uygulayarak kapsülledikleri çalışmada aynı çıkış sıcaklığında gerçekleştirilen püskürterek kurutma işleminde giriş sıcaklığı yükseldikçe mikrokapsüllerin enkapsülasyon etkinliğinin azaldığını bildirmişlerdir. Bunun sebebi olarak, yüksek hava giriş sıcaklığında, mikrokapsül zarında çatlaklara neden olan aşırı buharlaşmanın meydana gelebileceğini ve bunun da kapsüllenmiş bileşenlerin erken salınmasına neden olabileceği gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Kaplama materyallerinin oranının ve kurutma giriş sıcaklığının enkapsülasyon etkinliği (%) değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri

4.3.2. Midede salınım değerlerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

Deneme desenine göre üretilen mikrokapsüllerinin midede salınım değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.13'te verilmiştir. Buna göre en düşük midede salınım değerinin (87.66 mg/kg) 10 nolu (9.62 g PSP/100 mL saf su, 5.38 g IN/100 mL saf su, 5 g DN/100 mL saf su ve 150°C giriş sıcaklığı) deneme desenine göre elde edilen üründe; en yüksek midede salınım değerinin (226.01 mg/kg) ise 11 nolu deneme desenine (16.64 g PSP/100 mL saf su, 0 g IN/100 mL saf su, 3.36 g DN/100 mL saf su ve 180°C giriş sıcaklığı) göre üretilen mikrokapsüllerde elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.13. Püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen mikrokapsüllerin midede salınım değerleri

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	Giriş sıcaklığı (°C)	β-sitosterol (mg/kg)	kamfesterol (mg/kg)	β-sitostanol (mg/kg)	Toplam
1	11.12	3.88	5	120	84.89	8.74	0	93.64
2	12.65	2.35	5	150	90.96	6.79	0	97.76
3	12.81	5.20	1.99	180	109.26	11.11	0	120.37
4	13.39	4.48	2.13	150	123.11	13.15	17.34	153.60
5	9.07	7.26	3.66	120	108.73	0	0	108.73
6	16.37	3.63	0	180	91.83	0	0	91.83
7	5.75	10.00	4.25	120	91.25	0	0	91.25
8	11.38	8.62	0	150	125.02	0	4.17	129.19
9	10.46	4.54	5	180	91.43	0	0	91.43
10	9.62	5.38	5	150	87.66	0	0	87.66
11	16.64	0.00	3.36	180	175.32	18.71	31.99	226.01
12	10.54	9.46	0	180	55.19	0	55.19	110.38
13	19.59	0.41	0	180	118.72	0	0	118.72
14	13.39	4.48	2.13	150	130.36	17.85	0	148.21
15	19.22	0.78	0	120	87.53	19.78	0	107.30
16	13.39	4.48	2.13	150	125.42	16.36	0	141.78
17	6.50	10	3.50	150	99.78	9.67	0	109.45
18	12.54	5.38	2.08	120	106.20	0	0	106.20
19	19.63	0.37	0	150	108.89	0	0	108.89
20	16.13	0	3.88	150	108.73	0	0	108.73
21	16.70	0	3.30	120	91.53	0	0	91.53
22	6.50	10	3.50	150	97.68	8.36	0	106.05
23	10.32	9.68	0	120	124.06	0	0	124.06
24	6.13	10.00	3.88	180	84.30	13.69	0	97.99

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN ve dirençli nişastayı ifade etmektedir.

Püskürterek kurutma işleminde uygulanan bağımsız değişkenlerin fitosterol kapsüllerinin midede salınımı üzerine etkisi varyans analizi (ANOVA) tablosu kullanılarak belirlenmiştir (Çizelge 4.14). Çizelgede verilen ANOVA analizi sonuçları incelendiğinde, midede salınımın model ile uyumlu olduğu ($p<0.05$) model

uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı görülmüştür. Önerilen model denkleminin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.986 ve 0.948 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ANOVA sonuçlarına göre PSP x IN, PSP x DN, IN x DN, PSP x GS, DN x GS, PSP x IN x GS, PSP x DN x GS, IN x GS², PSP x IN x GS² ve IN x DN x GS² etkileşimlerinin önemli seviyede ($p < 0.05$) etkili olduğu görülmüştür. Midede salınım için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.5).

$$MS \text{ (mg/kg)} = +178.06AB + 1164.04AC + 13.75AD + 1159.98BC + 70.65BD - 379.02CD - 238.45ABD + 808.92ACD + 106.80BD^2 - 342.08ABD^2 + 913.59BCD^2 \quad (4.5)$$

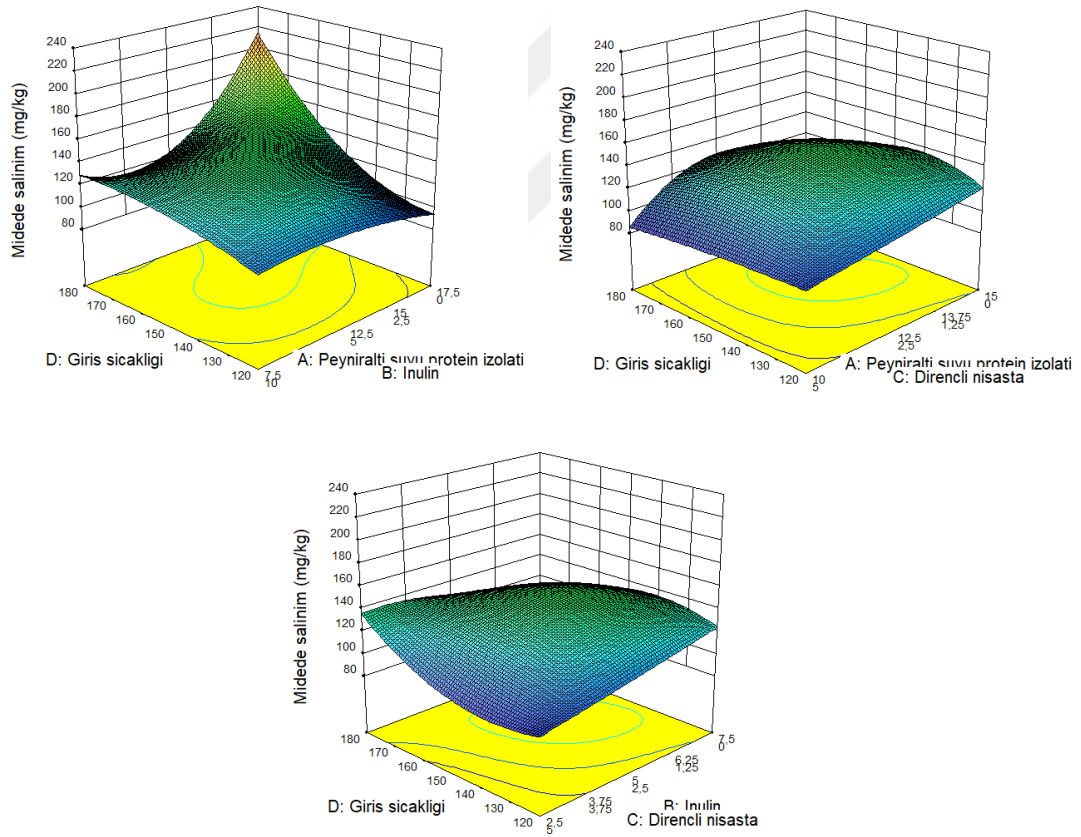
Çizelge 4.14. Kapsüllerin midede salınım değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve kapsüllerin midede salınım model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiki veriler

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri			
Model	17	20061.40	0.0003**			
AB	1	138.66	0.0087**			
AC	1	4100.95	0.0007**			
AD	1	30.20	0.0354*			
BC	1	2297.73	0.0010**			
BD	1	466.54	0.0061**			
CD	1	1000.80	0.0224*			
ABD	1	1317.73	0.0010**			
ACD	1	1784.78	0.0033**			
BCD	1	532.56	0.2121			
AD2	1	77.86	0.2417			
BD2	1	631.93	0.0101*			
CD2	1	261.60	0.0547			
ABD2	1	1440.56	0.0014**			
ACD2	1	100.89	0.1898			
BCD2	1	518.06	0.0154*			
Kalıntı	6	276.93				
Model uyumsuzluğu	3	201.15	0.2220			
Saf hata	3	75.78				
Toplam	23	20338.33				
Model	R ²	R ² _{dzl}	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Kuadratik-Lineer	0.986	0.948	-4.432	5.88	1.11x10^5	23.521

** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatu, B-İnulin, C-Dirençli nişasta, D-Giriş sıcaklığı

Püskürterek kurutma işleminin bağımsız değişkenlerinin statik gastrointestinal bağırsak ortamında salınım değerleri üzerine etkilerinin incelenebilmesi için elde edilen modeller kullanılarak kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil

4.7). Şekil 4.7 incelendiğinde PSP'nin IN interaksiyonunda sıcaklık arttıkça ve PSP'nin artıp IN'nin azalmasıyla midede salınımın arttığı, PSP'nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının azalıp DN oranının artması ve sıcaklığın artmasıyla midede salınımın azaldığı, IN'nin DN ile interaksiyonunda IN oranının azalıp DN oranının artması ve sıcaklığın azalmasıyla midede salınımın azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca genel olarak giriş sıcaklığı azaldıkça midede salınım da azalmıştır. Araştırmacılar yapmış oldukları çalışma sonucunda mikrokapsüllenmiş probiyotik hücrelerin mide ortamında hayatta kalmasını, inülinin gastrointestinal enzimler tarafından hidrolize karşı direncine, uzun zincirli inülinin düşük çözünürlüğüne ve tozun daha yavaş rehidrasyonuna bağlanabileceğini belirtmişlerdir (dos Santos vd. 2019). Bir başka çalışmada ayrı ayrı formülasyona ilave edilen farklı kaynaklardan elde edilen dirençli nişastalar (patates, pirinç ve mısır) ile maltodekstrin, peyniraltı suyu protein konsantratu ve D-mannoz kullanılarak probiyotik bakteri kapsüllenmiş ve gastrik ortamda mısır kaynaklı dirençli nişasta ile üretilen bakteri yüklü kapsüllerin canlılığını daha iyi koruduğu tespit edilmiştir (Muhammad vd. 2021).



Şekil 4.7. Kaplama materyallerinin oranının ve kurutma giriş sıcaklığının fitosterollerin midede salınım (mg/kg) değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri

4.3.3. Bağırsakta salınım değerlerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

Deneme desenine göre üretilen mikrokapsüllerinin midede salınım değerlerine ait sonuçlar Çizelge 4.15’de verilmiştir. Buna göre en yüksek bağırsakta salınım değerinin (325.39 mg/kg) 5 nolu (9.07 g PSP/100 mL saf su, 7.26 g IN/100 mL saf su, 3.66 g DN/100 mL saf su ve 120°C giriş sıcaklığı) deneme desenine göre elde edilen üründe; en düşük bağırsakta salınım değerinin (104.70 mg/kg) ise 24 nolu deneme desenine (6.13 g PSP/100 mL saf su, 10 g IN/100 mL saf su, 3.88 g DN/100 mL saf su ve 180°C giriş sıcaklığı) göre üretilen mikrokapsüllerde elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.15. Püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin bağırsakta salınım değerleri

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	Giriş sıcaklığı (°C)	β- sitosterol (mg/kg)	kamfesterol (mg/kg)	β- sitostanol (mg/kg)	Toplam
1	11.12	3.88	5	120	139.92	4.30	23.46	167.67
2	12.65	2.35	5	150	155.05	0	0	155.05
3	12.81	5.20	1.99	180	181.22	3.53	10.16	194.91
4	13.39	4.48	2.13	150	179.91	0	0	179.91
5	9.07	7.26	3.66	120	291.68	15.53	18.19	325.39
6	16.37	3.63	0	180	226.51	14.61	18.69	259.81
7	5.75	10.00	4.25	120	174.84	3.85	2.51	181.19
8	11.38	8.62	0	150	214.76	2.13	4.50	221.39
9	10.46	4.54	5	180	159.16	10.26	14.47	183.89
10	9.62	5.38	5	150	164.33	14.60	24.51	203.44
11	16.64	0.00	3.36	180	141.51	5.82	21.51	168.84
12	10.54	9.46	0	180	111.61	0	0	111.61
13	19.59	0.41	0	180	154.61	13.28	0	167.89
14	13.39	4.48	2.13	150	157.01	0	0	157.01
15	19.22	0.78	0	120	146.18	0	0	146.18
16	13.39	4.48	2.13	150	172.81	0	0	172.81
17	6.50	10	3.50	150	177.65	22.35	0	200.00
18	12.54	5.38	2.08	120	228.88	4.66	7.73	241.27
19	19.63	0.37	0	150	179.43	0	16.63	196.06
20	16.13	0	3.88	150	191.18	10.46	23.35	224.99
21	16.70	0	3.30	120	209.27	4.21	21.30	234.78
22	6.50	10	3.50	150	160.43	24.06	0	184.49
23	10.32	9.68	0	120	191.83	34.28	34.38	260.50
24	6.13	10.00	3.88	180	104.70	0	0	104.70

PSP; peyniraltı suyu protein izolatını, IN; inulini, DN ve dirençli nişastayı ifade etmektedir.

Püskürterek kurutma işleminde uygulanan bağımsız değişkenlerin fitosterol kapsüllerinin bağırsakta salınımı üzerine etkisi varyans analizi (ANOVA) tablosu yardımıyla belirlenmiştir (Çizelge 4.16). Çizelgede verilen ANOVA analizi sonuçları incelendiğinde, bağırsakta salınımın model ile uyumlu olduğu ($p<0.05$) model

uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı görülmüştür. Önerilen model denkleminin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.992 ve 0.951 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ANOVA sonuçlarına göre PSP x IN ve (PSP x IN) x (PSP – IN) interaksiyonlarının önemli seviyede ($p < 0.05$) etkili olduğu görülmüştür. Midede salınım için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.6).

$$BS \text{ (mg/kg)} = + 3040.11AB - 3296.97AB(A-B) \quad (4.6)$$

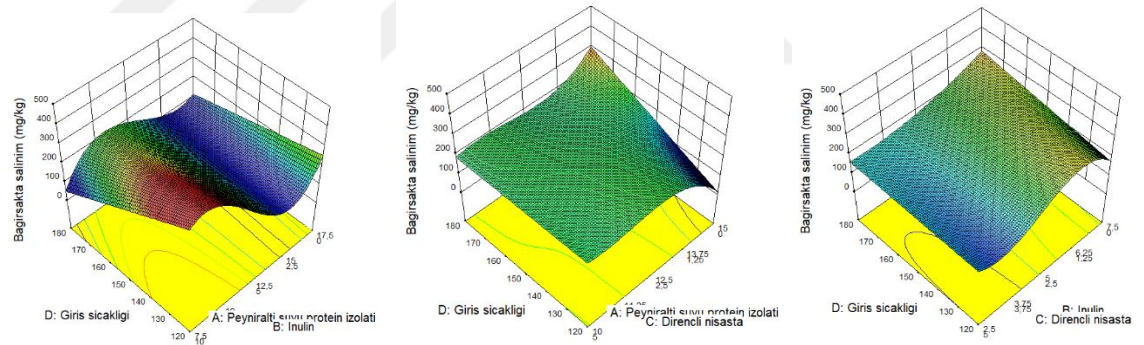
Çizelge 4.16. Kapsüllerin bağırsakta salınım değerleri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu ve kapsüllerin bağırsakta salınım model uygunluğunun test edilebilmesi için kullanılan istatistiki veriler

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri			
Model	19	54233.03	0.0034**			
AB	1	2064.29	0.0135*			
AC	1	1.58	0.9127			
AD	1	185.93	0.2741			
BC	1	1.08	0.9278			
BD	1	6.13	0.8295			
CD	1	7.83	0.8078			
ABC	1	0.15	0.9733			
ABD	1	8.64	0.7984			
ACD	1	8.96	0.7948			
BCD	1	11.19	0.7716			
AB(A-B)	1	2576.73	0.0092**			
AC(A-C)	1	0.28	0.9633			
BC(B-C)	1	24.80	0.6678			
ABCD	1	25.90	0.6611			
ABD(A-B)	1	2.72	0.8857			
ACD(A-C)	1	11.66	0.7670			
BCD(B-C)	1	5.73	0.8349			
Kalıntı	4	463.75				
Model uyumsuzluğu	1	68.78	0.5221			
Saf hata	3	394.97				
Toplam	23	54696.78				
Model	R ²	R ² _{dzl}	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Küçük-Lineer	0.992	0.951	-275.59	5.56	1.513*10 ⁷	22.578

** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatu, B-İnulin, C-Dirençli nişasta, D-Giriş sıcaklığı

Püskürterek kurutma işleminin bağımsız değişkenlerinin statik gastrointestinal bağırsak ortamında salınım değerleri üzerine etkilerinin incelenebilmesi için elde edilen

modeller kullanılarak kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.8). Şekil 4.8 incelendiğinde PSP'nin IN ile interaksiyonunda sıcaklık azaldıkça ve PSP'nin azalıp IN'nin artmasıyla bağırsakta salınımın arttığı, PSP'nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın artması ile bağırsakta salınımın arttığı, IN'nin DN ile interaksiyonunda IN oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın artmasıyla bağırsakta salınımın arttığı saptanmıştır. Ayrıca genel olarak giriş sıcaklığı azaldıkça büyük oranda bağırsakta salınım artış göstermiştir. Elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen kapsüllerde olduğu gibi püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin de bağırsak ortamında daha fazla salınım gösterdiği tespit edilmiştir. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda peyniraltı suyu proteininin, bağırsak ortamında farklı enzimler tarafından hızla hidrolize edilebildiği ve böylece peyniraltı suyu proteininin biyoaktif bileşenlerin bağırsakta kontrollü salınımı için uygun olduğu belirtilmiştir (Cirkovic Velickovic ve Stanic-Vucinic 2018; Wu vd. 2021). Yapılan bir çalışmada kaplama materyali olarak inülin kullanılarak 200°C giriş havası sıcaklığında püskürterek kurutma işlemi uygulanarak ksanton içeren mikrokapsüller üretilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller bağırsak ortamında hızlı bir salınım göstermiştir. Bunun nedeni olarak hidrofilik inülin matrisinin hidratlaşmaya başlayarak polimer zincirinin gevşediği ve en sonunda, mikrokapsüllerin bütünlüklerini kaybederek, ksantonun salım ortamında serbest kalması gösterilmiştir (Lim ve Siow 2017).



Şekil 4.8. Kaplama materyallerinin oranının ve kurutma giriş sıcaklığının fitosterollerin bağırsakta salınım (mg/kg) değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri

4.4. İki Farklı Enkapsülasyon Yönteminin Optimizasyonu ve Sonuçların Deneysel Doğrulanması

Fitosterol kapsülasyonunda kullanılan yöntemlerden biri olan elektropüskürtme işleminin optimizasyonunda bağımsız değişkenler olarak kullanılan üç farklı taşıyıcı materyalin (peyniraltı suyu protein izolati, inülin ve dirençli nişasta) oranı elde edilen mikrokapsüllerde midede salınımı minimize, bağırsakta salınımı ve enkapsülasyon etkinliğini ise maksimize edecek şekilde istenebilirlik fonksiyonu yaklaşımı (1'e en yakın olan) kullanılarak optimize edilmiştir. Programdan elde edilen çözümler arasından istenebilirlik değeri 0.782 olan (7.19 g PSP/100 mL saf su, 9.03 g IN/100 mL saf su ve

3.78 g DN/100 mL saf su) optimum işlem şartları olarak seçilmiştir. Ayrıca programın sunduğu tahminlenen değerler ile doğrulama çalışmaları sonucu elde edilen deneysel değerler kullanılarak hata payları hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Optimum koşullarda elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen fitosterol kapsüllerinin program tarafından tahminlenen ve deneysel verileri

Bağımlı değişkenler	Tahminlenen veriler	Deneysel veriler	Hata (%)
Enkapsülasyon etkinliği (%)	92.53	90.85	1.85
Midede salınım (mg/kg)	115.19	118.66	2.92
Bağırsakta salınım (mg/kg)	312.49	310.74	0.56

Fitosterol kapsülasyonunda kullanılan bir diğer yöntem olan püskürterek kurutma işlemidir. Optimum koşulların belirlenmesinde üç farklı taşıyıcı materyalin oranı ve giriş sıcaklığı parametreleri dikkate alınmış olup, elde edilen kapsüllerde midede salınımı minimum, bağırsakta salınımı ve enkapsülasyon etkinliğini maksimum olmasını sağlayan işlem koşulları optimize edilmiştir. Programdan elde edilen çözümler arasından istenebilirlik değeri 0.954 olanı (9.21 g PSP/100 mL saf su, 7.13 g IN/100 mL saf su, 3.66 g DN/100 mL saf su ve 120°C giriş sıcaklığı) optimum işlem şartları olarak seçilmiştir. Çalışmanın diğer basamağında programın sunduğu tahminlenen değerler ile doğrulama çalışmaları sonucu elde edilen deneysel değerler kullanılarak hata payları hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Optimum koşullarda püskürterek kurutma yöntemi ile elde edilen fitosterol mikrokapsüllerinin program tarafından tahminlenen ve deneysel verileri

Bağımlı değişkenler	Tahminlenen veriler	Deneysel veriler	Hata (%)
Enkapsülasyon etkinliği (%)	87.32	85.12	2.58
Midede salınım (mg/kg)	102.63	112.85	9.06
Bağırsakta salınım (mg/kg)	319.73	314.72	1.59

4.5. Fitosterol Kapsüllerinin Özellikleri

4.5.1. Partikül boyutu

$D_{[4,3]}$ hacim ağırlıklı ortalama çap olarak da ifade edilmekte olup, genellikle partikül sayısının önemsiz olduğu zamanlarda tercih edilmektedir. $D_{[3,2]}$ yüzey ağırlıklı ortalama çap, Sauter ortalama çapı olarak da tanımlanmaktadır. Bu değer aktif yüzeylere

sahip veya yüzey alanının önemli olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Açıklık da partikül dağılımının genişliğini gösteren bir değer olup, kurutma esnasında oluşan partikül boyut dağılımı ve partiküller arası ilişki tozun akabilirlik yeteneğini etkilemektedir (Durmuş ve Mercan 2021).

Tez kapsamında püskürterek kurutma optimizasyonunda uygulanan desene göre belirlenen denemelerin her birine parçacık boyutu dağılımı analizi yapılmıştır. Püskürterek kurutma yöntemiyle bileşik deneme desenine göre üretilen fitosterol kapsüllerinin parçacık boyutu dağılım sonuçları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Kapsüllerin $D_{[4,3]}$, $D_{[3,2]}$ ve açıklık değerleri sırasıyla 13.11-23.78 μm , 10.07-16.38 μm ve 1.25-1.74 μm olarak ölçülmüştür. Di Battista vd. (2015) fitosterollerin bağırsak misel fazına dahil edilmesini garanti etmek için gereken üst boyut sınırının 25 μm olduğunu belirtmişlerdir.

Açıklık değerinin 1.30'dan daha yüksek olması püskürterek kurutma işlemi sırasında daha fazla kırılmış parçacığın (düşük küresellik ve dışbükeylik) üretilebileceğinin göstergesi olduğu belirtilmiştir (Nikolova vd. 2015). Çalışma kapsamında elde edilen kapsüllerin açıklık değerlerinin belirtilen değerden yüksek olması partiküllerin düşük küresellik gösterdiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.19. Püskürterek kurutma yöntemiyle bileşik deneme desenine göre üretilen kapsüllerin parçacık boyut dağılımı (μm)

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	Giriş sıcaklığı (°C)	Açıklık	$D_{[4,3]}$	$D_{[3,2]}$
1	11.12	3.88	5	120	1.42±0.01	18.54±0.30	13.80±0.21
2	12.65	2.35	5	150	1.55±0.14	23.16±2.50	16.38±0.49
3	12.81	5.20	1.99	180	1.63±1.70	19.74±9.49	13.95±0.72
4	13.39	4.48	2.13	150	1.51±0.03	17.61±0.36	12.63±0.18
5	9.07	7.26	3.66	120	1.46±0.04	16.54±0.76	12.02±0.25
6	16.37	3.63	0	180	1.65±0.02	19.46±0.21	13.41±0.15
7	5.75	10.00	4.25	120	1.25±0.02	15.40±0.27	12.05±0.14
8	11.38	8.62	0	150	1.42±0.08	16.90±1.30	12.17±0.37
9	10.46	4.54	5	180	1.32±0.04	18.58±0.31	14.33±0.34
10	9.62	5.38	5	150	1.45±0.03	19.77±0.43	14.55±0.29
11	16.64	0.00	3.36	180	1.40±0.03	17.49±0.45	12.95±0.26
12	10.54	9.46	0	180	1.38±0.03	15.50±0.11	11.52±0.06

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.19'un devamı

Test	PSP (g/100 mL saf su)	IN (g/100 mL saf su)	DN (g/100 mL saf su)	Giriş sıcaklığı (°C)	Açıklık	D _[4,3]	D _[3,2]
13	19.59	0.41	0	180	1.63±0.05	19.23±0.64	12.78±0.19
14	13.39	4.48	2.13	150	1.48±0.06	17.67±0.24	12.77±0.26
15	19.22	0.78	0	120	1.46±0.03	16.19±0.27	11.70±0.19
16	13.39	4.48	2.13	150	1.42±0.02	16.17±0.27	12.02±0.13
17	6.50	10	3.50	150	1.36±0.03	17.60±0.23	13.27±0.24
18	12.54	5.38	2.08	120	1.41±0.03	16.49±0.16	12.36±0.24
19	19.63	0.37	0	150	1.55±0.03	19.99±0.77	14.06±0.57
20	16.13	0	3.88	150	1.57±0.12	20.94±0.59	14.62±0.53
21	16.70	0	3.30	120	1.74±0.15	22.53±2.21	13.94±0.35
22	6.50	10	3.50	150	1.65±0.09	22.81±0.27	15.63±0.68
23	10.32	9.68	0	120	1.39±0.01	13.11±0.23	10.07±0.15
24	6.13	10.00	3.88	180	1.71±0.22	23.78±3.26	15.29±0.58

Çizelge 4.20'de verilen ANOVA analiz sonuçlarına göre, D_[4,3] değerinin model ile uyumlu olduğu ($p < 0.05$) model uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı belirlenmiştir. Bileşik desene göre oluşturulup üretilen kapsüllerin D_[4,3] değerleri üzerine IN x GS interaksiyonunun istatistiki açıdan önemli ($p < 0.01$) olduğu tespit edilmiştir. Model denklemin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.526 ve 0.395 olarak tespit edilmiştir. D_[4,3] değeri için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.7).

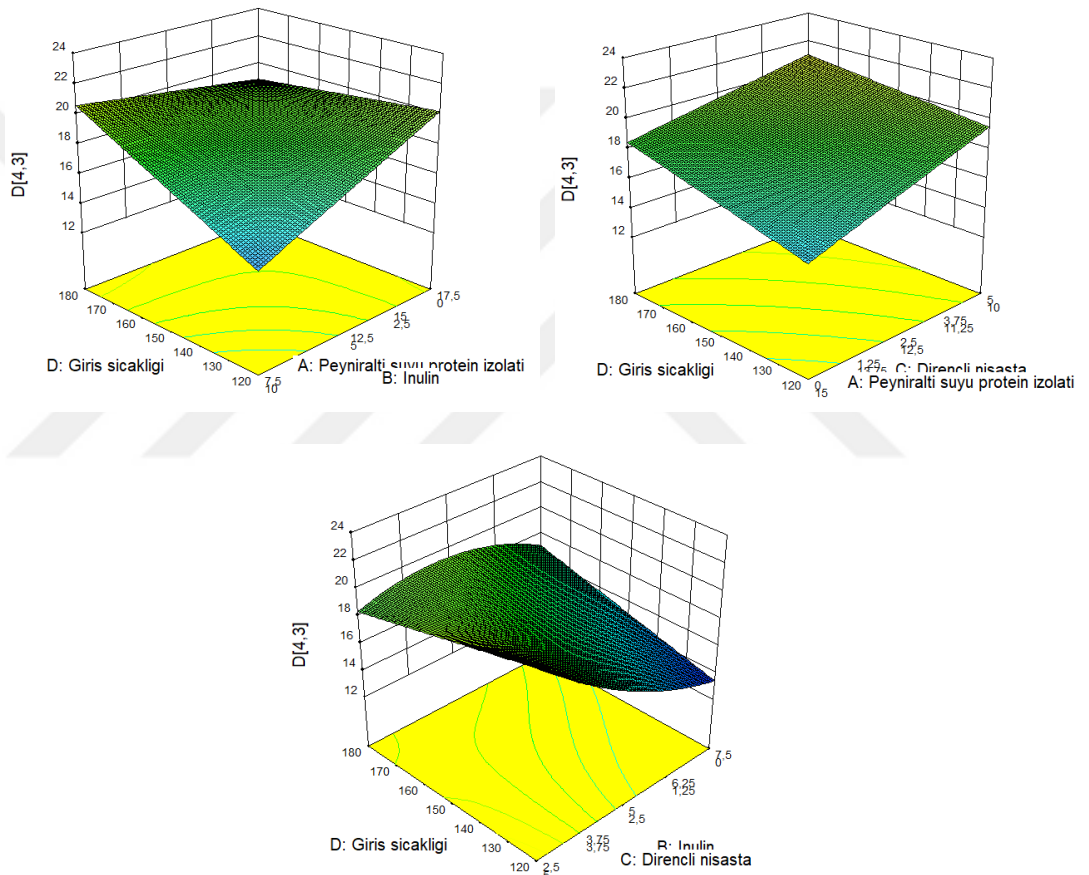
$$D_{[4,3]} (\mu m) = 5.27BD \quad (4.7)$$

Çizelge 4.20. Bileşik (combined optimal custom) deneme deseni kullanılarak püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin D_[4,3] değeri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri
Model	5	89.02	0.0129*
AD	1	0.21	0.8320
BD	1	36.96	0.0100**
CD	1	2.12	0.4995
Kalıntı	18	80.17	
Model uyumsuzluğu	15	65.15	0.6396
Saf hata	3	15.01	
Toplam	23	169.19	
Model	R^2	$R^2_{döl}$	Pred- R^2
Lineer-Lineer	0.526	0.395	-0.0344
	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
	11.38	175	8.200

** $p<0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p<0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatu, B-İnulin, C-Dirençli nişasta, D-Giriş sıcaklığı

Kaplama materyallerinin kombinasyonunun kapsüllerin $D_{[4,3]}$ değerleri üzerine etkilerinin incelenebilmesi amacıyla elde edilen modeller kullanılarak 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.9). Şekil 4.9 incelendiğinde PSP'nin IN ile interaksiyonunda sıcaklık azaldıkça ve PSP'nin azalıp IN'nin artmasıyla $D_{[4,3]}$ değerinin arttığı, PSP'nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın azalması ile $D_{[4,3]}$ değerleri azaldığı, IN'nin DN ile interaksiyonunda IN oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın azalmasıyla $D_{[4,3]}$ değerinin azaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.9. Kaplama materyallerinin kombinasyonunun ve kurutma giriş sıcaklığının kapsüllerin $D_{[4,3]}$ değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri

Çizelge 4.21’de verilen ANOVA analiz sonuçlarına göre, $D_{[3,2]}$ değerinin model ile uyumlu olduğu ($p<0.05$) model uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı belirlenmiştir. Bileşik desene göre oluşturulup üretilen kapsüllerin $D_{[3,2]}$ değerleri üzerine IN x GS interaksiyonun istatistiki açıdan önemli ($p<0.05$) olduğu tespit edilmiştir. Model denklemin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.625 ve 0.521 olarak tespit edilmiştir. $D_{[3,2]}$

değeri için istatistiksel olarak önemli varyasyon kaynakları kullanılarak aşağıda verilen model eşitliği elde edilmiştir (4.8).

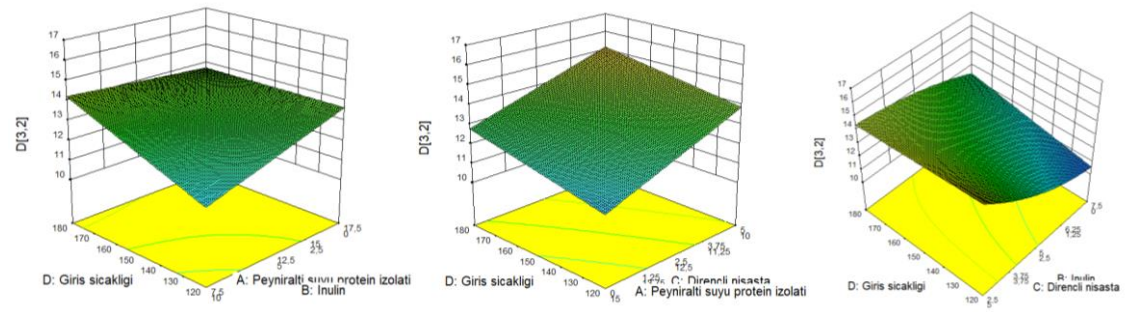
$$D_{[3,2]} (\mu\text{m}) = 2.17BD \quad (4.8)$$

Çizelge 4.21. Bileşik (combined optimal custom) deneme deseni kullanılarak püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin $D_{[3,2]}$ değeri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri
Model	5	30.67	0.0020**
AD	1	0.034	0.8568
BD	1	6.27	0.0234*
CD	1	0.045	0.8357
Kalıntı	18	18.40	
Model uyumsuzluğu	15	15.30	0.5850
Saf hata	3	3.10	
Toplam	23	49.07	
Model	R^2	$R^2_{döl}$	Pred- R^2
Lineer-Lineer	0.625	0.521	0.307
	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
	7.62	34.01	9.814

** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatu, B-İnulin, C-Dirençli nişasta, D-Giriş sıcaklığı

Kaplama materyallerinin kombinasyonunun kapsüllerin $D_{[3,2]}$ değerleri üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla elde edilen modeller kullanılarak 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.10). Şekil 4.10 incelendiğinde $D_{[4,3]}$ sonuçlarıyla benzer veriler elde edilmiş olup, PSP'nin IN ile interaksiyonunda sıcaklık azaldıkça ve PSP'nin azalıp IN'nin artmasıyla $D_{[3,2]}$ değerinin azaldığı, PSP'nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın azalması ile $D_{[3,2]}$ değerinin azaldığı, IN'nin DN ile interaksiyonunda IN oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın azalmasıyla $D_{[3,2]}$ değerinin azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Kaplama materyallerinin kombinasyonunun ve kurutma giriş sıcaklığının kapsüllerin $D_{[3,2]}$ değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri

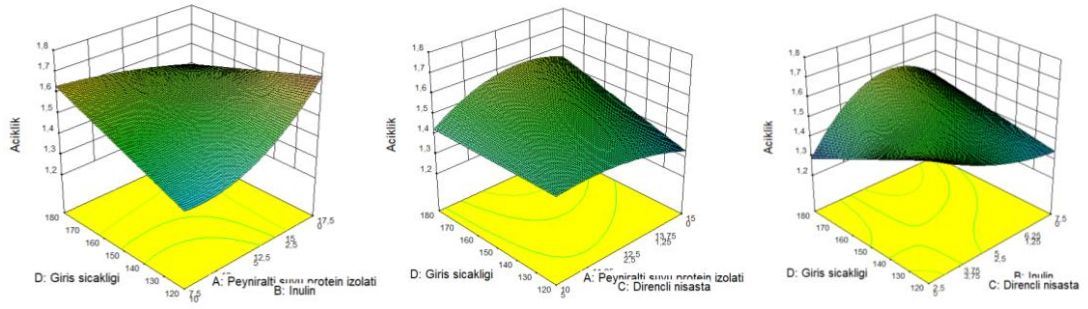
Çizelge 4.22’de verilen ANOVA analiz sonuçlarına göre, açıklık değerinin model ile uyumlu olduğu ($p < 0.05$) model uyumsuzluğunun istatistiki açıdan önemli olmadığı belirlenmiştir. Bileşik desene göre oluşturulup üretilen kapsüllerin açıklık değerleri üzerine herhangi bir parametrenin istatistiki açıdan önemli ($p > 0.05$) olmadığı tespit edilmiştir. Model denklemin R^2 ve $R^2_{döl}$ değerleri sırasıyla 0.735 ve 0.491 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.22. Bileşik (combined optimal custom) deneme deseni kullanılarak püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen kapsüllerin açıklık değeri üzerine kaplama materyallerinin etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon kaynakları	SD	Kareler toplamı	p değeri			
Model	11	0.27	0.0351*			
AB	1	8.097x10-3	0.3386			
AC	1	0.020	0.1401			
AD	1	0.017	0.1751			
BC	1	0.021	0.1327			
BD	1	9.216x10-3	0.3085			
CD	1	0.010	0.2893			
ABD	1	9.093x10-3	0.3116			
ACD	1	1.308x10-3	0.6958			
BCD	1	0.025	0.1052			
Kalıntı	12	0.098				
Model uyumsuzluğu	9	0.051	0.8981			
Saf hata	3	0.047				
Toplam	23	0.37				
Model	R ²	R ² _{dzl}	Pred-R ²	CV %	PRESS	Yeterli kesinlik
Kuadratik-Lineer	0.735	0.491	-0.177	6.05	0.43	7.119

** $p < 0.01$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, * $p < 0.05$ seviyesinde istatistiki açıdan önemli, A-Peyniraltı suyu protein izolatu, B-Inulin, C-Dirençli nişasta, D-Giriş sıcaklığı

Kaplama materyallerinin kombinasyonunun kapsüllerin açıklık değerleri üzerine etkilerinin incelenbilmesi amacıyla elde edilen modeller kullanılarak 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.11). Şekil 4.11 incelendiğinde $D_{[4,3]}$ sonuçlarıyla benzer veriler elde edilmiş olup, PSP’nin IN ile interaksiyonunda sıcaklık azaldıkça ve PSP’nin azalıp IN’nin artmasıyla açıklık değerinin azaldığı, PSP’nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın azalması ile açıklık değerinin azaldığı, IN’nin DN ile interaksiyonunda IN oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın azalmasıyla açıklık değerinin azaldığı belirlenmiştir.

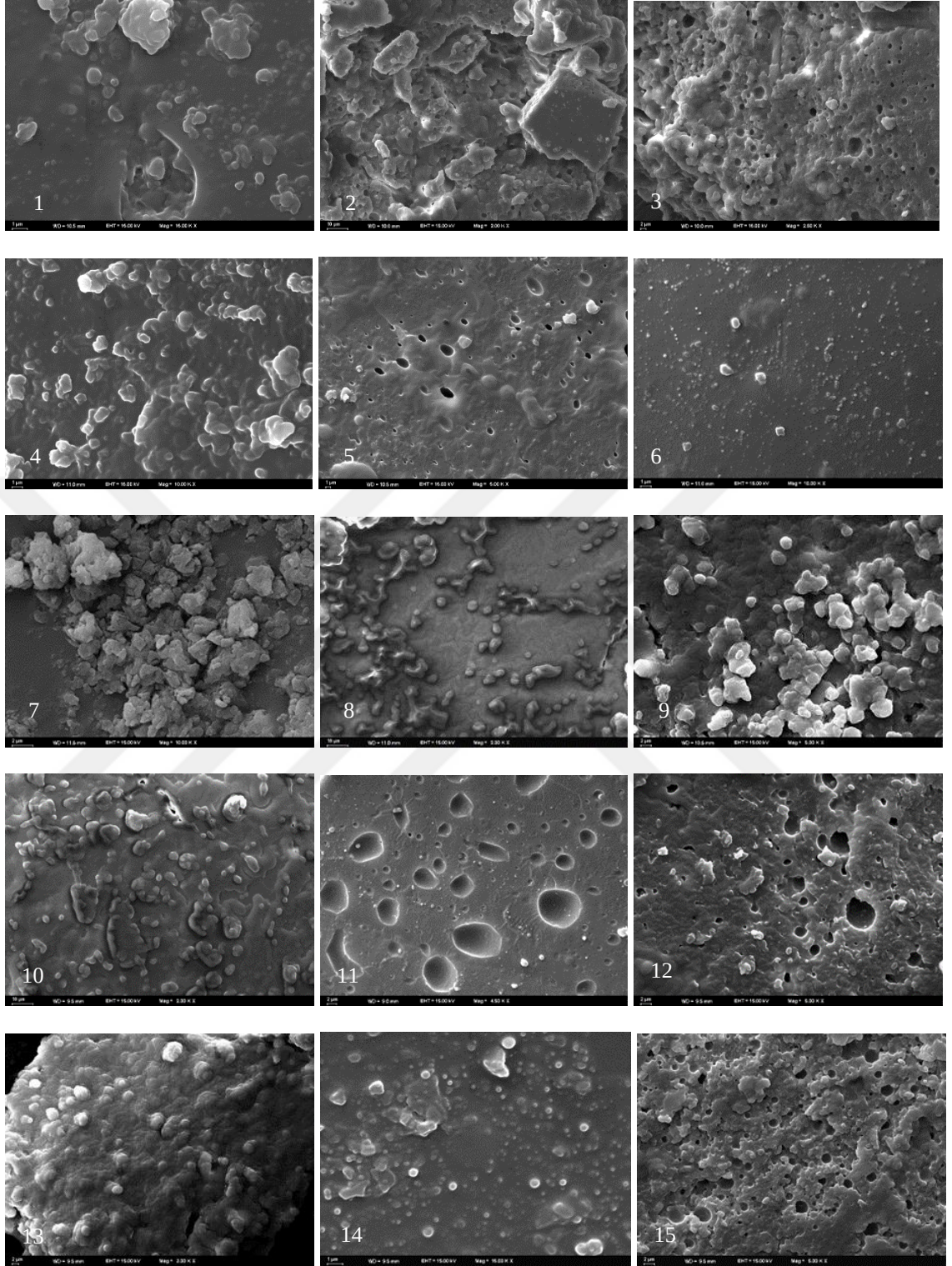


Şekil 4.11. Kaplama materyallerinin kombinasyonunun ve kurutma giriş sıcaklığının kapsüllerin açıklık değerleri üzerine etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafikleri

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen püskürterek kurutma işleminde şişme olgusunun bir sonucu olarak ortalama hacim parçacık boyutunun arttığı ve ayrıca bu koşullar altında kuruma, tipik partikül büzülmesi meydana gelmeden aniden gerçekleşebilmektedir (Di Battista vd. 2017; Drusch ve Schwarz 2006; Tonon vd. 2011)

4.5.2. SEM analiz sonuçları

Şekil 4.12’de, karışım desenine göre elektropüskürtme yöntemiyle üretilen fitosterol kapsüllerinin morfolojisi gösterilmektedir. Çalışma sonucunda elde edilen kapsüllerin küresel şekillere sahip olduğu ve kapsüller arasında kümelenmeler olduğu görülmüştür (Şekil 4.12). Genel olarak, kapsüllerin partikül boyutu 0.199 ile 3.984 μm arasında ölçülmüştür. Kapsüllenmiş parçacıklar, boyut genişliği 0.2 ile 5000 μm arasında olduğunda “mikrokapsül”, ölçek 5000 μm ’den büyük olduğunda “makrokapsül” ve 1.0 μm altında “nanokapsül” olarak adlandırılmaktadır (Akhavan vd. 2018). Ayrıca Fitosterollerin bağırsak misel fazına dahil edilmesini garanti etmek için gereken üst boyut sınırının 25 μm olduğu bildirilmiştir (Di Battista vd. 2015). Yüksek peynir altı suyu protein izolatu içeriğine sahip emülsiyonların yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle (test 6, 11 ve 14), elektropüskürtme jeti kararsız hale gelmiş ve farklı boyutlarda parçacıklar üretildiği düşünülmektedir. Nitekim, Pérez-Masiá vd. (2015) da benzer bulgular elde etmişlerdir. Ayrıca peynir altı suyu protein oranı yüksek örneklerde partikül boyutunun daha düşük olduğu, inülin ve dirençli nişasta ilavesi ile partikül boyutunun arttığı belirlenmiştir. Elektropüskürtme işleminde çözücünün partikül şekilleri üzerindeki etkisini araştıran bir çalışmada, gliserol ile hazırlanan peynir altı suyu proteini konsantresi ile kaplanan kapsüllerin yuvarlak ve pürüzsüz olduğu bildirilmiştir (López-Rubio ve Lagaron 2012).



Şekil 4.12. Elektropüskürtme işlemi ile karışım desenine göre üretilen fitosterol kapsüllerinin (test 1-15) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

4.6. Farklı Depolama Koşullarının Fitosterol Kapsüllerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

Tezin amaçlarından biri de sabit yağ içeren fitosterol kapsüllerinin depolanma stabilitelerinin belirlenmesidir. Bu amaçla her iki yöntemle üretilen toz ürünler 2 farklı sıcaklıkta (4 ve 25 °C) 60 gün süreyle depolanmıştır. Depolamanın 0., 15., 30. ve 60. günlerinde nem, su aktivitesi, peroksit, p-anisidin ve hekzanal analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen sonuçlara varyans ve Duncan çoklu karşılaştırma testleri uygulanarak enkapsülasyon yöntemi ve depolama süresine bağlı olarak belirlenen istatistiksel farklılıklar ortaya konmuştur.

4.6.1. İki farklı yöntemle üretilen fitosterol kapsüllerinin nem ve su aktivitesi değerlerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi

Toz ürünlerin nem ve su aktivitesi değerleri depolama süresince stabilitelerinin takibi açısından oldukça önem taşımaktadır. Yüksek nem içeriği ve su aktivitesi, mikrobiyal gelişime ve topaklanmaya yol açarak fiziksel ve kimyasal stabilite ile genel kabul edilebilirliği etkilemektedir (Goyal vd. 2015). Genel olarak, $a_w < 0.6$ olan gıdaların mikrobiyolojik olarak stabil olduğu kabul edilmekte ve herhangi bir bozulma meydana gelirse, bu mikroorganizmalardan ziyade kimyasal reaksiyonlardan kaynaklandığı belirtilmektedir (Quek vd. 2007). Tez kapsamında iki farklı yöntemle elde edilen fitosterol kapsüllerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak nem değerleri ve su aktivitesi değerlerinin değişimi Çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.23. İki farklı yöntem ile elde edilen kapsüllerin nem ve a_w değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi

Kapsülasyon yöntemi	Depolama sıcaklığı	Depolama süresi (gün)	Nem (%)	a_w
Elektropüskürtme	4°C	0	5.77±0.13	0.28±0.00
		15	6.69±0.05	0.29±0.00
		30	6.56±0.37	0.32±0.01
		60	6.89±0.01	0.39±0.01
	25°C	0	5.77±0.13	0.28±0.00
		15	6.72±0.10	0.30±0.01
		30	7.17±0.04	0.36±0.00
		60	7.21±0.01	0.41±0.00
Püskürterek kurutma	4°C	0	7.04±0.64	0.32±0.00
		15	7.20±0.38	0.29±0.02
		30	7.20±0.05	0.30±0.01
		60	8.19±0.29	0.36±0.00
	25°C	0	7.04±0.64	0.32±0.00
		15	7.72±0.75	0.35±0.06
		30	8.35±1.04	0.39±0.01
		60	8.48±0.24	0.40±0.00

Elde edilen sonuçlara göre, kapsüllerinin nem ve su aktivitesi değerlerinin depolama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği, nem değerinin elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen tozlar için %5.77-7.21 arasında, su aktivitesi değerinin de 0.28 ile 0.41 arasında; püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen tozların nem değerlerinin %7.04-8.48 arasında, su aktivitesi değerlerinin de 0.32-0.40 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Biberiye yağının kapsüllendiği bir çalışmada inülin içeren parçacıkların diğerlerinden daha hızlı kuruyarak suyun difüzyonunu ve buharlaşmasını engelleyen bir kabuğun hızla oluşmasına neden olduğunu ve buna bağlı olarak da nem değerlerinin artış gösterdiği bildirilmiştir (de Barros Fernandes vd. 2014). Ayrıca bu durumun inulinin kuruduktan hemen sonra partiküllerin işlenmesi sırasında ortam nemine kolayca bağlanan çok sayıda hidrofilik gruba sahip olduğundan kaynaklanabileceği de bildirilmiştir (do Carmo vd. 2019; Singh ve Dixit 2014). İki farklı yöntemle elde edilen kapsüllerin depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak nem içeriği ve su aktivitesi değerlerinin ortalamalarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.24'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kapsülasyon yöntemi, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin nem içeriği üzerinde; kapsülasyon yöntemi, depolama sıcaklığı, depolama süresi ile kapsülasyon yöntemi x depolama sıcaklığı, kapsülasyon yöntemi x depolama süresi ve depolama sıcaklığı x depolama süresi etkileşimlerinin a_w üzerine istatistikî açıdan önemli derecede ($p<0.05$) etkisinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.24. Toz örneklerin depolamaya bağlı nem ve a_w değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	Nem			a_w		
	SD	KO	F	SD	KO	F
Y	1	8.90	48.75**	1	0.001	3.36
S	1	1.05	5.75*	1	0.007	25.58**
Z	3	2.35	12.89**	3	0.012	40.50**
Y x S	1	0.12	0.67	1	0.002	6.36*
Y x Z	3	0.14	0.78	3	0.001	4.48*
S x Z	3	0.27	1.49	3	0.001	4.55*
Y x S x Z	3	0.05	0.26	3	0.0003	0.84
Hata	16	0.18		16	0.0003	

(*), $p<0.05$ seviyesinde; (**), $p<0.01$, seviyesinde farklılık ifade etmektedir. Kapsülasyon Yöntemi (Y), Depolama Sıcaklığı (S), Depolama Süresi (Z) kısaltmalarıyla belirtilmiştir.

Elde edilen fitosterol kapsüllerinin nem ve a_w değerlerine ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.25'te verilmiştir. 4 ve 25 °C'de depolanan örneklerinin nem değerleri sırasıyla %6.94 ve 7.31; a_w değerleri ise 0.32 ve 0.35 olarak belirlenmiştir. Elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemleriyle elde edilen kapsüllerin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak nem değerleri sırasıyla %6.60 ve 7.65; a_w değerleri ise sırasıyla 0.33 ve 0.34 olarak tespit edilmiştir. Nem değerleri depolama başlangıcında %6.40, depolama sonunda %7.69 olarak belirlenmiştir.

Depolama başlangıcında 0.31 olarak belirlenen su aktivitesi değerleri de depolama sonunda 0.39'a yükselmiştir.

Çizelge 4.25. Toz örneklerin depolamaya bağlı nem ve a_w değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Kapsülasyon yöntemi		Elektropüskürtme	Püskürterek kurutma
		nem	a_w
Depolama sıcaklığı	4°C	6.597±0.138 ^a	7.652±0.182 ^b
	25°C	6.943±0.175 ^a	7.306±0.233 ^a
Depolama süresi	0. gün	6.404±0.270 ^b	7.081±0.195 ^a
	15. gün	7.081±0.195 ^a	7.320±0.285 ^a
	30. gün	7.320±0.285 ^a	7.693±0.255 ^a
	60. gün	7.693±0.255 ^a	7.900±0.207 ^a

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $p<0.05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

4.6.2. İki farklı yöntemle üretilen fitosterol kapsüllerinin peroksit değerlerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi

Peroksit değeri, sıvı ve katı yağların birincil oksidasyon ürünü olan hidroperoksit miktarını belirlemek için kullanılan bir göstergedir (Gotoh ve Wada 2006). Peroksitler, lezzetin bozulmasında önemli bir etki göstermezken, yağlara özgü acılaşmış koku ve lezzeti oluşturan aldehit, keton, asit, hidrokarbon ve epoksi asitler gibi oksidasyon ürünlerine parçalanmasına neden olmaktadır (Nuray 2019). Çalışma kapsamında iki farklı yöntemle elde edilen toz örneklerin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak peroksit değerlerinin değişimi Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. Elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen kapsüllerin peroksit değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi

Kapsülasyon yöntemi	Depolama sıcaklığı	Depolama süresi (gün)	Peroksit değeri (mEq peroksit/kg örnek)
Elektropüskürtme	4°C	0	23.59±4.46
		15	48.31±6.01
		30	64.32±5.41
		60	67.45±2.47
	25°C	0	23.59±4.46
		15	42.72±0.79
		30	76.21±0.22
		60	78.49±7.29
Püskürterek kurutma	4°C	0	0.80±0.00
		15	1.24±0.06
		30	1.72±0.17
		60	2.68±0.40
	25°C	0	0.80±0.00
		15	1.60±0.00
		30	2.39±0.00
		60	3.20±0.00

Elde edilen sonuçlara göre, kapsüllerin peroksit değerlerinin depolama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği, bu değerlerin elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen tozlar için %23.59-78.49 arasında, püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen tozların peroksit değerlerinin %0.80-3.20 arasında değiştiği görülmektedir. Bitkisel yağların peroksit değerlerinin maksimum 10 mEq peroksit/kg yağ olduğunda yenilebilir ve güvenli olarak kabul edilmektedir (Hanmoungjai vd. 2000). Bu bağlamda sonuçlar püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen tozların kabul edilebilir ancak elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen tozların kabul edilebilir olmadığını göstermektedir. Ayrıca pirinç kepeği yağı, yalnızca yağ asidi ve tokoferol değil aynı zamanda gama-orizanol içerdiğinden dolayı yüksek oksidatif stabiliteye sahiptir (Chotimarkorn ve Silalai 2008; Nyström vd. 2005; Xu vd. 2001). Ancak elektropüskürtme işlemi ile üretilen tozların depolamanın ilk gününden itibaren peroksit ve hekzanal değerlerinin yüksek olmasının sebebi olarak işlem süresinin uzun olmasına bağlı olarak havadaki oksijene uzun süre maruz kalan enkapsüle edilmeyen yağın oksidasyonuna neden olduğu düşünülmektedir. Nitekim García-Moreno vd. (2016) balık yağını elektroğirme yöntemiyle kapsüllemiş ve elde ettiği kapsüllerin peroksit değerlerinin yüksek olduğunu tespit etmiştir. Oksidasyonun engellenmesi amacıyla işlem süresinin kısa tutulması ve inert bir ortam gazıyla çalışılması önerisinde bulunmuşlardır. İki farklı yöntemle elde edilen kapsüllerin depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak peroksit değerlerinin ortalamalarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.27’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kapsülasyon yöntemi, depolama süresi, kapsülasyon yöntemi x depolama süresi, depolama sıcaklığı x depolama süresi ve kapsülasyon yöntemi x depolama sıcaklığı x depolama süresi etkileşimlerinin peroksit değerleri üzerinde istatistikî açıdan önemli derecede ($p<0.05$) etkisinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.27. Toz örneklerin depolamaya bağlı peroksit değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Y	1	21038.70	2037.48**
S	1	44.61	4.32
Z	3	1159.50	112.29**
Y x S	1	31.13	3.01
Y x Z	3	1001.09	96.95**
S x Z	3	38.27	3.71*
Y x S x Z	3	34.91	3.38*
Hata	16	10.33	

(*), $p<0.05$ seviyesinde; (**) $p<0.01$, seviyesinde farklılık ifade etmektedir. Kapsülasyon Yöntemi (Y), Depolama Sıcaklığı (S), Depolama Süresi (Z) kısaltmalarıyla belirtilmiştir.

Farklı yöntemlerle elde edilen fitosterol kapsüllerinin peroksit değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.28’de verilmiştir. Elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemleriyle elde edilen kapsüllerin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak peroksit değerleri sırasıyla 53.08 ve 1.80 mEq

peroksit/kg örnek olarak tespit edilmiştir. 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerinin peroksit değerleri sırasıyla 26.26 ve 28.62 mEq peroksit/kg örnek olarak belirlenmiştir. Depolama sıcaklığının toz örneklerin peroksit değeri üzerine istatistiki açıdan önemli olmadığı ($p>0.05$) belirlenmiştir. Peroksit değerlerinin depolama boyunca artış gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.28. Toz örneklerin depolamaya bağlı peroksit değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Kapsülasyon yöntemi	Elektropüskürtme	Püskürterek kurutma		
	53.084±5.374 ^a	1.802±0.215 ^b		
Depolama sıcaklığı	4°C	25°C		
	26.262±7.140 ^a	28.623±8.089 ^a		
Depolama süresi	0. gün	15. gün	30. gün	60. gün
	12.194±4.388 ^c	23.465±8.406 ^b	36.159±13.008 ^a	37.953±13.357 ^a

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $p<0.05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

4.6.3. İki farklı yöntemle üretilen fitosterol kaspüllerinin p-anisidin değerlerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi

p-anisidin değer testi ile de triasilgliserollerdeki yüksek moleküler ağırlıklı doymuş ve doymamış karbonil bileşiklerinin ölçülerek ikincil oksidasyon ürün miktarı belirlenmektedir (Moigradean vd. 2012; Muik vd. 2005). İki farklı yöntemle elde edilen toz ürünlerin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak p-anisidin değerlerinin değişimi Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. İki farklı yöntemle elde edilen kapsüllerin p-anisidin değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi

Kapsülasyon yöntemi	Depolama sıcaklığı	Depolama süresi (gün)	p-anisidin değeri
Elektropüskürtme	4°C	0	1.08±0.04
		15	1.50±0.01
		30	1.64±0.03
		60	2.27±0.01
	25°C	0	1.08±0.04
		15	2.75±0.03
		30	5.26±0.01
		60	5.38±0.02
Püskürterek kurutma	4°C	0	3.85±0.25
		15	4.09±0.13
		30	3.88±0.18
		60	3.70±0.20
	25°C	0	3.85±0.25
		15	4.88±0.64
		30	3.76±0.33
		60	4.38±0.16

Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen tozların p-anisidin değerlerinin depolama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği ve bu değerlerin 1.08-5.38 arasında, püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen tozların p-anisidin değerlerinin 3.85-4.88 arasında değiştiği gözlenmiştir. İki farklı yöntemle elde edilen kapsüllerin depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak p-anisidin değerlerinin ortalamalarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.27’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kapsülasyon yöntemi, depolama sıcaklığı, depolama süresi, kapsülasyon yöntemi x depolama sıcaklığı, kapsülasyon yöntemi x depolama süresi, depolama sıcaklığı x depolama süresi ve kapsülasyon yöntemi x depolama sıcaklığı x depolama süresi interaksiyonlarının p-anisidin değerleri üzerinde istatistiki açıdan önemli derecede ($p<0.01$) etkisinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.30. Toz örneklerin depolamaya bağlı p-anisidin değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Y	1	17.07	360.23**
S	1	9.88	208.53**
Z	3	3.15	66.39**
Y x S	1	6.45	136.05**
Y x Z	3	3.35	70.75**
S x Z	3	1.49	31.42**
Y x S x Z	3	1.39	29.41**
Hata	15	0.05	

(*), $p<0.05$ seviyesinde; (**) $p<0.01$, seviyesinde farklılık ifade etmektedir. Kapsülasyon Yöntemi (Y), Depolama Sıcaklığı (S), Depolama Süresi (Z) kısaltmalarıyla belirtilmiştir.

Farklı yöntemlerle elde edilen tozların p-anisidin değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.28’de verilmiştir. Elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemleriyle elde edilen kapsüllerin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak p-anisidin değerleri sırasıyla 2.615 ve 4.075 olarak tespit edilmiştir. 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerinin peroksit değerleri sırasıyla %26.26 ve 28.62 olarak belirlenmiştir. Depolama sıcaklığının toz örneklerin peroksit değeri üzerine istatistiki açıdan önemli olmadığı ($p>0.05$) belirlenmiştir. Peroksit değerleri depolama başlangıcında 12.19 mEq peroksit/kg örnek, depolama sonunda 37.95 mEq peroksit/kg örnek olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.31. Toz örneklerin depolamaya bağlı p-anisidin değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Kapsülasyon yöntemi	Elektropüskürtme	Püskürterek kurutma		
	2.615±0.428 ^b	4.075±0.072 ^a		
Depolama sıcaklığı	4°C	25°C		
	2.789±0.316 ^b	3.901±0.344 ^a		
Depolama süresi	0. gün	15. gün	30. gün	60. gün
	2.540±0.565 ^c	3.173±0.441 ^b	3.721±0.500 ^a	3.946±0.424 ^a

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $p<0.05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

4.6.3. İki farklı yöntemle üretilen fitosterol kapsüllerinin hekzanal değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi

Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen tozların depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak hekzanal değerlerinin değişimi Çizelge 4.29’da verilmiştir. Püskürterek kurutma yöntemiyle elde edilen tozlarda depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak hekzanal oluşumu gözlenmemiştir.

Çizelge 4.32. Elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen kapsüllerin hekzanal değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişimi

Depolama sıcaklığı	Depolama süresi (gün)	Hekzanal (alan)
4°C	0	0.00±0.00
	15	3294.50±96.52
	30	12646.50±148.14
	60	16393.00±189.50
25°C	0	0.00±0.00
	15	13230.00±180.31
	30	34162.00±1821.51
	60	187402.00±87.68

Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen tozların hekzanal değerlerinin 0-187402 alan arasında değiştiği gözlenmiştir. İki farklı yöntemle elde edilen kapsüllerin depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak hekzanal değerlerinin ortalamalarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.30’da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kapsülasyon yöntemi, depolama sıcaklığı, depolama süresi, kapsülasyon yöntemi x depolama sıcaklığı, kapsülasyon yöntemi x depolama süresi, depolama sıcaklığı x depolama süresi ve kapsülasyon yöntemi x depolama sıcaklığı x depolama süresi etkileşimlerinin hekzanal değerleri üzerinde istatistikî açıdan önemli derecede ($p<0.01$) etkisinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.33. Toz örneklerin depolamaya bağlı hekzanal değerlerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynakları	SD	KO	F
Y	1	89196	10416.3**
S	1	51238	5983.49**
Z	3	43595	5091.03**
Y x S	1	51238	5983.49**
Y x Z	3	43595	5091.03**
S x Z	3	32597	3806.66**
Y x S x Z	3	32597	3806.66**
Hata	15	85632	

(*), $p < 0.05$ seviyesinde; (**) $p < 0.01$, seviyesinde farklılık ifade etmektedir. Kapsülasyon Yöntemi (Y), Depolama Sıcaklığı (S), Depolama Süresi (Z) kısaltmalarıyla belirtilmiştir.

Toz ürünlerin hekzanal değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.31’de verilmiştir. 4 ve 25 °C’de depolanan örneklerinin hekzanal değerleri sırasıyla 4041.75 ve 29349.25 alan olarak belirlenmiştir. Elektropüskürtme ve püskürterek kurutma yöntemleriyle elde edilen kapsüllerin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak hekzanal değerleri sırasıyla 33391 ve 0 olarak tespit edilmiştir. Hekzanal değerleri depolama başlangıcında 0 iken, depolama sonunda 50948.75 olarak ölçülmüştür. Sharma vd. (2022) soya fasulyesi, ayçiçeği, hindistancevizi, hardal, pirinç kepeği ve hurma yağının oksidatif acılaşıma parametreleri belirlenmiş ve bu parametreler ile hekzanal konsantrasyonu arasında Pearson korelasyon analizi yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda hekzanal konsantrasyonunun peroksit değerleriyle pozitif yönde daha yakından ilişkili olduğunu tespit etmişlerdir. Çizelge 4.22’de belirtildiği gibi elektropüskürtmeyle üretilen tozların peroksit değerlerinin püskürterek kurutmaya elde edilen tozlara kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle püskürterek kurutmaya elde edilen tozlarda hekzanala rastlanmazken elektropüskürtme yöntemiyle üretilen tozlarda hekzanal değerlerinin de oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca peroksit, p-anisidin ve hekzanal verileri değerlendirildiğinde püskürterek kurutmaya üretilen tozların oksidasyon stabilitesinin elektropüskürtmeyle üretilen tozlara kıyasla çok daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.34. Toz örneklerin depolamaya bağlı hekzanal değerlerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Kapsülasyon yöntemi	Elektropüskürtme	Püskürterek kurutma		
	33391±15272.1 ^a	0±0 ^b		
Depolama sıcaklığı	4°C	25°C		
	4041.75±1604.6 ^b	29349.25±15699.6 ^a		
Depolama süresi	0. gün	15. gün	30. gün	60. gün
	0±0 ^d	4131.125±2050.3 ^c	11702.125±5297.9 ^b	50948.75±29883.8 ^a

Aynı satırdaki farklı harfler ortalamaların $p < 0.05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

5. SONUÇLAR

Üretim, depolama ve hedef noktaya kadar devam eden sindirim sırasında stabil kalabilen ve kolay sindirilebilen fitosterol kapsül eldesi amacıyla farklı enkapsülasyon yöntemleri kullanılarak, elde edilen toz ürünün depolama stabilitesinin araştırıldığı tez kapsamında her bir enkapsülasyon yöntemi için optimizasyon işlemi gerçekleştirilerek optimum koşullar belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Fitosterollerin enkapsülasyonunda elektropüskürtme işleminde kullanılan kaplama materyallerinin kombinasyonu optimize edilmiş, optimizasyonda cevap olarak midede minimum, bağırsakta maksimum salınım ve maksimum enkapsülasyon etkinliği değerleri seçilmiştir. Yapılan optimizasyon sonucunda en uygun kaplama materyali kompozisyonu; 7.19 g PSP/100 mL saf su, 9.03 g IN/100 mL saf su ve 3.78 g DN/100 mL saf su olarak belirlenmiştir.
- Elektropüskürtme işleminde optimum koşullarda fitosterol kapsüllerinin mide ortamında 115.19 mg/kg ve bağırsak ortamında 312.49 mg/kg salındığı gözlenmiştir. Fitosterol kapsüllerinin enkapsülasyon etkinlik değeri %92.53 olarak hesaplanmıştır.
- Optimizasyon çalışmaları sonucunda elektropüskürtme yöntemi kullanılarak elde edilen kapsüllerde PSP kullanımı enkapsülasyon etkinliğini arttırırken IN ve DN miktarının artmasıyla enkapsülasyon etkinliğinin azaldığı tespit edilmiştir. Kapsüllerin PSP miktarının azalıp IN ve DN miktarının arttığı koşullarda mide ortamında salınımı azalmıştır. Ancak PSP oranının azalması, IN ve DN miktarının artmasıyla bağırsakta fitosterol salınımının arttığı tespit edilmiştir.
- Fitosterollerin enkapsülasyonunda kullanılan diğer bir yöntem olan püskürterek kurutma işleminde kullanılan kaplama materyallerinin kombinasyonu ve giriş sıcaklığı optimize edilmiş, optimizasyonda cevap olarak midede minimum, bağırsakta maksimum salınım ve maksimum enkapsülasyon etkinliği değerleri seçilmiştir. Yapılan optimizasyon sonucunda en uygun kaplama materyali kompozisyonu; 9.21 g PSP/100 mL saf su, 7.13 g IN/100 mL saf su, 3.66 g DN/100 mL saf su ve 120°C giriş sıcaklığı olarak belirlenmiştir.
- Püskürterek kurutma işleminde optimum koşullarda fitosterol kapsüllerinin mide ortamında 102.63 mg/kg ve bağırsak ortamında 319.73 mg/kg salındığı gözlenmiştir. Bu yöntemle elde edilen fitosterol kapsüllerinin enkapsülasyon etkinlik değeri %87.32 olarak hesaplanmıştır.
- Püskürterek kurutma optimizasyonundan elde edilen sonuçlar doğrultusunda PSP'nin IN ile interaksiyonunda sıcaklık arttıkça neredeyse orta noktaya kadar PSP'nin artıp IN'nin azalmasıyla enkapsülasyon etkinliğinin arttığı, PSP'nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının azalıp DN oranının artması ile enkapsülasyon etkinliğinin arttığı, IN'nin DN ile interaksiyonunda IN oranının azalıp DN oranının artmasıyla enkapsülasyon etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Kapsüllerin

midede salınımı; PSP'nin IN interaksiyonunda sıcaklık arttıkça ve PSP'nin artıp IN'nin azalmasıyla artmış, PSP'nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının azalıp DN oranının artması ve sıcaklığın artmasıyla azalmış, IN'nin DN ile interaksiyonunda IN oranının azalıp DN oranının artması ve sıcaklığın azalmasıyla azalmıştır. PSP'nin IN ile interaksiyonunda sıcaklık azaldıkça ve PSP'nin azalıp IN'nin artmasıyla bağırsakta salınımın arttığı, PSP'nin DN ile interaksiyonunda PSP oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın artması ile bağırsakta salınımın arttığı, IN'nin DN ile interaksiyonunda IN oranının artıp DN oranının azalmasıyla ve sıcaklığın artmasıyla bağırsakta salınımın arttığı sonucuna varılmıştır.

- Her iki yöntemle yapılan optimum nokta doğrulama denemeleri sonucunda elde edilen fitosterol kapsülleri analiz edilmiş olup, tüm yanıtlar modelden tahminlenen değerlere yakın bulunmuştur. Elektropüskürtme optimum koşullarında fitosterol kapsüllerinin mide ortamında 118.66 mg/kg ve bağırsak ortamında 310.74 mg/kg salındığı gözlenmiştir. Fitosterol kapsüllerinin enkapsülasyon etkinlik değeri %90.85 olarak hesaplanmıştır. Püskürterek kurutma optimum koşullarında fitosterol kapsüllerinin mide ortamında 112.85 mg/kg ve bağırsak ortamında 314.72 mg/kg salındığı tespit edilmiştir. Enkapsülasyon etkinlik değerinin de %85.12 olduğu bulunmuştur.
- Püskürterek kurutma yöntemiyle bileşik deneme desenine göre üretilen kapsüllerin $D_{[4,3]}$ değerlerinin 13.11-23.78 μm , $D_{[3,2]}$ değerlerinin 10.07-16.38 μm ve açıklık değerleri nin 1.2-1.74 μm arasında olduğu tespit edilmiştir.
- Elektropüskürtme yöntemiyle üretilen fitosterol kapsüllerinin morfolojisi incelendiğinde kapsüllerin küresel şekillere sahip olduğu ve bazı denemelerde kapsüller arasında kümelenmeler olduğu görülmüştür. Genel olarak, kapsüllerin partikül boyutunun 0,199 ile 3,984 μm arasında değiştiği tespit edilmiştir.
- Depolama stabilitesi çalışmaları, elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kapsüllerin peroksit değerlerinin 60. günün sonunda 4°C' de depolanan örneklerde %65, 25°C'de depolanan örneklerde %70 oranında artış gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca tespit edilen peroksit değerlerinin tüketim açısından güvenli sınırın oldukça üzerinde olduğu görülmüştür. Püskürterek kurutulan örneklerde ise peroksit değerinin depolamaya bağlı artış gösterse de güvenli sınırın içerisinde olduğu belirlenmiştir.
- Depolama boyunca her iki yöntemle elde edilen örneklerin nem ve su aktivitesi değerleri artmış olsa da mikrobiyolojik açıdan stabil kabul edilen değerler arasında kalmıştır.
- Depolama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak p-anisidin değerlerinde artış gözlemlenmiştir.

- Depolama süresinde püskürterek kurutulan örneklerde hekzanala rastlanmazken elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen örneklerde hekzanal değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiş olup, bu değer depolama süresince artış göstermiştir.
- Püskürterek kurutmaya üretilen fitosterollerce zenginleştirilmiş pirinç kepeği yağı kapsüllerinin oksidasyon stabilitesinin elektropüskürtmeyle üretilenlere kıyasla çok daha iyi olduğu tespit edilmiştir.
- Tez kapsamında elde edilen sonuçları püskürterek kurutma ve elektropüskürtme yöntemleri kullanılarak fitosterollerin başarılı bir şekilde enkapsüle edilebileceğini göstermiş, ancak ileriki çalışmalarda elektropüskürtme yöntemiyle yağ içeren ürünler kapsüllenirken oksidasyonun önlenmesi amacıyla işlem süresinin kısaltılması ve antioksidan ilavesi ile oksidasyonun önlenmesine yönelik tedbirlerin alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.
- Bu çalışmada öngörülen yaklaşımlarla elde edilmiş fitosterol kapsülleri hem doğrudan gıda takviyesi olarak hem de çeşitli gıda formülasyonlarına katkılanabilecek ticarileşebilir fonksiyonel bir gıda katkısı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Akhavan, S., Assadpour, E., Katouzian, I. and Jafari, S.M. 2018. Lipid nano scale cargos for the protection and delivery of food bioactive ingredients and nutraceuticals. *Trends in Food Science & Technology*, 74 132-146.
- Anandharamakrishnan, C. 2015. Spray drying techniques for food ingredient encapsulation. John Wiley & Sons.253-254 s.
- Awad, A., Downie, A., Fink, C. and Kim, U. 2000. Dietary phytosterol inhibits the growth and metastasis of MDA-MB-231 human breast cancer cells grown in SCID mice. *Anticancer Research*, 20 (2A): 821-824.
- Bacchetti, T., Masciangelo, S., Bicchiega, V., Bertoli, E. and Ferretti, G. 2011. Phytosterols, phytostanols and their esters: from natural to functional foods. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism*, 4 (3): 165-172.
- Badıllı, U. ve Tarımcı, N. 2009. Elektro-püskürtme yöntemi ve nanoteknolojideki uygulamaları. *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 38 (2): 117-135.
- Bae, E. and Lee, S. 2008. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*, 25 (8): 549-560.
- Balamurugan, R., Duraipandian, V. and Ignacimuthu, S. 2011. Antidiabetic activity of γ -sitosterol isolated from *Lippia nodiflora* L. in streptozotocin induced diabetic rats. *European Journal of Pharmacology*, 667 (1-3): 410-418.
- Baumgarten, P.K. 1971. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 36 (1): 71-79.
- Bhushani, J.A. and Anandharamakrishnan, C. 2014. Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science & Technology*, 38 (1): 21-33.
- Bock, N., Dargaville, T.R. and Woodruff, M.A. 2012. Electrospraying of polymers with therapeutic molecules: State of the art. *Progress in Polymer Science*, 37 (11): 1510-1551.
- Bouic, P.J. 2001. The role of phytosterols and phytosterolins in immune modulation: a review of the past 10 years. *Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care*, 4 (6): 471-475.

- Brandenberger, H., Nüssli, D., Piech, V. and Widmer, F. 1999. Monodisperse particle production: A method to prevent drop coalescence using electrostatic forces. *Journal of Electrostatics*, 45 (3): 227-238.
- Buchko, C.J., Chen, L.C., Shen, Y. and Martin, D.C. 1999. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40 (26): 7397-7407.
- Burg, V.K., Grimm, H.S., Rothhaar, T.L., Grösgen, S., Hundsdörfer, B., Hauptenthal, V.J., Zimmer, V.C., Mett, J., Weingärtner, O. and Laufs, U. 2013. Plant sterols the better cholesterol in Alzheimer's disease? A mechanistical study. *Journal of Neuroscience*, 33 (41): 16072-16087.
- Chang, C. and Nickerson, M.T. 2018. Encapsulation of omega 3-6-9 fatty acids-rich oils using protein-based emulsions with spray drying. *Journal of Food Science and Technology*, 55 (8): 2850-2861.
- Chen, C.-Y.O. and Blumberg, J.B. 2008. Phytochemical composition of nuts. *Asia Pacific Journal Of Clinical Nutrition*, 17.
- Chen, Q., McGillivray, D., Wen, J., Zhong, F. and Quek, S.Y. 2013a. Co-encapsulation of fish oil with phytosterol esters and limonene by milk proteins. *Journal of Food Engineering*, 117 (4): 505-512.
- Chen, Q., Zhong, F., Wen, J., McGillivray, D. and Quek, S.Y. 2013b. Properties and stability of spray-dried and freeze-dried microcapsules co-encapsulated with fish oil, phytosterol esters, and limonene. *Drying Technology*, 31 (6): 707-716.
- Chotimarkorn, C. and Silalai, N. 2008. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage. *Food Research International*, 41 (3): 308-317.
- Cirkovic Velickovic, T.D. and Stanic-Vucinic, D.J. 2018. The role of dietary phenolic compounds in protein digestion and processing technologies to improve their antinutritive properties. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17 (1): 82-103.
- Clifton, P. 2002. Plant sterol and stanols-comparison and contrasts. Sterols versus stanols in cholesterol-lowering: is there a difference? *Atherosclerosis Supplements*, 3 (3): 5-9.

- Comunian, T.A. and Favaro-Trindade, C.S. 2016. Microencapsulation using biopolymers as an alternative to produce food enhanced with phytosterols and omega-3 fatty acids: A review. *Food Hydrocolloids*, 61 442-457.
- Comunian, T.A., Nogueira, M., Scolaro, B., Thomazini, M., Ferro-Furtado, R., de Castro, I.A. and Favaro-Trindade, C.S. 2018. Enhancing stability of echium seed oil and beta-sitosterol by their coencapsulation by complex coacervation using different combinations of wall materials and crosslinkers. *Food Chemistry*, 252 277-284.
- Corrêa, R.C., Peralta, R.M., Bracht, A. and Ferreira, I.C. 2017. The emerging use of mycosterols in food industry along with the current trend of extended use of bioactive phytosterols. *Trends in Food Science & Technology*, 67 19-35.
- de Barros Fernandes, R.V., Borges, S.V. and Botrel, D.A. 2014. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 101 524-532.
- Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D. and Tan, N.B. 2001. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42 (1): 261-272.
- Demir, M.M., Yilgor, I., Yilgor, E. and Erman, B. 2002. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, 43 (11): 3303-3309.
- Di Battista, C.A., Constenla, D., Ramírez-Rigo, M.V. and Piña, J. 2015. The use of arabic gum, maltodextrin and surfactants in the microencapsulation of phytosterols by spray drying. *Powder Technology*, 286 193-201.
- Di Battista, C.A., Constenla, D., Rigo, M.V.R. and Piña, J. 2017. Process analysis and global optimization for the microencapsulation of phytosterols by spray drying. *Powder Technology*, 321 55-65.
- Di Battista, C.A., Ramírez-Rigo, M.V. and Piña, J. 2018. Microencapsulation of phytosterols by spray drying. *Studies in Natural Products Chemistry*, 56 437-468.
- do Carmo, E.L., Teodoro, R.A.R., Campelo, P.H., Figueiredo, J.d.A., Botrel, D.A., Fernandes, R.V.d.B. and Borges, S.V. 2019. The use of different temperatures and inulin: whey protein isolate ratios in the spray drying of beetroot juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43 (10): e14113.

- dos Santos, D.X., Casazza, A.A., Aliakbarian, B., Bedani, R., Saad, S.M.I. and Perego, P. 2019. Improved probiotic survival to in vitro gastrointestinal stress in a mousse containing *Lactobacillus acidophilus* La-5 microencapsulated with inulin by spray drying. *LWT*, 99 404-410.
- Drosou, C., Krokida, M. and Biliaderis, C.G. 2018. Composite pullulan-whey protein nanofibers made by electrospinning: Impact of process parameters on fiber morphology and physical properties. *Food Hydrocolloids*, 77 726-735.
- Drusch, S. and Schwarz, K. 2006. Microencapsulation properties of two different types of n-octenylsuccinate-derivatised starch. *European Food Research and Technology*, 222 (1): 155-164.
- Duan, B., Dong, C., Yuan, X. and Yao, K. 2004. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly (ethylene oxide). *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 15 (6): 797-811.
- Durmuş, S. ve Mercan, E. 2021. Farklı Yağ Oranına Sahip Keçi Sütü Tozlarının Fizikokimyasal Özellikleri, Toz Akış Davranışı ve Partikül Boyutu Parametrelerinin Belirlenmesi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 7 (1): 196-206.
- Dutta, P.C. and Normen, L. 1998. Capillary column gas-liquid chromatographic separation of Δ^5 -unsaturated and saturated phytosterols. *Journal of Chromatography A*, 816 (2): 177-184.
- Ergin, F., Küçükçetin, A., Oral, A. ve Gürsoy, O. 2017. Elektropüskürtme Yönteminin Probiyotik Mikroorganizmaların Mikrokapsülasyonunda Kullanımı. *Akademik Gıda*, 15 (3): 281-287.
- Feng, S., Wang, L., Shao, P., Sun, P. and Yang, C.S. 2021. A review on chemical and physical modifications of phytosterols and their influence on bioavailability and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1-20.
- Fernandes, P. and Cabral, J. 2007. Phytosterols: applications and recovery methods. *Bioresource Technology*, 98 (12): 2335-2350.
- Ferretti, G., Bacchetti, T., Masciangelo, S. and Bicchiega, V. 2010. Effect of phytosterols on copper lipid peroxidation of human low-density lipoproteins. *Nutrition*, 26 (3): 296-304.

- García-Moreno, P.J., Stephansen, K., van der Kruijs, J., Guadix, A., Guadix, E.M., Chronakis, I.S. and Jacobsen, C. 2016. Encapsulation of fish oil in nanofibers by emulsion electrospinning: Physical characterization and oxidative stability. *Journal of Food Engineering*, 183 39-49.
- Gbassi, G., Yolou, F., Sarr, S., Atheba, P., Amin, C. and Ake, M. 2012. Whey proteins analysis in aqueous medium and in artificial gastric and intestinal fluids. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6 (4): 1828-1837.
- Taşan, M., Bilgin, B., Geçgel, Ü. ve Demirci., AŞ. 2006. Phytosterols as functional food ingredients. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3 (2): 153-159.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. and Saurel, R. 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40 (9): 1107-1121.
- Gohel, M.C., Parikh, R. and Stavan, A. 2009. Spray drying: a review. *Pharmaceutical Reviews*, 7 (5): 1-20.
- González-Larena, M., Garcia-Llatas, G., Clemente, G., Barberá, R. and Lagarda, M.J. 2015. Plant sterol oxides in functional beverages: Influence of matrix and storage. *Food Chemistry*, 173 881-889.
- González, E., Gómez-Caravaca, A.M., Giménez, B., Cebrián, R., Maqueda, M., Parada, J., Martínez-Férez, A., Segura-Carretero, A. and Robert, P. 2020. Role of maltodextrin and inulin as encapsulating agents on the protection of oleuropein during in vitro gastrointestinal digestion. *Food Chemistry*, 310 125976.
- Gotoh, N. and Wada, S. 2006. The importance of peroxide value in assessing food quality and food safety. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83 (5): 473.
- Gouin, S. 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*, 15 (7-8): 330-347.
- Goyal, A., Sharma, V., Sihag, M.K., Tomar, S., Arora, S., Sabikhi, L. and Singh, A. 2015. Development and physico-chemical characterization of microencapsulated flaxseed oil powder: A functional ingredient for omega-3 fortification. *Powder Technology*, 286 527-537.

- Gönül, N., 2000. Çok fazlı sistemler I: yüzey kimyası ve kolloidler. Ankara: *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi*.
- Hanmoungjai, P., Pyle, L. and Niranjana, K. 2000. Extraction of rice bran oil using aqueous media. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 75 (5): 348-352.
- Huang, L., Nagapudi, K., P. Apkarian, R. and Chaikof, E.L. 2001. Engineered collagen-PEO nanofibers and fabrics. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 12 (9): 979-993.
- Hwang, J.-S., Tsai, Y.-L. and Hsu, K.-C. 2010. The feasibility of antihypertensive oligopeptides encapsulated in liposomes prepared with phytosterols- β -sitosterol or stigmasterol. *Food Research International*, 43 (1): 133-139.
- Jain, A., Dasgupta, N., Ranjan, S., Singh, V., Singh, H., Purohit, S.D., Mishra, N.C., Yadav, N.P., Haque, S. and Mishra, B.N. 2021. Whey protein based electrosprayed nanospheres for encapsulation and controlled release of bioactive compounds from *Tinospora cordifolia* extract. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 69 102671.
- Jain, A.K., Sood, V., Bora, M., Vasita, R. and Katti, D.S. 2014. Electrosprayed inulin microparticles for microbiota triggered targeting of colon. *Carbohydrate Polymers*, 112 225-234.
- Jaworek, A. and Sobczyk, A.T. 2008. Electrospraying route to nanotechnology: An overview. *Journal of Electrostatics*, 66 (3-4): 197-219.
- Ki, C.S., Baek, D.H., Gang, K.D., Lee, K.H., Um, I.C. and Park, Y.H. 2005. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polymer*, 46 (14): 5094-5102.
- Kim, B., Park, H., Lee, S.-H. and Sigmund, W.M. 2005. Poly (acrylic acid) nanofibers by electrospraying. *Materials Letters*, 59 (7): 829-832.
- Koç, M., Sakin, M. ve Ertekin, F.K. 2010. Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (1): 77-86.

- Kriegel, C., Arrechi, A., Kit, K., McClements, D. and Weiss, J. 2008. Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48 (8): 775-797.
- Kulkarni, A., Bambole, V. and Mahanwar, P. 2010. Electrospinning of polymers, their modeling and applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49 (5): 427-441.
- Kutzli, I., Gibis, M., Baier, S.K. and Weiss, J. 2019. Electrospinning of whey and soy protein mixed with maltodextrin–Influence of protein type and ratio on the production and morphology of fibers. *Food Hydrocolloids*, 93 206-214.
- Li, D. and Xia, Y. 2004. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced Materials*, 16 (14): 1151-1170.
- Li, F., Wang, H. and Mei, X. 2021. Preparation and characterization of phytosterol-loaded microcapsules based on the complex coacervation. *Journal of Food Engineering*, 311 110728.
- Lim, Y.H. and Siow, L.F. 2017. Spray dried xanthone in oil emulsion using inulin as wall material. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41 (4): e13038.
- Lin, X., Racette, S.B., Lefevre, M., Spearie, C.A., Most, M., Ma, L. and Ostlund, R. 2010. The effects of phytosterols present in natural food matrices on cholesterol metabolism and LDL-cholesterol: a controlled feeding trial. *European Journal of Clinical Nutrition*, 64 (12): 1481-1487.
- López-Rubio, A. and Lagaron, J.M. 2012. Whey protein capsules obtained through electrospraying for the encapsulation of bioactives. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 13 200-206.
- Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M. and Supaphol, P. 2004. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205 (17): 2327-2338.
- Mohammadi, M., Jafari, S.M., Hamishehkar, H. and Ghanbarzadeh, B. 2020. Phytosterols as the core or stabilizing agent in different nanocarriers. *Trends in Food Science & Technology*, 101 73-88.

- Moigradean, D., Poiana, M.-A. and Gogoasa, I. 2012. Quality characteristics and oxidative stability of coconut oil during storage. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 18 (4): 272-276.
- Moreau, R.A., Nyström, L., Whitaker, B.D., Winkler-Moser, J.K., Baer, D.J., Gebauer, S.K. and Hicks, K.B. 2018. Phytosterols and their derivatives: Structural diversity, distribution, metabolism, analysis, and health-promoting uses. *Progress in Lipid Research*, 70 35-61.
- MS, U., Ferdosh, S., Haque Akanda, M.J., Ghafoor, K., AH, R., Ali, M.E., Kamaruzzaman, B., MB, F., Shaarani, S. and Islam Sarker, M.Z. 2018. Techniques for the extraction of phytosterols and their benefits in human health: A review. *Separation Science and Technology*, 53 (14): 2206-2223.
- Muhammad, Z., Ramzan, R., Zhang, R. and Zhang, M. 2021. Resistant starch-based edible coating composites for spray-dried microencapsulation of *Lactobacillus acidophilus*, comparative assessment of thermal protection, in vitro digestion and physicochemical characteristics. *Coatings*, 11 (5): 587.
- Muik, B., Lendl, B., Molina-Díaz, A. and Ayora-Cañada, M.J. 2005. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. *Chemistry and Physics Of Lipids*, 134 (2): 173-182.
- Nikolova, Y., Petit, J., Gianfrancesco, A., Sanders, C., Scher, J. and Gaiani, C. 2015. Impact of spray-drying process parameters on dairy powder surface composition and properties. *Drying Technology*, 33 (13): 1654-1661.
- Normen, L., Bryngelsson, S., Johnsson, M., Evheden, P., Ellegård, L., Brants, H., Andersson, H. and Dutta, P. 2002. The phytosterol content of some cereal foods commonly consumed in Sweden and in the Netherlands. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15 (6): 693-704.
- Nuray, C. 2019. Bitkisel yağların muhafazasında oksidatif stabilitenin önemi ve oksidatif stabilitenin belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemleri. *Anadolu Bil Meslek Yüksekokulu Dergisi*, 14 (54): 107-124.
- Nyström, L., Mäkinen, M., Lampi, A.-M. and Piironen, V. 2005. Antioxidant activity of steryl ferulate extracts from rye and wheat bran. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (7): 2503-2510.

- Ogbe, R.J., Ochalefu, D.O., Mafulul, S.G. and Olaniru, O.B. 2015. A review on dietary phytosterols: Their occurrence, metabolism and health benefits. *Asian J. Plant Sci. Res*, 5 (4): 10-21.
- Oliveira, L.c., Freire, C.S., Silvestre, A.J. and Cordeiro, N. 2008. Lipophilic extracts from banana fruit residues: a source of valuable phytosterols. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56 (20): 9520-9524.
- Paaver, U., Laidmäe, I., Santos, H.A., Yliruusi, J., Aruväli, J., Kogermann, K. and Heinämäki, J. 2016. Development of a novel electrospun nanofibrous delivery system for poorly water-soluble β -sitosterol. *Asian Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 11 (4): 500-506.
- Partanen, R., Raula, J., Seppanen, R., Buchert, J., Kauppinen, E. and Forssell, P. 2008. Effect of relative humidity on oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 56 (14): 5717-5722.
- Pérez-Masiá, R., Lagaron, J.M. and Lopez-Rubio, A. 2015. Morphology and stability of edible lycopene-containing micro-and nanocapsules produced through electrospraying and spray drying. *Food and Bioprocess Technology*, 8 (2): 459-470.
- Quek, S.Y., Chok, N.K. and Swedlund, P. 2007. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46 (5): 386-392.
- Rao, A.V. and Janezic, S.A. 1992. The role of dietary phytosterols in colon carcinogenesis. *Nutrition and Cancer*, 18 (1): 43-52.
- Rasmussen, H.E., Guderian Jr, D.M., Wray, C.A., Dussault, P.H., Schlegel, V.L. and Carr, T.P. 2006. Reduction in cholesterol absorption is enhanced by stearate-enriched plant sterol esters in hamsters. *The Journal of Nutrition*, 136 (11): 2722-2727.
- Reneker, D.H. and Yarin, A.L. 2008. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49 (10): 2387-2425.
- Reneker, D.H., Yarin, A.L., Fong, H. and Koombhongse, S. 2000. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 87 (9): 4531-4547.

- Rudkowska, I. 2010. Plant sterols and stanols for healthy ageing. *Maturitas*, 66 (2): 158-162.
- Shahidi, F. and Han, X.Q. 1993. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 33 (6): 501-547.
- Sharma, A., Bhardwaj, A., Khanduja, G., Kumar, S., Bagchi, S., Kaur, R., Sharma, M., Singla, M., Ravinder, T. and Bhondekar, A.P. 2022. Determination of Hexanal Using Static Headspace GC-FID Method and Its Correlation with Oxidative Rancidity in Edible Oils. *Food Analytical Methods*, 1-12.
- Singh, S. and Dixit, D. 2014. A review on spray drying: emerging technology in food industry. *International Journal of Applied Engineering and Technology*, 4 (1): 1-8.
- Soleimanifar, M., Jafari, S.M. and Assadpour, E. 2020. Encapsulation of olive leaf phenolics within electrosprayed whey protein nanoparticles; production and characterization. *Food Hydrocolloids*, 101 105572.
- Soupas, L., Huikko, L., Lampi, A.-m. and Piironen, V. 2007. Pan-frying may induce phytosterol oxidation. *Food chemistry*, 101 (1): 286-297.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S. and Ramkumar, S.S. 2005. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96 (2): 557-569.
- Sudhop, T., Lütjohann, D. and von Bergmann, K. 2005. Sterol transporters: targets of natural sterols and new lipid lowering drugs. *Pharmacology & Therapeutics*, 105 (3): 333-341.
- Sudhop, T., Sahin, Y., Lindenthal, B., Hahn, C., Lüers, C., Berthold, H. and Von Bergmann, K. 2002. Comparison of the hepatic clearances of campesterol, sitosterol, and cholesterol in healthy subjects suggests that efflux transporters controlling intestinal sterol absorption also regulate biliary secretion. *Gut*, 51 (6): 860-863.
- Sundarraaj, S., Thangam, R., Sreevani, V., Kaveri, K., Gunasekaran, P., Achiraman, S. and Kannan, S. 2012. γ -Sitosterol from *Acacia nilotica* L. induces G2/M cell cycle arrest and apoptosis through c-Myc suppression in MCF-7 and A549 cells. *Journal of Ethnopharmacology*, 141 (3): 803-809.

- Şener, A.G. 2011. Elektro Üretim Yöntemiyle Sodyum Aljinat ve Mısır Nişastası İçeren Nanolif Eldesine Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 154 s.
- Taşan, M. 2008. Fitosterollerin insan beslenmesindeki yeri ve sağlığa etkileri. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*, 21-23.
- Tavares, L., Santos, L. and Noreña, C.P.Z. 2021. Bioactive compounds of garlic: A comprehensive review of encapsulation technologies, characterization of the encapsulated garlic compounds and their industrial applicability. *Trends in Food Science & Technology*, 114 232-244.
- Terzi, P. 2013. Elektrodöndürme Yöntemiyle Elde Edilen Jelatin Nanoliflerinin Gıdalarda Kıvam Verici Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 167 s.
- Tian, L. and White, P. 1994. Antipolymerization activity of oat extract in soybean and cottonseed oils under frying conditions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (10): 1087-1094.
- Tolve, R., Cela, N., Condelli, N., Di Cairano, M., Caruso, M.C. and Galgano, F. 2020. Microencapsulation as a tool for the formulation of functional foods: The phytosterols' case study. *Foods*, 9 (4): 470.
- Tolve, R., Condelli, N., Can, A. and Tchuenbou-Magaia, F.L. 2018. Development and characterization of phytosterol-enriched oil microcapsules for foodstuff application. *Food and Bioprocess Technology*, 11 (1): 152-163.
- Tolve, R., Condelli, N., Caruso, M.C., Genovese, F., Di Renzo, G.C., Mauriello, G. and Galgano, F. 2019. Preparation and characterization of microencapsulated phytosterols for the formulation of functional foods: Scale up from laboratory to semi-technical production. *Food Research International*, 116 1274-1281.
- Tonon, R.V., Grosso, C.R. and Hubinger, M.D. 2011. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, 44 (1): 282-289.
- Ünal, E. and Erginkaya, Z. 2010. Microencapsulation of probiotic microorganisms. *GIDA-Journal of Food*, 35 (4): 297-304.

- Vanmierlo, T., Husche, C., Schött, H., Pettersson, H. and Lütjohann, D. 2013. Plant sterol oxidation products—analogs to cholesterol oxidation products from plant origin? *Biochimie*, 95 (3): 464-472.
- Varhan, E. ve Mehmet, K. 2018. GIDA BİLEŞENLERİNİN SPREY SOĞUTMA YÖNTEMİ İLE ENKAPSÜLASYONU. *Food and Health*, 4 (3): 202-212.
- Vega-Lugo, A.C. and Lim, L.T. 2012. Effects of poly (ethylene oxide) and pH on the electrospinning of whey protein isolate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50 (16): 1188-1197.
- Von Bergmann, K., Sudhop, T. and Lütjohann, D. 2005. Cholesterol and plant sterol absorption: recent insights. *The American Journal of Cardiology*, 96 (1): 10-14.
- Wang, P., Luo, Z.-g. and Xiao, Z.-g. 2021. Preparation, physicochemical characterization and in vitro release behavior of resveratrol-loaded oxidized gellan gum/resistant starch hydrogel beads. *Carbohydrate Polymers*, 260 117794.
- Weihrauch, J.L. 1978. Sterol content of foods of plant origin. *Journal of the American Dietetic Association*, 73 (1): 39-47.
- White, P.J. and Armstrong, L.S. 1986. Effect of selected oat sterols on the deterioration of heated soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63 (4): 525-529.
- Wu, G., Hui, X., Stipkovits, L., Rachman, A., Tu, J., Brennan, M.A. and Brennan, C.S. 2021. Whey protein-blackcurrant concentrate particles obtained by spray-drying and freeze-drying for delivering structural and health benefits of cookies. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 68 102606.
- Xu, Z., Hua, N. and Godber, J.S. 2001. Antioxidant activity of tocopherols, tocotrienols, and γ -oryzanol components from rice bran against cholesterol oxidation accelerated by 2, 2 '-azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49 (4): 2077-2081.
- Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S. and Chu, B. 2002. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43 (16): 4403-4412.

ÖZGEÇMİŞ

HANDAN BAŞÜNAL GÜLMEZ

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2016-2023	Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2013-2016	Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2008-2013	Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- Çam İ.B., **Başüenal Gülmez H.**, Eroğlu E. and Topuz A. 2017. Strawberry drying: development of a closed-cycle modified atmosphere drying system for food products and the performance evaluation of a case study. *Drying Technology*, vol.1. no.1. pp.1-14. DOI: 10.1080/07373937.2017.1409233
- 2- Dinçer. C. Çam. İ. Torun. M. **Başüenal Gülmez. H.** Topuz. A. 2019. Mathematical modeling of concentrations of grape, pomegranate and black carrot juices by various methods. *Gıda*, 44 (6). 1092-1105. DOI: 10.15237/gida.GD19080
- 3- **Başüenal Gülmez, H.**, Topuz, A. 2022. Effect of Osmo-and Convective Dehydrofreezing on Energy Efficiency and Some Physicochemical Properties of Frozen Red Pepper. *Akademik Gıda*. Cilt 20. no. 2. ss 103-113

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- Çam İ.B., Topuz A., **Başüenal H.**, Eroğlu E., "Alternative Approaches In Strawberry Drying With Optimised Modified Atmospher Drying For Product Quality". Euro Food Chem XVIII . Madrid. Ispanya. 13-16 Ekim 2015. vol.1. no.478. pp.478-478 (Özet bildiri)

- 2- Çam İ.B., **Başüenal Gülmez H.**, Topuz A., "Rapid Quantitative Determination Of Cumin Adulteration With Coriander And Peanut Hull Powder Using The Dsc Technique". 1st International Congress on Medicinal and Aromatic Plants "Natural and Healthy Life". KONYA, TÜRKİYE. 9-12 Mayıs 2017. vol.1. no.1. pp.1416-1416 (Özet bildiri)
- 3- **Başüenal Gülmez H.**, Topuz A., "Optimisation of Osmotic Dehydration of Red Pepper by Response Surface Methodology". International Conference on Agriculture, Forest, Food Sciences and Technologies. NEVŞEHİR, TÜRKİYE. 15-17 Mayıs 2017. pp.652-652 (Özet bildiri)
- 4- Çam İ.B., Eroğlu E., **Başüenal Gülmez H.**, Topuz A., Ertekin C., "Modelling Kinetic Parameters of Optimised Solar Assisted Modified Atmosphere Drying of Strawberry For Product Quality and Energy Efficiency". 6TH EUROPEAN DRYING CONFERENCE. LIEGE, BELÇİKA. 19-21 Haziran 2017. vol.1. pp.109-109 (Özet bildiri)
- 5- Çam İ.B., **Başüenal Gülmez H.**, Topuz A., "A Comparative Study On Single Bed Desiccants For Air Dehumidification in Cabinet Dryer". 6TH EUROPEAN DRYING CONFERENCE. LIEGE, BELÇİKA. 19-21 Haziran 2017. vol.1. pp.193-193 (Özet bildiri)
- 6- Çam İ.B., **Başüenal Gülmez H.**, Eroğlu E., Topuz A., "Effect of closed cycle modified atmosphere drying on characteristic of kiwi fruit during storage". IDS'2018 – 21st International Drying Symposium. Valensiya, İSPANYA. 11-14 Eylül 2018. vol.1. no.1. pp.333-333 (Özet bildiri)
- 7- Çam İ.B., **Başüenal Gülmez H.**, Topuz A., "Evaluation of color change and browning index values in bananas dried under modified atmosphere by computer vision technique". IDS'2018 – 21st International Drying Symposium. Valensiya, İSPANYA. 11-14 Eylül 2018. vol.1. no.1. pp.82-82 (Özet bildiri)
- 8- Çam İ.B., Eroğlu E., **Başüenal Gülmez H.**, Topuz A., Ertekin C., "Modelling drying kinetics of closed cycle modified atmosphere drying of banana fruit". IDS'2018 – 21st International Drying Symposium. Valensiya, İSPANYA. 11-14 Eylül 2018. vol.1. no.1. pp.59-59 (Özet bildiri)
- 9- **Başüenal Gülmez H.**, Topuz A., "Effect of osmotic drying on physicochemical aspects of dehydrofrozen sliced red pepper (*Capsicum annuum* L.)". 13th International Conference of Food Physicists. Antalya, TÜRKİYE. 23-25 Ekim 2018. vol.1. pp.105-105 (Özet bildiri)
- 10- Dinçer C., Çam İ.B., Torun M., **Başüenal Gülmez H.**, Topuz A., "Mathematical modeling of concentration of grape, pomegranate and black carrot juices by different methods". 3rd EuroSciCon Conference on Food Technology. Atina, YUNANISTAN. 22-23 Nisan 2019. vol.43. no.3. pp.33-33 (Özet bildiri)

Projeler

1. "Dilimlenerek Dondurulan Kırmızıbiberin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Ön İşlem Olarak Ozmotik Kurutmanın Etkisi", BAP Yüksek Lisans, FYL-2015-616, Araştırmacı, 2016
2. "Kapalı Döngü Modifiye Atmosfer Kurutma ile Çilek Kurutulmasında Ürün Kalitesi ve Enerji Ekonomisi Açısından Alternatif Yaklaşımlar", TÜBİTAK Projesi, 213 O 065, Bursiyer, 2015

3. “Düşük Kolesterol ve Yağ İçerikli Mayonez Benzeri Ürün Üretiminde Avokado Püresinin Kullanım Olanaklarının Araştırılması”. BAP Normal Araştırma Projesi, FBA-2018-3276, Yardımcı araştırmacı, 2018
4. “Gıdaların Fitosterollerce Zenginleştirilmesine Yönelik Kontrollü Salınım Sağlayan Mikrokapsül Üretiminin Araştırılması”, BAP Doktora, FDK-2021-5561, Araştırmacı, 2021, Devam ediyor

