

**KOAKSİYAL ELEKTROPÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE ÇÖREK OTU
YAĞININ NANOENKAPSÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF ATAY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
HAZİRAN - 2018**

**KOAKSİYAL ELEKTROPÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE ÇÖREK OTU
YAĞININ NANOENKAPSÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF ATAY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

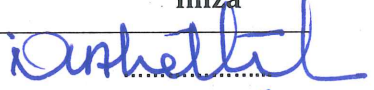
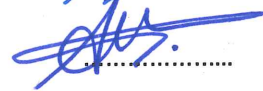
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. AYLİN ALTAN METE**

**MERSİN
HAZİRAN - 2018**

ONAY

Elif ATAY tarafından Doç. Dr. Aylin ALTAN METE danışmanlığında hazırlanan “Koaksiyal Elektropüskürtme Yöntemi ile Çörek Otu Yağının Nanoenkapsülasyonu” başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 19 Haziran 2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. İ. Nüzhet TÜRKER	
Üye	Doç. Dr. Zafer ERBAY	
Üye	Doç. Dr. Aylin ALTAN METE	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.02.2018 tarih ve 2018.30/1025 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Doç. Dr. Cahit BİLİM
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

19 Haziran 2018 /19 June 2018

Elif ATAY

ÖZET

KOAKSİYAL ELEKTROPÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE ÇÖREK OTU YAĞININ NANOENKAPSÜLASYONU

Son zamanlarda; gıdaların yapısını, dış görünüşünü, tadını, kokusunu olumsuz yönde etkilemeyen ve istenilen zamanda faaliyet gösterebilen enkapsüle maddelerinin kullanımına olan ilgi artmaktadır. Enkapsülasyon için yaygın olarak birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler yüksek sıcaklık kullanımı, kullanılan organik maddelerin enkapsüle edilmiş hassas bileşiğe zarar vermesi ve aynı zamanda kalıntı olarak kalan organik maddelerin toksik olması gibi dezavantajlara sahiptirler. Elektropüskürtme yöntemi bu dezavantajlara sahip olmayan ve yüksek enkapsülasyon verimli yeni bir teknolojidir. Çörek otu yağı sağlık üzerine faydalı etkileri olduğu bilinen ancak gıda endüstrisinde yeterince değerlendirilmeyen bir yağdır. Bu çalışmanın amacı, koaksiyal elektropüskürtme prosesi kullanılarak çörek otu yağının enkapsüle edilmesi ve depolama stabilitesinin belirlenmesidir. Bağımsız değişkenler olarak; kabuk çözelti konsantrasyonu (%14, 17, 20 (a/h)), voltaj (15, 16.5, 18 kV), toplayıcı ile iğne arasındaki mesafe (14, 15.5, 17 cm) ve çekirdek çözeltisi akış hızı (0.40, 0.55, 0.70 mL/sa) seçilmiştir. Çörek otu yağının yağ asitleri ve uçucu yağ bileşimi belirlenmiştir. Elektropüskürtme prosesi için hazırlanan çözeltilerin reolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen partiküllerin kimyasal yapıları, enkapsülasyon verimi ve 55 gün boyunca 25 ve 60°C'de depolama sonrasında oksidatif kararlılığı belirlenmiştir. Sonuçlar; voltaj, akış hızı ve kabuk çözelti konsantrasyonun parçacıkların morfolojisi ve kapsülleme etkinliği üzerindeki etkilerinin anlamlı olduğunu göstermiştir. Parçacıkların çapı 116.4 ile 257.1 nm aralığında değişmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarına göre küresel partiküller düşük konsantrasyon ve voltaj değerlerinde elde edilmiştir. Çekirdek çözelti akış hızının artması, iğne ucundan damlama miktarını artırmıştır. Enkapsüle edilmemiş yağdaki peroksit, p-anisidin ve totoks değerindeki artış; enkapsüle edilmiş numunelerdeki artışa göre hem 25°C'de hem de 60°C'de daha yüksek bulunmuştur. Enkapsüle edilmemiş 25°C'de depolanan yağın peroksit değerindeki artış 55 günün sonunda %726 olarak bulunmuştur. Fakat enkapsülasyon verimi yüksek olan numunenin 55 gün depolama sonrasında peroksit değerindeki artış %111'dir. Enkapsüle edilmemiş 25°C'de depolanan yağın peroksit değeri 55 günün sonunda 19.50 meq O₂/kg yağ iken, enkapsülasyon verimi yüksek olan numunenin 55 gün sonundaki peroksit değeri 4.52 meq O₂/kg yağ'dır. Elektropüskürtme yöntemi ile gerçekleştirilen enkapsülasyon işlemi, çörek otu yağının bozunmasını yavaşlatarak oksidatif kararlılığını artırmıştır. Sonuçlar, çörek otu yağının nano boyutta enkapsüle edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektropüskürtme, Çörek otu yağı, Nanoenkapsülasyon, Stabilité, Zein.

Danışman: Doç. Dr. Aylin ALTAN METE, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin Üniversitesi, Mersin.

ABSTRACT

NANOENCAPSULATION OF BLACK SEED OIL BY COAXIAL ELECTROSPRAYING

In recent years, there has been an increasing interest for using encapsulated materials that are not adversely affecting structure, appearance, taste and odor of food. There are many different methods commonly used for encapsulation. However, these methods have disadvantages such as high temperature, damaging of encapsulated materials during preparation step due to organic materials and toxicity of the residual organic materials. Electrospraying is a new technology with high encapsulation efficiency without these disadvantages. Black seed oil is known to have beneficial health effects but it is not used sufficiently in the food industry. The aim of this study was to encapsulate black seed oil using coaxial electrospraying process and to determine its storage stability. Concentration of shell solution (14, 17, 20% (a/h)), applied voltage (15, 16.5, 18 kV), distance between collector and needle (14-15.5-17 cm) and flow rate of core solution (0.40, 0.55, 0.70 mL/h) were selected as an independent variables. Fatty acids composition and essential oils of black seed oil were determined. The rheological properties of the solutions prepared for the electrospraying process were investigated. The chemical structures, encapsulation efficiency and oxidative stability for 55 days at 25 ve 60°C of particles were determined. Results showed that he effects of voltage, flow rate and concentration of shell solution on morphology and encapsulation efficiency of particles were significant. The diameter of particles was changed in the range of 116.4 to 257.1 nm. According to the SEM results, the spherical particles were obtained at low concentration and voltage values. Increasing the flow rate of the core solution increased the amount of dripping from the needle. The increase in peroxide, p-anisidine and totox values of non-encapsulated oil was found to be significant both at at 25 °C and 60 °C when compared to that of encapsulated samples. The increase in peroxide value of the oil stored at 25°C without encapsulation was found to be 726% after 55 days. However, the increase in peroxide value of the sample with high encapsulation efficiency was 111% after storage of 55 days. The peroxide value of oil sample without encapsulation was 19.50 meq O₂/kg oil, while peroxide value of encapsulated oil with high encapsulation efficiency was 4.52 meq O₂/kg oil after 55 days storage of both samples at 25°C. The encapsulation performed by electrospraying method increased the oxidative stability of black seed oil by slowing the degradation of the oil. Results showed that black seed oil could be encapsulated at the nanoscale.

Keywords: Electrospray, Black seed oil, Nanoencapsulation, Stability, Zein.

Advisor: Assoc. Prof. Aylin ALTAN METE, Department of Food Engineering, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

“Dünyada herşey için, medeniyet için, hayat için, başarı için en gerçek yol gösterici ilimdir, fendir” sözünden esinlenerek çıktığım bu yolda Ulu Önder Mustafa Kemal ATATÜRK’e sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımda dönüm noktası diyebileceğim kararlar verirken bana hep yol gösterici olan, pozitif enerjisiyle motive eden, bilgi birikimi ve tecrübelerini aktarmaktan mutluluk duyan, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca üzerimde emeği çok büyük olan kıymetli danışman hocam sayın Doç. Dr. Aylin ALTAN METE’ye saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimimi aldığım Mersin Üniversitesi’ne, üzerimdeki katkılarından dolayı Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ’e, Gıda Mühendisliği Bölümü değerli öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve bölüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Erasmus programı kapsamında bana laboratuvarlarının kapısını açarak 5 ay birlikte çalışma fırsatı sunan Dr. Amparo LÓPEZ-RUBIO ve ekip arkadaşlarına değerli deneyimlerini benimle paylaştıkları için ve her daim verdikleri destek ve motivasyondan dolayı çok teşekkür ederim. İspanya’da bulunduğum süre boyunca çalışmalarımızı birlikte yürüttüğümüz Tarım ve Gıda Teknolojisi Enstitüsü (IATA-CSIC)’ne ve Valensiya Politeknik Üniversitesi (UPV)’ne teşekkür ederim.

2017-2-TP2-2566 numaralı araştırma projesi ile tez çalışmamı destekleyen Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP)’ne ve Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Merkezi (MEİTAM)’ne teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca üzerimde emeği olan öğretmenlerime ve sevgi bağı kurduğum değerli arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Aynı ekipte olmaktan mutluluk duyduğum Sultan Damla BİLGİLİ, Özge ÖZMEN, Meryem YILMAZ ve Mine KARABULUT’a verdikleri desteklerden dolayı teşekkür ederim.

YL-101 nolu odayı sevgi dolu hale getiren kıymetli insanlar Güler ATASOY, Welat MİRAN, Rıdvan ASLAN, Musa KAYAR, Felat GÜLSERİN ve Mahir CİN’e her konudaki sonsuz destekleri, sevgileri ve katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana verdikleri sevgi, destek ve motivasyon için babaannem Yücel ATAY’a, dedem Yavuz ATAY’a, halam İpek OĞUZ’a, eniştem Namık OĞUZ’a ve kuzenim Yaren Zeynep OĞUZ’a sonsuz teşekkür ederim. Aramızdan çok erken ayrılışlar bile varlıklarını hep hissettiğim anneannem Reyhan DEMİR ve dedem Bekir DEMİR’e, üzerimdeki emeklerinden dolayı dayılarım Cihan DEMİR ve Ömer DEMİR’e, yengelerim Ülker DEMİR ve Züleyha DEMİR’e çok teşekkür ederim. Sevgili kuzenlerim Bora DEMİR, Harun DEMİR, Reyhan DEMİR, Deniz DEMİR, Bekir DEMİR ve Şevval DEMİR’e, geceleri bu tezi yazarken beni hiç yalnız bırakmayan, bilgisayarımın başında uyuklayan, ailemizin en tüylü üyesi, hepimizin göz bebeği sevgi yumağı kedisimiz Danef’e ve adlarını sayamadığım güzel ailemizin diğer bütün fertlerine bugünkü ben olmama katkı sağladıkları için teşekkür ederim.

Emeklerinin karşılığını asla ödeyemeyeceğim canım annem Canan ATAY ve canım babam Volkan ATAY’a bana dünyanın en kıymetli evladı olduğumu hissettirdikleri ve her konuda gösterdikleri sevgi ve sabır için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR VE SİMGELER	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Nanoteknoloji	3
2.1.1. Nanoteknolojinin Gıda Uygulaması	5
2.2. Enkapsülasyon	6
2.2.1. Gıdalarda Enkapsülasyon Uygulamaları	7
2.3. Enkapsülasyon Yöntemleri	8
2.4. Elektropüskürtme Yöntemi	9
2.5. Elektropüskürtme Prosesini Etkileyen Parametreler	12
2.5.1. Çözelti Özellikleri	13
2.5.1.1. Polimer Konsantrasyonu, Molekül Ağırlığı ve Viskozite	13
2.5.1.2. Yüzey Gerilimi	13
2.5.1.3. Elektriksel İletkenlik	14
2.5.2. Proses Parametreleri	14
2.5.2.1. Uygulanan Voltaj	14
2.5.2.2. Akış Hızı	15
2.5.2.3. İğne Ucu ile Toplayıcı Arasındaki Mesafe	15
2.5.2.4. Basınç	16
2.5.3. Ortam Parametreleri	16
2.5.3.1. Sıcaklık	16
2.5.3.2. Bağıl Nem	16
2.6. Kabuk Materyali	17
2.6.1. Zein	18
2.7. Çekirdek Materyali	19
2.7.1. Çörek Otu Yağı	19
2.8. Elektropüskürtme Yöntemi ile Yapılan Enkapsülasyon Çalışmaları	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Materyal	25
3.2. Materyal Özelliklerinin Belirlenmesi	25
3.2.1. Yağ Asitleri Bileşimi	25
3.2.2. Uçucu Yağ Bileşimi	26
3.3. Deney Tasarımı	26
3.4. Elektropüskürtme Prosesi için Çözeltilerin Hazırlanması	28
3.5. Çözelti Özelliklerinin Belirlenmesi	33
3.6. Elektropüskürtme Yöntemi	33
3.7. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	34

3.7.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)	34
3.7.2. Enkapsülasyon Verimi ve Yükleme Kapasitesinin Belirlenmesi	35
3.7.3. Lazer Taramalı Konfokal Mikroskop	35
3.7.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometreanalizi (FTIR)	36
3.7.5. Enkapsüle Edilmiş Çörek Otu Yağının Depolama Sonrasında Oksidatif Kararlılığının Belirlenmesi	36
3.7.5.1. Peroksit Değerinin Belirlenmesi	36
3.7.5.2. p-Anisidin Değerinin Belirlenmesi	37
3.7.5.3. Totoks Değerinin Belirlenmesi	37
3.8. İstatistiksel Analiz	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Çörek Otu Yağı	39
4.1.1. Yağ Asitleri Bileşimi	39
4.1.2. Uçucu Yağ Bileşimi	40
4.2. Polimer Çözeltilerinin Özellikleri	41
4.3. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	43
4.3.1. Morfolojik Analiz	43
4.3.2. Enkapsülasyon Verimi ve Yükleme Kapasitesi	52
4.3.3. Lazer Taramalı Konfokal Mikroskop Görüntüsü	58
4.3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrofotometre Analizi	59
4.3.5. Enkapsüle Edilmiş Çörek Otu Yağının Depolama Sonrasında Oksidatif Kararlılığı	63
4.3.5.1. Peroksit Değeri (PV)	63
4.3.5.2. p-Anisidin (p-AV) Değeri	65
4.3.5.3. Toplam Oksidasyon (Totoks) Değerinin Belirlenmesi	67
4.3.6. Enkapsüle Edilmiş Çörek Otu Yağının Depolama Sonrasında Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrofotometre Analizi	68
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	71
EKLER	83
ÖZGEÇMİŞ	87

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Enkapsülasyon yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları	8
Tablo 2.2. Elektropüskürtme prosesini etkileyen parametreler	12
Tablo 2.3. Gıda endüstrisinde kapsülleme için kullanılan kabuk materyalleri	17
Tablo 3.1. Elektropüskürtme yöntemi ile yapılacak deneyler için <i>box-behnken</i> tasarımı ile dört değişken ve üç düzeyde yapılan deney tasarımı	27
Tablo 3.2. <i>Box-Behnken</i> tasarımında kullanılan proses değişkenleri	28
Tablo 4.1. Çörek otu yağının yağ asitleri bileşimi	39
Tablo 4.2. Çörek otu yağının uçucu yağ bileşimi	400
Tablo 4.3. Polimer çözeltilerinin özellikleri	42
Tablo 4.4. Ortalama partikül çapı değişimi	444
Tablo 4.5. İkinci dereceden modelin ortalama partikül çapı verilerine uygulanması ile elde edilen ANOVA sonuçları	455
Tablo 4.6. İkinci dereceden modelin enkapsülasyon verimi verilerine uygulanması ile elde edilen ANOVA sonuçları	533
Tablo 4.7. İkinci dereceden modelin yükleme kapasitesi verilerine uygulanması ile elde edilen ANOVA sonuçları	556

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Değişik uzunluk ölçüleri	4
Şekil 2.2. Enkapsülasyon teknolojisinin şematik gösterimi	6
Şekil. 2.3. Elektropüskürtme sistemi ve Taylor konisi	10
Şekil 2.4. Koaksiyel elektropüskürtme işlemi sırasında tipik jetleme modları (a) damlama, (b) dengesiz jetleme, (c) koni-jet ve (d) çoklu jet	11
Şekil 2.5. Koaksiyel elektropüskürtme sisteminin deney düzeneği	12
Şekil 2.6. Voltajın artmasıyla püskürtme modlarının şematik gösterimi: damlama, mikro damlama, iç, konik jet, çoklu jet	15
Şekil 2.7. Mısır (a) ve mısır proteini zein (b)	18
Şekil 2.8. Çörek otu bitkisi (a) ve çörek otu yağı (b)	19
Şekil 2.9. Çörek otu yağındaki temel uçucu bileşiklerin kimyasal yapıları; a)timokinon, b)p-simen, c)limonen, d) α -tujen	20
Şekil 3.1. Kabuk ve çekirdek çözeltisinin hazırlanışı	29
Şekil 3.2. Elektropüskürtme yöntemi ile sabit saf zein çekirdek çözeltisi (%10) ve farklı konsantrasyonlarda zein kabuk çözeltisi kullanılarak elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüsü: a)%14, b)%17, c)%20 zein	30
Şekil 3.3. Elektropüskürtme yöntemi ile sabit çekirdek çözeltisi (%10 zein ve %10 peynir altı suyu tozu) ve farklı konsantrasyonlarda zein kabuk çözeltisi kullanılarak elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüsü: a)%14, b)%17, c)%20	31
Şekil 3.4. Elektropüskürtme yöntemi ile sabit çekirdek çözeltisi (%10 zein, %10 peynir altı suyu tozu ve %5 (h/h) tween 80) ve farklı konsantrasyonlarda zein kabuk çözeltisi kullanılarak elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüsü: a)%14, b)%17, c)%20	32
Şekil 3.5. Koaksiyel elektropüskürtme sistemi	34
Şekil 4.1. Koaksiyel elektropüskürtme yönteminde kullanılan kabuk ve çekirdek çözeltilerinin akış eğrileri	41
Şekil 4.2. Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun, 15.5 cm mesafe ve 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında ortalama partikül çapına etkisinin tepki yüzey grafiği	466
Şekil 4.3. Akış hızı ve kabuk çözelti konsantrasyonunun, 15.5 cm mesafe ve 16.5 kV voltajda ortalama partikül çapına etkisinin tepki yüzey grafiği	477
Şekil 4.4. Elektropüskürtme yöntemiyle 16.5 kV voltaj, 14 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı konsantrasyondaki kabuk çözeltisiyle elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)%14 zein, b)%20 zein	488
Şekil 4.5. Elektropüskürtme yöntemiyle 15.5 cm mesafe, %14 zein konsantrasyonu, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı voltajlarda elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)15 kV, b)18 kV	49
Şekil 4.6. Elektropüskürtme yöntemiyle 15.5 cm mesafe, %14 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj ve farklı çekirdek çözelti akış hızlarında elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları; a)0.40 mL/sa, b)0.70 mL/sa	500
Şekil 4.7. Elektropüskürtme yöntemiyle 15 kV voltaj, %17 zein konsantrasyonu, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı mesafelerde elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)14 cm, b)17 cm	511
Şekil 4.8. Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel ve homojen morfolojiye sahip partikülün toz görüntüsü	522
Şekil 4.9. Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun, 15.5 cm mesafe ve 0.55 mL/sa akış hızında enkapsülasyon verimi üzerine etkisinin tepki yüzey grafiği	54
Şekil 4.10. Akış hızı ve voltajın, 15.5 cm mesafe ve %17 kabuk çözelti konsantrasyonunda enkapsülasyon verimi üzerine etkisinin tepki yüzey grafiği	55
Şekil 4.11. Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun, 15.5 cm mesafe ve 0.55 mL/sa akış hızında yükleme kapasitesi üzerine etkisinin tepki yüzey grafiği	57

Şekil 4.12. Akış hızı ve voltajın, 15.5 cm mesafe ve %17 kabuk çözelti konsantrasyonunda yükleme kapasitesi üzerine etkisinin tepki yüzey grafiği	58
Şekil 4.13. Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel ve homojen morfolojiye sahip partikülün konfokal görüntüsü	59
Şekil 4.14. Çörek otu yağı ve çörek otu yağı içermeyen farklı konsantrasyonlardaki saf zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları; a)çörek otu yağ, b)%14 saf zein, c)%17 saf zein, d)%20 saf zein	60
Şekil 4.15. FTIR spektrumları; a)çörek otu yağ, b)%14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel ve homojen morfolojiye sahip partikül, c)%20 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel olmayan morfolojiye sahip partikül	61
Şekil 4.16. Farklı çörek otu yağı hızları kullanılarak %14 konsantrasyondaki zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları; a)çörek otu yağ, b)%14 saf zein c)0.40 ml/sa, d)0.55 ml/sa, e)0.70 ml/sa	62
Şekil 4.17. Farklı çörek otu yağı hızları kullanılarak %17 konsantrasyondaki zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları; a)çörek otu yağ, b)%17 saf zein c)0.40 mL/sa, d)0.55 mL/sa, e)0.70 mL/sa	62
Şekil 4.18. Farklı çörek otu yağı hızları kullanılarak %20 konsantrasyondaki zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları; a)çörek otu yağ, b)%20 saf zein c)0.40 mL/sa, d)0.55 mL/sa, e)0.70 mL/sa	63
Şekil 4.19. Çörek otu yağı yüklü enkapsüle partikül numunelerinde ve çörek otu yağında depolama sonrasında peroksit değeri değişimi	65
Şekil 4.20. Çörek otu yağı yüklü enkapsüle partikül numunelerinde ve çörek otu yağında depolama sonrasında p-Anisidin (p-Av) değeri değişimi	66
Şekil 4.21. Çörek otu yağı yüklü enkapsüle partikül numunelerinde ve çörek otu yağında depolama sonrasında totoks değeri değişimi	68
Şekil 4.22. Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel, homojen morfolojiye sahip ve enkapsülasyon verimi yüksek olan partikülün FTIR spektrumları; a)0. gündeki partikül b)25 °C'de 55 gün depolanan partikül, c)60 °C'de 55 gün depolanan partikül	69
Şekil 4.23. Elektropüskürtme yöntemiyle %20 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel olmayan, bozuk morfolojiye sahip ve enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün FTIR spektrumları; a)0. gündeki partikül b)25 °C'de 55 gün depolanan partikül, c)60 °C'de 55 gün depolanan partikül	69

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
ANOVA	Tek yönlü varyans analizi
AOCS	American Oil Chemists' Society
CV	Varyasyon katsayısı (%)
FE-SEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
<i>F</i> -değeri	Beklenen ve gözlenen değerlerin uyumu
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre analizi
GC	Gaz kromatografisi
GC-MS	Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
a/h	Ağırlık/hacim
h/h	Hacim/hacim
μL	Mikrolitre
M	Molarite
N	Normalite
°C	Santigrat derece
IDF	International Dairy Federation
σ	Kayma gerilimi
K	Kıvam katsayısı
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
n	Akış davranış indeksi
PAS	Peynir altı suyu tozu
μS/cm	Milisiemens/santimetre
PV	Peroksit değeri
p-AV	p-Anisidin değeri
<i>p</i> -değeri	Olasılık değeri
R ²	Belirlilik katsayısı
R ² _{adj}	Düzeltilmiş belirlilik katsayısı

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji çağımızın önemli araştırma alanlarından biri olarak son zamanlardaki hızlı gelişimini önümüzdeki dönemde de sürdürecektir. Nano boyutta materyallerin davranışları, diğer büyük kütsel materyallerle karşılaştırıldığında çok daha fazla yeni ve gelişmiş özellikler ortaya çıkarmaktadır. Nanoteknolojik çalışmalar tekstil, elektronik, bilgisayar ve ilaç sanayinde yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Gıda alanındaki çalışmaların ise önümüzdeki dönemde hız kazanacağı öngörülmektedir. Nanoteknolojinin gıda uygulamaları; fonksiyonel özellikteki yeni gıda ürünlerinin geliştirilmesi, aktif bileşenlerin kontrollü salımının gerçekleştirilmesi, gıda paketlenme malzemelerinin geliştirilmesiyle birlikte gıdaların raf ömrünün uzatılması ve gıdalardaki patojen organizmaların tesbit edilmesidir.

Günümüzde tüketicilerin değişen yaşam biçimleri ve sağlıklı beslenme konusunda bilinçlenmeleri, sağlıklı ve besleyici olarak kabul edilen gıdalara olan talebi önemli düzeyde etkilemiştir. Gıda maddeleri yalnızca besin kaynağı olarak değil, tüketicinin sağlığına katkı sağlayan maddeler olarak da düşünülmektedir [1]. Gıdaların fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal özelliklerini korumakla birlikte gıdanın dış görünüşüne, tadına, yapısına ve kokusuna olumsuz şekilde etki etmeyecek özellikteki maddelerin kullanımına olan ilgi artmaktadır [2]. Gıda katkı maddeleri en temel kapsamlarıyla; tek başlarına gıda olarak tüketilmeyen, teknolojik bir amaç doğrultusunda üretim, hazırlama, ambalajlama, taşıma veya depolama aşamalarında gıdaya bilinçli olarak eklenen bileşenlerdir. Gıdalara dahil edilmelerindeki temel hedef; gıdaların tat, koku, görünüş, yapı ve diğer özelliklerini korumak, raf ömrü ile birlikte biyoyararlılığını arttırmak ve kalitesini uzun süre muhafaza etmesini sağlamaktır. En başta amaç tüketici sağlığını olumlu yönde etkilemek olduğundan yapay katkı maddeleri çok fazla tercih edilmemektedir. Son yıllarda doğal kaynaklı ve toksik etkisi olmadığı bilinen katkı maddelerine daha çok eğilim vardır [3]. Gıdalara eklenen katkı maddelerinin istenilen zamanda ve etkide faaliyet göstermesi beklenmektedir. Gıda katkı maddelerinin kontrollü bir şekilde muhafaza edilmesini sağlayan teknolojilerden biri enkapsülasyon teknolojisidir. Enkapsülasyon teknolojisi sayesinde aktif madde istenilen zamanda faaliyet gösterebilmektedir. Enkapsülasyon gıda bileşenlerinin korunması, kapsülasyonu ve stabilizasyonu için kullanılan önemli bir teknolojidir. Mikro/nano enkapsülasyon sayesinde belirlenen aktif bileşenin etkili ve kontrollü dağılımı sağlanmaktadır.

Nanoenkapsülasyon, 100 nm ve daha küçük boyuttaki yapıların enkapsüle edilmesidir. Bu ölçekteki yapıların diğer materyallerden farklı ve yeni fonksiyonel özelliklere sahip olduğunun tespit edilmesi nanoteknolojiye olan ilginin ve bu alanda gerçekleştirilen çalışmaların artmasını sağlamıştır [4]. Nanoenkapsülasyon için birçok farklı yöntem olmasına rağmen elektrohidrokinamik proseslerden olan elektropüskürtme yöntemi basit, kurulumu

ucuz ve etkili yöntemdir [5]. Basit ve çok yönlü bir metot olan elektropüskürtme yöntemi ile mikron, mikron altı ve nano seviyede partiküllerin ısıtılma tabii tutulmadan üretilmesi mümkündür.

Yapılan bu çalışma ile elektropüskürtme yöntemi kullanılarak protein bazlı zein ile çörek otu yağının enkapsülasyonu sağlanmıştır. Doymamış yağ asitlerince zengin ve antioksidan özellik gösteren birçok bileşimi bünyesinde bulunduran çörek otu yağının enkapsüle edilmesiyle birçok gıda formülasyonunda yer alması sağlanabilecektir. Ayrıca ürünün raf ömrünü artıracak ve ürüne yaygın kullanım alanı sağlayacak düşünölmektedir. Elde edilen çörek otu yağı yüklü partiküllerin kimyasal yapıları, enkapsülasyon verimi ve depolama sonrasında oksidatif kararlılığı incelenmiştir. Proses parametreleri (akış hızı, voltaj ve mesafe) ve çözelti özelliklerinin (kabuk çözelti konsantrasyonu) partiküllerin morfolojisi üzerine etkisi belirlenmiştir.

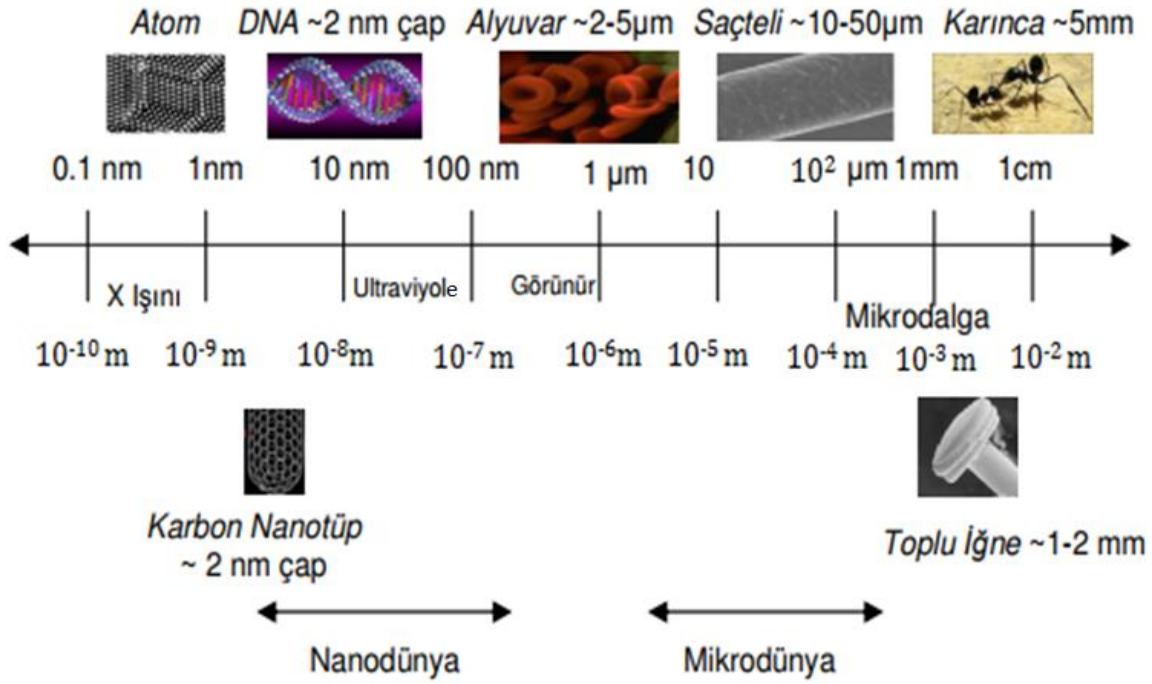
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Nanoteknoloji

Tarihte yapılan önemli buluşlar, kişilerin çabaları ve tesadüfi şekilde gerçekleşen olaylar sonucunda ortaya çıkmıştır. Teknolojideki gerçekleşen gelişmeler ise üniversiteler ile akademiler tarafından yürütülen bilimsel çalışmalar ile olmuştur ve geçmişin tüm bilgi birikiminin bir ürünüdür. Teknolojinin gelişmesinde icatlar ve gereksinimlerin yanı sıra merak ve yüksek hayal gücü de büyük rol oynamıştır. İnsanlar tarafından geliştirilen her yeni teknoloji, kendisinden önceki teknolojilerin öneminin ve etkisinin azalmasına neden olmuştur [6,7].

Yirmi birinci yüzyılda ülkeler arasındaki rekabeti ve teknolojik farklılığı çok daha fazla artıracak olan yeni bir teknoloji keşfedilmiştir. Nanoteknoloji diye adlandırılan bu teknoloji, nano boyuttaki atom ve moleküllerin kullanılması ile teknolojik ürünlere yeni özellikler kazandırmaktadır. Nanoteknoloji terimi hayatımıza yaklaşık olarak son on yılda girse de, dünyada bu konu ile ilgili yapılan çalışmaların temeli 1950'li yıllara dayanmaktadır. Nanoteknolojinin başlangıcı Nobel Fizik ödülünü 1965 yılında alan Amerikalı fizikçi Richard Feynman'ın 1959'da ortaya attığı bir durumdur. Bir konferansta Feynman "Aşağıda daha çok yer var" (There is plenty of room at the bottom) adında bir konuşma yaparak dikkatleri nano boyutlara çekmiştir. Feynman'ın ön gördüğü düşünceler; 1980-1990'larda farklı özelliklerdeki atomik kuvvet mikroskobunun geliştirilmesi ile hızlanmıştır. Malzeme biliminde, kuantum mekaniğinde ve mikroskoplardaki son dönemdeki gelişmeler nanoteknolojinin ilerlemesine ivme kazandırmıştır. Yirmi birinci yüzyılın sonlarına kadar dünyada nanoteknoloji rüzgarlarının eseceği düşünülmektedir [7, 8].

Nanoteknoloji yunanca kelimelerden cüce anlamına gelen "nano" ve "teknologia" sözcüklerinin birleşiminden meydana gelmektedir. Nano sözcük anlamı olarak fiziki bir boyutun bir milyarda biri anlamına gelmektedir. 1 nm kavramı ise 5-6 atomun bir araya gelmesiyle meydana gelen bir büyüklüğe denktir. Nano yapılar incelendiğinde ortalama 10 ile 1000 kadar atomu kapsayan atom topluluklarından meydana geldikleri görülmüştür [7]. Boyutlarının bir avantajı olarak nanoteknolojik malzemeler, kendilerinden daha büyük diğer malzemelerden çok daha farklı özelliklere sahiptirler. Sahip oldukları bu özelliklerden bazıları; fiziksel dayanıklılık, elektriksel iletkenlik ve kimyasal reaktivitedir [9]. Nanoteknolojik malzemelerin büyüklüğünün daha ıyanlaşılması için Şekil 2.1'de bazı uzunluk ölçüleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Değişik uzunluk ölçüleri [10]

Nanoteknolojinin hedefleri;

- Nanometre boyutundaki malzemelerin analiz edilmesi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi,
- Nano hassasiyetli aletlerin geliştirilmesi,
- Yeni nano ölçekli fonksiyonel materyallerin üretilmesi,
- Nanoskopik ve mikroskopik dünya arasındaki bağın kurulmasıdır [11].

Nanoteknolojinin avantajları;

- Daha az maliyetle, daha fazla üretim yapılmaktadır.
- Enerji kaynaklarından yapılan tasarruf ile enerji maliyetlerini düşürmektedir.
- Üretim sürelerini kısaltarak; zaman ve maliyet kaybını önlemekte ve rekabet gücünü artırmaktadır.
- Ülkeler arasındaki teknolojik yarışta geri kalınmamasını ve yaşam kalitesinin yükselmesini sağlamaktadır.
- Ürün kalitesini ve dayanıklılığını artırmaktadır.
- Ulusal gelir düzeyinin yükselmesine önemli katkı sağlamaktadır [7].

Nanoteknolojinin avantajlarının yanı sıra oluşturacağı tehlikeler de büyük öneme sahiptir. ABD’de Sorumlu Nanoteknoloji Merkezi nanoteknolojinin yaratacağı riskleri;

- Ürünlerin ucuz ve fazla miktarda olmasının bir sonucu olarak meydana gelen ekonomik zararlar,
- Fiyatların abartılmasından dolayı gerçekleşen ekonomik kriz,
- Suçluların ve teröristlerin kullanımlarından kaynaklanan kişisel tehditler,
- Yeni ürünlerin sonucunda ortaya çıkan yeni hayat tarzlarından kaynaklanan sosyal sıkıntılar,
- Kontrolsüz silahlanma çabaları,
- Kontrolsüzce kullanılan ürünlerden dolayı meydana gelen çevresel sorunlar,
- Serbestce kendi kendisinin kopyasını oluşturabilen sistemler,
- Nanoteknolojik çalışmaların karaborsaya düşmesi,
- Mevcut nanoteknolojik çalışmaların karşısında rekabet amaçlı gelişen nanoteknolojik çalışmalar olarak sıralamıştır [7,12].

2.1.1. Nanoteknolojinin Gıda Uygulaması

Tıp, matematik, fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, ziraat, gıda ve materyal bilimlerinin multidisipliner çalışmaları sonucunda nanoteknoloji gelişmekte ve ilerleyebilmektedir [13]. Gıda uygulamalarında gıda güvenliğinin sağlanması, enzimatik ve bakteriyel bozulmanın önlenmesi için farklı, kolay ve kullanışlı muhafaza ve ambalaj tekniklerine ilgi artmaktadır. Değişen dünyada bu konudaki önemli gelişmelerden biri de nanoteknolojidir.

Nanoteknolojinin gıda alanında uygulamaları;

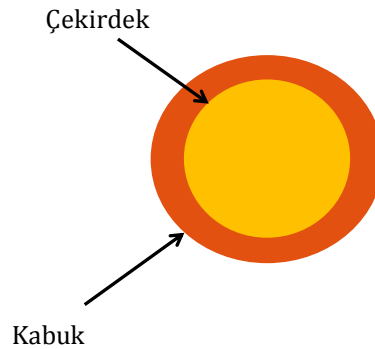
- Aktif bileşenlerin enkapsülasyonu,
- Gıdalara aroma, renk, doku, kıvam, besin öğeleri eklenmesi ile duyuusal ve teknolojik özellikleri geliştirilmiş yeni fonksiyonel gıdaların üretilmesi,
- Mekanik, antimikrobiyal ve bariyer özellikleri geliştirilmiş gıda ambalajlama materyallerinin elde edilmesi,
- Taşıma esnasında ve depolama sürecinde gıdanın durumunun izlenilmesini sağlayan nanosensörlerin geliştirilmesidir.

2.2. Enkapsülasyon

Enkapsülasyon tarihi yıllar öncesine dayanmakta ve 1932 yılında bir İngiliz şirketin püskürterek kurutma tekniği kullanarak enkapsüle ürünler üretmesiyle başlamaktadır. Daha sonra Green ve Scheicer'ın 1955'de koaservasyon yöntemi ile basınca duyarlı karbonsuz kopya kağıdı üretmesiyle devam etmektedir [14]. Nanoteknoloji ve nanoenkapsülasyona olan ilgi ise gittikçe artmaktadır. Günümüz dünyasında kimya, gıda, kozmetik ve farmokoloji gibi birçok farklı alanda enkapsülasyon teknolojisi kullanılmaktadır [15,16,17]. Son dönemde fonksiyonel gıdalara olan ilginin gün geçtikçe artması sonucunda enkapsülasyon teknolojisinin gıda endüstrisinde kullanılması çok daha önemli hale gelmiştir [17,18].

Enkapsülasyon, bir maddenin başka bir madde ile kaplanması, hapsedilmesi veya kapsüllenmesi olarak açıklanmaktadır [19]. Enkapsülasyon ile katı partiküller, sıvı damlacıklar veya gaz bileşenlerden oluşan çekirdek damlası bir kabukla sarılmaktadır. Bir kabuk tarafından sarılan madde “aktif madde, çekirdek, dolgu, iç faz”, kaplama işlemi için kullanılan madde ise “enkapsülant, duvar, kabuk ve ya kaplama materyali, membran” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.2).

Makroenkapsülasyon 5000 μm 'den büyük maddelerin enkapsülasyonu, mikroenkapsülasyon 0.2-5000 μm arası maddelerin enkapsülasyonu, nanoenkapsülasyon ise 0.2 μm (200 nm)'den küçük maddelerin enkapsülasyonu olarak bilinmektedir [3].



Şekil 2.2. Enkapsülasyon teknolojisini şematik gösterimi

Çekirdek materyali kabuk tarafından kaplanarak serbest kalması engellenmekte ve stabilizasyonu sağlanmaktadır. Enkapsülasyon sayesinde çekirdek materyali korunmakta, kontrollü salımı gerçekleşmekte, doğru yerde ve doğru zamanda çalışması sağlanmakta, buharlaşarak kaybolması önlenmekte ve istenmeyen lezzet özellikleri maskelenmektedir. Depolama esnasında tat ve koku maddelerinin kayıpları önlenerek, aroma ve uçucu bileşiklerin oksidatif bozulması engellenmektedir. Fonksiyonel gıda maddelerinin hedef merkezlere

ulaşımını sağlayan akıllı salım sistemlerinde kullanılan nispeten yeni bir teknolojidir. Enkapsülasyon teknolojisi gıdaların raf ömrünün uzatılmasını sağlamak, sindirilebilirliğini geliştirmek, besin değerini yükseltmek ve olgunlaşma zamanını azaltmak gibi birçok farklı amaçla kullanılmaktadır.

2.2.1. Gıdalarda Enkapsülasyon Uygulamaları

Oksijen, sıcaklık, ışık ve nem gibi çevre koşullarından olumsuz yönde etkilenen bileşenlerin enkapsüle edilerek raf ömürlerinin uzatılması enkapsülasyon teknolojinin gıda endüstrisinde uygulanmasının en büyük sebeplerindendir. Enkapsülasyon sayesinde tat, koku ve aroma gibi özelliklerin dışarıya salım hızı azaltılmaktadır. Enkapsüle edilecek olan aktif bileşiğin reaksiyona girme ihtimali azaltılarak degradasyondan korunmaktadır. Aynı karışım içerisinde birbirleri ile reaksiyona girme ihtimali olan bileşiklerin ayrılması sağlanabilmektedir. Aktif materyalin fonksiyonelliğinin korunması için; enkapsülasyon uygun iyi bir yöntemdir [20].

Enkapsülasyonun gıda alanındaki uygulamaları;

- Aktif bileşiğin oksidasyondan korunması,
- Enkapsüle edilmiş besinlerin kontrollü salımı,
- Tadın maskelenmesi,
- Gaz bariyeri olan ve mekanik özellikleri gelişmiş ambalaj malzemelerinin üretilmesi,
- Aktif paketleme sistemleriyle gıdaların raf ömrünün uzatılması,
- Nanokatkıların geliştirilmesi,
- Antibakteriyal özelliğe sahip ambalajların üretilmesi,
- Nakliye esnasında gıdaların durumunun izlenmesidir [21].

Enkapsülasyon yönteminde kullanılan kaplama materyallerinin doğal ve biyobozunur olması, gıdayı dış etmenlerden koruması, kaplanan aktif madde ile reaksiyona girmemesi ve gıdada kullanıma uygun olması önemlidir.

Gıda sanayinde kaplama materyali olarak çoğunlukla polisakkaritler (gam arabik, pektin, nişasta, kitosan, ksantan, dekstran ve türevleri), proteinler (kazein, gluten, jelatin ve türevleri) ve lipidler (gliserin, yağ asitleri ve türevleri) kullanılmaktadır. Kaplama materyalinin seçiminde sağlığın yanı sıra maliyet de önemli bir faktördür.

Enkapsülasyon uygulamalarında kullanılan aktif bileşikler ise daha çok esansiyel yağlar, probiyotikler, prebiyotikler, mineraller, vitaminler, proteinler, organik asitler, enzimler, tatlandırıcılar, aromalar, antioksidanlar ve yağ asitleridir.

2.3. Enkapsülasyon Yöntemleri

Püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, ekstrüzyon, koaservasyon ve elektrohidrokinamik (elektroegirme ve elektropüskürtme yöntemi) yöntemler enkapsülasyon için kullanılan yöntemlerdir. Tablo 2.1’de enkapsülasyon yöntemleri birbirleriyle bazı özellikleri bakımından karşılaştırılmıştır. Püskürterek kurutma yöntemi, aktif materyalin emülsiyon ve dispersiyon ile homojenize edildikten sonra, homojen kitlenin püskürmeli kurutucuya verilerek suyun buharlaştırılması ve numunenin kurutulmasına dayanmaktadır. Liyofilizasyon olarak da bilinen dondurarak kurutma yönteminde ürün -90 ile -40 °C arasındaki düşük sıcaklıklarda dondurulmakta ve meydana gelen buz kristalleri süblimasyonla üründen uzaklaştırılmaktadır. Ekstrüzyon yöntemi uçucu ve stabil olmayan tat ve aroma bileşenlerinin, camsı karbonhidrat matriksi içerisinde enkapsüle edilmesi esasına dayanmaktadır. Koaservasyon metodu sıvı fazın polimerik çözeltisinden ayrılan kaplama fazının, çekirdek materyalini homojen bir tabaka halinde sarması esasına dayanmaktadır [3]. Elektrohidrokinamik yöntemler elektropüskürtme ve elektroegirme yöntemleridir. Sıcaklık içermeyen bu prosesler ısıya duyarlı maddelerin enkapsülasyonu için kullanılmaktadır.

Tablo 2.1. Enkapsülasyon yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları [3,13,20]

Özellik	Püskürterek kurutma	Dondurarak kurutma	Ekstrüzyon	Koaservasyon	Elektro hidrokinamik yöntemler
Maliyet	Ucuz	Pahalı	Ucuz	Pahalı	Ucuz
Sıcaklık	Var	Yok	Yok	Yok	Yok
Kapsülleme	Basit	Basit	Basit	Zor	Basit
Kaplama materyalinin farklılığı	Çok	Çok	Az	Çok	Çok
Şekil ve genişlik	Üniform/ Küçük	Üniform Değil/ Küçük	Üniform/ Büyük	Üniform/ Büyük	Üniform/ Küçük
Canlı mikro organizma kalması	Sıcaklığa bağlı	Yalnızca psikrofilik olanlar	Yüksek	Yüksek	Yüksek

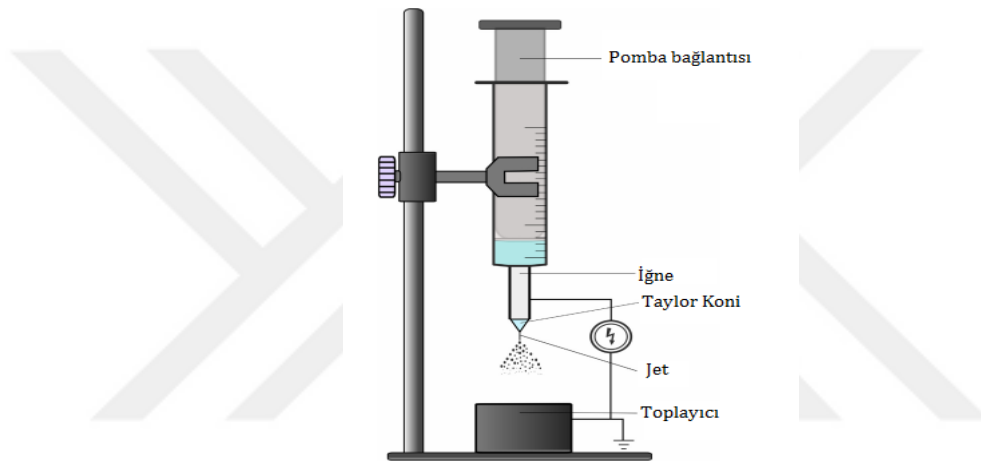
2.4. Elektropüskürtme Yöntemi

Elektrohidrodinamik yöntemlerin temeli 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in elektro manyetizmanın sıvı malzemelerdeki etkisini fark etmesiyle ortaya çıkmıştır. Bir su damlasının elektriksel olarak belli bir mesafede kuru bir yüzeyden koni şeklinde çekildiğini gözlemlemiştir. Lord Rayleigh, 1882'de yalıtılmış yüklü bir damlacığın üzerinde iki kuvvetin etkili olduğuna karar vermiştir. Bunlardan biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvvetidir. Elektrik kuvveti yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise yüklü damlacık iğne ucundan jetlere ayrılarak akmaya başlamaktadır. Zeleny ise 1915 yılında yüklü damlacığın jete geçiş durumunu incelemiştir ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir. Moleküler ağırlığı düşük sıvı kullandığında jetten püskürtme olayını gözlemlemiştir. Yüksek yüzey gerilimine sahip olan sıvıların damlacık konumundan jete geçebilmesi için daha yüksek gerilime ihtiyaç duyduğuna karar vermiştir. Püskürtmenin çözücünün yapısı, yüksek voltaj ve boru ucundaki sıvı basıncının bir fonksiyonu olduğunu belirlemiştir. Tarihteki bu çalışmalar elektroegirme ve elektropüskürtme yöntemlerinin başladığı noktadır [22,23,24,25].

Elektroegirme ve elektropüskürtme yöntemleri kardeş teknolojiler olarak bilinmektedir. Elektropüskürtme, elektriksel kuvvetler aracılığıyla sıvıların atomizasyonunun gerçekleştirildiği bir yöntemdir. Elektroegirme ve elektropüskürtme yöntemleri arasındaki fark kullanılan polimer çözeltisinin viskozitesi ve konsantrasyonuna dayanmaktadır [26]. Çözelti konsantrasyonu yüksek olduğu zaman Taylor konisi olarak çıkan polimer jetistabilize olup uzayarak lif oluşturmaktadır. Çözelti konsantrasyonu düşük olduğunda ise jet stabilize olmayıp ince damlacıklar oluşmaktadır [27]. Elektropüskürtme yönteminde, yüksek elektrik potansiyeli altında tutulan kapiler püskürtücüden dışarıya akan sıvının elektrik alan tarafından itilerek çok ince damlacıklar halinde dağılması sağlanmaktadır. Voltaj uygulandığında püskürtücü ucundaki yarı-küre şeklindeki sıvı koni şeklini almaktadır. Voltajın artırılmasıyla oluşan koni destabilize olmakta ve elektrik alan maksimum olduğunda sıvının yüklü damlacıklar halinde dağılması sağlanmaktadır. Yüksek derecede yüklenmiş damlacıklar, karşı tarafta bulunan elektroda doğru elektriksel alan boyunca hareket ederken çözücü buharlaşmakta ve damlacıklar küçülmesi sonucunda parçalanma gerçekleşmektedir. Katılaşıp partiküller toplama plakası üzerinde toplanmaktadır [28, 29].

Elektropüskürtme yöntemi çok farklı polimer çözeltileri kullanılarak nanopartikül üretilmesinde kullanılan; kurulumu kolay, basit ve ucuz bir yöntemdir. Elektropüskürtme yöntemi; diğer enkapsülasyon tekniklerine göre avantajlarından dolayı son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Elektropüskürtme düzeneğinin aktif bir şekilde çalışmasında ve enkapsülasyon sağlanmasında kullanılan çözeltilerin reolojik özelliklerinin etkisi büyüktür.

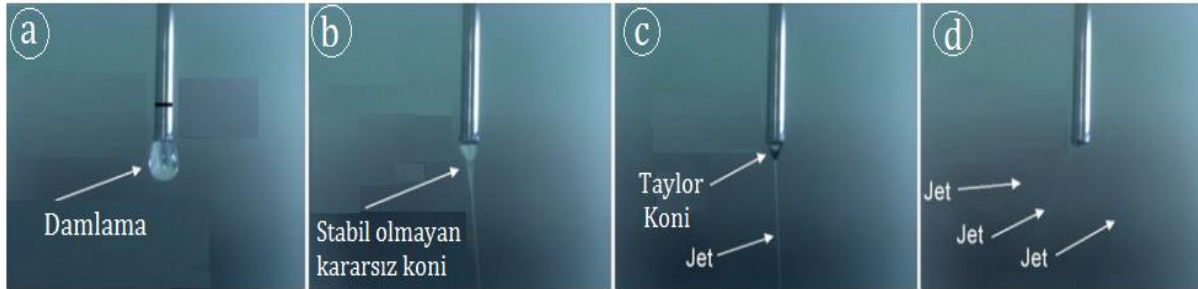
Temel elektropüskürtme düzeneği genel olarak yüksek voltaj güç kaynağı, besleme ünitesi ve topraklanmış bir toplayıcıdan oluşmaktadır (Şekil 2.3) [30]. Enkapsüle edilmiş nanopartiküllerin elde edilmesinde tek iğne (blend) ve çift iğne (koaksiyal) elektropüskürtme yöntemi kullanılmaktadır. Elektropüskürtme sistemi Şekil 2.3’de gösterildiği gibi dikey pozisyonda olabileceği gibi yatay pozisyonda da olmaktadır.



Şekil. 2.3. Elektropüskürtme sistemi ve Taylor konisi [31]

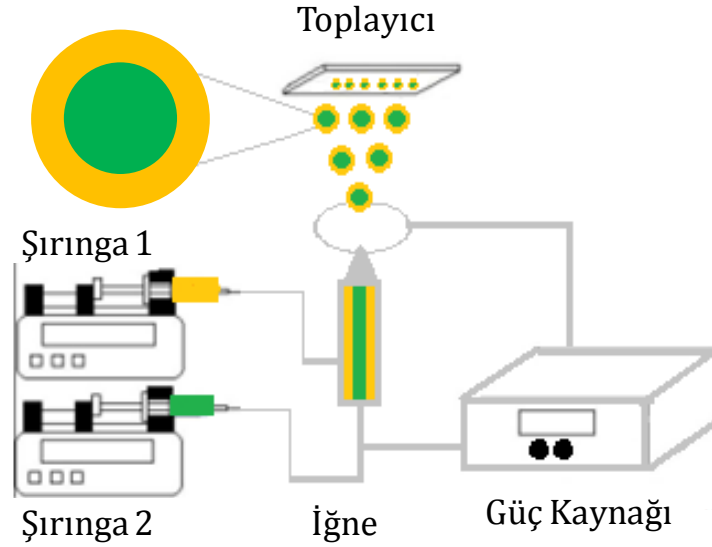
Bir polimer çözeltisine yüksek elektriksel voltaj uygulandığında iğne ucundaki çözelti damlaları elektrik yükleri ile yüklenmekte ve aynı elektriksel yüke sahip moleküller birbirini mıknatıs gibi itmeye çalışmaktadır. İki elektrot arasında oluşturulan yüksek elektrik alan sayesinde bir çekim alanı oluşmakta ve bu durum sıvı çözeltinin sakız gibi uzamasına ve incelmesine neden olmaktadır. Alan oluşturulduktan sonra uzayan sıvı çözelti damlası “Taylor konisi” olarak bilinen koni formunu almaktadır. Elektriksel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu andaki voltaja “kritik voltaj” denilmektedir [32,33]. Elektriksel kuvvet polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yendikten sonra, polimer çözeltisi Taylor konisinin ucundan çıkarak jet oluşumu meydana gelmektedir. Yüklü olan polimer jeti güçlü elektrik kuvveti sayesinde uzayarak çözücünün de hızla uzaklaşmasıyla rastgele bir şekilde kesintisiz nanopartiküllerin oluşumuna sebep olmaktadır [30]. Elde edilen partiküllerin çapları çözelti ve proses koşullarına bağlı olarak 10-1000 nm arasında değişmektedir [5].

Elektropüskürtme işlemi sırasında tipik jetleme modları Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Elektriksel kuvvetin polimer çözeltisinin yüzey gerilimini henüz yenemediği ve jet oluşumunun gerçekleşmediği görüntü Şekil 2.4.a'da verilmiştir. Elektriksel kuvvetin yüzey gerilimi ile eşitlendiği andaki kritik voltaja ulaşıldığında Şekil 2.4.b'deki kararsız koni görüntüsü oluşmaktadır. Elektriksel kuvvetin yüzey gerilimini yenmesi ile Taylor konisi ve polimer jetinin oluşumu Şekil 2.4.c'de görülmektedir. Uygulanan fazla voltaj sebebiyle Taylor konisinin ve jet yapısının kararsızlık hali ve oluşan çoklu jetler Şekil 2.4.d'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Koaksiyel elektropüskürtme işlemi sırasında tipik jetleme modları (a) damlama, (b) dengesiz jetleme, (c) koni-jet ve (d) çoklu jet [34]

Koaksiyal (co-axial) elektropüskürtme yöntemi çekirdek-kabuk (core-shell) denilen iki bileşenli nanopartikül üretimi için uygun bir yöntemdir. Şekil 2.5 temel koaksiyal elektropüskürtme düzeneğini ve iki bileşenli partikülün üretimini göstermektedir. Temel elektropüskürtme yöntemine dayanarak koaksiyal sistem iki şırıngadan oluşmaktadır. Bunlardan bir tanesi çekirdeği oluşturan bileşenin diğeri de koruyucu kabuğun beslenmesinde kullanılmaktadır. Koaksiyal jet oluştuktan sonra oluşan partiküller toplayıcıda toplanmaktadır [35]. Partikülün kabuk kısmı aktif bileşiğin korunmasını ve salınım hızını kontrol etmektedir. Tek iğneli elektropüskürtme sisteminde aktif materyal; hazırlanan çözelti içerisine karıştırılarak enkapsüle edilmektedir. Aktif materyalin ani salımı gerçekleşmekte ve kontrollü/devamlı salımda tek iğneli sistem yetersiz kalmaktadır. Koaksiyal elektropüskürtme sisteminde (kabuk-çekirdek yapı) ise çekirdek kısma yüklenen aktif bileşen yavaş salım hızına sahip olup; salım hızı kabuk materyalinin değişen kalınlığı ile kontrol edilebilmektedir [36].



Şekil 2.5. Koaksiyel elektropüskürtme sisteminin deney düzeneği

2.5. Elektropüskürtme Prosesini Etkileyen Parametreler

Nanopartiküllerin boyutu ve morfolojisi enkapsüle edilmiş çekirdek materyalinin korunmasını doğrudan ilgilendirmektedir. Küre şeklinde ve düzenli olan yapıların şekli bozuk ve düzensiz olanlara göre daha stabil olduğu düşünülmektedir [26]. Kullanılan çözelti özelliklerinin, proses parametrelerinin ve ortam parametrelerinin nanopartiküllerin özelliklerine etkisi bulunmaktadır. Elektropüskürtme prosesini etkileyen parametreler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Elektropüskürtme prosesini etkileyen parametreler [26]

Çözelti özellikleri	Polimer konsantrasyonu
	Molekül ağırlığı
	Viskozite
	Yüzey gerilimi
	Elektriksel iletkenlik
Proses Parametreleri	Uygulanan voltaj
	Akış hızı
	İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe
	Basınç
Ortam Parametreleri	Sıcaklık
	Bağıl nem

2.5.1. Çözelti Özellikleri

2.5.1.1. Polimer Konsantrasyonu, Molekül Ağırlığı ve Viskozite

Polimer konsantrasyonu, molekül ağırlığı ve viskozite elektropüskürtme prosesini etkileyen en önemli parametrelerdendir. Polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı doğrudan viskoziteyi de etkilemektedir. Polimerin molekül ağırlığının artırılması ile polimer zincir uzunluğuna bağlı olarak viskozitesi de artmaktadır. Çok düşük konsantrasyonlarda ve düşük viskozitede düzenli partikül oluşumu gözlenmezken, yüksek konsantrasyonlarda ve yüksek viskozitede de iğne ucunda tıkanmalar, jet yapısı oluşumunda zorluklar meydana gelmektedir. Elektropüskürtme prosesi için optimum çözelti konsantrasyonu belirlenmelidir [31]. Düşük molekül ağırlığına sahip polimerler için yüksek konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılarak düzenli partikül eldesi sağlanabilmektedir. Bunun tam tersi olarak yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerde ise çok düşük konsantrasyonlarda bile partikül oluşumu gözlenebilmektedir.

Çözelti konsantrasyonu ile partikül çapı arasında önemli bir ilişki olduğu ortaya konmaktadır. Çözeltilerin polimer konsantrasyonu arttıkça daha büyük boyutlu partiküller elde edilmektedir. Stabil bir proses gerçekleştirmek için polimer çözeltilerinin viskoziteleri de dikkate alınmalıdır. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin viskoziteleri düşük molekül ağırlığına sahip polimerlere göre daha yüksektir. Konsantrasyonun artmasıyla artan viskozite; daha büyük boyutlu partiküllerin oluşmasına neden olmaktadır [26].

2.5.1.2. Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi elektropüskürtme prosesi sürecinde önemli bir etkiye sahiptir. Elektropüskürtme prosesinin başlayabilmesi için voltaj tarafından oluşturulan elektriksel kuvvetin yüzey gerilimini yenmesi gerekmektedir. Bu nedenle yüzey gerilimi elektropüskürtme prosesinde ilk damla oluşum kolaylığına katkı sağlamaktadır [26]. Yüzey geriliminin düşük olduğu proseslerde, elektriksel kuvvet; yüzey gerilimini daha kolay yenebilmektedir. Yüzey geriliminin düşmesiyle daha küçük boyutlardaki partiküller elde edilmektedir [37]. Proseslerin iyileştirilmesi için yüzey aktif maddelerin yardımıyla çözeltilerin yüzey gerilimleri düşürülmeye çalışılmaktadır.

2.5.1.3. Elektriksel İletkenlik

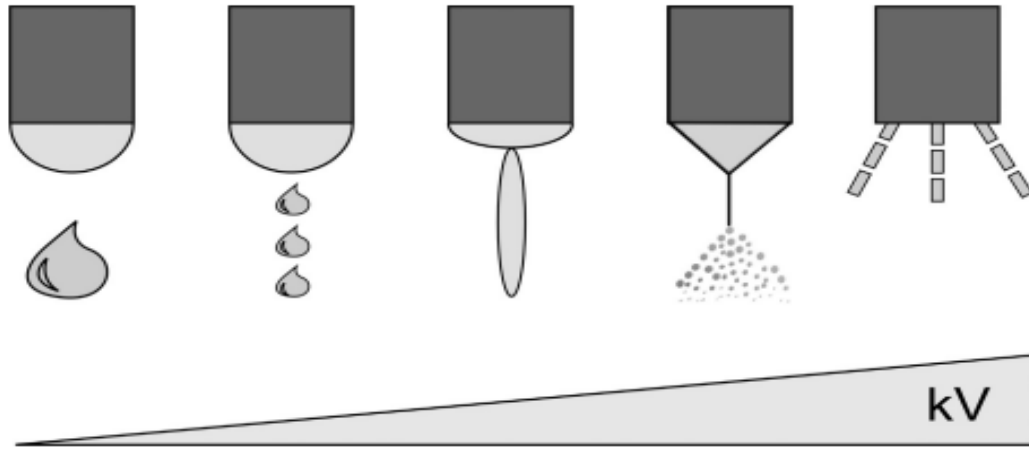
Elektriksel itme kuvvetinin etkisiyle çözeltinin jet formuna geçmesi prensibine dayalı bir yöntem olan elektropüskürtme yönteminde çözeltilerin elektriksel iletkenliği; partikül boyutu ve morfolojisi açısından çok önemli bir parametredir. Çözeltilerin elektrik iletkenliği polimerin çeşidine ve kullanılan çözücüye bağlıdır.

Çözücü ve polimerde yüksek elektrik iletkenliği olduğunda Coulombian itme kuvvetleri artmakta ve viskoelastik kuvvetleri daha kolay yenerek, daha küçük boyutlu partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır [26]. Ganan-Calvo ve arkadaşları (1997) ile Bock ve arkadaşlarının (2012) yaptığı çalışmalarda da çözelti iletkenliği arttığında partikül boyutunun azaldığı belirlenmiştir [38-40]. Ancak tek başına elektriksel iletkenlik parçacık boyutunu ilgilendiren bir parametre değildir. Coulomb fasyon kuvvetlerine bağlı dağılma ve dolayısıyla birincil damlacıklardan atılan ikincil damlacıklar, daha geniş partikül boyutu oluşmasına neden olabilmektedir [41]. Çözeltilerin elektriksel iletkenliğinin artırılması sayesinde daha düşük voltajlarda stabil bir proses ve partikül üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Çözeltilere az miktarda tuz ve ya polielektrolitler eklenerek ya da daha iletken çözücüler ile karışımlar oluşturularak çözeltilerin elektriksel iletkenliği artırılabilir.

2.5.2. Proses Parametreleri

2.5.2.1. Uygulanan Voltaj

İtici bir güç olan voltaj, elektropüskürtme prosesinde kritik parametrelerdendir. Uygulanan voltaj yeterli değilse, elektriksel itme kuvveti polimer çözeltisinin yüzey gerilimini aşamaz ve partiküller oluşamaz. Elektriksel kuvvetin yüzey gerilimini yenebilmesi için voltaj belli bir seviyeye kadarkontrollü bir şekilde artırılmalıdır. Artan elektriksel alan kuvvetinin partiküllerin boyutunu önemli ölçüde azaltması beklenmektedir [37,42,43]. Uygulanan voltajın artırılması ile belli bir seviyeye kadar partiküllerin çapında azalma gözlenirken, gerilimin daha da artırılması daha çok polimerin elektriksel alanın çekme kuvvetine dahil olmasına sebep olur. Böylece partiküllerin çapında artış ve iğne ucunda çoklu jetler oluşmaktadır. Gerilim arttıkça partiküllere daha fazla yükün etki etmesiyle damlacıkların gerilmesi ve uzaması gözlenmektedir. Parçacık morfolojisi, küresel bir şekilden uzatılmış parçacıklara veya boncuklu liflere dönüşebilmektedir [26,44]. Şekil 2.6'da voltajın etkisiyle iğne ucundaki polimerin hareketi gösterilmektedir. Stabil bir elektropüskürtme prosesi gerçekleştirebilmek için ne çok düşük; ne de çok yüksek bir voltaj uygulanmalıdır.



Şekil 2.6. Voltajın artmasıyla püskürtme modlarının şematik gösterimi: damlama, mikro damlama, iğ, konik jet, çoklu jet [31]

2.5.2.2. Akış Hızı

Elektropüskürtme işleminde çözeltilerin akış hızı partiküllerin boyutunu doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Akış hızlarının artması ile iğne ucundan daha fazla çözelti akışı olacağından partiküllerin çapında da artış meydana gelmektedir. Çözelti akış hızlarının artması ile; çözücünün buharlaşması ve polimer jetinin kuruması daha fazla zaman almaktadır. Akış hızlarının düşük seviyelerde tutulmasıyla daha kısa sürede çözücünün tamamı buharlaştırılabilmektedir. Düşük akış hızlarıyla stabil bir proses ve boyutları küçük, homojen bir morfoloji elde edilebilmektedir [45].

2.5.2.3. İğne Ucu ile Toplayıcı Arasındaki Mesafe

İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe; iğne ucundaki jet oluşumu için gerekli olan elektrik alanı ve dolayısıyla partiküllerin çapı ve morfolojisini etkileyen önemli bir parametredir. Mesafe az ya da çok fazla olduğunda elektropüskürtme prosesi stabil bir şekilde gerçekleşmemektedir. Bunlarla birlikte mesafe optimum aralıkta değil ise elde edilen üründe de önemli partikül kayıpları görülmektedir [37].

Besleme ünitesi ile toplayıcı arasındaki mesafe arttırıldığında jetin izleyeceği yolda arttığı için oluşan nanopartikül çapı azalmakta, çözücü tamamen buharlaşmakta ve partiküller kuru bir şekilde oluşmaktadır. Mesafe çok arttırıldığında ise partikül oluşumu gerçekleşmemektedir. Mesafe arttırıldığında daha küçük partiküllerin oluşmasının nedeni, elektrik yüklü damlacıkların daha uzun süre uçuşması ve daha fazla coulomb itme kuvvetlerine maruz kalmalarıdır. Polimer zincirleri damlacık içinde dağılmak için yeterli zamana sahip

olduğundan dolayı mesafeyi artırmak daha küresel morfolojilere yol açar [26,37,46]. Mesafenin azaltıldığı durumda jetin izleyeceği yolda azalmakta ve çözücü tam olarak buharlaşmadan toplama ünitesine ulaşılmaktadır. Böylece ıslak partikül oluşumu ve bozuk morfoloji gözlemlenmektedir [26,39].

2.5.2.4. Basınç

Elektropüskürtme prosesinin gerçekleştiği sistemin haznesindeki basıncın düşük olması istenmemektedir. Düşük basınç olan ortamda iğne ucunda oluşacak jet yapısının sürekliliği bozulmaktadır. Kısa süreli gerçekleşen prosesin ardından; düşük basınç sebebiyle iğne ucuna istenilen miktarda polimer çözeltisi ulaşmamaktadır. Böylece iğne ucunda kurumalar meydana gelmektedir. Ayrıca düşük basınçlı ortamda elektrik yüklerinin kolay kaybedilmesine bağlı olarak da elektropüskürtme prosesi gerçekleşmemektedir [47].

2.5.3. Ortam Parametreleri

2.5.3.1. Sıcaklık

Üretimin yapıldığı ortamdaki sıcaklık elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen ürün morfolojisini etkilemektedir. Sıcaklık yükseldiğinde, moleküler hareketlilik ve çözelti iletkenliği artmaktadır. Böylece çözelti viskozitesinde ve yüzey geriliminde azalma meydana gelmektedir [37,42]. Buda daha büyük çapta partiküllerin oluşmasına neden olmaktadır. Deney dizaynına göre optimum bir sıcaklık aralığının belirlenmesi gerekmektedir. Aynı proses koşullarında yaz mevsiminde ve kış mevsiminde sıcaklık farkından dolayı farklı ürünler elde etmek mümkündür.

2.5.3.2. Bağıl Nem

Ortamın bağıl nemi partikül morfolojisini ve çözücünün buharlaşma hızını etkileyen parametrelerden biridir. Yüksek nem içeriğinde pürüzlü partikül yapısı gözlemlenmektedir. Çözücünün buharlaşma hızının düşük nemli ortamda daha yüksek olduğu belirlenmiştir [48]. %40 nem oranının altında stabil bir prosesin gerçekleştiği ve daha düzgün yapıli ürünlerin elde edildiği düşünülmektedir.

2.6. Kabuk Materyali

Enkapsülasyon için kullanılan kabuk materyalleri; çekirdek malzemesinin yapısını dış ortam koşullarından korumak için kullanılmaktadır. Genellikle film oluşturabilen, yüksek konsantrasyonda iyi reolojik özelliklere sahip, kaplama işlemi sırasında kolay işlenebilen, çözücü içerisinde homojen dağılabilen, çekirdek malzemelerle stabil bir emülsiyon oluşturabilen, keskin tadı olmayan, işlem ve depolama esnasında çekirdek madde ile reaksiyona girmeyen ve düşük maliyetli kabuk materyalleri tercih edilmektedir. Gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan kabuk materyalleri Tablo 2.3’de gösterilmiştir [49].

Tablo 2.3. Gıda endüstrisinde kapsülleme için kullanılan kabuk materyalleri [49,50,51]

Yağlar	Arı balmumu, kandelil ve karnauba mumları, parafin, tristearik asit, digliseridler, mono gliseridler, balmumu emülsiyonları, gliserol distearat, doğal veya modifiye edilmiş yağlar
Proteinler	Jelatinler, soya proteinleri, peynir altı suyu proteinleri, zein, kazein, albümin, hemoglobin, peptitler, gluten
Karbonhidratlar	Nişastalar, maltodekstrinler, sukroz, glukoz, laktoz, dekstran, mısır şurup, sukroz siklodekstrinler
Selüloz	Karboksi metil selüloz, metil selüloz, etil selüloz, nitro selüloz, asetil selüloz, selüloz asetat-fitalat, selüloz asetat-bütülat-fitalat
Gam	Akasya sakızı, agar, sodyum alginat, karajenan
Gıda Sınıfı Polimerler	Polipropilen, polivinil asetat, polistiren, polibutadien

Çekirdek materyalinin karakterizasyonu, kullanılacak solvent, kontrollü salım gücü, parçacık boyutu, materyalin fiziksel formu, elde edilecek üründe istenilen özellikler ve maliyeti dikkate alınarak kullanılacak kabuk materyali seçilmektedir.

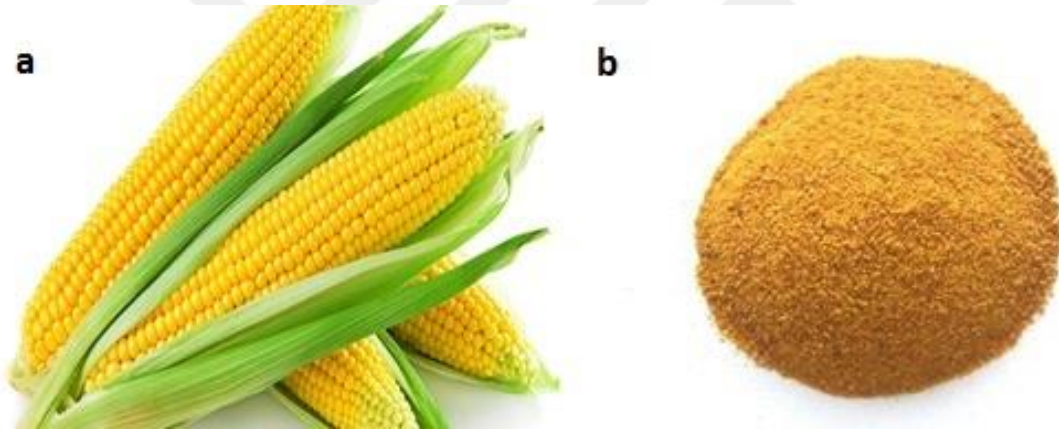
Kabuk materyali olarak doğal ve sentetik polimerler tercih edilebilir. Güçlü hidrojen bağları sayesinde doğal biyopolimerler yüksek çözelti viskozitesine ve jel oluşturma özelliğine sahiptir. Fakat mekanik özellikleri sentetik polimerlere göre zayıftır. Bundan dolayı doğal biyopolimerler ile sentetik polimerler birleştirilerek karışım çözeltiler elde edilmekte ve kullanılmaktadır. Böylece sentetik polimerlerin biyoyumluluğu artırılmaktadır.

Gıda endüstrisinde doğal biyopolimerler toksik olmaması, yenilebilir, sindirilebilir ve sürdürülebilir olması açısından enkapsülasyon işleminde sentetik polimerlere göre daha çok tercih edilmektedir [52]. Doğal biyopolimerler Tablo 2.4’de görülmektedir.

2.6.1. Zein

Hem gıda endüstrisinde sıkça kullanılan, hem de doğal biyopolimerlerden biri olan zein; mısırdan elde edilen, α -, γ - β - ve δ - zeinin karışımı olan bir mısır proteindir [53]. Zein mısır gluteninin %70 etanol ile çözülebilen prolamin fraksiyonu olarak ifade edilmektedir [54]. Etanolde çözünebilme özelliği yapısında yüksek oranda polar olmayan aminoasit içermesinden kaynaklanmaktadır. Molekül ağırlığı olarak 40 kDa olan zein; hem hidrofilik hem de lipofilik aminoasitler taşımaktadır [37]. Yapısında bulunan hidrojen bağları zeinin suda çözünmesini engellemektedir [55].

Mısırdan üretilen doğal bir polimer olan zein enkapsülasyon uygulaması için yüksek bir potansiyele sahiptir [37]. Sentetik polimerin aksine son ürün açısından toksikliği düşük olduğu için avantaja sahiptir. Yüksek biyoaktiviteye sahip besinlerin zein proteini ile kaplanması ile elde edilen partiküllerde hidrofilik besinlerin salım profili büyük oranda iyileştirilebilmektedir [56].



Şekil 2.7. Mısır (a) ve mısır proteini zein (b)

2.7. Çekirdek Materyali

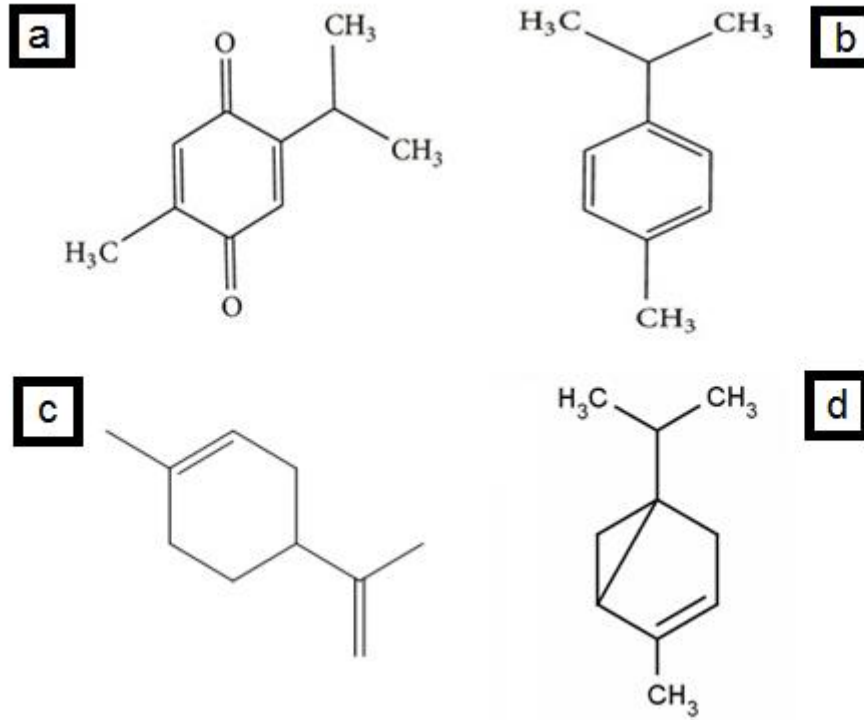
2.7.1. Çörek Otu Yağı

Çörek otu; *Nigella sativa* ailesinden gelen, antimikrobiyal ve antioksidan özelliğe sahip “nimetler tohumu” olarak adlandırılan, Türkiye’de yetiştirilen önemli bitki türlerinden biridir [57]. Çörek otuna olan ilgi geçmişte başlayıp, günümüzde artarak devam etmektedir. Çörek otuna ait örneklerin Mısır firavunlarının mezar taşında bulunması eski çağlardan itibaren kullanıldığını göstermektedir. Antik Mısır’ın son hellenistik kraliçesi Cleopatra tarafından güzellik ve iyileştirici iksir olarak kullanıldığına dair inanışlar vardır. Çörek otu tohumları eski Mısır ve Yunan hekimleri tarafından karaciğer ve sindirim sistemi rahatsızlıklarını giderici olarak tercih edilmiştir. “El-Kanun Fi’t-Tıbb” adlı meşhur eserinde İbn-i Sina çörek otunun sağlık üzerine etkilerinden çokça bahsetmiştir [58].



Şekil 2.8. Çörek otu bitkisi (a) ve çörek otuyağı (b)

Yetiştirildiği coğrafi bölge ve iklim ile alakalı olarak çörek otu bitkisinin kimyasal içeriği değişmekte ve tohumlar; sabit yağ ile uçucu yağ içermektedir [59]. Nergiz ve Ötleş (1993) tarafından yapılan bir araştırmada çörek otu tohumunun %32 oranında sabit yağ içerdiği ve bu yağın %1,2 miristik, %11,4 palmitik, %2,9 stearik, %21,9 oleik, %60,8 linoleik, az miktarda araşidik ve %1,7 eikosadienoik asitlerden oluştuğu belirlenmiştir [60]. Çörek otu uçucu yağının genellikle p-simen, γ -terpinen, α -pinen, β -pinen, α -thujen, karvakrol ve timokinon içerdiği bildirilmektedir. p-simen (%43.45), α -tujen (%27.52), timokinon (%8.98) ve limonen (%7.88) çörek otu yağında bulunan antioksidan etkiye sahip önemli aktif bileşiklerdendir [2,59,60].



Şekil 2.9. Çörek otu yağındaki temel uçucu bileşiklerin kimyasal yapıları; a)timokinin, b)p-simen, c)limonen, d)α-tujen

Çörek otu yağı hakkında günümüze kadar yapılan çalışmalara göre; çörek otu yağının aroma açısından zengin ve besleyici özellikte olduğu belirlenmiştir. Bu özelliklerinin yanı sıra antibakteriyel ve antifungal özellikleri sayesinde gıda sektöründe kullanılabilecek önemli bir gıda olduğu bildirilmiştir [2]. Çörek otu yağının kanser hücrelerinde etkili olduğu yapılan *in vivo* ve *in vitro* çalışmalarda tespit edilmiştir [61]. Çörek otu bilimsel kaynaklarında onayladığı gibi sağlık açısından çok faydalı olmakla birlikte halk arasında ölümden başka her derde deva olarak bilinmektedir. Çörek otu yağının kan şekerini düzenleyici, yorgunluk halini giderip zindelik verici, damar sertliği ve tıkanıklığı hastalıklarını önleyici, tansiyon ve kolesterolün normale dönmesini sağlayıcı, yaraların çabuk iyileşmesini ve hücrelerin yenilenmesini hızlandırıcı, alerjiyi önleyici, grip, nezle ve baş ağrısını giderici faydaları olduğu bilinmektedir [62].

Çörek otu tek başına çok fazla tüketilebilen bir gıda maddesi değildir. Ülkemizde çörek otu ekmek, çörek ve bazı peynir çeşitlerinde çeşni maddesi olarak kullanılmakta ve bunların dışında halk arasında ezilip bal ile karıştırılarak yaygın olmasada tüketilmektedir. Çörek otu yağı muhafaza edilirken içeriğindeki sağlık üzerine önemli etkisi olan uçucu bileşiklerin kaybedilmemesi gerekmektedir. Şifa kaynağı çörek otu yağının enkapsüle edilmesiyle birçok gıda formülasyonunda yer alması ve tüketiminin artırılması sağlanabilir.

2. 8. Elektropüskürtme Yöntemi ile Yapılan Enkapsülasyon Çalışmaları

Gomez-Mascaraque ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada β -karoteni elektropüskürtme yöntemini kullanarak protein içerisinde enkapsüle etmiş ve in vitro sindirimden sonra biyolojik olarak kullanılabilirliğini arttırmayı hedeflemişlerdir. Zein ve peynir altı suyu proteini konsantresi kabuk materyali olarak kullanılmıştır. Yüksek hızlı homojenizasyon ve ultrasonikasyon ise iki farklı emülsiyon prosedürü olarak uygulanmıştır. En yüksek enkapsülasyon verimi zein emülsiyonları ile üretilen partiküllerden için elde edilmiştir. Yüksek hızlı homojenizasyonla hazırlanan peynir altı proteini konsantresi emülsiyonlarından elde edilenler hariç tüm partikül yapılarının in vitro sindirimden sonra β -karotenin biyolojik olarak kullanılabilirliğini arttırdığı belirlenmiştir [63].

Sreekumar ve arkadaşları (2017) çalışmalarında farklı derecelerde asetillenme (DA) ve polimerizasyon derecelerine (DP) sahip kitosan su bazlı bir çözücünden elektropüskürtme ile işlemişlerdir. Kitosan çözeltilerinin fiziko-kimyasal özellikleri; yüzey gerilimi, elektriksel iletkenlik, viskozite ve pH açısından karakterize edilmiş ve aralarındaki ilişkiler bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre kitosanın gıda katkı maddelerinin kapsüllenmesi ve gıda ambalajlama için biyoaktif kaplama malzemelerinin geliştirilmesi için kullanılabileceği belirlenmiştir [64].

Costamagna ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada *Geoffroea decorticans* (chañar) ekstraktının stabilitesini geliştirmek ve gıda maddesi olarak kullanımını kolaylaştırmak için elektropüskürtme yöntemi ile zein kullanılarak enkapsülasyonunu sağlamışlardır. Enkapsüle partiküllerin morfolojileri, enkapsülasyon verimliliği, su emme yeteneği ve salım özellikleri incelenmiştir. Sonuçlara göre kapsülleme işlemi sindirim süreci sırasında biyolojik aktiviteyi etkilememiş ve biyoaktif polifenoller etkili bir şekilde korumuştur [65].

Gomez-Mascaraque ve arkadaşları (2017) jelatin ve zein proteinlerini kullanarak elektropüskürtme yöntemiyle yeşil çay ekstraktlarını enkapsüle etmiş ve bu enkapsüle ürünlerin bisküvi zenginleştirilmesinde kullanılma potansiyelini araştırmışlardır. Sonuçlar yeşil çay ekstraktlarının enkapsülasyonunun bisküvi işleme prosesinde önemli ölçüde koruma sağlamadığını göstermiştir. Bisküvi ürünlerine enkapsüle yeşil çay ekstraktı eklenmesi duyu analizi sonuçlarını olumsuz yönde etkilememiştir [66].

Torres-Giner ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada elektrohidrokinamik proses ile hem sentetik polimerler (polivinil pirrolidon (PVP) ve poli (vinil alkol) (PVOH)), hem de doğal polimerler (arpa nişastası (BS), peynir altı suyu protein konsantresi (WPC) ve maltodekstrin) kullanarak aloe vera enkapsülasyonu ve karakterizasyonu yapmışlardır. Elde edilen ürünlerin biyoaktif ambalajlamada kullanılma potansiyali araştırılmış ve en uygun kabuk materyalinin

oksijene karşı oldukça etkili bir bariyer olan peynir altı suyu protein konsantresi olduğu belirlenmiştir [67].

Yao ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada *ganoderma lucidum* polisakkarit (GLP) yüklenmiş sodyum aljinat (NaAlg) parçacıkları elektropüskürtme prosesi kullanılarak elde edilmiştir ve parçacıkların karakterizasyonu yapılmıştır. Partiküllerin çap dağılımları substrat olarak kullanılan CaCl_2 'nin konsantrasyonu ve proses parametreleri (akış hızı, voltaj, mesafe) ile doğrudan ilişkili bulunmuştur. GLP salımı partikül morfolojisi ve yüzey topografisine göre değişmiştir [68].

Bir diğer çalışmada elektropüskürtme prosesi kullanılarak *Alyssum homolocarpum* tohumu gamı ile d-limonen enkapsülasyonu yapılmıştır. Çözeltilerin reolojik özellikleri, yüzey gerilimi ve elektriksel iletkenliği belirlenerek partikül boyutu ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çözeltiye d-limonen eklenmesi viskoziteyi arttırırken, yüzey gerilimi ve elektrik iletkenliğini düşürmüştür. Nanopartiküllerin morfolojisinin çözelti özelliklerinden çok fazla etkilendiği belirlenmiştir. Nanopartiküllere d-limonen yüklenmesi ile daha pürüzsüz ve küresel partiküller elde edilmiştir [40].

Paximada ve arkadaşlarının (2017) yaptığı çalışmada emülsiyon elektropüskürtme prosesi ile proses edilmek üzere bakteriyel selüloz, peynir altı suyu proteini ve sızma zeytinyağı karıştırılmıştır. Antioksidan stabilitesini belirlemek amacıyla iki farklı epigallokateşin gallat (hidrofilik ve lipofilize) bu karışıma dahil edilmiştir. Proses öncesinde yapılan homojenizasyon işleminin elde edilen partikül boyutunda ve partiküllerin stabilitesinde etkili olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre lipofilize epigallokateşin gallat ile yapılan enkapsülasyonun verimi ve depolama sırasındaki kararlılığı daha yüksektir [69].

Atay ve arkadaşları (2017) kara havuç ekstraktlarının kitosan ve jelatin ile enkapsülasyonu için elektropüskürtme sistemini kullanmıştır. Bu çalışmada kitosan molekül ağırlığının, biyopolimer oranının ve çözücünün; çözelti özellikleri ve partikül oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki çözeltilerinin püskürtülebilirliği temel olarak katı madde içeriği ile ilgilidir. Kara havuç ekstraktı yüklü partiküllerin salım kinetiği incelenmiş ve asetik asitte daha hızlı ve daha fazla salım gözlenmiştir. Çözeltideki kitosan polimerinin oranının arttırılmasının kara havuç ekstraktlarının salımını sınırlandırdığı belirlenmiştir [70].

Yapılan bir diğer çalışmada *Moringa oleifera* ekstraktı elektropüskürtme tekniği kullanılarak jelatin ile enkapsüle edilmiştir. Çözeltideki *Moringa oleifera* ekstraktı miktarının artması nanopartikül çapında önemli derecede azalmaya neden olmuştur. Enkapsüle partiküllerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar biyoaktif gıda bileşenlerinin elektropüskürtme yöntemi ile enkapsüle edilerek korunabileceğini ortaya çıkarmıştır. Jelatin-*Moringa oleifera* nanopartiküllerinin yenilebilir kaplama materyali olarak uygulanabileceği potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir [71].

Gomez-Mascaraque ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışmanın amacı peynir altı suyu protein konsantresi matrisi içinde bir model probiyotik mikroorganizma olarak *Lactobacillus plantarum*'un enkapsülasyonu için elektropüskürtme koşullarının optimizasyonudur. Elektropüskürtme yöntemi ile probiyotik mikroorganizmanın yüksek verim ve düşük canlı kaybı ile enkapsüle edildiği belirlenmiştir. Yüzey aktif madde olarak Tween 20 kullanılması enkapsülasyon verimini artırmıştır [72].

Yapılan bir diğer çalışmanın temel amacı, kontrollü salımın yanı sıra, bileşenlerin biyoaktivitesini tam olarak korumak için elektropüskürtme yöntemi kullanarak *Ganoderma lucidum* sporlarını aljinat ile kapsülemektir. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe, uygulanan voltaj ve akış hızı gibi proses parametrelerinin, konsantrasyon ve çapraz bağlanma gibi çözelti özelliklerinin nanopartiküllerin morfolojileri üzerinde etkili bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre enkapsüle *Ganoderma lucidum* sporlarının fonksiyonel sağlık ürünlerinde kullanım potansiyali olduğu belirlenmiştir [73].

Gomez-Mascaraque ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışmada jelatin, peynir altı suyu protein konsantresi (WPC) ve soya proteini izolatu (SPI) ile α -linolenik asidin kapsülasyonu için elektropüskürtme ve püskürtmeli kurutma teknikleri kullanılmış ve karşılaştırılmıştır. Proses sürecinde ω -3 yağ asitleri tamamen bozunduğu için püskürtmeli kurutma tekniği; ısıya duyarlı hidrofobik biyoaktif bileşiklerin enkapsülasyonu için uygun bulunmamıştır. Geleneksel enkapsülasyon yöntemlerinden olan püskürtmeli kurutmaya alternatif olarak biyoaktif bileşenlerin enkapsülasyonu için elektropüskürtme yönteminin kullanım potansiyalinin artabileceği belirlenmiştir [74].

Yapılan diğer bir araştırmada folik asit püskürtmeli kurutma ve elektropüskürtme yöntemleri ile peynir altı suyu proteini ve dirençli nişasta kullanılarak enkapsüle edilmiştir. Sonuçlara göre her iki yöntem ile elde edilen partiküllerin enkapsülasyon verimleri arasında çok büyük bir fark bulunmamıştır. Elektropüskürtme yöntemi ile daha küçük çaplı partiküller elde edilmiştir. Partiküllerin morfolojik özellikleri elektropüskürtme yöntemi ile daha iyi kontrol edilmiştir. Peynir altı suyu proteininin dirençli nişastaya göre folik asiti daha iyi koruduğu bulunmuştur. Bunun sebebinin protein ile folik asit arasında kurulan bağlardan dolayı olduğu belirlenmiştir [75].

Aynı grup benzer şekilde likopeni püskürtmeli kurutma ve elektropüskürtme yöntemiyle peynir altı suyu proteini ve dekstran kullanarak enkapsüle etmişlerdir. Püskürtmeli kurutma yönteminde enkapsülasyon verimi daha düşük bulunmuş ve bunun kullanılan yüksek sıcaklıktan dolayı olabileceği belirtilmiştir. Kitosan kabuk materyali olarak her iki yöntem içinde uygun bulunmuştur [76].

Yüksek ve düşük moleküler ağırlıklı polivinil alkol (PVA) ile elektropüskürtme prosesi kullanılarak insulin yüklü partiküller üretilmiştir. Çözücü olarak etanol ve asetik asit

konsantrasyonu, polimerin moleküler ağırlığı ile konsantrasyonunun etkisi ve insulinin salım kinetiği incelenmiştir. İnsulin elektropüskürtme sistemi kullanılarak yüksek enkapsülasyon verimi ile enkapsüle edilmiştir ve insulin salımı 1 saat içerisinde tamamlanmıştır. Geleneksel yöntemler ile enkapsülasyona göre daha iyi sonuçların alındığı bu yöntemde, farklı polimerler kullanılarak salım sonuçlarının iyileştirilebileceği belirlenmiştir [41].

Nane esansiyal yağı elektropüskürtme sistemi kullanılarak sodyum aljinat ile enkapsüle edilmiştir. Enkapsülasyon işleminden önce ve sonra nane uçucu yağının kompozisyonu ve antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir. Elektropüskürtme yöntemi ile enkapsülasyon işleminin yağın kompozisyonunda ve antimikrobiyal aktivitesinde bozunmaya neden olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek enkapsülasyon verimine sahip partiküller gıda maddelerinde, ilaçlarda ve kozmetik ürünlerinde kullanılma potansiyeline sahiptir [77].

Suda çözünebilen biyopolimerlerden polivinil alkol (PVA), polietilen oksit (PEO), dekstran, dirençli nişsata, maltodekstrin, pullulan, peynir altı suyu proteini konsantresi ve soya protein izolatının elektropüskürtme yöntemi kullanılarak püskürtülebilirliği ve elde edilen partiküllerin morfolojileri incelenmiştir. Fiziksel özellikleri ve dolayısıyla dispersiyonların püskürtülebilirliğini arttırmak için alternatif stratejiler olarak, sırasıyla viskozitelerini ve yüzey gerilimini modifiye etmek için gamlar (guar gam, ksantam gam) ve sürfaktanlar (span 20) eklenmiştir [78].

López-Rubio ve Lagaron'un (2012) yaptığı çalışmanın amacı peynir altı suyu proteini konsantresi kullanarak enkapsüle biyoaktif bileşenlerin elde edilmesidir. Kullanılan çözücünün, peynir altı suyu proteini konsantrasyonunun, çözelti pH'ının partikül morfolojisi üzerine etkileri incelenmiştir. Elektropüskürtme yöntemi kullanılarak β -karotenin peynir altı suyu proteini ile enkapsüle edilip yeni fonksiyonel gıda katkı maddeleri geliştirmek için kullanılabileceği ve stabilize edilebileceği belirlenmiştir [79].

López-Rubio ve arkadaşlarının (2012) yaptığı çalışmada peynir altı suyu proteini konsantresi ve pullulan kullanılarak bifidobakteriler enkapsüle edilmiştir. Peynir altı suyu proteini konsantresi ve pullulan ile pürüzsüz morfolojideki partiküller elde edilmiştir. Kabuk materyali olarak kullanılan peynir altı suyu proteininin pullulan ile karşılaştırıldığında hücre canlılığını daha iyi koruduğu belirlenmiştir. Elektropüskürtme yöntemiyle enkapsüle edilen bakterilerin dondurarak kurutma yöntemine göre yaşayabilirliklerinin daha çok arttığı gözlenmiştir [80].

Torres-Giner ve arkadaşları (2010) omega-3 yağ asiti olan dokosaheksaenoik asitin (DHA) zein ile enkapsülasyonu için elektropüskürtme yöntemini kullanmışlar. Bu çalışmanın amacı biyoaktif bileşenlerin elektropüskürtme yöntemi ile enkapsüle edilmesidir. Elde edilen sonuçlara göre enkapsülasyon matriksinin yüksek bağıl nem ve sıcaklıkta bozulmayı geciktirici etki gösterdiği belirlenmiştir [81].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Nanopartikül yapısını elde etmek için kullanılan mısır proteini zein (Z3625) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından satın alınmıştır. Çekirdek çözeltisi olarak kullanılan çörek otu yağı Çakıroğlu Yağ (Mersin) firmasından temin edilmiştir. Yüzey aktif madde olarak kullanılan Tween 80 (P1754) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından satın alınmıştır. Çözeltide emülgatör görevi yapan peynir altı suyu tozu yerel bir firmadan temin edilmiştir. Çözücü olarak kullanılan glasiyal asetik asit Carlo Erba (Rodano, Italy) ve etanol Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmalarından satın alınmıştır.

3.2. Materyal Özelliklerinin Belirlenmesi

3.2.1. Yağ Asitleri Bileşimi

Çörek otu yağının yağ asitleri bileşiminin belirlenmesi için esterleşme işlemi AOCS yöntemi (AOCS Official Method Ce 1-62) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [82]. Bunun için 0.4 g yağ örnekleri 4 mL isooktan ile çözündürülmüştür. Daha sonra 0.2 mL 2N metanollü potasyum hidroksit ilave edilmiş ve karanlıkta 6 dakika bekletilmiştir. Üzerine 1-2 damla metil oranj belirteci ve 0.45 mL hidroklorik asit eklenerek oluşan reaksiyon sonucu esterleştirme gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örnekler daha sonra gaz kromatografi cihazına enjekte edilmiş ve yağ asitleri bileşimi % olarak belirlenmiştir. Kromatogramdaki piklerin tanımlamaları için standart metil esterleri (CRM47885, SUPELCO, 37 component FAME Mix, Bellefonte, USA) kullanılmıştır. Analizlerde Agilent 7890A model gaz kromatografi cihazı ile alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve Agilent 19091N-133I HP-INNOWax kapiler kolon (30 m, 0.25mm iç çap, 0.25 µm film kalınlığı) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış olup akış hızı 1mL/dk ve split oranı 100:1 olarak belirlenmiştir. Kolon, dedektör ve enjeksiyon bloğu sıcaklıkları sırasıyla 100°C, 260°C ve 25°C olarak ayarlanmıştır. Analizler Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)'nde yapılmıştır.

3.2.2. Uçucu Yağ Bileşimi

Çörek otunun uçucu yağ bileşimi tepe boşluğu-katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi (HS-SPME) kullanılarak gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir [83]. Yaklaşık olarak 3 g örnek 20 mL' lik headspace viallerine alınmıştır. SPME işlemi otosampler (Shimadzu Combi-PAL, AOC-5000, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Viallerdeki örnekler AOC-500 fırınında, 40°C sıcaklıkta 5 dakika tutularak uçucu bileşiklerinin tepe boşluğuna geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra SPME fiber (75µm Car/PDMS, Supelco, USA) vial tepe boşluğuna daldırılmış ve 45 dakika süre ile tepe boşluğundaki uçucu bileşenler absorbe edilmiştir. Bu işlem sırasında ortam 3°C/dk ısıtma hızıyla 40°C'den 110°C'ye ve ardından 4°C/dk ısıtma hızıyla 110°C'den 150°C'ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra ortam 150°C'den 210°C'ye kadar 4°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmış ve örnekler 12 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra ortam sıcaklığı 10°C/dk hızla 250°C'ye çıkarılmıştır. Fiber üzerine absorbe edilen uçucu bileşenler GC portuna desorbe edilerek uçucu bileşen analizi yapılmıştır. Analizlerde gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GCMS-QP2010 SE, Shimadzu, Japonya) ve kapiler kolon (Restek Rx-5 Sil MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm, USA) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak akış hızı 1mL/dk olan helyum kullanılmıştır. Kolon, dedektör ve enjeksiyon bloğu sıcaklıkları sırasıyla 40°C, 240°C ve 250°C olarak ayarlanmıştır. Analizler Alata Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nde gerçekleştirilmiştir.

3.3. Deney Tasarımı

Bu çalışmada deney tasarımı tepki yüzey yöntemi kullanılarak *Box-Behnken* tasarımı ile dört değişken ve üç düzeyde yapılmıştır. Kullanılan bağımsız değişkenler; kabuk çözelti konsantrasyonu (%14, 17, 20, (a/h)), uygulanan voltaj (15, 16.5, 18 kV), toplayıcı ile iğne arasındaki mesafe (14, 15.5, 17 cm) ve çekirdek çözeltisi akış hızı (0.40, 0.55, 0.70 mL/sa) olarak belirlenmiştir. Deney tasarımı Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Elektropüskürtme yöntemi ile yapılacak deneyler için *Box-Behnken* tasarımı ile dört değişken ve üç düzeyde yapılan deney tasarımı

Deney	Kod değerleri				Gerçek değerler			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Konsantrasyon (%)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Çekirdek akış hızı (mL/sa)
1	0	1	-1	0	17	18.0	14.0	0.55
2	-1	0	1	0	14	16.5	17.0	0.55
3	0	0	-1	-1	17	16.5	14.0	0.40
4	-1	0	0	1	14	16.5	15.5	0.70
5	-1	1	0	0	14	18.0	15.5	0.55
6	0	-1	1	0	17	15.0	17.0	0.55
7	0	0	0	0	17	16.5	15.5	0.55
8	-1	-1	0	0	14	15.0	15.5	0.55
9	0	1	0	-1	17	18.0	15.5	0.40
10	1	-1	0	0	20	15.0	15.5	0.55
11	0	0	0	0	17	16.5	15.5	0.55
12	1	0	-1	0	20	16.5	14.0	0.55
13	0	-1	0	-1	17	15.0	15.5	0.40
14	1	0	1	0	20	16.5	17.0	0.55
15	0	0	-1	1	17	16.5	14.0	0.70
16	0	0	0	0	17	16.5	15.5	0.55
17	1	0	0	-1	20	16.5	15.5	0.40
18	0	0	0	0	17	16.5	15.5	0.55
19	1	0	0	1	20	16.5	15.5	0.70
20	0	0	1	1	17	16.5	17.0	0.70
21	-1	0	-1	0	14	16.5	14.0	0.55
22	0	0	0	0	17	16.5	15.5	0.55
23	0	0	1	-1	17	16.5	17.0	0.40
24	0	1	0	1	17	18.0	15.5	0.70
25	0	1	1	0	17	18.0	17.0	0.55
26	-1	0	0	-1	14	16.5	15.5	0.40
27	0	-1	-1	0	17	15.0	14.0	0.55
28	0	-1	0	1	17	15.0	15.5	0.70
29	1	1	0	0	20	18.0	15.5	0.55

Tablo 3.2. *Box-Behnken* tasarımında kullanılan proses değişkenleri

	Değişken düzey kodları			
	Kod	-1	0	1
Konsantrasyon (%)	X ₁	14	17	20
Voltaj (kV)	X ₂	15.0	16.5	18.0
Mesafe (cm)	X ₃	14.0	15.5	17.0
Çekirdek akış hızı (mL/sa)	X ₄	0.40	0.55	0.70

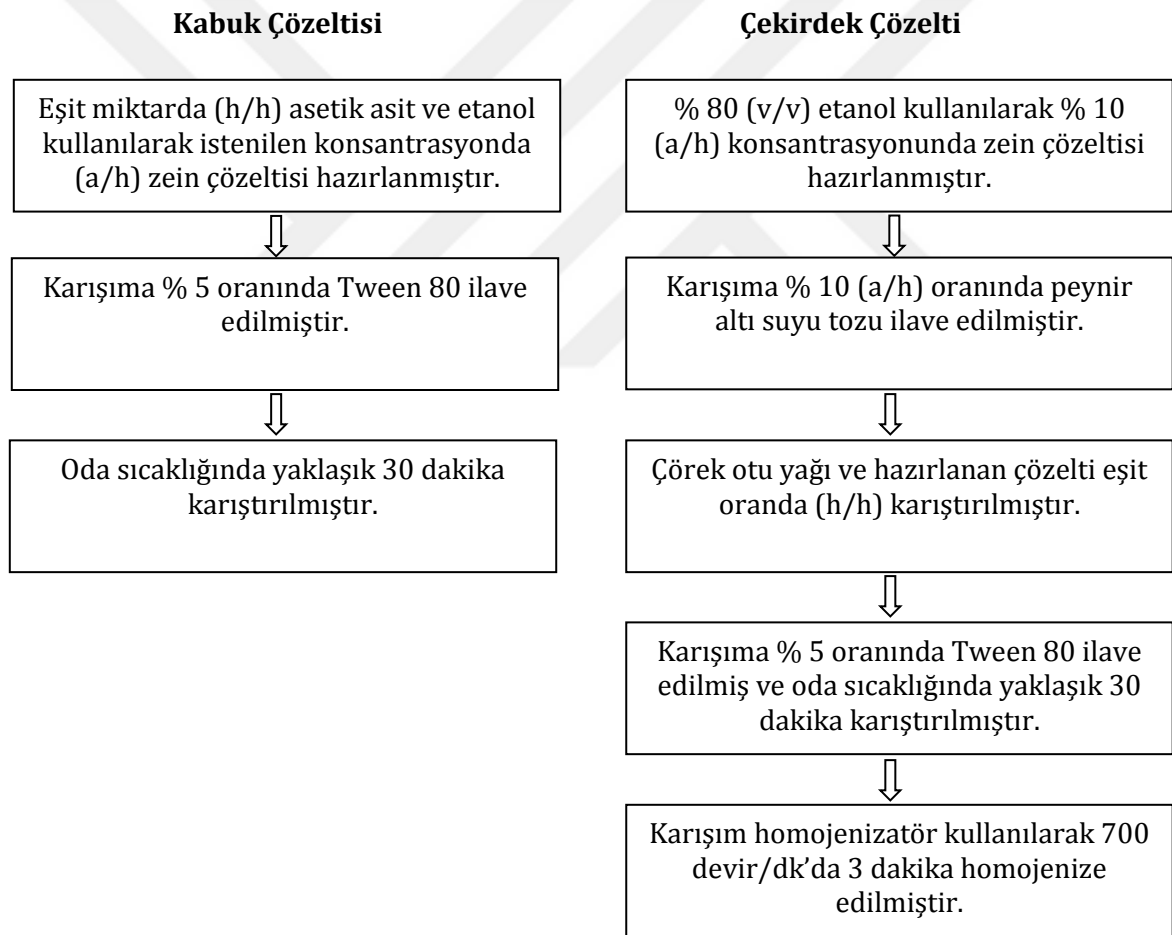
3.4. Elektropüskürtme Prosesi için Çözeltilerin Hazırlanması

Öncelikle deney tasarımına göre belirlenen kabuk çözelti konsantrasyonlarında partikül oluşumunu gözlemlemek için; çörek otu yağı eklenmemiş çekirdek çözeltisi kullanılarak partikül üretimi gerçekleştirilmiştir. Saf zeinden oluşan çekirdek çözelti, peynir altı suyu tozu ilave edilmiş çekirdek çözelti ve hem peynir altı suyu tozu hem de Tween 80 ilave edilmiş çekirdek çözeltiler kullanılarak elde edilen partiküllerin morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelenmiştir. Şekil 3.2’de %14, 17 ve 20 konsantrasyondaki saf zeinden oluşan kabuk çözeltisinden ve %10 (a/h) konsantrasyondaki saf zeinden oluşan çekirdek çözeltisinden elde edilen partiküllerin morfolojisi incelenmiştir, Şekil 3.3’de %14, 17 ve 20 konsantrasyondaki saf zeinden oluşan kabuk çözeltisinden ve %10 (a/h) zein konsantrasyonundaki çekirdek çözeltisine %10 (a/h) oranında peynir altı suyu tozu eklenmesiyle elde edilen partiküllerin morfolojisi görüntülenmiştir. Şekil 3.4’de %14, 17 ve 20 konsantrasyondaki saf zeinden oluşan kabuk çözeltisinden ve %10 (a/h) zein konsantrasyonundaki çekirdek çözeltisine %10 (a/h) oranında peynir altı suyu tozu ve %5 (h/h) oranında Tween 80 eklenmesiyle elde edilen partiküllerin morfolojisi verilmiştir.

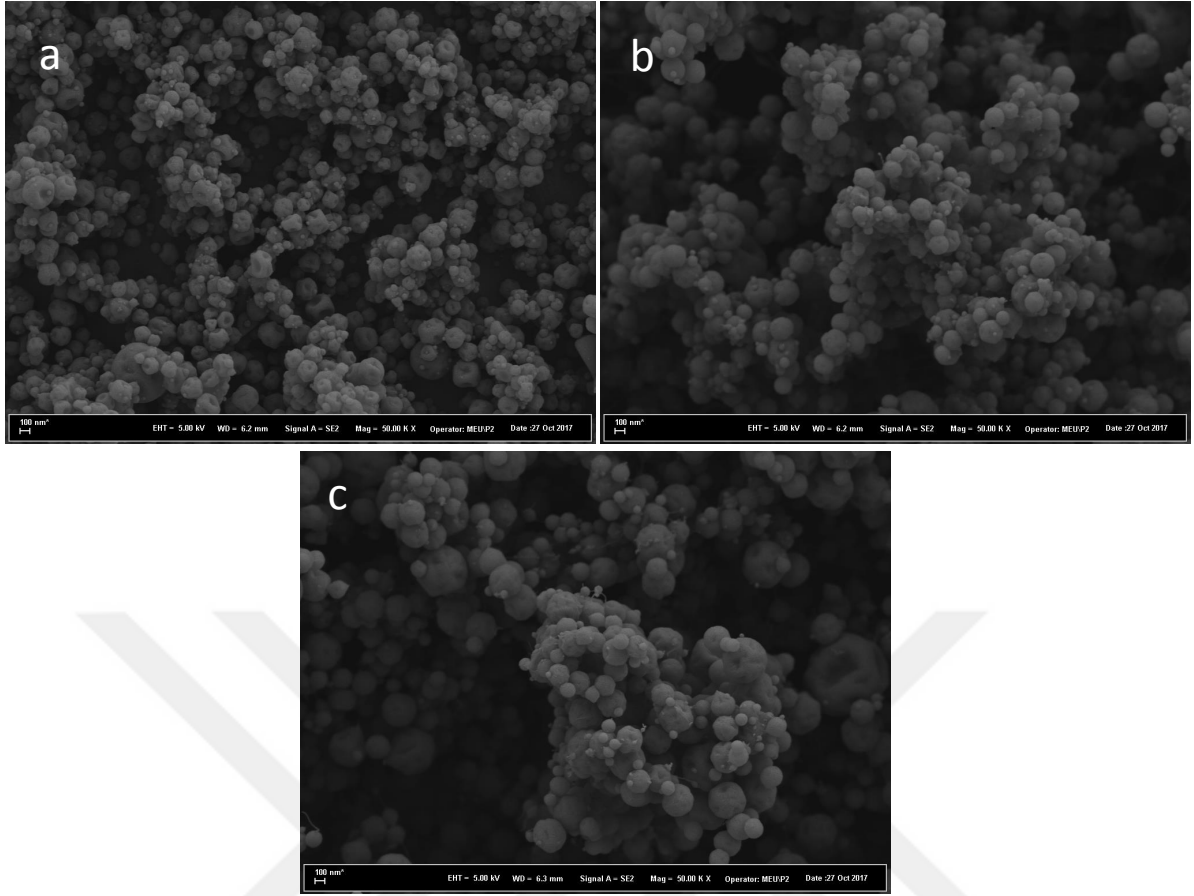
Peynir altı suyu tozu ve Tween 80 ilave edilmiş çekirdek çözelti kullanılarak küresel ve homojen morfolojide partikül elde edilmesiyle birlikte çekirdek çözeltisi olarak bu çözeltinin kullanılması uygun bulunmuştur.

Elektropüskürtme yönteminde kabuk çözeltisi için polimer olarak zein, çözücü olarak ise eşit oranda glasiyal asetik asit ve etanol (h/h) kullanılmıştır. Kabuk çözeltisinin konsantrasyonu deney tasarımına göre %14, 17 ve 20 (a/h) olarak belirlenmiştir (Tablo 3.1). Hazırlanan kabuk çözeltisine %5 (h/h) oranında Tween 80 eklenmiştir.

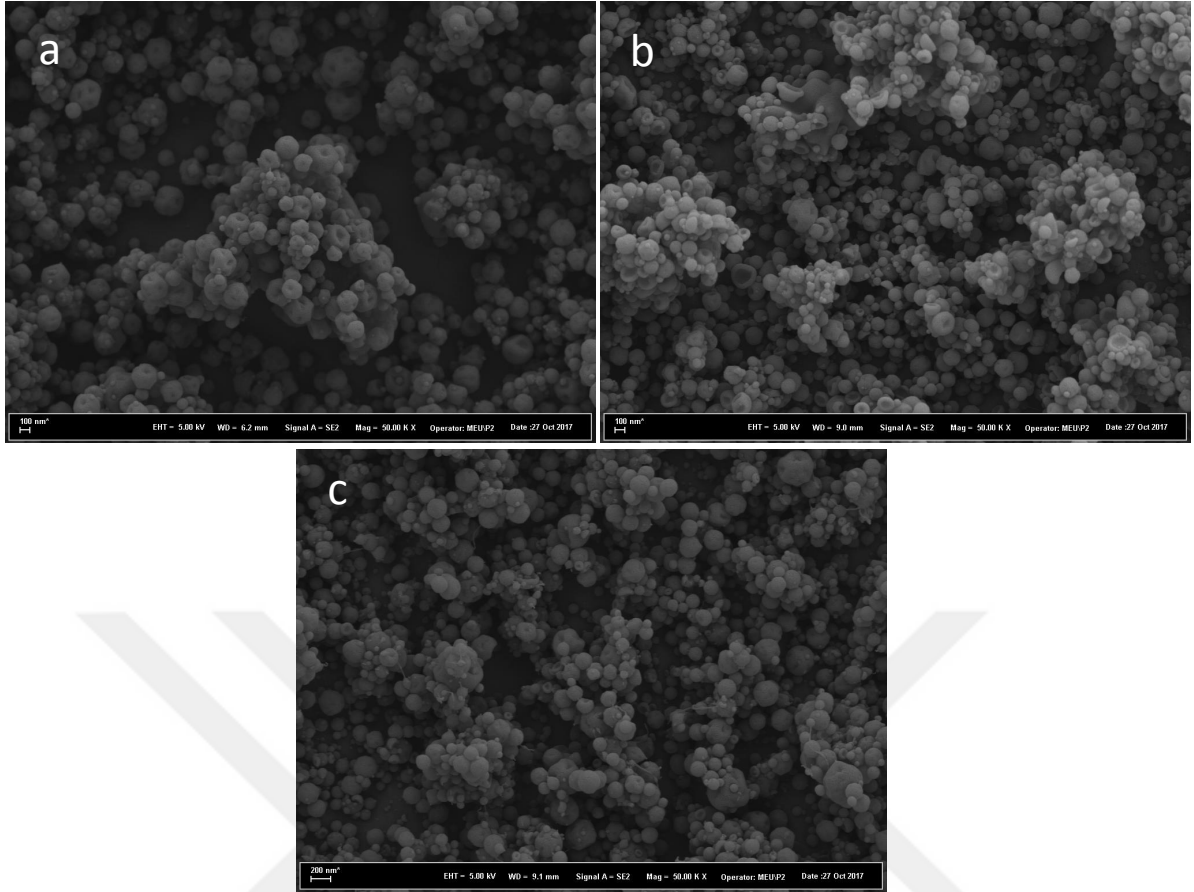
Çekirdek çözeltisi için eşit oranda (h/h) çörek otu yağı ve %10 (a/h) konsantrasyonda zein çözeltisi kullanılmıştır. Zein çözeltisi %80 (h/h) etanol kullanılarak hazırlanmıştır. Yağ ve zein çözeltisi ile homojen bir karışım elde etmek için %10 (a/h) oranında peynir altı suyu tozu ilave edilmiştir. Hazırlanan çekirdek çözeltisine de %5 (h/h) oranında Tween 80 eklenmiştir. Çekirdek çözeltisi homojenizatör (HG-15D, WiseTis, Korea) kullanılarak 700 devir/dk'da 3 dakika boyunca homojenize edilmiştir. Kabuk ve çekirdek çözeltisinin hazırlanışı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



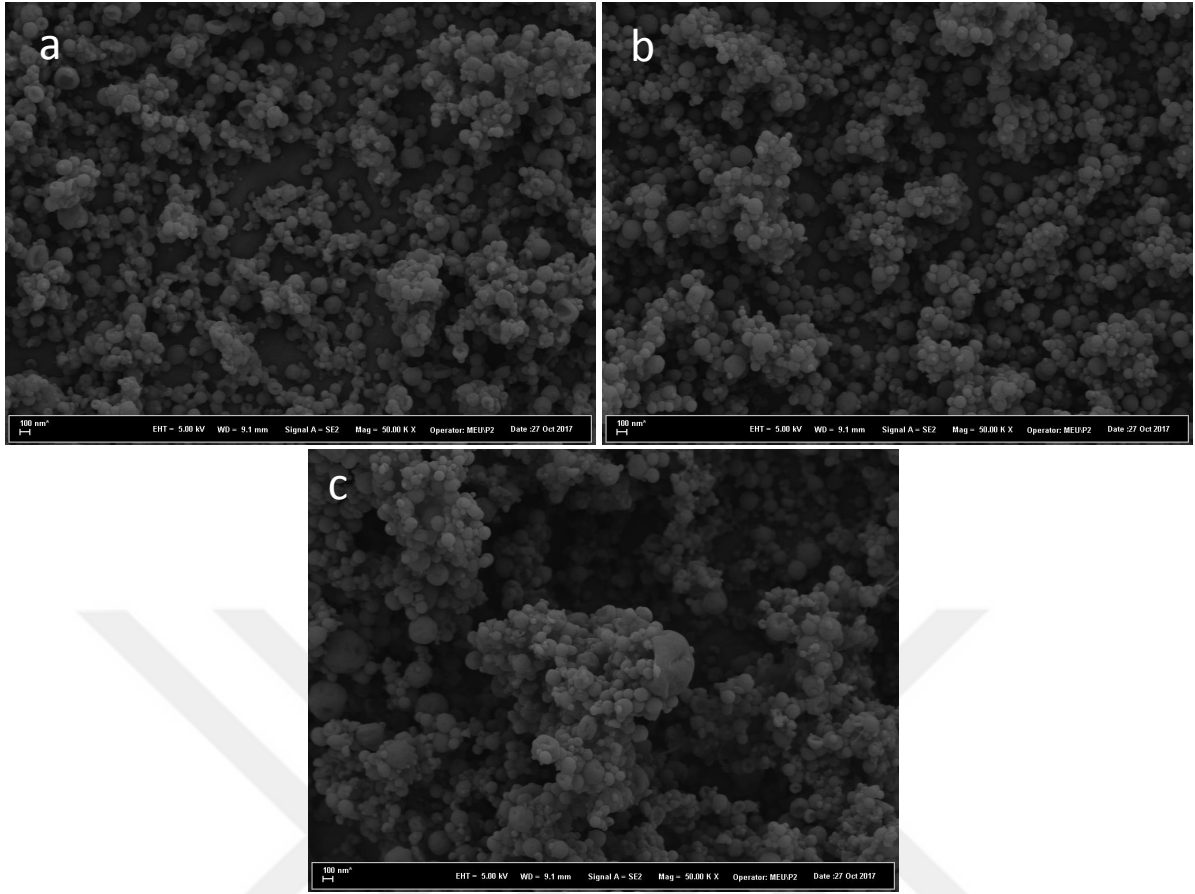
Şekil 3.1. Kabuk ve çekirdek çözeltisinin hazırlanışı



Şekil 3.2. Elektropüskürtme yöntemi ile sabit saf zein çekirdek çözeltisi (%10) ve farklı konsantrasyonlarda zein kabuk çözeltisi kullanılarak elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüsü: a)%14, b)%17, c)%20 zein



Şekil 3.3. Elektropüskürtme yöntemi ile sabit çekirdek çözeltisi (%10 zein ve %10 peynir altı suyu tozu) ve farklı konsantrasyonlarda zein kabuk çözeltisi kullanılarak elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüsü: a)%14, b)%17, c)%20



Şekil 3.4. Elektropüskürtme yöntemi ile sabit çekirdek çözeltisi (%10 zein, %10 peynir altı suyu tozu ve %5 (h/h) Tween 80) ve farklı konsantrasyonlarda zein kabuk çözeltisi kullanılarak elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüsü: a)%14, b)%17, c)%20

3.5. Çözelti Özelliklerinin Belirlenmesi

Deney tasarımına göre hazırlanan çözeltilerin reolojik davranışı reometre cihazı (Haake Rheostress, RS1, Plate-Plate Sensor, Karlsruhe, Germany) ile ölçülmüştür. Ölçümler 25°C'de yapılmış ve numune miktarı 10 mL olarak sabit tutulmuştur. Hazırlanan çözeltilerin viskozite ve kayma gerilimi değişimleri 0-1000 s⁻¹ aralığındaki kayma hızlarında belirlenmiştir [35,84]. Kayma hızına karşı elde edilen kayma gerilimi verileri üs yasası (power law) (Eşitlik 1) modeli kullanılarak modellenmiştir. İletkenlik ölçüm cihazı (Orion 115A, Thermo, USA) kullanılarak çözeltilerin elektrik iletkenliği oda sıcaklığında belirlenmiştir. Analizler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

$$\sigma = K (\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

Burada σ : kayma gerilimi (Pa), K: kıvam katsayısı (Pa sⁿ), $\dot{\gamma}$: kayma hızı (s⁻¹) ve n: akış davranış indeksidir.

3.6. Elektropüskürtme Yöntemi

Biyopolimer bazlı çörek otu yağı enkapsülasyonu koaksiyal elektropüskürtme cihazı (NE 100, Inovenso, Türkiye) ile yapılmıştır. Koaksiyal elektropüskürtme cihazı iki şırınga pompası (NE-300, New Era Pump Systems Inc., USA), toplayıcı ve güç kaynağından oluşmaktadır. Çift iğneli sistemde kabuk çözeltisinin geçtiği iğnenin çapı 1.2 mm, çekirdek çözeltisinin geçtiği iğnenin çapı ise 0.8 mm'dir. Kabuk çözelti akış hızı 1 mL/sa olarak sabit tutulmuştur. Kabuk çözelti konsantrasyonu %14, 17, 20 (a/h), uygulanan voltaj 15, 16.5, 18 kV, toplayıcı ile iğne arasındaki mesafe 14, 15.5, 17 cm ve çekirdek çözelti akış hızı 0.40, 0.55, 0.70 mL/sa olarak Tablo 3.1'de verilen deney tasarımına göre uygulanmıştır. Çekirdek çözelti konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Üretilen nanopartiküller alüminyum folyo üzerine toplanmıştır. Elektropüskürtme işlemi oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Üretimler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.



Şekil 3.5. Koaksiyal elektropüskürtme sistemi

3.7. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

3.7.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen nanopartiküllerin morfolojik yapıları, çap ve çap dağılımı gibi özelliklerini analiz etmek için gerekli görüntülerin elde edilmesi için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (Supra 55, Zeiss, Germany) kullanılmıştır. Küçük parçalar halinde numune tutucusu üzerine tutturulan numuneler platin ile kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra taramalı elektron mikroskopunda görüntüleme yapılmıştır. Partiküllerin çapları hesaplanırken Image J (Image J, NIMH, Maryland, USA) görüntü analiz programı kullanılmıştır. Alınan her bir görüntüde en az 100 farklı ölçüm yapılarak ortalama çap hesaplanmıştır. Ayrıca üretilen malzemelerin çap dağılımı histogram grafikleri çizilmiştir. SEM analizleri hizmet alımı şeklinde Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.7.2. Enkapsülasyon Verimi ve Yükleme Kapasitesinin Belirlenmesi

Nanopartiküllerde bulunan çörek otu yağının enkapsülasyon verimi ve yükleme kapasitesinin belirlenmesi için nanopartiküllerin içerdiği ve yüzeyinde serbest halde bulunan yağ miktarı tespit edilmiştir [85,86,87,88]. Nanopartiküllerin içerdiği yağ miktarının belirlenmesi için 50 mg örnek 3 mL %80'lik etanol çözeltisinde çözülmüştür. Ardından 30 dakika boyunca 20°C ve 2683xg'de santrifüj edilmiştir. Santrifüjün ardından karışıma 5 mL hekzan eklenmiştir. Karışım aynı koşullarda 30 dakika bir kez daha santrifüj edildikten sonra üst faz alınarak spektrofotometrede (Cary60UV-Vis, Agilent Technologies, Malezya) 414 nm'de absorbans değeri ölçülmüştür [89]. Kalibrasyon eğrisinin denklemi $y=0.003x+0.017$ ($R^2=0.999$)'dir. Analizler 3 tekrarlı yapılmıştır.

Yüzeyde bulunan serbest yağ miktarının belirlenmesi için 50 mg örnek üzerine 5 mL hekzan eklenmiştir. Ardından 30 dakika boyunca 20 °C ve 2683xg'de santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra spektrofotometrede 414 nm'de absorbans değeri ölçülmüştür [90]. Kalibrasyon eğrisinin denklemi $y=0.057x-0.001$ ($R^2=0.998$)'dir. Analizler 3 tekrarlı yapılmıştır. Enkapsülasyon verimi Eşitlik 2, yükleme kapasitesi ise Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Enkapsülasyon Verimi (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Yükleme Kapasitesi (\%)} = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad (3)$$

Burada A: toplam çörek otu yağı miktarı (mg yağ/mg partikül), B: yüzeyde bulunan serbest çörek otu yağı miktarı (mg yağ/mg partikül), C: nanopartikül (mg) miktarıdır.

3.7.3. Lazer Taramalı Konfokal Mikroskop

Elde edilen nanopartiküller incelendiğinde homojen ve küresel morfolojiye sahip örnekte enkapsülasyonun görüntülenmesi için lazer taramalı konfokal mikroskop (Zeiss LSM 700) kullanılmıştır. Zein proteini Fast Green (F7252, India) ile boyanmıştır. Hazırlanan kabuk çözeltisine (10 mL) floresan özellik gösteren Fast Green (0.001g/mL etanol) boyasından 500 µL eklenmiştir. Çekirdek çözeltisi ise boyanmamıştır. Nanopartiküller lam üzerine toplanmış ve 488-553 nm dalga boylarında görüntüleme yapılmıştır. Konfokal mikroskop analizleri hizmet alımı şeklinde Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.7.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre Analizi (FTIR)

Saf zein ve çörek otu yağının dahil edilmesiyle birlikte elektropüskürtme yöntemi kullanılarak elde edilen malzemelerin kimyasal yapıları ve biyopolimer-çörek otu yağı arasında meydana gelen etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla FTIR spektrofotometresi (FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier, ATR, Perkin Elmer, UK) kullanılmıştır [91]. Örneklerin FTIR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} spektral çözünürlüğü ile elde edilmiştir. FTIR analizleri hizmet alımı şeklinde Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.7.5. Enkapsüle Edilmiş Çörek Otu Yağının Depolama Sonrasında Oksidatif Kararlılığının Belirlenmesi

Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen partiküller içerisinde enkapsülasyon verimi en yüksek ve en düşük değere sahip iki numunede depolama sonrasında oksidatif kararlılık belirlenmiştir. Elde edilen enkapsüle çörek otu yağının oksidatif kararlılığını değerlendirmek için partiküller ve kontrol olarak enkapsüle edilmemiş çörek otu yağı 25 °C ve 60 °C'de 55 gün boyunca falkon tüplerinde depolanmıştır. Depolama sırasında belirli aralıklarla peroksit (PV), p-anisidin (p-AV) ve toplam oksidasyon (totoks) değerleri ölçülmüştür.

3.7.5.1. Peroksit Değerinin Belirlenmesi

Peroksit değeri, IDF (International Dairy Federation) metoduna göre belirlenmiştir. Klasik iometrik titrasyon metodunun sakıncalarının üstesinden gelmek için Ferrous ion (Fe^{+2})'nın Ferric ion (Fe^{+3})'a oksidasyonu temelindeki bir kimyasal metot olan IDF metodu geliştirilmiştir. Bu metot asidik ortamda demir kompleksi oluşumuna dayanmaktadır [92]. Yağdaki hidroperoksitler sayesinde Fe^{+2} Fe^{+3} 'e oksitlenmektedir. Okside demir iyonları ise amonyum tiyosiyonat varlığında renk değiştirmektedir. Bu yöntem yağdaki hidroperoksitlerin Fe^{+2} 'yi Fe^{+3} 'e oksitleme kabiliyetleri sonucunda oluşan rengin spektrofotometrik olarak ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Çörek otu yağı içeren nanopartiküllerden yağın ekstraksiyonu için 50 mg numune 3mL ethanol (%80) içerisinde parçalanmıştır ve 2683xg'de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra çözelti 5 mL hekzan ile karıştırılmış ve 2683xg'de 30 dakika daha santrifüj edilmiştir. Santrifüjün ardından 0.2 mL ekstrakt 2.8 mL metanol/1-bütanol (2:1, v/v) ile karıştırılmıştır. Elde edilen bu karışım (3 mL), 15 μL 3.94 M amonyum tiyosiyonat ve 15 μL ferröz demir solüsyonu ile reaksiyona sokulmuştur (Ferröz demir solüsyonu 0.132M baryum klorür ve 0.144M demir sülfat ile hazırlanmıştır). Karışım

vortekslenmiş ve 20 dakika oda sıcaklığında ve karanlık ortamda tepkimeye bırakılmıştır. Bekleme süresinin ardından spektrofotometre (Cary60UV-Vis, Agilent Technologies, Malezya) kullanılarak 510 nm’de absorbans ölçümü yapılmıştır. Hidroperoksit konsantrasyonu standart hidroperoksit (2-14 µL) eğrisi temel alınarak belirlenmiştir [93,94]. Kalibrasyon eğrisinin denklemi $y=21.33x+0.192$ ($R^2=0.991$)’dir. Enkapsüle edilmemiş çörek otu yağında peroksit değeri ölçümü için aynı işlemler 5 g yağ numunesi ile yapılmıştır. Analizler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.7.5.2. p-Anisidin Değerinin Belirlenmesi

İkincil oksidasyon ürünleri olarak oluşan aldehit miktarını ölçmek için p-Anisidin değeri belirlenmiştir. p-Anisidin değeri AOCS (1998) Cd 18-90 yöntemine göre belirlenmiştir [95]. Buna göre 50 mg numune 3 mL etanol (%80) içerisinde parçalanarak 2683xg’de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra çözelti 5 mL hekzan ile karıştırılmış ve tekrar 2683xg’de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüjün ardından çözeltinin üst fazı spektrofotometrede (Cary60UV-Vis, Agilent Technologies, Malezya) 350 nm’de absorbansı ölçülmüştür. Daha sonra üst fazdan 3 mL alınarak üzerine 0.6 mL p-anisidin (%25, asetik asit içinde) ilave edilmiştir. Karanlık ortamda 10 dk bekletildikten sonra örneklerin spektrofotometrede 350 nm’de absorbansı ölçülerek p-anisidin değeri belirlenmiştir. p-anisidin değeri Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanmıştır. Analizler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

$$\text{p-Anisidin Değeri (p-AV)} = \frac{25 \times (1.2 \times (A_s - A_b))}{m} \quad (4)$$

Burada A_s : yağ çözeltisinin p-Anisidin ile reaksiyonu sonrası absorbans değeri, A_b : yağ çözeltisinin p-Anisidin ile reaksiyonu öncesi absorbans değeri ve m : nanopartikül (mg) miktarıdır.

3.7.5.3. Totoks Değerinin Belirlenmesi

Toplam oksidasyon değeri (totoks); yağların oksidatif bozunmalarının belirlenmesini sağlamaktadır. Totoks değerinin hesaplanmasında peroksit ve p-Anisidin değerleri kullanılmaktadır. Totoks değeri Eşitlik 5’e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Totoks Değeri} = (2 \times PV) + \text{p-AV} \quad (5)$$

Burada PV: Peroksit değeri, p-AV: p-Anisidin değeridir.

3.8. İstatistiksel Analiz

Kabuk çözelti konsantrasyonu (X_1), voltaj (X_2), mesafe (X_3) ve akış hızı (X_4) ile yanıtlar (Y) arasındaki ilişki tepki yüzey model analizi ile değerlendirilmiştir. *Box-Behnken* tasarımında yanıt olarak ortalama partikül çapı, enkapsülasyon verimi ve yükleme kapasitesi belirlenmiştir. *Box-Behnken* tasarımının avantajları küresel bir tasarım olması ve sadece üç düzeyde verilere sahip ekonomik bir tasarım olmasıdır [96]. Deneysel verilerin tepki yüzey grafikleri Design-Expert (versiyon 7.0, Statease Inc., Minneapolis, MN, USA) programı kullanılarak oluşturulmuş ve istatistiksel analizi aynı program kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar ikinci dereceden polinom model ile açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar ile model uyumluluğu F ve p değerleri, belirlilik katsayısı (R^2), düzeltilmiş belirlilik katsayısı (R^2_{adj}) ve varyasyon katsayısını gösteren CV gibi tanımlayıcı istatistikler ile belirlenmiştir. Modele değişkenlerin eklenmesi R^2 değerini artırmaktadır. Bu nedenle R^2 ile birlikte R^2_{adj} değeri de belirlenmektedir. Bu iki değer birbirine yakın olması istatistiksel olarak önemsiz terimlerin modelde olmadığını göstermektedir [97,98]. Varyasyon katsayısı (CV) standart sapmayı ortalamanın yüzdesi olarak ifade eden bir değerdir. Bu değer genellikle %10'un altında olması beklenmektedir [99].

Deneysel sonuçların istatistik değerlendirilmesi SPSS 16.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, ABD) istatistiksel programı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen verilerde sonuçlar üzerine faktörlerin etkisi tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile tespit edilmiş ve gruplar arasında farklılık olup olmadığı Duncan testi ile belirlenmiştir. Histogram grafiklerinin çizimi SigmaPlot 10.0 (Systat Software, Inc. SigmaPlot for Windows) paket programı kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çörek Otu Yağı

4.1.1. Yağ Asitleri Bileşimi

Çörek otu yağının yağ asitleri bileşiminde bulunan başlıca bileşenler %43.08 oranında linoleik asit, %18.11 oleik asit, %9.16 palmitik asit, %8.42 dokosaheksaenoik asit, %2.95 stearik asit, %1.86 trikosanoik asit, %1.80 eikosadienoik asit, %1.77 araşidonik asit-n6, %1.08 gama-linolenik asit-n6 olarak belirlenmiştir. İz miktarda ise %0.94 oranında linolelaidik asit, %0.92 elaidik asit, %0.71 nervonik asit, %0.51 eikosapentaenoik asit, %0.48 alfa-linolenik asit-n3, %0.18 araşidik asit, %0.14 palmitoleik asit ve %0.12 miristik asit bulunmuştur (Tablo 4.1). Çörek otu yağında temel yağ asidi bileşeni olarak belirlenen linoleik asit değeri Kaskoos (2011) ve Kıralan (2006)'ın çalışmalarında belirttiği linoleik asit değeri ile benzerlik göstermiştir [100,101]. Yapılan literatür çalışmalarında linoleik asit değeri %42.76 ile %60.8 arasında değişim göstermiştir [60,102-107]. Çörek otu yağının yağ asidi bileşiminde linoleik asiti oransal olarak oleik ve palmitik asit izlemiştir. Yapılan literatür çalışmalarında oleik ve palmitik asit değerleri sırasıyla %16.59-24.51 ve %8.51-13.1 arasında değişim göstermiştir [60,100-107]. Çörek otu yağında yağ asitleri bileşimini; kullanılan ekstraksiyon işlemi, yetiştirilme koşulları, yetiştirildiği iklim koşulları gibi birçok farklı faktör etkilemektedir. Elde edilen sonuçlar ile literatür sonuçları arasındaki farklılıkların bu faktörlere bağlı olabileceği düşünülmektedir [101].

Tablo 4.1. Çörek otu yağının yağ asitleri bileşimi

Yağ asitleri		Yağ asitleri bileşimi (%)
Miristik Asit	C14:0	0.12±0.06
Palmitik Asit	C16:0	9.16±0.81
Palmitoleik asit	C16:1	0.14±0.01
Stearik asit	C18:0	2.95±0.10
Oleik asit	C18:1	18.11±1.82
Linoleik asit	C18:2n6c	43.08±4.19
Linolelaidik asit	C18:2n6t	0.94±0.20
Elaidik asit (Trans-9-octadekanoik asit)	C18:1n9t	0.92±0.20
Gama-linolenik asit - n6	C18:3	1.08±0.08
Araşidik asit	C20:0	0.18±0.01
Alfa-linolenik asit -n3	C18:3	0.47±0.01
Eikosadienoik asit	C20:2	1.80±0.16
Araşidonik asit-n6	C20:4	1.77±0.87
Trikosanoik asit	C23:0	1.86±0.27
Eikosapentaenoik asit	C20:5	0.51±0.18
Nervonik asit	C24:1	0.71±0.12
Dokosaheksaenoik asit	C22:6	8.42±2.75

4.1.2. Uçucu Yağ Bileşimi

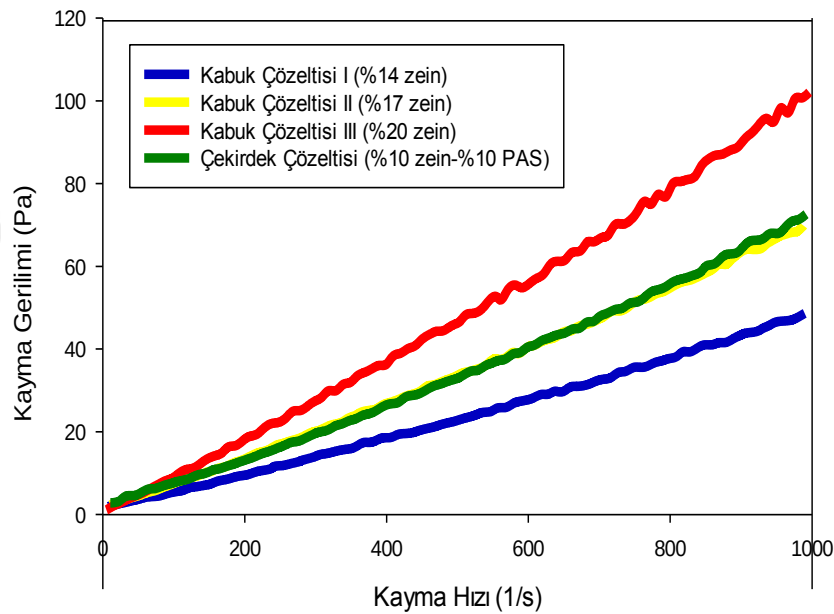
Çörek otu yağının uçucu yağ bileşiminde bulunan başlıca bileşenler %30.8 timokinon, %10.27 α -tujen, %2.21 α -pinen, %2.11 limonen ve %0.17 p-simen olarak belirlenmiştir (Tablo 4.2). Çörek otu yağının başlıca uçucu bileşeni %30.8 değeri ile timokinon olarak belirlenmiştir. Kırılan (2014) ve Burits ve Bucar (2000) çalışmalarında çörek otu yağındaki başlıca uçucu bileşeni timokinon olarak belirlemişlerdir [83,84,108,109]. Belirlenen timokinon değeri Burits ve Bucar (2000)'ün çalışmasında belirttiği timokinon değeri ile paralellik göstermiştir [109]. Literatür çalışmalarında çörek otu yağındaki timokinon değeri %3.8 ile %48.0 arasında değişim göstermiştir [101,110-112]. Çörek otu yağında timokinonu oransal olarak %10.27 ile α -tujen izlemektedir. Belirlenen α -tujen değeri Singh ve arkadaşları (2005)'nin belirttiği değer ile aynı bulunmuştur [111]. Literatür çalışmalarında çörek otu yağındaki α -tujen değeri %10.3 ile %19.35 arasında değişim göstermiştir [101,111]. Çörek otu yağında belirlenen α -pinen, limonen ve p-simen uçucu yağları literatür sonuçlarından düşük bulunmuştur. Yapılan literatür çalışmalarında çörek otu yağındaki α -pinen değeri %3.3 ile %9.3, limonen değeri %0.31 ile %10.21 ve p-simen değeri %0.65 ile %60.5 arasında değişim göstermiştir [83,84,101,108-113]. Çörek otu yağının uçucu bileşimi sonuçları arasındaki farklılığın; iklim, toprak ve genetik gibi birçok doğal etki yanında, uçucu yağı elde etmede kullanılan yöntemlerin değişmesi ya da bu etkilerin tümünün reaksiyonu sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir [101].

Tablo 4.2. Çörek otu yağının uçucu yağ bileşimi

Uçucu bileşen	Uçucu yağ bileşimi(%)
Timokinon	30.80±0.92
α -tujen	10.27±0.04
α -pinen	2.21±0.03
Limonen	2.11±0.74
p-simen	0.17±0.51
Karvakrol	0.25±0.10
Benzen	27.11±0.38
Ethanol	1.50±0.21
Etil asetat	1.45±0.29

4.2. Polimer Çözeltilerinin Özellikleri

Polimer çözeltisinin reolojik özelliklerinin elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen yapıların morfolojilerini etkilediği bilinmektedir [76,78,79]. Polimer çözeltilerinin reolojik özelliklerinin iyi anlaşılması, elektropüskürtme prosesinin başarılı bir şekilde yürütülmesini sağlayacaktır. Farklı zein konsantrasyonundaki (%10, %14, %17, %20a/h) kabuk ve çekirdek çözeltilerinin akış eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. Kıvamlilik katsayısı (K) ve akış davranış indeksi (n) değerleri üslü model kullanılarak belirlenmiştir. Çözeltilerin kıvamlilik katsayısı 0.038-0.063 Pa sⁿ arasında değişim gösterirken, tüm çözeltilerin akış davranış indeksi 1 olarak belirlenmiştir (Tablo 4.3). Çözeltilerin viskozite değerleri kayma hızının artmasıyla değişmemiş, dolayısıyla tüm çözeltiler Newton tipi akış özelliği göstermiştir (Şekil 4.1). Newton tipi akış özelliği gösteren çözeltilerde, kayma gerilimi ve kayma hızı grafiğinde eğrinin eğimi, yani viskozite, sabit ve kayma hızından bağımsızdır [35].



Şekil 4.1. Koaksiyal elektropüskürtme yönteminde kullanılan kabuk ve çekirdek çözeltilerinin akış eğrileri

Düşük konsantrasyonlarda zein çözeltileri Newton tipi akış özelliği göstermektedir [54]. Yüksek konsantrasyonlardaki zein çözeltilerininise viskozitelerinde zamanla artış meydana geldiği ve Newton tipi olmayan akış özelliği göstermeye başladıkları bilinmektedir [114]. Dispers fazdaki α -zein agregatlarının oranının artmasından dolayı yüksek konsantrasyonlarda zein çözeltileri kayma ile incelen davranış yani Newton tipi olmayan akış özelliği göstermektedir [35]. Bhushani ve arkadaşları (2017) çözücü olarak %80 etanol kullanarak

hazırladıkları farklı zein konsantrasyonlarında yaptıkları çalışmada doğrusal akışın sağlanması için kritik zein konsantrasyonunun %10 (a/h) olduğunu ve bu konsantrasyondan sonra doğrusal olmayan akışın gerçekleştiğini belirtmişlerdir [27]. Neo (2014) tarafından yapılan çalışmada ise %1 ile %35 (a/h) aralığındaki zein çözeltilerinin kayma hızından bağımsız olarak Newton tipi akış özelliği gösterdiğini belirlemiştir [115]. Li ve arkadaşları (2011)'nin çalışmasında %2 ile %20 (a/h) arasında taze hazırlanmış tüm zein çözeltileri Newton tipi akış özelliği göstermiştir [35]. Li ve arkadaşları (2012)'nin bir diğer çalışmasında ise %15'in (a/h) altındaki konsantrasyonlarda zein çözeltileri Newton tipi akış özelliği göstermiştir [116]. Fu ve Weller (1999)'in çalışmasında %2 ile %14 (a/h) arasındaki tüm zein çözeltileri Newton tipi akış özelliği göstermiştir [54]. Sonuçlar Neo (2014) ile Li ve arkadaşları (2012)'nin çalışmalarında çıkan sonuçlar ile uyumlu bulunmuştur [115,116].

Çözeltideki zein konsantrasyonunun %14'den %20'ye artması kıvamlilik katsayısında istatistiksel olarak önemli bulunmayan bir artışa neden olmuştur ($p>0.05$). Viskozite zein çözeltileri için önemli reolojik özelliklerdendir. Fu ve Wellet (1999) çalışmalarında zein konsantrasyonu arttıkça çözelti viskozitesinin arttığını vurgulamıştır. Viskozite konsantrasyona bağlı bir kavram olduğundan, konsantrasyonun artması viskoziteyi, buna bağlı olarakta kıvamlilik katsayısını artırmaktadır [27].

Tablo 4.3. Polimer çözeltilerinin özellikleri

Deney	Zein kons. (%a/h)	Peynir altı suyu tozu (PAS) miktarı (% a/h)	Çörek otu yağı miktarı (a/a)	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	K (Pa s^n)	n
Kabuk çözeltisi	14	*	*	99.9 $\pm$ 0.79 ^a	0.038 $\pm$ 0,003 ^a	1 $\pm$ 0,012
	17	*	*	104.9 $\pm$ 1.76 ^b	0.054 $\pm$ 0.004 ^a	1 $\pm$ 0,008
	20	*	*	116.3 $\pm$ 0.76 ^c	0.063 $\pm$ 0.009 ^a	1 $\pm$ 0,024
Çekirdek çözeltisi	10	10	438.6	297.3 $\pm$ 1.52 ^d	0.041 $\pm$ 0,003 ^a	1 $\pm$ 0,014

Farklı harfler istatistiki olarak anlamlı farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Kabuk ve çekirdek çözeltilerinin elektrik iletkenlik değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir. İletkenlik değerleri 99.9 ile 297.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişmiştir. Zein konsantrasyonundaki artış elektrik iletkenliğini artırmıştır. Bu artış istatistiksel olarak anlamlı ($p<0.05$) bulunmuştur. Elektrik iletkenliğinin konsantrasyon artışıyla doğru orantılı olarak artması beklenmektedir [117]. Nikoo ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışmada konsantrasyon artışı çözeltinin elektrik iletkenliğini artırmıştır [118]. Elektrik iletkenliği; çözelti konsantrasyonu ve iyonların hareketliliği ile değişmektedir. Tuz veya polielektrolitler kullanılarak çözeltilerin iyon hareketliliği ve elektriksel iletkenliği konsantrasyondan bağımsız olarak artırılabilir. [119-122].

4.3. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

4.3.1. Morfolojik Analiz

Elektropüskürtme yöntemi ile elde edilen partiküllerin şekli ve morfolojik özellikleri enkapsüle edilmiş aktif bileşiğin korunmasını, salım kinetiğini ve oksidatif stabilitesini etkilemektedir. Küresel morfolojiye sahip partiküllerde aktif bileşiğin daha uzun süre kararlı bir şekilde depolanabildiği belirlenmiştir [26]. Elektropüskürtme yönteminde proses parametreleri ve çözelti özelliklerinin elde edilen partiküllerin boyutu, pürüzsüzlüğü ve yüzey morfolojisi üzerine etkisi büyüktür [34]. Elektropüskürtme prosesinde iğne ucundan damlama miktarı azaltılarak ve jet yapısının kararlı hale gelmesinin sağlanmasıyla homojen partiküller elde edilmektedir. Elde edilen partiküllerin morfolojilerini çözeltilerin yüzey gerilimi ve çözeltileri hazırlarken kullanılan çözücülerin buharlaşma hızı da etkilemektedir. Kullanılan çözeltinin yüzey geriliminin yüksek olması yassılaştırmış partiküllerin oluşmasına sebep olmaktadır. Yüzey aktif maddeler kullanılarak çözeltinin yüzey geriliminin azaltılmasıyla elde edilen partiküllerin morfolojileri küresele dönmektedir. Çözücünün buharlaşma hızı yavaş olduğunda da küresel partikül yerine yassılaştırmış partiküller elde edilmektedir. Buharlaşma hızı fazla olan çözücüler kullanılarak partiküllerin morfolojileri küreselleştirilebilmektedir [123]. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, elektrik iletkenliği, viskozitesi, uygulanan voltaj, iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe ve kullanılan çözeltinin akış hızında elektrohidrodinamik proses koşullarını ve materyalin karakteristik özelliklerini etkileyen en etkili faktörlerdendir [26]. Küresel, yarı küresel ve yassılaştırmış partiküllerin oluşumunda bu faktörlerin etkisi bulunmaktadır. Bu faktörler değiştirilerek aynı sistem üzerinde hem nanopartikül hem de nanolif üretimi gerçekleştirilebilmektedir [27]. Elektropüskürtme yöntemi ile gıda endüstrisinde kullanılan diğer enkapsülasyon yöntemlerine göre daha küçük boyutlu partiküller elde edilebilmektedir [65].

Deney tasarımı belirlenen kabuk çözelti konsantrasyonunun, çekirdek çözelti akış hızının, uygulanan voltajın ve iğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin partiküllerin yapısı ve çap dağılımı üzerine etkileri belirlenmiştir. Ortalama partikül çapı değişimi Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Elektropüskürtme yöntemi ile deney tasarımına göre elde edilen partiküllerin çapları 116.4 ile 257.1 nm aralığında değişmiştir (Tablo 4.4). Ortalama partikül çapının; kabuk çözelti konsantrasyonu, çekirdek çözelti akış hızı ve uygulanan voltaj ile değişiminin tepki yüzey grafikleri Şekil 4.2-4.3'de verilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre kabuk çözelti konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve çekirdek çözelti akış hızının ortalama partikül çapını önemli derecede ($p<0.05$) etkilediği belirlenmiştir. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin ise ortalama partikül çapı üzerine etkisi anlamlı bulunmamıştır ($p>0.05$) (Tablo 4.5).

Elde edilen model denklemlerine göre; konsantrasyonun, voltaj ve akış hızının doğrusal (X_1 , X_2 ve X_4) olarak artması ortalama partikül çapını artırmıştır ($p<0.05$). Voltajın ve akış hızının ikinci dereceden etkisine (X_2^2 ve X_4^2) göre; voltaj ve akış hızı arttıkça ortalama partikül çapının arttığı belirlenmiştir ($p<0.05$).

Tablo 4.4. Ortalama partikül çapı değişimi

Elektropüskürtme yöntemi					
Deney	Konsantrasyon (%)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Çekirdek akış hızı (mL/sa)	Ortalama partikül çapı
1	17	18.0	14.0	0.55	179.7±65 ^{h,i,j}
2	14	16.5	17.0	0.55	126.9±40 ^{a,b,c}
3	17	16.5	14.0	0.40	163.1±52 ^{f,g,h}
4	14	16.5	15.5	0.70	131.5±35 ^{a,b,c}
5	14	18.0	15.5	0.55	119.2±35 ^{a,b}
6	17	15.0	17.0	0.55	143.7±50 ^{c,d,e}
7	17	16.5	15.5	0.55	164.3±51 ^{f,g,h}
8	14	15.0	15.5	0.55	136.7±87 ^{b,c}
9	17	18.0	15.5	0.40	156.8±59 ^{d,e,f}
10	20	15.0	15.5	0.55	222.6±48 ^m
11	17	16.5	15.5	0.55	169.5±43 ^{f,g,h,i}
12	20	16.5	14.0	0.55	217.6±49 ^{l,m}
13	17	15.0	15.5	0.40	175.1±45 ^{g,h,i,j}
14	20	16.5	17.0	0.55	192.5±62 ^{j,k}
15	17	16.5	14.0	0.70	175.4±45 ^{g,h,i,j}
16	17	16.5	15.5	0.55	165.9±59 ^{f,g,h}
17	20	16.5	15.5	0.40	202.9±49 ^{k,l}
18	17	16.5	15.5	0.55	163.7±42 ^{f,g,h}
19	20	16.5	15.5	0.70	257.1±69 ⁿ
20	17	16.5	17.0	0.70	156.7±56 ^{d,e,f}
21	14	16.5	14.0	0.55	116.4±24 ^a
22	17	16.5	15.5	0.55	141.5±38 ^{c,d}
23	17	16.5	17.0	0.40	160.5±44 ^{e,f,g}
24	17	18.0	15.5	0.70	242.1±124 ⁿ
25	17	18.0	17.0	0.55	184.1±64 ^{i,j}
26	14	16.5	15.5	0.40	127.5±31 ^{a,b,c}
27	17	15.0	14.0	0.55	165.7±49 ^{f,g,h}
28	17	15.0	15.5	0.70	163.6±52 ^{f,g,h}
29	20	18.0	15.5	0.55	247.8±89 ⁿ

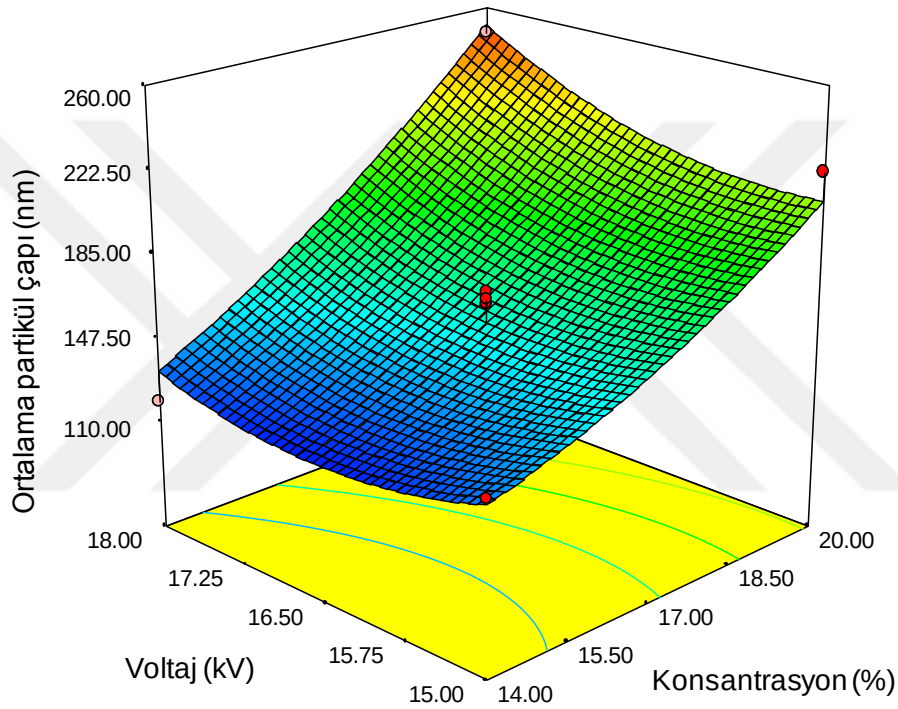
Farklı harfler istatistiki olarak anlamlı farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Tablo 4.5. İkinci dereceden modelin ortalama partikül çapı verilerine uygulanması ile elde edilen ANOVA sonuçları

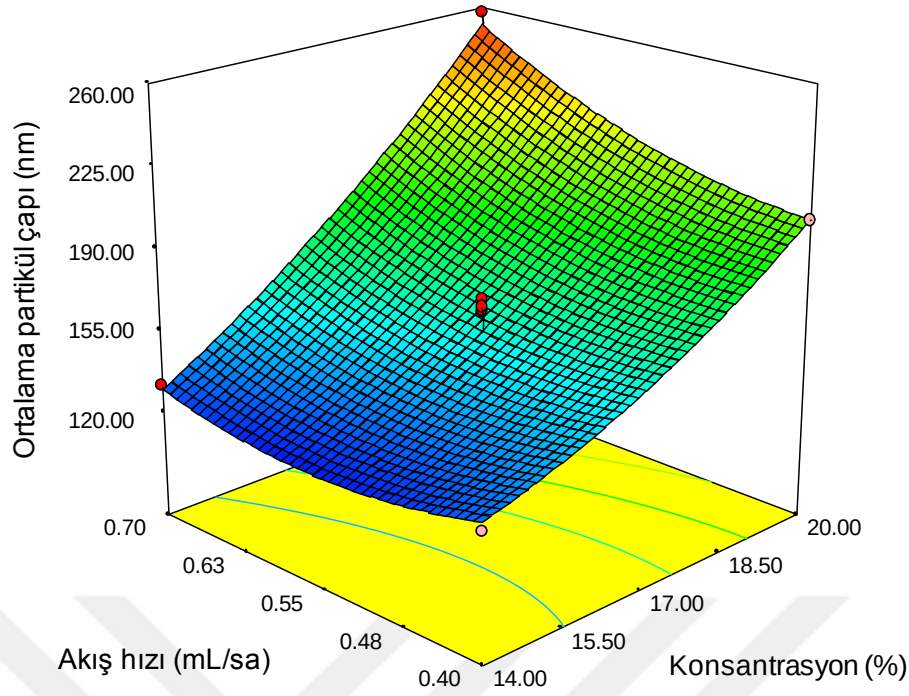
Model terimi	Ortalama partikül çapı	
	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri</i>
X ₁	219.30	0.0001**
X ₂	9.66	0.0077**
X ₄	12.77	0.0031**
X ₁ X ₄	4.89	0.0441*
X ₂ X ₄	18.15	0.0008**
X ₂ ²	8.62	0.0108*
X ₄ ²	5.06	0.0412*
Uyumluluk düzeyi	1.05	0.5253 ^{ns}
R ²	0.9544	
R ² _{adj}	0.9089	
CV (%)	6.62	
Ortalama partikül çapı=		
160.98+48.54*X ₁ +10.19*X ₂ +11.71*X ₄ +12.56*X ₁ *X ₄ +24.19*X ₂ *X ₄ +13.09* X ₂ ² +10.03*X ₄ ²		
X ₁ , Kabuk çözelti konsantrasyonu (%); X ₂ , Voltaj (kV); X ₄ , Akış hızı (mL/sa)		
*p<0.05'de önemli, **p<0.01'de önemli, ns önemli değil		

Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun ortalama partikül çapına etkisi Şekil 4.2'de verilmiştir. Kabuk çözelti konsantrasyonunun artmasıyla ortalama partikül çapında sürekli bir artış meydana geldiği belirlenmiştir. Polimer konsantrasyonun artırılması ile polimer zincir uzunluğuna bağlı olarak partikül çapının da artması beklenmektedir [26,77,124-127]. Voltaj değişiminin düşük konsantrasyonlarda ortalama partikül çapı üzerindeki etkisinin az olduğu fakat yüksek kabuk çözelti konsantrasyonlarında voltajın artmasıyla ortalama partikül çapında azda olsa bir artış meydana geldiği gözlenmiştir. Voltajın artması, iğne ucundan damlama miktarını azaltmakta ve daha çok polimerin elektriksel alanın çekme kuvvetine dahil olmasını sağlamaktadır. Böylece partikül çapında artış meydana gelmektedir. Ghayempour ve Mortazavi (2014) yaptıkları çalışmada uygulanan voltajın artırılmasıyla iğne ucundan damlamanın azaldığını ve partikül çapının arttığını belirtmişlerdir [77]. Kabuk çözelti konsantrasyonun ve voltajın birlikte artması ortalama partikül çapını artırmıştır.

Ortalama partikül çapının akış hızı ve kabuk çözelti konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.3’de verilmiştir. Kabuk çözelti konsantrasyonu düşük olduğunda; çekirdek çözelti akış hızının artmasının ortalama partikül çapı üzerinde etkisi az bulunmuştur. Çekirdek çözelti akış hızı değişimi yüksek kabuk çözelti konsantrasyonlarında partikül çapını artırmıştır. Çekirdek çözelti akış hızının artmasıyla; iğne ucundan çıkan polimer miktarının artmasından kaynaklı olarak ortalama partikül çapında artış beklenmektedir. Yapılan çalışmalarda Ghayempour ve Mortazavi (2014) akış hızı arttığında hem partikül boyutunun hem de iğne ucundan damlama miktarının arttığını belirtmişlerdir [77].

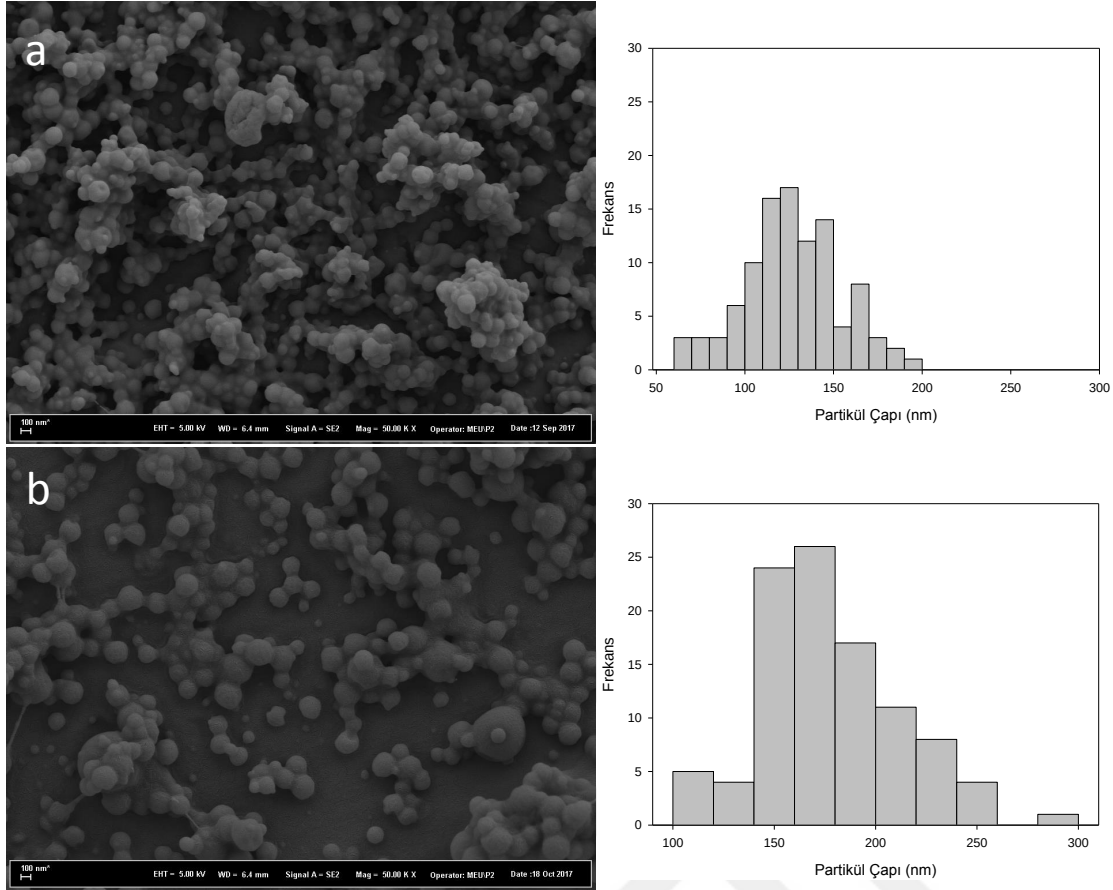


Şekil 4.2. Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun, 15.5 cm mesafe ve 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında ortalama partikül çapına etkisinin tepki yüzey grafiği



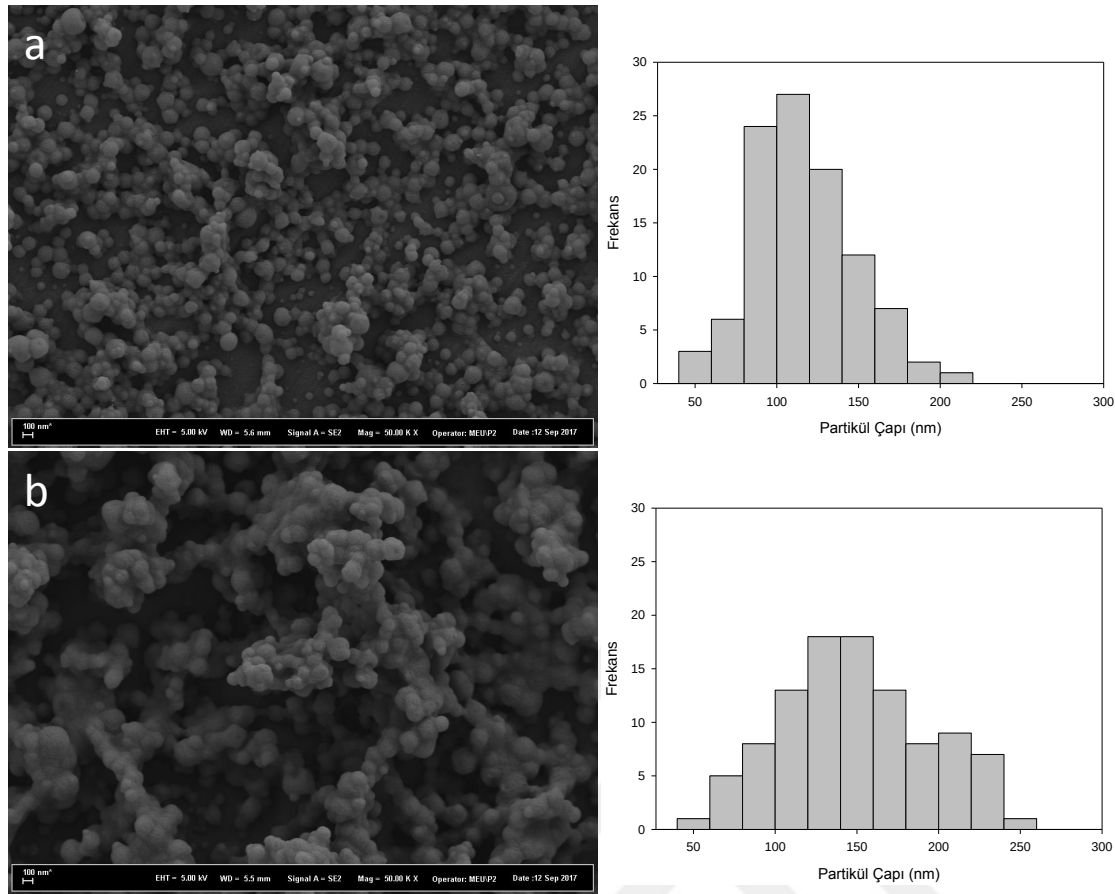
Şekil 4.3. Akış hızı ve kabuk çözelti konsantrasyonunun, 15.5 cm mesafe ve 16.5 kV voltajda ortalama partikül çapına etkisinin tepki yüzey grafiği

Uygulanan voltajın, iğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin ve çekirdek çözelti akış hızının sabit olduğu koşullarda; zein konsantrasyonunun değiştirilmesi ile elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri Şekil 4.4 ve Şekil A1'de verilmiştir. Zein konsantrasyonunun %14'den %20'ye artırılması ile partikül çapının da arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon artışıyla FE-SEM görüntülerinden elde edilen sonuçları Şekil 4.4 ve Şekil A1'de belirlenen histogram sonuçları desteklemiştir. Zein konsantrasyonun artması partikül boyutunu artırmış ve partikül morfolojisinin bozulmasına neden olmuştur. Zein konsantrasyonun %14 olduğu koşulda daha homojen ve küresel partiküller elde edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda makromoleküller arasındaki dolaşıklığın az olmasının partikül oluşumunu olumlu yönde etkilediği düşünülmekte ve böylece daha pürüzsüz partiküllerin oluşumuna sebep olduğu bilinmektedir [128]. Elektropüskürtme prosesi düşük konsantrasyonlarda daha stabil çalışmaktadır [26].



Şekil 4.4. Elektropüskürtme yöntemiyle 16.5 kV voltaj, 14 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı konsantrasyondaki kabuk çözeltisiyle elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)%14 zein, b)%20 zein

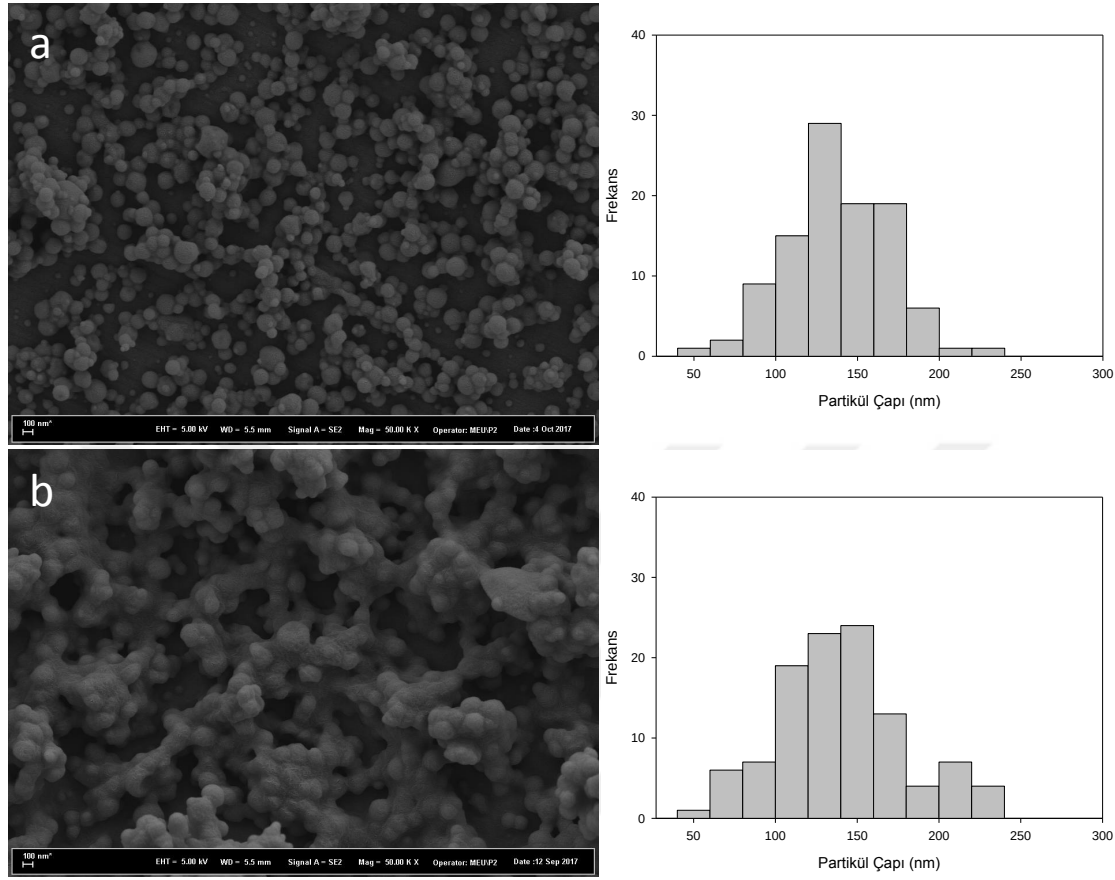
İğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin, zein konsantrasyonunun ve çekirdek çözelti akış hızının sabit tutulup; uygulanan voltajın değiştirilmesi ile elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil A2'de gösterilmiştir. Voltajın 15 kV'dan 18 kV'a artması ile partikül morfolojisinin bozularak küresel formunu kaybettiği belirlenmiştir [26,44]. Çok yüksek voltajlarda partiküllere daha fazla yük etki etmekte ve voltaj değişimi iğne ucundaki jetin konumunu etkilediğinden dolayı; iğne ucunda çoklu ve dengesiz jetler oluşmaktadır [129-132]. Düşük voltajda daha küresel, homojen ve küçük boyutlu partiküller elde edilmiştir. Uygulanan voltaj çok düşük olduğunda ise iğne ucundan damlama şeklinde iç faz sızıntısı gerçekleşmekte ve yassılaştırmış partiküller elde edilmektedir [34].



Şekil 4.5. Elektropüskürtme yöntemiyle 15.5 cm mesafe, %14 zein konsantrasyonu, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı voltajlarda elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)15 kV, b)18 kV

İğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin, zein konsantrasyonunun ve uygulanan voltajın sabit tutulup; çekirdek çözelti akış hızının değiştirilmesi ile elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri Şekil 4.6 ve Şekil A3'de verilmiştir. Şekil 4.6'da çekirdek çözelti akış hızının 0.40 mL/sa'den 0.70 mL/sa'e artması ile düzenli partikül oluşumu gözlenmemiştir. Akış hızı değişimi iğne ucundaki jetin durumunu etkilemektedir [132]. Çekirdek çözelti akış hızının artması ile iğne ucundaki jet damlama durumuna geçmekte ve iğne ucundan damlama miktarı artmaktadır. Bu durum elektropüskürtme prosesinin düzgün gerçekleşmesine engel olmaktadır. Şekil A3'de çekirdek çözelti akış hızının artması morfolojinin bozulmasıyla birlikte partikül çapının da artmasına neden olmuştur. Çekirdek çözelti akış hızının artmasıyla partikül çapının artması beklenen bir sonuçtur (Şekil 4.3). Yapılan çalışmalarda iğne ucundan çıkan polimer miktarının artmasıyla birlikte partikül çapında da artış gözleneceği belirtilmektedir [83,84,133]. Yao ve arkadaşları (2017), Gomez-Estaca ve arkadaşları (2012) ve Paximada ve arkadaşları (2017) akış hızı artışının bir sonucu olarak partikül çapında da artış olduğunu bildirmişlerdir [68,69,124].

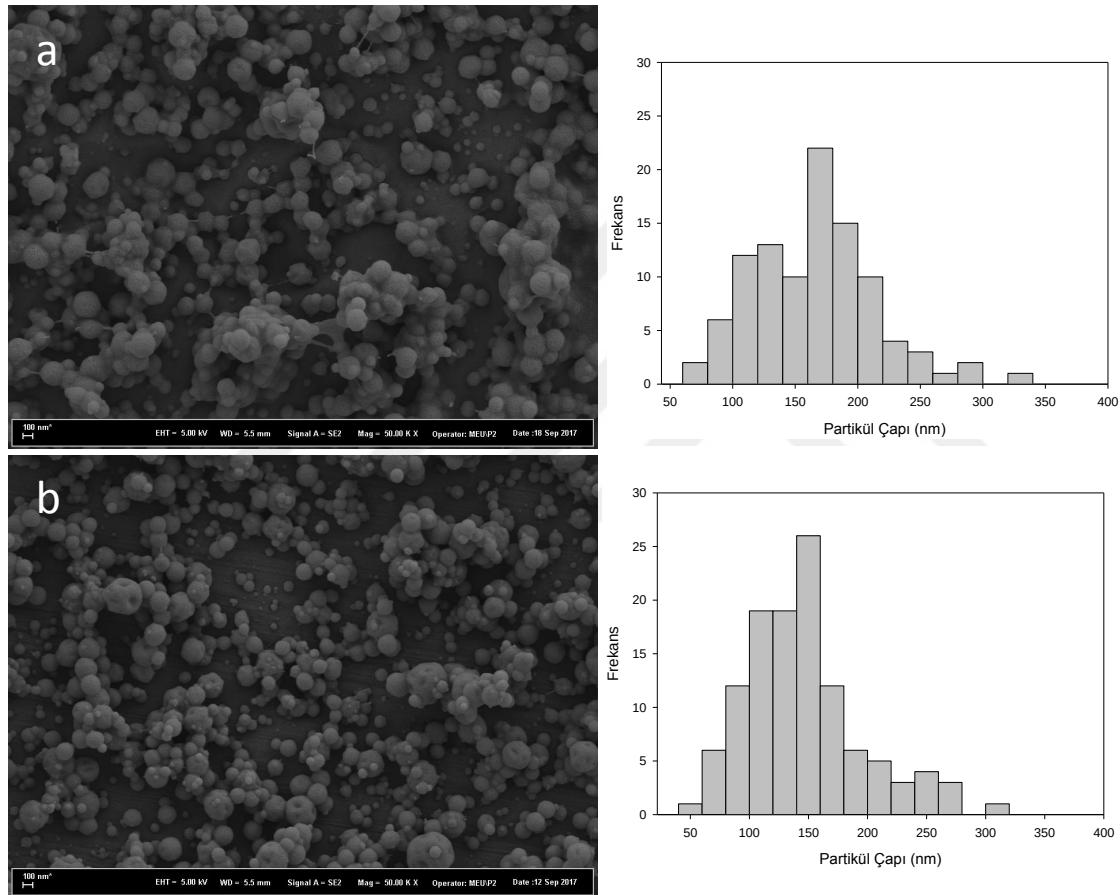
Çekirdek çözelti akış hızının artırıldığı proseslerde yüksek polimer konsantrasyonu kullanılarak morfoloji bozukluğunun üstesinden gelinebileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Elektropüskürtme yöntemiyle 15.5 cm mesafe, %14 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj ve farklı çekirdek çözelti akış hızlarında elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)0.40 mL/sa, b)0.70 mL/sa

Uygulanan voltajın, zein konsantrasyonunun ve çekirdek çözelti akış hızının sabit olduğu koşullarda iğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin değiştirilmesi ile elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri Şekil 4.7 ve Şekil A4'de verilmiştir. Şekil 4.7'de gösterilen FE-SEM görüntülerinde; uygulanan voltajın 15 kV, zein konsantrasyonunun %17 ve çekirdek akış hızının 0.55 mL/sa olduğunda iğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin 14 cm'den 17cm'ye arttırılması ile daha homojen, küresel ve pürüzsüz partiküller elde edildiği gözlenmiştir. Elektropüskürtme prosesinde iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe değişimi kullanılan çözücünün tamamının buharlaşabilmesi için geçecek zamanı belirlemektedir [132]. Çözücünün proses esnasında tam olarak buharlaştırılmadığı durumlarda partiküllerin morfolojisi yapışkan bir hal almaktadır [134]. Uygulanan voltajın 16.5 kV, çözelti konsantrasyonunun %17 ve çekirdek akış hızının 0.7 mL/sa olduğu koşulda mesafenin 14 cm'den 17cm'ye arttırılması ile partiküllerin küresel

yapıları bozulmuş ve yapışkan morfolojide partiküller oluşmuştur (Şekil A4). Çekirdek çözelti akış hızının 0.55 mL/sa'den 0.70 mL/sa'e artmasıyla iğne ucundan damlama miktarının arttığı ve elektropüskürtme prosesinin stabilitesinin bozulduğu düşünülmektedir. Ghayempour ve Mortazavi (2014) akış hızı arttığında iğne ucundan çıkan polimer miktarının artmasıyla birlikte uygulanan voltajın tüm çözeltiyi elektriksel alana dahil edemediğini ve damlama miktarının arttığını belirtmişlerdir [77]. Elektropüskürtme prosesinin düzenli gerçekleşmemesi ve damlama miktarının da artması sonucunda elde edilen partikül morfolojisi küresel ve homojen değildir.



Şekil 4.7. Elektropüskürtme yöntemiyle 15 kV voltaj, %17 zein konsantrasyonu, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı mesafelerde elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)14 cm, b)17 cm

Morfolojisi küresel, homojen ve pürüzsüz olarak görüntülenen partikülün toz görüntüsü Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel ve homojen morfolojiye sahip partikülün toz görüntüsü

4.3.2. Enkapsülasyon Verimi ve Yükleme Kapasitesi

Elektropüskürtme prosesi parametrelerinin ve partiküllerin morfolojisinin enkapsülasyon verimi ve yükleme kapasitesi üzerinde etkili olduğu bilinen bir gerçektir [68,133]. Kabuk çözelti konsantrasyonunun, çekirdek çözelti akış hızının, uygulanan voltajın ve iğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin enkapsülasyon verimi ve yükleme kapasitesi üzerine etkileri belirlenmiştir.

Enkapsülasyon veriminin kabuk çözelti konsantrasyonu, çekirdek çözelti akış hızı, uygulanan voltaj ve iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe ile değişiminin tepki yüzey grafikleri Şekil 4.9-4.11’de verilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre kabuk çözelti konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve çekirdek çözelti akış hızının enkapsülasyon verimini önemli derecede ($p<0.05$) etkilediği belirlenmiştir. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin ise enkapsülasyon verimi üzerine etkisi anlamlı bulunmamıştır ($p>0.05$) (Tablo 4.6). Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen nanopartiküllerin enkapsülasyon verimleri 65.28 ± 0.50 ile 97.22 ± 1.5 arasında değişmiştir.

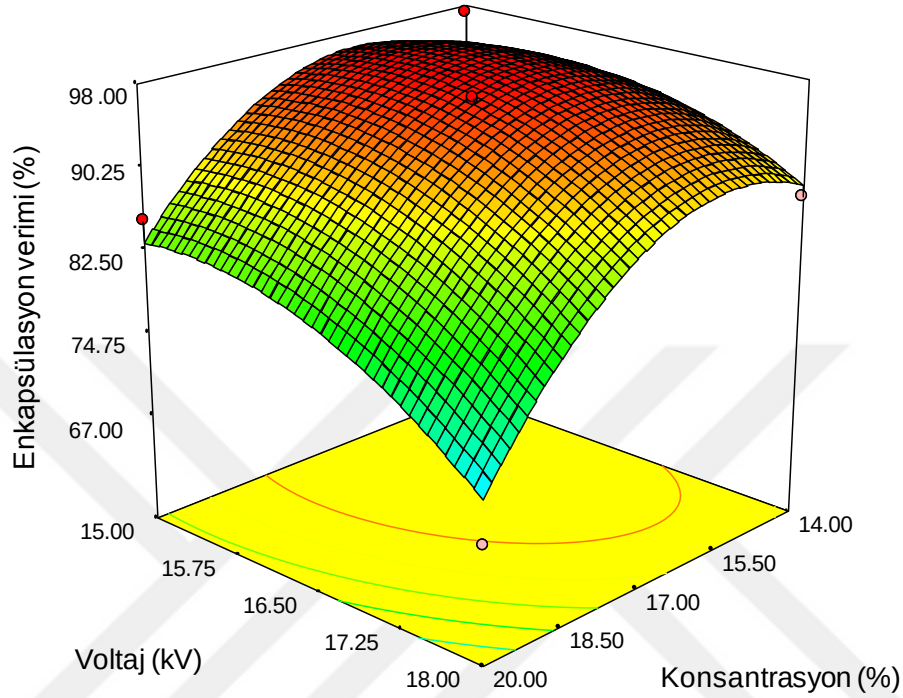
Tablo 4.6. İkinci dereceden modelin enkapsülasyon verimi verilerine uygulanması ile elde edilen ANOVA sonuçları

Model terimi	Enkapsülasyon verimi	
	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri</i>
X ₁	28.54	0.0001**
X ₂	10.92	0.0052**
X ₄	23.24	0.0003**
X ₁ ²	24.29	0.0002**
X ₂ ²	5.70	0.0316*
X ₄ ²	20.19	0.0005**
Uyumluluk düzeyi	73.48	0.0004**
R ²	0.8861	
R ² _{adj}	0.7723	
CV (%)	4.74	
Enkapsülasyon verimi =		
95.88-6.43*X ₁ -3.98*X ₂ -5.80*X ₄ -8.07*X ₁ ² -3.91*X ₂ ² -7.36*X ₄ ²		
X ₁ , Kabuk çözelti konsantrasyonu (%); X ₂ , Voltaj (kV); X ₄ , Akış hızı (mL/sa)		
*p<0.05'de önemli, **p<0.01'de önemli		

Elde edilen model denklemlerine göre; konsantrasyon, voltaj ve akış hızının doğrusal (X₁, X₂ ve X₄) olarak artması enkapsülasyon verimini azaltmıştır ($p<0.05$). Konsantrasyon, voltaj ve akış hızının ikinci dereceden etkisine (X₁², X₂² ve X₄²) göre ise konsantrasyon, voltaj ve akış hızı arttıkça enkapsülasyon veriminin azaldığı gözlenmiştir ($p<0.05$).

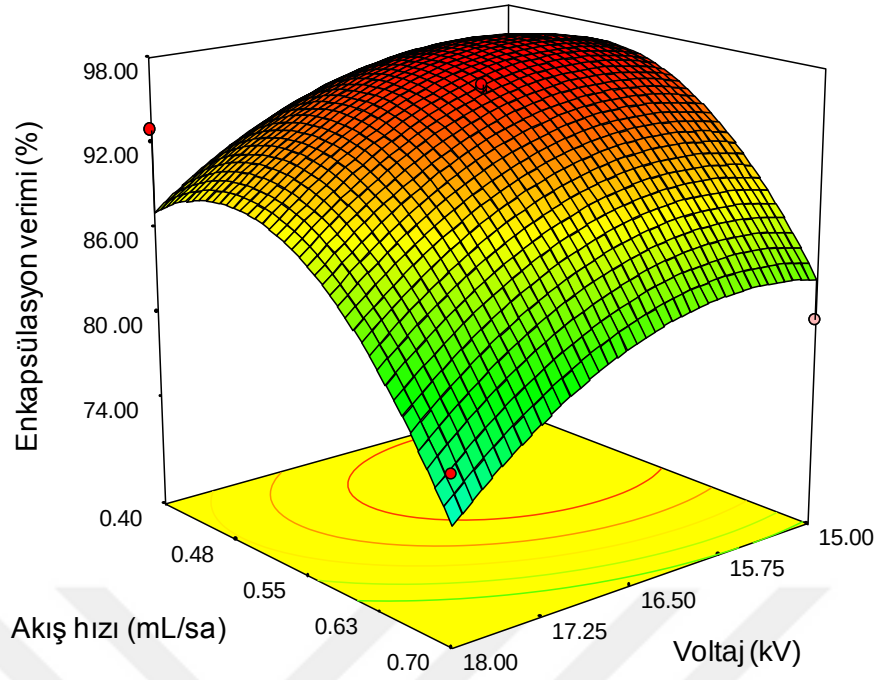
Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun enkapsülasyon verimine etkisi Şekil 4.9'da verilmiştir. Kabuk çözelti konsantrasyonu düşük olduğunda enkapsülasyon veriminde artış meydana gelmiştir. Kabuk çözelti konsantrasyonu azaldığında ortalama partikül çapıda azalmaktadır (Şekil 4.2, Şekil 4.3). Kabuk konsantrasyonunun azalmasıyla, partikül çapının azalması, parçacıkların morfolojisinin homojenleşmesi ve enkapsülasyon veriminin artması beklenmektedir. Partikül çapı ve morfolojisinin enkapsülasyon verimi üzerinde etkisi bulunmaktadır [90,133,135,136]. Partiküllerin yüzeyinde bulunan yağında morfolojinin küresel ve homojen olmasında etkisi vardır. Partikül boyutu azaldıkça, yüzey alanına bağlı olarak partiküllerin sahip olduğu yüzey yağ miktarıda azalmaktadır [133]. Yüksek kabuk çözelti konsantrasyonlarında voltajın artması; tüm polimerin elektrik alana dahil edilmesini sağlayarak iğne ucundan damlama miktarını azaltmakta ve partikül çapında artış meydana getirmektedir (Şekil 4.2). Partikül çapının artması ile çörek otu yağı yüklü parçacıkların morfolojisi

bozulmaktadır (Şekil 4.5, Şekil A2). Morfolojinin bozulmasıyla birlikte enkapsülasyon veriminde de azalma meydana gelmektedir. Yüksek kabuk çözelti konsantrasyonlarında voltajın artmasıyla enkapsülasyon verimi azalmıştır. En yüksek enkapsülasyon verimi değerine ancak düşük kabuk konsantrasyonu ve düşük voltaj uygulandığı koşulda yaklaşılabilmektedir.



Şekil 4.9. Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun, 15.5 cm mesafe ve 0.55 mL/sa akış hızında enkapsülasyon verimi üzerine etkisinin tepki yüzey grafiği

Enkapsülasyon veriminin akış hızı ve voltaj ile değişimi 4.10'da verilmiştir. Çekirdek çözelti akış hızının az olması ile iğne ucundan çıkan tüm polimerler elektrik alana dahil olmakta ve damlama miktarı azalmaktadır. İğne ucundan damlama miktarı azaldığında, düzenli morfolojiye sahip çörek otu yağı yüklü partiküller elde edilmektedir. Böylece elde edilen partiküllerin enkapsülasyon veriminde de artış meydana gelmektedir. Çekirdek çözelti akış hızının artması enkapsülasyon verimini düşürmüştür. Çekirdek çözelti akış hızının artması ortalama partikül çapını artırmakta ve partikül morfolojisinin bozulmasına neden olmaktadır (Şekil 4.6, Şekil A3). Akış hızının artışı; iğne ucundan damlama miktarının artmasına ve çözelti kayıplarına neden olmaktadır. Elektropüskürtme prosesi esnasında oluşan çözelti kayıplarının sonucunda çörek otu yağı yüklü partiküllerin enkapsülasyon verimi azalmaktadır.



Şekil 4.10. Akış hızı ve voltajın, 15.5 cm mesafe ve %17 kabuk çözelti konsantrasyonunda enkapsülasyon verimi üzerine etkisinin tepki yüzey grafiği

Partiküllerin çapı ve morfolojisi enkapsülasyon verimini etkilemektedir. Partikül çap ve morfoloji değişimleri ile birlikte enkapsülasyon verimi sonuçları birbirini desteklemiştir. Küresel, homojen ve küçük boyutlu partiküllerin enkapsülasyon veriminin; yassılaştırmış, küresel olmayan ve büyük boyutlu partiküllere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Kabuk çözelti konsantrasyonu, çekirdek çözelti akış hızı, uygulanan voltaj ve iğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin yükleme kapasitesi üzerine etkisinin tepki yüzey grafikleri Şekil 4.12-4.14'de verilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre kabuk çözelti konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve çekirdek çözelti akış hızının yükleme kapasitesini önemli derecede ($p < 0.05$) etkilediği belirlenmiştir. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafenin ise yükleme kapasitesi üzerine etkisi anlamlı bulunmamıştır ($p > 0.05$) (Tablo 4.7). Elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen nanopartiküllerin yükleme kapasitesi 7.54 ± 0.16 ile 70.80 ± 0.06 arasında değişmiştir.

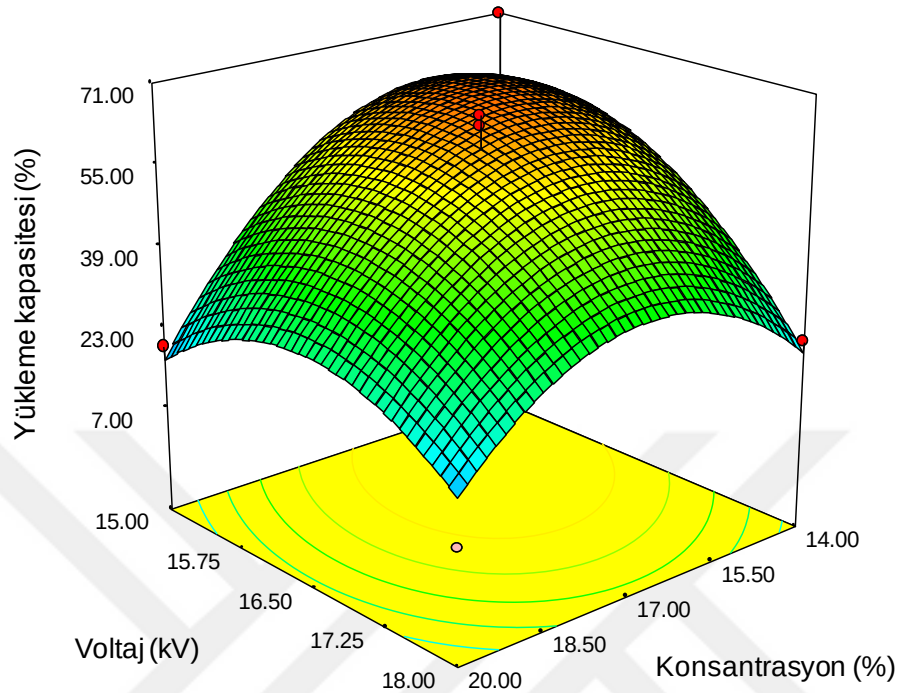
Tablo 4.7. İkinci dereceden modelin yükleme kapasitesi verilerine uygulanması ile elde edilen ANOVA sonuçları

Model terimi	Yükleme kapasitesi	
	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri</i>
X_1	15.57	0.0015**
X_2	9.83	0.0073**
X_4	7.00	0.0192*
X_1^2	22.59	0.0003**
X_2^2	12.35	0.0034**
X_3^2	8.92	0.0098**
X_4^2	30.36	0.0001**
Uyumluluk düzeyi	4.49	0.0803 ^{ns}
R^2	0.8677	
R^2_{adj}	0.7354	
CV (%)	29.43	
Yükleme kapasitesi =		
$59.57 - 11.08 * X_1 - 8.81 * X_2 - 7.43 * X_4 - 18.16 * X_1^2 - 13.43 * X_2^2 - 11.41 * X_3^2 - 21.05 * X_4^2$		
X_1 , Kabuk çözelti konsantrasyonu (%); X_2 , Voltaj (kV); X_3 , Mesafe (cm); X_4 , Akış hızı (mL/sa)		
* $p < 0.05$ 'de önemli, ** $p < 0.01$ 'de önemli, ns önemli değil		

Elde edilen model denklemlerine göre; konsantrasyon, voltaj ve akış hızının doğrusal (X_1 , X_2 ve X_4) olarak artması yükleme kapasitesini azaltmıştır ($p < 0.05$). Konsantrasyon, voltaj ve akış hızının ikinci dereceden etkisine (X_1^2 , X_2^2 ve X_4^2) göre ise konsantrasyon, voltaj ve akış hızı arttıkça yükleme kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir ($p < 0.05$).

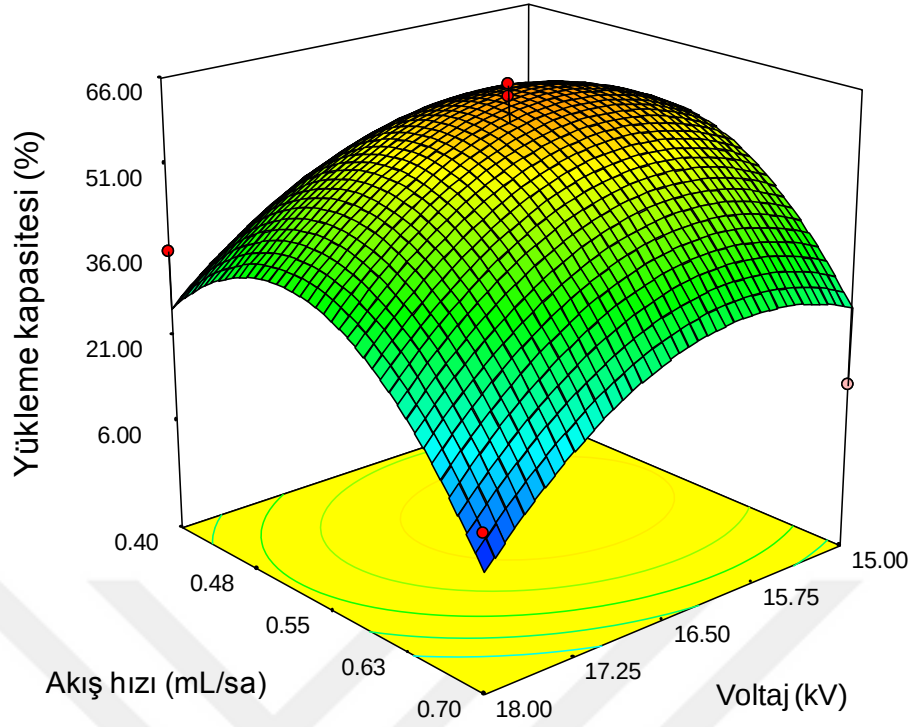
Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun yükleme kapasitesine etkisi Şekil 4.11'de verilmiştir. Voltaj ve konsantrasyon etkisinin tepki yüzey grafiğinin dairesel olması, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir. Voltajın 16.50 kV'ye kadar artması yükleme kapasitesini artırırken, voltajın biraz daha artmasıyla yükleme kapasitesi azalmaya başlamıştır. Voltajın artması bir yere kadar partikül çapını azaltırken, voltajın daha da artması tüm polimerin elektrik alana dahil edilmesini sağlayarak iğne ucundan damlama miktarı azalmakta ve partikül çapında artış meydana gelmektedir. Voltajın artmasıyla partikül çapı büyük, morfolojisi bozuk ve enkapsülasyon verimi düşük partiküller elde edilmektedir (Şekil 4.2, Şekil 4.5, Şekil A2, Şekil 4.9, Şekil 4.10). Konsantrasyonun ise %14'den %17'ye kadar artmasıyla yükleme kapasitesi artış gösterirken, konsantrasyonun biraz daha artmasıyla

yükleme kapasitesi azalmıştır. Düşük konsantrasyonlarda partikül çapı daha küçük, küresel morfolojiye sahip ve enkapsülasyon verimi yüksek partiküller elde edilmektedir (Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil A1, Şekil 4.9).



Şekil 4.11. Voltaj ve kabuk çözelti konsantrasyonunun, 15.5 cm mesafe ve 0.55 mL/sa akış hızındayükleme kapasitesi üzerine etkisinin tepki yüzey grafiği

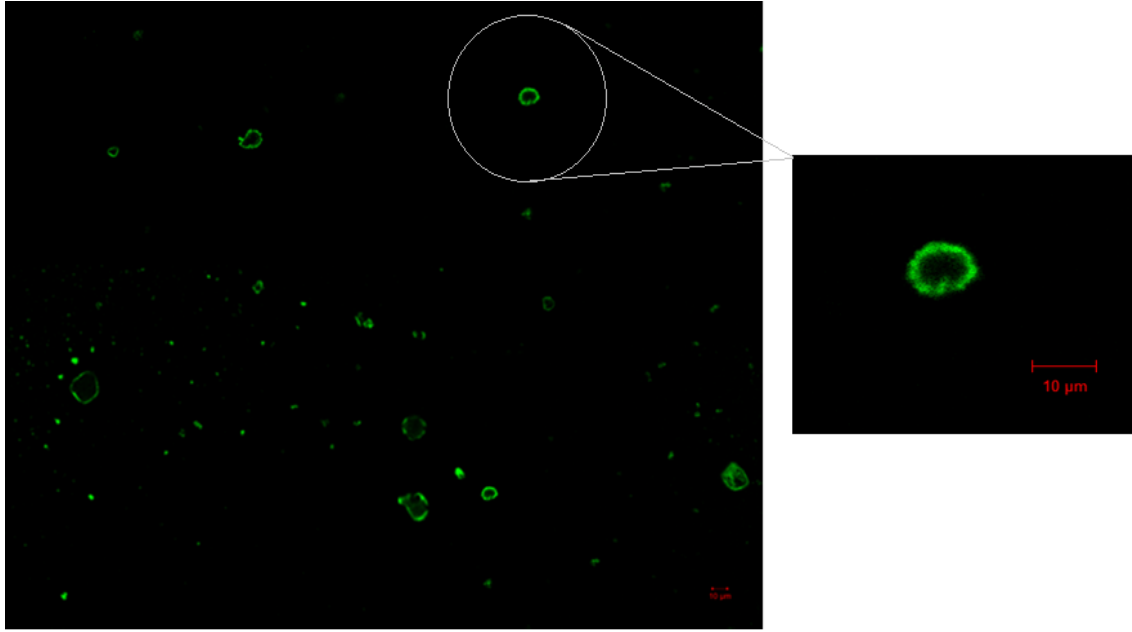
Akış hızı ve voltajın yükleme kapasitesine etkisi Şekil 4.12’de verilmiştir. Çekirdek çözelti akış hızının yüksek olduğu durumda voltajın artması yükleme kapasitesini düşürmektedir. Ortalama partikül çapının tepki yüzey grafikleri incelendiğinde voltajın artmasıyla birlikte partikül çapında artış meydana getirmektedir (Şekil 4.2). Partikül çapının artması ile çörek otu yağı yüklü parçacıkların morfolojisi bozulmaktadır (Şekil 4.5, Şekil A2). Morfolojinin bozulmasıyla birlikte yükleme kapasitesinde de azalma meydana gelmektedir.



Şekil 4.12. Akış hızı ve voltajın, 15.5 cm mesafe ve %17 kabuk çözelti konsantrasyonunda yükleme kapasitesi üzerine etkisinin tepki yüzey grafiği

4.3.3. Lazer Taramalı Konfokal Mikroskop Görüntüsü

Koaksiyal elektropüskürtme yöntemiyle elde edilen kabuk-çekirdek yapısının lazer taramalı konfokal mikroskop görüntüsü Şekil 4.13’de verilmiştir. Floresan özellik gösteren Fast Green boyası proteinlerin boyanması için kullanılmaktadır [137]. Kabuk çözeltisindeki zein proteinin Fast Green ile işaretlenmesiyle; partikülün sahip olduğu kılıf yapısı halka şeklinde görüntülenmiştir. Çekirdek çözeltisindeki yağ floresan özellik gösteren boya ile boyanmadığı için; partiküllerin yağlı olan çekirdek kısımları mikroskopta görüntülenmemiştir. Partiküller nano boyutlarda olduğu için halka şeklinde görüntülenmeleri zordur. Konfokal mikroskopta görüntü alınırken farklı katmanlardan inceleme yapılmaktadır. Bu durum partiküllerin küme şeklinde görünmelerine ve halka yapısının bozulmasına sebep olmaktadır. Dai ve arkadaşlarının (2018) yaptıkları çalışmada partiküller makro boyutlarda olduğu için hem kabuk hem de çekirdek yapısı farklı floresan boyalarla boyanarak görüntülenmiştir [138].

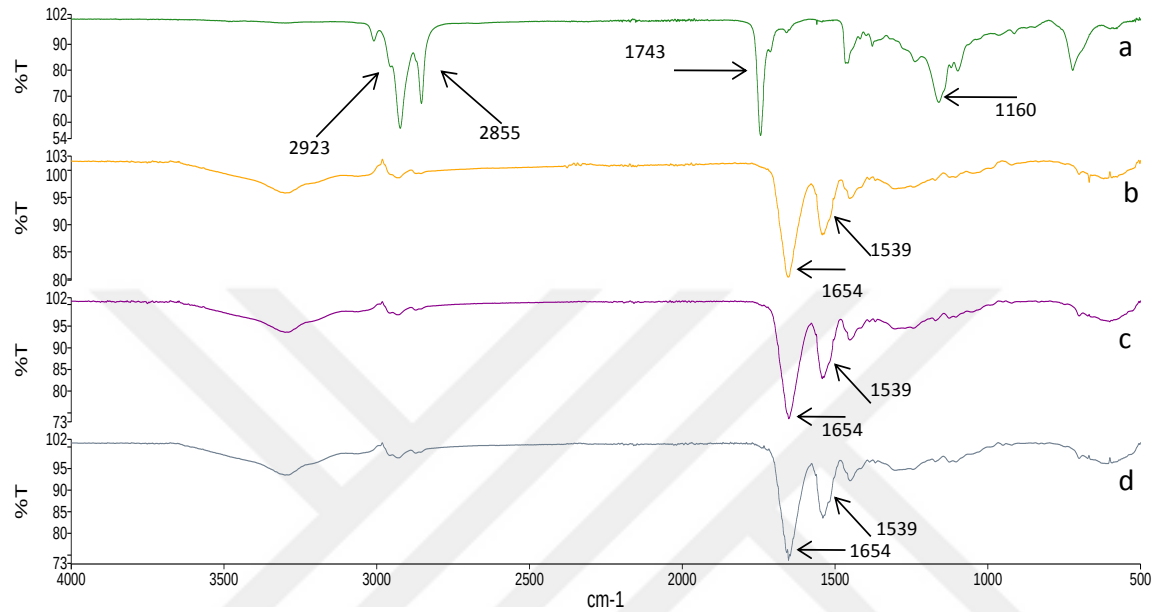


Şekil 4.13. Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel ve homojen morfolojiye sahip partikülün konfokal görüntüsü

4.3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrofotometre Analizi

Çörek otu yağı ve çörek otu yağı içermeyen farklı konsantrasyonlardaki saf zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları Şekil 4.14’de verilmiştir. Çörek otu yağı 3009 cm^{-1} ’deki pik yapısında C-H grubu gerilme titreşimi göstermektedir. Çörek otu yağı bandında 2923 ve 2855 cm^{-1} titreşimlerinde keskin pik yapıları gözlenmekle beraber sırasıyla simetrik ve asimetrik olmak üzere CH_2 gerilme titreşimi bulunmuştur. Çörek otu yağı bandı incelendiğinde 1743 cm^{-1} ’de oluşan keskin pik yapısı C=O gerilmesinden dolayı meydana gelmiştir. 1659 cm^{-1} ’de oluşan pik çörek otu yağı bandındaki C=C asimetrik gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1465 cm^{-1} ’de CH_2 gerilme titreşimi, 1419 cm^{-1} ’de C-H gerilme titreşimi ve 1239 cm^{-1} ’de ise C-O gerilme titreşimi belirlenmiştir. Çörek otu yağı bandında 1160 cm^{-1} titreşimindeki keskin pik yapısının C-O ve CH_2 gerilme titreşimine ait olduğu bulunmuştur. Çörek otu yağı bandı yapısında 1097 cm^{-1} ’de oluşan pik C-O gerilmesi, 911 cm^{-1} ’de oluşan pik C-H gerilmesi, 844 cm^{-1} ’de oluşan pik CH_2 gerilmesi ve 721 cm^{-1} ’de oluşan pik ise CH=CH gerilme titreşimi piki olarak ifade edilmektedir. Bu sonuçlar literatürdeki çörek otu yağı ile yapılan çalışmalarla uyumludur [139-144].

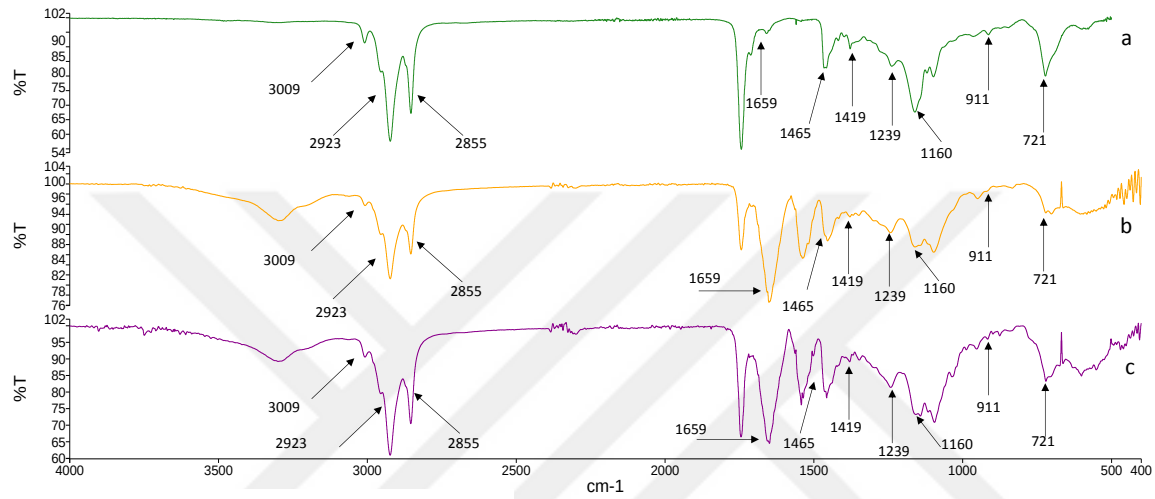
Çörek otu yağı içermeyen ve zein konsantrasyonu %14, %17 ve %20 olan partiküllerin FTIR spektrumunda protein bantları için spesifik olan Amit A, Amit I ve Amit II pikleri; 3302, 1654 ve 1539 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. 2957, 2929 ve 2871 cm^{-1} 'de alifatik grup C-H gerilme titreşimi, 1445 cm^{-1} 'de ise CH_2 gerilme titreşimi bulunmuştur. Zein aminoasitlerinin içerdiği N-H gerilme titreşimi Amit A, C=O gerilme titreşimi Amit I olarak adlandırılmaktadır. Amit II piki ise N-H bükülmesi ve C-N gerilme gruplarından oluşmaktadır [145].



Şekil 4.14. Çörek otu yağı ve çörek otu yağı içermeyen farklı konsantrasyonlardaki saf zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları; a)Çörek otu yağ, b)%14 saf zein, c)%17 saf zein, d)%20 saf zein

Çörek otu yağının başlıca uçucu bileşeni olarak belirlenen timokinonun literatürdeki FTIR spektrumu incelendiğinde 2969, 1650 ve 1180 cm^{-1} 'de keskin pik yapıları gözlenmektedir [146,147]. Timokinonda gözlenen bu pik yapıları; çörek otu yağı içeren partiküllerde de 3009, 1659 ve 1160 cm^{-1} 'de oluşmaktadır. Timokinondan sonra çörek otu yağında en yüksek oranda bulunan uçucu bileşen olan α -tujen'e ait keskin pik yapıları literatürde 1458, 1367, 1240 ve 1174 cm^{-1} 'de belirlenmiştir [148]. Bu uçucu bileşiğe ait pik yapıları; çörek otu yağı içeren tüm partiküllerde de 1465, 1419, 1239 ve 1160 cm^{-1} 'de oluşmaktadır. Çörek otu yağında bulunan uçucu bileşiklerden α -pinen literatürdeki çalışmalar incelendiğinde 2919, 2835, 928 ve 727 cm^{-1} 'de keskin pik yapılarına sahiptir [149,150]. α -pinen'e ait pik yapıları çörek otu yağı yüklü partiküllerde de 2923, 2855, 911 ve 721 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Çörek otu yağının sahip olduğu uçucu bileşiklerden limonenin 2916 cm^{-1} 'de oluşturduğu pik yapısı; çörek otu yağı içeren tüm partiküllerde 2923 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [40].

FTIR analizinin sonuçlarına göre Şekil 4.15 incelendiğinde nanopartiküllerde uçucu bileşiklerin piklerinin gözlenmesi; elektropüskürtme prosesi sürecinde çörek otu yağının ve uçucu bileşiklerin var olduğunu göstermektedir. Bu durum enkapsülasyon sırasında çörek otu yağındaki uçucu bileşiklerin korunduğunu göstermektedir. Enkapsülasyon verimi yüksek olan partikülün (Şekil 4.15b) ve düşük olan partikülün (Şekil 4.15c) her ikisinde de çörek otu yağının sahip olduğu uçucu bileşiklerin pikleri gözlenmiştir. Enkapsülasyon verimi düşük olan partikülde de uçucu bileşik piklerinin gözlenmesi, verimin düşük olmasına rağmen uçucu bileşiklerin korunabildiğini göstermektedir.

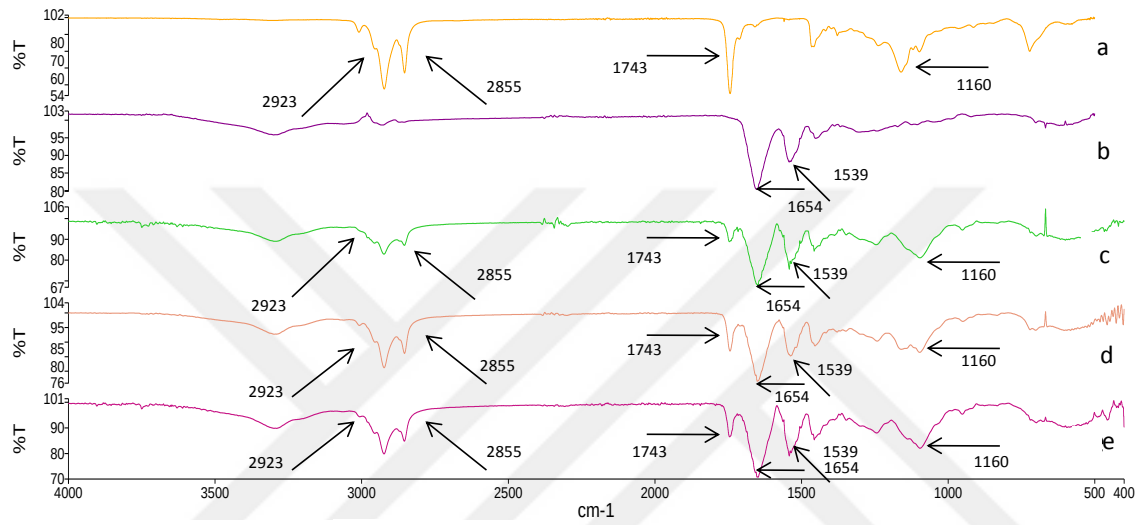


Şekil 4.15. FTIR spektrumları; a) çörek otu yağ, b) %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel ve homojen morfolojiye sahip partikül, c) %20 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel olmayan morfolojiye sahip partikül

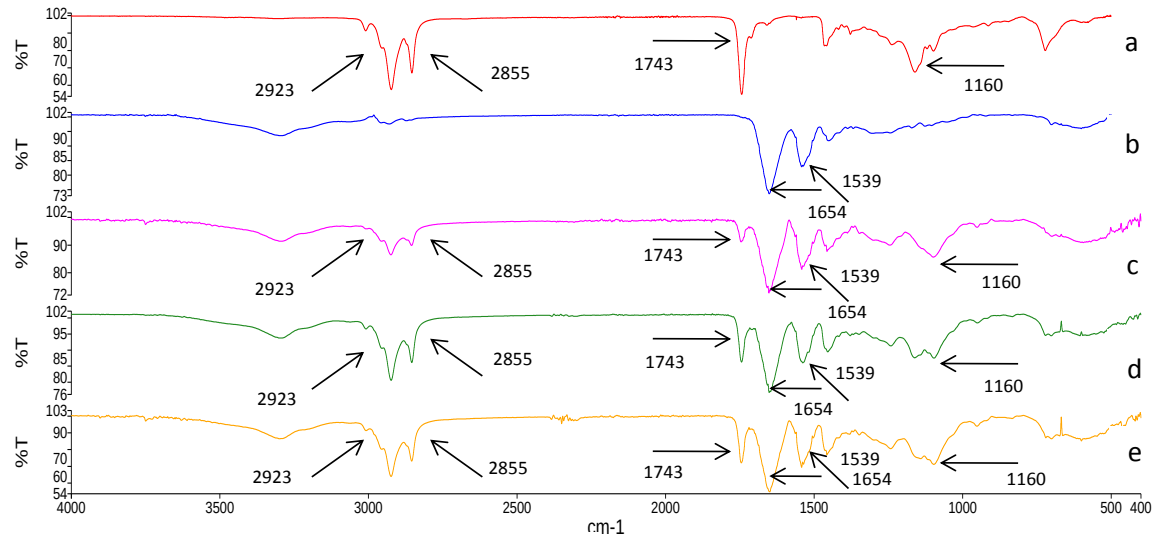
Zein konsantrasyonu %14 olan partiküllerin FTIR spektrumları Şekil 4.16'da, zein konsantrasyonu %17 olan partiküllerin FTIR spektrumları Şekil 4.17'de, zein konsantrasyonu %20 olan partiküllerin FTIR spektrumları ise Şekil 4.18'de verilmiştir. Elektropüskürtme yöntemiyle partiküllerin eldesinde kullanılan farklı çörek otu yağı akış hızından kaynaklı olarak; FTIR spektrumlarındaki piklerin şiddetlerinde farklılıklar gözlenmiştir. Nanopartiküllerin içerdiği çörek otu yağının artmasıyla; çörek otu yağına ait piklerin şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. Partiküllerin içerdiği protein bantlarından kaynaklı olarak saf zeinin sahip olduğu pikler nanopartiküllerde de belirlenmiştir. Saf zeinin içerdiği Amit A, Amit I ve Amit II pikleri nanopartiküllerin FTIR spektrumunda saf zein ile paralel olarak 3302, 1654 ve 1539 cm^{-1} da gözlenmiştir. Nanopartiküllerin FTIR spektrum bandında 2924 ve 2854 cm^{-1} titreşimlerinde keskin pik yapıları gözlenmiş ve bu durumun nanopartiküllerin içerdiği çörek otu yağındaki simetrik ve asimetrik CH_2 gerilmelerinden kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Nanopartiküllerin

FTIR spektrumları incelendiğinde; çörek otu yağında 1465 cm^{-1} 'de görülen CH_2 gerilme titreşiminin zein spektrumunda 1445 cm^{-1} 'de görülen CH_2 gerilme titreşimi ile birleştiği sonucuna varılmıştır.

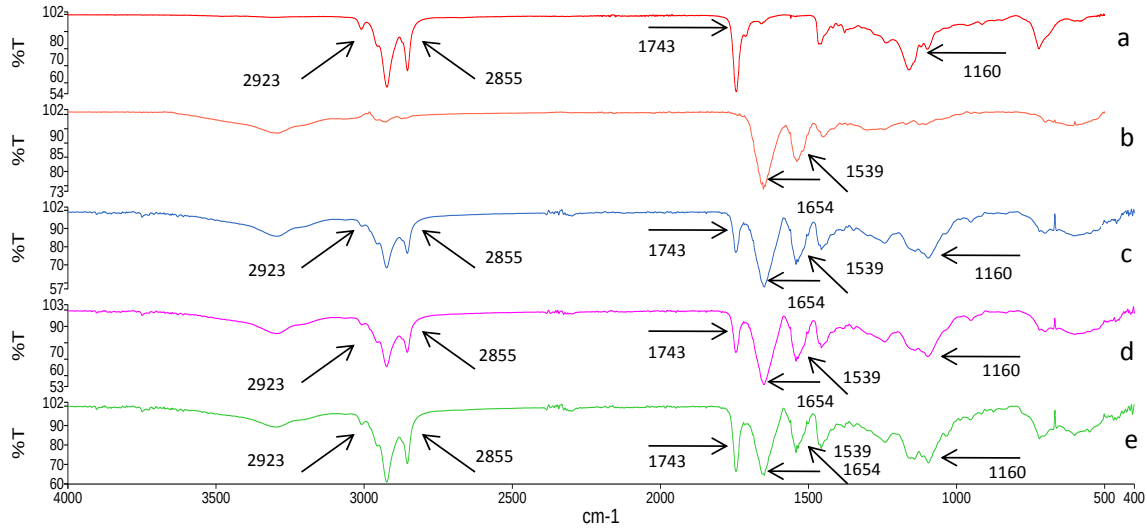
Yapılan çalışmada nanopartiküllere ait FTIR spektrumlarında; Tween 80 ve peynir altı suyu tozuna ait karakteristik pikler görülmemiştir. 2857 cm^{-1} (C-H, CH_2 ve CH_3 gerilmesi) ve 1094 cm^{-1} 'de (C-O gerilmesi) oluşan Tween 80 spesifik pikleri ve 2981 cm^{-1} (CH_3 gerilmesi) ve 2889 cm^{-1} 'de (CH_3 gerilmesi) oluşan peynir altı suyu tozu spesifik piklerinin çörek otu yağı ve zeinin spesifik pikleriyle birleştiği belirlenmiştir [40, 151].



Şekil 4.16. Farklı çörek otu yağı hızları kullanılarak %14 konsantrasyondaki zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları; a)Çörek otu yağ, b)%14 saf zein c)0.40 mL/sa, d)0.55 mL/sa, e)0.70 mL/sa



Şekil 4.17. Farklı çörek otu yağı hızları kullanılarak %17 konsantrasyondaki zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları; a)Çörek otu yağ, b)%17 saf zein c)0.40 mL/sa, d)0.55 mL/sa, e)0.70 mL/sa



Şekil 4.18. Farklı çörek otu yağı hızları kullanılarak %20 konsantrasyondaki zeinden elde edilen partiküllerin FTIR spektrumları; a)Çörek otu yağı, b)%20 saf zein c)0.40 mL/sa, d)0.55 mL/sa, e)0.70 mL/sa.

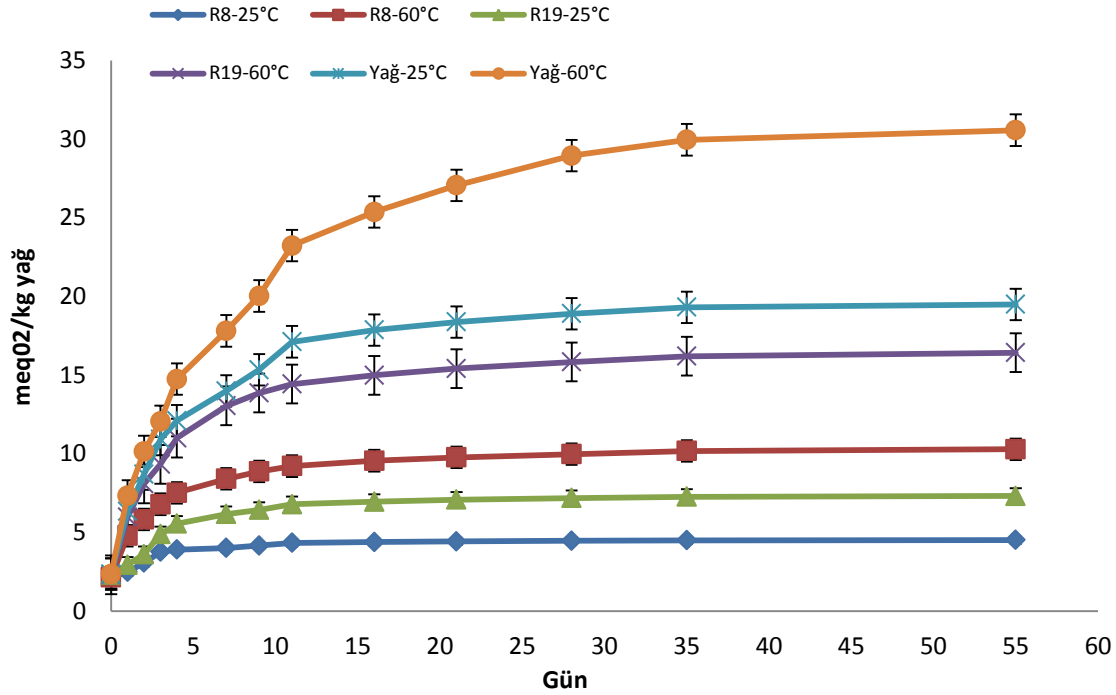
4.3.5. Enkapsüle Edilmiş Çörek Otu Yağının Depolama Sonrasında Oksidatif Kararlılığı

Enkapsüle edilmiş çörek otu yağı yüklü partiküller ve kontrol olarak enkapsüle edilmemiş çörek otu yağı 25 ve 60°C'de 55 gün boyunca depolanmıştır. Depolama sırasında belirli aralıklarla peroksit (PV), p-anisidin (p-AV) ve toplam oksidasyon (totoks) değerleri ölçülmüştür. Depolama sonrasında oksidatif kararlılık; enkapsülasyon verimi en yüksek ve en düşük olan iki numunede belirlenmiştir. Elektropüskürtme yöntemi ile enkapsülasyonun; çörek otu yağının oksidatif kararlılığı üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

4.3.5.1. Peroksit Değeri (PV)

Peroksit değeri yağdaki birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunun bir göstergesidir. Birincil oksidasyon ürünleri kararsızdır ve ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumuna katkıda bulunan radikal türlere dönüşme eğilimi göstermektedirler [152]. Depolama sırasında peroksit değeri değişimi Şekil 4.19'da verilmiştir. Sıcaklığa ve depolama süresine bağlı olarak enkapsüle edilmemiş çörek otu yağının ve enkapsüle partiküllerin her birinin peroksit değeri artış göstermiştir. Çörek otu yağındaki başlangıç peroksit (PV) değeri 2.35 meq O₂/kg yağ, enkapsülasyon verimi en yüksek partiküldeki başlangıç peroksit (PV) değeri 2.31 meq O₂/kg yağ ve enkapsülasyon verimi en düşük partiküldeki başlangıç peroksit (PV) değeri 2.14 meq O₂/kg yağ'dır. Bununla birlikte 25°C'de depolanan enkapsüle edilmiş partiküllerin peroksit değerleri

21 günün sonunda 10 meq O₂/kg yağ değerinin altında kalmıştır. 60°C'de depolanan enkapsüle edilmiş partiküllerin peroksit değeri ise 4. günün sonunda 10 meq O₂/kg yağ değerinin üstüne çıkmıştır. Enkapsüle edilmemiş çörek otu yağının ise bu kritik peroksit değerinin üstüne çıkması 25°C'de 3 gün, 60°C'de 2 gün sürmüştür. Çörek otu örneğinin peroksit değeri ilk günün sonunda 25°C'de %169 oranda ve 60°C'de ise %210 oranda artış göstermiştir. Enkapsülasyon verimi yüksek olan partikülün peroksit değeri ilk günün sonunda 25°C'de %16 oranda ve 60°C'de ise %123 oranda artmıştır. Enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün peroksit değeri ise ilk günün sonunda 25°C'de %27 oranda ve 60°C'de ise %157 oranda artmıştır. Enkapsüle edilmemiş yağda 25°C'deki peroksit değeri artış oranı 55 günün sonunda %726 iken enkapsülasyon verimi yüksek numunedeki peroksit değeri artış oranı 55 günün sonunda %111'dir. Sonuçlar enkapsüle edilmemiş çörek otu yağındaki peroksit değeri artışı oranının, enkapsüle edilmiş örneklerle göre daha fazla olduğunu göstermiştir. 60°C'deki peroksit değeri artışı da her bir numune için 25°C'deki artıştan fazladır. 25°C ve 60°C'de depolanan çörek otu yağının peroksit değerindeki artış 11. günün ardından azalmaya başlamıştır. Moomand ve Lim (2014) çalışmalarında 25°C'de depolanan enkapsüle edilmemiş yağ örneğindeki peroksit artışının 8. günden itibaren azaldığını belirlemişlerdir [152]. Aynı çalışmada 60°C'deki depolanan yağ örneğinin peroksit değeri 4. güne kadar hızlı bir şekilde artmış ve bu günden sonra ani bir şekilde azalmaya başlamıştır. Bu azalmanın nedeni; peroksit oluşumunda rol oynayan doymamış çift bağların bozulmasına bağlanmıştır. Çift bağların bozulmasıyla peroksit oluşumu duraksamıştır [153]. Yapılan diğer bir çalışmada; 8 hafta boyunca 25°C ve 60°C'de depolanan yağ örneklerinin peroksit değerlerinde sürekli bir artış meydana gelmiştir [154]. García-Moreno ve arkadaşları (2017), Moomand ve Lim (2014) ve Sun-Waterhouse ve arkadaşlarının (2011) çalışmalarında enkapsüle yağ örneklerinde benzer sonuçlara ulaşılmıştır [133,152,155]. Tüm depolama süreci boyunca en yüksek peroksit değerlerine 60°C ve 25°C'deki enkapsüle edilmemiş yağ örneklerinde ulaşılmıştır. Enkapsüle edilmemiş yağdaki peroksit değerlerinde; enkapsüle edilmiş numunelerdeki peroksit değerlerine göre hem 25°C'de hem de 60°C'de anlamlı bir artış olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). 60°C'de depolanan enkapsüle edilmiş partiküllerin peroksit değerlerinde, 25°C'de depolanan partiküllerin peroksit değerlerine göre daha büyük bir artış olduğu belirlenmiştir. Enkapsüle numunelerdeki peroksit değeri artışı 4. günden itibaren azalmaya başlamıştır. Enkapsülasyon verimi düşük olan numunenin 60°C'deki peroksit değeri stabilitesinin, enkapsüle edilmemiş ve 25°C'de depolanan yağa göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum elektropüskürtme yöntemi ile enkapsülasyonun çörek otu yağındaki oksidatif kararlılığı artırdığını göstermiştir.

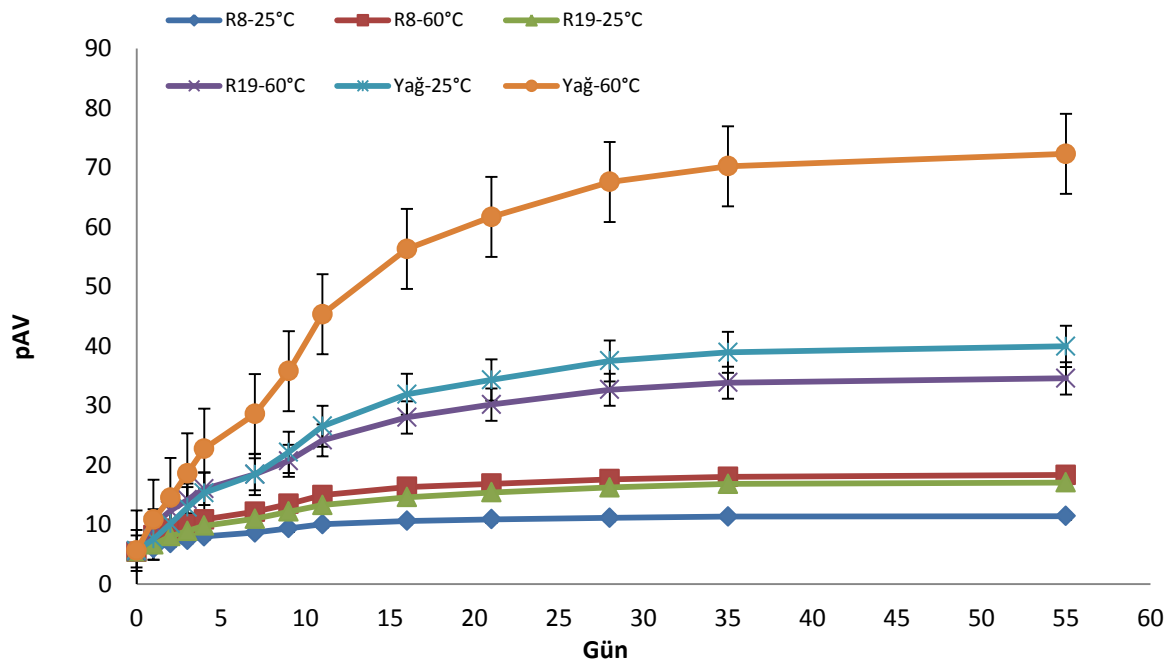


Şekil 4.19. Çörek otu yağı yüklü enkapsüle partikül numunelerinde ve çörek otu yağında depolama sonrasında peroksit değeri değişimi; R8: Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen enkapsülasyon verimi yüksek partikül, R19: Elektropüskürtme yöntemiyle %20 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen enkapsülasyon verimi düşük partikül, yağ: enkapsüle edilmemiş yağ

4.3.5.2. p-Anisidin (p-AV) Değeri

p-Anisidin değeri; yağlarda ikincil oksidasyon ürünleri olarak oluşan aldehit miktarını ölçmek için belirlenmektedir [152,156]. Depolama sırasında p-Anisidin (p-AV) değeri değişimi Şekil 4.20’de verilmiştir. Çörek otu yağındaki başlangıç p-Anisidin (p-AV) değeri 5.64, enkapsülasyon verimi en yüksek numunedeki başlangıç p-Anisidin (p-AV) değeri 5.38 ve enkapsülasyon verimi en düşük numunedeki başlangıç p-Anisidin (p-AV) değeri 5.48’dir. Çörek otu örneğinin p-Anisidin değeri ilk günün sonunda 25°C’de %33 oranda ve 60°C’de ise %91 oranda artış göstermiştir. Enkapsülasyon verimi yüksek olan partikülün p-Anisidin değeri ilk günün sonunda 25°C’de %11 oranda ve 60°C’de ise %52 oranda artmıştır. Enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün p-Anisidin değeri ise ilk günün sonunda 25°C’de %20 oranda ve 60°C’de ise %80 oranda artmıştır. Enkapsülasyon işlemi p-Anisidin değerinin artışını büyük ölçüde azaltsada, yağda oluşan ikincil oksidasyon ürünlerinden dolayı; p-Anisidin değeri depolama süresinde her iki sıcaklıkta da artış göstermiştir. Sun-Waterhouse ve arkadaşlarının

(2011) yaptığı çalışmada da benzer sonuçlara ulaşılmıştır [155]. İlk 4 gün boyunca 60°C'de depolanan enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün p-Anisidin değerinin, 25°C'de depolanan çörek otu yağının p-Anisidin değerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 7. gün itibariyle 25°C'de depolanan enkapsüle edilmemiş çörek otu yağının p-Anisidin değeri, 60°C'de depolanan enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün p-Anisidin değerini geçmiştir. Bu durumun enkapsülasyon verimi düşük olan numunenin yüzeyinde sahip olduğu yağdan dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. 25°C ve 60°C'de depolanan çörek otu yağının p-Anisidin değeri 11. gün itibariyle sabitlenmeye başlamıştır. Depolama süreci sonunda en yüksek p-Anisidin değerleri 60°C ve 25°C'deki enkapsüle edilmemiş yağ örneklerinde belirlenmiştir. Enkapsüle edilmemiş yağdaki p-Anisidin değerlerinde; enkapsüle edilmiş numunelerdeki p-Anisidin değerlerine göre hem 25°C'de hem de 60°C'de gerçekleşen artış istatistiksel olarak anlamlı ($p<0.05$) bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda 25°C'de depolanan enkapsüle edilmemiş yağın p-Anisidin değeri 14. güne kadar sürekli bir artış göstermiştir. Aynı çalışmada 60°C'de depolanan yağ örneğinin p-Anisidin değeri artışı 8. gün itibariyle azalmaya başlamıştır [152]. p-Anisidin değeri artışındaki bu azalma ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşmasında rol oynayan peroksitlerin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar enkapsülasyon işleminin yağdaki ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu engellediğini ve depolama sıcaklığının önemini göstermektedir.

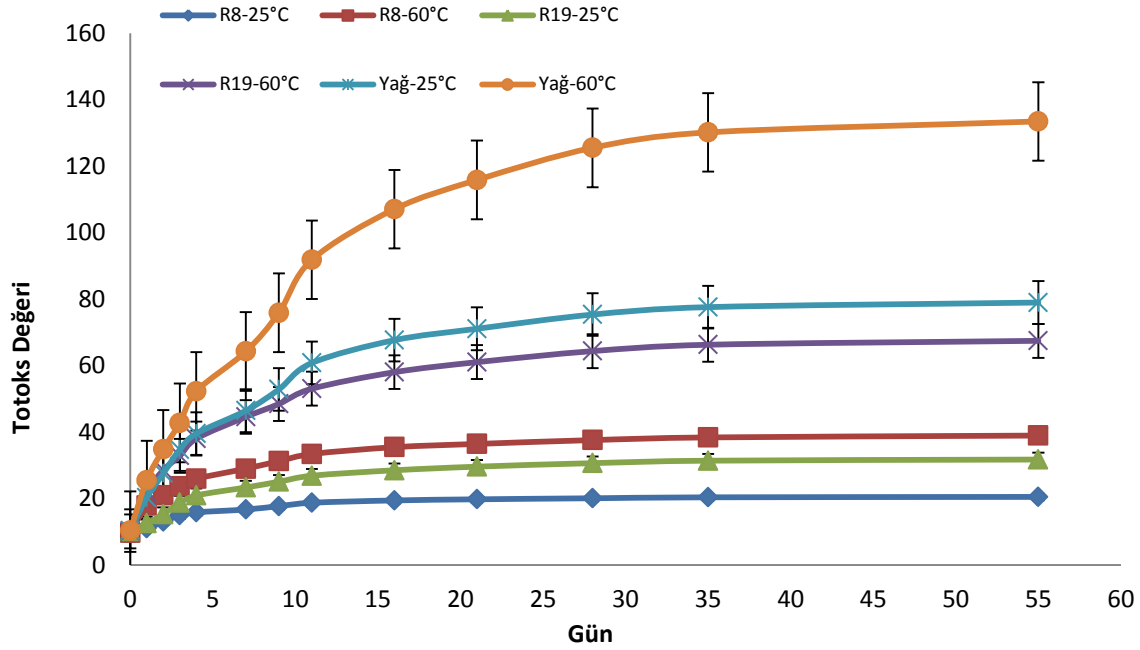


Şekil 4.20. Çörek otu yağı yüklü enkapsüle partikül numunelerinde ve çörek otu yağında depolama sonrasında p-Anisidin (p-AV) değeri değişimi; R8: Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde

edilen enkapsülasyon verimi yüksek partikül, R19: Elektropüskürtme yöntemiyle %20 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen enkapsülasyon verimi düşük partikül, yağ: enkapsüle edilmemiş yağ

4.3.5.3. Toplam Oksidasyon (Totoks) Değerinin Belirlenmesi

Toplam oksidasyon değeri; peroksit ve p-Anisidin değerleri kullanılarak elde edilen ve yağların oksidatif bozunmalarını belirlenmesinde kullanılan bir değerdir. Depolama sırasında totoks değeri değişim Şekil 4.21’de verilmiştir. Çörek otu yağındaki başlangıç totoks değeri 10.35, enkapsülasyon verimi en yüksek numunedeki başlangıç totoks değeri 9.66 ve enkapsülasyon verimi en düşük numunedeki başlangıç totoks değeri 10.11’dir. Çörek otu örneğinin totoks değeri ilk günün sonunda 25°C’de %95 oranda ve 60°C’de ise %146 oranda artış göstermiştir. Enkapsülasyon verimi yüksek olan partikülün totoks değeri ilk günün sonunda 25°C’de %13 oranda ve 60°C’de ise %84 oranda artmıştır. Enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün totoks değeri ise ilk günün sonunda 25°C’de %23 oranda ve 60°C’de ise %116 oranda artmıştır. Sun-Waterhouse ve arkadaşları (2011) çalışmalarında totoks değerinin kabul edilebilir maksimum seviyesinin 30 olduğu belirtilmiştir [155]. Enkapsüle edilmemiş çörek otu yağı bu kritik totoks değerine 25°C’de 3. günde, 60°C’de ise 2. günün sonunda ulaşmıştır. 25°C’de depolanan enkapsülasyon verimi yüksek olan partikülün totoks değeri 55. günün sonunda hala bu kritik totoks değerinin üstüne çıkmamıştır. 60°C’de depolanan enkapsülasyon verimi yüksek olan partikülün totoks değeri ise 9. günde 30’un üstüne çıkmıştır. 25°C’de depolanan enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün totoks değeri 28. günde 30 değerinin üstüne çıkmıştır. 60°C’de depolanan enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün totoks değeri ise 3. gün 30 değerinin üstüne çıkmıştır. Totoks değerinin düşük olması yağ için önemli bir kalite kriteridir [155]. Elde edilen sonuçlara göre enkapsülasyon işleminin yağdaki totoks değerinin artışı engelleyici görülmüştür. İlk 2 gün boyunca 60°C’de depolanan enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün totoks değerinin, 25°C’de depolanan çörek otu yağının totoks değerinden fazla olduğu belirlenmiştir. 3. gün itibarıyla 25°C’de depolanan enkapsüle edilmemiş çörek otu yağının totoks değeri, 60°C’de depolanan enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün totoks değerini geçmiştir. Depolama süreci sonunda peroksit ve p-anisidin değerlerine bağlı olarak en yüksek totoks değerleri 60°C ve 25°C’deki enkapsüle edilmemiş yağ örneklerinde belirlenmiştir. Enkapsüle edilmemiş yağdaki totoks değerlerinde; enkapsüle edilmiş numunelerdeki totoks değerlerine göre hem 25°C’de hem de 60°C’de anlamlı bir artış olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

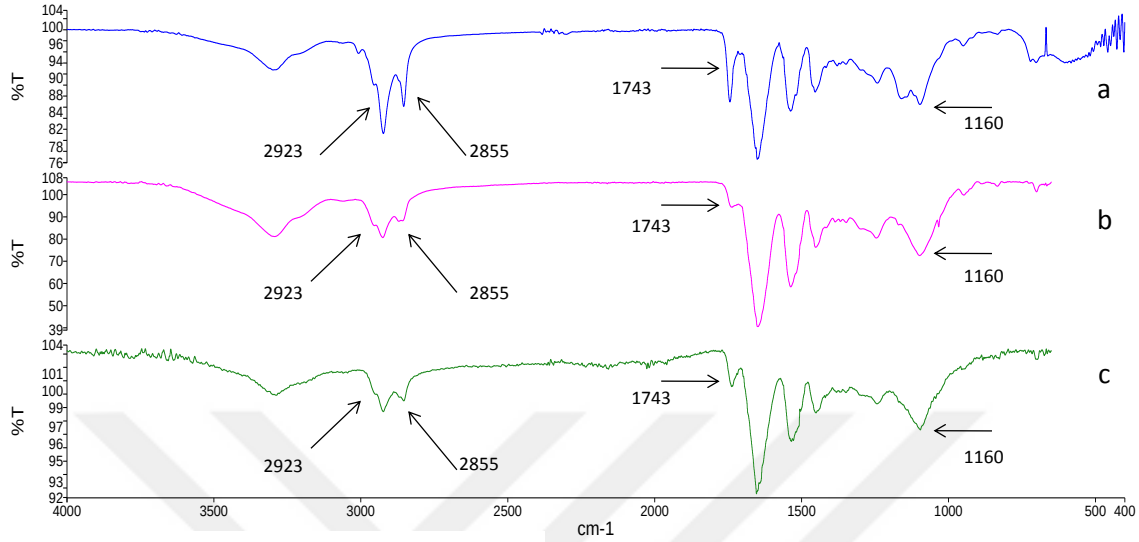


Şekil 4.21. Çörek otu yağı yüklü enkapsüle partikül numunelerinde ve çörek otu yağında depolama sonrasında totoks değeri değişimi; R8: Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen enkapsülasyon verimi yüksek partikül, R19: Elektropüskürtme yöntemiyle %20 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen enkapsülasyon verimi düşük partikül, yağ: enkapsüle edilmemiş yağ

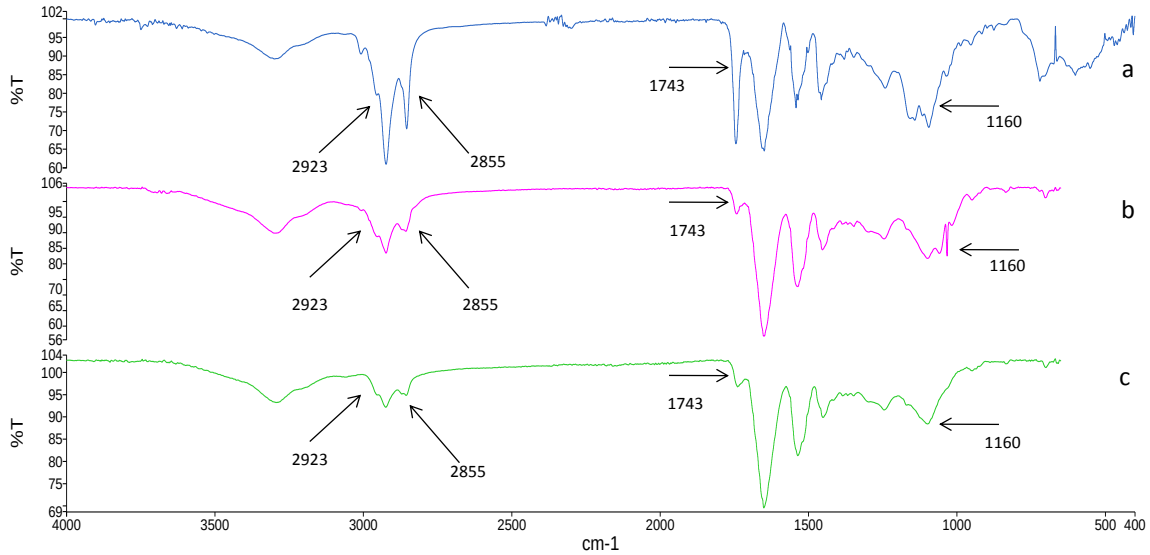
4.3.6. Enkapsüle Edilmiş Çörek Otu Yağının Depolama Sonrasında Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrofotometre Analizi

Enkapsülasyon verimi en yüksek ve en düşük olan iki numune 25 ve 60°C'de 55 gün boyunca depolandıktan sonra FTIR spektrumları incelenmiştir. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 incelendiğinde; depolama süresinin sonunda her iki partikülde de 0. günde belirlenen keskin pik yapılarında azalma meydana gelmiştir. Elde edilen pikler karşılaştırıldığında 25°C'de depolanan numunelerin 60°C'de depolanan numunelere göre daha şiddetli piklere sahip olduğu belirlenmiştir. Buna göre numunelerin 25°C sıcaklıkta daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Guillen ve Cabo (2000) yaptıkları çalışmada zeytin, susam, ayçiçeği, mısır, soya fasulyesi, fıstık ve ceviz yağlarının FTIR spektrofotometresi kullanarak oksidasyon durumunu izlemişlerdir [157]. Numunelerini 70°C'de depoladıktan sonra 0., 8., 14. ve 21. günlerde FTIR spektrumlarını incelemişlerdir. Benzer şekilde yağlarda oksidasyonun gerçekleşmesiyle pik şiddetlerinin azaldığı sonucuna ulaşmışlardır. Yağların oksidasyon kararlılığının izlenmesinde FTIR tekniğinin basit, hızlı ve kullanışlı bir yöntem olduğunu belirlemişlerdir. Çörek otu yağının sahip

olduğu 2923, 2855, 1743 ve 1160 cm^{-1} titreşimlerdeki pikler depolama süresi sonunda hem enkapsülasyon verimi düşük, hemde yüksek olan numunede görülmüştür. Bu durum çörek otu yağının depolama süresince enkapsülasyon işlemi sayesinde korunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22. Elektropüskürtme yöntemiyle %14 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.55 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel, homojen morfolojiye sahip ve enkapsülasyon verimi yüksek olan partikülün FTIR spektrumları; a) 0. gündeki partikül b) 25 °C'de 55 gün depolanan partikül, c) 60 °C'de 55 gün depolanan partikül



Şekil 4.23. Elektropüskürtme yöntemiyle %20 zein konsantrasyonu, 16.5 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında elde edilen küresel olmayan, bozuk morfolojiye sahip ve enkapsülasyon verimi düşük olan partikülün FTIR spektrumları; a) 0. gündeki partikül b) 25 °C'de 55 gün depolanan partikül, c) 60 °C'de 55 gün depolanan partikül

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çörek otu yağının sağlık üzerine faydalı etkileri olduğu bilinmekte ancak gıdalarda doğrudan kullanımında güçlükler bulunmaktadır. Ayrıca bu yağ depolamaya oldukça hassastır. Elektropüskürtme prosesi sıcaklık içermeyen ve tek adımda gerçekleşen bir enkapsülasyon yöntemidir. Bu çalışmada gıda endüstrisinde kullanım alanı olmasına rağmen yeterince değerlendirilmeyen çörek otu yağı; elektropüskürtme yöntemi kullanılarak zein ile enkapsüle edilmiş ve farklı gıda formülasyonlarında kullanılabilecek yeni bir ürün geliştirilmiştir. Çörek otu yağının; yağ asitleri ile uçucu yağ bileşimi ve elektropüskürtme prosesinde kullanılacak çözeltilerin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen partiküllerin kimyasal yapıları, enkapsülasyon verimi ve depolama sonrasında oksidatif kararlılığı incelenmiştir. Proses parametreleri (akış hızı, voltaj ve mesafe) ve çözelti özelliklerinin (kabuk çözelti konsantrasyonu) partiküllerin morfolojisi üzerine etkisi belirlenmiştir.

Elektropüskürtme prosesinde kullanılan çözeltilerin tamamı Newton tipi akış özelliği göstermiştir. Saf zeinin protein bantlarının ve çörek otu yağının sahip olduğu uçucu bileşiklerin pikleri nanopartiküllerde de gözlenmiştir. Bu durum enkapsülasyon işlemi sırasında çörek otu yağındaki uçucu bileşiklerin korunduğunu göstermektedir. Elektropüskürtme prosesi ile düşük konsantrasyonlarda daha küresel partiküller elde edildiği belirlenmiştir. Düşük voltajda daha küresel, homojen ve küçük boyutlu partiküller elde edilmiştir. Çekirdek çözelti akış hızının artması; iğne ucundan damlama miktarını artırmakta ve elektropüskürtme prosesinin düzgün gerçekleşmesine engel olmaktadır. Çalışma sonuçlarına göre, çörek otu yağının elektropüskürtme yöntemi ile enkapsüle edilmesinde proses parametrelerinden voltaj ile akış hızının ve çözelti özelliklerinden kabuk çözelti konsantrasyonunun enkapsülasyon verimi üzerine önemli düzeyde etkisi olduğu belirlenmiştir. Enkapsüle edilmemiş yağdaki peroksit, p-Anisidin ve totoks değeri incelendiğinde; enkapsüle edilmiş numunelerdeki değerlere göre hem 25°C'de hem de 60°C'de anlamlı bir artış olduğu belirlenmiştir. Enkapsülasyon işlemi yağ asidi profilinin bozunmasını 55 gün boyunca her iki sıcaklıktada yavaşlatarak ve çörek otu yağının sahip olduğu uçucu bileşiklerin korunmasını sağlayarak yağın sağlık özelliklerinin kaybolmamasına yardımcı olmaktadır. Bu çalışmanın devamında farklı kabuk materyalleri kullanılarak elektropüskürtme yöntemiyle çeşitli aktif bileşenlerin enkapsülasyonu yapılarak fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Yalçın, K., A. (2010). Nanoteknoloji ve gıda sanayiinde uygulama alanları. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.
- [2]. Bulca, S. (2014). Çörek otunun bileşenleri ve bu yağın ve diğer bazı uçucu yağların antioksidan olarak gıda teknolojisinde kullanımı. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 11(2), 29 – 36.
- [3]. Feyzioğlu, G. C. (2016). *Satureja Hortensis* L. uçucu yağı yüklenmiş kitosan nanopartiküllerinin ve kitosan filmlerin üretimi ve karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4]. Weiss, J., Takhistov, P., McClements, D. J. (2006). Functional materials in food nanotechnology. Journal of Food Science, 71(9), R107–R116.
- [5]. Kriegel, C., Arrechi, A., Kit, K.M., McClements, D.J., Weiss, J. (2008). Fabrication, functionalization and application of electrospun biopolymer nanofibers. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 48 (8), 775–797.
- [6]. Ayhan, Ahmet. (2004). Yeni bir teknolojik çağın kapısı aralanırken: nanoteknoloji. İpek Yolu Dergisi, Konya Ticaret Odası, Sayı:194: 14-20.
- [7]. Özer, Y. (2008). Nanobilim ve nanoteknoloji: ülke güvenliği /etkinliği açısından doğru modelin belirlenmesi. Kara Harp Okulu, Savunma Bilimleri Enstitüsü, Teknoloji Yönetimi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [8]. Celep, Ş. (2007). Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları. Çukurova Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- [9]. Joseph, T., Morrison, M.(2006). Nanotechnology in agriculture and food. 3:7-11.
- [10]. Roco, M. C. (2005a). International perspective on government nanotechnology funding in 2005. Journal of Nanoparticle Research, Volume:7, 707-712.
- [11]. Bozkaya, Y., (2006a). Nanoteknoloji ve uygulamaları. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Araştırma Birimi.
- [12]. Wolbring, G. (2007). Social and ethical issues of nanotechnologies. ISO Focus, Cenova, Volume:4, No:4: 40-42.
- [13]. Chen, M. J. and Chen, K. N. (2007). Application of probiotic encapsulation in dairy products. Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems, 83-112.
- [14]. Soper, J.C. (1995). Utilization of coacervated flavors. Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients, 104-112.
- [15]. Augustin, M.A., Sanguansri, L., Margetts, C., Young, B. (2001). Microencapsulation of food ingredients. Food Australia, 53, 220–223.

- [16]. Heinzen, C. (2002). Microencapsulation solve time dependent problems for foodmakers. *European Food and Drink Review*. (3), 27–30.
- [17]. Sakin, M., Koç, M., Kaymak-Ertekin, F. (2010). Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 16, Sayı 1, 2010, Sayfa 77-86.
- [18]. Kunz, B., Kruckeberg, S., Weissbrodt, J. (2003). Chancen und grenzen der mikroverkapselung in der modernen lebensmittelverarbeitung. *Chem.-Ing.-Tech.* (75), 1733-1740.
- [19]. Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release—a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1–21.
- [20]. Gökmen, S., Palamutoğlu, R., Sarıçoban, C. (2012). Gıda endüstrisinde enkapsülasyon uygulamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt: 7, No: 1, 36-50.
- [21]. Dursun, S., Erkan, N., Yeşiltaş, M. (2010). Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları. *Journal of Fisheries Sciences*, 4(1): 50-77.
- [22]. Bock, N., Woodruff, M.A., Hutmacher, D. W., Dargaville, T.R. (2011). Electrospraying, a reproducible method for production of polymeric microspheres for biomedical applications. *Polymers*, 3, 131-149.
- [23]. Tucker, N., Stanger, J., Staiger, M.P., Razzaq, H., Hofman, K. (2014). The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 63-73.
- [24]. Laudenslager, M. J., Sigmund, W. M. Developments in electrohydrodynamic forming: fabricating nanomaterials from charged liquids via electrospinning and electrospraying. *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 90, No. 2: 23-27.
- [25]. Schneider, J. (2015). Electrohydrodynamic nanoprinting and its applications. *Zürich Federal Teknoloji Enstitüsü, Doktora Tezi*.
- [26]. Drosou, C., Krokida, M., Biliaderis, C. (2017). Encapsulation of bioactive compounds through electrospinning/electrospraying and spray drying: a comparative assessment of food-related applications. *Drying Technology*, Vol. 35, No. 2, 139–162.
- [27]. Bhushani, J., Kurrey, N., Anandharamakrishnan, C. (2017). Nanoencapsulation of green tea catechins by electrospraying technique and its effect on controlled release and in-vitro permeability. *Journal of Food Engineering*, 199, 82-92.
- [28]. Jaworek, A., Sobczyk, A., (2008). Electrospraying route to nanotechnology: an overview. *Journal of Electrostatics*, 66,197-219.

- [29]. Badıllı, U., Tarımcı, N. (2009). Elektro-püskürtme yöntemi ve nanoteknolojideki uygulamaları-applications of electrospraying method in nanotechnology. Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi, 38-117- 135.
- [30]. Niu, H., Wang, X., Lin, T. (2011). Needleless electrospinning: developments and performances, nanofibers-production, properties and functional applications. Croatia, 17-35.
- [31]. Smeets, A., Clasen, A., Mooter, G. (2017). Electrospraying of polymer solutions: study of formulation and process parameters. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 119, 114–124.
- [32]. Ahmed, F. E., Lalia, B. S., Hashaikh, R. (2015). A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications, Desalination, 356: 15-30.
- [33]. Khalf, A., Madihally, S. V. (2017). Recent advances in multiaxial electrospinning for drug delivery. Eur J Pharm Biopharm, 112:1-17.
- [34]. Gao, Y., Zhao, D., Chang, M., Ahmad, Z., Li, J. (2016). Optimising the shell thickness-to-radius ratio for the fabrication of oil-encapsulated polymeric microspheres. Chemical Engineering Journal, 284, 963–971.
- [35]. Li, Y., Xia, Q., Shi, K., Huang, Q. (2011). Scaling behaviors of α -zein in acetic acid solutions. The Journal of Physical Chemistry, 115, 9695–9702.
- [36]. Sakuldao, S., Yoovidhya, T., Wongsasulak, S. (2011). Coaxial electrospinning and sustained release properties of gelatin-cellulose acetate core-shell ultrafine fibres. Science Asia 37: 335–343.
- [37]. Süngüç, C. (2013). Encapsulation of *Sarcopoterium spinosum* extract in zein particle by using electrospray method, İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- [38]. Ganan-Calvo, A. M., Davila, J., Barrero, A. (1997). Current and droplet size in the electrospraying of liquids. scaling laws. Journal of Aerosol Science, 28(2), 249–275.
- [39]. Bock, N., Dargaville, T. R., Woodruff, M. A. (2012). Electrospraying of polymers with therapeutic molecules: state of the art. Progress in Polymer Science, 37(11), 1510–1551.
- [40]. Khoshakhlagh, K., Koocheki, A., Mohebbi, M., Allafchian, A. (2017). Development and characterization of electrosprayed *Alyssum homolocarpum* seed gum nanoparticles for encapsulation of d-limonene. Journal of Colloid and Interface Science. 490, 562–575.
- [41]. Felice, B., Prabhakaran, M. P., Zamani, M., Rodriguez, A. P., Ramakrishna, S. (2015). Electrosprayed Poly(vinyl alcohol) particles: preparation and evaluation of their drug release profile. Polymer International, 64(12), 1722–1732.
- [42]. Chakraborty, S., Liao, I., Adler, A., Leong, K. W. (2009). Electrohydrodynamics: a facile technique to fabricate drug delivery systems. Advanced Drug Delivery Reviews, 61(12), 1043-1054.

- [43]. Salata, O. V. (2005). Tools of nanotechnology: electrospray. *Current Nanoscience*, 1(1), 25-33.
- [44]. Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L., Wnek, G. E. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*, 46(10), 3372-3384.
- [45]. Kırıştı, M. (2011). Plazma muamele edilmiş kitosan/iletken polimer kompozit nanoliflerinin elektroğirme yöntemi ile hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. Isparta.
- [46]. Ghanbarzadeh, B., Oromiehie, A. R., Musavi, M., D-Jomeh, Z. Rad, E. R. Ve Milani, J. (2009). Effect of plasticizing sugars on rheological and thermal properties of zein resins and mechanical properties of zein films. *Food Research International*, 39 (8): 882-890.
- [47]. Kazaroğlu N. M. (2009). Yara örtüleri için alternatif doku iskeleleri. Hacettepe Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Biyomühendislik Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- [48]. Kepekçi, D. B. (2011). Elektroğirme yöntemiyle lnp nanoliflerin üretimi ve karakterizasyonu. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Afyon.
- [49]. Su, C., (2012). Zein encapsulation of amphiphilic compounds. Department of Food Science and Human, Nutrition University of Illinois at Urbana-Champaign, Master's Thesis, Urbana, Illinois.
- [50]. Shahidi, F. ve X. Q. Han. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*. 33(6): 501-554.
- [51]. Lakkis, J. M. (2007). Encapsulation and controlled release technologies in food systems. Blackwell Pub.
- [52]. He, W., Yong, T., Teo, W. E., Ma, Z. W., Ramakrishna, S. (2005). Fabrication and endothelialization of collagen-blended biodegradable polymer nanofibers: potential vascular graft for blood vessel tissue engineering. *Tissue Engineering*, 11 (9-10): 1574.
- [53]. Nonthanum, P. (2013). Rheological characterization and applications of zein and whey protein gels. University of Illinois at Urbana-Champaign, Food Science and Human Nutrition, Thesis of Doctor of Philosophy.
- [54]. Fu, D., Weller, C. (1999). Rheology of zein solutions in aqueous ethanol. *J. Agric. Food Chemistry*, 47, 2103-2108.
- [55]. Baysal, T. Ve İçier, F. (2012). Gıda mühendisliğinde ısı olmayan teknolojiler, Nobel Yayınları.
- [56]. Luo, Y., Zhang, B., Whent, M., Yu, L. L., & Wang, Q. (2011). Preparation and characterization of zein/chitosan complex for encapsulation of alpha-tocopherol and its in vitro controlled release study. *Colloids Surf B: Biointerfaces*, 85(2), 145-152.

- [57]. Nabil Mohammed, K., Nuthalapati, V., Chidambaram, R. (2014). Anti-oxidant activity assessment of nanoencapsulated commercial black cumin seed oil. *International Journal of Pharma Research & Review*, 3(5):1-7.
- [58]. Demir, H. N. (2014). Bazı çörek otu ve üzüm çekirdeği yağlarının kalitelerinin araştırılması. Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmakognozi Anabilim Dalı Lisans Tezi, Kayseri.
- [59]. Piras, A., Rosa, A., Marongiu, B., Porcedda, S., Falconieri, D., Dessi, M. A., Ozcelik, B., Koca, U. (2013). Chemical composition and in vitro bioactivity of the volatile and fixed oils of *Nigella sativa* L. extracted by supercritical carbondioxide. *Elsevier*.46, 317-323.
- [60]. Nergiz, C., Ötleş, S. (1993). Chemical composition of *Nigella sativa* L. Seeds. *Food Chemistry*, 48, 259-261.
- [61]. Salem, M.L. (2005). Immunomodulatory and immunotherapeutic properties of the *Nigella sativa* L. seed. *Imunopharmacol*, 5: 1749-1770.
- [62]. Çakmakcı, S., Çakır, Y. (2011). Çörekotu (*Nigella sativa* L.): bileşimi, gıda sanayinde kullanımı ve sağlık üzerine etkileri. *Akademik Gıda*, 9(3), 61-69.
- [63]. Gomez-Mascaraque, L., Perez-Masia, R., Gonzalez-Barrio, R., Jesús, P., Lopez-Rubio, A. (2017). Potential of microencapsulation through emulsion electrospraying to improve the bioaccessibility of β -carotene. *Food Hydrocolloids*, 73, 1-12.
- [64]. Sreekumar, S., Lemke, P., Moerschbacher, B., Torres-Giner, S., Lagaron, J.M. (2017). Preparation and optimization of submicron chitosan capsules by water-based electrospraying for food and bioactive packaging applications. *Food Additives & Contaminants: Vol. 34, No. 10*, 1795–1806.
- [65]. Costamagna, M., Gómez-Mascaraque, L., Zampini, I., Alberto, M., Pérez, J., López-Rubio, A., Isla, M. (2017). Microencapsulated chañar phenolics: a potential ingredient for functional foods development. *Journal of Functional Foods* 37, 523–530.
- [66]. Gomez-Mascaraque, L., Hernandez-Rojas, M., Tarancon, P., Tenon, M., Feuillere, N., Velez Ruiz, J., Fiszman, S., Lopez-Rubio, A. (2017). Impact of microencapsulation within electrosprayed proteins on the formulation of green tea extract-enriched biscuits. *LWT - Food Science and Technology*. 81, 77-86.
- [67]. Torres-Giner, S., Wilkanowicz, S., Melendez-Rodriguez, B., Lagaron, J. M. (2017). Nanoencapsulation of aloe vera in synthetic and naturally occurring polymers by electrohydrodynamic processing of interest in food technology and bioactive packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 65, 4439–4448.
- [68]. Yao, Z., Jina, L., Ahmad, Z., Huang, J., Changa, M., Lia, J. (2017). *Ganoderma lucidum* polysaccharide loaded sodium alginate micro-particles prepared via electrospraying in controlled deposition environments. *International Journal of Pharmaceutics*. 524,148–158.

- [69]. Paximada, P., Echegoyen, Y., Koutinas, A., Mandala, I., Lagaron, J. M. (2017). Encapsulation of hydrophilic and lipophilized catechin into nanoparticles through emulsion electrospraying. *Food Hydrocolloids*. 64, 123-132.
- [70]. Atay, E., Fabra M.J., Martinez-Sanz, M., Gomez-Mascaraque, L.G., Altan, A., Lopez-Rubio, A. (2018). Development and characterization of chitosan/gelatin electrosprayed microparticles as food grade delivery vehicles for anthocyanin extracts. *Food Hydrocolloids*. 77, 699-710.
- [71]. Hani, N., Azarian, M., Torkamani, A., Mahmood, W. (2016). Characterisation of gelatin nanoparticles encapsulated with *Moringa oleifera* bioactive extract. *International Journal of Food Science and Technology*, 51, 2327-2337.
- [72]. Gomez-Mascaraque, L., Morfin, R., Perez-Masia, R., Sanchez, G., Lopez-Rubio, A. (2016). Optimization of electrospraying conditions for the microencapsulation of probiotics and evaluation of their resistance during storage and in-vitro digestion. *Food Science and Technology*, 69, 438-446.
- [73]. Zhao, D., Li, J., Suen, W., Chang M., Huang, J. (2016). Preparation and characterization of *Ganoderma lucidum* spores-loaded alginate microspheres by electrospraying. *Materials Science and Engineering, C* 62, 835-842.
- [74]. Gomez-Mascaraque, L., Lopez-Rubio, A. (2016). Protein-based emulsion electrosprayed micro- and submicroparticles for the encapsulation and stabilization of thermosensitive hydrophobic bioactives. *Food Hydrocolloids*, 465, 259-270.
- [75]. Perez-Masia, R., Lopez-Nicolas, R., Periago, M., Ros, G., Lagaron, J., Lopez-Rubio, A. (2015a). Encapsulation of folic acid in food hydrocolloids through nanospray drying and electrospraying for nutraceutical applications, *Food Chemistry*, 168, 124-133.
- [76]. Perez-Masia, R., Lagoran, J. M., Lopez-Rubio, A. (2015b). Morphology and stability of edible lycopene-containing micro-and nanocapsules produced through electrospraying and spray drying, *Food Bioprocess Technology*, 8: 459-470.
- [77]. Ghayempour, S., Mortazavi, S.M. (2014). Antibacterial activity of peppermint fragrance micro-nanocapsules prepared with a new electrospraying method. *Journal of Essential Oil Research*, 26:6, 492-498.
- [78]. Pérez-Masiá, J. M. Lagaron, A. López-Rubio. (2014). Development and optimization of novel encapsulation structures of interest in functional foods through electrospraying. *Food Bioprocess Technology*, 7-(11), 3236-3245.
- [79]. López-Rubio, A., Lagaron, J. M. (2012). Whey protein capsules obtained through electrospraying for the encapsulation of bioactives. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 13, 200-206.

- [80]. López-Rubio, A., Sanchez, E., Wilkanowicz, S., Sanz, Y., Lagaron, J. M. (2012). Electrospinning as a useful technique for the encapsulation of living bifidobacteria in food hydrocolloids. *Food Hydrocolloids*, 28: 159,167.
- [81]. Torres-Giner, S., Martinez-Abad, A., Ocio, M., Lagaron, J. M. (2010). Stabilization of a nutraceutical omega-3 fatty acid by encapsulation in ultrathin electrosprayed zein prolamine. *Journal of Food Science*, N69-N79.
- [82]. AOCS Anonymous. (1990). Official Method Ce 1-62.
- [83]. Kiralan, M. (2014). Changes in volatile compounds of black cumin (*Nigella sativa* L.) seed oil during thermal oxidation. *International Journal of Food Properties*, 17:1482-1489.
- [84]. Moomand, K., Lim, L. (2015a). Effects of solvent and n-3 rich fish oil on physicochemical properties of electrospun zein fibres, *Food Hydrocolloids*, 46, 191-200.
- [85]. Abedi, A., Rismanchi, M., Shahdoostkhany, M., Mohammadi, A., Hosseini, H. (2016). Microencapsulation of *Nigella sativa* seeds oil containing thymoquinone by spray-drying for functional yogurt production. *International Journal of Food Science and Technology*, 51, 2280-2289.
- [86]. Edris, A., Kalembe, D., Adamiec, J., Piatkowski, M. (2016). Microencapsulation of *Nigella sativa* oleoresin by spray drying for food and nutraceutical applications. *Food Chemistry*, 204, 326-333.
- [87]. Yang, H., Wen, P., Feng, K., Zong, M., Lou, W., Wu, H. (2017a). Encapsulation of fish oil in a coaxial electrospun nanofibrous mat and its properties. *Royal Society of Chemistry*, 7, 14939-14946.
- [88]. Yang, H., Feng, K., Wen, P., Zong, M., Lou, W. Wu, H. (2017b). Enhancing oxidative stability of encapsulated fish oil by incorporation of ferulic acid into electrospun zein mat. *Food Science and Technology*, 84, 82-90.
- [89]. Yao, Z., Chen, S., Ahmad, Z., Huang, J., Chang, M., Li, J. (2017). Essential oil bioactive fibrous membranes prepared via coaxial electrospinning. *Journal of Food Science*, Vol. 82, Nr. 6.
- [90]. Garcia-Moreno, P., Stephansen, K., Kruijs, J., Guadix, A., Guadix, E., Chronakis, I., Jacobsen, C. (2016). Encapsulation of fish oil in nanofibers by emulsion electrospinning: physical characterization and oxidative stability. *Journal of Food Engineering*, 183, 39-49.
- [91]. Wongsasulak, S., Kanjanapongkul, K., Yoovidhya, T. (2010). Investigation and prevention of clogging during electrospinning of zein solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 1821-1829.

- [92]. Shantha, N. C ve Decker, E. A. (1994). Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International*. 77(2):421-4.
- [93]. Salcedo-Sandoval, L., Cofrades, S., Ruiz-Capillas, C., Matalanis, A., McClements, D. J., Decker, E., Jimenez-Colmenero, F. (2015). Oxidative stability of n-3 fatty acids encapsulated in filled hydrogel particles and of pork meat systems containing them. *Food Chemistry*, 184, 207-213.
- [94]. Matalanis, A., Decker, E. A., McClements, D. J. (2012). Inhibition of lipid oxidation by encapsulation of emulsion droplets within hydrogel microspheres. *Food Chemistry*, 132, 766-772.
- [95]. AOCS Anonymous. (1998) Official Methods Cd 18-90.
- [96]. Baş, C. (2010). Cevap yüzeyi tasarımları ve sinir ağırları yaklaşımı. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstatistik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Ankara.
- [97]. Castillo, E. D. (2007). Proses optimization, a statistical approach. Springer Science Business Media, LLC, New York, NY.
- [98]. Myers, R. H., Montgomery, D. C. (1995). Response surface methodology, process and product optimization using designed experiments, 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York.
- [99]. İkiz, F., Püskülcü, H., Eren, S. (2000). İstatistiğe giriş, Barış Yayınları, Fakülteler Kitapevi, 6. Baskı, İzmir, Türkiye.
- [100]. Kaskoos, R. A. (2011). Fatty acid composition of black cumin oil from oil. *Research Journal of Medicinal Plant* 5(1):85-89.
- [101]. Kıralan, M. (2006). Ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine ısırgan (*Urtica dioica* L.), keten (*Linum usitatissimum* L.), kişniş (*Coriandrum sativum* L.), çörek otu (*Nigella sativa* L.) tohum ekstraktlarının etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [102]. Bialek, A., Bialek, M., Jelinska, M., Tokarz, A. (2016). Fatty acid composition and oxidative characteristics of novel edible oils in Poland. *Journal Of Food*, 2017 Vol. 15, No.1, 1-8.
- [103]. Gharby, S., Harhar, H., Guillaume, D., Roudani, A., Boulbaroud, S., Ibrahimi, M., Ahmad, M., Sultana, S., Hadda, T., Chafchaoui-Moussaoui, I., Charrouf, Z. (2015). Chemical investigation of *Nigella sativa* L. seed oil produced in morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 14, 172-177.
- [104]. Ulaş, M. (2015). Ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine çörek otu (*Nigella sativa*) yağının etkileri. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bolu.
- [105]. Parhizkar, S., Latif, L., Rahman, S. (2011). Determination of fatty acid composition of *Nigella sativa* using supercritical fluid extraction and conventional methods. *Scientific Research and Essays* Vol. 6 (34), pp. 6817-6820.

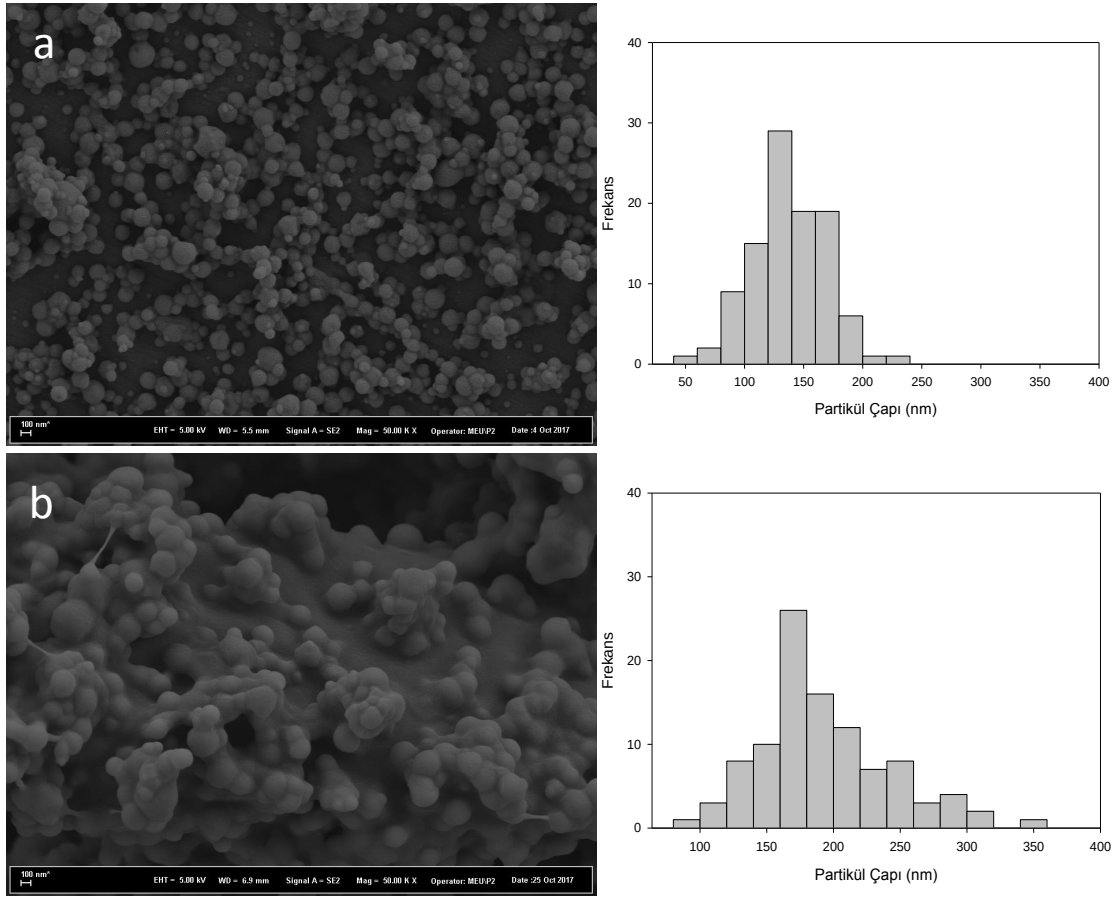
- [106]. Lutterodt, H., Luther, M., Slavin, M., Yin, J., Parry, J., Gao, J., Yu, L. (2010). Fatty acid profile, thymoquinone content, oxidative stability and antioxidant properties of cold-pressed black cumin seed oils. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 1409-1413.
- [107]. Uras, Ş., Silahtaroglu, S., İlçim, A., Kökdil, G. (2010). *Nigella sativa* L.'nin yağ asidi, tokoferol, mineral bileşimi, total fenolik, flavonoid, timokinon miktarı ve antioksidan aktivitesi. *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi*. 39 (3) 173-186.
- [108]. Kiralan, M. (2012). Volatile Compounds of Black Cumin Seeds (*Nigella sativa* L.) from Microwave-Heating and Conventional Roasting. *Journal of Food Science*, Vol 77, C481-C484 .
- [109]. Burits, M. and Bucar, F. (2000). Antioxidant activity of *Nigella sativa* essential oil. *Phytother. Res.*, 14; 323-328.
- [110]. Moretti, A., D'Antuono, L. F., Elementi, S. (2004). Essential oils of *Nigella sativa* L. and *Nigella damascena* L. seed. *Journal of Essential Oil Research*. 16 (3): 182-183.
- [111]. Singh, G., Marimuthu, P., De Heluani, C. S., Catalan, C. (2005). Chemical constituents and antimicrobial and antioxidant potentials of essential oil and acetone extract of *Nigella sativa* seeds. *J Sci Food Agric*, 85; 2297-2306.
- [112]. Akgül, A. (1993). Baharat bilimi ve teknolojisi. Gıda Teknolojisi Dernegi Yayın No:15, s.452, Ankara.
- [113]. Bourgou, S., Pichette, A., Marzouk, B., Legault, J. (2010). Bioactivities of black cumin essential oil and its main terpenes from tunisia. *South African Journal of Botany*. 76 (2): 210-216.
- [114]. Selling, W., Lawton, J., Bean, S., Dunlap, C., Sessa, D., Willett, J., Byars, J. (2005). Rheological studies utilizing various lots of zein in n,n-dimethylformamide solutions. *J. Agric. Food Chem*, 53, 9050-9055.
- [115]. Neo, Y. (2014). Electrospinning as a novel encapsulation method for food applications. The University of Auckland, Food Science, Thesis of Doctor of Philosophy.
- [116]. Li, Y., Li, J., Xia, Q., Zhang, B., Wang, Q., Huang, Q. (2012). Understanding the dissolution of α -zein in aqueous ethanol and acetic acid solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 116, 12057-12064.
- [117]. <https://sciencing.com/conductivity-vs-concentration-6603418.html> adresinden erişildi.
- [118]. Nikoo, A. M., Kadkhodaei, R., Ghorani, B., Razzaq, H., Tucker, N. (2016). Controlling the morphology and material characteristics of electrospray generated calcium alginate microhydrogels. *Journal of Microencapsulation*. 33, 605-612.
- [119]. Rietveld, I., Kobayashi, K., Yamada, H., Matsushige, K. (2006). Morphology control of poly(vinylidene fluoride) thin film made with electrospray. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 639-651.

- [120]. Beglou, M. J., Haghi, A. K. (2008). Electrospun biodegradable and biocompatible natural nanofibers: a detailed review. *Cellulose Chemistry and Technology*.42, 441-462.
- [121]. Abyadeh, M., Zarchi, A., Faramarzi, M., Amani, A. (2017). Evaluation of factors affecting size and size distribution of chitosan-electrosprayed nanoparticles. *Avicenna Journal of Medical Biotechnology*. Vol.9, No.3, 126-132.
- [122]. Almería, B., Deng, W., Fahmy, T., Gomez, A. (2010). Controlling the morphology of electrospray-generated plga microparticles for drug delivery. *Journal of Colloid and Interface Science*. 343, 125–133.
- [123]. Gao, Y., Zhao, D. Chang, M., Ahmad, Z., Li, X., Suo, H. Li, J. (2015). Morphology control of electrosprayed core-shell particles via collection media variation. *Materials Letters*. 146, 59–64.
- [124]. Gomez-Estaca, J., Balaguer, M. P., Gavara, R., Hernandez-Munoz, P. (2012). Formation of zein nanoparticles by electrohydrodynamic atomization: effect of the main processing variables and suitability for encapsulating the food coloring and active ingredient curcumin. *Food Hydrocolloids*, 28(1), 82-91.
- [125]. Xie, J., Lim, L.K., Phua, Y., Hua, J., Wang, C. H. (2006). Electrohydrodynamic atomization for biodegradable polymeric particle production. *Journal of Colloid and Interface Science*. 302(1), 103–112.
- [126]. Zhang, S., Kawakami, K. (2010). One-step Preparation of chitosan solid nanoparticles by electrospray deposition. *International Journal of Pharmaceutics*, 397. 211–217.
- [127]. Wu, Y., Mackay, J. A., Mcdaniel, J. R., Chilkoti, A., Clark, R. L. (2009). Fabrication of elastin-like polypeptide nanoparticles for drug delivery by electrospraying. *Biomacromolecules*, 10(1), 19–24.
- [128]. Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., Ma, Z. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers. *World Scientific Publishing Company*, Singapore, 135-137.
- [129]. Bhardwaj, N., Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 28, 325–347.
- [130]. Meng, F. L., Chian, K. S., Mhaisalkar, P. S., Ong, W. F., Ratner, B. D. (2009). Effect of electrospun poly fibrous scaffold with nanoporous surface on attachment of porcine esophageal epithelial cells and protein adsorption. *Journal of Biomedical Materials Research*. 89A, 1040–1048.
- [131]. Hong, Y., Li, Y., Yin, Y., Li, D., Zou, G. (2008). Electrohydrodynamic atomization of quasi-monodisperse drug loaded spherical/wrinkled microparticles. *Journal of Aerosol Science*, 39(6), 525–536.
- [132]. Zhou, F., Cristinacce, P., Eichhorn, S., Parker, G. J. M. (2016). Preparation and characterization of polycaprolactone microspheres by electrospraying. *Aerosol Science And Technology*, Vol. 50, No. 11, 1201–1215.

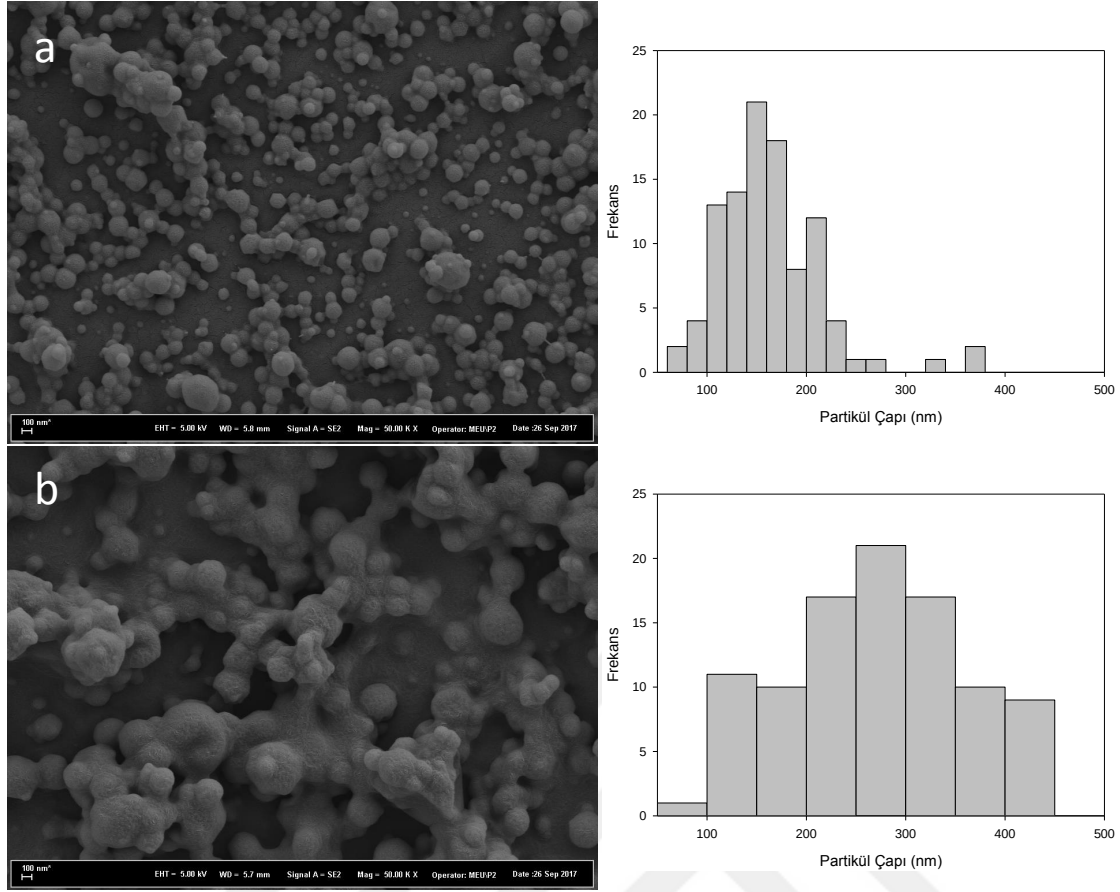
- [133]. Garcia-Moreno, P., Özdemir, N., Stephansen, K., Mateiu, R., Echegoyen, Y., Lagaron, J. M., Chronakis, I., Jacobsen, C. (2017). Development of carbohydrate-based nano-microstructures loaded with fish oil by using electrohydrodynamic processing. *Food Hydrocolloids*, 69: 273-285.
- [134]. Gómez-Mascaraque, L., Ambrosio-Martín, J., Perez-Masiá, R., Lopez-Rubio, A. (2017). Impact of acetic acid on the survival of *L. plantarum* upon microencapsulation by coaxial electrospraying. *Journal of Healthcare Engineering*, Article ID 4698079.
- [135]. Li, X., Kanjwal, M.A., Lin, L., Fu, J., Chronakis, I.S. (2013). Electrospun polyvinyl-alcohol nanofibers as oral fast-dissolving delivery sytem of caffeine and riboflavin. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 103 (1), 182-188.
- [136]. Weiss, J., Kanjanapongkul, K., Wongsasulak, S., Yoovidhya, T. (2012). Electrospun fibers: fabrication, functionalities and potential food industry applications. *Nanotechnology in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries*, 362-397.
- [137]. Gallier, S., Gragson, D., Jiménez-Flores, R., Everett, D. (2010). Using confocal laser scanning microscopy to probe the milk fat globule membrane and associated proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(7): 4250–4257.
- [138]. Dai, L., Sun, C., Wei, Y., Mao, L., Gao, Y. (2018). Characterization of pickering emulsion gels stabilized by zein/gum arabic complex colloidal nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 74, 239-248.
- [139]. Nurrulhidayah, A., CheMan, Y., Al-Kahtani, H., Rohman, A. (2011). Application of FTIR spectroscopy coupled with chemometrics for authentication of *Nigella sativa* seed oil. *Spectroscopy*, 25, 243–250.
- [140]. Rohman, A., Wibowo, D., Sudjadi, Lukitaningsih, E., Rosman, A. (2015). Use of fourier transform infrared spectroscopy in combination with partial least square for authentication of black seed oil. *International Journal of Food Properties*, 18:775–784.
- [141]. Mahesar, S., Kandhro, A., Khaskheli, A., Talpur, M., Sherazi, S. (2014). SB-ATR FTIR Spectroscopic monitoring of free fatty acids in commercially available *Nigella sativa* (Kalonji) oil. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Spectroscopy*, Volume 2014.
- [142]. Nivetha, K. ve Prasanna, G. (2016). GC-MS and FT-IR Analysis of *Nigella sativa* L. seeds. *International Journal of Advanced Research in Biological Sciences*, 3(6): 45-54.
- [143]. Belay, A. (2016). Extraction, characterization and optimazation of essential oil from ethiopian black cumin seed varieties by solvent extraction. *Addis Ababa Institute of Technology, School of Chemical and Bioengineering*.
- [144]. Mohammed, N., Manap, M., Tan, C., Muhialdin, B., Alhelli, A., Hussin, A. (2016). The effects of different extraction methods on antioxidant properties, chemical composition, and thermal behavior of black seed (*Nigella sativa* L.) oil. *Hindawi Publishing Corporation Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, Volume 2016.

- [145]. Corradini, E., Curti, P., Meniqueti, A., Martins, A., Rubira, A., Curti-Muniz, E. (2014). Recent advances in food-packing, pharmaceutical and biomedical applications of zein and zein-based materials. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 22438-22470.
- [146]. Pagola, S., Benavente, A., Raschi, A., Romano, E., Molina, M. A. A., Stephens, P.W. (2004). Crystal structure determination of thymoquinone by high-resolution x-ray powder diffraction. *An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*. 5 (2), Article 28.
- [147]. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_490-91-5_IR1.htm adresinden erişildi.
- [148]. El-Amin Said, M., Vanloot, P., Bombarda, I., Naubron, J., Dahmane, E., Aamouche, A., Jean, M., Vanthuyne, N., Dupuy, N., Roussel, C. (2016). Analysis of the major chiral compounds of artemisia herba-alba essential oils (eos) using reconstructed vibrational circular dichroism (vcd) spectra: en route to a vcd chiral signature of eos. *Analytica Chimica Acta*. 903, 121-130.
- [149]. Wijayati, N., Siadi, K., Wijaya, H., Suhartono, M. T. (2015). Lipase-mediated formation of peroxyoctanoic acid used in catalytic epoxidation of α -pinene from turpentine oil. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 6, No. 1, 53-56.
- [150]. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_7785-26-4_IR1.htm adresinden erişildi.
- [151]. Bo'loughlin, I., Kelly, P., Murray, B., Fitzgerald, R., Brodkorb, A. (2015). Concentrated whey protein ingredients: a fourier transformed infrared spectroscopy investigation of thermally induced denaturation. *International Journal of Dairy Technology*, Vol 68, No 3.
- [152]. Moomand, K., Lim, L. (2014). Oxidative stability of encapsulated fish oil in electrospun zein fibres. *Food Research International*. 62, 523-532.
- [153]. Pratt, D., Tallman, K., Porter, N. (2011). Free radical oxidation of polyunsaturated lipids: new mechanistic insights and the development of peroxy radical clocks. *Accounts of Chemical Research*, 44(6), 458-467.
- [154]. Frascareli, E., Silva, V., Tonon, R., Hubinger, M. (2012). Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray-drying. *Food and Bioproducts Processing*. 90, 413-424.
- [155]. Sun-Waterhouse, D., Zhou, J., Miskelly, G., Wibisono, R., Wadhwa, S. (2011). Stability of encapsulated olive oil in the presence of caffeic acid. *Food Chemistry*, 126, 1049-1056.
- [156]. Esterbauer, H., Schaur, R. J., Zollner, H. (1991). Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Radical Biology & Medicine*, 11, 81-128.
- [157]. Guillen, M.D., Cabo, N. (2000). Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 2028-2036.

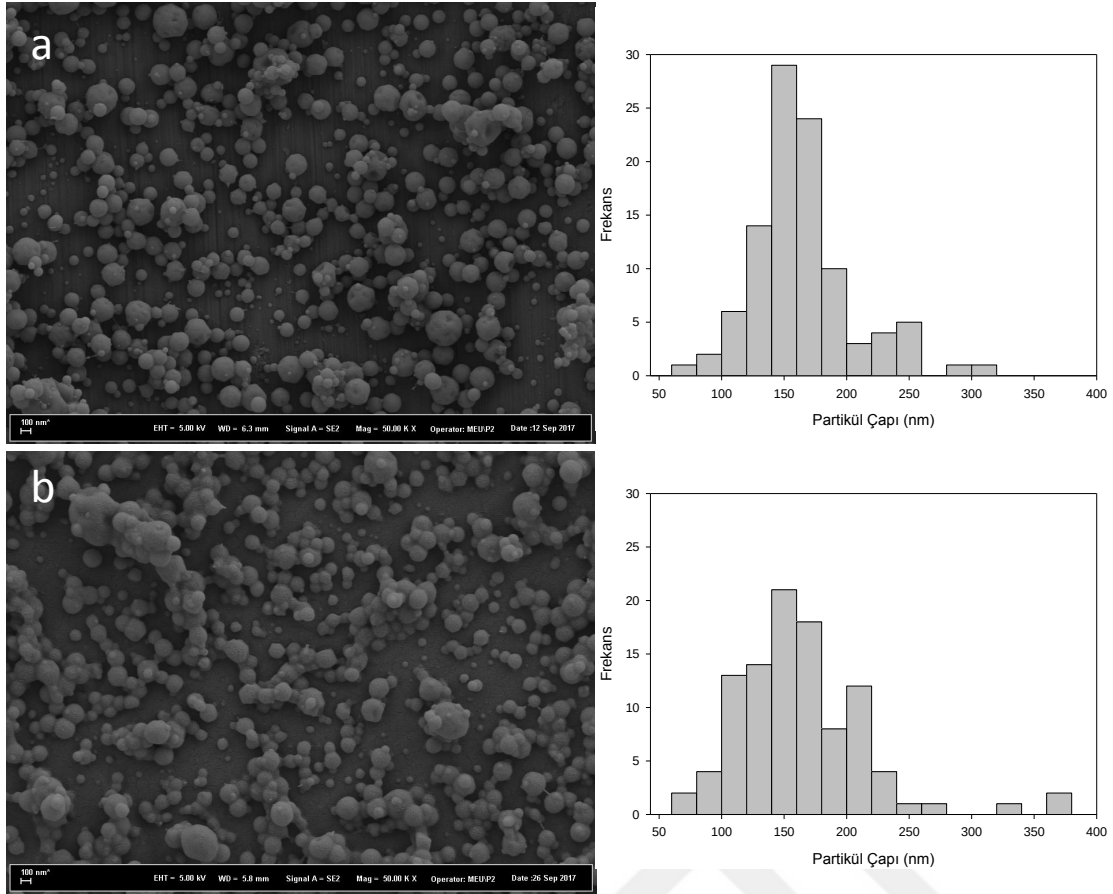
EKLER



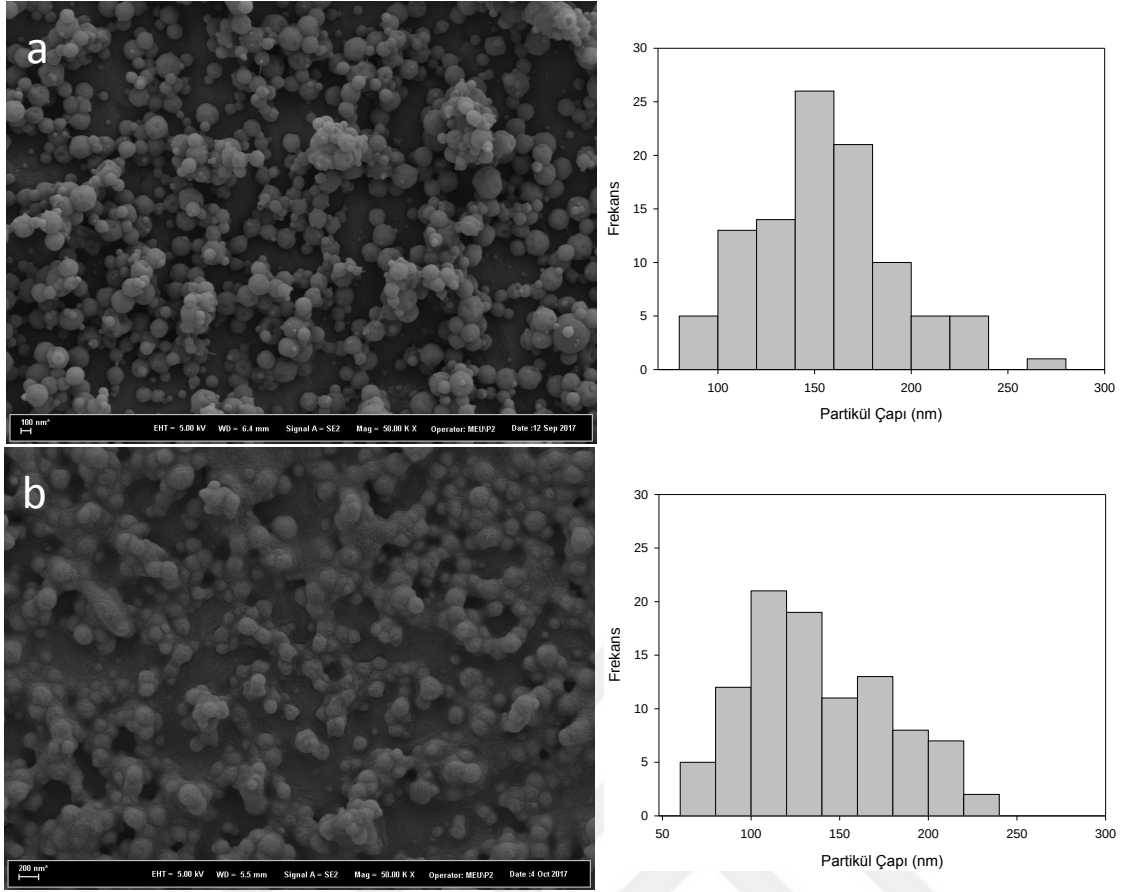
Şekil A1. Elektropüskürtme yöntemiyle 16.5 kV voltaj, 15.5 cm mesafe, 0.40 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı konsantrasyondaki kabuk çözeltisiyle elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)%14 zein, b)%20zein



Şekil A2. Elektropüskürtme yöntemiyle 15.5 cm mesafe, %17 zein konsantrasyonu, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı voltajlarda elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)15 kV, b)18 kV



Şekil A3. Elektropüskürtme yöntemiyle 15.5 cm mesafe, %17 zein konsantrasyonu, 15 kV voltaj ve farklı çekirdek çözelti akış hızlarında elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a)0.40 mL/sa, b)0.70 mL/sa



Şekil A4. Elektropüskürtme yöntemiyle 16.5 kV voltaj, %17 zein konsantrasyonu, 0.70 mL/sa çekirdek akış hızında ve farklı mesafelerde elde edilen partiküllerin FE-SEM görüntüleri ve çap dağılımları a) 14 cm, b) 17 cm

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Elif ATAY
Doğum Tarihi :10.07.1992
E-mail :eliffatay@gmail.com
Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik/Fen	Gebze Anibal Anadolu Lisesi	2006-2010
Lisans	Gıda Mühendisliği	Gıda Mühendisliği	2010 -2014
Yüksek Lisans	Gıda Mühendisliği	Gıda Mühendisliği	2014 -2018

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1.Atay, E., Altan, A. (2018). Proses parametreleri ve çözelti özelliklerinin elektrohidrodinamik yöntem ile elde edilmiş nanopartiküllerin morfolojisi üzerine etkisinin incelenmesi, Gıda Dergisi/The Journal of Food (Hazırlık Aşamasında).

2.Atay, E., Fabra, M. J., Martínez-Sanz, M., Gomez-Mascaraque L. G., Altan A., Lopez-Rubio, A. (2018). Development and characterization of chitosan/gelatin electrosprayed microparticles as food grade delivery vehicles for anthocyanin extracts, Food Hydrocolloids, 77, 699-710. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.011.

3.Atay, E., Altan, A. Coaxial electrodynamics process for the encapsulation of black seed oil. 2nd Conference for Early Stage Researchers in Polymer Science through the Aegean, 8-12 Ekim 2018, Atina, Yunanistan (Sözlü Sunum).

4.Atay, E., Altan, A. Development of protein-based nanoparticles loaded with black seed oil using electrodynamics processing. 5th International ISEKI Food Conference, 3-5 Temmuz 2018, Stuttgart, Almanya (Sözlü Sunum).

5.Karabulut, M., Atay, E., Altan, A. Investigation of potential use of nanobiocomposite electrospun structures in active packaging. 6th Food Safety Congress, 3-4 Mayıs 2018, İstanbul, Türkiye (Poster Sunumu, Poster 1. Ödülü).

6.Atay, E., Altan, A. Çörek otu yağının enkapsülasyonunda elektro-püskürtme yönteminin uygulanması. 10. Gıda Mühendisliği Kongresi, 9-10-11 Kasım, 2017, Antalya, Türkiye (Poster Sunumu).

7.Yılmaz, M., Atay, E., Altan Mete, A. Evaluation of methods for the detection of oxygen in packaged food products. 3rd International Congress of Biosensors, 5-7 Ekim 2016, Ankara, Türkiye (Poster Sunumu).

8.Atay, E., Altan Mete, A. Release kinetics of carvacrol from electrospun zein nanofibers prepared by coaxial and blend electrospinning. NANOTEC2016–International Conference on Nanotechnology Applications, 26-27 Eylül 2016, Valensiya, İspanya (Sözlü Sunum).

9. Atay, E., Özmen, Ö., Altan Mete, A. Effect of solution and process parameters on morphology of electrosprayed core-shell particles. NanoTR-12, 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference, 3-5 Haziran 2016, Kocaeli, Türkiye (Poster Sunumu).

10.Çayır, Ö., Atay, E., Altan, A. Encapsulation of carvacrol in electrospun zein nanofibers. 29 th EFFoST International Conference, 10-12 Kasım 2015, Atina, Yunanistan (Sözlü Sunum).

11.Atay, E., Çayır, Ö., Altan, A. Coaxial electrospun nanostructures potential for food applications. 5 th Food Safety Congress, 7-8 Mayıs 2015, İstanbul, Türkiye (Poster Sunumu-Poster 2. Ödülü).

12.Atay, E., Çayır, Ö., Altan Mete, A. Biyopolymer bazlı nanolifli yüzeylerin üretimi, raf ömrü üzerindeki etkisinin ve ambalaj materyali olanağının araştırılması. AR-GE Proje Pazarı, 7-8 Mayıs 2015, Mersin, Türkiye (Poster Sunumu).

13.Atay, E., Şahin, M., Altan, A. Ruşeymin stabilizasyonu ve değerlendirilmesi. TARGID 2. İç Anadolu Gıda ve Tarım Kongresi, 28-30 Nisan 2015, Nevşehir, Türkiye (Poster Sunumu).

14.Çayır, Ö., Ak, G., Atay, E., Altan, A. The effect of processing parameters on morphology of electrospun zein nanofiber. 2nd International Congress on Food Technology, 5-7 Kasım 2014, Kuşadası, Türkiye (Poster Sunumu).

15.Yücel, U., **Atay, E.**, Şahin, M., Pekköz, E. Altan, A. Un fabrikalarının altın atığı ruşeym; stabilizasyonu ve değerlendirilmesi. 5. Gıda Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 24-25 Nisan 2014, Bolu, Türkiye (Poster Sunumu).

16.**Atay, E.** (2014). Un fabrikalarının altın atığı ruşeym; stabilizasyonu ve değerlendirilmesi. Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Lisans Tezi, Mersin (TÜBİTAK 2241-A Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Programı tarafından desteklenmiştir).

