



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**AYI ÜZÜMÜ (*Vaccinium arctostaphylos*)'NÜN GIDA RENKLENDİRİCİSİ
OLARAK KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serpil GİRĞİN

**KASIM-2017
GÜMÜŞHANE**

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

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**AYI ÜZÜMÜ (*Vaccinium arctostaphylos*)’NÜN GIDA RENKLENDİRİCİSİ
OLARAK KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serpil GİRGIN

**Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
“Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı”
Yüksek Lisans Programında Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :23.10.2017

Tezin Sözlü Savunma Tarihi :16.11.2017

KASIM 2017



KABUL ve ONAY



Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ danışmanlığında Serpil GİRĞİN tarafından hazırlanan “**AYI ÜZÜMÜ (*Vaccinium arctostaphylos*)’NÜN GIDA RENKLENDİRİCİSİ OLARAK KULLANIMI**” isimli bu çalışma jürimiz tarafından Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak Oy Birliği / Oy Çokluğu ile kabul edilmiştir

Başkan

: Yard. Doç. Dr. Hasan Hüseyin KARA

Üye (Danışman)


: Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ

Üye

: Yard. Doç. Dr. Ferhat YÜKSEL

ONAY

Bu tez .06/.12/.17 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Ferkan SİPAHİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlamış olduğum "Ayı Üzüümü (*Vaccinium arctostaphylos*)'nün Gıda Renklendiricisi Olarak Kullanımı" isimli tez çalışmasında; bütün bilgi ve belgeleri genel akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 16/11/2017



Serpil GİRGIN

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AYI ÜZÜMÜ (*Vaccinium arctostaphylos*)’NÜN GIDA RENKLENDİRİCİSİ
OLARAK KULLANIMI**

Serpil GİRGİN

Gümüşhane Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ

2017, 64 sayfa

Bu çalışmada, ülkemizde daha çok Karadeniz bölgesinde doğal olarak yetişen ayı üzümü (*Vaccinium arctostaphylos* L.) antosiyaninlerinin demir ile şelatlanıp püskürtmeli kurutucuda enkapsülasyonu ile mavi/mor doğal gıda boyası elde edilmesi ve antosiyanin tayini için optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayı üzümünde yapılan analizler sonucunda pH değeri 2.8 ± 0.07 , kuru madde oranı 26.21 ± 1.23 g/100g, kül oranı 0.32 ± 0.05 g/100g, antosiyanin miktarı 80.56 ± 1.75 mg/100g olarak saptanmıştır. Ultrasonik su banyosu kullanılarak, ayı üzümündeki antosiyanin ekstraksiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda (25°C, 50°C, 75°C) ve değişik yüzdelerde (%100, %75, %50, %25) aseton, etanol, metanol ve saf su ile çalışılmıştır. Optimum şartların %100'lük aseton ve 25°C olduğu belirlenmiştir. Ayı üzümünün demir ile şelatlanması ile elde edilen doğal mavi renk maddesi, pH değerleri 4.50, 5.00, 5.50 ve 6.00 olarak ayarlanan ve jelatin

içeriği olan model sisteme ilave edilmiştir. Mikroenkapsülasyon için kaplayıcı materyal olarak maltodekstrin kullanılmıştır. Depolama boyunca renk değerleri ölçülmüş ve depolama sonunda renk kaybı için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda, antosiyanin tozlarının enkapsülasyon verimliliği 80.4 ± 0.20 , antosiyanin tutulma oranı 83.0 ± 0.76 olarak hesaplanmıştır. Model sistemlerde mavi renk kaybının bütün sıcaklıklarda 5. günde başladığı, sıcaklık ve pH arttıkça hızlandığı gözlemlenmiştir. Enkapsülasyon işleminin mavi renk stabilitesini arttırdığı ve mavi renk kaybının birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir. Mavi rengi en çok koruyan örneğin 25 °C’de depolanan ve pH değeri 5.00 olan model sistem olduğu görülmüştür. Bu model sistemin depolama boyunca toplam renk değişimi (ΔE) 5,86; aktivasyon enerjisi (E_a) 37.64 kJ/mol ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$) 19.08 gün olarak hesaplanmıştır. Ayı üzümünden mavi/mor renkli doğal gıda boyası elde edilerek gıda endüstrisi için sentetik esaslı gıda boyalarına alternatif bir gıda boyası ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Antosiyanin, Ayı Üzümü (*Vaccinium arctostaphylos* L.), Doğal Renklendirici, Enkapsülasyon, Optimizasyon, Reaksiyon Kinetiği.

ABSTRACT

MS THESIS

THE USE OF CAUCASIAN WHORTLEBERRY (*Vaccinium arctostaphylos*) OF AS A FOOD COLORANT

Serpil GİRGIN

Gümüşhane University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ

2017, 64 pages

In this study, it is aimed to obtain blue/purple natural dye color by chelation of the anthocyanins of naturally grown in the Black Sea region in our country caucasian whortleberry (*Vaccinium arctostaphylos* L.) with iron and with encapsulation and to determine the optimum conditions for the determination of anthocyanins. As a result of the analyzes made on the caucasian whortleberry pH value was found as 2.8 ± 0.07 , dry matter rate was 26.21 ± 1.23 g/100g, ash content was 0.32 ± 0.05 g/100g, and anthocyanin amount was 80.56 ± 1.75 mg/100g. Acetone, ethanol, methanol and distilled water at different temperatures (25°C, 50°C, 75°C) and different percentages (100%, 75%, 50%, 25%) were used for the determination of optimum conditions for extraction of anthocyanin in caucasian whortleberry by using ultrasonic water bath. The optimum conditions has been determined as 100% acetone and 25°C. Liquid natural blue color material, obtained by chelating

caucasian whortleberry of with iron and the model with pH values set to be as 4.50, 5.00, 5.50 and 6.00 and which has a gelatin content was added to the system. The coating material used for microencapsulation was maltodextrin. Color values during storage were measured and at the end of storage kinetic parameters for color loss were estimated. As a result of the study, the encapsulation efficiency of the anthocyanin powders was calculated as $80.4 \pm 0.20\%$ and the anthocyanin uptake rate was calculated as $83.0 \pm 0.76\%$. It was observed that blue color loss in model systems starts on the 5th day for all temperatures and accelerates inline with the increase in temperature and pH. It was determined that the encapsulation process increased the blue color stability and that the blue color loss is compatible with the first order reaction kinetics. It was seen that the sample which preserves the blue color most was the model system stored at 25 °C with a pH of 5.00. Total color change (ΔE) of this model system during storage was calculated as 5.86; activation energy (E_a) was calculated as 37.64 kJ/mol and half-life time ($t_{1/2}$) was calculated as 19.08 days. A blue/purple natural food dye was obtained from caucasian whortleberry, and a alternative food color was put on the synthetic foodstuffs for the food industry.

Keywords: Anthocyanin, Caucasian Whortleberry (*Vaccinium arctostaphylos* L.), Natural Colorant, Encapsulation, Optimisation, Reaction Kinetic.

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde, çalışmamın her aşamasında katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen sayın danışman hocam Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ'ye; çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli hocalarım; Yrd. Doç. Dr. Cemalettin BALTAÇI, Doç. Dr. Ali GÜNDOĞDU, Yrd. Doç. Dr. Ferhat YÜKSEL, Yrd. Doç. Dr. Bülent AKAR, Arş. Gör. Zeliha MOL ve Arş. Gör. H. İbrahim ODABAŞ' a, her zaman yanımda olduklarını bildiğim, eğitim hayatım boyunca ellerinden gelen her türlü desteği sağlayan annem Ümüt GİRGİN, babam Ali GİRGİN, abim Nizamettin GİRGİN, ablalarım Yeliz KESECEK, Derya İMAMOĞLU, Özlem ÜNAL, Şenel GİRGİN AKIN, Dilek KALABALIK, Kader Serap ŞAHİN' e son olarak Ata Cengiz BULGURCU ve Seher BULGURCU olmak üzere herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Serpil GİRGİN
Gümüşhane, 2017

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| ÖZET | IV |
| ABSTRACT..... | VI |
| TEŞEKKÜR..... | VIII |
| İÇİNDEKİLER | IX |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | XIII |
| TABLolar DİZİNİ | XV |
| EŞİTLİKLER DİZİNİ..... | XVI |
| EKLER DİZİNİ | XVII |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | XVIII |
| 1. GENEL BİLGİLER..... | 1 |
| 1.1. Giriş | 1 |
| 1.2. Renk ve Gıda Renklendiricileri | 4 |
| 1.2.1. Sentetik Renklendiriciler | 7 |
| 1.2.2. Doğala Özdeş Renklendiriciler..... | 8 |
| 1.2.3. Doğal Renklendiriciler | 9 |
| 1.2.3.1. Antosiyanin..... | 11 |
| 1.2.3.2. Karotenoid | 14 |
| 1.2.3.3. Klorofil | 15 |
| 1.2.3.4. Betalein..... | 16 |
| 1.2.3.5. Karmin | 16 |
| 1.3. Ayı Üzümlü (<i>Vaccinium arctostaphylos</i> L.)..... | 16 |
| 1.4. Mikroenkapsülasyon..... | 20 |
| 1.4.1. Mikroenkapsülasyonda Kullanılan Yöntemler | 22 |
| 1.4.1.1. Püskürtmeli Kurutma..... | 22 |
| 1.4.1.2. Akışkan Yatakta Kaplama | 24 |

| | | |
|----------|---|----|
| 1.4.1.3. | Dondurarak Kurutma | 25 |
| 1.4.1.4. | Kokristalizasyon | 25 |
| 1.4.1.5. | Ekstrüzyon | 25 |
| 1.5. | Ultrasonikasyon Teknolojisi | 26 |
| 1.6. | Optimizasyon | 27 |
| 2. | YAPILAN ÇALIŞMALAR | 29 |
| 2.1. | Materyal | 29 |
| 2.1.1. | Ayı Üzümü | 29 |
| 2.2. | Yöntemler | 29 |
| 2.2.1. | pH Tayini | 29 |
| 2.2.2. | Kuru Madde | 29 |
| 2.2.3. | Kül Tayini | 30 |
| 2.2.4. | Toplam Antosiyanin Tayini | 30 |
| 2.2.5. | Optimizasyon | 31 |
| 2.2.6. | Antosiyanin Ekstraksiyonu | 32 |
| 2.2.7. | Antosiyaninlerin Demir ile Şelatlanması | 32 |
| 2.2.8. | Püskürtmeli Kurutucuda Mavi Mikrokapsül Üretimi | 32 |
| 2.2.9. | Kapsül Analizleri | 33 |
| 2.2.9.1. | Toz Verimliliği | 33 |
| 2.2.9.2. | Kuru Madde | 33 |
| 2.2.9.3. | Su Aktivitesi | 33 |
| 2.2.9.4. | Antosiyanin Tutulma Oranı | 33 |
| 2.2.9.5. | Renk Analizi | 33 |
| 2.2.9.6. | Yığın Yoğunluğu | 34 |
| 2.2.9.7. | Carr İndeks | 34 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 2.2.9.8. | Çözünürlük Testi | 34 |
| 2.2.10. | Model Sistem Hazırlanması..... | 35 |
| 2.2.11. | Depolama..... | 35 |
| 2.2.12. | Mavi Renk Değişimine İlişkin Kinetik Parametrelerin Hesaplanması..... | 35 |
| 2.2.12.1. | Kinetik Katsayıların Hesaplanması | 35 |
| 2.2.12.2. | Reaksiyon Hız Sabitinin Hesaplanması..... | 36 |
| 2.2.12.3. | Yarılma Ömrünün ($t_{1/2}$) Hesaplanması | 36 |
| 2.2.12.4. | D Değerlerinin Hesaplanması..... | 37 |
| 2.2.12.5. | Aktivasyon Enerjisinin (E_a) Hesaplanması | 37 |
| 2.2.13. | İstatistik Analizler..... | 37 |
| 3. | BULGULAR | 38 |
| 3.1. | Ayı Üzümünün Bazı Özelliklerine İlişkin Bulgular | 38 |
| 3.2. | Kapsül Analizlerine İlişkin Bulgular | 38 |
| 3.3. | Optimizasyon ve Renk sonuçlarına İlişkin Bulgular | 39 |
| 4. | TARTIŞMA..... | 41 |
| 4.1. | Ayı Üzümü Özellikleri | 41 |
| 4.2. | Optimizasyon..... | 41 |
| 4.3. | Kapsül Özellikleri..... | 42 |
| 4.3.1. | Toz verimliliği | 42 |
| 4.3.2. | Nem ve su aktivitesi | 42 |
| 4.3.3. | Antosiyanin tutulma oranı | 42 |
| 4.3.4. | Renk..... | 43 |
| 4.3.5. | Yığın yoğunluğu | 43 |
| 4.3.6. | Carr indeks..... | 44 |
| 4.3.7. | Çözünürlük | 44 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.4. | Depolama Koşullarının Stabiliteye Etkisi | 44 |
| 4.4.1. | Sıcaklık ve pH'nın Renge Etkisi | 44 |
| 4.4.2. | b* Değeri İçin Kinetik Parametreler..... | 50 |
| 5. | SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 55 |
| 6. | KAYNAKLAR..... | 57 |
| 7. | EKLER | 65 |
| | ÖZGEÇMİŞ | |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Şekil 1.1. Renk skalası | 4 |
| Şekil 1.2. Gıda boyalarının dünya genelinde pazar payları | 7 |
| Şekil 1.3. Antosiyanidin ve antosiyanin genel kimyasal formülü..... | 12 |
| Şekil 1.4. β -karotenin kimyasal formülü..... | 15 |
| Şekil 1.5. <i>Vaccinium arctostaphylos</i> ' un Türkiye üzerindeki dağılımı..... | 17 |
| Şekil 1.6. Ayı üzümünün ağaç ve meyvesinin doğal ortamındaki genel resminin görünümü | 17 |
| Şekil 1.7. Siyanidin 3-sambubiosit'in kimyasal formülü..... | 18 |
| Şekil 1.8. Püskürtmeli kurutma düzeneği | 23 |
| Şekil 1.9. Kavitasyon olayı | 26 |
| Şekil 3.1. Ayı üzümünden elde edilen toz halindeki mavi mikrokapsüller | 38 |
| Şekil 4.1. Renklendirilmiş farklı pH değerlerindeki model sistemler..... | 45 |
| Şekil 4.2. 25°C'de renklendirilmiş model sistemlerdeki toplam renk değişimleri | 47 |
| Şekil 4.3. 35°C'de renklendirilmiş model sistemlerdeki toplam renk değişimleri | 47 |
| Şekil 4.4. 45°C'de renklendirilmiş model sistemlerdeki toplam renk değişimleri | 48 |
| Şekil 4.5. 25°C'de depolanan farklı pH'lardaki model sistemlerin H° değerleri | 48 |
| Şekil 4.6. 35°C'de depolanan farklı pH'lardaki model sistemlerin H° değerleri | 49 |
| Şekil 4.7. 45°C'de depolanan farklı pH'lardaki model sistemlerin H° değerleri | 49 |
| Şekil 4.8. 25°C'de renklendirilmiş model b* değerlerinin pH'ya göre değişimi..... | 50 |
| Şekil 4.9. 35°C'de renklendirilmiş model b* değerlerinin pH'ya göre değişimi..... | 50 |
| Şekil 4.10. 45°C'de renklendirilmiş model b* değerlerinin pH'ya göre değişimi..... | 51 |
| Şekil 4.11. pH 4.50'te renklendirilmiş model sistemlerde deneyde elde edilen verilerin Arrhenius grafiği..... | 53 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 4.12. | pH 5.00'te renklendirilmiş model sistemlerde deneyde elde edilen verilerin Arrhenius grafiği..... | 53 |
| Şekil 4.13. | pH 5.50'te renklendirilmiş model sistemlerde deneyde elde edilen verilerin Arrhenius grafiği..... | 54 |
| Şekil 4.14. | Ph 6.00'te renklendirilmiş model sistemlerde deneyde elde edilen verilerin Arrhenius grafiği..... | 54 |

TABLÖLAR DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|--|------------------------|
| Tablo 1.1. Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde kullanımına izin verilen renklendiriciler | 6 |
| Tablo 1.2. FDA tarafından gıdalarda kullanılmasına izin verilen, sertifikaya tabi olmayan doğal renk maddeleri | 10 |
| Tablo 1.3. Yaygın antosiyanidinler ve bazı yapısal özellikleri | 12 |
| Tablo 1.4. Ayı üzümü meyvesinin genel içeriği, mineral ve vitamin içeriği oranları (kuru ağırlık) | 19 |
| Tablo 3.1. Ayı üzümünün bazı özellikleri | 38 |
| Tablo 3.2. Mavi mikrokapsül özellikleri | 39 |
| Tablo 3.3. Ayı üzümündeki optimizasyon değerleri | 40 |
| Tablo 4.1. Toz renklendirici ile renklendirilmiş model sistemlerin depolamadan önceki renk parametreleri | 45 |
| Tablo 4.2. Depolama boyunca renk parametrelerinin değişimi | 46 |
| Tablo.4.3. Kinetik parametreler | 51 |

EŞİTLİKLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| 2.1. Kuru madde oranı | 29 |
| 2.2. Kül oranları | 30 |
| 2.3. Monomerik antosiyanin miktarı..... | 31 |
| 2.4. Antosiyanin tutulma oranı | 33 |
| 2.5. Hue açısı (H°) | 34 |
| 2.6. C^* değerleri..... | 34 |
| 2.7. Carr indeks | 34 |
| 2.8. 0.derece reaksiyon kinetiği | 36 |
| 2.9. 1.derece reaksiyon kinetiği | 36 |
| 2.10. 2.derece reaksiyon kinetiği | 36 |
| 2.11. Hız sabiti | 6 |
| 2.12. Yarılanma ömrü | 36 |
| 2.13. D değeri..... | 37 |
| 2.14. E_a değeri..... | 37 |
| 2.15. Eğim..... | 37 |

EKLER DİZİNİ

Sayfa No

| | |
|---|----|
| Ek Tablo 1. Model sistemin renk sonuçları | 65 |
|---|----|

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

| | |
|-------------|---|
| ΔE | Toplam renk değişimi |
| $^{\circ}C$ | Celcius |
| AET | Aerobics + vitamin E ve taurine |
| AOAC | Resmi Analitik Kimyagerler Kuruluşu (Association of Official Analytical Chemists) |
| CIE | International Commission on Illumination, Vienna, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu, Viyana |
| D | Sabit sıcaklıkta bir bileşiğin %90'ının parçalanmasına neden olan süre |
| Ea | Aktivasyon enerjisi |
| FD&C | Federal Gıda-İlaç ve Kozmetik Numarası (Federal FoodDrug and Cosmetic Act) |
| FDA | (Amerikan) Gıda ve İlaç İdaresi (Food and Drug Administration) |
| IU | International Units |
| k | Reaksiyon hız sabiti |
| K_0 | Frekans faktörü |
| kHz | Kilohertz |
| M.Ö. | Milattan Önce |
| Ma | Molekül ağırlığı |
| MHz | Megahertz |
| nm | Nanometre |
| pH | Bir çözeltilinin asitlik ve bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi |
| R | Gaz sabiti |
| R^2 | Regresyon katsayısı |
| rpm | Sabit bir ekseninde, 1 dakika içerisinde gerçekleşen dönüş/devir sayısı |
| std | Standart sapma |

| | |
|-----------|---------------------|
| T | Sıcaklık |
| t | Süre (gün) |
| $t_{1/2}$ | Yarılanma süresi |
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü |

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsanoğlu varoluşundan bugüne değişik bitkileri gıda maddesi olarak kullanmaktadır. Daha çok gıdanın cazibesi, tüketimi ve korunması amacıyla gıdalara doğadan elde edilen değişik boyar maddelerin katıldığı M.Ö. 1000’li yıllardan beri bilinmektedir. Reklendirici; uluslararası platformlarda “gıdanın rengini düzenleyen veya renk vermek amacıyla katılan madde” olarak tanımlanmaktadır.

Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Kullanılan Renklendiriciler Tebliği’nde gıdalara renk veren veya rengini geri kazandıran, gıdaların doğal bileşenlerini ve genel olarak olduğu gibi gıda olarak tüketilmeyen doğal kaynakları içeren ve genellikle gıdanın karakteristik bir bileşeni olarak kullanılmayan maddeler renklendiriciler olarak tanımlanmaktadır. Kullanımına izin verilen 164 renk maddesinden büyük çoğunluğu kanserojen ve alerjik oldukları iddiası ile WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından 1956 yılında kullanımdan kaldırılmıştır (Şimşek, 2011).

Bitkilerden elde edilen renklendiriciler gösterdikleri çeşitli antioksidan, antimikrobiyal, antibakteriyel aktivitelerinden ve sentetik renklendiricilerin sağlık üzerine olumsuz etkilerinin ortaya çıkmasından dolayı dikkat çekmiştir. Bununla birlikte, doğal gıda renklendiricilerin kullanımları ise stabilite sorunları ve yüksek maliyet gereksinimleri dezavantajlarıdır ve kullanımları sınırlıdır. Verimliliği artırmak ve maliyeti düşürmek için farklı ekstraksiyon teknikleri kullanılmakta, stabilitesini artırmak için de formülasyonda ve proseste yenilikler yapılmaktadır (Downham ve Collins, 2000).

Yasal düzenlemelerdeki değişiklikler ve tüketici tercihleri nedeniyle ortaya çıkan pazar talepleri, doğal katkıları içeren gıda formülasyonlarının geliştirilmesini gerektirdiğini göstermektedir. Üretilen gıda maddelerinin kabul edilebilirliğinde gıda renklendiricileri önemli bir etkidir. Bu sebeplerden dolayı gıda endüstrisinde doğal pigmentlerin kullanılması yönünde bir yönelim artmaktadır (Uyan, 2004).

Doğal renk maddelerinin sağlık üzerine olumlu etkilerinin olmasına avantajken, renk aralıklarının sınırlı ve stabilitelerinin (ısı, ışık, pH vb.) zayıf olması kullanımlarını sınırlayıcı bir etkidir. Doğal renk maddelerinin stabilitelerinin artırılmasında uygulanan temel

yaklaşımlar ise formülasyon teknolojisi, prosesin iyileştirilmesi/geliştirilmesi ve yeni pigment kaynakları aranmasıdır (Downham ve Collins, 2000).

Bitkiler sınırsız madde sentezleyebilme kabiliyetine sahiptir ve en önemli sınıfı fenolik bileşikleridir. Fenolik bileşikler geniş bir kimyasal sınıf olup bunların alt üyelerinden biri de antosiyaninlerdir ve antosiyaninler bitkilerden elde edilebilen önemli doğal gıda renklendiricileridir. Antosiyaninler meyve ve sebzelerden asitlendirilmiş su, sülfittenmiş su, karbondioksit, metanol ve etanol ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Bu bileşiklerin renkleri pH'ya göre değişir ve asidik ortamda kırmızı, nötr ortamda mor ve bazik ortamda mavi olur. Alkali koşullarda kararsızlıkları yüksek olan antosiyaninler suda çözünürler, sıvı ve toz halde bulunabilmektedirler (Altuğ, 2009).

Antosiyaninlerden doğal mavi renklendirici üretimi ve eldesi için stabilite artırma tekniği olarak metaller ile kompleks oluşturma yöntemi kullanılmaktadır. Metallerin çilek püresi, yaban mersini suyu gibi üzüm suyu meyve ürünlerinin renklerinde stabiliteyi artırdığı gözlemlenirken, sadece kroman halkasında birden fazla hidroksil grubuna sahip delphinidin, siyanidin ve petunidin gibi antosiyaninler metaller ile şelat oluşturabilmektedir. Antosiyanin metal kompleksi oluştururken en yaygın kullanılan metallerin demir (Fe), kalay (Sn), bakır (Cu), alüminyum (Al), magnezyum (Mg) ve potasyum (K) olduğu söylenebilir (Cavalcanti vd., 2011).

Tüketici için, üretimler sırasında doğal renk maddesi kayıplara uğramış gıdalara orijinal görünüşünün geri kazandırılması ve ürünün tanınmasının kolaylaştırılması önemli bir etkidir. Bununla birlikte gıda ürünlerinin görünümünün iyileştirilmesi ve farklı üretimlerde ürünün standart bir renkte olması amaçlanmaktadır.

Mikroenkapsülasyon tekniği, gıda endüstrisinde, gelişmiş lezzet ve renk gibi duysal kalite kriterlerinin sağlanması, uzun raf ömrü ve yüksek besin değerine sahip gıdaların üretilmesi gibi teknolojik işlemlerin sağlanabildiği önemli bir uygulamadır. Doğal renk maddelerinin mikroenkapsülasyonu ile stabilite artırılması, yağda çözünür pigmentlerin suda dağılabilir hale getirilmesi, sıvı formdan katı pudra formuna dönüştürülmesi gibi değişimler sağlanabilmektedir (Uyan, 2004).

Enkapsülasyon tekniklerinden biri olan püskürterek kurutma yöntemi, su miktarının ve su aktivitesinin azaltılması ile ürünlerin mikrobiyolojik stabilitelerinin sağlanması, kimyasal veya mikrobiyolojik bozulmaların önlenmesi, depolama ve taşıma maliyetlerinin

aza indirgenmesi ve ürünlerin kendine özgü özelliklerinin korunması amacıyla gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gökmen vd., 2012).

Doğu Karadeniz’de doğal olarak yayılış gösteren *Vaccinium arctostaphylos* L. Ericaceae familyasına ait bir bitkidir. Son zamanlarda, antosiyanin içeriğinin araştırılmaya başlanması ve sağlık açısından pek çok yararının ortaya koyulması ile ön plana çıkan bir meyve olmuştur. Karadeniz’de bölge halkı tarafından bir orman meyvesi olarak tüketilen bu meyve aynı zamanda zengin antosiyanin kaynağı olarak da bilinmekte ve son yıllarda gıda sektöründeki kullanımı giderek artmaktadır. Bitkinin taze meyvelerinden; reçel, dondurma, meyve suyu, meyveli yoğurt ve konserve, yapraklarından ve kurutulmuş meyvelerinden ise çay yapılmaktadır (Bayrak, 2012).

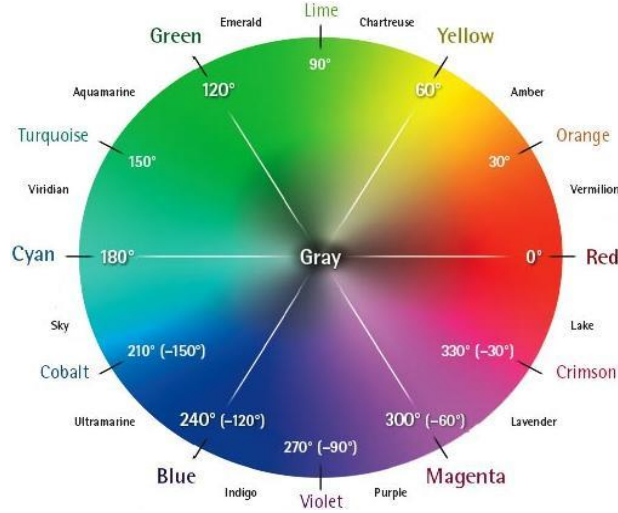
Vaccinium arctostaphylos yüksek miktarda fenolik bileşik içerir ve yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir (Prior vd., 1998). Genel olarak ülkemizin kuzey bölgelerinde yayılış gösteren *Vaccinium arctostaphylos* L. bitkisi, antosiyanince zengin bir meyvedir (Bayrak, 2012).

Vaccinium türleri; doğada bol miktarda bulunan ticari olarak yetiştirilebilen, taze veya işlenmiş olarak tüketilebilen meyvelerdir. Üzümsü meyve türlerinin tüketiminin insan sağlığına olumlu yönde katkılarının olduğu bilinmektedir. Ayı üzümü fenolik bileşiklerce ve antosiyaninlerce zengin üzümsü bir meyve olup antioksidan kapasitesi yüksektir. Bu türlerin içerisinde bulunan fenolik bileşikler ısı, ışık, nem, yüksek sıcaklık ve oksijen gibi çevresel faktörlere karşı hassas bileşenlerdir. Bu sebeplerden dolayı işlenmeleri ve saklanmaları esnasında fenolik bileşenler kayba uğrayabilir. Üzümsü meyvelerin daha uzun süre saklanabilmesi, kolay depolanabilmesi ve nakliyesinin kolay sağlanabilmesi için çeşitli teknikler vardır. Mikroenkapsülasyon tekniğiyle toz ürüne dönüştürülmesi en çok kullanılan tekniklerden biridir (Atacan ve Koçak, 2017).

Bu çalışma ile ayı üzümünden (*Vaccinium arctostaphylos* L.) ekstrakte edilen antosiyaninler demir ile şelatlanarak doğal mavi renklendirici elde edilerek ve elde edilen renklendiricinin stabilitesinin artırılması için günümüzde yaygın olarak kullanılan, ekonomik bir teknoloji olan püskürtmeli kurutucu ile enkapsülasyon işlemi uygulanarak doğal mavi mikrokapsüller elde edilecektir. Ayrıca ultrasonik banyoda farklı sıcaklık ve farklı çözücülerde antosiyaninlerin çözücüye optimum şartlarda geçiş miktarları araştırılacaktır.

1.2. Renk ve Gıda Renklendiricileri

Renk göz ile yakalanan bir ışık tesiridir. Işığın eşya üzerine çarpmasıyla, yansıyan ışıklardan gözümüzde meydana gelen duyumların her birine “renk” denir (URL-1, 2016). Şekil 1.1.’de renk skalası verilmiştir.



Şekil 1.1. Renk skalası

Uluslararası Gıda Kodeks Komisyonu renklendiricileri “gıdanın rengini düzenleyen veya renk vermek amacıyla katılan madde” olarak tanımlanmaktadır.

Doğal gıdaların renkleri içerdikleri çeşitli kimyasal yapıya sahip pigmentlerden kaynaklanmaktadır (Altuğ, 2009). Günümüzde uygulanan gıda işleme tekniklerinin, gıdaların görünüş özellikleri üzerinde meydana getirdikleri olumsuz etkiler, gıdaların teknolojik nedenlerle renklendirilmesi gereksinimini ortaya çıkarmıştır.

Renklendiricilerin gıdalarda kullanılmalarının birçok sebebi vardır. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır (Şimşek, 2011):

- Farklı mevsimlerde elde edilen meyvelerdeki renk farklılıklarını önlemek ve üründe renklerin standart olmasını sağlaması,
- Gıdalara homojen renk dağılımı ve daha çekici bir görünüş kazandırması,
- Gıdanın kalitesini yükseltmesi
- Gıdanın tanınabilirliğini sağlamak veya karakterini muhafaza etmesini sağlaması,

- Gıdanın tatlılık düzeyinin algılanmasına yardımcı olması,
- Meyvelerin konserveye işlenmesi gibi sıcaklıkla doğal rengin kaybolmasını önlemek ve orijinal görünüşü koruması,
- Meyveli yoğurt, içecek veya sos gibi ürünlerde eğer meyveler ürünün rengi istenilenden daha zayıfsa, bu rengi arttırması,
- Renksiz bir ürünü renklendirilmesi,
- Uygulanan gıda işleme tekniklerinin neden olduğu renk bozukluklarını önlemesi,
- Ürünün depolanması sırasında renkte azalmaları önlemek ve rengin korunmasına yardımcı olmasıdır.

Gıdaların çekici hale getirilmesi amacıyla boyanması çağdaş toplumda ortaya gelen bir buluş değildir. Gıdaların rengini ve tadını geliştirmek amacıyla, tahmini olarak 3000 yıl önce bu amaçla üzüksü meyveler, şifalı ot ve baharatlar gibi doğal ürünler kullanılmıştır. M.Ö. 400 yılında Mısırlıların şekerlemeleri boyamak ve şarabın rengini iyileştirmek amacıyla renk maddesi olarak doğal ekstraktlar kullandıkları bildirilmektedir. Sir William Perkin tarafından 1856 yılında ilk sentetik boyanın (mauvine) keşfedilmesi ile boya maddeleri endüstrisi hızla gelişmiştir (Uyan, 2004). Araştırmaların hız kazanması ile günümüze kadar pek çok yapay renklendirici sentezlenmiştir. Yapay renklendiricilerin, doğal renklendiricilere göre farklı ortam koşullarında stabilitelerinin yüksek olması, renk tonlarının ve renk şiddetlerinin kuvvetli olması, kolay uygulanabilirliği ve ucuzluğu gibi özelliklerinden dolayı gıdalarda kullanımı artmıştır. Ancak daha sonraki dönemlerde birçok yapay renklendiricinin toksik özellikleri ortaya konulmuş ve bu nedenle pek çok ülkede yasalarla renklendiricilerin kullanımı yasaklanmıştır (Altuğ, 2009).

Tablo 1.1.'de Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde kullanımına izin verilen renklendiriciler verilmiştir.

Tablo 1.1. Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde kullanımına izin verilen renklendiriciler (URL-6, 2017).

| E-kodu | Adı |
|---------------|---|
| E 100 | Kurkumin |
| E 101 | Riboflavinler |
| E 102 | Tartrazin |
| E 104 | Kinolin Sarısı |
| E 110 | Sunset Yellow FCF / Orange Yellow S |
| E 120 | Koşineal, Karminik asit, Karminler |
| E 122 | Azorubin,Karmosin |
| E 123 | Amarant |
| E 124 | Ponzo 4R, Koşineal Red A |
| E 127 | Eritrosin |
| E 129 | Allura Red AC |
| E 131 | Patent Blue V |
| E 132 | İndigotin, İndigo karmin |
| E 133 | Brilliant Blue FCF |
| E 140 | Klorofiller ve klorofilinler |
| E 141 | Klorofillerin ve klorofilinlerin bakır kompleksleri |
| E 142 | Green S |
| E 150b | Kostik sülfat karamel |
| E 150c | Amonyak karamel |
| E 150d | Amonyum sülfat karamel |
| E 151 | Brilliant Black BN, Black PN |
| E 153 | Bitkisel karbon |
| E 155 | BrownHT |
| E 160a | Karotenler |
| E 160b | Anatto, Biksin, Norbiksin |
| E 160c | Paprika ekstraktı, kapsantin, kapsorubin |
| E 160d | Likopen |
| E 160e | Beta-apo-8'-karotenol (C 30) |
| E 161b | Lutein |
| E 161g | Kantaksantin (*) |
| E 162 | Pancar kökü kırmızısı, betanin |
| E 163 | Antosiyaninler |
| E 170 | Kalsiyum karbonat |
| E 171 | Titanyum dioksit |
| E 172 | Demir oksitler ve hidroksitler |
| E 173 | Alüminyum |
| E 174 | Gümüş |
| E 175 | Altın |
| E 180 | Litolrubin BK |

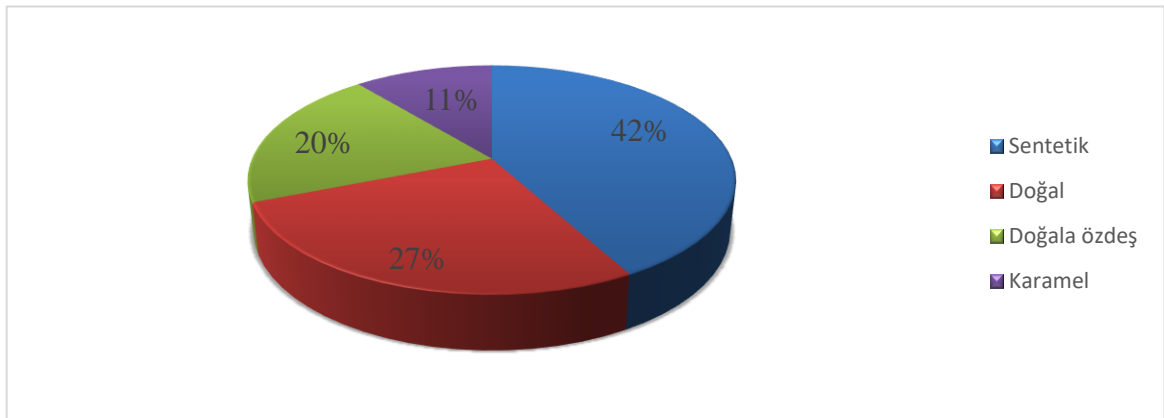
Gıda renklendiricileri; sentetik, doğala özdeş ve doğal renklendiriciler olmak üzere 3 temel grupta toplanmaktadır.

1.2.1. Sentetik Renklendiriciler

Sentetik renklendiriciler; kimyasal yapısı doğada bulunmayan ancak kimyasal sentez yoluyla üretilen renk maddeleridir. Doğal renklendiriciler ile karşılaştırıldıklarında renk verme güçleri, renk aralıkları, stabilite, maliyetinin düşük olması ve kullanım kolaylıkları bakımından üstünlük sağlamaktadırlar (Altuğ, 2009).

Renklendiriciler yasal düzenlemelere göre sertifikalı ve sertifikasız renk maddeleri olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Sertifikalı sentetik renklendiriciler, her türlü araştırması tamamlanmış ve kullanımına izin verilmiş yapay boyalardır. Bu boyaların gıdalarda daha kararlı özellik sağladığı ve ürün içindeki miktarlarında zamana bağlı bir değişim göstermediği belirtilmiş olup boyalar ve boyarmaddeler (pigmentler) bu grupta yer almaktadır. Sertifikasız renk maddeleri grubunda ise doğal renklendiriciler yer almaktadır. Sertifikasız renklendiriciler listesi geçici ve değişken bir listedir ve üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir (Çakmakçı, 2012).

Avrupa Birliği 17 tanesi yapay renklendirici, 26 tanesi doğal renklendirici ve pigmentler olmak üzere 43 adet renklendiricinin kullanımına izin vermektedir. Amerika’da ise 1900’li yılların başında 700’den fazla yapay renklendiriciden günümüzde sadece 7 tanesinin kullanımına izin verilmektedir. Sentetik boyalar, halen dünya gıda boya pazarının önemli bir kısmını oluştursa da (Şekil 1.2.), tahmini % 5-10’ luk yıllık büyüme hızı ile doğal kaynaklı gıda boyaları kullanımının, gittikçe büyük bir artış göstereceği belirtilmektedir (Downham ve Collins, 2000).



Şekil 1.2. Gıda boyalarının dünya genelinde pazar payları (Downham ve Collins, 2000).

Günümüzde dünyada 940 milyon dolar büyüklüğündeki gıda boyası pazarının yaklaşık 2/3'ünün doğal gıda boyalarına ait olduğu düşünülmektedir. ABD, Asya ve Avrupa'nın pazar payları eşit olup, doğal gıda boyaları pazarının yaklaşık %73'lük kısmını oluşturmaktadır. Sentetik renklendiricilerin toksikolojik ve ekolojik nedenlerle yasaklanması ve tüketici tercihiyle yaşanan değişimlere bağlı olarak doğal renklendiricilerin pazardaki payı her yıl tahmini %4-6 oranında artmaktadır. Avrupa'da, Almanya, İngiltere ve Fransa doğal renklendiricilerin en fazla tüketildiği ülkeler olarak karşımıza çıkmaktadır (Bechtold ve Mussak, 2009).

Sentetik boyaların özellikle alerjik reaksiyonlara neden olduğu saptanmış olup, sağlık üzerine olan yan etkileri bulunmaktadır. Bir çalışmada sıçanlara Sunset Yellow gıda boyasının 0-20 mg/kg gün düzeyinde verilmesi sonucu meme tümörü oluşumu, 20-30 mg/kg gün seviyesinde tüketimiyle ise diare, sekum (kör bağırsak) genişlemesine yol açtığı belirlenmiştir. Çalışmada 80 hafta süreyle 4-16 mg/kg gün seviyesinde tüketiminin ise lenfoma, reticulum-cell tümörleri ve akciğer adenomları (iyi huylu tümör), yüksek dozda yumurtalık tümörleri, düşük dozlarda ise göğüs tümörlerine sebep olduğu saptanmıştır. Aynı araştırmada, Poncea 4R boyasının 50, 500, 1250 mg/kg gün dozunda tüketen sıçanlarda ise vücutta yaralar, küçük benekli timüs, böbrek taşı oluşumu, sekum genişlemesi, benekli karaciğer, beyin ağırlıklarında artış ve hatta ölümlerin gözlemlendiği bildirilmektedir (Erdoğan, 2007).

1.2.2. Doğala Özdeş Renklendiriciler

Doğala özdeş renklendiriciler, doğal kaynaklardan elde edilen maddelere uygulanan çeşitli proseslerle üretilirler. Eğer doğal kaynaklı bir renklendirici laboratuvar ortamında yapay olarak elde edilebiliyorsa bu maddelerde doğala özdeş renklendirici denir. Örneğin, karameller veya klorofilin bakır kompleksleri bu grupta değerlendirilmektedir. Karamel, kırmızımsı-kahverengi/ kahverengi-siyah renklerde viskoz sıvı veya higroskopik tozlardır. Karameller en eski ve en çok kullanılan gıda boyaları arasında yer almaktadırlar. Klorofilin bakır kompleksleri, klorofil pigmentinin dayanıklı olmaması ve suda erimemesi gibi nedenlerle kullanımı zor bir renklendiricidir. Günümüzde klorofilin “sodyum-bakır klorofilin” adıyla bilinen türevi kullanılmaktadır. Bu bileşik, klorofilin yapısındaki magnezyumun bakır ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen klorofilin sodyum tuzudur.

Sodyum-bakır klorofillin mavi-yeşil renge sahiptir, suda kolay erir ve ısıtım sırasında dokuların yeşil renginin korunmasını sağlar (Ekici, 2011).

1.2.3. Doğal Renklendiriciler

Doğal renklendirici maddeler; mikrobiyal, bitkisel, hayvansal ve mineral kaynaklardan elde edilen pigmentlerdir (URL-2, 2017). Doğal kaynaklı boyalardan flavoksanlin (E161-a), likopen (E160-d), kriptoksanlin (E161-c), violaksanlin (E161-e), rubiksanlin (E161-d) ve rodoksanlin (E161-f) ticari olarak bulunmamaktadır. Ayrıca, riboflavin (E101), β -apo-8'-karotenal ve kantaksanlinin (E161-g) ticari olarak sadece doğala özdeş formları mevcuttur. Diğer yandan, β -karoten (E160-a) doğal olarak bulunsa da, yaygın olarak doğala özdeş formu kullanılmaktadır (Kırca, 2004).

Doğal boyalar, gıdalarda kullanılmadan önce çeşitli araştırmalara maruz kalsalar da, sentetik boyalar gibi FDA (Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi) tarafından sertifikasyon uygulamasına gerek duyulmamaktadır. Bu nedenle, bunların FD&C (Federal Gıda-İlaç ve Kozmetik Numarası) numaraları yoktur. Aynı şekilde, bunların sentetik karşılıkları da sertifikasyona tabi değildir (Newsome, 1986). Ancak, doğal gıda boyalarının uygulanabilecekleri gıdalar ve kullanılabilecekleri maksimum miktarları sınırlıdır. FDA tarafından gıdalarda renk maddesi olarak kullanılmasına izin verilen, sertifikasyona tabi olmayan doğal renk maddeleri Tablo 1.2.' de verilmiştir.

Tablo 1.2. FDA tarafından gıdalarda kullanılmasına izin verilen, sertifikaya tabi olmayan doğal renk maddeleri (URL-7, 2017).

| Renk Maddesi |
|---|
| Annatto ekstraktı |
| Astaksantin |
| Astaksantin dimetildisuksinat |
| Dehidre edilmiş pancar (pancar tozu) |
| Ultramarin mavi |
| Kantaksantin |
| Karamel |
| β -Apo-8'-karotenol |
| β -karoten |
| Koşineal ekstraktı(karmin) |
| Sodyum Bakır Klorofil |
| Kısmen Yağdan Arındırılmış Pişmiş Çiğit Unu |
| Demirli glukonat |
| Demirli laktat |
| Üzüm ekstraktı |
| Üzüm kabuğu ekstraktı (enocianina) |
| Haematococcus alg |
| Sentetik demir oksit |
| Meyve suyu |
| Sebze suyu |
| Kurutulmuş alg |
| Tagetes (Aztec marigold) ekstraktı |
| Mısır endospermi yağı |
| Havuç yağı |
| Paprika |
| Paprika oleoresin |
| Mika Bazlı Pearlescent pigmentleri |
| Phaffia mayası |
| Paracoccus Pigmenti |
| Riboflavin |
| Safran |
| Spirulina ekstraktı |
| Titanyum dioksit |
| Domates Likopen Ekstraktı |
| Turmerik |
| Turmerik oleoresin |

Gıdalarda doğal boyaların kullanımına karar verilirken göz önünde bulundurulması gereken faktörler aşağıda sıralanmıştır (Henry and Houghton, 1992):

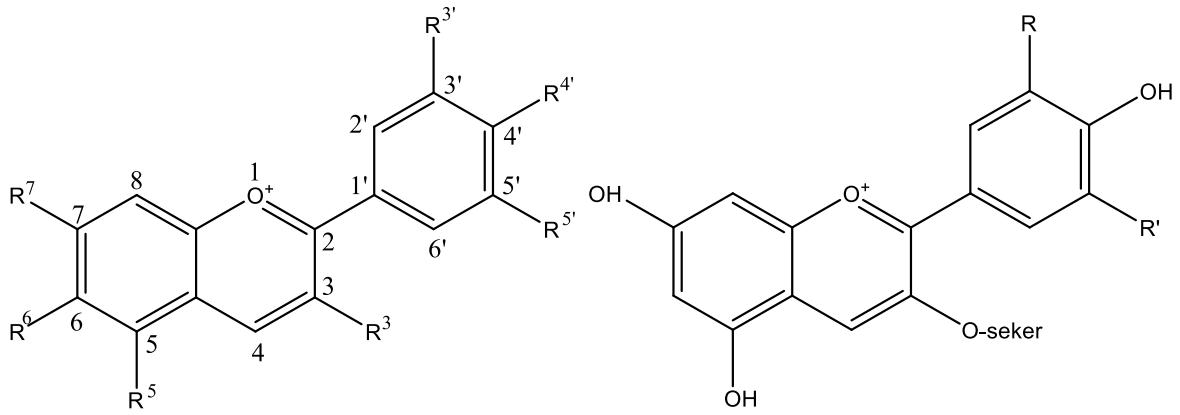
-Ambalaj (ürüne ulaşacak oksijen ve ışık miktarını belirleyeceğinden, özellikle karotenoid gibi bazı renk maddelerini etkileyecektir),

- Arzu edilen fiziksel özellik,
- Arzu edilen raf ömrü ve depolama koşulları,
- Arzu edilen renk tonu (genellikle iki veya daha fazla boya karıştırılarak kullanılmaktadır),
- Gıda ürününün satılacağı ülkelerdeki yasal düzenlemeler,
- Gıdanın kompozisyonu, özellikle sulu bir sistem olup olmadığı ya da önemli düzeyde sıvı veya katı yağ içerip içermediği (tanen ve proteinlerin varlığı, antosiyanin gibi bazı renk maddelerinin kullanımını sınırlamaktadır),
- Gıdanın pH değeri (çoğu doğal boyaların renk tonu ve stabilitesi pH değerinden etkilenmektedir),
- Proses koşullarıdır (özellikle proseste uygulanan sıcaklık ve süresi).

1.2.3.1. Antosiyanin

Antosiyanin, Yunancadaki çiçek (anthos) ve mavi (kianos) kelimelerinden türeyen bir kavram olup bitkilerin meyve, çiçek, yaprak, kök gibi organlarında bulunur. Bitkiye kendine özgü pembe, kırmızı, mor ve mavi gibi geniş bir aralıktaki rengini veren ve suda çözünen doğal pigment grubunun adıdır (Damar, 2010).

Antosiyaninlerin pigment içeriklerinin yüksek ve toksititelerinin düşük olması nedeni ile sentetik renklendiricilerin yerini alabilmeleri açısından yüksek potansiyele sahiptirler (Laokuldilok ve Kanha, 2015). Bu bileşikler birçok basit ve kompleks yapısal formlarda bulunmakta, renk ve stabilitelerinde farklılıklar göstermektedir. Antosiyaninler, flavilyum ya da 2-fenilbenzopirilyum tuzlarının polihidroksi ve polimetoksi türevleridir ve flavonoid olarak bilinen polifenolik bileşiklerdir. Antosiyaninler, doğada antosiyanidinlerin veya aglikonların glikozitleri olarak bulunurlar ve alifatik veya aromatik asitler bu glikozidik kısımlara bağlı olarak yer alabilirler (Uyan, 2004). Şekil 1.3.'de antosiyanidin ve antosiyanin genel kimsayal formülü verilmiştir.



Şekil 1.3. Antosiyanidin ve antosiyanin genel kimsayal formülü

Siyanidinin 3 pozisyonuna bir glikoz molekülünün bağlanmasıyla siyanidin 3-glikozit oluşturur. Doğadaki en yaygın antosiyanin siyanidin 3-glikozit olduğu bildirilmektedir (Damar, 2010).

Antosiyanidinler, bitkilerde genellikle serbest formda değil şekerler ile oluşturduğu glikozit ya da antosiyanin formunda bulunurlar. Doğada 600'e yakın antosiyanin ve 23 antosiyanidin bulunduğu bildirilmektedir (Castañeda-Ovando vd., 2009). Bitkilerde yaygın olarak rastlanılan antosiyanidinler; pelargonidin (Pg), siyanidin (Cy), delfinidin (Dp), petunidin (Pt), peonidin (Pn) ve malvidin (Mv)' dir ve karbon iskeletleri C6-C3-C6 şeklindedir (Uyan, 2004). Meyve ve sebzelerde en yaygın bulunan antosiyanidin %50 oranı ile siyanidin' dir. Delfinidin, peonidin ve pelargonidin %12, petunidin ve malvidin ise %7 oranında bulunmaktadır. Doğada yaygın olarak bulunan antosiyanidinler ve bazı yapısal özellikleri Tablo 1.3.'te verilmektedir (Cavalcanti vd., 2011).

Tablo 1.3. Yaygın antosiyanidinler ve bazı yapısal özellikleri (Cavalcanti vd., 2011).

| Antosiyanin | Bağlı grup ve pozisyonu | | | | | | | Renk |
|--------------|-------------------------|----|---|----|------------------|----|------------------|-----------------------|
| | 3 | 5 | 6 | 7 | 3' | 4' | 5' | |
| Pelargonidin | OH | OH | H | OH | H | OH | H | Somon |
| Siyanidin | OH | OH | H | OH | OH | OH | H | Koyu kırmızı |
| Peonidin | OH | OH | H | OH | OCH ₃ | OH | H | Morumsu kırmızı |
| Delfinidin | OH | OH | H | OH | OH | OH | OH | Mor, leylak yada mavi |
| Petunidin | OH | OH | H | OH | OCH ₃ | OH | OH | Mor |
| Malvidin | OH | OH | H | OH | OCH ₃ | OH | OCH ₃ | Mor |

Antosiyaninler arasındaki temel farklılığının; hidroksil gruplarının sayısından, şekerlere bağlanmış alifatik ve aromatik asitlerin yapısı ve pozisyonundan, moleküle

bağlanmış şekerlerin türü, sayısı ve bağlanma şekillerinden kaynaklandığı bildirilmektedir. Antosiyaninlerin rengi ortam pH'sına göre değişmektedir ve bazik ortamlarda mavi, nötral ortamlarda mor ve asidik ortamda kırmızı olduğu bilinmektedir (Mol, 2016). Antosiyaninler bu özelliklerinden dolayı, asit-baz indikatörü olarak da kullanılmaktadır (Castañeda-Ovando vd., 2009).

Bir flavonoid türevi olan antosiyaninler, peroksil ve alkoksil radikallerini toplayabilme özelliklerinden dolayı antioksidan etki gösterirler. Ayrıca antosiyaninlerin antioksidan aktivitesi protein bağlama ve metallerle şelat oluşturma özelliklerine bağlıdır. Antosiyaninlerin kimyasal yapısı antioksidan kapasiteleri ile yakından alakalıdır. Çünkü şekersiz (aglikon) kısmını oluşturan antosiyanidinler ile bunlara bağlı şeker gruplarının yeri ve sayısı antioksidan aktiviteyi etkilemektedir (Koca vd., 2006). Antosiyaninlerin en önemli özelliklerinden olan antioksidan aktiviteleri sayesinde kardiyovasküler hastalıklara, sinirsel hastalıklara, kanser ve şeker hastalığına karşı koruyucu etki göstermektedirler (Silva vd., 2013). Antioksidanların yaşlanmayı önlemesi bu maddelerin en önemli faaliyetlerindendir, alzheimer ve diğer yaşlılıktan kaynaklanan hastalıklara da engel olmaktadır (Marianne ve Engelhart, 2002). Antosiyaninler, gıdalara yalnızca çekici renk özellikleri kazandırmaz, aynı zamanda sağlık açısından yararlı bileşikler olmaları ve farmakolojik özellikleri nedeniyle çeşitli hastalıkları tedavi etme amacıyla da kullanılmaktadır. Kanser oluşumunu engellemede, kan dolaşımının düzenlenmesinde ve bazı göz hastalıklarının tedavi edilmesinde etkin oldukları belirlenmiştir (Çetin vd., 2012). Örnek olarak bilberry-yaban mersini (*Vaccinium*) antosiyaninlerinin görme bozuklukları, diare, enfeksiyonlar gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bildirilmektedir (Lila, 2004). Ayrıca antosiyaninlerin antimitojenik, antigenotoksik, antihipertansiyon ve anti-tümör etkilerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Bayrak, 2012).

Frenk üzümü ve mürverden ekstrakte edilen bir antosiyanin karışımının Gram(+) ve Gram(-) bakterileri üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada stimülatör veya inhibitör etkilerinin olabileceği gösterilmiştir (Werlein vd., 2005). Bitkilerde bulunan sekonder metabolitler bitkileri dış etkilere korur. Çevre şartlarına bağlı olarak değişen sekonder metabolitlerden olan antosiyaninlerin antimikrobiyal ve antioksidan etkilerinin olduğu bildirilmiştir (Ekici, 2011).

Antosiyaninlerin, meyve sularında başka bir meyve suyu katkısının ispatlanması açısından parmak izi işlevi görmesi önemli özelliklerindendir. Antosiyaninler, bilinen en iyi

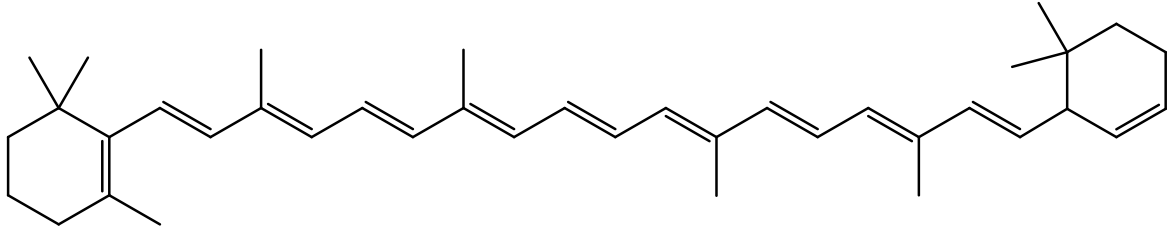
doğal gıda boyaları olmasına karşın, saflaştırılmalarının zorluğu ve kimyasal yapılarının kararsız olması nedenleri yüzünden yaygın olarak kullanılamamaktadırlar. Antosiyaninlerin renk stabilitesini; pH, sıcaklık, ışık, oksijen, antosiyanin yoğunluğu, enzimler ve askorbik asit, şeker, sülfid, metalik iyon varlığı etkilediği bildirilmektedir (Mol, 2016).

Metallerin antosiyaninlerin renk stabiliteğini arttırdığı ve bu amaçla en yaygın kullanılan metallerin demir (Fe), kalay (Sn), bakır (Cu), alüminyum, (Al), magnezyum (Mg) ve potasyum (K) olduğu literatürde bildirilmektedir (Cavalcanti vd., 2011). Antosiyaninlerin metallerle kompleks oluşturması ile elde edilebilen doğal mavi boyanın sentetik mavi renklendiricilere bir alternatif olduğu görülmüştür (Buchweitz vd., 2013). Yapılan bir araştırmada doğal ortamında yetişmiş ayı üzümünden biyoaktif bileşenler belirlenmiş ve üç farklı antosiyanin (3-O-beta-glukozit, petunidin 3-O-beta-glukozit ve alvidin 3-O-beta-glukozit) yapısı kimyasal olarak aydınlatılmıştır (Nickavar ve amin, 2004).

Antosiyaninler gıda sektöründe alkollü ve alkolsüz içecekler, konserve meyve ve marmelatlar, şekerlemeler, kuru karışım ürünleri (kuru toz içecekler, tatlılar, krema tozu, çorbalar ve soslar), süt ürünleri (peynir kaplamaları, buz kremler, süt içeren bazı soslar ve meyveli yoğurtlar), fırıncılık ürünlerinde (hamur ürünleri, bisküviler, kek kremaları ve kaplamalar) kullanılmaktadır (Hepsağ vd., 2012).

1.2.3.2. Karotenoid

Karotenoidler havuç, mercimek, kabak, kırmızı biber, mısır, portakal, kayısı, domates ve ham hurma gibi meyve ve sebzelerde bulunan, sarı, turuncu, kırmızı renk veren pigmentlerdir. Karotenoidler yağda çözünürler ve antioksidan özellikleri vardır (Şimşek, 2011). Karotenoidler kimyasal yapılarına göre iki grupta toplanır bunlar; karotenler (α -karoten, β -karoten, β -kriptoksantin) ve ksantofillerdir (lutein, violaksantin, zeaksantin, fukoksantin, neoksantin,) (Ekici, 2011). Şekil 1.4.'de β -karotenin kimyasal formülü verilmiştir.



Şekil 1.4. β -karotenin kimyasal formülü

Karotenoidler; gıda ve hayvan yemi katkısı olarak, pizza, et, çorba, sos renklendiricisi ve diyet takviyesi olarak kullanılmaktadır (Delgado-Vargas ve Paredes-Lopez, 2003).

Açık sarı veya turuncu renkli olan β -karoten pigmenti, fotosentez sırasında zararlı ışığa karşı bitkileri koruma görevi üstlenmektedir. Bazı üzüm çeşitlerinde ise çeşidin kendine özgü aromasının oluşumunda etkili oldukları bilinmektedir (Çetin vd., 2012).

1.2.3.3. Klorofil

Klorofiller yeşil bir pigment olup, özellikle yapraklı sebzeler ve bazı meyvelerde fotosentez sonucu meydana gelir. Klorofiller ısıya karşı dayanıklı pigmentler değildir. Bulunduğu ürünün haşlanması esnasında yeşil rengin kaybolma hızı artmaktadır. Ayrıca ortamın pH derecesi düştükçe klorofil parçalanma hızı da artmaktadır. Klorofiller zayıf stabilite ve mat renk tonuna sahip olduklarından dolayı kullanımları yaygın değildir. Doğal renk maddesi olarak kullanılan klorofiller en fazla nötr pH'da ve 120°C'e kadar olan sıcaklıklarda stabil kalabilirler (Çakmakçı, 2012).

Klorofiller; süt ürünleri, katı ve sıvı yağlar, meyve bazlı ezmeler, bebek mamaları ve pişirilmiş deniz ürünleri gibi gıdalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır (Delgado-Vargas ve Paredes-Lopez, 2003).

1.2.3.4. Betalain

Betalainler, doğada *Centrospermeae* familyasında yer alan, kırmızı pancar gibi bitkilerde, bazı mantarlarda, begonvil gibi çiçeklerde bulunan bir grup renk maddeleridir (URL-3, 2017).

1.2.3.5. Karmin

Karmin, Güney Amerika ile Kanarya Adaları'nda kaktüsler üzerinde yaşayan *Coccus cacti* (koşinal) adlı böceğin dışısından elde edilen renklendiricidir. Karminin aktif maddesi karminik asittir (Çakmakçı, 2012). Karminler gıdalardaki kullanım alanları; meyve aromalı kahvaltılık hububat, jöle, marmelat, reçel, sosis ve salam, pastırma, şekerlemeler ve alkollü içeceklerlerdir (Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Kullanılan Renklendiriciler Tebliği, 2007).

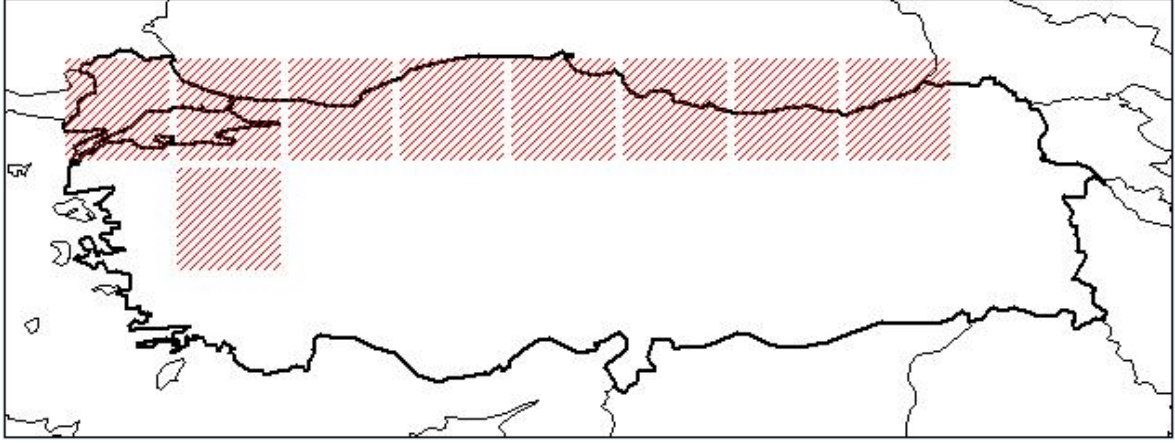
1.3. Ayı Üzüümü (*Vacciniu arctostaphylos* L.)

Familya : Ericaceae

Cins : Vaccinium L.

Takson : *Vaccinium arctostaphylos* L. (URL-4, 2017)

Vaccinium arctostaphylos L. ülkemizde; Artvin, Rize, Trabzon, Ordu, Giresun, Samsun, Kastamonu, Zonguldak, Bartın, Sinop, Adapazarı, İzmit, İstanbul, Balıkesir, Bursa ve Kırklareli'de bulunmaktadır (Karabulut, 2012). Şekil 1.5.' da *Vacciniun arctostaphylos*' un Türkiye üzerindeki dağılımı haritada gösterilmiştir.



Şekil 1.5. *Vaccinium arctostaphylos*' un Türkiye Üzerindeki Dağılımı (URL-4, 2017).

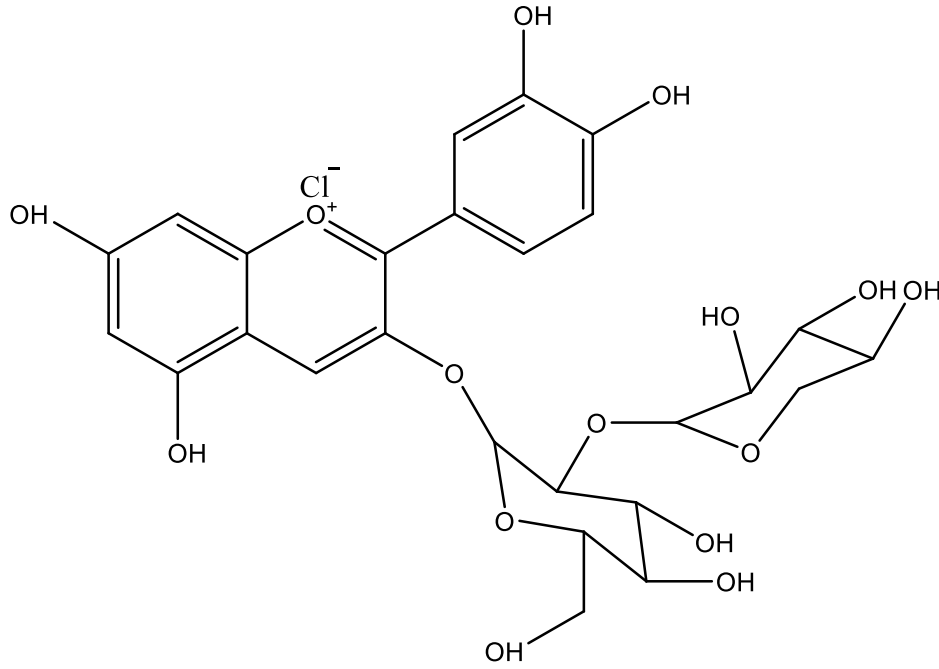
Vaccinium arctostaphylos Doğu Karadeniz'de orman meyvesi olarak tüketilmekte ve bu türe bölge halkı tarafından ayı üzümü, çay üzümü, çalı çileği, likapa, ligarba, kaskanaka, motsvi, dal likapası, lifos ve çela gibi yöresel isimler verilmektedir. Çok yıllık çalı formunda bir bitki olup çiçeklenme zamanı 5-7. aylardır. Bitkinin boyu 1-6 m arasındadır ve 0-1830 m yükseklikte yayılış gösterir (Bayrak, 2012). Çiçekler tomurcuk halinde pembe, açılınca yeşilimsi beyaz renkte, üzeri pembe lekeli ve çan şeklindedir. 6-8 mm çapındaki üzümsü meyve olgunlaştığında parlak morumsu-siyah renkli ve üzeri dumanlıdır. Yaprakları sonbahara doğru açık kırmızı renge döner (Yüksel, 2013). Şekil 1.6.'da ayı üzümünün ağaç ve meyvesinin doğal ortamındaki genel görünümünden fotoğraflar verilmiştir.



Şekil 1.6. Ayı üzümünün ağaç ve meyvesinin doğal ortamındaki genel görünümü

Vaccinium arctostaphylos'un meyveleri antosiyaninler bakımından zengin ve diğer mavi yemiş "blue-black berries" lerden delfinidin içeriği bakımından %41 oranında farklıdır

ve buna ilaveten özellikle sambubiozit varlığı *V. arctostaphylos*'u diğer *Vaccinium* türlerinden kesin olarak ayırmaktadır. *V. arctostaphylos* bitkisinde baskın olan antosiyanidinler; delfinidin (%41), petunidin (%19) ve malvidin (%19) dir (Lätti vd., 2009). Şekil 1.7.'de siyanidin 3-sambubiosit kimyasal formülü gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Siyanidin 3-sambubiosit kimyasal formülü

Vaccinium arctostaphylos meyvesinin fenolik asit yönünden iyi bir besin kaynağı olduğu ortaya koyulmuştur (Ayaz vd., 2005). Yaban mersininin ise antioksidan etkisinin vitamin C ve BHT (butillendirilmiş hidroksi tolüen)'den fazla olduğu tespit edilmiştir (Bayrak, 2012).

Trabzon Bölge Müdürlüğü'nün 2009 verilerine göre, müdürlük genelinde 6843kg ayı üzümü üretimi olduğu bildirilmiştir (Erbay vd., 2010).

Literatürde ayı üzümünün antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerinin araştırıldığı bazı çalışmalar mevcuttur (Çolak vd., 2016; Hasanloo vd., 2011; Koca vd., 2008; Mahboubi vd., 2013; Özgen vd., 2014).

Ayı üzümünün uçucu bileşen içeriği Nickavar ve Amin'in yaptığı bir çalışmada GC-MS ile tespit edilmiş, 26 uçucu bileşenin yapısı aydınlatılmış ve ana bileşenler alfaterpineol

(%14.99) ve linalool (%13.7) olarak belirlenmiştir (Nickavar ve Amin, 2004). Yapılan bir araştırmada 100 gram Ayı üzümü meyvesinin içeriği Tablo 1.4.' de verilmiştir (Cüce, 2012).

Tablo 1.4. Ayı üzümü meyvesinin genel içeriği, mineral ve vitamin içeriği oranları (kuru ağırlık) (Cüce, 2012).

| | | |
|---------------------------------------|-----------------|-------------|
| Vaccinium meyvesinin içeriği (g/100g) | Su | 83 |
| | Protein | 0,7 |
| | Yağ | 0,5 |
| | Karbohidrat | 15 |
| | Lif | 1,5 |
| | Kalori | 62 |
| Mineraller (mg/100g) | Kalsiyum | 6,00 |
| | Bakır | 0,06 |
| | Demir | 0,17 |
| | Magnezyum | 5,00 |
| | Manganez | 0,28 |
| | Fosfor | 10,00 |
| | Potasyum | 89,00 |
| | Selenyum | 0,60 |
| | Sodyum | 0,00 |
| | Çinko | 0,11 |
| Vitaminler (mg/100g) | C-Vitami | 13,00 |
| | Thiamin | 0,05 |
| | Riboflavin | 0,05 |
| | Niacin | 0,36 |
| | Pantotenik Asit | 0,09 |
| | Vitamin B-6 | 0,04 |
| | Vitamin A | 100,00 IU |
| | Vitamin E | 1,00 mg AET |

Yapılan farklı bir çalışmada ise ayı üzümünün meyvesi ve sürgünlerinin uçucu yağ içeriği araştırılmış ve ana bileşen olarak %27 oranında palmitik asit olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmada meyvede %30,6 oranında şeker, %15,5 oranında protein ve %22,3 oranında kuru madde saptanmıştır (Yüksel, 2013).

Üzümsü meyve olarak kullanılan taksonların birçoğu Türkiye’de doğal olarak yetişmektedir. Bu meyveler, vitamin ve mineral maddesi bakımından zengin, insan sağlığı için de önemli olup gıda sektöründe kullanımı (meyve suyu, meyveli yoğurt, dondurma, konserve, reçel, v.s.) giderek artmaktadır (İpek vd.,2014).

1.4. Mikroenkapsülasyon

Mikroenkapsülasyon, küçük partikül veya damlacıkların küçük kapsüller verecek şekilde bir kaplama materyalle çevreleyerek homojen veya heterojen bir matris içine yerleştirilmesi olarak tanımlanır. Mikroenkapsülasyon işlemi, ürünün kimyasal yapısını bozmadan oksidasyondan etkilenen gıda bileşenlerini (renk pigmentleri, yağ asitleri, vitamin, kolesterol) işleme veya depolama sırasında oksidasyona karşı stabilitesini artırır. Mikroenkapsüllerin, gıda ürünlerinde kullanımı gıdaların daha sağlıklı, daha lezzetli ve daha kullanılabilir olmasını sağlar. Bu sebepten dolayı son yıllarda mikroenkapsüllere olan ilgi artmıştır (Aytemur, 2017). Mikroenkapsülleme ile kapsül içerisindeki partiküllerin difüzyonunu önleyebilecek aroma, tat, uçuculuk ve tepki verebilen gıda bileşenleri kontrol edilebilir (Anwar vd., 2010). Mikroenkapsülasyondaki amaç; gıda bileşenlerinin stabilitesini artırmak ve çevre koşullarından korumaktır (Açı vd., 2013). Bir başka kaynakta ise enkapsülasyon gıdalarda raf ömrünü artırmak, besin değerini yükseltmek, sindirilebilirliği sağlamak ve olgunlaşma süresinin kısaltılması gibi amaçlarla uygulandığı bildirilmiştir (Gökmen vd., 2012).

2010 yılında yapılan bir çalışmada gıdalarda biyoaktif bileşenlerin özellikle probiyotikler, mineraller, fitosteroller, lutein, yağ asitleri, likopen ve antioksidanların amaçlanan hedeflere ulaşması için mikroenkapsülasyonun yararlı ve tercih edilen bir teknik olduğu bildirilmiştir (İşleyen, 2010).

Mikroenkapsülasyon teknolojisinin gıda endüstrisinde kullanılması 1932'ye dayanmaktadır. 1932 yılında İngiliz şirketi A. Boake, Roberts & Co, Ltd püskürterek kurutma tekniği uygulayarak gum arabik tarafından kapsüle edilmiş flavor tozu üretmiştir (Gökmen vd., 2012). Gıda endüstrisinde mikroenkapsülasyon uygulamaları bazı sebeplerden dolayı önem kazanmıştır, bunlar (Uyan, 2004);

-Enkapsüle edilecek maddenin çevre koşulları (ısı, ışık, oksijen, su) ile etkileşimini en aza indirmek,

-İstenilen koşullarda ortama kontrollü olarak salınımını sağlamak,

-Katılacağı ortamda homojen dağılımını sağlamak,

-Maddeler de kullanım kolaylığı sağlamak (topaklanmayı engellemek, sıvı formdan katı forma dönüştürmek vb.),

- Maddenin dış çevreye olan evaporasyonunu azaltmak,
- Maddenin lezzetini maskeleyerek sıralanabilir.

Enkapsülasyon işlemi için ilk basamak uygun bir kaplama maddesinin seçilmesidir. Kaplama maddesinin yapısı mikrokapsüllerin fonksiyonel özelliklerini belirleyen ana faktördür. İdeal bir kaplama maddesi seçiminde istenilen özellikler aşağıda verilmiştir (Koç vd., 2009);

-Çekirdek materyalini kaplayabilmeli ayrıca stabil bir şekilde işlem esnasında ve depolama esnasında korumalıdır,

-Çekirdek materyalle kaplama işlemi esnasında ve depolama esnasında, çekirdek materyalin özelliğini bozacak şekilde reaksiyona girmemelidir,

-Emülsiyon ve dispersiyon özelliği iyi olmalıdır ve özellikle emülsiyon stabilitesi yüksek olmalıdır,

-İstenilen çözgüde çözünmelidir,

-Kurutma sırasında ince fakat yoğun bir yapı oluşturmalıdır,

-Mümkün olduğunca düşük maliyetli, tatsız ve kolay tedarik edilebilir olmalıdır,

-Rekonstitüe edildiğinde çekirdek materyalin yayılmasını sağlamalıdır,

-Yüksek konsantrasyonda reolojik özellikleri iyi olmalı ve kapsülleme işlemi esnasında kolay işlenebilmelidir.

Mikroenkapsülasyonda yaygın olarak kullanılan materyallerin film oluşturabilen gamlar, şekerler, proteinler, agar, jelatin, nişasta, doğal ve modifiye polisakkaritler, yağlar veya sentetik polimerler, pektin, peyniraltı suyu gibi maddeler olduğu bildirilmektedir. Enkapsüle edilecek maddenin istenilen özellikleri kazanabilmesi için dikkat edilmesi gereken hususlar;

- Aktif materyalin fizikokimyasal özellikleri,
- Enkapsüle edilecek materyalin kullanılmadan önce ki depolama süresi,
- Kapsüllerin gıda içerisinde hangi boyut ve yoğunlukta bulunacağı,
- Maliyet,
- Tüketimden önce enkapsüle materyal içeren gıdanın depolanma şartlarıdır.

Bu kriterlere göre kaplama materyali ile kaplama yöntemi seçilip yasal düzenlemelerde dikkat edilerek enkapsülasyon işlemi yapılabilmektedir (Gökmen vd., 2012).

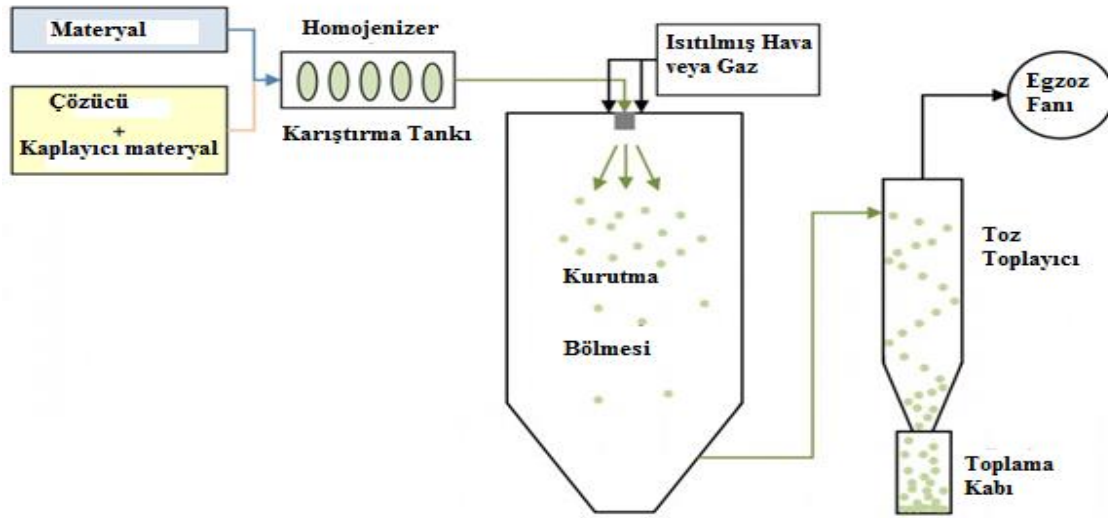
Yapılan bir çalışmada yaban mersini (*Vaccinium myrtillus*) suyunun antosiyanin içeriği ve polifenol bileşiklerinin antioksidan kapasitesi üzerine püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma ile mikroenkapsülasyonun etkisi araştırılmıştır. Dondurarak kurutmanın püskürtmeli kurutmaya göre antosiyanin tutulmasında 1,5 kat daha fazla etkin olduğu belirtilmiştir (Wilkowska vd., 2016).

1.4.1. Mikroenkapsülasyonda Kullanılan Yöntemler

Mikroenkapsülasyon bileşenlerinin geneli sıvı formda olmasından dolayı ortam koşullarında uzun saklama süreleri boyunca daha kararlı bir ürün eldesi için kurutma esasına dayanmaktadır. Kullanılan mevcut mikroenkapsülasyon yöntemlerinden bazıları püskürtmeli kurutma, akışkan yatakta kaplama, dondurarak kurutma, kokristalizasyon, ekstrüzyon, santrifüjlü ekstrüzyon, koazervasyon (birlikte faz oluşturma), lipozom tutuklama ile mikroenkapsülasyonlardır. Bu yöntemler içinde püskürtmeli kurutucu kullanımı en çok tercih edilen yöntemdir. Bunun nedeni maliyetinin düşük olması, basit bir uygulama olması ve ekipmanın yaygın olarak bulunmasıdır (Zungur, 2013).

1.4.1.1. Püskürtmeli Kurutma

Püskürterek kurutma yönteminde su miktarının ve su aktivitesinin azaltılması ile ürünün mikrobiyolojik olarak stabilitesinin sağlanması, ürünlerin kendine özgü özelliklerinin korunması, kimyasal ve mikrobiyolojik bozulmaların engellenmesi, depolama ve taşıma maliyetlerinin azaltılması amaçlanmaktadır (Gökmen vd., 2012). Yöntemde uygulanan proses; işlemin uygulanacağı çözeltinin, atomize edilecek materyalin kaplama ajanı çözeltisi içindeki dispersiyonu ve emülsiyonu hazırlanması, hazırlanan dispersiyon ve emülsiyonun homojenizasyonu ile elde edilen homojen kitlenin kurutma hücresindeki otomizasyonunu içeren üç aşamadan oluşmaktadır (Ekin, 2017). Şekil 1.8. de püskürtmeli kurutucunun düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Püskürtmeli kurutma düzeneği (URL-5, 2017).

Gıda endüstrisinde püskürtmeli kurutma işlemleri sıvı besleme formülasyonlarda gerçekleştirildiği için kaplayıcı ürünün suda çözünmesi istenmektedir. Bu sebeple maltodekstrin, gum arabic, modifiye nişasta ve bunların karışımları en çok tercih edilen kaplayıcı materyallerdir. Püskürtmeli kurutma ile mikrokapsülasyon yönteminde en çok kullanılan kaplama malzemesi yüksek çözünürlük, düşük viskozite ve iyi emülsiyon oluşturma özelliklerinden dolayı gum arabic ya da diğer adıyla akasya gamıdır. Maliyetlerinin yüksek olması ve sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle daha az tercih edilen kaplayıcı materyaller; sodyum kazeinat, guar gum, aljinat gibi polisakkaritler, peynir altı suyu proteini ve soya proteini gibi proteinlerdir (Gouin, 2004).

Gıda endüstrisinde püskürtmeli kurutmada genellikle yüksek basınç memesi veya santrifüj çarkı ile beslenmesiyle atomize edilir ve aşırı ısınmış hava ile partiküllerin karşı akımı ile çalışır. Eğer bileşenler ya da uçucu bileşenler ısıya duyarlı ise bu ikinci aşama önemlidir (Aytemur, 2017). Püskürtmeli kurutma tekniğinin en önemli avantajı atomize partiküllerin yüksek sıcaklıkta kalma süresinin çok kısa (birkaç saniye) olması ve bu sayede taşınabilir toz forma dönüştürülmesidir (Mol, 2016).

Püskürtmeli kurutma yöntemi özellikle yağların ve aromaların mikrokapsülasyonunda en çok kullanılan yöntemdir. Proses sonucu oluşan toz formdaki ürünler yüksek kalite ve düşük su aktivitesine sahiptir, kolay depolama ve taşınma imkanı sağlar ve aktif bileşenleri istenmeyen reaksiyonlara karşı korur. Püskürtmeli kurutma

yönteminde taşıyıcı malzemeler ve hazırlanan emülsiyonun özellikleri (kararlılık, vizkozite ve damlacıkların boyutu) proses verimini ve mikroenkapsüle ürünün kararlılığını etkilediği bildirilmektedir. Bunlara ek olarak başarılı bir ürün elde etmek için yüzey yağı en az ve aktif malzemenin en fazla tutulması gerekmektedir (Carneiro vd., 2013).

Püskürtmeli kurutma tekniği üretim maliyetlerinin daha düşük olması ve kolay ekipman temini nedenleri ile en yaygın kullanılan enkapsülasyon yöntemi olarak belirtilmektedir (Gökmen vd., 2012). Gıda sektöründe enkapsüllerin yaklaşık %80-90'ının püskürtmeli kurutucularla yapıldığı bildirilmiştir (Açu vd., 2013). Buna ek olarak antosiyaninlerin enkapsülasyonunda ise en çok tercih edilen tekniğin püskürtmeli kurutma olduğu bildirilmektedir (Cavalcanti vd., 2011).

Bir pirinç türü üzerinde yapılan çalışmada elde edilen antosiyaninlerin püskürtmeli kurutmasının kullanılarak mikroenkapsüle edildiği, sıcaklık arttıkça antosiyanin içeriği, yüzey antosiyanin içeriği ve antioksidan aktivitelerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca püskürtmek kurutma yönteminde dondurarak kurutma yöntemine kıyasla daha parlak bir mikrokapsül rengi üretilmiştir. Dondurarak kurutulmuş antosiyaninin depolama stabilitesi püskürtmeli kurutma ile üretilen antosiyaninden daha düşük olduğu bildirilmiştir (Laokuldilok ve Kanha, 2017).

1.4.1.2. Akışkan Yatakta Kaplama

Akışkan yatak kaplama tekniği D.E. Wurster tarafından 1950'lerde keşfedilmiştir ve Wurster işlemi olarak da bilinmektedir (Koç vd., 2009). Bu yöntem katı materyalleri enkapsüle edebilmek için kullanılan ve sprey kaplama, akışkan yataklı kurutma olarak da adlandırılır. Gıda endüstrisinde ticari olarak kullanılan ikinci enkapsülasyon tekniği olarak bilinir (Gökmen vd., 2012). Akışkan yatakta kaplama işleminin prensibi; kaplama sıvısının püskürtme başlığı yardımıyla bir yatak içerisinde yer alan ürünlerin (partiküllerin) üzerine püskürtülmesi sonucu katman şeklinde kapsüllerin oluşmasıdır (Koç vd., 2009).

1.4.1.3. Dondurarak Kurutma

Dondurarak kurutma, ısıya duyarlı materyallerin (aroma maddeleri dahil) dehidrasyonunda kullanılan bir yöntemdir (Gökmen vd., 2012). Dondurarak kurutma işlemi ürünün dondurulması ve buz kristallerinin süblimasyonla üründen uzaklaştırılması temeline dayanmaktadır. Dondurarak kurutma üç aşamada gerçekleşir. Bunlar; dondurma, şoklama veya derin dondurucuda gıdadaki suyun buz kristalleri haline dönüştürülmesi aşamasıdır (Açu vd., 2013). Bu yöntemin avantajları arasında; aroma kaybının çok az olması, elde edilen ürünün rekonstitüsyon özelliklerinin çok iyi olması, çözünen maddelerin gıda içerisindeki hareketi dolayısıyla kayıpların minimum olmasıdır. Buna karşılık, yüksek maliyet ve uzun işlem süresi gibi dezavantajları vardır. Fakat sıcaklığa duyarlı gıda ürünlerinin (balık yağı, aroma maddeleri gibi) mikroenkapsülasyonunda düşük sıcaklıkların kullanıldığı dondurarak kurutma yöntemi bir alternatif olabilir (Ekin, 2017)

1.4.1.4. Kokristalizasyon

Kokristalizasyon yöntemi enkapsülasyon yöntemleri arasında en önemli ve en çok kullanılanlardandır. Sebebi ise diğer yöntemlere göre daha basit, daha ucuz olmasıdır (Açu vd., 2013). Kokristalizasyon, çekirdek materyali ile sakkaroz matrisinin birleşmesi sonucu ortaya çıkan bir kaplama yöntemidir. Kokristalizasyon aşamaları; sakkaroz şurubu süper doymun hale gelecek şekilde konsantre edilir ve sıcaklık kristalizasyonu önleyecek şekilde ayarlanır. Önceden belirlenen miktar kadar çekirdek materyal kuvvetli bir şekilde karıştırılan konsantre şurup içerisine ilave edilir. Karıştırma işleminin yardımıyla çekirdek materyali ve sakkaroz iç içe geçerek kapsülleme işlemi meydana gelir (Koç vd., 2009).

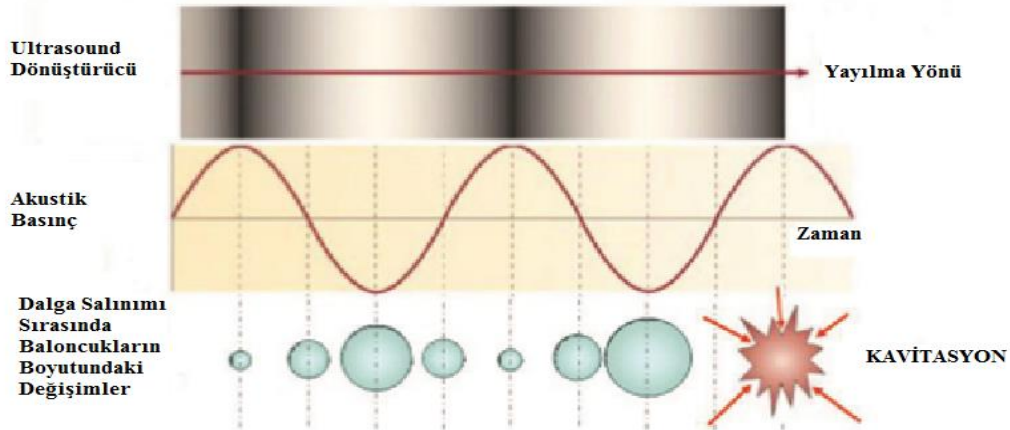
1.4.1.5. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon tekniği hidrokolloitlerle kapsül yapımında kullanılan en eski ve yaygın yöntemdir. Bu yöntemin prensibi sertleştirici çözelti içerisine hazırlanan kolloit çözeltisinin damla damla enjekte edilerek kapsüller elde edilmesidir (Gökmen vd., 2012). Ekstrüzyon metodunun en önemli avantajı aroma maddelerinin işlem sonucunda oksidasyona dayanıklı kapsüller elde edilebilmesi olarak bildirilir. Kristal olmayan katı yapıdaki karbonhidrat

matrisleri bariyer özelliklerinden dolayı ekstrüzyon teknolojisinde tercih edilmektedirler (Madene vd., 2006).

1.5. Ultrasonikasyon Teknolojisi

Ultrasonik ses dalgaları; frekansları 20 kHz'den fazla olan, katı, sıvı ve gazlardan geçebilen ancak insan kulağı tarafından algılanamayan ses dalgaları olarak tanımlanabilir. Başka bir ifade ile saniyede 20.000 ve daha fazla ses dalgası tarafından enerji üretilmesi işlemidir. Ultrasonik ses dalgaları, mekaniksel nitelikte olup çok yüksek frekansta (18 kHz-500 MHz) duyulabilecek tonda sese sahiptir. Ultrasonik ses dalgaları uygulamaları esnasında, hücre içinde vakumlu boşluklar (kavitasyonlar) oluşur, hücre çeperi inceler, noktasal sıcaklık yükselir, şok dalgaları ve mikro buharlaşma gibi etkiler oluşturur. Ultrasonik ses dalgası uygulamalarının etkinliğinde, uygulama süresi, kullanılan ultrasonik dalgalarının genliği, uygulamanın yapıldığı hacim, gıdanın bileşimi ve sıcaklığı etkili olmaktadır (Ünal, 2012). Kavitasyon nüfuz etme hızını, çözücü damlacıklarının yenilenmesini, karıştırma hızını, ekstraksiyon verimliliğini ve ısı boşaltma hızını artırır (Jiang vd., 2016). Şekil 1.9.'de kavitasyon olayının görseli verilmiştir.



Şekil 1.9. Kavitasyon olayı

Ultrases uygulamalarının yapıldığı frekans değerleri ise 20-100 kHz arasındadır. Ultrases verimine çözünenin (vizkozitesi, yüzey gerilimi, buhar basıncı), sıcaklığın ve dış basıncın etkisi büyüktür (Yılmaz, 2011). Ultrases etkisiyle hücre duvarları hasar görür. Bundan dolayı ekstraksiyon kolaylaşır ve çözücü fazına daha fazla miktarda madde

aktarılmış olur. Ultrasesin katı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılmasının birinci nedeni hızlı bir kinetik ve verim artışı sağlanması olduğu bildirilmiştir (Tavman vd., 2009). Sıvı içerisindeki ultrasonik dalgalar artırılarak sıvı içerisinde hareket oluşturulur. Bu durumda karıştırma görevi yapar ve bunun sonunda kütle transferine karşı direnç azaltılır (Oğuz, 2014). Bitkiye özgü tanecik büyüklüğü, nem oranı ve kullanılan çözücü gibi faktörlerden farklı olarak sıcaklık, zaman ve frekans gibi faktörlerde ultrasonik ekstraksiyon verimini etkilemektedir. Maliyetinin düşük olması, basit olması, ısıya duyarlı bileşiklerin ekstrakte edilebilir olması ve ekstraksiyon kinetiğinin hızlı olması metodun avantajları olarak belirtilebilir (Özyurt, 2013). Ultrason uygulamaları ekstrakt eldesinde, ısıl olmayan etkili bir alternatif metottur (Ekici, 2011).

Ultrasonik ses dalgalarını ortama yayabilmek için ultrasonik ses üreten cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu cihazlarda, elektrik enerjisi, mekanik enerjiye dönüştürülür. Dönüştürücü tarafından mekanik enerji olarak ortama yayılan ses dalgaları, akustik enerji oluşturur ve ultrasonik sistemdeki enerji dönüşümü, sıcaklık-basınç etkisiyle oluşan kavistasyon baloncuklarıyla açığa çıkan kavistasyon enerjisinin elde edilir ve sonlanır. Ultrasonik sistem tipleri en yaygını olan ultrasonik banyo sistemleridir (Şeran, 2011).

Ultrasonikasyon işleminin kırmızı üzüm suyunun antosiyaninleri ve rengi üzerindeki etkisi çalışılmış olup sonikasyonun antosiyaninin üzüm suyuna geçişini artırdığı ve üzüm suyu rengini iyileştirdiği bildirilmiştir (Tiwari vd., 2010). Başka bir çalışmada ultrasonikasyon uygulanarak biyoaktif bileşenlerin ve antosiyaninlerin ekstraksiyonu çalışılmış ve bu uygulamanın biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyon verimini %6-35 arasında artırdığı belirlenmiştir (Vilkhu vd., 2008). Machado ve arkadaşları da böğürtlen ve yaban mersininden antosiyanin ekstraksiyon verimliliğini, ultrasonik ekstraksiyon tekniğini diğer ekstraksiyon teknikleri ile karşılaştırarak araştırmışlardır (Machado vd., 2017).

1.6. Optimizasyon

Optimizasyon, sistemdeki kaynakların (ham madde, enerji, zaman, proses gibi) en verimli şekilde kullanılması ile hedefe daha kısa sürede ulaşılmasını sağlayan geliştirilebilir bir teknolojidir. Modelleme ve çözümleme optimizasyonun en önemli bileşenleridir. Modelleme pratikte karşılaşılan problemin matematiksel ifadesi olup çözümleme ise ihtiyaç olunan en uygun çözümün prosese uygulanmasıdır.

Üzümsü meyvelerde bulunan antosiyaninlerin kimyasal yapısı, konsantrasyonu ve antioksidan etkileri ekstraksiyon koşullarına (çözücü türü ve konsantrasyonu, pH, sıcaklık, zaman vb.) bağlıdır. Bu nedenle farklı antosiyanin kompozisyonlarının her bir meyve türü için optimum ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi gerekir (Wang vd., 2016).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Ayı Üzüümü

Antosiyanin kaynağı olarak kullanılan ayı üzümü Giresun ilinin Tirebolu ilçesinin Kuskunlu Köyü'ünden (40°57'05''K - 38°54'20''D) deniz seviyesinden yaklaşık 220 m rakımdan 2016 yılı eylül ayında toplanmıştır. Laboratuvar çalışmaları yapılınca kadar -18°C' de muhafaza edilmiştir.

2.2. Yöntemler

2.2.1. pH Tayini

Örneklerin pH değerleri, analiz öncesinde uygun tampon çözeltilerle (pH 4.0 ve pH 7.0) kalibre edilmiş pH metre (Hanna HI2211, İtalya) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla blenderde (Arzum AR10032, Türkiye) parçalanmış ayı üzümü üzerine az miktarda saf su eklenmiş ve pH değerleri saptanmıştır (Cemeroğlu, 2009).

2.2.2. Kuru Madde

Kuru madde tayini AOAC 934.06 nolu metoda göre yapılmıştır. Sabit tartıma getirilmiş ve daraları alınmış kurutma kaplarına 1,5g örnek tartılarak 105°C'deki etüvde (Samheung APin, Kore) örnekler sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra örnekler desikatöre alınarak, oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve ağırlıkları belirlenerek, aşağıdaki formül yardımıyla g/100g cinsinden kuru madde oranları hesaplanmıştır.

$$KM=[(G2-G)/(G1-G)] \times 100 \quad (2.1)$$

KM: Örneğin kuru madde yüzdesi

G: Tartım kabının darası

G1: Örnek + tartım kabının darası

G2: Kurutma sonrası örnek + tartım kabının darası.

2.2.3. Kül Tayini

Hammaddenin kül tayini AOAC 940.26 nolu metoda göre yapılmıştır. Analizde kullanılacak porselen krozeler, 600°C sıcaklıkta sabit tartıma getirilerek, içlerine 1,5g örnek koyulmuştur ve kül fırınında (Nüve MF 120, Türkiye) 300°C’den başlayarak her 15 dk’da sıcaklık 50°C artırılmıştır. Sıcaklık 600°C’ye gelince kuruyan örneklerde hiç siyah artık kalmayıncaya kadar yakma işlemine devam edilmiştir. İşlem sonunda krozeler desikatöre alınarak soğutulmuş ve aşağıdaki formül yardımı ile g/100g kül oranları belirlenmiştir.

$$\text{Kül} = [(A2-A)/(A1-A)] \times 100 \quad (2.2)$$

Kül: Örneğin kül yüzdesi

A: Porselen krozenin darası

A1: Örnek + porselen krozenin darası

A2: Yakma işlemi sonrası kül miktarı + porselen krozenin darası

2.2.4. Toplam Antosiyanin Tayini

Ekstraktın toplam monomerik antosiyanin içeriği “pH diferansiyel metot” ile belirlenmiştir. Bu metodun ilkesi, monomerik antosiyaninlerin pH 1.0’da renkli formunun, pH 4.5’de ise, renksiz formunun hâkim olmasına dayanmaktadır. Buna göre, ortam pH 1.0 ve 4.5 değerlerinde olduğu zaman ölçülen absorbans değerlerinin farkı, antosiyanin konsantrasyonu ile orantılıdır.

Belirli oranlarda seyreltilen örneklerin absorbansları ön denemelerle saptanan maksimum değeri verdiği dalga boyunda yani 510 nm ve 700 nm’de UV spektrofotometrede (UV/VIS Optizen POP, Korea) ölçülmüştür. Parçalanıp -18°C’de donmuş muhafaza edilen ayı üzümü 4°C’de çözündürülmüştür. Ekstraksiyon işleminde örnek, çözücü oranı 1:10 olacak şekilde ayarlanmıştır. 1g ayı üzümü tartılıp üzerine saf sudan 10mL ilave edildi ve

vortekste (Vortex Dragonlab MX-F, Çin) 1 dk karıştırılıp 15 dk ultrasonik banyoda (Bandelin-sonorex RK 102 H, Almanya) bekletilmiştir. Sonrasında örnekler Whatman No:1 filtre kâğıdından geçirilerek tampon çözeltiler ile seyreltildi (pH 1.00 ve pH 4,50). Örneklerin absorbans değerleri spektrofotometrede (510 nm ve 700 nm) okunmuştur. Monomerik antosiyanin miktarı, meyvelerde baskın bulunan siyanidin-3-glukozid cinsinden aşağıda verilen 2.3 nolu eşitliğe göre hesaplanmıştır (Mol, 2016).

$$\text{Monomerik antosiyanin miktarı } \left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{Ax1000xMaxS}{\epsilon x L} \quad (2.3)$$

A: Absorbans farkı

$$A = (A_{\max} - A_{700})_{\text{pH 1.0}} - (A_{\max} - A_{700})_{\text{pH 4.5}}$$

L: Spektrofotometre küvetinin tabaka kalınlığı (cm).

Ma: Molekül ağırlığı (g.mol⁻¹)

S: Seyreltme faktörü

ε: Molar absopsiyon katsayısı

2.2.5. Optimizasyon

-18°C’de donmuş muhafaza edilen ayı üzümü 4°C’de çözündürüldü. Ekstraksiyon işleminde örnek, çözen oranı 1:10 olacak şekilde ayarlanmıştır. 1g ayı üzümü tartılıp üzerine farklı derişimlerde (%100, %75, %50, %25) farklı çözücülerden (aseton, etanol, metanol ve saf su) 10mL ilave edildi ve vortekste (Vortex Dragonlab MX-F, Çin) 1 dk karıştırılıp 15 dk ultrasonik banyoda (Bandelin-sonorex RK 102 H, Almanya) 35 kHz’de farklı sıcaklık derecelerinde (25°C, 50°C ve 75°C) bekletilmiştir. Sonrasında örnekler Whatman No:1 filtre kâğıdından geçirilerek tampon çözeltiler ile seyreltilmiştir (pH 1.00 ve pH 4,50). Örneklerin absorbans değerleri spektrofotometrede (510 nm ve 700 nm) okunmuştur. Monomerik antosiyanin miktarı, meyvelerde baskın bulunan siyanidin-3-glukozid cinsinden 2.3 nolu eşitliğe göre hesaplanmıştır (Wang vd., 2016).

2.2.6. Antosiyanin Ekstraksiyonu

-18°C’de dondurularak muhafaza edilen ayı üzümü 4°C’de çözündürüldü. Bir ısıtma kabının içine 1.3kg örnek 6.5L içme suyu koyuldu ve 45 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra Whatman No:1 filtre kâğıdından geçirilerek süzülen ürün şişelenerek 4°C’de soğumaya bırakılmıştır (Liu vd., 2012).

2.2.7. Antosiyaninlerin Demir ile Şelatlanması

4.10^{-3} mol/L demir stok solüsyonu, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, Almanya)’ in pH değeri 4.50 olan sodyum asetat tamponunda çözülmesi ile hazırlanmıştır. pH değerleri glasiyel asetik asit (Merck, Almanya) ile 3.30’a ayarlanan antosiyanin ve demir stok solüsyonlarından sırasıyla 32 ve 48mL alınarak, son karışımda antosiyanin demir iyonlarını molar konsantrasyonu 1:3 olacak şekilde karıştırılmıştır. Başlangıçta pembe olan karışımın rengi pH’ nın 5.00’e ayarlanmasıyla maviye dönmüştür (Buchweitz vd., 2013).

2.2.8. Püskürtmeli Kurutucuda Mavi Mikrokapsül Üretimi

Emülsiyon oluşturma aşamasında öncelikle kaplayıcı materyal olarak 4:1 oranında kullanılacak maltodekstrin (Alfasol, Türkiye) emülsiyonun kuru madde içeriği %7 olacak şekilde ayarlanmıştır ve üzerine bir miktar su ilave edilerek 2 dakika 15.000 rpm hızda homojenizatörde (Heidolh Homogenizer SilentCrusher M, Almanya) karıştırılmıştır. Yavaş yavaş ferrik antosiyanin şelatı ilave edilerek 5 dakika 15.000 rpm hızda karıştırma işlemine devam edilmiştir. Püskürtmeli kurutucuda (Labplant Spray Dryer SD-06, İngiltere) kurutma şartları; 180°C hava giriş sıcaklığı, 10 besleme pompa hızı, 50 m³/h aspiratör hızında, ayarlanıp mavi mikrokapsül üretimi yapılmıştır (Uyan, 2004).

2.2.9. Kapsül Analizleri

2.2.9.1. Toz Verimliliği

Püskürtmeli kurutucudan çıkan toz örnek miktarının kuru maddesi ile başlangıçta verilen örneğin kuru maddesine bölünmesiyle hesaplanmıştır (Laokuldilok ve Kanha, 2015).

2.2.9.2. Kuru Madde

Kapsüllerin g/100g kuru madde içeriği başlık 2.2.1.2.'de belirtildiği şekilde yapılmıştır.

2.2.9.3. Su Aktivitesi

Su aktivitesi 25°C'de su aktivitesi cihazında (Novasina AG CH-8853 Lachen, İsviçre) ölçülmüştür.

2.2.9.4. Antosiyanin Tutulma Oranı

Antosiyanin tutulma oranı kuru madde üzerinden enkapsülasyon sonrası toz üründeki antosiyanin oranının, başlangıçta püskürtmeli kurutucuya verilen besleme karışımındaki antosiyanin miktarına bölünmesi ile hesaplanmıştır (Tonon vd., 2008).

$$\text{Antosiyanin tutulma oranı}\% = \frac{\text{Son ürünlerdeki antosiyanin miktarı (g/100g)}}{\text{Besleme karışımındaki antosiyanin miktarı (g/100g)}} \times 100 \quad (2.4)$$

2.2.9.5. Renk Analizi

Petriye (çapı 6cm) 3g kapsül tartıldı ve L*, a*, b*, H° ve C* değerleri renk cihazında (Konica Minolta Chromameter CR-400 Serisi, Japonya) ölçülmüştür. CIE L*, a*, b* ölçüm sisteminde (International Commission on Illumination, Vienna, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu, Viyana) L* değeri parlaklığı (L* 0= siyah, L* 100= beyaz,), pozitif (+) a* değeri kırmızı ve negatif (-) a* değeri yeşil rengi göstermektedir. Renk parametrelerinden olan b* değeri pozitif (+) ise sarı, negatif (-) mavi rengi ifade eder. C* değeri, renk

yoğunluğu ile ilgili bir nitelikler ve 0-60 aralığında değişir. C* değerleri, renk düzleminin merkezinde matken (0), merkezden uzaklaştıkça parlak tonları ifade etmektedir. Hue açısı (H°) renk tonu ile ilgili nitelikler ve 0-360° arasında değişmekte olup 0° kırmızı, 90° sarı, 180° yeşil, 270° mavi; 360°=0° kırmızı rengi temsil etmektedir (Uyan, 2004).

$$H^{\circ} = \tan^{-1} (b/a) \quad (2.5)$$

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (2.6)$$

2.2.9.6. Yığın Yoğunluğu

Hacmi bilinen bir kap içerisine mikrokapsüllerin herhangi bir basınç uygulanmadan ve hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulması ile kütle/hacim oranı kullanılarak hesaplanmaktadır. 25 mL'lik ölçü silindirine 15 mL kadar toz ürün konulup tartıldı ve yığın yoğunluğu ($\rho_{yığın}$) hesaplandı ve daha sonra 180 kez el ile çarparak dağılmış yoğunluk ($\rho_{dağılmış}$) için hacim okunmuştur (Mol, 2016).

2.2.9.7. Carr İndeks

Mikrokapsüllerin akabilirlik özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan carr indeks değeri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Turchiuli vd., 2005).

$$\text{Carr indeks} = \frac{\rho_{dağılmış} - \rho_{yığın}}{\rho_{dağılmış}} \quad (2.7)$$

2.2.9.8. Çözünürlük Testi

Çözünürlük analizi için 1g mikrokapsül tartılarak behere koyulmuş ve üzerine 100mL su ilave edilerek, homojenizer ile 5 dakika 15.000 rpm'de çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti santrifüj tüplerine alınarak 3000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatanttan 25mL alınıp önceden sabit tartıma getirilmiş kuru madde kabına konulmuş ve 5 saat 105°C'deki etüvde kurutulmuştur. Çözünürlük ağırlık farkları kullanılarak hesaplanmıştır (Fazaeli vd., 2012).

2.2.10. Model Sistem Hazırlanması

2,5g sodyum benzoat (Merck, Almanya) 276mL suda çözümü, 1150g sakaroz (Kristal, Ankara) ilave edilmiş ve 100°C ye kadar ısıtılmıştır. 50g jelatin (Merck, Almanya) soğuk suda 5 dakika bekletilip suyu süzildükten sonra süktroz karışımına eklenmiş ve kaynatılmadan erimesi sağlanmıştır. Model sistemler 300g'lık porsiyonlara bölünüp pH değerleri 4.50, 5.00, 5.50, 6.00 olarak ayarlanmıştır.

30g mikrokapsül 60mL saf suda çözülmüştür. pH değeri 5.60 olarak ölçülen çözeltiden herbir pH değerindeki model sisteme 15mL ilave edilip renkli model sistemler çapı 6cm olan petrilere 15g'lık porsiyonlar halinde bölünmüştür.

2.2.11. Depolama

Farklı pH değerlerinde olan renklendirilmiş model sistemler 3 paralel olacak şekilde 25, 35 ve 45°C'de etüvde (Samheung APin, Kore) depolanmıştır. Renk cihazı ile L*, a*, b* renk değerleri ölçülüp, ΔE, H° ve C* değerleri hesaplanmıştır. Renk kaybına bağlı olarak 45°C'deki model sistemler 5 gün, 35°C'deki model sistemler ve UV'deki model sistemler 7 gün ve 25°C'deki örnekler 15 gün depolanmıştır. Renk ölçümleri örnekler için 12 saatte bir yapılmaya başlanmıştır. 7. günden sonra 25°C'deki örneklerin renk ölçümleri 24 saatte bir ölçülmeye devam edilmiştir.

2.2.12. Mavi Renk Değişimine İlişkin Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

2.2.12.1. Kinetik Katsayıların Hesaplanması

Mavilik değerinin ısı işlem ile bozulma reaksiyonunun derecesi ve kinetik katsayıları 0.derece, 1. derece ve 2. derece reaksiyon kinetikleri denenerek en yüksek korelasyonu veren modele göre belirlenmiştir. Uygun model belirlendikten sonra b* değerinin değişimine ait kinetik katsayılar hesaplanmıştır. 0.derece, 1. derece ve 2. derece reaksiyon kinetiği modelleri aşağıdaki eşitliklere göre modellenmiştir (Remini vd., 2015).

$$0.derece\ reaksiyon\ kinetiği \quad -\frac{d[C]}{dt}=k \quad (2.8)$$

$$1.\text{derece reaksiyon kinetiği} \quad -\frac{d[C]}{dt}=k[C] \quad (2.9)$$

$$2.\text{derece reaksiyon kinetiği} \quad -\frac{d[C]}{dt}=k[C]^2 \quad (2.10)$$

C: t süre sonundaki b* değeri

k: Reaksiyon hız sabiti

t: Süre (gün)

2.2.12.2. Reaksiyon Hız Sabitinin Hesaplanması

Uygulanan sıcaklık ve pH değerlerinde mavilik kaybı için uygun modelin 1. derece reaksiyon olduğu belirlendikten sonra hız sabitleri (k) aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmiştir. Denklemin eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (Remini vd., 2015).

$$\ln \frac{[C_0]}{[C]}=kt \quad (2.11)$$

2.2.12.3. Yarılanma Ömrünün ($t_{1/2}$) Hesaplanması

Yarılanma ömrü, herhangi bir bileşenin yarısının (%50) kaybı için gerekli süre olarak tanımlanmaktadır. Birinci derece kinetik modele uygun olan reaksiyonlar için yarılanma ömrü aşağıdaki formülle göre hesaplanmıştır (Remini vd., 2015).

$$t_{1/2}=0,693/k \quad (2.12)$$

2.2.12.4. D Değerlerinin Hesaplanması

D değeri sabit sıcaklıkta ısıtılan bir ortamdaki bileşiğin %90'ının parçalanması için geçen süredir. Eşitlik 2.15 kullanılarak D değeri hesaplanmıştır (Remini vd., 2015).

$$D = \ln 10 / k \quad (2.13)$$

2.2.12.5. Aktivasyon Enerjisinin (E_a) Hesaplanması

Aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanmasıyla reaksiyonun sıcaklık derecesine bağımlılık düzeyi belirlenmiştir. E_a değeri, Arrhenius eşitliği yardımıyla aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Ekici, 2011).

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (2.14)$$

E_a : Aktivasyon enerjisi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

k : Hız sabiti (gün^{-1})

k_0 : Frekans faktörü (gün^{-1})

R : Gaz sabiti ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : Sıcaklık (K)

Eşitlik 3.14'den elde edilen eğim hesaplanarak E_a değeri belirlendi.

$$\text{Eğim} = -\frac{E_a}{RT} \quad (2.15)$$

2.2.12. İstatistik Analizler

Bütün analizler en az üç tekerrürlü yapılmış, ortalama ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Veriler Office Excel 2010 kullanılarak değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Ayı Üzümünün Bazı Özelliklerine İlişkin Bulgular

Çalışmada kullanılan Ayı Üzümünün bazı özellikleri yapılan analizler ile belirlenmiş ve ekstraktın antosiyanin içeriği tayin edilerek siyanidin-3 glikozit cinsinden miktarı hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Ayı üzümünün bazı özellikleri

| Özellik | Miktar |
|---------------------|---|
| pH | 2.80±0.07 |
| Kuru madde (g/100g) | 26.21±1.23 |
| Kül (g/100g) | 0.32±0.05 |
| Antosiyanin | 80.56±1.75 mg/100g yaş meyve (3.0±0.006 mg/g kuru meyve) |

3.2. Kapsül Analizlerine İlişkin Bulgular

Çalışmamız sonucunda ayı üzümünden elde edilen toz halindeki mavi mikrokapsüller şekil 3.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Ayı üzümünden elde edilen toz halindeki mavi mikrokapsüller

Püskürtmeli kurutucuda elde edilen mavi mikrokapsüller için toz analizleri yapılmış, sonuçlar Tablo 3.2.' de verilmiştir.

Tablo 3.2. Mavi mikrokapsül özellikleri

| Özellik | Miktar |
|-----------------------------------|----------------|
| Toz Verimliliği (g/100g) | 80.40±0.2 |
| Su Aktivitesi | 0.307±0.01 |
| Kuru Madde (g/100g) | 93.15±0.05 |
| | L* 50.16±0.05 |
| | a* 4.08±0.04 |
| Renk | b* -9.35±0.01 |
| | H° 293.57±0.15 |
| | C* 10.20±0.03 |
| Kül (g/100g) | 9.29±1.44 |
| Antosiyanin Tutulma Oranı(g/100g) | 83±0.76 |
| Yığın Yoğunluğu(g/mL) | 0.338±0.11 |
| Carr İndeks | 0.167±0.05 |
| Çözünürlük(g/100g) | 72.83±0.45 |

3.3. Optimizasyon Şartlarına ve Renk Sonuçlarına İlişkin Bulgular

Çalışmamızın optimizasyon şartlarına ilişkin sonuçlar Tablo 3.3.'de, model sistemlerin renk sonuçları Ek Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Ayı üzümündeki optimizasyon değerleri

| | | °C | 1.paralel | 2.paralel | 3.paralel | Ortalama | std |
|----------------|---------------------|----|-----------|-----------|-----------|----------|------|
| Aseton | %100 aseton | 25 | 194.074 | 195.377 | 207.968 | 199.1397 | 7.67 |
| | | 50 | 113.753 | 118.963 | 114.621 | 115.779 | 2.79 |
| | | 75 | 87.2684 | 71.204 | 78.585 | 79.01913 | 8.04 |
| | %75 aseton | 25 | 129.383 | 129.383 | 128.08 | 128.9487 | 0.75 |
| | | 50 | 101.162 | 105.069 | 111.582 | 105.9377 | 5.26 |
| | | 75 | 83.3608 | 87.2684 | 90.7417 | 87.12363 | 3.69 |
| | %50 aseton | 25 | 97.6885 | 103.767 | 96.8201 | 99.4252 | 3.79 |
| | | 50 | 85.9659 | 79.4533 | 81.19 | 82.20307 | 3.37 |
| | | 75 | 82.4925 | 81.6241 | 72.5066 | 78.8744 | 5.53 |
| | %25 aseton | 25 | 85.9659 | 90.7417 | 82.4925 | 86.40003 | 4.14 |
| | | 50 | 65.5598 | 61.6523 | 68.599 | 65.27037 | 3.48 |
| | | 75 | 61.2181 | 59.9156 | 55.1397 | 58.7578 | 3.20 |
| Etanol | %100 etanol | 25 | 78.1508 | 79.8875 | 81.6241 | 79.88747 | 1.74 |
| | | 50 | 66.4282 | 68.599 | 64.6915 | 66.5729 | 1.96 |
| | | 75 | 75.9799 | 84.2292 | 80.7558 | 80.32163 | 4.14 |
| | %75 etanol | 25 | 79.4533 | 88.5709 | 77.7166 | 81.9136 | 5.83 |
| | | 50 | 76.4141 | 73.8091 | 75.5458 | 75.25633 | 1.33 |
| | | 75 | 74.6774 | 66.8623 | 71.204 | 70.91457 | 3.92 |
| | %50 etanol | 25 | 72.5066 | 77.7166 | 79.0191 | 76.4141 | 3.45 |
| | | 50 | 62.9548 | 69.0332 | 57.7447 | 63.24423 | 5.65 |
| | | 75 | 80.7558 | 74.2432 | 73.3749 | 76.12463 | 4.03 |
| | %25 etanol | 25 | 31.6945 | 34.7337 | 42.1146 | 36.18093 | 5.36 |
| | | 50 | 55.5739 | 50.3638 | 58.1789 | 54.70553 | 3.98 |
| | | 75 | 56.4422 | 52.9297 | 60.9548 | 56.77557 | 4.02 |
| Metanol | %100 metanol | 25 | 85.0975 | 90.0834 | 89.4392 | 88.2067 | 2.71 |
| | | 50 | 95.5176 | 87.0583 | 95.5176 | 92.6978 | 4.88 |
| | | 75 | * | * | * | * | * |
| | %75 metanol | 25 | 89.4392 | 83.4533 | 93.7809 | 88.8911 | 5.19 |
| | | 50 | 95.0834 | 95.9518 | 87.9267 | 92.9873 | 4.40 |
| | | 75 | 106.372 | 104.201 | 108.543 | 106.372 | 2.17 |
| | %50 metanol | 25 | 71.9799 | 62.9548 | 65.1257 | 66.6868 | 4.71 |
| | | 50 | 72.9407 | 72.0724 | 79.8734 | 74.96217 | 4.28 |
| | | 75 | 85.0975 | 77.3749 | 82.4925 | 81.6550 | 3.93 |
| | %25 metanol | 25 | 38.207 | 41.6804 | 46.8905 | 42.2593 | 4.37 |
| | | 50 | 46.0221 | 39.4704 | 45.588 | 43.6935 | 3.66 |
| | | 75 | 81.19 | 81.6241 | 88.5709 | 83.795 | 4.14 |
| Saf Su | %100 safsu | 25 | 9.98593 | 16.4985 | 10.4201 | 12.3015 | 3.64 |
| | | 50 | 20.4561 | 17.801 | 14.3276 | 17.5282 | 3.07 |
| | | 75 | 26.4844 | 28.221 | 26.9186 | 27.208 | 0.90 |

*Kaynama noktası 64.7°C olduğu için ölçüm yapılmadı

4. TARTIŞMA

4.1. Ayı Üzümü Özellikleri

Vaccinium arctostaphylos üzerine yapılan bir çalışmada pH 2.74; %KM 13.47; % kül $0.16\pm$ ve antosiyanin miktarı 1.46 olarak bulunmuştur (Koca vd., 2008). pH değeri başka bir çalışmada 2.48 bulunurken (Çolak vd., 2016), %KM 22.3 olarak tespit edilmiştir (Sedaghatoor, 2006). Antosiyaninlerin doğal gıda renklendiricisi olarak kullanımı ile ilgili bir çalışmada ise kırmızı lahana yaş sebzesinde antosiyanin miktarının 64-94 mg/100g değerleri arasında bulunduğu bildirilmiştir (Bridle ve Timberlake, 1997). Çalışmamızda kullanılan ayı üzümü analizleri sonucunda pH 2.80 ± 0.07 ; g/100g kuru madde miktarı 26.21 ± 1.23 ; g/100g kül 0.32 ± 0.05 ve antosiyanin değeri 80.56 ± 1.75 mg/100g yaş meyve (3.00 ± 0.006 mg/g kuru meyve) bulunmuştur. Çalışmalar sonucu elde edilen pH, kuru madde, kül ve antosiyanin miktarı arasındaki farklılıkların ayı üzümünün yetiştirme koşulları, iklim şartları, toprak yapısı ve yükselti farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2. Optimizasyon

Wang ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı çalışmada metanol, etanol ve aseton gibi çözücülerin farklı konsantrasyonları antosiyaninlerin ekstraksiyonu için kullanıldığı, ekstraksiyon verimliliği üzerine kullanılan çözücü türü büyük farklılıklar oluşturduğu, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığın kritik faktörler olduğu bildirilmiştir. Bu çalışma sonucunda yaban mersini, kiraz ve kırmızı armut meyvelerinde antosiyanin ekstraksiyonu için ultrasonik ekstraksiyon yöntemi kullanılmış ve optimum şartlar; yaban mersini için %70' lik metanol 30°C 20dk, kiraz için %80 etanol 30°C 20dk ve kırmızı armut için %60'lık etanol 30°C 60dk olarak bulunmuştur (Wang vd., 2016).

Çalışmamız sonucunda en yüksek monomerik antosiyanin miktarı %100 asetonun 25°C'de 199.13mg/L olarak bulunurken en düşük %100 saf suda 25°C'de 12.30mg/L olarak tespit edilmiştir. Çözücünün(aseton, etanol ve metanol) yüzde içeriği azaldıkça ve sıcaklık arttıkça monomerik antosiyanin miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu azalmaya antosiyaninlerin sıcaklık ve zaman artışı ile ters orantılı olarak bozulmaya başlamasının etkili olduğu düşünülmektedir.

4.3. Kapsül Özellikleri

4.3.1. Toz verimliliği

Toz verimliliği püskürtmeli kurutucudan çıkan toz miktarının başlangıçta verilen örneğin kuru maddesine bölünmesi ile hesaplanır. Siyah pirinç antosiyaninlerinin enkapsülasyonuna püskürtmeli kurutucu şartlarının etkisinin araştırıldığı bir çalışmada enkapsülasyon işlemi farklı sıcaklıklarda yapılmış verim %64.07-82.16 değerleri arasında bulunmuş ve hava giriş sıcaklığı artışının da toz verimi ile doğru orantılı olduğu bildirilmiştir (Laokuldilok ve Kanha, 2015). Karadut üzerine yapılan bir çalışmada ise karadut suyu püskürtmeli kurutucuda kurutulmuş ve toz verimliliği %82 bulunmuştur (Fazaeli vd., 2012). Çalışmamızda bu değer 80.40 ± 0.2 olarak hesaplanmıştır.

4.3.2. Nem ve su aktivitesi

Püskürtmeli kurutucu kullanılarak siyah pirinç antosiyaninleri enkapsülasyonu üzerinde yapılan bir çalışmada kapsüllerin nem içeriğini %2.47-6.85, su aktivitesini ise 0.27-0.48 değerleri arasında ölçülmüştür ayrıca su aktivitesinin 0.6'nın altında olmasının çoğu mikroorganizmanın gelişiminin engellenebileceğini belirtmiştir (Laokuldilok ve Kanha, 2015). Yaban mersini (*Vaccinium corymbosum* L.) üzerine yapılan bir çalışmada nem %3.51 olarak saptanmıştır (Atacan ve Koçak, 2017). Kırmızı yaban mersini tozu üzerine yapılan bir çalışmada su aktivitesi 0.29 bulunmuştur (Karaça vd., 2017). Mikro kapsüllerin toz analizlerinde su aktivitesi 0.307 ± 0.01 ve nem içeriği 6.85 ± 0.05 g/100g olarak ölçülmüştür. Çalışmamız sonucunda elde edilen su aktivitesi değeri 0.6'nın altında çıkmıştır. Literatüre göre, bulunan değer mikroorganizma gelişimini engellediği dolayısı ile kapsüllerin depolama ömrünü arttırabileceği düşünülmektedir.

4.3.3. Antosiyanin tutulma oranı

Püskürtmeli kurutucu şartları ile kaplayıcı materyal olarak kullanılan maltodekstrin oranının meyve tozunun fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada açai meyvesi kullanılmış ve antosiyanin tutulma oranı %77.21-86.01 değerleri arasında bulunmuştur (Tonon vd., 2008). Bordo üzümü atıkları püskürtmeli kurutucuda

enkapsüle edilmiş ve fizikokimyasal özellikleri ile renk stabilitesi araştırıldığı bir çalışmada ise besleme sıcaklığı ve kaplayıcı materyal (maltodekstrin) oranının antosiyanin tutulma oranını etkilediği ve bu oranların %88.36-97.35 değerleri arasında değiştiği belirtilmiştir (Souza vd., 2015). Çalışmamızda antosiyanin tutulma oranı 83 ± 0.76 olarak belirlenmiştir.

4.3.4. Renk

Kırmızı lahanadan ekstrakte edilen antosiyaninler ile doğal mavi renk maddesi üretimi ve enkapsülasyon tekniği ile stabilitesinin artırılmasının incelendiği bir çalışmada kapsüllerin renk parametreleri ise L^* 67.68, a^* -2.15, b^* -10.44, hue açısı H° 258.36 ve kroma değeri C^* 10.65 olarak ölçülmüştür (Mol, 2016). Yaban mersini (*Vaccinium corymbosum* L.) üzerine yapılan bir çalışmada kapsüllerin renk parametreleri L^* 82.6, a^* 9.09 ve b^* 4.64 olarak saptanmıştır (Atacan ve Koçak, 2017). Kapsüllerin renk parametreleri L^* , a^* , b^* , Hue açısı (H°) ve kroma değeri (C^*) değerleridir. Çalışmamızda L^* 50.16 ± 0.05 , a^* 4.08 ± 0.04 , b^* -9.35 ± 0.01 , H° 293.57 ± 0.15 ve C^* 10.20 ± 0.03 olarak belirlenmiştir. Bulunan değerler literatürle karşılaştırıldığında benzer olduğu ve kapsüllerin mavi-mor renkte olduğu saptanmıştır.

4.3.5. Yığın yoğunluğu

Yığın yoğunluğu toz ürünlerin taşınmasında ve paketlenmesinde önemli bir parametredir. Yığın yoğunluğu düşük kuru gıdaların depolama stabiliteleri de düşük olur, ancak oksidatif degradasyona uğrama risklerinin de yüksek olduğu belirtilmiştir (Laokuldilok ve Kanha, 2015). Yığın yoğunluğundaki artışın çözünürlüğü düşürdüğü yani birbirleriyle ters orantılı olduğu bildirilmiştir (Fazaeli vd., 2012). Açai meyvesi üzerine Tonon ve arkadaşlarının 2010'da yaptıkları çalışmada açai suyunu farklı kaplayıcı materyaller ile enkapsüle etmiş ve mikrokapsüllerin yığın yoğunluğunu 0.370-0.480 g/mL değerleri arasında bulundğunu bildirmişlerdir. Karadut üzerine yapılan bir çalışmada ise karadut suyu püskürtmeli kurutucuda kurutulmuş ve tozların yığın yoğunluğu 0.35-0.55 g/mL değerleri arasında bulunmuştur (Fazaeli vd., 2012). Çalışmamızda ayı üzümünün yığın yoğunluğu 0.338 ± 0.11 g/mL olarak hesaplanmıştır.

4.3.6. Carr indeks

Carr indeks mikrokapsüllerin akabilirlik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Düşük Carr indeks değeri akabilirlik için istenen bir özelliktir. Literatürde Carr indeks değeri 0.05-0.15 arasında olan mikrokapsüllerin akabilirlik özelliklerinin çok iyi, 0.15-0.18 arasında olanların akabilirlik özelliğinin iyi, 0.18'den yüksek olanların ise akabilirliğinin zayıf olduğu belirtilmektedir (Turchiuli vd., 2005). Çalışmamızda ayı üzümünden elde edilen mikrokapsüllerin carr indeks değeri 0.167 ± 0.05 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre akabilirlik özellikleri iyi olarak sınıflandırılmaktadır.

4.3.7. Çözünürlük

Püskürtmeli kurutmanın bordo şarabı atıklarından elde edilen pigmentlerin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırıldığı bir çalışmada kaplayıcı materyal olarak da maltodekstrin kullanılmıştır. Çalışma sonucunda mikrokapsüllerin çözünürlükleri %91.84-97.49 değerleri arasında bulunmuştur (Souza vd., 2015). Nar suyunun enkapsülasyonunda farklı kaplayıcı materyallerin (maltodekstrin, gum arabik, nişasta) kapsüllerin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırıldığı çalışmada çözünürlüğün %68-92 değerleri arasında değişiklik gösterdiği belirtilmiştir (Yousefi vd., 2011). Çalışmamızda mikrokapsüllerin çözünürlükleri 72.83 ± 0.45 olarak hesaplanmıştır. Bu değer nar suyuna benzer, bordo üzüm şaraba göre düşük bulunmuştur.

4.4. Depolama Koşullarının Stabiliteye Etkisi

4.4.1. Sıcaklık ve pH'nın renge etkisi

Jelatin içerikli model sistemler hazırlanıp pH değerleri 4.50, 5.00, 5.50 ve 6.00'ya ayarlanmıştır.

Şekil 4.1.'de çalışmamızdaki renklendirilmiş farklı pH değerlerindeki model sistemlerinin fotoğrafı verilmiştir. Her bir model sistem toz renklendirici kullanılarak renklendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda depolanmıştır.



Şekil 4.1. Renklendirilmiş farklı pH değerlerindeki model sistemler

Model sistemlerin sıcaklık uygulamasından önceki renk değerleri Çizelge 4.1.'te verilmiştir.

Tablo 4.1. Toz renklendirici ile renklendirilmiş model sistemlerin depolamadan önceki renk parametreleri

| pH | L* | a* | b* | H° | C* |
|------|------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| 4.50 | 34.63±0.28 | 3.79±0.41 | -3.13±0.29 | 320.42±1.82 | 4.91±0.48 |
| 5.00 | 36.08±0.92 | 3.04±0.24 | -3.07±0.43 | 314.91±2.07 | 4.32±0.46 |
| 5.50 | 35.66±1.57 | 2.34±0.29 | -1.78±0.02 | 322.61±3.43 | 2.94±0.23 |
| 6.00 | 33.43±0.19 | 2.64±0.07 | -1.73±0.13 | 326.73±3.16 | 3.16±0.08 |

Çalışmamızın sonuçlarına göre bütün a* değerleri pozitif yani kırmızıyı ifade etmektedir. Maviliği ifade eden negatif b* değeri bütün modeller için geçerli olmuş sadece pH değişimine bağlı değişiklikler gözlenmiştir.

H° değeri renk tonunu belirlemede kullanılan bir parametredir ve bu değer 180°'de yeşil, 270°'de mavi, 360°'de kırmızıyı ifade etmektedir. Modellerin başlangıç H° değeri incelenmiş ve maviye yakın bir mor rengi verdiği görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde en düşük değer pH 5.00'de 314.91±2.07 olarak bulunurken en yüksek değer ise pH 6.00'da 326.73±3.16 olarak tespit edilmiştir. pH 5.00 maviye daha yakın bir renk vermiştir. pH 4.50 ile pH 5.50 birbirine en yakın renk veren iki modeldir.

Kroma değeri (C*) renk yoğunluğunun ifade edilmesinde kullanılan bir niteliktir ve düzlemin merkezinde (0) mat iken merkezden uzaklaştıkça parlaklığın arttığı bilinmektedir.

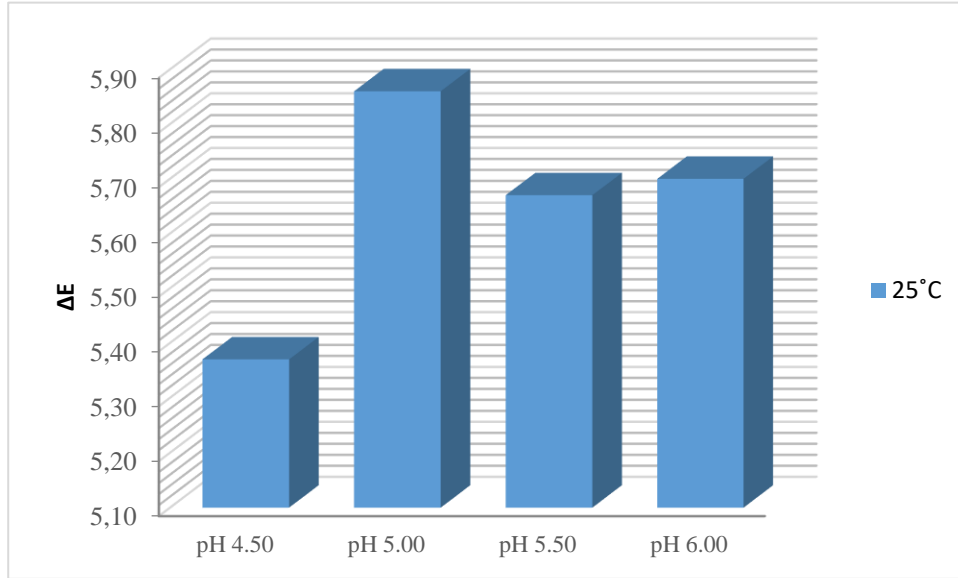
Modellerin kroma değerleri incelenmiş pH 4.50 ve pH 5.00 modellerinin daha yoğun renk verdiği görülmüştür. Mavi renkli model sistemler 25, 35 ve 45 C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta depolanmış olup toplam değişimleri Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Depolama boyunca renk parametrelerinin değişimi

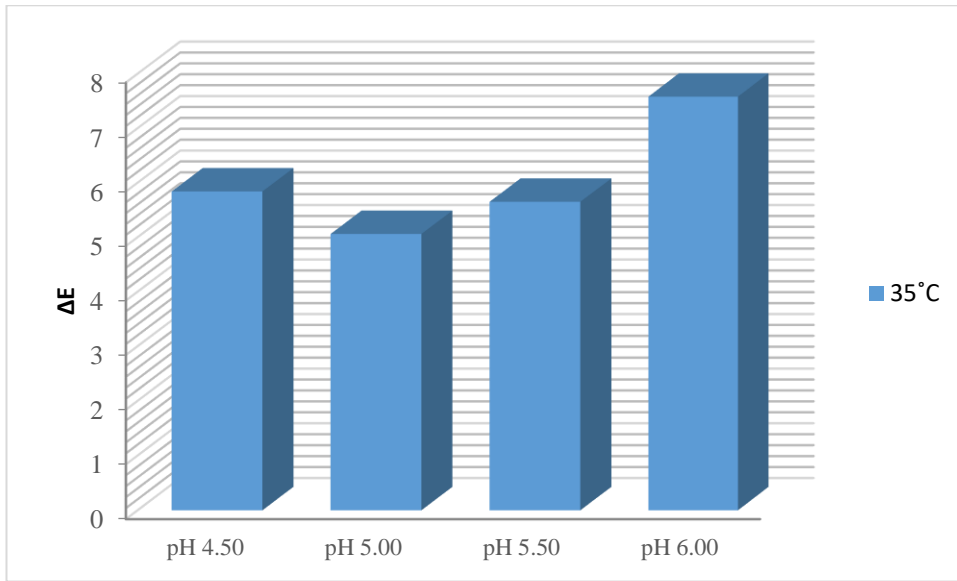
| pH Değerleri | Renk Değerleri | Sıcaklık  C | | |
|-----------------|-------------------|-------------|-------|-------|
| | | 25 | 35 | 45 |
| pH 4,50 | ΔL^* | 5.03 | 5.51 | 8.24 |
| | Δa^* | 1.75 | 1.42 | 0.98 |
| | Δb^* | -0.65 | -1.31 | -2.97 |
| pH 5,00 | ΔL^* | 5.52 | 4.30 | 7.50 |
| | Δa^* | 1.97 | 2.36 | 2.31 |
| | Δb^* | -0.08 | -1.25 | -1.15 |
| pH 5,50 | ΔL^* | 5.00 | 4.48 | 6.98 |
| | Δa^* | 2.12 | 1.57 | 1.99 |
| | Δb^* | -1.64 | 3.33 | -1.54 |
| pH 6,00 | ΔL^* | 5.03 | 7.23 | 5.36 |
| | Δa^* | 1.60 | 1.36 | 1.42 |
| | Δb^* | -2.14 | -1.83 | -1.64 |

* ΔL^* , Δa^* , Δb^* değerleri belirtilen sıcaklıklarda depolamanın ilk günü ve 5. gün göz önüne alınarak hesaplanmıştır.

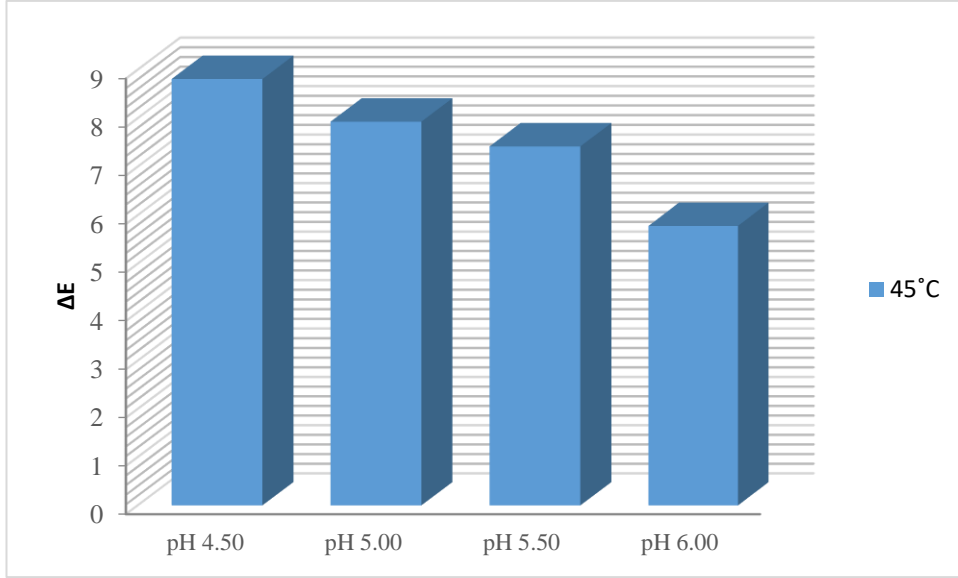
a^* değeri bütün modellerde pozitif olup yüksek sonuçlar vermiştir. Bu da model sistemlerde mor renk tonlarının görülmesine sebep olmuştur. b^* değeri ise bütün modellerde negatif sonuç vermiş olup en fazla değişim pH 6.00'da, en az değişim pH 5.00'de görülmüştür. Modellerdeki negatif b^* değeri maviliği temsil etmektedir. Sıcaklık artışıyla renk kaybının hızlandığı tespit edilmiştir. Model sistemlerde depolama sonuna kadar farklı sıcaklık ve pH değerlerinde toplam renk değişimleri şekil 4.2., 4.3. ve 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.2. 25°C’de renklendirilmiş model sistemlerdeki toplam renk değişimleri



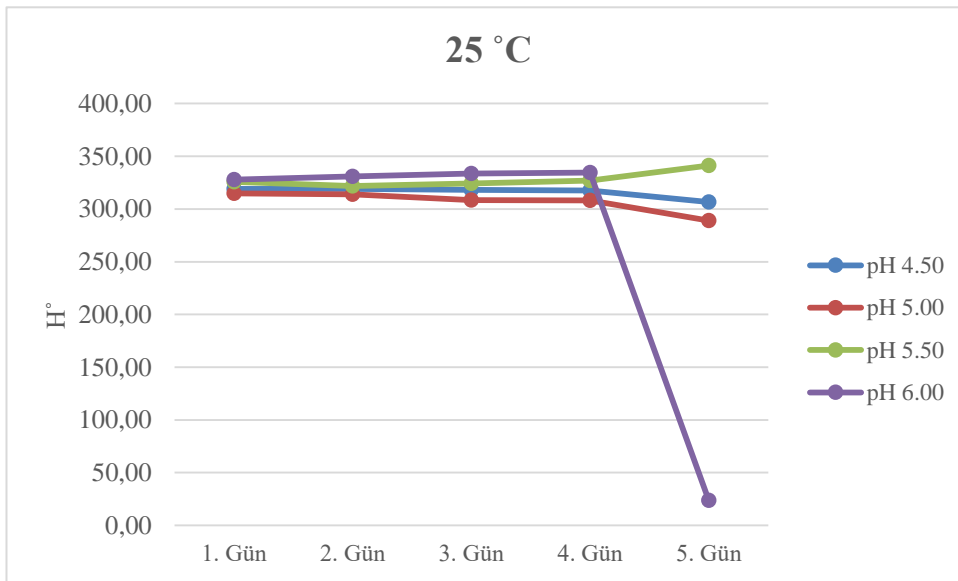
Şekil 4.3. 35°C’de renklendirilmiş model sistemlerdeki toplam renk değişimleri



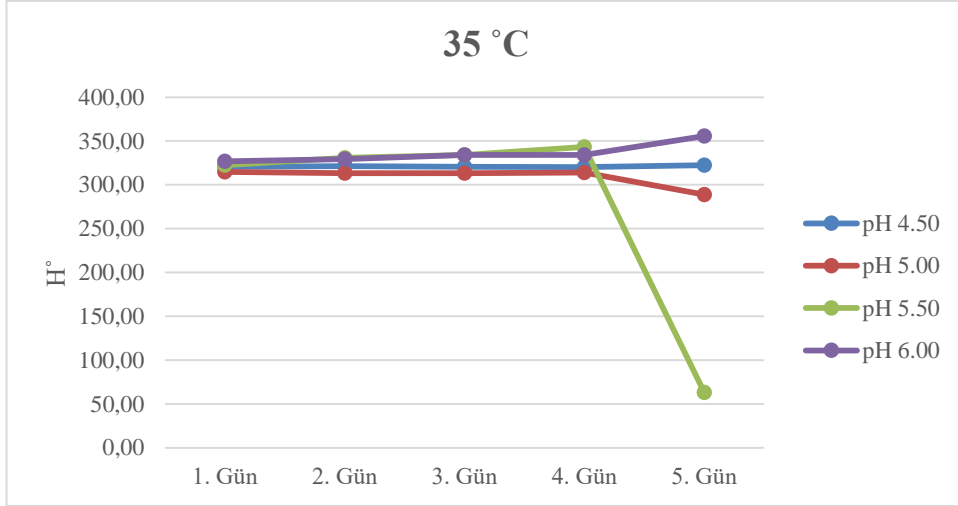
Şekil 4.4. 45°C’de renklendirilmiş model sistemlerdeki toplam renk değişimleri

Toplam renk değişimleri bütün sıcaklık değerleri için 5. gün olarak hesaplanmış ve yapılan görsel analiz sonucunda da bu değer net olarak gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça toplam renk değişimi hızı artmıştır. En yüksek değişim 45°C’de pH 4.50’da gerçekleşirken, en düşük değişim 35°C’de pH 5.00 olan model sistemde görülmüştür.

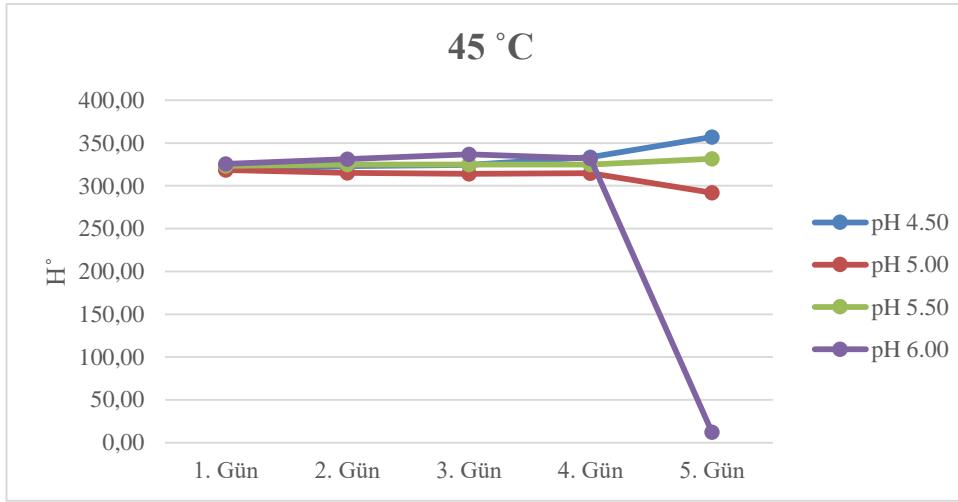
Depolama süresince model sistemlerdeki Hue açısı (H°) değerleri ölçülmüş olup değişimleri Şekil 4.5, 4.6. ve 4.7.’de verilmiştir.



Şekil 4.5. 25°C’de depolanan farklı pH’lardaki model sistemlerin H° değerleri



Şekil 4.6. 35°C’de depolanan farklı pH’lardaki model sistemlerin H° değerleri

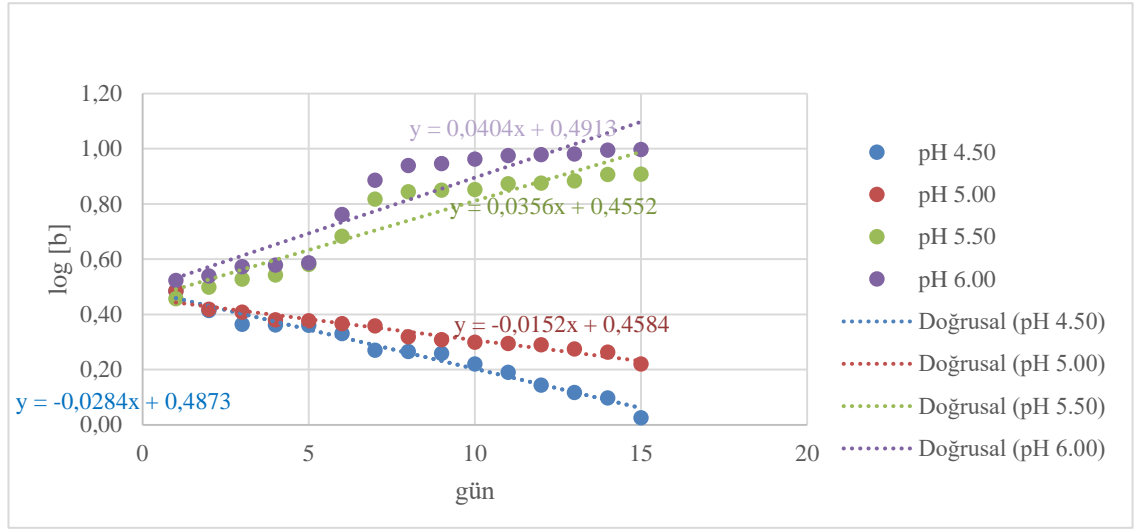


Şekil 4.7. 45°C’de depolanan farklı pH’lardaki model sistemlerin H° değerleri

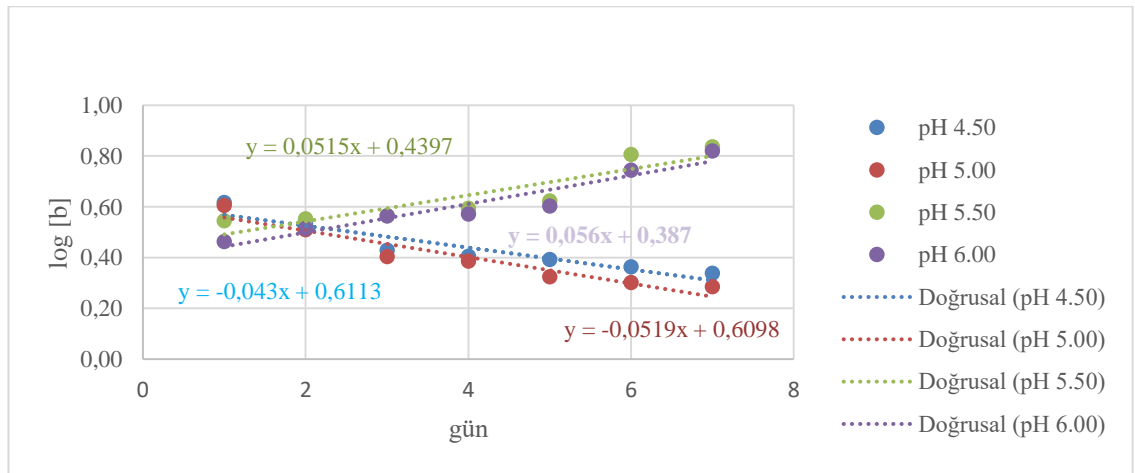
Hue açısı (H°) renk tonu ile ilgili bir değerdir. Bu değer 0–360° arasında değişmekte olup 0° kırmızı, 90° sarı, 180° yeşil, 270° mavi; 360°=0° kırmızı rengi ifade etmektedir. Model sistemlerin hue açısı değerleri incelendiğinde ilk gün bütün örneklerin mor renk tonlarında olduğu gözlemlenmiştir. Renklendirilen model sistemlerde pH değeri yükseldikçe mor rengin arttığı, azaldıkça maviliğin arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile renk kaybının hızlandığı görülmüştür. İlk bozulmalar 25°C ve 45°C pH 6.00 olurken, 35°C’de pH 5.50 bozulma olmuştur. Yüksek pH değerlerinde bozulmanın hızlı olduğu gözlemlenmiştir.

4.4.2. b* değeri için kinetik parametreler

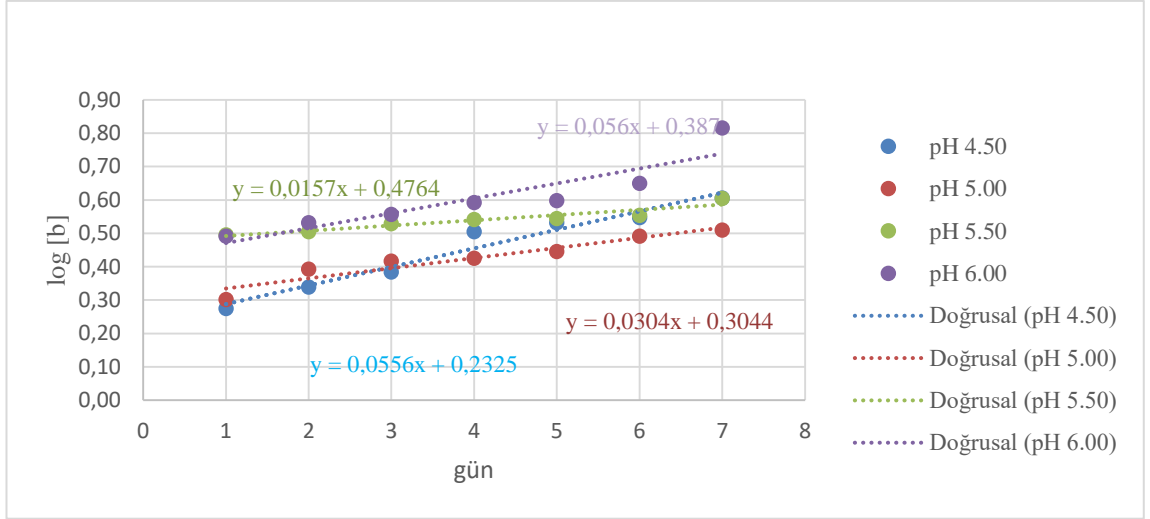
Toz renklendirici ile renklendirilmiş model sistemler 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda ısıtılma maruz bırakılmış ve ısıtılma deregradasyonunun 1. derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir. Birinci derece reaksiyon kinetikleri Şekil 4.8., 4.9., 4.10.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.8. 25°C 'de renklendirilmiş model b* değerlerinin pH'ya göre değişimi



Şekil 4.9. 35°C 'de renklendirilmiş model b* değerlerinin pH'ya göre değişimi



Şekil 4.10. 45°C 'de renklendirilmiş model b* değerlerinin pH'ya göre değişimi

Maviliği gösteren b* değeri için kinetik parametreler hesaplanmış ve Tablo 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Kinetik parametreler

| T (°C) | pH | Eğim | k (1/gün) | t _{1/2} (gün) | D (gün) | Ea (j/mol) |
|--------|------|---------|-----------|------------------------|---------|------------|
| 25 | 4.50 | -0.0284 | -0.0654 | 10.59 | 35.21 | 69.15 |
| | 5.00 | -0.0152 | -0.0350 | 19.08 | 65.80 | 37.64 |
| | 5.50 | 0.0356 | 0.0820 | 7.60 | 28.08 | 88.16 |
| | 6.00 | 0.0404 | 0.0930 | 7.45 | 24.76 | 100.05 |
| 35 | 4.50 | -0.0430 | -0.0990 | 6.36 | 23.26 | 107.67 |
| | 5.00 | -0.0519 | -0.1190 | 5.82 | 19.35 | 129.95 |
| | 5.50 | 0.0515 | 0.1180 | 5.87 | 19.74 | 126.86 |
| | 6.00 | 0.0560 | 0.1290 | 5.37 | 7.94 | 137.94 |
| 45 | 4.50 | 0.0157 | 0.1289 | 19.14 | 63.62 | 39.95 |
| | 5.00 | 0.0304 | 0.1280 | 8.88 | 29.52 | 78.59 |
| | 5.50 | 0.0556 | 0.0780 | 5.41 | 17.99 | 143.74 |
| | 6.00 | 0.0560 | 0.0362 | 5.37 | 17.88 | 144.77 |

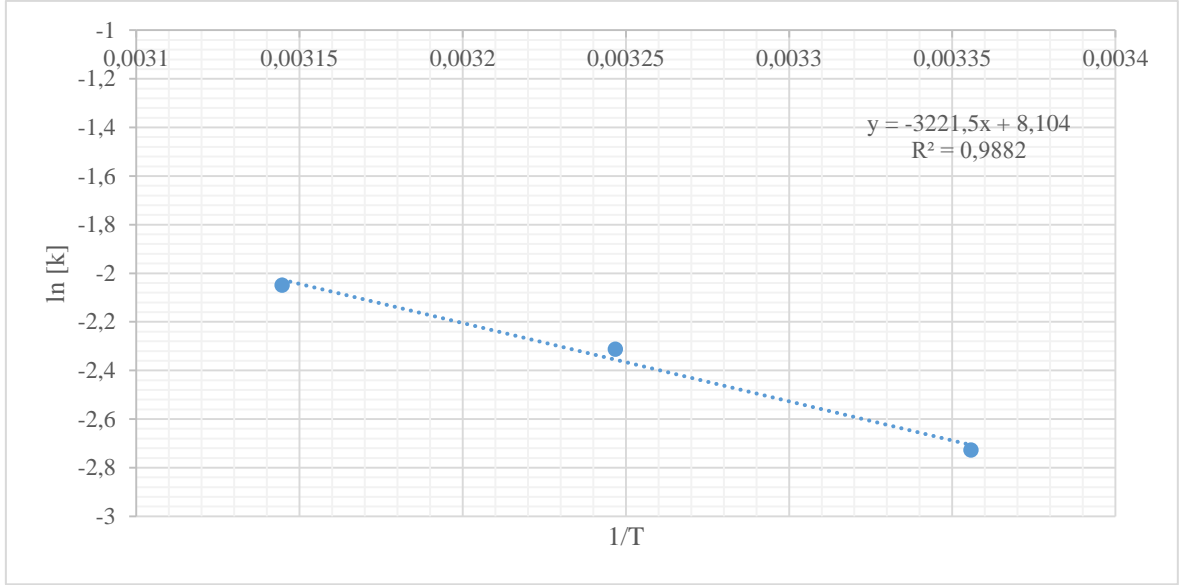
Püskürtmeli kurutucuda kurutulan açai suyu tozunun farklı depolama sıcaklıklarında antosiyanin stabilitesinin incelendiği bir çalışmada bozulma hızının depolama sıcaklığı ile doğru orantılı olduğu ve sıcaklık arttıkça bozulmanın arttığı gözlemlenmiştir (Tonon vd., 2010). Benzer bir sonuç Mol'un 2016 yılında yaptığı kırmızı lahanadan ekstrakte edilen antosiyaninler ile doğal mavi renk maddesi üretimi ve enkapsülasyon tekniği ile stabilitesinin artırılmasının incelendiği çalışmada bulunmuş ve bozulma hızının depolama

sıcaklığı arttıkça arttığı görülmüştür. Tablo 4.3'deki değerlerin, pH 5.50 ve pH 6.00 sistemlerinde sıcaklık ve pH azaldıkça arttığı görülmektedir. pH 4.50 ve pH 5.00 sistemlerin de sıcaklık arttıkça arttığı, pH artıkça azaldığı, fakat 45°C'de bu durumun tam tersi olduğu gözlemlenmektedir. Renk kaybının 45°C'de depolanan pH değeri 6.00 olan renklendirilmiş model sistemde en hızlı olduğu, mavi rengi en uzun süre koruyan model sistemin ise 45°C'de depolanan pH değeri 4.50 olan renklendirici model olduğu görülmektedir. İkinci en uzun süre rengi koruyan modelin 25°C'de depolanan ve pH değeri 5.00 olan sistem olduğu görülmektedir. Genel olarak bakıldığında ise 25°C'de depolanan modellerin diğer modellere göre daha uzun süre mavi rengi koruduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuca dayanarak sıcaklık arttıkça reaksiyon hız sabitinin arttığı söylenebilir.

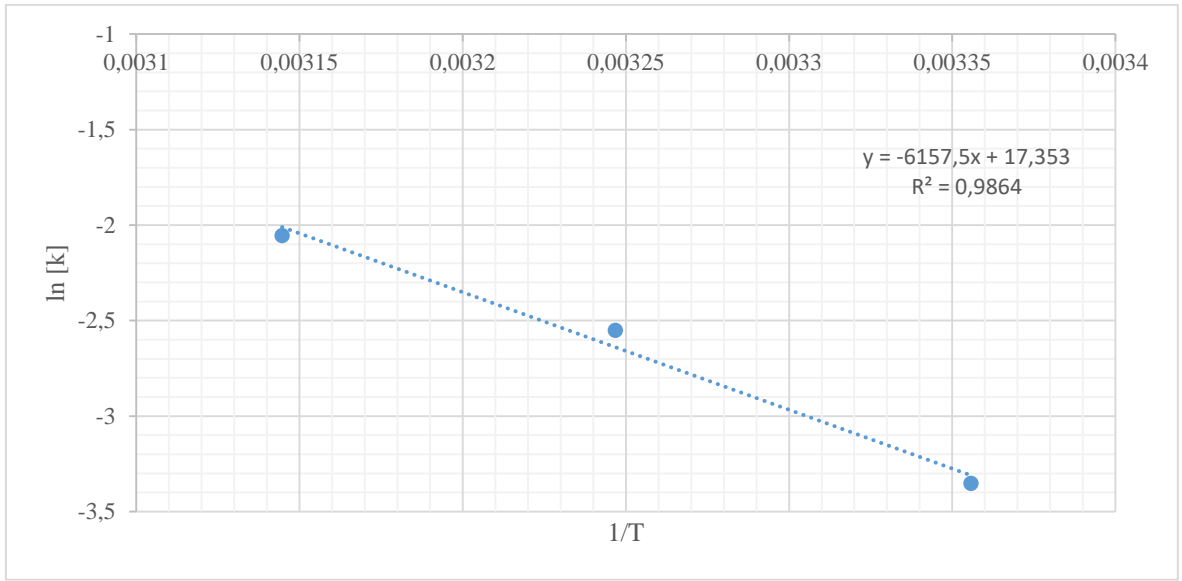
Mavilik değeri kaybı için yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) de hesaplanmıştır. $t_{1/2}$ değerlerinin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür. Mavi renk için en hızlı yarılanma süresi 45°C'de depolanan ve pH değeri 4.50 olan model sistemde (19.14 gün) en yavaş yarılanma süresi ise 45°C'de depolanan ve pH değeri 6.00 olan sıvı renklendirici ile renklendirilmiş model sistemde (5.37 gün) gözlenmiştir.

D değeri, sabit sıcaklıkta ısıtılan bir ortamdaki bileşiğin %90'ının parçalanmasına neden olan süre olarak tanımlanmaktadır. 25°C'de depolanan ve pH değeri 5.00 olan renklendirilmiş model sistemin D değerinin en yüksek (65.8 gün), 35°C'de depolanan ve pH değeri 6.00 olan renklendirilmiş model sistemin D değerinin en düşük (7.94 gün) olduğu gözlenmiştir. Polisakkarit ve jelatin içeren model sistemlere doğal mavi gıda boyası olarak eklenen ferrik antosiyanin farklı sıcaklıklarda depolanmasının antosiyanin stabilitesi üzerine yapılan bir çalışmada sıcaklık arttıkça $t_{1/2}$ ve D değerlerinin azaldığı belirtilmiştir (Buchweitz vd., 2013). Bu değerler çalışmamızda elde edilen sonuçları destekler niteliktedir.

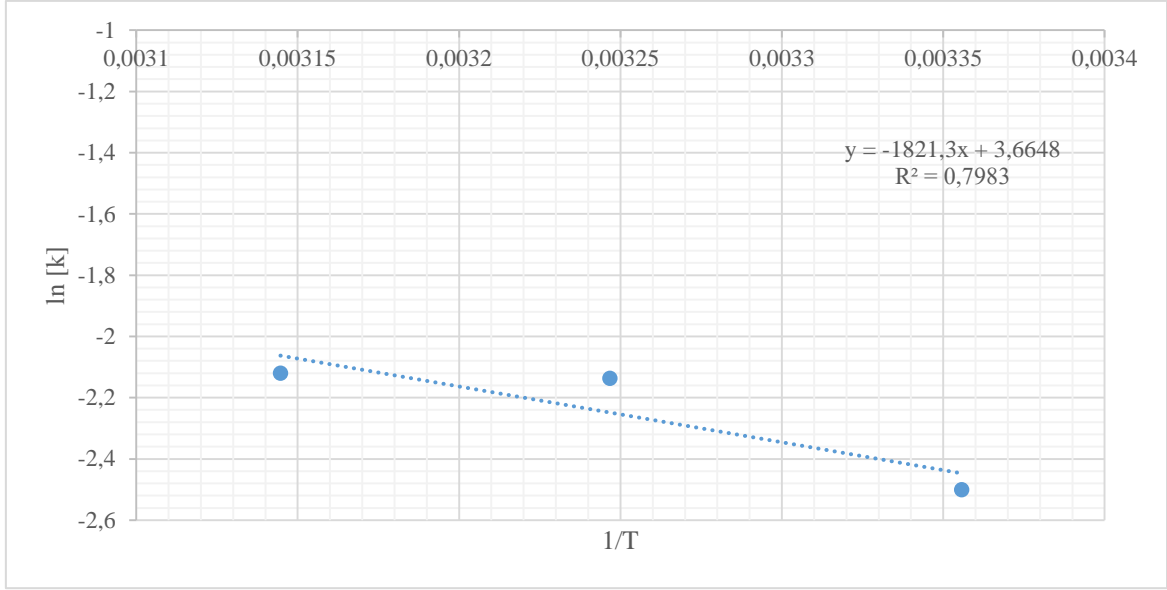
Aktivasyon enerjisi reaksiyonun sıcaklığına bağlılığını gösterir ve yüksek olması istenmektedir. Toz renklendirici ile renklendirilmiş model sistemler için mavi renk kaybının hız sabitinin (k) sıcaklığa olan bağımlılığını belirlemek için Arrhenius eşitliği kullanılmıştır. Grafikler Şekil 4.11. 4.12. 4.13 ve 4.14'de verilmiştir.



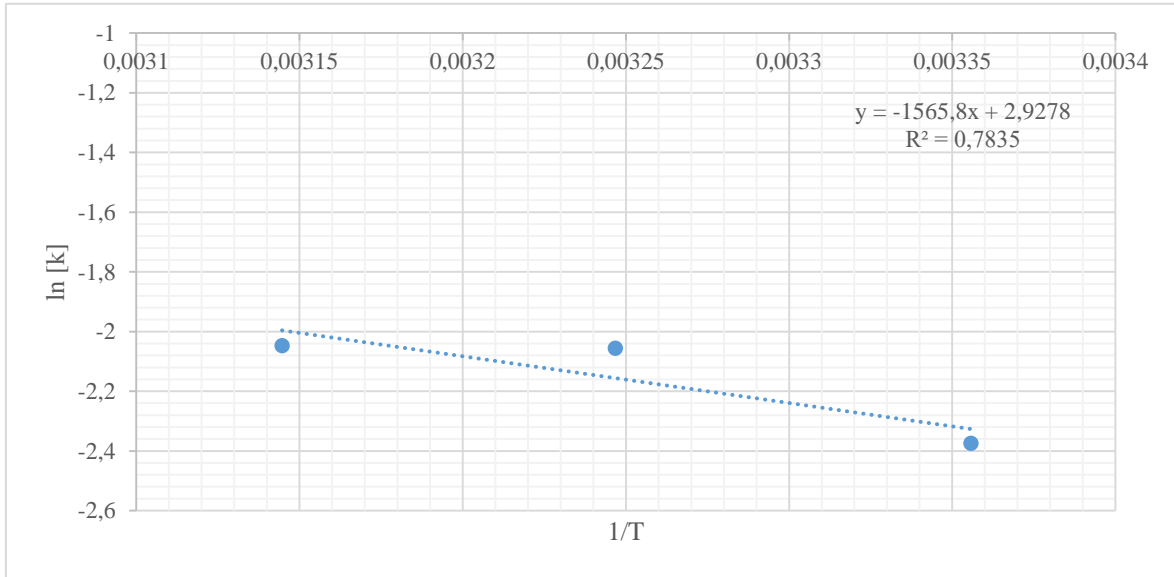
Şekil 4.11. pH 4.50'te renklendirilmiş model sistemlerde deneyde elde edilen verilerin Arrhenius grafiği



Şekil 4.12. pH 5.00'te renklendirilmiş model sistemlerde deneyde elde edilen verilerin Arrhenius grafiği



Şekil 4.13. pH 5.50'te renklendirilmiş model sistemlerde deneyde elde edilen verilerin Arrhenius grafiği



Şekil 4.14. pH 6.00'te renklendirilmiş model sistemlerde deneyde elde edilen verilerin Arrhenius grafiği

Çalışmamızda örneklerin aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerinin 37.64–144.77 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ arasında olduğu tespit edilmiştir. E_a değeri en yüksek model sistem 45°C pH değeri 6.00 iken, en düşük olan ise 45°C pH değeri 4.50 olan model sistem olmuştur. Çalışmamızda pH değeri arttıkça E_a değerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Mol'un 2016 yılında yaptığı bir çalışma olan kırmızı lahanadan ekstrakte edilen antosiyaninler ile doğal mavi renk maddesi üretimi ve enkapsülasyon tekniği ile stabilitesinin artırılmasının incelendiği çalışmada pH

arttıkça E_a değeri arttığı belirtilmiştir ve çalışmamızda elde edilen sonuçları destekler niteliktedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmanın ilk kısmında ayı üzümünden antosiyanin ekstrakte edilmiş, kaplayıcı materyal olarak malto dekstrin kullanılmış ve ekstrakt demirle şelatlanıp püskürtmeli kurutucuda mavi mikrokapsüller elde edilmiştir. Enkapsülasyon sonunda antosiyaninlerin tutulma oranı %83.0 olarak tespit edilirken toz verimliliği %80.4 olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen mikrokapsülün çözünürlüğü %72.83 olarak hesaplanmıştır.

Optimizasyon işlemi için çözücü olarak etanol, metanol, aseton değişik yüzdelerde (%25, %50, %75, %100) ve saf su, farklı sıcaklıklarda (25°C, 50°C, 75°C) kullanıldı. Optimizasyon çalışmaları sonucunda en yüksek antosiyanin eldesi %100 asetonda 25°C’de gerçekleşmiştir. Ancak gıdalarda kullanılabilirliği açısından model sistemlerde saf su kullanılarak çalışılmıştır. Çalışmamızda kullanılan çözücü-sıcaklık-yüzde sistemi değiştirilerek antosiyaninlerin optimizasyonu konusunda yeni çalışmalar yapılabilir.

Antosiyanin ekstraksiyonu için ultrases tekniği kullanılmıştır. Antosiyaninler bakımından zengin meyveler üzerinde optimum ekstraksiyon yöntemlerini belirlemek için ultrases tekniğinin dışında mikrodalga ve yüksek hidrostatik basınç gibi yeni ekstraksiyon teknikleri değerlendirilebilir. Farklı meyveler kullanılarak antosiyanin ekstraksiyonu için yeni tekniklerden faydalanılarak optimum ekstraksiyon şartları araştırılabilir.

Elde edilen toz renklendirici, farklı pH değerlerinde (pH 4.50, pH 5.00, pH 5.50 ve pH 6.00) model sistemlere aynı oranlarda ilave edilip farklı sıcaklık (25°C, 35°C ve 45°C) uygulamalarında depolanmıştır. Depolama esnasında belli aralıklarla renk ölçümü yapılmış olup sıcaklık ve pH’ya göre değişimleri kontrol edilmiştir. Renklendirilmiş model bütün pH değerlerinde mavi-mor renk vermiştir. pH değeri arttıkça H⁺ değeri artmış ve mavi renk azalırken mor rengin arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda mavilik kaybının birinci derece kinetiğe uygun olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi (E_a) pH değeri arttıkça artmıştır, yarılanma ömrü (t_{1/2}) ve D değerinin en yüksek 25°C, en düşük 35°C’de olduğu belirlenmiş olup pH değeri azaldıkça bu değerlerin arttığı belirlenmiştir.

Mikroenkapsülasyon sonucunda ayı üzümünden elde edilen renk maddesinin stabilitesi artmıştır. Mikrokapsüllerin rengi özellikle pH 4.50 ve pH 5.00’da daha stabil

olduğu için bu aralıklardaki gıdalara uygulanabileceği düşünülmektedir. Bu pH aralıklarına yakın gıda ürünleri olan maden suyu (pH 5.40), bitki çayları (pH 5.50), kahve (pH 5.00) ve birada (pH 4.20) mikrokapsüller kullanılabilir. Bu nedenle ayı üzümünden elde edilen doğal gıda renklendiricisi, tüketicilerde genellikle şüphe uyandıran sentetik gıda boyalarına önemli bir alternatif oluşturabilir. Elde edilen kapsüllerin gıda formülasyonlarına katılarak özellikle çocuklar tarafından sevilbilecek ve daha fazla tüketilebilecek ürünlerde sağlık riskini azaltılabileceği düşünülebilir.

Gıda sektöründe doğal mavi renklendiriciye talep fazladır: çünkü kırmızı, sarı, turuncu, pembe gibi renkleri veren doğal renklendirici kaynağı çok olmasına karşın mavi tonları için kaynaklar oldukça kısıtlıdır ve mevcut doğal mavi renklendiricilerin de stabiliteleri zayıftır. Literatürde ayı üzümünün (*Vaccinium arctostaphylos* L.) antosiyanin içeriği bakımından oldukça zengin bir meyve olduğu ve içerdiği antosiyaninlerin sıcaklık değişimine karşı diğer meyve ve sebzelerdeki antosiyaninlere göre daha stabil oldukları belirtilmektedir. Ayı üzümü (*Vaccinium arctostaphylos*) ülkemizde yetişiyor olması nedeniyle renk maddesi üretiminde iyi bir hammaddedir. Çalışmamız sonunda ayı üzümüne (*Vaccinium arctostaphylos* L.) uygulanan mikroenkapsülasyon işlemi mavi renk stabilitesini artırmıştır. Yapılan çalışmalar ve elde edilen değerler doğrultusunda toz mavi renklendiricinin ölçek artırılarak endüstriyel boyutta üretilebileceği düşünülmektedir.

Çalışmada sonucundaki bulgular ışığında, ayı üzümündeki antosiyanin içeriği yüksektir ve yapay renklendirici kullanımını azaltacağı düşünülmektedir. Elde edilen mavi/mor renk verecek doğal gıda renklendiricisinin endüstriyel uygulamalara aktarılma potansiyelinin olduğu, tüketici tercihleri ve sağlığı bakımından önemli avantajlar sağlayacağı kanatine varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Açu, M., Yerlikaya, O., Kınık, Ö., 2013. Mikroenkapsülasyon ve Süt Teknolojisindeki Yeri, Akademik Gıda, 12, 97-107.
- Altuğ, T., 2009. Gıda Katkı Maddeleri, Sidaş Medya Ltd., İzmir, 286s.
- Anwar, S. H., Weissbrodt, J., Kunz, B., 2010. Microencapsulation of Fish Oil by Spray Granulation and Fluid Bed Film Coating, Journal of Food Science, 75, 359-371.
- Atacan, K., Koçak, D., 2017. Yaban Mersini (*Vaccinium corymbosum* L.) Suyu Konsantresinin Püskürtmeli Kurutucuda Kurutulması: Tepki Yüzey Yöntemiyle Optimizasyon, Akademik Gıda, 15, 139-148.
- Ayaz, F., A., Hayırlıoğlu-Ayaz, S., Gruz, J., Novak, O. ve Strnad, M., 2005. Separation Characterization and Quantitation of Phenolic Acids in a Little-known Blueberry (*Vaccinium arctostaphylos* L.) Fruit by HPLC-MS, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 8116-8122.
- Aytemur, E., 2017, Adaçayı Yağının Püskürtmeli Kurutucu ile Enkapsülasyonuna Taşıyıcı Malzemelerin Etkisi , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , 9-14s.
- Bayrak, E., 2012, *Allium cepa* L. Kök Meristematik Hücreleri Üzerine *Vaccinium arctostaphylos* L.'un Antimutajenik Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 7s.
- Bechtold, T., Mussak, R., 2009. Handbook of Natural Colorants, Wiley Series in Renewable Resources, United Kingdom, 412 pp.
- Bridle, P., Timberlake C. F., 1997. Anthocyanins as Natural Food Colours Selected Aspects, Food Chemistry, 58, 103-109.
- Buchweitz, M., Brauch, J., Carle, R., Kammerer, D. R., 2013. Colour and Stability Assessment of Blue Ferric Anthocyanin Chelates in Liquid Pectin-Stabilised Model Systems, Food Chemistry, 138, 2026-2035.
- Carneiro, H. C. F., Tonon, R., Grosso, C. And Hubinger, M. 2013. Encapsulation Efficiency and Oxidative Stability of Flaxseed Oil Microencapsulated by Spray Drying Using Different Combinations of Wall Materials, Journal Of Food Engineering ,115, 445-451.
- Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M. D. L., Páez-Hernández, M. E., Rodríguez, J. A., Galán-Vidal, C. A., 2009. Chemical Studies of Anthocyanins: A Review, Food Chemistry, 113, 859-871.

- Cavalcanti, R. N., Santos, D. T., Meireles, M. A. A., 2011. Non-Thermal Stabilization Mechanisms of Anthocyanins in Model and Food Systems an Overview, Food Research International, 44, 499-509.
- Cemeroğlu, B., 2009. Meyve ve sebze işleme teknolojisi, Bizim Grup Basımevi. Ankara, 77-120s.
- Cüce, M., 2012, *Vaccinium arctostaphylos* L.(ericaceae)'nin Sürgün Kültürü ile Mikroçoğaltımı, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 9s.
- Çakmakçı S., 2012. Gıda katkı maddeleri, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi. Erzurum, 42-68s.
- Çetin, E. S., Babalık, Z., Göktürk, N., 2012, Bazı Sofralık Üzüm Çeşitlerinde Tanelerin Toplam Karbondihrat, Fenolik Madde, Antosiyanin, B-Karoten Ve C Vitamini İçeriklerinin Belirlenmesi, IV. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 3- 5 Ekim 2012, Antalya. 151-159s.
- Çolak, N., Torun, H., Gruz, J., Strnad, M., Subrtova, M, Inceer, H., Ayaz, F. A., 2016. Comparison of Phenolics and Phenolic Acid Profiles in Conjunction With Oxygen Radical Absorbing Capacity (ORAC) in Berries of *Vaccinium Arctostaphylos* L. And *V. Myrtillus* L., Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2, 85-91.
- Damar, İ., 2010, Vişne Suyunun Antosiyanin Profili ve Antioksidan Kapasitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-6s.
- Delgado-Vargas, F., Paredes-Lopez, O., 2003. Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses. 1st ed.. CRC Press. New York, 7-90pp.
- Downham, A., Collins, P., 2000. Colouring Our Foods In The Last and Next Millennium, International Journal Of Food Science & Technology, 35, 5-22.
- Ekici, L., 2011, Üzüm Kabuğu, Siyah Havuç ve Kırmızı Lahanadan Ekstrakte Edilen Antosiyanin Bazlı Renk Maddelerinin Biyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Bazı Gıda Maddelerinde Renklendirici Olarak Kullanımı, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri. 12-72s.
- Ekin, İ., 2017, Karadut Antosiyanin Ekstraktının İyonik Jelasyon Yöntemi ile Enkapsülasyonu ve Elde Edilen Ürünlerin Kefire İlavesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 25-26s.
- Erbay, A., İpek, A., Erdoğan G, H., Trabzon Bölge Müdürlüğü'ndeki Odun Dışı Orman Ürünlerinin Gözdesi; *Vaccinium arctostaphylos* L., 3. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 20-22 Mayıs 2010, Trabzon, s.1131.

- Erdoğan, Ş., 2007, Ankara Piyasasında Satışa Sunulan Bazı Gıdalarda Sentetik Boya Miktarlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 120 s.
- Fazaali, M., Emam-Djomeh, Z., Kalbasi Ashtari, A., Omid, M., 2012. Effect of Spray Drying Conditions and Feed Composition on the Physical Properties of Black Mulberry Juice Powder, Food And Bioproducts Processing, 90, 667-675.
- Gouin, S., 2004. Microencapsulation: Industrial Appraisal of Existing Technologies and Trends, Trends In Food Science & Technology, 15, 330-347.
- Gökmen, S., Palamutoğlu, R., Sarıçoban, C., 2012. Gıda Endüstrisinde Enkapsülasyon Uygulamaları, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7, 36-50.
- Hasanloo, T., Sepehrifar, R. Hajimehdipoor, H., 2011. Levels of Phenolic Compounds And Their Effects on Antioxidant Capacity of Wild *Vaccinium arctostaphylos* L. (Qare-Qat) Collected From Different Regions of Iran, Turk J Biol, 35, 371-377.
- Hendry, G. A. F., Houghton, J. D., 1992. Natural Food Colourants, Blackie and Son Ltd., New York, 39-78p.
- Hepsağ, F., Hayoğlu, İ., Hepsağ, B., 2012. Karadut Meyvesinin Antosiyanin İçeriği ve Antosiyaninlerin Gıda Sanayinde Renk Maddesi Olarak Kullanım Olanakları, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7, 9-19.
- İpek, A., Sertkaya, İ., Gedikli, M., Ceylan, Ö., Erdoğan, H., Akbukut, M., Baykal, H., Şavşatlı, Y., 2014. Ayıüzümü (*Vaccinium arctostaphylos* L.) Türünün Envanterine Ait Bir Araştırma Trabzon Orman Bölge Müdürlüğü Örneği, Ormanlık Araştırma Dergisi, 1, 60-67.
- İşleyen, F. M., 2010, Mikroenkapsülasyon Tekniğinin *Lactobacillus Acidophilus* KPb4b ve *Lactobacillus Rhamnosus* KPb7 Probiyotik Kültürlerinin Stabilitesi Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, 15-20s.
- Jiang, H. L., Yang, J. L., Shi, Y. P., 2016. Optimization of Ultrasonic Cell Grinder Extraction of Anthocyanins From Blueberry Using Response Surface Methodology, Ultrasonic Sonochemistry, 34, 325-331.
- Karaça, A. C., Başkaya, H., Güzel, Ö., Ak, Ö., 2017. Püskürtmeli Kurutma İşleminin Meyve Suyu Konsantrelerinin Fenolik Madde İçeriğine ve Antioksidan Aktivitesine Etkisi, Gıda, 42, 297-304.
- Karabulut, B., 2012, Karadeniz Bölgesinde Yetişmekte Olan Yüksek Boylu Maviyemiş (*Vaccinium corymbosum* L.), Çay Üzümlü (*Vaccinium Arctostaphylos* L.) Ve Çoban Üzümlü (*Vaccinium Myrtillus* L.) Tohumlarında Çıkış Üzerine Bazı Uygulamaların Etkilerinin Saptanması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 12s.

- Kırca, A., 2004, Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Bazı Meyve Ürünlerinde Isıl Stabilitesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 2-34s.
- Koca, İ., Karadeniz B., Çelik, H., Demirsoy, L., 2008, Karadeniz Bölgesinde Yetişen Bazı Üzümsü Meyvelerin Özellikleri, Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum, s.261-264.
- Koca, İ., Karadeniz, V., Tural, S., 2006, Ansosiyaninlerin Antioksidan Aktivitesi, Türkiye 9. Gıda kongresi, 24-26 mayıs 2006, Bolu, s.133-136.
- Koç, M., Sakin, M. Kaymak, F., 2009, Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanım, Gıda Bilimi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 77-86.
- Laokuldilok, T., Kanha, N., 2015. Effects of Processing Conditions on Powder Properties of Black Glutinous Rice (*Oryza Sativa* L.) Bran Anthocyanins Produced by Spray Drying and Freeze Drying, LWT - Food Science And Technology, 64, 405-411.
- Laokuldilok, T., Kanha, N., 2017. Microencapsulation of Black Glutinous Rice Anthocyanins Using Maltodextrins Produced From Broken Rice Fraction as Wall Material by Spray Drying and Freeze Drying, Journal Of Food Processing And Preservation, 1,475-487.
- Lätti, A. K., Kainulainen, P, S., Hayırhoğlu-Ayaz, S., Ayaz, F, A., Riihinen K, R., 2009. Characterization of Anthocyanins in Caucasian Blueberries (*Vaccinium arctostaphylos* L.) Native to Turkey, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57, 5244-5249.
- Lila M. A., 2004. Anthocyanins and Human Health: An In Vitro Investigative Approach, Journal of Biomedicine and Biotechnology, 5, 306-313.
- Liu, G, L., Guo, H, H., Sun, Y. M., 2012. Optimization of the Extraction of Anthocyanins From the Fruit Skin Of *Rhodomyrtus Tomentosa* (Ait.) Hassk and Identification of Anthocyanins in the Extract Using High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry (HPLC-ESI-MS), Internation Journal of Molecular Sciences, 13, 6292-6302.
- Machado, A. P. D. F., Pereira, A. L. D., Barbero, G. F., Martinez, J., 2017. Recovery Of Anthocyanins From Residues of *Rubus Fruticosus*, *Vaccinium Myrtillus* and *Eugenia Brasiliensis* by Ultrasound Assisted Extraction, Pressurized Liquid Extraction and Their Combination, 60, 1-10.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S., 2006. Flavour Encapsulation and Controlled Release, A Review, International Journal of Food Science & Technology, 41, 1-21.
- Mahboubi, M., Kazempour, N., Taghizadeh, M., 2013. In Vitro Antimicrobial and Antioxidant Activity of *Vaccinium Arctostaphylos* L. Extracts, Journal of Biologically Active Products From Nature, 3, 241-247.

- Marianne, L., Engelhart, M. D., 2002. High Intakes of Antioxidant Vitamins C And E May Lower The Risk of Alzheimer's Disease, Journal Of The American Medical Association, 287, 3223-3229.
- Mol, Z., 2016, Kırmızı Lahana (*Brassica oleracea* L.)'dan Ekstrakte Edilen Antosiyaninler ile Doğal Mavi Renk Maddesi Üretimi ve Enkapsülasyon Tekniği ile Stabilitésinin Artırılması , Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 1-60s.
- Newsome, R.L., 1986. Effect of Some Food Colorants (Synthetic and Natural products) of Young Albino Rats ILiver and Kidney functions, J. Fd. Technol. 40, 49-56.
- Nickavar, B., Amin, G., 2004. Anthocyanins From *Vaccinium Arctostaphylos* Berries, Pharmaceutical Biology, 42, 289–291.
- Oğuz, M., 2014, Ultrasonik Şartlarda Yeni Bir Yöntem ile Kiral Amino Asitlerden Kiral İminlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars , 19s.
- Özgen, M., Celik, H., Saracoglu, O., 2014. Less Known Vaccinium: Antioxidant and Chemical Properties of Selected Caucasian Whortleberry (*Vaccinium Arctostaphylos*) Fruits Native to Black Sea Region of Turkey, Acta Scientiarum Polonorum-Hortorum Cultus, 2, 59-68.
- Özyurt, V. H., 2013, Fındık Zarı ve Keçiboynuzu Fenolik Bileşiklerinin ve Diyet Lifinin Ultrasonik ve Klasik Ekstraksiyon Eldelerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 66-67s.
- Prior, R. L., Cao, G. H., Martin, A., Sofic, E., Mc Ewen, J., O'Brien, C., Lischner, N., Ehlenfeldt, M., Kalt, W., Krewer, G., Mainland, C. M., 1998. Antioxidant Capacity as Influenced by Total Phenolic and Anthocyanin Content, Maturity, and Variety Of Vaccinium Species, Journal Of The Agricultural And Food Chemistry, 46, 2686-2693.
- Remini, H., Mertz, C., Belbahi, A., Achir, N., Dornier, M., Madani, K., 2015. Degradation Kinetic Modelling of Ascorbic Acid and Colour Intensity in Pasteurised Blood Orange Juice During Storage, Food Chemistry, 173, 73-665.
- Sedaghatthoor, S., Kashi, A., K., Talaei, A., R. ve Khalighi, A., 2006. Essential Oils of Qare-Qat (*Vaccinium arctostaphylos*) Shoots and Chemical Composition of Berries, International Journal of Agriculture & Biology, 08, 1-46.
- Silva, P., I., Stringheta, P. C., Teófilo, R. F., de Oliveira, I. R. N., 2013. Parameter Optimization for Spray-Drying Microencapsulation of Jaboticaba (*Myrciaria Jaboticaba*) Peel Extracts Using Simultaneous Analysis of Responses, Journal Of Food Engineering, 117, 538-544.

- Souza, G., Crosa, O., Guerra, M., 2015. *Leucocoryne* Lindl (Allioideae, Amaryllidaceae) Kardeolojik, Morfolojik ve Filogenetik Çeşitlendirme, Bitki Sistematigi ve Evrimi, 8, 2013-2023.
- Şeran, E., B., 2011, Yağlı Tohumlara Uygulanan Ultrasonik Destekli Ön İşlem ile Soğuk Pres Yağlarında Verim ve Kalitenin Arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 17s.
- Şimşek, H., 2011. Gıda Katkı Maddeleri Rehberi, Lemi Yayınevi, İstanbul, 1-150s.
- Tavman, Ş., Kumcuoğlu, S., Akkaya, Z., 2009. Bitkisel Ürünlerin Atıklarından Antioksidan Maddelerin Ultrason Destekli Ekstraksiyonu, Gıda /The Journal Of Food, 34, 175-182s.
- Tiwari, B. K., Patras, A., Brunton, N., Cullen, P. J., O'Donnell, C. P., 2010. Effect of Ultrasound Processing on Anthocyanins and Color of Red Grape Juice, Ultrasonics Sonochemistry, 17, 598–604.
- Tonon R, V., Brabet, C., Hubinger, M. D., 2008. Influence of Process Conditions on the Physicochemical Properties of Açai (*Euterpe Oleraceae* Mart.) Powder Produced by Spray Drying, Journal Of Food Engineering, 88, 411-418.
- Turchiuli, C., Fuchs, M., Bohin, M., Cuvelier, M. E., Ordonnaud, C., Peyrat-Maillard, M. N., Dumoulin, E., 2005. Oil Encapsulation by Spray Drying and Fluidised Bed, Innovative Food Science & Emerging Technologies, 6, 29-35.
- URL-1, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Renk>. 12 Eylül 2016.
- URL-2, <http://www.gidabilimi.com/tr/forum-146/60-gda-kimyas/2543-dogal-gida-boyalari-ve-kullanim-alanlari>. 15 Ekim 2017.
- URL3, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF7EE1F1486EE5030E49E55A0CB7978C2C>. 15 Ekim 2017.
- URL-4, http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax_id=6206. 28 Eylül 2017.
- URL-5, <http://sonarome.com/2014/12/02/spray-drying-technology/15>. 21 Eylül 2017.
- URL-6, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/06/20130630-4.htm>. 15 Ekim 2017.
- URL-7, <http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=79a76b1d7e7a98ae9459d88005ab7058&mc=true&node=pt21.1.73&rgn=div5>. 18 Eylül 2017.
- Uyan, S., 2004, Kara Havuç (*Daucus Carota* L.) Antosiyanin Ekstraktının Püskürtmeli Kurutucu Kullanılarak Mikroenkapsülasyonu, Doktora Tezi , Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir, 1-5s.

- Ünal, K., 2012, Ekonomik Verim Dönemini Tamamlamış Yumurta Tavuğu Göğüs ve But Etleri Üzerine Ultrasonik Dalgaların Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 3-5s.
- Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., Bates, D., 2008. Applications and Opportunities for Ultrasound Assisted Extraction in the Food Industry a Review, Food Sci.Em. Technol, 9, 161–169.
- Wang, W., Jung, J., Tomasino, E., Zhao, y., 2016. Optimization of Solvent and Ultrasound-Assisted Extraction for Different Anthocyanin Rich Fruit and Their Effects on Anthocyanin Compositions, LWT-Food Science and Technol, 72, 229-238.
- Werlein, H, D., Kütemeyer, C., Scheatton, G., Hubbermann, E, M., Schwarz, K., 2005. Influence of Elderberry and Blackcurrant Concentrates on the Growth of Microorganisms, Food Control, 16, 729-733.
- Wilkowska, A., Ambroziak, W., Czyzowska, A., Adamiec, J., 2016, Effect of Microencapsulation by Spray-Drying and Freeze-Drying Technique on the Antioxidant Properties of Blueberry (*Vaccinium myrtillus*) Juice Polyphenolic Compounds, Polish Journal Of Food And Nutrition Sciences, 1, 11-16.
- Yılmaz, T., 2011, Domates İşleme Atıklarından Ultrason Destekli Likopen Ekstraksiyonu İşleminin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 128s.
- Yousefi, S., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S. M., 2011. Effect of Carrier Type and Spray Drying on the Physicochemical Properties of Powdered and Reconstituted Pomegranate Juice (*Punica Granatum* L.), Journal of Food Science and Technology, 48, 677-684.
- Yüksel, F., 2013, Fırtına Deresi Havzasında Doğal Olarak Yetişen Ayı Üzümlü (*Vaccinium Arctostaphylos* L.) Populasyonlarında Bazı Ekolojik Faktörlerin Bitki ve Meyve Özelliklerine Etkisi Üzerine Araştırmalar, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon, 15s.
- Zungur, A., 2013, Mikroenkapsülasyon İşleminin Ekstra Sızma Zeytinyağı Tozunun Depolanması Sırasında Oksidatif Stabilite, Sorpsiyon ve Fiziksel Kalite Kriterleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 15-18s.

7. EKLER

Ek Tablo 1. Model sistemin renk sonuçları

| Gün | Sıcaklık°C | pH | L* | a* | b* | H° | C* |
|---------|------------|------|------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| 1.Akşam | 25 | 4.50 | 34.15±1.19 | 3.61±0.08 | -3.14±0.21 | 319.02±1.31 | 4.79±0.02 |
| | | 5.00 | 35.26±0.50 | 2.97±0.22 | -2.97±0.13 | 314.96±0.99 | 4.21±0.25 |
| | | 5.50 | 33.7±0.65 | 2.71±0.14 | -1.85±0.11 | 325.72±1.47 | 3.28±0.15 |
| | | 6.00 | 33.86±0.43 | 2.66±0.13 | -1.67±0.20 | 327.96±3.19 | 3.15±0.16 |
| 1.Akşam | 35 | 4.50 | 34.63±0.28 | 3.79±0.41 | -3.13±0.29 | 320.42±1.82 | 4.91±0.48 |
| | | 5.00 | 36.08±0.92 | 3.04±0.24 | -3.07±0.43 | 314.91±2.07 | 4.32±0.46 |
| | | 5.50 | 35.66±1.57 | 2.34±0.29 | -1.78±0.02 | 322.61±3.43 | 2.94±0.23 |
| | | 6.00 | 33.43±0.19 | 2.64±0.07 | -1.73±0.13 | 326.73±2.11 | 3.16±0.08 |
| 1.Akşam | 45 | 4.50 | 34.9±0.60 | 3.81±0.28 | -3.12±0.29 | 319.10±3.60 | 4.93±0.40 |
| | | 5.00 | 33.89±0.50 | 2.87±0.11 | -2.53±0.23 | 318.62±1.52 | 3.83±0.23 |
| | | 5.50 | 34.46±0.84 | 2.51±0.15 | -1.87±0.03 | 323.28±1.23 | 3.13±0.13 |
| | | 6.00 | 32.52±0.41 | 2.76±0.09 | -1.9±0.17 | 325.49±1.63 | 3.36±0.17 |
| 2.Sabah | 25 | 4.50 | 31.99±0.41 | 3.33±0.08 | -2.86±0.13 | 319.38±0.65 | 4.39±0.15 |
| | | 5.00 | 31.41±0.13 | 2.71±0.07 | -1.95±0.02 | 324.24±0.95 | 3.34±0.05 |
| | | 5.50 | 32.07±0.21 | 2.82±0.03 | -2.74±0.04 | 315.86±0.51 | 3.93±0.03 |
| | | 6.00 | 32.23±0.25 | 2.61±0.06 | -1.54±0.07 | 329.44±1.34 | 3.04±0.06 |
| 2.Sabah | 35 | 4.50 | 33.62±1.07 | 3.06±0.19 | -2.53±0.05 | 320.42±1.24 | 3.97±0.17 |
| | | 5.00 | 33.57±0.80 | 2.55±0.16 | -2.49±0.03 | 315.42±1.64 | 3.56±0.12 |
| | | 5.50 | 34.63±1.43 | 2.24±0.18 | -1.33±0.16 | 329.33±1.00 | 2.61±0.24 |
| | | 6.00 | 33.37±1.11 | 2.5±0.17 | -1.3±0.17 | 332.60±3.29 | 2.82±0.23 |
| 2.Sabah | 45 | 4.50 | 33.93±0.24 | 4.21±0.30 | -2.75±0.08 | 326.77±1.62 | 5.03±0.27 |
| | | 5.00 | 33.36±0.38 | 2.94±0.11 | -2.21±0.09 | 323.06±1.97 | 3.67±0.07 |
| | | 5.50 | 31.79±1.49 | 2.79±0.24 | -1.8±0.31 | 327.27±2.38 | 3.32±0.37 |
| | | 6.00 | 31.09±0.45 | 3.06±0.07 | -1.6±0.10 | 332.47±1.92 | 3.46±0.05 |
| 2.Akşam | 25 | 4.50 | 32.52±0.39 | 3.19±0.09 | -2.77±0.21 | 319.14±1.49 | 4.09±0.42 |
| | | 5.00 | 31.15±0.37 | 2.79±0.10 | -2.91±0.18 | 313.78±0.79 | 4.03±0.20 |
| | | 5.50 | 32.35±0.44 | 2.36±0.07 | -1.84±0.04 | 321.96±0.23 | 2.99±0.08 |
| | | 6.00 | 32.49±0.50 | 2.48±0.01 | -1.38±0.21 | 331.05±3.83 | 2.84±0.10 |

Ek Tablo 1.'nin devamı

| Gün | Sıcaklık°C | pH | L* | a* | b* | H° | C* |
|---------|------------|------|------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| 2.Akşam | 35 | 4.50 | 32.52±1.28 | 3.30±0.18 | -2.62±0.10 | 321.47±1.68 | 4.21±0.17 |
| | | 5.00 | 33.56±0.29 | 2.49±0.04 | -2.53±0.11 | 313.47±1.68 | 3.55±0.11 |
| | | 5.50 | 33.19±0.59 | 2.28±0.10 | -1.28±0.10 | 330.71±1.23 | 2.62±0.13 |
| | | 6.00 | 31.17±0.21 | 2.67±0.14 | -1.58±0.24 | 329.35±50 | 3.11±0.06 |
| 2.Akşam | 45 | 4.50 | 32.82±0.90 | 3.79±0.18 | -2.85±0.17 | 323.06±0.56 | 4.74±0.24 |
| | | 5.00 | 33.26±0.30 | 2.40±0.12 | -2.39±0.09 | 315.23±085 | 3.39±0.14 |
| | | 5.50 | 32.04±0.68 | 2.36±0.10 | -1.66±0.21 | 324.91±3.20 | 2.84±0.25 |
| | | 6.00 | 31.32±0.47 | 3.02±0.20 | -1.64±0.01 | 331.39±1.75 | 3.36±0.06 |
| 3.Sabah | 25 | 4.50 | 32.23±0.72 | 3.04±0.12 | -2.69±0.15 | 318.50±1.50 | 4.06±0.17 |
| | | 5.00 | 32.57±0.26 | 2.52±0.12 | -3.01±0.06 | 309.82±1.00 | 3.93±0.12 |
| | | 5.50 | 32.87±0.34 | 2.21±0.04 | -1.63±0.05 | 323.59±0.27 | 2.75±0.06 |
| | | 6.00 | 32.24±0.57 | 2.38±0.08 | -1.26±0.09 | 331.80±2.50 | 2.69±0.07 |
| 3.Sabah | 35 | 4.50 | 33.34±0.63 | 3.22±0.29 | -2.69±0.08 | 320.05±2.98 | 4.20±0.21 |
| | | 5.00 | 34.67±1.00 | 2.23±0.11 | -2.47±0.10 | 312.07±1.82 | 3.33±0.10 |
| | | 5.50 | 35.07±0.21 | 1.95±0.03 | -0.86±0.04 | 336.12±1.02 | 2.13±0.03 |
| | | 6.00 | 32.11±0.55 | 2.54±0.22 | -1.23±0.36 | 334.07±8.30 | 2.84±0.08 |
| 3.Sabah | 45 | 4.50 | 33.09±0.98 | 3.55±0.05 | -2.58±0.13 | 324.52±0.73 | 4.39±0.09 |
| | | 5.00 | 32.53±0.61 | 2.32±0.13 | -2.34±0.10 | 314.09±0.73 | 3.30±0.16 |
| | | 5.50 | 31.44±0.92 | 2.31±0.14 | -1.62±0.29 | 324.68±0.65 | 2.82±0.27 |
| | | 6.00 | 31.16±0.74 | 2.94±0.21 | -1.40±0.29 | 336.90±4.91 | 3.27±0.07 |
| 3.Akşam | 25 | 4.50 | 32.37±0.38 | 2.92±0.07 | -2.61±0.03 | 318.27±0.52 | 3.92±0.07 |
| | | 5.00 | 32.49±0.22 | 2.48±0.01 | -3.12±0.02 | 308.48±0.16 | 3.99±0.02 |
| | | 5.50 | 32.40±0.43 | 2.23±0.09 | -1.61±0.03 | 324.21±0.83 | 2.75±0.09 |
| | | 6.00 | 32.49±0.85 | 2.39±0.12 | -1.18±0.11 | 333.72±1.15 | 2.67±0.16 |
| 3.Akşam | 35 | 4.50 | 32.99±0.51 | 3.32±0.09 | -2.72±0.13 | 320.71±1.53 | 4.29±0.11 |
| | | 5.00 | 32.51±0.72 | 2.44±0.12 | -2.58±0.05 | 313.35±1.84 | 3.55±0.05 |
| | | 5.50 | 32.83±0.45 | 2.27±0.02 | -1.10±0.09 | 334.13±1.64 | 2.52±0.05 |
| | | 6.00 | 31.56±0.84 | 2.57±0.15 | -1.25±0.25 | 334.18±4.98 | 2.87±0.15 |

Ek Tablo 1.'nin devamı

| Gün | Sıcaklık°C | pH | L* | a* | b* | H° | C* |
|---------|------------|------|------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| 3.Akşam | 45 | 4.50 | 32.74±1.22 | 3.71±0.09 | -2.64±0.11 | 324.52±0.73 | 4.55±0.13 |
| | | 5.00 | 32.83±0.79 | 2.27±0.06 | -2.34±0.09 | 314.09±0.73 | 3.26±0.10 |
| | | 5.50 | 30.85±0.76 | 2.40±0.06 | -1.70±0.08 | 324.68±0.65 | 2.95±0.09 |
| | | 6.00 | 31.27±0.60 | 3.05±0.16 | -1.30±0.26 | 336.90±4.91 | 3.33±0.10 |
| 4.Sabah | 25 | 4.50 | 33.53±0.89 | 3.33±0.30 | -2.70±0.21 | 320.89±3.50 | 4.29±0.25 |
| | | 5.00 | 32.33±0.41 | 2.43±0.10 | -2.62±0.12 | 312.85±0.54 | 3.57±0.15 |
| | | 5.50 | 30.82±0.50 | 2.34±0.10 | -1.19±0.16 | 333.01±2.43 | 2.63±0.15 |
| | | 6.00 | 31.74±1.29 | 2.55±0.18 | -1.21±0.10 | 334.65±2.22 | 2.82±0.18 |
| 4.Sabah | 35 | 4.50 | 32.23±0.30 | 3.03±0.06 | -2.82±0.05 | 317.06±0.68 | 4.13±0.06 |
| | | 5.00 | 31.77±1.60 | 2.53±0.17 | -3.00±0.03 | 310.11±2.03 | 3.93±0.09 |
| | | 5.50 | 32.34±1.19 | 2.20±0.14 | -1.50±0.14 | 325.79±0.96 | 2.67±0.19 |
| | | 6.00 | 32.34±0.57 | 2.37±0.04 | -1.09±0.23 | 335.48±4.66 | 2.62±0.08 |
| 4.Sabah | 45 | 4.50 | 33.58±1.05 | 3.83±0.24 | -2.34±0.08 | 328.58±1.36 | 4.49±0.23 |
| | | 5.00 | 32.27±1.03 | 2.32±0.10 | -2.39±0.09 | 314.10±1.20 | 3.33±0.11 |
| | | 5.50 | 31.95±0.84 | 2.26±0.07 | -1.40±0.43 | 328.68±7.53 | 2.67±0.27 |
| | | 6.00 | 30.59±0.39 | 2.99±0.09 | -1.31±0.33 | 336.45±5.79 | 3.28±0.10 |
| 4.Akşam | 25 | 4.50 | 31.54±0.32 | 2.88±0.06 | -2.64±0.16 | 317.48±1.23 | 3.91±0.15 |
| | | 5.00 | 32.57±0.64 | 2.42±0.09 | -3.07±0.14 | 308.19±1.13 | 3.91±0.15 |
| | | 5.50 | 31.31±0.24 | 2.28±0.02 | -1.49±0.08 | 326.90±1.53 | 2.72±0.03 |
| | | 6.00 | 31.16±0.60 | 2.51±0.03 | -1.20±0.22 | 334.64±3.86 | 2.79±0.11 |
| 4.Akşam | 35 | 4.50 | 31.30±0.20 | 3.30±0.06 | -2.45±0.15 | 320.10±5.66 | 4.11±0.11 |
| | | 5.00 | 31.06±0.91 | 2.46±0.10 | -2.54±0.11 | 314.04±1.39 | 3.53±0.12 |
| | | 5.50 | 31.55±0.43 | 2.36±0.06 | -0.71±0.27 | 343.34±6.41 | 2.47±0.02 |
| | | 6.00 | 30.73±1.14 | 2.69±0.35 | -1.29±0.33 | 334.05±7.48 | 3.00±0.27 |
| 4.Akşam | 45 | 4.50 | 33.23±0.21 | 3.96±0.20 | -1.99±0.10 | 333.36±1.16 | 4.43±0.20 |
| | | 5.00 | 31.81±1.22 | 2.34±0.12 | -2.37±0.05 | 314.65±1.06 | 3.33±0.11 |
| | | 5.50 | 32.15±1.61 | 2.27±0.09 | -1.60±0.20 | 324.91±3.48 | 2.78±0.15 |
| | | 6.00 | 28.83±0.58 | 3.00±0.15 | -1.60±0.07 | 331.85±1.40 | 3.40±0.14 |

Ek Tablo 1.'nin devamı

| Gün | Sıcaklık°C | pH | L* | a* | b* | H° | C* |
|---------|------------|------|------------|-----------|------------|--------------|-----------|
| 5.Sabah | 25 | 4.50 | 31.90±0.12 | 2.97±0.08 | -2.71±0.06 | 317.58±0.51 | 4.02±0.09 |
| | | 5.00 | 32.17±1.00 | 2.52±0.10 | -3.12±0.05 | 308.88±1.06 | 4.01±0.09 |
| | | 5.50 | 30.73±0.22 | 2.37±0.02 | -1.51±0.07 | 327.48±1.35 | 2.82±0.02 |
| | | 6.00 | 31.17±0.33 | 2.54±0.05 | -1.14±0.11 | 335.75±2.23 | 2.78±0.05 |
| 5.Sabah | 35 | 4.50 | 32.61±0.93 | 3.44±0.14 | -2.32±0.22 | 326.04±1.91 | 4.16±0.22 |
| | | 5.00 | 32.69±0.43 | 2.30±0.05 | -2.57±0.10 | 311.84±0.53 | 3.45±0.11 |
| | | 5.50 | 30.64±0.33 | 2.46±0.03 | -0.81±0.14 | 341.79±3.13 | 2.59±0.02 |
| | | 6.00 | 30.71±0.72 | 2.76±0.43 | -1.27±0.44 | 334.83±10.18 | 3.07±0.27 |
| 5.Sabah | 45 | 4.50 | 35.03±1.07 | 4.18±0.11 | -1.48±0.13 | 340.64±0.93 | 4.43±0.14 |
| | | 5.00 | 32.60±0.73 | 2.30±0.08 | -2.39±0.05 | 313.97±0.54 | 3.32±0.09 |
| | | 5.50 | 32.56±0.85 | 2.24±0.09 | -1.52±0.08 | 325.84±2.23 | 2.70±0.05 |
| | | 6.00 | 31.76±0.55 | 2.94±0.23 | -1.04±0.08 | 340.48±2.81 | 3.12±0.19 |
| 5.Akşam | 25 | 4.50 | 29.12±0.89 | 1.86±0.27 | -2.49±0.21 | 306.63±1.67 | 3.10±0.33 |
| | | 5.00 | 29.74±1.50 | 1.00±0.13 | -2.89±0.36 | 289.00±0.73 | 3.06±0.38 |
| | | 5.50 | 28.70±0.45 | 0.59±0.03 | -0.21±0.16 | 341.29±13.60 | 0.64±0.05 |
| | | 6.00 | 28.83±0.79 | 1.06±0.11 | 0.47±0.10 | 23.66±3.82 | 1.16±0.13 |
| 5.Akşam | 35 | 4.50 | 29.02±0.23 | 2.37±0.29 | -1.82±0.30 | 322.45±7.53 | 3.00±0.18 |
| | | 5.00 | 31.78±0.30 | 0.68±0.05 | -2.00±0.13 | 288.74±0.27 | 2.12±0.14 |
| | | 5.50 | 31.38±0.64 | 0.77±0.15 | 1.55±0.41 | 63.28± 1.53 | 1.74±0.43 |
| | | 6.00 | 26.20±0.49 | 1.28±0.45 | 0.10±0.17 | 355.54± 8.80 | 1.30±0.44 |
| 5.Akşam | 45 | 4.50 | 26.66±0.28 | 2.83±0.18 | -0.15±0.04 | 357.00±0.96 | 2.83±0.18 |
| | | 5.00 | 26.39±0.51 | 0.56±0.08 | -1.38±0.02 | 291.99±2.54 | 1.49±0.04 |
| | | 5.50 | 27.48±0.52 | 0.52±0.12 | -0.33±0.31 | 331.61±19.71 | 0.65±0.24 |
| | | 6.00 | 27.16±0.98 | 1.34±0.11 | 0.26±0.15 | 12.17±2.88 | 1.37±0.13 |
| 6.Sabah | 25 | 4.50 | 29.61±0.46 | 1.61±0.18 | -2.41±0.12 | 303.76±3.15 | 2.90±0.14 |
| | | 5.00 | 29.52±1.36 | 1.00±0.07 | -2.68±0.06 | 290.47±0.83 | 2.86±0.08 |
| | | 5.50 | 28.69±0.15 | 0.60±0.03 | 0.18±0.02 | 17.04±2.14 | 0.63±0.02 |
| | | 6.00 | 28.95±0.77 | 1.19±0.15 | 0.78±0.31 | 32.13±9.44 | 1.43±0.27 |

Ek Tablo 1.'nin devamı

| Gün | Sıcaklık°C | pH | L* | a* | b* | H° | C* |
|---------|------------|------|------------|-----------|------------|--------------|-----------|
| 6.Sabah | 35 | 4.50 | 28.61±1.30 | 2.31±0.41 | -1.60±0.23 | 324.94±7.84 | 2.83±0.28 |
| | | 5.00 | 28.01±0.27 | 0.72±0.05 | -1.77±0.06 | 291.99±1.22 | 1.91±0.07 |
| | | 5.50 | 29.08±1.03 | 0.70±0.02 | 1.41±0.34 | 62.89±6.19 | 1.58±0.30 |
| | | 6.00 | 27.88±0.15 | 1.05±0.13 | 0.54±0.12 | 26.96±1.92 | 1.18±0.17 |
| 6.Akşam | 25 | 4.50 | 25.43±1.55 | 1.93±0.28 | -2.26±0.09 | 310.38±2.97 | 2.98±0.25 |
| | | 5.00 | 30.01±0.65 | 0.75±0.03 | -2.85±0.36 | 284.83±1.36 | 2.95±0.35 |
| | | 5.50 | 31.38±3.46 | 0.30±0.10 | 1.63±0.36 | 79.11±5.29 | 1.66±0.35 |
| | | 6.00 | 28.11±0.51 | 1.06±0.18 | 2.75±0.34 | 68.90±1.51 | 2.95±0.37 |
| 6.Akşam | 35 | 4.50 | 28.54±0.70 | 2.29±0.23 | -1.16±0.50 | 333.13±11.92 | 2.61±0.10 |
| | | 5.00 | 28.32±1.11 | 0.49±0.11 | -1.39±0.13 | 289.72±5.01 | 1.48±0.11 |
| | | 5.50 | 27.68±1.04 | 0.38±0.21 | 1.30±0.33 | 73.92±9.30 | 1.37±0.33 |
| | | 6.00 | 24.10±0.70 | 0.87±0.29 | 0.61±0.05 | 36.14±6.86 | 1.07±0.27 |
| 7.Sabah | 25 | 4.50 | 25.13±0.68 | 1.71±0.47 | -1.95±0.38 | 310.96±2.26 | 2.59±0.60 |
| | | 5.00 | 29.75±0.38 | 0.76±0.08 | -3.05±0.15 | 283.90±0.91 | 3.15±0.16 |
| | | 5.50 | 28.42±2.12 | 0.25±0.10 | 1.56±0.11 | 81.05±2.98 | 1.58±0.12 |
| | | 6.00 | 27.07±1.11 | 1.03±0.20 | 2.68±0.31 | 68.96±4.14 | 2.88±0.30 |
| 7.Sabah | 35 | 4.50 | 28.62±0.99 | 3.25±0.60 | -0.87±0.38 | 344.51±10.11 | 3.39±0.52 |
| | | 5.00 | 27.35±0.37 | 0.43±0.05 | -0.97±0.06 | 293.83±3.43 | 1.06±0.03 |
| | | 5.50 | 26.56±1.77 | 0.24±0.14 | 1.86±0.66 | 83.00±2.20 | 1.87±0.67 |
| | | 6.00 | 23.54±1.70 | 1.31±0.67 | 1.60±0.38 | 52.22±7.05 | 2.08±0.72 |
| 7.Akşam | 25 | 4.50 | 24.63±0.87 | 1.76±0.33 | -1.95±0.37 | 311.93±2.69 | 2.62±0.48 |
| | | 5.00 | 27.76±0.66 | 0.71±0.10 | -2.46±0.26 | 286.13±0.60 | 2.56±0.28 |
| | | 5.50 | 24.91±0.56 | 0.25±0.07 | 1.70±0.25 | 81.47±2.54 | 1.72±0.24 |
| | | 6.00 | 27.82±1.58 | 1.19±0.17 | 3.12±0.07 | 69.22±2.39 | 3.34±0.12 |
| 7.Akşam | 35 | 4.50 | 28.32±0.63 | 3.05±0.04 | -1.18±0.35 | 339.08±5.66 | 3.28±0.15 |
| | | 5.00 | 27.78±0.47 | 0.49±0.10 | -1.56±0.13 | 287.30±0.83 | 1.64±0.15 |
| | | 5.50 | 26.55±0.71 | 0.20±0.03 | 2.01±0.05 | 84.30±0.83 | 2.02±0.05 |
| | | 6.00 | 23.23±0.96 | 0.97±0.16 | 1.98±0.31 | 63.74±2.62 | 2.20±0.33 |

Ek Tablo 1.'nin devamı

| Gün | Sıcaklık°C | pH | L* | a* | b* | H° | C* |
|----------|------------|------|------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| 8.Akşam | 25 | 4.50 | 28.00±0.96 | 3.10±0.24 | -4.23±0.35 | 306.26±0.81 | 5.24±0.42 |
| | | 5.00 | 27.68±1.04 | 0.84±0.04 | -3.34±0.11 | 284.06±0.40 | 3.44±0.11 |
| | | 5.50 | 26.62±0.93 | 0.36±0.11 | 2.10±0.27 | 80.53±1.87 | 2.13±0.28 |
| | | 6.00 | 23.57±0.09 | 1.41±0.22 | 3.69±0.29 | 62.47±12.22 | 3.95±0.35 |
| 9.Akşam | 25 | 4.50 | 28.18±0.16 | 2.52±0.51 | -3.69±0.27 | 304.14±3.65 | 4.47±0.51 |
| | | 5.00 | 27.99±0.38 | 0.83±0.04 | -3.27±0.08 | 284.23±0.52 | 3.38±0.09 |
| | | 5.50 | 26.67±0.61 | 0.40±0.05 | 2.08±0.30 | 78.99±0.42 | 2.12±0.30 |
| | | 6.00 | 24.34±0.41 | 1.39±0.19 | 3.82±0.44 | 70.03±1.30 | 4.07±0.47 |
| 10.Akşam | 25 | 4.50 | 28.17±0.31 | 2.69±0.23 | -3.75±0.06 | 305.54±1.99 | 4.62±0.18 |
| | | 5.00 | 27.85±0.30 | 0.77±0.09 | -3.03±0.11 | 284.25±1.16 | 3.12±0.12 |
| | | 5.50 | 26.58±0.26 | 0.51±0.12 | 2.49±0.04 | 78.38±2.47 | 2.54±0.06 |
| | | 6.00 | 24.28±0.14 | 1.52±0.15 | 4.10±0.39 | 69.67±0.95 | 4.37±0.41 |
| 11.Akşam | 25 | 4.50 | 27.97±0.16 | 2.41±0.37 | -3.61±0.09 | 303.58±3.64 | 4.35±0.27 |
| | | 5.00 | 27.50±0.59 | 0.78±0.03 | -2.92±0.09 | 284.92±0.65 | 3.02±0.09 |
| | | 5.50 | 26.23±0.87 | 0.51±0.11 | 2.58±0.25 | 78.99±1.55 | 2.63±0.26 |
| | | 6.00 | 24.35±0.38 | 1.60±0.14 | 4.43±0.36 | 70.18±1.39 | 4.71±0.36 |
| 12.Akşam | 25 | 4.50 | 27.24±0.11 | 2.32±0.01 | -3.34±0.29 | 304.89±2.34 | 4.07±0.24 |
| | | 5.00 | 27.44±1.03 | 0.76±0.02 | -2.72±0.07 | 285.60±0.47 | 2.83±0.07 |
| | | 5.50 | 26.59±0.84 | 0.58±0.12 | 2.64±0.26 | 77.74±1.94 | 2.71±0.27 |
| | | 6.00 | 24.57±0.65 | 1.62±0.17 | 4.50±0.48 | 70.12±1.73 | 4.79±0.49 |
| 13.Akşam | 25 | 4.50 | 27.56±0.55 | 2.38±0.36 | -3.45±0.37 | 304.56±4.95 | 4.20±0.37 |
| | | 5.00 | 27.79±0.32 | 0.71±0.02 | -2.60±0.01 | 285.27±0.40 | 2.70±0.01 |
| | | 5.50 | 27.09±0.13 | 0.62±0.12 | 2.30±0.65 | 74.32±3.444 | 2.39±0.67 |
| | | 6.00 | 24.09±0.21 | 1.67±0.15 | 4.55±0.11 | 69.84±1.66 | 4.84±0.12 |
| 14.Akşam | 25 | 4.50 | 26.93±0.89 | 2.45±0.18 | -3.16±0.62 | 308.14±5.07 | 4.01±0.54 |
| | | 5.00 | 27.91±0.25 | 0.69±0.02 | -2.44±0.04 | 285.87±0.69 | 2.54±0.04 |
| | | 5.50 | 27.14±0.87 | 0.68±0.11 | 3.09±0.26 | 77.44±2.52 | 3.17±0.24 |
| | | 6.00 | 24.01±0.50 | 1.63±0.12 | 4.85±0.41 | 71.46±0.19 | 5.12±0.43 |

Ek Tablo 1.'nin devamı

| Gün | Sıcaklık°C | pH | L* | a* | b* | H° | C* |
|----------|------------|------|------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| 15.Akşam | 25 | 4.50 | 26.64±0.58 | 2.39±0.27 | -3.19±0.38 | 306.94±4.5 | 4.00±0.34 |
| | | 5.00 | 27.74±0.33 | 0.75±0.08 | -2.38±0.04 | 287.59±1.99 | 2.49±0.02 |
| | | 5.50 | 26.04±1.69 | 0.67±0.11 | 3.05±0.29 | 77.42±2.84 | 3.13±0.27 |
| | | 6.00 | 23.87±0.53 | 1.63±0.09 | 4.88±0.32 | 71.66±0.47 | 5.15±0.33 |

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Giresun ilinin Tirebolu ilçesinde doğdu. Lise öğrenimini 2011 yılında İstanbul Sancaktepe ilçesi Yenidoğan Çok Programlı Lisesi'nde tamamladı. Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. Buradan 2015 yılında Gıda Mühendisi unvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisansına başladı. Yabancı dili İngilizcedir.