



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



**İSPANAK KLOROFİLİNİN
MİKROENKAPSÜLASYONU VE YUMUŞAK
ŞEKERLERDE RENKLENDİRİCİ OLARAK
KULLANIMI**

Gülnur ATÇEKEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

**Mart-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Gölnur ATÇEKEN tarafından hazırlanan “İspanak Klorofilinin Mikroenkapsülasyonu ve Yumuşak Şekerlerde Renklendirici Olarak Kullanımı” adlı tez çalışması 23/08/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mehmet AKBULUT

.....

Danışman

Prof. Dr. Mehmet AKBULUT

.....

Üye

Doç. Dr. Hacer ÇOKLAR

.....

Üye

Doç. Dr. Kürşat DEMİR

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü.BAP tarafından 23201050 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Gölnur ATÇEKEN

Tarih: 08.08.2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSPANAK KLOROFİLİNİN MİKROENKAPSÜLASYONU VE YUMUŞAK ŞEKERLERDE RENKLENDİRİCİ OLARAK KULLANIMI

Gülnur ATÇEKEN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet AKBULUT

2023, 85 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mehmet AKBULUT
Doç. Dr. Hacer ÇOKLAR
Doç. Dr. M. Kürşat DEMİR

Klorofiller meyve ve sebzelere yeşil renk veren doğal pigmentlerdir. Yüksek oranda klorofil miktarı ile ıspanak diğer klorofil içeren meyve ve sebzelere göre oldukça önemli bir klorofil kaynağıdır. Mikroenkapsülasyon tekniği ile meyve ve sebzelerden elde edilen pigmentlerin depolama süresince stabilitesi artırılmaktadır.

Bu tez çalışmasında ıspanaktan ekstrakte edilen klorofil pigmentinin mikroenkapsülasyonu ile yumuşak şekerlerde (toffee) renklendirici olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Enkapsülasyon için duvar materyali olarak maltodekstrin (MD) kullanılmıştır. Ispanak yaprakları 1:1.5 oranında su ilave edilerek homojenize edilmiştir. Elde edilen sulu çözeltilere uygun oranda duvar materyali ilavesi sonrası çözeltiler homojenize edilmiştir ve daha sonra -80 °C’de dondurulup liyofilize edilmiştir. Elde edilen klorofil mikrokapsülleri %5 ve enkapsüle edilmemiş ekstraktlardan ise %1.5 oranında toffee şekerlere renklendirici olarak ilave edilmiştir. Klorofil ile renklendirilmiş toffee şekerler iki farklı sıcaklıkta (20 ve 35 °C) 77 gün boyunca depolanmıştır. Örneklerin yaklaşık 20 günde bir (5 periyot) toplam klorofil (TK), toplam karotenoid, antioksidan aktivite (DPPH), toplam fenolik madde, pH, titrasyon asitliği, mineral madde, tekstür, enkapsülasyon etkinliği ve renk değerleri ölçülmüştür. Depolama boyunca klorofilde oluşan degradasyonu belirlemek için kinetik parametreler (k , $t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre; şeker örneklerinin tamamında 20 ve 35 °C’de 77 gün depolama boyunca pH değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Örneklerin titrasyon asitliği değerlerinde depolama sonunda azalma olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada örneklerin enkapsülasyon etkinliği incelenmiş ve enkapsülasyonun yüksek oranda verimli olduğu tespit edilmiştir. Reflektans renk değerlerine göre; depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça tüm örneklerin L^* , a^* ve hue değerleri azalmış ve $+b^*$ değeri ve C^* değerleri ise depolama süresince genel olarak artmıştır. 20 ve 35 °C’deki depolanan tüm örneklerin toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b miktarları depolama boyunca azalmıştır. Enkapsüle edilmiş klorofil kullanılan şeker örneklerindeki toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b değerlerinin önemli ölçüde korunduğu tespit edilmiştir. Enkapsüle edilmiş ıspanak ekstraktı içeren toffee şeker örneklerinin karotenoid düzeyinin enkapsüle edilmemiş örneklerle göre karotenoid açısından daha stabil olduğu görülmüştür. Depolama süresince örneklerin toplam fenolik madde (TFM) miktarlarında bazı dalgalanmalar olmakla beraber sıcaklık ve sürenin artması ile örneklerin TFM miktarı azalmıştır. Depolama periyodu boyunca sıcaklık ve sürenin artması ile örneklerin DPPH radikal süpürme aktivitesinde artış görülmüştür. Örneklerin tekstür analizi sonuçlarına göre depolama ile örneklerin yapışkanlık, elastikiyet ve sakızimsılık parametrelerinde azalmalar belirlenmiştir. Şeker örneklerinde depolama ile meydana gelen klorofil degradasyonu birinci derece reaksiyon kinetiğine göre

gerçekleşmiştir. Tüm örneklerde depolama ve sıcaklık artışı ile klorofillerin reaksiyon hız sabitleri (k_1) artmış ve yarı ömür süresi ($t_{1/2}$) azalmıştır. Enkapsüle klorofil içeren şeker örneklerinin klorofil ve karotenoid değerlerine ait reaksiyon hız sabitleri enkapsüle edilmemiş klorofil ihtiva eden şeker örneklerinin değerlerine göre daha düşük bulunmuştur. Sonuç olarak ıspanak klorofillerinin mikroenkapsülasyonu, toffee şekerlerindeki klorofil ve karotenoidlerin depolama stabilitesini artırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ispanak, klorofil, mikroenkapsülasyon, pigment, toffee yumuşak şeker, depolama stabilitesi



ABSTRACT

MS THESIS

MICROENCAPSULATION OF SPINACH CHLOROPHYLL AND ITS USE AS A COLORANT IN SOFT CANDY

Gölnur ATÇEKEN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY**

THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN FOOD ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Mehmet AKBULUT

2023, 85 Pages

Jury

Prof. Dr. Mehmet AKBULUT

Assoc. Prof. Dr. Hacer ÇOKLAR

Assoc Prof. Dr. M. Kürşat DEMİR

Chlorophylls are natural pigments that give fruits and vegetables their green color. With its high chlorophyll content, spinach is a very important source of chlorophyll compared to other chlorophyll-containing fruits and vegetables. With the microencapsulation technique, the stability of the pigments obtained from fruits and vegetables is increased during storage.

In this thesis, the microencapsulation of chlorophyll pigment extracted from spinach and its use as a colorant in soft candies (toffee) were investigated. Maltodextrin (MD) was used as the wall material for encapsulation. Spinach leaves were homogenized by adding water at a ratio of 1:1.5. After adding wall material in the appropriate ratio to the obtained aqueous solutions, the solutions were homogenized and then frozen at -80 °C and lyophilized. The obtained chlorophyll microcapsules of 5% and the unencapsulated extracts of 1.5% were added to toffee sugars as a colorant. Toffee candies colored with chlorophyll were stored at two different temperatures (20 and 35 °C) for 77 days. Total chlorophyll (TC), total carotenoid, antioxidant activity (DPPH), total phenolic substance, pH, titration acidity, mineral substance, texture, encapsulation efficiency and color values of the samples were measured approximately every 20 days (5 periods). Kinetic parameters (k , $t_{1/2}$) were calculated to determine the degradation of chlorophyll during storage.

According to the results obtained; An increase in pH values was observed in all sugar samples during 77 days of storage at 20 and 35 °C. It was determined that there was a decrease in the titration acidity values of the samples at the end of storage. In the study, the encapsulation efficiency of the samples was examined and it was determined that the encapsulation was highly efficient. According to reflectance color values; As the storage temperature and storage time increased, the L^* , a^* and hue values of all samples decreased, and the $+b^*$ value and C^* values generally increased during storage. Total chlorophyll, chlorophyll a and chlorophyll b amounts of all samples stored at 20 and 35 °C decreased during storage. It was determined that the total chlorophyll, chlorophyll a and chlorophyll b values in sugar samples using encapsulated chlorophyll were significantly preserved. Carotenoid levels of toffee candy samples containing encapsulated spinach extract were found to be more stable in terms of carotenoids than unencapsulated samples. Although there were some fluctuations in the total phenolic substance (TFM) amounts of the samples during storage, the TFM amount of the samples decreased with the increase in temperature and time. It was observed that the DPPH radical scavenging activity of the samples increased with the increase of temperature and time during the storage period. According to the results of the texture analysis of the samples, decreases were determined in the stickiness, elasticity and gumminess parameters of the samples with storage. The chlorophyll degradation that occurred with storage in sugar samples was realized according to the first order reaction kinetics. The reaction rate constants (k_1) of chlorophylls increased and the half-life

time ($t_{1/2}$) decreased in all samples with storage and temperature increase. The reaction rate constants of chlorophyll and carotenoid values of sugar samples containing encapsulated chlorophyll were lower than the values of sugar samples containing unencapsulated chlorophyll. In conclusion, microencapsulation of spinach chlorophyll increased the storage stability of chlorophyll and carotenoids in toffee sugars.

Keywords: Spinach, chlorophyll, microencapsulation, pigment, soft toffee candy, storage stability.



ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanmasında tecrübelerinden, bilgilerinden faydalandığım ve desteğini aldığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Mehmet AKBULUT’a, analizlerin yürütülmesi aşamasında laboratuvar desteğini gördüğüm Doç. Dr. Hacer ÇOKLAR’a, tez verilerinin kinetik hesaplamaları ve istatistiksel değelermelerine destek veren Sayın M. Talha AKBULUT’a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme özellikle babam Bekir Özdemir’e ve annem Hatice ÖZDEMİR’e, her daim yanımda olan eşim Remzi ATÇEKEN’e ve oğlum Uras Efe ATÇEKEN’e teşekkür ederim.

Gülnur ATÇEKEN
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1. Materyal.....	17
3.2. Ispanak suyunun eldesi	17
3.3. Mikroenkapsülasyon.....	17
3.4. Yumuşak şeker üretimi	17
3.5. Analiz Yöntemleri.....	18
3.5.1. Depolama	18
3.5.2. pH ve titrasyon asitliği tayini.....	18
3.5.3. Renk tayini	19
3.5.4. Enkapsülasyon etkinliğinin (EE) belirlenmesi	19
3.5.5. Ekstraksiyon yöntemi	20
3.5.6. Toplam klorofil tayini	20
3.5.7. Toplam fenolik madde analizi	21
3.5.8. 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal süpürme aktivitesi tayini.....	21
3.5.9. Tekstür analizi.....	21
3.5.10. Mineral madde analizi	22
3.6. Kinetik katsayıların hesaplanması	22
3.6.1. Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması	22
3.6.2. Yarılanma süresinin ($t_{1/2}$) hesaplanması	23
3.6.3. İstatistiksel değerlendirme	23
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	24
4.1. Ispanak ekstraktlarına ait bazı kalite özellikleri.....	24
4.2. Enkapsülasyon etkinliği sonuçları	25
4.3. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlerinde pH ve titrasyon asitliği değerlerindeki değişim.....	26
4.4. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemenin renk parametrelerindeki (L^* , a^* , b^* , C^* , h) değişim	29
4.5. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemedeki klorofildeki değişim.....	36

4.6. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemedeki toplam karotenoid düzeyindeki değişim	41
4.7. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemedeki toplam fenolik madde miktarındaki değişim.....	44
4.8. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemedeki DPPH radikal süpürme kapasitesi değerlerindeki değişim	48
4.9. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemelerdeki tekstür değerlerindeki değişim.....	51
4.10. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemelerdeki mineral madde değerlerindeki değişim	55
4.11. Toplam klorofil ve klorofil a düzeylerinin farklı depolama sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabiti ($-k$) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri	57
4.12. Toplam karotenoid düzeyinin farklı depolama sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabiti ($-k$) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri.....	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
5.1 Sonuçlar	64
5.2 Öneriler	65
KAYNAKLAR	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
pH	: Hidrojen kontrasyonunun gücü
R^2	: Korelasyon sabiti
L^*	: Renk (parlaklık)
a^*	: Renk (kırmızı/yeşil)
b^*	: Renk (sarı/mavi)
C^*	: Chroma
h°	: Hue değeri
β	: Beta
$t_{1/2}$	: Yarılanma süresi
M	: Molar
Q_{10}	: Sıcaklık katsayısı
k	: Reaksiyon hız sabiti
E_a	: Aktivasyon enerjisi
R	: İdeal gaz sabiti
K	: Kelvin derece
J	: Joule
T	: Sıcaklık
a_w	: Su aktivitesi
ΔE	: Toplam renk farkı
g	: Gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
N	: Normalite
μg	: Mikrogram
μL	: Mikrolitre

Kısaltmalar

dk.	: Dakika
ark.	: Arkadaşları
FDA	: Gıda ve İlaç İdaresi (ABD)
MD	: Maltodekstrin
ABS	: Absorbans
MH	: Mekaniksel homojenizasyon
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
EE	: Enkapsülasyon etkinliği
SÇKM	: Suda çözünür kuru madde
ppm	: Milyonda Bir Kısım (Parts Per Million)
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
KM	: Kuru madde
pH	: Power of Hydrogen
R ²	: Determinasyon katsayısı
UV	: Ultraviyole
rpm	: Dakikadaki devir sayısı (round per minute)
TA	: Titrasyon Asitliği
TFM	: Toplam fenolik madde
$\lambda_{\max}$	: Maksimum absorbans dalga boyu

1. GİRİŞ

Gıdalarda renk tüketici tercihini etkileyen ve ilk fark edilen duyuşal özelliktir. Gıdanın rengi o gıdanın kalite özellikleri hakkında bilgi verebilmektedir. Meyve ve sebzelerde oluşun renk değışiklikleri, bozulmaları ve istenmeyen tat oluşumunu gösterebilmektedir. Gıdaların işlenmesi, depolanması veya taşınması sırasında ısı, ışık, pH değeri, oksijen gibi çevresel faktörlerden etkilenen renkte kayıplar meydana gelebilmektedir (Delgado-Vargas ve ark., 2000). Bu renk kayıplarının telafisi ve gıdanın çekici hale getirilmesi için gıda renklendiricileri kullanılmaktadır.

Doğal gıda renklendirici olarak kullanılan bitki ve mikroorganizmalardan elde edilebilen birçok pigment bulunmaktadır. Bu pigmentlerin bileşimleri ve bileşimlerini etkileyen faktörler, bulundukları kaynaklar, kararlılıkları ve biyoyararlılıklarının geliştirilmesi, gıda işlemenin pigmentler üzerinde etkisi, günlük kullanım dozları ve sağlık üzerine etkileri gibi konular araştırma konuları içerisinde (Rodriguez-Amaya, 2016). Meyve ve sebzelerde bulunan pigmentler ısı, ışık, pH gibi çevresel koşullardan etkilenen hassas bileşiklerdir. Bu pigmentlerin depolama süresince stabiliteilerinin artırılması için mikroenkapsülasyon tekniğı uygulanmaktadır. Mikroenkapsülasyon; katı, sıvı, gaz fazdaki aktif madde olarak adlandırılan bileşiklerin etrafının bir membran ile sarılıp çevreden izole edilmesiyle mikrometrik boyutta küresel bir ürün elde edilmesinde kullanılan tekniktir (Dubey, 2009). Mikroenkapsülasyonla vitaminler, mineraller, enzimler, proteinler, organik asitler, probiyotik ve prebiyotikler, esansiyel yağlar, tatlandırıcılar, koruyucular, renklendiriciler, fenolik bileşikler, antosiyaninler, klorofiller, karotenoidler ve yağ asitleri, gibi birçok bileşen enkapsüle edilebilir (Koç ve ark., 2010).

Şekerleme endüstrisi geniş bir ürün yelpazesine sahiptir (Dorn ve ark., 2015). Genel olarak üretilen ürünler arasında yumuşak şekerler, sert şekerler, dolgulu-dolgunsuz şekerler, çeşitli sakızlar, farklı çikolata ve türevleri, kaplamalı ürünler, drajeler yer almaktadır (Manjula ve Suneetha, 2014). Toffee tarzı yumuşak şekerlerin üretiminde özellikle çeşitli meyve pulplarının ve bitki ekstraktlarının bileşime katılması sıklıkla çalışılmıştır (Anisa ve ark., 2016). Bu şekilde üretilen ürünlerin vitamin, mineral, lif ve protein açısından zenginleştirilerek besleyiciliğinin ve albenisinin artırıldığı belirtilmektedir (Kohinkar ve ark., 2014).

İspanak (*Spinacia oleracea* L.) yaprağı koyu parlak yeşil olan tek yıllık serin iklim sebzesidir. Suda çözülebilen vitaminleri oldukça fazla olan ıspanak ışığa, ısıya ve oksijene oldukça duyarlı olduğundan hasat sonrası işlem görmediğinde bozulmaya başlar (Alibas ve Okursoy, 2012). Vitamin, mineral ve lif bakımından oldukça zengin olan ıspanak 94.6 mg/100 g klorofil-a ve 20.2 mg/100 g klorofil-b miktarına sahiptir (Eder, 2000). Bu nedenle ıspanak diğer klorofil içeren meyve ve sebzelerle göre önemli bir klorofil kaynağı olup yeşil renk eldesinde sıklıkla kullanılan bir sebzedir.

İşlenmiş gıdalarda doğal pigmentlerin sağladığı parlak yeşil rengi iç ve dış faktörlerden korumak oldukça güçtür ve bununla ilgili stabilizasyon çalışmaları halen devam etmektedir. Yüksek kalitede hammadde kullanımı, uygun depolama koşulları ve uygun işleme metodunun seçilmesi renk korunumuyla ilgili dikkat edilecek önemli noktalardır (Clydesdale ve ark., 1978). Tüketicilerin tercihlerindeki değişimle birlikte şekerlemelerde özellikle şeker, jelatin, sentetik renklendirici, yapay aromaların azaltılması veya doğal bileşenlerle ikame edilmesine yönelik önemli talep söz konusudur (Önder ve Aydar, 2022). Yasal düzenlemelerdeki değişiklikler ve tüketici tercihleri nedeniyle doğal renklendiricilerin kullanımına talep artmaktadır. Gıda endüstrisinde doğal renklendiricilere olan bu talebe bağlı olarak klorofil bazlı yeşil renk tercih edilen doğal renklendiriciler arasındadır (Koca ve ark., 2007). Ancak doğal kaynaklarda bulunan klorofilin enzimatik reaksiyonlar, asit, oksijen, ışık ve sıcaklık gibi faktörlerle hızlı bir şekilde bozunması renklendirici olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle molekülün kararlı hâle getirilmesi önemli bir gereksinimdir (LaBorde ve von Elbe, 1994).

Bu çalışma ile stabilitesi düşük olan klorofil pigmentinin stabilitesini artırarak gıdalarda doğal renklendirici olarak kullanım olanaklarının arttırılması amacıyla mikroenkapsülasyon tekniğinin uygulanabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ülkemizde bol miktarda yetiştirilen ıspanak bitkisi yüksek miktarda klorofil içermesi nedeniyle klorofil kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla toffee şekerleme stabilite çalışmasında gıda olarak seçilmiş ve renklendirici olarak mikroenkapsüle edilen ve edilmeyen toz ıspanak ekstraktları kullanılmıştır. Renklendirilen şekerler iki farklı sıcaklıkta (20 ve 35 °C) depolanarak klorofilin stabilitesi araştırılmıştır. Literatürde ıspanak klorofilinin mikroenkapsülasyonu ve yumuşak şekerlerde doğal renklendirici olarak kullanılabilirliği ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle çalışma sonuçları gerek literatüre gerekse gıda sanayine önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Renk maddeleri Uluslararası Gıda Kodeks Komisyonu'na göre “gıdanın rengini düzenleyen veya renk vermek amacıyla katılan madde” olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde uygulanan gıda işleme tekniklerinin gıdaların duyuşal özelliklerini olumsuz etkilemesi gıdaların renklendirilmesi gereksinimini ortaya çıkarmıştır (Gönül, 1983).

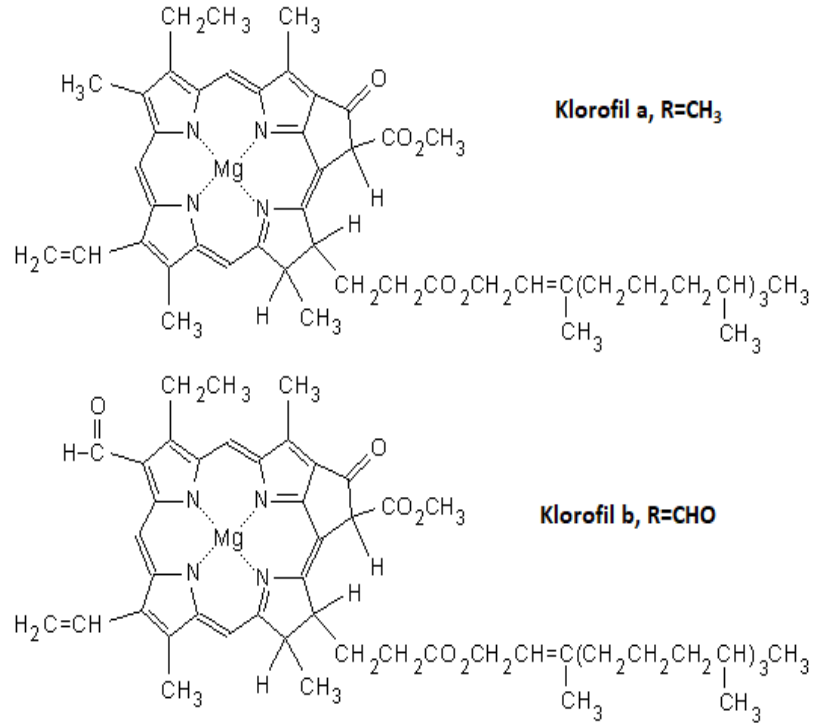
Gıda renklendiricileri; yapay, doğala özdeş ve doğal renklendiriciler olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Sentetik renklendiriciler doğada bulunmayan ancak kimyasal yollarla üretilen renklendiricilerdir. Doğala özdeş renklendiriciler ise kimyasal yapısı doğada bulunanlarla aynı fakat kimyasal yolla üretilmektedir. Doğal renklendiriciler ve doğala özdeş renklendiriciler gıdalarda kullanılmadan önce çeşitli araştırmalara tabi tutulsalar da sentetik renklendiriciler gibi FDA tarafından sertifikasyon uygulanmamaktadır (Newsome, 1986).

Renk maddeleri gıda sanayinde içecek endüstrisinde, şekerleme sanayinde, süt ürünleri, fırıncılık ürünleri ile konserve meyve ve sebzelerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Baydan ve Sezgin, 2021). Sentetik gıda renklendiricilerinin sağlık üzerine olumsuz etkileri tespit edilmesine rağmen yüksek pigment gücü, kararlılık, kolay ve ucuz üretim gibi avantajları nedeniyle kullanımı devam etmektedir. Doğal gıda renklendiricilerinin yüksek maliyetli ve daha az stabil olmasına rağmen sağlık üzerine olumlu etkileri, toksik olmaması ve güvenli gıda katkı maddeleri olarak kabul edilmesi nedeniyle kullanımı giderek artmaktadır (Delgado-Vargas ve ark., 2000; Martins ve ark., 2016).

Klorofil pigmenti C, H, O, N ve Mg elementlerinden oluşmaktadır. Klorofil a ile klorofil b arasındaki farklılık, 7 numaralı karbon atomunda klorofil a'nın metil grubu (CH_3), klorofil b'nin ise formil (CHO) grubu içermesinden kaynaklanmaktadır. Buna göre klorofil a'nın kapalı formülü “ $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$ ”, klorofil b'nin kapalı formülü ise “ $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$ ” şeklindedir. Yapıdaki bu farklılık nedeniyle klorofil a ve klorofil b farklı dalga boylarındaki ışığı absorbe etmekte ve bunun sonucunda her iki klorofil formu farklı yeşil tonlarda algılanmaktadır (Schwartz ve Von Elbe, 1983; Cemeroğlu, 2007).

Klorofilin a, b, c, d ve e olmak üzere beş farklı formu bulunmakta olup bunlardan klorofil a ve b yeşil sebzelerin renginden sorumlu başlıca pigmentlerdir. Doğal klorofilde klorofil a:b oranı 3:1 şeklindedir. Fakat bu oran bitkinin türüne, yetiştirildiği toprağın cinsine, hasat zamanına göre değişebilir (Streitwieser ve ark., 1992; Cemeroğlu, 2007).

Klorofiller, bitkilerin, alglerin ve bazı fotosentetik bakterilerin fotosentezinde görev alan başlıca pigmentlerdir. Bitkilerin genellikle yaprak ve gövdelerinde bulunarak onlara yeşil renk verirler. Klorofil porfirin halkası ve fitol grubu olmak üzere iki temel parçadan oluşur (Streitwieser ve ark., 1992). Porfirin halkası, dört nitrojen atomunun Mg merkez metal atomuna sıkıca bağlanmasıyla oluşmuş kare düzlem yapıda bir liganttır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Klorofil a ve klorofil b

Lipofilik bileşikler olarak klorofiller, kloroplastlar ve kromoplastlar dahil özel organellerde sentezlenip biriktirilir, sebzelerin ve olgunlaşmamış meyvelerin yeşil renginden sorumludurlar (Delgado-Pelayo ve ark., 2014).

Tek yıllık bir serin iklim sebzesi olan Ispanak (*Spinacia oleracea* L.) mineral, vitamin, lif bakımından oldukça zengindir. Suda çözülebilen vitaminleri oldukça fazla olan ıspanak ışığa, ısıya ve oksijene duyarlı olduğundan hasattan hemen sonra bir işlem görmediğinde bozunmaya başlar (Ozkan ve ark., 2007).

Ispanak 94.6 mg/100 g klorofil a ve 20.2 mg/100 g klorofil b miktarı ile diğer klorofil içeren meyve ve sebzelere göre oldukça önemli bir klorofil kaynağıdır (Eder, 2000).

Bitkilerdeki klorofil miktarı bitkinin çeşidi, iklim koşulları, hasat öncesi ve sonrası uygulamalar ile gıda işleme yöntemleri de dâhil olmak üzere pek çok faktöre göre değişiklik göstermektedir (Zeren ve ark., 2017). Bazı sebze ve meyvelere ait klorofil miktarları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı sebze ve meyvelerin klorofil içerikleri (Eder, 2000)

Sebze-Meyve	Klorofil miktarı (mg/kg)	
	Klorofil a	Klorofil b
Lahana (yeşil)	1898	406
Maydanoz	890	288
Ispanak	946	202
Bezelye	106	22
Taze Fasulye	76	35
Biber	64	24
Lahana (beyaz)	8	2
Mandalina (Dancy, Yeşil)	24	52
Armut (Trevoux, yeşil, kabukta)	31	13
Kivi (Bruno)	17	8
Üzüm (Reisling)	11	4
Elma (Golden Delicious, kabukta)	70	38
Çilek (Tenira, yeşil)	5	1

Yapılan bir araştırmada Akdoğan (2014), bezelye kabuklarında toplam klorofil miktarını 0.935 mg/g KM; Edelenbos ve ark. (2001) bezelyede 0.620-0.910 mg/g KM olarak tespit etmişlerdir.

Negi ve Roy (2000), yeşil yapraklı bitkilerden yabani yulaf (*Beta vulgaris* var *bengalensis* cv), çemen otu ve amarantda (yaprakları yenen ve çiçekleri süs bitkisi olarak kullanılan bir bitki) klorofil miktarını sırasıyla 13.1, 8.9 ve 15.7 mg/g KM olarak belirtmişlerdir. Sarı (2005) asma yapraklarında 2.28-2.64 mg/g KM klorofil bulunduğunu belirtmiştir.

Kizhedath ve Suneetha (2011) klorofil miktarını fesleğende 2.73 mg/g KM, neem ağacı yapraklarında 5.03-11.07 mg/g KM, nanede 2.08-6.17 mg/g KM, köri yapraklarında ise 3.66-9.11 mg/g KM olarak tespit etmiştir.

Potistrate ve Phoungchandang (2010), sarmaşık kabak yapraklarında 0.23 mg/g KM tespit ederken Araújo ve ark. (2017), kıvrıcık lahanada 9.52 mg/g KM klorofil olduğunu belirtmiştir.

Türkmen ve ark. (2006) toplam klorofil miktarını kabakta 1.7 mg/g KM, yeşil fasulyede 1.93 mg/g KM, bezelyede 1.36 mg/g KM, pırasada 1.9 mg/g KM, brokolide 7.11 mg/g KM ve ıspanakta 41.12 mg/g KM olarak tespit etmiştir.

Yeşil sebzelerin işlenmesinde temel işlemlerden biri olan haşlama sırasında ısı etkisiyle klorofiller çeşitli türevlerine parçalanabilmektedir. Depolama sırasında yeşil sebzelerde önemli renk ve klorofil kaybı meydana gelmektedir (Keçebaş, 2007). Klorofiller seyreltik asidik ortamlarda bile hızla feofitinlere dönüşmektedirler. Klorofil molekülündeki magnazyumun yerini hidrojen almakta ve klorofil a ve b'ye dönüşmektedir. Haşlama suyuna ayrıca asit eklendiğinde olay hızlanmakta ve sebzenin yeşil rengi hızla sarı esmere dönüşmektedir. Asit ortamda bekletilen yeşil renkli ürünlerin ısı uygulanmasa bile uzun süre sonunda sarardıkları görülür (Martins ve Silva, 2002).

Klorofiller farklı koşullarda çeşitli yollarla diğer türevlerine de parçalanabilmektedir. Yeşil bitki dokularında bulunan ve bir esteraz olan klorofilaz enzimi klorofilden fitol grubunu hidrolize ederek klorofillid a ve klorofillid b oluşumuna neden olmaktadır. Klorofillidler yeşil renklidirler bu yüzden renk kaybına neden olmaz ancak klorofillidler Mg iyonu da asit ortamlarda H ile yer değiştirerek feoforbid denilen klorofil türevleri oluşmaktadır. Feoforbidlerin rengi aynen feofitinler gibi sarı esmerdir. Klorofilaz enzimi klorofil yanında feofitinlerde bulunan fitol gruplarının ayrılmasını da katalize edebilmektedir (Acar ve Gokmen, 2000; Martins ve Silva, 2002; Cemeroğlu, 2007).

Klorofil pigmentinin yapısal değişikliğe uğrayarak bozunmasını önlemek amacıyla çeşitli yöntemler önerilmiştir. Klorofil veya klorofillidlerdeki Mg^{+2} iyonunun azalmasını önlemek amacıyla ortama Mg^{+2} tuzu ilavesi, dokudaki klorofilaz aktivitesini en aza indirmek amacıyla üründe pH, sıcaklık, iyonik kuvvet kontrolü, klorofilin ışık ile bozunmasını önlemek için ortama antioksidan madde ilavesi bunlardan bazılarıdır (Heaton ve Marangoni, 1996). Ayrıca yüksek sıcaklık kısa süre uygulamaları da önerilen bir diğer yöntemdir (Zheng ve ark., 2014).

Yeşil sebzelerdeki klorofil kaybını önlemek üzere yapılmış bir diğer çalışmada, sebzeler 68-69 °C'deki su içinde 30 dakika bekletilerek, klorofillerin daha stabil olduğu düşünülen yeşil renkli klorofillidlere dönüştürülmesi sağlanmıştır. Ancak yapılan çalışmalarla birlikte klorofillidlerin klorofillerden daha az stabil bileşikler olduğu belirlenmiştir (Canjura ve ark., 1991).

Yapılan diğer bir çalışmada, uygulama sırasında oluşan Zn-klorofil türevlerinin araştırılması amacıyla yeşil armutlara konserveye işlenmeden önce 94 °C'de 0, 1300 ve 2600 ppm Zn^{+2} iyonu bulunan suda 6, 12 ve 18'er dakika haşlama işlemi uygulanmıştır. İşlem sonunda Zn^{+2} ile muamele edilmiş örneklerde yeşil renkten sorumlu pigmentin Zn-feofitin olduğu, 1300 ppm Zn^{+2} bulunan suda 6 ve 12 dk. haşlama ile miktarının sırasıyla

%100 ve %144.4 oranında arttığı; 2600 ppm Zn^{+2} bulunan suda 6 ve 12 dk. haşlama sonucu ise miktarının sırasıyla %118 ve %242 oranında arttığı tespit edilmiştir (Ngo ve ark., 2007).

Clydesdale ve Francis (1968) yaptıkları çalışmada klorofilidlerin klorofillere göre daha stabil olduklarını varsaymışlar ve klorofillerin klorofilidlere dönüşümünü sağlamaya çalışmışlardır. Çalışmada ıspanak püresinde klorofilidlerin kısmen stabil oldukları görülmüş fakat renk stabilizasyonu sağlayacak kadar klorofilid elde edilememiştir. Bunların yaptığı diğer bir çalışmada ise ıspanak püresine Triton X100 veya digitonin gibi yüzey aktif maddeler konularak klorofilin kloroplast içinde bağlı olduğu lipoproteinlerden ayrılması sağlanarak bozunması geciktirilmiştir. Bu uygulama 100 °C üzerinde etkili olamamıştır.

Schwartz ve von Elbe (1983) ise 240 ve 260 °C arasında konserve edilen ıspanak püresinde klorofilin aktivasyon enerjisini belirledikleri bir çalışmada, klorofil a için aktivasyon enerjisini 25.2 kcal/mol ve klorofil b için 22.5 kcal/mol bulmuşlardır. Sonuçların farklılığı araştırmacıların farklı çalışma şartlarından kaynaklanmaktadır.

Kömüş ve Ferda (2023), mikrodalga ile kurutulmuş kereviz yapraklarının (*Apium graveolens* L.) kuruma hızını ve bazı kalite özelliklerini belirlediği çalışmasında uygulanan tüm mikrodalga güç yoğunlukları kereviz yapraklarının klorofil a, b ve toplam klorofil içeriğinde taze yapraklara göre azalmaya neden olmuştur. Bu azalma en yüksek 180 W'da en düşük ise 900 W'da tespit edilmiştir. Renk parametrelerinden L^* , b^* ve C^* değerleri mikrodalga güç yoğunluğu arttıkça azalırken, a^* değeri artış göstermiştir.

Klorofil, meyve ve sebzelerde yeşil renkten sorumlu en önemli pigment olup meyve ve sebzelere uygulanan pişirme, dondurarak muhafaza, depolama ya da ısısal işlemler gibi uygulamalar sonucunda yapısında değişiklikler meydana gelmektedir (Humphrey, 1980). Klorofiller kloroplast içinde kararlı bir yapıya sahiptir; ancak kloroplastın herhangi bir nedenden dolayı zarar görmesiyle birlikte, enzim, asit, oksijen, ısı, ışık, su aktivitesi, pH ve bazı metal iyonlarının etkisiyle kararsız hale dönüşmektedir. Bunun sonucunda, klorofil molekülü yapısal değişikliğe uğramakta, çeşitli türevlerine dönüşerek kendine özgü yeşil rengini kaybetmektedir. Bu dönüşüm sonucunda feofitin, feoforbit, pirofeofitin, pirofeoforbit ve klorofilid gibi bileşikler oluşmaktadır (Elbe ve Schwartz, 1996; Kırca ve ark., 2006).

Klorofilin yeşil rengini korumak amacıyla pH değeri, sıcaklık kontrolü, iyon dengesi, klorofilaz enziminin aktivasyonu ve inaktivasyonu, antioksidan ilavesi, metal kompleks oluşturulması, yüksek sıcaklık düşük süre (HTST) gibi işlemler uygulanmıştır. Tek

tek uygulandıklarında sahip oldukları etkilerinin yanı sıra birlikte denendiklerinde de etkilerinin incelenmesi amacıyla çeşitli denemeler yapılmıştır (Heaton ve Marangoni, 1996).

Özkan ve Bilek (2018), ıspanakta bulunan çinko-klorofil (Zn-klorofil) türevlerinin peynir altı suyu protein kullanılarak emülsiyon/soğuk-tip jelleşme yöntemi ile enkapsülasyonunu gerçekleştirmiştir. Çalışma sonuçlarına göre emülsiyon sisteminde peynir altı suyu proteininin çökmesi nedeniyle en önemli parametrenin pH olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre enkapsülasyon verimliliği en yüksek %1 oranında Zn-klorofil türevleri içeren taneciklerde tespit edilmiştir. Ayrıca 4 °C’de 3 aylık depolama süresi sonunda en iyi renk stabilitesi ($L^*=31.25\pm0.06$, $a^*=-2.91\pm0.11$ ve $b^*=25.85\pm0.08$) ve %74 oranında korunan toplam klorofil içeriği değerleri %5 oranında Zn-klorofil türevleri içeren taneciklerde olduğunu belirtmişlerdir.

Yeşil renkli sebzelerde uygulanan ısı işlem sırasında rengin korunabilmesi amacıyla, ortama $MgCO_3$ ilave edilerek pH değeri 8.5’e yükseltilmesiyle işlem sırasında feofitin oluşumunu engellediği ileri sürülmüştür. Ancak bu yöntemle feofitin oluşumunun sadece ısı işlem sonuna kadar engellendiği, depolama süresince klorofilin feofitinlere dönüştüğü saptanmıştır (Clydesdale ve Francis, 1968).

Yeşil sebzelerdeki klorofil kaybını önlemek üzere yapılmış bir diğer çalışmada, sebzeler 68 ve 69 °C’deki su içinde 30 dakika bekletilerek, klorofillerin daha stabil olduğu düşünülen yeşil renkli klorofillidlere dönüştürülmesi sağlanmıştır (Clydesdale ve Francis, 1968). Yapılan çalışmalarla klorofillidlerin klorofillerden daha az stabil bileşikler olduğu belirlenmiştir (Canjura ve ark., 1991).

Yeşil kabuklu armutlardan konserve üretiminde, kabuğun yeşil renginin korunması amacıyla yapılan bir çalışmada, ürünler 94 °C’de 1300, 2600 ve 5200 ppm Zn^{+2} iyonu bulunan suda 6,12 ve 18’er dakika haşlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu uygulama ile birlikte, 1300 ppm Zn^{+2} iyonunun, yeşil renkli konserve ürün elde edilmesinde etkili olduğu; $-a^*$ (yeşil) ve hue değerlerinin haşlama süresi ve Zn^{+2} konsantrasyonu ile orantılı olduğu sonucuna varılmıştır (Ngo ve Zhao, 2005).

Guzmán ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada, avokado meyvesinden elde ettikleri pürenin yeşil renginin korunması amacıyla mikrodalga ısıtma, çinko ve bakır tuzları ilavesinin etkilerini incelemiştir. Çinko ve bakır tuzlarının eklendiği ve eklenmediği her iki deneme grubunda da 30 s mikrodalga ısıtmanın enzimatik esmerleşmeyi engellediği belirlenmiştir. Metal tuzlarının tek başına etkilerinin araştırılmasının yanı sıra farklı pH

değerlerinde birlikte kullanımları da karşılaştırıldığında en iyi sonuçları veren kombinasyonun pH değeri 5.5'te 120 ppm çinko klorür ve 12 ppm bakır klorür olduğunu belirtmişlerdir.

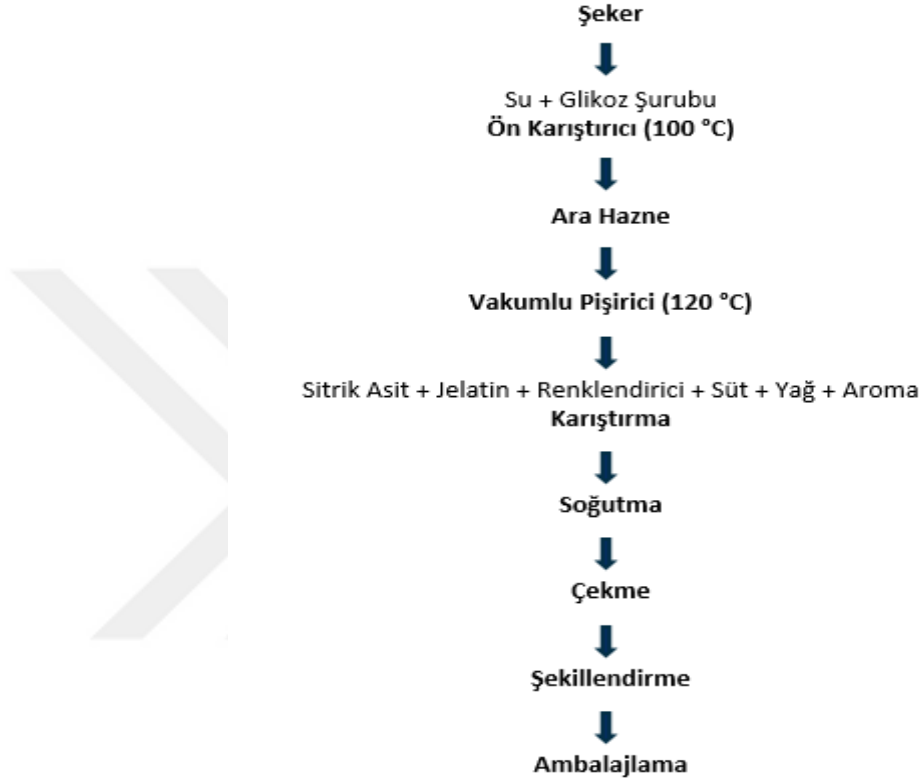
Yapılan diğer bir çalışmada, uygulama sırasında oluşan Zn-klorofil türevlerinin araştırılması amacıyla yeşil armutlara konserveye işlenmeden önce 94 °C'de 0, 1300 ve 2600 ppm Zn^{+2} iyonu bulunan suda 6, 12 ve 18'er dakika haşlama işlemi uygulanmıştır. İşlem sonunda Zn^{+2} ile muamele edilmiş örneklerde yeşil renkten sorumlu pigmentin Zn-feofitin olduğu, 1300 ppm Zn^{+2} bulunan suda 6 ve 12 dk. haşlama ile miktarının sırasıyla %100 ve %144,4 oranında arttığı tespit edilmiştir. 2600 ppm Zn^{+2} bulunan suda 6 ve 12 dk. haşlama sonucu ise miktarının sırasıyla %118 ve %242 oranında arttığı tespit edilmiştir (Ngo ve ark., 2007).

Bu yöntemlerin yanı sıra uygulanan bir diğer yöntem porfirin halkasındaki magnezyum iyonunun çinko veya bakır gibi iki değerlikli katyonlarla yer değiştirmesidir. Bakır türevlerinin oluşumu çinkoya göre daha kolay olmasına rağmen bakır iyonunun toksisitesi nedeniyle çinkonun kullanımı daha fazla tercih edilmektedir (LaBorde ve von Elbe, 1994; Senklang ve Anprung, 2010). Bu kararlı yapıdaki türevler doğal klorofil gibi yeşil renkli olmaktadır. Ayrıca asit ve ısıya karşı daha kararlı ve antioksidan olarak daha etkili bir davranış göstermektedir (Tonucci ve Von Elbe, 1992).

Şekerlemeler; şeker ve glikozun veya sadece şekerin pişirilmesi işleminden sonra sitrik asit, tartarik asit veya potasyum bitartarat eklenmesi ile kestirilmesi, sonucunda oluşan hamura üretilecek olan ürün çeşidine göre süt, süt tozu, jelatin, aroma, kıvam verici, yağ gibi maddelerin ilave edilmesi ve şekillendirilerek ambalajlanmasıyla elde edilen gıda maddeleridir (Önder ve Aydar, 2022). Şekerleme ürünlerinin sınıflandırılması ile ilgili farklı yaklaşımlar ile karşılaşılmaktadır. Türk Gıda Kodeksi'ne göre şekerleme ürünleri; sert, yumuşak, jöle, draje, tablet, fondan, krokan, meyve, badem ezmesi ve benzeri, koz helva, nuga ve benzeri dolgulu şekerleme ürünleri olarak sınıflandırılmaktadır (Ergün ve Tekgül, 2021).

Yumuşak şekerlemeler, sulu şeker çözeltisi ortamında oluşturulmuş biyopolimer jel sistemi olarak tanımlanabilir. Başlıca yumuşak şekerleme grupları; jelly, çiğnenebilir ve köpüklü şekerlemeler olarak belirtilebilir. Çiğnenebilir şekerlemeler, bileşimleri esas olarak şekerler (sakkaroz ve glikoz şurubu), yağ, asitlik düzenleyici, hidrokolloidler, emülsifiyerler, tekstür ajanları, renklendirici ve aroma vericilerden meydana gelen gıda maddeleridir (Önder ve Aydar, 2022).

Yumuşak şekerleme üretiminde su, sakkaroz ve glikoz şurubunun tartılıp ön pişirilmesinin (100 °C) ardından, içerisine ürün çeşidine göre süt, yağ, sitrik asit, jelatin, renklendirici, aroma vb. eklenmesi sonucu ürünün soğutulup çekme işlemine tabi tutulduktan sonra şekillendirilmesini takiben ambalajlanır. Yumuşak şekerleme üretimi akış şeması Şekil 2.2’de yer almaktadır (Konar ve ark., 2016).



Şekil 2.2. Yumuşak şekerleme üretimi akış şeması

Şekerleme endüstrisinde üretilen ürünlerin yapısında temel bileşen olarak genellikle çeşitli karbonhidratlar bulunmaktadır. Şekerleme imalatında büyük önemi olan bu karbonhidratlar arasında; monosakkaritler, oligosakkaritler ve polisakkaritler yer almaktadır. Şeker kamışı veya şeker pancarından elde edilen sakkaroz, glikoz şurubu, invert şeker, dekstroz ve yüksek früktoz şurubu şekerleme üretiminde en sık kullanılan tatlandırıcılardır (Hartel ve ark., 2018). Şekerleme ürünlerinin yapısında yer alan tüm bu tatlandırıcıların ürün tekstürünü etkileyen çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikler göstermesi, proseste sıcaklığın kontrolü ve farklı maddelerin ilavesiyle çeşitli şekerleme ürünleri üretilabilmektedir (Hinkova ve ark., 2015).

Şekerleme ürünlerinin başlıca fiziksel kalite kriterleri arasında renk, reoloji, tekstür ve kristalizasyon davranış ve durumu yer almaktadır. Şekerleme ürünlerinin görsel

özellikleri, tüketiciler tarafından algılanan diğer kalite özelliklerini (lezzet, aroma, renk ve tekstür) etkileyen ve bunlar ile interaksiyonlar gösteren parametrelerdir (Hartel ve ark., 2018). Bazı renk maddelerinin jel yapıdaki gıdaların ağız içi hissi/tekstürü üzerinde oldukça küçük bir etkisi olduğu kabul edilmektedir. Ancak renk maddelerinin görünüş ve aroma algısı üzerinde bulunan kısmi etkisi öne çıkmaktadır (Ali, 2017).

Şekerlemelerde tekstürel özellikler başlıca kalite özellikleri arasında olup tüketicilerin tercihleri üzerinde etkilidirler (da Silva ve ark., 2016). Duyusal açıdan karşılıkları dikkate alınarak şekerleme çalışmalarında tekstürel parametrelerin öncelikli olanları sertlik, elastikiyet, yapışkanlık, çiğnenebilirlik olarak belirtilebilir (Delgado ve Bañón, 2018).

Şekerleme ürünlerinin nem değeri tekstürel özellikler açısından önemli etkiye sahip olan faktörlerden birisidir. Çünkü yüksek nem içeriği, şekerlemede iç moleküler hareketliliğine ve poliol re-kristalizasyonuna neden olabilmektedir (Kopuk, 2022). Şekerlemelerde nem içeriğindeki değişimler yapışkanlık, kristalizasyon davranış ve düzeyi, çiğnenebilirlik farklılıkları, sertlik ve tekstürel üretim hataları gibi kalite sorunlarıyla karşılaşılmasına neden olabilmektedir. Çiğnenebilir şekerlemede yapılan çalışmalarda nem değerlerinin 6.0-10.0 g/100g ve 5.84-6.74 g/100g gibi değişkenlik gösterebilen aralıklarda tespit edildiği görülmektedir (da Silva ve ark., 2016). Ayrıca tekstürel özelliklerin, şekerleme üretimi sırasında kesme ve şekillendirme gibi işlemlerde, ambalajlama sonrasında şekilsel yapının stabilitesinde etkili oldukları tespit edilmiştir. Duyusal özelliklerin tekstür ve reoloji bilgisi ile birlikte değerlendirilmesi oldukça yararlı olmaktadır (DeMars ve Ziegler, 2001).

Su, şekerler ve diğer şekerleme bileşenleri ile hidrojen bağları oluşturma kabiliyeti sonucu etkileşime girer. Bu etkileşimler kaynama noktası yükselmesi ve su aktivitesi gibi özellikler üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda pişirilen şekerler daha düşük su içeriğine sahiptir. Eğer su içeriği şekerleme tipi için uygun değilse çok yumuşak veya çok sert bir ürün elde edilir. Şekerleme su içeriği çikolata ve sert şekerlemelerde %1'den daha az, bazı yumuşak şekerlemelerde ise %25-30 arasında değişmektedir (Hartel ve ark., 2018).

Şekerleme ürünlerine bitkisel ekstraktların eklenmesiyle fonksiyonelliğin geliştirilmeye çalışıldığı araştırmalarda; nane, kekik, tarçın, propolis, adaçayı, zencefil, ekinezya, okaliptüs, anason, portakal, çilek, karpuz, nar, kavun, limon, elma, kahve, üzüm, mürver çiçeği, dağ meltemi, şeftali, frenk üzümü, meyan kökü, kızılıçık, köknar iğnesi, yonca, karahindiba kökü, kuşburnu, ısırgan yaprağı, bergamot, gül gibi çeşitli bitkisel

kaynakların ekstraktlarının sert şeker veya yumuşak şeker gibi ürünlerde kullanıldığı gözlenmiştir (Aydın, 2019).

Yumuşak şekerlere yönelik yapılan bir çalışmada şeker şurubu, yapay aroma ve renk maddeleri yerine bal ve taze meyve suyu kullanılmıştır. Sıcak (geleneksel, 115 °C) ve soğuk (50-55 °C) karıştırma tekniği kullanılarak üretilen ürünlerde, balın diastaz aktivitesinin soğuk karıştırma tekniği ile korunduğu, sıcak karıştırma tekniğinde ise tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Jelatin dozundaki artışın (%15-20-25) şekerlerin sertliğini, yapışkanlığını ve çiğnenebilirliğini arttırdığı belirlenmiştir (Mutlu ve ark., 2018).

Mikrokapsülleme katı parçacıkların, sıvı damlacıkların ve gazların ince polimerlerle kaplanması işlemidir. Püskürterek kurutma, spreyci soğutma, ekstrüzyon kaplama, dondurarak kurutma, akışkan yataklı kaplama, lipozom sıkışması, koaservasyon, inklüzyon kompleksi, santrifüjlü ekstrüzyon mikrokapsüller oluşturmak için kullanılan çeşitli tekniklerdir (Jackson ve Lee, 1991).

Dondurarak kurutma işlemi ürünün dondurulması ve buz kristallerinin sublimasyonla uzaklaştırılması temeline dayanmaktadır. Gıdadaki suyun buz kristalleri haline dönüştürülmesi, buz kristallerinin sublimasyonla üründen uzaklaştırılması ve gıdada bulunan bağlı suyun uzaklaştırılması olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilir (Toledo ve ark., 2007). Dondurarak kurutma yönteminin avantajları; aroma kaybının çok düşük olması, elde edilen ürünün özelliklerinin iyi olması, çözünen maddelerin gıda içerisindeki hareketi dolayısıyla kayıpların minimum olmasıdır (Koç ve ark., 2010).

Mikroenkapsülasyon katı, sıvı ya da gaz fazdaki aktif madde olarak adlandırılan bileşenlerin etrafının bir membran vasıtasıyla sarılarak izolasyonu sonucu mikrometrik boyutta ve küresel ürün elde edilmesinde kullanılan tekniktir (Dubey, 2009; Nesterenko ve ark., 2013). Mikroenkapsülasyonla birçok bileşen enkapsüle edilebilir. Enkapsüle edilen bileşenler arasında vitaminler, mineraller, enzimler, proteinler, organik asitler, probiyotik ve prebiyotikler, esansiyel yağlar, tatlandırıcılar, koruyucular, renklendiriciler, aromalar, yağ asitleri, karotenoidler, antioksidanlar sayılabilir (Tavlaşoğlu, 2016).

Bitkilere özgü doğal yeşil renk veren klorofillerin gıda ürünlerinde doğal renklendirici olarak kullanımı çok yaygın değildir. Çünkü klorofillerin sahip oldukları yeşil renk, hücre içerisinden ekstrakte edildiklerinde oksidatif ve enzimatik reaksiyonlar sonucu istenmeyen kahverengiye dönüşmektedir (Tekin ve Bilek, 2019).

Özkan (2014) yaptığı bir çalışmada, ıspanaktan enzimatik ekstraksiyon yöntemiyle elde ettiği klorofil pigmentini kararlı bir yapı haline (Zn-klorofil) dönüştürmüş ve klorofilin doğal renklendirici olarak kullanım olanaklarını mikroenkapsülasyon tekniğini

kullanarak incelemiştir. Yaptığı çalışma sonucunda enzimatik ekstraksiyon yönteminin klasik ekstraksiyona göre ıspanaktaki toplam klorofil miktarını %39 oranında artırdığını rapor etmişlerdir. Zn-klorofil türevlerini aktif madde olarak ve peynir altı suyu proteinini kaplama materyali olarak kullandıkları emülsiyon/soğuk jelleşme yöntemi ile mikroenkapsülasyon gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri mikroenkapsüle Zn-klorofil moleküllerini cam kavanoz içerisinde, buzdolabı koşullarında (+4 °C), 3 ay depolanmışlardır. Depolama süresince mikrokapsüllerin; renk (L^* , a^* , b^*), Hue° , spektrofotometrik toplam klorofil miktarı, protein ve çinko içerikleri ile nem miktarlarındaki değişim belirlenmiştir. Sonuçları, örneklerin nem miktarlarında çok az bir artış olduğunu, $-a^*$ (yeşil) ve Hue° değerlerinde, protein ve çinko içeriklerinde önemli bir değişiklik olmadığını fakat toplam klorofil miktarlarında bir miktar azalma olduğunu göstermiştir.

Yine başka bir çalışmada Tekin (2018), ısırgan otundan enzimatik ekstraksiyonla elde ettikleri Zn-klorofil türevlerinin iyonik jelleşme yöntemi ile mikroenkapsülasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kaplama materyali olarak sodyum aljinatın kullanıldığı iyonik jelleşme yöntemi üzerinde farklı uygulamalar yaparak dört farklı mikrokapsül üretimi yaptıkları bu çalışmada; birinci grup klasik iyonik jelleşme metoduyla üretilirken ikinci grup; klasik yöntemle üretilen mikrokapsüller üzerine kitosan ile elde edilmiştir. Üçüncü grup mikrokapsüllerde elektriksel bir yöntem olan iyontoforez yöntemi kullanılırken; dördüncü grup mikrokapsüller ise elektriksel iyontoforez yöntemiyle üretilen mikrokapsüllerin üzeri kitosan ile kaplanarak elde edilmiştir. Mikrokapsül gruplarının 8 haftalık depolama süresi boyunca toplam klorofil miktarı, renk (L^* , a^* , b^*) ve pH değerlerindeki değişim belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre depolama süresi boyunca tüm deneme gruplarında renk ve pH değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Mikrokapsül gruplarında başlangıç miktarına göre toplam klorofil miktarlarındaki azalma ise 1. grup için %17.32, ikinci grup için %44.97, üçüncü grup için %4.18 ve dördüncü grup için %26.52 olarak tespit edilmiştir. Elektriksel yöntem kullanılarak elde edilen mikrokapsüller diğer gruplara göre daha yüksek oranda klorofilin depolama süresince korunmasını sağlamıştır. Mikrokapsüllere ikinci bir katman olarak kitosan uygulaması asidik özellikte olması nedeniyle hem kontrol hem de iyontoforez yöntemi uygulanan gruplarda klorofil bozunumunun artmasına neden olmuştur. Klorofil mikroenkapsülasyonunda kitosan uygulamasının uygun olmadığı belirlenmiştir.

Kang ve ark. (2019), klorofillerin depolama stabilitesini iyileştirmek için gam arabik (GA), maltodekstrin (MD) ve bunların karışımlarını (5:5, 3:7 ve 0:10) kullanarak klorofilleri enkapsüle etmişlerdir. Duvar malzemelerindeki MD konsantrasyonundaki artış

daha düşük nem içeriği (%0.56), daha yüksek kapsülleme verimliliği (%77.19) ile klorofil içeriği (46.78 µg/g kuru toz) ve mikrokapsüllerin termal kararlılığı ile ilişkilendirilmiştir. Klorofillerin mikrokapsüller içinde tutulmasının on gün boyunca tüm sıcaklıklarda (4, 20 ve 40 °C) depolama stabilitelerini artırdığı, tek başına MD ile kaplanmış mikrokapsüllerin en yüksek depolama stabilitesini (%94.7-97.5) gösterdiği belirtilmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre klorofillerin tek başına MD kullanılarak mikroenkapsülasyonunun, klorofilin depolama stabilitesini arttırmak için yeterli olduğunu belirtmişlerdir.

Porrarud ve Pranee (2010) yaptıkları bir çalışmada, pandan yaprağından spreyci kurutma yöntemiyle ekstrakte edilen mikrokapsüllü Zn-klorofil türevlerinin doğal yeşil renklendirici olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Duvar malzemesi olarak arap zıkkı (GA), maltodekstrin (MD) ve modifiye edilmiş nişasta (MS) kullandıkları bu çalışmada, MS tozunun küresel ve pürüzsüz olduğunu, GA ve MD tozlarının ise yüzeyde büzülme sergilediğini belirtmişlerdir. Duvar malzemesi olarak %30 MS'de elde edilen Zn-klorofil tozunun en yüksek yeşillik, toplam klorofil ve antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve daha uzun bir tahmin edilen yarı ömür (462 gün) sağladığı sonucuna ulaşmışlardır.

Özkan ve Bilek (2015), yaptıkları bir çalışmada ıspanak posasında klorofil türevleri ile çinko kompleksi oluşumunu, stabil gıda boyası üretimi için 300 ppm Zn^{+2} ilavesi ve 110 °C'de 15 dakika ısıtma yaparak incelemişlerdir. Çinko kompleksi oluşumunun 7.0 veya daha yüksek pH değerlerinde arttığını belirlemişlerdir. Ispanak posasından çinko-klorofil türevlerinin enzim destekli salımı için Pectinex Ultra SP-L'nin seçildiği bu çalışmada enzim konsantrasyonunun (%1-9), işlem sıcaklığının (30-60 °C) ve sürenin (30-210 dakika) toplam klorofil içeriği (TCC) üzerindeki etkisi incelendiğinde elde edilen sonuçlara göre optimum muamele koşullarının %8 enzim konsantrasyonu, 45 °C ve 30 dakika ile, 50.747 mg TCC/100 g ıspanak posasının verdiğini belirtmişlerdir. Enzimatik muameleyi, en yüksek 45 dakika boyunca 60 °C'de 2.5:1'lik bir solvent-numune oranında etanol ile solvent ekstraksiyonu takip etmiştir. Enzimle ön muamelenin ve etanolde ekstraksiyonun, Zn-klorofil türevi veriminde %39 artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

Grace ve ark (2022) yaptıkları bir çalışma, protein taşıyıcı ve kurutma tekniğinin dondurularak kurutulmuş ve püskürtülerek kurutulmuş ıspanak suyu ve protein-ıspanakta lipofilik bileşiklerin (lutein, β karoten, klorofil a ve b) ve hidrofilik flavonoidlerin konsantrasyonu ve biyoyararlılığı üzerindeki etkilerini incelemiştir. En yüksek karotenoid ve klorofil içerikleri (sırasıyla 147 ve 1355 mg/100 g) protein içermeyen dondurarak kurutulmuş ıspanak suyunda belirlenmiştir. Flavonoidler için kurutma tekniğinin taşıyıcının

türünden daha önemli olduğu, bununla birlikte püskürtülerek kurutulmuş parçacıkların daha yüksek biyoyararlılığa sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Karotenoidler tüm fotosentetik organizmalarda bulunan ve yağda çözünen pigmentlerdir (Kopsell ve Kopsell, 2006). Karotenoidler sarı renkten koyu kırmızıya hatta siyaha kadar değişen farklı renktedir. Meyve ve sebzelerde en yaygın bulunan karotenoidler β -karoten, lutein, zeaksantin ve likopendir (Erge, 2007). Karotenoidler konjuge çift bağ içeren, antioksidan özelliklere sahip bir pigmenttir. Karotenoidler gıdaların işlenmesi ve saklanması sırasında ısı, ışık, nem gibi çevresel koşulların etkisiyle oluşur. Karotenoidler lipofilik bir bileşen olduğundan sulu sistemlerde uygulanabilirliği sınırlıdır (Çinkır ve ark., 2019). Karotenoid bileşenler kloroform, benzen, petrol eteri gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Çoklu doymamış bir yapıya sahip olan karotenoidler, ısıya karşı dayanıklı olmakla birlikte çevresel koşulların etkisiyle proses ve depolama sırasında oksidasyona ve izomerizasyona uğramaktadır (Krinsky ve Johnson, 2005).

Meyve ve sebzeler zengin karotenoid kaynağıdır. Ancak meyvelerin karotenoid miktarları sebzelerle göre daha düşüktür. 100 g yenilebilir porsiyonda 10 mg'dan fazla toplam karotenoid içeren sebzeler; karalahana (34.8 mg), kırmızıbiber (30.4 mg), maydanoz (25.7 mg), ıspanak (17.3 mg), kıvırcık (16.0 mg), havuç (15.9 mg) ve domatestir (12.7 mg). 100 gramında 2 mg'dan fazla toplam karotenoid içeren meyveler; papaya (3.4 mg) ve nektarindir (2.4 mg) (Müller, 1997).

Karotenoidler brokoli, ıspanak, brüksel lahanası, kıvırcık lahana, maydanoz gibi yeşil yapraklı sebzelerde ksantofiller şeklinde bulunurken %10-20'si ise karoten şeklinde bulunmaktadır. Önemli bir karotenoid olan β -karoten; havuç, kayısı, kırmızıbiber, tatlı patates, brokoli, marul, maydanoz, ıspanak, kuşburnu ve balkabağı gibi meyve ve sebzelerde bulunmaktadır (Hart ve Scott, 1995). Meyve ve sebzelerde bulunan β -karoten toplam karotenoid miktarının %44-79'unu oluşturmaktadır. (Barba ve ark., 2006).

Loksuwan (2007), asitle modifiye edilmiş tapyoka nişastası, doğal tapyoka nişastası ve maltodekstrinin, β -karotenin kapsüllenmesinde duvar materyali olarak kullanımını incelemiştir. Modifiye edilmiş tapyoka nişastasının, doğal tapyoka nişastası ve maltodekstrine kıyasla daha geniş parçacık boyutu dağılımına sahip olduğunu belirtmiştir. Toplam β -karoten, modifiye tapyoka nişastası için en yüksek, maltodekstrin için en düşük bulunmuştur. β -karotenin kapsüllenmesi için duvar malzemesi olarak modifiye edilmiş tapyoka nişastasının daha etkili olduğunu belirtmiştir.

Yüksek enkapsülasyon etkinliği ve verimi, kaplama materyallerinin çeşitliliği, biyoyararlılığın artması, çevresel etmenlere karşı daha fazla dayanım gibi avantajları nedeniyle günümüzde mikroenkapsülasyondan nanoenkapsülasyona geçiş söz konusudur. Karotenoidlerin enkapsülasyonu için en çok SAS ve SEDS tekniği kullanılmaktadır. (İnan-Çinkır ve ark., 2018).

Xia ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada yumurta lesitini ve Tween 80'den oluşan lipozomların yapısına en iyi nüfuz olan karotenoidlerin sırasıyla lutein, β -karoten, likopen, ve astaksantin olduğunu belirtmişlerdir.

Toniazzo ve ark., (2014), β -karoten içeren lipozomları ksantan ve guar gam ile dayanıklı hale getirerek yoğurda eklemiştir. Lipozomların 95 gün boyunca β -karotenin %90'nın parçalanmasını önlediğini ifade etmişlerdir.

Tan ve ark.,(2014), prolipozom yöntemi ile lutein, likopen, β -karoten ve kantansaktin içeren lipozomların antioksidan aktivitelerini (DPPH) değerlendirmişlerdir. Enkapsülasyonla birlikte DPPH aktivitesi artmıştır. En yüksek antioksidan aktivite sırasıyla lutein, β -karoten, likopen ve kantansaktin içeren lipozomlarda görülmüştür.

Tan ve ark. (2016) yaptıkları bir çalışmada likopen, β -karoten, lutein ve astaksantin içeren lipozomları kitosanla kaplamıştır. Karotenoid yüklü lipozomların yüksek sıcaklığa dayanımı, çözünürlüğü ve kontrollü salınımı geliştirilmiştir. β -karoten ve lutein içeren lipozomların daha yüksek dayanım gösterdiği belirtilmiştir.

Moraes ve ark. (2013), kalınlaştırıcı olarak ksantan gam kullandıkları bir çalışmada β -karoteni prolipozom yöntemine göre enkapsüle etmişlerdir. β -karoten yüklü lipozomlar suda yüksek çözünürlük göstermiştir. Oda koşullarında depolamaya göre vakum altında 4 °C'de depolanan lipozomlarda β -karotenin %90'nı 60 gün boyunca korunduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada materyal olarak Konya yerel pazarından temin edilen ıspanak yaprakları kullanılmıştır. Kasım ayı içerisinde temin edilen ıspanaklar, vakit kaybetmeden laboratuvara getirilmiştir. Ispanaklar ayıklama ve yıkama işleminden sonra durulanmış ve işlenmeye hazır hale getirilmiştir.

Mikroenkapsülasyon işleminde duvar materyali olarak %100 maltodekstrin kullanılmıştır.

3.2. Ispanak suyunun eldesi

Temizlenip yıkanan ıspanak yaprakları mekanik olarak parçalanmıştır. Parçalanmış ıspanak yaprakları 1:1.5 oranında su ile blenderdan geçirilip homojenize edilmiş ve 4000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüjden sonra filtre kağıdından geçirilerek filtre edilmiştir. Elde edilen filtrat araştırmada kullanılmak üzere -18 °C'de derin dondurucuda analiz anına kadar muhafaza edilmiştir.

3.3. Mikroenkapsülasyon

Ispanak suyu ve duvar materyali karışımının son briksi 20 olacak şekilde (300 ml örnek için 67.5 g maltodekstrin) ıspanak suyuna duvar materyali ilave edilmiştir. Ispanak klorofillerinin enkapsülasyonda duvar materyali olarak %100 maltodekstrin kullanılmıştır. Maltodekstrin ilave edilmiş ıspanak suyu uygun bir homojenizatörde 1500 devir/dk.'da 2 dk. boyunca homojenize edilmiştir. Homojenize edilen örnekler -80 °C'de 48 saat dondurulduktan sonra liyofilizatörde (Scanvac Coolsafe 110-4 pro) kurutularak enkapsüle edilmiştir. Toz haline getirilen enkapsüle edilmiş ıspanak ekstraktları bir kaba havası alınarak konulmuş ve daha sonra uygulanacak diğer işlemlere kadar -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

3.4. Yumuşak şeker üretimi

Çalışmada kullanılacak toffee şeker üretimi için Konya Karatay ilçesinde bulunan AKKA Şekerleme firmasının tesisleri kullanılmıştır. Toffee şeker hammaddelerinin pişirme sonrası soğutma tablasına döküldükten sonra renklendirici enkapsüle edilmiş ıspanak ekstraktları ve enkapsüle edilmemiş ıspanak ekstraktları ayrı ayrı toffee şeker hamuruna ilave edilerek homojen dağılım gösterene kadar karıştırılmıştır. Maltodekstrin duvar materyali ile mikroenkapsüle edilmiş ıspanak ekstraktlarından %5 oranında ve enkapsüle edilmemiş ıspanak ekstraktlarından ise %1.5 oranında toffee şekerlere renklendirici olarak ilave edilmiştir. Bir kg toffee şeker hamuruna 50 g klorofil mikrokapsülü (%5) ve 1 kg toffee şekeri hamuru için ise 15 g enkapsüle edilmeyen toz örnek (%1.5) kullanılmıştır (kontrol örneği). Bu işlemler 2 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiş olup üretimler aynı şekilde 2 kez tekrar edilmiştir. Üretilen toffee şekerler ambalajlanarak hızla laboratuvara getirilmiştir. Şeker örnekleri klorofil ve karotenoidlerin depolama stabilitesini belirlemek ve buna yönelik kinetik hesaplamaları yapabilmek amacıyla 20 ve 35 °C’de depolamaya tabi tutulmuş ve depolamanın 5 farklı periyodundan (0., 20., 40., 56. ve 77.gün) numuneler alınarak analize tabi tutulmuştur.

3.5. Analiz Yöntemleri

3.5.1. Depolama

Enkapsüle örnekler ve normal örnekler iki ayrı sıcaklık olmak üzere depolama için eşit miktarda numune kaplarına yerleştirilmiştir. Örnekler 20 °C ve 35 °C’de 77 gün inkübatörlerde depolanmıştır. Depolama süresince yaklaşık 20 gün aralıklarla alınan örneklerde çalışmada planlanan analizler yapılmıştır.

3.5.2. pH ve titrasyon asitliği tayini

Örneklerin pH değerleri doğrudan cam elektrotlu WTW marka (WTW pH 537, WTW Weilheim, Germany) masaüstü pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Titrasyon asitliği titrimetrik yöntemle belirlenmiştir (Cemeroğlu, 2013).

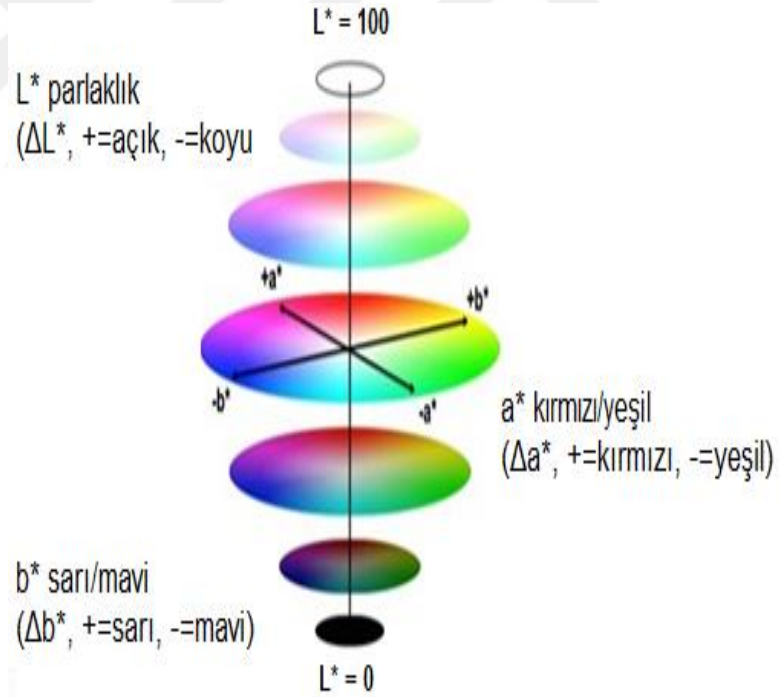
Bu amaçla 10 g örnek 100 ml saf su içerisinde çözündürülmüştür. pH metrenin elektrodu örneklerle daldırılarak 20 °C’de pH değeri okunmuştur.

Titrasyon asitliği için elde edilen çözeltilerden beher içine 50’şer ml alınmış ve örneğin pH değeri 8.01’e ve 8.1’e gelinceye kadar ayarlı 0.01 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Sonuçlar sitrik asit cinsinden Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2013).

$$\text{Titrasyon asitliği (\%)} = \left[\left(\frac{V \times F \times N \times \text{meq}}{m} \right) \times 100 \right] \quad (3.1)$$

3.5.3. Renk tayini

Renk analizinde alınan örneklerin L^* , a^* , b^* , hue (h) ve Chroma (C^*) değerleri Konika Minolta CM-5 model kolorimetre (Konika-Minolta, Osaka, Japan) ile belirlenmiştir. Şekil 3.1’de verilen CIELAB renk skalasına göre L^* parlaklığı ($L^*=0$, siyah; $L^*=100$, beyaz), $+a^*$ kırmızılığı, $-a^*$ yeşilliği ve $+b^*$ değeri sarılığı, $-b^*$ maviliği ifade eder. L^* değerinde 50 griliği ifade ederken 100’e doğru artan örneklerde beyazlığın, 0’a doğru azalma ise siyahlığın artışı ifade etmektedir. $+a^*$ değeri arttıkça örneklerde kırmızılık artarken $-a^*$ değeri artarken yeşillik artmaktadır. b^* değeri için de $+b^*$ değeri arttıkça örneklerde sarılık, $-b^*$ değeri arttıkça ise mavilik artmaktadır. h değeri renk tonunu ve C^* değeri renk doygunluğunu göstermektedir (Akbulut ve Coklar, 2008).



Şekil 3.1. CIELAB renk skalası

3.5.4. Enkapsülasyon etkinliğinin (EE) belirlenmesi

Yüzeysel klorofil hesaplaması için, enkapsüle edilmiş toz haldeki örneklerden 0.05 g, 0.1 g ve 0.2 g olmak üzere üç ayrı tüpe tartım yapılmıştır. Örneklerin üzerine 10

ml kloroform eklenerek tüpler oda sıcaklığında 2 dakika vortekslenmiştir. Bu dispersiyonlar filtre kâğıdından süzölmüş ve üstte kalan sıvı filtre edilerek spektrofotometrede 666 nm ve 648 nm’de absorbans değeri okunmuştur.

Mikrokapsüllerin iç klorofil hesaplaması için, tüpte kalan tortunun üstüne 15 ml saf su eklenerek ultrasonik su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Dispersiyonun üzerine 10 ml kloroform eklenip 2 dakika vortekslenildikten sonra sıvı kısım alınıp spektrofotometrede 666 nm ve 648 nm’de absorbans değeri okunmuştur. Enkapsülasyon etkinliği hesabında Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3 kullanılmıştır (Robert ve ark., 2010).

$$\text{Klorofil a miktarı} = (10.91A_{666}) - (1.2A_{648}) \quad (3.2)$$

$$EE (\%) = \left[\left(\frac{\text{Klorofil a miktarı} - \text{Yüzeysel klorofil a miktarı}}{\text{Klorofil a miktarı}} \right) \times 100 \right] \quad (3.3)$$

3.5.5. Ekstraksiyon yöntemi

Bu çalışmada ön denemelere dayanarak en etkili çözücünün kloroform olduğu tespit edilmiş belirtilen analizlerde kullanılmak üzere örnekler kloroform ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon için tüm şeker örneklerinden 6 g tartılıp 30 ml saf suda çözöndürölmüştür. Enkapsüle örneklerin üzerlerine 15 ml kloroform, normal örneklere ise 45 ml kloroform ilave edilmiş ve tüm örnekler su banyosunda 18 saat bekletilmiştir. Elde edilen karışım ultrasonik su banyosunda 30 °C’de 20 dakika boyunca ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar Nüve marka (NF 800 R) santrifüjde 4500 rpm’de 5 dakika santrifüj edilmiş olup süpernatant kısmı alınmıştır. Örneklere ait kloroform ekstraktları analiz anına kadar -18 °C’de muhafaza edilmiştir.

3.5.6. Toplam klorofil tayini

Klorofil ekstraksiyonu için 6 g örnek alınarak üzerlerine 30 ml saf su ve 15 ml kloroform eklenip 18 saat su banyosunda bekletilmiştir. Sürenin sonunda normal örneklere 30 ml daha kloroform eklenip tüm örnekler 20 dakika sonikatörde bekletilmiştir. Ardından 4500 rpm’de 5 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Süre sonunda süpernatant kısmı alınan tüm örneklerin 666 nm, 648 nm ve 480 nm’de absorbans değeri ölçölmüştür. Örneğin klorofil a, klorofil b, toplam karotenoid ve toplam klorofil miktarı aşağıda verilen eşitliklerle belirlenmiştir (Wellburn, 1994).

$$\text{Klorofil a (Ca)} = (10.91A_{666}) - (1.2A_{648}) \quad (3.4)$$

$$\text{Klorofil b (Cb)} = (16.38A_{648}) - (4.57A_{666}) \quad (3.5)$$

$$\text{Toplam klorofil} = \text{Klorofil a} + \text{Klorofil b} \quad (3.6)$$

$$\text{Toplam karotenoid} = [(1000A_{480} - 1.42Ca - 46.09Cb)] / 202 \quad (3.7)$$

3.5.7. Toplam fenolik madde analizi

Toplam fenolik madde analizi Folin-Ciocalteu kolorimetrik yöntemine göre yapılmıştır. Ekstrak çözeltisinden 500 µL alınmış ve üzerine 2.0 ml %7.5 (w/v)'lik sodyum karbonat çözeltisi ve 2.5 ml 2 N Folin-Ciocalteu reaktifi eklendikten sonra tüpler vortekste karıştırılıp oda sıcaklığında karanlıkta 150 dakika bekletilmiştir. İnkübasyondan sonra UV-Vis spektrofotometrede 765 nm dalga boyunda saf suya karşı absorbans değeri ölçülmüştür. Sonuçlar mg GAE/kg şeklinde verilmiştir (Çoklar ve Akbulut, 2016).

3.5.8. 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal süpürme aktivitesi tayini

Örneklerin antioksidan kapasitesini belirlemek için 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal süpürme yöntemi kullanılmıştır (Atoui ve ark., 2005). DPPH radikalinin örneklerdeki antioksidan etkili bileşiklerce indirgenmesi prensibi ile DPPH radikalinin süpürme aktivitesi belirlenmiştir. Ekstraktlardan 50 µL alınmış ve üzerine 1950 µL DPPH çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı vortekste 1 dakika karıştırılıp oda sıcaklığında karanlıkta bekletilmiştir. Örneklerin 30. dakikada 515 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur. Sonuçlar mmol troloks eşdeğeri/kg şeklinde verilmiştir (Çoklar, 2012).

3.5.9. Tekstür analizi

Tekstür analizi (TA.XTPlusC, Stable Micro Systems, Surrey, UK) marka tekstür analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerden iki tanesi üst üste yerleştirildikten sonra 35 mm'lik (P/35) silindirik prob kullanılarak iki sıkıştırımlı TPA (Tekstür Profil Analizi) uygulanmıştır. TPA testi sonucu elde edilen kurveden sertlik, yapışkanlık, elastikiyet, kırılabilirlik, iç yapışkanlık, sakızimsılık ve çiğnenebilirlik gibi önemli tekstür parametreleri hesaplanmıştır (Bourne, 2002). Örneklerin tekstür analizleri depolama periyotlarının 0. ve 77. günlerinde belirlenmiştir.

3.5.10. Mineral madde analizi

Mikroalga fırında 180 °C’ de, 5 ml nitrik asit (HNO₃) ve 2 ml hidrojen peroksit (H₂O₂) ilavesi ile yaş yakma yapılmıştır. Örneklerden elde edilen çözeltide alüminyum (Al), bor (B), baryum (Ba), kalsiyum (Ca), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), potasyum (K), magnezyum (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), sodyum (Na), fosfor (P) ve çinko (Zn) mineral maddeleri ICP-OES (Optima 2100 DV, Perkin Elmer, Boston, MA) kullanılarak belirlenmiştir (Kacar ve İnal, 2008). Örneklerin mineral madde miktarları depolama peryotlarının 0. ve 77. günlerinde belirlenmiştir.

3.6. Kinetik katsayıların hesaplanması

Enkapsüle edilmiş ıspanak suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması sırasında toplam klorofil, klorofil a ve toplam karotenoid degradasyon kinetiği araştırılmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda toffee şekerlerdeki toplam klorofil, klorofil a ve toplam karotenoid degradasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca depolama stabilitesi ölçülen klorofillerin ve toplam karotenoidin sdegradasyonuna ait aktivasyon enerjisi belirlenmesi için Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır.

3.6.1. Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması

Reaksiyon hız sabitinin hesaplanması için her bir sıcaklıktaki süreler “x” eksenine, depolama süresince belirli aralıklarla alınan örneklerin toplam klorofil, klorofil a ve karotenoid değerlerinin doğal logaritması (ln) ise “y” eksenine yerleştirilmiş ve bu şekilde yarı logaritmik bir grafiğin doğrusal eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen bu grafiğin denkleminin eğimi reaksiyon hız sabiti (k) olarak alınmıştır. Birinci derece reaksiyonların kinetik denklemi Eşitlik 3.8’de verilmiştir.

$$\ln C = -k \cdot t + \ln C_0 \quad (3.8)$$

C₀: Klorofillerin başlangıçtaki konsantrasyonu

C: t süre sonunda kalan klorofil konsantrasyonu

k: Reaksiyon hız sabiti (dk⁻¹)

t: süre (dk)

3.6.2. Yarılanma süresinin ($t_{1/2}$) hesaplanması

Yarılanma süresi ($t_{1/2}$) araştırma konusu olan bileşiğin veya herhangi bir kalite kriterinin %50'sinin parçalanması için gereken süredir. Birinci derece reaksiyonlar için yarılanma süresinin hesaplanmasında Eşitlik 3.9'daki denklem kullanılmıştır (Cemeroğlu, 2015).

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (3.9)$$

3.6.3. İstatiksel değerlendirme

Şekerlerin farklı sıcaklıklarda (20 °C ve 35 °C) depolanması durumunda depolama süresi ile toplam klorofil miktarı arasındaki değişim iki tekerrürlü faktöriyel düzende varyans analiz tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Varyans analizi sonucuna göre gerekli olduğu durumda Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılarak faktörlerin hangi seviyeleri arasındaki farklılığın önemli olduğu araştırılmıştır. İstatistik analizler için "Minitab for Windows (ver. 14)" ve "MSTAT" paket programları kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Ispanak ekstraktlarına ait bazı kalite özellikleri

Bu çalışmada kullanılan ıspanak bitkisinin bazı fizikokimyasal özelliklerine ait sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Ispanak ekstraktına ait bazı kalite özellikleri

Kalite Özellikleri	Değerler
Normal ekstrakt	
pH	6.1467±0.0586
Titrasyon asitliği (%)	0.12683±0.00121
Renk parametreleri	
<i>L*</i>	40.68±0.46
<i>a*</i>	-8.52±0.36
<i>b*</i>	21.09±1.08
<i>C*</i>	22.74±1.14
<i>h</i>	112.00±0.18
Toplam karotenoid (mg/kg KM)	2666.4±140.5
Toplam klorofil (mg/kg KM)	14188±911
Klorofil a (mg/kg KM)	10203±664
Klorofil b (mg/kg KM)	3986±247
Enkapsüle örnek	
Renk parametreleri	
<i>L*</i>	55.07±0.53
<i>a*</i>	-10.31±0.10
<i>b*</i>	30.87±0.35
<i>C*</i>	32.54±0.37
<i>h</i>	108.47±0.03

Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi ekstraktların pH ve TA değerleri sırasıyla 6.14 ve %0.12 olarak tespit edilmiştir. Ekstraktlara ait renk parametrelerinden *L**, *-a**, *b** ve bu değerlerden hesaplanan *C** ve *h* değerleri sırasıyla 40.68, -8.52, 21.09, 22.74 ve 112.00 şeklinde belirlenmiştir. Enkapsüle edilen ekstraktlardaki bu renk değerleri ise sırasıyla 55.07, -10.31, 30.87, 32.54 ve 108.47 olduğu görülmektedir. Enkapsülasyon ile birlikte ekstraktların renk parametreleri değişmiş olup *L**, *-a**, *b** ve *C** değerlerinde yükselme ve *hue* değerinde ise düşme görülmüştür. Renk değerlerindeki bu değişimin enkapsülasyonda kullanılan duvar materyali maltodekstrinden kaynaklı olacağı düşünülmektedir. Ispanak ekstraktının toplam klorofil içeriği 14188 mg/kg KM olarak belirlenmiştir. Yapılan araştırmalarda gıdalarda doğal yeşil renk olarak yararlanılan klorofil kaynaklarının çoğunlukla ıspanak, maydanoz, çimen ve yonca olduğu görülmektedir. Bu hammaddeler ticari olarak klorofil eldesi için kullanılmaktadır (Hojnik ve ark., 2007). Yapılan bir araş-

tırmada toplam klorofil miktarının bezelyede 1.36 mg/g KM, pırasada 1.9 mg/g KM, brokolide 7.11 mg/g KM, ıspanakta 41.12 mg/g KM olduğu tespit edilmiştir (Turkmen ve ark., 2006). Toplam klorofil içeriği açısından diğer hammaddeler ile karşılaştırıldığında ıspanağın yüksek miktarda klorofil içerdiği görülmektedir. Ispanak içerdiği bu yüksek miktardaki klorofil ile doğal renk maddesi eldesi için iyi bir kaynak oluşturmaktadır.

4.2. Enkapsülasyon etkinliği sonuçları

Yapılan çalışmalarda aktif bileşenlerin enkapsülasyonu ile ısı, ışık, nem, oksijen gibi çevre koşullarından korunduğu belirtilmiştir. Hem aktif bileşen hem de duvar materyali için optimum koşullarda enkapsülasyon yapılmalıdır (Özkan ve Bilek, 2014). Enkapsülasyon etkinliği duvar materyalinin aktif bileşeni mikrokapsül içinde tutma potansiyelidir (Aydın ve Ünlüel, 2021). Bu nedenle gıdalara renklendirmek amacıyla katılan klorofil pigmentinin hem üretim aşamalarında hem de depolama aşamasında stabil kalmasını sağlamak amacıyla enkapsülasyon oldukça önem arz etmektedir.

Bu çalışmada ıspanaktan elde edilen ekstraktlara duvar materyali ilave edilerek liyofilizasyon yöntemiyle enkapsüle edilen toz örneklerin enkapsülasyon etkinliği belirlenmiştir. Çizelge 4.2’de duvar materyal olarak maltodekstrin (MD) kullanılarak ıspanak klorofillerinin enkapsüle edilmesi sonrasında elde edilen enkapsülasyon etkinliği sonucu gösterilmektedir.

Ispanak klorofillerinin MD ile enkapsüle edilmesi sonucu 0.05, 0.1 g ve 0.2 g olmak üzere farklı miktarlarda tartılan örneklerin enkapsülasyon etkinliği sırasıyla %94.12, 81.44 ve 86.58 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin ortalaması alınarak enkapsülasyon etkinliği %87.38 olarak belirlenmiştir.

Bilek ve Özkan (2018) yaptıkları bir çalışmada ıspanakta bulunan çinko-klorofil türevlerini peynir altı suyu proteini kullanarak emülsiyon/soğuk-tip jelleşme yöntemi ile enkapsüle etmişlerdir. %1, %5 ve %10 oranlarında Zn-klorofil türevleri içeren mikrokapsüllerden %1 oranında Zn-klorofil türevleri içeren mikrokapsüllerin kapsülleme verimliliği en yüksek %65.83 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar bu çalışmalarında %5 Zn-klorofil yüklemesi ile elde edilen mikrokapsüllerin 3 aylık depolama süresince renk ve toplam klorofil içeriği açısından en iyi sonuçları gösterdiğini belirtmişlerdir.

Agarry ve ark. (2022), soya proteini ve kazeini duvar materyalleri olarak kullanıp ıspanak klorofilini enkapsüle ettikleri çalışmada, enkapsülasyon verimliliğini sırasıyla %97.95 ve %96.21 olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca oda sıcaklığında 21 gün güneş ışığına

maruz kaldıktan sonra nanopartiküllerin klorofil tutma oranının %58.3-62.3 arasında değiştiğini, pH 2.5'te klorofil tutma oranı %59.4-69.5 civarlarında iken zayıf asit durumunda (pH 4.5 ve 6.5) klorofillerin neredeyse tamamının (%97.7-100) korunduğunu belirtmişlerdir.

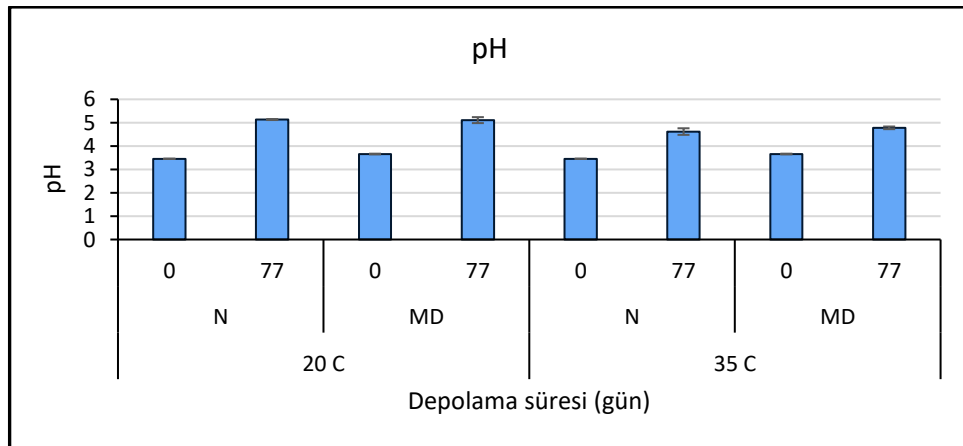
Çizelge 4.2. Ispanak klorofilinin Maltodekstrin (MD) ile enkapsülasyon etkinliği

Duvar Materyali	Enkapsülasyon Etkinliği (%)
Maltodekstrin	87.38±6.38

4.3. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlerinde pH ve titrasyon asitliği değerlerindeki değişim

Gıdaların lezzet dengesinin oluşmasında ve kalite algısı üzerinde asitliğin önemli rolü bulunmaktadır (Khan ve ark., 2010; Cemeroğlu, 2013). Bir gıda ürününün stabilitesini ve raf ömrünü ürünün asitliği temsil etmektedir.

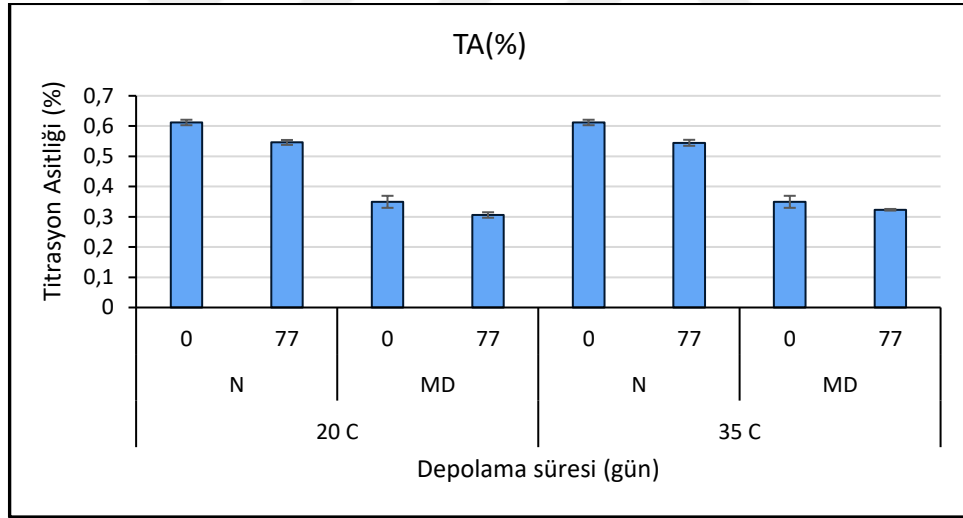
Şeker örneklerinde 20 ve 35 °C'de 77 gün depolama boyunca pH değerlerinde Çizelge 4.4 ve Şekil 4.1'de gösterildiği gibi önemli bir değişim gözlemlenmiştir. Örneklerin farklı sıcaklıklarda depolanmaları sonucunda pH ve titrasyon asitliği değerlerinde meydana gelen değişim Çizelge 4.4'te verilmiştir. En yüksek pH değeri 5.13 ile 20 °C'de 77. gün depolanan normal şeker örneklerinde tespit edilmiştir. Normal şeker örneklerinin 0. gün pH değeri 3.45 iken 77 gün depolama sonunda 20 °C'de 5.14'e yükseldiği, 35 °C'de ise 4.62'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Enkapsüle şeker örneklerinin ise pH değeri 0. gün 3.66 iken 77 gün depolama sonunda 20 °C'de 5.11'e yükseldiği, 35 °C'de ise 4.78'e yükseldiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin pH değerindeki değişim

Örneklerin titrasyon asitliği değerlerinin Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2’de gösterildiği üzere normal şeker örneklerinde ve enkapsüle şeker örneklerinde depolama sonunda azalma olduğu tespit edilmiştir. Normal şeker örneklerinin titrasyon asitliği değeri %0.611 iken 77 gün depolama sonunda %0.544’e düştüğü tespit edilmiştir. Enkapsüle şeker örneklerinin titrasyon asitliği değeri ise %0.349 iken 77 gün depolama sonunda %0.323’e düştüğü tespit edilmiştir.

Enkapsüle örneklerin pH ve titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.3’te verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre, örneklerin pH değerleri üzerine *sıcaklık*, *enkapsülasyon*, *depolama süresi* ve *sıcaklık x depolama süresi* etkileşimi faktörlerinin etkisi istatistiksel olarak önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur. Örneklerin titrasyon asitliği üzerine ise *enkapsülasyon* ve *depolama süresinin* etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu ($p < 0.01$) belirlenmiştir. Depolama sıcaklığının ise titrasyon asitliği üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemsiz ($p > 0.05$) olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin titrasyon asitliği (TA) değerindeki değişim

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin pH ve titrasyon asitliği değerlerine ait varyans analiz çizelgesi

Varyasyon Kaynağı	DF	pH		Titrasyon Asitliği	
		KO	F	KO	F
Sıcaklık (A)	1	0.1785	35.39*	0.000064	0.42
Enkapsülasyon (B)	1	0.0743	14.72*	0.243157	1610.02*
Depolama süresi (C)	1	7.3306	1453.39*	0.010292	68.15*
AxB	1	0.0086	1.7	0.000086	0.57

<i>AxC</i>	1	0.1785	35.39*	0.000064	0.42
<i>BxC</i>	1	0.0189	3.75	0.001003	6.64
<i>AxBxC</i>	1	0.0086	1.7	0.000086	0.57
Hata	8	0.005		0.000151	

*P<0.01

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin pH ve titrasyon asitliği (%) değerlerindeki değişime ait ortalama değerler

	pH	Titrasyon Asitliği (%)
Sıcaklık (A)		
20 °C	4.340±0.842a	0.4533±0.1379
35 °C	4.129±0.621b	0.4573±0.1325
Duvar Materyali (B)		
Normal (N)	4.166±0.787a	0.5786±0.0362a
Maltodekstrin (MD)	4.303±0.700b	0.3320±0.0227b
Depolama süresi (C)		
0. gün	3.5575±0.1099a	0.4806±0.1407a
77. gün	4.9113±0.2458b	0.4299±0.1236b
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)		
20 °C x N	4.295±0.970	0.5789±0.0387
20 °C x MD	4.385±0.840	0.3277±0.0281
35 °C x N	4.038±0.678	0.5782±0.0396
35 °C x MD	4.220±0.648	0.3363±0.0191
SıcaklıkxDepolama süresi (AxC)		
20 °C x 0.gün	3.5575±0.1187c	0.4806±0.1520
20 °C x 77.gün	5.1225±0.0759a	0.4259±0.1387
35 °C x 0.gün	3.5575±0.1187c	0.4806±0.1520
35 °C x 77.gün	4.7000±0.1275b	0.4339±0.1280
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)		
N x 0.gün	3.4550±0.00577	0.6118±0.0074
N x 77.gün	4.878±0.309	0.5453±0.0075
MD x 0.gün	3.6600±0.0115	0.3495±0.0162
MD x 77.gün	4.945±0.207	0.3146±0.0114
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)		
20 °C x N x 0.gün	3.4550±0.0071	0.61184±0.00905
20 °C x N x 77.gün	5.1350±0.0212	0.54592±0.00815
20 °C x MD x 0.gün	3.6600±0.0141	0.3495±0.0199
20 °C x MD x 77.gün	5.1100±0.1273	0.30592±0.00905
35 °C x N x 0.gün	3.4550±0.0071	0.61184±0.00905
35 °C x N x 77.gün	4.620±0.141	0.54464±0.00996
35 °C x MD x 0.gün	3.6600±0.0141	0.3495±0.0199
35 °C x MD x 77.gün	4.7800±0.0566	0.32320±0.00272

4.4. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemenin renk parametrelerindeki (L^* , a^* , b^* , C^* , h) değişim

Ispanak klorofillerinin yumuşak şekerlerdeki stabilitesi, depolama süresince klorofildeki kaybın izlenmesinin yanı sıra, şeker örneklerinde düzenli olarak renk ölçümleriyle de takip edilmiştir. Reflektans renk değerleri; L^* değeri parlaklık, a^* kırmızılık/yeşillik, b^* sarılık/mavilik, C^* renk doygunluğu, h değeri ise hunter renk skalasındaki açı değeri olarak ifade edilmektedir (Çoklar ve Akbulut, 2016). Bu renk ölçüm değerleri, insan gözünün algıladığı renk kavramıyla paralellik gösteren değerlerdir. Renk ölçümlerine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de verilmiştir. Bu değerlere göre farklı sıcaklıklarda depolanan şekerlerin renklerine genel olarak bakıldığında $-a^*$ değerinin azaldığı yani kırmızının payının azaldığı görülürken, L^* ve $+b^*$ değerlerinde de artış görülmüştür.

Toffee yumuşak şekerlerin renk parametrelerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.5 (L^* , a^* ve b^*) ve Çizelge 4.6’da (C^* ve hue) verilmektedir. Varyans analiz sonuçlarına göre L^* değeri üzerine *enkapsülasyon* ($p<0.01$), *depolama süresi* ($p<0.01$) ve *sıcaklık x depolama süresi* etkisi istatistiksel olarak önemli bulunurken, *sıcaklık* ve diğer etkileşimler önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). *Sıcaklığın etkisi* a^* , b^* ve h renk değerleri üzerinde, *enkapsülasyonun etkisi* a^* ($p<0.01$) ve h ($p<0.01$) değerleri üzerinde, *depolama süresi* a^* , b^* , C^* ve h değerleri üzerinde $p<0.01$ istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. *Sıcaklık x enkapsülasyon* etkisi a^* ve h üzerinde ($p<0.01$), *sıcaklık x depolama süresi* a^* , b^* , C^* ve h değerleri üzerinde ($p<0.01$), *enkapsülasyon x depolama süresi* etkisi a^* , C^* ($p<0.05$), b^* ve h ($p<0.01$) değerleri üzerinde ve üçlü etkileşim ise $A \times B \times C$ a^* ve h renk değerleri üzerinde etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin L^* renk değerindeki değişim Şekil 4.3’te verilmiştir. Enkapsüle edilmeyen normal şeker örneklerinde başlangıçta L^* değeri 70.07 iken enkapsüle örneklerde ortalama 72.02 olarak ölçülmüştür. 77 gün boyunca 20 ve 35 °C’de depolanan şeker örneklerinin L^* değerlerinde dalgalanmalar gözlemlenirken genel olarak sıcaklık ve depolama süresi arttıkça L^* değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. L^* değerleri depolama süresince 20 °C’de depolanan normal şeker örneklerinde 64.22-80.49 aralığında, 35 °C’de depolanan normal şeker örneklerinde ise 65.54-80.59 aralığında tespit edilmiştir. Enkapsüle örneklerde ise 20 °C’de depolanan şeker örnekleri

rinin L^* değerleri 68.79-81.79 aralığındayken 35 °C’de depolanan enkapsüle şeker örneklerinde 68.46-82.15 aralığında olduğu belirlenmiştir. Örneklerin L^* değerlerindeki azalma rengin koyulaştığını göstermektedir.

Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin $-a^*$ renk değerindeki değişim Şekil 4.4’te verilmiştir. Enkapsüle edilemeyen klorofil ekstraktları kullanılmış olan şeker örneklerinde 20 °C’de depolamanın başlangıcında $-a^*$ değeri 1.72 iken bu değer depolamanın sonunda (77. günde) 3.22’ye, b^* renk değeri 4.43’ten 16.59’a, C^* değeri 4.75’ten 16.90’a yükselirken *hue* değeri 111.17’den 100.96’ya düşmüştür. Enkapsüle edilen klorofil ekstraktları kullanılmış şeker örneklerinde ise 20 °C’de depolama boyunca $-a^*$ değeri 2.06’dan 4.51’e, b^* değeri 5.51’den 15.27’e, C^* değeri 5.88’den 15.92’ye yükselirken *hue* değeri 110.46’dan 106.46’ya düştüğü görülmektedir. Normal şeker örneklerinde 35 °C’de depolama ile $-a^*$ değeri 1.71’den 0.63’e ve *h* değeri 110.78’den 92.26’ya düşerken b^* ve C^* değerlerinde ise artışlar görülmüştür. Benzer durum MD ile enkapsüle edilmiş klorofil ekstraktları kullanılan şekerlemelerde belirlenmiştir. 20 ve 35 °C’de 77 gün boyunca depolanan şeker örneklerinin a^* değerlerinde sıcaklık ve depolama süresi arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisinin şeker örneklerinin a^* değerlerindeki değişimde önemli derecede etkili olduğu, sıcaklık artışıyla ve depolama süresinin uzamasıyla birlikte örneklerin tamamında genel olarak a^* değerlerinde azalma belirlenmiştir. Renk parametrelerinden özellikle a^* değerlerindeki azalma depolama süresinin ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak klorofillerin degradasyona uğramasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin b^* renk değerindeki değişim Şekil 4.5’te verilmiştir. Sıcaklığın etkisinin şeker örneklerinin b^* değerlerindeki değişimde önemli derecede etkili olduğu, sıcaklık artışıyla ve depolama süresinin uzamasıyla genel olarak b^* değerlerinde artış belirlenmiştir. Klorofil molekülü sıcaklığın etkisiyle feofitinasyon sonucunda mavi yeşil renkli klorofil a’dan gri renkli feofitin a, sarı yeşil renkli klorofil b’den ise kahverengi renkli feofitin b oluşmaktadır (Mínguez Mosquera ve ark., 2005; Kırca ve ark., 2006).

20 ve 35 °C’de 77 gün boyunca depolanan şeker örneklerinin C^* değerlerinde dalgalanmalar olsa da sıcaklık ve depolama süresi arttıkça genel olarak artış belirlenmiştir. Depolama süresinin ve sıcaklığın artmasıyla şeker örneklerinde *h* değerleri genel olarak azalmıştır.

Çizelge 4.5. CIE Lab renk parametrelerinden L^* , a^* ve b^* değerlerine ait varyans analiz çizelgesi

Varyasyon Kaynağı	DF	L^*		a^*		b^*	
		MS	F	MS	F	MS	F
Sıcaklık (A)	1	0.809	0.3	54.5223	2112.86*	3.576	10.12*
Enkapsülasyon (B)	1	38.318	14.02*	5.0126	194.25*	0.026	0.07
Depolama süresi (C)	4	261.233	95.61*	1.9023	73.72*	218.846	619.39*
AxB	1	1.743	0.64	0.9242	35.81*	0.01	0.03
AxC	4	9.764	3.57**	3.8292	148.39*	2.156	6.1*
BxC	4	1.474	0.54	0.101	3.91**	1.732	4.9*
AxBxC	4	4.847	1.77	0.1187	4.6*	0.165	0.47
Hata	20	2.732		0.0258		0.353	

*P<0.01; **p<0.05

Çizelge 4.6. CIE Lab renk parametrelerinden C^* ve *hue angle* (h) değerlerine ait varyans analiz çizelgesi

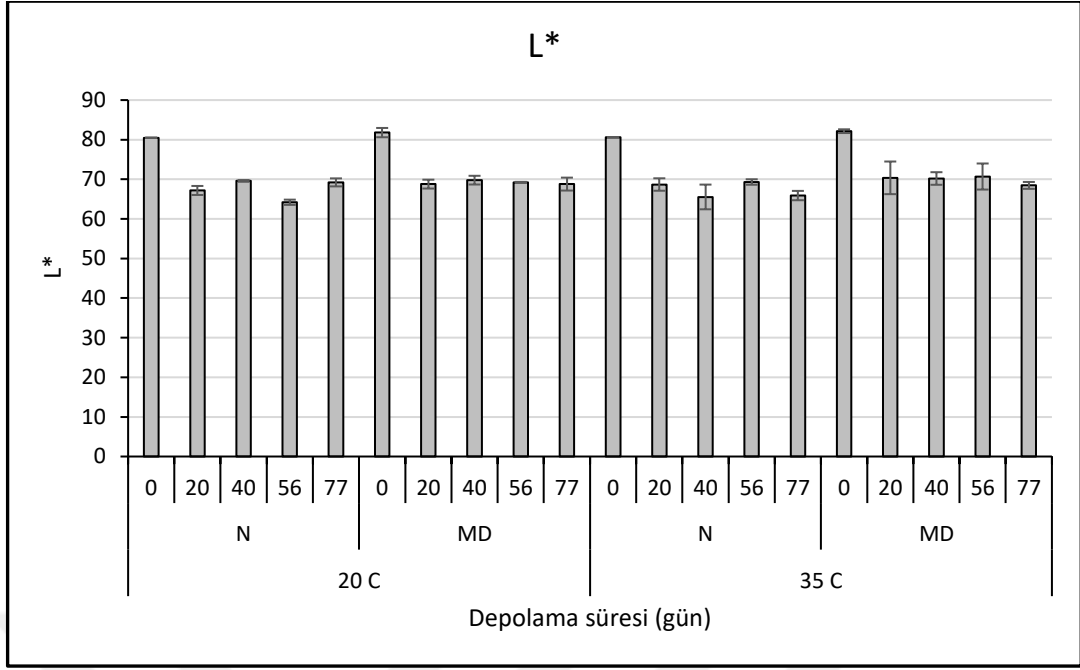
Varyasyon Kaynağı	DF	C^*		<i>Hue angle</i> (h)	
		MS	F	MS	F
Sıcaklık (A)	1	0.42	1.15	675.437	3200.4*
Enkapsülasyon (B)	1	0.369	1.01	43.953	208.26*
Depolama süresi (C)	4	217.277	596.65*	216.128	1024.07*
AxB	1	0.188	0.52	10.353	49.06*
AxC	4	2.046	5.62*	43.076	204.1*
BxC	4	1.525	4.19**	5.724	27.12*
AxBxC	4	0.187	0.51	2.181	10.34*
Hata	20	0.364		0.211	

*P<0.01; **p<0.05

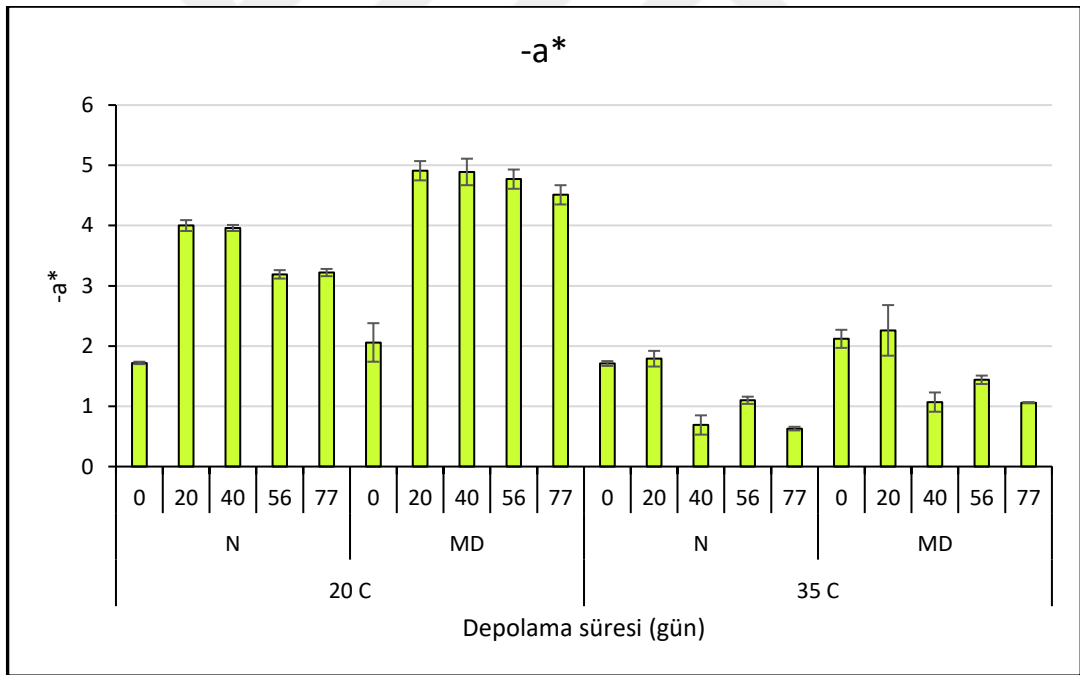
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin renk parametrelerinden L^* , a^* ve b^* değerlerindeki değişime ait ortalama değerler

	L^*	a^*	b^*
Sıcaklık (A)			
20 °C	70.90±5.54	-3.72±1.13a	14.01±4.72a
35 °C	71.12±5.72	-1.39±0.57b	14.61±5.00b
Duvar Materyali (B)			
Normal (N)	70.07±5.73a	-2.20±1.26a	14.29±5.11
Maltodekstrin (MD)	72.02±5.34b	-2.91±1.62b	14.34±4.62
Depolama süresi (C)			
0. gün	81.25±0.92a	-1.90±0.24c	5.02±0.71b
20. gün	68.75±2.14b	-3.24±1.37a	17.36±0.99a
40. gün	68.77±2.45b	-2.65±1.94b	17.02±0.46a
56. gün	68.36±2.94b	-2.63±1.57b	16.37±1.32a
77. gün	68.09±1.66b	-2.35±1.70b	15.79±0.64a
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)			
20 °C x N	70.13±5.84	-3.21±0.87ab	13.97±5.07
20 °C x MD	71.67±5.41	-4.23±1.17b	14.03±4.62
35 °C x N	70.00±5.93	-1.18±0.52a	14.60±5.40
35 °C x MD	72.37±5.54	-1.59±0.56a	14.62±4.86
SıcaklıkxDepolama süresi (AxC)			
20 °C x 0.gün	81.14±1.01a	-1.89±0.27c	4.97±0.83e
20 °C x 20.gün	67.98±1.31b	-4.45±0.54f	16.69±0.79abcd
20 °C x 40.gün	69.68±0.66b	-4.42±0.55ef	17.13±0.22abc

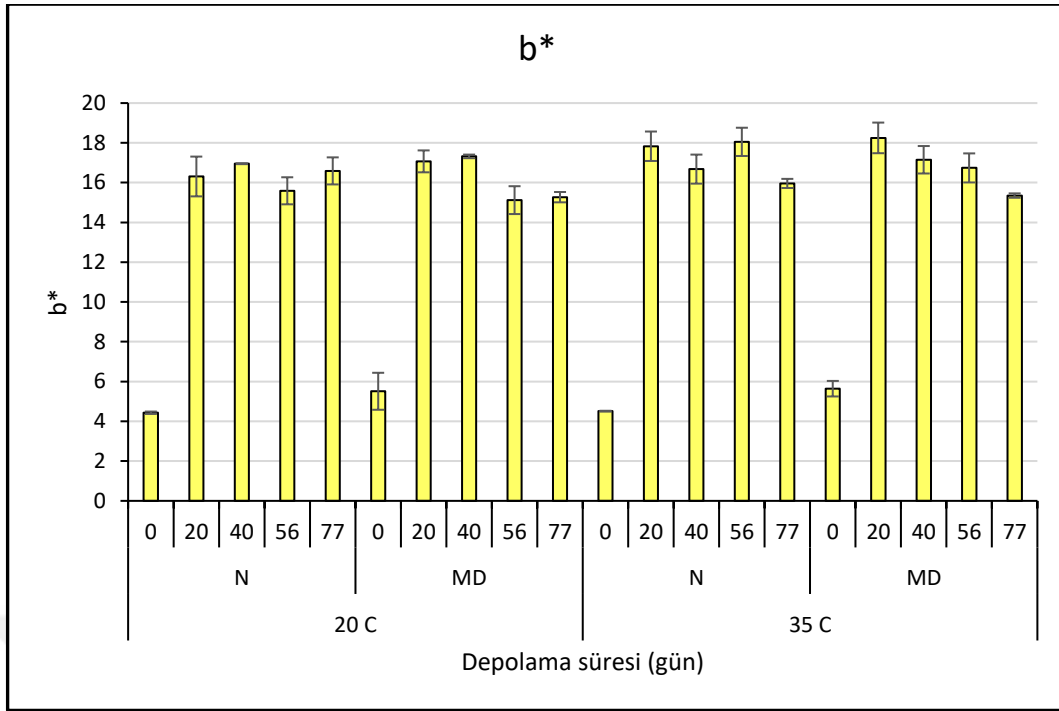
20 °C x 56.gün	66.71±2.93b	-3.98±0.92de	15.35±0.63d
20 °C x 77.gün	69.00±1.14b	-3.91±0.75d	15.93±0.87bcd
35 °C x 0.gün	81.37±0.94a	-1.91±0.25c	5.07±0.69e
35 °C x 20.gün	69.53±2.72b	-2.02±0.37c	18.04±0.66a
35 °C x 40.gün	67.87±3.37b	-0.88±0.26a	16.91±0.64abcd
35 °C x 56.gün	70.00±2.10b	-1.27±0.20b	17.39±0.96ab
35 °C x 77.gün	67.17±1.71b	-0.84±0.25a	15.68±0.38cd
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)			
N x 0.gün	80.54±0.07	-1.71±0.03a	4.47±0.06d
N x 20.gün	67.93±1.42	-2.89±1.28c	17.07±1.13ab
N x 40.gün	67.56±2.95	-2.32±1.89b	16.81±0.45abc
N x 56.gün	66.75±3.00	-2.15±1.21ab	16.82±1.53abc
N x 77.gün	67.55±2.12	-1.92±1.49ab	16.28±0.55abc
MD x 0.gün	81.97±0.76	-2.09±0.21ab	5.57±0.59d
MD x 20.gün	69.57±2.63	-3.58±1.55d	17.66±0.87a
MD x 40.gün	69.99±1.14	-2.98±2.21c	17.23±0.41ab
MD x 56.gün	69.96±2.08	-3.11±1.93c	15.93±1.10bc
MD x 77.gün	68.62±1.09	-2.78±2.00c	15.31±0.17c
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)			
20 °C x N x 0.gün	80.49±0.02	-1.72±0.02cd	4.43±0.06
20 °C x N x 20.gün	67.18±1.14	-4.00±0.09g	16.31±1.00
20 °C x N x 40.gün	69.59±0.21	-3.96±0.05g	16.95±0.02
20 °C x N x 56.gün	64.20±0.66	-3.19±0.07f	15.59±0.68
20 °C x N x 77.gün	69.22±1.01	-3.22±0.06f	16.59±0.68
20 °C x MD x 0.gün	81.79±1.17	-2.06±0.32de	5.51±0.93
20 °C x MD x 20.gün	68.78±1.12	-4.91±0.16h	17.07±0.55
20 °C x MD x 40.gün	69.78±1.10	-4.89±0.22h	17.32±0.09
20 °C x MD x 56.gün	69.23±0.12	-4.77±0.16h	15.12±0.70
20 °C x MD x 77.gün	68.79±1.63	-4.51±0.16h	15.27±0.26
35 °C x N x 0.gün	80.59±0.08	-1.71±0.04cd	4.51±0.02
35 °C x N x 20.gün	68.68±1.57	-1.79±0.13cd	17.83±0.74
35 °C x N x 40.gün	65.54±3.12	-0.69±0.16a	16.68±0.73
35 °C x N x 56.gün	69.31±0.69	-1.10±0.06b	18.05±0.71
35 °C x N x 77.gün	65.89±1.18	-0.63±0.03a	15.96±0.23
35 °C x MD x 0.gün	82.15±0.47	-2.12±0.15de	5.64±0.39
35 °C x MD x 20.gün	70.37±4.12	-2.26±0.42e	18.25±0.77
35 °C x MD x 40.gün	70.20±1.59	-1.07±0.16b	17.15±0.69
35 °C x MD x 56.gün	70.70±3.29	-1.44±0.07bc	16.74±0.73
35 °C x MD x 77.gün	68.46±0.87	-1.06±0.01b	15.35±0.11



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin L^* renk değerindeki değişim



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin $-a^*$ renk değerindeki değişim

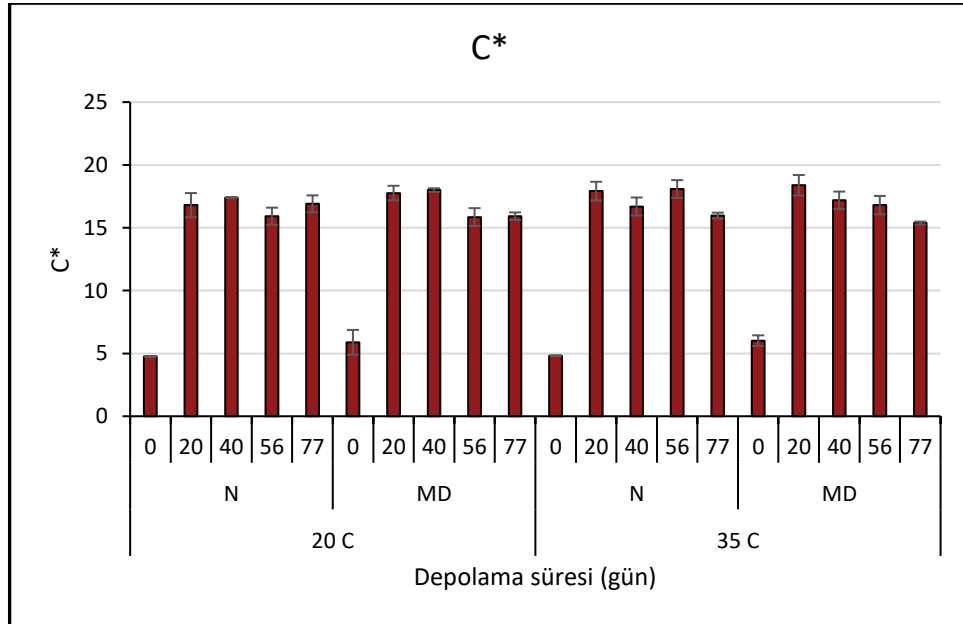


Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin b^* renk değerindeki değişim

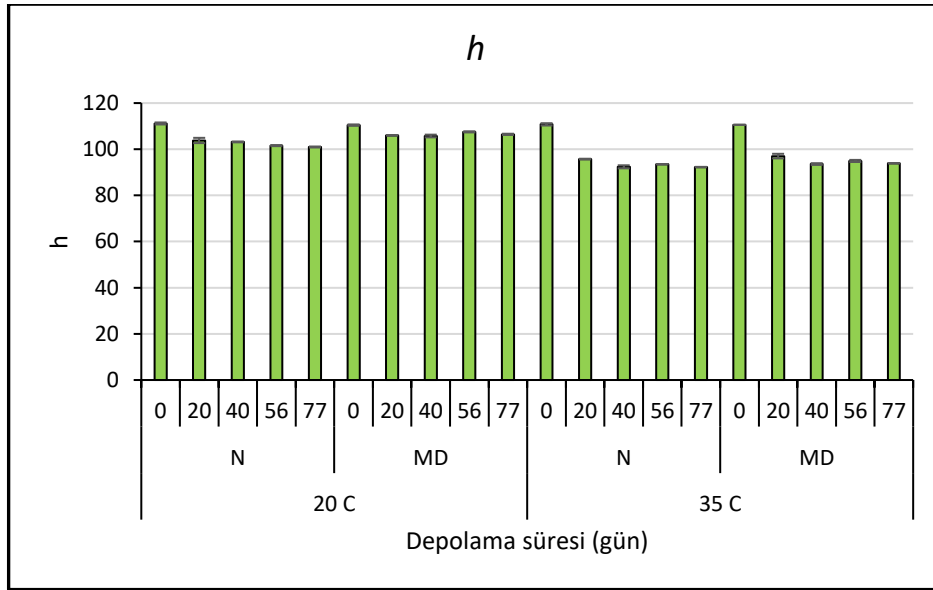
Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin renk parametrelerinden C^* ve h değerlerindeki değişime ait ortalama değerler

	C^*	h
Sıcaklık (A)		
20 °C	14.52±4.81	105.68±3.36a
35 °C	14.72±4.88	97.46±6.93b
Duvar Materyali (B)		
Normal (N)	14.52±5.06	100.53±6.85a
Maltodekstrin (MD)	14.72±4.62	102.62±6.76b
Depolama süresi (C)		
0. gün	5.37±0.75b	110.74±0.40a
20. gün	17.71±0.86a	110.65±4.70a
40. gün	17.32±0.63a	98.71±6.24b
56. gün	16.66±1.10a	99.38±5.99b
77. gün	16.04±0.66a	98.40±6.08b
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)		
20 °C x N	14.35±5.11	104.13±3.89a
20 °C x MD	14.68±4.76	107.24±1.83a
35 °C x N	14.69±5.29	96.93±7.42b
35 °C x MD	15.75±4.73	98.00±6.75b
SıcaklıkxDepolama süresi (AxC)		
20 °C x 0.gün	5.32±0.87e	110.81±0.51a
20 °C x 20.gün	17.28±0.85abcd	104.91±1.45b
20 °C x 40.gün	17.70±0.36ab	104.44±1.54b
20 °C x 56.gün	15.88±0.57cd	104.54±3.44b
20 °C x 77.gün	16.41±0.71bcd	103.71±3.18b
35 °C x 0.gün	5.42±0.73e	110.67±0.32a
35 °C x 20.gün	18.15±0.69a	96.38±0.95c
35 °C x 40.gün	16.93±0.64abcd	92.97±0.82d
35 °C x 56.gün	17.44±0.95abc	94.21±0.88d
35 °C x 77.gün	15.68±0.37d	93.09±0.96d
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)		

N x 0.gün	4.79±0.05d	110.97±0.45a
N x 20.gün	17.36±0.95abc	99.76±4.70d
N x 40.gün	17.04±0.58abc	97.76±6.23e
N x 56.gün	17.00±1.37abc	97.53±4.67e
N x 77.gün	16.44±0.68abc	96.61±5.02e
MD x 0.gün	5.95±0.63d	110.51±0.18a
MD x 20.gün	18.07±0.68a	101.53±5.23b
MD x 40.gün	17.59±0.63ab	99.66±7.04d
MD x 56.gün	16.32±0.81bc	101.23±7.27bc
MD x 77.gün	15.65±0.36c	100.19±7.24cd
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)		
20 °C x N x 0.gün	4.75±0.04	111.17±0.44a
20 °C x N x 20.gün	16.80±0.96	103.80±1.14d
20 °C x N x 40.gün	17.40±0.04	103.14±0.16d
20 °C x N x 56.gün	15.92±0.68	101.57±0.23e
20 °C x N x 77.gün	16.90±0.68	100.96±0.21e
20 °C x MD x 0.gün	5.88±0.99	110.46±0.29a
20 °C x MD x 20.gün	17.76±0.58	106.03±0.01c
20 °C x MD x 40.gün	18.00±0.14	105.74±0.59c
20 °C x MD x 56.gün	15.85±0.71	107.52±0.24b
20 °C x MD x 77.gün	15.92±0.30	106.46±0.26bc
35 °C x N x 0.gün	4.82±0.00	110.78±0.50a
35 °C x N x 20.gün	17.92±0.74	95.73±0.16g
35 °C x N x 40.gün	16.69±0.72	92.38±0.66jk
35 °C x N x 56.gün	18.08±0.71	93.49±0.06ijk
35 °C x N x 77.gün	15.97±0.23	92.26±0.10k
35 °C x MD x 0.gün	6.02±0.42	110.57±0.06a
35 °C x MD x 20.gün	18.38±0.82	97.03±0.99f
35 °C x MD x 40.gün	17.18±0.70	93.57±0.37ij
35 °C x MD x 56.gün	16.80±0.73	94.93±0.45gh
35 °C x MD x 77.gün	15.38±0.11	93.92±0.00hi



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin C* renk değerindeki değişim



Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin hue (h) renk değerindeki değişim

4.5. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemedeki klorofildeki değişim

Örneklerin toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir. Varyans analiz sonuçlarına göre *depolama süresi*, *enkapsülasyon* ve bunların etkileşimi toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b değerleri üzerine etkisi istatistiksel bakımdan önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur. Ayrıca *sıcaklık*, *sıcaklık x enkapsülasyon*, *sıcaklık x depolama süresi* ve *sıcaklık x enkapsülasyon x depolama süresi* etkileşimlerinin etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p > 0.05$) belirlenmiştir. *Depolama sıcaklığının* bu değerler üzerine etkisi istatistik açıdan önemsiz bulunmuştur.

Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle şeker örneklerinin ve normal şeker örneklerinin klorofil miktarındaki değişim Çizelge 4.10’da ve Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10’da gösterilmektedir. Genel olarak 20 ve 35 °C’deki depolanan tüm örneklerin toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Normal şeker örneklerinin 20 ve 35 °C’deki toplam klorofil değerleri sırasıyla 245.14-73.14 ve 245.14-65.24 mg/kg aralığındayken, enkapsüle şeker örneklerinin değerleri sırasıyla 29.38-18.28 ve 29.38-17.11 mg/kg olarak belirlenmiştir. Normal şeker örneklerinin 20 ve 35 °C’deki klorofil a değerleri sırasıyla 188.36-68.08 ve 194.80-62.07 mg/kg aralığındayken, enkapsüle şeker örneklerinin değerleri sırasıyla 21.84-17.67 ve 21.84-15.65 mg/kg olarak belirlenmiştir. Normal şeker örneklerinin 20 ve 35 °C’deki klorofil b değerleri sırasıyla

56.78-5.064 ve 50.35-3.175 mg/kg aralığındayken enkapsüle şeker örneklerinin değerleri sırasıyla 7.546-0.606 ve 7.546-1.458 mg/kg olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.10'da yer alan Duncan Çoklu Karşılaştırma sonuçları incelendiğinde, normal şeker örneklerinin toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b değerlerindeki azalma enkapsüle örneklerden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca örneklerdeki toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b miktarlarının depolama boyunca azaldığı ve en çok toplam klorofil miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir. Enkapsüle şeker örneklerinde bu değerlerdeki azalma istatistik olarak önemsiz ($p>0.05$) bulunmuştur. Dolayısıyla enkapsülasyonun şeker örneklerindeki toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b değerlerini önemli ölçüde koruduğu ve örneklerin stabilitesini artırdığı anlaşılmaktadır.

Klorofil molekülünün yapısında bulunan Mg^{+2} iyonunun, ısı ve asit etkisiyle iki tane H^+ iyonu ile yer değiştirmesi sonucu feofitinazasyon adı verilen dönüşüm gerçekleşmektedir. Feofitinazasyon sonucunda mavi yeşil renkli klorofil a'dan gri renkli feofitin a, sarı yeşil renkli klorofil b'den ise kahverengi renkli feofitin b oluşmaktadır (Roca ve Mínguez-Mosquera, 2003).

Çizelge 4.9. Klorofil değerlerine ait varyans analiz çizelgesi

Varyasyon kaynağı	Toplam Klorofil			Klorofil a		Klorofil b	
	DF	MS	F	MS	F	MS	F
Sıcaklık (A)	1	43	0.49	20.1	0.29	4.28	0.08
Enkapsülasyon (B)	1	122694	1393.78*	69009.2	1009.99*	7670.36	149.56*
Depolama süresi (C)	4	12067	137.08*	6025.6	88.19*	1415.47	27.6*
AxB	1	29	0.33	0.1	0	31.88	0.62
AxC	4	6	0.07	174.3	2.55	144.95	2.83
BxC	4	9463	107.5*	5273.3	77.18*	974.67	19.01*
AxBxC	4	3	0.03	176.1	2.58	169.41	3.3
Hata	20	88		68.3		51.28	

* $p<0.05$

Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin klorofil değerlerindeki değişime ait ortalama değerler

	Toplam Klorofil (mg/kg)	Klorofil a (mg/kg)	Klorofil b (mg/kg)
Sıcaklık (A)			
20 °C	79.42±74.4	61.50±53.60	17.93±24.51
35 °C	77.35±74.5	60.08±57.30	17.27±20.68
Duvar Materyali (B)			
Normal (N)	133.77±67.9a	102.32±50.20a	31.45±24.93a
Maltodekstrin (MD)	23.00±4.32b	19.25±2.18b	3.751±2.933b
Depolama süresi (C)			
0. gün	137.26±115.5a	106.71±91.10a	30.55±24.97a

20. gün	95.15±75.3b	65.23±50.00b	29.92±28.6a
40. gün	68.94±51.1c	49.05±33.80bc	19.89±22.94ab
56. gün	47.14±28.6c	42.08±25.55bc	5.058±3.140b
77. gün	43.44±27.74c	40.87±26.00c	2.576±2.019b
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)			
20 °C x N	135.66±68.10	102.99±47.30	32.67±27.89
20 °C x MD	23.19±4.12	20.01±1.86	3.185±2.858
35 °C x N	131.89±71.40	101.66±55.50	30.23±22.82
35 °C x MD	22.82±4.71	18.50±2.30	4.316±3.046
SıcaklıkxDepolama süresi (AxC)			
20 °C x 0.gün	137.26±124.70	105.10±96.70	32.16±28.80
20 °C x 20.gün	95.64±81.40	59.88±44.10	35.75±37.72
20 °C x 40.gün	70.20±55.70	56.33±42.20	13.87±17.05
20 °C x 56.gün	48.31±31.90	43.30±28.30	5.010±3.608
20 °C x 77.gün	45.71±31.70	42.88±29.10	2.835±2.686
35 °C x 0.gün	137.26±124.68	108.32±100.02	28.95±24.85
35 °C x 20.gün	94.66±81.15	70.58±61.70	24.08±20.04
35 °C x 40.gün	67.69±54.67	41.78±27.29	25.91±29.01
35 °C x 56.gün	45.97±29.78	40.86±26.76	5.106±3.156
35 °C x 77.gün	41.18±27.77	38.86±26.78	2.317±1.445
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)			
N x 0.gün	245.14±9.13a	191.58±12.32a	53.56±5.63a
N x 20.gün	164.70±17.86b	110.05±21.78b	54.66±16.69a
N x 40.gün	116.08±12.99c	79.03±16.37c	67.05±21.00a
N x 56.gün	73.74±4.44d	65.90±3.14c	7.842±1.462b
N x 77.gün	69.19±4.97d	65.07±3.71c	4.120±1.342b
MD x 0.gün	29.38±1.65e	21.84±1.78d	7.546±3.420b
MD x 20.gün	25.59±0.79e	20.41±1.49d	5.175±1.901b
MD x 40.gün	21.81±0.80e	19.08±1.21d	2.727±1.241b
MD x 56.gün	20.54±0.51e	18.27±0.72d	2.274±0.438b
MD x 77.gün	17.70±1.71e	16.66±1.28d	1.032±1.165b
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)			
20 °C x N x 0.gün	245.14±11.8	188.36±18.20	56.78±7.02
20 °C x N x 20.gün	165.99±9.08	98.09±2.46	67.91±11.54
20 °C x N x 40.gün	118.15±10.59	92.65±7.60	25.50±18.2
20 °C x N x 56.gün	75.86±2.96	67.77±1.82	8.083±1.137
20 °C x N x 77.gün	73.14±3.37	68.08±2.08	5.064±1.291
20 °C x MD x 0.gün	29.38±1.80	21.84±2.18	7.546±3.980
20 °C x MD x 20.gün	25.28±1.22	21.68±0.31	3.601±0.910
20 °C x MD x 40.gün	22.25±0.51	20.01±0.24	2.237±0.263
20 °C x MD x 56.gün	20.77±0.57	18.83±0.54	1.938±0.026
20 °C x MD x 77.gün	18.28±0.76	17.67±0.31	0.606±0.448
35 °C x N x 0.gün	245.14±11.18	194.80±9.10	50.35±2.08
35 °C x N x 20.gün	163.42±29.50	122.01±29.2	41.40±0.26
35 °C x N x 40.gün	114.01±19.40	65.41±1.96	48.61±21.40
35 °C x N x 56.gün	71.62±5.70	64.02±3.49	7.602±2.210
35 °C x N x 77.gün	65.24±0.57	62.07±0.98	3.175±0.412
35 °C x MD x 0.gün	29.38±2.21	21.84±2.18	7.546±4.390
35 °C x MD x 20.gün	25.9±0.12	19.15±0.43	6.749±0.313
35 °C x MD x 40.gün	21.37±0.95	18.15±0.94	3.218±1.900
35 °C x MD x 56.gün	20.32±0.51	17.71±0.16	2.610±0.351
35 °C x MD x 77.gün	17.11±2.61	15.65±0.84	1.458±1.770

Isı bitkilerden asitlerin serbest bırakılmasına ve böylece pH değerinin düşmesine neden olur. Ayrıca klorofil molekülünden magnezyumu elemine ederek feofitin olarak bilinen yeşil renkli pigmentte artış gözlenir (Keçebaş, 2007). Yeşil renkli sebzelerde uygulanan ısı işlem sırasında rengin korunabilmesi amacıyla ortama $MgCO_3$ ilave edilerek

pH değeri 8.5'e yükseltilmesiyle işlem sırasında feofitin oluşumunu engellediği ileri sürülmüştür. Ancak bu yöntemle feofitin oluşumunun sadece ısı işlem sonuna kadar engellendiği, depolama süresince klorofilin feofitinlere dönüştüğü saptanmıştır (Clydesdale ve Francis, 1968).

Yeşil sebzelerdeki klorofil kaybını önlemek üzere yapılmış bir çalışmada, sebzeler 68-69 °C'deki su içinde 30 dakika bekletilerek, klorofillerin daha stabil olduğu düşünülen yeşil renkli klorofillidlere dönüştürülmesi sağlanmıştır (Clydesdale ve Francis, 1968). Ancak yapılan çalışmalarla birlikte klorofillidlerin klorofillerden daha az stabil bileşikler olduğu belirlenmiştir (Canjura ve ark., 1991).

Bu konuda yapılmış bir çalışmada, pandan yaprakları pH 5'te 300 ppm ZnCl₂ ile 110 °C'de 15 dk. reaksiyona tabi tutulmuş ve bu işlem sonucunda Zn-feofitin ve Zn-pirofeofitin pigmentleri elde edilmiştir. Elde edilen bu Zn-klorofil türevlerinin, Zn ilave edilmeyen örneklerle göre daha yeşil ve stabil olduğu ayrıca daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip oldukları sonucuna varılmıştır (Senklang ve Anprung, 2010).

Bu yöntemlerin yanı sıra uygulanan başka bir yöntem porfirin halkasındaki magnezyum iyonunun çinko veya bakır gibi iki değerlikli katyonlarla yer değiştirmesidir (Humphrey, 1980; Senklang ve Anprung, 2010). Bakır türevlerinin oluşumu çinkoya göre daha kolay olmasına rağmen bakır iyonunun toksisitesi nedeniyle bu amaçla çinkonun kullanımı daha fazla tercih edilmektedir (Humphrey, 1980; LaBorde ve von Elbe, 1994; Senklang ve Anprung, 2010). Bu kararlı yapıdaki türevler, doğal klorofil gibi yeşil renkli olmaktadır. Ayrıca asit ve ısıya karşı daha kararlı olmakta ve antioksidan olarak daha etkili bir davranış göstermektedir (Tonucci ve Von Elbe, 1992).

Sebzelerde başlıca a ve b izomerik formları gösteren klorofil, sebzelerde yeşil renkten sorumlu başlıca faktördür. Hidrojen tarafından klorofil molekülünün merkezindeki magnezyum atomunun kullanılmasıyla feofitin oluşumundan dolayı, ısı işlem sırasında klorofil yıkımı ürün içinde parlak yeşilden zeytin kahverengisine renk değişimlerine neden olur (Sanjuán ve ark., 2000).

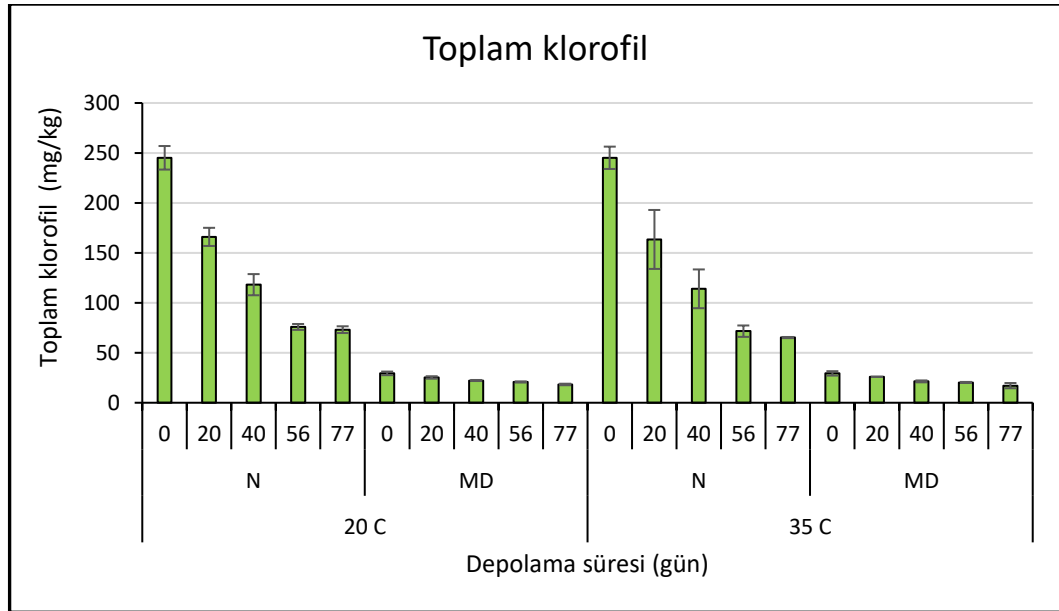
Faboya (1985) Nijerya'da tüketilen 5 yeşil yapraklı sebzelerin klorofil içeriklerini araştırmıştır. Bunların *Vernonia Amygdalina*'da %0.137, *Talinum Triangulare*'da %0.038 oranlarında klorofil a içerdiklerini ve toplam klorofilin %68-75'ini oluşturduklarını bulmuşlardır. Yaprakların sıcaklığını 100 °C'ye getirerek toplam klorofilin en az %56'sı kaybolmuştur, kayıpların oranı başlangıç toplam klorofil içeriği ile azalmıştır. Yapraklar kaynayan suda daldırma yoluyla haşlandığında, büyük oranda klorofil kaybı göstermiştir. pH 6'ya ayarlandığında kayıplar azaltılmıştır.

Isıtma işlemi sırasında yeşil yapraklı sebzelerden klorofil kaybının büyük bir bölümü klorofilaz aktivitesinden dolayıdır. Yumuşayan sebzenin pH'sı 6.5 civarındadır. Bu pH'da klorofilin feofitine dönüşüm oranının diğer pH'lardakinden daha düşük olduğu düşünülmektedir. Sebzelerin daha düşük pH değerlerindeki halinde, klorofilin feofitine dönüşümünü geciktirmek için alkali maddeleri kullanılmalıdır (Faboya, 1985).

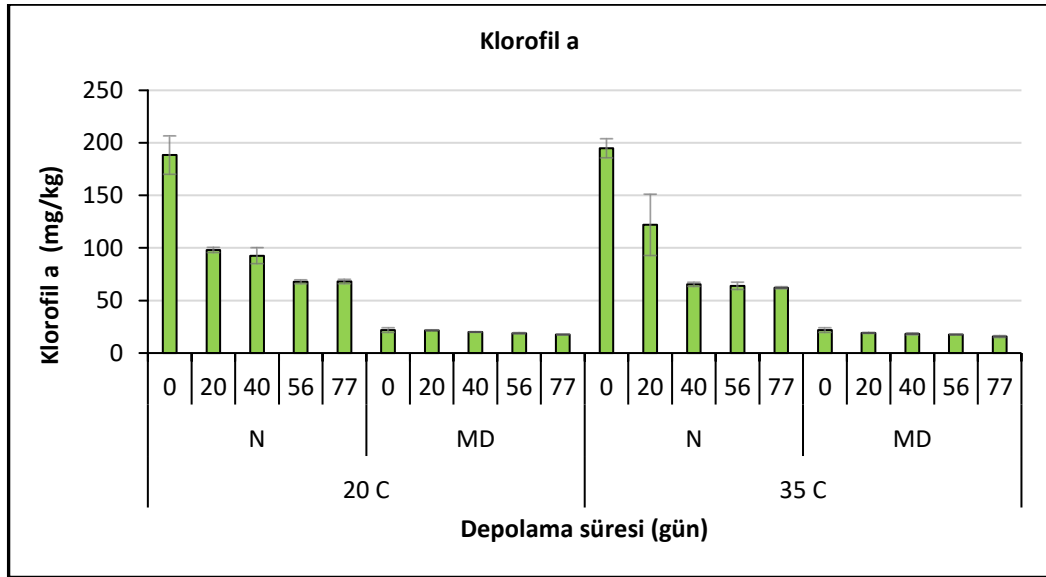
Yüksek depolama sıcaklıklarında klorofil ve renk kaybı başlıca feofitizasyona yorumlanır. Daha düşük depolama sıcaklıklarında renk, metal-klorofil bileşenlerinin oluşumu tarafından dengede tutulur. Bu yüzden yeşil fasulyenin renk ve klorofil içeriği dondurarak depolama sırasında bozulmasına rağmen ve klorofil içeriğinin başlangıç canlı yeşil renkle ilgili olmasına rağmen klorofil içeriği renk bozulmasının güvenilir bir tahminini vermemektedir (Martins ve Silva, 2002).

Klorofil a'nın parçalanma hızının klorofil b'ye göre 2.5 kat fazla olduğu bulunmuştur. Fakat kaynaklarda 2-10 kat olarak değişen bilgiler verilmektedir (Schwartz ve Von Elbe, 1983).

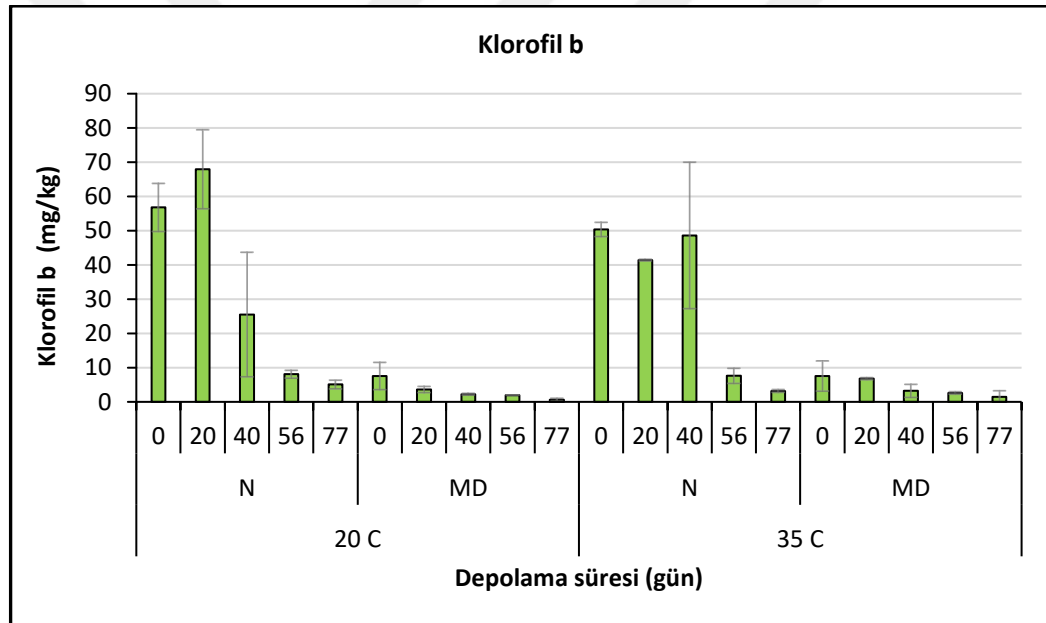
Canjura ve ark. (1991) yaptıkları bir çalışmada, ıspanak püresinde klorofil a ve b için 100-145 °C'de 2-25 dk. arasında değişen sürelerde ısı parçalanma gözlenmiştir. Aktivasyon enerjileri klorofil a için 15 kcal/mol, b için 22 kcal/mol'dür.



Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin toplam klorofil miktarındaki değişim



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin klorofil a miktarındaki değişim



Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin klorofil b miktarındaki değişim

4.6. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemedeki toplam karotenoid düzeyindeki değişim

Toffe yumuşak şeker örneklerin toplam karotenoid değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir. Varyans analiz sonuçlarına göre *depolama süresi*, *enkapsülasyon*, *sıcaklık* ve bunların tüm interaksiyonları toplam karotenoid değerleri üzerine etkisi istatistiksel bakımdan önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur.

Toffee yumuşak şekerlerin toplam karotenoid miktarlarındaki değişim üzerine sıcaklığın, enkapsülasyonun ve depolama süresinin etkisini gösteren ortalama değerler Çizelge 4.12 ve Şekil 4.11’de gösterilmektedir.

20 °C’de depolanan normal şeker örneklerindeki toplam karotenoid 64.02-14.89 mg/kg aralığında iken 35 °C’de depolanan normal şeker örneklerindeki toplam karotenoid 64.02-12.00 mg/kg aralığında belirlenmiştir. 20 °C’de depolanan enkapsüle şeker örneklerindeki toplam karotenoid 5.41-3.24 mg/kg aralığında iken 35 °C’de depolanan enkapsüle şeker örneklerindeki toplam karotenoid 5.41-2.81 mg/kg aralığında belirlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde depolama süresi ve sıcaklığı arttıkça normal şeker örneklerinde azalma görülürken enkapsüle şeker örneklerinin diğer örneklere göre toplam karotenoid miktarının korunduğu ve stabil olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 4.12’de yer alan Duncan Çoklu Karşılaştırma sonuçları incelendiğinde, normal şeker örneklerinin toplam karotenoid değerlerindeki azalma enkapsüle örneklerden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca örneklerdeki toplam karotenoid miktarlarının depolama boyunca azaldığı tespit edilmiştir. Enkapsüle şeker örneklerinde bu değerlerdeki azalma istatistik olarak önemsiz ($p>0.05$) bulunmuştur. Dolayısıyla enkapsülasyonun şeker örneklerindeki toplam karotenoid değerlerini önemli ölçüde koruduğu ve örneklerin stabilitesini artırdığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.11. Toplam karotenoid miktarı değerlerine ait varyans analiz çizelgesi

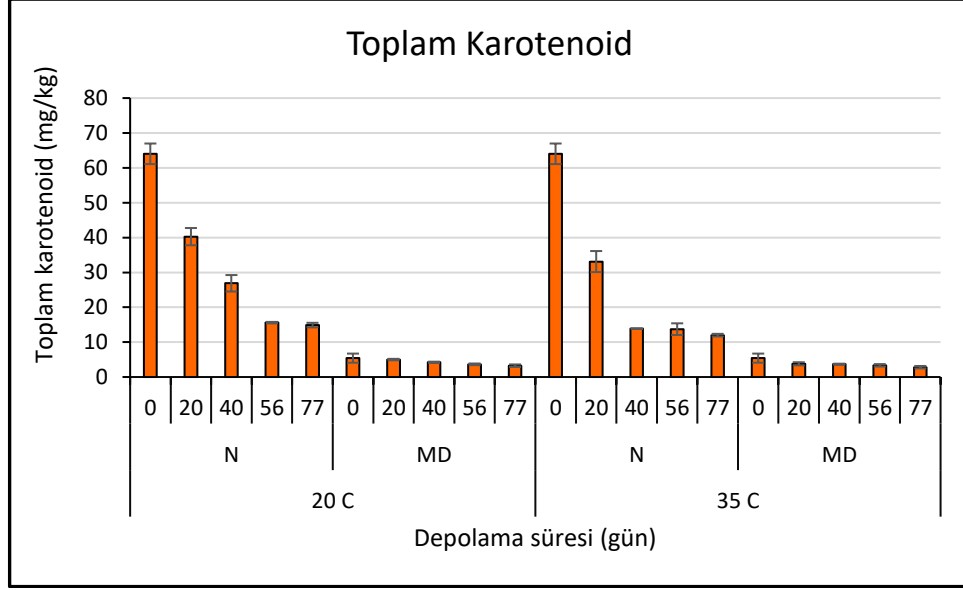
Varyasyon kaynağı	DF	Toplam Karotenoid Miktarı	
		MS	F
Sıcaklık (A)	1	75.14	32.82*
Enkapsülasyon (B)	1	6645.9	2902.85*
Depolama süresi (C)	4	978.91	427.58*
AxB	1	50.35	21.99*
AxC	4	14.97	6.54*
BxC	4	828.47	361.86*
AxBxC	4	12.34	5.39*
Hata	20	2.29	

* $p<0.01$

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin toplam karotenoid miktarlarındaki değişime ait ortalama değerler

Toplam Karotenoid (mg/kg)	
Sıcaklık (A)	
20 °C	18.32±19.63a
35 °C	15.58±18.87b
Duvar Materyali (B)	

Normal (N)	29.84±19.86a
Maltodekstrin (MD)	4.056±1.014b
Depolama süresi (C)	
0. gün	34.72±31.40a
20. gün	20.54±17.54b
40. gün	12.15±10.11c
56. gün	9.08±6.04c
77. gün	8.24±5.69c
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)	
20 °C x N	32.33±19.39a
20 °C x MD	4.305±0.974b
35 °C x N	27.34±21.04a
35 °C x MD	3.807±1.042b
SıcaklıkxDepolama süresi (AxC)	
20 °C x 0.gün	34.72±33.90a
20 °C x 20.gün	22.63±20.40b
20 °C x 40.gün	15.55±13.16c
20 °C x 56.gün	9.619±6.900d
20 °C x 77.gün	9.067±6.740d
35 °C x 0.gün	34.72±33.87a
35 °C x 20.gün	18.45±17.02bc
35 °C x 40.gün	8.754±5.880d
35 °C x 56.gün	8.542±6.065d
35 °C x 77.gün	7.408±5.307d
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)	
N x 0.gün	64.02±2.41a
N x 20.gün	36.69±4.70b
N x 40.gün	20.37±7.65c
N x 56.gün	14.66±1.45d
N x 77.gün	13.45±1.72d
MD x 0.gün	5.415±1.064e
MD x 20.gün	4.399±0.753e
MD x 40.gün	3.936±0.351e
MD x 56.gün	3.499±0.297e
MD x 77.gün	3.030±0.385e
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)	
20 °C x N x 0.gün	64.02±2.95a
20 °C x N x 20.gün	
20 °C x N x 40.gün	40.26±2.47b
20 °C x N x 56.gün	26.88±2.36d
20 °C x N x 77.gün	15.59±0.22e
20 °C x MD x 0.gün	14.89±0.66e
20 °C x MD x 20.gün	5.415±1.304f
20 °C x MD x 40.gün	5.004±0.210f
20 °C x MD x 56.gün	4.213±0.183f
20 °C x MD x 77.gün	3.646±0.235f
35 °C x N x 0.gün	3.245±0.367f
35 °C x N x 20.gün	64.02±2.95a
35 °C x N x 40.gün	33.11±3.02c
35 °C x N x 56.gün	13.85±0.01e
35 °C x N x 77.gün	13.73±1.67e
35 °C x MD x 0.gün	12.00±0.38e
35 °C x MD x 20.gün	5.415±1.304f
35 °C x MD x 40.gün	3.795±0.440f
35 °C x MD x 56.gün	3.658±0.166f
35 °C x MD x 77.gün	3.352±0.351f
	2.815±0.354f



Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin Toplam Karotenoid miktarındaki değişim

4.7. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemedeki toplam fenolik madde miktarındaki değişim

Farklı sıcaklıkta depolanan şeker örneklerinin toplam fenolik madde içeriklerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.13'te verilmiştir. Örneklerde depolama sıcaklığı, enkapsülasyon ve depolama süresinin toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisi istatistik bakımdan önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur. Sıcaklık x enkapsülasyon ve enkapsülasyon x depolama süresi interaksyonunun ise şeker örneklerinde toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisi istatistik bakımdan önemli ($p < 0.05$) olduğu tespit edilmiştir. Depolama başlangıcında örneklerin fenolik madde içeriğinin yüksek olması yüksek klorofil içeriği ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.13. Toplam fenolik madde miktarına (TFM) ait varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	SD	Toplam Fenolik Madde	
		KO	F
Sıcaklık (A)	1	576000	4.46**
Enkapsülasyon (B)	1	3129673	24.21*
Depolama süresi (C)	4	689721	5.34*
AxB	1	648256	5.02**
AxC	4	159098	1.23
BxC	4	678357	5.25*
AxBxC	4	155270	1.2
Hata	20	129255	

* $p < 0.01$; ** $p < 0.05$

Enkapsüle edilen ve edilmeyen ıspanak klorofil ekstraktları ile renklendirilmiş şeker örneklerinin farklı sıcaklık ve sürelerde depolanmaları sonucunda toplam fenolik madde miktarlarında meydana gelen değişim Çizelge 4.14'te ve Şekil 4.12'de gösterilmektedir.

Depolama süresince örneklerin toplam fenolik madde miktarlarında dalgalanmalar olmakla birlikte, sıcaklık ve sürenin artması ile örneklerin fenolik bileşimleri azalmıştır. Fenolik madde miktarı normal şekerlerde başlangıçta 2089.2 mg GAE/kg iken 20 °C'de depolanan örneklerde 539.6 mg GAE/kg'a, 35 °C'de depolanan örneklerde ise 1099.2 mg GAE/kg'a düşmüştür. Enkapsüle şekerlerde başlangıçta 577.7 mg GAE/kg iken 20 °C'de depolanan örneklerde 476 mg GAE/kg, 35 °C'de depolanan şekerlerde ise 609 mg GAE/kg olduğu belirlenmiştir. Enkapsüle edilen ıspanak ekstraktları kullanılan şekerleme örneklerinde oransal azalmanın enkapsüle edilmemiş örneklerdekine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Enkapsülasyon işleminin ıspanak ekstraktındaki toplam fenolik maddeleri oldukça yüksek oranda koruduğu gözlenmiştir. Depolama süresi ile fenolik maddelerin miktarlarındaki azalma bu bileşiklerin bozunuma uğradığını göstermektedir.

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin toplam fenolik madde miktarlarındaki değişime ait ortalama değerler

	Toplam Fenolik (mg/kg)
Sıcaklık (A)	
20 °C	725.7±480a
35 °C	965.7±678b
Duvar Materyali (B)	
Normal (N)	1125.4±742a
Maltodekstrin (MD)	566.0±62.5b
Depolama süresi (C)	
0. gün	1333.4±838a
20. gün	560.4±79.2b
40. gün	855.9±538ab
56. gün	777.1±623ab
77. gün	701.5±415ab
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)	
20 °C x N	878.1±656ab
20 °C x MD	573.3±61.7b
35 °C x N	1372.7±773a
35 °C x MD	558.7±65.8b
SıcaklıkxDepolama süresi (AxC)	
20 °C x 0.gün	1333.4±906
20 °C x 20.gün	611.2±64.7
20 °C x 40.gün	578.2±25.7
20 °C x 56.gün	556.7±67.7
20 °C x 77.gün	548.9±90.9
35 °C x 0.gün	1333.4±906

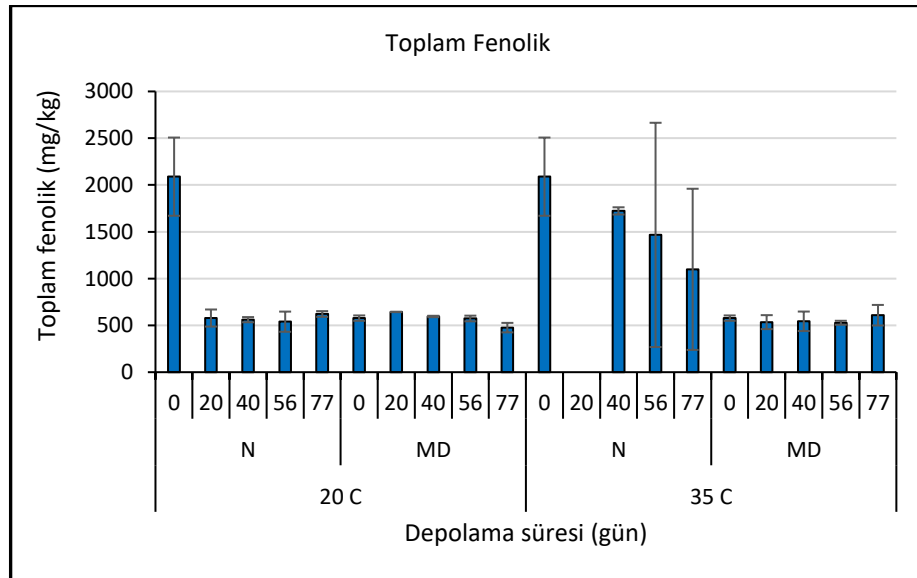
35 °C x 20.gün	509.7±60.1
35 °C x 40.gün	1133.5±684
35 °C x 56.gün	997.6±879
35 °C x 77.gün	854.1±575

Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)

N x 0.gün	2089.2±341a
N x 20.gün	531.8±81.5b
N x 40.gün	1142.2±672ab
N x 56.gün	1003.3±877b
N x 77.gün	860.5±568b
MD x 0.gün	577.7±23.3b
MD x 20.gün	589.1±76.3b
MD x 40.gün	569.5±67.3b
MD x 56.gün	551.0±34.0b
MD x 77.gün	542.5±103.8b

Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)

20 °C x N x 0.gün	
20 °C x N x 20.gün	2089.2±418
20 °C x N x 40.gün	578.7±91.3
20 °C x N x 56.gün	561.1±27.7
20 °C x N x 77.gün	539.6±107.9
20 °C x MD x 0.gün	621.8±30.4
20 °C x MD x 20.gün	577.7±28.6
20 °C x MD x 40.gün	643.6±1.84
20 °C x MD x 56.gün	595.3±7.38
20 °C x MD x 77.gün	573.8±30.4
35 °C x N x 0.gün	476.0±50.7
35 °C x N x 20.gün	2089.2±418
35 °C x N x 40.gün	-
35 °C x N x 56.gün	1723.3±38.7
35 °C x N x 77.gün	1467.0±1198
35 °C x MD x 0.gün	1099.2±861
35 °C x MD x 20.gün	577.7±28.6
35 °C x MD x 40.gün	534.7±74.7
35 °C x MD x 56.gün	543.8±104.2
35 °C x MD x 77.gün	528.1±21.2
35 °C x MD x 77.gün	609.0±109.8



Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin Toplam Fenolik miktarındaki değişim

Fenolik bileşikler, bitkilerde bulunan farklı nitelikte çok sayıda bileşiği içeren bileşik grubudur. Her meyve, sebze ve ürünleri mutlaka fenolik bileşik içermekte ve bunların kendine özgü tadı ve renginin oluşmasında önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle fenolik bileşikler meyve ve sebzelerin işlenmelerinde, meyve ve sebze kaynaklı ürünlerin depolanmasında göz önünde bulundurulmalıdır (Cemeroğlu, 2013).

Türkmen ve ark., (2005) biber, kabak, yeşil fasulye, bezelye, pırasa, brokoli ve ıspanağın antioksidan aktivitesi ve toplam fenolikleri üzerinde mikrodalga ve konvansiyonel pişirme metodlarının etkilerini araştırmışlardır. Ispanak hariç pişirmenin toplam fenolik içeriğini önemli ölçüde etkilediğini bulmuşlardır.

Negi ve Roy (2000), yapraksı sebzelerin β -Karoten, askorbik asit ve klorofil parçalanması üzerinde haşlama ve kurutma metodlarının etkisini incelemiştir. Haşlama suyuna potasyum metabisülfite, sodyum klorür, sodyum bikarbonat, magnezyum oksit ilave etmişlerdir. Potasyum metabisülfite uygulamanın ve düşük sıcaklıkta kurutma işleminin, yeşil yapraklı sebzelerin β -karoten, askorbik asit ve klorofil kayıplarını azalttığını tespit etmişlerdir.

Folin-Ciocalteu yöntemi toplam fenolik madde belirleme yöntemi olması yanı sıra bir antioksidan aktivite belirleme yöntemi olarak da kabul edilmektedir. Depolama sırasında oluşan ve antioksidan aktivite sergileyen Maillard reaksiyonu ürünleri Folin-Ciocalteu ayracı ile reaksiyona girerler. Bu nedenle ısı işlem görmüş veya yüksek sıcaklıkta depolanmış ürünlerde Folin-Ciocalteu yöntemi ile toplam fenolik madde analizi sonuçlarında yüksek değerler belirlenebilmektedir. Bu değerler fenolik maddelerin artışından değil, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ürünlerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Depolanan tüm örneklerin bazı aylarda toplam fenolik madde miktarlarında görülen artışların bu durum ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir (Albayrak ve ark., 2010).

Meyveler ve sebzeler önemli fenolik bileşik kaynağıdır (Rababah ve ark., 2011). Mazur ve ark. (2014) yaptıkları bir çalışmada gıdalardaki farklı biyoaktif bileşiklerin kaybının nedenini farklı işleme yöntemleri ve depolama sırasında fitokimyasallarla gıda bileşenleri arasındaki etkileşimlerden olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

4.8. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemedeki DPPH radikal süpürme kapasitesi değerlerindeki değişim

Meyve ve sebzelerin aktioksidan aktivitesi ısıya karşı kararsız olan vitaminler, fenolikler, karotenoidler ve antosiyaninler, gibi biyoaktif bileşiklerden kaynaklanmaktadır. En yüksek antioksidan aktiviteye sahip meyve sebzeler antosiyanin, flavon ve flavonol içerenlerdir. Ispanak da flavonoller bakımından zengin dolayısıyla da antioksidan aktivite bakımından zengin bir sebzedir. Gıda işleme prosesleri ve depolama şartları gıdalardaki antioksidan kapasitesini etkileyebilen faktörlerden olduğu kabul edilmektedir (Nayak ve ark., 2015).

Farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.15'te verilmiştir. Enkapsülasyonun DPPH radikal süpürme aktivitesi sonuçları üzerine etkisi istatistiki bakımdan önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur. Varyans analiz sonuçlarına göre depolama sıcaklığının ve depolama süresinin DPPH radikal süpürme aktivite değerleri üzerine etkisinin önemsiz ($p > 0.05$) olduğu tespit edilmiştir. Tüm örneklerin depolanma süresi, enkapsülasyon ve sıcaklık interaksyonlarının DPPH radikal süpürme aktivite değerlerine etkisinin istatistiksel anlamlılığının önemsiz ($p > 0.05$) olduğu saptanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda depolanan şeker örneklerine ait DPPH radikal süpürme kapasitesi sonuçları Çizelge 4.16'da ve Şekil 4.13'te gösterilmektedir. Normal şeker örneklerinin başlangıç DPPH değeri 1.11 mmol TE/kg iken enkapsüle şeker örneklerinde bu değer 0.45 mmol TE/kg olarak tespit edilmiştir. Şeker örneklerinde depolama sıcaklık ve süresinin artması DPPH radikal süpürme aktivitesini artırmıştır. DPPH radikal süpürme aktivite düzeyleri normal şekerlerde 20 °C'de depolanan örneklerde 1.11-1.61 mmol TE/kg ve 35 °C'de depolanan örneklerde ise 1.11-1.91 mmol TE/kg aralığında bulunmuştur. Enkapsüle şekerlerde ise 20 °C'de depolanan örneklerde 0.45-0.83 mmol TE/kg ve 35 °C'de depolanan örneklerde ise 0.45-0.64 mmol TE/kg aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu araştırma sonucuna göre DPPH antioksidan aktivitenin sıcaklık ve depolama süresine bağlı olarak artış göstermesinin nedeninin, klorofillerin degradasyonu sonucu karotenoidlerin artış göstermesinden ve biyoaktif bileşenlerin bozunuma uğramasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

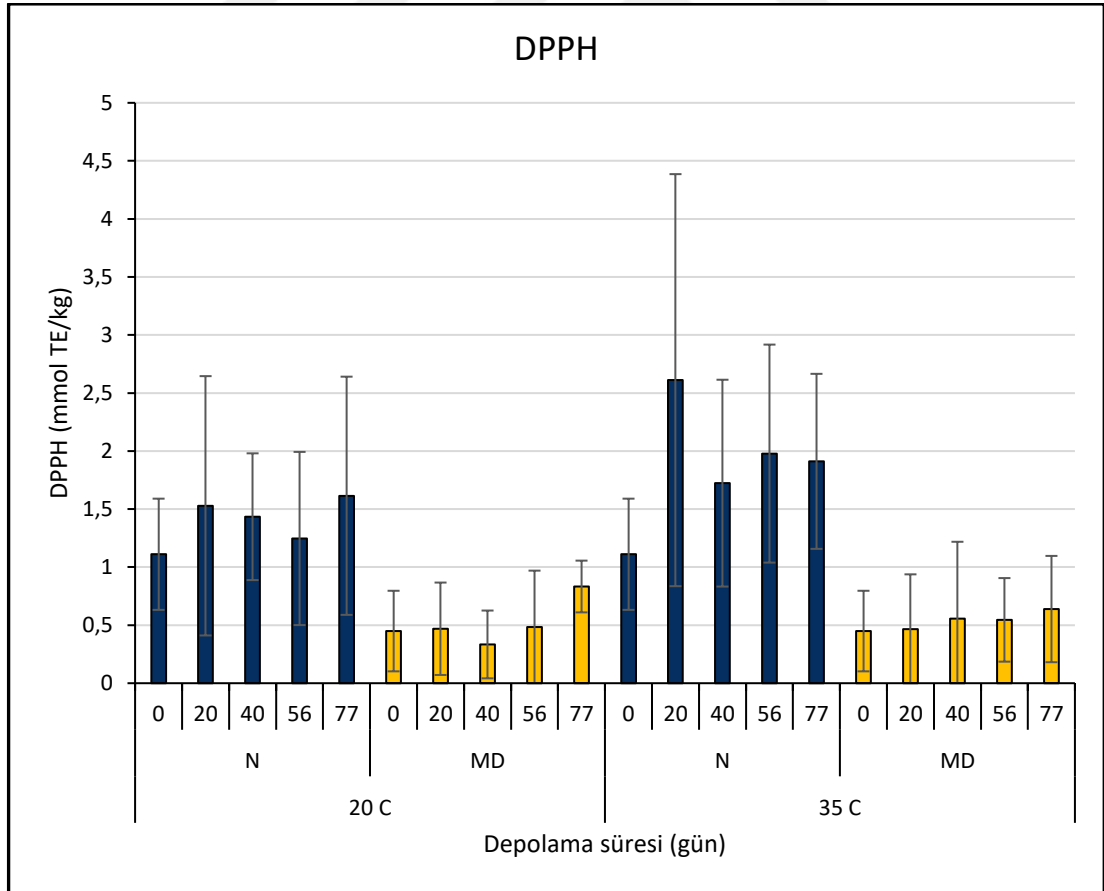
Çizelge 4.15. DPPH radikal süpürme kapasitesi değerlerine ait varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	SD	DPPH	
		KO	F
Sıcaklık (A)	1	1.3416	2.49
Enkapsülasyon (B)	1	23.9367	44.4*
Depolama süresi (C)	4	0.5081	0.94
AxB	1	1.5905	2.95
AxC	4	0.1894	0.35
BxC	4	0.4621	0.86
AxBxC	4	0.2592	0.48
Hata	60	0.5391	

Çizelge 4.16. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin DPPH radikal süpürme kapasitesi değerlerindeki değişime ait ortalama değerler

	DPPH Antioksidan aktivite (mmol TE/kg)
Sıcaklık (A)	
20 °C	0.9200±0.7110
35 °C	1.1790±1.0600
Duvar Materyali (B)	
Normal (N)	1.5965±0.9470a
Maltodekstrin (MD)	0.5025±0.3904b
Depolama süresi (C)	
0. gün	0.7800±0.506
20. gün	1.2675±1.340
40. gün	1.0131±0.827
56. gün	1.0644±0.868
77. gün	1.1225±0.837
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)	
20 °C x N	1.3260±0.746
20 °C x MD	0.5140±0.3645
35 °C x N	1.8670±1.064
35 °C x MD	0.4910±0.4240
SıcaklıkxDepolama süresi (AxC)	
20 °C x 0.gün	0.7800±0.524
20 °C x 20.gün	0.9975±0.961
20 °C x 40.gün	0.8850±0.714
20 °C x 56.gün	0.8663±0.711
20 °C x 77.gün	1.0713±0.735
35 °C x 0.gün	0.7800±0.524
35 °C x 20.gün	1.5375±1.661
35 °C x 40.gün	1.1413±0.958
35 °C x 56.gün	1.2625±1.009
35 °C x 77.gün	1.1738±0.978
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)	
N x 0.gün	1.1100±0.443
N x 20.gün	2.0688±1.490
N x 40.gün	1.5800±0.702
N x 56.gün	1.6125±0.877
N x 77.gün	1.6113±0.893
MD x 0.gün	0.4500±0.321
MD x 20.gün	0.4663±0.404
MD x 40.gün	0.4463±0.488

MD x 56.gün	0.5163±0.397
MD x 77.gün	0.6338±0.398
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)	
20 °C x N x 0.gün	1.1100±0.479
20 °C x N x 20.gün	1.5275±1.117
20 °C x N x 40.gün	1.4350±0.546
20 °C x N x 56.gün	1.2475±0.746
20 °C x N x 77.gün	1.3100±1.026
20 °C x MD x 0.gün	0.4500±0.347
20 °C x MD x 20.gün	0.4675±0.398
20 °C x MD x 40.gün	0.3350±0.292
20 °C x MD x 56.gün	0.4850±0.486
20 °C x MD x 77.gün	0.8325±0.233
35 °C x N x 0.gün	1.1100±0.479
35 °C x N x 20.gün	2.6100±1.775
35 °C x N x 40.gün	1.7250±0.891
35 °C x N x 56.gün	1.9775±0.939
35 °C x N x 77.gün	1.9125±0.754
35 °C x MD x 0.gün	0.4500±0.347
35 °C x MD x 20.gün	0.4650±0.472
35 °C x MD x 40.gün	0.5575±0.662
35 °C x MD x 56.gün	0.5475±0.360
35 °C x MD x 77.gün	0.4350±0.458



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin DPPH radikal süpürme kapasitesindeki değişim

4.9. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemelerdeki tekstür değerlerindeki değişim

Gıdalarda tekstür, dokunsal duyular ile gıda arasındaki fiziksel temasa verilen tepkidir. Tekstürün değerlendirilmesi ürün görsel algılanması, farklı etkilere karşı ürün davranışı, çiğneme ve yutma sırasında algılanan duyuların entegrasyonunu içeren bir süreçtir. Birçok gıdanın tekstürel özelliklerini değerlendirmek için TPA ile elde edilen kurveden sertlik (hardness/firmness), yapışkanlık (adhesiveness), elastikiyet (springiness), kırılabilirlik (fracturability), iç yapışkanlık (cohesiveness), sakızimsılık (gumminess), çiğnenebilirlik (chewiness) ve esneklik (resilience) gibi tekstürel özellikler belirlenebilmektedir (Gençdağ, 2017).

Sertlik (Hardness/firmness), ilk sıkıştırma döngüsü sırasında numuneyi belli bir düzeye kadar deforme etmek için gereken kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Kırılabilirlik (Fracturability), ilk sıkıştırmada döngüsündeki ilk önemli kuvvet düşüşü olarak tanımlanmaktadır. Viskozite, kırılabilirliği olmayan sıvı gıdaları ifade etmektedir. Yapışkanlık (Adhesiveness), birinci ısırığın negatif kuvvet alanı olarak adlandırılmaktadır. Gıda yüzeyi ile temas halinde olan yüzeyler arasındaki çekim kuvvetlerinin üstesinden gelmek için gereken işi ifade etmektedir. İç yapışkanlık (Cohesiveness), ikinci sıkıştırma sırasındaki pozitif kuvvet alanının birinci sıkıştırma sırasındaki pozitif kuvvet alanına oranı olarak tanımlanmaktadır. Elastikiyet (Springiness) ve yaylanma, sıkıştırma sonrası örneğin orijinal haline dönebilme yeteneğinin bir göstergesidir. Çiğnenebilirlik (Chewiness), bir gıdayı yutmaya hazır hale getirmek için gerekli çiğneme enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Sakızimsılık (Gumminess), yarı katı gıdaları yutmaya hazır hale getirmek için gerekli olan parçalama enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Çiğnenebilirlik katı gıdalar için, sakızimsılık ise yarı katı gıdalar için uygun parametrelerdir. Esneklik (Resilience) ise numunenin hem hız hem de farklı kuvvetlerde deformasyondan nasıl kurtulduğunun ölçümüdür (Bourne, 2002).

Şekerleme ürünlerde aroma algısı ve özellikleri ile tekstür arasında bir ilişki bulunmaktadır. Genel olarak hızlı parçalanma hızıyla ilişkili olarak daha yumuşak jellerde aroma daha kuvvetli veya hızlı olarak algılanabilir (Delgado ve Bañón, 2018). Da Silva ve ark. (2016) aroma özelliklerinin çiğnenebilir şekerleme satınalma isteği üzerinde bü-

yük bir etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Şekerlemeler ağız içi davranış değerlendirmesi ve algısında tekstürel özelliklerin büyük önem taşıdığı gıda maddelerindendir (DeMars ve Ziegler, 2001).

Palabıyık ve ark. (2019) yaptıkları bir çalışmada, jelly tipi yumuşak şeker ürününe inülin ilave edilerek formülasyona giren hammaddelerden jelatin, şeker ve inülin oranlarının ürünün tekstürel ve duyuşal özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Örnekler üzerinde yapılan tekstür analizi sonucunda jelatin miktarının artmasının sertliği arttıran, adeziv yapışkanlığı ise azaltan en önemli parametre olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre duyuşal sertlik beğenisinin genel beğeniyi doğrudan etkilediğini, jelly tipi şekerleme ürünlerinde şeker yerine inülin kullanımının, tüketiciler tarafından sevilerek tüketilen, fonksiyonel özellik kazandırılmış alternatif bir şekerleme ürününün üretilebileceğini belirtmişlerdir.

Farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerinin tekstür analizi değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18’de verilmiştir. Depolama süresinin örneklerin yapışkanlık, yaylanma ve sakızimsılık parametreleri üzerine etkisi istatistiki bakımdan önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur. Varyans analiz sonuçlarına göre depolama sıcaklığının ve enkapsülasyonun ise tekstür değerleri üzerine etkisinin önemsiz ($p > 0.05$) olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmamızda kullanılan şeker örneklerine ait tekstür parametrelerindeki değişime ait sonuçlar Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20’de verilmiştir. Depolama süresince tüm örneklerin tekstür değerlerinden yapışkanlık, yaylanma ve sakızimsılık değerleri sürenin artması ile birlikte azalmıştır. Yapışkanlık değeri normal şekerlerde başlangıçta -141.6 iken 20 °C’de depolanan örneklerde -17.65’e, 35 °C’de depolanan örneklerde ise -9.025’e düşmüştür. Enkapsüle şekerlerde yapışkanlık başlangıçta -142.3 iken 20 °C’de depolanan örneklerde -7.345 ve 35 °C’de depolanan şekerlerde ise -7.48 olarak belirlenmiştir. Örneklerin yaylanma değerleri normal şekerlerde başlangıçta 0.050 iken 20 °C’de depolanan örneklerde 0.200 ve 35 °C’de depolanan örneklerde ise 0.020 olarak belirlenmiştir. Enkapsüle şekerlerde yaylanma değeri başlangıçta 0.220 iken 20 °C’de ve 35 °C’de depolanan şekerlerde bu değer 0.020 olarak belirlenmiştir. Sakızimsılık değeri ise normal şekerlerde başlangıçta 101.5 iken 20 °C’de depolanan örneklerde 42.8 ve 35 °C’de depolanan örneklerde ise 31.5 olarak belirlenmiştir. Enkapsüle şekerlerde ise bu değer başlangıçta 279 iken 20 °C’de depolanan örneklerde -46.3 ve 35 °C’de depolanan şekerlerde ise 31.07 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.17. Tekstür değerlerine ait varyans analiz çizelgesi

Varyasyon Kaynağı	DF	Sertlik		Yapışkanlık		Yaylanma		Esneklik (Geri kazanım)	
		MS	F	MS	MS	F	F	MS	F
Sıcaklık (A)	1	292397	0.22	18	0.0000250	0.12	0.00	0.00000	0.00
Enkapsülasyon (B)	1	2046	0.00	26	0.0004000	1.88	0.00	0.02890	2.60
Depolama süresi (C)	1	428747	0.32	69247	0.0012250	5.76*	9.28*	0.05290	3.66
AxB	1	8181	0.01	19	0.0000000	0.00	0.00	0.00000	0.00
AxC	1	292397	0.22	18	0.0000250	0.12	0.00	0.00000	0.00
BxC	1	61116	0.04	45	0.0004000	1.88	0.01	0.02890	2.00
AxBxC	1	8181	0.01	19	0.0000000	0.00	0.00	0.00000	0.00
Hata	8	1359059		7465	0.0002125			0.01445	

*P<0.01; **p<0.05

Çizelge 4.18. (Devam) Tekstür değerlerine ait varyans analiz çizelgesi

Varyasyon Kaynağı	DF	İç Yapışkanlık		Sakızimsılık		Çiğnenebilirlik	
		MS	F	MS	F	MS	F
Sıcaklık (A)	1	0.000056	0.01	176	0.01	0	0.00
Enkapsülasyon (B)	1	0.017556	1.93	31928	2.63	6650	2.05
Depolama süresi (C)	1	0.035156	3.86	92595	7.64*	8326	2.56
AxB	1	0.000006	0.00	4	0.00	0	0.00
AxC	1	0.000056	0.01	176	0.01	0	0.00
BxC	1	0.018906	2.07	30851	2.55	6677	2.05
AxBxC	1	0.000006	0.00	4	0.00	0	0.00
Hata	8	0.009119		12117		3258	

*P<0.01; **p<0.05

Çizelge 4.19. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin tekstür değerlerindeki değişime ait ortalama değerler

	Sertlik	Yapışkanlık	Yaylanma
Sıcaklık (A)			
20 °C	2584±1006	-77.2±95.2	0.078±0.127
35 °C	2313±810	-75.1±96.8	0.078±0.127
Duvar Materyali (B)			
Normal (N)	2437±825	-77.4±96.6	0.035±0.016
Maltodekstrin (MD)	2460±1014	-74.9±95.5	0.120±0.167
Depolama süresi (C)			
0. gün	2285±725	-141.9±92.3	0.135±0.157
77. gün	2612±1059	-10.37±5.66	0.020±0.000
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)			
20 °C x N	2550±986	-79.6±102.5	0.035±0.017
20 °C x MD	2618±1177	-74.8±103.1	0.120±0.181
35 °C x N	2325±763	-75.3±106.0	0.035±0.017
35 °C x MD	2302±973	-74.9±103.1	0.120±0.181
Sıcaklık x Depolama süresi (AxC)			
20 °C x 0.gün	2285±783	-141.9±99.7	0.135±0.170
20 °C x 77.gün	2882±1229	-12.50±6.92	0.020±0.000
35 °C x 0.gün	2285±783	-141.9±99.7	0.135±0.170
35 °C x 77.gün	2342±956	-8.25±3.85	0.020±0.000

Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)			
N x 0.gün	2335±560	-141.6±103.7	0.050±0.000
N x 77.gün	2539±1117	-13.34±6.08	0.020±0.000
MD x 0.gün	2234±952	-142.3±95.5	0.220±0.196
MD x 77.gün	2685±1165	-7.41±3.80	0.020±0.000
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)			
20 °C x N x 0.gün	2335±685	-141.6±127.0	0.050±0.000
20 °C x N x 77.gün	2764±1504	-17.65±6.03	0.200±0.000
20 °C x MD x 0.gün	2234±1166	-142.3±117.0	0.220±0.240
20 °C x MD x 77.gün	3001±1487	-7.345±1.153	0.020±0.000
35 °C x N x 0.gün	2335±685	-141.6±127.0	0.050±0.000
35 °C x N x 77.gün	2314±1130	-9.025±0.262	0.020±0.000
35 °C x MD x 0.gün	2234±1166	-142.3±117.0	0.220±0.240
35 °C x MD x 77.gün	2370±1209	-7.48±6.48	0.020±0.000

Çizelge 4.20. (Devam) Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin tekstür değerlerindeki değişime ait ortalama değerler

	İç Yapışkanlık	Sakızımsılık	Çiğnenebilirlik	Esneklik (Geri kazanım)
Sıcaklık (A)				
20 °C	0.053±0.101	117.3±132.3	23.6±58.4	0.0125±0.0158
35 °C	0.059±0.103	110.7±136.2	23.4±58.4	0.0100±0.0169
Duvar Materyali (B)				
Normal (N)	0.028±0.014	69.3±40.2	3.051±2.737	0.0063±0.0052
Maltodekstrin (MD)	0.094±0.134	158.7±173.0	43.9±76.5	0.0163±0.0213
Depolama süresi (C)				
0. gün	0.108±0.125	190.1±150.3	46.3±75.0	0.0200±0.0185
77. gün	0.014±0.005	37.93±16.48	0.673±0.351	0.0025±0.0046
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)				
20 °C x N	0.030±0.012	72.2±41.0	3.12±2.89	0.0075±0.0050
20 °C x MD	0.095±0.144	162.5±183.7	44.0±82.6	0.0175±0.0222
35 °C x N	0.025±0.173	66.5±45.4	2.99±3.02	0.0050±0.0058
35 °C x MD	0.093±0.146	154.9±189.8	43.8±82.7	0.0150±0.0238
Sıcaklık x Depolama süresi (AxC)				
20 °C x 0.gün	0.108±0.135	190.1±162.4	46.3±81.1	0.0200±0.0200
20 °C x 77.gün	0.018±0.005	44.57±19.53	0.825±0.417	0.0050±0.0058
35 °C x 0.gün	0.108±0.135	190.1±162.4	46.3±81.1	0.0200±0.0200
35 °C x 77.gün	0.010±0.000	31.28±11.60	0.520±0.226	0.0000±0.0000
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)				
N x 0.gün	0.040±0.000	101.5±26.7	5.435±1.484	0.0100±0.0000
N x 77.gün	0.015±0.006	37.17±17.23	0.668±0.358	0.0025±0.0050
MD x 0.gün	0.175±0.156	278.7±176.3	87.2±93.2	0.0300±0.0231
MD x 77.gün	0.013±0.005	38.69±18.31	0.678±0.398	0.0025±0.0050
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)				
20 °C x N x 0.gün	0.040±0.000	101.5±32.7	5.44±1.82	0.0100±0.0000
20 °C x N x 77.gün	0.020±0.000	42.8±23.3	0.800±0.481	0.0050±0.0071
20 °C x MD x 0.gün	0.175±0.191	279±216	87.2±114.1	0.0300±0.0283
20 °C x MD x 77.gün	0.015±0.007	46.3±24.3	0.850±0.537	0.0050±0.0071
35 °C x N x 0.gün	0.040±0.000	101.5±32.7	5.44±1.82	0.0100±0.0000
35 °C x N x 77.gün	0.010±0.000	31.5±14.8	0.535±0.290	0.0000±0.0000
35 °C x MD x 0.gün	0.175±0.191	279±214	87.2±114.1	0.0300±0.0283
35 °C x MD x 77.gün	0.010±0.000	31.07±13.54	0.505±0.262	0.0000±0.0000

4.10. Farklı sıcaklıklarda depolama sırasında toffee şekerlemelerdeki mineral madde değerlerindeki değişim

Bitkisel ürünler en önemli mineral madde kaynaklarıdır. Ancak bu mineral maddeler meyve ve sebzelerin işlenmeleri sırasında kayıplara uğramakta veya biyoyararlılıklarında azalma oluşabilmektedir (Çoklar ve Akbulut, 2012). Pişirme, kaynatma, buharda haşlama ve dondurma işlemlerinde azalma görülürken fermentasyon, fırınlama ve konserveye işlemede ise artma olabilmektedir (Watzke, 1998).

Yapılan normalite testlerine göre sadece Na, P ve Zn mineral madde değerlerinin normal dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerinin normal dağılım gösteren Na, P ve Zn mineral madde değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.21’de verilmiştir. Enkapsülasyonun mineral madde sonuçları üzerine etkisi istatistiki bakımdan önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur. Varyans analiz sonuçlarına göre depolama sıcaklığının ve depolama süresinin mineral madde değerleri üzerine etkisinin önemsiz ($p > 0.05$) olduğu tespit edilmiştir. Tüm örneklerin depolanma süresi, enkapsülasyon ve sıcaklık interaksiyonlarının mineral madde değerlerine etkisinin istatistiksel anlamlılığının önemsiz ($p > 0.05$) olduğu saptanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda depolanan şeker örneklerine ait mineral madde sonuçları Çizelge 4.22’de ve Çizelge 4.23’te gösterilmektedir. Normal şeker örneklerine ait makro mineral madde (Ca, Na, P, K, Mg) değerlerinin 49.52-1528 mg/kg kuru ağırlık; enkapsüle şeker örneklerinin ise makro mineral madde değerlerinin 88.11-1098.1 mg/kg kuru ağırlık arasında değiştiği belirlenmiştir. Normal şeker örneklerinde en yüksek miktarda bulunan makro mineralin 1528.4 mg/kg kuru ağırlık ile K olduğu, en düşük düzeyde bulunan makro mineralin ise 49.52 mg/kg kuru ağırlık ile Ca olduğu belirlenmiştir. Miktar açısından potasyumdan sonra sırasıyla fosfor, sodyum ve magnezyum yer almaktadır. Enkapsüle şeker örneklerinde en yüksek miktarda bulunan makro mineralin 1098.1 mg/kg kuru ağırlık ile P olduğu, en düşük düzeyde bulunan makro mineralin ise 88.11 mg/kg kuru ağırlık ile Mg olduğu belirlenmiştir. Miktar açısından fosfordan sonra sırasıyla sodyum, potasyum ve kalsiyum yer almaktadır. Normal şeker örneklerine ait mikro mineral madde (Cu, Fe, Mn, Zn) değerlerinin 0.701-31.33 mg/kg kuru ağırlık; enkapsüle şeker örneklerinin ise mikro mineral madde değerlerinin 0.777-25.90 mg/kg kuru ağırlık arasında değiştiği belirlenmiştir. Normal şeker örneklerinde en yüksek miktarda bulunan mikro mineralin 31.3 mg/kg kuru ağırlık ile Fe olduğu, en düşük düzeyde bulunan mikro mineralin

ise 0.701 mg/kg kuru ağırlık ile Mn olduğu belirlenmiştir. Enkapsüle şeker örneklerinde en yüksek miktarda bulunan mikro mineralin 25.90 mg/kg kuru ağırlık ile Fe olduğu belirlenmiştir. Bu araştırma sonucuna göre tüm şeker örneklerinde depolama boyunca mineral madde değerlerinde artma ve azalmalar görülse de enkapsüle şeker örneklerinin genel olarak mineral madde değerlerinin korunduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.21. Mineral madde değerlerine ait varyans analiz çizelgesi

Varyasyon Kaynağı	DF	Na		P		Zn	
		MS	F	MS	F	MS	F
Sıcaklık (A)	1	382.3	0.48	5870.8	0.75	0.006013	0.89
Enkapsülasyon (B)	1	26211.6	33.13*	3675.7	0.47	0.040996	6.05*
Depolama süresi (C)	1	95.1	0.11	26.9	0.00	0.002153	0.32
AxB	1	253.9	0.32	13628	1.89	0.004220	0.69
AxC	1	382.3	0.44	5870.8	0.75	0.001193	0.18
BxC	1	1181.6	1.36	304.7	0.04	0.006013	0.89
AxBxC	1	253.9	0.29	13627.8	1.75	0.004220	0.62
Hata	8	869.5		7782.7		0.006775	

*P<0.01; **p<0.05

Çizelge 4.22. Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin mineral madde (mg/kg) değişime ait ortalama değerler

	Ca	Cu	Fe	K
Sıcaklık (A)				
20 °C	92.8±34.8	0.903±0.242	26.32±4.80	1012±536
35 °C	92.2±34.8	1.065±0.340	25.36±5.11	1002±529
Duvar Materyali (B)				
Normal (N)	60.95±13.98	0.932±0.288	27.29±6.06	1516.5±23.1
Maltodekstrin (MD)	124.12±7.12	1.035±0.316	24.19±2.63	497.4±9.6
Depolama süresi (C)				
0. gün	96.24±27.27	1.015±0.297	28.62±5.29	1013±533
77. gün	88.8±40.6	0.953±0.313	23.06±2.19	1001±532
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)				
20 °C x N	61.36±14.31	0.901±0.256	28.56±5.53	1525.4±21.1
20 °C x MD	124.31±9.04	0.905±0.252	24.07±2.82	498.74±7.70
35 °C x N	60.55±14.99	0.964±0.338	26.42±6.89	1507.6±23.2
35 °C x MD	123.93±5.46	1.165±0.339	24.30±2.69	496.05±11.81
Sıcaklık x Depolama süresi (AxC)				
20 °C x 0.gün	96.2±28.6	1.015±0.311	28.62±5.55	1013±558
20 °C x 77.gün	89.4±42.6	0.791±0.047	24.01±2.68	1011±567
35 °C x 0.gün	96.2±28.6	1.015±0.311	28.62±5.55	1013±558
35 °C x 77.gün	88.2±42.5	1.114±0.388	22.11±1.09	991±550
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)				
N x 0.gün	71.59±12.44	0.997±0.326	31.33±6.00	1522.4±21.1
N x 77.gün	50.32±1.95	0.868±0.257	23.65±3.06	1510.5±25.4
MD x 0.gün	120.89±4.79	1.033±0.295	25.90±2.80	503.2±7.0
MD x 77.gün	127.35±7.97	1.037±0.364	22.47±0.62	491.6±8.6
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)				
20 °C x N x 0.gün	71.59±13.90	0.997±0.364	31.33±6.70	1522.4±23.6
20 °C x N x 77.gün	51.13±2.15	0.806±0.056	25.79±2.90	1528.4±22.9

20 °C x MD x 0.gün	120.89±5.35	1.033±0.329	25.90±3.13	503.2±7.8
20 °C x MD x 77.gün	127.74±11.84	0.777±0.041	22.24±0.34	494.3±5.3
35 °C x N x 0.gün	71.59±13.90	0.997±0.364	31.33±6.70	1522.4±23.6
35 °C x N x 77.gün	49.52±1.72	0.931±0.388	21.51±1.10	1492.7±11.3
35 °C x MD x 0.gün	120.89±5.35	1.033±0.329	25.90±3.13	503.2±7.8
35 °C x MD x 77.gün	126.97±4.25	1.298±0.354	22.71±0.83	503.2±7.83

Çizelge 4.23. (Devam) Farklı sıcaklıklarda depolanan enkapsüle örneklerin mineral madde (mg/kg) değişime ait ortalama değerler

	Mg	Mn	Na	P	Zn
Sıcaklık (A)					
20 °C	159.6±74.1	0.844±0.188	534.0±40.4	1114.3±85.3	1.706±0.374
35 °C	158.4±73.4	0.823±0.200	526.0±47.0	1083.1±86.1	1.839±0.400
Duvar Materyali (B)					
Normal (N)	229.5±4.4	0.870±0.258	496.9±33.4a	1111.1±92.0	1.960±0.461a
Maltodekstrin (MD)	88.49±0.84	0.793±0.072	563.0±19.5b	1086.3±80.2	1.585±0.144b
Depolama süresi (C)					
0. gün	159.4±74.2	0.897±0.250	532.0±52.1	1099.8±92.8	1.829±0.488
77. gün	158.6±73.2	0.770±0.064	528.0±34.0	1097.9±81.3	1.716±0.253
Sıcaklık x Duvar Materyali (AxB)					
20 °C x N	230.41±4.29	0.901±0.256	504.2±32.2	1150.5±88.2	1.837±0.498
20 °C x MD	88.69±1.01	0.787±0.067	563.8±20.5	1078.1±71.4	1.575±0.134
35 °C x N	228.61±4.71	0.849±0.282	489.7±35.9	1071.5±84.2	2.083±0.427
35 °C x MD	88.28±0.66	0.798±0.082	562.3±20.4	1094.5±94.3	1.596±0.165
Sıcaklık x Depolama süresi (AxC)					
20 °C x 0.gün	159.4±77.8	0.897±0.262	532.0±54.7	1099.8±97.3	1.829±0.512
20 °C x 77.gün	159.7±77.5	0.791±0.047	536.0±24.3	1128.9±77.7	1.583±0.093
35 °C x 0.gün	159.4±77.8	0.897±0.262	532.0±54.7	1099.8±97.3	1.829±0.512
35 °C x 77.gün	157.5±76.0	0.749±0.077	520.0±42.4	1066.4±78.5	1.849±0.300
Duvar Materyali x Depolama süresi (BxC)					
N x 0.gün	230.40±4.76	0.997±0.326	491.9±40.7	1108.6±104.2	2.062±0.603
N x 77.gün	228.63±4.24	0.753±0.068	501.9±27.2	1113.6±88.0	1.857±0.279
MD x 0.gün	88.45±0.77	0.798±0.086	572.0±21.6	1090.9±88.8	1.596±0.173
MD x 77.gün	88.52±0.98	0.787±0.062	554.0±13.2	1081.7±78.8	1.575±0.124
Sıcaklık x Duvar Materyali x Depolama süresi (AxBxC)					
20 °C x N x 0.gün	230.40±5.33	0.997±0.364	491.9±45.5	1108.6±116.5	2.062±0.674
20 °C x N x 77.gün	230.42±4.19	0.806±0.056	516.4±8.8	1192.5±24.5	1.611±0.112
20 °C x MD x 0.gün	88.45±0.86	0.798±0.096	572.0±24.2	1090.9±99.3	1.596±0.193
20 °C x MD x 77.gün	88.94±1.28	0.777±0.041	555.5±16.1	1065.3±48.7	1.554±0.081
35 °C x N x 0.gün	230.40±5.33	0.997±0.364	491.9±45.5	1108.6±116.5	2.062±0.674
35 °C x N x 77.gün	226.83±4.20	0.701±0.011	487.5±33.9	1034.6±7.25	2.103±0.033
35 °C x MD x 0.gün	88.45±0.86	0.798±0.096	572.0±24.2	1090.9±99.3	1.596±0.193
35 °C x MD x 77.gün	88.11±0.50	0.798±0.087	552.5±13.0	1098.1±111.1	1.596±0.175

4.11. Toplam klorofil ve klorofil a düzeylerinin farklı depolama sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabiti (-k) ve yarılanma süresi (t_{1/2}) değerleri

Gıdalar depolama ve dağıtım sırasında nem, sıcaklık, oksijen ve ışık gibi çeşitli çevresel koşullara maruz kalır. Gıdaların raf ömrünün belirlenmesi için özel prosedürler

geliştirilmeden önce bozulmaya neden olan reaksiyonlar araştırılmalıdır (Gökmen ve Öztan, 1995).

Gıda güvenliğinin hızlı ve ekonomik değerlendirmesi için kinetik modeller kullanılmaktadır. Kinetik modelleme işleminin kritik kalite parametreleri üzerindeki etkisini tahmin etmek için de kullanılabilir. Bozunma kinetiği bilgisi istenmeyen değişimleri en aza indirmek ve depolama sırasında gıda kalitesini optimize etmek için gereklidir (Patras ve ark., 2010).

Farklı sıcaklıklarda 77 gün depolanan enkapsüle edilmiş şeker örnekleri ve normal şeker örneklerinin klorofil a, toplam klorofil ve toplam karotenoidlerdeki bozunuma ait reaksiyon hız sabitleri (k) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri hesaplanmıştır.

4.11.1. Reaksiyon hız sabiti (k)

Gıda kalitesinde kayıplara neden olan çoğu reaksiyonun sıfır veya birinci dereceden kinetiğe göre ilerlediği belirtilmektedir (Cemeroğlu, 2015). Farklı sıcaklıklarda depolanmış örneklerde klorofil analizi yapılmış ve elde edilen veriler depolama sırasında klorofil parçalanmasının birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermiştir (Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17).

Enkapsüle ve normal şeker örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanmasına bağlı toplam klorofildeki değişim Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de ve grafikten belirlenen reaksiyon hız sabitleri (k) ise değerleri Çizelge 4.24’te verilmektedir. Aynı zamanda klorofil a’ya ait 20 ve 35 °C’de depolanan örneklerle ait depolamaya bağlı değişimler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’te ve grafikten hesaplanan reaksiyon hız sabitleri (k , gün⁻¹) ve korelasyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Tüm sıcaklıklardaki hız sabiti değerleri kendi arasında değerlendirildiğinde en yüksek hız sabitinin enkapsüle edilmeyen şeker örneklerinde olduğu görülmektedir. En düşük değerler ise enkapsüle ıspanak ekstraktı kullanılan şeker örneklerinde belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin depolanma stabilitesi testleri işlem hızının sıcaklık ile arttığını göstermiştir. Kinetik değerler incelendiğinde beklenildiği gibi depolama sıcaklığı arttıkça klorofillerin degradasyon hızlarının arttığı görülmektedir. Buna bağlı olarak örneklerin depolama sıcaklığı arttıkça reaksiyon hız sabitleri de artmıştır. 20 ve 35 °C’de depolanan normal şeker örneklerindeki toplam klorofilin hız sabitleri sırasıyla 0.0168 gün⁻¹ ve 0.0182 gün⁻¹ iken enkapsüle şeker örneklerinde bu değerler 0.0060 gün⁻¹ ve 0.0070 gün⁻¹ olarak tespit edilmiştir. 20 ve 35 °C’de depolanan normal şeker örneklerindeki klorofil

a'ya ait hız sabitleri ise sırasıyla 0.0126 gün^{-1} ve 0.0155 gün^{-1} iken enkapsüle şeker örneklerinde bu değerler 0.0028 gün^{-1} ve 0.0039 gün^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değerler kıyaslandığında maltodekstrin duvar materyali kullanılarak enkapsüle edilen ıspanak klorofillerinin depolamaya ve sıcaklığa karşı daha stabil oldukları anlaşılmaktadır.

4.11.2. Yarılanma süresi ($t_{1/2}$)

Yarılanma süresi kalite parametresinin bozunum hızı ve dolayısıyla ürünün raf ömrü hakkında bilgi veren önemli parametrelerden biridir. Yarılanma süresi bir reaksiyonda yer alan bir bileşiğin konsantrasyonunun yarıya düşmesi için geçen süreyi ifade eder (Cemeroğlu, 2015). Maltodekstrin ile enkapsüle edilen (MD) ve enkapsüle edilmeyen (N) ıspanak klorofillerinin termal degradasyonuna ait yarılanma süreleri ($t_{1/2}$) toplam klorofil için Çizelge 4.24'de, klorofil a'nın degradasyonuna ait yarılanma süresi değerleri ise Çizelge 4.25'de verilmiştir. Örneklerin yarılanma sürelerine bakıldığında depolama sıcaklığının artmasıyla doğru orantılı olarak azalmıştır. Toplam klorofilin yarılanma süresi 20 ve 35 °C'de depolanan MD örneklerinde sırasıyla 57.8 ve 49.5 gün olmak üzere en uzun yarılanma süresi belirlenmiştir. En kısa yarılanma süresi ise 20 ve 35 °C'de depolanan normal şeker örneklerinde sırasıyla 20.6 ve 19.0 gün ile tespit edilmiştir. Klorofil a'nın yarılanma süresi 20 ve 35 °C'de depolanan MD örneklerinde sırasıyla 123.75 ve 88.85 gün belirlenmiştir. 20 ve 35 °C'de depolanan normal şeker örneklerinde ise klorofil a'nın yarılanma süresi sırasıyla 27.5 ve 22.36 gün tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre normal şeker örneklerinin enkapsüle örneklerle göre her iki sıcaklıkta da daha hızlı bozunuma uğradığı tespit edilmiştir. Enkapsüle edilen şeker örneklerinin ise klorofil parçalanmasını daha fazla geciktirdiği, dolayısıyla diğer örneklerle göre stabilitesinin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.24. Maltodekstrin ile enkapsüle edilen örneklerin toplam klorofil düzeyinin depolama stabilitesine ait reaksiyon hız sabiti (k) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$)

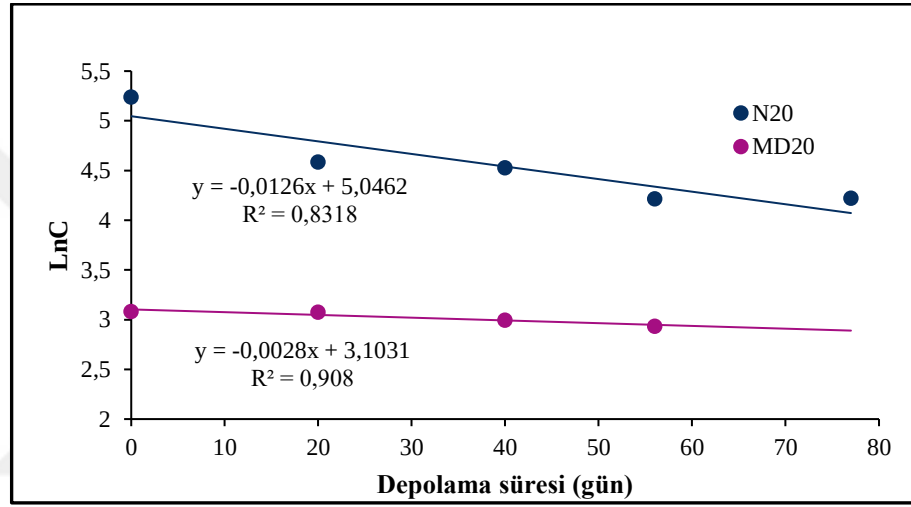
Sıcaklık (°C)	EK	Toplam klorofil		
		Hız sabiti, $-k$ (gün^{-1})	R^2	Yarılanma süresi, $t_{1/2}$ (gün)
20	N	0.0168	0.9498	20.6
	MD	0.0060	0.9928	57.8
35	N	0.0182	0.9630	19.0
	MD	0.0070	0.9877	49.5

N: Enkapsüle edilmeyen örnek; MD: Maltodekstrin ile enkapsüle edilmiş örnek; EK: Enkapsülasyon

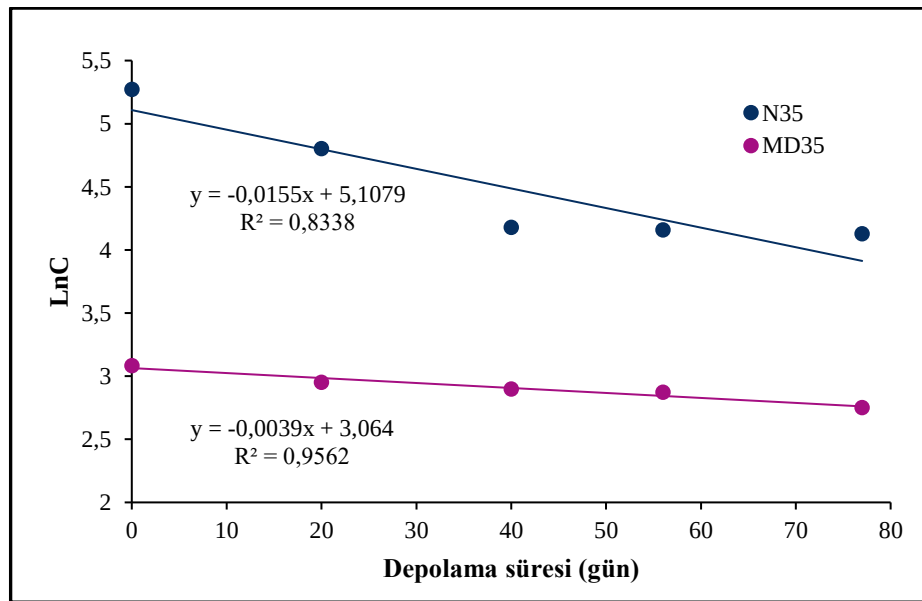
Çizelge 4.25. Toffee yumuşak şekerlemedeki Maltodekstrin ile enkapsüle edilen klorofil a'nın depolama stabilitesine ait reaksiyon hız sabiti (k) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$)

Sıcaklık (°C)	EK	Klorofil a		
		Hız sabiti, $-k$ (gün ⁻¹)	R^2	Yarılanma süresi, $t_{1/2}$ (gün)
20	N	0.0126	0.8318	27.50
	MD	0.0028	0.9080	123.75
35	N	0.0155	0.8338	22.36
	MD	0.0039	0.9562	88.85

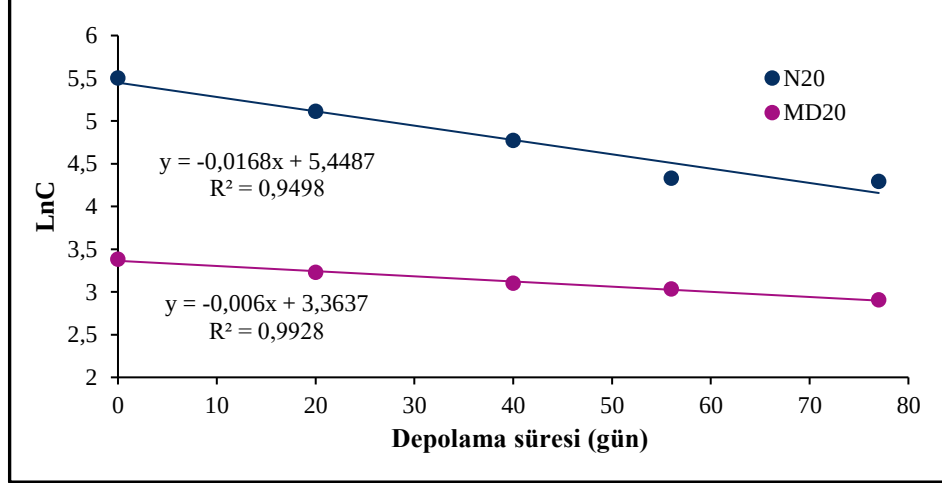
N: Enkapsüle edilmeyen örnek; MD: Maltodekstrin ile enkapsüle edilmiş örnek; EK: Enkapsülasyon



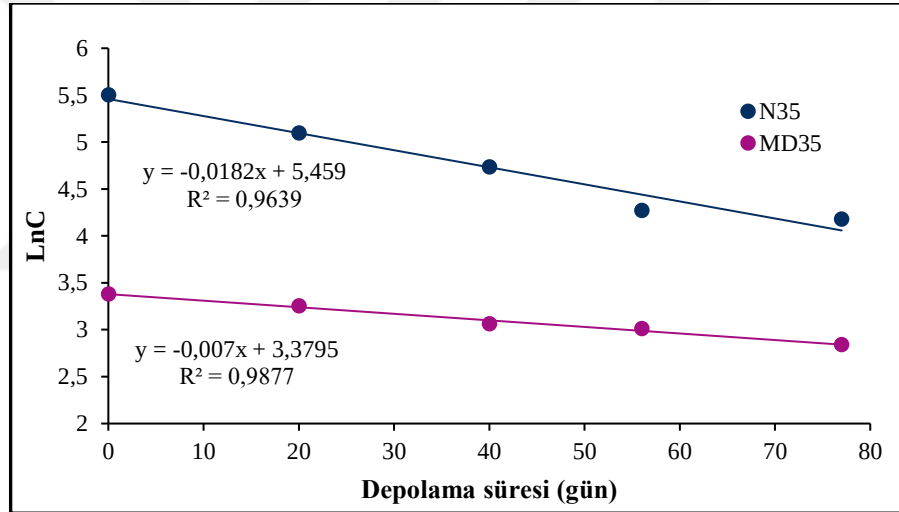
Şekil 4.14. 20 °C'de depolanan toffee yumuşak şekerlemedeki MD ile enkapsüle ıspanak ekstraktının zamanla bağlı klorofil a düzeyindeki değişim (N: Normal; MD: MD ile enkapsüle ekstrakt)



Şekil 4.15. 35 °C'de depolanan toffee yumuşak şekerlemedeki MD ile enkapsüle ıspanak ekstraktının zamanla bağlı klorofil a düzeyindeki değişim (N: Normal; MD: MD ile enkapsüle ekstrakt)



Şekil 4.16. 20 °C'de depolanan toffee yumuşak şekerlemedeki MD ile enkapsüle ıspanak klorofilinin zamana bağlı toplam klorofil düzeyindeki değişim (N: Normal; MD: MD ile enkapsüle klorofil)



Şekil 4.17. 35 °C'de depolanan toffee yumuşak şekerlemedeki MD ile enkapsüle ıspanak klorofilinin zamana bağlı toplam klorofil düzeyindeki değişim (N: Normal; MD: MD ile enkapsüle klorofil)

4.12. Toplam karotenoid düzeyinin farklı depolama sıcaklıklarındaki reaksiyon hız sabiti (-k) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri

Enkapsüle şeker örneklerinin ve normal şeker örneklerinin 20 ve 35 °C sıcaklıklardaki depolanmasına ait toplam karotenoid değerlerinin reaksiyon hız sabitleri (k , gün⁻¹) ve korelasyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.26'da verilmekte ve bunlara ait hız grafiği Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da gösterilmektedir.

Hız sabiti değerleri kendi arasında değerlendirildiğinde en yüksek hız sabitinin enkapsüle edilmeyen ıspanak ekstraktları kullanılan normal şeker örneklerinde olduğu

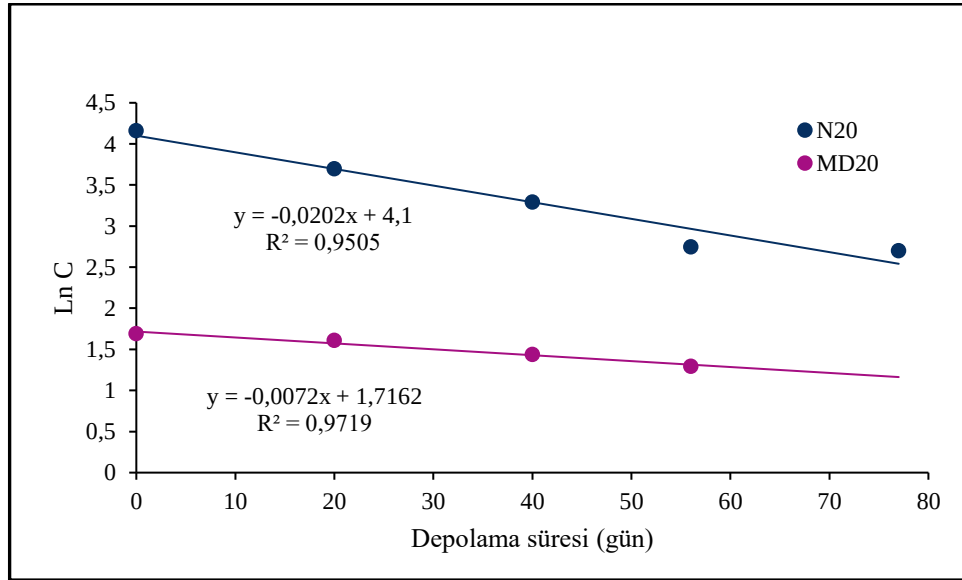
belirlenmiştir. Kinetik değerler incelendiğinde depolama sıcaklığı karotenoidlerin bozunma hızlarının arttığı görülmektedir.

Örneklerin depolama sıcaklığı arttıkça reaksiyon hız sabitleri artmıştır. 20 ve 35 °C’de depolanan normal şeker örneklerindeki toplam karotenoid hız sabitleri sırasıyla 0.0202 gün⁻¹ ve 0.0224 gün⁻¹ iken enkapsüle şeker örneklerinde bu değerler 0.0072 gün⁻¹ ve 0.0076 gün⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bu değerler karşılaştırıldığında enkapsüle edilen ıspanak ekstraktları kullanılan şeker örneklerinin toplam karotenoid değerlerinin diğer örneklerdekine göre daha stabil olduğu görülmektedir.

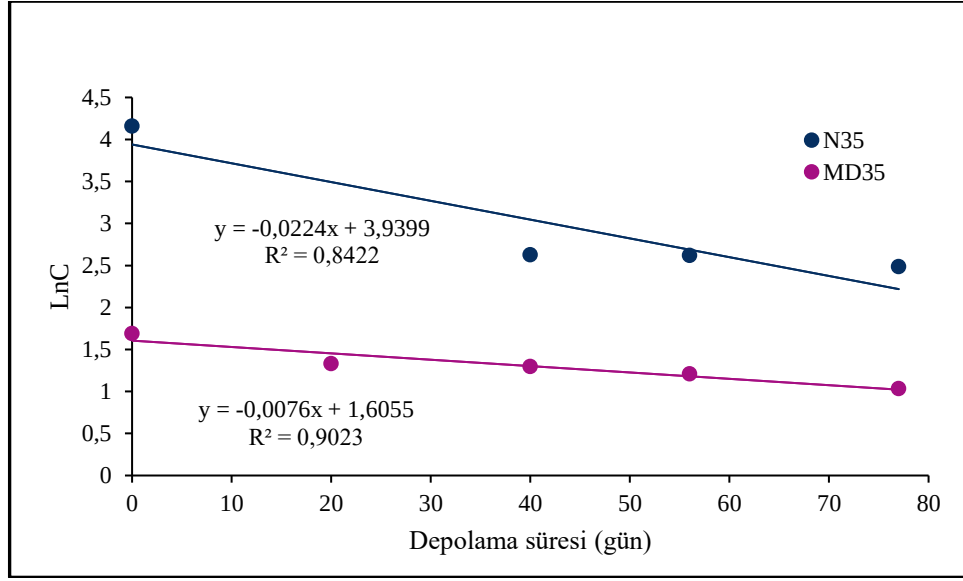
Çizelge 4.26. Maltodekstrin ile enkapsüle edilen örneklerin toplam karotenoid değerlerinin depolama stabilitesine ait reaksiyon hız sabiti (k) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$)

Sıcaklık (°C)	EK	Toplam karotenoid		
		Hız sabiti, k (gün ⁻¹)	R ²	Yarılanma süresi, $t_{1/2}$ (gün)
20	N	0.0202	0.9505	17.15
	MD	0.0072	0.9850	48.13
35	N	0.0224	0.8422	15.47
	MD	0.0076	0.9203	45.59

N: Enkapsüle edilmeyen örnek; MD: Maltodekstrin ile enkapsüle edilmiş örnek; EK: Enkapsülasyon



Şekil 4.18. 20 °C’de depolanan toffee yumuşak şekerlemedeki MD ile enkapsüle ıspanak ekstraktının zamanla bağlı toplam karotenoid düzeyindeki değişim (N: Normal; MD: MD ile enkapsüle ekstrakt)



Şekil 4.19. 35 °C’de depolanan toffee yumuşak şekerlemedeki MD ile enkapsüle ıspanak ekstraktının zamana bağlı toplam karotenoid düzeyindeki değişim (N: Normal; MD: MD ile enkapsüle ekstrakt)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Yapay renklendiricilerin yerine doğal renklendiricilerin kullanımına ilişkin araştırmalar giderek artmaktadır. Gıda endüstrisine alternatif kaynak kazandırmak ve üretilen gıdaların raf ömrünü artırmak için araştırmalar yapılması oldukça önemlidir.

Bu çalışmada doğal renklendirici kaynağı olarak ıspanak ekstraktı kullanılarak üretilen toffee şekerlemelerine uygulanan analizlerden elde edilen başlıca sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

1. Şeker örneklerinin tamamında 20 ve 35 °C’de 77 gün depolama boyunca pH değerlerinde artış gözlenmiştir.
2. Örneklerin titrasyon asitliği değerlerinde depolama sonunda azalma olduğu tespit edilmiştir.
3. Çalışmada örneklerin enkapsülasyon etkinliği incelenmiş ve enkapsülasyonun yüksek oranda olduğu tespit edilmiştir.
4. Reflektans renk analizleri sonucunda elde edilen değerlere göre; depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça, tüm örneklerin L^* , $-a^*$ ve h renk parametrelerinde düşüşler görülmüştür. Sarılığı ifade eden $+b^*$ değeri ve renk doygunluğunu ifade eden C^* renk değerleri depolama süresince genel olarak artmıştır.
5. 20 ve 35 °C’deki depolanan tüm örneklerin toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b miktarlarının depolama boyunca azaldığı ve en fazla azalmanın toplam klorofil miktarında olduğu tespit edilmiştir. Enkapsüle şeker örneklerinde bu değerlerdeki azalma istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Dolayısıyla enkapsülasyonun şeker örneklerindeki toplam klorofil, klorofil a ve klorofil b değerlerini önemli ölçüde koruduğu tespit edilmiştir.
6. Örneklerin toplam karotenoid düzeyleri incelendiğinde depolama süresi ve sıcaklığı arttıkça normal şeker örneklerinde azalma görülürken, enkapsüle şeker örneklerinin diğer örneklere göre toplam karotenoid miktarının korunduğu tespit edilmiştir.
7. Depolama süresince örneklerin toplam fenolik madde miktarlarında bazı dalgalanmalar olmakla birlikte, sıcaklık ve sürenin artışı ile azalmıştır.
8. Sıcaklık ve sürenin artışı ile örneklerin DPPH radikal süpürme aktivitlerinde artışlar meydana gelmiştir.

9. Örneklerin mineral madde miktarlarında depolama süresince dalgalanmalar olsa da enkapsülasyon ile şeker örneklerindeki bazı mineral maddelerin korunduğu belirlenmiştir.
10. Örneklerin tekstür analizi sonuçlarına göre depolama süresinin örneklerin yapışkanlık, elastikiyet ve sakızimsılık parametreleri üzerine etkisi istatistiki bakımdan önemli bulunmuştur. Depolama süresi arttıkça örneklerin yapışkanlık, elastikiyet ve sakızimsılık parametreleri azalmıştır.
11. Örneklerde klorofil degradasyonu literatürdeki verilere de uygun olarak birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleşmiştir.
12. Tüm ürünlerde depolama sıcaklık ve süresi arttıkça klorofillerin degradasyon hızlarının arttığı saptanmıştır. Örneklerin depolama sıcaklığı arttıkça reaksiyon hız sabitlerinin artması ve buna bağlı olarak yarılanma süresi değerlerinin azalması, klorofillerin depolama stabilitesinin sıcaklık artışına bağlı olarak azaldığını göstermektedir. Örneklerin reaksiyon hız sabitleri ve yarılanma süreleri kıyaslandığında enkapsüle şeker örneklerinin diğer örneklere göre daha stabil olduğu anlaşılmaktadır.

5.2 Öneriler

Şekerleme ürünlerinin formülasyonunda yer alan katkı maddelerinin doğal olmasına yönelik talep giderek artmaktadır. Dolayısıyla şekerleme sektöründe üretilen ürünlere yönelik yeni formülasyonların geliştirilmesi gerekmektedir. Sentetik renklendiricilerin yerine doğal gıda renklendiricilerinin kullanımı yaygınlaştırılmalıdır.

Bu çalışmada elde edilen bulgulara göre ıspanak klorofillerinin termal ve depolama stabilitesini artırdığı ile elde ettiğimiz bulgular ışığında maltodekstrin duvar materyali ile enkapsüle edilerek toffee şekerlemelerde renklendirici olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Maltodekstrin ile enkapsüle edilen ve şekerlemede renklendirici olarak kullanılan enkapsüle ıspanak ekstraktlarının klorofil dışında fenolik bileşikleri ve karotenoidlerin de stabilitelerini artırmış olması önerimizi daha da önemli hale getirmektedir.

KAYNAKLAR

- Acar, J. ve Gokmen, V., 2000, Meyve ve sebze teknolojisi: Meyve ve sebze suyu üretim teknolojisi, *Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları*, Ankara, 225.
- Agarry, I. E., Wang, Z., Cai, T., Kan, J. ve Chen, K., 2022, Chlorophyll encapsulation by complex coacervation and vibration nozzle technology: Characterization and stability study, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 78, 103017.
- Akbulut, M. ve Coklar, H., 2008, Physicochemical and rheological properties of sesame pastes (tahin) processed from hulled and unhulled roasted sesame seeds and their blends at various levels, *Journal of Food Process Engineering*, 31 (4), 488-502.
- Akdoğan, A., 2014, Bezelye kabuğunun farklı sistemlerdeki kuruma kinetiğinin ve kurutulmuş ürünün öğütülmesiyle elde edilen toz ürünün özelliklerinin belirlenmesi, *Ege Üniversitesi*, 114.
- Albayrak, S., Sağdıç, O. ve Aksoy, A., 2010, Bitkisel ürünlerin ve gıdaların antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 26 (4), 401-409.
- Ali, B., 2017, Moleküler gastronomi bakış açısıyla gıdaların tat ve aroma algıları, *Aydın Gastronomy*, 1 (1), 25-36.
- Alibas, İ. ve Okursoy, R., 2012, Karalahana (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*), Pazı (*Beta vulgaris* L. var. *cicla*) ve Ispanak (*Spinacia oleracea* L.) yapraklarının bazı teknik özellikleri, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 26 (1), 39-48.
- Anisa, A., Anju, B., Vikas, A. ve Raj, K., 2016, Preparation and evaluation of peach-soy fruit toffees, *J Food Ind Microbiol*, 2 (2), 1-5.
- Araújo, A. C., Oliveira, S. M., Ramos, I. N., Brandão, T. R., Monteiro, M. J. ve Silva, C. L., 2017, Evaluation of drying and storage conditions on nutritional and sensory properties of dried galega kale (*Brassica oleracea* L. var. *Acephala*), *Journal of Food Quality*, 2017.
- Atoui, A. K., Mansouri, A., Boskou, G. ve Kefalas, P., 2005, Tea and herbal infusions: their antioxidant activity and phenolic profile, *Food chemistry*, 89 (1), 27-36.
- Aydın, M., 2019, Doğal bitki ekstraktlarının yumuşak jöle tipi şekerlemede fizikokimyasal ve duyu özellikleri üzerine etkileri, *Necmettin Erbakan Üniversitesi*, 87.
- Aydın, Ö. ve Ünlüel, İ., 2021, Enkapsülasyon teknikleri ve kontrollü salım, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* (32), 640-648.
- Barba, A. O., Hurtado, M. C., Mata, M. S., Ruiz, V. F. ve De Tejada, M. L. S., 2006, Application of a UV-vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables, *Food chemistry*, 95 (2), 328-336.
- Baydan, S. ve Sezgin, A. C., 2021, Gıda Sanayinde Kullanılan Katkı Maddeleri ve Sağlık İlişkileri (Additives Used in Food Industry and Their Relation to Health), *Journal of Tourism & Gastronomy Studies*, 9 (Special Issue 5), 527-542.
- Bourne, M. C., 2002, Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement Elsevier Science & Technology Books, p.
- Canjura, F. L., Schwartz, S. J. ve Nunes, R. V., 1991, Degradation kinetics of chlorophylls and chlorophyllides, *Journal of Food Science*, 56 (6), 1639-1643.
- Cemeroğlu, B., 2007, Gıda analizleri, *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*, 34, 168-171.
- Cemeroğlu, B., 2013, Gıda Analizleri, Ankara, Bizim Grup Basımevi, p.
- Cemeroğlu, B., 2015, Reaksiyon Kinetiği, Ankara, Bizim Grup Basımevi, p.
- Clydesdale, F. ve Francis, F., 1968, Chlorophyll changes in thermally processed spinach as influenced by enzyme conversion and pH adjustment, *Food Technology*, 22 (6), 135-+.

- Clydesdale, F., Main, J., Francis, F. ve Damon Jr, R., 1978, Concord grape pigments as colorants for beverages and gelatin desserts, *Journal of Food Science*, 43 (6), 1687-1692.
- Çınkır, N. İ., Ağçam, E. ve Akyıldız, A., 2019, Karotenoid Bileşenlerin Mikroenkapsülasyonu ve Kullanılan Yöntemlerdeki Son Gelişmeler, *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7 (12), 2170-2183.
- Çoklar, H., 2012, İyon değiştirici ve adsorban uygulaması ile beyaz ve kırmızı üzüm sularından üretilen pekmezlerde Maillard reaksiyonunun kontrol altına alınması ve depolamadaki değişimin belirlenmesi, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya*.
- Çoklar, H. ve Akbulut, M., 2012, Adsorban ve iyon değiştirici reçine uygulamasının üzüm pekmezlerinin mineral madde içeriğine etkisi, *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 26 (2), 1-5.
- Çoklar, H. ve Akbulut, M., 2016, Olgunlaşma ile alıç (*Crataegus orientalis*) meyvesinin antioksidan aktivite, toplam fenolik madde ve fenolik profilindeki değişim, *Meyve Bilimi*, 3 (2), 30-37.
- da Silva, L. B., Queiroz, M. B., Fadini, A. L., da Fonseca, R. C., Germer, S. P. ve Efraim, P., 2016, Chewy candy as a model system to study the influence of polyols and fruit pulp (açai) on texture and sensorial properties, *LWT-Food Science and Technology*, 65, 268-274.
- Delgado-Pelayo, R., Gallardo-Guerrero, L. ve Hornero-Méndez, D., 2014, Chlorophyll and carotenoid pigments in the peel and flesh of commercial apple fruit varieties, *Food Research International*, 65, 272-281.
- Delgado-Vargas, F., Jiménez, A. ve Paredes-López, O., 2000, Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains-characteristics, biosynthesis, processing, and stability, *Critical reviews in food science and nutrition*, 40 (3), 173-289.
- Delgado, P. ve Bañón, S., 2018, Effects of replacing starch by inulin on the physicochemical, texture and sensory characteristics of gummy jellies, *CyTA-Journal of Food*, 16 (1), 1-10.
- DeMars, L. L. ve Ziegler, G. R., 2001, Texture and structure of gelatin/pectin-based gummy confections, *Food hydrocolloids*, 15 (4-6), 643-653.
- Dorn, G., Savenkova, T., Sidorova, O. ve Golub, O., 2015, Confectionery goods for healthy diet, *Foods and raw materials*, 3 (1), 70-76.
- Dubey, R., 2009, Microencapsulation technology and applications, *Defence Science Journal*, 59 (1), 82.
- Edelenbos, M., Christensen, L. P. ve Grevsen, K., 2001, HPLC determination of chlorophyll and carotenoid pigments in processed green pea cultivars (*Pisum sativum* L.), *Journal of agricultural and food chemistry*, 49 (10), 4768-4774.
- Eder, R., 2000, Pigments, *Food analysis by HPLC*, 825-880.
- Elbe, J. v. ve Schwartz, S., 1996, Colorants, *Food chemistry*, 651-722.
- Erge, H. S., 2007, Domateste (*Lycopersicum Esculentum*) karatenoid madde dağılımı ve antioksidan aktivite, *Ankara Üniversitesi*, 99.
- Ergün, A. R. ve Tekgül, Y., 2021, Farklı karbonhidrat formülasyonları ile üretilmiş ayva suyu konsantresi katkılı sert şekerlerin kalite özelliklerinin incelenmesi, *Gıda*, 46 (3), 528-538.
- Faboya, O. O., 1985, Chlorophyll changes in some green leafy vegetables during cooking, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36 (8), 740-744.
- Gençdağ, E., 2017, Farklı haşlama yöntemleri ile haşlanan brokolilerde askorbik asit, renk ve tekstür özelliklerindeki değişimin incelenmesi, *Pamukkale Üniversitesi*, 74.

- Gökmen, V. ve Öztan, A., 1995, Gıdaların raf ömrünü etkileyen faktörler ve raf ömrünün belirlenmesi, *Gıda*, 20 (5).
- Gönül, M., 1983, Duyusal Değerlendirmede Sonuca Güveni Etkileyen Faktörler, *Gıda*, 8 (6).
- Grace, M. H., Hoskin, R. T., Hayes, M., Iorizzo, M., Kay, C., Ferruzzi, M. G. ve Lila, M. A., 2022, Spray-dried and freeze-dried protein-spinach particles; effect of drying technique and protein type on the bioaccessibility of carotenoids, chlorophylls, and phenolics, *Food chemistry*, 388, 133017.
- Guzmán, G., Dorantes, A., Hernández, U., Hernández, S., Ortiz, A. ve Mora, E., 2002, Effect of zinc and copper chloride on the color of avocado puree heated with microwaves, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3 (1), 47-53.
- Hart, D. J. ve Scott, K. J., 1995, Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in foods, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK, *Food chemistry*, 54 (1), 101-111.
- Hartel, R. W., von Elbe, J. H. ve Hofberger, R., 2018, Confectionery science and technology, Springer, p.
- Heaton, J. W. ve Marangoni, A. G., 1996, Chlorophyll degradation in processed foods and senescent plant tissues, *Trends in food science & technology*, 7 (1), 8-15.
- Hinkova, A., Bubnik, Z. ve Kadlec, P., 2015, Chemical composition of sugar and confectionery products, Springer-Verlag, Berlin: 585-626.
- Hojnik, M., Škerget, M. ve Knez, Ž., 2007, Isolation of chlorophylls from stinging nettle (*Urtica dioica* L.), *Separation and Purification Technology*, 57 (1), 37-46.
- Humphrey, A., 1980, Chlorophyll, *Food chemistry*, 5 (1), 57-67.
- İnan-Çinkır, N., Ağçam, E. ve Akyıldız, A., 2018, Nanoteknolojik Tekniklerle Karotenoid Bileşenlerin Enkapsülasyonundaki Son Gelişmeler, *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6 (8), 1066-1082.
- Jackson, L. S. ve Lee, K., 1991, Microencapsulation and the food industry, *Lebensm. Wiss. Technol*, 24 (4), 289-297.
- Kacar, B. ve İnal, A., 2008, Bitki Analizleri, Ankara, Nobel Yayını, p.
- Kang, Y.-R., Lee, Y.-K., Kim, Y. J. ve Chang, Y. H., 2019, Characterization and storage stability of chlorophylls microencapsulated in different combination of gum Arabic and maltodextrin, *Food chemistry*, 272, 337-346.
- Keçebaş, T., 2007, Farklı haşlama uygulamalar ile saklamanın kurutulmuş brokkolinin renk ve antioksidan aktivitesi üzerine etkileri, *Çukurova Üniversitesi*, 86.
- Khan, M. K., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A.-S., Dangles, O. ve Chemat, F., 2010, Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel, *Food chemistry*, 119 (2), 851-858.
- Kırca, A., Özkan, M. ve Cemeroglu, B., 2006, Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars, *Food chemistry*, 97 (4), 598-605.
- Kizhedath, A. ve Suneetha, V., 2011, Estimation of chlorophyll content in common household medicinal leaves and their utilization to avail health benefits of chlorophyll, *J Pharm Res*, 4 (5), 1412-1413.
- Koca, N., Karadeniz, F. ve Burdurlu, H. S., 2007, Effect of pH on chlorophyll degradation and colour loss in blanched green peas, *Food chemistry*, 100 (2), 609-615.
- Koç, M., Sakin, M. ve Kaymak-Ertekin, F., 2010, Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 16 (1).

- Kohinkar, S., Chavan, U., Pawar, V. ve Amarowicz, R., 2014, Studies on preparation of mixed fruit toffee from Fig and Guava fruits, *Journal of food science and technology*, 51, 2204-2209.
- Konar, N., Palabiyik, I., Toker, O. S. ve Sagdic, O., 2016, Chewing gum: Production, quality parameters and opportunities for delivering bioactive compounds, *Trends in food science & technology*, 55, 29-38.
- Kopsell, D. A. ve Kopsell, D. E., 2006, Accumulation and bioavailability of dietary carotenoids in vegetable crops, *Trends in plant science*, 11 (10), 499-507.
- Kopuk, B., 2022, Ultrason destekli kristalizasyon ile çiğnenebilir şekerleme prosesi geliştirilmesi, *Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi*.
- Kömüş, E. ve Ferda, S., 2023, Mikrodalga ile Kurutulmuş Kereviz Yapraklarının (*Apium graveolens* L.) Kuruma Hızının ve Bazı Kalite Parametrelerinin Belirlenmesi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 26 (5), 1135-1145.
- Krinsky, N. I. ve Johnson, E. J., 2005, Carotenoid actions and their relation to health and disease, *Molecular aspects of medicine*, 26 (6), 459-516.
- LaBorde, L. F. ve von Elbe, J. H., 1994, Chlorophyll degradation and zinc complex formation with chlorophyll derivatives in heated green vegetables, *Journal of agricultural and food chemistry*, 42 (5), 1100-1103.
- Loksuwan, J., 2007, Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin, *Food hydrocolloids*, 21 (5-6), 928-935.
- Manjula, K. ve Suneetha, C., 2014, Formulation and development of functional confectionery by incorporating pumpkin juice, *International Journal of Food, Agriculture & Veterinary Sciences*, 4, 47-52.
- Martins, N., Roriz, C. L., Morales, P., Barros, L. ve Ferreira, I. C., 2016, Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices, *Trends in food science & technology*, 52, 1-15.
- Martins, R. ve Silva, C., 2002, Modelling colour and chlorophyll losses of frozen green beans (*Phaseolus vulgaris*, L.), *International Journal of Refrigeration*, 25 (7), 966-974.
- Mazur, S. P., Nes, A., Wold, A.-B., Remberg, S. F., Martinsen, B. K. ve Aaby, K., 2014, Effects of ripeness and cultivar on chemical composition of strawberry (*Fragaria* × *ananassa* Duch.) fruits and their suitability for jam production as a stable product at different storage temperatures, *Food chemistry*, 146, 412-422.
- Mínguez Mosquera, M. I., Pérez Gálvez, A. ve Hornero-Méndez, D., 2005, Pigmentos carotenoides en frutas y vegetales: mucho más que simples “colorantes” naturales, 26, 108-113.
- Moraes, M., Carvalho, J. M. P., Silva, C. R., Cho, S., Sola, M. R. ve Pinho, S. C., 2013, Liposomes encapsulating beta-carotene produced by the proliposomes method: characterisation and shelf life of powders and phospholipid vesicles, *International journal of food science & technology*, 48 (2), 274-282.
- Mutlu, C., Tontul, S. A. ve Erbaş, M., 2018, Production of a minimally processed jelly candy for children using honey instead of sugar, *Lwt*, 93, 499-505.
- Müller, H., 1997, Determination of the carotenoid content in selected vegetables and fruit by HPLC and photodiode array detection, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 204, 88-94.

- Nayak, B., Liu, R. H. ve Tang, J., 2015, Effect of processing on phenolic antioxidants of fruits, vegetables, and grains-a review, *Critical reviews in food science and nutrition*, 55 (7), 887-918.
- Negi, P. ve Roy, S., 2000, Effect of blanching and drying methods on β -carotene, ascorbic acid and chlorophyll retention of leafy vegetables, *LWT-Food Science and Technology*, 33 (4), 295-298.
- Nesterenko, A., Alric, I., Silvestre, F. ve Durrieu, V., 2013, Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness, *Industrial Crops and Products*, 42, 469-479.
- Newsome, R., 1986, Food colors, *Food technology (Chicago)*, 40 (7), 49-56.
- Ngo, T. ve Zhao, Y., 2005, Retaining green pigments on thermally processed peels-on green pears, *Journal of Food Science*, 70 (9), 568-574.
- Ngo, T., Wrolstad, R. ve Zhao, Y., 2007, Color quality of Oregon strawberries-impact of genotype, composition, and processing, *Journal of Food Science*, 72 (1), 25-32.
- Ozkan, I. A., Akbudak, B. ve Akbudak, N., 2007, Microwave drying characteristics of spinach, *Journal of food engineering*, 78 (2), 577-583.
- Önder, H. ve Aydar, A. Y., 2022, Şekerleme Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve Fonksiyonel Yumuşak Şekerleme Üretimi, *Aydın Gastronomy*, 6 (1), 65-78.
- Özkan, G. ve Bilek, S. E., 2014, Microencapsulation of natural food colourants, *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, 3 (3), 145-156.
- Özkan, G. ve Bilek, S. E., 2015, Enzyme-assisted extraction of stabilized chlorophyll from spinach, *Food chemistry*, 176, 152-157.
- Özkan, G. ve Bilek, S. E., 2018, Encapsulation of zinc-chlorophyll derivatives in whey protein matrix by emulsion/cold-set gelation, *Gıda*, 43 (1), 174-183.
- Palabıyık, İ., Demircan, A. ve Demirci, A. Ş., 2019, İnülin içerikli jelly tipi yumuşak şekerleme üretimi ve bileşen optimizasyonu, *Gıda*, 44 (5), 759-769.
- Patras, A., Brunton, N. P., O'Donnell, C. ve Tiwari, B. K., 2010, Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation, *Trends in food science & technology*, 21 (1), 3-11.
- Porrarud, S. ve Pranee, A., 2010, Microencapsulation of Zn-chlorophyll pigment from Pandan leaf by spray drying and its characteristic, *International Food Research Journal*, 17 (4).
- Potisate, Y. ve Phoungchandang, S., 2010, Chlorophyll retention and drying characteristics of ivy gourd leaf (*Coccinia grandis* Voigt) using tray and heat pump-assisted dehumidified air drying, *Drying Technology*, 28 (6), 786-797.
- Rababah, T. M., Al-Mahasneh, M. A., Kilani, I., Yang, W., Alhamad, M. N., Ereifej, K. ve Al-u'datt, M., 2011, Effect of jam processing and storage on total phenolics, antioxidant activity, and anthocyanins of different fruits, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91 (6), 1096-1102.
- Robert, P., Gorena, T., Romero, N., Sepulveda, E., Chavez, J. ve Saenz, C., 2010, Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying, *International journal of food science & technology*, 45 (7), 1386-1394.
- Roca, M. ve Mínguez-Mosquera, M. I., 2003, Involvement of chlorophyllase in chlorophyll metabolism in olive varieties with high and low chlorophyll content, *Physiologia Plantarum*, 117 (4), 459-466.
- Rodriguez-Amaya, D. B., 2016, Natural food pigments and colorants, *Current Opinion in Food Science*, 7, 20-26.

- Sanjuán, N., Benedito, J., Bon, J. ve Mulet, A., 2000, Changes in the quality of dehydrated broccoli stems during storage, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (11), 1589-1594.
- Sari, F., 2005, Asma yaprağı klorofilinin degradasyon kinetiğinin belirlenmesi, *Ankara Üniversitesi*, 85.
- Schwartz, S. ve Von Elbe, J., 1983, Kinetics of chlorophyll degradation to pyropheophytin in vegetables, *Journal of Food Science*, 48 (4), 1303-1306.
- Senklang, P. ve Anprung, P., 2010, Optimizing enzymatic extraction of Zn-chlorophyll derivatives from pandan leaf using response surface methodology, *Journal of Food Processing and Preservation*, 34 (5), 759-776.
- Streitwieser, A., Heathcock, C. H., Kosower, E. M. ve Corfield, P. J., 1992, Introduction to organic chemistry, 547 STR, Macmillan New York, p.
- Tan, C., Xue, J., Abbas, S., Feng, B., Zhang, X. ve Xia, S., 2014, Liposome as a delivery system for carotenoids: Comparative antioxidant activity of carotenoids as measured by ferric reducing antioxidant power, DPPH assay and lipid peroxidation, *Journal of agricultural and food chemistry*, 62 (28), 6726-6735.
- Tan, C., Feng, B., Zhang, X., Xia, W. ve Xia, S., 2016, Biopolymer-coated liposomes by electrostatic adsorption of chitosan (chitosomes) as novel delivery systems for carotenoids, *Food hydrocolloids*, 52, 774-784.
- Tavlaşoğlu, M., 2016, Kara havuç ekstraktının soğuk jelleşme yöntemiyle pektin ve/veya Na-aljinat ile enkapsülasyonu, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, 100.
- Tekin, İ., 2018, Isırgan otundan enzimatik ekstraksiyonla elde edilen Zn-klorofil türevlerinin elektriksel yöntemler ile mikroenkapsülasyonu, *Ege Üniversitesi*, 72.
- Tekin, İ. ve Bilek, S. E., 2019, Extraction And Stabilization Of Chlorophyll From Plants. International Conference on Agriculture, Food, Veterinary and Pharmacy Sciences. 2.
- Toledo, R. T., Singh, R. K. ve Kong, F., 2007, Fundamentals of food process engineering, Springer, p.
- Toniazzo, T., Berbel, I. F., Cho, S., Fávaro-Trindade, C. S., Moraes, I. C. ve Pinho, S. C., 2014, β -carotene-loaded liposome dispersions stabilized with xanthan and guar gums: Physico-chemical stability and feasibility of application in yogurt, *LWT-Food Science and Technology*, 59 (2), 1265-1273.
- Tonucci, L. H. ve Von Elbe, J. H., 1992, Kinetics of the formation of zinc complexes of chlorophyll derivatives, *Journal of agricultural and food chemistry*, 40 (12), 2341-2344.
- Turkmen, N., Sari, F. ve Velioglu, Y. S., 2005, The effect of cooking methods on total phenolics and antioxidant activity of selected green vegetables, *Food chemistry*, 93 (4), 713-718.
- Turkmen, N., Sari, F. ve Velioglu, Y. S., 2006, Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods, *Food chemistry*, 99 (4), 835-841.
- Watzke, H. J., 1998, Impact of processing on bioavailability examples of minerals in foods, *Trends in food science & technology*, 9 (8-9), 320-327.
- Wellburn, A. R., 1994, The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution, *Journal of Plant Physiology*, 144 (3), 307-313.
- Xia, S., Tan, C., Zhang, Y., Abbas, S., Feng, B., Zhang, X. ve Qin, F., 2015, Modulating effect of lipid bilayer-carotenoid interactions on the property of liposome encapsulation, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 128, 172-180.

- Zeren, I., Cantürk, U. ve Yaşar, M. O., 2017, Bazı peyzaj bitkilerinde klorofil miktarının değişimi, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19 (2), 174-182.
- Zheng, Y., Shi, J., Pan, Z., Cheng, Y., Zhang, Y. ve Li, N., 2014, Effect of heat treatment, pH, sugar concentration, and metal ion addition on green color retention in homogenized puree of Thompson seedless grape, *LWT-Food Science and Technology*, 55 (2), 595-603.

