

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Ahmet Faruk YEŞİLSU

**DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN MİKROENKAPSÜLE EDİLEN
HAMSI YAĞLARININ OKSİDATİF STABİLİTELERİ
ÜZERİNE ETKİLERİ**

**SU ÜRÜNLERİ AVLAMA VE İŞLEME TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI**

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN MİKROENKAPSÜLE EDİLEN HAMSI
YAĞLARININ OKSİDATİF STABİLİTELERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

Ahmet Faruk YEŞİLSU

DOKTORA TEZİ

SU ÜRÜNLERİ AVLAMA VE İŞLEME TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 02/10/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Gülsün ÖZYURT
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Abdurrahman POLAT
ÜYE

.....
Prof. Dr. Yeşim ÖZOĞUL
ÜYE

.....
Doç. Dr. Deniz AYAS
ÜYE

.....
Dr. Öğr. Üyesi İlknur UÇAK
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalında
hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu tez çalışması Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve
Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü tarafından desteklenmiştir
Proje Numarası: FDK-2014-2218- TAGEM/HSGYAD/5/A05/P01/84**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve
fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri
Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN MİKROENKAPSÜLE EDİLEN HAMSI YAĞLARININ OKSİDATİF STABİLİTELERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Ahmet Faruk YEŞİLSU

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SU ÜRÜNLERİ AVLAMA VE İŞLEME TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Gülsün ÖZYURT

Yıl: 2018, Sayfa: 101

Jüri : Prof. Dr. Abdurrahman POLAT

: Prof. Dr. Yeşim ÖZOĞUL

: Doç. Dr. Deniz AYAS

: Dr. Öğr. Üyesi İlknur UÇAK

Bu çalışmada hamsi yağlarının püskürtmeli kurutma ile mikroenkapsülasyonu sırasında lipid oksidasyonunun önlenmesi amacıyla kekik (K), biberiye (B) ve defne (D) ekstraktlarının antioksidan etkinlikleri araştırılmıştır. Bu amaçla 1000 (1) ve 1500 (2) ppm düzeyinde kullanılan bitkisel ekstraktlar hiç antioksidan kullanılmayan ve 250 ppm BHT kullanılan 2 kontrol grubu ile karşılaştırılmıştır. Oksidatif kararlılığının belirlenmesi amacıyla elde edilen örnekler 23°C’de 30 gün, 40°C’de 10 gün ve 60°C’de 4 gün bekletilerek sırasıyla 5, 2, ve 1 gün aralıklarla lipid kalite analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra peroksit oluşum kinetiği tespit edilen örneklerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Mikrokapsüllerin mikroenkapsülasyon verimlilikleri yüksek bulunmuştur. Bunun yanı sıra mikrokapsül morfolojilerinde çatlama ve yarılmalar minimum düzeyde tespit edilmiştir. Mikroenkapsülasyon sonrası en düşük PV değerine 1500 ppm biberiye ilaveli B2 grubu ulaşmıştır (3.08 mEq O₂/ kg yağ) ki bu değer 250 ppm BHT katılan gruptan bile daha düşüktür (4.25 mEq.O₂/kg yağ). B2 ve B1 gruplarının TBA değerleri de diğer gruplara göre düşük bulunurken, bu grupların peroksit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjilerinin diğer gruplar göre daha yüksek olduğu (sırasıyla 31.62 kJ/mol, 30.82 kJ/mol) tespit edilmiştir. Sonuç olarak biberiye ve defne ekstraktlarının püskürtmeli kurutarak mikroenkapsülasyonunda hamsi yağının oksidatif kararlılığına olumlu katkılar yapabileceği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler:Mikroenkapsülasyon, balık yağı, lipid oksidasyonu, bitkisel antioksidanlar, kinetik çalışma

ABSTRACT

PhD THESIS

THE EFFECTS OF NATURAL ANTIOXIDANTS ON OXIDATIVE STABILITY OF MICROENCAPSULATED ANCHOVY OIL

Ahmet Faruk YEŞİLSU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FISHING AND SEAFOOD PROCESSING
TECHNOLOGY

Supervisor : Prof. Dr. Gülsün ÖZYURT
Year: 2018, Pages: 101
Jury : Prof. Dr. Abdurahman POLAT
: Prof. Dr. Yeşim ÖZOĞUL
: Assoc. Prof. Deniz AYAS
: Asst. Prof. Dr. İlknur UÇAK

Antioxidant activity of rosemary, thyme and laurel extracts was evaluated in order to prevent lipid oxidation of anchovy oil during spray-drying microencapsulation. For this purpose, natural extracts of 1000 and 1500 ppm were compared with 2 control groups using without antioxidant and 250 ppm BHT. The samples were stored at 23°C for 30 days, at 40°C for 10 days and at 60°C for 4 days to determine the oxidative stability. Analyzes were carried out at 5, 2, and 1 day intervals. Activation energies of the samples with peroxide formation kinetics were calculated. Microencapsulation efficiency of the microcapsules were higher. Besides, crackage or splitting was not detected in the samples. After microencapsulation, PV of B2 (1500 ppm rosemary) was lower (3.08 mEq O₂/ kg oil) than that of the 250 ppm BHT added control grup (4.25 mEq.O₂/kg oil). The TBA values of the B2 and B1 groups were lower than those of the other groups, indicating that the activation energy required for peroxide formation in these groups was higher than the other groups (31.62 kJ / mol, 30.82 kJ / mol, respectively). As a result, rosemary and laurel extracts showed positive effects on the oxidative stability of anchovy oil in microencapsulation by spray drying.

Key Words: Microencapsulation, fish oil, lipid oxidation, natural antioxidants, kinetic study.

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bitkisel kaynaklı antioksidanların gıdalarda kullanımı ile ilgili yapılan araştırmalar çoğunlukla ham materyale ilave edilme şeklinde olup, balık yağı mikroenkapsülasyonunda kullanımı üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu araştırmada, doğal antioksidan olarak birçok çalışmada etkinliği kanıtlanan bitkisel ekstraktlar olan kekik, biberiye ve defne ekstraktlarının püskürtmeli kurutma ile mikroenkapsülasyon teknolojisi ile kombine edilerek hamsi yağlarının lipid kalitesi ve depolama kararlılığı üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Mikroenkapsülasyon teknolojisi ile endüstriyel açıdan daha değerli bir ürün haline getirilmesi sağlanan hamsi yağlarının çeşitli gıdalara ilavesiyle birlikte fonksiyonel gıda çeşitliliğinin artırılması ve omega 3 içeriği yüksek bu katkılarla zenginleştirilmiş gıda ürünlerinin daha fazla kişi tarafından tüketilebilir hale getirilmesi amaçlanmıştır.

Araştırmada her bitkisel ekstraktan 2 farklı oran (1000 ppm ve 1500 ppm) kullanılmıştır. 2 farklı kontrol grubu kullanılan çalışmada antioksidan ilave edilmeyen grup 1. kontrol grubu, 250 ppm BHT ilave edilen grup ise 2. kontrol grubu olarak belirlenmiştir. Ana materyalini hamsi yağının (%10) oluşturduğu araştırmada, kaplayıcı materyal olarak kazeinat (%10) ve laktoz (%10) kullanılmıştır. Kaplayıcı maddeler 55°C deiyonize suda çözündürüldükten sonra, karışım oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ardından hamsi yağı ilave edilerek 15.000 rpm'de 10 dakika süre ile soğuk ortamda homojenize edilmiştir. Daha sonra her bir grup için belirlenen oranlarda bitkisel ekstrakt ilave edilerek tekrar 15.000 rpm'de 10 dakika soğuk ortamda homojenize edilmiştir. Elde edilen emülsiyon püskürtmeli kurutucuya beslenerek örneklerin kuruması sağlanmıştır. Püskürtmeli kurutucunun giriş sıcaklığı 170°C, çıkış sıcaklığı 90±5°C, aspiratör debisi 35 m³/sa, pompa hızı ise %15'e ayarlanmıştır. Kurutucuya beslenen emülsiyonun sıcaklığı +4°C'de sabit tutulmuştur. İşlem sonunda toz haline getirilen ürünler ağız kapaklı amber cam şişelere konulmuştur. Elde edilen örnekler 3 farklı sıcaklıkta (23°C, 40°C ve 60°C)

depolanmışlardır. 23°C’de bekletilen örneklerin analizleri 30 gün boyunca 5 günde bir, 40°C’de bekletilen örneklerin analizleri 10 gün boyunca 2 günde bir, 60°C’de bekletilen örneklerin analizleri ise 4 gün boyunca günlük olarak gerçekleştirilmiştir.

Depolama öncesinde örneklerin yağ asitleri bileşimi, nem içeriği, mikroenkapsülasyon verimlilikleri analizleri yapılmış ve taramalı elektron mikroskopunda mikrokapsül morfolojileri incelenmiştir. Mikroenkapsüle edilen örneklerde depolama boyunca meydana gelen renk değişimleri incelenmiş ve bununla birlikte mikrokapsüllerin peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, toplam oksidasyon değeri ve tiyobarbitürik asit değeri analizleri yapılmıştır. Depolama sonucunda elde edilen verilere göre de peroksit oluşum kinetiği hesaplanarak balık yağı mikrokapsüllerinin peroksit oluşumları için gerekli aktivasyon enerjileri belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada püskürtmeli kurutma işlemindeki yüksek ısının mikrokapsüllerin yağ asidi kompozisyonuna etki ettiği tespit edilmiştir. Tüm muamele gruplarında mikroenkapsülasyon sonrası doymuş yağ asitleri ve tekli doymamış yağ asitlerinde artma, çoklu doymamış yağ asitlerinde ise azalma gözlenmiştir. Her iki biberiye grubunun (B1, B2) ve 1500 ppm defne (D2) gruplarının, 250 ppm BHT ilaveli gruptan daha yüksek koruma sağladığı belirlenmiştir.

Örneklerin nem oranlarının %3.16 ile %4.49 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Mikroenkapsülasyon verimliliği bakımından ise 1500 ppm biberiye (B2) grubunun en yüksek mikroenkapsülasyon verimliliğine sahip olduğu tespit edilmiştir (%89.40).

Mikrokapsül morfolojisi incelenen örneklerden R2 grubuna (250 ppm BHT) ait mikrokapsüllerin daha küresel şekilli oldukları gözlenmiştir. Örneklerde genel olarak yarıлма ve çatlama tespit edilmemiştir. Bazı mikrokapsüllerde ise çökme ve çukurlar tespit edilmiştir.

Renk ölçümlerinde, 23°C’de depolanan tüm grupların beyazlık değerlerinin (L^* değeri) azaldığı tespit edilmiştir. Depolama sonunda en düşük L^* değeri 1500 ppm defne ilaveli D2 örneğinde, en yüksek L^* değeri ise 1500 ppm biberiye ilaveli B2 örneğinde tespit edilmiştir. 40°C’de depolama boyunca L^* değeri en fazla düşen grup antioksidan katılmayan R1 grubu olmuştur. Tüm mikrokapsüllerde sarılık değerlerinin arttığı (b^* değeri) gözlenmiştir. 60°C’de depolamada ise a^* ve b^* değeri en az değişen grup yine B2 grubu olmuştur.

Kurutma sonrası mikrokapsüllerin PV değerlerinin 3.08 mEq.O2/kg yağ (R1) ile 7.49 mEq.O2/kg yağ (B2) arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. 23°C’de bekletilen örneklerden D1 grubunun en yüksek orandan PV içerdiği, B2 grubunun ise en düşük oranda PV içerdiği gözlenmiştir. 40°C’de son güne kadar en düşük PV değerine sahip grup yine B2 grubu olmuş, en yüksek PV içeren gruplar ise kekik ekstraktı ilaveli gruplar olmuştur. 60°C’de depolamanın son gününde de en düşük PV değerine sahip grubun yine B2 grubu olduğu tespit edilmiştir.

p-Anisidin değerleri bakımından tüm sıcaklıklarda depolama boyunca D2 grubunun düşük seviyede kaldığı tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında depolamada B2 ve D2 gruplarının *p*-Anisidin değerlerinin son güne kadar birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir ($p>0.05$). 40°C’de depolamada 6. güne kadar K1 grubu hariç tüm grupların *p*-AV değerinin 20’nin altında kaldığı tespit edilmiştir. 60°C’deki mikrokapsüllerin *p*-AV değişimi açısından B2 grubunun en iyi performansı gösterdiği görülmüş ve 4. günün sonunda *p*-AV değerinin 6.05 olduğu belirlenmiştir. Bu süre sonunda en yüksek *p*-AV’ye sahip gruplar 1000 ppm defne ve antioksidan ilavesiz kontrol grupları olmuştur (D1: 45.24; R1: 45.09).

PV ve *p*-AV değerlerinden hesaplanan totoks değerleri bakımından, D1, D2 ve B1 gruplarının birbirine, K1 ve K2 gruplarının da birbirine benzer olduğu gözlenmiştir ($p>0.05$). 23°C’de bekletilen mikrokapsüllerden B2 grubunun depolama süresinde 26 limit değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir. 40°C’deki mikrokapsüllerden B2 grubunun totoks değerinin 8 gün boyunca kritik eşiğin (26) altında kaldığı, R1 grubunun da 116.39 ile en yüksek totoks değerine ulaştığı tespit

edilmiştir. 60°C’de B2 grubunun depolama sonuna kadar kritik eşiğin altında kaldığı tespit edilmiştir.

TBA değerleri incelendiğinde, 23°C’de depolanan örneklerden en düşük TBA değeri içeren grubun B2 grubu olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta depolamanın son gününde B2 grubunun TBA değerinin 3.31 mmol MDA/kg olarak kaldığı belirlenmiştir. Depolama süresince muamale gruplarının TBA değerlerinde önemli artışlar gözlenmiştir ($p<0.05$). 40°C’de depolanan mikrokapsüllerden K2 grubunun TBA değerinin 8 gün sonunda 19 mmol MDA/kg limitini geçtiği (20.66 mmol MDA/kg), B2, D2 ve R2 gruplarının TBA değerlerinin son güne kadar kabul edilebilirlik limiti içinde kadıkları gözlenmiştir. 60°C’de ise 4. gün boyunca tüm grupların TBA değerinin kabul edilebilirlik sınırı içinde kaldığı tespit edilmiştir

Peroksit oluşumu açısından en yüksek aktivasyon enerjisine sahip grupların B1 (30.82 kJ/mol), B2 (31.62 kJ/mol) ve R2 (30.46 kJ/mol) grupları olduğu tespit edilmiştir. Bu grupların peroksit oluşumuna karşı en dayanıklı gruplar olduğu ve birbirine istatistiksel olarak benzer aktivasyon enerjisine sahip oldukları görülmüştür ($p>0.05$). En düşük aktivasyon enerjisine sahip grupların ise, antioksidan katılmayan R1 grubu (12.30 kJ/mol), K1 grubu (17.94 kJ/mol) ve D1 (19.30 kJ/mol) olduğu belirlenmiştir. 1000 ppm düzeyinde kekik ve defne ilavesinin püskürtmeli kurutma prosesinde pro-oksidant olarak etki ettiği görülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlar, hamsi yağının püskürtmeli kurutma yöntemiyle mikroenkapsülasyonunda bitkisel ekstraktların kullanılabilirliği ile ilgili faydalı bilgiler içermektedir. Bu bilgilerin balık yağı işleme ve pazarlama alanlarında ve omega 3 yağ asitlerince zenginleştirilmiş gıda ürünleri üretim sektöründe kazanç sağlayacağı öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın bütün aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülsün ÖZYURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Abdurrahman POLAT ve Sayın Doç.Dr. Deniz AYAS'A çalışmamın tüm aşamalarında yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora tezi jüri üyelerinden Sayın Prof. Dr. Yeşim ÖZOĞUL'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi İlknur UÇAK'a yapıcı ve yönlendirici fikirleriyle katkıda bulundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Tezim süresince bana destek veren Su Ürünleri Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürü Doç. Dr. İlhan AYDIN'a, mesai arkadaşlarım Dr. Sebahattin KUTLU ve Esen ALP-ERBAY'a, bölüm laboratuvarlarının kullanılmasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Yılmaz UÇAR'a ve Dr. Mustafa DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimin yapımı ve yazılması aşamasında bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen değerli eşim H. Kübra YEŞİLSU'ya, tüm bu aşamalarda bana manevi destek sağlayan çocuklarım Z. Dide YEŞİLSU ve A. Zade YEŞİLSU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım esnasında maddi destek sağlayan Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: FDK-2014-2218) ve Türkiye Bilimsel ve Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'ne (Proje No: TAGEM/HSGYAD/5/A05/P01/84) içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
2.1. Mikroenkapsülasyon	5
2.2. Mikroenkapsüle Balık Yağları	9
2.3. Bitkisel Ekstraktların Antioksidan Olarak Kullanımı	22
3. MATERYAL VE METOD	25
3. 1. Materyal	25
3.2. Metod	25
3.2.1. Emülsiyonun Hazırlanması.....	25
3.2.2. Püskürtmeli Kurutma İşlemi	26
3.2.3. Depolama Koşulları	26
3.2.4. Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu.....	27
3.2.5. Kimyasal Analizler	28
3.2.6. Fiziksel Analizler	33
3.2.7. Peroksit Oluşum Kinetiği.....	33
3.2.8. İstatistiksel Analiz.....	34
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Hamsi Yağının Özellikleri	35
4.2. Bitkisel Ekstraktların Özellikleri.....	36

4.3. Mikrokapsüllerin Özellikleri	39
4.3.1. Yağ Asitleri Bileşimi	39
4.3.2. Nem İçeriği	43
4.3.3. Mikroenkapsülasyon Verimliliği (MV)	45
4.3.4. Mikrokapsül Morfolojisi	47
4.3.5. Renk Ölçümü ve Toplam Renk Değişimi (ΔE)	49
4.3.6. Peroksit Değeri (PV)	58
4.3.7. <i>p</i> -Anisidin Değeri (<i>p</i> AV)	63
4.3.8. Toplam Oksidasyon (Totoks) Değeri (TOD)	68
4.3.9. Tiyoarbitürik Asit Değeri (TBA)	72
4.3.10. Peroksit Oluşum Kinetiği	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1. Mikroenkapsülasyonda kullanılan kaplama materyalleri	8
Çizelge 3.1. Emülsiyonların bileşimi ve oranları	26
Çizelge 4.1. Ham hamsi yağının yağ asidi kompozisyonu (%)	36
Çizelge 4.2. Bitki ekstraktlarının renk parametreleri.....	37
Çizelge 4.3. Bitki ekstraktlarının uçucu bileşen içeriği	38
Çizelge 4.4. Bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarı ve DPPH Aktivitesi	39
Çizelge 4.5. Bitki ekstraktı ilave edilerek hazırlanan mikroenkapsüle balık yağlarının yağ asidi kompozisyonları (%).....	40
Çizelge 4.6. Bitki ekstraktı ilave edilerek hazırlanan mikroenkapsüle balık yağlarının nem oranları	44
Çizelge 4.7. Mikroenkapsüle balık yağlarının toplam yağ, yüzey yağı ve mikroenkapsülasyon verimliliği değerleri.....	45
Çizelge 4.8. 23°C'de depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının L , a^* ve b^* değerleri.....	51
Çizelge 4.9. 40°C'de depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının L , a^* ve b^* değerleri.....	53
Çizelge 4.10. 60°C'de depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının L , a^* ve b^* değerleri.....	55
Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının peroksit değerleri (mEq.O ₂ /kg yağ).....	59
Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının p -Anisidin değerleri	64
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının totoks değerleri.....	69
Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının TBA değerleri (mmol MDA/ kg yağ)	73

Çizelge 4.15. Mikroenkapsüle balık yağının peroksit oluşumuna ilişkin kinetik parametreler.....	77
--	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1.	Mikrokapsül oluşumu	6
Şekil 3.1.	Amber şişelerde muhafaza edilen mikroenkapsüle hamsi yağı örnekleri	27
Şekil 4.1.	Ham hamsi yağı ve mikrokapsüllerin temel yağ asitlerinin oranı.....	41
Şekil 4.2.	Mikroenkapsüle yağların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri (2000 kat büyütme)	49
Şekil 4.3.	Farklı sıcaklıklarda depolama boyunca mikrokapsüllerde gözlenen toplam renk değişimi.	57
Şekil 4.4.	Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının peroksit değerleri (mEq.O ₂ /kg yağ) A: 23°C, B: 40°C, C: 60°C	60
Şekil 4.5.	Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının p-Anisidin değerleri A: 23°C, B: 40°C, C: 60°C	65
Şekil 4.6.	Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının totoks değerleri (TOD) A: 23°C, B: 40°C, C: 60°C	71
Şekil 4.7.	Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının TBA değerleri A: 23°C, B: 40°C, C: 60°C	75



SİMGELER VE KISALTMALAR

(ΔE)	: Toplam Renk Değişimi
ALA	: Alfa Linolenik Asit
BHT	: Bütillenmiş Hidroksi Tolüen
ÇDYA	: Çoklu Doymamış Yağ Asidi
DHA	: Dokosaheksaenoik Asit
EPA	: Eikosapentaenoik Asit
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Dairesi
GAE	: Gallik Asit Eşdeğeri
GC-MS	: Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
HC	: Hemiselüloz
HPMC	: Hidroksipropilmetilselüloz
HSPI	: Hidrolize Soya Protein İzolatı
KOH	: Potasyum Hidroksit
MD	: Maltodekstrin
MDA	: Malondialdeit
mEq	: Miliekivalen Eşdeğeri
MV	: Mikroenkapsülasyon Verimliliği
pAV	: p-Anisidin Değeri
ppm	: Milyonda bir birim
PV	: Peroksit Sayısı
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPME	: Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu
TBA	: Tiyobarbütirik Asit
TDYA	: Tekli Doymamış Yağ Asidi
TOD	: Toplam Oksidasyon Değeri
TVB-N	: Toplam Uçucu Bazik Azot

WHO : Dünya Sağlık Örgütü



1. GİRİŞ

Son yıllarda gıda arzında önemli derecede bir artış kaydedilirken, gıdaların insanlara dağılımında ise dengesizlikler gözlenmektedir. Bazı toplumlar yetersiz gıdadan olumsuz yönde etkilenirken bunun aksine çoğu gelişmiş ülkede ise insanlar dengesiz beslenmekten kaynaklanan sağlık problemleri ile karşı karşıya kalabilmektedir. Yeni bir gıda ürünü geliştirilirken bir yandan hızlı tüketim sorunlarına çareler aramak bir yandan da arz edilen gıdaların daha dayanıklı hale getirilmesini sağlamak önemli hale gelmektedir. Bu nedenle uzmanlar besinsel olarak zengin gıdaların, nakliye ve depolamada daha uzun süre bozulmayacak şekilde çeşitlendirilmesinin kaygısını taşımaktadırlar. (Godfray ve ark. 2010, Pinstруп-Andersen, 2009; Stringer, 2016).

Günümüzde gıda sanayinde sunulan yenilikler, çoğunlukla gıda işlemede yenilikçi bilimsel ve teknik yaklaşımlara ve yeni gıdaların sunulmasına yönelik olmaktadır. Bu açıdan bakıldığında insanların yaşam kalitesinin artırılmasında ve dolaylı olarak sağlık masraflarının azaltılmasında fonksiyonel gıdaların azımsanmayacak rolü bulunmaktadır. Fonksiyonel gıda terimi ise besleyiciliğinin yanı sıra çeşitli hastalıkların tedavisinde de faydaları olan; lif, doymamış yağ asitleri, mineral ve oligosakkaritler gibi ingrediyeentleri içeren işlenmiş gıdaları tanımlamak için 1980'lerin ortalarında Japonlar tarafından türetilmiş bir ifadedir. Bu tür gıdalar yaşama, büyüme ve gelişme için gerekli olan esansiyel besinlerin yanı sıra, fizyolojik etkileri bakımından insan sağlığına olumlu yönde katkıları bulunan biyolojik aktif bileşenleri de bünyesinde barındırmaktadır. Bu gibi ürünler işleme yoluyla elde edilen enerji içecekleri, ekmek, bisküvi reçel ve çorba gibi ürünler olabilmekle birlikte doğrudan tüketilen et, süt, su ürünleri, sebze ve meyveler gibi gıdalar da olabilmektedir (Bigliardi ve Galati, 2013, Venugopal, 2008).

Fonksiyonel gıdaların değerli üyelerinden biri olan balık; esansiyel aminoasitler, omega 3 yağ asitleri, antioksidanlar ve vitaminlerin eşsiz bir

kaynağıdır. Balık tüketiminin fonksiyonelliği iki gruba olan etkisi üzerinden incelenmektedir. Birinci grup omega 3 yağ asitlerinin faydalarından yararlanan kadınlar, bebek ve çocuklar iken, ikinci grup kronik hastalıkların önlenmesi veya geciktirilmesi etkisinden yararlanan yetişkinlerdir (Frankel, 2012).

Balık proteinlerinin besinsel değeri; aminoasit sıralanışı nedeniyle süt ve kırmızı et proteinlerine eş değer olarak kabul edilmektedir. Balık proteinleri metionin ve lisin başta olmak üzere tüm esansiyel aminoasitlerce zengindir. Bağı dokü miktarı miktarı (%1-2) sıcakkanlı hayvanlara kıyasla (%10-13) oldukça düşük olduğu için proteolitik sindirime karşı oldukça hassastırlar ve kolaylıkla (%90'ın üzerinde) sindirilebilirler (Oehlenschläger ve Rehbein, 2009, Venugopal, 2008).

Sindirim, dolaşım ve metabolizma için gerekli olan omega 3 yağ asitlerinin sinirsel hücrelere iletilmesi açısından da önemli faydalar sağlayan balık yağı bu özelliği ile insan sağlığına oldukça olumlu yönde katkıda bulunmaktadır. Bu yağ asitlerinin en önemlileri α -linolenik asit (ALA), dokosaheksaenoik asit (DHA) ve eikosapentaenoik asit (EPA)'tir. Bu yağ asitlerinin insan vücudunda sentezlenmesi oldukça düşük oranlarda gerçekleştiği için dışarıdan besinler yoluyla alınmaları gerekmektedir. Çoklu doymamış yağ asitleri kardiyovasküler hastalıklar, tip-2 diyabet, hipertansiyon, kanser, iltihaplı rahatsızlıklar, immün sistem ve sinir bozuklukları gibi hastalık risklerini azaltmada önemli görevler üstlendiği yapılan çalışmalarda bildirilmiştir. Amerikan Kalp Birliği (AHA), her bir bireyin haftada iki kez özellikle yağlı balıklardan tüketmelerini ve koroner kalp rahatsızlığı olanların EPA ve DHA bakımında zengin balıklardan ya da gıda takviyelerinden günde en az 1 g tüketmeleri gerektiğini tavsiye etmiştir (Stark ve ark, 2008; Farooqui, 2009).

Bunun yanı sıra Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi, hamile ve emziren bireyler için 250 mg EPA ve DHA tüketiminin yanısıra her gün ilave 100 mg DHA tüketimini tavsiye etmektedir (EFSA, 2009). Omega-3 çoklu doymamış yağ asitleri doğum öncesi ve sonrasındaki en uygun gelişim açısından oldukça önemlidir.

Danimarka’da 11.980 kadın üzerinde yapılan bir araştırmada haftalık balık tüketiminin, bebeklerin plasenta ağırlığı, kafa çevresi ve doğum ağırlığını arttırdığı gözlemlenmiştir (Richter ve ark, 2016, Olsen ve ark., 1990).

Dünya’da ortalama balık tüketimi 20 kg olmasına karşılık çoğu batı ülkesinde günlük EPA ve DHA alımının tavsiye edilen limitlerin oldukça altında olduğu belirtilmiştir. Bunun yanı sıra 2017 verilerine göre Türkiye, kişi başı balık tüketimi 5.49 kg/yıl ile Dünya ortalamasının oldukça altında yer almıştır. Ülkemizdeki en önemli balık yağı kaynakları hamsi ve çaçadır. Denizlerimizden avlanan balıkların %55’ini hamsi oluştururken bunun yarısından fazlası balık unu ve balık yağı olarak işlenmektedir. Üretilen hamsi yağı ise daha çok hayvan beslemede yem katkısı olarak kullanılmakta ve raf ömrü ve aroma sorunlarından dolayı ham haliyle insan beslenmesinde kullanılamamaktadır (BSGM 2016; TUIK 2018; FAO, 2016; Sanders, 2000).

Balık yağı önemli besinsel faydalar sağlamanın yanı sıra içerdiği çoklu doymamış omega-3 yağ asitleri nedeniyle oksidasyona da oldukça duyarlıdır. İşleme ve depolama sırasında balığın bozulmasından lipidlerin oksidasyonu birincil derecede sorumludur. Yağların oksidasyonu gıdalarda arzu edilmeyen acı aroma oluşumunun yanında ikincil ürünlerin oluşumu nedeniyle gıdaların besinsel kalitesini ve güvenilirliğini de düşürmektedirler. Bunun yanı sıra oluşan malondialdehitin toksik ve kanserojenik olduğu bildirilmiştir (Pearson ve ark., 1983). Bu nedenle balık ve balık yağındaki oksidasyonun önlenmesine ve böylece raf ömürlerinin uzatılmasına yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Frankel, 2012)

Koruma amacıyla gıdalara katılan antioksidan ve antimikrobiyal maddeler; sentetik veya doğal katkı maddeleri olabilmektedir. Muhtemel yağ oksidasyonunu engellemede ve gıdadaki yağ içeriğini dengelemede yaygın bir şekilde kullanılmakta olan sentetik katkı maddeleri gıda sektöründe kullanılmaya başlandığından beri güvenilirlikleri ve yeterlilikleri hakkında tartışmalar sürekli gündemde bulunmaktadır. Kimyasal katkı maddelerine karşı duyulan bu isteksizlik,

kimyasal olmayan antioksidan ve antimikrobiyal etki gösteren koruyucu maddelerin kullanımı ile ilgili çalışmalara olan ilgiyi arttırmaktadır (Gözü, 2009).

Antioksidanların uygun emülsiyon sistemleri içerisinde kullanımının oksidasyona karşı önemli bir koruyucu faktör olduğu üzerinde durulmuş, ancak bunların kuru formlarındaki etki mekanizmaları tam olarak çalışılmamıştır (Baik ve ark., 2004). Hidrolizasyon ve oksidasyona karşı diğer yağlardan daha hassas olduğu bilinen balık yağlarının tazeliğinin korunabilmesi için doğal veya sentetik bazı gıda katkı maddelerinin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Sentetik gıda katkı maddelerinin sağlığa zararlı yan etkilerinden dolayı doğal katkı maddelerinin kullanımı tüketici tarafından da memnuniyetle karşılanmaktadır.

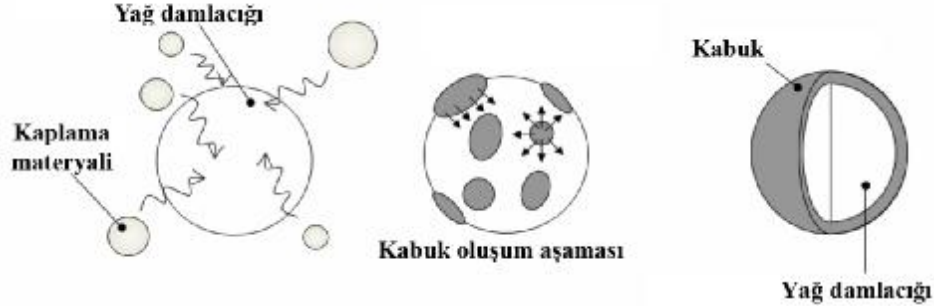
Gıdalarda kullanımı güvenli kabul edilen doğal antioksidanlar ile ilgili yapılan araştırmalar genellikle ham materyale ilave edilme şeklinde olup, balık yağlarının mikrokapsülasyonu ile birlikte kombine olarak kullanımı üzerine yeterli derecede araştırma mevcut değildir. Planlanan bu araştırmada, doğal antioksidan olarak birçok çalışmada etkinliği kanıtlanan bitkisel ekstraktların mikrokapsülasyon teknolojisi ile birleştirilerek hamsi yağlarının lipid kararlılığı ve raf ömrü üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Böylece endüstriyel açıdan daha değerli bir ürün haline getirilmesi amaçlanan hamsi yağlarının çeşitli gıdalara ilavesiyle birlikte, fonksiyonel gıda çeşidinin arttırılması ve omega 3 içeriği yüksek bu tip katkılarla zenginleştirilmiş gıda ürünlerinin daha fazla kişi tarafından tüketilebilir hale getirilmesi mümkün olabilecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Mikroenkapsülasyon

Mikroenkapsülasyon teknolojisi ilk olarak çok geniş çeşitliliğe sahip olan aktif bileşenleri kararlı hale getirmek amacıyla eczacılık uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra gıda endüstrisine transfer edilen bu teknoloji, farklı gıda matrislerindeki değişken biyoaktiflerin kombine edilmesi amacıyla kullanılmıştır (Sobel ve ark, 2014). Bu işlem, temel tekniklerden biri olan püskürtmeli kurutma işleminin başlangıcına dek uzanmaktadır. Püskürtmeli kurutma teknolojisinin ilk patent sahibi olan Samuel Percy, sütün katı maddelerini daha iyi koruyabilmek amacıyla bu tekniği geliştirmiştir. Percy bu tekniğin; çözücülerinden ayrılan sıvı maddelerin en iyi hale getirilmesi için “püskürtürken kurutan” bir teknik olduğunu altını çizmiştir. Bunun ardından William Cains, “Şeker Kaplama Ürünleri için Aparat Geliştirme” patentini aldıktan sonra mikroenkapsülasyonun ilaç kaplamada olduğu kadar gıda ve şekerleme ürünlerinde de kaplama amaçlı kullanılacağı fikri ortaya çıkmıştır. 1926 yılında ilk olarak karışım halindeki emülsiyonların püskürtmeli kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Geçmişten günümüze püskürtmeli kurutmanın yanı sıra, dondurarak kurutma, akışkan yatak hava kaplama, ekstrüzyon ve koaservasyon gibi mikroenkapsülasyon teknikleri geliştirilmiş ve gıda endüstrisinde ve bilimsel araştırmalarda kullanılmaya başlamıştır (Sobel ve ark., 2014, Kwak, 2014).

Mikroenkapsülasyon, çekirdek, iç faz ya da kor materyal adı verilen çok küçük aktif maddelerin mikroenkapsüle edici bir ajan ile kaplanması olarak tanımlanmaktadır. Bu proses, örneğin yağları akışkan tozlara çevirmekte ve böylece daha kolay işlenir hale getirmektedir. Kabuk, duvar, membran yada matris adı verilen dış kaplama, çevresel şartlara karşı mükemmel bir bariyer oluşturarak oldukça korunaklı gıda maddelerinin oluşmasını sağlamaktadırlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Mikro kapsül oluşumu (Yokoyama ve ark., 2013).

Genel olarak 0.2-5000 μm arasındaki partikül oluşumuna mikroenkapsülasyon denilmekle birlikte 3 mm'den daha büyük kapsüller etkinlik anlamında zayıf kalabilmekte ve mikroenkapsülasyon tanımının dışına çıkmaktadırlar. Mikroenkapsülasyonun en etkin olduğu partikül aralığının 100-1000 nm aralığında olduğu belirtilmektedir (Hermida ve Gallardo, 2015; Sobel ve ark, 2014).

Mikroenkapsüle edilmiş gıda ürünleri ya da katkı maddelerinin gıda endüstrisinde kullanılmasının çeşitli avantajları bulunmaktadır (Shahidi ve Han, 1993):

1. Aktif maddelerin daha iyi işlenebilmesi
2. Son üründe ve depolamada daha kararlı bir ürün
3. Daha güvenilir bir ürün
4. Görsel ve tekstürel özelliklerin iyileştirilmesi
5. Daha iyi fonksiyonel özellikler
6. Kokunun maskelenmesi
7. Kontrollü salınım

Bunun yanı sıra bazı olumsuz yönlerini sıralamak ta mümkündür:

1. İlave masraflar
2. Ürün prosesi veya tedarik zincirinde artan karmaşıklık
3. Arzu edilmeyen tüketici geri dönüşleri

Enkapsülasyon materyalleri gıda endüstrisinde çeşitli sebeplerden dolayı sınırlı kalmıştır. Bunun sebeplerinden birisi kullanılan materyallerin gıda kodekslerinde izin verilen maddelerle sınırlı kalmasıdır. Kodekste belirtilmeyen maddeler gıdalara katılamadığı için kullanılamamaktadır. Mikroenkapsülasyon işleminde ideal bir kaplama materyalinin şu özelliklere sahip olması gerektiği bildirilmektedir (Shahidi ve Han, 1993):

1. Enkapsülasyon işlemi sırasında kullanım kolaylığına ve yüksek konstrasyonlarda iyi reolojik özelliklere sahip olmalıdır.
2. Aktif materyali emülsifiye yada disperse edebilmeli ve üretilen emülsiyonu stabilize edebilmelidir.
3. İşlem sırasında ve depolamada aktif materyali ile bir reaktif oluşturmamalıdır.
4. İşlem sırasında ve depolamada aktif materyali iyice kaplayıp tutabilme özelliğine sahip olmalıdır.
5. Çevre koşullarına karşı (ısı, ışık, nem) aktif materyale maksimum koruma sağlayabilmelidir.
6. Gıda sanayinde kullanımına izin verilen çözücüler ile çözülebilmek yeteneğinde olmalıdır.
7. İstenen mikrokapsül, çözünme özelliklerine sahip olmalıdır.
8. Gıda kökenli ve ekonomik olmalıdır.

Geleneksel olarak mikroenkapsülasyonun oluşumu sırasında kor materyalin yüzeyinde bir kaplama oluşabilmesi için kabuk ve aktif madde arasında bir uyumsuzluk olması beklenir. Örneğin hidrofobik maddeler için, hidrofilik bir madde kaplayıcı materyal olarak kullanılabilir. Yenilebilir yağlar hidrofobik aktiflere örnek olarak verilebilir. Gıda endüstrisinde kaplama materyali olarak kullanılan maddeler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Mikroenkapsülasyonda kullanılan kaplama materyalleri

Polisakkaritler (işlenmemiş)	Polisakkaritler (işlenmiş)	Polisakkaritler (gam)	Proteinler (sebze)	Proteinler (hayvansal)	Polimerler
Şeker	Dekstrin	Gam arabik	Soya	Jelatin	PEG
Nişasta	Siklodekstrin	Aljinat	Buğday	Kazein	PVA
Glikoz şurubu	OSA-Nişasta	Karagenan	Mısır	Peynir Altı Suyu	PVP
Maltodekstrin	Selüloz	Pektin			Selüloz türevleri Kitosan

(Sobel ve ark., 2014).

Proteinler amfifilik özelliklerinden dolayı biraraya gelebilme yeteneğine sahiptirler. Aroma bileşenleriyle yüksek bağlanma aktiviteleri nedeniyle bu bileşikler için iyi birer kaplama materyalidirler. Peynir altı suyu proteini ile laktoz kombinasyonu duvardan çekirdek materyale yani dıştan içe doğru olan difüzyonu sınırlamakta ve böylece yüksek enkapsülasyon verimliliği sağlamaktadırlar. Sodyum kazeinat, oldukça güçlü amfifilik karakteristiği ve yüksek yayılma özelliğine sahiptir. Böylece kaplanmış yağ yüzeyinin çevresine daha iyi bir dağılım göstermektedir. Bunun yanı sıra iyi çözünürlük ve emülsifiye etme özellikleri ile kuruma sırasında kararlılığını koruduğu için yağların mikroenkapsülasyonunda etkili bir kaplama materyali olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Solval, 2011; Ramakrishnan, 2014).

2.2. Mikroenkapsüle Balık Yağları

Balık yağının mikroenkapsülasyonu ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalarda genellikle kaplama materyali seçimi, verimlilik, boyut, sıcaklık, nem, pH, renk, duyuusal vb. konular ile mikrokapsülasyonda çeşitli sentetik antioksidan maddelerin kararlılığı gibi konular üzerinde durulmuş fakat bu tez çalışmasının öncesine kadar mikroenkapsülasyon sürecinde antioksidan olarak doğal bitki ekstraktı kullanımı hiç çalışılmamış olmakla birlikte, özellikle hamsi yağının mikroenkapsülasyonu ile ilgili pratik veya akademik araştırmaların oldukça sınırlı sayıda olduğu görülmüştür.

Mikroenkapsülasyon işlemi ile oksijen geçirgenliği sınırlandırarak merkezdeki çekirdek materyal lipid oksidasyonuna karşı korunmaktadır. Bu işlemde daha iyi koruma sağladığı için genellikle protein, karbonhidratlar ve/veya bunların karışımları tercih edilmektedir. Ancak mikrokapsüllerin işlenmesi ve depolanması sırasında enkapsüle edilmiş olan iç kısımdaki yağın yada dışta kalan enkapsüle olmamış yağların kalite kayıplarını önlemek amacıyla etkili antioksidanların ilave edilmesi gerekmektedir (Velasco ve ark., 2009)

Literatürde balık yağının mikroenkapsülasyonu ile ilgili çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada araştırmacılar, %10 balık yağı, %10 sodyum kazeinat, %10 karbonhidrat (laktoz ve maltodekstrin) ve %70 su şeklinde hazırladıkları emülsiyonu dondurarak kurutucuda mikrokapsüle etmişler ve depolama süresince oksidatif bileşenlerin gelişimini incelemişlerdir. Araştırmacılar balık yağına antioksidan ilavesinin uzun raf ömürlü mikrokapsüle balık yağı elde etmek için gerekli olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca en iyi raf ömrünün yavaş dondurma oranı ile dondurularak kurutulmuş üründe olduğunu, püskürtmeli kurutma yöntemindeki yüksek sıcaklığın PUFA'ların oksidasyon düzeylerini arttırdığını bildirmişlerdir (Heinzelmann ve ark., 1999).

Püskürtmeli kurutma kullanılan bir başka çalışmada ise ringa balığı, çeşitli dekstroz eşdeğerliğinde karbonhidratlar içeren sodyum kazeinat ile mikrokapsüle edilmiş ve elde edilen örneklerin oksidatif kararlılığı incelenmiştir (Hogan ve ark.,

2003). Bu amaçla da ringa yağı emülsiyonları ve tozlarının oksidatif kararlılığına α - tokoferolün ve Trolox-C'nin etkisini inceleyen araştırmacılar, mikroenkapsülasyon verimliliğinin çoğu örneklerde %90'ın üzerine çıktığını bildirmişler, balık yağı örneklerindeki karbonhidrat eşdeğerliğinin arttıkça peroksit değerinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra kor/kaplama oranı artan örneklerin peroksit değerlerinin arttığı gözlenmiş ve sodyum kazeinat/DE-28 oranının peroksit değerini etkilemediği bildirilmiştir. Antioksidan ilavesinin depolama boyunca oluşan peroksit değerini düşürdüğünü, en etkili oranın 100 ppm düzeyinde α - tokoferol ile sağlandığı belirtilmiştir. Ayrıca araştırmacılar, α - tokoferol ilavesinin depolamada oksidasyonun başlangıç aşamasını geciktirdiğini tespit etmişlerdir

Mikroenkapsüle edilmiş balık yağının oksidatif kararlılığı üzerine çeşitli antioksidanların (250 ppm askorbil palmitat, 250 ppm α - tokoferol, 1000 ppm α - tokoferol) ve bağıl nemin etkisini inceleyen Baik ve ark. (2004), enkapsüle edilen yağın enkapsüle edilmeden kalan yağa oranla oksidasyona karşı peroksit değeri açısından 10 kat daha stabil olduğu tespit etmişlerdir. Çalışmada, lipofilik antioksidan olarak bilinen α - tokoferolün; hem enkapsüle edilen hem de enkapsüle edilmeyen yağlarda, amfilik antioksidan olarak bilinen askorbik palmitata oranla çok daha fazla antioksidan etki gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, mikroenkapsüle edilmiş balık yağı tozunda 200 ppm'den fazla α - tokoferol ilavesinin ve %10-30 bağıl nem aralığında bir nemde depolamanın oksidatif kararlılığı uzun süreli koruduğu bildirilmiştir.

Jónsdóttir ve ark. (2005) ise farklı karbonhidratlar (sükroz, laktoz, maltodekstrin) ile jelatin ve kazein kaplamayla ürettikleri mikronekapsüle balık yağlarını +4°C'de 20 hafta boyunca depoladıkları çalışmalarında uçucu bileşenlerin değişimini gözleyerek oksidatif kararlılığı incelemişlerdir. Araştırmacılar kazein/laktoz kaplama kombinasyonunun sükroz/maltodekstrin kaplamaya göre daha stabil olduğunu, jelatin/sükroz kaplamanın,

kazein/laktoz/lesitin kaplamaya göre daha zayıf oksidatif kararlılık gösterdiğini bildirmişlerdir.

Belirli oranda (%33) doymamış yağ asidi içeren balık yağının nişasta ve glikoz kaplama ile püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsüle ettikleri çalışmada Drusch ve ark. (2006), örnekleri çeşitli sıcaklıklarda (5, 20 ve 40 °C) ve bağıl nemde (% 11, 33, 48, 59 ve 75) depolanmasının oksidasyon üzerine etkilerini araştırmışlar; sıcaklığın ve özellikle de bağıl nemin oksidasyon üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, 20°C’de, %11 ve %33 bağıl nemde depolanan örneklerin oksidasyon derecesinde önemli bir farklılık olmadığını belirtmişlerdir.

Modifiye edilmiş selüloz, yağsız süt tozu ve balık jelatini/mısır nişastası karışımından elde edilen 3 ayrı kaplama materyali ile hazırlanan mikroenkapsüle balık yağı numunelerinin normal atmosfer koşullarında ve vakum altında depolandığı bir başka çalışmada örnekler duyusal değerlendirmeye tabi tutulmuşlardır (Kolanowski ve ark., 2007). Örneklerin oksidasyona karşı hassas olduğunu, duyusal özelliklerini kaybetmesi ile ilişkilendiren araştırmacılar, normal atmosfer koşullarında depolanan örneklerin koku profillerinin stabil olmadığını ve arzu edilmeyen koku niteliklerindeki artışın peroksit değerleri ile önemli derecede korelasyon halinde olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, vakum paketlemede havanın elemine edilmesiyle depolama boyunca hem koku profilinde hem de peroksit değeri açısından daha stabil bir ürün ortaya çıktığını belirtmiş, ayrıca bu çalışmanın en önemli sonucunun püskürtmeli kurutma ile yapılan mikroenkapsülasyonun, balık yağının duyusal kalitesinde güçlü değişikliklere neden olduğunu bildirilmişlerdir.

Kazein ve dekstrin ile kapladıkları ayçiçek yağında biberiye, brokoli, narenciye ekstraktlarının lipid oksidasyonu üzerine etkilerini inceleyen Ahn ve ark. (2008) ise, doğal antioksidanların mikroenkapsüle ayçiçek yağlarının lipid oksidasyonunu etkili bir şekilde engellediğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar

60°C’de 30 günlük depolama şartlarındaki peroksit değerinin antioksidan varlığında 10 kat daha düşük çıktığını tespit etmişlerdir.

Dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilen ayçiçek yağında tokoferol, troloks, gallik asit, propil gallat ve dodesil gallat gibi antioksidanların etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, tokoferolün torolokstan daha etkili antioksidan etki gösterdiğini, gallik asit ve propil gallatın herhangi bir antioksidan etki göstermediği bildirilmiştir (Velasco ve ark., 2009).

Püskürtmeli kurutucuda ekstra saf zeytinyağının mikroenkapsülasyonuna kaplama materyali ve zeytin kalitesinin etkisini araştıran Calvo ve ark. (2010), çalışmalarında en yüksek mikroenkapsülasyon verimliliğinin jelatin ve arabik gam grubu ile maltodekstrin ve sodyum kazeinat grubunda olduğunu bildirmişlerdir. Bu koşullarda yağın %53’ünün enkapsüle edildiği bildirilmiştir.

Dondurarak kurutma tekniği kullanılarak balık yağının mikroenkapsüle ettikleri çalışmalarında Koç ve ark. (2010), %10 balık yağı, %4.5 laktoz, % 4.5 sakkaroz, % 1 jelatin, % 80 su (L) ile % 10 balık yağı, % 4.5 pullulan, % 4.5 sakkaroz, % 1 jelatin, % 80 su (P) içeren iki farklı formülasyon hazırlamışlar ve kaplama olarak laktoz ve pullulan’ın etkinliğini araştırmışlardır. Araştırmacılar kontrol olarak ise %10 balık yağı, %10 nişasta ve %80 su (S) içeren karışım kullanarak numuneleri karanlık ortamda 25°C’de 45 gün boyunca depolamışlardır. Laktoz ilaveli örneklerin, nem ve su aktivitesi değerlerinde daha yüksek olduğu, oksidasyon kararlılığı açısından ise pullulan katkılı örneklerin daha stabil olduğu gözlemlenmiştir. Mikrokapsül morfolojisi açısından L örneğinin düzgün bir yüzeye sahip olduğu, P örneğinde ise daha lifli bir yapı gözlemlendiği bildirilmiştir.

Mikroenkapsüle balık yağının enkapsülasyon verimliliği ve kapsül özellikleri üzerine püskürtme başlığının çeşidi ve tasarımının etkisinin incelendiği bir başka çalışmada, toplam 3 tip başlığın (tek sıvı kanallı bir basınç başlığı, çift sıvı kanallı bir basınç başlığı ve çift sıvı kanallı bir sonik atomizör) peynir altı protein izolatu ile balık yağlarını enkapsüle etme uygunluğu araştırılmıştır. Kontrol numunesi olarak ise dondurularak kurutulmuş mikrokapsüller kullanılmıştır.

Araştırmacılar; çift sıvı kanallı basınç başlığının en yüksek (%91.6), çift sıvı kanallı sonik atomizörün en düşük (%76) mikroenkapsülasyon verimliliği verdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca ultrasonik başlığın diğer başlıklara oran daha dar bir partikül boyut aralığı dağılımı gösterdiği bildirilmiştir (Legako ve Dunford, 2010).

Shen ve ark. (2010), farklı pH'larda (4.9 ve 6.0) hazırladıkları glikoz, nişasta ve tuna yağı içeren emülsiyonlara antioksidan etkisi olan kitosan ilave edip püskürtmeli kurutma tekniği ile mikroenkapsüle ettikleri balık yağında kitosanın, elde edilen ürünün oksidatif kararlılığına olumlu katkıda bulunduğunu ifade etmişlerdir. Araştırmacılar pH'sı 6 olan emülsiyonlardan hazırlanan balık yağı tozlarının oksidasyona karşı daha dayanıklı olduğunu bildirmişlerdir.

Farklı enkapsülasyon yöntemleri kullanarak mikroenkapsüle edilmiş balık yağının kararlılığını araştıran Anwar ve Kunz (2011), 33/22 EPA:DHA oranına sahip balık yağı, 4 kombinasyonlu matrisler ile emsülfifiye edilmiş ve emülsiyonlar püskürtmeli granülasyon (PG), püskürtmeli kurutma (PK) ve dondurarak kurutma (DK) yöntemleri ile %25'lik orana sahip yağ tozu elde etmişlerdir. Araştırmacılar kararlılığı; 21°C'de 8 haftalık depolama sonunda, peroksit değeri ve GC-Headspace propanal değerlerine göre ölçmüşlerdir. En iyi matrislerin %10 soya polisakkaridi ve %65 oktenilsüksinik anhidrit (OSA-nişasta) olduğu bildirilmiştir. 620 mg/g n-3 balık yağı ve bu matrislerin mikroenkapsülasyonu ile oluşan örnek PG yöntemi ile kurutulmuş, çok düşük propanal içeriğine ve 21°C'de 5 hafta raf ömrüne sahip olduğu belirtilmiştir. Sonuçlar, PG yöntemi ile elde edilen mikrokapsüllerin ilk önce partiküllerin bir araya toplanması ile oluştuğunu göstermiştir. Bu biraraya gelen partiküller daha sonra bir katman ile çevrelenmiştir. Partikül büyüklüğünün artışı bu katmanın büyüme mekanizması ile tespit edilmiştir. Araştırmada PG işleminin yağ damlacıklarına maksimum koruma sağladığı tespit edilmiştir. PG, PK ve DK işlemleri karşılaştırıldığında matris kombinasyonunun, kurutma sıcaklığının, mikrokapsül morfolojisinin, işlem süresinin önemli kritik faktörler olduğu bildirilmiş ve sıcaklık uygulamasının

kurutmada, emülsiyonun kararlılığını sağlama konusunda sınırlayıcı faktör olduğu belirtilmiştir.

Balık yağının arpa proteini ile mikroenkapsülasyonunda optimum emülsiyon koşullarını inceleyen Wang ve ark. (2011), optimum oranı %15 protein, yağ/protein oranı=1.0 ve iç sıcaklığı 150°C şeklinde belirlemişlerdir. Çalışmada bu formülasyondaki bir emülsiyon kullanılmasının en yüksek mikroenkapsülasyon verimliliği (EE: %92.9–100.2), en yüksek besleme verimliliği (LE: %46.5–50.1%) ve en düşük nem içeriği (%0.75-0.90) sağladığını belirtmişlerdir. Mikroenkapsüle edilmiş balık yağının oksidasyonu 40°C’de 8 haftalık depolama süresince test edilmiştir. Araştırmacılar arpa proteinli mikrokapsüllerin balık yağının oksidasyondan koruma açısından güçlü olduğunu bildirmişlerdir. Süt ve yoğurt gibi gıda ürünlerinde denenen bu mikrokapsüllerin söz konusu raf ömrü açısından da başarılı olduğu belirtilmiştir.

Saf ringa balığı yağı (PMO) ve çözünebilir pirinç kepeği lifi (SRBF) içeren emülsiyonları püskürtmeli kurutucuda kurutan Wan ve ark. (2011), kaplama materyali olarak sodyum kazeinat kullanmışlardır. Araştırmacılar, mikroenkapsülasyon işleminin balık yağının EPA ve DHA içeriğini biraz düşürdüğünü ifade etmişlerdir. Örneklerin %90’ının partikül boyutu 8-62 µm arasında değiştiği, pirinç kepeği lifinin ise püskürtmeli kurutma sırasında lipid oksidasyonunu azalttığı bildirilmiştir.

Balık yağı ve balık yağı-ekstra saf zeytinyağı karışımı (1:1) ile şeker pancarı pektini ilaveli %25 ve %50 yağ içeren 2 farklı emülsiyonu püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsüle eden Polavarapu ve ark. (2011), elde ettikleri örnekleri 25°C’de 3 ay süre ile depolamışlardır. Çalışmada mikroenkapsülasyon verimliliği oldukça yüksek ($\geq$ %90) bulunmuş, depolama boyunca partikül boyutunda bir artış ve mikrokapsül duvar bütünlüğünde bozulmalar tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra lipid oksidasyonunun yüksek yağ içerikli (%50) örneklerde daha fazla olduğu bildirilmiştir. Ayrıca şekerpancarı pektininin zayıf kaplama materyali özelliği

gösterdiği, bünyesindeki artık metal iyonlarının omega-3 oksidasyonunu hızlandırdığı bildirilmiştir.

Peyniraltı suyu protein izolatu ve çözünür mısır lifini kaplama materyali olarak kullanan bir çalışmada, fitosterol esterleri, limonen ve balık yağını bir arada hem püskürtmeli kurutma hem de dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş ve elde edilen ürünler hızlandırılmış oksidasyona koşullarında 7 gün süre ile depolanmışlardır (Chen ve ark., 2013). Sonuç olarak 2 teknikle üretilen üründe depolama boyunca oksidasyona açısından bir fark olmadığı, ancak limonenin aroma kaybının dondurarak kurutucuda nispeten daha fazla olduğu belirtilmiştir. Ayrıca limonenin balıgımsı kokuyu maskelediğini bildirilmiştir.

Balık yağının mikroenkapsülasyon özelliklerine püskürtme hava akış hızı, peristaltik pompa hızı (besleme akış oranı), aspiratör hızı (kuru hava akış hızı) ve püskürtmeli kurutma hava sıcaklığının etkisini araştıran Aghbashlo ve ark. (2013) ise, kuruyan örneklerin nem içeriği, partikül boyutu yığın yoğunluğu, enkapsülasyon verimliliği ve peroksit değeri açısından incelemişlerdir. Araştırma sonuçlarında, giren hava sıcaklığı arttıkça partikül boyutunun, enkapsülasyon verimliliğinin ve peroksit değerinin arttığı, buna karşılık yığın yoğunluğu ve nem içeriğinin azaldığı bildirilmiştir. Yüksek aspiratör hızının ise partikül boyutu ve peroksit değerini arttırdığı, ancak nem içeriği ve yığın yoğunluğunu azalttığı tespit edilmiştir. Besleme hızındaki artışın ise nem içeriği, partikül boyutu, yığın yoğunluğu ve peroksit değerini arttırdığı, enkapsülasyon verimliliğini azalttığı bildirilmiştir. Son olarak aspiratör hızındaki artışın verimlilik ve yığın yoğunluğunun arttığı, nem içeriği, partikül boyutu ve peroksit değerini azalttığı ifade edilmiştir.

Mikrobiyal transglutaminaz ilaveli ve ilavesiz balık jelatini, kitosan, ve maltodekstrin kullanılarak; balık yağının mikroenkapsülasyonunu inceleyen Pourshouri ve ark. (2013), 20°C sıcaklıkta 60 günlük depolama süresince oksidatif değişimleri araştırmışlardır. Araştırmacılar, mikrobiyal transglutaminaz ilave edilerek elde edilen maltodekstrin ve jelatin kombinasyonlarında oksidasyon

ürünlerinin gözlemlendiği ve jelatin-kitosan karışımının oksidatif kararlılıkta artışa neden olabileceğini, bunun yanı sıra peroksit değeri ve *p*-anisidin değerindeki artışın tüm örneklerde gözlemlendiğini tespit etmişlerdir.

Ramakrishnan ve ark. (2014), yağ/su emülsiyonu üretimine membran emülsifikasyon ile mekanik homojenizasyonun karşılaştırılmasını ve kaplama materyalinin çeşidi ve miktarının etkisini inceledikleri çalışmada, %10 ve %20 yağ içerikli emülsiyonları, peynir altı suyu proteinleri (%1 izolat ve %10 hidrolizat) ve sodyum kazeinat (%2 ve 10) ile birlikte kullanılarak stabilize etmişlerdir. Kaplama materyali olarak 3 farklı yağ/duvar oranında (1:1, 1:2, 1:3) peynir altı suyu proteini, maltodekstrin ve bunların kombinasyonları kullanılmıştır. Araştırmacılar %10 'luk bir protein konsantrasyonunun parçacık boyutunun 2-3 µm'ye düşürülmesi için gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Çalışılan tüm kombinasyonlara bakıldığında; %50 maltodekstrin ilavesinin ardından %10 sodyum kazeinat ile stabilize edilmiş %20'lik yağ/su emülsiyonun kurutulması sonucu en yüksek enkapsülasyon verimliliğini verdiği bildirilmiştir.

Hamsi yağının mikroenkapsülasyonunda hemiselüloz bazlı kaplama materyallerinin kullanımını araştırdıkları çalışmalarında Tatar ve ark. (2014), gam arabik (GA), gam arabik hemiselüloz (GA-HC) ve hemiselüloz ilaveli emülsiyonlar hazırlamışlar ve yardımcı kaplama materyali olarak maltodekstrin kullanmışlardır. Hem emülsiyonda hem de mikrokapsüllerde denemeler yapan araştırmacılar, GA-HC ve HC emülsiyonlarının GA örneklerle oranla daha yüksek kremalaşma indeksine ve viskoziteye sahip olduklarını belirtmişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu sonuçlarına göre GA-HC ve HC ilaveli mikrokapsüllerin GA ilaveli örneklerden daha az çukur oluşumu gösterdiği, buna karşılık GA ilaveli mikrokapsüllerin diğerlerine oranla daha yüksek mikroenkapsülasyon verimliliğine sahip olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar hemiselülozun gam arabik ile birlikte gıda mikroenkapsülasyonunda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Hidrolize soya protein izolatı (HSPI) ve maltodekstrinin (MD 8, 10) maillard reaksiyon ürünlerini kullanarak balık yağının dondurarak kurutucuda

mikroenkapsüle edildiği bir başka çalışmada proteinin enzimatik hidrolizi ve glikolizasyonun emülsiyonun fizikokimyasal özellikleri ve kapsüllerin oksidatif kararlılıkları üzerine etkisi araştırılmıştır (Zhang ve ark., 2015). Çalışma sonunda, HSPI/MD karışımı kullanılan örneklerin depolama boyunca mükemmel bir emülsiyon kararlılığı ve amfifilik özellik gösterdiği belirtilmiştir. Bunların aynı zamanda yüksek enkapsülasyon verimliliğine (%63.23-87.24) sahip oldukları, depolama boyunca lipid oksidasyon ürünlerinin HSPI ve MD karışımlarında en düşük seyrettiğini bildirilmiştir. Bunun yanında araştırmacılar, HSPI-MD kaplamalı mikrokapsüllerin taramalı elektron mikroskobu sonuçlarında uniform bir yüzeye ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu kadar termal kararlılığa da sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bunun yanı sıra modifiye soya protein izolatının biyoaktif bileşenlerin mikroenkapsülasyonu için potansiyel bir kaplama materyali olduğu bildirilmiştir.

Kaplama materyali olarak gam arabik, kazein ve beta-siklodekstrin karışımı kullanan Li ve ark. (2015), balık yağı mikroenkapsülasyonunda emülsiyon parametreleri (taşıyıcı çözeltilerin katı madde konsantrasyonu, emülsifikasyon sıcaklığı ve hava giriş sıcaklığı) üzerinde çalışarak emülsiyon viskozitesi, emülsiyon kararlılığı, enkapsülasyon verimliliği ile ürün verimini optimize etmişler; uygun bir viskozite ve yüksek emülsiyon kararlılığının enkapsülasyon verimliliği ve ürün verimini artırdığını bildirmişlerdir. 220°C hava giriş sıcaklığı, 55°C emülsifikasyon sıcaklığı, 3:7 yağ/kaplama oranı ve %35 katı madde konsantrasyonunda enkapsülasyon verimliliği ve ürün verimini sırasıyla %79.6 ve %55.6 olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu analizi sonucunda balık yağı mikrokapsüllerinin 1-10 µm partikül boyut aralığında, pürüzsüz bir yüzeye sahip küreye yakın bir şekilde oluştukları bildirilmiştir.

Yaban mersini posasından elde edilen yaban mersini ekstraktının kömür balığı karaciğer yağının mikroenkapsülasyonunda lipid oksidasyonu üzerindeki etkinliğinin incelendiği bir çalışmada, ekstrakt ilaveli emülsiyonun TBARs değerlerinin (0.41 mmol/kg yağ) kontrole oranla düşük çıktığı (0.47 mmol/kg yağ),

ayrıca ekstrakt ilaveli tozların da TBARs değerlerinin (0.49 mmol/kg yağ) kontrole oranla düşük çıktığı (0.57 mmol/kg yağ) bildirilmiştir. Bunun yanı sıra +4°C’de ve oda sıcaklığında 17 günlük bir depolama sonunda da kontrol örneklerle oranla ekstrakt ilaveli örneklerin TBARs değerlerinin daha düşük bulunduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar yaban mersini ekstraktının balık yağının püskürtme kurutulmasında oksidasyon geciktirici olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Li ve ark., 2015a).

Balık yağı mikroenkapsülasyonunda en uygun kaplama materyalini tespit etmek amacıyla çalışmalarında maltodekstrin (%15 ve 25), arabik gam (%2.5 ve 7.5) ve metilselüloz (%0.5 ve 1.5) karışımlarını kullanan Tirgar ve ark. (2015), emülsiyon ve tozların fiziksel özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında arabik gamın, emülsiyondaki damlacıkların ortalama yüzey yarıçapı üzerinde önemli etkileri olduğunu belirtmişlerdir. Maltodekstrinin %15 oranında emülsiyonun santrifüj kararlılığı üzerine ve %25 oranında ise tozların yüzey yağı miktarı üzerine, buna karşılık %0.5 selülozun emülsiyondaki damlacıklarının en dağılımı üzerine önemli etkileri olduğu bildirilmiştir. Ayrıca en uygun fiziksel özelliklere sahip kaplama materyali kombinasyonunun %16 maltodekstrin, %6.5 arabik gam ve %0.88 metilselüloz karışımı olduğu bildirilmiştir.

Saccharomyces cerevisiae mayası içeren balık yağlarının soya lesitini ile emülsifiye edilip dondurarak kurutucuda mikroenkapsüle edildiği bir araştırmada, daha sonra mevcut emülsiyona hidroksipropil metilselüloz (HPMC) ilave edilip püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş ve örnekler 3 farklı nisbi nemde (%0, %43, %90) depolanıp oksidatif kararlılık çalışması gerçekleştirilmiştir (Czerniak ve ark., 2015). Araştırmacılar, HPMC’un mikroenkapsüle yağların oksidatif kararlılığını geliştirmesinin yanı sıra, oksijen difüzyon oranını düşürerek mikrokapsüllerin yüzey alanını azaltan “kümeleşmeyi” teşvik ettiğini tespit etmişlerdir.

Farklı oranlarda hidroksipropilmetilselüloz (HPMC; 5 ve 15 cps) kullanarak mikroenkapsüle balık yağı elde eden Karim ve ark. (2015), yüksek

miktarda polimer karışımı içeren formülasyonların daha uzun ve daha koruyucu bir etki sağladığını bildirmişlerdir. Tüm formülasyonlarda 60 µm'den daha az partikül boyutu elde edebilen araştırmacılar, akışkanlığa olumlu etki eden yığın yoğunluğunun oldukça uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca mikroenkapsülasyon verimliliği %69.16–74.75 arasında olduğu bildirilmiştir.

Balık yağını, orkinos yumurtası protein hidrolizatı (OYPH-hidroliz derecesi %5) ile tannik asit (TA) ve oksidize tannik asit (OTA) varlığında püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsüle eden Intarasirisawat ve ark. (2015), kaplama materyali olarak OYPH kullanılarak elde edilen mikrokapsüllerin mikroenkapsülasyon verimliliğinin sodyum kazeinat ve peynir altı suyu protein konsantresi kullanılandan daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. OYPH ile TA yada OTA kombinasyonunda ise sadece OYPH kullanılandan daha düşük partikül boyutu ancak daha küresel partiküller elde edildiği ve daha yüksek enkapsülasyon verimliliği sağlandığı bildirilmiştir. Araştırmacılar OYPH'nin balık yağı mikroenkapsülasyonunda özellikle TA ve OTA varlığında iyi bir kaplama materyali alternatifi olabileceğinin altını çizmişlerdir.

Balık yağının süt ile birlikte mikroenkapsülasyonunda zencefil esansiyel yağı (%0.25), maltodekstrin (%2) ve balık jelatini (%2) karışımlarının oksidatif kararlılığa etkisini inceleyen Annamalai ve ark. (2015), balık jelatini ve maltodekstrin ilaveli mikrokapsüllerin enkapsülasyon verimliliklerinin yüksek çıktığını ve bu materyallerin süt ile birlikte iyi birer kaplama materyali olduklarını bildirmişlerdir. Araştırmacılar, mikrokapsüllerdeki çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyondan korunduğunu, buzdolabında depolama sonrası zencefil yağı ilaveli grubun TBA değerinin kontrol grubuna göre oldukça düşük çıktığını bildirmişlerdir (sırasıyla 1.89 mg MDA/kg, 5.41 mg MDA/kg).

Balık yağı mikroenkapsülasyonunda balık protein hidrolizatlarının kullanımını araştıran Morales-Medina ve ark. (2016), sardalya (*Sardina pilchardus*) ve istavrit (*Trachurus mediterraneus*)'in kas proteinlerini alkalaz ve tripsin kullanarak hidrolize etmişlerdir. Püskürtmeli kurutma için en uygun fiziksel

kaliteye sahip emülsiyonların %5 hidroliz derecesine sahip balık protein hidrolizatı kullanıldığında elde edildiğini tespit eden araştırmacılar, %98 gibi yüksek bir mikroenkapsülasyon verimliliği tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra diğer matrislerdeki benzer olarak 12 haftanın üzerinde bir oksidasyon kararlılığı sağlamışlardır.

Püskürtmeli kuruttukları balık yağının oksidatif kararlılığına geleneksel kaplama materyalleri ile karşılaştırılan Botrel ve ark. (2017), kaju gamının etkisini inceledikleri çalışmalarında kaju gamı ile üretilen emülsiyonların arabik gama kıyasla viskozitesinin daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Kaju gamında partikül boyutunun daha büyük olduğu (29.9 μm), enkapsülasyon verimliliğinin (%76) modifiye nişasta ile benzer olduğu ancak arabik gamdan (%60) daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Kaju gamı uygulanmış örneklerde oksidasyon ürünlerinin oluşumunun daha düşük seyrettiği belirtilmiştir. Araştırmacılar ayrıca kaju gamı ile üretilen mikropartiküllerin daha higroskopik bir yapıda olduğunu tespit etmişlerdir.

Püskürtmeli kurutma sırasında oksidatif ısı kaynaklı bozulmadan balık yağı enkapsülatlarını korumak ve kapsül duvarını kararlı hale getirmek amacıyla adaçayı polifenoller ve gam arabikin sinerjetik etkisini inceleyen Binsi ve ark. (2017), çalışmalarında kaplama materyalleri olarak sodyum kazeinat ve gam arabik, kaplama stabilizörü olarak ise adaçayı ekstraktı kullanmışlardır. Araştırmacılar gam arabik ile birlikte adaçayı kullanılan örneklerin (SOE), adaçayı kullanılmayanlara (FOE) oranla daha yüksek enkapsülasyon verimliliği sağladığını ifade etmişlerdir. Örneklerinin mikrokapsül morfolojisine bakıldığında SOE örneklerin pürüzsüz bir yüzeye ve küresel bir yapıya sahip olduğu, ayrıca adaçayı ekstraktı kullanılan örneklerin depolama sırasında daha düşük bir lipid oksidasyonu gösterdiği bildirilmiştir.

Sığır jelatini ve maltodekstrin kombinasyonlarıyla kitosanın kaplama materyali olarak balık yağı mikroenkapsülasyonunda kullanıldığı bir çalışmada oksidatif kararlılığı arttırmak için 0.50g/100g oranında yabani mercanköşkü (*Origanum vulgare* L.) ekstraktı kullanılmıştır. Püskürtmeli kurutma sonrası toz

ürünün nem içeriğinin %2.8-3.2 arasında, enkapasülasyon verimliliğinin ise %68.94 ve %81.88 arasında değiştiği bildirilmiştir. Örnekleri farklı sıcaklıklarda (60°C, 28°C ve 4°C) depolayan araştırmacılar, yabancı mercanköşkü ekstraktının ikincil ve üçüncül oksidasyon ürünlerinin oluşumunu en aza indirdiğini ve oksidatif kararlılığı arttırdığını belirtmişlerdir. Bunun yanı sıra kitosan, jelatin ve maltodekstrin kaplama materyalinin mikropartiküllerin yüzey morfolojisine ve mikroenkapsülasyon verimliliğine olumlu katkıda bulunduğunu belirtmişlerdir (Jeyakumari ve ark., 2018).

Tiollerle modifiye edilmiş farklı β -LG fibril/kitosan karışımlarını (TMFCC) kullanarak püskürtmeli kurutma yoluyla balık yağını mikroenkapsüle eden Chang ve ark. (2018), bunların depolama kalitesi ile in vitro salınım yeteneklerini araştırmışlardır. Araştırmacılar TMFCC'nin daha düşük yüzey yağı içerdiğini (<%4), 4 haftalık bir depolama süresi boyunca *L* ve *b** değerlerinde çok değişiklik olduğunu ve düşük oksidatif bozulma gösterdiğini belirtmişlerdir. Bunun sebebinin kitosanın kalın bir duvar tabakası oluşturması ve yüksek katyonik bir doğası gereği olduğu bildirilmiştir. TMFCC kaplı mikrokapsüllerde düşük balık yağı salınımı (<%22) olduğunu belirten araştırmacılar; bu kaplamanın düşük yağ salınımı yapmasının bir göstergesi olarak (<%25) mide enzimlerine karşı balık yağının koruduğunu, bağırsak koşulları altında da balık yağının sürekli salınımını iyileştirdiklerini vurgulamışlardır.

Hidroksipropilmetil selüloz kaplama kullanarak mikroenkapsüle edilen balık yağlarında, geleneksel balık yağı/su püskürtmeli kurutmanın yanı sıra, etanol, metanol ve aseton gibi çözücülerle püskürtmeli kurutmanın araştırıldığı bir çalışmada ise bu çözücülerin mikroenkapsülasyon verimliliği üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca mikropartikül özelliklerini ve 40°C'de depolama kararlılığını araştıran araştırmacılar, en yüksek enkapasülasyon verimliliğinin balık yağı/aseton emülsyonu ile elde edilen grupta olduğunu (%92.0) en düşük ise su içeren grupta olduğunu (%75) belirtmişlerdir. Bunun yanı sıra oksidatif kararlılığın metanol içeren grupta daha iyi olduğunu, sonuç olarak hidrofobik moleküllerinin

enkapsülasyonu için balık yağı/çözücü püskürtmeli kurutmanın alternatif bir teknoloji olarak önerilebileceğini bildirmişlerdir (Encina ve ark., 2018).

2.3. Bitkisel Ekstraktların Antioksidan Olarak Kullanımı

Pek çok çalışma, yüksek oranda fenolik bileşen içeren bitkisel ekstraktların güçlü antioksidan aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle tüketicilere, sağlığa karşı olumlu katkıları olması nedeniyle polifenol ve karotenoid gibi antioksidan bileşenlerce zengin gıdaların alımını arttırmaları tavsiye edilmektedir. Bu durum, çeşitli bitkisel ekstraktların farklı ürünlerdeki antioksidan etkinliğinin araştırılması çalışmalarına hız kazandırmıştır (Katalinic ve ark., 2006).

Bununla birlikte balık yağı dahil yenilebilir yağların lipid oksidasyonu üzerine bitkisel ekstraktların etkinliğini de araştırılmaktadır. Bu çalışmalardan birinde Frankel ve Huang (1996), balık yağında 2 farklı biberiye ekstraktının (H-21: 44 mg/g karnosik asit ve 6 mg/g karnosol; R-60: 103 mg/g karnosik asit ve 43.5 mg/g karnosol) antioksidan aktivitesini incelemişler ve örnekleri 40°C'de 10 gün boyunca oksidasyon koşullarına maruz bırakmışlardır. Çalışmada daha yüksek oranda karnosol ve karnosik asit içeren biberiye ekstraktının balık yağında konjuge dien oluşumunu önlemede daha iyi bir performans gösterdiği bildirilmiştir. Bunun yanı sıra 1000 ppm düzeyinde H-21'in 6000 ppm oranından daha iyi bir koruma sağladığı belirtilmiştir.

Ringa balığı yağındaki çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu geciktirmek amacıyla mercanköşkü ve biberiye ekstraktlarının etkinliğinin incelendiği bir başka çalışmada ise balık yağları farklı oranlarda bitki ekstraktları ile karıştırılarak iki farklı oksidasyon koşullarında (150°C'de 30 dk ısıtma ve 60 °C'de 5 gün inkübasyon) bekletilmişlerdir. 150°C'de ısıtılan örneklerden ekstrakt katılmayan balık yağlarındaki DHA'nın %15.9'unun, EPA'nın ise %18.5'inin kaldığı, %1 ile %5 oranında mercanköşkü ekstraktı içeren yağlarda kalan DHA oranlarının %38.8 ile %65.9, EPA oranlarının ise %44.7 ile %69.0 arasında değiştiği bildirilmiştir. Bunun yanı sıra %2.5 biberiye ekstraktı katılan balık

yağlarında ise DHA ve EPA'nın yüksek oranda korunduğu bildirilmiştir (sırasıyla %56.9 ve %58.0). Biberiye ekstraktını %5'e çıkarmanın DHA ve EPA oksidsayonunu önleme kapasitesini düşürdüğünü belirten araştırmacılar 60 °C'de 5 gün inkübasyon sonrasında da %2,5 oranında biberiye ekstraktı ilavesinin en yüksek koruma sağladığını belirtmişlerdir (DHA: %88.2 ve EPA: % 88.3). Ayrıca, biberiye ekstraktının mercanköşkü ekstraktına nazaran daha yüksek antioksidan ve radikal süpürücü aktiviteye (DPPH) sahip olduğu bildirilmiştir (Bhale ve ark., 2007).

Biberiye yapraklarından ekstrakte edilen farklı oranlardaki (0.1, 0.2 ve 0.3 mg/g) karnosik asidin balık yağının oksidatif kararlılığı üzerine etkisini inceleyen Wang ve ark. (2011) örnekleri uzun dönem depolamada sentetik antioksidanlar (E vitamini ve TBHQ) ile mukayese etmişlerdir. Örnekleri farklı sıcaklıklarda (30°C ve 4°C) 66 gün boyunca depolanan araştırmacılar, her bir dozun lipid oksidasyonunu geciktirmede başarılı olurken; bunların her birinin 0.2 mg/g oranında E vitamininden daha yüksek ancak 0.2 mg/g oranındaki TBHQ'den daha düşük bir antioksidan aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir.

Çeşitli bitkisel ekstraktların (kedinanesi, çözdük, melisa, mercanköşkü, adaçayı ve kekik) ayçiçek yağı üzerindeki antioksidan aktivitesi üzerine araştırma yapan Abdalla ve ark. (1999), ham yağı ve %20 yağ/su emülsiyonunu 60°C'de oksidasyona maruz bırakmışlardır. Araştırmada adaçayı ekstraktlarının (600 ve 1200 ppm) yağdaki konjuge dienlerin ve uçucu bileşenlerin (heksenal ve pentenal) oluşumunu engellediğini ve 300 ppm BHT'den daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Bunun yanı sıra kekik ve melisa ekstraktlarının heksenal oluşumunu önlemede daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Palm ve mısır yağının oksidatif kararlılığı üzerine çeşitli oranlarda kekik yağının etkisini ransimat metodu ile inceleyen Yağcı ve ark. (2012), kekik yağının palm yağının indüksiyon zamanını 2.1 kata, mısır yağında ise 1.8 kata kadar uzattığını, bu nedenle kekik yağının, palm yağında daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Oksidasyona karşı BHT'nin daha etkili olduğunu belirten

araştırmacılar, kekik yağının da yenilebilir yağlarda doğal antioksidan olarak kolaylıkla kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Yağ/su emülsiyonlarında biberiye, kekik ve lavanta bitkilerinin çeşitli kısımlarının kullanıldığı çalışmada Gallego ve ark. (2013), emülsiyonları 33°C'de 42 boyunca oksidasyona maruz bırakmışlardır. Pozitif kontrol numunesi olarak 250 ppm Troloks kullanan araştırmacılar, biberiye yaprakları ve kekik yapraklarının oksidasyona karşı, sap ve çiçek kısımlarından ve 250 ppm troloks'tan daha etkili bir koruma sağladığını belirtmişlerdir. Bunun yanı sıra 5 haftalık depolama sonrasında tüm bitki ilavesi yapılmış emülsiyonların antioksidan ilavesiz kontrol grubundan (4.35 g MDA/kg) ve troloks ilaveli kontrol grubundan (4.23 g MDA/kg) daha düşük TBA değerleri içerdikleri bildirilmiştir.

Biberiye, kekik, adaçayı ve defne'nin farklı solvent (metanol, etanol ve asteton) ekstraktlarının kanola yağının oksidatif kararlılığı üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, ekstraktlar 250, 500, 1000 ve 2000 µg/g düzeyinde ilave edilmiş ve örneklerin antioksidan etkinlikleri araştırılmıştır. Araştırmada acılaşma testleri sonuçlarına göre en etkili ekstraktın biberiye metanolik ekstraktı olduğu, bunu kekik, adaçayı ve defne metanolik ekstraktlarının takip ettiği belirtilmiştir. Ayrıca defne ekstraktının yalnızca 2000 µg/g düzeyinde etkili olduğu bildirilmiştir. (Turan, 2014).

Balık yağının oksidatif kararlılığı üzerine defne bitkisi ve ekstraktı ilavesinin (50 ve 100 µL) etkisini inceleyen Dropulic ve ark. (2017), acılaşma testi ile elde ettikleri sonuçlara göre defne bitkisi ilavesinin boyutu ve miktarına bağlı olarak yağın oksidatif kararlılığını arttırdığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar aynı etkinin ekstrakt ilavesi ile de sağlandığını ancak ekstrakt miktarı arttıkça balık yağındaki oksidasyonun hızlandığını bildirmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Çalışmanın ham materyalini Trabzon ilinde faaliyet gösteren bir firmanın (Kobyalar Grup, Trabzon, Türkiye) insan tüketimine yönelik ürettiği hamsi (*Engraulis encrasicolus*) yağı oluşturmuştur. Hamsi yağını kaplayıcı madde olarak kazein ve laktoz (Sigma Aldrich, Deisenhofen, Almanya) kullanılmıştır. Doğal antioksidan olarak kullanılan kekik (*Thymus vulgaris*), biberiye (*Rosmarinus officinalis*) ve defneye (*Laurus nobilis*) ait yağda çözünür sıvı ekstraktlar ulusal bir firmadan (Kimbiotek A.Ş., İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir.

3.2. Metod

3.2.1. Emülsiyonun Hazırlanması

Püskürtmeli kurutucuya verilmeden önce hazırlanan emülsiyonun bileşim ve oranları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Emülsiyon hazırlanırken ilk olarak kazeinat ve laktoz 55°C deiyonize suda çözündürüldükten sonra elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra hamsi yağı ilave edilip ultra-turrax (IKA T-25, Baden-Württemberg, Almanya) cihazında 15.000 rpm’de 10 dakika süre ile soğuk ortamda homojenize edilmiştir. Ardından formülasyonda belirlenen oranlarda bitkisel ekstrakt ilave edilerek 15.000 rpm’de 10 dakika soğuk ortamda ultra turrax cihazı ile tekrar homojenize edilmiştir.

Çizelge 3.1. Emülsiyonların bileşimi ve oranları

Gruplar	Balık Yağı(%)	Sodyum Kazeinat (%)	Laktoz (%)	Biberiye (ppm)	Kekik (ppm)	Defne (ppm)	BHT (ppm)
R1	10	10	10	-	-	-	-
R2	10	10	10	-	-	-	250
B1	10	10	10	1000	-	-	-
B2	10	10	10	1500	-	-	-
K1	10	10	10	-	1000	-	-
K2	10	10	10	-	1500	-	-
D1	10	10	10	-	-	1000	-
D2	10	10	10	-	-	1500	-

Araştırma grupları şu şekilde isimlendirilmiştir: R1: Antioksidan ilave edilmeyen kontrol grubu; R2: sentetik antioksidan ilave edilen (250 ppm BHT) kontrol grubu. B1: 1000 ppm biberiye ekstraktı ilave edilen grup. B2: 1500 ppm biberiye ekstraktı ilave edilen grup. K1: 1000 ppm kekik ekstraktı ilave edilen grup. K2: 1500 ppm kekik ekstraktı ilave edilen grup. D1: 1000 ppm defne ekstraktı ilave edilen grup. D2: 1500 ppm defne ekstraktı ilave edilen grup

3.2.2. Püskürtmeli Kurutma İşlemi

Örneklerin kurutularak mikroenkapsüle edilmesi prosesi püskürtmeli kurutucuda gerçekleştirilmiştir (Buchi Mini Spray Dryer B-290, İsviçre). Püskürtme başlığı yarıçapı 0.7 mm olan kurutucunun giriş sıcaklığı 170°C, çıkış sıcaklığı 90±5°C olarak ayarlanmıştır. Aspiratör debisi 35 m³/sa, pompa hızı ise %15'e ayarlanmıştır. Kurutucuya beslenen emülsiyonun sıcaklığı +4°C'de tutulmuştur. İşlem sonunda toz haline getirilen ürünler 25 ml hacimli ağzı kapaklı amber cam şişelere konulmuştur (Şekil 3.1).

3.2.3. Depolama Koşulları

Elde edilen örnekler 3 farklı sıcaklıkta (23°C, 40°C ve 60°C) depolanmışlardır. 23°C'de bekletilen örneklerin analizleri 30 gün boyunca 5 günde

bir, 40°C’de bekletilen örneklerin analizleri 10 gün boyunca 2 günde bir, 60°C’de bekletilen örneklerin analizleri ise 4 gün boyunca günlük olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Amber şişelerde muhafaza edilen mikroenkapsüle hamsi yağı örnekleri

3.2.4. Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu

3.2.4.1. Mikrokapsül Morfolojisi

Mikrokapsüller, sputter kaplama yöntemi ile (Polaron Sputter Coater, Quorum Technologies, İngiltere) 90 sn. Au-Pd tabakası ile 30 nm kalınlığında kaplandıktan sonra taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL 6510-LV, Japonya) kullanılarak 10 kV voltaj altında incelenmiştir. Örnekler 2000 kat büyütme uygulanmıştır. Görüntüleme çalışmaları Tübitak-MAM Malzeme Enstitüsü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.2. Mikroenkapsülasyon Verimliliği (MV)

Yüzey yağı (YY) olarak ifade edilen enkapsüle edilememiş yağ miktarı Li ve ark. (2015b)'nın uyguladığı yöntemle göre yapılmıştır. Bu amaçla darası önceden bilinen 100 ml erlene 1 gram örnek tartılmış ve ardından 30 ml petrol eter ilave edilmiştir. Çözelti 25°C'de 10 dk karıştırmadan bekletilmiştir. Daha sonra karışım 3 kez 20 ml petrol eter ile ağırlığı önceden alınmış Whatman-1 filtre kağıdından (Xinhua Filter Paper Co. Ltd., Çin) süzölmüştür. Ardından filtre kağıtları ve erlen etüve konulup 80°C'de 6 saat petrol eter tamamen uçana kadar tutulmuştur. Yüzey yağı, filtre kağıdı ve erlenin son ve ilk başlangıç ağırlık farkından % olarak hesaplanmıştır.

Toplam yağ hesaplanırken soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre mikroenkapsülasyon verimliliği hesaplanmıştır.

$$MV = \frac{\text{Toplam Yağ} - \text{Yüzey Yağı}}{\text{Toplam Yağ}} \times 100$$

3.2.5. Kimyasal Analizler**3.2.5.1. Yağ Asitleri Bileşimi**

Ham hamsi yağı ve mikrokapsüllerden ekstrakte edilen hamsi yağının yağ asitleri analizi AOAC (1990) metoduna göre gaz kromatografi cihazı (Shimadzu GC-17A, Japonya) kullanılarak yapılmıştır. Yağ asidi metil esterleri, metanol ve n-hekzan içinde 2 N'lık KOH oluşmuş transmetillendirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Ekstrakte edilen 0.1 g yağ örneği 5 ml'lik tüp içine aktarıldıktan sonra üzerine 2 ml n-hekzan eklenerek yağın çözölmesi sağlanmıştır. Üzerine 0.2 ml 2N metanollü KOH çözeltisi eklenmiş ve 30 saniye süreyle vortekste karıştırıldıktan sonra üst faz berraklaşınca kadar bekletilmiştir. Berraklaşan hekzan tabakası gaz kromatografi cihazında enjekte edilip analiz edilmiştir. Enjektör ve dedektör sıcaklığı 250°C, taşıyıcı gaz helyum akışı 33 ml/dk, 1/25 split oranı ve kolon sıcaklık uygulaması: 90°C'de 7 dakika bekletme, dakikada 4°C

artışlarla 240°C’de 5 dakika bekletilerek yapılmıştır. Standart olarak yağ asidi metil esterleri karışımı (Supelco TM FAME Mix, 100 mg, 18919-1 Amp, Bellenfonte, ABD) kullanılmıştır. Piklerin çıkış zamanına göre örneklerdeki yağ asitleri tanımlanmış ve kromatogramlarda % alan olarak ifade edilmiş değerler sonuç olarak belirlenmiştir

3.2.5.2. Toplam Fenolik Madde Miktarı ve DPPH Analizi

Bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde analizi Singleton ve Rossi (1965) yöntemine göre yapılmıştır. Bu amaçla 0.5 ml numuneye 2.5 ml 0.2 N Folin-Ciocalteu ilave edilmiş, iyice karıştırıldıktan sonra 5 dk karanlıkta bırakılmıştır. Ardından 2 ml Na₂CO₃ (75 g/L) çözeltisi ilave edilip karıştırılmalarının ardından 1 saat karanlık ortamda oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmıştır. Bu süre sonunda 760 nm dalga boyunda absorbansı ölçülmüştür. Sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g numune cinsinden verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi farklı konsantrasyonlarda Gallik asit çözeltileri hazırlanarak hazırlanmıştır.

Ekstraktların DPPH radikal süpürme aktivitesi Brand-Williams ve ark. (1995)’a göre yapılmıştır. Bu amaçla DPPH stok çözeltisi (0.01 g/100 ml methanol) hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 3.5 ml alınarak 6.5 ml methanol ilave edilmiş ve DPPH çalışma çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra 3.9 ml DPPH çalışma çözeltisi 100 µl ekstrakt çözeltisi (0.1 mg/ml metanol) ile karıştırılıp 30 dk oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmıştır. Ardından 515 nm dalga boyunda spektrofotometrede absorbansı ölçülmüştür (A_E). 100 µl metanol ve 3.9 ml DPPH çalışma çözeltisi içeren körün absorbansı (A_B) ölçülerek 20 ve 100 µM Trolox çözeltileri kullanılarak standart eğri oluşturulmuştur. Radikal süpürücü aktiviteyi hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{DPPH (\%)} = \frac{A_B - A_E}{A_B} \times 100$$

3.2.5.3. Uçucu Bileşen İçeriği

Sıvı ekstraktlar mikrodestilasyon yöntemiyle destile edildikten sonra elde edilen uçucu bileşenlerin tanımlanması için Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi, bağıl yüzdelerinin belirlenmesi için de Gaz Kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Hekzan ile hazırlanan (%10 h/h) örnekler 40:1 split oranı ile 1 elde edilen uçucu bileşenlerin tanımlanması için GC-MS, bağıl yüzdelerinin belirlenmesi için de GC yöntemi kullanılmıştır. Hekzan ile hazırlanan (%10 h/h) örnekler 40:1 split oranı ile 1 µL olarak sisteme enjekte edilmiştir.

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Şartları: Sistem: Agilent 7809B GC 5977B Mass Selective Dedector Sistem. Kolon: Agilent HP-Innowax (60 m x 0.25 mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı), Enjeksiyon Sıcaklığı: 250 °C, İyon kaynağı sıcaklığı: 230 °C, İyonizasyon modu: EI., Elektron enerjisi: 70 ev, Kütle Aralığı: 35-40 m/z. Sıcaklık Programı: 60 °C (10 dk), 4 °C/dk. 220 °C (10 dk) 1 °C/dk. 240 °C, Toplam 80 dk. Taşıyıcı gaz: Helyum (0.7 mL/dk). Uçucu bileşenlerin tanımlanması Wiley 9-Nist 11 Mass Spectral veri tabanına göre yapılmıştır.

3.2.5.4. Nem İçeriği

5.0 g mikrokapsül tartılarak halojen lambalı kızılötesi nem ölçüm cihazı (MOC63u; Shimadzu Co., Japonya) ile 130°C'ye ısıtılarak nem içerikleri belirlenmiştir.

3.2.5.5. Peroksit Sayısı (PV)

Mikrokapsüllerden ekstrakte edilen 2 g balık yağının üzerine önceden 2/3 oranında hazırlanmış olan kloroform/asetik asit çözeltisi ilave edilip bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra 1.5 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi eklenmiş ve 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından 30 ml destile su eklenerek yine 1 dk süre ile karıştırılmıştır. En son 1 ml nişasta çözeltisi ilave edilerek 0.01 N'lik sodyum

tiyosülfat ile titre edilmiştir. Harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (V) miktarına bağlı olarak peroksit sayısı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$PV (\text{mEq O}_2 / \text{kg yağ}) = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{KÖR}}) \times N \times 1000}{m}$$

N; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ın normalitesi (0.01)'dir. Peroksit değeri, 1 kg lipid de mili eşdeğer gram peroksit olarak ifade edilmiştir (Cd 8b-90, AOCS, 1994).

3.2.5.6. Serbest Yağ Asidi (FFA)

Hamsi yağının üzerine 2 ml ısıtılmış fenolfitaleyn eklenerek 0.1 N'lik sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralize edilmiş etil alkol ilave edilir. Çözelti bir miktar karıştırıldıktan sonra üzerine 2 ml fenolfitaleyn eklenmiş ve 0.1 N'lik sodyum hidroksit çözeltisi ile renk değişene kadar titre edilmiştir. Tüketilen sodyum hidroksit miktarına göre serbest yağ asidi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Ca 5a-40, AOCS, 1994).

$$\% \text{ FFA (oleik asit cinsinden)} = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{KÖR}}) \times 2,805}{m}$$

V_{NaOH} : Harcanan 0.1M'lık NaOH miktarı (ml), $V_{\text{KÖR}}$: Kör için harcanan 0.1M'lık NaOH miktarı (ml), M: Örnek ağırlığı (g), 2.805: Dönüşüm faktörü.

3.2.5.7. p-Anisidin Değeri (pAV)

Bu amaçla tüplere mikrokapsüllerden ekstrakte edilen 1 gram yağ alınıp üzerine 25 ml isooktan ilave edilip çözündürülmüştür. Bu karışımdan 5 ml alınıp 350 nm'de okuma yapılmıştır (AS). Daha sonra bu çözeltiden 5 ml daha alınıp tüplere konulmuş ve üzerine 1 ml anisidin çözeltisi (25 mg/100 ml asetik asit) ilave edilmiştir. İyice karışması için vorteksleme işlemi yapılmış ve 10 dakika karanlıkta bekleme işleminin ardından 350 nm spektrofotometrede absorbans okuması

yapılmıştır (Ab). *p*-Anisidin değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (AOCS, 1996).

$$pAV = \frac{25 \times (1,2 \times As - Ab)}{\text{Örnek miktarı (g)}}$$

3.2.5.8. Toplam Oksidasyon Değeri (Totoks)

Oksidasyon sonucu ortaya çıkan bileşikler olan peroksit, aldehit ve ketonlar toplamı olan toplam oksidasyon (totoks) değeri peroksit sayısı ve *p*-anisidin değerinden matematiksel yöntemle hesaplanan bir ifadedir. Aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam Oksidasyon Değeri (TOD)} = pAV + (2 \times PV)$$

3.2.5.9. Tiyoobarbitürik Asit Sayısı Tayini (TBA)

0,5 gram mikrokapsül 5 ml destile suda çözündürülmüş ve ardından bu çözeltinin 2,5 ml'si kapaklı santrifüj tüplerine aktarılıp üzerine 5 ml TBA stok çözeltisi (%0.375'lik TBA çözeltisi, %15'lik TCA çözeltisi, 0.25 M HCl; 1:1:1) ilave edilmiştir. 95°C su banyosunda 30 k bekletildikten sonra çıkartılıp soğutulmuştur. Tüpler 25°C'de ve 3600xg devirde 20 dakika süre santrifüj edilmiştir. Daha sonra üstteki berrak kısım 532 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Bio-Rad, Smartspec Plus, ABD) okuma gerçekleştirilmiştir. 1,1,3,3-tetrametoksipropan kullanılarak standart eğri oluşturulmuş ve ardından TBA değeri kg yağda mmol malondialdehid eşdeğeri olarak ifade edilmiştir (Buege ve Aust, 1978).

3.2.6. Fiziksel Analizler

3.2.6.1. Renk Ölçümü ve Toplam Renk Değişimi (ΔE)

Depolama boyunca mikrokapsüllerin renk ölçümleri, renk ölçüm cihazında (Konica Minolta Chromameter CR-400, Japonya) L (aydınlık), a^* (yeşil-kırmızı) ve b^* (mavi-sarı) değerleri ölçülerek yapılmıştır. Daha sonra aşağıdaki formüle göre her ürün grubunun depolama sonundaki toplam renk değişimi (ΔE) hesaplanmıştır (Wan ve ark., 2011; Chen ve ark., 2013).

$$\text{Toplam Renk Değişimi } (\Delta E) = \sqrt{(L_0 - L_{\text{son}})^2 + (a_0 - a_{\text{son}})^2 + (b_0 - b_{\text{son}})^2}$$

3.2.7. Peroksit Oluşum Kinetiği

23°C'de 30 gün, 40°C'de 10 gün ve 60 °C'de 4 gün tutulan örneklerin peroksit oluşum kinetikleri hesaplanmıştır. Her grup için peroksit oluşum hızları indüksiyon periyodu sonunda hesaplanan peroksit değerlerinden yola çıkarak aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\frac{dY}{dt} = -kY^n$$

Y : Oluşan toplam peroksit konsantrasyonu, t : süre. Her iki tarafın doğal logaritması alınarak aşağıdaki eşitlik üretilmiştir:

$$\ln \frac{dY}{dt} = \ln k + n \ln Y$$

n , peroksit konsantrasyonu reaksiyon hızı arasındaki ilişkiyi tanımlayan reaksiyon derecesini ifade etmektedir. Reaksiyona giren maddenin konsantrasyonundaki değişim oranı ise hız sabiti olarak tanımlanır ve k ile gösterilir ($\text{meq.O}_2^{(n-1)} \cdot \text{day}^{-1}$).

Her sıcaklık için (23°C, 40°C, 60°C) örneklerdeki peroksit oluşumu için gereken minimum enerji miktarları (aktivasyon enerjisi, Ea) tek adımlı lineer olmayan regresyon kullanılarak 1/T'ye karşı lnk grafiği yardımıyla aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$k = k_r * \exp\left(\frac{E_a}{R}\right) * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)$$

R: molar gaz sabiti (8.314 J/mol K). T: sıcaklık (K°)

3.2.8. İstatistiksel Analiz

Elde edilen veriler SPSS 15.0 istatistik paket programı kullanılarak varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. İstatistiksel farklılıklar P<0.05 önem seviyesinde Tukey's ve Duncan testi kullanılarak belirlenmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. Hamsi Yağının Özellikleri**

Araştırmada kullanılan ve insan tüketimi amacıyla üretilmiş olan ham hamsi yağına ilişkin yağ asidi profili Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bunun yanı sıra çalışma öncesinde hamsi yağının PV, FFA ve TBA miktarları da belirlenmiştir.

Araştırma sonucunda ham hamsi yağının temel yağ asitlerinin palmitik asit (C16:0), oleik asit (C18:1n9), eikosapentaenoik asit (EPA, C20:5n3) ve dokosaheksaenoik asit (DHA, C22:6n3) olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde Kaya ve Turan (2010) hamsi yağındaki temel bileşenlerin belirtilen yağ asitleri olduğunu bildirmişlerdir.

Toplam doymuş yağ asitleri içerisinde baskın olarak bulunan yağ asitlerinin sırasıyla %19.81 ile palmitik asit, %6.61 ile miristik asit (C14:0), ve %4.09 ile stearik asit (C18:0) olduğu saptanmıştır. Toplam tekli doymamış yağ asitleri (TDYA) ise %23.91 oranında bulunmuş ve oleik asitten (%16.49) sonra en yüksek oranda bulunan yağ asidinin % 6.28 oranı ile palmitoleik (C16:1n7) yağ asidi olduğu görülmüştür. Besinsel açıdan ve oksidasyon bakımından önemli olan çoklu doymamış yağ asitlerine bakıldığında ise %10.21 oranında EPA (eikosapentaenoik asit) ve %18.10 düzeyinde DHA (dokosaheksaenoik asit) olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra toplam çoklu doymamış yağ asidi (ÇDYA) oranının %32.91 olduğu tespit edilmiştir.

Araştırmada kullanılan ham hamsi yağının peroksit değeri 3.03 mEqO₂/kg yağ, *p*-Anisidin değeri 0.06 olarak tespit edilmiştir. Serbest yağ asitliği derecesi oleik asit cinsinden %1.58 olarak belirlenmiştir. Yenilebilir yağlarda kabul edilebilir serbest yağ asitliği derecesi limitinin 3’ün, peroksit değerinin ise 10 (mEqO₂/kg yağ)’un altında olması gerektiği bildirilmiştir (Özyurt ve ark., 2013). Projede kullanılan hamsi yağının TBA değeri ise 0.021 mmol MDA/kg yağ olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Ham hamsi yağının yağ asidi kompozisyonu (%)

Yağ Asitleri	%
14:0	6.61±0.03
15:0	1.05±0.01
16:0	19.81±0.06
17:0	0.88±0.01
18:0	4.09±0.07
22:0	0.91±0.14
ΣDYA	34.01±0.43
14:1	0.31±0.01
16:1n7	6.28±0.43
18:1n9	16.49±0.09
24:1	0.69±0.02
$\Sigma TDYA$	23.91±0.22
18:2n6	0.24±0.06
18:3n3	0.52±0.01
18:3n6	2.31±0.03
20:5n3	10.21±0.12
22:6n3	18.10±0.26
$\Sigma \dot{C}DYA$	31.46±0.57

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3.

4.2. Bitkisel Ekstraktların Özellikleri

Çalışmada kullanılan bitkisel ekstraktların renk parametreleri (Çizelge 4.2), fenolik bileşenleri (Çizelge 4.3) ve toplam fenolik madde miktarları tespit edilmiştir (Çizelge 4.4).

Bitkisel ekstraktların kendine özgü renklerinin, ilave edilen mikrokapsüllere olan etkisini incelemek amacıyla ekstraktların renk parametreleri de ölçülmüştür. Artı değerden eksi değere gidildikçe açık renkten koyu renge dönüşümü, ya da başka bir ifadeyle parlaklığın veya beyazlığın azalmasını ifade eden L^* değerleri incelendiğinde, L^* değeri daha düşük olan kekik ve defne ekstraktlarının biberiye ekstraktına göre az da olsa daha koyu renkli olduğu ve birbirlerine benzedikleri tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Çizelge 4.2. Bitki ekstraktlarının renk parametreleri

	Kekik	Biberiye	Defne
<i>L*</i>	27.59±0.20 ^b	31.92±0.65 ^a	27.68±0.10 ^b
<i>a*</i>	2.57±0.07 ^a	2.48±0.31 ^a	1.38±0.01 ^b
<i>b*</i>	-0.4±0.04 ^b	8.72±0.63 ^a	-1.03±0.03 ^c

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Üstsel harfler gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05) belirtmektedir.

Bunun yanısıra kırmızıdan (+*a**) yeşile (-*a**) renk değişimini tanımlayan *a** değerleri incelenmiş ve kekik ve biberiye ekstraktlarının birbirine benzediği ancak defne ekstraktının bu iki ekstrakta göre daha düşük *a** değeri içerdiği görülmüştür. Ekstraktların *a** değerinin sıfıra yakın olması yeşil renge daha yakın olduklarını göstermektedir.

*b** değeri ise artıdan eskiye doğru sarı renkten mavi renge dönüşümünü açıklamak amacıyla kullanılan bir renk skalasıdır. Tüm ekstraktların *b** değerlerinin ise birbirinden farklı olduğu (p<0.05), ancak kekik ve defne ekstraktlarının eksi değere sahip olmaları ile mavilik değerine daha yakın olduğu, biberiye'nin ise diğerlerine göre sarımsı bölgede kaldığı tespit edilmiştir.

Bitki ekstraktlarının uçucu bileşen içeriği incelendiğinde kekik ekstraktında en baskın bileşiklerin %58.8 oranında karvakrol, %5 oranında *p*-Simen ve %4.7 oranında ise linalol olduğu tespit edilirken, biberiye ekstraktında ise %29.8 oranında 1,8-Sineol, %18.3 oranında α -Pinen ve %11.3 oranında kafur olduğu gözlenmiştir. Defne ekstraktında ise %34.9 oranında limonen, %12.5 oranında 1,8-Sineol ve %9 oranında mirsen en fazla bulunan uçucu bileşikler olarak öne çıkmışlardır (Çizelge 4.3).

Bitkisel ekstraktlarda bulunan fenolik bileşikler, serbest radikalleri bağlama yetenekleri sayesinde antioksidan etki gösterebilmektedirler. Ekstraktların toplam fenolik madde miktarları incelendiğinde, en fazla toplam fenolik madde içeriğine sahip ekstraktın biberiye olduğu görülmüştür. Araştırmada kullanılan biberiye ekstraktının 31.73 mg GAE/g toplam fenolik maddeye sahip olduğu, bunu

28.66 mg GAE/g ile kekik ekstraktının takip ettiği görülmüştür. Defne ekstraktının toplam fenolik madde içeriği ise 25.71 mg GAE/g olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Bitki ekstraktlarının uçucu bileşen içeriği

Sıra	Bileşik	Kekik (%)	Biberiye (%)	Defne (%)
1	α -Pinen	2.5	18.3	7.2
2	Kamfen	0.6	4.6	-
3	β -Pinen	2.1	0.5	-
4	Mirsen	0.9	3.0	9.0
5	Limonen	0.7	3.8	34.9
6	1,8-Sineol	3.6	29.8	12.5
7	γ -Terpinen	3.6	0.5	-
8	3-Oktanon	-	0.6	0.8
9	1-Okten-3-ol	-	-	1.1
10	<i>p</i> -Simen	5.0	3.7	-
11	Kafur	1.1	11.3	-
12	Linalol	4.7	2.1	4.3
13	Bornil asetat	-	1.1	-
14	Terpinen-4-ol	1.0	0.7	1.7
15	Karvakrol metil eter	0.6	-	-
16	β -Karyofillen	0.9	0.6	-
17	Metil Kavikol	0.6	-	-
18	α -Terpineol	0.6	1.9	1.9
19	α -Terpinil asetat	-	-	2.7
20	Borneol	1.5	2.3	-
21	β -Bisabolen	1.5	-	-
22	Karvon	0.8	-	-
23	Kumin aldehit	3.9	1.7	-
24	Timol	1.4	-	-
25	Karvakrol	58.8	3.0	-
26	Verbenon	-	4.9	-
27	Öjenol	-	-	1.4
28	Kavikol	-	-	1.9

%0.5'in altındaki bileşikler tabloya dahil edilmemiştir. n=3.

Bitkisel ekstraktların ve BHT'nin radikal süpürücü aktivitelerine (%DPPH) bakıldığında ise en yüksek aktivitenin BHT'de olduğu (%90.75) gözlenmiştir. Ekstraktlarda ise toplam fenolik madde içeriği ile benzer sonuçlar görülmüş ve biberiye ekstraktının en yüksek radikal süpürücü aktiviteye sahip olduğu tespit

edilmiştir (% 88.41). En düşük seviyede radikal süpürücü aktivitenin ise yine defne ekstraktında olduğu gözlenmiştir (%83.95).

Çizelge 4.4. Bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarı ve DPPH Aktivitesi

	Toplam fenolik madde (mg GAE/g)	% DPPH
BHT	-	90.75±0.62 ^a
Biberiye	31.73±0.68 ^a	88.41±0.51 ^b
Kekik	28.66±0.71 ^b	87.29±0.33 ^c
Defne	25.71±0.54 ^c	83.95±0.31 ^d

±Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Üstsel harfler gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05) belirtmektedir.

4.3. Mikro kapsüllerin Özellikleri

4.3.1. Yağ Asitleri Bileşimi

Mikroenkapsülasyon işlemi sonrası örneklerin yağ asidi profili Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bunun yanı sıra bazı temel yağ asitleri bileşimine ilişkin grafik ise Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Çizelge incelendiğinde, mikroenkapsülasyonda uygulanan yüksek sıcaklığın tüm muamele gruplarının yağ asidi kompozisyonunu etkilediği görülmüştür.

Balık yağının mikroenkapsülasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar, mikroenkapsülasyon sonrası mikrokapsüllerdeki doymuş yağ oranının nispeten arttığını göstermiştir (Wan ve ark., 2011; Czerniak ve ark., 2015). Bunun yanı sıra emülsifikasyon ve püskürtmeli kurutma aşamasında lipid oksidasyonunun hızlandığı ve hidroperoksit içeriğinin arttığı bildirilmiştir (Serfert ve ark., 2009). Yapılan bu çalışmada da mikrokapsüllerdeki toplam doymuş yağ asidi (DYA) oranının arttığı ve %34.91 ile %59.23 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Hamsi yağında baskın oranda bulunan doymuş yağ asitlerinden olan palmitik asidin (C16:0; %19.81) mikrokapsüllerdeki oranının %20.89 ile %36.66 arasında değiştiği ve arttığı görülmüştür. Mikrokapsüllerde en yüksek palmitik asit oranına 1000 ppm defne ilaveli grubun (D1) ulaştığı belirlenmiştir. Hamsi yağına en yakın palmitik asit içeriğinin ise biberiye ilaveli gruplarda olduğu tespit edilmiştir (B1:%21.59; B2: %20.89).

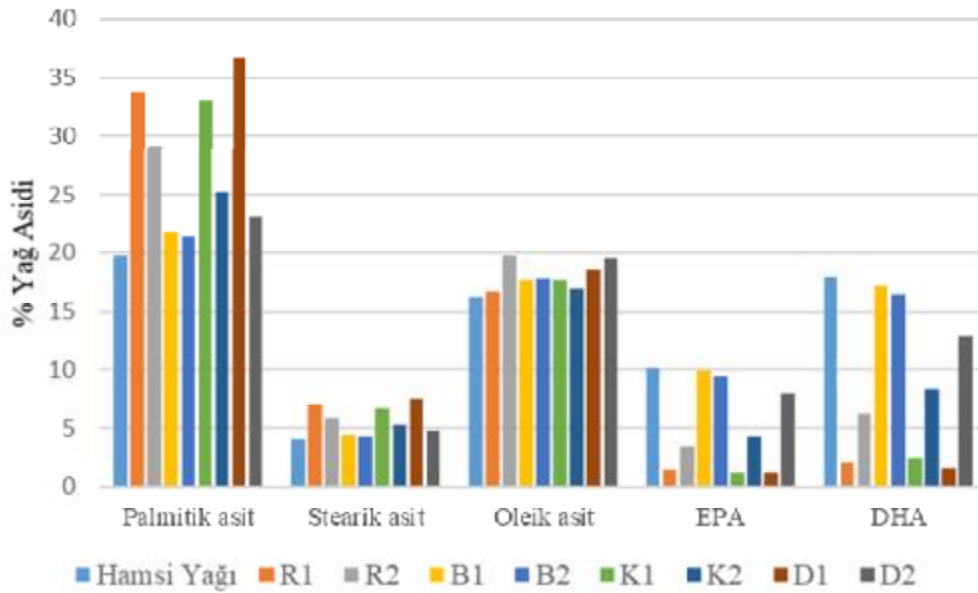
Çizelge 4.5. Bitki ekstraktı ilave edilerek hazırlanan mikroenkapsüle balık yağlarının yağ asidi kompozisyonları (%).

	Hamsi Yağı (%)	R1 (%)	R2 (%)	B1 (%)	B2 (%)	K1 (%)	K2 (%)	D1 (%)	D2 (%)
14:0	6.61±0.03 ^g	10.72±0.18 ^b	9.67±0.13 ^c	6.73±0.21 ^g	6.85±0.22 ^g	9.23±0.11 ^d	8.24±0.16 ^e	11.79±0.01 ^a	7.62±0.06 ^f
15:0	1.05±0.01 ^d	1.78±0.05 ^{a.b}	1.53±0.02 ^{b.c}	1.05±0.03 ^d	1.07±0.01 ^d	1.80±0.36 ^{a.b}	1.32±0.03 ^{c.d}	1.92±0.02 ^a	1.23±0.01 ^{c.d}
16:0	19.81±00.06 ^g	32.03±0.95 ^b	29.62±0.19 ^c	21.59±0.91 ^f	20.89±0.53 ^{f.g}	29.97±0.18 ^c	24.86±0.50 ^d	36.66±0.16 ^a	23.27±0.23 ^e
17:0	0.88±0.01 ^{c.d}	1.59±0.04 ^a	1.24±0.33 ^b	0.70±0.01 ^d	0.73±0.04 ^{c.d}	1.04±0.07 ^{b.c}	0.55±0.04 ^{d.e}	0.26±0.05 ^e	0.77±0.01 ^{c.d}
18:0	4.09±0.07 ^e	7.24±0.19 ^a	5.74±0.16 ^c	4.34±0.03 ^{d.e}	4.19±0.19 ^e	6.83±0.2 ^b	5.38±0.15 ^c	7.64±0.08 ^a	4.69±0.07 ^d
22:0	0.91±0.14 ^e	1.53±0.36 ^{a.b}	1.40±0.03 ^{a.b.c}	0.96±0.02 ^e	0.93±0.02 ^e	1.70±0.03 ^a	1.17±0.03 ^{b.c.d}	0.84±0.12 ^e	1.05±0.01 ^{c.d}
ΣDYA	34.01±0.43 ^h	55.33±0.48 ^b	49.55±0.52 ^d	35.84±0.39 ^g	34.91±0.62 ^{g.h}	53.39±0.19 ^c	42.63±0.24 ^e	59.23±0.17 ^a	39.21±0.28 ^f
14:1n5	0.31±0.01 ^{c.f}	0.52±0.01 ^b	0.45±0.01 ^{b.c}	0.26±0.02 ^d	0.32±0.01 ^{c.d}	0.92±0.07 ^a	0.41±0.04 ^{b.c}	0.36±0.12 ^{c.d}	0.34±0.01 ^{c.d}
16:1n7	6.28±0.43 ^b	5.55±0.42 ^c	7.53±0.14 ^a	5.94±0.08 ^{b.c}	6.24±0.13 ^b	6.43±0.22 ^b	6.23±0.09 ^b	6.21±0.16 ^{b.c}	6.39±0.02 ^b
18:1n9	16.49±0.09 ^e	16.17±0.53 ^{e.f}	19.83±0.12 ^a	17.63±0.08 ^d	18.16±0.21 ^{c.d}	15.45±0.12 ^f	16.47±0.46 ^e	18.76±0.25 ^{b.c}	19.49±0.06 ^{a.b}
24:1	0.69±0.02 ^{a.b}	0.51±0.01 ^{b.c.d}	0.43±0.09 ^d	0.63±0.05 ^{a.b.c}	0.62±0.01 ^{a.b.c}	0.46±0.01 ^{c.d}	0.42±0.05 ^d	0.71±0.15 ^a	0.80±0.01 ^a
ΣTDYA	23.91±0.22 ^{e.f}	22.78±0.15 ^g	28.42±0.27 ^a	24.82±0.22 ^{d.e}	25.69±0.90 ^{c.d}	23.62±0.19 ^{f.g}	23.92±0.23 ^{e.f}	26.16±0.18 ^c	27.38±0.11 ^b
18:2n6	0.24±0.06 ^a	0.15±0.01 ^{b.c}	0.23±0.01 ^{a.b}	0.13±0.01 ^c	0.15±0.02 ^{b.c}	0.18±0.06 ^{a.b.c}	0.14±0.09 ^c	0.17±0.02 ^{a.b.c}	0.16±0.02 ^{a.b.c}
18:3n3	0.52±0.01 ^a	0.42±0.02 ^{a.b}	0.31±0.01 ^{c.d}	0.25±0.05 ^d	0.23±0.04 ^d	0.40±0.05 ^{b.c}	0.31±0.03 ^{c.d}	0.31±0.04 ^{c.d}	0.28±0.05 ^d
18:3n6	2.31±0.03 ^a	1.23±0.05 ^d	1.30±0.02 ^d	1.51±0.01 ^c	2.07±0.09 ^b	0.56±0.04 ^e	2.21±0.08 ^{a.b}	0.25±0.02 ^f	2.11±0.09 ^b
20:5n3	10.21±0.12 ^a	1.47±0.04 ^e	3.60±0.15 ^d	9.80±0.03 ^b	9.91±0.04 ^{a.b}	1.22±0.03 ^e	3.79±0.22 ^d	1.16±0.06 ^e	8.07±0.16 ^c
22:6n3	18.10±0.26 ^a	1.92±0.16 ^g	6.43±0.17 ^e	17.31±0.06 ^b	17.43±0.28 ^b	2.61±0.17 ^f	8.67±0.05 ^d	1.07±0.13 ^h	13.17±0.44 ^c
ΣÇDYA	31.46±0.57 ^a	5.19±0.09 ^g	11.87±0.22 ^f	29.21±0.17 ^c	30.03±0.31 ^b	5.08±0.06 ^g	15.36±0.19 ^e	3.19±0.04 ^h	24.04±0.08 ^d

±Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel harfler gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05) belirtmektedir

En fazla bulunan diğer doymuş asitlerinden olan miristik (C14:0) ve stearik asit (C18:0) içeriklerinde de benzer sonuçlar alındığı; en yüksek değere D1 grubunun, ham hamsi yağına en yakın değere ise B1 (1000 ppm biberiye) ve B2 (1500 ppm biberiye) gruplarının ulaştığı belirlenmiştir.

Toplam tekli doymamış yağ asitleri (TDYA) açısından ise ham hamsi yağına (%23.91) göre yine artışın söz konusu olduğu fakat en yüksek toplam TDYA oranına sahip grubun 250 ppm ilave edilmiş BHT grubu (R2: %28.42) olduğu, hamsi yağına en yakın grubun ise hiçbir antioksidan katılmayan kontrol grubu (R1: %22.78) olduğu gözlemlenmiştir. TDYA'lerinin en önemlilerinden olan oleik asit (C18:1n9) bakımından en zengin grupların 250 ppm BHT (R2: %19.83) ve 1500 ppm defne (D2: %19.49) grupları olduğu tespit edilmiştir. Oleik asit içeriği açısından hamsi yağına en yakın değere sahip olan grup ise hiçbir ekstrakt ve antioksidan katılmayan R1 grubu olmuştur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Ham hamsi yağı ve mikrokapsüllerin temel yağ asitlerinin oranı

Balık yağının kalitesi açısından önemli bir kriter olan çoklu doymamış yağ asidi (ÇDYA) değişimi açısından püskürtmeli kurutmanın etkisi incelendiğinde ise mikroenkapsülasyon sonrası toplam ÇDYA'lerinde belirgin bir azalmadan söz etmek mümkündür. Yüksek orandaki doymamışlık seviyeleri nedeniyle, ÇDYA'leri ı ışık, sıcaklık ve nemden etkilenebilmekte ve okside olabilmektedirler (Heinzelmann & Franke, 1999). Yapılan araştırmada ham hamsi yağında EPA (20:5n3) ve DHA (22:6n3) toplamı %28.31 iken mikroenkapsülasyon sonrası örneklerdeki EPA+DHA miktarı %3.39 ile %27.34 arasında değişim göstermiştir. Mikroenkapsülasyon işlemi sırasında uygulanan ısıdan EPA+DHA açısından en fazla etkilenen grupların sırasıyla D1 (%2.23), R1 (%3.39) ve K1 (%3.83) grupları olduğu, en az etkilenen grupların ise B1 (%27.11), B2 (%27.34) ve D2 (%21.24) grupları olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde toplam ÇDYA oranları bakımından her iki biberiye (B1, B2) ve 1500 ppm defne (D2) ilaveli grupların (sırasıyla %29.21, %30.03 ve %24.04), sentetik antioksidan ilaveli gruptan (R2: 250 ppm BHT, %11.87) daha yüksek çoklu doymamış yağ asitleri içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Burada göze çarpan bir diğer nokta; 1000 ppm defne ilavesinin mikrokapsüllerdeki ÇDYA'lerinin korunması açısından yetersiz kaldığı, defne ekstraktı oranı 1500 ppm'e çıkarıldığında ise özellikle EPA+DHA oranının korunması açısından etkili bir koruma sağladığı görülmüştür.

Balık yağını arabik gam ve maltodekstrin ile mikroenkapsüle eden Tatar ve ark. (2014)'nın yaptığı çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur. Buna göre hamsi yağı ve mikrokapsüller kıyaslandığında, doymuş yağ asitlerinin %34.51'den %50.33'e çıktığı, TDYA'lerinin %19.94'ten %20.06'ya çıktığı, ÇDYA'lerinin ise %37.24'ten %17.25'e düştüğü belirtilmiştir. Maya hücreleriyle ringa balığı yağını püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle eden ve kaplama olarak hidroksi propil metil selüloz kullanan Czerniak ve ark. (2015) da bulgularımıza yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Araştırmacılar enkapsülasyon sonrası doymuş yağ asitlerinin %41.51'den %44.31'e çıktığını, ÇDYA'lerinin de %35.74'ten %30.41'e düştüğünü ifade etmişlerdir. Li ve ark. (2015) %1 yabancımersini ekstraktı

kullandıkları alaska mezgiti (*Theragra chalcogramma*) yağı mikroenkapsülasyonunda ham yağda %29.83 olan toplam ÇDYA'leri oranının mikrokapsülasyon sonrası ekstrakt ilavesiz kontrol numunesinde %27.39, ekstrakt ilaveli örnekte ise %27.93 olduğunu bildirmişlerdir. Annamalai ve ark. (2015), ham balık yağında %49.79 oranında olan toplam ÇDYA'lerinin %0.25 zencefil yağı bulunan gruplarda %4.17 ile %7.36 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Ton balığı yağını (%6) peynir altı suyu protein izolatu ve karboksimetil selüloz karışımı ile mikroenkapsüle eden Bakry ve ark. (2016), mikrokapsüllerde nane yağının (%3) yağ asitleri üzerine etkisini incelemişler ve ham yağda %33.36 oranında bulunan EPA+DHA oranının mikroenkapsülasyon sonrası %16.33'e düştüğünü bildirmişlerdir.

4.3.2. Nem İçeriği

Başarılı bir mikroenkapsülasyonun en temel ölçütlerinden birincisi, elde edilen mikrokapsüllerin nem içeriğidir. Fazla kurutma mikrokapsül yapısında deformelere neden olabileceği gibi, yetersiz kurutma da ürünün nemli kalmasına sebebiyet vermektedir. Kurutma sonrası mikrokapsüllerin nem içerikleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Püskürtmeli kurutma işleminin hemen ardından ölçülen nem oranlarının %3.16 ile %4.49 arasında değişim gösterdiği gözlemlenmiştir. Nem oranı en düşük grup 1000 ppm biberiye ilave edilmiş grup (B1) olurken, nem oranı en yüksek olan grup ise hiçbir antioksidan ve ekstrakt ilave edilmemiş Kontrol 1 (R1) grubu olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6. Bitki ekstraktı ilave edilerek hazırlanan mikroenkapsüle balık yağlarının nem oranları

Gruplar	Nem Oranı(%)
R1	4.49±0.13 ^a
R2	3.60±0.45 ^c
B1	3.16±0.12 ^d
B2	3.95±0.22 ^b
K1	3.67±0.35 ^c
K2	3.16±0.49 ^d
D1	4.02±0.18 ^b
D2	3.55±0.42 ^c

± Standart sapmayı göstermektedir. Üstsel olarak gösterilen harfler gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05) göstermektedir.

Aghbashlo ve ark. (2013), balık yağını yağsız süt tozu ile mikroenkapsüle ettikleri çalışmalarında, mikrokapsül oluşumuna püskürtme şekli, hava akış hızı, peristaltik pompa hızı, aspiratör hızı ve püskürtmeli kurutma hava sıcaklığının etkisini incelemişler ve 160°C giriş sıcaklığı ile mikroenkapsüle ettikleri örneklerin nem oranlarının %2.39 ile %3.58 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Soğuk presle elde edilmiş balık yağını püskürtmeli kurutucuda nişasta ve glikoz ile mikroenkapsülse eden Drusch ve ark. (2006), 170°C giriş sıcaklığı kullanmış ve örneklerin başlangıç nem oranlarının %1.49 olduğunu belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada ise 180°C giriş sıcaklığı kullanan araştırmacılar, hidrosipropilmetilselüloz kaplamalı mikroenkapsüle balık yağı örneklerinin nem oranlarının %3.85 ile %6.39 arasında değişim gösterdiğini bildirmişlerdir (Karim ve ark., 2016). Çalışmamızda kullanılan kaplama materyali çeşidi ve oranı ile birlikte, tüm gruplarda hava giriş çıkış sıcaklığı sabit tutulmuş olup kullanılan düşük miktarlardaki bitkisel ekstrakt ve BHT'nin kurutmanın sonucunu ve nihai ürünlerdeki nem oranını doğrudan etkilemediği düşünülmektedir.

4.3.3. Mikroenkapsülasyon Verimliliği (MV)

Yağların mikroenkapsüle edildiği sistemlerde mikroenkapsülasyon verimliliği, enkapsüle olmayan yağ parçacıkları hakkında fikir vermektedir. Yüzey yağı olarak ifade edilen ve kaplayıcı maddelerce hapsedilememiş yağın toplam yağ miktarına oranı “mikroenkapsülasyon verimliliği” olarak ifade edilmektedir (Li ve ark., 2015). Yapılan pek çok çalışmada süt orjinli bileşenlerin, hem mikroenkapsülasyon verimliliği hem de oksidatif kararlılık açısından en uygun kaplama materyallerinden olduğu bildirilmiştir (Aghbashlo ve ark., 2013; Chen ve ark., 2013; Hogan ve ark., 2001). Çalışmamızda da kaplayıcı madde olarak kazein (%10) ve laktoz (%10) ile balık yağı (%10) bütün gruplarda aynı oranda kullanılmıştır.

Kurutma sonrası balık yağı örneklerinin toplam yağ ve yüzey yağı oranları ölçülmüş ve ardından mikroenkapsülasyon verimliliği değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Mikroenkapsüle balık yağlarının toplam yağ, yüzey yağı ve mikroenkapsülasyon verimliliği değerleri

Gruplar	Toplam Yağ (%)	Yüzey Yağı (%)	Mikroenkapsülasyon Verimliliği (%)
R1	24.59±0.25 ^f	3.47±0.03 ^b	85.88±0.22 ^d
R2	26.38±0.19 ^e	3.14±0.07 ^{cd}	88.11±0.33 ^b
B1	27.24±0.27 ^d	3.26±0.07 ^c	88.04±0.19 ^b
B2	28.95±0.41 ^b	3.07±0.06 ^d	89.40±0.19 ^a
K1	31.06±0.02 ^a	4.46±0.08 ^a	85.66±0.27 ^d
K2	31.39±0.06 ^a	4.52±0.11 ^a	85.62±0.31 ^d
D1	29.11±0.12 ^b	3.53±0.12 ^b	87.88±0.42 ^{bc}
D2	28.17±0.33 ^c	3.53±0.09 ^b	87.47±0.46 ^c

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Üstsel olarak gösterilen harfler gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05) göstermektedir.

Örneklerin toplam yağ içeriklerinin %24.59 ve %31.39 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. En yüksek yağ içeriği 1500 ppm kekik ilaveli grupta (K2), en düşük yağ içeriği ise antioksidan ilavesi yapılmayan grupta (R1) tespit edilmiştir. Toplam yağ içeriği bakımından birbirine benzer olan gruplar kekik ilaveli gruplar ile B2 ve D1 grupları olmuştur ($p>0.05$).

Yüzey yağı, çok hızlı bir şekilde oksidasyona uğradığı ve depolama kararlılığını etkilediği için balık yağı mikroenkapsülasyonunda düşük olması büyük önem arz etmektedir. Araştırmada en düşük yüzey yağı içeriğine sahip grup B2 (%3.07) olurken, en yüksek yüzey yağına sahip grup ise K2 (%4.52) olarak belirlenmiştir.

En yüksek mikroenkapsülasyon verimliliğine sahip grup ise B2 (%89.40) olarak hesaplanmıştır. En düşük yüzey yağına sahip grubun en yüksek mikroenkapsül verimliliğine sahip olduğu görülmüştür (B2). Araştırmada genel olarak mikroenkapsülasyon verimliliğinin %85.62 ile %89.40 arasında olduğu görülmüştür.

Yu ve ark. (2017), jelatin ve arabik gam ile kapladıkları balık yağının MV değerlerini %86.90 bulurken, bir başka çalışmada ise, MV değerlerinin %41.6-79.6 arasında değiştiği bildirilmiştir (Li ve ark., 2015b). Aghbashlo ve ark. (2012) ise mikrokapsüllerinin MV değerlerinin %76.81 ile %95.07 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Jelatin ve maltodekstrin kaplama materyali ve mercanköşkü ekstratı ve kitosan ilave edilerek mikroenkapsüle edilen balık yağının mikroenkapsülasyon verimliliğinin de %81,88 olarak bulunduğu bildirilmiştir (Jeyakumari ve ark., 2018)

Mikroenkapsülasyon verimliliği için kaplama materyalinin seçimi kadar uygun bir homojenizasyon da oldukça önemlidir. Uygun bir homojenizasyonun, mikroenkapsülasyon işlemi öncesi yağ partikül boyutlarının düşürülmesi ve üniform bir hale getirilmesi açısından oldukça elzem olduğu belirtilmiştir (Legako ve Dunford, 2010).

4.3.4. Mikrokapsül Morfolojisi

Örneklerin mikrokapsül morfolojisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden faydalanılmıştır (Şekil 4.2).

Mikrokapsül morfolojisini etkileyen birincil unsur kaplama materyali seçimidir. Çalışmamızda tüm gruplarda aynı kaplama materyali (kazein ve laktoz) ve oranı (%10) kullanılmıştır. Jónsdóttir ve ark. (2005), kazein/laktoz kaplama ile üretilen mikrokapsüllerin, kazein/sükroz ve kazein/ maltodekstrin ile üretilen mikrokapsüllere göre daha küçük gözenekler içerdiğini bildirmişlerdir.

Görüntüler incelendiğinde R2 grubuna ait mikrokapsüllerin daha küresel şekilli oldukları gözlemlenmektedir. Bu duruma emülsifikasyon aşamasındaki homojenizasyon işlemi ile birlikte soğutma sırasındaki ısı değişimlerinin de neden olabildiği bildirilmiştir (Jafari ve ark., 2008; Pourashouri ve ark., 2014).

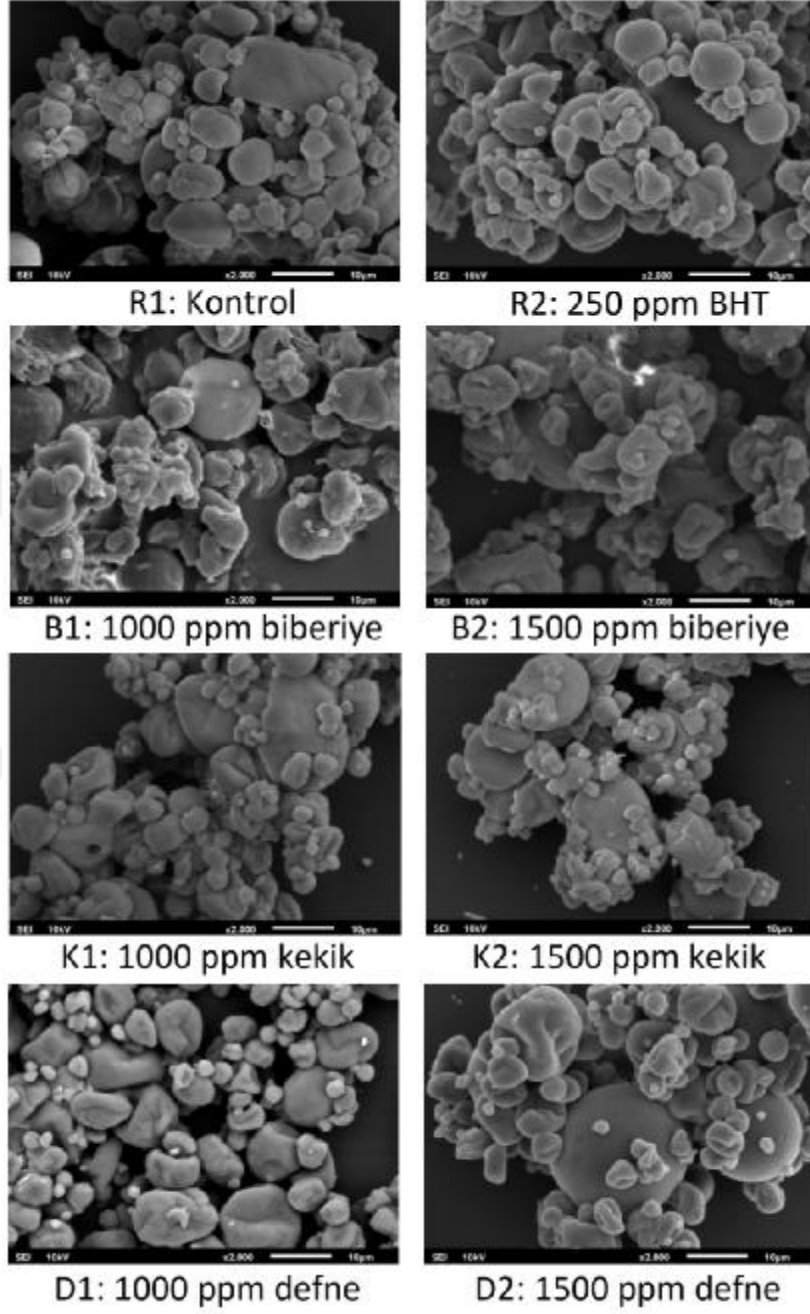
Örneklerde genel olarak yarıma ve çatlama görülmemiştir. Çatlama olmamasının, kaplayıcı materyallerin viskoelastik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, merkezden yüzeye yağ salınımını azaltması ve ileri oksidasyonu önlemesi açısından önemlidir (Aghbashlo ve ark., 2012).

Mikroenkapsülasyonda gözenek oluşumu, yağ ve oksijen arasında bağlantı oluşturacağı için oksidasyona sebebiyet vermektedir (Heinzelmann ve Franke, 1999). Gruplar arasındaki tek farklılık bitkisel ekstrakt olduğu ve bunlar da düşük miktarlar da ilave edildikleri için (maximum 1500 ppm) mikrokapsül morfolojisini doğrudan etkilemediği düşünülmektedir.

Araştırmadaki gruplarda büzüşmeler görülmüştür ve bu açıdan tüm grupların birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir. Büzüşmelere atomizasyon işleminin neden olduğu söylenebilir. Mis Solval ve ark. (2016), ısınma ve soğumada nemin taşınımı sırasında partiküllerin büzüşme yapabileceğini bildirmişlerdir.

Araştırmada tüm gruplarda ayrıca çökme ve çukurlar gözlemlenmiştir. Bu açıdan, hamsi yağını mikroenkapsüle eden Tatar ve ark. (2014) ve balık yağının mikroenkapsülasyonunda antioksidan olarak yaban mersini ekstraktı kullanan Li ve

ark. (2015a) ile benzer sonuçlar gözlenmiştir. Kaplama materyali olarak kaju ağacı gamı kullanılan başka bir çalışmada da tüm gruplarda çökme ve çukurların oluştuğu bildirilmiştir (Botrel ve ark., 2017). Chen ve ark. (2013), püskürtmeli kurutmanın son aşamasında mikrokapsüllerin iç sıcaklığının artması ve böylece genişlemesine bağlı olarak mikrokapsüllerde merkezi boşluklar meydana geldiğini bildirmişlerdir. Homojenlik açısından bakıldığında da tüm gruplarda yer yer toplanmalar olduğu görülmektedir. Bu açıdan, hidroksipropil metilselülozu kaplama materyali olarak balık yağı mikroenkapsülasyonunda kullanan Czerniak ve ark. (2015) ile benzer sonuçlar tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. Mikeoenkapsüle yağların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri (2000 kat büyütme)

4.3.5. Renk Ölçümü ve Toplam Renk Değişimi (ΔE)

Mikroenkapsüle edilen örneklerin, her bir sıcaklık derecesinde depolanması boyunca renk değişimlerini gözlemlemek amacıyla, renk ölçüm cihazı ile L , a^* ve b^* değerleri ölçülmüş ve Çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir. Toplam renk değişimi grafiği ise Şekil 4.3'te verilmiştir.

Mikroenkapsülasyonun hemen ardından yapılan ölçümlerde örneklerin L^* değerinin 93.96-98.45 arasında, a^* değerinin 0.22-0.73 arasında, b^* değerinin ise 15.41-17.11 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

23°C'de depolanan örneklerde L , a^* , b^* değerleri açısından depolama süresince ve gruplar arasında istatistiksel farklılıklar görülmüştür (Çizelge 4.7; $p < 0.05$). Beyazlık değerinin 100'den 0'a gidildikçe azaldığını gösteren L^* değeri açısından bakıldığında, 23°C'de depolama boyunca örneklerin büyük çoğunluğunun beyazlık değerinde azalma görülmektedir. Depolama boyunca koyulaşmanın en fazla D2 örneğinde olduğu (başlangıç: 97.27; 30. gün: 91.70), en az ise B2 örneğinde (başlangıç: 93.96; 30. gün: 93.31) olduğu tespit edilmiştir. Kurutmanın hemen ardından D1 (97.29) ve D2 (97.27) örnekleri, 5. gününde R2 (93.63), B2 (93.45) ve K2 (93.84) örnekleri, 15. gününde ise B1 (94.82) ve B2 (94.88) grubu örneklerinin L^* değerleri istatistiksel olarak birbirine benzer bulunmuştur ($p > 0.05$).

Artıdan eksiye doğru, kırmızıdan yeşile olan renk değişimini ifade eden a^* değerleri bakımından mikroenkapsülasyonun hemen ardından örnekler arasında birbiri ile istatistiksel benzerlikler olduğu görülmüştür ($R2$: 0.73 ve $B2$:0.71; $R1$:0.41 ve $K2$: 0.45; $B1$: 0.51 ve $D2$: 0.51). 23°C'de depolama boyunca kırmızılık değeri en az değişen grup B1 grubu (başlangıç: 0.51; 30. gün: 0.58) olmuştur. Depolama sonuna doğru ise kırmızıdan yeşile dönüşümü en fazla olan gruplar sırasıyla D1 (başlangıç: 0.36; 30. gün: -1.79) ve D2 (başlangıç: 0.51; 30. gün: -1.39) gruplarında görülmüştür.

Çizelge 4.8. 23°C’de depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının L , a^* ve b^* değerleri

Depolama Süresi (gün)								
0		5	10	15	20	25	30	
L^* değeri								
R1	95.85±0.05 ^{a6}	94.36±0.06 ^{d2}	95.69±0.03 ^{b1}	94.56±0.04 ^{c4}	93.62±0.04 ^{f6}	94.60±0.05 ^{c1}	93.97±0.03 ^{e5}	
R2	96.17±0.02 ^{a5}	93.63±0.62 ^{e3}	94.21±0.04 ^{d4}	95.25±0.04 ^{b1}	93.76±0.04 ^{e5}	93.16±0.05 ^{f6}	94.68±0.03 ^{c3}	
B1	96.94±0.05 ^{a4}	92.94±0.05 ^{f4}	93.65±0.04 ^{e6}	94.82±0.02 ^{b2}	94.04±0.06 ^{d3}	92.93±0.06 ^{f7}	94.60±0.06 ^c	
B2	93.96±0.06 ^{c7}	93.45±0.05 ^{e3}	93.87±0.02 ^{d5}	94.88±0.02 ^{a2}	93.85±0.04 ^{d4}	94.49±0.03 ^{b2}	93.31±0.02 ^{f6}	
K1	98.45±0.02 ^{a1}	95.47±0.03 ^{b1}	95.44±0.05 ^{b2}	94.75±0.06 ^{d3}	94.36±0.06 ^{e2}	93.47±0.02 ^{f4}	94.99±0.03 ^{c2}	
K2	98.02±0.01 ^{a2}	93.84±0.04 ^{d3}	92.46±0.04 ^{f7}	94.07±0.04 ^{b5}	93.37±0.04 ^{e7}	93.92±0.04 ^{c3}	93.32±0.03 ^{e6}	
D1	97.29±0.04 ^{a3}	90.97±0.05 ^{f5}	94.57±0.04 ^{d3}	94.71±0.05 ^{c3}	94.77±0.02 ^{c1}	93.31±0.02 ^{e5}	95.05±0.04 ^{b1}	
D2	97.27±0.03 ^{a3}	89.79±0.03 ^{g6}	91.32±0.02 ^{e8}	91.77±0.06 ^{c6}	91.07±0.04 ^{f8}	92.32±0.03 ^{b8}	91.70±0.02 ^{d7}	
a^* değeri								
R1	0.41±0.02 ^{a3}	-0.46±0.02 ^{c5}	-0.85±0.01 ^{e4}	-0.18±0.02 ^{b34}	-0.78±0.02 ^{d6}	-0.81±0.02 ^{d5}	-0.17±0.01 ^{b4}	
R2	0.73±0.02 ^{a1}	0.51±0.02 ^{b1}	0.15±0.01 ^{d2}	-0.19±0.02 ^{f5}	0.17±0.01 ^{d2}	0.08±0.01 ^{e2}	0.41±0.02 ^{c2}	
B1	0.51±0.03 ^{b2}	0.35±0.02 ^{e2}	0.47±0.02 ^{c1}	0.57±0.02 ^{a1}	0.38±0.02 ^{e1}	0.42±0.02 ^{d1}	0.58±0.02 ^{a1}	
B2	0.71±0.02 ^{a1}	-0.12±0.01 ^{d3}	-0.91±0.02 ^{e5}	-0.11±0.02 ^{d2}	-0.07±0.01 ^{c3}	-0.01±0.01 ^{b3}	-0.13±0.02 ^{d3}	
K1	0.22±0.01 ^{a5}	-0.35±0.01 ^{e4}	-0.91±0.01 ^{f5}	-0.15±0.01 ^{c3}	-0.28±0.02 ^{d4}	-0.03±0.01 ^{b3}	-0.95±0.02 ^{g5}	
K2	0.45±0.01 ^{a3}	-0.52±0.02 ^{e6}	-1.05±0.02 ^{g6}	-0.36±0.03 ^{d6}	-0.71±0.02 ^{f5}	-0.18±0.01 ^{c4}	-0.13±0.01 ^{b3}	
D1	0.36±0.03 ^{a4}	-1.06±0.03 ^{c7}	-0.51±0.02 ^{b3}	-1.13±0.02 ^{d7}	-1.49±0.02 ^{e8}	-1.14±0.01 ^{d6}	-1.79±0.02 ^{f7}	
D2	0.51±0.05 ^{a2}	-1.29±0.02 ^{b8}	-1.30±0.02 ^{b7}	-1.28±0.03 ^{b8}	-1.39±0.02 ^{c7}	-1.41±0.03 ^{c7}	-1.39±0.03 ^{c6}	
b^* değeri								
R1	16.01±0.02 ^{g6}	17.24±0.03 ^{f3}	18.95±0.04 ^{d1}	18.89±0.03 ^{e4}	22.68±0.04 ^{b1}	22.29±0.03 ^{c2}	26.16±0.03 ^{a1}	
R2	16.47±0.04 ^{g5}	18.01±0.01 ^{e1}	17.69±0.03 ^{f4}	18.89±0.02 ^{d34}	19.57±0.05 ^{c2}	22.77±0.04 ^{a1}	21.36±0.03 ^{b2}	
B1	16.97±0.02 ^{g2}	17.57±0.02 ^{f2}	17.99±0.03 ^{e3}	19.10±0.06 ^{c2}	18.7±0.04 ^{d4}	19.17±0.01 ^{b5}	19.54±0.05 ^{a6}	
B2	15.41±0.03 ^{g7}	15.58±0.03 ^{f7}	18.50±0.05 ^{a2}	16.02±0.03 ^{e7}	16.21±0.02 ^{d7}	17.19±0.02 ^{b8}	16.83±0.02 ^{c8}	
K1	16.82±0.06 ^{g3}	17.27±0.02 ^{f3}	18.48±0.04 ^{e2}	19.68±0.03 ^{c1}	19.02±0.03 ^{d3}	20.61±0.02 ^{b3}	21.21±0.02 ^{a3}	
K2	17.11±0.04 ^{e1}	17.05±0.04 ^{f4}	16.04±0.03 ^{g7}	18.95±0.04 ^{c3}	17.51±0.02 ^{d5}	20.21±0.02 ^{b4}	20.91±0.02 ^{a4}	
D1	16.71±0.03 ^{d4}	15.84±0.04 ^{f6}	17.15±0.04 ^{c5}	16.76±0.01 ^{d6}	16.37±0.04 ^{e6}	17.83±0.03 ^{b6}	20.82±0.03 ^{a5}	
D2	16.71±0.02 ^{e4}	16.70±0.01 ^{e5}	16.92±0.04 ^{d6}	17.16±0.05 ^{c5}	16.38±0.03 ^{f6}	17.77±0.02 ^{b7}	18.81±0.03 ^{a7}	

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel *harfler* günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0.05$), aynı sütundaki üstsel *rakamlar* ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0.05$); belirtmektedir.

Sarıdan (+) maviye (-) olan renk döngüsünü ifade eden b^* değeri açısından bakıldığında ise 23°C’de depolama boyunca örneklerde de istatistiksel olarak değişimler olduğu gözlemlenmiştir ($p<0.05$). Oda sıcaklığında depolamanın ilk

gününde ve 20. gününde D1 ve D2 örneklerinin b^* değerleri birbirine benzer bulunurken (her ikisi de 16.71); 5. gününde R1 ve K1 örnekleri (sırasıyla 17.24 ve 17.27), 10. gününde B2 ve K1 örnekleri (sırasıyla 18.50 ve 18.48), 15. gün R1 ve R2 örnekleri (her ikisi de 18.89) birbirine istatistiksel olarak benzer bulunmuştur ($p>0.05$). 23°C’de 30 günlük depolama sonunda ise tüm grupların b^* değerlerinin istatistiksel olarak birbirinden farklı olduğu görülmüştür.

40°C’de 10 gün süreli depolama sonunda örneklerin L^* değerinin 90.34-93.24 arasında, a^* değerinin -1.29-1.55 arasında, b^* değerinin ise 19.54-29.65 arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Çizelge 4.9). Depolama süresince ve gruplar arasında L^* değerlerinde istatistiksel farklılıklar görülmüştür ($p<0.05$). Depolama boyunca beyazlık değerleri düşen örneklerde, en hızlı düşüşün R1 örneğinde olduğu (başlangıç: 95.85; 10. gün: 90.90), B2 örneğinin ise diğer örneklerle oranla beyazlık değerini daha fazla koruduğu tespit edilmiştir (başlangıç: 93.96; 10. gün: 92.58). Bu sıcaklıkta 10 günlük depolama sonunda B2 ve D1 örneklerinin L^* değerlerinin birbirine benzer olduğu görülmüştür (sırasıyla 92.58, 92.62; $p>0.05$). 40°C’de depolamanın 2. gününden itibaren B1 ve R2 örnekleri dışındaki tüm örnekler önemli miktarda yeşile dönüşüm göstermişlerdir. a^* değeri bakımından D1 ve D2 örnekleri depolama sonuna doğru yeşillik dönüşümü en fazla olan örnekler olmuşlardır. a^* değeri en az değişim gösteren grup B1 grubu olmuştur (başlangıç: 0.51; 10. gün: 0.84). b^* değerleri bakımından 40°C’de depolama boyunca tüm örneklerde genel olarak sarılık değerlerinin arttığı görülmüştür. Depolama boyunca b^* değeri en fazla değişim gösteren grup R1 grubu olurken (başlangıç: 16.01; 10. gün: 29.65), en az değişim gösteren grup ise B2 grubu olmuştur (başlangıç: 15.41; 10. gün: 19.54). Depolamanın sonunda tüm grupların b^* değerlerinin birbirinden istatistiksel olarak farklı olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$)

Çizelge 4.9. 40°C’de depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının L , a^* ve b^* değerleri

	Depolama Süresi (gün)					
	0	2	4	6	8	10
L^* değeri						
R1	95.85±0.05 ^{a6}	94.29±0.08 ^{b2}	93.38±0.04 ^{c4}	92.54±0.06 ^{d5}	89.96±0.04 ^{f8}	90.90±0.02 ^{e6}
R2	96.17±0.02 ^{a5}	94.95±0.04 ^{b1}	94.88±0.03 ^{c1}	92.73±0.04 ^{d4}	91.97±0.03 ^{e6}	90.34±0.02 ^{f7}
B1	96.94±0.05 ^{a4}	94.10±0.04 ^{b3}	93.58±0.03 ^{d34}	92.79±0.09 ^{f4}	93.68±0.03 ^{c1}	93.24±0.03 ^{e1}
B2	93.96±0.06 ^{a7}	93.36±0.05 ^{c4}	93.84±0.03 ^{b23}	93.11±0.02 ^{d3}	92.35±0.04 ^{f3}	92.58±0.03 ^{e2}
K1	98.45±0.02 ^{a1}	94.25±0.04 ^{c2}	94.40±0.04 ^{b2}	93.56±0.04 ^{d2}	93.33±0.03 ^{e2}	91.73±0.04 ^{f3}
K2	98.02±0.01 ^{a2}	93.36±0.03 ^{c4}	94.11±0.02 ^{b2}	93.15±0.04 ^{d3}	92.26±0.05 ^{e4}	91.42±0.04 ^{f5}
D1	97.29±0.04 ^{a3}	92.37±0.05 ^{e5}	93.57±0.03 ^{c34}	94.45±0.05 ^{b1}	92.16±0.04 ^{f5}	92.62±0.05 ^{d2}
D2	97.27±0.03 ^{a3}	91.77±0.06 ^{b6}	91.63±0.03 ^{c5}	91.07±0.04 ^{e6}	91.63±0.03 ^{c7}	91.55±0.04 ^{d4}
a^* değeri						
R1	0.41±0.02 ^{c3}	-0.43±0.02 ^{f4}	0.11±0.02 ^{d2}	-0.24±0.03 ^{e4}	1.13±0.02 ^{b1}	1.55±0.04 ^{a1}
R2	0.73±0.02 ^{c1}	0.47±0.03 ^{d1}	0.03±0.01 ^{f3}	0.36±0.03 ^{e2}	0.77±0.02 ^{b2}	1.17±0.02 ^{a2}
B1	0.51±0.03 ^{b2}	0.42±0.02 ^{c2}	0.40±0.01 ^{c1}	0.54±0.03 ^{b1}	0.27±0.03 ^{d4}	0.84±0.02 ^{a4}
B2	0.71±0.02 ^{a1}	-0.12±0.02 ^{e3}	-0.11±0.01 ^{e4}	-0.07±0.02 ^{d3}	0.11±0.02 ^{c5}	0.23±0.02 ^{b5}
K1	0.22±0.01 ^{b5}	-0.69±0.03 ^{e5}	-0.89±0.02 ^{f5}	-0.45±0.01 ^{d5}	-0.06±0.01 ^{c6}	0.85±0.04 ^{a4}
K2	0.45±0.01 ^{b3}	-1.01±0.01 ^{e6}	-0.95±0.02 ^{d6}	-0.25±0.02 ^{c4}	0.46±0.04 ^{b3}	1.04±0.02 ^{a3}
D1	0.36±0.03 ^{a4}	-1.28±0.03 ^{d8}	-1.08±0.03 ^{c7}	-1.29±0.02 ^{d6}	-1.26±0.03 ^{d7}	-0.86±0.02 ^{b6}
D2	0.51±0.05 ^{a2}	-1.24±0.03 ^{b7}	-1.32±0.02 ^{c8}	-1.35±0.02 ^{d7}	-1.44±0.04 ^{e8}	-1.29±0.03 ^{b7}
b^* değeri						
R1	16.01±0.02 ^{f6}	19.56±0.05 ^{e1}	21.51±0.04 ^{d1}	22.58±0.03 ^{c3}	24.66±0.05 ^{b3}	29.65±0.04 ^{a1}
R2	16.47±0.04 ^{f5}	19.26±0.03 ^{d2}	18.67±0.02 ^{e4}	22.69±0.02 ^{c2}	25.25±0.04 ^{b2}	26.57±0.02 ^{a4}
B1	16.97±0.02 ^{f2}	18.89±0.02 ^{d3}	18.57±0.08 ^{e5}	20.13±0.02 ^{c4}	25.74±0.03 ^{a1}	22.29±0.07 ^{b5}
B2	15.41±0.03 ^{e7}	16.16±0.06 ^{d7}	16.23±0.06 ^{d8}	16.96±0.04 ^{e7}	18.44±0.04 ^{b8}	19.54±0.03 ^{a8}
K1	16.82±0.06 ^{f3}	19.28±0.04 ^{e2}	19.69±0.03 ^{d2}	22.75±0.06 ^{c2}	23.56±0.05 ^{b4}	28.06±0.05 ^{a3}
K2	17.11±0.04 ^{e1}	16.85±0.06 ^{f6}	19.48±0.08 ^{d3}	23.83±0.03 ^{b1}	22.61±0.02 ^{c5}	28.26±0.05 ^{a2}
D1	16.71±0.03 ^{d4}	17.54±0.03 ^{c4}	16.66±0.05 ^{d7}	18.97±0.05 ^{b5}	21.07±0.05 ^{a6}	21.12±0.03 ^{a6}
D2	16.71±0.02 ^{e4}	17.2±0.03 ^{d5}	17.26±0.05 ^{d6}	17.62±0.04 ^{c6}	19.11±0.03 ^{b7}	20.30±0.06 ^{a7}

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel *harfler* günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0.05$), aynı sütundaki üstsel *rakamlar* ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0.05$); belirtmektedir.

60°C’de depolanan örneklerde depolama sonunda L^* değerinin 87.55-91.69 arasında, a^* değerinin 0.47-3.69 arasında, b^* değerinin ise 24.45-31.34 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.10). Bu sıcaklıkta depolama boyunca önemli istatistiksel farklılıkların gözlemlendiği örneklerde genel olarak beyazlık değerlerinin istatistiksel olarak önemli derecede azaldığı görülmüştür ($p<0.05$).

Depolama başlangıcındaki ve sonundaki L^* değeri birbirine en yakın olan grup B2 grubu olmuştur (sırasıyla 93.96 ve 90.36). Depolama sonunda ise tüm grupların L^* değerlerinin birbirinden istatistiksel olarak farklı olduğu gözlemlenmiştir ($p<0.05$). Püskürtmeli kurutmanın hemen ardından tüm örneklerin kırmızılık değerine yakın olduğu görülürken 60°C’de depolamanın 2. gününde özellikle D1 ve D2 gruplarının yeşillik değerine yaklaştığı (sırasıyla -0.22, -1.17) görülmüştür. Bu sıcaklıkta depolamanın sonunda yine tüm örnekler pozitif a^* değerleri alırken en yüksek kırmızılık değerine R1 ve K1 örneklerinin ulaştığı gözlemlenmiştir (sırasıyla 3.69 ve 3.05). a^* değeri en az değişim gösteren grup B2 grubu olmuştur (başlangıç: 0.71; 4. gün: 1.65). 60°C’de depolanan örneklerin b^* değerlerinde depolama ile birlikte artışlar görüldüğü, örneklerin sarılık değerlerinin arttığı tespit edilmiştir Bu sıcaklıkta da tüm depolama boyunca en düşük b^* değeri sergileyen grup B2 grubu olmuştur (başlangıç: 15.41; 4. gün: 24.45).

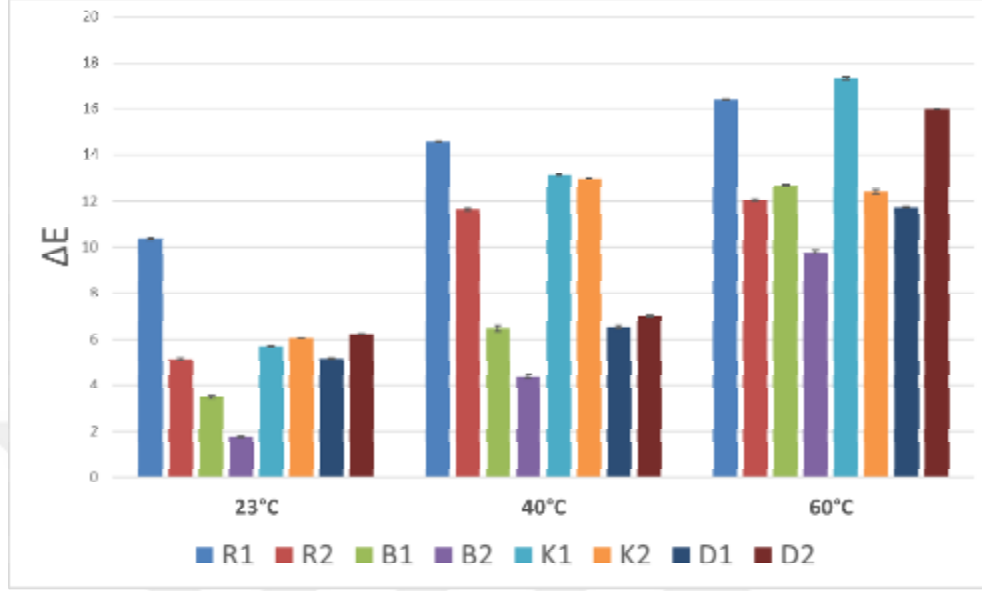
Li ve ark. (2015a), 1000 ppm yaban mersini ekstraktı kullanarak enkapsüle ettikleri balık yağlarının L^* değerlerinin (66.9) ekstrakt kullanılmayan gruptan (89.46) oldukça düşük olduğunu, ekstrakt ilaveli grupta a^* değerlerinin daha yüksek olduğunu (1.64; -0.86) ve b^* değerlerinin ise daha düşük olduğunu (-2.07; 4.92) bildirmişlerdir. Araştırmacılar ekstrakt içeren örneklerin daha yüksek kırmızılık (yüksek a^* değeri) içermesinin yaban mersini ekstraktında bulunan antosiyaninlerden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çalışmamızda ise mikroenkapsülasyonun hemen ardından örneklerin a^* değerinin 0 değerine daha yakın olduğu görülmüştür (Çizelge 4.2). Bu duruma çalışmamızda kullanılan bitkisel ekstraktların yeşilimsi renge daha yakın olmalarının neden olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.10. 60°C’de depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının L , a^* ve b^* değerleri

	Depolama Süresi (gün)				
	0	1	2	3	4
L^* değeri					
R1	95.85±0.05 ^{a6}	90.33±0.03 ^{c7}	94.80±0.01 ^{b4}	90.16±0.05 ^{d5}	87.55±0.04 ^{e8}
R2	96.17±0.02 ^{a5}	91.65±0.06 ^{c23}	95.56±0.04 ^{b3}	91.28±0.03 ^{d2}	88.91±0.03 ^{e6}
B1	96.94±0.05 ^{a4}	91.61±0.01 ^{b3}	96.97±0.06 ^{a23}	89.84±0.04 ^{c6}	89.22±0.03 ^{d5}
B2	93.96±0.06 ^{b7}	92.83±0.03 ^{c1}	99.07±0.04 ^{a1}	91.85±0.02 ^{d1}	90.36±0.03 ^{e3}
K1	98.45±0.02 ^{a1}	91.67±0.02 ^{c2}	96.04±0.06 ^{b3}	91.31±0.02 ^{d2}	89.47±0.04 ^{e4}
K2	98.02±0.01 ^{a2}	91.31±0.02 ^{d4}	97.86±0.05 ^{b2}	90.27±0.02 ^{e4}	91.69±0.03 ^{c1}
D1	97.29±0.04 ^{a3}	91.13±0.02 ^{c5}	96.33±0.04 ^{b3}	90.41±0.02 ^{d3}	90.47±0.06 ^{d2}
D2	97.27±0.03 ^{a3}	91.04±0.02 ^{c6}	96.86±0.06 ^{b23}	88.22±0.03 ^{e7}	88.46±0.03 ^{d7}
a^* değeri					
R1	0.41±0.02 ^{e3}	1.26±0.02 ^{d1}	1.72±0.03 ^{c1}	1.88±0.03 ^{b2}	3.69±0.04 ^{a1}
R2	0.73±0.02 ^{c1}	0.69±0.03 ^{c3}	0.54±0.03 ^{d3}	1.55±0.01 ^{b3}	2.25±0.03 ^{a3}
B1	0.51±0.03 ^{d2}	0.82±0.01 ^{c2}	0.49±0.02 ^{d4}	2.14±0.03 ^{a1}	1.93±0.04 ^{b4}
B2	0.71±0.02 ^{b1}	-0.13±0.02 ^{e5}	0.35±0.02 ^{d5}	0.42±0.01 ^{c7}	1.65±0.04 ^{a6}
K1	0.22±0.01 ^{d5}	-0.19±0.02 ^{e6}	1.05±0.02 ^{c2}	1.49±0.02 ^{b4}	3.05±0.05 ^{a2}
K2	0.45±0.01 ^{d3}	0.13±0.02 ^{e4}	0.52±0.03 ^{c34}	1.87±0.01 ^{b2}	1.96±0.04 ^{a4}
D1	0.36±0.03 ^{c4}	-1.25±0.02 ^{e6}	-0.22±0.02 ^{d6}	0.94±0.04 ^{a5}	0.47±0.03 ^{b7}
D2	0.51±0.05 ^{c2}	-1.25±0.01 ^{e6}	-1.17±0.02 ^{d7}	0.84±0.02 ^{b6}	1.80±0.03 ^{a5}
b^* değeri					
R1	16.01±0.02 ^{e6}	24.44±0.03 ^{d1}	26.98±0.03 ^{b2}	26.84±0.03 ^{c3}	29.76±0.04 ^{a3}
R2	16.47±0.04 ^{e5}	21.21±0.02 ^{d4}	22.86±0.03 ^{c5}	25.26±0.04 ^{b7}	25.96±0.04 ^{a7}
B1	16.97±0.02 ^{e2}	20.62±0.03 ^{d5}	23.76±0.04 ^{c4}	30.44±0.03 ^{a1}	26.93±0.02 ^{b5}
B2	15.41±0.03 ^{e7}	17.32±0.03 ^{d8}	19.64±0.04 ^{c8}	20.55±0.04 ^{b8}	24.45±0.04 ^{a8}
K1	16.82±0.06 ^{e3}	21.27±0.02 ^{d3}	28.14±0.02 ^{b1}	26.48±0.04 ^{c4}	31.34±0.03 ^{a1}
K2	17.11±0.04 ^{e1}	21.52±0.03 ^{d2}	22.74±0.04 ^{c6}	25.41±0.02 ^{b6}	27.71±0.06 ^{a4}
D1	16.71±0.03 ^{d4}	19.34±0.03 ^{c6}	26.25±0.04 ^{a3}	25.97±0.05 ^{b5}	26.27±0.04 ^{a6}
D2	16.71±0.02 ^{e4}	18.00±0.02 ^{d7}	20.38±0.08 ^{c7}	27.25±0.04 ^{b2}	29.95±0.04 ^{a2}

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel *harfler* günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0.05$), aynı sütundaki üstsel *rakamlar* ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0.05$); belirtmektedir.

Drusch ve ark. (2006) mikroenkapsüle edilmiş balık yağı örneklerinin başlangıç L , a^* , b^* değerlerinin sırasıyla 94.4, -0,77 ve 3.21 olduğunu, 20°C’de 18 günlük bir depolama sonunda örneklerin L^* değerlerinin 94.7 ile 95.6 arasında, a^* değerlerinin -1,12 ile -1.49 arasında, b^* değerlerinin de 4.11 ile 5.47 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar aynı süre boyunca 40°C’de 18 günlük bir depolama sonunda örneklerin L^* değerlerinin 85.9 ile 93.7 arasında, a^* değerlerinin -1.51 ile -2.17 arasında, b^* değerlerinin de 6.56 ile 20.92 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Bunun yanı sıra, artan nisbi nemde depoladıkları ürünlerinin yüksek nisbi nemde b^* değerlerinin yüksek olmasına toz ürünlerdeki kekleşme ve toplanmaların neden olduğunu belirtmişlerdir. Binsi ve ark. (2017) 60°C’de 7 gün depoladıkları adaçayı polifenolü ile mikroenkapsüle ettikleri balık yağı örneklerinin depolama sonunda kontrol örneğine göre; L^* değerlerinin daha yüksek olduğunu, a^* ve b^* değerlerinin de daha düşük olduğunu bildirmişlerdir.



	23°C	40°C	60°C
R1	10.35±0.04 ^{c1}	14.56±0.03 ^{b1}	16.39±0.03 ^{a2}
R2	5.12±0.06 ^{c6}	11.67±0.05 ^{b4}	12.05±0.04 ^{a6}
B1	3.47±0.04 ^{c7}	6.48±0.12 ^{b7}	12.68±0.03 ^{a4}
B2	1.77±0.04 ^{c8}	4.38±0.08 ^{b8}	9.78±0.10 ^{a8}
K1	5.71±0.04 ^{c4}	13.11±0.03 ^{b2}	17.30±0.06 ^{a1}
K2	6.07±0.01 ^{c3}	12.97±0.02 ^{b3}	12.43±0.10 ^{a5}
D1	5.15±0.04 ^{c5}	6.54±0.06 ^{b6}	11.74±0.02 ^{a7}
D2	6.25±0.01 ^{c2}	6.99±0.03 ^{b5}	15.96±0.02 ^{a3}

(± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel *harfler* günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05), aynı sütundaki üstsel *rakamlar* ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05); belirtmektedir).

Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda depolama boyunca mikrokapsüllerde gözlenen toplam renk değişimi.

Örneklerin toplam renk değişimi grafiğine bakıldığında, 23°C’de en yüksek renk değişiminin R1 (10.35) örneğinde olduğu, en düşük renk değişiminin ise B2 (1.77) örneğinde olduğu görülmüştür (Şekil 4.3). 40°C’de de benzer durumunda gözlemlendiği (R1: 14.56, B2: 4.38) tespit edilmiştir. 60°C’de ise diğer sıcaklıklardan farklı olarak en yüksek toplam renk değişiminin K1 (17.30) örneklerinde olduğu, en az renk değişiminin ise yine B2 grubunda olduğu tespit edilmiştir (9.78). Gerek gruplar arası gerekse de sıcaklıklar arasında depolama boyunca örneklerin tamamının toplam renk değişiminin istatistiksel olarak

birbirinden farklı olduğu gözlemlenmiştir ($p<0.05$). Genel olarak bakıldığında ekstrakt ilavesinin mikrokapsüllerin oda sıcaklığında depolanması sırasında hiçbir antioksidan ilavesi katılmayan gruba (R1) kıyasla rengin korunmasında etkili olduğu, 2500 ppm BHT ilave edilen gruba (R2) da yakın bir koruma sağladığı görülmüştür. Tüm sıcaklıklarda B2 grubunun en iyi performansı göstermesinin yanısıra 40°C’de, K1 ve K2 gruplarının her iki kontrol grubundan daha iyi bir koruma sağladığı, 60°C’de ise yalnızca K1 grubunun R1 grubundan daha düşük bir koruma sağladığı görülmüştür.

Chen ve ark. (2013), 45°C’de 7 gün depoladıkları mikroenkapsüle balık yağı örneklerinin ΔE değerinin 11.6 olduğunu bildirmişlerdir. Fitosterol ve limonen içeren örneklerin toplam renk değişiminin, çalışmamızdaki sentetik antioksidanlı grup olan R2 grubuna oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bir başka çalışmada ise tannik asit içeren mikrokapsüllerin 30°C’de 4 hafta depolanması sonucunda toplam renk değişimi değerlerinin 11.06 ile 25.12 arasında değiştiği bildirilmiştir (Intarasirisawat ve ark., 2015).

4.3.6. Peroksit Değeri (PV)

Peroksit sayısı, yağ içinde bulunan oksijen miktarının bir ölçüsüdür ve 1000 gram yağdaki aktif oksijenin miliekivalenti olarak ifade edilmektedir. Peroksitlerin oluşumu lipid oksidasyonunun ilk basamağının göstergesi olarak kabul edilmektedir. Yağın oksidasyon derecesi hakkında bilgi vermekte ve duyuusal olarak algılanamamakla birlikte istenmeyen tat ve koku oluşumundan sorumlu olmaktadır (Rustad, 2009).

Farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin peroksit değerleri (PV) değişimi Çizelge 4.11’de ve bununla ilgili grafik Şekil 4.4’te verilmiştir. Depolama süresi boyunca ve gruplar arasında peroksit değerleri bakımından istatistiksel farklılıklar gözlenmiştir ($p<0.05$).

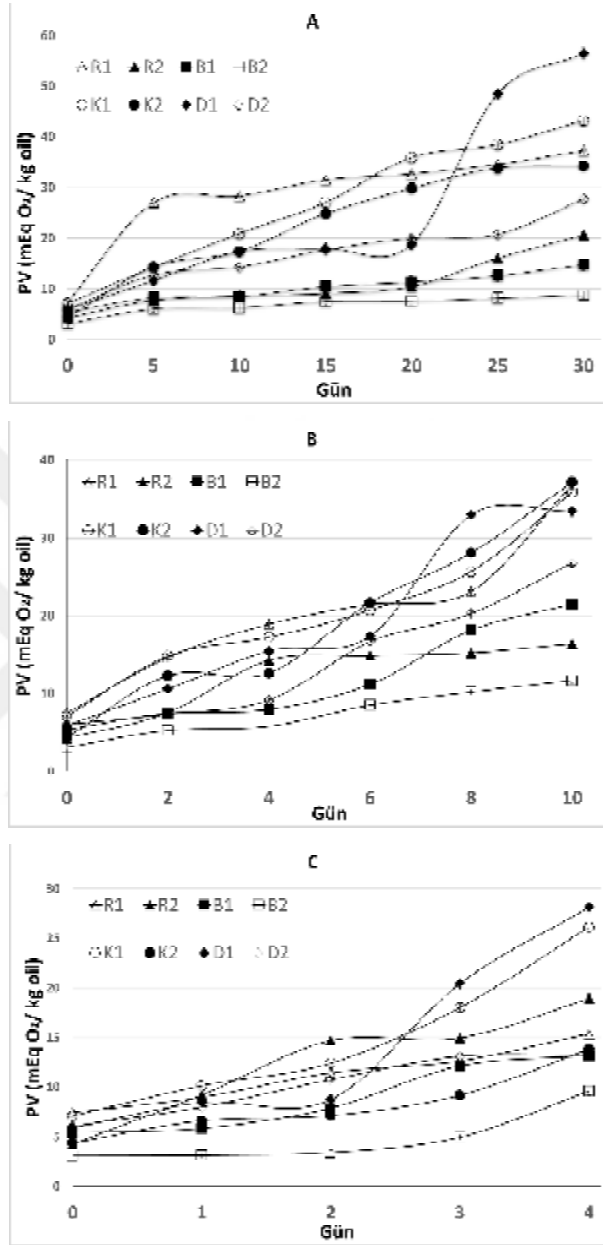
Araştırmada kullanılan ham hamsi yağının peroksit değeri 3.03 mEq.O₂/kg yağ seviyesinde iken emülsiyon ve mikroenkapsülasyon işleminin hemen ardından

mikrokapsüllerdeki peroksit değerlerinin 3.08 mEq.O₂/kg yağ (R1) ve 7.49 mEq.O₂/kg yağ (B2) arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının peroksit değerleri (mEq.O₂/kg yağ)

23°C'de Depolama (gün)							
	0	5	10	15	20	25	30
R1	7.49±0.08 ^{a1}	27.11±0.02 ^{f1}	28.39±0.52 ^{e1}	31.56±0.14 ^{d1}	32.70±0.22 ^{c2}	34.62±0.17 ^{b3}	37.33±0.41 ^{a3}
R2	4.25±0.13 ^{f4}	7.70±0.37 ^{e5}	8.61±0.52 ^{d5}	9.05±0.27 ^{d6}	10.44±0.14 ^{c7}	16.11±0.13 ^{b6}	20.67±0.41 ^{a6}
B1	5.38±0.29 ^{f3}	8.26±0.17 ^{e5}	8.52±0.22 ^{e5}	10.43±0.10 ^{d5}	11.36±0.46 ^{c6}	12.57±0.50 ^{b7}	14.73±0.71 ^{a7}
B2	3.08±0.31 ^{e5}	6.00±0.05 ^{d6}	6.23±0.19 ^{d6}	7.46±0.23 ^{c7}	7.57±0.22 ^{c8}	8.15±0.22 ^{b8}	8.83±0.40 ^{a8}
K1	7.11±0.38 ^{a1}	14.32±0.08 ^{f2}	20.92±0.08 ^{e2}	27.10±0.32 ^{d2}	35.95±0.48 ^{c1}	38.49±0.63 ^{b2}	43.22±0.67 ^{a2}
K2	4.37±0.36 ^{f4}	14.33±0.28 ^{e2}	17.46±0.25 ^{d3}	24.86±0.51 ^{c3}	29.86±0.31 ^{b3}	33.85±0.57 ^{a4}	34.29±0.43 ^{a4}
D1	5.88±0.17 ^{f2}	11.67±0.38 ^{e4}	17.43±0.62 ^{d3}	17.98±0.57 ^{d4}	18.85±0.67 ^{c5}	48.55±0.25 ^{b1}	56.56±0.49 ^{a1}
D2	6.04±0.06 ^{f2}	12.73±0.79 ^{e3}	14.36±0.64 ^{d4}	17.77±0.30 ^{c4}	20.02±0.37 ^{b4}	20.76±0.69 ^{b5}	27.79±0.40 ^{a5}
40°C'de Depolama (gün)							
	0	2	4	6	8	10	
R1	7.49±0.08 ^{f1}	14.64±0.3 ^{e1}	18.92±0.34 ^{d1}	21.47±0.50 ^{c12}	23.09±0.55 ^{b4}	36.81±0.50 ^{a1}	
R2	4.25±0.13 ^{e4}	7.56±0.37 ^{d4}	14.29±0.48 ^{c4}	14.87±0.51 ^{bc4}	15.23±0.16 ^{b7}	16.38±0.62 ^{a6}	
B1	5.38±0.29 ^{e3}	7.48±0.32 ^{d4}	7.95±0.32 ^{d7}	11.18±0.62 ^{c5}	18.14±0.38 ^{b6}	21.49±0.37 ^{a5}	
B2	3.08±0.31 ^{e5}	5.27±0.03 ^{d5}	5.83±0.01 ^{d8}	8.52±0.63 ^{c6}	10.2±0.29 ^{b8}	11.69±0.42 ^{a7}	
K1	7.11±0.38 ^{f1}	14.80±0.43 ^{e1}	17.22±0.12 ^{d2}	20.69±0.47 ^{c2}	25.67±0.09 ^{b3}	35.83±0.45 ^{a2}	
K2	4.37±0.36 ^{e4}	12.30±0.19 ^{d2}	12.65±0.47 ^{d5}	21.63±0.20 ^{c1}	28.09±0.25 ^{b2}	37.16±0.51 ^{a1}	
D1	5.88±0.17 ^{e2}	10.59±0.14 ^{d3}	15.45±0.41 ^{c3}	17.34±0.27 ^{b3}	32.96±0.11 ^{a1}	33.39±0.60 ^{a3}	
D2	6.04±0.06 ^{f2}	7.33±0.15 ^{e4}	9.16±0.15 ^{d6}	16.62±0.42 ^{c3}	20.25±0.54 ^{b5}	26.78±0.29 ^{a4}	
60°C'de Depolama (gün)							
	0	1	2	3	4		
R1	7.49±0.08 ^{e1}	8.99±0.50 ^{d2}	11.47±0.43 ^{c3}	12.66±0.08 ^{b45}	15.36±0.47 ^{a4}		
R2	4.25±0.13 ^{d4}	9.21±0.04 ^{c2}	14.69±0.30 ^{b1}	14.96±0.33 ^{b3}	18.92±0.51 ^{a3}		
B1	5.38±0.29 ^{d3}	5.82±0.29 ^{c5}	7.88±0.52 ^{b6}	12.15±0.21 ^{b5}	13.17±0.46 ^{a5}		
B2	3.08±0.31 ^{c5}	3.15±0.21 ^{c6}	3.44±0.23 ^{c8}	4.95±0.27 ^{b7}	9.60±0.40 ^{a6}		
K1	7.11±0.38 ^{e1}	10.13±0.51 ^{d1}	12.42±0.29 ^{c2}	18.03±0.53 ^{b2}	26.14±0.48 ^{a2}		
K2	4.37±0.36 ^{e4}	6.59±0.20 ^{d4}	7.14±0.36 ^{c7}	9.19±0.25 ^{b6}	13.84±0.29 ^{a5}		
D1	5.88±0.17 ^{d2}	8.46±0.22 ^{c3}	8.75±0.37 ^{c5}	20.46±0.57 ^{b1}	28.16±0.47 ^{a1}		
D2	6.04±0.06 ^{d2}	8.00±0.04 ^{c3}	10.75±0.12 ^{b4}	13.12±0.02 ^{a4}	13.24±0.10 ^{a5}		

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel *harfler* günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05), aynı sütundaki üstsel *rakamlar* ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05); belirtmektedir



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının peroksit değerleri (mEq.O₂/kg yağ) A: 23°C, B: 40°C, C: 60°C

23°C’de depolama sonunda en yüksek PV değerine D1 örneği (56.56 mEq.O2/kg yağ) ulaşırken en düşük seviyede PV içeren örnek ise B2 örneği (8.83 mEq.O2/kg yağ) olmuştur. B2 örneği tüm depolama boyunca en düşük seviyede PV değeri içerirken, onu sırasıyla B1 ve R2 grupları takip etmiştir (sırasıyla 14.73 ve 20.67). 1000 ppm biberiye ekstraktı ilaveli B1 grubu ve 250 ppm sentetik antioksidan (BHT) ilaveli kontrol grubu olan R2 grupları depolama boyunca zaman zaman istatistiksel olarak birbirine benzer sonuçlar sergilemişlerdir ($p>0.05$). Bu sıcaklıkta depolama sonunda bu 3 gruptan (B1, B2, R2) sonra en etkili antioksidan uygulamasının 1500 ppm defne ilavesinin (D2) olduğu görülmüştür (27.79 mEq.O2/kg yağ). 23°C’de depolamanın 20. gününe kadar 1000 ppm defne ilavesinin (D1) etkili olduğu (18.85 mEq.O2/kg yağ) sonrasında bu grubun PV değerinin hızlı bir şekilde yükseldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.4A). Depolamanın sonunda bu grubun PV değerinin, antioksidan katılmayan kontrol grubundan (R1) bile yüksek olduğu görülmüştür (56.56 mEq.O2/kg yağ). Bu sıcaklıkta depolamanın sonunda kekik gruplarının (K1 ve K2), D1 ve R1 gruplarının ardından en yüksek PV içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir (sırasıyla 43.22, 34.29 mEq.O2/kg yağ).

40°C’de depolanan örneklerin PV değişimine bakıldığında, grupların 23°C’de depolamaya benzer davranışlar sergilediği görülmüştür. Depolamanın sonuna kadar B2 grubuna ait örneklerin en düşük PV değerine sahip olduğu, kontrol grubuna ilaveten kekik ilaveli grupların (K1 ve K2) ve 1000 ppm defne ilaveli grubun zayıf koruma sağladığı gözlenmiştir (Şekil 4.4B). 40°C’de depolamanın 2. gününde R2 (7.56 mEq.O2/kg yağ), B1 (7.48 mEq.O2/kg yağ) ve D2 (7.33 mEq.O2/kg yağ) grupları birbirine istatistiksel olarak benzerken, R1 (14.64 mEq.O2/kg yağ) ile K1 (14.80 mEq.O2/kg yağ) grupları da birbirine benzer bulunmuştur ($p>0.05$). 10. günde ise yalnızca R1 (36.81 mEq.O2/kg yağ) ve K2 (37.16 mEq.O2/kg yağ) gruplarının birbirine benzer olduğu görülmüştür. 10. günde PV değeri en düşük grup 11.69 mEq.O2/kg yağ ile B2 grubu olurken, en yüksek PV değeri K2 grubunda ölçülmüştür (37.14 mEq.O2/kg yağ). 40°C’de depolamada

da en etkili antioksidan performansı sergileyen grup PV değeri en düşük olan B2 grubu olmuştur.

60°C’de depolamanın 1. gününde R1 ve R2 örnekleri ile D1 ve D2 örneklerinin PV değerlerinin istatistiksel olarak birbirine benzer olduğu bulunmuştur ($p>0.05$). Depolamanın ilerlemesiyle birlikte gruplar arasında istatistiksel farklılıklar oluşmuştur. Bu sıcaklıkta depolamanın son günü olan 4. günde en düşük PV değeri diğer sıcaklık derecelerinde olduğu gibi B2 grubunda ölçülmüştür (9.60 mEq.O2/kg yağ). En yüksek PV değerine ise K1 grubu (26.14 mEq.O2/kg yağ) ulaşmıştır. Depolama sonunda 3 grubun (B1, K2 ve D2) birbirine benzer PV değerine sahip olduğu gözlenmiştir (sırasıyla 13.17, 13.84, 13.24 mEq.O2/kg yağ; $p>0.05$). 60°C’de depolamanın başlangıcından sonuna kadar B2 grubu mikrokapsüllerin en düşük seviyede peroksit değeri içerdikleri görülmüştür (Şekil 4.4C).

Codex Alimentarius ve Avrupa Gıda Güvenliği Dairesi (EFSA), 1000 gram ham balık yağındaki peroksit miktarının 10 miliEkivalanın (mEq) altında olmasını kabul edilebilir olarak açıklamıştır (Özyurt ve ark., 2013; NN, 2016). Çalışma sonuçları incelendiğinde 1500 ppm biberiye ekstraktı içeren örneklerin (B2) oda sıcaklığında 30 gün boyunca kabul edilebilir peroksit değeri sınırları içinde kaldığı görülmüştür (8.83 mEq.O2/kg yağ). Bunun yanı sıra R2 kontrol grubu olan 250 ppm BHT içeren grubun 20. güne kadar, B1 örneğinin de 15. güne kadar kabul edilebilir PV değeri içerdiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.10’a bakıldığında B2 örneğinin 40°C’de 4 gün, 60°C’de ise 2 gün PV değeri açısından kabul edilebilir değerlerde olduğunu söylemek mümkündür.

Bakry ve ark. (2016), ton balığı yağı (%6) mikroenkapsülasyonunda kaplama materyali olarak peynir altı suyu protein izolatı kullanmışlar ve nane yağının (%3 ton yağı+ %3 nane yağı) etkinliğini kontrol etmişlerdir. Araştırmacılar, 45°C’de 28 gün boyunca depoladıkları örneklerin PV değerlerini incelemişler ve nane yağı katılmış grubun PV değerinin, katılmamış grubun PV değerinden 2 kat daha az çıktığını bildirmişlerdir. Bir diğer araştırmada antioksidan

ilavesiz ve modifiye selüloz kullanılarak mikroenkapsüle edilen balık yağının oda sıcaklığında 36 gün boyunca depolanması sonucunda peroksit değerinin 60 mEq'nın üzerine çıktığı bildirilmiştir (Kolanowski ve ark., 2004). Hogan ve ark. (2003) ise; oda sıcaklığında 28 gün boyunca depoladıkları kontrol mikroenkapsüle balık yağı örneklerinin 85.6 mEq.O₂/kg yağ'a çıktığını bildirmişlerdir. Balık yağını kitosan katkılı çeşitli kaplama materyalleri ve yabancı mercanköşkü ekstraktı ile mikroenkapsüle eden Jeyakumari ve ark. (2018); ilk gün 3.50 mEq.O₂/kg yağ olan mikrokapsül peroksit değerinin, oda sıcaklığında 7 gün depolama sonunda 8.8 mEq.O₂/kg yağ'a çıktığını bildirmişlerdir.

Araştırmada genel olarak biberiye ekstraktı ilavesinin mikroenkapsüle hamsi yağlarında peroksit oluşumunu geciktirdiği, 1500 ppm düzeyinde biberiye ilavesinin sentetik antioksidan olan BHT'nin 250 ppm düzeyinden peroksit oluşumunun önlenmesi açısından daha iyi bir koruma sağladığı tespit edilmiştir. Kekik ve biberiye ilavesinin ise, antioksidan katılmayan gruba kıyasla oda sıcaklığında 15 gün boyunca daha iyi bir koruma sağladığı görülmüştür.

4.3.7. *p*-Anisidin Değeri (*p*AV)

p-Anisidin değeri, peroksit ve hidroperoksitlerin yıkımıyla oluşan aldehit ve ketonlar gibi ikincil lipid oksidasyon ürünlerinin oluşumunun bir göstergesidir. Balık yağlarında *p*-AV değerinin kabul edilebilirlik sınırı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 20 olarak ifade edilirken, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) tarafından ise tüketilebilirlik limiti 30 olarak belirtilmiştir (NN, 2016). Mikroenkapsüle edilen örneklerin farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu oluşan *p*-Anisidin değerlerinin (*p*-AV) depolama süresine bağlı değişimi Çizelge 4.12'de ve buna ilişkin grafik Şekil 4.5'te verilmiştir.

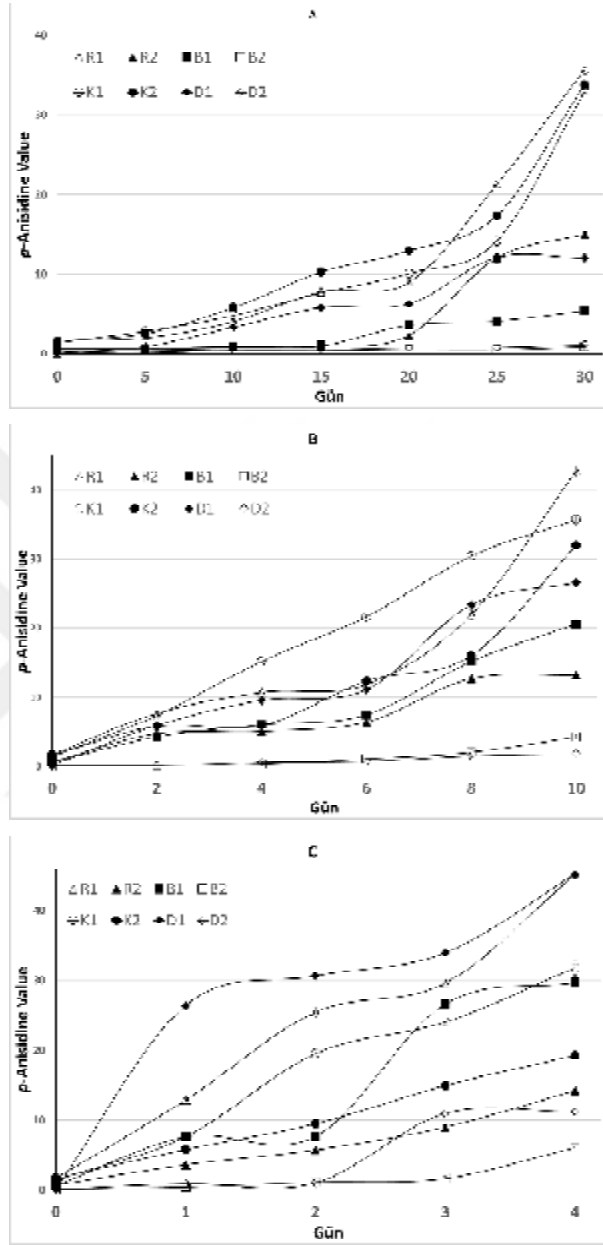
Araştırmada kullanılan ham hamsi yağının *p*-Anisidin değeri 0.06 iken emülsiyon ve mikroenkapsülasyon işleminin hemen ardından mikrokapsüllerdeki *p*-Anisidin değerlerinin 0.09 (B2 ve D2) ve 1.66 (R1) arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Mikrenkapsülasyonun hemen sonrası yapılan ölçümlerde R1 (1.66)

ve K2 (1.61) grupları birbirine; R2 (0.68) ve B1 (0.60) grupları da birbirine benzer bulunurken, B2, D1 ve D2 gruplarının da birbirine istatistiksel olarak benzer olduğu görülmüştür (sırasıyla 0.09, 0.11, 0.09; $p>0.05$).

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının p -Anisidin değerleri

23°C'de Depolama (gün)							
	0	5	10	15	20	25	30
R1	1.66±0.03 ^{f1}	2.02±0.18 ^{f3}	4.05±0.02 ^{e3}	7.8±0.66 ^{d2}	8.99±0.11 ^{e3}	21.27±0.31 ^{b1}	35.67±0.65 ^{a1}
R2	0.68±0.02 ^{d3}	0.73±0.07 ^{d45}	0.92±0.09 ^{d5}	0.97±0.39 ^{d4}	2.35±0.04 ^{c6}	12.05±0.64 ^{b4}	15.02±0.36 ^{a4}
B1	0.60±0.01 ^{e3}	0.63±0.04 ^{d5}	0.82±0.07 ^{d5}	1.04±0.22 ^{d4}	3.62±0.03 ^{c5}	4.11±0.18 ^{b5}	5.37±0.24 ^{a6}
B2	0.09±0.02 ^{d4}	0.13±0.02 ^{d6}	0.40±0.05 ^{c6}	0.41±0.02 ^{c4}	0.53±0.03 ^{b7}	0.53±0.05 ^{b6}	0.91±0.01 ^{a7}
K1	1.41±0.20 ^{g2}	2.85±0.24 ^{f1}	4.79±0.08 ^{e2}	7.67±0.55 ^{d2}	10.08±0.02 ^{c2}	14.2±0.54 ^{b3}	32.94±0.18 ^{a3}
K2	1.61±0.05 ^{g1}	2.55±0.15 ^{f2}	5.79±0.16 ^{e1}	10.25±0.62 ^{d1}	12.96±0.6 ^{c1}	17.36±0.49 ^{b2}	33.78±0.67 ^{a2}
D1	0.11±0.02 ^{f4}	0.93±0.18 ^{e4}	3.35±0.11 ^{d4}	5.78±0.12 ^{c3}	6.28±0.24 ^{b4}	12.14±0.05 ^{a4}	12.07±0.21 ^{a5}
D2	0.09±0.01 ^{e4}	0.37±0.02 ^{d6}	0.53±0.02 ^{c6}	0.55±0.03 ^{c4}	0.79±0.05 ^{b7}	0.81±0.02 ^{b6}	1.16±0.05 ^{a7}
40°C'de Depolama (gün)							
	0	2	4	6	8	10	
R1	1.66±0.03 ^{f1}	7.67±0.46 ^{e1}	10.68±0.66 ^{d2}	11.83±0.22 ^{c3}	21.99±0.67 ^{b3}	42.77±0.70 ^{a1}	
R2	0.68±0.02 ^{e3}	4.71±0.38 ^{d3}	5.07±0.20 ^{d5}	6.43±0.35 ^{c6}	12.7±0.30 ^{b6}	13.23±0.25 ^{a6}	
B1	0.60±0.01 ^{f3}	4.26±0.06 ^{e3}	6.01±0.17 ^{d4}	7.48±0.13 ^{c5}	15.2±0.30 ^{b5}	20.58±0.70 ^{a5}	
B2	0.09±0.02 ^{d4}	0.11±0.01 ^{d4}	0.31±0.01 ^{d6}	1.07±0.06 ^{c7}	2.04±0.33 ^{b7}	4.22±0.33 ^{a7}	
K1	1.41±0.20 ^{f2}	7.37±0.59 ^{e1}	15.21±0.19 ^{d1}	21.67±0.18 ^{c1}	30.46±0.51 ^{b1}	35.72±0.68 ^{a2}	
K2	1.61±0.05 ^{e1}	5.79±0.16 ^{d2}	5.92±0.41 ^{d4}	12.34±0.02 ^{c2}	16.03±0.09 ^{b4}	32.01±0.59 ^{a3}	
D1	0.11±0.02 ^{f4}	5.92±0.20 ^{e2}	9.57±0.58 ^{d3}	11.12±0.29 ^{c4}	23.4±0.35 ^{b2}	26.61±0.65 ^{a4}	
D2	0.09±0.01 ^{e4}	0.09±0.01 ^{e4}	0.53±0.09 ^{d6}	0.71±0.03 ^{c8}	1.52±0.17 ^{b7}	1.82±0.01 ^{a8}	
60°C'de Depolama (gün)							
	0	1	2	3	4		
R1	1.66±0.03 ^{e1}	12.89±0.21 ^{d2}	25.47±0.68 ^{c2}	29.63±0.33 ^{b2}	45.09±0.53 ^{a1}		
R2	0.68±0.02 ^{e3}	3.57±0.22 ^{d5}	5.73±0.17 ^{c6}	8.96±0.18 ^{b7}	14.21±0.09 ^{a5}		
B1	0.60±0.01 ^{d3}	7.60±0.15 ^{c3}	7.66±0.28 ^{c5}	26.62±0.02 ^{b3}	29.67±0.87 ^{a3}		
B2	0.09±0.02 ^{e4}	0.41±0.02 ^{d7}	1.08±0.06 ^{c7}	1.61±0.36 ^{b8}	6.05±0.40 ^{a7}		
K1	1.41±0.20 ^{e2}	7.63±0.21 ^{d3}	19.55±0.66 ^{c3}	24.05±0.33 ^{b4}	31.81±0.99 ^{a2}		
K2	1.61±0.05 ^{e1}	5.79±0.16 ^{d4}	9.46±0.08 ^{c4}	14.94±0.19 ^{b5}	19.28±0.55 ^{a4}		
D1	0.11±0.02 ^{e4}	26.44±0.21 ^{d1}	30.65±0.33 ^{c1}	33.98±0.23 ^{b1}	45.24±0.22 ^{a1}		
D2	0.09±0.01 ^{c4}	0.90±0.06 ^{b6}	1.01±0.05 ^{b7}	10.93±0.31 ^{a6}	11.17±0.34 ^{a6}		

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel *harfler* günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0.05$), aynı sütundaki üstsel *rakamlar* ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0.05$); belirtmektedir



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının *p*-Anisidin değerleri A: 23°C, B: 40°C, C: 60°C

23°C’de depolanan örneklerden B2 ve D2 gruplarının son güne (30. gün) kadar istatistiksel olarak birbirine benzer *p*-Anisidin değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir ($p>0.05$). 30. günde B2 grubu 0.91 *p*-AV değerine sahipken, D2 grubu da 1.16 *p*-AV değerinde kalmıştır. 23°C’de depolamanın 25.gününe kadar tüm örnekler 20’nin altında *p*-AV değeri gösterirken, 25.günde R1 grubu (21.27), 30. günde de K1 ve K2 grupları 20’nin üzerinde *p*-AV değerine ulaşmışlardır (sırasıyla 32.94 ve 33.78). Bu sıcaklıkta depolamanın son gününde diğer grupların anisidin değerlerinin 20’nin altında kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5A). Depolamanın 30. gününde en yüksek *p*-AV değerine antioksidan ilavesi bulunmayan R1 grubunun ulaştığı (35.67) görülmüştür.

Mikrokapsüllerin 40°C’de depolanması sonucu ölçülen *p*-AV sonuçlarına bakıldığında, oda sıcaklığında depolamada olduğu gibi B2 ve D2 gruplarının depolama boyunca birbirine benzer *p*-AV artışı sergilediği ($p>0.05$), sadece bu sıcaklıkta depolamanın son günü olan 10. gününde bu grupların *p*-AV değerinin istatistiksel olarak birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir (B2: 4.22; D2: 1.82). Ayrıca B2 grubunda depolamanın 6. gününe kadar, D2 grubunda da 4. gününe kadar istatistiksel olarak önemli bir artış gözlenmemiştir ($p<0.05$). Bunun yanı sıra 6. güne kadar K1 grubu hariç tüm grupların *p*-AV değerinin 20’nin altında kaldığı, bu süreden sonra R1 grubunun anisidin değerinin de hızlı bir şekilde artarak 10. günde 42.77 ile en yüksek değer ulaştığı görülmüştür (Şekil 4.5B). K1 grubu da bu süre sonunda 35.72 *p*-AV değerine ulaşmıştır.

4 gün boyunca 60°C’de tutulan örneklerin *p*-AV değişiminde de önemli farklılıklar olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Bu depolama sıcaklığında da B2 grubu en iyi performansı gösterirken, depolama sonunda *p*-AV değerinin 6.05’te kaldığı gözlenmiştir. Bu grupta 2. güne kadar önemli bir artış gözlenmezken ($p<0.05$), en hızlı artışın R1 grubunun yanı sıra D1 grubunda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.5C). Depolama sonunda en yüksek *p*-AV’ye sahip gruplar, istatistiksel olarak birbirine benzeyen D1 ve R1 grupları olmuştur ($p>0.05$; D1: 45.24; R1: 45.09).

Araştırmada 1500 ppm defne grubu (D2) ile 1500 ppm biberiye (B2) gruplarının, 23°C’de ve 40°C’de genel olarak depolamanın sonuna kadar, 60°C’de ise iki gün boyunca birbirine yakın *p*-AV içeriğine sahip oldukları ve tüm gruplardan daha düşük seviyede kaldıkları görülmüştür. Bu durum, balık yağında meydana gelen aldehitlerin, *p*-anisidin reaktifi yerine defne ve biberiyede bulunan fenolik bileşikler ile daha yüksek bağlanma eğiliminde olması ile açıklanmaktadır. Bunun yanı sıra özellikle 1000 ppm düzeyindeki kekik ekstraktının (K1) ise zaman zaman antioksidan katılmayan gruptan (R1) daha düşük bir performans gösterdiği görülmüştür.

Balık yağı mikroenkapsülasyonunda farklı oranlarda (100 ve 500 ppm) α - tokoferol ve Troloks-C kullanan Hogan ve ark. (2003), +4°C’de 21 gün depolama sonunda örneklerin *p*-AV değerlerinin 20’nin üzerine çıktığını bildirmişlerdir. Lipofilik biyoaktif bileşenler içeren mikronekapsüle balık yağı örneklerini 45°C’de 7 gün boyunca depoladıkları çalışmalarında Chen ve ark. (2013), örneklerin *p*-AV değerlerinin depolama boyunca arttığını ancak kontrol örnekleri ile istatistiksel olarak farklılık bulunmadıklarını bildirmişlerdir. Pourashouri ve ark. (2014), 20°C’de 60 gün boyunca depoladıkları mikroenkapsüle balık yağı örneklerinden kontrol örneğinin başlangıçta 3.03 olan *p*-AV değerinin depolama sonunda 87.41’e kadar çıktığı, kitosan katkılı olan grubun ise 2.26 olan *p*-AV değerinin 60 günlük depolama sonunda 5.53’te kaldığını bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada çeşitli emülsifiye edici maddeler ile kaplanarak mikroenkapsüle edilen balık yağlarının *p*-AV değerlerinin 40°C’de 7 gün depolama sonunda 24.40 ile 27.90 arasında değiştiği bildirmiştir (Chatterjee ve Judeh (2017). Tiole modifiye edilmiş farklı β -LG fibril/kitosan karışımlarını (TMFCC) kullanarak püskürtmeli kurutma yoluyla balık yağını mikroenkapsüle eden Chang ve ark. (2018), örnekleri 45°C’de depolamışlar ve 28 gün sonunda *p*-AV değerinin kabul edilebilir değerin üzerine çıktığını belirtmişlerdir.

4.3.8. Toplam Oksidasyon (Totoks) Değeri (TOD)

Toplam oksidasyon değeri (TOD) PV değerinin iki katı ile *p*-AV değerinin toplamı olarak ifade edilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından bu değerin balık yağlarında 26'nın altında olması gerektiği tavsiye edilmektedir (NN, 2016). Çalışmada kullanılan örneklerin 3 farklı sıcaklıkta (23°C, 40°C, 60°C) depolanması sonucu ölçülen PV ve *p*-AV değerlerinden hesaplanan toplam oksidasyon değeri (TOD) verileri Çizelge 4.13'te ve buna ilişkin grafik Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.

Mikroenkapsülasyonun hemen ardından hesaplanan totoks değerlerinin 6.24 ile 16.63 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Buna göre en düşük TOD, 1500 ppm biberiye ilaveli grupta (B2) meydana gelirken, en yüksek toplam oksidasyon değerine ise antioksidan katılmayan grup (R1) ulaşmıştır. Kurutma sonrası, 250 ppm BHT ilaveli grubun (R2) totoks değeri 9.17 olarak hesaplanırken, buna en yakın ve istatistiksel olarak benzer grup 1500 ppm kekik ilaveli grup (K2) olmuştur (10.36; $p>0.05$).

23°C'deki TOD verileri incelendiğinde, tüm depolama boyunca B2 grubuna ait örneklerin limit olarak kabul edilen 26 değerinin altında kaldığı görülmüştür. Kurutmanın hemen ardından totoks değeri 11.37 olarak hesaplanan 1000 ppm biberiye ilaveli B1 grubunun da oda sıcaklığında iki hafta boyunca kabul edilebilir limitin altında totoks değerine sahip olduğu gözlenmiştir (15. gün: 26.19). R1, K1 ve K2 örneklerine ait mikrokapsüller 5. günden itibaren limiti aşarak hızlı bir artış göstermişlerdir (Şekil 4.6A). Kurutma sonrası B1 grubu ile benzer TOD gösteren D1 (11.88) ve D2 (12.17) gruplarından daha az defne ekstraktı içeren D1 grubu 30 günlük depolama sonunda antioksidan ilavesiz gruptan (R1) daha yüksek bir değere ulaşmıştır (sırasıyla 119.39, 76.32). Depolama sonunda R1 grubunu aşan bir diğer grup ise 1000 ppm kekik ilaveli K1 grubu olmuştur (91.23).

Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının totoks değerleri

23°C'de Depolama (gün)							
	0	5	10	15	20	25	30
R1	16.63±0.17 ^{h1}	63.21±0.08 ^{f1}	92.44±0.39 ^{a1}	84.4±0.58 ^{b1}	73.2±1.09 ^{d2}	71.26±0.16 ^{e3}	76.32±0.85 ^{c3}
R2	9.17±0.25 ^{f4}	16.31±0.65 ^{e4}	32.24±1.39 ^{bc5}	30.15±1.18 ^{c5}	23.22±0.23 ^{d6}	32.90±0.26 ^{b5}	42.21±0.29 ^{a6}
B1	11.37±0.59 ^{e23}	17.08±0.31 ^{d4}	21.09±0.70 ^{c7}	26.19±0.09 ^{b6}	26.33±0.94 ^{b5}	25.97±1.05 ^{b6}	30.43±1.18 ^{a7}
B2	6.24±0.65 ^{d5}	12.13±0.11 ^{c5}	13.00±0.40 ^{c8}	15.83±0.48 ^{b7}	15.57±0.39 ^{b7}	16.37±0.43 ^{b7}	18.00±0.95 ^{a8}
K1	15.62±0.95 ^{f1}	38.72±0.14 ^{e2}	74.79±0.04 ^{c2}	68.40±0.09 ^{d2}	79.57±1.51 ^{b1}	79.83±1.03 ^{b2}	91.23±1.41 ^{a2}
K2	10.36±0.66 ^{e34}	38.91±0.07 ^{d2}	68.69±1.16 ^{bc3}	67.08±0.52 ^{c2}	72.68±0.02 ^{a2}	70.24±1.29 ^{b3}	70.18±0.90 ^{b4}
D1	11.88±0.34 ^{f23}	24.27±0.94 ^{e3}	40.63±1.11 ^{e4}	48.09±1.08 ^{c3}	49.78±1.14 ^{c3}	100.45±0.40 ^{b1}	119.39±0.74 ^{a1}
D2	12.17±0.12 ^{f2}	25.99±1.59 ^{e3}	29.50±1.31 ^{d6}	36.35±0.61 ^{c4}	41.07±0.58 ^{b4}	41.77±1.62 ^{b4}	55.93±0.47 ^{a5}
40°C'de Depolama (gün)							
	0	2	4	6	8	10	
R1	16.63±0.17 ^{h1}	36.94±0.13 ^{e1}	48.51±1.32 ^{d1}	54.77±0.78 ^{c2}	68.17±0.44 ^{b4}	116.39±1.70 ^{a1}	
R2	9.17±0.25 ^{f4}	19.83±0.35 ^{e4}	33.66±0.77 ^{d3}	36.16±0.67 ^{c4}	43.15±0.01 ^{b6}	45.99±0.98 ^{a6}	
B1	11.37±0.59 ^{e23}	19.21±0.56 ^{e4}	21.92±0.72 ^{d5}	29.83±1.36 ^{c5}	51.47±0.45 ^{b5}	63.55±0.03 ^{a4}	
B2	6.24±0.65 ^{d5}	10.66±0.06 ^{d6}	11.96±0.01 ^{d7}	18.11±1.20 ^{c6}	22.45±0.24 ^{b7}	27.59±0.52 ^{a7}	
K1	15.62±0.95 ^{f1}	36.96±0.27 ^{e1}	49.65±0.06 ^{d1}	63.06±1.11 ^{c1}	81.8±0.34 ^{b2}	107.37±0.23 ^{a2}	
K2	10.36±0.66 ^{e34}	30.39±0.23 ^{d2}	31.21±0.53 ^{d4}	55.6±0.43 ^{c2}	72.2±0.41 ^{b3}	106.32±1.60 ^{a2}	
D1	11.88±0.34 ^{f23}	27.09±0.48 ^{e3}	40.48±0.25 ^{d2}	45.8±0.26 ^{c3}	89.31±0.57 ^{b1}	93.39±0.55 ^{a3}	
D2	12.17±0.12 ^{f2}	14.74±0.31 ^{e5}	18.85±0.38 ^{d6}	33.95±0.81 ^{c4}	42.01±0.91 ^{b6}	55.39±0.56 ^{a5}	
60°C'de Depolama (gün)							
	0	1	2	3	4		
R1	16.63±0.17 ^{h1}	30.86±0.78 ^{d2}	48.40±1.53 ^{c1}	54.94±0.19 ^{b3}	75.80±0.41 ^{a3}		
R2	9.17±0.25 ^{f4}	21.99±0.29 ^{d4}	35.11±0.43 ^{c3}	38.88±0.83 ^{b5}	52.05±0.92 ^{a5}		
B1	11.37±0.59 ^{e23}	19.23±0.43 ^{cd5}	23.42±0.77 ^{c4}	50.91±0.39 ^{b4}	56.01±1.79 ^{a4}		
B2	6.24±0.65 ^{d5}	6.70±0.44 ^{d7}	7.96±0.51 ^{c5}	11.52±0.9 ^{b7}	25.25±0.42 ^{a8}		
K1	15.62±0.95 ^{f1}	27.88±1.23 ^{d3}	44.4±1.23 ^{cb2}	60.11±0.70 ^{b2}	84.09±0.03 ^{a2}		
K2	10.36±0.66 ^{e34}	18.98±0.55 ^{d5}	23.73±0.63 ^{c4}	33.31±0.68 ^{b6}	46.96±1.13 ^{a6}		
D1	11.88±0.34 ^{f2}	43.36±0.65 ^{d1}	48.16±1.06 ^{c1}	74.9±0.91 ^{b1}	101.55±0.72 ^{a1}		
D2	12.17±0.12 ^{d23}	16.89±0.14 ^{c6}	22.52±0.28 ^{b4}	37.17±0.26 ^{a5}	37.65±0.53 ^{a7}		

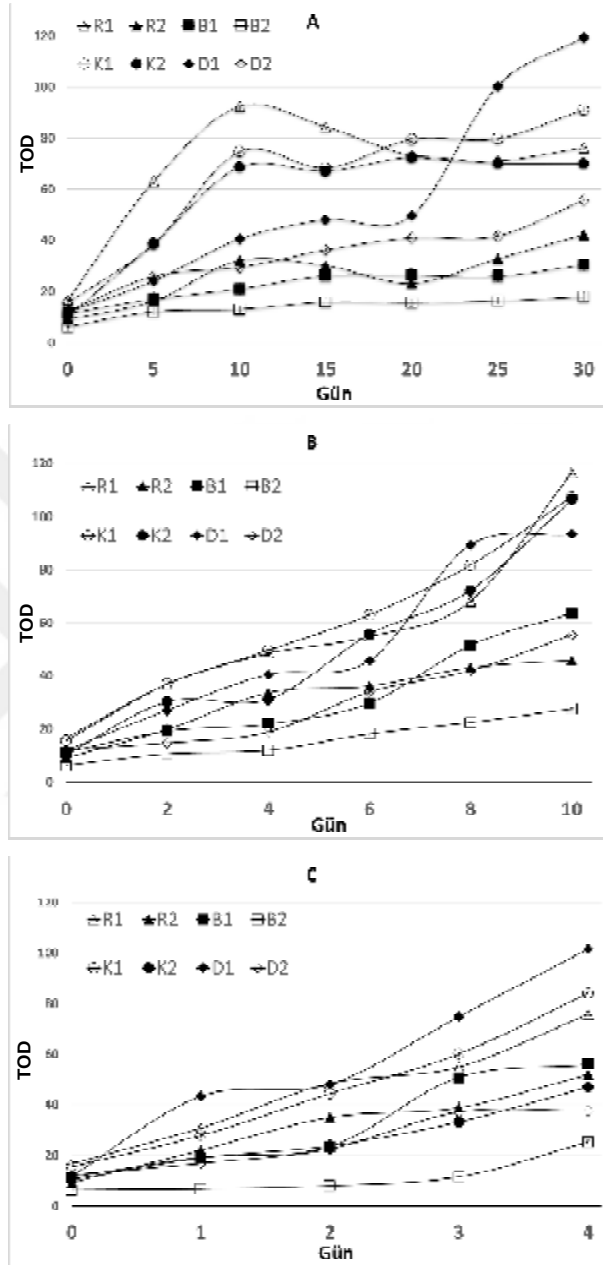
± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel *harfler* günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05), aynı sütundaki üstsel *rakamlar* ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05); belirtmektedir.

40°C'de depolama sürecinde gözlenen totoks değerlerinde de B2 grubunda 8. güne kadar limitin altında totoks değerleri saptandığı (22.45) ve 10. günde limitin biraz üstünde (27.59) bir totoks değerine ulaştığı belirlenmiştir. Depolama boyunca tüm gruplarda istatistiksel olarak önemli artışlar gözlenmiştir (p<0.05). Depolamanın 4. gününde B1 grubu (21.92) ile D2 grubunun (18.85), 250 ppm BHT

ilaveli R2 grubundan (33.66) daha düşük totoks değerinde belirlenmiştir. 6. günden itibaren ise her iki gruba ait (B1 ve D2) mikrokapsüllerin totoks değerleri artarak depolama sonunda antioksidan ilavesiz R2 grubunu geçmişlerdir (Şekil 4.6B). 10. günde en yüksek totoks değerine sahip grup 116.39 ile antioksidan ilavesi yapılmayan R1 grubu olmuştur. Ayrıca son gün totoks değerleri bakımından K1 (107.37) ve K2 (106.32) grubunun birbirine benzer bir değere ulaştığı gözlenmiştir ($p>0.05$).

Lipid oksidasyonunun hızlı bir şekilde gerçekleştiği 60°C’de depolanan örneklerin totoks değerlerine bakılınca yine B2 grubunun öne çıktığı 4 gün boyunca bu grubun totoks değerinin önerilen sınırlar içinde kaldığı tespit edilmiştir (25.25). B1, K2 ve D2 gruplarının da 60°C’de 2 gün boyunca limitler dahilinde kaldığı gözlenmiştir (sırasıyla 23.42, 23.73, 22.52). 250 ppm BHT ilaveli R2 grubunun ise 2. günden itibaren önerilen sınırları aştığı tespit edilmiştir (35.11). İlk günden itibaren totoks değeri hızlı bir şekilde artış gösteren 1000 ppm defne ilaveli D1 grubu (Şekil 4.6C) depolamanın son günü de en yüksek değere ulaşmıştır (101.55). Son gün antioksidan katılmayan R1 grubunun totoks değerini (75.80) aşan bir diğer grup ise 1000 ppm kekik ilaveli grup (K1: 84.09) olmuştur. Depolamanın son günü tüm grupların istatistiksel olarak birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Araştırma sonucunda 1000 ppm düzeyinde kekik ve defne ilaveli grupların PV ve *p*-AV değerlerinin yüksek olması nedeniyle totoks değerlerinin de oldukça yüksek çıktıkları belirlenmiştir. Kekik ve defne ekstraktlarında 1500 ppm düzeyinde ise (K2 ve D2) zaman zaman sentetik antioksidan ilaveli gruptan (R2) daha düşük totoks değeri sergileyerek etkili bir koruma sağladıkları tespit edilmiştir. Bununla birlikte 1000 ppm ve 1500 ppm biberiye ilavesi yapılmış mikrokapsüllerin (B1 ve B2) oda sıcaklığında 30 gün boyunca totoks değeri açısından okside olmadan kalabildiği görülmüştür. B2 grubu mikrokapsüllerin 40°C’de 8 gün, 60°C’de ise 4. gün boyunca önerilen totoks değeri limitlerini aşmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının totoks değerleri (TOD) A: 23°C, B: 40°C, C: 60°C

Literatürde balık yağının püskürtmeli kurutma ile mikroenkapsülasyonunda totoks değeri (TOD) veren bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak Hogan ve arkadaşlarının (2013) belirttiği PV ve *p*-AV değerlerinden bir hesaplama yapıldığında 0. gün totoks değerinin mikroenkapsüle örneklerde 30-50 arasında değiştiğini, 4°C’de depolamanın ilerleyen safhalarında ise 150’lere kadar çıktığını söylemek mümkündür. Aynı şekilde hesaplandığında Pourashouri ve ark. (2014), 20°C’de 60 gün boyunca depoladıkları mikroenkapsüle balık yağı örneklerinin totoks değerlerinin 74 ile 120 arasında değiştiği görülmektedir. Bunun yanı sıra Wu ve ark. (2017) farklı oranlarda aljinat kullanarak ve elektrokoekstrüzyon yöntemi ile enkapsüle ettikleri balık yağlarının 37°C’de depolamanın 17. gününde totoks değerlerinin 500’ün üzerine çıktığını ifade etmişlerdir.

4.3.9. Tiyoarbitürik Asit Değeri (TBA)

Tiyoarbitürik asit değeri, lipid oksidasyonunun ikincil bozulma ürünleri olan malondialdehitleri temsil etmektedir ve yağlardaki acılaşmayı gösteren ölçütlerden biridir. 1000 g balık yağında 19 mmol MDA miktarının üstüne çıkıldığında ürünün kabul edilemez sınırlarda olduğu bildirilmiştir (Kaitaranta, 1992). Çalışma başlangıcında hamsi yağının TBA değeri 0.021 mmol MDA/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Mikroenkapsüle edilen örneklerin farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu oluşan TBA değerlerinin zamana bağlı değişimi Çizelge 4.14’te ve buna ilişkin grafik Şekil 4.5’te verilmiştir.

Mikroenkapsülasyonun hemen ardından ölçülen TBA değerlerine bakıldığında, en düşük oran B2 grubunda (0.36 mmol MDA/kg) belirlenirken en yüksek TBA değeri R1 grubunda (2.92 mmol MDA/kg) tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra R2 (0.64 mmol MDA/kg), B1 (0.56 mmol MDA/kg) ve D2 (0.59 mmol MDA/kg) ve gruplarında da istatistiksel olarak benzer TBA sonuçları görülmüştür ($p>0.05$).

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının TBA değerleri (mmol MDA/ kg yağ)

23°C’de Depolama (gün)							
	0	5	10	15	20	25	30
R1	2.92±0.17 ^{a1}	12.95±0.41 ^{e1}	16.57±0.38 ^{d1}	18.32±0.13 ^{c1}	19.31±0.40 ^{b1}	25.93±0.27 ^{a1}	26.24±0.36 ^{a3}
R2	0.64±0.06 ^{f4}	5.85±0.03 ^{e4}	7.78±0.35 ^{d5}	7.89±0.37 ^{d4}	14.91±0.21 ^{c3}	16.33±0.16 ^{b5}	17.19±0.23 ^{a6}
B1	0.56±0.02 ^{e4}	6.49±0.28 ^{f3}	6.77±0.05 ^{e6}	7.21±0.20 ^{d5}	8.20±0.06 ^{c5}	10.53±0.16 ^{b6}	15.12±0.02 ^{a7}
B2	0.36±0.01 ^{f5}	1.68±0.04 ^{e7}	1.87±0.05 ^{d8}	1.89±0.07 ^{d7}	2.40±0.09 ^{c7}	2.80±0.10 ^{b8}	3.31±0.18 ^{a8}
K1	2.06±0.20 ^{e2}	7.84±0.13 ^{f2}	8.93±0.43 ^{e3}	10.03±0.18 ^{d3}	18.93±0.27 ^{c12}	22.73±0.31 ^{b3}	26.8±0.27 ^{a2}
K2	1.43±0.11 ^{e3}	8.11±0.03 ^{f2}	8.47±0.23 ^{e4}	10.45±0.33 ^{d3}	12.56±0.07 ^{c4}	23.95±0.1 ^{b2}	29.24±0.21 ^{a1}
D1	1.31±0.01 ^{e3}	4.22±0.16 ^{f5}	11.45±0.15 ^{c2}	13.82±0.34 ^{d2}	18.57±0.31 ^{c2}	20.64±0.43 ^{b4}	23.05±0.16 ^{a4}
D2	0.59±0.02 ^{f4}	2.14±0.04 ^{e6}	2.54±0.04 ^{d7}	2.83±0.16 ^{d6}	5.36±0.18 ^{c6}	9.98±0.01 ^{b7}	19.85±0.40 ^{a5}
40°C’de Depolama (gün)							
	0	2	4	6	8	10	
R1	2.92±0.17 ^{e1}	8.74±0.16 ^{d3}	10.22±0.26 ^{c2}	16.99±0.25 ^{b1}	17.22±0.08 ^{b2}	20.74±0.32 ^{a2}	
R2	0.64±0.06 ^{f4}	10.8±0.19 ^{e1}	12.42±0.18 ^{d1}	14.6±0.02 ^{c2}	15.41±0.04 ^{b3}	17.90±0.53 ^{a3}	
B1	0.56±0.02 ^{f4}	7.13±0.10 ^{e4}	9.69±0.23 ^{d3}	12.51±0.53 ^{c3}	17.48±0.40 ^{b2}	20.87±0.31 ^{a2}	
B2	0.36±0.01 ^{e5}	1.40±0.16 ^{d6}	1.51±0.01 ^{d6}	2.41±0.15 ^{c6}	3.68±0.02 ^{b5}	4.40±0.01 ^{a5}	
K1	2.06±0.20 ^{e2}	9.36±0.36 ^{d2}	12.16±0.03 ^{c1}	12.38±0.01 ^{c3}	15.29±0.01 ^{b3}	20.92±0.14 ^{a2}	
K2	1.43±0.11 ^{f3}	8.36±0.33 ^{e3}	10.18±0.42 ^{d2}	11.18±0.02 ^{c4}	20.66±0.36 ^{b1}	22.62±0.72 ^{a1}	
D1	1.31±0.01 ^{e3}	8.43±0.30 ^{d3}	8.78±0.12 ^{d4}	14.59±0.34 ^{c2}	15.14±0.41 ^{b3}	21.37±0.10 ^{a2}	
D2	0.59±0.02 ^{f4}	2.38±0.28 ^{e5}	2.86±0.03 ^{d5}	4.54±0.10 ^{c5}	8.92±0.13 ^{b4}	12.49±0.11 ^{a4}	
60°C’de Depolama (gün)							
	0	1	2	3	4		
R1	2.92±0.17 ^{d1}	7.60±0.02 ^{c3}	8.78±0.29 ^{b3}	8.88±0.21 ^{b6}	12.68±0.23 ^{a4}		
R2	0.64±0.06 ^{e4}	6.03±0.04 ^{d4}	7.23±0.05 ^{c4}	9.19±0.33 ^{b6}	10.65±0.02 ^{a5}		
B1	0.56±0.02 ^{e4}	5.42±0.06 ^{d5}	12.63±0.13 ^{c2}	16.98±0.14 ^{b1}	17.44±0.32 ^{a1}		
B2	0.36±0.01 ^{e5}	2.18±0.08 ^{d6}	3.20±0.21 ^{c6}	7.12±0.19 ^{b7}	8.63±0.25 ^{a6}		
K1	2.06±0.20 ^{e2}	11.10±0.23 ^{d1}	13.13±0.15 ^{c1}	13.62±0.18 ^{b3}	14.07±0.36 ^{a23}		
K2	1.43±0.11 ^{e3}	5.98±0.12 ^{d4}	6.92±0.07 ^{c5}	10.14±0.10 ^{b5}	13.86±0.07 ^{a3}		
D1	1.31±0.01 ^{d3}	9.32±0.29 ^{c2}	12.6±0.28 ^{b2}	14.14±0.18 ^{a2}	14.44±0.31 ^{a2}		
D2	0.59±0.02 ^{e4}	1.68±0.14 ^{d7}	7.40±0.08 ^{c4}	11.18±0.37 ^{b4}	17.56±0.09 ^{a1}		

± Standart sapmayı göstermektedir. n=3. Aynı satırdaki üstsel *harfler* günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05). aynı sütundaki üstsel *rakamlar* ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05); belirtmektedir

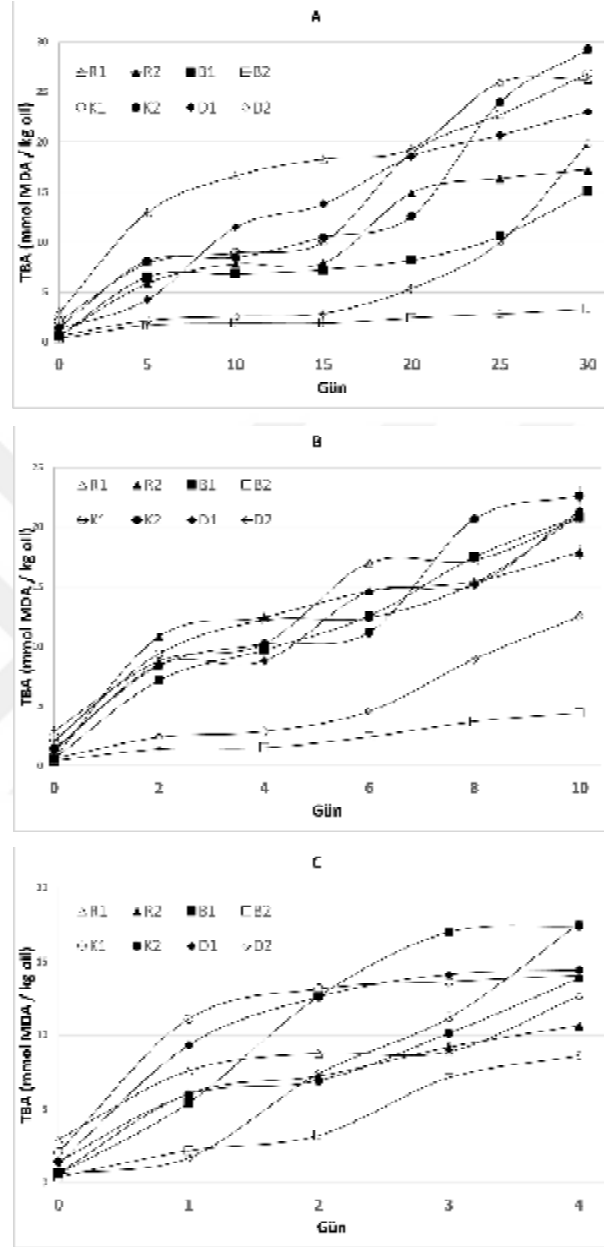
Oda sıcaklığında depolanan örneklerden en düşük TBA değeri içeren grup diğer oksidasyon parametrelerinde olduğu gibi B2 grubu olmuştur. Depolamanın son gününde dahi bu grubun TBA değeri 3.31 olarak belirlenmiştir. Depolamanın 30. gününde kabul edilebilirlik sınırının altında kalan diğer gruplar B1 ve R2 grupları olmuştur (sırasıyla 15.12 ve 17.19 mmol MDA/kg). Depolama boyunca

tüm grupların TBA değerlerinde önemli artışlar gözlenmiştir (Şekil 4.7A; $p<0.05$). D2 grubuna ait örneklerin TBA değerleri oda sıcaklığında 25 gün kadar sınır değerinin altında kalırken (9.98 mmol MDA/kg), R1, K1, K2 ve D1 gruplarının TBA değerlerinde de 23°C’de 20 gün boyunca kabul edilebilir düzeylerde olduğu görülmüştür.

40°C’de depolanan örneklerin TBA değerlerinde de depolama süresince önemli artışlar tespit edilmiştir ($p<0.05$). Bu sıcaklıkta depolama boyunca 1500 ppm biberiye ve defne ilaveli grupların TBA değerlerinin diğer tüm gruplardan düşük bir seviyede kaldıkları görülmüştür (Şekil 4.7B). 8 gün sonunda sınırı geçen tek grup 1500 ppm kekik ilaveli K2 grubu olurken (20.66 mmol MDA/kg), 10. günde kabul edilebilirlik sınırı içinde kalan gruplar B2, D2 ve R2 grupları olmuştur (sırasıyla 4.40, 12.49, 17.90 mmol MDA/kg). 40°C’de 10 gün boyunca tutulan örneklerden R1, B1, K1 ve D1 grupları birbirine istatistiksel olarak benzer TBA değerine ulaşmışlardır ($p>0.05$).

60°C’de 4 gün süre ile depolanan mikrokapsüllerin tamamının kabul edilebilirlik sınırı olan 19 mmol MDA/kg TBA değerinin altında kaldığı, en yüksek TBA değerine D2 grubunun ulaştığı (17.56 mmol MDA/kg), en düşük TBA değerine ise B2 grubunun ulaştığı görülmüştür (8.63 mmol MDA/kg). Bu sıcaklıkta depolamanın sonunda sentetik antioksidan ilaveli grubun (R2) TBA değerinin ise 10.65 mmol MDA/kg seviyesine ulaştığı görülmüştür. Bu iki grubun (R2 ve B2) dışındaki ekstrakt ilaveli tüm grupların TBA değerlerinin 4. gün sonunda antioksidan ilavesi yapılmayan grubun TBA değerinden düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.7C).

Araştırmada genel olarak, 1500 ppm biberiye ilavesinin mikrokapsüllerdeki TBA oluşumunu etkili bir şekilde önlediği ve 250 ppm BHT yerine rahatlıkla ikame edilebileceği sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra nispeten düşük sıcaklıklarda (23°C ve 40°C) depolanması durumunda 1500 ppm defne ekstraktı ilavesinin de hamsi yağı mikrokapsüllerinin oksidatif kararlılığı açısından olumlu sonuçlar vereceği görülmüştür.



Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda depolanan mikroenkapsüle balık yağlarının TBA değerleri A: 23°C, B: 40°C, C: 60°C

Li ve arkadaşlarının (2015a) bildirdiğine göre yaban mersini ekstraktı ilave edilen mikrokapsüllerin TBA değeri 0,487 mmol MDA/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar buzdolabı sıcaklığında 17 gün süreyle depoladıkları örneklerin kontrole göre 1.3 kat daha az TBA değeri gösterdiklerini bildirmişlerdir. Yardımcı materyal olarak protein hidrolizatu ve tannik asit kullanılan bir başka çalışmada ise başlangıç TBARs değerlerinin 30 mmol MDA/kg yağ'a yaklaştığı, 30°C'de 4 hafta depolama sonunda ise TBARs değerlerinin 200-1000 MDA'e kadar çıktığı bildirilmiştir (Intarasirisawat ve ark, 2015). Solval ve ark. (2016) ise ham yağda tespit edemedikleri TBA değerinin mikrokapsülasyon sonrası 0.11-0.12 mmol MDA/kg yağ arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Binsi ve ark. (2017) adaçayı polifenolü ile mikrokapsüle ettikleri balık yağı örneklerinin TBA değerlerinin, örneklerin 60°C'de tutulmasından 24 saat sonra limiti aştıklarını bildirmişlerdir.

4.3.10. Peroksit Oluşum Kinetiği

Balık yağı gibi oksidasyona oldukça duyarlı yağlar için belirli oksidasyon koşullarında yapılan peroksit değeri ölçümleri, bu tür yağların oksidatif kararlılığını belirlemek için yeterli bilgi verememektedir. Bu nedenle bu tarz verilerin kinetik bir modelle açıklanması gerekmektedir (Kaya ve ark., 2017). Kinetik modelin hesaplanabilmesi için de söz konusu örneklerin en az 3 farklı yüksek sıcaklıkta depolanması ve deneysel verilerin kayıt altına alınması elzemdir. Yapılan çalışmada peroksit oluşum kinetiklerinin hesaplanabilmesi amacıyla mikrokapsüle balık yağı örnekleri 23°C, 40°C ve 60°C sıcaklıklarda sırasıyla 30, 10 ve 4 gün bekletilerek belirli aralıklarla (sırasıyla 5, 2, 1) peroksit değeri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Mikroenkapsüle balık yağının peroksit oluşumuna ilişkin kinetik parametreler

Gru p	n (reaksiyon derecesi)			k (meq.O ₂ ⁽ⁿ⁻¹⁾ .day ⁻¹)			Aktivasyon Enerjisi (Ea; kJ/mol)
	23°C	40°C	60°C	23°C	40°C	60°C	
R1	0.48±0.00 ^a	0.71±0.00 ^a	0.85±0.03 ^a	0.19±0.00 ^f	0.27±0.00 ^{de}	0.34±0.01 ^f	12.30±0.65 ^e
R2	0.31±0.01 ^d	0.63±0.01 ^b	0.52±0.00 ^f	0.23±0.01 ^d	0.25±0.02 ^e	0.91±0.01 ^a	30.46±0.52 ^a
B1	0.33±0.02 ^{cd}	0.63±0.02 ^b	0.58±0.04 ^d	0.15±0.01 ^g	0.28±0.02 ^d	0.59±0.02 ^e	30.82±2.15 ^a
B2	0.17±0.04 ^e	0.56±0.02 ^c	0.54±0.01 ^e	0.14±0.01 ^g	0.26±0.01 ^e	0.59±0.01 ^e	31.62±1.41 ^a
K1	0.40±0.00 ^b	0.69±0.00 ^a	0.68±0.02 ^b	0.28±0.00 ^c	0.28±0.00 ^d	0.64±0.02 ^d	17.94±0.12 ^d
K2	0.35±0.00 ^c	0.61±0.01 ^b	0.50±0.01 ^f	0.30±0.01 ^b	0.39±0.02 ^a	0.76±0.01 ^c	20.55±0.69 ^c
D1	0.40±0.00 ^b	0.62±0.00 ^b	0.61±0.00 ^c	0.35±0.00 ^a	0.35±0.01 ^b	0.83±0.01 ^b	19.30±0.25 ^{cd}
D2	0.40±0.01 ^b	0.62±0.00 ^b	0.52±0.00 ^f	0.21±0.00 ^e	0.32±0.00 ^c	0.64±0.01 ^d	24.72±0.35 ^b

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütundaki üstsel *harfler* ise her bir sıcaklık için gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0.05) belirtmektedir.

Yapılan çalışmada mikroenkapsüle balık yağı örneklerinin peroksit oluşum reaksiyonu genel olarak sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine yakın olduğu tespit edilmiştir. Basturk ve ark. (2006), peroksit radikalleri ve hidroperoksitlerin oluşumu aşamasında serbest oksijen ile bağlanma safhasının sıfırıncı dereceden bir reaksiyon ile gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

Tüm sıcaklık derecelerinde en yüksek reaksiyon derecesine sahip grup R1 grubu olurken, oda sıcaklığında K1, D1 ve D2 gruplarının reaksiyon dereceleri doğrudan birbirine benzer bulunmuştur (p>0.05). 40°C'ye çıkıldığında ise birbirine istatistiksel olarak benzeyen grup sayısı artmış ve R2, B1, K2, D1 ve D2 gruplarının reaksiyon derecelerinin birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir (p<0.05). 60°C'de ise R2, K2 ve D2 örneklerinin birbirine benzer reaksiyon derecesi sergilediği görülmüştür (p>0.05).

Reaksiyon hız sabitlerine bakıldığında sıcaklık arttıkça hız sabitlerinin arttığı görülmüştür. Oda sıcaklığında depolanan örneklerden biberiye ilaveli grupların (B1 ve B2) peroksit oluşumu reaksiyon hızı sabitlerinin birbirine benzer

olduğu tespit edilmiştir ($p>0.05$). 23°C’de en düşük hız sabitine sahip grupların biberiye ilaveli gruplar olduğu görülmüştür. 40°C’de depolamada ise R1, B1 ve K1 gruplarının birbirine benzer, R2 ve B2 gruplarının da birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir ($p>0.05$). 60°C’ye çıkıldığında ise B1 ve B2 gruplarının reaksiyon hız sabitlerinin birbirine benzer, K1 ve D2 gruplarının da istatistiksel olarak birbirine benzer olduğu görülmüştür ($p>0.05$).

Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonun meydana gelebilmesi için moleküllerin sahip olması gereken asgari enerji miktarının bir göstergesidir. Bu değerin, söz konusu reaksiyonun mekanizması değişmediği müddetçe sabit kaldığı bildirilmiştir. Özellikle lipid oksidasyonu reaksiyonlarında ortamdaki antioksidan varlığı, kısmi oksijen basıncı, doymamış yağ asitlerinin miktarı vb. çok sayıda faktör, reaksiyon mekanizmasını ve böylece aktivasyon enerjisini değiştirmektedir (Kaya ve ark., 2017). Yapılan çalışmada en yüksek aktivasyon enerjisine sahip grupların biberiye ilaveli gruplar ile 250 ppm BHT ilave edilmiş grup olduğu tespit edilmiştir (B1: 30.82 kJ/mol, B2: 31.62 kJ/mol, R2: 30.46 kJ/mol). Böylece peroksit oluşumuna karşı en dayanıklı grupların bu gruplar olduğu ve bu grupların aktivasyon enerjilerinin istatistiksel olarak birbirine benzer olduğu görülmüştür ($p>0.05$). Elde edilen bu sonuçların çalışmamızdaki analitik PV ölçümleri ile uyumlu olduğu görülmüştür Lipid oksidasyon mekanizmalarında antioksidan varlığında genel olarak gıdaların aktivasyon enerjilerinin artma eğiliminde olduğu bildirilmiştir (Labuza & Berquist, 1983). Bununla birlikte bazı durumlarda sıcaklık arttığında antioksidanların aktivitesinin azaldığı hatta pro-oksidant olarak faaliyet gösterdikleri bildirilmiştir. Bazı bileşiklere özgü yüksek antioksidan düzeyinin de pro-oksidant olarak etki yapabildiği ifade edilmiştir (Frankel, 2012; Shahidi ve Zhong, 2010). Araştırmamızda en düşük aktivasyon enerjisine sahip grupların, antioksidan katılmayan R1 grubunun (12.30 kJ/mol) yanısıra K1 grubu (17.94 kJ/mol) ve D1 (19.30 kJ/mol) olduğu görülmüştür. Bu açıdan, 1000 ppm düzeyinde kekik ve defne ilavesinin pro-oksidant olarak etki ettiğini söylemek mümkündür.

Literatürde püskürtmeli kurutma ile mikroenkapsüle edilmiş balık yağının kinetik çalışması ile ilgili bir bilgiye rastlanılmamıştır. Elektrodöndürme yöntemiyle zein nanoliflerine enkapsüle edilmiş balık yağına ilişkin bir çalışmada örneklerin aktivasyon enerjilerinin 10.95 kJ/mol ile 12.56 kJ/mol arasında değiştiği bildirilmiştir (Moomand ve Lim, 2014). Sathivel ve ark. (2008), rafine edilmemiş alaska mezgiti yağının peroksit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisinin 33.2 kJ/mol olduğunu ve reaksiyonun sıcaklığa bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Klinkesorn ve Geraldine (2012) ise ton balığı yağının TBA oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisinin 44.9 kJ/mol olduğunu belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada ise mikroenkapsüle edilmiş ekstra saf zeytinyağındaki toplam fenolik bileşenlerin bozunumu için gerekli aktivasyon enerjilerinin 3.76 kJ/mol ve 7.72 kJ/mol arasında değiştiği bildirilmiştir (Zungur Bastıoğlu ve ark., 2017).

Sonuç olarak emülsiyon ve püskürtmeli kurutma işlemindeki ısı uygulaması sonrası örneklerdeki peroksit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisinin genel olarak düştüğü, bu bağlamda en etkili ekstraktın biberiye ekstraktı olduğu görülmüştür. Mikroenkapsüle balık yağında lipid oksidasyonun geciktirilmesi amacıyla farklı formda ve oranlarda biberiye ekstraktının araştırılmasının faydalı olacağı görülmüştür.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hamsi yağı, kazein ve laktoz gibi kaplama materyalleri ile emülsiyon haline getirilip, ardından 2 farklı oranda (1000 ppm ve 1500 ppm) bitkisel ekstraktlar (biberiye, kekik ve defne) ilave edilerek püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiştir. Bitkisel ekstraktların etkinliğinin karşılaştırılması amacıyla da 250 ppm BHT kullanılmıştır. Aynı zamanda hiçbir antioksidan ilave edilmeyen kontrol grubu da muamele grubu olarak denemeye ilave edilmiştir. Bu örneklerin mikroenkapsülasyon verimliliği, nem içeriği, mikrokapsül morfolojisi ve yağ asidi içeriklerine bakıldıktan sonra 3 farklı sıcaklıkta belirli sürelerde depolanarak (23°C, 40°C ve 60°C) renk değişimi, peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, totoks değeri, TBA değeri analizleri yapılmıştır. Çalışmada en son peroksit oluşum kinetiği hesaplamaları yapılmış ve mikrokapsüllerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Araştırmada insan tüketimi amacıyla elde edilmiş hamsi yağı kullanılmıştır. Hamsi yağının EPA oranının %10.21, DHA oranının ise %18.10 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan yağın peroksit değerinin 3.03 mEqO₂/kg, *p*-Anisidin değerinin 0.06, serbest yağ asitliği derecesinin oleik asit cinsinden %1.58 olduğu görülmüştür. Bu değer kabul edilebilir değer olan 3 ün altında olduğu görülmüştür (Özyurt ve ark., 2013). Ham hamsi yağının TBA değerinin ise 0.021 mmol MDA/kg yağ olduğu görülmüştür.

Bitkisel ekstraktların feneolik bileşikler incelenmiş ve kekik ekstraktında en fazla bulunan fenolik bileşiklerin karvakrol (%58.8) ve linalol (%4.7) olduğu tespit edilmiştir. Biberiye ekstraktında en fazla bulunan bileşiklerin 1,8-Sineol (%29.8) ve kafur (%11.3) olduğu, defne ekstraktında ise limonen (%34.9) ve 1,8-Sineol (%12.5) olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra kullanılan ekstraktlardan en fazla toplam fenolik madde içeriğine sahip ürünün biberiye ekstraktı olduğu görülmüştür (31.73 mg GAE/g). Radikal süpürücü aktivite (%DPPH) açısından en

yüksek aktivitenin BHT (%90.75) ve biberiye ekstraktında (%88.41) olduğu gözlenmiştir.

Mikrokapsüllerin yağ asidi kompozisyonuna bakıldığında, emülsiyon ve püskürtmeli kurutma işlemindeki yüksek ısıнын tüm grupların yağ asidi profiline etki ettiği tespit edilmiştir. Tüm gruplarda mikroenkapsülasyon sonrası doymuş yağ asitleri ve tekli doymamış yağ asitlerinde artma gözlenirken, çoklu doymamış yağ asitlerinde azalmalar belirlenmiştir. Isıl işlem sonrası ÇDYA oranlarına bakıldığında ise 1000 ppm biberiye (B1), 1500 ppm biberiye (B2) ve 1500 ppm defne (D2) ilaveli grupların sentetik antioksidan (250 ppm BHT) ilaveli gruptan (R2) daha yüksek koruma sağladığı tespit edilmiştir.

Mikrokapsüllerin nem oranlarının %3.16 ile %4.49 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Nem oranı en düşük grubun B1 grubu (1000 ppm biberiye) olduğu, en yüksek grubun Kontrol 1 (R1) grubu olduğu tespit edilmiştir.

Örneklerin toplam yağ içeriklerinin %24.59-%31.39 arasında olduğu tespit edilmiştir. B2 ve D1 gruplarının toplam yağ içerikleri birbirine benzer bulunmuştur ($p>0.05$). Yüzey yağı en düşük grup B2 (%3.07) iken, en yüksek grup ise K2 (%4.52) grubu olmuştur. Mikroenkapsülasyon verimliliği açısından B2 grubunun en yüksek MV'e sahip olduğu tespit edilmiştir (%89.40) olarak hesaplanmıştır. R2 ve B1 grupları birbirine, R1, K1 ve K2 grupları da birbirine benzer bulunmuştur ($p>0.05$).

Mikrokapsül morfolojisi bakımından R2 grubu mikrokapsüllerin daha küresel şekilli oldukları tespit edilmiştir. Mikroenkapsüle edilmiş örneklerde genel olarak yarıma ve çatlama gözlenmemiştir. Bunun yanı sıra bazı mikrokapsüllerde çökme ve çukurlar tespit edilmiştir. Genel olarak homojen bir yapı sergileyen örneklerde yer yer toplanmalar olduğu tespit edilmiştir.

0. gün ölçümlerinde mikrokapsüllerin L^* değerinin 93.96-98.45, a^* değerinin 0.22-0.73, b^* değerinin de 15.41-17.11 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. 23°C'de tutulan mikrokapsüllerde depolama boyunca ve gruplar arasında istatistiksel farklılıklar gözlenmiştir ($p<0.05$). Oda sıcaklığında örneklerin

büyük miktarının beyazlıklarının (L^* değeri) azaldığı tespit edilmiştir. En fazla kararma D2 örneğinde, en az kararma ise B2 örneğinde gözlenmiştir. Depolama süresince kırmızılık değeri (a^*) en az değişen grubun B1 grubu olduğu tespit edilmiştir. 23°C’de depolama süresince mikrokapsüllerin b^* değerlerinde istatistiksel olarak önemli farklılıklar olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$).

40°C’de depolama boyunca ve gruplar arasında L^* değerlerinde istatistiksel olarak farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0.05$). Depolama boyunca L^* değeri en fazla düşen grup R1 grubu olmuştur. a^* değeri bakımından minimum değişim B1 grubunda gerçekleşmiştir. b^* değerleri açısından mikrokapsüllerde sarılık değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

60°C’de depolama boyunca ve gruplar arasında L^* değerlerinde istatistiksel olarak farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0.05$). 60°C’de depolamada a^* ve b^* değeri en az değişen grup B2 grubu olmuştur.

23°C ve 40°C’de tutulan mikrokapsüllerden R1 grubunun en fazla, B2 grubunun da en az toplam renk değişimine sahip olduğu tespit edilmiştir. 60°C’de ise toplam renk değişimi en fazla olan grubun K1 grubu olduğu gözlenmiştir.

Ham hamsi yağında 3.03 mEqO₂/kg olan PV değerlerinin, püskürtmeli kurutma sonrası 3.08 mEq.O₂/kg yağ (R1) ile 7.49 mEq.O₂/kg yağ (B2) arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. 23°C’de bekletilen örneklerden D1 grubunun en yüksek oranda PV içerdiği, B2 grubunun da en düşük PV içerdiği gözlenmiştir. Depolama süresince B2 grubu en düşük seviyede PV’ye sahip grup olmuştur.

Örneklerin 40°C’deki PV değişimlerinin genel olarak oda sıcaklığında depolama ile benzer tutum sergilediği tespit edilmiştir 40°C’de sıcaklıkta depolamanın son gününe kadar en düşük PV değerine sahip grup yine B2 grubu olmuş, en yüksek PV içeren gruplar ise kekik ekstraktı ilaveli gruplar (K1 ve K2) olmuştur.

60°C’de depolamanın 1. gününde R1 ve R2 örnekleri ile D1 ve D2 örnekleri birbirine istatistiksel olarak benzer olduğu, depolama ilerledikçe de gruplar arasında istatistiksel farklılıkların olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$). Bu

sıcaklıkta depolamanın son gününde de en az PV değerine sahip grubun 1500 ppm biberiye ilaveli B2 grubu olduğu gözlenmiştir. B2 grubunun oda sıcaklığında 30 gün, 40°C’de 4 gün, 60°C’de ise 2 gün boyunca kabul edilebilir PV sınırları içinde kaldığı tespit edilmiştir.

D2 grubunun *p*-Anisidin değerlerinin (*p*-AV) tüm sıcaklıklarda depolama boyunca PV değerinden farklı olarak düşük seviyede kaldığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında depolamada B2 ve D2 gruplarının *p*-Anisidin değerlerinin son güne kadar birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir ($p>0.05$). Depolamanın son gününde *p*-AV değerinin en fazla 35.67’ye çıktığı (R1) görülmüştür.

40°C’de depolanan B2 ve D2 gruplarına ait mikrokapsüllerin *p*-AV değerlerinin depolama boyunca birbirine benzer artış gösterdiği belirlenmiştir ($p>0.05$). Bu sıcaklıkta 6. güne kadar K1 grubu hariç tüm grupların *p*-AV değerinin 20’nin altında kaldığı görülmüştür.

Mikrokapsüllerin 60°C’deki *p*-AV değişiminde de önemli farklılıklar gözlenmiştir ($p<0.05$). Bu sıcaklıkta B2 grubu en iyi performansı gösterirken, depolama süresi olan 4. günün sonunda *p*-AV değerinin 6.05 olduğu tespit edilmiştir. Bu süre sonunda en yüksek *p*-AV’ye sahip grupların D1 ve R1 grupları olduğu gözlenmiştir (D1: 45.24; R1: 45.09).

Isıl işlemin hemen ardından ölçülen PV ve *p*-AV değerlerinden hesaplanan totoks değerleri açısından, D1, D2 ve B1 gruplarının birbirine, K1 ve K2 gruplarının da birbirine benzer olduğu gözlenmiştir ($p>0.05$). 23°C’de bekletilen mikrokapsüllerden B2 grubunun depolama süresinde 26 limit değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir. B1 grubunun ise 15. güne kadar başarılı bir performans sergilediği gözlenmiştir. R1, K1 ve K2 grupları ise oda sıcaklığında 5. günden itibaren hızlı bir artış eğiliminde olmuşlardır.

40°C’deki mikrokapsüllerden B2 grubunun totoks değerinin 8 gün boyunca limitin altında kaldığı, depolama sonunda 27.59 totoks değerine ulaştığı, R1 grubunun da 116.39 ile en yüksek totoks değerine ulaştığı tespit edilmiştir.

Depolama boyunca tüm gruplarda istatistiksel olarak önemli olan artışlar gözlenmiştir ($p<0.05$).

Örneklerin 60°C’de depolanması sonucu elde edilen totoks değerlerine göre yine B2 grubunun depolama sonuna kadar yasal limitin altında kaldığı (25.25) gözlenmiştir. Depolamanın son günü tüm grupların istatistiksel olarak birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Püskürtmeli kurutmanın hemen ardından ölçülen TBA değerleri incelendiğinde, en düşük oranın B2 grubunda (0.36 mmol MDA/kg) olduğu, en yüksek TBA değerinin R1 grubunda (2.92 mmol MDA/kg) olduğu gözlenmiştir. 23°C’de depolanan örneklerden en düşük TBA değeri içeren grubun B2 grubu olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta depolamanın son gününde B2 grubunun TBA değerinin 3.31 olarak kaldığı belirlenmiştir. Depolama süresince muamale gruplarının TBA değerlerinde önemli artışlar gözlenmiştir ($p<0.05$).

40°C’de bekletilen mikrokapsüllerin TBA değerlerinde de önemli artışlar gözlenmiştir ($p<0.05$). K2 grubu 8 gün sonunda 19 mmol MDA/kg limitini geçerken (20.66 mmol MDA/kg), B2, D2 ve R2 gruplarının TBA değerlerinin 40°C’de depolamanın son gününde kabul edilebilirlik limiti içinde kalan gruplar olduğu gözlenmiştir.

60°C’de ise 4. gün boyunca tüm grupların TBA değerinin kabul edilebilirlik sınırı içinde kaldığı tespit edilmiştir. Bu süre sonunda D2 grubu en yüksek TBA değerine, B2 grubu da en düşük TBA değerine ulaşmıştır.

Mikroenkapsüle edilmiş hamsi yağı örneklerinin peroksit oluşum reaksiyonunun genel olarak sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine yakın olduğu gözlenmiştir. Tüm depolama sıcaklıklarında en yüksek reaksiyon derecesine sahip grubun R1 grubu olduğu tespit edilmiştir. 23°C’de bekletilen mikrokapsüllerden K1, D1 ve D2 gruplarının reaksiyon derecelerinin birbirine benzer olduğu görülmüştür ($p>0.05$). 40°C’de ise birbirine reaksiyon derecesi birbirine benzeyen grupların R2, B1, K2, D1 ve D2 grupları olduğu gözlenmiştir ($p<0.05$). 60°C’de sadece R2, K2 ve D2 gruplarının birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Sıcaklık arttıkça hız sabitlerinin arttığı gözlenmiştir. 23°C’de depolanan mikrokapsüllerde B1 ve B2 gruplarının birbirine benzer ve en düşük hızı sabitlerine sahip oldukları tespit edilmiştir ($p>0.05$). Mikrokapsüller 40°C’de depolandığında R1, B1 ve K1 grupları birbirine benzer, R2 ve B2 gruplarının da birbirine benzer olduğu gözlenmiştir ($p>0.05$). 60°C’de ise B1 ve B2 gruplarının birbirine, K1 ve D2 gruplarının reaksiyon hız sabitlerinin birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir ($p>0.05$).

Peroksit oluşumu açısından en yüksek aktivasyon enerjisine sahip grupların B1 (30.82 kJ/mol), B2 (31.62 kJ/mol) ve R2 (30.46 kJ/mol) grupları olduğu tespit edilmiştir. Bu grupların peroksit oluşumuna karşı en dayanıklı gruplar olduğu ve birbirine istatistiksel olarak benzer aktivasyon enerjisine sahip oldukları görülmüştür ($p>0.05$). En düşük aktivasyon enerjisine sahip grupların ise, antioksidan katılmayan R1 grubu (12.30 kJ/mol), K1 grubu (17.94 kJ/mol) ve D1 (19.30 kJ/mol) olduğu belirlenmiştir. 1000 ppm düzeyinde kekik ve defne ilavesinin püskürtmeli kurutma prosesinde pro-oksidant olarak etki ettiği görülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlar, hamisi yağının püskürtmeli kurutma yöntemiyle mikroenkapsülasyonunda bitkisel ekstraktların kullanılabilirliği ile ilgili faydalı bilgiler içermektedir. Bu bilgilerin balık yağı işleme ve pazarlama alanlarında ve omega 3 yağ asitlerince zenginleştirilmiş gıda ürünleri üretim sektöründe kazanç sağlayacağı öngörülmektedir. Çalışmamız sonucunda elde edilen bulgular doğrultusunda yapılan öneriler aşağıda sıralanmıştır.

1. Çalışmamızda kullanılan biberiye ve defne ekstraktı başta olmak üzere diğer antioksidan aktivitesi yüksek bitkisel ekstraktların farklı formları ve farklı oranlarının balık yağlarının püskürtmeli kurutma ile mikroenkapsülasyonunda kullanımı ve oksidatif kararlılığa etkisi ileriye yönelik araştırmalarda incelenebilir.

2. Aromatik bitkiler olan bitkisel ekstraktların kullanımı ile çoğu tüketici tarafından beğenilmeyen balık yağı kokusunun başarıyla maskelenebileceği düşünülmektedir.
3. Özellikle biberiye ve defne gibi bitki ekstraktları kullanılarak elde edilen sentetik antioksidanlardan arı toz ürünün diğer gıda formülasyonlarında (bisküvi, ekmek, yoğurt, bebek maması vb.) güvenli bir şekilde kullanılmasının mümkün olabileceği öngörülmektedir.
4. EPA ve DHA oranı yüksek oranda korunan mikroenkapsüle balık yağı tozunun besin değeri düşük olan cips vb ürünlere katılmasıyla bu gıdaların besinsel yönlerinin zenginleştirilebilmesinin mümkün olacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abdalla, A. E., & Roozen, J. P. (1999). Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. *Food chemistry*, 64(3), 323-329.
- Aghbashlo, M., Mobli, H., Rafiee, S., & Madadlou, A. (2012). Optimization of emulsification procedure for mutual maximizing the encapsulation and exergy efficiencies of fish oil microencapsulation. *Powder technology*, 225, 107-117.
- Aghbashlo, M., Mobli, H., Madadlou, A. & Rafiee, S. 2013. Fish oil microencapsulation as influenced by spray dryer operational variables. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(8):1707-1713.
- Ahn, J. H., Kim, Y. P., Seo, E. M., Choi, Y. K., & Kim, H. S. 2008. Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. *Journal of Food Engineering*, 84(2), 327-334.
- Annamalai, J., Dushyant C, K., & Gudipati, V. (2015). Oxidative stability of microencapsulated fish oil during refrigerated storage. *Journal of food processing and preservation*, 39(6), 1944-1955.
- Anwar, S.H., Kunz, B. 2011. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze-drying, *Journal of Food Engineering*, 105: 367-378.
- Aoac, 1990. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th Edition, Williams, S. (Ed), Arlington, Virginia.
- Aocs, 1994. The Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL.
- Aocs 1996. Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society Method Cd 18-90. In F. Gunstone (Ed.), p-Anisidine value (4th ed.). Champaign, IL: AOCS Press.

- Baik, M.-Y., Suhendro, E.L., Nawar, W.W., McClements, D.J., Decker, E.A. & Chinachoti, P. 2004. Effects of antioxidants and humidity on the oxidative stability of microencapsulated fish oil, 81(4): 355-360.
- Bakry, A. M., Fang, Z., Ni, Y., Cheng, H., Chen, Y. Q., & Liang, L. 2016. Stability of tuna oil and tuna oil/peppermint oil blend microencapsulated using whey protein isolate in combination with carboxymethyl cellulose or pullulan. *Food Hydrocolloids*, 60, 559-571.
- Basturk, A., Javidipour, I., & Boyacı, I. H. (2007). Oxidative stability of natural and chemically interesterified cottonseed, palm and soybean oils. *Journal of Food Lipids*, 14(2), 170-188.
- Bhale, S. D., Xu, Z., Prinyawiwatukul, W., King, J. M., & Godber, J. S. (2007). Oregano and rosemary extracts inhibit oxidation of long-chain n-3 fatty acids in menhaden oil. *Journal of Food Science*, 72(9), C504-C508.
- Bigliardi, B. & Galati, F. 2013. Innovation trends in the food industry: the case of functional foods. *Trends in Food Science & Technology*, 31(2): 118-129.
- Binsi, P. K., Nayak, N., Sarkar, P. C., Jeyakumar, A., Ashraf, P. M., Ninan, G. & Ravishankar, C.N. 2017. Structural and oxidative stabilization of spray dried fish oil microencapsulates with gum arabic and sage polyphenols: Characterization and release kinetics. *Food Chemistry*, 219:158-168.
- Botrel, D. A., Borges, S. V., De Barros Fernandes, R. V., Antonassi, R., De Faria-Machado, A. F., De Andrade Feitosa, J. P. & De Paula, R. C. M. 2017. Application of cashew tree gum on the production and stability of spray-dried fish oil. *Food Chemistry*, 221:1522-1529.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. L. W. T. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 28(1), 25-30.
- Bsgm, 2016. Balıkçılık ve Su Ürünleri Genel Müdürlüğü Su Ürünleri İstatistikleri. <http://www.tarim.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/BSGM.pdf>

- Buege, J. A., Aust, S. D. 1978. Microsomal lipid peroxidation. *Meth. Enzymol.*, 52, 302–310.
- Calvo, P., Hernández, T., Lozano, M. & González-Gómez, D. 2010. Microencapsulation of extra-virgin olive oil by spray-drying: Influence of wall material and olive quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(8):852–858. <http://doi.org/10.1002/ejlt.201000059>
- Chang, H. W., Tan, T. B., Tan, P. Y., Abas, F., Lai, O. M., Wang, Y., ... & Tan, C. P. (2018). Microencapsulation of fish oil using thiol-modified β -lactoglobulin fibrils/chitosan complex: A study on the storage stability and in vitro release. *Food Hydrocolloids*, 80, 186-194.
- Chatterjee, S., & Judeh, Z. M. 2017. Impact of the type of emulsifier on the physicochemical characteristics of the prepared fish oil-loaded microcapsules. *Journal of microencapsulation*, 34(4), 366-382.
- Chen, Q., Zhong, F., Wen, J., McGillivray, D., & Quek, S.Y. 2013. Properties and stability of spray-dried and freeze-dried microcapsules co-encapsulated with fish oil, phytosterol esters, and limonene. *Drying Technology*, 31(6): 707-716
- Czerniak, A., Kubiak, P., Białas, W. & Jankowski, T. 2015. Improvement of oxidative stability of menhaden fish oil by microencapsulation within biocapsules formed of yeast cells. *Journal of Food Engineering*, 167:2-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.01.002>
- Dropulić, A. M., Zelenika, A., Pervan, I., Šimat, V., Skroza, D., & Mekinić, I. G. (2017). The effect of the addition of laurel extract and plant material on fish oil oxidative stability. In *10th International Scientific and Professional Conference "With Food to Health"*
- Drusch, S., Serfert, Y. & Schwarz, K. 2006. Microencapsulation of fish oil with n-octenylsuccinate-derivatised starch: flow properties and oxidative stability. *Eur. J. LipidSci. Technol.*, 108: 501-512.

- Efsa, 2009. Opinion of the scientific panel on dietetic products, nutrition and allergies on a request from the Commission related to labelling reference intake values for n – 3 and n – 6 polyunsaturated fatty acids. EFSA J, 1176: 1–11
- Encina, C., Márquez-Ruiz, G., Holgado, F., Giménez, B., Vergara, C., & Robert, P. (2018). Effect of spray-drying with organic solvents on the encapsulation, release and stability of fish oil. *Food chemistry*, 263, 283-291.
- Fao, 2016. The State of the World Fisheries and Aquaculture. <http://www.fao.org/3/a-i5692e.pdf>
- Farooqui, A.A. 2009. Fish Oil and Importance of Its Ingredients in Human Diet, (A.A. Farooqui editor). In Beneficial Effects of Fish Oil on Human Brain (pp. 1-45). Springer, US.
- Frankel, E.N. 2012. Lipid Oxidation, Second Edition, Published by Woodhead Publishing Limited, UK: 470 pp.
- Frankel, E.N., Huang, S. W., Prior, E., & Aeschbach, R. (1996). Evaluation of antioxidant activity of rosemary extracts, carnosol and carnosic acid in bulk vegetable oils and fish oil and their emulsions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72(2), 201-208.
- Gallego, M.G., Gordon, M.H., Segovia, F.J., Skowrya, M., & Almajano, M.P. (2013). Antioxidant properties of three aromatic herbs (rosemary, thyme and lavender) in oil-in-water emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(10), 1559-1568.
- Godfray, H.C.J., Beddington, J.R., Crute, I.R., Haddad, L., Lawrence, D., Muir, J.F., Pretty, J., Robinson, S., Thomas, S.M. And Toulmin, C. 2010. Food security: the challenge of feeding 9 billion people. *Science*, 327(5967): 812-818.
- Gözü, B.B. 2009. Doğal Antioksidanlardan Kekik ve Biberiyenin su Ürünlerinin Raf Ömrü Üzerine Etkisi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Doktora Semineri, Mersin, 30 sayfa.

- Heinzelmann, K. & Franke, K. 1999. Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 12: 223–229.
- Hermida, L.G., & Gallardo, G. 2015. Food Applications of Microencapsulated Omega-3 Oils. (L.M.C. Sagis Editor) In: *Microencapsulation and Microspheres for Food Applications*, Elsevier: 271-300.
- Hogan, S.A., O'riordan, E. D. & O'sullivan, M. 2003. Microencapsulation and oxidative stability of spray-dried fish oil emulsions. *Journal of Microencapsulation*, 20(5):675-688.
- Intarasirisawat, R., Benjakul, S., Vissessanguan, W., Maqsood, S., & Osako, K. (2015). Skipjack roe protein hydrolysate combined with tannic acid increases the stability of fish oil upon microencapsulation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(5):646-656.
- Jafari, S. M., Assadpoor, E., Bhandari, B., & He, Y. (2008). Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Research International*, 41(2), 172-183.
- Jeyakumari, A., Zynudheen, A. A., Parvathy, U., & Binsi, P. K. (2018). Impact of chitosan and oregano extract on the physicochemical properties of microencapsulated fish oil stored at different temperature. *International Journal of Food Properties*, 21(1), 942-955.
- Jónsdóttir, R., Bragadóttir, M. & Arnarson, G. 2005. Oxidatively Derived Volatile Compounds in Microencapsulated Fish Oil Monitored by Solid-phase Microextraction (SPME). *Journal of food science*, 70(7):c433-c440.
- Kaitaranta, J. K. (1992). Control of lipid oxidation in fish oil with various antioxidative compounds. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(8), 810-813. <https://doi.org/10.1007/BF02635921>

- Karim, F. T., Sarker, Z.M., Ghafoor, K., Al-Juhami, F.Y., Jalil, R.U., Awang, M.B., Amid, M., Hossain M.S & Abdul Khalil, H.P.S. 2015. Microencapsulation of fish oil using hydroxypropyl methylcellulose as a carrier material by spray drying. *Journal of Food Processing and Preservation*, 40(2):140-153. doi: 10.1111/jfpp.12591
- Katalinic, V., Milos, M., Kulisic, T., & Jukic, M. (2006). Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols. *Food chemistry*, 94(4), 550-557.
- Kaya, Y., & Turan, H. (2010). Comparison of protein, lipid and fatty acids composition of anchovy (*Engraulis encrasicolus* L. 1758) during the commercial catching season. *Journal of muscle foods*, 21(3), 474-483.
- Kaya, S., Bakkalbaşı, E., ve Cavidoğlu, I. (2017). Fındık, Zeytin ve Pamuk Yağlarında Peroksit Oluşum Kinetiği. *Akademik Gıda*, 15(1), 36-42.
- Klinkesorn, U., & Geraldine, P. L. 2012. Effect of temperature on lipid oxidation kinetics of tuna oil two-layers emulsion during storage. *Italian Journal of Food Science*, 24(SUPPL.), 22–25.
- Koç, M., Sakin Yılmaz, S. ve Kaymak Ertekin, F. 2010. Use of gelatin, pullulan, lactose and sucrose as coating material for microencapsulation of fish oil by freeze drying. *Akademik Gıda*, 8(4): 13-16.
- Kolanowski, W., Laufenberg, G., & Kunz, B., 2004. Fish oil stabilisation by microencapsulation with modified cellulose. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 55 (4): 333–343.
- Kolanowski, W., Jaworska, D. Weißbrodt, J. & Kunz, B. 2007. Sensory assessment of microencapsulated fish oil powder. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84: 37-45.
- Kwak, H.S. 2014. Nano-and Microencapsulation for Foods. John Wiley & Sons, UK, 409 pp.

- Labuza, T. P., & Berquist, S. 1983. Kinetics of Oxidation of Potato Chips under Constant Temperature and Sine Wave Temperature Conditions. *Journal of Food Science*, 48(3), 712–715. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1983.tb14881.x>
- Legako, J., & Dunford, N.T. 2010. Effect of spray nozzle design on fish oil–whey protein microcapsule properties. *Journal of food science*, 75(6):394-400
- Li, J., Solval, K. M., Alfaro, L., Zhang, J., Chotiko, A., Delgado, J.L.B., Chouljenko, A., Bankston, D., Bechtel, P.J. & Sathivel, S. 2015a. Effect of blueberry extract from blueberry pomace on the microencapsulated fish oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(2):199-206.
- Li, J., Xiong, S., Wang, F., Regenstein, J. M., & Liu, R. 2015b. Optimization of Microencapsulation of Fish Oil with Gum Arabic/Casein/Beta-Cyclodextrin Mixtures by Spray Drying. *Journal of food*
- Mis Solval, K., Bankston, J. D., Bechtel, P. J., & Sathivel, S. 2016. Physicochemical Properties of Microencapsulated ω -3 Salmon Oil with Egg White Powder. *Journal of food science*, 81(3).science, 80(7), C1445-C1452.
- Moomand, K., & Lim, L.-T. 2014. Oxidative stability of encapsulated fish oil in electrospun zein fibres. *Food Research International*, 62, 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.03.054>
- Morales-Medina, R., Tamm, F., Guadix, A.M., Guadix, E.M., & Drusch, S. 2016. Functional and antioxidant properties of hydrolysates of sardine (*S. pilchardus*) and horse mackerel (*T. mediterraneus*) for the microencapsulation of fish oil by spray-drying. *Food chemistry*, 194: 1208-1216.
- Nn, 2016. Fish Oil Standards. <https://www.nordicnaturals.com/images/pdfs/ChartTesting.pdf>
- Oehlenschläger, J., & Rehbein, H. 2009. Basic facts and figures, (Hartmut Rehbein, Jörg Oehlenschläger editors). *Fishery Products: Quality, Safety and Authenticity*. Blackwell, United Kingdom, 1-18.

- Olsen, S.F., Olsen, J., & Frische, G. 1990. Does fish consumption during pregnancy increase fetal growth? A study of the size of the newborn, placental weight and gestational age in relation to fish consumption during pregnancy. *International Journal of Epidemiology*, 19(4): 971-977.
- Özyurt, G., Şimşek, A., Etyemez, M., & Polat, A. (2013). Fatty acid composition and oxidative stability of fish oil products in Turkish retail market. *Journal of aquatic food product technology*, 22(3), 322-329.
- Pearson, A. M., Gray, J. I., Wolzak, A. M., & Horenstein, N. A. (1983). Safety implications of oxidized lipids in muscle foods. *Food Technology (USA)*.
- Pınstrup-Andersen, P. 2009. Food security: definition and measurement. *Food Security*, 1(1):5-7.
- Polavarapu, S., Oliver, C.M., Ajlouni, S. & Augustin, M.A. 2011. Physicochemical characterisation and oxidative stability of fish oil and fish oil–extra virgin olive oil microencapsulated by sugar beet pectin. *Food Chemistry*, 127(4):1694-1705.
- Pourashouri, P., Shabanpour, B., Razavi, S.H., Jafari, S.M., Shabani, A. & Aubourg, S.P. 2013. Oxidative stability of spray-dried microencapsulated fish oils with different wall materials. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 22(5): 449-459. doi: 10.1080/10498850.2012.738357
- Pourashouri, P., Shabanpour, B., Razavi, S. H., Jafari, S. M., Shabani, A., & Aubourg, S. P. (2014). Impact of wall materials on physicochemical properties of microencapsulated fish oil by spray drying. *Food and Bioprocess Technology*, 7(8), 2354-2365.
- Ramakrishnan, S. 2014. Encapsulation of omega-3 fatty acids by premix membrane emulsification (Doctoral dissertation, Universitat Rovira i Virgili).

- Ramakrishnan, S., Ferrando, M., Aceña-Muñoz, L., Mestres, M., De Lamo-Castellví, S. & Güell, C. 2014. Influence of emulsification technique and wall composition on physicochemical properties and oxidative stability of fish oil microcapsules produced by spray drying. *Food and Bioprocess Technology*, 7(7):1959-1972.
- Richter, C.K., Skulas-Ray, A.C. & Kris-Etherton, P.M. 2016. Recommended Intake of Fish and Fish Oils Worldwide. (S.K. Raatz and D.M. Bibus Editors). In *Fish and Fish Oil in Health and Disease Prevention* (pp. 27-48). Elsevier, US.
- Rustad, T. (2009). Lipid oxidation. In L.M. Nollet, F. Toldra (Eds.), *Handbook of seafood and seafood products analysis* (pp. 101-109). CRC Press.
- Sanders, T.A.B. 2000. Polyunsaturated fatty acids in the food chain in Europe. *Am. J. Clin. Nutr. Suppl.* 71: 176–178.
- Sathivel, S., Huang, J., & Prinyawiwatkul, W. 2008. Thermal properties and applications of the Arrhenius equation for evaluating viscosity and oxidation rates of unrefined pollock oil. *Journal of Food Engineering*, 84(2), 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.027>
- Shahidi, F., & Han, X.Q. 1993. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 33(6), 501-547.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. 2010. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4067-4079.
- Shen, Z., Augustin, M.A., Sanguansri, L., & Cheng, L.J. 2010. Oxidative stability of microencapsulated fish oil powders stabilized by blends of chitosan, modified starch, and glucose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(7): 4487-4493.
- Singleton, V.L., & Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158.

- Sobel, R., Versic, R., & Gaonkar, A.G. 2014. Introduction to microencapsulation and controlled delivery in foods. (A.G. Gaonkar, N. Vasisht, A.R. Khare, R. Sobel Editors.). In: Microencapsulation in the food industry: a practical implementation guide. Elsevier: 3-12.
- Solval, K.E.M. 2011. Spray Drying Technology for the Production and Processing of Microencapsulated Omega-3 Fish Oil With Egg Powder (Doctoral dissertation, Louisiana State University).
- Stark, A.H., Crawford, M. A., & Reifen, R. 2008. Update on alpha-linolenic acid. *Nutrition reviews*, 66(6), 326-332.
- Stringer, R., 2016. Food Security Global Overview, (Martin Caraher, John Coveney editors). Food Poverty and Insecurity: International Food Inequalities. Food Policy: Springer International Publishing, Switzerland, p.11-18.
- Tarladgis, B., Watts, B.M., & Yonathan, M., 1960. Distillation Method for the Determination of Malonaldehyde in Rancidty Food. J. American Oil Che. Soc., 37(1): 44-48.
- Tatar, F., Tunç, M. T., Dervisoglu, M., Cekmecelioglu, D. & Kahyaoglu, T. 2014. Evaluation of hemicellulose as a coating material with gum arabic for food microencapsulation. *Food Research International*, 57:168-175.
- Tirgar, M., Jinap, S., Zaidul, I. S. M. & Mirhosseini, H. 2015. Suitable coating material for microencapsulation of spray-dried fish oil. *Journal of food science and technology*, 52(7):4441-4449.
- Tuik 2018. Su Ürünleri 2017. Türkiye İstatistik Kurumu Haber Bülteni. Sayı: 27669. <http://www.tuik.gov.tr/HbPrint.do?id=27669>
- Turan, S. (2014). Effects of some plant extracts on the oxidative stability of canola oil and its purified triacylglycerols. *Journal of food quality*, 37(4), 247-258.
- Velasco, J., Holgado, F., Dobarganes, C. & Márquez-Ruiz, G. 2009. Antioxidant activity of added phenolic compounds in freeze-dried microencapsulated sunflower oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 86:445-452.

- Venugopal, V. 2008. Marine products for healthcare: functional and bioactive nutraceutical compounds from the ocean. CRC Press, Boca Raton, FL, 527 pp.
- Wan, Y., Bankston Jr, J. D., Bechtel, P. J. & Sathivel, S. 2011. Microencapsulation of menhaden fish oil containing soluble rice bran fiber using spray drying technology. *Journal of food science*, 76(4): 348-356
- Wang, R., Tian, Z. & Chen, L. 2011. A novel process for microencapsulation of fish oil with barley protein. *Food Research International*, 44: 2735–2741. doi: 10.1016/j.foodres.2011.06.013
- Wang, H., Liu, F., Yang, L., Zu, Y., Wang, H., Qu, S., & Zhang, Y. (2011). Oxidative stability of fish oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during long-term storage. *Food Chemistry*, 128(1), 93-99.
- Wu, Q., Zhang, T., Xue, Y., Xue, C., & Wang, Y. (2017). Preparation of alginate core-shell beads with different M/G ratios to improve the stability of fish oil. *LWT-Food Science and Technology*, 80, 304-310.
- Yagci, S., Yagci, E., & Gogus, F. (2012). Antioxidative effect of *Thymbra spicata* on oxidative stability of palm and corn oils. *International Journal of Food Properties*, 15(3), 656-664.
- Yu, F., Li, Z., Zhang, T., Wei, Y., Xue, Y., & Xue, C. (2017). Influence of encapsulation techniques on the structure, physical properties, and thermal stability of fish oil microcapsules by spray drying. *Journal of Food Process Engineering*, 40(6).
- Zhang, Y., Tan, C., Abbas, S., Eric, K., Xia, S. & Zhang, X. 2015. Modified SPI improves the emulsion properties and oxidative stability of fish oil microcapsules. *Food Hydrocolloids*, 51, 108-117.

Zungur Bastıoğlu, A., Koç, M., Yalçın, B., Kaymak Ertekin, F., & Ötleş, S. 2017. Storage characteristics of microencapsulated extra virgin olive oil powder: physical and chemical properties. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(3), 1210–1226. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9498-1>



ÖZGEÇMİŞ

29 Kasım 1980 tarihinde Kocaeli, Gölcük'te doğdu. İlköğretimini Çanakkale, orta öğretimini Gölcük ve lise öğrenimini Adapazarı'nda tamamladı. 1998 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2002 yılında lisans eğitimini tamamlayıp, aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2004 yılında Samsun Vezirköprü İlçe Tarım Müdürlüğü'ne Mühendis olarak atandı ve Gıda Denetçisi olarak göreve başladı. 2006 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2010 yılında Trabzon Su Ürünleri Merkez Araştırma Enstitüsü'ne atandı. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Avlama ve İşleme Teknolojisi A.B.D'nda doktora öğrenimine başladı. Evli ve 2 çocuk babasıdır.