

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ DOKTORA PROGRAMI
2022-DR-010

**PROPOLİSİN FARKLI YÖNTEMLER İLE ENKAPSÜLE
EDİLMESİ: OPTİMUM İŞLEM KOŞULLARININ,
DEPOLAMA STABİLİTESİNİN, MODEL GIDA
SİSTEMLERİNDE KULLANILABİLİRLİLİĞİNİN VE
PROBİYOTİK MİKROORGANİZMALAR ÜZERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

ULAŞ BAYSAN
DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM

2. DANIŞMAN

Doç. Dr. Mehmet KOÇ

Bu tez Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından MF-20006 proje numarası ile desteklenmiştir.

AYDIN-2022

KABUL VE ONAY

T.C. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Doktora Programı öğrencisi Ulaş BAYSAN tarafından hazırlanan “Propolisin Farklı Yöntemler ile Enkapsüle Edilmesi: Optimum İşlem Koşullarının, Depolama Stabilitésinin, Model Gıda Sistemlerinde Kullanılabilirliğinin ve Probiyotik Mikroorganizmalar Üzerine Etkisinin İncelenmesi” başlıklı tez, aşağıdaki jüri tarafından Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 27/06/2022

Üye (T.D.) :	Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye :	Doç. Dr. Fatih Mehmet YILMAZ	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye :	Doç .Dr. Seher KUMCUOĞLU	Ege Üniversitesi	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Çisem BULUT ALBAYRAK	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Banu KOÇ	Gaziantep Üniversitesi	

ONAY:

Bu tez Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri tarafından uygun görülmüş ve Fen Bilimleri Enstitüsünün tarih ve sayılı oturumunda alınan numaralı Yönetim Kurulu kararıyla kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gönül AYDIN

TEŞEKKÜRLER

Lisansüstü eğitimim süresince ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleri ile her zaman yol gösteren saygı değer hocam, danışmanlarım Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM ve Doç. Dr. Mehmet KOÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı takip ederek öneri ve yorumlarıyla sürekli yolumu aydınlatan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Dr. Öğr. Üyesi Banu KOÇ ve Sayın Doç. Dr. Fatih Mehmet YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde büyük katkısı olan Arş. Gör. Dr. Aslı ZUNGUR BASTIOĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya MF-20006 proje numarası ile verdiği destek için Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim süresince 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı ile sağlamış olduğu maddi destek için TÜBİTAK-BİDEB'e teşekkürlerimi sunarım.

100/2000 YÖK Doktora Burs Programı ile sağlamış olduğu maddi destek için Yüksek Öğretim Kurumu Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının bir kısmı TÜBİTAK 218 O 024 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Sağlamış olduğu maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca hem yardımlarını esirgemeyen hem de manevi destekleri ile her zaman yanımda hissettiğim çalışma arkadaşlarım Bengisu DUMANOĞLU, Ayatullah İmam HARUN'a çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca yanımda olan, her zaman sevgi ve desteğini hissettiğim Işıl İLTER'e ve eğitim-öğretim hayatım süresince beni maddi manevi her konuda destekleyen ve yanımda olan aileme en içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜRLER.....	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
ÖZET	xxx
ABSTRACT	xxxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	8
2.1. Propolis	8
2.2. Enkapsülasyon	11
2.2.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon	13
2.2.2. Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon	16
2.2.3. Püskürtmeli Soğutma Yöntemi ile Enkapsülasyon	18
2.3. Kaplama Materyali Seçimi.....	20
2.3.1. Karbonhidratlar	22
2.3.2. Proteinler	23
2.3.3. Gamlar	25
2.3.4. Lipitler	26
2.3.5. Yüzey Aktif Bileşenleri (Stabilizatörler)	28
2.4. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM)	29
2.5. D-Optimal Dizayn	32
2.6. Optimizasyon	34
2.7. Propolis Enkapsülasyonu ile Yapılan İlgili Çalışmalar	35
3. MATERYAL YÖNTEM	40
3.1. Materyal	40
3.2. Yöntem.....	40
3.2.1. Emülsiyonun Hazırlanması ve Emülsiyon Özelliklerini Belirlenmesi	40
3.2.2. Dondurarak Kurutma İşlemi için Kaplama Materyali ve Stabilizatör seçimi.....	42

3.2.3. Püskürtmeli Soğutma İşlemi için Kaplama Materyali ve Stabilizatör seçimi	43
3.2.4. Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Propolis Enkapsülasyonu	43
3.2.5. Püskürtmeli Soğutma Yöntemi ile Propolis Enkapsülasyonu	45
3.2.6. Depolama Denemeleri	47
3.2.7. Model Gıda Denemeleri	47
3.2.8. Fıstık Ezmesinde Peroksit Oluşumunun Kinetik Modellenmesi	49
3.2.9. Probiyotik Mikroorganizmaların Üzerine Enkapsüle Propolisin Etkisi	51
3.3. Analiz Yöntemleri	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
4.1. Propolisin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	63
4.2. Dondurarak Kurutma İşlemi için Kaplama Materyali ve Stabilizatör Tipinin Seçilmesi	70
4.3. Püskürtmeli Soğutma İşlemi için Kaplama Materyali ve Stabilizatör Tipinin Seçilmesi	89
4.4. Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon İşlem Değişkenlerinin Propolis Tozu Üzerine Etkisi	100
4.4.1. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içeriği ve su aktivitesi değerleri üzerine etkisi	100
4.4.2. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının fiziksel özellikleri	101
4.4.3. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının kimyasal özellikleri	118
4.4.4. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarından <i>in vitro</i> sindirim koşullarında fenolik madde salınımı	141
4.4.5. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesi	160
4.4.6. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolisin enkapsülasyonu işlemi için model oluşturulması, karışım ve proses değişkenlerinin optimizasyonu ve doğrulama denemeleri.	162
4.5. Püskürtmeli Soğutma Yöntemi ile Enkapsülasyon İşlem Değişkenlerinin Propolis Tozu Üzerine Etkisi	166
4.5.1. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içeriği ve su aktivitesi değerleri üzerine etkisi	167
4.5.2. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının fiziksel özellikleri	167
4.5.3. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının kimyasal özellikleri	184
4.5.4. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarından <i>in vitro</i> sindirim koşullarında fenolik madde salınımı	204

4.5.5. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesi	224
4.5.6. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolisin enkapsülasyonu işlemi için model oluşturulması, karışım ve proses değişkenlerinin optimizasyonu ve doğrulama denemeleri.	226
4.6. Enkapsüle Edilmiş Propolis Tozlarının 4 ve 25°C Sıcaklıklarda Depolanması	230
4.6.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilmiş Propolis Tozlarının 4 ve 25°C Sıcaklıklarda Depolanması	230
4.6.2. Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilmiş Propolis Tozlarının 4 ve 25 °C Sıcaklıklarda Depolanması	258
4.6.3. Püskürtmeli Soğutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilmiş Propolis Tozlarının 4 ve 25°C Sıcaklıklarda Depolanması	278
4.7. Model Gıda Denemeleri	298
4.8. Fıstık Ezmesinde Peroksit Oluşum Kinetiği	318
4.9. Enkapsüle Propolis Tozlarının Probiyotik Mikroorganizmalar Üzerine Etkisinin İncelenmesi	326
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	333
6. KAYNAKLAR	337
EKLER	364
BİLİMSEL ETİK BEYANI	368
ÖZGEÇMİŞ	369

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

2,5-HB	: 2.5-dihidroksibenzoik asit
A	: Apigenin
AA	: Antioksidan aktivitesi
ALPE	: Alüminyum kaplı polietilen
ANOVA	: Varyans analizi
a_w	: Su aktivitesi
C.V.	: Varyasyon katsayısı
CA	: Kafeik asit
CHR	: Krisin
D_[4,3]	: Enkapsüle propolis tozunun partikül boyutu ortalama hacimsel alan boyutu
DK	: Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozu
EE	: Enkapsülasyon etkinliği (%)
ES	: Santrifüj stabilitesi (%)
f_{ev}	: Santrifüj sonrası emülsiyon hacmi (ml)
G	: Galangin
H₀	: Faz ayrımı olmamış emülsiyonun başlangıç yüksekliği (cm)
HB	: Hidroksibenzoik asit

HS	: Hidroksisinnamik asit
H_t	: Herhangi bir zamandaki faz ayrımı olmamış emülsiyonun yüksekliği (cm)
HTK	: Hata kareleri toplamı
i_{ev}	: Santrifüj öncesi emülsiyon hacmi (ml)
LLD	: Laser Light Diffraction
MC	: Nem içeriği (%)
MS	: trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit
N	: Deneysel veri sayısı
P	: Pinokembrin
PK	: Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozu
PQ	: <i>p</i> -kumarik asit (PQ)
Pre-R²	: Tahminlenmiş regresyon katsayısı
PRESS	: Tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı
PS	: Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozu
Q	: Quersetin
R²	: Regresyon katsayısı
R²_{adj}	: Düzeltilmiş regresyon katsayısı
RMSE	: Standart hatanın kara kökü
SD	: Serbestlik derecesi
SH	: Standart hata

SI	: Sedimentasyon indeksi
SPSS	: Sosyal Bilimler için İstatistiksel Paket
t	: Süre (s)
T_E	: Erime sıcaklığı (°C)
TFM	: Toplam fenolik madde miktarı (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
X	: Kodlanmış değişken
YFM	: Yüzey fenolik madde miktarı (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)
ρ_p	: Partikül yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_b	: Yığın yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_t	: Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (kg/m ³)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kapsül tipleri (Zuidam ve Nedovic, 2010)	12
Şekil 2.2. Püskürtmeli kurutucu (1. Besleme tankı, 2. Pompa, 3. Nozul, 4. Kurutma odası, 5. Hava ısıtıcısı, 6. Siklon ayırıcı)	14
Şekil 2.3. RSM akış diyagramı (Koç, 2009)	31
Şekil 4.1. Propolis (hammadde) farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)	66
Şekil 4.2. Propolis (hammadde) in vitro ağız sindirimi sonucu farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)	67
Şekil 4.3. Propolis (hammadde) in vitro mide sindirimi sonucu farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)	68
Şekil 4.4. Propolis (hammadde) in vitro bağırsak sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)	69
Şekil 4.5. Emülsiyon örneklerinin mikroskop altında çekilen görüntüleri (devam ediyor)	75
Şekil 4.6. Emülsiyon örneklerinin mikroskop altında çekilen görüntüleri	76
Şekil 4.7. Püskürtmeli soğutma için hazırlanan emülsiyon örneklerinin mikroskop altında çekilen görüntüleri	93
Şekil 4.8. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw) ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) pertürbasyon grafikleri	104

Şekil 4.9. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül yoğunluğu (pp), yığın yoğunluğu (pb) ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (pt) değerleri pertürbasyon grafikleri	109
Şekil 4.10. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin akabilirlik (CI), ıslanabilirlik (WT) ve ürün verimi değerleri pertürbasyon grafikleri	110
Şekil 4.11. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*, a* ve b* renk değerleri pertürbasyon grafikleri.....	114
Şekil 4.12. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin C* ve Hue° renk değerleri pertürbasyon grafikleri	115
Şekil 4.13. Deneme planına göre üretilen dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin SEM fotoğrafları (Devam ediyor).....	116
Şekil 4.14. Deneme planına göre üretilen dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin SEM fotoğrafları	117
Şekil 4.15. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) değerlerine ait pertürbasyon grafikleri.....	122
Şekil 4.16. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin iki farklı yöntemle belirlenen antioksidan aktivite değerlerine ait pertürbasyon grafikleri	124
Şekil 4.17. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirim değerlerine ait pertürbasyon grafikleri	128
Şekil 4.18. Dondurarak kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1) 4-Hidroksibenzoik asit (HB), (2) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), (3) Hidroksisinnamik asit (HS), (4) Krisin (CHR), (5) Kafeik asit (CA) , (6) p-Kumarik asit (PQ), (7) Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit (MS), (8) Apigenin (A), (9) Pinokembrin (P), (10) Quersetin (Q), (11) Galangin (G).	156
Şekil 4.19. Dondurarak kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro ağız sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1) 4-Hidroksibenzoik asit (HB), (2) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), (3) Hidroksisinnamik asit (HS), (4) Krisin (CHR), (5) Kafeik asit (CA) , (6) p-Kumarik asit (PQ), (7) Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit (MS), (8) Apigenin (A), (9) Pinokembrin (P), (10) Quersetin (Q), (11) Galangin (G).	157

Şekil 4.20. Dondurarak kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro mide sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1) 4-Hidroksibenzoik asit (HB), (2) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), (3) Hidroksisinnamik asit (HS), (4) Krisin (CHR), (5) Kafeik asit (CA) , (6) p-Kumarik asit (PQ), (7) Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit (MS), (8) Apigenin (A), (9) Pinokembrin (P), (10) Quersetin (Q), (11) Galangin (G).....	158
Şekil 4.21. Dondurarak kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro bağırsak sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1) 4-Hidroksibenzoikasit (HB), (2) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), (3) Hidroksisinnamik asit (HS), (4) Krisin (CHR), (5) Kafeik asit (CA) , (6) p-Kumarik asit (PQ), (7) Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit (MS), (8) Apigenin (A), (9) Pinokembrin (P), (10) Quersetin (Q), (11) Galangin (G).....	159
Şekil 4.22. Püskürtmeli soğutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw) ve erime noktası (TE) pertürbasyon grafikleri.....	171
Şekil 4.23. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül yoğunluğu (pp), yığın yoğunluğu (pb) ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (pt)değerleri pertürbasyon grafikleri	176
Şekil 4.24. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin akabilirlik (CI) ve ürün verimi değerleri pertürbasyon grafikleri	177
Şekil 4.25. Püskürtmeli soğutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*, a*ve b* renk değerleri pertürbasyon grafikleri.....	180
Şekil 4.26. Püskürtmeli soğutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin C* ve Hue° renk değerleri pertürbasyon grafikleri	181
Şekil 4.27. Deneme planına göre püskürtmeli soğutma yöntemi ile üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları (devam ediyor).	182
Şekil 4.28. Deneme planına göre püskürtmeli soğutma yöntemi ile üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları.....	183
Şekil 4.29. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri	187

Şekil 4.30. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının iki farklı yöntemle belirlenen antioksidan aktivite değerleri üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri.....	189
Şekil 4.31. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirimi üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri	192
Şekil 4.32. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin	220
Şekil 4.33. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro ağız sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar:(1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin).....	221
Şekil 4.34. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro mide sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin).....	222
Şekil 4.35. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro bağırsak sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin).....	223
Şekil 4.36. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama nem ve su aktivitesi değerleri.....	231
Şekil 4.37. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince erime noktası sıcaklığı değerleri	233

Şekil 4.38. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama yığın, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ve akabilirlik (CI) değerleri	235
Şekil 4.39. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama partikül yoğunluğu ve ıslanabilirlik değerleri	237
Şekil 4.40. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 25°C’de ve 4°C’de metoksi sinamik asit miktarının yüzey ve toplamda değişimi	256
Şekil 4.41. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 25°C’de ve 4°C’de metoksi sinamik asitin enkapsülasyon etkinliği değerlerinin değişimi	257
Şekil 4.42. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 25 °C’de ve 4 °C’de metoksi sinamik asit miktarının ağız, mide ve bağırsak salınımında değişimi.....	257
Şekil 4.43. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama nem içeriği ve su aktivitesi değerleri	259
Şekil 4.44. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama yığın, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ve akabilirlik değerleri.....	260
Şekil 4.45. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama partikül yoğunluğu ve ıslanabilirlik değerleri	261
Şekil 4.46. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 4 ve 25 °C’de metoksi sinamik asit miktarının yüzey ve toplamda değişimi	277
Şekil 4.47. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 4 ve 25 °C’de metoksi sinamik asit miktarının ağız, mide ve bağırsak salınımında değişimi.....	277
Şekil 4.48. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama nem içeriği ve su aktivitesi değerleri	279
Şekil 4.49. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama yığın, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ve akabilirlik değerleri.....	280

Şekil 4.50. Model gıdaların propolisden kaynaklı olarak % toplam fenolik madde değişimi	308
Şekil 4.51. Model gıdaların propolisden kaynaklı olarak % antioksidan aktivite (ABTS) değerlerinin değişimi	311
Şekil 4.52. Model gıdaların propolisden kaynaklı olarak % antioksidan aktivite (DPPH) değerlerinin değişimi	312
Şekil 4.53. Model gıda örneklerinin ağız ortamında açılımından elde edilen sonuçların propolisden kaynaklı olarak % değişimi	315
Şekil 4.54. Model gıda örneklerinin mide ortamında açılımından elde edilen sonuçların propolisden kaynaklı olarak % değişimi	315
Şekil 4.55. Model gıda örneklerinin mide ortamında açılımından elde edilen sonuçların propolisden kaynaklı olarak % değişimi	316
Şekil 4.56. Fıstık ezmesi örnekleri (a. propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2), b. enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1), c. püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), d. dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), e. püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş (PS))	319
Şekil 4.57. Farklı fıstık ezmesi içeriklerinin peroksit değeri üzerine etkisi (propolis ilave edilmeksizin (kontrol 1), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 2), püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), d. dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş)	321
Şekil 4.58. Farklı fıstık ezmesi içeriklerinin (propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1), püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), d. dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş) peroksit değerlerinin deneysel ve 2. derece kinetik modelden tahminlenen değerlerinin depolama süresince değişimi	324
Şekil 4.59. Farklı fıstık ezmesi örneklerinin indüksiyon periyodu (sa) değerleri	325
Şekil 4.60. Katı besiyerinde farklı propolis konsantrasyonlarının zon çaplarına etkisinin belirlenmesi	327
Şekil 4.61. Katı besiyerinde şahit, kontrol 1, PK, DK ve PS örneklerde zon çaplarının belirlenmesi	329
Şekil 4.62. Sıvı besiyerinde farklı propolis konsantrasyonlarının <i>Lactobacillus acidophilus</i> (DSM20079) (log kob/mL) miktarlarına etkisinin belirlenmesi	330

Şekil 4.63. Sıvı besiyerinde şahit, kontrol 1, PK, DK ve PS örneklerde başlangıç, çoğalma ve durma evrelerinde *Lactobacillus acidophilus* (DSM20079) (log kob/mL) miktarları.....332



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. D-optimal bileşik dizayn kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmaları.....	33
Çizelge 3.1. Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının üretiminde kullanılan emülsiyonların içerdikleri kaplama materyalleri ve stabilizatörler	41
Çizelge 3.2. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının üretiminde kullanılan emülsiyonların içerdikleri kaplama materyalleri ve stabilizatörler	42
Çizelge 3.3. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu optimizasyon deneme planı	44
Çizelge 3.4. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu optimizasyon deneme planı	46
Çizelge 3.5. Gradyan elüsyon koşulları.....	59
Çizelge 4.1. Çözünür formda ve %15 saflıkta propolisin nem, yağ, protein, kül içeriği (propolisin bileşenleri yağ bazda hesaplanmıştır), antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde miktarı (kuru bazda hesaplanmıştır) ve % madde salınımı.....	64
Çizelge 4.2. Propolis ekstraktında belirlenen fenolik madde miktarları	65
Çizelge 4.3. Emülsiyon örneklerinin stabilite, zeta potansiyeli ve partikül boyutu değerleri..	72
Çizelge 4.4. Emülsiyon örneklerinin hesaplanan reolojik parametreleri ve R^2 değerleri.....	73
Çizelge 4.5. Dondurarak kurutma işlemi için kaplama materyali seçiminde nem içeriği, su aktivitesi, yığın yoğunluk (ρ_b), sıkıştırılmış yığın yoğunluk (ρ_t), akabilirlik (CI), partikül yoğunluğu (ρ_p) ve ıslanabilirlik değerleri	81
Çizelge 4.6. Dondurarak kurutma işlemi için kaplama materyali seçiminde renk değerleri ...	83
Çizelge 4.7. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA)	85
Çizelge 4.8. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının in vitro sindirim analizi sonuçları.....	88
Çizelge 4.9. Püskürtmeli soğutma için hazırlanan emülsiyon örneklerinin stabilite değerleri	90
Çizelge 4.10. Püskürtmeli soğutma için hazırlanan emülsiyon örneklerinin hesaplanan reolojik parametreleri ve R^2 değerleri	91

Çizelge 4.11. Püskürtmeli soğutma işlemi için kaplama materyali seçiminde nem içeriği, su aktivitesi, yığın yoğunluk (pb), sıkıştırılmış yığın yoğunluk (pt), akabilirlik (CI) ve partikül yoğunluğu (pp) değerleri	94
Çizelge 4.12. Püskürtmeli soğutma işlemi için kaplama materyali seçiminde renk değerleri.	96
Çizelge 4.13. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA)	97
Çizelge 4.14. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının in vitro sindirim analizi sonuçları.....	99
Çizelge 4.15. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw), camısı geçiş sıcaklığı (Tg), partikül yoğunluğu (pp), partikül boyutu (D3.4), homojenlik ve span değerleri.....	102
Çizelge 4.16. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw) ve camısı geçiş sıcaklığı (Tg) ANOVA analiz sonuçları..	103
Çizelge 4.17. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül boyutu (D3.4), homojenlik ve span değerleri ANOVA analiz sonuçları	103
Çizelge 4.18. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu(pb), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (pt). akabilirlik (CI), ıslanabilirlik (WT) ve ürün verimi değerleri	107
Çizelge 4.19. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu (pb), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (pt) ve akabilirlik (CI) değerleri ANOVA analiz sonuçları	108
Çizelge 4.20. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin ıslanabilirlik (WT), partikül yoğunluğu(pp) ve ürün verimi değerleri ANOVA analiz sonuçları	108
Çizelge 4.21. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*, a*, b*, C* ve Hue° renk değerleri	112
Çizelge 4.22. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*.a*.b*.C* ve Hue° renk değerlerine ait ANOVA analiz sonuçları	113
Çizelge 4.23. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), ortalama enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA) değerleri	120

Çizelge 4.24. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) değerlerine ait ANOVA sonuçları	121
Çizelge 4.25. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin DPPH ve ABTS yöntemleri ile elde edilen antioksidan aktivite değerlerine ait ANOVA sonuçları	123
Çizelge 4.26. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin sindirim analizi sonuçları.....	125
Çizelge 4.27. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirim değerlerine ait ANOVA sonuçları	126
Çizelge 4.28. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)	129
Çizelge 4.29. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM).....	130
Çizelge 4.30. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	131
Çizelge 4.31. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları.....	132
Çizelge 4.32. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam flavonoid (CHR, A ve P) miktarlarına ait ANOVA sonuçları	132
Çizelge 4.33. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam flavonoid (Q ve G) miktarlarına ait ANOVA sonuçları.....	133
Çizelge 4.34. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM).....	134
Çizelge 4.35. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)	135
Çizelge 4.36. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları	136
Çizelge 4.37. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları	136
Çizelge 4.38. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey flavonoid (CHR, A ve P) miktarlarına ait ANOVA sonuçları.....	137
Çizelge 4.39. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey flavonoid (Q ve G) miktarlarına ait üzerine ANOVA sonuçları.....	137

Çizelge 4.40. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin enkapsülasyon etkinlikleri (%)	138
Çizelge 4.41. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) enkapsülasyon etkinlikleri değerlerine ait ANOVA sonuçları	139
Çizelge 4.42. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin fenolik asit (CA, PQ ve MS) enkapsülasyon etkinlikleri değerlerine ait ANOVA sonuçları	139
Çizelge 4.43. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin favonoid (CHR, A ve P) enkapsülasyon etkinlikleri değerlerine ait ANOVA sonuçları.....	140
Çizelge 4.44. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin favonoid (Q ve G) enkapsülasyon etkinlikleri değerlerine ait ANOVA sonuçları.....	140
Çizelge 4.45. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM).....	142
Çizelge 4.46. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin in vitro ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM).....	143
Çizelge 4.47. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları	144
Çizelge 4.48. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları	144
Çizelge 4.49. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarlarına ait ANOVA sonuçları	145
Çizelge 4.50. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarlarına ait ANOVA sonuçları.....	145
Çizelge 4.51. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)	146
Çizelge 4.52. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)	147
Çizelge 4.53. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	148
Çizelge 4.54. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	148

Çizelge 4.55. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	149
Çizelge 4.56. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	149
Çizelge 4.57. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)	150
Çizelge 4.58. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)	151
Çizelge 4.59. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	152
Çizelge 4.60. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	152
Çizelge 4.61. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	153
Çizelge 4.62. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları	153
Çizelge 4.63. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bitter tat duyuşal değerdendirilmesi	161
Çizelge 4.64. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bitter tat duyuşal değerdendirmesinin (Seyreltme Faktörü (w/v)) ANOVA analiz sonuçları	162
Çizelge 4.65. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler	163
Çizelge 4.66. Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar	165
Çizelge 4.67. Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları	166
Çizelge 4.68. Optimum noktada ortalama deneysel değerdelerin modelden tahminlenen değerdeler ile karşılaştırılması	166
Çizelge 4.69. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw), erime noktası (T _E), partikül yoğunluğu (pp), partikül boyutu (D _{3.4}), homojenlik ve span değerdeleri	169
Çizelge 4.70. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw) ve erime noktası (T _E) ANOVA analiz sonuçları	170

Çizelge 4.71. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül boyutu (D3.4), homojenlik ve span değerleri ANOVA analiz sonuçları	170
Çizelge 4.72. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu (ρ_b), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρ_t), akabilirlik (CI) ve ürün verimi değerleri.....	174
Çizelge 4.73. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu (ρ_b), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρ_t), akabilirlik (CI) değerleri ANOVA analiz sonuçları.....	175
Çizelge 4.74. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül yoğunluğu ve ürün verimi değerleri ANOVA analiz sonuçları.....	175
Çizelge 4.75. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L^* , a^* , b^* , C^* ve Hue° renk değerleri	178
Çizelge 4.76. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L^* , a^* , b^* , C^* ve Hue° renk değerleri ANOVA analiz sonuçları.....	179
Çizelge 4.77. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), ortalama enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA)	185
Çizelge 4.78. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine ANOVA değerlendirmesi.....	186
Çizelge 4.79. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının DPPH ve ABTS yöntemleri ile elde edilen antioksidan aktivite değeri üzerine ANOVA değerlendirmesi	188
Çizelge 4.80. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının sindirim analizi sonuçları	190
Çizelge 4.81. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirimi üzerine ANOVA değerlendirmesi	191
Çizelge 4.82. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM).....	193
Çizelge 4.83. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM).....	194
Çizelge 4.84. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi	195

Çizelge 4.85. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi	195
Çizelge 4.86. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam flavonoid (CHR, A ve P) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi	196
Çizelge 4.87. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam flavonoid (Q ve G) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi	196
Çizelge 4.88. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM).....	197
Çizelge 4.89. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM).....	198
Çizelge 4.90. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi	199
Çizelge 4.91. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi	199
Çizelge 4.92. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey flavonoid (CHR, A ve P) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi	200
Çizelge 4.93. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey flavonoid (Q ve G) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi	200
Çizelge 4.94. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının enkapsülasyon etkinlikleri (%).....	201
Çizelge 4.95. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi	202
Çizelge 4.96. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının fenolik asit (CA, PQ ve MS) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi	202
Çizelge 4.97. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının favonoid (CHR, A ve P) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi	203
Çizelge 4.98. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının favonoid (Q ve G) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi	203

Çizelge 4.99. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM).....	205
Çizelge 4.100. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının in vitro ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)	206
Çizelge 4.101. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi	207
Çizelge 4.102. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi	207
Çizelge 4.103. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi	208
Çizelge 4.104. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi...	208
Çizelge 4.105. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)	210
Çizelge 4.106. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)	211
Çizelge 4.107. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi	212
Çizelge 4.108. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi	212
Çizelge 4.109. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi	213
Çizelge 4.110. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi..	213
Çizelge 4.111. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)	215
Çizelge 4.112. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)	216

Çizelge 4.113. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi	217
Çizelge 4.114. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi	217
Çizelge 4.115. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi	218
Çizelge 4.116. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi	218
Çizelge 4.117. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bitter tat duyuşal değerlendirmesi	225
Çizelge 4.118. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler	227
Çizelge 4.119. Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar	229
Çizelge 4.120. Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları	229
Çizelge 4.121. Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması.....	230
Çizelge 4.122. Püskürtmeli yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4-25°C depolama koşulunda depolama süresinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	232
Çizelge 4.123. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama Hunter “L”, “a”, “b”, Hue ve Chroma renk değerleri.....	238
Çizelge 4.124. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin tozun kimyasal özellikleri üzerine etkisi	239
Çizelge 4.125. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin kimyasal özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	241
Çizelge 4.126. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım oranları.....	242

Çizelge 4.127. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)	244
Çizelge 4.128. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM).....	245
Çizelge 4.129. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM).....	246
Çizelge 4.130. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)	247
Çizelge 4.131. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince fenolik asit enkapsülasyon etkinlikleri (%)	248
Çizelge 4.132. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince flavonoid enkapsülasyon etkinlikleri (%).....	249
Çizelge 4.133. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)	250
Çizelge 4.134. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (%)..	251
Çizelge 4.135. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)	252
Çizelge 4.136. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan flavonoid miktarları (%)	253
Çizelge 4.137. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)	254
Çizelge 4.138. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (%)	255
Çizelge 4.139. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda depolama süresinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	262
Çizelge 4.140. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama Hunter “L”, “a”, “b”, “C” ve Hue° renk değerleri.....	263

Çizelge 4.141. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin tozun kimyasal özellikleri üzerine etkisi	266
Çizelge 4.142. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda depolama süresinin kimyasal özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	267
Çizelge 4.143. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım oranları.....	268
Çizelge 4.144. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM).....	269
Çizelge 4.145. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)	270
Çizelge 4.146. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)	271
Çizelge 4.147. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM).....	271
Çizelge 4.148. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)	272
Çizelge 4.149. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (%).....	273
Çizelge 4.150. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)	274
Çizelge 4.151. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan flavonoid miktarları (%)	274
Çizelge 4.152. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)	275
Çizelge 4.153. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (%)	276
Çizelge 4.154. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda depolama süresinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	281

Çizelge 4.155. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama partikül yoğunluğu ve erime noktası sıcaklığı değerleri	282
Çizelge 4.156. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama Hunter “L”. “a”. “b”. Hue ve Croma renk değerleri.....	283
Çizelge 4.157. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin tozun kimyasal özellikleri üzerine etkisi	285
Çizelge 4.158. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda depolama süresinin kimyasal özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	286
Çizelge 4.159. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin tozun kimyasal özellikleri üzerine etkisi	287
Çizelge 4.160. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)	288
Çizelge 4.161. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM).....	289
Çizelge 4.162. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM).....	290
Çizelge 4.163. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)	291
Çizelge 4.164. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince fenolik asit enkapsülasyon etkinlikleri (%)	292
Çizelge 4.165. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince flavonoid enkapsülasyon etkinlikleri (%).....	292
Çizelge 4.166. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)293	293
Çizelge 4.167. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (%)..	294
Çizelge 4.168. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)	295
Çizelge 4.169. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan flavonoid miktarları (%)	296

Çizelge 4.170. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)	297
Çizelge 4.171. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (%)	297
Çizelge 4.172. Model gıda denemeleri duyuusal analiz sonuçları	299
Çizelge 4.173. Ayran içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde duyuusal analiz sonuçları üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	300
Çizelge 4.174. Jöle içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde duyuusal analiz sonuçları üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	302
Çizelge 4.175. Dondurma içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde duyuusal analiz sonuçları üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	304
Çizelge 4.176. Kek içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde duyuusal analiz sonuçları üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	306
Çizelge 4.177. Model gıdaların propolisden kaynaklı olarak toplam fenolik ve antioksidan aktivite değerlerinin % değişimi ile % ağız, mide ve bağırsak ortamında açılım sonuçları...	307
Çizelge 4.178. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % TFM değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	310
Çizelge 4.179. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % DPPH değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	312
Çizelge 4.180. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % ABTS değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	313
Çizelge 4.181. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % ağız ortamında açılım değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu ...	316
Çizelge 4.182. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % mide ortamında açılım değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu..	317
Çizelge 4.183. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % bağırsak ortamında açılım değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	317
Çizelge 4.184. Farklı fıstık ezmesi örneklerinin depolama süresince peroksit oluşum kinetiği ile 0., 1. ve 2. derece kinetik model uyum göstergeleri ve model katsayıları	323
Çizelge 4.185. Katı besiyerinde farklı propolis konsantrasyonlarının zon çaplarına etkisinin belirlenmesi	327

Çizelge 4.186. Katı besiyerinde şahit, kontrol 1, PK, DK ve PS örneklerde zon çaplarının belirlenmesi	328
Çizelge 4.187. Sıvı besiyerinde farklı propolis konsantrasyonlarının <i>Lactobacillus acidophilus</i> (DSM20079) (log kob/mL) miktarlarına etkisinin belirlenmesi	330
Çizelge 4.188. Sıvı besiyerinde şahit, kontrol 1, PK, DK ve PS örneklerde başlangıç, çoğalma ve durma evrelerinde <i>Lactobacillus acidophilus</i> (DSM20079) (log kob/mL) miktarları	331



ÖZET

PROPOLİSİN FARKLI YÖNTEMLER İLE ENKAPSÜLE EDİLMESİ: OPTİMUM İŞLEM KOŞULLARININ, DEPOLAMA STABİLİTESİNİN, MODEL GIDA SİSTEMLERİNDE KULLANILABİLİRLİLİĞİNİN VE PROBİYOTİK MİKROORGANİZMALAR ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Baysan U. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Programı, Doktora Tezi, Aydın, 2022.

Amaç: Bu çalışmada propolisin farklı mikroenkapsülasyon yöntemleri ile acı (bitter) ve hoş olmayan tadının maskelenerek, gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesi, antioksidan ve fenolik madde içeriğinin korunması amaçlanmıştır. Yüksek antioksidan aktivite ve fenolik madde içeriğine sahip propolisin, hoş olmayan tadını baskılamak için dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma olmak üzere iki farklı mikroenkapsülasyon yöntemi ile propolis mikroenkapsüle edilmiştir. Mikroenkapsüle propolis partiküllerinin gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesinin yanısıra, depolama stabilitesinin ve *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ve mide ortamında salınımının engellenerek, bağırsak ortamında salınımının sağlanması da amaçlanmıştır. Ayrıca, püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile optimum koşullarda elde edilen mikroenkapsüle propolis partikülleri model gıda sistemleri (jöle, dondurma, ayran ve kek) içerisine ilave edilerek kullanılabilirliğinin araştırılması da amaçlar arasındadır. Enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolisin probiyotikler üstüne etkisi ile yağ içeriği yüksek bir gıda ürünü olan fıstık ezmesi içerisine enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolis örneklerinin ilave edilmesi ile lipit oksidasyon mekanizması üzerine etkisinin incelenmesi de amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem: Dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntem ile propolis mikroenkapsüle edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasını her iki yönteme özgü uygun kaplama materyali kombinasyonun belirlenmesi oluşturmaktadır. Her bir enkapsülasyon yöntemine özgü kaplama materyali kombinasyonun belirlenmesinin ardından, kaplama materyali karışım oranları ve homojenizasyon hızı ile dondurarak kurutma yöntemi

için ürün kalınlığı, püskürtmeli soğutma yöntemi için hava giriş sıcaklığı, bağımsız karışım ve proses değişkenleri olarak seçilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi için enkapsülasyon etkinliği, antioksidan miktarının maksimum olması ile *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının açılımının minimum olması hedeflenmiştir. Püskürtmeli soğutma yöntemi için ise toz partiküllerin ürün verimi, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan miktarının maksimum olması ile *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının açılımının minimum olması hedeflenerek optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir enkapsülasyon yöntemi için optimum noktalarının belirlenmesi ile birlikte bu noktada doğrulama denemeleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın depolama aşamasında, üç farklı yöntem (püskürtmeli kurutma (PK), dondurarak kurutma (DK) ve püskürtmeli soğutma (PS) ile elde edilmiş enkapsüle propolis örnekleri, farklı depolama koşullarında (4°C ve 25°C) üç ay boyunca depolanmıştır. Depolama stabiliteilerinin belirlenmesi amacıyla depolama süresince belirlenen periyotlarda, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile enkapsülasyon etkinliğindeki değişimler incelenmiştir. Püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile optimum koşullarda elde edilen mikroenkapsüle propolis partikülleri model gıda sistemleri (jöle, dondurma, ayran ve kek) içerisine ilave edilerek kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yağ içeriği yüksek bir gıda ürünü olan fıstık ezmesi içerisine enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolis örneklerinin ilave edilmesi ile lipid oksidasyonu üzerine etkisi peroksit değeri ve indüksiyon süresi belirlenerek incelenmiştir. Enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolisin probiyotikler üstüne etkisi incelenmek için *Lactobacillus acidophilus* DSM20079'dan yararlanılmıştır.

Bulgular: Emülsiyon özellikleri ile birlikte toz ürünlerdeki fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucunda, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri için sırası ile maltodekstrin (MD)+peynir altı suyu protein izolatı (WPI)+PGPR ve WPI+PGPR kaplama materyalleri olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum işlem koşulları, dondurarak kurutma yöntemi için, %46,3 MD, %53,7 WPI, homojenizasyon hızı 11024 rpm ve ürün kalınlığı 0,6 cm; püskürtmeli soğutma yöntemi için ise palm yağı I oranı %93,30, palm yağı II oranı %6,70, homojenizasyon hızı 15000 rpm ve havanın giriş sıcaklığı 10°C olarak tespit edilmiştir. Optimum noktada gerçekleştirilen doğrulama denemeleri sonucunda deneysel sonuçlar ile modelden tahminlenen sonuçlar arasında belirgin bir fark bulunamamıştır. Depolama stabiliteilerinin belirlenmesi amacıyla depolama süresince belirlenen periyotlarda, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile enkapsülasyon etkinliğindeki değişimler incelenmiştir. Tüm enkapsülasyon işlemleri için hem fiziksel hem kimyasal sonuçlar sonucunda 3 aylık depolama

süresinde enkapsüle edilen propolis tozlarının stabilitesinin korunduğu saptanmıştır. Yapılan duyusal testler sonucunda, püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile optimum koşullarda elde edilen mikroenkapsüle propolis tozlarının model gıda sistemlerinde (jöle, dondurma, ayran ve kek) geniş bir alanda uygulanabilir olduğu bulgulanmıştır. Propolis tozlarının lipit oksidasyonu üzerine etkisini incelemek için 60°C’de gerçekleştirilen fıstık ezmesi örneklerinin depolaması sonucunda, fıstık ezmesi örneklerinin her birinin depolama süresince peroksit değeri değişiminin 2. derece kinetik model ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir. Enkapsüle örneklerin her birinin kontrol örneklerine göre daha yüksek indüksiyon periyodu değerleri ile daha düşük peroksit değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolisin probiyotikler üzerine etkisini incelenmek için *Lactobacillus acidophilus* DSM20079’den yararlanılmıştır. Hem katı hem de sıvı besiyerinde görüldüğü, *L. acidophilus* DSM20079 üzerine enkapsüle edilmemiş olan propolis ekstraktının inhibe etkisi belirlenmiştir. Enkapsüle edilmiş propolis tozlarının etkisinin ise sınırlı düzeyde kaldığı, dolayısıyla probiyotik canlılığının etkin şekilde korunduğu saptanmıştır.

Sonuç: Mevcut çalışma kapsamında, yüksek antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteye sahip propolisin mikroenkapsüle edilerek, içerdiği yararlı bileşenlerin korunması ve hoş olmayan tadının maskelenmesi ile piyasada bulunan ürün formlarına kıyasla talep edilebilirliği yüksek ve kolay kullanıma sahip gıda bileşeni olarak, çeşitli gıdalara katkılanmasının mümkün olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Propolis, Enkapsülasyon, Dondurarak Kurutma, Püskürtmeli Soğutma, Model Gıda.

ABSTRACT

ENCAPSULATION OF PROPOLIS WITH DIFFERENT METHODS: INVESTIGATION OF OPTIMUM PROCESS CONDITIONS, STORAGE STABILITY, USABILITY IN MODEL FOOD SYSTEMS AND THE EFFECT ON PROBIOTIC MICROORGANISMS

Baysan U. Aydın Adnan Menderes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Food Engineer Program, Doctorate Thesis, Aydın, 2022.

Objectives: The objectives of this study were to protect the contents of antioxidants and phenolic substances of propolis, allow the use of propolis as a component in food systems, and mask the bitter and unpleasant taste of propolis by microencapsulation. Propolis was microencapsulated by freeze-drying (FD) and spray cooling (SC) to suppress its unpleasant taste. Besides its use as a component in food systems, the project's objectives were to ensure its storage stability, inhibit its release in the mouth and stomach model systems, and maximize its release in the model intestine system. In addition, it was among the aims to investigate the usability of microencapsulated propolis particles obtained under optimum conditions by spray drying, freeze drying and spray chilling methods by adding them to model food systems (jelly, ice cream, buttermilk and cake). It also aimed to examine the effect of encapsulated and unencapsulated propolis on probiotics and on the lipid oxidation mechanism in peanut butter, a food product with high-fat content.

Material and Methods: Propolis was microencapsulated by two different methods, freeze drying and spray chilling. The first step was determining the appropriate coating material combination specific to both approaches. After deciding the coating material combination specific to each encapsulation method, independent mixing and process variables (coating material mixing ratios, homogenization speed, as well as product thickness for the freeze drying method; air inlet temperature for the spray chilling) were selected. The freeze-drying method was targeted to maximize the encapsulation efficiency and maximum antioxidant content and minimize propolis powders' release in the mouth in the in vitro model gastrointestinal tract. For

the spray chilling method, the optimization process was carried out by targeting the product yield of the powder particles, the encapsulation efficiency, the maximum amount of antioxidants, and the minimum release of propolis powders in the in vitro model oral gastrointestinal tract. Confirmation experiments were carried out at this point, determining optimum points for each encapsulation method. In the storage phase of the study, encapsulated propolis samples obtained by three different methods (spray drying (PK), freeze drying (DK) and spray chilling (PS) were stored for three months at 4°C and 25°C. In order to determine the storage stability, the changes in the physical and chemical properties and encapsulation efficiency were examined. The usability of microencapsulated propolis particles obtained under optimum conditions by spray drying, freeze drying and spray cooling methods was investigated by adding them into model food systems (jelly, ice cream, buttermilk and cake). The effect of the addition of encapsulated and unencapsulated propolis samples into peanut butter, a food product with high fat content, on the lipid oxidation mechanism was investigated by determining the peroxide value and induction time. *Lactobacillus acidophilus* DSM20079 was used to examine the effect of encapsulated and unencapsulated propolis on probiotics.

Results: As a result of examining the powder product's physical and chemical properties and its emulsion properties, maltodextrin (MD)+whey protein isolate (WPI)+PGPR and WPI+PGPR were determined as coating materials for freeze-drying and spray cooling methods, respectively. The optimum processing conditions for the freeze-drying were 46.3% MD, 53.7% WPI, 11024 rpm homogenization speed, and 0.6 cm of product thickness. For the optimum spray cooling, the palm oil I ratio was 93.30%, palm oil II ratio was 6.70%, homogenization speed was 15000 rpm, and air inlet temperature was 10°C. As a result of the validation trials performed at the optimum point, there was no significant difference between the experimental results and the predicted results from the model. To determine the storage stability, the physical/chemical properties and encapsulation efficiency of the samples were evaluated. The stability of the encapsulated propolis powders was preserved during the 3-month. It was determined that microencapsulated propolis powders obtained under optimum conditions by spray drying, freeze-drying and spray cooling can be applied in a wide range of model food systems (jelly, ice cream, buttermilk and cake). As a result of the storage of peanut butter samples at 60°C to examine the effect of propolis powders on lipid oxidation, it was determined that the change in peroxide value of each of the peanut butter samples during storage was compatible with the 2nd order kinetic model. It was determined that each encapsulated sample had higher induction period values and lower peroxide values compared to the control samples.

Lactobacillus acidophilus DSM20079 was used to examine the effect of encapsulated and unencapsulated propolis on probiotics. The inhibitory effect of unencapsulated propolis extract on *L. acidophilus* DSM20079, seen in both solid and liquid media, was determined. However, the impact of encapsulated propolis powders remained limited; thus, probiotic viability was effectively preserved.

Conclusion: In this study, it was determined that the microencapsulation prevented propolis's beneficial components and suppressed its unpleasant taste. Therefore, it would be possible to add the microencapsulated propolis to various food items due to its ease of use compared to product forms available in the market.

Keywords: Propolis, Microencapsulation, Spray Drying, Freeze Drying, Spray Chilling, Model Food Systems.

1. GİRİŞ

Propolis, arıların çeşitli bitkilerin salgılarından yaptıkları, kovandaki delikleri kapatan ve kovan girişini koruyan, güçlü yapışma özelliğine sahip reçineli bir maddedir. Propolis ayrıca antibakteriyel (Rice-Evans ve Packer, 1998), antienflamatuar (Miyataka vd., 1997; Öztürk vd., 2000; Sosa vd., 1997), lokal anestetik (Paintz, 1979), antiparajenik, antiviraller (Amoros, 1992), antikanserijenler (El-khawaga vd., 2003; Kimoto vd., 2001), antioksidanlar (Scheller vd., 1990; Sun vd. 2000) ve bağışıklık güçlendirme (Munker vd., 1996; Bratter vd., 1999) gibi birçok sağlık yararına sahiptir. Propolisin tadı, aroması ve rengi temin edildiği bölgeye ve bitki kökenine göre değişmektedir (Castro, 2001). Propolisin kimyasal bileşimi propolisin çıkarıldığı bölgenin bitki örtüsüne ve iklim koşullarına da bağlıdır. Propolisin yapısı 300'den fazla bileşen içerir: %50 reçine, %30 mum, %10 uçucu yağlar ve balzamlar, %5 polen ve %5 organik kalıntılar gibi çeşitli maddelerden oluşur (Engür, 2007). Propolis, antioksidanlar ve fenolik maddeler açısından zengindir. Karasal iklim bölgelerindeki propolisin, çeşitli flavonoidler, aromatik asitler ve bunların esterleri dahil olmak üzere fenolik bileşikler açısından daha da zengin olduğu bulunmuştur (Yavuz, 2011). Propolisin antibakteriyel özelliklerinin flavonoidler, pinocembrin, galangin ve pinobanksin nedeniyle olduğu bulunmuştur (Duman, 2010). Propolis farklı endüstrilerde farklı amaçlarla kullanılmaktadır ve en yaygın kullanımı farmakolojidir (Yavuz, 2011). Propolisin yapısında bulunan flavonoidler ve fenolik asitler sayesinde bakteri, mantar ve virüslere karşı da etkilidir (Kujumgiev vd., 1999; Ghisalberti, 1979). Ayrıca biyolojik olarak aktifliği yüksek olan propolisin antibakteriyel, antifungal, antiviral, hepatoprotektif ve antiinflamatuvar olması vücudun enfeksiyonlara karşı direncini artırması ve mide ülserlerinin tedavisinde kullanılmaktadır. Kozmetik sektöründe özellikle kişisel bakım ürünlerinde propolis tercih edilmektedir (Castaldo ve Capasso, 2002).

Gıda endüstrisinde günden güne doğal katkı maddeleri popülerlik kazanmaktadır. Propolis, antibakteriyel ve antioksidan özellikleri, lipid oksidasyonunun geciktirilmesi üzerindeki potansiyel etkisi ve gıda ürünlerinin stabilitesi ve raf ömrü üzerindeki olumlu etkileri nedeniyle gıda endüstrisinde çok değerli bir ürün olarak kendini kabul ettirmektedir. Ancak fonksiyonel gıda kategorisinde önemli bir girdi olarak kullanılabilecek olan propolis, baskın ve fazla beğenilmeyen lezzet ve aroması sebebiyle sınırlı kullanıma sahiptir. Lezzet maskeleyme, nihai ürünün piyasada ticari olarak başarılı olması için temel formülasyon

sorunlarından biri olarak ortaya çıkmıştır. Hoş olmayan koku ve tatları maskeleyen en kullanışlı ve etkili yönteminin farklı teknikler kullanarak kapsülleme olduğu bilinmektedir (Feiqian vd., 2007). Bunun yanı sıra yüksek antioksidan aktivite gösteren propolis kolayca parçalanabildiği için çevresel etkenlerden korunmalıdır (Silva vd., 2013). Kapsülleme işlemi, biyoaktif bileşiklerin ışık, sıcaklık ve bağıl nem gibi çevresel koşullara karşı stabilitesini artırır (Ünal ve Erginkaya, 2010; Sağış, 2015).

Enkapsülasyon; bir madde veya karışımın başka bir madde veya sistemle kaplanması olarak tanımlansa da (Madene vd., 2006), mikroenkapsülasyon, etkin bir maddenin başka bir madde veya sistemle kaplanması yoluyla farklı boyutlarda kapsüller (mikrokapsüller) elde etmek için kullanılan bir teknolojidir. Ambalaj teknolojisi, gıda ve ilaç başta olmak üzere tarım, enerji ve savunma sanayi gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Sıvı malzemelerin katılaşması, olumsuz çevre koşullarına karşı artan stabilite, hoş olmayan koku ve tatlarının maskelenmesi, uçucu bileşenlerin korunması, kontrollü salınım kontrolü, destek malzemesinin diğer bileşenlerle reaksiyona girmesini önleme ve taşımayı kolaylaştırma gibi faydalar sağlar (Shahidi ve Han, 1993; Ünal ve Erginkaya, 2010; Sağış, 2015).

Enkapsülasyon teknolojisi, gıda endüstrisinde, gıdaların fonksiyonel özelliklerini iyileştirmek ve raf ömrünü uzatmak için sıvı damlacıkları, katı partikülleri ve gaz halindeki bileşenleri kaplama malzemeleriyle kapsülleme işlemidir. Enkapsüle edilen çekirdek malzemeleri çok çeşitli olmakla birlikte yağlar, aromalar, vitamin-mineraller, doğal renklendiriciler, enzimler ve biyoaktif bileşenler olarak sınıflandırılabilir. Kaplama malzemeleri olarak nişasta, maltodekstrin, amilopektin, sakaroz, maltoz, arap zıkkı; protein yapısında jelatin, peynir altı suyu proteini, kazein ve kazeinat; lipidlerin kalitatif yapısı için hidrojene bitkisel yağlar, yağ asitleri ve mumlar kullanılmaktadır (Rokka ve Rantamaki, 2010). Gıda bileşenlerinin kapsüllenmesi için püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma, püskürterek soğutma ve koaservasyon en yaygın olarak kullanılan kapsülleme yöntemleridir. Mikroenkapsülasyon yönteminin seçiminde, gıda bileşenlerinin ve kaplama malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri önemlidir. Gıda endüstrisinde enkapsülasyonda kullanılan kaplama malzemeleri ve enkapsülasyon yöntemleri farmakoloji veya kozmetik endüstrilerine kıyasla birlikte değerlendirilmelidir (Desai ve Park, 2005).

Sıvı gıdaların toz ürünlere dönüştürülmesinde sıklıkla tercih edilen püskürtmeli kurutma yöntemi, gıdaların kapsüllenmesindeki avantajları nedeniyle en çok tercih edilen kapsülleme yöntemlerinden biridir. Gıda endüstrisinde püskürtmeli kurutma kapsülleme, tat maskeleyen (Cho vd., 2000), lipidler ve karotenoidler gibi bileşenlerin oksidasyonuna karşı

koruma (Calvo vd., 2010; Drush vd., 2007; Desorby, 1997; Beatus, 1985) ve aromanın korunması (Baik, 2004; Kanakdande vd., 2007) amaçlarıyla kullanılmaktadır.

Püskürtmeli kurutma yönteminde, akışkan özellikteki ürünleri, toz ürünlere dönüştürmek için kullanılan işlemde genellikle taşıyıcı gaz olarak hava veya nitrojen kullanır (Gharsallaoui vd., 2007). Püskürtmeli kurutucuya beslenen bir süspansiyon veya emülsiyon atomizer yardımı ile çok küçük damlacıklar şeklinde sıcak hava ortamına salınır ve yapıdaki su yüksek buharlaşma hızından dolayı üründen hızla uzaklaştırılır. Teorik olarak ürünün yaş termometre sıcaklığının üzerine çıkmaması, kullanılan yüksek kuru termometre sıcaklığından ürünün tahrip olmasını engeller (Koç vd., 2010). Püskürtmeli kurutma işlemi, ürünün mikrobiyolojik stabilitesini sağlayarak, kimyasal ve biyolojik bozulma riskini ortadan kaldırarak, su içeriğini ve su aktivitesini azaltarak gıda taşıma ve depolama maliyetini düşürmektedir.

Püskürtmeli soğutma yönteminin püskürtmeli kurutma yöntemine göre benzerlik göstermesine karşın, en önemli fark beslenen emülsiyon veya ürünün soğuk ortama atomizasyonudur. Püskürtmeli soğutma yönteminin temel çalışma mekanizması ise erimiş matrisin soğutma çemberine püskürtülmesi ve soğuk hava ile teması ile birlikte püskürtülen damlacıkların katılaşmasının hızlı bir şekilde gerçekleşmesidir (Chambi vd., 2008). Diğer enkapsülasyon yöntemlerine göre, püskürtmeli soğutma yönteminin diğer bir önemli farkı da kullanılan kaplama materyallerindeki farklılıktır. Hidrofilik kaplama materyalleri veya kombinasyonları püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemlerinde tercih edilirken; hidrofobik kaplama materyalleri (yağ bazlı) ise püskürtmeli soğutma yönteminde tercih edilmektedir. Yağ bazlı kaplama materyallerinin kullanımı ile birlikte kapsüllerin ağız ve mide ortamında açılımının güçleşmesine ve bağırsak ortamında açılımlarının artmasına imkan vermektedir.

Dondurarak kurutma işlemi ürünün dondurulması, birinci kurutmada buz kristallerinin süblimasyon ile üründen uzaklaştırılması ve ikinci kurutmada bağlı suyun uzaklaştırılması temeline dayanmaktadır (Teledo, 1979). Dondurarak kurutma yöntemi, yüksek maliyet ve uzun işlem süresi dezavantajlarına sahip olmasına rağmen, enkapsüle partiküllerde aroma, kalite ve besin içeriği korunması ve iyi bir rekonstitüsyon sağlaması nedeni ile gıda bileşenlerinin enkapsülasyonunda kullanılmaktadır. Nitekim Heinzelman vd. (2000) sıcaklığa duyarlı gıda ürünlerinin (balık yağı, aroma maddeleri gibi) dondurarak kurutma işlemi ile enkapsülasyonunun alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir nitelikte olduğunu belirtmişlerdir.

Literatür taraması sonucunda, püskürtmeli soğutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu çalışmasına rastlanmamıştır. Literatürde gerçekleştirilen püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu çalışmalarında işe kurutucu işlem parametrelerinin enkapsüle propolisin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi bakımından eksik olduğu ve çalışmalarda genellikle kaplama materyali etkisinin incelendiği görülmektedir. Literatürde propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonu üzerine yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmektedir.

Busch vd., (2017) püskürtmeli kurutma işlemi ile propolis enkapsülasyonunun stabilizasyonu ve karakterize etmek için yapılan bir çalışmada, kaplama malzemesi bir kurutma sistemi değişkeni olarak tanımlanmıştır. Etanol ile özütlenmiş edilmiş propolis örnekleri üç farklı kaplama malzemesi (maltodekstrin, vinil gam ve arabik gam) ile kapsüllenmiştir. Bu çalışmada fenolik malzemenin genel kapsülleme verimliliğini belirlemek için giriş ve çıkış sıcaklıkları olarak sırasıyla 120°C ve 74°C kullanılmıştır. Enkapsülasyon etkinliği değerleri toplam fenolik madde üzerinden belirlenmiştir. Reis vd., (2017) etanol ile ekstrakte edilen propolis sprey kurutucuda sabit koşulda (hava giriş ve çıkış sıcaklıkları sırasıyla 150°C ve 100°C) enkapsülasyon işlemi gerçekleştirmiştir ve toplam fenol miktarı üstünden hesaplanan enkapsülasyon etkinliği değerleri %76.86'dır. Silva vd., (2011) etanol yardımı ile ekstrakte edilen propolis sabit püskürtmeli kurutma işlem koşullarında (hava giriş ve çıkış sıcaklıkları sırasıyla 120°C ve 91°C) iki farklı kaplama materyali ile enkapsüle edilmiştir. Bu kaplama materyalleri nişasta bazlı oktenil süksinik anhidrit (OSA) ve gam arabikdir. Bu kaplama malzemelerinin sayesinde son ürünün depolama sürecinde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimi ile enkapsülasyon verimliliğinin değişimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda gam arabik ile enkapsüle edilmiş örneklerin, toplam fenolikler üzerinden hesaplanan enkapsülasyon verimliliği değerlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Spinelli vd., (2015), balık unun antioksidan özelliğini iyileştirmek amacı ile enkapsüle propolisden yararlanmıştır. Etanol ile ekstre edilen propolis, püskürtmeli kurutma (giriş sıcaklığı 120°C, çıkış sıcaklığı 88 ±2°C, aspirasyon oranı %100 ve pompa akış hızı %25) yöntemi ile kapsüllenmiştir. Gerçekleştirilen çalışma detaylı olarak incelendiğinde hava çıkış sıcaklıklarının oldukça yüksek olduğu görülmekte ve yaş termometre sıcaklığının üstünde bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu durum son ürün de kalite kaybına yol açmış olabilmektedir.

Literatürde, püskürtmeli kurutma yönteminin yanı sıra az sayıda da olsa koaservasyon yöntemi de kullanılır (Nori ve ark., 2011). Bu çalışmada, koaservasyon işleminin

parametrelerinden biri olan pH'nin etkisini araştırmak için kaplama materyali olarak soya proteini ve pektin kullanılmıştır. Koaservasyon işleminden sonra elde edilen numuneler dondurarak kurutma yöntemi ile toz haline getirilmiştir ve elde edilen toz örneğinin enkapsülasyon etkinliğı değerlerinin %66 ile %72 arasında değişim gösterdiğı belirlenmiştir.

Literatürde enkapsüle propolisin depolama stabilitesi üzerine az sayıda çalışma mevcuttur. Silva vd. (2013)'nin yapmış oldukları çalışmada püskürtmeli kurutma yöntemi ile belirli sıcaklık (10-25°C) ve relatif rutubet altında (% 84-91); OSA (octenyl succinic anhydride) ve gam arabik kaplama materyalleri kullanılarak, farklı propolis: kaplama materyali oranlarında elde edilmiş mikropartiküllerin toplam fenolik madde kompozisyonundaki ve renk değişimlerine bağlı nem miktarındaki farklılıkları (her 30 günde bir/6 ay) incelenmiştir. Propolisin enkapsüle edildiğı Nori vd. (2011)'nin yapmış oldukları bir diğer çalışma da depolama süresince (180 gün), 10 ve 25°C sıcaklıklarda, oksijen ve ışık yokluğunda enkapsüle propolis içerisindeki fenolik madde kompozisyonu ve toplam flavonoidlerin stabilitesi incelenmiştir. Sıcaklığının kapsüllenen propolis stabilitesinde önemli bir etkisinin olmadığı bilgisine ulaşılmıştır.

Literatürde kaplama materyalleri oranı ve püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile enkapsülasyon işlemlerine özğü proses değişkenlerinin optimizasyonuna yönelik bir çalışma mevcut değildir. Ayrıca enkapsüle propolisin depolama stabilitesi üzerine kısıtlı sayıda çalışma mevcuttur.

Çalışma kapsamında propolisin mikroenkapsülasyonu ile acı ve hoş olmayan tadının maskelenerek, gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesi, antioksidan aktivitesi ve fenolik madde içeriğinin korunması amaçlanmaktadır. Farklı kaplama materyalleri kombinasyonları, farklı enkapsülasyon yöntemleri (dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma) ve işlem parametreleri kullanılarak propolis enkapsüle edilmiş ve elde edilen enkapsüle partiküller model gıda sistemlerine eklenerek kullanımı araştırılmıştır. Propolis enkapsülasyon işleminin, propolisin stabilitesini iyileştirmesi ve propolis katkılı model gıdaların stabilitesini geliştirilmesi, raf ömrünün iyileştirmesi ve ürün için farklı kullanım alanları oluşturması beklenmektedir. Fonksiyonel gıdalara eklenmesi ile birlikte yeni ürün grupları oluşturmak açısından propolisin enkapsülasyonu önem taşımaktadır. Enkapsüle propolisin model gıda sistemlerinde kullanılabilirliğı ilk defa bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir.

Piyasada halihazırda propolis ekstrakt şeklinde takviye edici gıda ürünü olarak satılmaktadır. Ekstrakt biçiminde tüketilen propolisin hoş olmayan ve acı (bitter) tadı nedeni ile tüketimi sınırlı düzeyde kalmaktadır. Propolisin enkapsüle edilmesi ile elde edilen ürün; propolisin ağızda ve midede salınımı engelleyerek ağızda yaratmış olduğu acı (bitter) hissini ortadan kaldırmıştır. Ağızda ve midede propolisin sindiriminin engellenmesi ile ince bağırsakta emiliminin ve propolisin biyoyararlılığının artış göstereceği öngörülmektedir. Enkapsüle propolisin model gastrointestinal sistemdeki salınımını belirlemek için *in vitro* sindirim çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmalarında enkapsüle propolis üzerine yapılan herhangi bir *in vitro* sindirim çalışması da bulunmamaktadır. Ayrıca, ürünlerin farklı depolama koşulları altında (farklı sıcaklık ve relatif rutubet), belirli aralıklarla analizleri gerçekleştirilmiş ve depolama koşullarının propolisin stabilitesi üzerine etkisi incelenmiştir.

Propolis piyasada bir besin takviyesi olarak damla ve kapsül şeklinde bulunmaktadır. Ancak propolisin acı ve hoş olmayan tadından dolayı propolisin tüketimi ve kullanımı yaygınlaşmamıştır. Ayrıca potansiyel bir gıda bileşeni olabilecek propolisin gıda sanayinde kullanımı, acı (bitter) tadından kaynaklı olarak kısıtlı kalmaktadır.

Bu çalışma ile propolisin acı (bitter) tadının, uygun kaplama materyalleri kullanarak ve püskürtmeli kurutma, püskürtmeli soğutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilerek, maskelenmesi ve yapısında bulunan fenolik maddelerin ve antioksidan aktivitesinin depolama süresince çevresel faktörlere karşı korunması planlanmaktadır. Enkapsüle propolisin ağızda ve midede salınımının engellenmesi ile acı (bitter) ve hoş olmayan tadının maskelenmesi ve içeriğinde bulunan yararlı fenolik bileşenlerinin degradasyonunun önlenerek; bağırsaklardaki emiliminin yükselmesi hedeflenmektedir. Proje kapsamında optimum işlem koşullarında püskürtmeli kurutma, püskürtmeli soğutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile elde edilen özgün nitelikteki enkapsüle propolis mikropartiküllerinin kolay kullanımı ile yaygın etkisi de artırılacaktır. Ayrıca, enkapsüle propolisin model gastrointestinal sistemdeki salınımını belirlemek için *in vitro* çalışmaların gerçekleştirilmesi, literatürde enkapsüle edilen propolis miktopartiküllerinin salınımının incelendiği çalışmaların olmaması nedeni ile de bu projeye özgün bir değer katmaktadır.

Gıda bileşenlerinin enkapsülasyonunda sıklıkla tercih edilen yöntemler içerisinde püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yer almaktadır. Fakat literatürde gerçekleştirilen çalışmalar ve enkapsülasyon teknolojisinin prensipleri dikkate alındığında, gıda bileşenlerinin enkapsülasyonunda kullanılan yöntemler her ne kadar benzer

olsa da çekirdek materyalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, tercih edilen kaplama materyallerinin tipi ve oranı, enkapsülasyon yönteminin işlem koşulları elde edilecek olan son ürünün stabilitesini, fiziksel ve kimyasal özelliklerini ve kullanılabilirliği üzerine doğrudan belirleyicidir. Püskürtmeli soğutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile propolis mikroenkapsülasyonu üzerine çalışma olmadığı tespit edilmiştir. Farklı kaplama materyalleri kombinasyonları, farklı enkapsülasyon yöntemleri ve işlem parametrelerinin optimize edilmesi ile proje kapsamında özgün nitelikte son ürün elde edilmiştir.

Her enkapsülasyon yöntemine özgü olacak şekilde optimum işlem koşullarında ve en uygun kaplama materyalleri kullanılarak üretilen propolis mikropartiküllerinde acı (bitter) ve hoş olmayan tadının maskelenerek, propolisin sahip olduğu fenolik bileşenlerin degradasyonunun önlenerek; propolisin bağırsaklardaki emiliminin artırılması ve elde edilen partiküllerin yüksek stabiliteye sahip olması bu çalışmanın özgün değerleri içerisinde. Ayrıca optimum işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolisin farklı model gıdalara eklenerek kullanımının ve stabilitesinin araştırılacak olması da projeye özgünlük katmaktadır. Bu proje sonunda elde edilecek propolis mikropartikülleri; piyasada bulunan formlarına kıyasla acı (bitter) tadın baskılanmış olması sebebi ile talep edilebilirliği yüksek, yeni bir fonksiyonel gıda bileşeni olarak çeşitli gıdalara eklenebilir formda olması sebebi ile de yaygın kullanım alanına sahip olacağı öngörülmektedir.

Ayrıca, enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolisin probiyotikler üstüne etkisi incelenmek için *Lactobacillus acidophilus* DSM20079'dan yararlanılacaktır. Enkapsüle propolisin, bu probiyotik mikroorganizmanın serbest formlarının üzerine etkisinin belirlenmiştir. Böylece önemli antioksidan kaynağı biyolojik materyal olan propolisin probiyotikler karşısındaki antibakteriyel özelliğinin enkapsülasyon işlemi ile değişimi incelenmiştir.

Lipitlerin oksidasyonu, gıdaların moleküler yapısında değişikliklere neden olmaktadır. Bu nedenle lipit oksidasyonu, gıdaların görünümünü, tadını, raf ömrünü, dokusunu ve besin profilini doğrudan etkilemektedir. Propolisin koruyucu etkisinin oksidasyon mekanizması üzerine etkisinin belirlenmesi için yağlı bir örnek olan fıstık ezmesinin oksidasyon kararlılığı ve seviyesi belirlenmiştir. Bu nedenle, örneklerin oksidatif stabilitesini belirlemek için peroksit değeri ve indüksiyon süresi analiz edilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Propolis

Propolis kelimesi, Yunanca bekçi anlamına gelen pro ile kent anlamına gelen, yani kentin (ya da arı kovanının) savunması anlamına gelen –polis kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur (Burdock, 1998). Propolis, çeşitli botanik kaynaklardan *Apis mellifera* türü bal arıları tarafından bal peteği deliklerini kapatmak, su kaybını minimize etmek ve mumsulanmayı azaltmak için kovan iç yüzeyini düzleştirmek için topladıkları güçlü yapışkan özellikli reçineli maddelerin ortak adıdır. (Durán vd, 2007; Ghisalberti, 1979). Arılar, özsuğu yaprak tomurcuklarından ve kabuktaki çatlaklardan alır. Bu reçine arılar tarafından çiğnenir ve malzeme kısmen balmumu ile karıştırılan ve kovanlarda kullanılan tükürük enzimleri ile sindirilir (Ghisalberti, 1979). Propolis polen içerebilmesine rağmen polen değildir (Burdock, 1998).

Propolisin ana kaynakları şunlardır: Çam reçinesi (*Pinus* spp.), Huş ağacı (*Betula* spp.), Kavak ağacı (*Populus* spp.), At keşanesi (*Aesculus hippocastanum*), söğüt (*Salix* spp.), Kızılağaç (*Alnus* spp.), Köknar (*Abies* spp.), erik (*Prunus* spp.), Karaağaç (*Ulmus* spp.), akağaç (*Alnus glutinosa*), Meşe (*Quercus* spp.), Dişbudak (*Fraxinus excelsior*) ve çeşitli iğne yapraklı ağaçlar (Bankova vd, 2000). Silici vd. (2007), yaptıkları çalışmada çeşitli bölgelerden toplanmış Türk propolislerinin bitki kaynağını *Populus alba*, *Populus tremuloides* ile *Salix alba* olarak bildirmişlerdir. Başka çalışmada ise, *Populus nigra* (kara kavak) ve *Populus Euphratica*'nın önemli propolis kaynağı olduğu bildirilmiştir (Popova vd., 2005).

Propolis, farklı görünüş ve yoğunluklarda olmakla birlikte, çiçek tomurcukları ve reçine benzeri yapılarında bitkilerin değişik kısımlarından oluşur (Ghisalberti, 1979). Yapısında 300'den fazla bileşen içeren propolisin yarısı reçine, kalan kısımları ise mum, esansiyel ve aromatik yağlar, polen ve organik artıklardan oluşmaktadır (Engür, 2007).

Propolis, 15°C'nin altında kısmen veya neredeyse donmaya yakın halde, sert ve kırılğandır. 25-45°C'den itibaren yumuşak, bükülebilir ve çok yapışkandır. 45°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapışması artarken 60-70°C sıcaklık aralığında sıvı hale gelir. Fakat bazı örneklerde erime noktası 100°C'ye ulaşır. Propolis ve özütleri karanlık ortamda ve 1-

12°C sıcaklıkta saklanmalıdır. Etanol ile elde edilen özütlerin daha uzun süre saklanabileceği de bildirilmiştir (Krell, 1996).

Propolis suda çözünürlük göstermemektedir. Propolisin eldesinde büyük ölçüde %95'lik alkol kullanılmaktadır bunun yanı sıra eter, kloroform, aseton ve diğer organik çözücülerde kullanılmaktadır (Kumova, 2002).

Propolisin karmaşık yapısı ve kimyasal bileşimindeki değişkenlik nedeniyle küçük parçalara ayrılarak analiz edilmesi çok önemlidir. Kimyasal analiz için, farklı fraksiyonları çıkarmak için çeşitli çözücüler kullanılabilir. Bakterisidal bileşenlerin çoğu su veya alkolde çözünür (Krell vd, 1996; Marcucci, 1995). Propolisin kimyasal içeriği, kovani çevreleyen ortam, bölgenin coğrafi ve iklimsel karakteri, bal arısı çeşitleri ve numunenin menşei gibi botanik ve coğrafi faktörlerle doğrudan alakalı değişkenlere bağlıdır. Kimyasal yapısındaki farklılıklar propolisin biyoaktivitesini de çeşitlendirmekte ve değiştirmektedir (Ahn vd., 2007; Moreno vd., 2000; Silici ve Kutluca, 2005).

Propolisin içeriğinde bulunan temel bileşikler genel olarak fenolik asitler ve bunların esterleri, flavonoidler (flavonlar, flavononlar, flavonoller, dihidroflavonoller, kalkonlar), terpenler, β steroidler, aromatik aldehydler, alkoller, seskiterpenler, naftalen, stilopen benzopiran türevleri, benzofenon, kafeik asit, sinnamik asit türevleri ve benzoik asit olarak sınıflandırılabilir (Castro vd., 2009). Propolisin kimyasal içeriğinde kafeik asit, sinnamik asit, pinosembrin, pinobanksin, akasetin, krisin, rutin, kateşin, naringenin, galangin, luteolin, kamferol, apigenin, mirisetin, kuersetin, miristik asit, benzoik asit, benzil alkol, vanilin, sinamik asit, acacetin, kamferide ve izovanilin bulunduğu bilinmektedir (Castaldo ve Capasso, 2002; Helbling vd., 1992; Scheller, 1990; Walker ve Crane, 1987). Ayrıca propolisin bileşiminde kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), potasyum (K), sodyum (Na), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn), gümüş (Ag), sezyum (Cs), cıva (Hg), lantan (La), antimon (Sb), manganez (Mn), alüminyum (Al), vanadyum (V) ve silikon mineral elementleri tanımlanmış ve B1, B2, B6, C ve E vitaminlerinin varlığı tespit edilmiştir (Bankova vd., 1982; Kumova, 2002; Marcucci, 1995; Speciale vd., 2006). Bu bileşenlere ek olarak dehidrojenaz, glukoz-6-fosfotaz, adenosin trifosfotaz ve asit fosfotaz gibi enzimler de propolisin yapısında yer almaktadır (Kumova, 2002; Tikhonov ve Mamontova, 1987).

Propolis özünden, hekimlikte MÖ 300'den beri faydalanılmaktadır (Banskota vd., 1998) ve dünya çapında tüketim yılda yaklaşık 700-800 tondur (da Silva vd., 2006). Yüzyıllardır özellikle enfeksiyonları tedavi etmek ve yara iyileşmesini desteklemek için kullanılmıştır (Alencar vd., 2007). Yara tedavisi, doku yenilemesi, yanık tedavisi,

nörodermatit, ayak ülseri, sedef hastalığı, kaşıntı, romatizma, burkulma ve dermatolojide faydalı etkileri olduğu ve diş tedavisinde kokain gibi etkili bir anestezi süresi olduğu iddia edilmiştir. Diş eti iltihabı, keilitis ve stomatit tedavisinde kullanılan diş macunları ve gargaralarda bulunur. Yüz kremleri (yağsız kremler ve güzellik kremleri), merhemler, losyonlar ve solüsyonlar gibi farmasötik ve kozmetik ürünlerde de kullanılmaktadır (Burdock, 1998).

Propolis, antimikrobiyal, antienflamatuar, iyileştirici, anestezi, antitripanozomal (Alencar vd., 2007; Bankova vd., 1989; Castro vd., 2009; Kujumgiev vd., 1999; Marcucci vd., 2001; Silva vd., 2008), antikarsinojenik (Duarte vd., 2003; Hayacibara vd., 2005; Koo vd., 2000), antiviral, antikarsinojenik, antidiyabetik, antioksidan (Aso vd., 2004; Burdock, 1998; Hamasaka vd., 2004) ve fitotoksik (Ghisalberti, 1979; Johnson vd., 1994) aktiviteler gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir. Bu özellikler, propolisin kimyasal bileşiminde yer alan flavonoid aglikonlar, fenolik asitler ve esterleri, aldehytler ve ketonlar gibi fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Bodini vd., 2013).

Propolisin tüberkül basili gibi Gram pozitif bakterilere karşı spesifik antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu (Marcucci vd., 2001) ve bu aktivitenin propoliste bulunan flavonoidler, aromatik asitler ve esterlerden kaynaklandığı bilinmektedir (Burdock, 1998). Fakat propolis yapısındaki unsurların antibakteriyel aktivite ile arasındaki ilişki hala tam olarak bilinmemektedir (Marcucci vd., 2001). Propolisin kılcal damarları güçlendirdiği, doku yenilenmesini sağladığı ve melanom hücrelerinin büyümesini engellediği de bilinmektedir (Krell, 1996).

Günümüzde, birçok sentetik bileşiklerin yerine doğal ürünlerin kullanılmasına karşı ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle gıda, eczacılık ve kozmetik gibi endüstriler, doğal ürünlerden elde edilen biyoaktif bileşikleri araştırmaktadır (Silva vd., 2011). Farmasötik ve gıda endüstrilerinde doğal bir katkı maddesi (antioksidan ve antimikrobiyal) ve fonksiyonel bileşen olarak kullanılabilen bir ürün olan propolise karşı olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Nori vd., 2011).

Propolis şekerleme ürünlerinde (şeker, çikolata, sakız vb), konserve gibi bazı gıdalarda ve mineral içeren diyet ürünlerinde de kullanım alanına sahiptir (Rodríguez vd., 1999). Kanseri, diyabet, iltihaplanma ve çeşitli kalp hastalıklarından korunmak isteyen tüketiciler genellikle propolis içeren gıdalarla ilgilenmektedir (Banskota vd., 2001). Ayrıca propolis, antioksidan, antibakteriyel ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle gıda endüstrisi tarafından tercih edilmektedir (Bankova vd., 2000; Ghisalberti, 1979; Nedji ve LoucifAyad, 2014).

Et ürünlerinde propolis kullanımında, etanolik propolis özütü %0.02 ve %0.4 oranında %0.28 potasyum sorbat içeren ürünler ile 8 hafta depolama çalışması gerçekleştirilmiştir. Et ürünlerinin %0.4 etanolik propolis özütü içerenlerin, %0.28 potasyum sorbat ile muamele edilenlere göre depolama sırasında daha uzun bir koruyucu etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Başka bir araştırmaya göre, donmuş balıklar saklama sürelerini üçe katladığı bulgulanmıştır. Ayrıca tavuk yemine belirli miktarlarda propolis eklenmesinin tavukların kilo almasına katkı sağladığı gösterilmiştir (Kutluca vd., 2006). Mikrop baskılayıcı etkisinden dolayı soğanlı bitkileri depolamak için de uygulanmaktadır (Kumova, 2002). Ayrıca propolisin gıda ambalaj malzemelerinde kullanımına yönelik araştırmalar da bulunmaktadır.

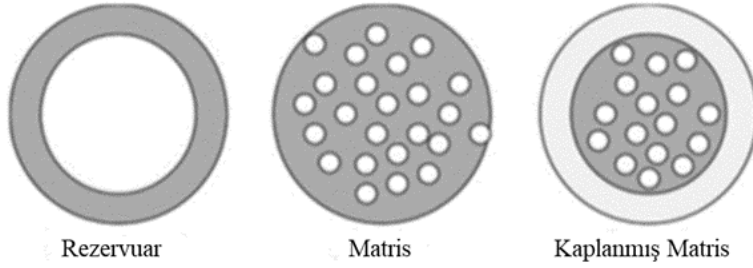
Propoliste bulunan antioksidan bileşiklerin, depolama sırasında gıda bozulmalarının ana nedenlerinden biri olan lipit peroksidasyon sürecini genişleterek ürünlerin raf ömrünü uzattığı gösterilmiştir (Halliwell ve Gutteridge, 2015). Ancak alkolde çözünürlüğünün yanı sıra acılığı ve aroması propolisin gıdalara uygulanmasını kısıtlamaktadır (Nori vd., 2011). Bu bilgi göz önüne alındığında, formülasyonda değerlendirme için toz propolis gibi doğal ekstraktların elde edilmesi de önemlidir (Marquele vd., 2006). Kapsülleme işlemi, toz propolis elde etmeye bir alternatiftir ve uygulamasını genişletir (Nori vd., 2011).

2.2.Enkapsülasyon

Enkapsülleme, damlacıkları, katı parçacıkları veya gaz halindeki bileşiklerini kapsülleme maddesinde ince tabaka halinde tutma yöntemidir (Balasubramani vd., 2015). Enkapsülleme, çevreye duyarlı aktif içerikleri koruma yöntemi olarak da tanımlanabilir. Kapsülleme işleminde aktif bileşen, bir matris veya zar içinde kapsülendir (Rajabi vd., 2015). Aktif malzemeye genellikle "çekirdek" ve çevreleyen malzemeye "duvar" adı verilmektedir. Çekirdek ve duvarlar, kapsüllemenin yapısal unsurlarıdır (Anveharamakrishnan, 2015). Çekirdek bir veya daha fazla malzemeden oluşabilir ve duvar malzemesi tek veya çift katmanlı olabilir (Gharsallaoui vd., 2007).

Kapsül tipleri Şekil 2.1 'de yer almaktadır (Zuidam ve Nedovic, 2010). Rezervuar tipi kapsüllerde çekirdek malzemesinin etrafında bir tabaka bulunur. Matris tipi kapsüller söz konusu olduğunda, aktif bileşen taşıyıcı malzeme içinde dağılır ve ayrıca yüzeyde bulunur. Rezervuar tipi ve matris tipi kapsüllerin kombinasyonu, kapalı matris adı verilen bir kapsül

oluşturur. Bu kapsül tipinde etken madde taşıyıcı üzerine dağıtılır ve ek bir tabaka ile kaplanır (Ray vd., 2016).



Şekil 2.1. Kapsül tipleri (Zuidam ve Nedovic, 2010)

Enkapsülasyon teknolojisi, gıda sistemlerinde biyoaktif bileşikleri korumak, ürünleri nem, oksijen, ışık ve serbest radikaller gibi çevresel koşullardan etkilenerek bozulmasını önlemek ve raf ömrünü uzatmak için gıda endüstrisinde kullanılan faydalı bir teknolojidir (Desai ve Park, 2005; Jyothi vd., 2010; Nori vd., 2011). Kapsülleme işlemi, kapsüllenmiş gıda bileşenlerine birçok olumlu etki sağlamaktadır. Aktif bileşenin çeşitli özellikleri kapsülleme ile değiştirilebilir. Örneğin, bir sıvının kapsüllenmiş ve toz haline getirilmesiyle taşıma ve akış özellikleri geliştirilebilir (Jafari vd., 2008). Bu yöntem ayrıca gıda bileşeninin kontrollü salınım özelliğini sağlamak için de uygulanmaktadır. Kontrollü salınım, bir veya daha fazla aktif bileşenin istenilen yerde ve zamanda, belirli bir oranda salınımı olarak tanımlanabilir. Kontrollü salınım teknolojisine ek olarak, gıda sistemlerinde ısı, sıcaklık veya pH'a duyarlı katkı maddeleri rahatlıkla kullanılabilir. Kapsülde bulunan katkı maddeleri, belirli uyarıların etkisi altında belirli aşamalarda salınır (Desai ve Park, 2005).

Enkapsülasyon işlemleri gıda endüstrisinde genellikle; yağlar, aromalar ve oleoresin, vitaminler, mineraller, renklendiriciler ve enzimler için kullanılmaktadır (Madene vd., 2006). Gıda endüstrisinde, kapsülleme hem gıda bileşenleri hem de bütün gıda için kullanılabilir. Bu nedenle enkapsülasyon teknikleri makro, mikro veya nanoenkapsülasyon olarak sınıflandırılmaktadır (Anveharamakrishnan, 2015). 1 μm 'den küçük partikül boyutuna sahip kapsüllere nanokapsül, 3800 μm çapındaki kapsüllere mikrokapsül ve 1000 μm 'den büyük partikül boyutuna sahip kapsüllere makropartikül denir (Jyothi vd., 2010).

Gıda endüstrisinde çeşitli kapsülleme yöntemleri vardır. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanları şunlardır: püskürtmeli kurutma, püskürtmeli soğutma, akışkan yataklı kurutma, ekstrüzyon, merkezkaç ekstrüzyon, koaservasyon, lipozom tutuklama, ko-

kristalizasyon, liyofilizasyon, rotasyonel süspansiyon ayırma, moleküler enklüzyon ve emülsifikasyondur (Vaidya vd., 2006).

Bu yöntemler uygulanacak işleme, çekirdek malzemesinin yapısına, mikro veya nanokapsüllere uygulama şekline, elde edilmek istenen partikül boyutuna, çekirdek ve duvar malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre seçilir ve uygulanır. Çekirdek, istenen serbest bırakma mekanizması, üretim ölçeği ve maliyeti kapsar (Atak vd., 2017). Kullanılan kapsülleme yöntemine bağlı olarak, kapsülleme matrisi farklı şekillerde (filmler, küreler, düzensiz parçacıklar), farklı yapılarda (gözenekli veya kompakt) ve farklı fiziksel yapılarda (amorf veya kristal susuz katı, kauçuğumsu veya camsı matris) olabilir. Bu durum, çekirdek malzemelerin veya dış maddelerin (oksijen, solvent) difüzyonunu ve gıdanın depolama süresince stabilitesini etkiler (Madene vd., 2006).

2.2.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon

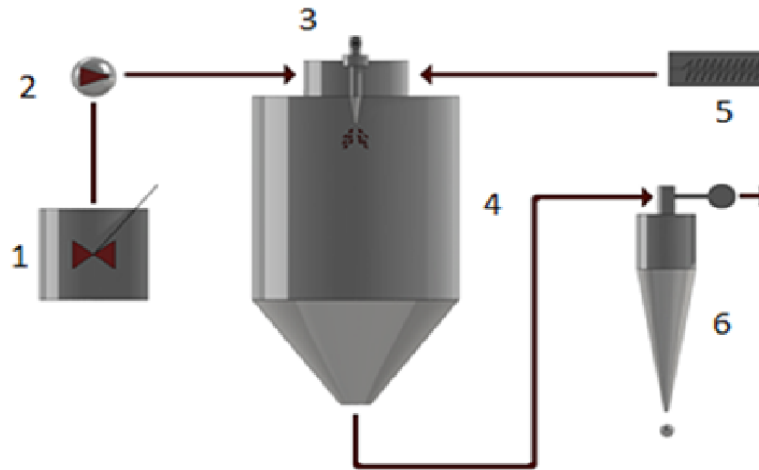
Enkapsülasyon yöntemlerinden püskürtmeli kurutma yöntemi gıda endüstrisinde 1950'lerin sonlarından beri kullanılmaktadır (Desai ve Park, 2005). Püskürterek kurutma, bir sıvı beslemenin (çözelti, emülsiyon veya dispersiyon) sıcak bir kurutma ortamına püskürtülerek bir toza dönüştürülmesidir. Kuru ortamlarda taşıyıcı gaz olarak yaygın olarak hava kullanılır ve bazı durumlarda inert bir gaz olan nitrojen gazı kullanılır (Gharsallaoui vd., 2007). Bu süreç, birkaç aşamadan oluşan sürekli bir süreçtir. Sürecin ilk aşaması atomizasyon, ikinci aşaması ise atomize edilmiş hammaddelerin ısıtılmış hava ile birleştirilmesidir. Son olarak, oluşan damlacıklardan suyun buharlaşması ve ürünün eldesi ile gerçekleşir (Gibbs, 1999; Ré, 1998). Püskürterek kurutma, kurutulmuş ve/veya kapsüllenmiş malzemeleri depolamanın etkili ve ekonomik bir yoludur ve herhangi bir özel ekipman gerektirmez. Bu yöntem, yüksek kaliteli, kullanımı kolay ve düşük su aktivitesine sahip tozlar elde edilmesini sağlar (Carneiro vd., 2013).

Sprey kurutma, ürünlerdeki suyu damlacıklarından hızla uzaklaştırabildiğinden gıdaları, ilaçları ve diğer maddeleri kapsüllemek için yaygın olarak kullanılır. Teoride ürünün sıcaklığı yaş termometre sıcaklığını aşmadığından yüksek kuru termometre sıcaklığından dolayı ürün zarar görmez (Baysan vd., 2019). Püskürterek kurutma işlemi ile elde edilen toz ürünler çok düşük su içeriğine ve su aktivitesine sahiptir, bu da ürünün mikrobiyolojik

stabilitesini arttırır ve ürünün bozulma (kimyasal ve mikrobiyolojik) riskini ortadan kaldırır. Ayrıca toz ürünler için nakliye ve depolama maliyetleri azalır (Gharsallaoui vd., 2007).

Püskürterek kurutmanın olumsuz tarafı, bazı düşük kaynama noktalı aromatik bileşiklerin ve sıcaklığa duyarlı mikroorganizmaların kurutma sırasında kaybolması ve ayrıca kapsül çekirdek malzemesinin yüzeyinde bulunarak ürün oksidasyonu, mikrobiyal hasar ve lezzet ile sonuçlanmasıdır. Bu nedenle, sprey kurutmanın uçucu yağlara ve mikroorganizmalara uygulanması sınırlanmaktadır (Madene vd., 2006). Püskürterek kurutmanın bir başka dezavantajı, genellikle 10-100 µm çapında, bu toz ürünü daha çözünür hale getirmek için genellikle aglomerasyon gerektiren çok ince tozlar üretmesidir.

Sprey kurutucuların birçok farklı türü vardır. Şekil 2.2' de temel parçaları yer almaktadır. İçeri giren havayı ısıtmak için bir ısıtıcı, bu havaya kurutulacak malzemeyi püskürtmek için bir püskürtücü, bir kurutma odası (kurutma çemberi) ve bir toz/hava ayırma cihazı (siklon ayırıcı ve/veya filtre bileşeni) gerektirir. Kurutulacak (besleme) malzeme sıvı fazda çözülerek ve yüksek devirli bir karıştırıcı kullanılarak kaba emülsiyon olarak hazırlanır. Besleme duruma göre homojenize veya dehomojenize olabilir ve ardından atomizöre pompalanabilir (Reineccius, 2004).



Şekil 2.2. Püskürtmeli kurutucu (1. Besleme tankı, 2. Pompa, 3. Nozul, 4. Kurutma odası, 5. Hava ısıtıcısı, 6. Siklon ayırıcı)

Püskürtmeli kurutucu tasarlarırken atomizer seçimi en önemli kriterlerden biridir ve ortaya çıkan toz parçacıklarının boyut dağılımı üzerinde büyük etkisi vardır. Ürün kalitesi açısından, atomizörlerin partikül boyutu homojenliği, partikül boyutu dağılım kontrolü ve

sprey homojenliği sağlaması gerekir. Yaygın atomizör türleri, basınçlı atomizör, santrifüjlü (disk) atomizör ve pnömatik (iki sıvılı) atomizörlerdir (Ré, 1998). Bazı uygulamalar iki akışkan (pnömatik) atomizer kullanır, ancak gıda endüstrisinde yaygın olarak tercih edilmez. Bifluid atomizer, tekli akışkan nozulundan daha büyük bir deliğe sahiptir ve tek akışkan nozulunu tıkayan partiküllü veya kristalli malzemeler için tercih edilir.

Santrifüjlü (disk) atomizörler yüksek viskoz, aşındırıcı veya kaba besleme malzemeleri için kullanılabilirken; basınçlı püskürtme sistemleri ise kurutucudaki püskürtme modeli ve elde edilen tozun fiziksel özelliklerine göre daha fazla esneklik sağlar. Tek bileşenli nozulların disk atomizörlere göre bir diğer avantajı, büyük ortalama partikül boyutudur (Reineccius, 2004). Her atomizer tipinin güçlü ve zayıf yönleri vardır ancak atomizer seçimi kurutulacak ürünün özellikleri (viskozite vb.) ve istenilen ürünün özellikleri (partikül boyutu vb.) dikkate alınarak yapılmalıdır. Püskürtülen damlacıklar, kurutma odası içindeki sıcak hava ortamında hareket ederken küresel hale gelir. Paralel hava akımı spreyci kurutma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. İşlemden kullanılan yüksek sıcaklıklara rağmen, yüzey filminin konsolidasyonu, suyun bu damlacıklardan hızlı buharlaşması sırasında çekirdek sıcaklığını 100 °C'nin altında tutar. Parçacıklar en fazla birkaç saniye ısıya maruz kalır (McKernan, 1973; Reineccius, 2001, 2004).

Püskürtmeli kurutma işleminde mühim olan öteki bir parametre, hava giriş sıcaklığıdır. Düşük hava giriş sıcaklığında, su kısa müddette tam olarak buharlaşıp uzaklaşamaz ve püskürtülerek kurutulmuş toz hala ıslak kalır ve kapsülleme verimi düşer. Yüksek sıcaklıkta ise mikrokapsüllerin yüzeyinde çatlamalar meydana gelir (Ray vd., 2016; Tuyen vd., 2014). Hava çıkış sıcaklığı ise ürünün en düşük neme sahipken maruz kalmış olduğu ısı olması nedeniyle önemlidir ve son ürün standardını büyük seviyede belirler.

Püskürtmeyle kurutulmuş toz kapsülleme verimliliği, mükemmel genel stabilite ve damlacık boyutu dağılımı ile uygun emülsiyonu hazırlamak için giriş havası sıcaklığı ve püskürtme koşulları gibi optimum kurutma parametreleri seçilerek en üst düzeye çıkarılır (Shamaei vd., 2017). Fakat püskürterek kurutma yönteminin kapsülleme işlemini etkin bir şekilde gerçekleştirebilmesi için öncelikle uygun kaplama malzemesinin seçilmesi gerekir.

2.2.2. Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon

Dondurarak kurutma işlemi ürünün dondurulması ve buz kristallerinin süblimasyonla üründen uzaklaştırılması temeline dayanmaktadır. Gıdanın yapısında bulunan su, süblimasyon ile buhar olarak kurutma ortamından kondansör vasıtasıyla uzaklaştırılmaktadır (Mellor, 1978). Dondurarak kurutma üç aşamada gerçekleşmektedir; (1) dondurma, (2) birincil kurutma, (3) ikinci kurutma aşaması şeklinde. Dondurma, dondurarak kurutma işleminin ilk aşaması olup ürünün donma sıcaklığının altında bir sıcaklıkta dondurulması şeklinde gerçekleşmektedir. Donma işleminin sonunda, gıdadan uzaklaştırılacak olan su (buz kristalleri şeklinde donmuş su) ile çözünen bileşenler arasında bir ayrışma olmaktadır. Donma sırasında gıdanın başlangıç su içeriğinin %65-90'ı donmuş, geriye kalan %10-35 oranında su ise donmamış (tutulmuş) haldedir (Sadıkoğlu ve Özdemir, 2003). Donma esnasında buz oluşum hızı ve miktarı; kompozisyona ve donmamış kısmın viskozitesine bağlı olarak değişmektedir (Roos, 1993). Eğer ürünün nem içeriği düşükse bütün su donmamış fazda kalır. Roos (2010) kısmen kurutulmuş çileğin su aktivite değeri 0,75'in altında ise yapısında yer alan suyun donmadan kalacağını bildirmiştir. Sopade vd. (2003) ise balın (nem içeriği $\approx$ %16 w/w (yaş temel), $a_w \approx$ 0,60) yapısında yer alan suyun dondurulamayacağını belirtmişlerdir. Dondurarak kurutma işlemi esnasında gıdanın yapısında buz halinde bulunan suyun süblimasyonu sonucunda kurutulmuş son üründe gözenekli yapı oluşmaktadır. Bu yapıdaki gözeneklerin boyutu ve gözeneklerin dağılımı donma işlemi esnasında oluşan buz kristallerine bağlı olarak değişmektedir (King, 1971; Goldblith vd., 1975; Millman vd., 1985). Eğer buz kristalleri küçük ve birbirleri ile olan bağları az ise kurutulmuş tabakadaki su buharı taşınımı sınırlı düzeyde kalacaktır. Bunun tam tersi olarak donma işlemi esnasında oluşan buz kristalleri homojen bir şekilde dağılmış ise kurutma aşamasında su buharı daha rahat ve hızlı bir şekilde uzaklaşacaktır. Bu nedenle dondurarak kurutma işleminin ilk basamağı olan dondurma aşamasında uygulanan yöntem, dondurma hızı, kurutulacak ürünün şekli, büyüklüğü ve bileşimi, kurutma hızını ve kurutulmuş ürünün son kalitesini doğrudan etkilemektedir.

Dondurma işlemi sonrasında gıda kurutma çemberine yerleştirilir ve ortamın havası vakum pompası yardımı ile alınır. Kurutma çemberinin basıncı suyun süblimasyonunu sağlayacak şekilde düşürülmelidir. Buz halinde bulunan su molekülleri süblimasyon ile su buharı haline geçerken, çok yüksek olan süblimasyon ısısı, kurutulacak olan gıdadan uzaklaşmakta ve donmuş tabakanın sıcaklığı daha da düşmektedir. Eğer sisteme dışardan bir

ısı kaynağı sağlanmayacak olursa kurutma çemberindeki su buharının kısmı basıncı ile donmuş üründeki suyun buhar basıncı denge konumuna ulaşarak kurutma işleminin durmasına neden olur. Genellikle kurutma çemberinin alt tabakası (plaka) ısıtılarak gıdaya konduksiyon ile ısı aktarımı gerçekleştirilir (King, 1971). Sisteme sağlanan ısı miktarı donmuş haldeki gıdanın erimesine ve kimyasal herhangi bir reaksiyona neden olmamalıdır. Donmuş haldeki gıdanın bir noktasında erime gerçekleşirse su süblimasyon ile uzaklaştırılamayacak ve ürünün yapısı bozulacaktır. Birinci kurutma aşamasında gıdadan uzaklaştırılan suyun büyük bir kısmını donmuş halde bulunan su oluşturmaktadır. Donmuş haldeki suyun süblimasyonu sonucunda oluşan gıdanın yapısındaki gözeneklerden uzaklaşan su buharı sistemdeki kondansör sayesinde kurutma çemberinden uzaklaştırılmaktadır.

İkinci kurutma aşaması ise donmamış (bağlı su) suyun uzaklaştırılmasını içermektedir (Teledo vd., 1979). İdeal bir dondurarak kurutma prosesinde ikinci kurutma aşaması birinci kurutma işleminin hemen sonunda başlar (Sadıkoğlu ve Özdemir, 2003). Dondurarak kurutma sistemlerinde kurutulacak olan gıdanın yapısındaki donmuş suyun süblimasyon ile uzaklaştırıldığı birinci kurutma aşaması sonrasında bağlı haldeki su ikinci kurutma aşamasında desorpsiyon ile uzaklaşmaktadır. Kurutulacak gıdadaki bağlı su vakum altında gıdaya ısı verilerek uzaklaştırılmaktadır. İkinci kurutma aşamasında plaka sıcaklığının arttırımı oldukça düşük hızlarda (0,1 veya 0,15 °C/dak) olmalıdır. Aksi takdirde kurutulacak olan amorf yapının çökmesine neden olur. Çünkü ikinci kurutmanın ilk aşamalarında yüksek nem içeriğinden ötürü amorf ürünün camsı geçiş sıcaklığı oldukça düşüktür (Tang ve Pikal, 2004). İkinci kurutma aşamasında suyun desorpsiyon hızı kurutma çemberinin sıcaklığından etkilenirken, basınç 200 mTorr altında ise kurutma çemberinin basıncından etkilenmez (Pikal vd., 1990).

Dondurarak kurutma sıvı faz içerisinde düşük stabiliteye sahip ve ısıya duyarlı bileşenlerin kurutulmasında en çok tercih edilen yöntemdir (Mumenthaler ve Leuenberger, 1991). Dondurarak kurutma teknolojisinin en yaygın kullanıldığı alanlar eczacılık, özellikle protein bazlı ilaçların kurutulması ve gıdadır (Pikal, 1990; Genin ve René, 1995). Dondurarak kurutma teknolojisi ısıya duyarlı gıdaların kurutulmasında kullanılmasına rağmen hava-kurutma işlemine göre 4-8 kat daha pahalı bir yöntemdir (Flink, 1977). Ratti (2001) dondurarak kurutma işleminin ekonomik olarak uygun olabilmesi için, hammaddenin maliyetinin yüksek olması gerektiğini belirtmektedir.

2.2.3. Püskürtmeli Soğutma Yöntemi ile Enkapsülasyon

Püskürterek soğutma işlemi, diğer işlemlere kıyasla düşük ısı girdisi ve başarılı salım mekanizması nedeniyle farmasötik kapsül üretiminde uzun yıllardır kullanılan bir tekniktir. Alternatif olarak, suya duyarlı aktif ve uçucu bileşenleri kapsüllemek için kullanılır. Ayrıca incelenen çalışmalar sonucunda, sprey soğutma işleminin yüksek ürün verimliliğinin prosesin avantajlarından biri olduğunu göstermektedir (Matos-Jr vd., 2015). Püskürterek soğutma işlemi, bir püskürtme kaynağı, bir parçacık oluşturma bölmesi ve bir siklon (toplama bölmesi) içermesi bakımından püskürtmeli kurutma işlemine benzer. Ancak sprey kurutma işleminden farklı olarak sprey beslemede partikül oluşumu sıcak hava yerine soğuk hava içerir, ortaya çıkan partiküller lipit bazlıdır ve proses solvent içermez (Oxley, 2012; Lakkis, 2007; Champagne ve Fustier, 2007)

Sprey soğutma yöntemi ile gerçekleştirilen kapsülleme işleminin temel prensibi; çekirdek malzemesinin bir matris malzemesi (kaplama malzemesi) içinde dağıtılmasıyla yapılan dispersiyonun soğuk hava (taşıyıcı malzemenin erime noktası sıcaklığının altında) üzerine püskürtülerek ince parçacıklar oluşturmak üzere dağılan çekirdek malzemesinin etrafındaki hızlı katılaşmadır (Oxley, 2012). Püskürtmeli kurutma prosesi ile karşılaştırıldığında, püskürtmeli soğutma prosesi malzemedeki suyu uzaklaştıramaz (buharlaştıramaz), dolayısıyla kütle transferi olmaz. Bu nedenle püskürtülen damlacık yapısı soğuk hava ile temas ettirildiğinde serbest akışlı toz parçacıkları elde edilir ve mükemmel bir küre halinde katılaşır (Desai ve Park, 2005). Soğutulduktan sonra partikül boyutu, erime sıcaklığına ve erime viskozitesine bağlıdır ve elde edilen toz halindeki ürün, yağ içinde kapsülленir, suda çözünmeyen bir mikro yapı oluşturur ve aktif bileşen hemen hemen kapsüllenebilir (Gadkari ve Balaraman, 2015).

Sprey soğutma yöntemiyle gıda bileşenleri ve diyet takviyesi uygulamaları için mikrokapsüllenen aktif bileşen (çekirdek malzeme), sıvı veya katı formda, hidrofilik veya hidrofobik olabilir. Probiyotik mikroorganizmaların, minerallerin, vitaminlerin, renklendiricilerin, yağ asitlerinin, kokuların ve diğer biyoaktif maddelerin çekirdek materyal olarak kapsüllendiği yaygın olarak görülmektedir. En yaygın olarak kullanılan matris malzemelerinin (kaplama malzemeleri) mumlar, lipitler, proteinler ve karbonhidratlar (jelleşmiş hidrofilik kolloidler) olduğu bulunmuştur (Oxley, 2012).

Kaplama materyali olarak bitkisel yağ ya da lipit türevi (45-122°C'lik erime noktaları) bileşiklerin ve bununla birlikte sert mono- ve diasilgliserollerin (45- 65 °C'lik erime

noktaları) kullanması kararı elde edilmiş enkapsüle toz ürünlere yüksek su içeriği direnci sağlaması bakımından karşılaştırıldığında; suda çözünür amorf polisakkaritlere dayalı sistemlere kıyasla avantajlar sağlamış olduğu görülmektedir. Ancak, kristalin polar olmayan yapısının oksijen difüzyonuna karşı yetersiz bariyer özellikleri sergilemesi için yukarıda bahsedilen olumlu yönlerin yanı sıra olumsuz yönleri de dikkate alınmalıdır. Gizleme ve kullanım için özel üretim sonrası koşulları gerektirir (Gadkari ve Balaraman, 2015; Sartori vd., 2015; Matos-Jr vd., 2017).

Literatürde bildirilen çalışmalarda probiyotiklerin mikroenkapsülasyonu için sprej soğutma teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu konuda bir çalışma *Bifidobacterium lactis* ve *Lactobacillus acidophilus* DSM20079'un mikroenkapsülasyon ile korunmasına yöneliktir. Bu çalışmada, simüle edilmiş bağırsak ve mide sularında sprej soğutma kapsüllü toz ürünlerin stabilitesini ve 90 gün boyunca saklama sırasındaki stabiliteleri belirlemişlerdir. Sprej soğutma teknolojisi kullanılarak elde edilen mikroenkapsülasyon, hücre canlılığını olumsuz etkilemedi. Çalışmanın sonunda araştırmacılar, sprej soğutma teknolojisinin vücutta probiyotiklerin depolanması, kullanılması ve taşınması için çok faydalı ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu bildirmişlerdir (Pedroso vd., 2012).

Probiyotiklerin mikroenkapsülasyonu üzerine bir başka çalışmada, *Lactobacillus acidophilus* DSM20079'u kapsüllemek için taşıyıcı matris olarak hidrojene hurma çekirdeği yağı kullanılmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin morfolojik, kimyasal ve termal özellikleri incelenmiş ve simüle edilmiş bağırsak ve mide sıvılarındaki stabiliteleri de değerlendirilmiştir. Vakum altında, -18,7 ve 22 °C'de 120 gün boyunca kontrollü bağıl nem altında saklama sırasında elde edilen mikrokapsüllerin stabilitesindeki değişiklikler incelenmiştir. Çalışmanın sonunda hücre canlılığının sprej soğutmadan etkilenmediği bildirildi. Araştırmacılar sprej soğutmanın canlılığı azaltmadığını, kullanılan sıcaklık kriterlerinin probiyotiklerin ölümüne neden olmadığını ve mikrokapsüllü probiyotiklerin kapsülsüz probiyotiklerden daha stabil olduğunu bulmuşlardır (Okuro vd., 2013).

Gıda endüstrisinde, mikroenkapsülasyon genellikle enkapsüle edilmiş aktif bileşenlerin stabilitesini geliştirmeye odaklanır. İlaç endüstrisinde ise kapsülleme, ilaç stabilitesinin korunması (Albertini vd., 2009) ve iyileştirme yoluyla lizis/salın profilinin kontrolü (Qi vd., 2010; Dixit vd., 2010; Savolainen vd., 2002) aroma maskeleyme (Yajima vd., 1999) gibi çeşitli amaçlara sahiptir. Yajima vd., (1999) Acı bir antibiyotik olan mikrokapsüllü klaritromisin sprej soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle etmişlerdir. Klaritromisin mikrokapsülünün yüksek biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Sindirimin ağızda değil, olması gerektiği gibi bağırsaklarda gerçekleştiğini bildirmiştir. Cavallari vd., (2007)'nin çalışmasında sodyum diklofenakın gelucire 50/13 ile mikroenkapsülasyonu, saf formuna kıyasla ilacın çözünme hızında %70'lik bir artış gösterdiğini bulgulamışlardır.

Bir gıda katkı maddesi olarak eritrol üzerine gerçekleştirilen çalışmada, elde edilen toz ürünün stabilitesini belirlemek için sprej soğutma teknikleri kullanılmıştır. Çalışmanın sonunda mikroenkapsüle edilmiş eritrolün higroskopikliğinin %90'a kadar azaltılabileceği ve bu teknolojinin gıda endüstrisinin enkapsülasyon uygulamalarına alternatif olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Sillick ve Gregson, 2012). Gıda endüstrisinde adezyon kuvvetlendirici olarak kullanılan malzemelerin sprej soğutma teknolojisi ile kapsüllendiği bir başka çalışma, sprej soğutma teknolojisinin bu tip yapıştırıcı olarak kullanılan malzemelerin yapışma özelliklerini geliştirdiğini bildirmiştir (Gavory vd., 2014).

Sprej soğutma kullanılarak soya proteini hidrolizatının mikroenkapsülasyonu çalışmalarında, bu işlem soya proteini hidrolizatının istenmeyen tadını maskeleyiği, onu daha dayanıklı bir forma dönüştürdüğü ve yağ sindirimi sırasında bağırsakları salımını teşvik ettiği sonucuna varılmıştır (Salvim vd., 2015). Lopes vd., (2015), sprej soğutma prosesi ile elde edilen yağ mikropartiküllerinin, çeşitli endüstriyel amaçlar için kullanılan geleneksel kristalizasyon proseslerini yeniden düzenlemek veya optimize etmek için kullanılabileceği sonucuna varmıştır. Yağ asidi çalışmasında, üretim sırasında sprej soğutma teknolojisi ile elde edilen stearik asit partiküllerine oleik asit ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda oleik asit ilavesinin lipit kristallerinin oluşumuna olumlu etkisi olduğu, yüksek enkapsülasyon veriminin sağlandığı ve taşıyıcı yağ fazı ile enkapsülasyon uygulamasının çok faydalı bir uygulama olduğu bildirilmektedir (Ribeiro vd., 2012).

2.3.Kaplama Materyali Seçimi

Doğru kaplama malzemesinin seçilmesi, kapsülleme işleminin en kritik basamağını oluşturmaktadır (Pang vd., 2014). Kaplama malzemesi seçimi hem emülsiyonun özelliklerini hem de kurutma ve depolama esnasında elde edilen toz ürünlerin durumunu etkilemektedir. Stabilitate, viskozite ve damlacık boyutu gibi emülsiyon özelliklerine ek olarak, yüzey yağı, partikül boyutu, yoğunluk, morfoloji ve oksidatif stabilitate gibi toz özellikleri de kullanılan kaplama malzemesinden etkilenir (Jafari vd., 2008). Uygun bir

kaplama materyalinin sahip olması gereken özellikler reolojik davranış, emülsiyon yapısı, reaksiyona girme eğilimi, çözünürlük, maliyet ve gıda güvenliği özellikleri olarak özetlenebilir (Carneiro vd., 2013; de Barros Fernvees vd., 2014; Desai ve Park, 2005; Kagami vd., 2003).

Kaplama malzemeleri tek başına bu kriterlerin hepsini karşılamadığından, oksijen tutucular, antioksidanlar ve yüzey aktif maddeler gibi maddelerle ve/veya bunlarla kombinasyon halinde kullanılmaktadır. Kombinasyonlar çoğunlukla mikroenkapsülasyon verimliliğini geliştirmekte ve çekirdek materyalin korunmasını sağlamaktadır (Kolanowski vd., 2004).

Bazı durumlarda, özelliklerini değiştirmek için mevcut kaplama malzemelerini kimyasal olarak değiştirmeyi düşünmek gerekli olabilir. Bazı modifiye kaplama malzemeleri daha iyi fiziksel ve mekanik özellikler gösterir. Kaplama malzemesi seçerken film oluşumu, biyolojik olarak parçalanabilirlik, gastrointestinal uyumluluk, viskozite, katı maddeler, higroskopiklik ve maliyet gibi özellikler göz önünde bulundurulmalıdır (Silva vd., 2013). Püskürterek kurutma ile üretilen kapsül duvar malzemelerinin yüksek çözünürlük, film oluşturma ve kurutma özelliklerine sahip olması beklenir. Ayrıca, duvar malzemesinin konsantre sıvısının düşük bir viskoziteye sahip olması arzu edilir (Kagami vd., 2003).

Püskürterek soğutma işleminde kullanılacak kaplama malzemesinin formülasyonunu seçerken, kaplama malzemesinin ısısal, arayüzey gerilimi, reolojik ve kristallik gibi özelliklerini dikkate almak gerekir. Püskürterek soğutma yönteminde, kullanılan kaplama malzemesinin termal özellikleri, partikül oluşumu ve püskürtme sıvısının jelleşme ve donma nedeniyle katılaşması nedeniyle önemli parametrelerdir.

Jeller ve eriyikler tipik olarak sprey soğutma işlemlerinde kullanılır. Jel, suda veya aktif bileşende çözünen ve suda çözünen bir matris malzemesinden oluşur. Eriyik, mumlar ve yağlar gibi erimiş matris malzemelerinden oluşur ve atomizasyon için kullanılan hammaddelerin çoğunu oluşturur. Mikroenkapsülasyon işlemi için kaplama malzemeleri olarak yağlar, mumlar ve bazı polimerler gibi erimiş malzemelerin kullanılması, su buharına karşı oldukça etkili bir bariyer sağlar (Oxley, 2012). Ek olarak, yüzey aktif maddelerin (stabilizörler) seçimi ve bunların konsantrasyonu, emülsiyonlar ve kapsüllenmiş parçacıklar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek konsantrasyonlar, yüzey gerilimini azaltarak homojenizasyon sırasında partikül oluşumunu destekler. Yüzey aktif maddelerin arayüzey sistemini stabilize etme yeteneği özellikle amfifilik özelliklerinin kimyasal yapısı ile ilgilidir (Dickinson, 1993; Garti ve McClements, 2016).

Kapsüllenmiş malzemenin stabilitesi, kaplama malzemesinin bileşiminden de etkilenir (Anvearaman ve Reineccius, 1986; Beatus vd., 1985). Kapsülleme için, çekirdek malzemenin ince damlacıklarının kaplama malzemesi içinde kararlı bir emülsiyon oluşturması önemlidir. Bu nedenle kaplama malzemesinin emülsifiye edici özellikleri sağlaması önemlidir (Kagami vd., 2003).

2.3.1. Karbonhidratlar

Karbonhidratlar genellikle püskürtmeli kurutulmuş gıda bileşenlerinin kapsüllenmesinde kaplama malzemeleri veya taşıyıcılar olarak kullanılır. Nişasta, maltodekstrin, β -siklodekstrin, mısır şurubu tozu, pektin ve pullulan gibi karbonhidratlar, aroma bağlama yetenekleri, çok yönlülüğü, düşük maliyeti ve gıdalarda yaygın kullanımı nedeniyle tercih edilen kaplama malzemeleridir. Ayrıca karbonhidratlar, kaplama malzemelerinde istenildiği gibi düşük viskozitelerde ve yüksek katılarda iyi çözünme özelliklerine sahiptir (Madene vd., 2006). Karbonhidratlar küresel ve pürüzsüz kapsülleme sağlar ve kaplama ile çekirdek malzemeleri arasındaki yapışmayı artırır (Koç vd., 2010). Genellikle emülsifiye edici özelliklere sahip değildirler ve yüzey aktif madde duvar bileşenleri olmadan duvar malzemeleri olarak kullanılamazlar (Bangs ve Reineccius, 1988). Ancak laktoz ve maltodekstrin gibi karbonhidratların, kurutma sırasında damlacıkların etrafındaki kabuk oluşumunun zamanlamasını ve ilerlemesini değiştirerek, kurutma özelliklerini geliştirerek ve nihai ürünü etkileyerek hızlı kabuk oluşumunu sağladığı gösterilmiştir (Kagami vd., 2003; Sheu ve Rosenberg, 1995).

Nişasta ve nişasta bazlı bileşenler (modifiye nişasta, maltodekstrin, β -siklodekstrin), gıda endüstrisinde oksidatif saldırılara duyarlı oldukça uçucu bileşikler tutmak ve korumak için tercih edilmektedir. Aroma ve tat kapsüllenmesi, alternatif yağ ikameleri ve emülsiyon stabilizatörleri için taşıyıcı görevini üstlenebilir niteliktedirler (Koç vd., 2010; Madene vd., 2006).

Maltodekstrin (MD), hidrolize bir nişasta olarak tanımlanan ve gıda bileşenlerinin mikroenkapsülasyonu işleminde koruyucu tabakayı oluşturmak amacıyla yaygın olarak kullanılan kaplama materyalidir (Gharsallaoui vd., 2007). Maltodekstrin, mısır nişastasının bir asit veya enzim ile kısmi hidrolizi ile oluşturulur. Nişasta polimerlerinin hidroliz derecesinin göstergesi olan dekstroz eşdeğeri (DE) ile ifade edilir (Madene vd., 2006).

Maltodekstrin, çeşitli uzunluklarda glikoz polimerleri içerebilir. Viskoziteleri gam arabik'ten daha düşüktür ve lipofilik grupları yoktur. Bu nedenle emülsifiye edici özellikleri zayıftır (Gibbs, 1999). MD maliyetinin düşük olması, tat ve kokusunun nötr oluşu, düşük viskozite kapasitesi, oksidasyona karşı mükemmel koruma ve mükemmel çözünürlük gibi avantajlarının yanı sıra; ara yüzey davranışlarının zayıf etkisi ve emülsifikasyon özelliklerinin düşük olması da dezavantajlarındandır (Balasubramani vd., 2015; Bule vd., 2010; Fernves vd., 2008). Bu sebep ile gam arabik, modifiye nişasta ve protein gibi diğer biyopolimerler ile MD kombinasyon halinde kullanılması tercih edilmektedir (Carneiro vd., 2013). Maltodekstrin, özellikle meyve sularının ve ekstraktların kapsüllenmesi için yaygın olarak kullanılan bir malzemedir (Rezende vd., 2018).

Pektin, düşük konsantrasyonlarda kararlı emülsiyonlar oluşturabilen bir polimerdir. Pektinin emülsifiye edici özellikleri, pektin zincirinde bulunan protein kalıntılarına ve bunların kimyasal bileşimine dayanır ve yüksek bir asetil grubu içeriği ile karakterize edilir. Püskürtürerek kurutma için stabil bir emülsiyon üretmek için %1 ile 2 arasında bir pektin içeriğinin yeterli olduğu varsayılmaktadır (Drusch ve Schwarz, 2006; Leroux vd., 2003).

Pullulan, güçlü bir zar oluşturarak oksijen geçirgenliğini azalttığı için oksidasyona duyarlı bileşiklerin kapsüllenmesinde kaplama malzemesi olarak kullanılabilir (Koç vd., 2010). Çok sayıda çalışma, kimyasal olarak modifiye edilmiş nişastanın (yani, emülsifiye edici özellikler kazandırmak için moleküle lipofilik grupların dahil edilmesinin) ayrıca kurutma sırasında uçucu maddelerin mükemmel şekilde tutulmasını sağladığını göstermiştir.

2.3.2. Proteinler

Karbonhidratların aksine, proteinler mükemmel amfifilik özelliklere sahiptir ve hidrofobik çekirdek malzemelerin mikrokapsülasyonu için gerekli fiziksel ve kimyasal özellikler ile birlikte fonksiyonel özellikleri de imkan sağlar (Shamaei vd., 2017).

Proteinler, çeşitli kimyasal gruplarına, amfifilik karakteristiğine, kendi kendine organize olmalarına ve çeşitli maddelerle etkileşime girme yeteneklerine, yüksek moleküler ağırlığa ve moleküler zincir esnekliğine ve çözünürlüğüne, viskoziteyi artırma, emülsifikasyon ve film oluşma yeteneği gibi fonksiyonel özelliklerinden kaynaklı olarak enkapsülasyon işleminde kullanılmaktadır. Emülsifikasyon sırasında, protein molekülleri yeni oluşan yağ-su arayüzüne hızla adsorbe edilir. Ortaya çıkan stabilize edici tabaka, yağ

damlacıklarını ani rekombinasyondan korur ve ardından işleme ve depolama sırasında emülsiyona fiziksel stabilite sağlar (Dalglish, 1997; Dickinson, 2001).

Soya proteini, bezelye proteini, arpa proteini, zein ve glüten gibi bitki kaynaklı proteinler ve kazein, peynir altı suyu proteini ve jelatin gibi hayvan kaynaklı proteinler yaygın olarak kullanılan kaplama malzemeleridir (Özbek ve Ergönül, 2017). Süt proteini (peynir altı suyu proteini, kazein) mükemmel bir besin değerine sahiptir ve suda çözünürlük ve emülgatör olarak işlev görme yeteneği gibi yenilebilir filmlerin oluşumu için önemli olan birçok fonksiyonel özelliğe sahiptir (McHugh ve Krochta, 1994). Protein bazlı malzemeler (Polipepton, soya proteini ve jelatin türevleri gibi), kararlı emülsiyonlar oluşturabilir fakat soğuk suda çözünürlükleri, karbonillerle potansiyel reaktiviteleri ve yüksek maliyetleri sınırlı kullanıma sebebiyet vermektedir (Gibbs, 1999).

1990'lı yıllardan bu yana peynir altı suyu proteinin (WPI) fonksiyonel özelliklerinden kaynaklı olarak kaplama materyali olarak kullanımı günden güne artış göstermektedir (Moreau ve Rosenberg, 1993; Dabur ve Kapoor, 1999). Mevcut piyasada, peynir altı suyu proteinleri: peynir altı suyu protein izolatları (%95-96 protein) veya peynir altı suyu protein konsantresi (WPI-50, WPI-70) tozları olarak yer almaktadır. Peynir altı suyu proteini izolatlarının tercih sebeplerinin başında oksidasyona karşı stabiliteyi artırıcı etkisi (Kim ve Morr, 1996), emülsiyon özelliklerinde iyileştirmeleri ve emülsiyon stabilitesinin artırması ile birlikte yüzey aktif özellikleridir (Madene vd., 2006). Kombinasyon halinde, karbonhidratlar ve peynir altı suyu proteini, uçucu bileşiklerin kapsüllemesi için taşıyıcılar olarak kullanılır. Böyle bir sistemde, peynir altı suyu proteini bir emülgatör ve film oluşturucu madde olarak hareket eder ve karbonhidratlar (maltodekstrin veya toz haline getirilmiş mısır şurubu) matris oluşturucu maddeler olarak hareket eder (Sheu ve Rosenberg, 1998). Beta-laktoglobulin, önemli emülsifiye edici özelliklere sahip önemli bir peynir altı suyu proteindir ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Jouenne ve Crouzet, 2000).

Püskürterek kurutma sırasında gıda bileşenlerinin mikroenkapsülasyonu için en yaygın olarak kullanılan süt proteini, yağsız süt tozudur. Yağsız süt tozu, ucuz olması, kolayca bulunabilmesi ve gıda bileşenleri için oldukça verimli bir duvar malzemesi olması nedeniyle mükemmel bir kapsülleyici olarak kabul edilir (Aghbashlo vd., 2013).

Amfipatik ve emülsifiye edici özellikleri ile kazein sodyum, yağı kapsüllemek için gereken fiziksel ve fonksiyonel özellikleri sergiler (Hogan vd., 2001). Önceki çalışmalar, sodyum kazeinatın narenciye yağlarını tutmak için etkili bir duvar malzemesi olduğunu

göstermiştir (Kim ve Morr, 1996). Maltodekstrin ve mısır şurubu tozu gibi karbonhidratlar ve kazeinin kombinasyonu, uygun maliyetli ve işlevsel bir kaplama malzemesi olarak potansiyel sunar (Hogan vd., 2001).

Jelatin ise, koaservasyon yönteminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ducel vd., 2004). Ayrıca, mükemmel emülsiyonlaştırma ve film oluşturma özellikleri, suda yüksek çözünürlüğü ve yenilebilir özellikleri nedeniyle, sprey kurutma ile mikroenkapsülasyon için mükemmel bir kaplama malzemesidir (Bruschi vd., 2003). Yoshii vd. (2001) yapmış oldukları çalışmada, maltodekstrin ve gam arabik karışımına jelatin (%1) eklenmesi ile püskürtmeli kurutma yöntemi ile etil butiratın kapsülde korunmasının arttığı ve kontrollü salınımına imkan verdiği belirtilmiştir.

2.3.3. Gamlar

Gamlar enkapsülasyon prosesinde film oluşturma yeteneğinin yanı sıra emülsiyonu stabilitesini artırıcı etkisinden kaynaklı kullanılmaktadır. Gamlar ve kıvam arttırıcılar bariz bir tada ve aromaya sahip değildirler. Hidrokolloidler genellikle tatlılığın azalmasını sağlarlar, bu tesir sıklıkla viskoziteye ve difüzyonun engellenmesiyle ilişkilendirilmektedir (Godshall, 1997). En yaygın kullanılan gamların başlıcaları; gam arabik, agar, aljinatlar, karagenanlardır

Akasya ağaçlarından elde edilen gam arabik, spreyle kurutulmuş mikrokapsüllemelerde en yaygın olarak kullanılan duvar malzemelerinden biridir. Toksik olmayan, kokusuz, tatsız bir kaplama malzemesidir (Silva vd., 2013). Akasya gamı olarak da bilinen arap gamı, geniş bir pH aralığında çeşitli yağlarla stabil emülsiyonlar oluşturabilir. Yüksek çözünürlük, düşük viskozite, iyi emülsifikasyon ve film oluşumu gibi birçok arzu edilen kaplama malzemesi özelliğine sahiptir (Gharsallaoui vd., 2007). Arap zımkı temel olarak polisakkaritlerin ve proteoglikanlardan oluşmaktadır (Stoll vd., 2016). Arap zımkı, D-glukuronik asit, ramnoz, D-galaktoz ve larabinozdan oluşan ve yaklaşık %2 protein içeren bir polimerdir. Arap zımkının emülsifiye edici özellikleri, bu protein fraksiyonunun varlığından kaynaklanmaktadır (Dickinson, 2003). Ek olarak, hem yüzey aktif madde hem de kurutucu matris görevi görür ve atmosferle temastan kaynaklanan uçucu maddelerin kaybını önlediğinden lipit kapsülleme için özellikle uygundur. Bununla birlikte, arap zımkı maltodekstrin'den daha pahalıdır, bu nedenle gıda endüstrisinde kullanımı sınırlıdır. Bu

kaplama malzemesinin maliyetinin yüksek olması nedeniyle alternatifler aranmaktadır ve diğer kaplama malzemeleriyle birlikte kullanılmaktadır (Charve ve Reineccius, 2009; Kenyon, 1995; Shiga vd., 2001).

Arap zıkkı ve maltodekstrin karışımı, sprey kurutma ile kakule yağının mikroenkapsülasyon çalışmalarında kabul edilebilir viskoziteler göstermiştir (Sankarikutty ve diğerleri, 1988). Arap zıkkının ayrıca yakın zamanda kimyon oleolezisinin spreyle kuru kapsüllenmesi için uygun bir duvar malzemesi olduğu rapor edilmiştir (Kanakdvee ve diğerleri, 2007).

2.3.4. Lipitler

Sprey soğutma yöntemini kullanan mikrokapsülleme işlemi, kaplama malzemeleri olarak çeşitli yağlar ve mumlar kullanır. Lipit bazlı kaplama malzemeleri, saf bileşenler veya işlevsel olarak optimize edilmiş bileşimler olarak kullanılabilir (Kester ve Fennema, 1989)

Lipid bazlı mikroenkapsülasyon sistemlerinde doğal ve sentetik mumlar kullanılır ve en yaygın kullanılan malzemeler parafin, karnauba, kandelilla, balmumu ve balmumu emülsiyonlarıdır. Parafin mumu: Ham petrolün mum damıtılmasından elde edilen hidrokarbon fraksiyonlarından oluşur (Hernandez, 1994). Özel kaplama uygulamaları için saflaştırılmış parafin mumu kullanılabilir. Karnauba mumu: Karnauba mumu, hayat ağacının (Copernicia cerifera) yapraklarından elde edilir ve yüksek erime noktasına sahip sert bir doğal mumdur. Esnek olmayan ve kırılğan yapısı nedeniyle gıda sistemlerindeki özel uygulamalarda (erime noktası, sertlik, tokluk, parlaklık iyileştirme) diğer mumlarla birlikte kullanılır (Parish vd., 2002).

GRAS olarak balmumu ve bal arılarının ürünü olarak tanımlanan, uzun zincirli alkollerden ve asitlerin yanı sıra hidrokarbonlardan oluşmaktadırlar. Diatomeli toprak ve etken karbon ile işlenerek safsızlıklardan arındırılan balmumu, oda sıcaklığında plastik bir yapısı olup, daha düşük sıcaklıklarda duyarlı bir yapı kazanmaktadır (Tulloch, 1970).

Candelilla; bir bitkinin sülfürik asit içeren kaynar suya daldırılması, filtrelenmesi, rafine edilmesi ve ağartılmasıyla yapılır. Balmumu ile karnauba mumu arasındaki sertlik aralığında olan Candelilla, kozmetik ve sakız üretiminde yaygın olarak (orantılı olarak) kullanılır (Parish vd., 2002) ve GRAS olarak kabul edilir ve spesifik bir gıda uygulamasıdır. Balmumu Makro/Mikroemülsiyon: Karnauba mumu ve bal mumu, yüksek oranda alkol ve

eter grupları nedeniyle emülsifiye edilerek etkili bir kaplama malzemesi haline gelir. Genel olarak, mum suda dağılır ve inversiyon adı verilen bir işlemle bir makro veya mikroemülsiyon oluşturur (Wineman, 1984).

Reçine; böcek salgılarında, alkol ve alkali ortamda çözünür olan bu reçine, aleuritik asit ve sheronik asitin kompleks bir karışımından oluşur. Balmumu, kapsüllenmiş ürünlerin yüksek nem direncine ve parlaklığın artırılmasına yönelik bileşimler hazırlamak için kullanılabilir. GRAS olmadığı için sadece dolaylı gıda katkı maddesi olarak onaylanmıştır (genellikle güvenli kabul edilir ve gıdaya eklenen kimyasallar veya maddeler kullanım şartlarında uzmanlar tarafından güvenlidir) (Sward, 1972).

Glikolik asit polimeri Polietilen glikol, öncelikle aşınma direnci ile ilgili arzu edilen kaplama özelliklerine sahiptir ve bir çalışma, bunun %15 ile 40'luk konsantrasyonlarda kullanımının maya kaplaması ve canlılığı uzatmak için faydalı olduğunu açıklanmıştır (Percel, 1988).

Kapsülleme uygulamaları için yağlarda ve gliseritlerde çok çeşitli ticari olarak temin edilebilen trigliseritler kullanılır. Doğal yağlar hayvansal veya bitki kökenlidir. Yağlar, laurik asit, palmitik asit ve oleik asit grupları gibi üç temel yağ asidi grubunun bir veya daha fazla formülasyonundan oluşur. Yağ asidi karboksilik asit zincir uzunluğu, eriyik profili, doyma seviyesi, esterleşme seviyesi, saflık seviyesi ve yağ kristal yapısındaki değişiklikler, kapsüllenmiş ürünlerin performansı ve kaplamanın işlenebilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Lakkis, 2007). Kaplama malzemesi olarak kullanılan yağın erime noktası düşük olduğunda, püskürtmeli soğutma işleminde elde edilen ürün topaklanma eğilimi gösterir ve akışkanlığı düşüktür.

Laurik asit, doğada bulunan en yaygın üç doymuş yağ asidinden biridir. Diğer ikisi palmitik asit ve stearik asittir. Bu gruptaki yağ asitleri oldukça doymuş, kısa zincirli yağ asitleri (8, 10 ve 14 karbon zincir uzunlukları) bakımından zengin ve çok kararlıdır. Laurik asit (%40-50) bakımından zengin yağ; hindistancevizi ve hurma çekirdeği yağıdır (O'Brien, 2004). Oleik asit ve linoleik asit, esas olarak palmitik asit ve stearik asitten oluşan doymamış fraksiyonun çoğunu oluşturur. Bu grubun örnekleri arasında hurma çekirdeği yağı, kanola yağı ve hindistancevizi gibi yağlar bulunur.

Palmitik asit grubu, gıdalarda yaygın olarak bulunan ve hurma ve hurma çekirdeği yağında bulunan doymuş yağ asitleri grubudur. Örneğin, palm yağı %32 ile 47 palmitik asit ve %40 ile 52 oleik asit içerir. Erime hızı daha yüksek olan Perm stearin, palm yağından

daha fazla doymuş yağ asidi içerir ve oda sıcaklığında katıdır (Bailey, 1952). Palmitik asit içeriği yüksek yağlar plastisiteye, pürüzsüz bir dokuya ve kremlene özelliklerine sahiptir (O'Brien, 2004). Ek olarak, palmitik asidin stabilize edici etkisi, trigliseritlerin konumu ile ilgilidir. Triaçilgliserit molekülündeki yağ asitlerinin dağılımı, yağların polimorfik davranışlarının belirlenmesinde etkin bir rol oynar (Bailey, 1952).

Oleik / linoleik asit grubunun ticari olarak önemli yağları arasında mısır, pamuk tohumu, yer fıstığı, zeytin, ayçiçeği, aspir ve pirinç kepeği yağı bulunur. Oleik asit içeriği yüksek yağlar, kötü kolesterolü düşürme potansiyelleri ve yüksek oksidatif stabiliteleri açısından önemlidir ve değişen sertlikte yağlar oluşturmak için hidrojene edilebilirler (O'Brien, 2004). Bu gruptaki yağların çoğu kısa ve orta zincirli doymamış yağ asitlerinden oluşur. Bu yağ asitlerinin yüksek oranda hidrojene edilmiş versiyonları, partikül kaplama uygulamalarında etkilidir.

2.3.5. Yüzey Aktif Bileşenleri (Stabilizatörler)

Yüzey aktif madde seçimi ve konsantrasyonu, emülsiyonlar ve kapsüllenmiş parçacıklar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Myers, 2006). Daha yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonları, yüzey gerilimini azaltır ve homojenizasyon sırasında partikül oluşumunu destekler. Düşük kütle stabilizatörleri (lesitin, likolipitler, monogliseritler ve yağ asitleri), emülsiyon oluşumu sırasında yağ-su ara yüzü için bir kaplama malzemesi görevi görür ve arayüzey gerilimini azaltmak için serbestçe hareket eder (Altuntaş, 2016; Kralova ve Sjöblom, 2009; Wilde, 1996). Polisakkarit ve protein gruplarına ayrılan stabilizatörler, grupların bileşimini ve özelliklerini sergilemektedir. Gıda emülsiyonlarındaki stabilizatörlerin sınırlı çeşidi ve miktarı nedeniyle, stabil emülsiyonlar oluşturmak için gıda dereceleri tercih edilir. Gıda sistemlerinde yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler: Lesitin, mono ve digliseritler, polisorbatlar, esterler, zamklar ve fosfatlar. (Altuntaş, 2016).

Poligliserin polilisinolat (PGPR), stabil yağ içinde su emülsiyonları elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir lipofilik emülgatördür, Gıda ve İlaç İdaresi (FDA, 2006), Endüstriyel Konsantre Hint Yağı Yağ Asitleri ve Polimerizasyon, Gliserol ile GRAS olarak sınıflandırılır, PGPR, esterleştirme ile yapılan sentetik bir stabilizatördür (Vernier 1998). PGPR, yüksek su tutma özelliğinden dolayı gıda endüstrisinde çikolata üretmek ve çikolata ürünlerinin viskozitesini ayarlamak için lesitin ile ağırlıklı olarak kullanılmaktadır (Schantz

ve Rohm 2005; Banford vd., 1970). Ayrıca PGPR'nin S/Y/S çift emülsiyonlarının hazırlanmasında kullanılan en etkili hidrofofik emülgatör olduğu bilinmektedir (Wilson vd., 1998). Örneğin, S/Y tipi emülsiyonları stabilize etmek için kullanılan hidrofofik bir emülgatör olan poligliserol polilizinolatın (PGPR) HD değeri 2'dir. Buna karşılık, Y/S emülsiyonlarını stabilize etmek için yaygın olarak kullanılan bir polisorbitat emülgatör kullanılır ve HD değeri yaklaşık 16'dır (Appelqvist vd., 2007).

Soya fasulyesi lesitini, soya fasulyesi yağı üretiminin bir yan ürünü olan düşük moleküler ağırlıklı lesitin ve doğal fosfoliseritin bir karışımıdır (Hoeller vd., 2009; Xue ve Zhong, 2014), hidrofofikliğe sahip doğal bir stabilizatördür (Dickinson, 1993). Unlu mamüller, çikolata ve yağ gibi pek çok ürün viskozite değıştiricileri ile işlenir ve bir dispersiyon işlevi uygulayan fonksiyonel bileşikler olarak kullanılır. Düşük moleküler ağırlığı nedeniyle lesitin, emülsifikasyon işlemi sırasında damlacık yüzeyine kolayca ulaşabilir. Ayrıca jelleştirme, emülsifiye etme kapasitesi ile su ve yağ tutma kapasitesinde başarılı bir işleme kapasitesine sahiptir (Kocabıyık, 2014).

Yaygın olarak Span veya Tween olarak adlandırılan sorbitan esterleri, yağ asitlerine ek olarak sorbitol ve anhidritlerin kısmi esterlerinin karışımlarından oluşan stabilizatörlerdir. Çeşitli endüstrilerde yüzey aktif madde olarak yaygın kullanılan sorbitan esterler kimyasal (bileşim, yapı), fiziksel (hidrofilik-lipofilik denge (HD), oda sıcaklığında renk ve durum) ve fonksiyonel (kritik) olarak farklılık göstermektedir (Misel konsantrasyonu, yoğunluk, viskozite). Bazı ülkelerde, bu potansiyel olarak çevreye ve zararlı formülasyonlar gıda sistemlerinde kullanıma uygun değildir. Poligliserol esterleri ve/veya şeker esterleri gibi daha kabul edilebilir yüzey aktif maddeler tercih edilir (Kralova ve Sjöblomi, 2009; Garti ve Aserin, 1996).

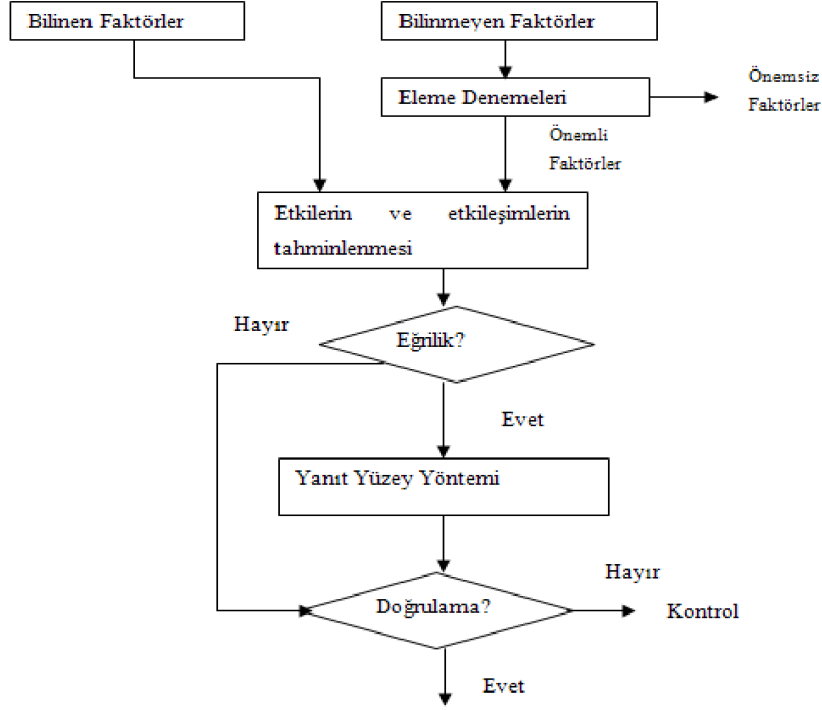
2.4.Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM)

Yanıt yüzey metodolojisi (yöntemi) (RSM), süreç parametrelerinin geliştirilmesine, iyileştirilmesine ve optimize edilmesine yardımcı olan istatistiksel ve matematiksel modelleme tekniklerinin bir kombinasyonudur. RSM uygulamaları çoklu yanıt parametrelerini belirler, bunların etkili seviyelerini belirler, deneysel tasarımları seçer, model denklemlerini tahmin eder ve doğrular, yanıt yüzeyleri oluşturur, kontur grafikleri

oluşturur ve optimal koşulları belirleyen özel bir matematiksel ve istatistiksel yöntemler bütünüdür (Maran vd., 2013).

Yalnızca bir parametrenin zamanla değiştiği ve diğer parametrelerin sabit kaldığı geleneksel optimizasyon tekniklerinin aksine, yanıt yüzeyi metodolojisi, sistemin yanıtını aynı anda etkileyen birçok değişkeni inceler. Bu nedenle, proses parametrelerindeki değişikliklere prosesin tepkisi, minimum sayıda deneme ile optimal olarak belirlenebilir. Geleneksel optimizasyon yöntemlerinin büyük maliyet ve zaman dezavantajları vardır. Geleneksel denemeler ile gerçekleştirilen çalışmalarda araştırılan değişkenler arasındaki etkileşimleri hesaba katmamakta oldukça güçtür. Bu neden ile süreci veya prosesi tam olarak açıklamak için yeterli veriyi elde etmek çok zordur (Bezerra vd., 2008; Cochran ve Cox, 1957).

Yanıt yüzey yöntemi, üç temel aşamadan oluşur: eleme denemeleri, bölge araştırması ve optimizasyon. RSM denemelerinde amaç, eleme denemeleri yoluyla daha az ve daha verimli birincil denemeler yapmaktır. Bölgesel araştırma aşamasının amacı, sistem yanıtında elde edilen sonuçların, bağımsız değişkenler ile birlikte incelenmesi sonucunda optimum noktaya yakınsayıp yakılaşmadığı analiz etmektir. Optimizasyon aşaması da optimum koşullara yakınsanması sonucu başlamaktadır (Koç ve Ertekin, 2010). RSM metodolojisini uygulamadan önce bir deneysel tasarım seçilmelidir. Bu, incelenen deney bölgesinde yapılması gereken deneyleri tanımlanmalı ve deneysel matrisler belirlenmelidir. Elde edilen değerler kümesi içerisinde kırılma veya fonksiyonun yerel maksimum/minimum değerleri tespit edilmemiş ise doğrusal modellerin tanımlanarak kullanılması daha uygundur (Hanrahan ve Lu, 2006). Elde edilen değerler kümesinde ekstremum noktaların varlığının belirlenmesi ve bu kırılmaların optimum noktayı göstermesi ile birlikte doğrusal olmayan modeller tercih edilmelidir. Doğrusal olmayan modellerin başında polinomiyal, exponensiyel veya üstel fonksiyon yaklaşımları gelmektedir. Elde edilen değerler kümesi temsil eden etkin model yaklaşımlarının tespiti ile birlikte optimum koşulların veya noktanın belirlenmesine imkan tanınmış olur (Bezerra vd., 2008; Koç ve Ertekin, 2010). Şekil 2.3'te RSM'nin akış diyagramı yer almaktadır.



Şekil 2.3. RSM akış diyagramı (Koç, 2009)

RSM çeşitli avantajları vardır. Bu avantajların başlıcaları; bağımsız değişkenlerin etkilerini birlikte araştırmak, daha az deneysel veri ile daha fazla bilgi keşfetmek ve sistemi matematiksel bir modelde tanımlayarak bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade etmektir. Bu yöntemin dezavantajı, elde edilen modeli doğrusal olmayan bir sistemi modellemek için kullanamamanızdır. Hiperbolik veya eğer şeklindeki asimetrik fonksiyonlar polinom modelleriyle modellenememesi bu dezavantajı yaratmaktadır (Myers vd, 1995). İkinci dereceden tepki yüzeyleri için üç faktörlü yüzeyler, BoxBehnken, Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) ve Doehlert tasarımı gibi deney tasarımları kullanılır.

RSM de farklı deneme dizaynları kullanılarak zaman ve işlem maliyetini azaltmak için bağımsız değişkenler incelenir. Literatürde gıda uygulamalarıyla ilgili gerçekleştirilen yanıt yüzey çalışmalarında sıklıkla CCD (Aktaş vd., 2006; Boyacı vd., 2004; Lee vd., 2006), Box-Behnken (Fan vd., 2008; Moerman vd., 2001; Ozmutlu vd., 2001; Oztop vd., 2007), iki faktöriyel (Alara vd., 2020; Prasad vd., 2012; Shafi'i vd., 2013), karışım dizaynları (Gupta ve Premavalli, 2012; Nikzade vd., 2012; Toker vd., 2013; Yoshiara vd., 2012), karışım ve proses dizaynlarının bir arada incelendiği D-optimal (Bretag vd., 2009; Frías vd., 1998; Geerkens vd., 2015) dizaynlar tercih edilmektedir.

2.5.D-Optimal Dizayn

Optimal tasarım, bilgisayar algoritmaları tarafından sağlanan bir tasarım şeklidir. Bu tür bilgisayar destekli tasarım, klasik simetrik tasarımın kullanılmadığı durumlarda tasarım olarak kullanılır. Örneğin, deneysel bölge düzenli olmadığında, klasik bir tasarım tarafından seçilen deney sayısı çok fazla olduğunda veya olağan birinci veya ikinci dereceden sapan modeller uygulanmak istediğinde bir tasarım olarak kullanılır

D-optimal dizayn, bilgisayar algoritmaları tarafından sağlanan bir deneysel deneme dizaynı olarak tanımlanabilir. Geleneksel simetrik deneme dizaynları kullanılmadığı veya tercih edilmediği durumlarda; bilgisayar destekli deneme dizaynlarına yönelim olmaktadır. Bu yönelimin başlıca sebepleri şu şekilde sıralanabilir. Deneysel bölge düzenli olmadığı durumlarda, deneme sayısının uygulanabilirliği imkansıza yakın düzeyde olduğunda veya doğrusal olmayan modeller uygulanmak istediğinde tercih edilebilmektedir (de Aguiar vd., 1995). Bu nedenlere ek olarak, karışım ve proses değişkenlerinin bir arada incelenmesi için D-optimal dizayn kullanımının uygun olmaktadır. D-optimal dizayn her bir karışım ve proses değişkenlerinin etkilerini toplu bir şekilde ele alarak birbiri içerisindeki etkileşimlerinin tespitinde büyük önem taşımaktadır (Eriksson, 2008). Karışım ve proses değişkenlerinin D-optimal dizayn deneme planına göre gerçekleştirilen gıda optimizasyon çalışmaları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. D-optimal bileşik dizayn kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmaları

Örnek	Karışım değişkenleri	Proses değişkenleri	Referans
Ekstrüde atıştırılabilirliklerin geliştirilmesi	Pirinç tanesi (%67), durum berrak unu (%8-20), kısmen yağsız fındık unu (PDHF) (%5-15) ve meyve atıkları (%3-7)	Tambur sıcaklığı (150-175°C) ve vida hızı (200-280 rpm)	(Yağcı ve Göğüş, 2009)
Natürel sızma zeytinyağının mikroenkapsülasyonu	Kaplama materyali oranı (MD (%0-100), WPI (%0-100))	Homojenizasyon hızı (10000 -20000 rpm) ve pompa hızı (%15-25)	(Koç vd., 2015)
Yenilebilir Karnauba balmumu kaplaması geliştirilmesi	Karnauba mumu (ağırlıkça %10-15), su (ağırlıkça %80-85), yüzey aktif madde (ağırlıkça %5-8)	Karıştırıcı hızı (450-1850 rpm), yüksek kesme homojenizatör (HSH) hızı (3050-8050 rpm), yüksek kesme süresi aralığı (0-55 dk), soğutma hızı (-1,0,1), ters faz ekleme hızı (3-4 L/s) ve sıcaklık (100-120 °C)	(Steyn ve Knoetze, 2016)
Greyfurt yapraklarından fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu	Etanol konsantrasyonu (%0-50), katı:sıvı oranı (50–100 g L ⁻¹)	Ekstraksiyon sıcaklığı (25-50 °C), ekstraksiyon süresi (15-60 dk) ve ultrasesin kalorimetrik enerji yoğunluğu (0,25-0,50 kW L ⁻¹),	(Ciğeroğlu vd., 2018)
Transglutaminaz enziminin mikroenkapsülasyonu	Kaplama materyali oranı (mannitol (%0-100), arap gamı (%0-100) ve kazein (%0-100))	Homojenizasyon süreleri (1-5 dk) ve homojenizasyon hızları (11200-20000 rpm)	(İsleroglu vd., 2019)
Nanolipozomlar ile C vitamini kapsülasyonu	Süt fosfolipitleri (%50-100), kolesterol (%0-50) ve fitosteroller (Campesterol) tozunun (%0-50) karışım oranları	Sonikasyon süresi (20, 25, 30, 35 ve 40 dk)	(Amiri vd., 2019)

2.6.Optimizasyon

Optimizasyon, sistemin faydalarını en üst düzeye çıkarmak için bir sistemin, sürecin veya ürünün performansının iyileştirilmesi anlamına gelir (Bezerra vd., 2008). Zaman ve maliyeti artırmadan sistem performansını ve süreç verimliliğini artırmak için kullanılan endüstriyel açıdan önemli bir tekniktir. Optimizasyonun temel amacı, belirlenen hedef kriterler neticesinde sisteme optimal ve uygun yanıtı sağlayan bağımsız değişken ve koşulların belirlenmesidir (Baş ve Boyacı, 2007; Yolmeh ve Jafari, 2017). Optimizasyon, bağımsız değişkenlerin etkileşimi ve bu bağımsız değişkenlerin hedef veya hedefler üzerindeki yaratmış olduğu etki veya etkiler dikkate alınarak gerçekleştirilen bir uygulamadır (Koç, 2008).

Optimizasyonun başlıca avantajları, sürecin daha kısa sürede tamamlanmasını sağlamak, enerji tasarrufu sağlayarak sürecin mali yükünü azaltmak, istenilen kalitede ürün, ekipman veya prosesi elde etmek, kısa zaman içerisinde ihtiyaç duyulan doğru bilgiyi elde etmek ve performansı yüksek etkili çalışma ortamının sağlanmasıdır (Koç, 2008).

Tüm parametreleri sabit tutarak ve tek bir parametre değişikliğinin yanıt üzerindeki etkisini inceleyerek bir optimizasyon gerçekleştirirseniz, değişkenler arasındaki etkileşimi ve tüm parametrelerin süreç üzerindeki genel etkisi göz ardı edilmiş olmaktadır. Ayrıca çok sayıda deneme, zaman kaybına ve çalışma maliyetinin artmasına sebebiyet vermektedir. Bu problemleri çözmek için istatistiksel teknikler (RSM gibi) kullanılarak optimizasyon çalışmaları yürütülmektedir. Bu optimizasyon çalışmaları ile birlikte, bağımsız değişkenler arasındaki birbiri üzerine yaratmış oldukları etkiler tanımlanabilmekte, sistem matematiksel olarak modellenebilmekte, deney sayısı azaltılabilmekte, zaman kaybindan ve fazla maliyetten kaçınılabilmektedir (Baş ve Boyacı, 2007; Yolmeh ve Jafari, 2017).

Proses optimizasyonu, sistem performansını ve ürün kalite standartlarını etkileyen, bazıları maksimum düzeyde, bazıları minimum düzeyde ve bazıları istenen düzeyde olmak üzere birçok cevap ile aynı anda çalışmasına imkan sağlamaktadır. Bu durumda, bir yanıtın modellenin oluşturulması ile diğer yanıt da istenmeyen bir sonuç meydana gelebilir. Optimizasyon çalışmasında en uygun çözüme ulaşmak için sistemdeki tüm önemli cevaplar bir arada düşünüldüğünde optimizasyon süreci daha kompleks hale gelmektedir. Bu sorunu çözmek için çeşitli yaklaşımlar vardır. Bu yaklaşımlardan bazıları şunlardır: izohip eğrilerini çizerek yanıtları üst üste bindirilmesi temeline dayanan superimposing ve desirability fonksiyonu yaklaşımıdır.

2.7. Propolis Enkapsülasyonu ile Yapılan İlgili Çalışmalar

Propolis, lipidlerin oksidasyonunu geciktirmesi, gıdaların raf ömrünü ve fonksiyonelliğini iyileştirmesi ve ekonomik olması gibi birçok avantajı olduğu için sprey kurutma ile kapsüllenebilir (Baysan ve ark., 2019). Biyoaktif bileşikler, hidrofobiklikleri nedeniyle genellikle çok düşük çözünürlük ve biyoyararlanım sergilediklerinden, sprey kurutma ile kurutulan tozlar, flavonoid bileşiklerin çözünürlüğünü ve emilimini artırır ve biyoaktif bileşiklerin ısı etkidenden kaynaklı olarak kalite kayıplarını önlemektedir. Aşağıda literatürdeki bazı propolis üzerine gerçekleştirilen çalışmalar yer almaktadır.

Bruschi vd. (2003), propolis ekstrat çözeltisi (PES) içeren jelatin içeren emülsiyonlar, sprey kurutma tekniği ile kapsüllenmiştir. Jelatinin mannitole oranı, püskürtmeli kurutma için çalışma koşulları optimize edilerek incelenmiştir. Mannitol kullanıldığında düzenli partikül morfolojisi elde edildi, ancak mannitol yokluğunda önemli sayıda kümelenmiş partikül olduğu gözlemlenmiştir. Partiküllerin ortalama çapı mannitol olmadan 2,70 µm ve mannitol ile 2,50 µm'dir. Propolis partiküllerin yapısında tutma etkinliği mannitolsüz %41 iken, mannitollü %39 olarak belirlemişlerdir. Ek olarak, sprey kurutma yöntemi ile enkapsülasyonu gerçekleştirilen propolisin *Staphylococcus aureus*'a karşı aktivitesini korumuştur.

Marquele vd. (2006), propolis ekstraktları püskürtmeli kurutma yöntemi ile kapsüllenmişlerdir. Farklı giriş sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerde toplam fenolik madde degradasyonunun %45, ile 54,9 arasında ve flavonoid degradasyonunun ise %30,6 ile %40,8 arasında değişim gösterdiği belirtilmiştir. Souza vd. (2007) ise propolis spray kurutma yöntemi ile kapsüllenmiş ve elde edilen partiküllerin propolis ekstraktlarının antioksidan aktivite (DPPH) değerlerinin paralellik gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu çalışmada toz örneklerin depolama sırasındaki fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine inceleme gerçekleştirilmemiştir.

Literatürde propolis koaservasyon yöntemi ile enkapsüle edilmiştir (Nori vd., 2011). Bu çalışmada, koaservasyon işleminin parametrelerinden biri olan pH'ın etkisini araştırmak için kaplama materyali olarak soya proteini ve pektin kullanılmıştır. Koaservasyon işleminden sonra elde edilen numuneler liyofilizasyon ile toz haline getirilmiştir ve elde edilen toz örneğinin enkapsülasyon etkinliği değerlerinin %66 ile %72 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Literatürde enkapsüle propolisin depolama stabilitesi üzerine az sayıda çalışma mevcuttur. Silva vd. (2013)'nin yapmış oldukları çalışmada püskürtmeli kurutma yöntemi ile belirli sıcaklık (10-25°C) ve relatif rutubet altında (%84-91); OSA (octenyl succinic anhydride) ve gam arabik kaplama materyalleri kullanılarak, farklı propolis ve kaplama materyali oranlarında elde edilmiş mikropartiküllerin toplam fenolik madde kompozisyonundaki ve renk değişimlerine bağlı nem miktarındaki farklılıkları (her 30 günde bir/6 ay) incelenmiştir. Propolisin enkapsüle edildiği Nori vd. (2011)'nin yapmış oldukları bir diğer çalışma da depolama süresince (3 ay), 10 ve 25°C sıcaklıklarda, oksijen ve ışık yokluğunda enkapsüle propolis içerisindeki fenolik madde kompozisyonu ve toplam flavonoidlerin stabilitesi incelenmiştir. Sıcaklığının kapsüllenen propolis stabilitesinde önemli bir etkisinin olmadığı bilgisine ulaşılmıştır.

Spinelli vd., (2015), balık ununun antioksidan özelliğini iyileştirmek amacı ile enkapsüle propolisden yararlanmıştır. Etanol ile ekstre edilen propolis, püskürtmeli kurutma (giriş sıcaklığı 120°C, çıkış sıcaklığı 88 ±2°C, aspirasyon oranı %100 ve pompa akış hızı %25) yöntemi ile kapsüllenmiştir. Gerçekleştirilen çalışma detaylı olarak incelendiğinde hava çıkış sıcaklıklarının oldukça yüksek olduğu görülmekte ve yaş termometre sıcaklığının üstünde bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu durum son ürün de kalite kaybına yol açmış olabilmektedir.

Busch vd., (2017) püskürtmeli kurutma işlemi ile propolis enkapsülasyonunun stabilizasyonu ve karakterize etmek için yapılan bir çalışmada, kaplama malzemesi bir kurutma sistemi değişkeni olarak tanımlanmıştır. Etanol ile özütlenmiş edilmiş propolis örnekleri üç farklı kaplama malzemesi (maltodekstrin, vinil gam ve arabik gam) ile kapsüllenmiştir. Bu çalışmada fenolik malzemenin genel kapsülleme verimliliğini belirlemek için giriş ve çıkış sıcaklıkları olarak sırasıyla 120°C ve 74°C kullanılmıştır. Enkapsülasyon etkinliği değerleri toplam fenolik madde üzerinden belirlenmiştir. Reis vd., (2017) etanol ile ekstrakte edilen propolis sprey kurutucuda sabit koşulda (hava giriş ve çıkış sıcaklıkları sırasıyla 150°C ve 100°C) enkapsülasyon işlemi gerçekleştirmiştir ve toplam fenol miktarı üstünden hesaplanan enkapsülasyon etkinliği değerleri %76.86'dır. Silva vd., (2011) etanol yardımı ile ekstrakte edilen propolis sabit püskürtmeli kurutma işlem koşullarında (hava giriş ve çıkış sıcaklıkları sırasıyla 120°C ve 91°C) iki farklı kaplama materyali ile enkapsüle edilmiştir. Bu kaplama materyalleri nişasta bazlı oktenil süksinik anhidrit (OSA) ve gam arabikdir. Bu kaplama malzemelerinin sayesinde son ürünün depolama sürecinde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimi ile enkapsülasyon

verimliliğinin değişimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda gam arabik ile enkapsüle edilmiş örneklerin, toplam fenolikler üzerinden hesaplanan enkapsülasyon verimliliği değerlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Spinelli vd., (2015), balık ununun antioksidan özelliğini iyileştirmek amacı ile enkapsüle propolisden yararlanmıştır. Etanol ile ekstre edilen propolis, püskürtmeli kurutma (giriş sıcaklığı 120°C, çıkış sıcaklığı 88 ±2°C, aspirasyon oranı %100 ve pompa akış hızı %25) yöntemi ile kapsüllenmiştir. Gerçekleştirilen çalışma detaylı olarak incelendiğinde hava çıkış sıcaklıklarının oldukça yüksek olduğu görülmekte ve yaş termometre sıcaklığının üstünde bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu durum son ürün de kalite kaybına yol açmış olabilmektedir.

Nascimento vd. (2019) sprey kurutma yöntemi ile kırmızı propolis ekstraktını (RPE) enkapsüle ederek modifiye salınlı kapsüller oluşturma hedefiyle çalışmaları sürdürmüşlerdir. RPE ile biyopolimer çözeltisi emülsiyon oluşturularak ve sprey kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. RPE örnekleri SEM analizi sonucunda, parçacık boyutları 2,5 ile 35 µm arasında değişim göstermektedir. Örneklerin morfolojisinin küresel olduğu belirtilmiştir. Isı uygulamasından kaynaklanan termoksidatif bozulmaların enkapsülasyon işlemi ile azaltıldığı vurgulanmıştır. Ayrıca, RPE örneklerinin antioksidan aktivite değerlerini yüksek oranda (%90,6) korudukları tespit etmişlerdir.

Šturm vd. (2019), püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsülasyon yöntemlerini kullanarak fenolik madde içeriğinin korunduğu, suda dağılma kabiliyeti olan, alkol içermeyen propolis elde etmeyi hedeflemişlerdir. Bu çalışmada, farklı kaplama materyalleri ile santrifüjleme koşulları ele alınmıştır. Bu çalışma sonucunda, dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi, püskürtmeli kurutma işlemine alternatif olarak gösterilmiştir.

Jansen-Alves vd. (2019b), propolis ekstraktı (PE) ile kaplama materyeli olarak bezelye proteini (CPP) farklı oranlarda püskürtmeli kurutma yöntemi ile toz ürünler elde edilmiştir. Toz ürünlerin antioksidan miktarları ve antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. En yüksek antioksidan miktarı ile antimikrobiyal aktivite değerlerine ulaşılan denemenin %5 PE (w/v) ve %2 CPP (w/v) olduğu belirlenmiştir. CPP değerinin en yüksek oranda kullanımının olduğu denemelerde ise püskürtmeli kurutmanın atomizasyon aşamasında fenolik maddelerde kayıplara sebebiyet verdiğini belirtmişlerdir.

Jansen-Alves vd. (2019a), yine propolis ekstraktı (PE) ile farklı konsantrasyonlarda bezelye proteini (CPP) kullanarak toz partiküller elde etmişlerdir. Bu ürünlerde fiziksel, morfolojik ve stabilite özelliklerini karşılaştırmışlardır. Toz ürünlerin herbirinin PE'ye göre

daha iyi korunduğu ve enkapsülasyon işleminin önemi açıklanmıştır. Ayrıca, en yüksek kapsülleme verimliliğine sahip mikropartiküller model gıda olarak belirlenen kek içerisine ilave edilerek keklerin fiziksel özellikleri, fenolik bileşik içeriği, antioksidan aktivitesi ve duyu özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Toz ürünlerin eklendiği keklerin ilave edilmeksizin yapılan kekler ile benzer özellikler (renk, tat, lezzet ve doku) taşıdıkları tespit edilmiştir.

Pratami vd., (2019), Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis enkapsüle edilmiş ve toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitenin korunması hedeflenmiştir. Farklı kaplama materyallerinin denendiği çalışmada maltodekstrin ve gam arabik kullanılmıştır. Her iki kaplama materyali için de fenolik madde ve antioksidan aktivite değerlerinin korunduğu bulgulanmıştır. Enkapsülasyon işleminin son ürünün fiziksel özelliklerinin yanı sıra çözünürlük indekslerinin de iyileşme gösterdiği belirlenmiştir. SEM sonuçlarında ise toz ürün boyutlarının 0,8-4 µm aralığında olduğu ve öotfolojisinin küresel olduğu belirlenmiştir. Keskin vd. (2019) etanol ile ekstrakte edilen propolisin sodyum aljinat ile kullanımı sonucunda kapsüller elde etmişlerdir. Bu üretimler sabit koşullarda gerçekleştirilmiştir. SEM analiz sonucu kapsüllerin küresel formda olduğunu ve büyüklüklerinin 500-800 µm arasında olduğu bulunmuştur. Ayrıca, bu çalışmada mide ve bağırsak sistemlerindeki kapsüllerin salınım özellikleri simülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda, propolis-aljinat partiküllerinin PH 7,40 da tamamen etkilerinin kalmadığını belirlemişlerdir (Keskin vd., 2019).

Baysan vd. (2019), püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle propolis tozları farklı homojenizasyon hızı (10000-15000 rpm), giriş (150-180°C) ve çıkış sıcaklığı (65-85°C) koşullarında elde edilmiştir. Bu değişkenlerin toz partiküllerin fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda enkapsülasyon işleminin gerekliliği vurgulanarak, propolisde gıda ürünleinde kullanıma uygun fizikokimyasal özelliklere sahip toz ürün elde etmek amacı ile optimizasyon çalışmasının gerekliliği belirtilmiştir.

Literatür taraması sonucunda;

- Dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolisin mikroenkapsülasyonu üzerine çalışma olmadığı tespit edilmiştir.
- Literatürde kaplama materyalleri oranı ve dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile enkapsülasyon işlemlerine özgü proses değişkenlerinin optimizasyonuna yönelik bir çalışma mevcut değildir.

- Enkapsüle propolisin depolama stabilitesi üzerine kısıtlı sayıda çalışma mevcuttur.
- Enkapsüle propolisin model gıda sistemlerinde kullanılabilirliği ilk defa bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir.
- Önemli antioksidan kaynağı biyolojik materyal olan propolisin probiyotikler karşısındaki antibakteriyel özelliğinin enkapsülasyon işlemi ile değişimi incelenen ilk çalışma olma özelliğine sahiptir.
- Propolisin koruyucu etkisinin enkapsülasyon işlemindeki farklılıklar ile birlikte oksidasyon mekanizması üzerine etkisinin belirlenmesi üzerine de çalışmanın olmadığı belirlenmiştir.

Bu maddeler doğrultusunda her bir enkapsülasyon yöntemine özgü olacak şekilde optimum işlem koşullarında ve en uygun kaplama materyalleri kullanılarak üretilen propolis mikropartiküllerinde acı (bitter) ve hoş olmayan tadının maskelenerek, propolisin sahip olduğu fenolik bileşenlerin degradasyonunun önlenerek; propolisin bağırsaklardaki emiliminin artırılması ve elde edilen partiküllerin yüksek stabiliteye sahip olması amaçlanmaktadır.

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışma kapsamında suda çözünür formda ve %15 saflıkta propolis BEEO/bioactive (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Denemeler öncesinde temin edilen propolis, buzdolabı (+4°C) sıcaklığında ve ışık geçirmeyen bir ortamda muhafaza edilmiştir.

Propolisin enkapsülasyonunda kaplama materyali olarak protein bazlı peynir altı suyu protein izolatu (WPI) (Hardline, Türkiye), jelatin (JE), Na-Kazeinat (KA) ve karbonhidrat bazlı maltodekstrin (12 DE) (MD), laktoz (LA), Gum Arabik (GA) (Smart Kimya, Türkiye), emülsiyon stabilizatörü olarak ise poligliserol polirisinolat (PGPR) (Aspek Kimya, Turkey) ve Tween 20 (TW20) kullanılmıştır. Püskürtmeli soğutma işlemine lipit esaslı kaplama materyali olarak hidrojene palm yağı (FELDA IFFCO Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş., Türkiye) kullanılmıştır. Ayrıca, çift katmanlı emülsiyon oluşturmak için kullanılacak olan ayçiçek yağı da yerel bir firmadan (Orkide, Türkiye) temin edilmiştir. Ambalaj materyali olarak alüminyum kaplı polietilen (ALPE) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Emülsiyonun Hazırlanması ve Emülsiyon Özelliklerini Belirlenmesi

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemleri için emülsiyon hazırlama aşamasında propolis, %1 emülsiyon stabilizatörü (Tween 20 ve poligliserol polirisinolat) içeren ayçiçek yağı içerisine damla damla olacak şekilde ilave edilmiş ve klasik homojenizatörde (IKA T25 Ultra turrax, Germany) 4000 dev/dak'da 1 dakika süresince oda sıcaklığında karıştırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen yağlı propolis karışımı %30 w/w protein içeren sulu çözelti (peynir altı suyu protein izolatu, jelatin veya Na-Kazeinat çözeltileri) içerisine yine damla damla olacak şekilde ilave edilmiş ve klasik homojenizatörde 10000 dev/dak'da 5 dakika süresince oda sıcaklığında karıştırma işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan karışım son olarak %25 w/w karbonhidrat içeren sulu çözelti

(maltodekstrin, laktoz veya gam arabik çözeltileri) ile klasik homojenizatörde 12500 dev/dak'da 5 dakika süresince oda sıcaklığında homojenize edilerek çift katmanlı propolis emülsiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan emülsiyonlarda kullanılan kaplama materyali ve stabilizatör çeşidi Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının üretiminde kullanılan emülsiyonların içerdikleri kaplama materyalleri ve stabilizatörler

Örnek	Kısaltma*	Karbonhidrat	Protein	Stabilizatör
1	MD+WPI+TW20	Maltodekstrin	Peynir altı suyu protein izolatu	Tween 20
2	MD+WPI+PGPR	Maltodekstrin	Peynir altı suyu protein izolatu	Poligliserol polirisinoleat
3	LA+WPI+TW20	Laktoz	Peynir altı suyu protein izolatu	Tween 20
4	LA+WPI+PGPR	Laktoz	Peynir altı suyu protein izolatu	Poligliserol polirisinoleat
5	MD+JE+TW20	Maltodekstrin	Jelatin	Tween 20
6	MD+JE+PGPR	Maltodekstrin	Jelatin	Poligliserol polirisinoleat
7	LA+JE+TW20	Laktoz	Jelatin	Tween 20
8	LA+JE+PGPR	Laktoz	Jelatin	Poligliserol polirisinoleat
9	MA+KA+TW20	Maltodekstrin	Na-Kazeinat	Tween 20
10	LA+KA+TW20	Laktoz	Na-Kazeinat	Tween 20
11	MD+KA+PGPR	Maltodekstrin	Na-Kazeinat	Poligliserol polirisinoleat
12	LA+KA+PGPR	Laktoz	Na-Kazeinat	Poligliserol polirisinoleat
13	GA+WPI+TW20	Gam arabik	Peynir altı suyu protein izolatu	Tween 20
14	GA+WPI+PGPR	Gam arabik	Peynir altı suyu protein izolatu	Poligliserol polirisinoleat
15	GA+KA+TW20	Gam arabik	Na-Kazeinat	Tween 20
16	GA+KA+PGPR	Gam arabik	Na-Kazeinat	Poligliserol polirisinoleat

*MD: Maltodekstrin, LA: Laktoz, GA: Gam arabik, WPI: Peynir altı suyu protein izolatu, J: Jelatin, KA: Na-Kazeinat, TW20: Tween 20, PGPR: Poligliserol polirisinoleat

Püskürtmeli soğutma işlemine lipit esaslı kaplama materyali olarak yüksek erime noktasına sahip palm yağı (palm yağı I, 62-66°C erime sıcaklığına sahip) ve düşük erime noktasına sahip palm yağı (palm yağı II, 42-46°C erime sıcaklığına sahip) kullanılmıştır. Püskürtmeli soğutma yönteminde hazırlanan emülsiyonlarda kullanılan kaplama materyali ve stabilizatör çeşidi Çizelge 3.2'de sunulmuştur. Palm yağı karışımlarının erime sıcaklığı DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ile belirlenmiştir. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi için emülsiyon hazırlama aşamasında propolis %1 stabilizatör (Tween 20 ve poligliserol polirisinolat) içeren hidrojenize olmayan palm yağı II içerisine damla damla olacak şekilde ilave edilerek ve klasik homojenizatörde 10000 dev/dak'da 3 dakika süresince 45-50°C sıcaklığında karıştırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen yağlı propolis karışımı %20 w/w protein içeren sulu çözelti (peynir altı suyu protein izolatu, Na-

kazeinat ve jelatin çözeltileri) içerisine yine damla damla olacak şekilde ilave edilmiş ve klasik homojenizatörde 10000 dev/dak'da 5 dakika süresince 45-50 °C sıcaklıkta karıştırma işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan karışım (propolis+hidrojenize olmayan palm yağı II+protein+stabilizatör+su), 65°C su banyosu içerisinde akışkan yapıdaki palm yağı ve stabilizatör karışımına (2:1 palm yağı I:palm yağı II ve stabilizatör) ilave edildikten sonra ve 5 dakika süresince daha 12500 dev/dak'da homojenize edilmiştir. Böylece yağ içerisinde propolis emülsiyonu hazırlanmış olacaktır. Elde edilecek olan emülsiyon %4 propolis, %1,25 protein, %5 su, %0,9 stabilizatör ve %88,9 palm yağı karışımından oluşacaktır. Propolisin oranı yukarıda belirtildiği gibi günlük alım limiti dikkate alınarak öngörülmüştür.

Çizelge 3.2. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının üretiminde kullanılan emülsiyonların içerdikleri kaplama materyalleri ve stabilizatörler

Örnek	Kısaltma*	Protein	Stabilizatör
1	WPI+PGPR	Peynir altı suyu protein izolatu	Poligliserol polirisinoleat
2	JE+PGPR	Jelatin	Poligliserol polirisinoleat
3	KA+PGPR	Na-Kazeinat	Poligliserol polirisinoleat
4	WPI+TW20	Peynir altı suyu protein izolatu	Tween 20
5	KA+TW20	Na-Kazeinat	Tween 20
6	JE+TW20	Jelatin	Tween 20

Propolis ve kaplama materyallerinin karışımından elde edilen emülsiyonların reolojik özellikleri ve emülsiyon stabilite (santrifüj stabilitesi ve kinetik stabilite) incelenmiştir. Ayrıca, emülsiyonların ışık mikroskobu altında damlacık görüntüleri ve zeta potansiyelleri incelenmiş olup, emülsiyonların damlacık boyutları da belirlenmiştir.

3.2.2. Dondurarak Kurutma İşlemi için Kaplama Materyali ve Stabilizatör seçimi

Proje kapsamında satın alınan dondurarak kurutma cihazı ile enkapsüle propolis tozu (EPT) üretimi için uygun kaplama materyali ve stabilizatör seçimi aşamasında Çizelge 3.1'de verilen kaplama materyalleri ve stabilizatör kombinasyonları kullanılarak emülsiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu emülsiyonlar 0,75 cm kalınlıkta petrilere yayılmış ve 48 saat -25°C'de bekletilmiştir. Petri kaplarındaki donmuş örnekler proje

kapsamında satın alınan laboratuvar tipi dondurarak kurutucuda (liyofilizatör) sabit kurutma koşullarında (kondenser sıcaklığı -50°C, 10°C plaka sıcaklığında, 20 mbar mutlak basınç, 0,75 cm ürün kalınlığı) 48 saat dondurarak kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozlarına da püskürtmeli kurutma işlemi için kaplama materyali ve stabilizatör seçimi aşamasında verilen analizler yapılmıştır.

3.2.3. Püskürtmeli Soğutma İşlemi için Kaplama Materyali ve Stabilizatör seçimi

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyon denemelerinde ise protein ve yağ bazlı kaplama materyalleri ile bir stabilizatörün birlikte kullanılması gerekmektedir. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyon aşamasında yöntemin farklılığından dolayı protein bazlı peynir altı suyu protein izolatu, Na-kazeinat ve jelatin; yağ bazlı kaplama materyali olarak palm yağı karışımı (palm yağı I ve palm yağı II), ve emülsiyon stabilizatörü olarak Tween 20 ve poligliserol polirisinolat kombinasyonları denenmiştir. Enkapsülasyon işleminde kaplama materyalleri olarak bir adet protein ve bir adet emülsiyon stabilizatörü seçileceğinden dolayı Çizelge 3.4'te verilen deneme planı üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu gerçekleştirilen kombinasyon denemeleri sonucunda en yüksek propolis enkapsülasyon etkinliğini sağlayan protein ve stabilizatör kombinasyonu seçilecektir. Püskürtmeli soğutma haznesine beslenen havanın sıcaklığı, yapılan ön denemeler sonucunda 10°C olarak belirlenmiş ve tüm işlemlerde sabit tutulmuştur. Hazırlanan denemeler, 65°C sıcaklıktaki besleme ünitesine aktararak, sabit 1,5 L/sa hava akış hızında, 65°C sıcakta sabit tutulmuş nozulla (0,7 mm çaplı) beslenmiştir.

3.2.4. Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Propolis Enkapsülasyonu

Dondurarak kurutma işlemi için kaplama materyali ve stabilizatör seçimi aşamasına kaplama materyali olarak maltodekstrin ve peynir altı suyu protein izolatu; stabilizatör olarak PGPR seçilmiştir (detayları aşağıda sonuç kısmında verilmiştir). Kaplama materyallerinin tipinin önemi kadar kaplama materyallerinin karışım oranları da önemli olduğundan dolayı en uygun kaplama materyalleri oranları (karbonhidrat (%0-50), protein (%50-100)), emülsiyon hazırlama işleminde (detayları yukarıda belirtildiği şekilde) uygulanan

homojenizasyon hızı (10000-15000 dev/dak) ve ürün kalınlığı (0,25–0,75 cm) dondurarak kurutma yöntemi için bağımsız karışım ve proses değişkenleri olarak belirlenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işleminde kaplama materyalleri oranlarının sınır koşulları belirlenirken, proteinin kullanılmaması durumunda emülsiyon yapısı oluşturulamayacağı için protein oranı minimum %50 olacak şekilde ayarlanmıştır. Her işlem basamağında ilk olarak Çizelge 3.3'te verilen D-optimal birleşik dizayn deneme planına göre belirlenen oranlarda hazırlanan emülsiyonlar, petri kaplarına yine D-optimal birleşik dizayn deneme planına göre belirlenen kalınlıkta yayılarak -25°C'de 48 saat süresince bekletilerek dondurulmuştur. Petri kaplarındaki donmuş örnekler proje kapsamında satın alınan laboratuvar tipi dondurarak kurutucuda (liyofilizatör) 10°C plaka sıcaklığı, 20 mbar mutlak basınç altında 48 saat kurutulmuştur.

Çizelge 3.3. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu optimizasyon deneme planı

Deneme No	MD (%)	WPI (%)	Homojenizasyon Hızı (dev/dak)	Kalınlık (cm)
1	0 (-1)	75 (0)	10000 (-1)	0,75 (+1)
2	50 (+1)	100 (+1)	10000 (-1)	0,75 (+1)
3	0 (-1)	50 (-1)	10000 (-1)	0,25 (-1)
4	50 (+1)	100 (+1)	10000 (-1)	0,25 (-1)
5	25 (0)	50 (-1)	15000 (+1)	0,25 (-1)
6	25 (0)	100 (+1)	15000 (+1)	0,75 (+1)
7	25 (0)	50 (-1)	15000 (+1)	0,75 (+1)
8	50 (+1)	75 (0)	10000 (-1)	0,25 (-1)
9	0 (-1)	75 (0)	15000 (+1)	0,25 (-1)
10	25 (0)	75 (0)	15000 (+1)	0,75 (+1)
11	0 (-1)	50 (-1)	10000 (-1)	0,75 (+1)
12	50 (+1)	100 (+1)	15000 (+1)	0,25 (-1)
13	25 (0)	75 (0)	12500 (0)	0,25 (-1)
14	0 (-1)	100 (+1)	12500 (0)	0,25 (-1)
15	50 (+1)	50 (-1)	12500 (0)	0,25 (-1)
16	25 (0)	75 (0)	12500 (0)	0,50 (0)
17	0 (-1)	100 (+1)	10000 (-1)	0,50 (0)
18	50 (+1)	50 (-1)	15000 (+1)	0,50 (0)
19	12,5 (-0,5)	87,5 (+0,5)	15000 (+1)	0,50 (0)
20	12,5 (-0,5)	87,5 (+0,5)	12500 (0)	0,75 (+1)
21	37,5 (+0,5)	62,5 (-0,5)	10000 (-1)	0,50 (0)
22	50 (+1)	50 (-1)	12500 (0)	0,75 (+1)
23	12,5 (-0,5)	87,5 (+0,5)	11250 (-0,5)	0,375 (-0,5)
24	25 (0)	75 (0)	12500 (0)	0,50 (0)
25	25 (0)	75 (0)	12500 (0)	0,50 (0)
26	25 (0)	75 (0)	12500 (0)	0,50 (0)
27	25 (0)	75 (0)	12500 (0)	0,50 (0)
28	25 (0)	75 (0)	12500 (0)	0,50 (0)
29	0 (-1)	100 (+1)	10000 (-1)	0,75 (+1)
30	0 (-1)	100 (+1)	15000 (+1)	0,25 (-1)
31	0 (-1)	100 (+1)	15000 (+1)	0,75 (+1)
32	0 (-1)	100 (+1)	10000 (-1)	0,25 (-1)
33	50 (+1)	50 (-1)	15000 (+1)	0,50 (0)

3.2.5. Püskürtmeli Soğutma Yöntemi ile Propolis Enkapsülasyonu

Püskürtmeli soğutma işlemi için kaplama materyali ve stabilizatör seçimi aşamasına kaplama materyali olarak peynir altı suyu protein izolatı; stabilizatör olarak PGPR seçilmiştir (detayları aşağıda sonuç kısmında verilmiştir). Propolisin enkapsülasyonu aşamasında, emülsiyon hazırlama işleminde uygulanan homojenizasyon hızı (10000-15000 dev/dak), havanın giriş sıcaklığı (10-20 °C) ve palm yağı I (%50-100) ve palm yağı II (%0-50) karışım oranları bağımsız proses ve karışım değişkenleri olarak seçilmiştir. Püskürtmeli soğutma işlemi sonrası propolis mikropartiküllerinin katılaşmasında sorun olmaması için Palm yağı I'in minimum oranı karışım içerisinde %50 olarak seçilmiştir. Propolisin püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyonuna özgü D-optimal dizayn karışım deneme planı için değişkenler ve seviyeleri Çizelge 3.4'te sunulmuştur. Belirlenen deneme planına göre propolisin püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyonu işlemi için 33 deneme gerçekleştirilmiştir. Propolisin enkapsülasyon etkinliği, ürün verimi, in vitro analizlerde ağız ortamında açılım yüzdesi, antioksidan miktarı oranı sistemin yanıtları olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.4. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu optimizasyon deneme planı

Deneme No	Palm I (%)	Palm II (%)	Homojenizasyon Hızı (dev/dak)	Hava Giriş Sıcaklığı (°C)
1	100 (+1)	0 (-1)	10000 (-1)	20 (+1)
2	100 (+1)	0 (-1)	15000 (+1)	20 (+1)
3	100 (+1)	0 (-1)	10000 (-1)	10 (-1)
4	100 (+1)	0 (-1)	15000 (+1)	10 (-1)
5	50 (-1)	50 (+1)	10000 (-1)	10 (-1)
6	75 (0)	25 (0)	10000 (-1)	10 (-1)
7	50 (-1)	50 (+1)	15000 (+1)	10 (-1)
8	50 (-1)	50 (+1)	15000 (+1)	20 (+1)
9	75 (0)	25 (0)	15000 (+1)	10 (-1)
10	50 (-1)	50 (+1)	10000 (-1)	20 (+1)
11	75 (0)	25 (0)	10000 (-1)	20 (+1)
12	75 (0)	25 (0)	15000 (+1)	20 (+1)
13	50 (-1)	50 (+1)	12500 (0)	15 (0)
14	75 (0)	25 (0)	12500 (0)	15 (0)
15	100 (+1)	0 (-1)	12500 (0)	15 (0)
16	75 (0)	25 (0)	10000 (-1)	15 (0)
17	100 (+1)	0 (-1)	10000 (-1)	15 (0)
18	50 (-1)	50 (+1)	15000 (+1)	15 (0)
19	87,5 (+0,5)	12,5 (-0,5)	12500 (0)	10 (-1)
20	87,5 (+0,5)	12,5 (-0,5)	15000 (+1)	15 (0)
21	87,5 (+0,5)	12,5 (-0,5)	12500 (0)	20 (+1)
22	50 (-1)	50 (+1)	12500 (0)	10 (-1)
23	50 (-1)	50 (+1)	12500 (0)	20 (+1)
24	75 (0)	25 (0)	12500 (0)	15 (0)
25	75 (0)	25 (0)	12500 (0)	15 (0)
26	75 (0)	25 (0)	12500 (0)	15 (0)
27	75 (0)	25 (0)	12500 (0)	15 (0)
28	75 (0)	25 (0)	12500 (0)	15 (0)
29	100 (+1)	0 (-1)	15000 (+1)	20 (+1)
30	100 (+1)	0 (-1)	15000 (+1)	10 (-1)
31	100 (+1)	0 (-1)	10000 (-1)	20 (+1)
32	100 (+1)	0 (-1)	10000 (-1)	10 (-1)
33	50 (-1)	50 (+1)	10000 (-1)	20 (+1)

Ayrıca, farklı işlem koşullarında elde edilen enkapsüle örneklerde yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, akabilirlik, partikül yoğunluğu, parçacık boyut ve boyut dağılımı, partikül

morfolojisi, erime sıcaklığı, nem içeriği, su aktivitesi, ürün verimi, fenolik madde profili, toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivite, mikroenkapsülasyon etkinliği, mikroenkapsülasyon verimi ve acı (bitter) tat duyusal değerlendirme analizleri uygulanmıştır.

3.2.6. Depolama Denemeleri

Püskürtmeli kurutma, püskürtmeli soğutma ve dondurarak kurutma yöntemleri için belirlenen optimum işlem koşullarında üretilmiş enkapsüle propolis mikropartikülleri, buzdolabı koşullarında 4°C'ta ve 25°C'ta %50 RH'ya sahip ortamda 3 ay (90 gün) süre ile alüminyum kaplı polietilen (ALPE) ambalaj materyali kullanılarak depolama denemeleri gerçekleştirilmiştir. İlk 28 günlük depolama süresince enkapsüle propolis tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 7 günlük periyotlarda izlenirken, 28.gün sonrasındaki depolama süresince ise 15 günlük periyotlarda analizler gerçekleştirilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozu örneklerinin depolama süresince fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için; nem içeriği, su aktivitesi, yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, akabilirlik, ıslanabilirlik, partikül yoğunluğu, camsı geçiş noktası sıcaklığı, renk değerleri; kimyasal özellikleri için de fenolik madde profili, toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivite, mikroenkapsülasyon etkinliği, mikroenkapsülasyon verimi, acı (bitter) tat duyusal değerlendirme analizleri, in vitro ortamda propolis partiküllerinin ağız, mide ve bağırsak ortamında salınım oranlarındaki değişimleri depolama süresince incelenmiştir.

3.2.7. Model Gıda Denemeleri

Model gıda içerisinde deneme; örnek gıda olarak seçilen jöle (sıcak hazırlama/şeker içeriği yüksek), dondurma (soğuk hazırlama/şeker ve yağ içeriği yüksek), ayran (soğuk hazırlama/asidik ortam) ve kek (sıcak hazırlama/şeker içeriği yüksek) ile yapılmıştır. Bu model gıdaların seçiminde hazırlanma yöntemleri ve içerikleri dikkate alınmıştır. Püskürtmeli kurutma ile enkapsüle edilmiş propolis örnekleri %36,02 MD oranı, %63,98 WPI oranı, 13211,47 rpm homojenizasyon hızı, 175°C hava giriş sıcaklığı ve 80°C hava çıkış sıcaklığında enkapsülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Bu koşullar farklı bir çalışma kapsamında optimum koşullar olarak tespit edilmiştir). Böylece 3 farklı enkapsülasyon

yöntemi ile elde edilen propolis tozları karşılaştırılma aşamasına geçilmiştir. Model gıda örnekleri püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2) olmak üzere beş farklı biçimde üretilmiştir. Model gıda ürünlerine eklenen propolis miktarı günlük alınması gereken limiti aşmayacak şekilde belirlenmiştir. 50 kilogram ağırlığa sahip bir insan için günlük propolis alımı 70 mg'dır (Wagh 2013). Ayrıca dikkat edilen bir diğer husus da model gıda örneklerinin karakteristik tat ve lezzet özelliklerini olumsuz etkilemeyecek şekilde ekleme yapılmasıdır. Tüm örneklerde birimde %15 propolis içeren ekstrakt ilave edilmiştir. Ayran örneğinde 1L içerisine 1,25 g, jöle örneğinde 1L içerisine 1,25 g, dondurma örneğinde 1 kg içerisine 2,5 g, kek örneğinde 1 kg içerisine 3,75 g olacak şekilde ilave edilmiştir. Enkapsüle örneklerin model gıda örneklerine eklenen miktarı içeriklerinde propolis miktarları sabit kalacak şekilde belirlenmiştir.

Model gıdaların duyusal açıdan değerlendirilmesine hedonik skala kullanılmış ve Duyusal değerlendirmede kullanılan formlar Ek Şekil 1-4'te verilmiştir. Duyusal değerlendirme yarı eğitilmiş 10 panelist ile gerçekleştirilmiştir. Farklı içeriklerde hazırlanan model gıdaların duyusal özellikleri; kontrol örnekleri ile karşılaştırılarak, incelenmiştir. Ayrıca, hazırlanan model gıdaların toplam fenolik madde, antioksidan aktivite, ağız, mide ve bağırsak ortamlarında açılım analizleri de yapılarak kontrol örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Bu durumda model gıdaların toplam fenolik madde analiz sonuçları toplam fenolik maddenin ve antioksidan aktivite değerlerinin propolisden kaynaklı olarak % ne kadar değiştiği Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır. Ayrıca; ağız, mide ve bağırsak ortamlarında açılım elde edilen sonuçların propolisden kaynaklı olarak % değişimi Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$TFM \% \text{ değişimi} = \frac{A-B}{C} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Değişimi} = \frac{K-L}{M-N} \quad (3.2)$$

TFM % değişimi: propolisden kaynaklı olarak model gıdalar içerisindeki TFM değişimi

A: PK, DK, PS ve kontrol 1 örneklerinin TFM içerikleri

B: Kontrol 2 örneklerinin TFM içerikleri

C: Optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozları ile kontrol 1 örneklerinin TFM miktarı

% değişimi=Propolisden kaynaklı olarak model gıdaları içerisindeki Ağız, mide ve bağırsak ortamındaki % değişimi

K= PK, DK, PS ve kontrol 1 örneklerinin ağız, mide bağırsak ortamındaki fenolik madde açılımı

L= Kontrol 2 örneklerinin ağız, mide bağırsak ortamındaki fenolik madde açılımı

M= PK, DK, PS ve kontrol 1 örneklerinin TFM içerikleri

N=Kontrol 2 örneklerinin TFM içerikleri

Model gıda olarak seçilen jöle, dondurma, kek karışımları toz formunda hazır karışım olarak; ayran ise taze üretilmiş olarak yerel marketlerden temin edilmiştir. Ürüne özgü olarak planlanan depolama süreleri ise jöle için 4°C’ta polipropilen (PP) ambalaj materyali içerisinde 5 gün, dondurma için -18°C’ta polipropilen (PP) ambalaj materyali içerisinde 7 gün, ayran için 4°C’ta polietilentetraftalat (PET) şişe içerisinde 7 gün, kek için 25°C’ta ALPE ambalaj materyali içerisinde 7 gün, şeklindedir. Bu depolama zamanlarında da model gıda içerisinde propolisin içeriğinin değişimi incelenmiştir.

3.2.8. Fıstık Ezmesinde Peroksit Oluşumunun Kinetik Modellenmesi

Enkapsüle propolis örneklerinin oksidasyon mekanizması üzerine koruyucu etkisinin düzeyini belirlemek için yağ içeriği yüksek bir gıda örneği olan fıstık ezmesi içerisine püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2) olmak üzere beş farklı biçimde üretilmiştir.

Fıstık ezmesine eklenen propolis miktarı günlük alınması gereken limiti aşmayacak şekilde belirlenmiştir. 50 kilogram ağırlığa sahip bir insan için günlük propolis alımı 70 mg’dır (Wagh, 2013). Ayrıca dikkat edilen bir diğer husus da model gıda örneklerinin karakteristik tat ve lezzet özelliklerini olumsuz etkilemeyecek şekilde ekleme yapılmasıdır. Fıstık ezmesine 1 kg’da %15 propolis içeren ekstrakt 3,75 g ilave edilmiştir. Enkapsüle

örneklerin model gıda örneklerine eklenen miktarı içeriklerinde propolis miktarları sabit kalacak şekilde belirlenmiştir.

Üretilen örneklerde peroksit değeri ve ransimat analizi yapılarak örnekler arasındaki fark karşılaştırılarak incelenmiştir. Ayrıca, önemli antioksidan ve fenolik madde kaynağı biyolojik materyal olan propolisin koruyucu etkisini belirlemek için oksidasyon stabilitesi de belirlenmiştir. Bu stabilite yüksek sıcaklıktaki örneğin zamana bağlı değişimi test edilmiştir.

Fıstık ezmesi içerisindeki yağın oksidasyon derecesini belirlemeyi sağlayan gösterge peroksit değeridir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2) olmak üzere 5 farklı örnek fıstık ezmesi 60°C, %50 RH ve cam kavanoz içerisinde depolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu depolama koşulundaki değişim kinetiğinin matematiksel olarak belirlenmesi de gerçekleştirilmiştir. Depolama sürecinin sonuna kadar olan 5'er günlük zaman dilimlerinde örneklerin peroksit konsantrasyonu belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon verileri de kinetik modellemeye tabii tutulmuştur. Reaksiyon derecesi ve ilgili katsayılar Eşitlik 3.3-3.7'ye göre SPSS 15.0 paket programı kullanılarak regresyon analizi ile belirlenmiştir.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^m \quad (3.3)$$

0. Dereceden kinetik model,

$$\int_{C_0}^C dC = k \int_0^t dt \quad (3.4)$$

$$C_0 - C = kt \quad (3.5)$$

1. Dereceden kinetik model,

$$\ln(C_0) - \ln(C) = kt \quad (3.6)$$

2. Dereceden kinetik model,

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (3.7)$$

3.2.9. Probiyotik Mikroorganizmaların Üzerine Enkapsüle Propolisin Etkisi

Enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolisin probiyotikler üstüne etkisi incelenmek için *Lactobacillus acidophilus* DSM20079'dan yararlanılmıştır. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2) olmak üzere beş farklı grup ürünün; probiyotik olarak tanımlanan *Lactobacillus acidophilus* DSM20079'un üzerine etkisi incelenmiştir. Antimikrobiyal etki çapı agar kuyucuk difüzyon yöntemi ve Broth dilüsyon yöntemi ile belirlenmiştir.

3.3. Analiz Yöntemleri

Propolis ekstraktı, enkapsülasyon işlemi öncesi hazırlanan emülsiyon örnekleri ve mikroenkapsülasyon işlemi sonrası elde edilen örneklerle uygulanan analizler aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Kimyasal Kompozisyon: Proje kapsamında kullanılan çekirdek materyali olan suda çözünür propolisde nem içeriği gravimetrik yöntem (AOAC, 2012), protein içeriği Kjeldahl yöntemi (AOAC, 2012) ve yağ içeriği ise Soxhlet yöntemi ile belirlenmiştir. Propolisin kül tayini Cemeroğlu (2010)'a göre gerçekleştirilmiştir.

Emülsiyon Viskozitesinin Belirlenmesi: Enkapsülasyon için hazırlanan emülsiyonların reolojik özellikleri olan akış davranış indeksi (n), kıvam katsayısı (K), başlangıç kayma gerilimi (T_0) 25°C'ta farklı kayma hızlarına (1/s) karşı kayma gerilimi (Pa) değerlerinin viskozimetre (Fungilab Expert series) kullanılarak ölçülmesi sonucunda uygun akış modeli sistemden belirlenmiştir (Tratnik vd., 2006).

Deneyisel akış eğrileri Newtonian akış modeli (Eş. 3.8.), Bingham plastik akış modeli (Eş. 3.9) ve Herschel–Bulkley akış modeli (Eş. 3.10) kullanılarak incelenmiştir.

$$\tau = K\dot{\gamma} \quad (3.8)$$

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma} \quad (3.9)$$

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (3.10)$$

Santrifüj Stabilitesi: Santrifüj stabilitesi için 5 ml emülsiyon tüpe doldurulup 3500 dev/dak'da 10 ve 20 dakika süre ile santrifüj işlemine tabi tutulduktan sonra aşağıdaki eşitlik 3.11'e göre hesaplanmıştır (Sciarini vd., 2009);

$$ES = \frac{f_{ev}}{i_{ev}} \times 100 \quad (3.11)$$

f_{ev} : santrifüj sonrası emülsiyon hacmi

i_{ev} : santrifüj öncesi emülsiyon hacmi

Kinetik Stabilité: Enkapsülasyon işlemi için hazırlanan emülsiyonların kinetik stabilitesi 45°C'de su banyosunda ölçülü test tüpleri içerisinde 4 saat tutularak belirlenmiştir. Bu süre sonunda emülsiyondan ayrılan sıvı faz yüksekliği ölçülerek ve Eş. 3.12 kullanılarak sedimentasyon indeksi (SI) hesaplanmıştır.

$$SI = H_t/H_0 \times 100 \quad (3.12)$$

H_t : Herhangi bir zamandaki faz ayrımı olmamış emülsiyonun yüksekliği (cm)

H_0 : Faz ayrımı olmamış emülsiyonun başlangıç yüksekliği (cm)

Zeta Potansiyeli: Zeta potansiyeli ölçümü hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiş olup, ölçümler mikro işlem donanımlı bir Zeta Metre cihazı (Zeta Sizer Malvern Nano-ZS, Worcestershire, UK) ile yapılmıştır.

Damlacık Yapısının Belirlenmesi: Emülsiyonların damlacık yapısını belirlemek amacıyla dijital fotoğraf makinesi ataçmanlı trinoküler mikroskop (Euromex) kullanılmıştır. Örnekler mikroskop altında 1000 kat büyütülerek çekilmiştir.

Nem içeriği: Enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içerikleri halojen kurutmalı nem tayin cihazında (RADWAG MAC 50) belirlenmiştir.

Su Aktivitesi: Örneklerin su aktivitesi, $\pm 0,001$ hassasiyete sahip su aktivitesi ölçüm probu (Testo- AG 400, Germany) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, yaklaşık 3-4 g toz örnek hızlı bir şekilde aletin paslanmaz çelikten yapılmış sızdırmaz haznesine yerleştirilmiş; su aktivitesi değerinde 10 dakika boyunca 0,001' den az bir değişim olduğunda, sistemin dengeye ulaştığı kabul edilerek, cihazın göstergesinden su aktivitesi değeri okunmuştur.

Yığın ve Sıkıştırılmış Yığın Yoğunluğu: Örneklerin yığın yoğunlukları kütle hacim oranı kullanılarak hesaplanmıştır. Yaklaşık olarak 2 g örnek 10 ml hacme sahip mezür içerisine yerleştirilip, örneğin kütlesinin mezür içerisindeki hacme oranlanması ile yığın yoğunluğu tespit edilmiştir. Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ise örneklerin yığın yoğunluğu sonrasında

mezürün sabit bir hızla düz bir zemine yaklaşık olarak 100 defa vurulması sonucunda kütle hacim oranı kullanılarak tespit edilmiştir (Jinapong vd., 2008).

Akabilirlik: Mikroenkapsüle edilen örneklerinin akabilirlikleri Carr indekse (Carr, 1965) göre aşağıdaki eşitlik 3.13 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$CI = \frac{(\rho_t - \rho_b)}{\rho_t} \times 100 \quad (3.13)$$

ρ_b : Yığın yoğunluğu (kg/m^3), ρ_t : Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (kg/m^3)

Partikül Yoğunluğu: Örneklerin partikül yoğunlukları Barbosa-Cánovas vd., (2005)'e göre sıvı piknometresi kullanılarak belirlenmiştir. Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozları için 2-propanol kullanılmıştır. Partikül yoğunluğu değerleri aşağıda verilen eşitlik 3.14 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_p = \frac{(m_s - m_0)\rho}{(m_1 - m_0) - (m_{sl} - m_s)} \quad (3.14)$$

m_0 : boş piknometre ağırlığı (g), m_s : 2-propanol'ün ağırlığı veya saf suyun (g), ρ : 2-propanol'ün veya saf suyun yoğunluğu, m_1 : piknometre ve 2-propanol veya saf su ağırlığı (g), m_{sl} : 2-propanol veya saf su ve toz ürün (g) ile piknometre ağırlığı.

Parçacık Boyutunun ve Boyut Dağılımının Ölçümü: Enkapsüle edilen örneklerin partikül boyut dağılımı $D_{[4,3]}$ (μm), açıklık ve tekdüzelik değerleri LLD (Laser Light Diffraction) cihazı (Mastersizer 2000, Malvern, UK) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm ortamı olarak püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen örnekler için 2-propanol kullanılmıştır. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen örnekler için taşıyıcı olarak saf su kullanılmıştır. Enkapsüle propolis tozunun partikül boyutu ortalama hacimsel alan boyutu ($D_{[4,3]}$) olarak ifade edilerek ve Eş. 3.15 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (3.15)$$

n_i ; d_i çapına sahip partikül sayısını ifade etmektedir.

Açıklık yığın içindeki partiküllerin dağılımını ifade etmekte olup Eş. 3.16'a göre hesaplanmıştır.

$$Açıklık = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (3.16)$$

d_{90} , d_{10} ve d_{50} sırasıyla %90, %10 ve %50 kümülatif hacme sahip eşdeğer hacimsel çapları ifade etmektedir.

Partikül Morfolojisi: Enkapsüle propolis tozlarının partikül morfolojisi, taramalı elektron mikroskopunda (SEM) hizmet alımı yapılarak belirlenmiştir.

Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg): Palm yağı ve enkapsüle örneklerin Tg değerleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC 6000 Perkin Elmer) ile belirlenmiştir. Yaklaşık 6-7 mg örnek azot gazı altında sızdırmaz alüminyum kaplar içerisine yerleştirilerek ve -60°C sıcaklık ile başlanan analizde dakikada 20°C'lik artışla 200°C'lik son sıcaklık sağlanmıştır. Cihazın yazılımı yardımıyla elde edilen termogramlardan örneklerin Tg'leri belirlenmiştir.

Ürün Verimi: Elde edilen propolis tozlarının ürün verimi, aşağıdaki Eşitlik 3.17'a göre hesaplanmıştır (Sahin-Nadeem ve Özen, 2014).

$$\text{Ürün verimi (\%)} = \left(\frac{\text{Toz miktarı (g)}}{\text{Beslemenin toplam kuru madde miktarı (g)}} \right) \times 100 \quad (3.17)$$

Mikroenkapsülasyon Etkinliği: Mikroenkapsülasyon etkinliği, enkapsüle propolis tozlarının toplam ve yüzey fenolik madde miktarı kullanılarak, aşağıdaki Eşitlik 3.18'e göre hesaplanmıştır (Consoli vd., 2016).

$$ME(\%) = \frac{(TFM - YFM)}{TFM} \times 100 \quad (3.18)$$

Burada ME, TF ve YF sırası ile mikroenkapsülasyon etkinliğini, toplam fenolik madde miktarı, yüzey fenolik madde miktarını göstermektedir.

Buna ek olarak, literatürdeki propolis mikroenkapsülasyon çalışmaları incelendiğinde, mikroenkapsülasyon etkinliğinin toplam fenolik madde içeriğine bağlı olarak hesaplandığı fakat yapılan enkapsülasyon işlemleri süresince oluşabilecek bozulma ve/veya yeni bileşik oluşumunun dikkate alınmaması bulunan mikroenkapsülasyon etkinliğinin güvenilirliği açısından yeterli olmadığı görülmüştür. Doğru ve güvenilir mikroenkapsülasyon etkinliği verilerine ulaşılabilmesi ve enkapsülasyon işlem koşullarına en dayanıklı olan organik asitin belirlenmesi amacıyla propolis içerisinde yer alan 11 farklı fenolik asit ve flavanoidler üzerinden ayrı ayrı mikroenkapsülasyon etkinlikleri (Eş. 3.19) hesaplanmıştır.

$$ME(\%) = \frac{(TF - YF)}{TF} \times 100 \quad (3.19)$$

Burada ME, TF ve YF sırası ile mikroenkapsülasyon etkinliğini, toplam fenolik asit/flavanoid bileşen miktarı, yüzey fenolik asit/flavanoid bileşen miktarını gösterir.

Proje metninde belirtilen toplam fenolik madde ekstraksiyon yöntemi ile yapılan deneme sonuçları literatür ile karşılaştırılmış ve farklı yöntemler ile gerçekleştirilen denemeler sonucu daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Toplam fenolik bileşiklerinin HPLC

kromatogramlarında açıkça görülebilen pik anormalliklerinin ortadan kaldırılması ve daha iyi ana doğru (base line) elde edilmesi nedeniyle ekstraksiyon çözeltisinin tipinde değişiklik yapılmıştır ve asitleştirilmiş (%0,1 HCl) %80 (v/v) metanol kullanılmıştır. Antioksidan aktivitesi tayininde DPPH ve ABTS olmak üzere iki farklı yöntemde yapılan deneyler sonucu çeşitli modifikasyonlar yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen tüm analiz yöntemleri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

Toplam Fenolik ve Yüzey Fenolik Bileşiklerinin Ekstraksiyonu: Toplam fenolik ve yüzey fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu, çözücü tipi ve oranı ön deneyler sonucu belirlenerek modifiye edilen Saénz vd. (2009) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Yüzey fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu için %100 (v/v) metanol 1:10 oranında 1 g örneğin üzerine ilave edilmiştir. Karışım vorteks yardımıyla 2000 rpm'de 10 saniye karıştırılmıştır. Ardından örnekler bekletilmeden 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir ve süpernatant yeni bir tüpe aktarılmıştır. Elde edilen ekstrakt 0.45 µm aralığına sahip şırınga filtresi kullanılarak süzöldükten sonra analizlerde kullanılmıştır. Toplam fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için, asitleştirilmiş (%0,1 HCl) %80 (v/v) metanol 1:10 oranında 2 g örneğin üzerine ilave edilmiştir. Karışım, su banyosunda 60 °C'de 20 dakika süreyle inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda örnekler bekletilmeden 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiş ve süpernatant yeni bir tüpe aktarılmıştır. Elde edilen ekstrakt 0,45 µm aralığına sahip şırınga filtresi kullanılarak süzöldükten sonra analizlerde kullanılmıştır.

Toplam Fenolik ve Yüzey Fenolik Madde Miktarı Tayini: Toplam ve yüzey fenolik madde miktarı, spektrofotometrik olarak De La Rosa vd., (2010) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Süzölen ekstraktlardan 100µL alınarak üzerine 1,25 mL %10 Folin-Ciocalteu'nun reaktifi ve 1 mL %7,5'lik sodyum karbonat eklenerek karışım oda sıcaklığında 2 saat karanlıkta bekletilmiştir. Ardından spektrofotometrede (ShimadzuUV-1800, Japonya) 760 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Standard olarak gallik asit kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Ek Şekil 5). Toplam fenolik madde içeriği (TPM) ve yüzey fenolik madde içeriği (YFM), kuru bazda g numune başına miligram gallik asit eşdeğeri (mg gallik asit/ g kurumadde) olarak ifade edilmiştir.

Antioksidan Aktivite Tayini (DPPH Radikal Süpürme Kapasite Yöntemi): Örneklerin antioksidan aktivitesi (AA), Sangsrichan ve Wanson (2008) tarafından gerçekleştirilen DPPH (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil) radikal süpürme kapasitesi yöntemi ile belirlenmiştir. Antioksidan özelliklere sahip olan bileşikler DPPH çözeltisinde renk değişikliğine neden olmaktadır ve bu yöntemle renk değişikliği spektrofotometrik olarak belirlenmektedir.

Antioksidan aktivite tayinlerinde toplam fenolik bileşiklerin ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlar kullanılmıştır. Ekstraktan 100 µl alınarak 1,5 mL 6x10⁻⁵M DPPH çözeltisi içerisine aktarılmıştır. Karanlıkta oda sıcaklığında 30 dk bekletildikten sonra UV spektrofotometrede (SHIMADZU UV-1800, Japonya) 515 nm’de absorbans değeri (A_{örnek}) ölçülmüştür. Kontrol olarak ekstrakt içermeyen DPPH çözeltisi de aynı işlemlere tabi tutulmuştur ve absorbans değeri (A_{kontrol}) kaydedilmiştir. Serbest radikalın inhibisyon yüzdesi aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır (Eş. 3.20). Standart kalibrasyon eğrisi, troloks (6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit) kullanılarak elde edilmiş ve numunelerin antioksidan aktivitesi (AA), kuru bazda g numune başına miligram troloks eşdeğeri (mg troloks/g kurumadde) olarak ifade edilmiştir.

$$\% inhibisyon = \frac{(A_{kontrol} - A_{örnek})}{A_{kontrol}} \times 100 \quad (3.20)$$

Antioksidan Aktivite Tayini (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAK veya ABTS) Yöntemi): Antioksidan aktiviteyi belirlemek üzere kullanılan diğer yöntemlerden biri olan TEAK (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi) yöntemi ile de örneklerin antioksidan aktiviteleri belirlenmiştir (Cemeroğlu, 2010). 2,2-azinobis (3-etilbenzothiazollin-6-sulfonik asit) (ABTS)’den ABTS^{*+} radikal katyonu oluşturulduktan sonra, seyreltilmiş ve absorbansı 0,70±0,2 değerine ayarlanmış olan ABTS^{*+} radikal çözeltisinden 1000 µL mikroküvete konularak, çözeltinin başlangıç absorbans değeri kaydedilmiştir. Mikroküvet içindeki radikal çözelti üzerine 10 µl ekstrakt eklenerek 6dk karanlıkta inkübasyona bırakılmıştır. Bu yöntemde mavi/yeşil renkli ABTS^{*+} radikali antioksidan bileşikler ile reaksiyona girerek radikal çözeltisinin rengi zamanla açılmaktadır. Karanlıkta 6 dk inkübasyon süresi sonunda 734 nm dalga boyunda spektrofotometrede (SHIMADZU UV-1800) saptanmış olan absorbans değeri ve başlangıç absorbans değeri esas alınarak, aşağıdaki denkleme göre yüzde radikal süpürme aktivitesi hesaplanmıştır (Eş. 3.21). Ekstrakt hacmi değiştirilerek (15 µl, 20 µl, 25 µl) aynı işlemler tekrarlanmıştır. Standard olarak troloks (6-hidroksil-, 5, 7, 8, tetrametilkroman-2-karboksilik asit) kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Örneğe ilişkin eğrinin eğimi troloks kalibrasyon eğrisinin eğimine oranlanarak örneğin troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi belirlenmiştir. Sonuçlar kuru bazda g numune başına mM troloks (mM troloks/g kuru madde) olarak ifade edilmiştir.

$$\% radikal süpürme aktivitesi = \frac{(A_{başlangıç} - A_{6dk})}{A_{başlangıç}} \times 100 \quad (3.21)$$

In vitro Sindirim: Ağız, mide ve ince bağırsakta sindirim sırasında kapsüllenmiş propolis tozundan fenolik bileşiklerin salımındaki değişiklikler, Sumeri vd., (2008) ve Minekus vd., (2014a) tarafından belirlenen yöntemin kısmen değiştirilmiş bir versiyonu olan statik *in vitro* gastrointestinal model kullanılarak belirlenmiştir. Ağız, mide ve ince bağırsak ortamlarını temsil edilen uygun pH ve enzim kombinasyonlarına sahip stok çözeltiler, simüle edilmiş tükürük sıvıları (SSF), simüle edilmiş mide sıvıları (SGF) ve simüle edilmiş bağırsak sıvıları (SIF) olarak hazırlanmıştır. Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemiyle elde edilen enkapsüle propolis tozları için, tüm stok çözeltiler, sindirim analizinden önce su banyosunda 37 °C'ye ısıtılmıştır ve daha sonra numune, her faz için 1:10 oranında stok çözeltisi (SSF / SGF / SIF) ile karıştırılmıştır.

Ağız ortamında sindirim için 1 g numune, 290 mg a-amilaz, 10 mL KCl (0,5 mL/L), 10 mL KH₂PO₄ (0,5 mL/L), 1,7 mL NaCl (2 mol/L), 20 ml NaHCO₃ (1mol/L), 10 mL NH₄CO₃ (0,5 mol/L) ile hazırlanan ve pH değeri 7,0'ye ayarlanmış olan 10 mL SSF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37°C'de ve 100 rpm'de 20 sn süreyle inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur.

Mide ortamında sindirim için 1 g numune, 1,6 g pepsin, 1 g NaCl, 3,5 ml HCl (36,46 g/mol) ile hazırlanan ve 500 mL hacim elde etmek için saf su ile tamamlanarak pH 1,2'ye ayarlanmış olan 10 mL SGF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37 ° C'de ve 100 rpm'de 2 saat inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur.

Bağırsak ortamında sindirim için 1g numune, 6,67 g pankreatin, 4,53 g KH₂PO₄, 51,3 ml NaOH (0,2N) ile hazırlanan ve 500 mL hacim elde etmek için saf su ile tamamlanarak pH 6,8'e ayarlanmış olan 10 mL SIF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37 ° C'de ve 100 rpm'de 2 saat inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur.

In vitro sindirim sonrasında, sindirimi çözücü ile seyreltilerek durdurulan örnekler 0,45 µm şırınga filtresi kullanılarak süzildikten sonra HPLC'de analiz edilmiştir. Ağız, mide ve bağırsak model sisteminde gerçekleşen % Ağız/Mide/Bağırsak Ortamında açılım değerleri Eş. 3.22 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Açılım (\%)} = \frac{\text{Ağız/Mide/Bağırsak Ortamında Salınan Fenolik Madde Miktarı}}{\text{Toplam Fenolik Madde Miktarı}} \times 100 \quad (3.22)$$

Püskürtmeli soğutma yöntemiyle elde edildiren enkapsüle propolis tozları için ise, Ağız ortamında sindirim için 1 g numune, 290 mg a-amilaz, 10 mL KCl (0,5 mL/L), 10 mL KH_2PO_4 (0,5 mL/L), 1,7 mL NaCl (2 mol/L), 20ml NaHCO_3 (1mol/L), 10 mL NH_4CO_3 (0,5 mol/L) ile hazırlanan ve pH değeri 7,0'ye ayarlanmış olan 10 mL SSF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37 ° C'de ve 100 rpm'de 20 sn süreyle inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur. Mide ortamında sindirim için ağız ortamından alınan 2 ml numune, 1,6 g pepsin, 1 g NaCl, 3,5 ml HCl (36,46 g/mol) ile hazırlanan ve 500 mL hacim elde etmek için saf su ile tamamlanarak pH 1,2'ye ayarlanmış olan 4 mL SGF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37 °C'de ve 100 rpm'de 2 saat inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur. Bağırsak ortamında sindirim için 2 ml mide ortamından alınan numune, 6,67g pankreatin, 4,53g KH_2PO_4 , 51,3 ml NaOH (0,2 N) ile hazırlanan ve 500 mL hacim elde etmek için saf su ile tamamlanarak pH 6,8'e ayarlanmış olan 4 mL SIF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37 ° C'de ve 100 rpm'de 2 saat inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur. In vitro sindirim sonrasında, sindirimi çözücü ile seyreltilerek durdurulan örnekler 0,45 µm şırınga filtresi kullanılarak süzildikten sonra HPLC'de analiz edilmiştir. Ağız, mide ve bağırsak model sisteminde gerçekleşen % açılım değerleri Eş. 3.22 yardımıyla hesaplanmıştır.

Fenolik Madde Kompozisyonunun Belirlenmesi: Hammadde olarak kullanılan propolis ekstraktının ve propolis mikrokapsüllerinin fenolik madde kompozisyonunun belirlenmesi yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile gerçekleştirilmiştir. Tanımlama çalışmalarında kullanılmak üzere propolise özgün 11 farklı fenolik bileşik standard olarak kullanılmıştır. Fenolik madde standartları; *p*-kumarik asit (PQ), hidroksisinnamik asit (HS), krisin (CHR) ve quersetin (Q) Sigma-Aldrich'ten (Almanya); 2,5-dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit (MS), pinokembrin (P) ve apigenin (A) ABCR-GmbH'den (Almanya); kafeik asit (CA) ve galangin (G) Carl Roth'dan (Almanya); 4-hidroksibenzoik asit (HB) Alfa Aesar'dan (ABD) satın alınmıştır. Mobil faz olarak kullanılan HPLC sınıfı asetonitril (ACN), saf su ve %99 saflıkta glasiyel asetik asit Carlo Erba'dan (Milan-İtalya) temin edilmiştir.

Örneklerin HPLC, (LC-20AD, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) ile analizinde zıt faz C18 kolon (Intersil ODS-3,5 µm), DAD (SPD-M20A, Shimadzu) dedektör ve proje kapsamında satın alınan otomatik örnekleyici (SIL-20A HT, Shimadzu) kullanılmıştır. Her bir fenolik madde DAD dedektörde yüksek absorbans verdiği dalga boylarında analiz

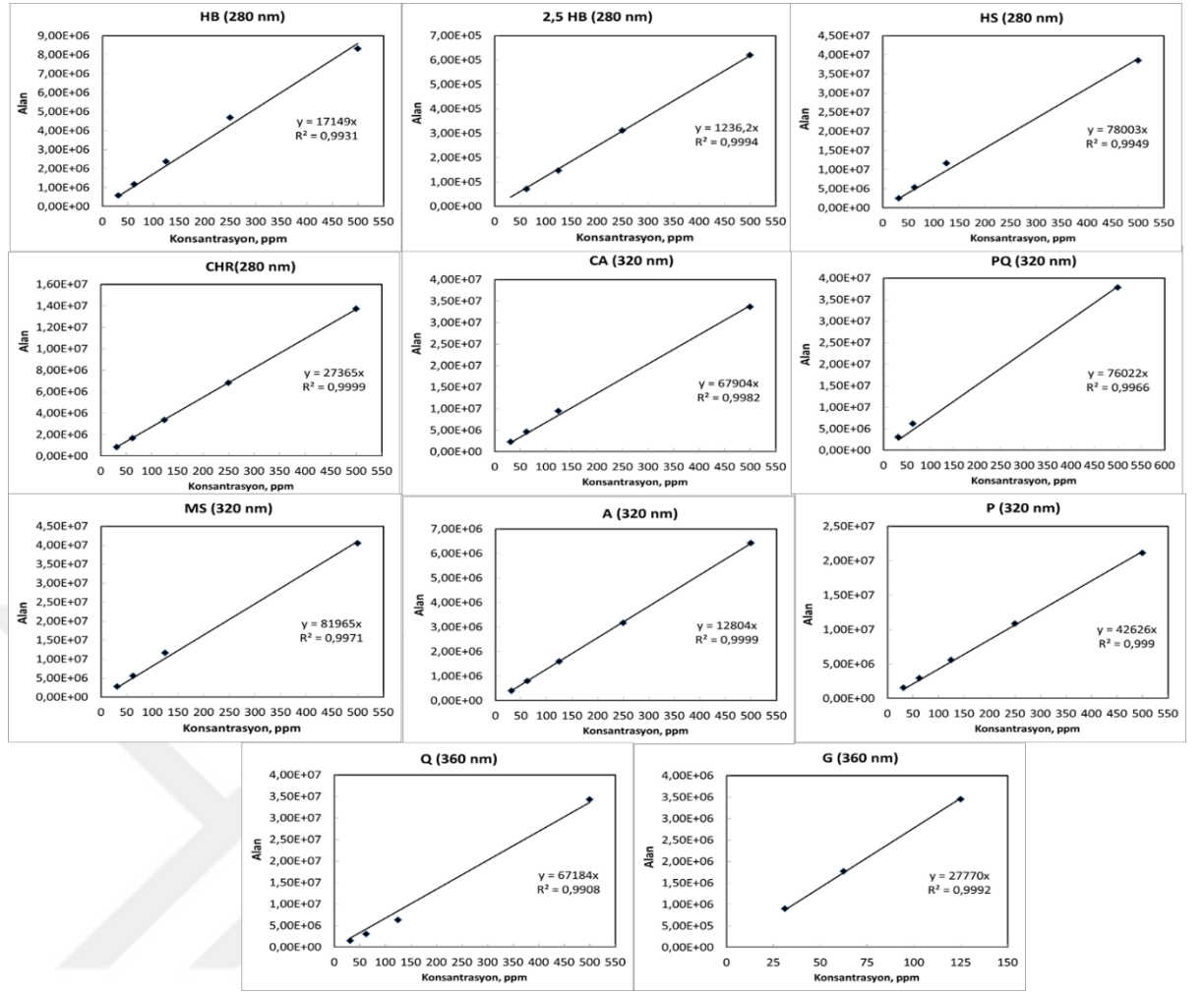
edilmiştir. Örneklerin HPLC ile analizinde Galeotti vd. (2018) tarafından bildirilen yöntem kısmen modifiye edilerek kullanılmıştır. Kromatografik analiz şartları aşağıdaki şekilde ve Çizelge 2.7’de verilen gradyan elusyon koşullarında yürütülmüştür:

- Mobil faz akış hızı: 1,2 mL/dakika
- Kolon fırın sıcaklığı: 30°C
- Örnek enjeksiyon hacmi: 20µL

Çizelge 3.5. Gradyan elüsyon koşulları

Süre (dakika)	Mobil faz A % (su içinde %0,1 glasiyel asetik asit)	Mobil faz B % (su içinde %70 ACN)
2	95	5
10	60	40
20	45	55
25	40	60
35	25	75
60	20	80
65	95	5

HPLC analizi ile elde edilen örnek kromatogramları 280 nm (HB, 2,5-HB, HS ve CHR için), 320 nm (CA, PQ, MS, A, ve P için) ve 360 nm (Q ve G için) dalga boylarında standard fenolik maddelerin kromatogramları ile karşılaştırılmış ve örneklerde bulunan bireysel fenolik madde miktarları standart kalibrasyon eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Analiz edilen fenolik maddelerin standart kalibrasyon eğrileri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Analiz edilen fenolik madde standartlarının kalibrasyon eğrileri

Bitter Tat Duyusal Değerlendirmesi: Farklı enkapsülasyon işlemleri ve işlem koşullarında elde edilen propolis mikropartiküllerin bitter tat değerlendirmesi için Turnbull ve Matisoo-Smith (2002)'nin propolis içeriğindeki 6-n-propiltioürasiye tat hassasiyetinin belirlenebilmesi için kullandıkları yöntem kullanılmıştır. Bu doğrultuda propolis mikropartiküllerinden bir ana stok oluşturularak, bu ana stoktan on beş farklı seyreltik çözelti (Çözelti 1-0,0051 mmol / L saf su ile Çözelti 2-3,2 mmol / L saf su) hazırlanmıştır. Analiz konusunda eğitilmiş 5 adet paneliste, örnekler bitter acı tat bakımından en seyreltik olandan başlamak koşulu ile sırasıyla tattırılmış ve panelistlerin acılığı tanımlayabildiği çözeltinin seyreltme faktörü belirlenmiştir. 5 panelistten en az 3'ünün hissedebildiği en seyreltik çözeltinin konsantrasyonu seyreltme faktörü olarak kabul edilmiştir.

Peroksit Analizi: Peroksit tayini fıstık ezmesi örneklerinde depolama sırasında oluşan birincil lipid oksidasyonu ürünlerini saptamak amacıyla peroksit analizi Ockerman (1985)'e göre titrimetrik yöntemle yapılmıştır. Fıstık ezmesi örnekleri içerisindeki yağ 30 ml

klorofom-asetik asit karışımı (1:1, v/v) ile ekstrakte edilmiştir. Üzerine 0,5 ml doygun potasyum iyodür (KI) çözeltisi eklendikten sonra 5 dakika süre ile karanlık ortamda bekletilmiştir. Karışıma 30 ml saf su ve 1 ml nişasta çözeltisi (1,0 %, w/v) eklendikten sonra 0,01 N sodyum tiyosülfat ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Örneklerin peroksit değerleri meq O₂/ kg yağ olarak ifade edilmiştir (Eş 3.23).

$$\text{Peroksit değeri} = \frac{[(S-B) \times N \times 1000]}{W} \quad (3.23)$$

S: Titrasyonda harcanan tiyosülfat (ml)

B: Kçr için harcanan tiyosülfat (ml)

N: Tiyosülfat normalitesi (ml)

W: Örnek ağırlığı (g)

Rancimat yöntemi ile oksidatif stabilitenin belirlenmesi: Hazırlanan fıstık ezmesi örneklerinin oksidatif stabilitesi Rancimat cihazı (Metrohm Co., Basel, İsviçre) ile Velasco vd., (2009) yöntemine göre belirlendi. Çalışma sıcaklığı 100°C, hava akış hızı 20 L/saat olarak analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen indüksiyon periyodu değerleri saat olarak ifade edildi

Antimikrobiyal Etki Çapının Belirlenmesi (Agar kuyucuk difüzyon yöntemi): Antimikrobiyal etki çapı agar kuyucuk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir (Kalemba ve Kunicka, 2003). MRS Agar (Cys-pH6.2) besiyerine yaklaşık 7 log kob/mL olacak şekilde *Lactobacillus acidophilus* DSM20079 bakterisi inoküle edilmiştir. İnokülasyondan hemen sonra agar petrilere (20 mL) dökülmüştür. Agarın donması beklendikten sonra besiyerlerine 10 mm çapında birbirlerine ve petri kutusunun kenarlarına eş uzaklıkta 2'şer adet kuyucuk açılmıştır. Kuyucuklara test edilecek peptonlu su içerisine farklı propolisten farklı konsantrasyonlarla (0-0,125-0,25-0,5- 0,75-1-2-2,5-7,5-15 mg/100µL) eklenmiş ve besiyerleri 37°C'de 48 saat inkübe edilmiştir. Böylece farklı konsantrasyonlardaki propolisin inhibisyon çapına etkisi incelenmiştir.

Çalışmada ayrıca açılan kuyucuklara 0,25 mg/100µl konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanan su içeren örnekler (şahit), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1), püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK) ve püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS) tozlarından hazırlanan çözeltilerden 100µl eklenmiştir ve besiyerleri 37°C 'de 48 saat inkübe edilmiştir. Böylece enkapsüle edilmemiş

ve farklı yöntemlerle enkapsüle edilmiş propolis tozlarının inhibisyon çapına etkisi incelenmiştir.

Antimikrobiyal Etkinin Belirlenmesi (Broth dilüsyon yöntemi- Sıvı besiyerinde gelişim): MRS Broth (Cys-pH6.2) besiyerine yaklaşık 7.7-8.0 log kob/ml olacak şekilde *Lactobacillus acidophilus* DSM20079 bakteri inoküle edilmiştir. 5 ml'lik test tüplerine enkapsüle edilmemiş propolisten farklı konsantrasyonlarda (0-0,125-0,25-0,5-0,7-1-2-2,5 mg/100µL) eklenmiş ve besiyerleri 37°C'de 48 saat inkübe edilmiştir. Ayrıca inokülasyondan hemen sonra 0,25 mg/100µl olacak şekilde su içeren örnekler (şahit), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1), püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK) ve püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS) tozlarından eklenmiştir. İlk ekim propolis ilavesinden 5 dk sonra örnek alınarak gerçekleştirilmiştir. Çoğalma fazında (6. Saat) ve durma fazında (14. Saat) örnek alınarak ekim yapılmıştır. 48 saat 37°C'de inkübasyondan sonra sayım yapılmıştır. Böylece enkapsüle edilmemiş ve farklı yöntemlerle enkapsüle edilmiş propolis tozlarının *Lactobacillus acidophilus* miktarına etkisi incelenmiştir (Arda, 2000; Kalemba ve Kunicka, 2003).

İstatistik Analizi: Her bir enkapsülasyon yöntemi için her birine özgü bağımsız işlem değişkenlerinin toz ürünün fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri üzerine olan etkisi Design Expert Ver. 7.0.0 (Stat-Ease, 2005) paket program kullanılarak incelenmiştir. Oluşturulan modellerin deneysel veriler üzerindeki etkisi varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Her bir bağımsız değişkenin tüm deneysel veriler için lineer, quadratik ve interaksiyon etkileri incelenmiş ve her yanıt için regresyon katsayıları bulunmuştur. İstatistiksel analizler SPSS, 2006 (15.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Model uygunluklarının kontrol edilmesi için de R^2 ve adj- R^2 terimlerinden yararlanılmıştır. Optimum noktada doğrulama denemeleri sonucunda elde edilen sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek t-testi uygulanarak belirlenmiştir.

Kaplama materyali seçimi aşamasında gerçekleştirilen denemeler, fıstık ezmesinde oksidasyon mekanizmasına enkapsüle edilmiş propolislerin etkisinin incelendiği denemeler, probiyotikler üzerine propolisin etkisinin incelendiği denemelerin tümünde yapılan denemeler arasında istatistiksel açıdan fark olup olmadığını tek örnek ANOVA (Duncan, Post-hoc) ile belirlenmiştir ($p<0.05$).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Propolisin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Proje kapsamında hammadde olarak kullanılan propolisin fiziksel ve kimyasal özellikleri enkapsülasyon sonucunda elde edilecek olan enkapsüle propolis tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde doğrudan etkisi vardır. Bu nedenle proje kapsamında çekirdek materyal olarak kullanılan suda çözünür formdaki propolisin içeriğini belirlemek amacıyla nem, yağ, protein ve kül tayini gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.1). Ayrıca propolisin fenolik madde profili, antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde miktarı da belirlenmiştir. Propolisin (hammadde) *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarında sindirim analizleri sonucu toplam fenolik içeriği dikkate alınarak her bir ortamda % fenolik madde salınımı hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’te verilmiştir. Ağız, mide ve bağırsak ortamlarında fenolik madde salınımı birbirlerine yakın değerlerde olup sırasıyla %11,962, 8,686 ve 10,515 değerlerinde tespit edilmiştir. Propoliste bulunan fenolik maddelerin sindirim sonucunda toplam %31,163 oranında salınımı gerçekleşmiştir. En yüksek fenolik madde salınımı ağız ortamında tespit edilmiştir. Propolis bileşenlerinin çoğunluğunu oluşturan fenolik maddeler aynı zamanda propolise özgü tat ve aromayı da oluşturmaktadır. Propolisin bileşimde bulunan fenolik bileşiklerin ağız ortamında salınımı sonucu hissedilen acı ve reçineli tadı nedeniyle saf halde tüketimi tercih edilmemektedir. Ticari olarak kullanımı, tüketimi kabul edilebilir ürünlerin geliştirilmesi ile mümkün olmaktadır. Proje kapsamında elde edilen enkapsüle propolis tozlarının ağız ortamındaki toplam fenolik madde açılımının minimum olması hedeflenmiştir. Propolisin (hammadde) HPLC’de analiz edilen fenolik profilini ve *in vitro* model gastrointestinal sistemlerde fenolik bileşiklerin salınımını gösteren kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Çözünür formda ve %15 saflıkta propolisin nem, yağ, protein, kül içeriği (propolisin bileşenleri yaş bazda hesaplanmıştır), antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde miktarı (kuru bazda hesaplanmıştır) ve % madde salınımı

Nem İçeriği (%)	14,21±0,18
Yağ İçeriği (%)	0,46±0,17
Protein İçeriği (%)	0,55±0,01
Kül İçeriği (%)	0,06±0,01
Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	456,73±2,90
<u>Antioksidan Aktivite</u>	
DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	554,69±6,60
ABTS (mM troloks/ g kuru ağırlık)	486,81±8,79
Ağız ortamında fenolik madde salınımı (%)	11,962 ± 0,412
Mide ortamında fenolik madde salınımı (%)	8,686 ± 0,401
Bağırsak ortamında fenolik madde salınımı (%)	10,515 ± 0,235

HPLC’de yürütülen analiz sonucunda propolisin (hammadde) bileşiminde çok sayıda ve farklı özellikte fenolik madde bileşiği bulunduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerden propolise özgü 11 farklı fenolik madde, standart eşdeğerleri dikkate alınarak tanımlanmış ve bireysel olarak en yüksek absorbands verdikleri dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Fenolik bileşiklerden HB, 2,5-HB, HS ve CHR 280 nm dalga boyunda (Şekil 4.1’de 1, 2, 3 ve 4 nolu pikler); CA, PQ, MS, A ve P 320 nm dalga boyunda (Şekil 4.1’de 5, 6, 7, 8 ve 9 nolu pikler); Q ve G ise 360 nm dalga boyunda (Şekil 4.1’de 10,11 nolu pikler) incelenmiştir. Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere propolisin fenolik madde profilinde flavonoidlerin fenolik asitlerden daha yüksek oranlarda bulunduğu ve yapıda bulunan en önemli flavonoidlerin CHR, P ve G olduğu görülmüştür.

Propolisin (hammadde) *in vitro* ağız sindirim koşullarına maruz bırakılması sonucu farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları ise Şekil 4.2’de verilmiştir. *In vitro* ağız sindirim kromatogramları hammadde olarak kullanılan propolis ekstraktı ile benzer fenolik madde profili göstermiştir. Ancak, ağız sindirim ortamında salınan fenolik maddelerin absorbands değerlerinin propolis absorbands değerlerine göre daha düşük seviyelerde olduğu görülmüştür.

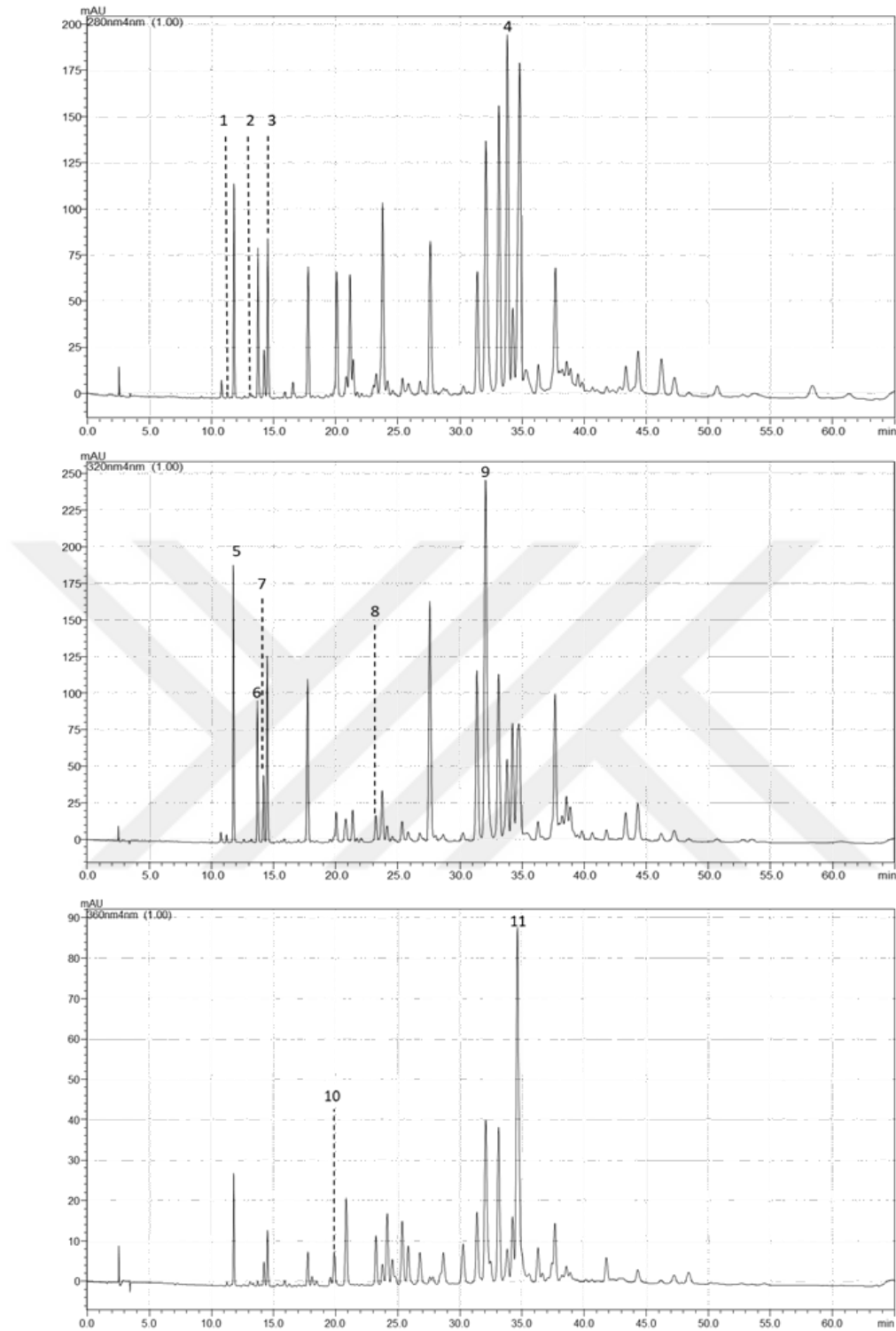
Propolisin (hammadde) *in vitro* mide sindirim koşullarına maruz bırakılması sonucu farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.3’te verilmiştir. *In vitro* mide sindirim kromatogramları ham propolis kromatogramları ile benzer fenolik madde profili göstermiştir. Ağız sindirim

ortamında olduğu gibi mide sindirim ortamında da salınan fenolik maddelerin absorbans değerleri sindirilmemiş propolis absorbans değerlerine göre daha düşük seviyelerde tespit edilmiştir. Elde edilen kromatogramlarda flavonoid absorbans değerlerindeki azalmanın fenolik asit absorbans değerlerindeki azalmaya kıyasla daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Bu durum, mide sindirim ortamındaki düşük pH seviyesinde fenolik asitlerin flavonoidlere kıyasla daha yüksek oranda korunduğunu göstermiştir. Sonuçlar, absorbans değerlerinden hesaplanan fenolik madde konsantrasyon miktarları ile desteklenen bir korelasyon göstermiştir. Nitekim, Goulas vd. (2019)'nin fenolik içeriği üzerine yaptıkları çalışmada fenolik asitlerin flavonoidlere göre mide sindirim ortamında daha stabil olduğunu bildirmişlerdir.

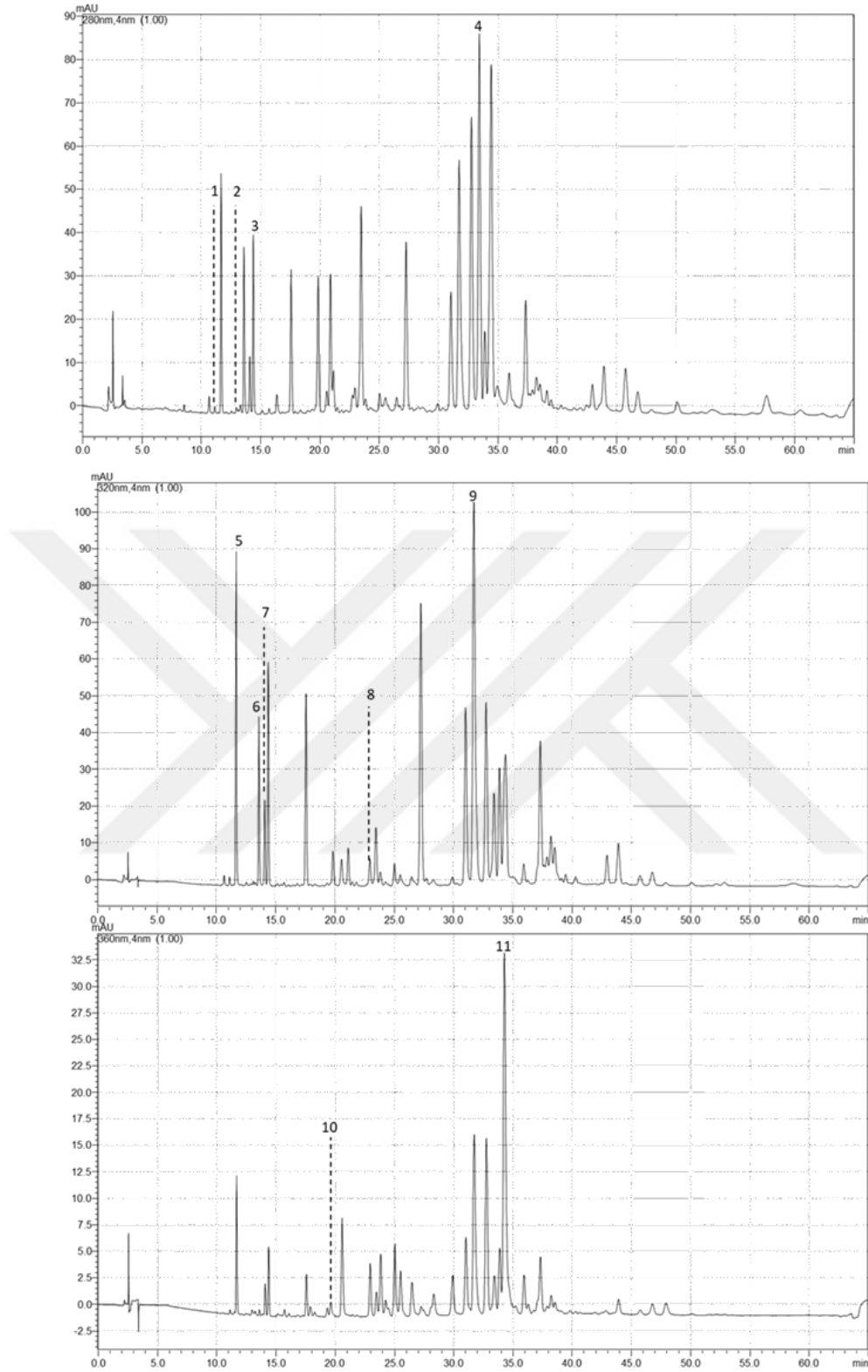
Çizelge 4.2. Propolis ekstraktında belirlenen fenolik madde miktarları

Fenolik madde	Ortalama alıkonma süresi (dakika)	Analiz edilen dalga boyu (nm)	Konsantrasyon (mg/kg)
HB	11,5	280	352,59±18,17
2,5-HB	12,9	280	536,56±17,50
HS	15,1	280	578,91±2,96
CA	11,9	320	1486,90±23,53
PQ	13,9	320	670,64±3,92
MS	14,5	320	316,29±7,61
CHR	35,3	280	7880,21±67,55
A	23,6	320	1233,28±6,97
P	33,5	320	8777,40±21,97
Q	20,4	360	130,01±1,55
G	35,5	360	3482,54±26,33

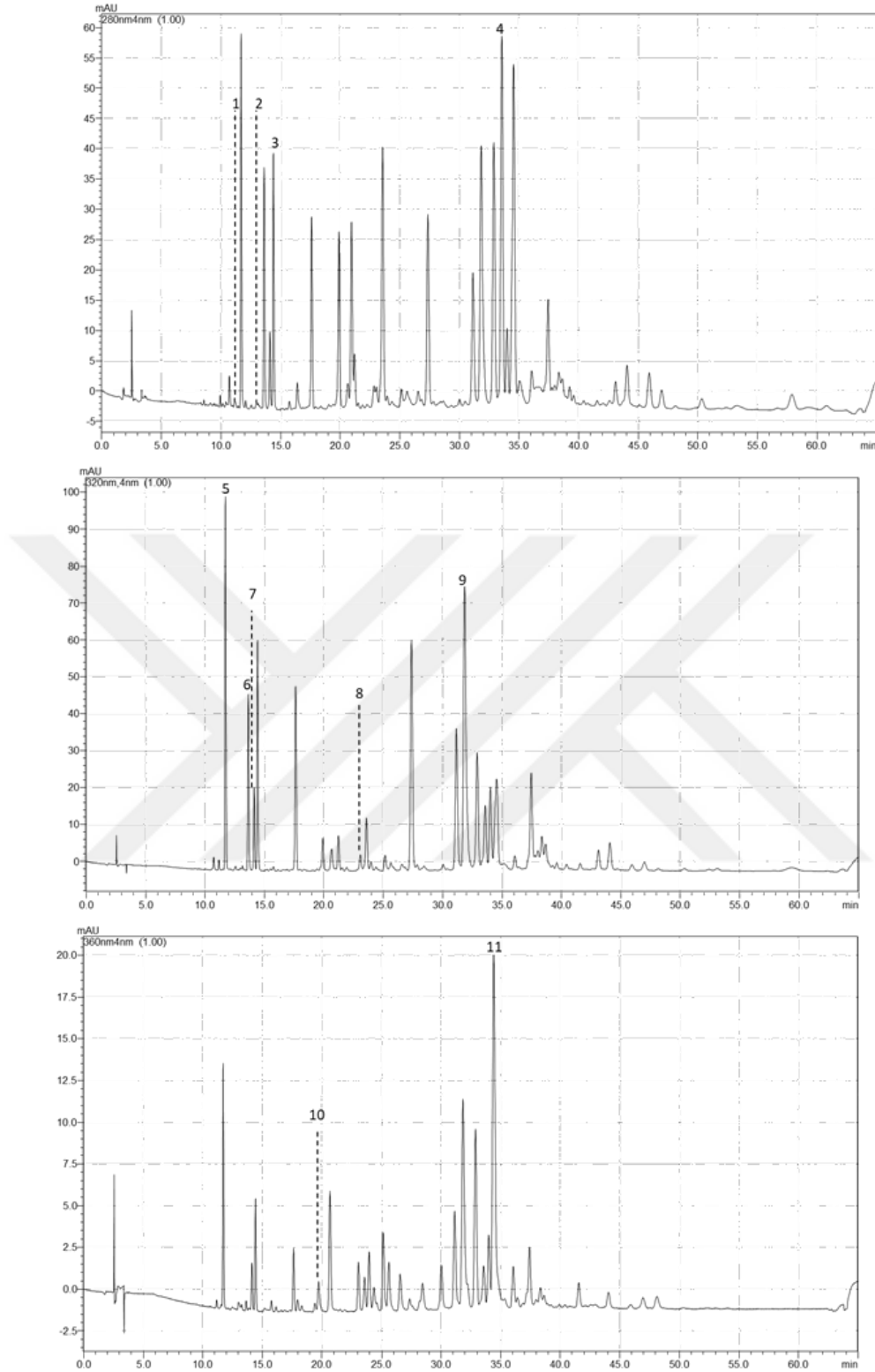
Propolisin (hammadde) *in vitro* bağırsak sindirim koşullarına maruz bırakılması sonucu farklı dalga boylarında (280 nm, 320 nm, 360nm) incelenen fenolik madde profiline ait kromatogramlar Şekil 4.4'te verilmiştir. *In vitro* bağırsak sindirim kromatogramları da hammadde olan propolis ekstraktı ile benzer fenolik madde profili göstermiştir. Diğer sindirim ortamları ile benzer şekilde bağırsak sindirim ortamında da salınan fenolik maddelerin absorbans değerleri propolis absorbans değerlerine göre daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Kromatogramlarda gözlenen fenolik asit ve flavonoid absorbans değerlerindeki değişim ağız ve bağırsak ortamlarında benzer şekilde olmuştur. Bu durumun ağız ve bağırsak sindirim ortamlarının benzer pH seviyesiyle ilişkili olduğu değerlendirilmiştir. Sonuçlar, absorbans değerlerinden hesaplanan fenolik madde konsantrasyon miktarları ile desteklenen bir korelasyon göstermiştir.



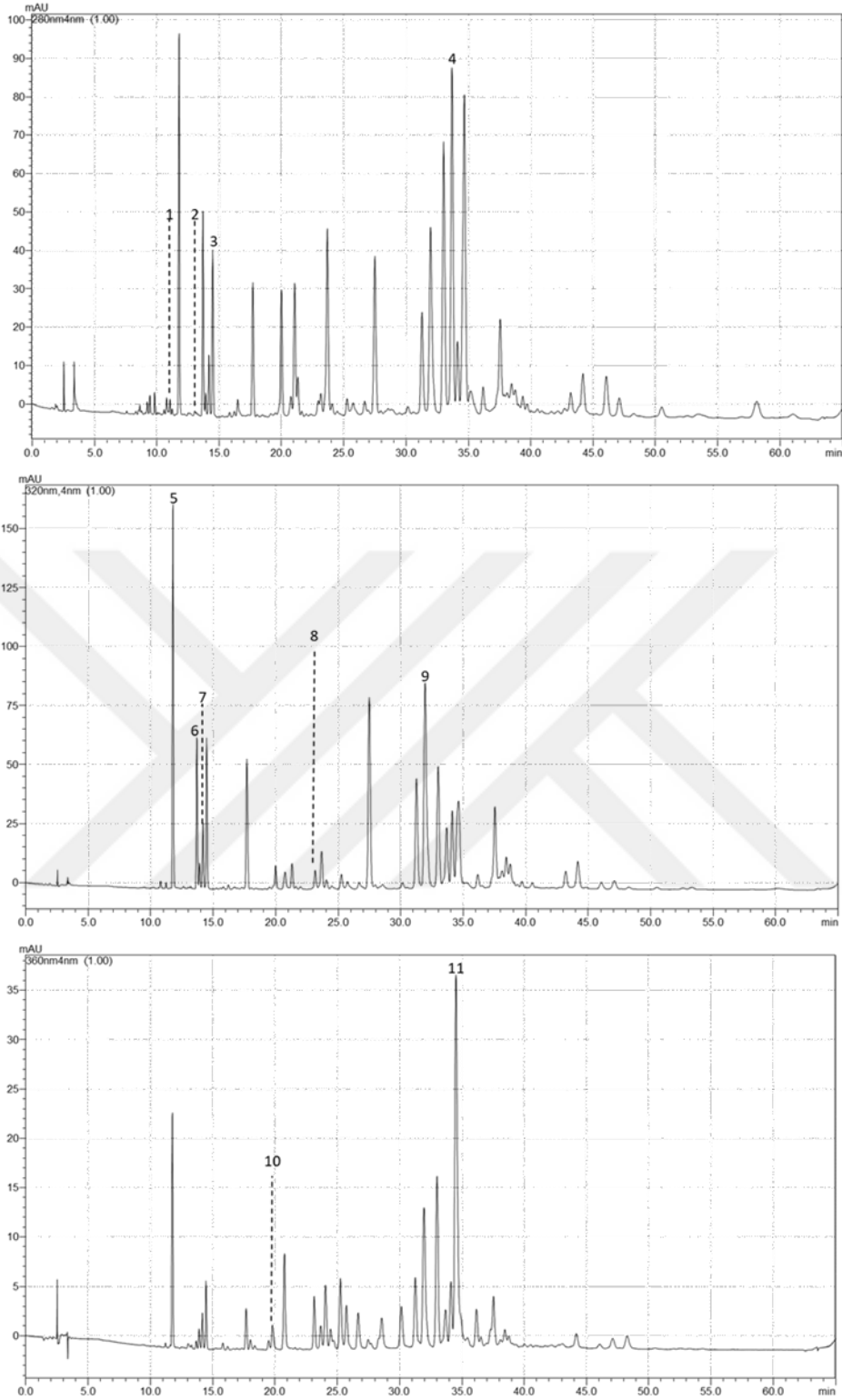
Şekil 4.1. Propolisin (hammadde) farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)



Şekil 4.2. Propolisin (hammadde) in vitro ağız sindirimi sonucu farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)



Şekil 4.3. Propolisin (hammadde) in vitro mide sindirimi sonucu farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)



Şekil 4.4. Propolisin (hammadde) in vitro bağırsak sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)

4.2.Dondurarak Kurutma İşlemi için Kaplama Materyali ve Stabilizatör Tipinin Seçilmesi

Hazırlanan emülsiyonun karakteristik özellikleri ile enkapsüle son ürünün özellikleri arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Emülsiyonun; toplam kuru madde konsantrasyonu, viskozitesi, stabilitesi, partikül büyüklüğü ve emülsifikasyon metodu enkapsülasyon işlemindeki önemli parametrelerdir (Güngör vd., 2013). Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu için kaplama materyali ve stabilizatör seçimi aşamasında sisteme beslenecek olan emülsiyonların özelliklerinin son ürünün özelliklerini ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle yapılan çalışma kapsamında hazırlanan emülsiyonların özellikleri de incelenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi için hazırlanan emülsiyonların içerikleri aynı olduğu için emülsiyon analizleri ortak olarak gerçekleştirilmiş olup, hazırlanan emülsiyonların içerikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Propolis ve kaplama materyallerinin karışımından elde edilen emülsiyonların santrifüj stabilitesi ve kinetik stabilite değerleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Emülsiyon stabilitesi, emülsiyon özelliğinin, zamana ve dış faktörlere bağlı olarak meydana gelen değişimlere karşı gösterdiği dayanıklılıktır. Emülsiyon stabilitesinin göstergesi olarak da kinetik ve santrifüj stabilitesi incelenmiştir. Santrifüj stabilitesi, emülsiyonun santrifüj etkisi veya dış etkenlere karşı dayanıklılığını gösterirken, kinetik stabilite ise emülsiyonun zamana karşı dayanıklılığını belirlemektedir. Emülsiyonun santrifüj ve kinetik stabilitesinin artırılması, enkapsülasyon etkinliği yüksek mikropartiküllerin eldesine olanak sağlamaktadır. Emülsiyon stabilitesinin, kaplama materyali kombinasyonundan etkilendiği bulgulanmış olup stabilite, protein kaynaklı kaplama materyalleri açısından incelendiğinde, santrifüj stabilitesinin, 10. dakikada, peynir altı suyu protein izolatu içeren emülsiyonlarda %81,07-97,86, jelatin içeren emülsiyonlarda %77,86-79,64 ve Na-Kazeinat içeren emülsiyonlarda ise %64,29-97,86 değerleri arasında değiştiği ve 10. dakikadaki santrifüj stabilitesinin, peynir altı suyu protein izolatu içeren emülsiyonlarda en yüksek, jelatin içeren emülsiyonlarda ise en düşük olduğu tespit edilmiştir. Santrifüj stabilitesinin 20. dakikada, peynir altı suyu protein izolatu içeren emülsiyonlarda %78,10-93,21, jelatin içeren emülsiyonlarda %66,43-76,79 ve Na-Kazeinat içeren emülsiyonlarda ise %57,86-97,86 değerleri arasında değiştiği ve 20. dakikadaki santrifüj stabilitesinin, jelatin içeren emülsiyonlarda en düşük olduğu bulgulanmıştır. MD+KA+TW20 ve MD+KA+PGPR bileşiminden oluşan emülsiyonlarda, santrifüj stabilitesi korunmuş olup 10. ve 20. dakika

sonunda stabilite değişmemiştir. 10. dakika sonunda en yüksek santrifüj stabilitesi gösteren peynir altı suyu protein izolatı içeren emülsiyonlar arasında bu proteinin, maltodekstrin ile bileşiminden oluşan kombinasyonlarda (MD+WPI+TW20 ve MD+WPI+PGPR), 20. dakika sonunda da stabilitenin büyük oranda korunduğu ve yüksek olduğu gözlenmiştir.

Emülsiyonların kinetik stabiliteleri üzerine kaplama materyali kombinasyonunun etkisi protein esaslı kaplama materyalleri yönünden ele alındığında, stabilitenin sırasıyla peynir altı suyu protein izolatı içeren emülsiyonlarda %28,00–89,75, jelatin içeren emülsiyonlarda %88-100 ve Na-Kazeinat içeren emülsiyonlarda ise %38-82 arasında değişim gösterdiği ve jelatinin kullanıldığı emülsiyonlarda kinetik stabilitenin daha yüksek olduğu bulgulanmıştır. 10. ve 20. dakika sonunda santrifüj stabilitesinin korunduğu MD+KA+TW20 ve MD+KA+PGPR bileşiminden oluşan emülsiyonlarda, kinetik stabilite değerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Her iki stabilite değerinin (santrifüj ve kinetik stabilite) de korunduğu ve yüksek olduğu emülsiyonların, MD+WPI+TW20 ve MD+WPI+PGPR bileşiminden oluşan kombinasyonlarda gözlendiği tespit edilmiştir. Bu kombinasyonlarda, pşkrterek kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleriyle elde edilen mikroenkapsüle propolis tozlarında, enkapsülasyon etkinliğinin de yüksek olması sonuçları doğrulamaktadır.

Emülsiyon zellikleri arasında incelenen diğer bir özellik ise örneklerin zeta potansiyellerinin belirlenmesidir (izelge 4.3). Zeta potansiyeli tanecikler arasındaki itme veya çekme kuvvetinin bir ölçüsüdür ve stabiliteyi etkilediği bilinen temel parametrelerden biridir. Partiküller zerindeki elektriksel yk dispersiyon, agregasyon veya flokülasyon üzerinde etkilidir (Kale ve Deore, 2017). MD+WPI ve MD+KA içeren emülsiyon örneklerinin zeta potansiyeli değerleri negatiftir ve mutlak değer olarak diğer örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Artan mutlak zeta potansiyel değerleri emülsiyon damlacıkları arasında yüksek bir enerji bariyeri sağlayarak iyi bir elektrostatik itme sağlar. Bu durum da örneklerin santrifüj stabilitelerinin artmasıyla sonuçlanmaktadır. Laktoz içeren emülsiyon örneklerin zeta potansiyeli değerlerinin sıfıra yakın olduğu görülmektedir, bu durum partiküllerin yüklerinin olmadığının ve buna bağlı olarak partiküller arasında itme veya çekim gücünün olmadığın göstergesidir. Gam arabik kullanımının örneklerin elektronegatifliğini arttırıcı bir etkisi olduğu görülmektedir.

Gıda emülsiyonlarının fizikokimyasal özellikleri içerdikleri damlacıkların özelliklerinden önemli derecede etkilenmektedir (McClements, 2016). Damlacık boyutunun emülsiyonların; stabilitesi, optik özellikleri, reolojisi ve duyuusal özellikleri üzerinde önemli

bir etkisi vardır. Bundan dolayı damlacık boyutunun ölçümü ve belirlenmesi emülsiyonlar için önemlidir. Emülsiyon damlacık boyutu, sonuç enkapsüle toz ürünün karakteristik özelliklerini de etkilemektedir. Dondurarak kurutma işlemlerinde kullanılacak olan emülsiyonların partikül boyut ölçümü de gerçekleştirilmiş olup; değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir. MD+WPI kullanılarak hazırlanan emülsiyonların en düşük partikül boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Enkapsülasyon etkinliği, emülsiyon damlacık boyutunun azalmasıyla artmaktadır. Emülsiyon damlacık boyutunun küçük olmasının diğer bir avantajı ise yüksek stabilite sağlamasıdır. Emülsiyon hazırlamada kaplama materyali olarak jelatin kullanımının örneklerin damlacık boyutunu arttırdığı görülmektedir. Fakat en yüksek partikül boyutu değeri WPI+GA+TW20 içeren emülsiyonda bulgulanmıştır, en düşük kinetik stabilite değeri de bu örnekte görülmektedir.

Çizelge 4.3. Emülsiyon örneklerinin stabilite, zeta potansiyeli ve partikül boyutu değerleri

Örnek	Santrifüj stabilitesi 10, dk (%)	Santrifüj stabilitesi 20, dk (%)	Kinetik stabilite (%)	Zeta potansiyeli (mV)	Partikül boyutu (µm)
1	97,50±1,37 ^g	92,32±0,68 ⁱ	89,67±1,53 ⁱ	-4,98±0,74 ^b	2,10±0,09 ^a
2	96,07±1,37 ^g	93,21±1,37 ⁱ	89,75±1,71 ⁱ	-4,72±0,21 ^c	1,42±0,08 ^a
3	81,07±1,37 ^{cd}	79,29±1,43 ^{ef}	74,67±1,15 ^{fg}	0,08±0,00 ⁱ	4,21±0,03 ^{ab}
4	86,67±1,65 ^f	78,10±2,18 ^{ef}	63,67±2,08 ^e	-0,19±0,02 ^h	6,62±0,11 ^b
5	77,86±2,74 ^c	75,36±2,44 ^e	100,00±0,00 ^j	0,01±0,00 ^{hi}	21,95±2,21 ^e
6	77,86±1,84 ^c	76,79±1,37 ^e	98,00±0,00 ^j	-0,03±0,02 ^{hi}	32,38±1,87 ^g
7	80,00±2,33 ^{cd}	49,29±4,88 ^a	78,00±0,00 ^g	0,42±0,02 ^j	12,46±2,36 ^d
8	79,64±2,44 ^{cd}	66,43±2,74 ^d	88,00±2,00 ⁱ	0,37±0,01 ^j	25,78±0,62 ^f
9	97,86±1,43 ^g	97,86±1,43 ^j	82,00±2,00 ^h	-4,15±0,01 ^d	5,73±0,10 ^b
10	68,57±2,33 ^b	62,14±3,60 ^c	78,00±4,00 ^g	0,32±0,05 ^j	10,66±0,66 ^{cd}
11	95,00±2,74 ^g	95,00±2,74 ^{ij}	78,00±2,00 ^g	-6,16±0,16 ^a	7,53±0,19 ^{bc}
12	64,29±3,69 ^a	57,86±6,34 ^b	71,33±1,15 ^f	0,42±0,02 ^j	20,52±0,25 ^e
13	97,86±1,43 ^g	87,14±1,65 ^h	28,00±2,00 ^q	-2,72±2,15 ^e	142,8±6,39 ^k
14	85,71±2,33 ^{ef}	84,29±1,65 ^{gh}	42,00±2,00 ^c	-1,51±1,19 ^g	52,75±1,14 ^h
15	85,36±1,80 ^{ef}	83,57±1,43 ^{gh}	51,33±4,16 ^d	-2,82±0,20 ^e	66,09±1,71 ⁱ
16	82,86±2,33 ^{de}	82,14±2,74 ^{fg}	38,00±2,00 ^b	-2,51±0,01 ^f	74,39±0,22 ^j

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Dondurarak kurutma işlemi sırasında kullanılan emülsiyonun reolojik özellikleri önemli bir kriterdir. Hazırlanan emülsiyonların reolojik ölçümlerinden elde edilen deneysel veriler Eşitlik (3.8), Eşitlik (3.9) ve Eşitlik (3.10)'te verilen akış modelleri kullanılarak incelenmiş olup, en uygun model olarak Herschel-Bulkley akış modeli belirlenmiştir. Deneysel veriler Herschel-Bulkley akış modeli kullanılarak incelenmiş ve hesaplanan reolojik parametreler ve R^2 değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. En düşük kıvam katsayısı değeri (0,003 Pa.sⁿ) LA+WPI+TW20 içeren örnekte, en yüksek kıvam katsayısı ise (0,8950 Pa.sⁿ) MD+JE+PGPR içeren emülsiyonda gözlenmiştir. Jelatin içeren emülsiyonların kıvam katsayılarının diğer örneklere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Jelatine ek olarak Gam arabik kullanımının da örneklerin kıvam katsayısını arttırıcı bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

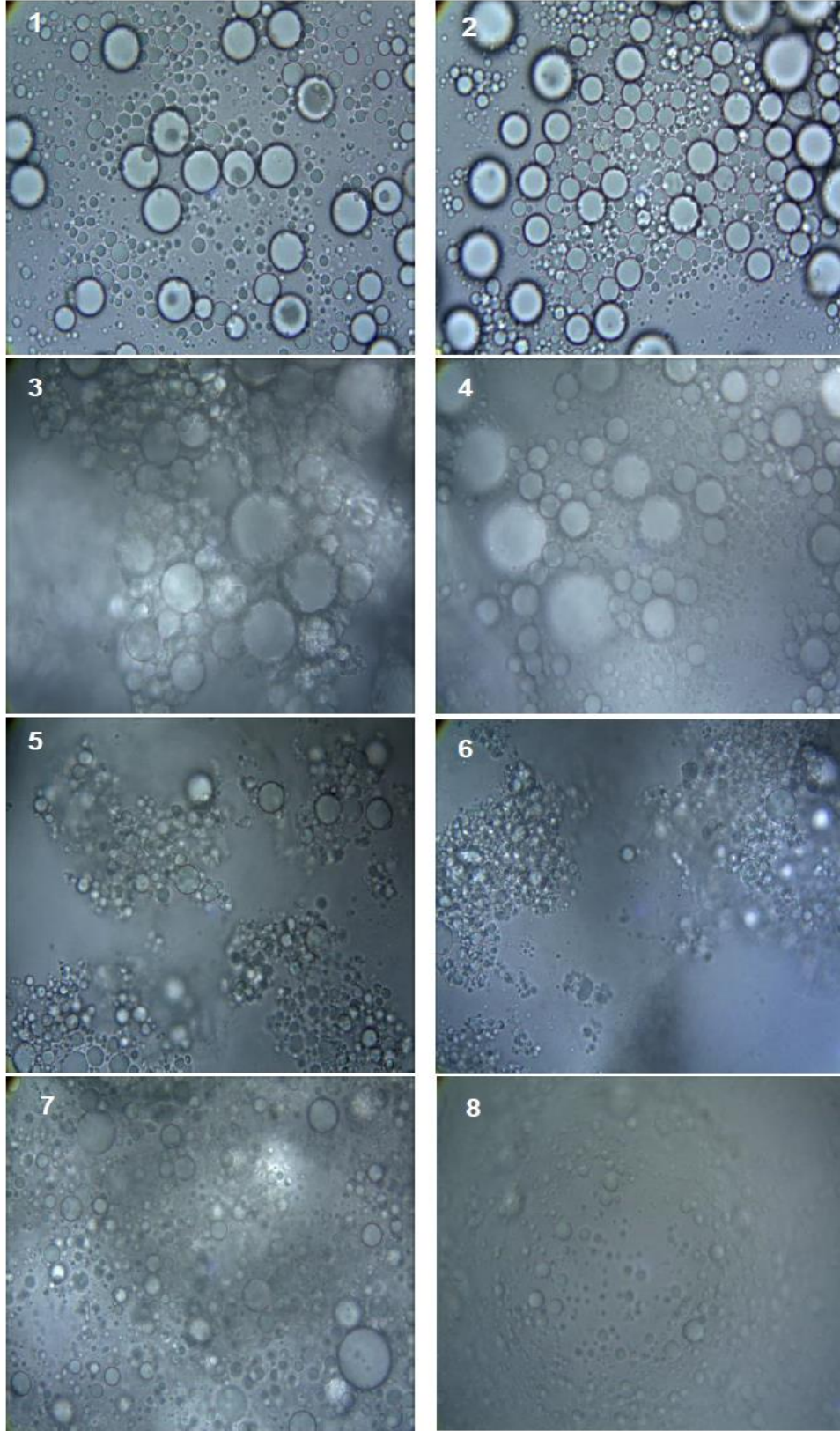
Çizelge 4.4. Emülsiyon örneklerinin hesaplanan reolojik parametreleri ve R^2 değerleri

Örnek	τ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n	R^2
1	0,0855	0,0900	0,9490	0,9965
2	0,0980	0,1250	0,9180	0,9985
3	0,0525	0,0300	0,9715	0,9910
4	0,0795	0,0630	0,9715	0,9920
5	0,4190	0,7555	0,7555	0,9975
6	0,5855	0,8950	0,7805	0,9925
7	0,4070	0,6915	0,7820	0,9995
8	0,4511	0,7986	0,9988	0,9910
9	0,0140	0,0615	0,9590	0,9995
10	0,0100	0,0510	0,9615	0,9975
11	0,0190	0,0815	0,9675	0,9990
12	0,0105	0,0550	0,9535	0,9955
13	0,1115	0,3210	0,9040	0,9985
14	0,1650	0,3505	0,9150	0,9995
15	0,1830	0,4455	0,8940	0,9995
16	0,2360	0,4880	0,8950	0,9975

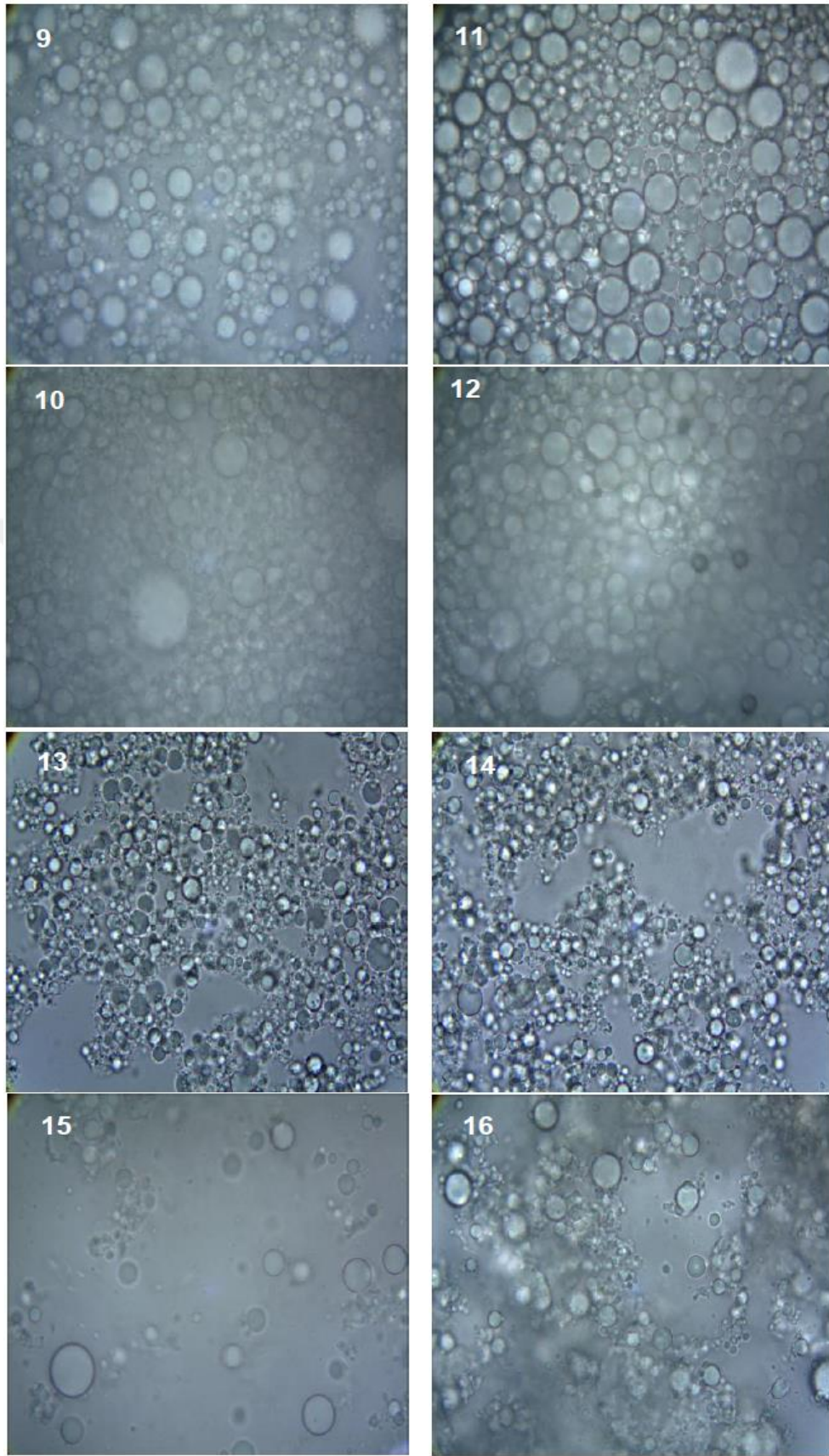
Emülsiyonların damlacık yapılarını görüntülemek için fotoğraf makinası ataçmanlı bir ışık mikroskobu kullanılmıştır. Örnekler mikroskop altında 1000 kat büyütülerek çekilmiş ve görüntüler Şekil 4.5'te verilmiştir. MD+WPI kullanılarak hazırlanan emülsiyonların

mikroskop altında çekilen görüntülerinin net bir şekilde olduğu ve damlacık yapısının daha net olduğu görülmektedir. Laktoz kullanımıyla birlikte görüntülerde netliğin azaldığı görülmektedir. LA+JE kullanılarak hazırlanan örneklerde kıvam katsayısının artışıyla birlikte görüntü netliği daha da azalmıştır. MD+JE kullanılan emülsiyon örneklerinde flokülasyon olduğu görülmektedir. Na-Kazeinat kullanılan örneklerin damlacık yapılarının yuvarlağa yakın bir şekilde düzgün bir yapıda olduğu sonucuna varılmıştır ancak LA+KA kombinasyonu kullanılarak hazırlanan emülsiyon örneklerinin görüntülerinin netliğinde azalma söz konusudur. WPI+GA kullanılarak hazırlanan emülsiyon örneklerinin damlacık boyutlarının küçük olduğu ve birbirlerinin içine geçtiği gözlemlenmiştir.





Şekil 4.5. Emülsiyon örneklerinin mikroskop altında çekilen görüntüleri (devam ediyor)



Şekil 4.6. Emülsiyon örneklerinin mikroskop altında çekilen görüntüleri

Dondurarak kurutma yönteminin avantajları; aroma kaybının çok düşük olması, elde edilen ürünün rekonstitüsyon özelliklerinin çok iyi olması, çözünen maddelerin gıda içerisindeki hareketi dolayısıyla kayıpların minimum olması ve sıcaklığa duyarlı gıda ürünlerinde de kullanılabilmesi oluşturmaktadır. Dondurarak kurutma yönteminde de kullanılan kaplama materyali ve stabilizatör kombinasyonu elde edilen son ürün özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Propolisin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyonunda, protein esaslı kaplama materyali olarak kullanılan jelatin, Na-Kazeinat ve peynir altı suyu protein izolatu, karbonhidrat esaslı kaplama materyali olarak kullanılan laktoz, maltodekstrin ve gam arabik ve stabilizatör olarak kullanılan TW20 ve PGPR'nin farklı kombinasyonları denenerek elde edilen kaplama sıvıları içerisine propolisin karıştırılması ile farklı içeriklere sahip emülsiyonlar hazırlanmış ve dondurarak kurutma yöntemiyle kurutulmuştur. Elde edilen propolis tozlarında fiziksel ve kimyasal analizler gerçekleştirilerek, propolisin dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyonunda, uygun kaplama materyali kombinasyonunun belirlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Propolis, kaplama materyalleri ve stabilizatör karışımından elde edilen ve 16 farklı kombinasyondan oluşan emülsiyonlar arasında, LA+JE+TW20 kombinasyonu içeren emülsiyonun, viskozitenin yüksek olması, kuruma işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmemesine dolayısıyla ürünün suyunu salmaması ve amorf yapının oluşmamasına neden olmuş ve bu nedenle söz konusu kombinasyonda enkapsüle toz ürün elde edilememiştir.

Su aktivitesi ve kuru madde içeriği, enkapsüle propolis tozlarının raf ömrü ve depolama koşullarını belirlemede oldukça önemli kriterlerdir. Gıda ürünlerinde nem içeriği %6 ve su aktivitesi değeri 0,3'ün altında olduğunda bu gıdaların daha fazla stabilite sağladığı kabul edilmektedir (Tan vd., 2015). Farklı kaplama materyali kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozlarının nem içerikleri %4,05 ile %8,40 arasında değişim göstermiştir. MD+KA+TW20 kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozunun en düşük, LA+WPI+PGPR kombinasyonu içeren enkapsüle propolis tozunun ise en yüksek nem içeriğine sahip olduğu bulgulanmıştır. Enkapsüle propolis tozlarının nem içerikleri üzerine kaplama materyallerinin etkisi, kullanılan karbonhidrat bazlı kaplama materyalleri açısından değerlendirildiğinde maltodekstrin, laktoz ve gam arabik kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içeriklerinin sırasıyla %4,05-4,99, %4,47-8,40 ve %4,30-5,64 arasında değiştiği görülmüştür. Üç farklı karbonhidrat bazlı kaplama materyali

karşılaştırıldığında, maltodekstrin ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının nem içeriklerinin en düşük, laktoz kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ise en yüksek nem içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. (Çizelge 4.5)

Kaplama materyali kombinasyonunun, enkapsüle propolis tozunun su aktivitesi üzerine etkisi incelendiğinde, tozların su aktivitesi değerlerinin 0,063 ile 0,402 arasında değiştiği görülmüştür. Toz örneklerin su aktivitesi genel olarak değerlendirildiğinde, LA+JE+PGPR, LA+WPI+PGPR, LA+JE+PGPR kombinasyonları dışında enkapsüle propolis tozlarının, su aktivitesi değerlerinin düşük ve 0,3'ün altında olduğu bulgulanmıştır. Kaplama materyali kombinasyonunun, enkapsüle propolis tozlarının nem içerikleri üzerine etkisi, kullanılan karbonhidrat bazlı kaplama materyalleri açısından ele alındığında maltodekstrin, laktoz ve gam arabik kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozlarının su aktivitesi değerlerinin sırasıyla 0,082-0,247, 0,197-0,402 ve 0,063-0,112 arasında değiştiği görülmüş ve laktoz ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüksek, gam arabik ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ise düşük su aktivitesi değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Laktoz kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozlarının su aktivitesi, nem içeriği ile uyum içerisinde olup nem içeriği yüksek olan bu tozların su aktivitesi değerlerinin de en yüksek olduğu görülmüştür. KA+GA+PGPR kombinasyonu ile enkapsüle edilmiş propolis tozunun su aktivitesi değerinin en düşük ve LA+WPI+TW20 kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozunun ise en yüksek su aktivitesi değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Toz gıdalarda depolama ve paketlenme açısından göz önünde bulundurulması gereken nitelikler arasında yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk ve akabilirlik (Carr İndeks) değerlerini kapsayan tozların yığın özellikleri gelmektedir. Farklı kaplama materyali kombinasyonu ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerleri sırasıyla 0,20 – 0,38 g/ml ve 0,24 – 0,48 g/ml arasındadır. Nem içeriği ve su aktivitesi yüksek olduğu LA+WPI+TW20 ve LA+WPI+PGPR kombinasyonlarda yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin en yüksek olduğu tespit edilmiş ve bu durumun daha önce de belirtildiği üzere kurutma ve kaplama işleminin tam olarak gerçekleşmemesinden ileri geldiği değerlendirilmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin, kaplama materyali kombinasyonundan etkilendiği bulunmuş ve tozların yoğunlukları kullanılan stabilizatör açısından değerlendirildiğinde, PGPR'nin kullanıldığı kombinasyonlarda, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Enkapsüle propolis tozlarının yoğunluk değerleri, protein bazında karşılaştırıldığında, yığın yoğunluğu değerlerinin, peynir altı suyu protein izolatında 0,20-

0,38 g/ml, jelatinde 0,20-0,27 g/ml ve Na-Kazenatta 0,21-0,35 g/ml arasında değiştiği gözlenmiş ve peynir altı suyu protein izolatınının kullanıldığı kombinasyonlarda yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin yüksek, jelatin içeren kombinasyonlarda ise bu değerlerin düşük olduğu saptanmıştır. MD+JE+PGPR ve MD+JE+TW20, GA+WPI+TW20 ve GA+WPI+PGPR, LA+KA+TW20 ve LA+KA+PGPR kombinasyonları kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozlarında yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Yığın yoğunluğunun düşük olması boşluklar arasında daha fazla hava olduğunu göstermekte ve bu durum depolama stabilitesini düşürdüğü gibi ürünün oksidasyona daha yatkın olmasına sebebiyet vermektedir (Çizelge 4.5).

Toz bir gıdanın akabilirliği, Carr indeks değerine göre belirlenmektedir. Carr (1965), toz ürünlerin yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yığın yoğunluklarını kullanarak belirlediği “Carr İndeks (CI)” değerlerine göre; CI değerinin 15’ten küçük olması durumunda akabilirliği çok iyi, 15-20 arasında iyi, 20-35 arasında zayıf, 35-45 arasında kötü, 45’ten büyük ise çok kötü olarak ifade etmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının CI değerleri, 14,14-34,61 arasında değişim göstermiştir. Kaplama materyali kombinasyonunun, enkapsüle propolis tozlarının CI değerleri üzerine etkisi protein kaynaklı kaplama materyalleri açısından değerlendirildiğinde, CI değerlerinin, peynir altı suyu protein izolatı içeren kombinasyonlarda 14,14-34,61, jelatin içeren kombinasyonlarda 15,05-21,42 ve Na-Kazeinat içeren kombinasyonlarda 16,64-32,22 arasında değiştiği gözlemlenmiş ve peynir altı suyu protein izolatınının kullanıldığı kombinasyonlarda en düşük ve en yüksek CI değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.5). Toz gıda ürünlerinde partikül boyutunun küçülmesi ile yığın yoğunluğu arttığından akabilirlik kötüleşmektedir. WPI+GA+TW20 kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozunun CI değerinin 14,14 olduğu ve akabilirliğinin çok iyi olduğu gözlemlenmişken MD+WPI+PGPR kombinasyonu içeren tozun CI değerinin 34,61 olduğu ve akabilirliğinin ise zayıf olduğu görölmüştür. Enkapsüle propolis tozu örneklerinin akabilirlik değerlerinin kötüleşmesinin önemli nedenlerinden biri de partiküllerin su varlığında birbirlerine yapışarak kekleşmesinden ileri gelmektedir. Bununla birlikte toz partiküllerin yüzey yapısı, elde edilen toz ürünün akabilirlik değerlerini etkilemektedir (Peleg ve Mannheim 1973; Rosenberg ve Young 1993). Bu mekanizma suyun partikül yüzeyindeki mikro boyutta yer alan pürüzlü yapıyı yok ederek, partikül-partikül yakınlaşmasına olanak tanınması ve partiküller arası çekim kuvvetini artırmasından kaynaklanmaktadır.

Farklı kaplama materyali kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozlarının partikül yoğunluğu kaplama materyali kombinasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermiş olup ve 0,94-1,24 g/ml arasında değişen değerler almıştır. Partikül yoğunluğu, toz ürünün yığın yapısı ve partikül büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir (Okuyama ve Kousaka, 1991). Farklı kaplama materyali kombinasyonunun toz ürünün partikül yoğunluğu üzerine etkisi karbonhidrat bazlı maddeler açısından incelendiğinde maltodekstrin, laktoz ve gam arabiğin kullanıldığı kombinasyonlarda partikül yoğunluğunun sırasıyla 1,07-1,23 g/ml, 0,94-1,19 g/ml ve 1,01-1,24 g/ml değerleri arasında değiştiği ve maltodekstrin içeren kombinasyonlarda partikül yoğunluğunun yüksek, laktoz içeren kombinasyonlarda ise partikül yoğunluğunun düşük olduğu gözlenmiştir. LA+JE+PGPR kombinasyonu ile enkapsüle edilmiş propolis tozunda partikül yoğunluğu en düşük, KA+GA+TW20 ve MD+WPI+TW20 kombinasyonları ile enkapsüle edilen tozlarda ise partikül yoğunluğu en yüksek değerini almıştır. Partikül yoğunluğu, toz gıdaların rekonstitüsyon özelliklerini de doğrudan etkilemektedir. Örneklerin partikül yoğunluğunun yüksek olması rekonstitüsyon özelliklerini iyileştirmektedir.

Dondurarak kurutma yöntemi ile farklı kaplama materyali kombinasyonları kullanılarak üretilen enkapsüle propolis tozlarının rekonstitüsyon özellikleri kapsamında ıslanabilirlikleri incelenmiştir. Sulu ortama ilave edilen propolis tozunun, suyu absorbe ederek ıslanmasını ifade eden ıslanabilirlik özelliği, kaplama materyali kombinasyonundan etkilenmiş olup 2 – 95,50 saniye arasında değişmiştir. MD+WPI+TW20, MD+WPI+PGPR, LA+WPI+PGPR ve KA+GA+TW20 kombinasyonları kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozlarında ıslanabilirliğin 2 - 3 saniye olduğu görülmüştür. Bu ıslanabilirlik değerleri, propolis tozunun sulu ortama ilave edildiği anda hemen ıslanarak batmasını göstermektedir. Toz gıda ürünlerinin ıslanabilirlik değeri partikül yoğunluğu ile ilgili olup, yüksek partikül yoğunluğu toz ürünlerin sıvı ortamda batma hızlarını arttırmaktadır (Caric ve Milanovic, 2002). Kaplama materyali kombinasyonunun enkapsüle propolis tozlarının ıslanabilirlik değerleri üzerine etkisi protein bazında ele alındığında ıslanabilirlik değerlerinin, peynir altı suyu protein izolatu içeren kombinasyonlarda 2,00-63,50 s, jelatin içeren kombinasyonlarda 7,51-95,50 s ve Na-Kazeinat içeren kombinasyonlarda ise 2,00-37,00 s arasında değiştiği ve jelatinin kullanıldığı kombinasyonlarda ıslanma süresinin en yüksek, Na-Kazeinatın kullanıldığı kombinasyonlarda ise en düşük olduğu gözlenmiştir. MD+JE+PGPR kombinasyonu ile enkapsüle edilen tozlarda ıslanabilirliğin (95,50 s) en yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.5. Dondurarak kurutma işlemi için kaplama materyali seçiminde nem içeriği, su aktivitesi, yığın yoğunluk (pb), sıkıştırılmış yığın yoğunluk (pt), akabilirlik (CI), partikül yoğunluğu (pp) ve ıslanabilirlik değerleri

Örnek	Nem içeriği (%)	Su aktivitesi	pb (g/ml)	pb (g/ml)	CI	pp (g/ml)	Islanabilirlik (s)
1	4,99±0,12 ^c	0,247±0,010 ⁱ	0,29±0,04 ^e	0,41±0,03 ^h	30,30±4,29 ^f	1,23±0,24 ^e	2±0 ^a
2	4,76±0,34 ^{bc}	0,204±0,010 ^g	0,25±0,01 ^{bc}	0,39±0,01 ^g	34,61±0,56 ^g	1,14±0,01 ^{cde}	3±0 ^{ab}
3	8,29±0,26 ^f	0,402±0,032 ^k	0,38±0,02 ^g	0,48±0,02 ^k	20,33±1,55 ^d	1,19±0,01 ^e	5±0 ^{ab}
4	8,40±0,55 ^f	0,336±0,011 ^j	0,34±0,01 ^f	0,44±0,00 ^j	22,01±1,87 ^d	1,18±0,02 ^{de}	2±0 ^a
5	4,11±0,15 ^a	0,134±0,023 ^e	0,21±0,00 ^a	0,26±0,00 ^{bc}	17,21±0,26 ^{bc}	1,16±0,12 ^{cde}	72±9 ⁱ
6	4,33±0,10 ^{ab}	0,132±0,001 ^e	0,20±0,01 ^a	0,26±0,01 ^b	21,42±0,82 ^d	1,07±0,06 ^{bc}	95±9 ^j
7	*	*	*	*	*	*	*
8	4,47±0,23 ^{ab}	0,340±0,020 ^c	0,27±0,00 ^d	0,32±0,01 ^{ef}	15,05±1,65 ^{ab}	0,94±0,01 ^a	14±1 ^c
9	4,05±0,11 ^a	0,153±0,000 ^f	0,35±0,00 ^f	0,43±0,00 ⁱ	17,86±0,00 ^c	1,21±0,02 ^e	21±1 ^d
10	6,08±0,43 ^{de}	0,197±0,002 ^g	0,21±0,01 ^a	0,31±0,00 ^e	32,22±1,57 ^f	1,16±0,02 ^{cde}	37±1 ^f
11	4,77±0,33 ^{bc}	0,082±0,005 ^{bc}	0,24±0,01 ^b	0,29±0,01 ^d	17,44±1,64 ^c	1,08±0,06 ^{bcd}	15±1 ^c
12	6,46±0,93 ^e	0,225±0,012 ^h	0,21±0,00 ^a	0,27±0,00 ^c	24,24±0,35 ^e	1,13±0,06 ^{cde}	28±3 ^e
13	5,64±0,25 ^d	0,112±0,002 ^d	0,21±0,00 ^a	0,25±0,00 ^{ab}	14,14±0,20 ^a	1,07±0,01 ^{bc}	57±8 ^g
14	5,16±0,40 ^c	0,069±0,010 ^{ab}	0,20±0,01 ^a	0,24±0,00 ^a	16,00±2,83 ^{abc}	1,01±0,08 ^{ab}	63±8 ^h
15	4,43±0,11 ^{ab}	0,094±0,004 ^c	0,26±0,01 ^{cd}	0,33±0,00 ^f	21,23±1,02 ^d	1,24±0,08 ^e	2±0 ^a
16	4,30±0,27 ^{ab}	0,063±0,010 ^a	0,26±0,00 ^{cd}	0,31±0,00 ^e	16,64±1,21 ^{bc}	1,20±0,00 ^e	8±2 ^b

*Toz ürün formunda ürün elde edilememiştir. Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Enkapsüle propolis tozunun fiziksel özellikleri arasında incelenen parametrelerden biri de gıda endüstrisinde tüketici tercihini etkileyen renk faktörüdür ve dondurarak kurutma yöntemiyle elde edilen enkapsüle propolis tozlarının renk değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Enkapsüle propolis tozunun, renk değerleri arasında göz önünde bulundurulması gereken kriter sarılık indeksini gösteren Hunter b* değeridir. Enkapsüle propolis örneklerinin, sarılık indeksi değeri kaplama materyali kombinasyonundan etkilenmiş olup 17,87-28,52 değerleri arasında değişim göstermiştir. Kaplama materyali kombinasyonunun, enkapsüle propolis tozunun b* değeri üzerine etkisi protein kaynaklı kaplama materyalleri açısından incelendiğinde, b değerinin, jelatinin kullanıldığı kombinasyonlarda 17,87-23,79, Na-Kazeinatın kullanıldığı kombinasyonlarda 21,25-26,79 ve peynir altı suyu protein izolatının kullanıldığı kombinasyonlarda ise 22,77-28,52 değerleri arasında yer aldığı görülmüştür. Üç farklı protein bazlı kaplama materyali karşılaştırıldığında b* değerinin yüksekte düşüğe doğru sıralanışı peynir altı suyu protein izolatı, Na-Kazeinat ve jelatin şeklindedir. MD+JE+PGPR kombinasyonu içeren enkapsüle propolis tozunun en düşük, LA+WPI+PGPR kombinasyonu kullanılarak elde edilen enkapsüle propolis tozunun ise en yüksek b* değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Su aktivitesi ve nem içeriğinin düşük

olduğu MD+JE+PGPR kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozları en düşük b^* değerine sahipken su aktivitesi değeri ve nem içeriğinin yüksek olduğu LA+WPI+TW20 ve LA+WPI+PGPR kombinasyonlarında elde edilen propolis tozlarının en yüksek b^* değerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu kombinasyonlarda b^* değerinin yüksek olmasının nedeni kuruma işleminin tam olarak gerçekleşmemesi ve çözünmüş olan propolisin su ile birlikte yüzeye doğru hareket etmesinden ileri gelmektedir. Ürünlerin beyaz ve parlak olduğunun bir göstergesi olan Hunter L^* değerinin, 72,61-87,95 aralığında değiştiği bulunmuştur. Enkapsüle propolis tozlarında L^* değerlerinin kaplama materyali kombinasyonuna bağlı olarak değişiklik gösterdiği bulunmuş ve tozların L^* değerleri, protein kaynaklı kaplama materyalleri açısından değerlendirildiğinde, L^* değerinin jelatin, Na-Kazeinat ve peynir altı suyu protein izolatında sırasıyla 81,28-87,95, 80,98-86,08 ve 72,61-82,24 aralıkları arasında değiştiği gözlenmiş olup peynir altı suyu protein izolatının kullanıldığı kombinasyonlarda L^* değerinin, en düşük buna karşın jelatinin kullanıldığı kombinasyonlarda ise bu değerin en yüksek olduğu bulgulanmıştır. En düşük L^* değerleri, peynir altı suyunun, laktoz ile kombine edildiği enkapsüle propolis tozlarında gözlenmiştir. b^* değerinin en düşük olduğu MD+JE+TW20 ve MD+JE+PGPR bileşiminden oluşan kombinasyonlarda L değerinin en yüksek ve benzer şekilde b^* değerinin, en yüksek olduğu LA+WPI+TW20 ve LA+WPI+PGPR kombinasyonlarında, L^* değerinin en düşük olduğu tespit edilmiştir. Kırmızılık değerini gösteren Hunter a^* değerinin de kaplama materyali kombinasyonundan etkilendiği ve 1,62 ile 5,63 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. MD+JE+TW20 ve MD+JE+PGPR kombinasyonları ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının, a^* ve b^* değerlerinin en düşük, L^* değerinin ise en yüksek olduğu buna karşın LA+WPI+TW20 ve LA+WPI+PGPR kombinasyonları içeren enkapsüle propolis tozlarının ise en yüksek a^* ve b^* değeri ile en düşük L^* değerine sahip olduğu görülmüştür. L^* değerinin yüksek olması propolisin etkin bir şekilde kaplandığını (kaplama materyalinin rengi) gösterirken L^* değeri ile aralarında negatif yönlü bir korelasyonun bulunduğu, a^* ve b^* değerlerinin yüksek olması ise etkin bir kaplama işleminin gerçekleşmediğini ve bu değerlerde propolisin renginin ön plana çıktığını göstermektedir.

Çizelge 4.6. Dondurarak kurutma işlemi için kaplama materyali seçiminde renk değerleri

Örnek	L*	a*	b*	Chroma	Hue
1	81,70±0,03 ^{cdef}	3,48±0,14 ^e	24,33±0,13 ^{fg}	24,57±0,13 ^{ef}	81,87±0,34 ^e
2	82,24±0,96 ^{ef}	3,27±0,17 ^d	24,74±0,36 ^g	24,96±0,38 ^f	82,49±0,29 ^f
3	72,61±0,35 ^a	5,63±0,23 ^j	28,52±0,93 ^j	29,07±0,95 ^j	78,84±0,16 ^a
4	74,22±0,48 ^b	4,90±0,17 ⁱ	27,16±0,38 ⁱ	27,60±0,35 ⁱ	79,77±0,44 ^b
5	86,70±0,41 ^g	2,04±0,17 ^b	19,95±0,11 ^b	20,05±0,11 ^b	84,17±0,49 ^h
6	87,95±0,43 ^h	1,62±0,21 ^a	17,87±0,28 ^a	18,03±0,22 ^a	84,84±0,73 ⁱ
7	*	*	*	*	*
8	81,28±1,31 ^{cde}	3,62±0,08 ^{ef}	23,79±0,19 ^e	24,06±0,20 ^e	81,35±0,18 ^d
9	80,98±0,15 ^c	3,23±0,09 ^{cd}	26,79±0,05 ⁱ	26,98±0,06 ^h	83,12±0,19 ^g
10	82,55±0,18 ^f	3,06±0,05 ^c	25,44±0,12 ^h	25,62±0,12 ^g	83,14±0,09 ^g
11	86,08±0,14 ^g	2,13±0,04 ^b	21,25±0,04 ^c	21,35±0,04 ^c	84,28±0,12 ^h
12	82,15±0,07 ^{def}	4,05±0,01 ^h	24,69±0,02 ^g	25,02±0,02 ^f	80,67±0,02 ^c
13	82,09±0,56 ^{def}	3,99±0,10 ^h	22,77±0,41 ^d	23,12±0,41 ^d	80,07±0,21 ^b
14	81,17±1,44 ^{cd}	3,56±0,07 ^e	22,78±0,59 ^d	23,06±0,59 ^d	81,12±0,10 ^{cd}
15	82,19±0,19 ^{ef}	3,79±0,01 ^{fg}	24,02±0,23 ^{ef}	24,32±0,23 ^e	81,03±0,08 ^{cd}
16	81,98±0,22 ^{def}	3,96±0,03 ^{gh}	24,73±0,09 ^g	25,04±0,09 ^f	80,91±0,04 ^{cd}

*Toz ürün formunda ürün elde edilememiştir. Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Dondurarak kurutma yöntemi kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı, yüzey fenolik madde miktarı ve enkapsülasyon etkinliği Çizelge 4.7’de sunulmuştur. Kaplama materyali bileşiminin farklılık gösterdiği 16 farklı deneme desenine göre toplam fenolik madde miktarı 68,42 ile 99,16 mg GAE/g km aralığında değişmektedir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilenlere göre daha yüksek değerlerde bulgulanmıştır. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi düşük basınç ve sıcaklık altında gerçekleştiğinden fenolik bileşikler daha az zarar görmektedir. Püskürtmeli kurutma yönteminde olduğu gibi bu yöntemde de

jelatin ve peynir altı suyu protein izolatu ile kaplanan örneklerin toplam fenolik madde miktarının Na-Kazeinat ile kaplanan örneklere göre daha yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Toz propoliste en düşük toplam fenolik madde miktarı Na-Kazeinat, maltodekstrin ve Tween 20 stabilizatörünün kullanıldığı enkapsülasyon işleminde elde edilmiştir. Kaplama materyallerinden jelatin ile gerçekleştirilen enkapsülasyon denemelerinde ise jelatin, laktoz ve stabilizatör olarak Tween 20 kullanılan enkapsülasyon işleminde toz ürün elde edilememiştir. Aynı deneme PGPR stabilizatörü ile gerçekleştirildiğinde ise belirlenen yüksek yüzey fenolik madde miktarı düşük enkapsülasyon etkinliğinin göstergesi olmuştur. Ancak, jelatin ve maltodekstrin kaplama materyalleri ile enkapsüle edilen propolis tozları jelatin ve laktoz ile kaplanan örneklere göre daha yüksek toplam fenolik madde miktarına sahip olmuştur. Dondurarak kurutma yöntemi ile gerçekleştirilen enkapsülasyon denemeleri içerisinde toz propoliste en yüksek fenolik madde miktarı 99,16 mg gallik asit/ g km olarak peynir altı suyu protein izolatu, maltodekstrin ve stabilizatör olarak PGPR kullanıldığı enkapsülasyon işleminde elde edilmiştir. Enkapsülasyon etkinliğini belirlemek amacıyla dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen örneklerin yüzey fenolik madde miktarları tespit edilmiştir. Enkapsüle toz propolisin yüzey fenolik içeriği Çizelge 4.7’de belirtildiği gibi kaplama materyaline bağlı olarak 1,40 ile 4,62 mg GAE/ g KM aralığında değişmektedir. En düşük yüzey fenolik madde miktarı püskürtmeli kurutma yönteminde olduğu gibi peynir altı suyu protein izolatu ve gam arabik kaplama materyalleri ile enkapsüle edilen örneklerde belirlenmiştir. Buna bağlı olarak enkapsülasyon etkinliği de bu örneklerde en yüksek değerlerde bulunmuştur. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarında belirlenen enkapsülasyon etkinliği değerleri %95,06 ile 98,14 aralığında değişmektedir. Peynir altı suyu protein izolatu bazlı kaplama materyalleri diğer denemelere göre daha yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip olmuştur.

Çizelge 4.7. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA)

Örnek	TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	EE (%)	DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	ABTS (mM troloks/ g kuru ağırlık)
1	97,97±2,75 ^a	2,29±0,10 ^g	97,67±0,05	237,95±0,32 ^e	56,01±0,62 ^{bc}
2	99,16±1,97 ^a	2,42±0,18 ^{fg}	97,57±0,15	275,87±2,87 ^a	63,26±1,42 ^{cd}
3	73,90±2,16 ^{fg}	3,64±0,22 ^c	95,06±0,50	250,10±5,06 ^d	54,73±0,39 ^{cd}
4	94,28±5,88 ^{ab}	4,62±0,22 ^a	95,09±0,21	253,57±4,73 ^{cd}	54,94±2,52 ^{bcd}
5	96,11±1,94 ^a	2,85±0,31 ^e	97,03±0,44	213,09±2,55 ^{gh}	53,30±2,38 ^{cd}
6	98,13±1,08 ^a	3,81±0,01 ^c	96,12±0,05	239,13±2,31 ^e	53,56±2,31 ^{cd}
7	*	*	*	*	*
8	88,53±2,79 ^{bc}	4,15±0,29 ^b	95,32±0,20	197,77±9,41 ⁱ	48,85±1,79 ^e
9	68,42±0,65 ^g	2,24±0,08 ^g	96,72±0,13	206,52±2,30 ^h	52,40±1,51 ^d
10	74,55±6,14 ^{fg}	3,29±0,12 ^d	95,54±0,60	215,31±7,21 ^g	55,17±1,80 ^{bcd}
11	69,38±6,42 ^g	2,84±0,26 ^e	95,83±0,88	227,34±6,28 ^f	54,53±1,80 ^{cd}
12	75,71±1,11 ^{efg}	2,47±0,19 ^{fg}	96,74±0,33	241,73±0,50 ^e	55,46±1,78 ^{bcd}
13	74,34±0,23 ^{fg}	1,40±0,11 ^h	98,12±0,18	215,10±0,94 ^g	58,14±0,75 ^{ab}
14	82,13±7,12 ^{cde}	1,51±0,20 ^h	98,13±0,46	248,98±0,85 ^d	61,17±1,80 ^a
15	80,98±6,25 ^{def}	1,50±0,08 ^h	98,14±0,05	259,77±2,93 ^{bc}	60,65±2,74 ^a
16	84,70±2,41 ^{cd}	2,71±0,09 ^{ef}	96,80±0,02	266,08±2,30 ^b	60,69±0,81 ^a

*Toz ürün formunda ürün elde edilememiştir. Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Dondurarak kurutma tekniği kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozlarının DPPH yöntemi ve TEAK yöntemi ile belirlenen antioksidan aktivite değerleri Çizelge 4.7’de sunulmuştur. Kaplama materyali bileşiminde kullanılan protein, karbonhidrat ve stabilizatörün farklılık gösterdiği 16 farklı denemeye göre antioksidan aktivite değerleri DPPH yönteminde 197,77 ile 275,87 mg troloks/ g km aralığında; TEAK yönteminde ise

48,85 ile 63,26 mM troluks/ g km aralığında değişmektedir. Püskürtmeli kurutma yönteminde DPPH yöntemi ve TEAK yöntemi ile elde edilen antioksidan aktivite sonuçları değerlendirildiğinde, iki yöntem arasında yüksek Pearson korelasyon katsayısının ($r=0,78$) olduğu, başka bir deyişle iki yöntemin sonuçlarının birbirini ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Dondurarak kurutma tekniğinde kullanılan karbonhidrat çeşitlerinin antioksidan aktivite değerine etkisi kıyaslandığında, genellikle maltodekstrin kullanımının gam arabik ve laktoza kıyasla propolis tozlarının daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak kaplama materyalinde laktoz içeren propolis tozlarının gam arabik içerenlerden daha düşük antioksidan aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Her iki yöntem ile elde edilen sonuçlar benzer davranış göstermiştir.

Dondurarak kurutma tekniğinde kullanılan protein çeşitlerinin antioksidan aktivite değerine etkisi kıyaslandığında, DPPH yöntemine göre genel olarak jelatin ve peynir altı suyu protein izolatına kıyasla kaplama materyalinde Na-Kazeinat kullanılan propolis tozlarının daha düşük antioksidan aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Jelatin ve peynir altı suyu protein izolatı kullanımı sonucu kaplama materyalinde bulunan karbonhidrat tipine de bağlı olarak genel olarak yüksek antioksidan aktivite değerlerine sahip propolis tozları elde edilmiştir.

Her iki yöntemin sonuçları da püskürtmeli kurutma ile enkapsülasyon işleminde olduğu gibi dondurarak kurutma yönteminde kaplama materyali formülasyonunda kullanılan stabilizatörlerden PGPR kullanımının Tween 20'ye kıyasla elde edilen propolis tozlarında daha yüksek antioksidan etki sağladığını göstermektedir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen toz propoliste en yüksek antioksidan aktivite DPPH ve TEAK yöntemlerinin her ikisine göre peynir altı suyu protein izolatı, maltodekstrin ve PGPR kaplama materyallerinin kullanıldığı enkapsülasyon işleminde elde edilmiştir.

Dondurarak kurutma yöntemi ile farklı kaplama materyali kombinasyonları kullanılarak üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarında açılımı toplam fenolik madde içeriği dikkate alınarak hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

In vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılım oranları %3,08 ile %15,48 arasında değişim göstermektedir. GA+WPI+TW20 kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozunun en düşük, MD+KA+TW20

kombinasyonunu içeren enkapsüle propolis tozunun ise en yüksek ağız ortamında açılıma sahip olduğu bulgulanmıştır. Fakat ağız ortamında en düşük açılım gösteren GA+WPI+TW20 kombinasyonunu kullanılarak hazırlanan emülsiyonun kinetik stabilitesi oldukça düşüktür. Karbonhidrat bazlı kaplama materyali olarak gam arabik'in kullanıldığı denemeler sonucunda elde edilen propolis tozlarının ağız ortamındaki açılımı maltodekstrin ve laktoz kullanılarak hazırlanan enkapsüle propolis tozlarına kıyasla oldukça düşüktür. Bu denemelerde GA+WPI+TW20 ve GA+WPI+ PGPR kombinasyonlarında kullanılan farklı stabilizatör çeşitlerinin (PGPR VE TW20) etkisi sınırlı düzeyde kalmıştır. Ancak, GA+KA+TW20 ve GA+KA+PGPR kombinasyonlarında stabilizatör olarak kullanılan TW20'nin PGPR stabilizörüne kıyasla daha fazla açılıma sebep olmuştur. Ayrıca, Na-Kazeinat'ın gam arabik materyali haricindeki, protein bazlı kaplama materyali olarak kullanıldığı denemeler sonucunda elde edilen propolis tozlarının ağız ortamındaki açılımının peynir altı suyu izolatu ve jelatine kıyasla daha yüksek olduğu bulgulanmıştır.

Mide ortamında açılım oranları ise %6,34 ile %6,56, arasında değişim göstermektedir. MD+JE+ TW20 kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozunun en düşük, LA+WPI+TW20 kombinasyonunu içeren enkapsüle propolis tozunun ise en yüksek mide ortamında açılıma sahip olduğu bulgulanmıştır. Protein bazlı kaplama materyallerinden jelatinin kullanıldığı kombinasyonlar ile enkapsüle edilen propolis tozlarının mide ortamındaki açılımı peynir altı suyu izolatu ve Na-Kazeinata kıyasla daha düşüktür. Peynir altı suyu izolatinin protein bazlı kaplama materyali olarak kullanıldığı kombinasyonlarda ise maltodekstrin laktoz'a kıyasla ağız ortamındaki açılımı daha düşüktür. Na-Kazeinat'ın kullanıldığı kombinasyonlarda ise maltodekstrinin laktoza göre ağız ortamındaki açılımının daha yüksek olduğu bulgulanmıştır.

In vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan bağırsak ortamında açılım oranları %8,49 ile %22,47 arasında değişim göstermektedir. MD+JE+PGPR kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozunun en düşük, LA+KA+PGPR kombinasyonunu içeren enkapsüle propolis tozunun ise en yüksek bağırsak ortamında açılıma sahip olduğu bulgulanmıştır. Püskürtmeli kurutma da olduğu gibi dondurarak kurutma yönteminde de jelatin ve maltodekstrinin bir arada bulunması bağırsak ortamındaki açılım oranını düşürmüştür. En yüksek açılım oranlarına sahip olan LA+WPI+PGPR ve LA+KA+PGPR kombinasyonları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark belirlenmemiştir. Laktoz ve poligliserol polirisinoleat materyallerinin bir arada bulunması bağırsak ortamında açılım oranını yükseltici bir etkiye sahiptir. Ayrıca, bu kombinasyonlarda kullanılan farklı protein

bazlı kaplama materyali çeşitlerinin (KA ve WPI) bağırsak ortamında açılıma etkisi gözlemlenmemiştir. Ağız, mide ve bağırsak ortamlarındaki toplam fenolik madde açılımı karşılaştırıldığında proje kapsamında hedeflenen ağız ortamındaki minimum açılıma ulaşılmıştır.

Çizelge 4.8. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının in vitro sindirim analizi sonuçları

Örnek	AOA*(%)	MOA*(%)	BOA*(%)
1	6,29±0,24 ^b	11,43±0,07 ^{de}	12,23±0,25 ^{bcd}
2	6,75±0,05 ^b	11,29±0,69 ^{de}	11,86±0,41 ^{bcd}
3	9,27±0,62 ^d	16,56±0,27 ⁱ	16,79±0,01 ^{fg}
4	8,68±0,05 ^{cd}	15,55±0,49 ^{hi}	21,66±0,09 ^h
5	8,44±0,16 ^{cd}	6,34±0,12 ^a	9,86±0,07 ^{ab}
6	7,53±0,14 ^{bc}	7,82±0,28 ^b	8,49±0,26 ^a
7	*	*	*
8	5,88±0,26 ^b	10,44±0,05 ^d	10,91±0,08 ^{abc}
9	15,48±0,40 ^g	15,29±0,03 ^{gh}	18,93±0,10 ^g
10	13,64±0,02 ^f	11,46±0,46 ^{de}	10,75±0,17 ^{ab}
11	14,77±0,03 ^{fg}	13,37±0,02 ^f	9,55±0,02 ^{ab}
12	11,67±0,02 ^e	10,53±0,69 ^d	22,47±0,90 ^h
13	3,08±0,38 ^a	9,12±0,34 ^c	13,63±0,76 ^{cde}
14	4,05±0,01 ^a	14,38±0,40 ^{fg}	14,10±0,56 ^{de}
15	6,23±0,27 ^b	12,00±0,36 ^e	13,83±0,40 ^{de}
16	3,28±0,13 ^a	14,05±0,04 ^f	14,98±0,08 ^{ef}

*Toz ürün formunda ürün elde edilememiştir. Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

AOA*(%): *İn vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılım.

MOA*(%): *İn vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan mide ortamında açılım.

BOA*(%): *İn vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan bağırsak ortamında açılım.

Dondurarak kurutma yöntemi için en uygun kaplama materyalinin seçimi aşamasında farklı kaplama materyali ve stabilizatör kombinasyonları kullanılarak hazırlanan emülsiyonların özellikleri ve bu emülsiyonların dondurarak kurutulması sonucunda elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolisin enkapsülasyonu sırasında LA+JE+TW20 kullanarak hazırlanan emülsiyondan toz formda ürün elde edilememiştir. Hazırlanan emülsiyonlar dondurarak kurutucuya konulmadan önce 48 saat süre ile -25°C’de bekletilerek ön dondurma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu nedenle dondurarak kurutma işleminde kullanılacak olan

emülsiyonların stabilitelerinin yüksek olması istenmektedir. Gam arabik kullanarak hazırlanan emülsiyonların stabiliteleri diğer örneklerle kıyasla daha düşük olduğu için gam arabik kullanımının dondurarak kurutma işlemi için uygun bir kaplama materyali olmadığı sonucuna varılmıştır. MD+KA ve LA+KA kullanılarak elde edilen enkapsüle propolis tozlarının toplam fenolik madde içeriklerinin düşük olduğu buna bağlı olarak bu örneklerin antioksidan aktivitelerinin de düşük olduğu görülmüştür. LA+WPI kullanarak elde edilen enkapsüle propolis tozlarının enkapsülasyon etkinliklerinin MD+WPI ve MD+JE kullanımı sonucunda elde edilen tozlarınkine kıyasla daha düşük olduğu; nem içeriği ve su aktivitesi değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmüştür. MD+WPI kullanarak elde edilen enkapsüle tozların ağız oramında açılımları MD+JE kıyasla daha düşük; bağırsak oranındaki açılımları ise daha yüksek olarak bulgulanmıştır. Bu durum da projenin hedefleri arasında yer almaktadır. Bu nedenle dondurarak kurutma işlemi için MD+WPI kombinasyonu en uygun kaplama materyali olarak belirlenmiştir. MD+WPI kombinasyonun kaplama materyali olarak kullanıldığı örneklerde stabilizatör olarak PGPR'nin kullanımı ile daha düşük nem içeriği ve su aktivitesi değeri gözlenirken, bu örneklerin antioksidan aktivitelerinin de daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışma kapsamında dondurarak kurutma işlemi için de kaplama materyali olarak maltodekstrin ve peynir altı suyu protein izolatu, stabilizatör olarak ise PGPR seçilmiştir.

4.3.Püskürtmeli Soğutma İşlemi için Kaplama Materyali ve Stabilizatör Tipinin Seçilmesi

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemlerinde olduğu gibi püskürtmeli soğutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu için kaplama materyali ve stabilizatör seçimi aşamasında sisteme beslenecek olan emülsiyonların özelliklerinin son ürünün özelliklerini ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle yapılan çalışma kapsamında püskürtmeli soğutma yöntemiyle hazırlanan emülsiyonların özellikleri de incelenmiştir. Püskürtmeli soğutma yöntemi için hazırlanan emülsiyonların içerikleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Farklı kaplama materyali ve stabilizatör kullanılarak hazırlanan propolis emülsiyonlarının emülsiyon stabilite, kinetik stabilite ve santrifüj stabilite analizleri ile belirlenmiş ve Çizelge 4.9'da verilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemleri için hazırlanan emülsiyonların santrifüj stabilitesi değerleri 10. ve 20. dakika santrifüj işlemine tabi tutulan örneklerde gözlenen faz ayrımı ayrı ayrı olarak verilmiştir, ancak püskürtmeli soğutma için

hazırlanan emülsiyon örneklerinde 10 dakika sonunda faz ayrımı gözlenmemiştir. Bu nedenle püskürtmeli soğutma yöntemi için hazırlanan emülsiyon örneklerinin santrifüj stabilitesi değerleri 20. dakika santrifüj işlemi uygulandıktan sonra meydana gelen faz ayrımı sonuçları baz alınarak verilmiştir. Örneklerin santrifüj stabilite değerleri %82-100 arasında değişim gösterirken, kinetik stabilite değerleri ise %85-90 arasında değişim göstermiştir. Benzer stabilite sonuçları sprey soğutma yöntemi ile gallik asidin mikroenkapsülasyonunun yapıldığı bir çalışmada da bulunmuştur (Consoli vd., 2016). Elde edilen emülsiyonların santrifüj stabilitesi değerleri incelendiğinde, kaplama materyali olarak peyniraltı suyu proteini ve stabilizatör olarak PGPR kullanıldığı durumdan en yüksek santrifüj stabilitesi değerine ulaşıldığı görülmektedir. Kullanılan stabilizatör türünün değişimi ile santrifüj stabilitesi değerinde ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Literatürde konu ile ilgili yapılmış çalışmalar incelendiğinde, araştırmacıların emülsiyon stabilitesi üzerinde emülsifiyer tipinin en önemli parametre olduğunu ve doğru emülsifiyer seçimi ile yüksek stabilitede emülsiyonlar elde edilebileceğini rapor ettikleri görülmektedir. Emülsiyonların santrifüj stabilitesi sonuçları, peynir altı suyu proteini ile hazırlanan emülsiyonların en yüksek stabilite değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Peynir altı suyu proteinleri kazeine kıyasla çok daha serttir (Kinsella ve Morr, 1984). Bu nedenle, yüksek sodyum kazeinat konsantrasyonları, daha önce bildirildiği üzere düşük emülsiyon stabilite değerlerine yol açmıştır (Srinivasan vd., 2000). Jelatin ile hazırlanan emülsiyonun kinetik stabilite olarak en stabil olduğu bulunurken, Na-Kazeinat ve peynir altı suyu protein izolatının emülsiyonlara eklenmesi, kinetik stabilitede bir azalmaya neden olmuştur. Jelatinin kinetik stabiliteyi arttırması, içerdiği jel ağının küçük gözenek boyutu ve kılcal kuvvetlerin etkisiyle su moleküllerini sıkı bir şekilde tutması nedeni ile başarılı bir su tutma kapasitesine sahip olmasına bağlanabilir (McClements, 2016). Jelatinin bu özelliği nedeniyle, propolis emülsiyonlarında sulu fazın ayrılması önlenmiştir.

Çizelge 4.9. Püskürtmeli soğutma için hazırlanan emülsiyon örneklerinin stabilite değerleri

Örnek	Santrifüj stabilitesi 20, dk (%)	Kinetik stabilite (%)
1	100,00±0,00 ^d	86,50±1,08 ^{ab}
2	85,00±1,77 ^{bc}	90,00±1,77 ^c
3	85,38±1,29 ^{bc}	85,00±2,04 ^a
4	85,75±1,30 ^c	85,83±1,18 ^{ab}
5	82,00±1,44 ^a	86,75±1,03 ^{ab}
6	83,33±0,47 ^{ab}	88,50±1,22 ^{bc}

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Püskürtmeli soğutma yöntemi için hazırlanan emülsiyon örnekleri oda sıcaklığında katı hale geçmektedir. Emülsiyon örneklerin eriyik formda olabilmesi için sıcaklık uygulaması gerekmektedir. Uygulanan sıcaklık ile birlikte eriyik forma geçen emülsiyonlarda ölçüm sırasında faz ayrımı gözlemlendiği için, ölçüm küvetinde katı ve sıvı faz birbirinde ayrılmıştır. Bu durum ölçümün sağlıklı yürütmemesine neden olduğu için püskürtmeli soğutma yöntemi için hazırlanan emülsiyon örneklerinde zeta potansiyeli ve partikül boyutu değerleri ölçülememiştir.

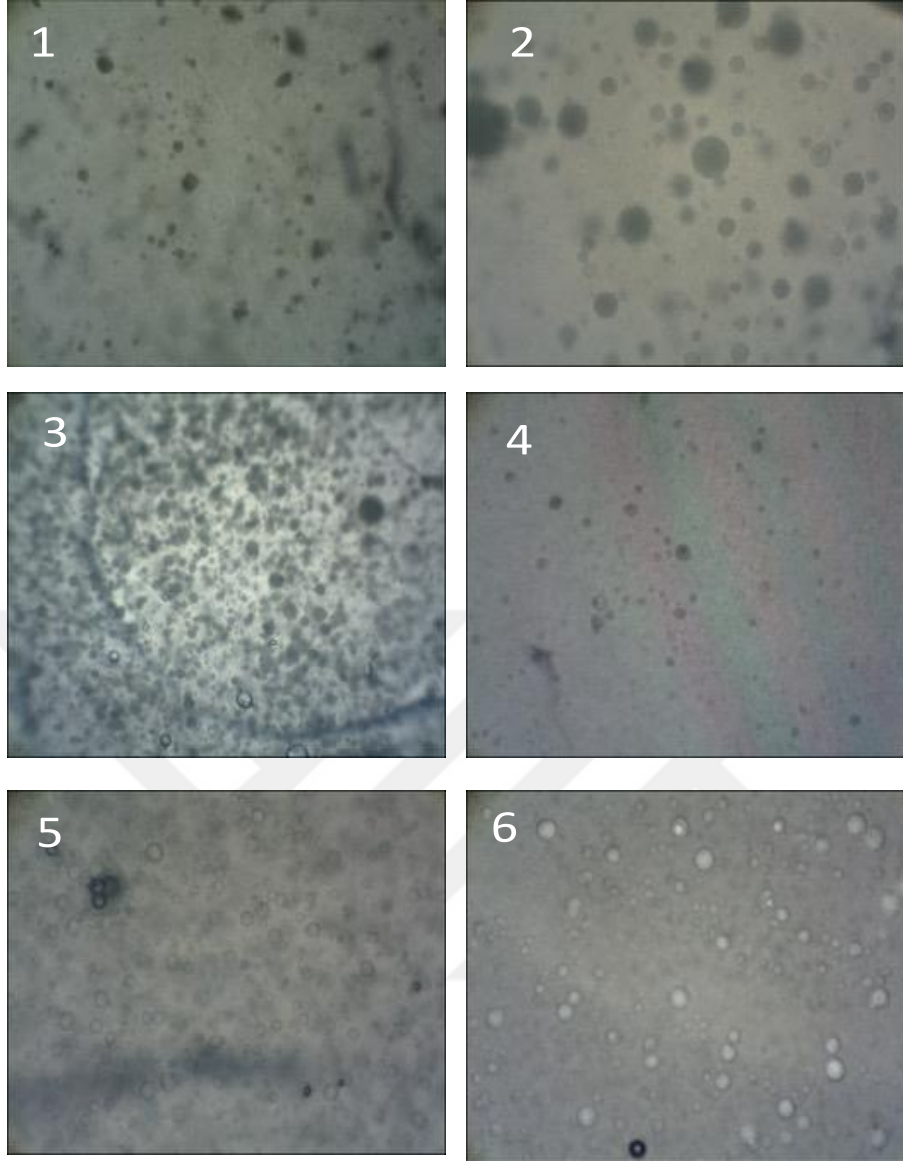
Çizelge 4.10'da verilen viskozite analiz verileri incelendiğinde püskürtmeli soğutma yöntemi için hazırlanan bütün emülsiyonların akış tipinin Newtonian akış sergilediği görülmüştür. Besleme çözeltisinin reolojik özellikleri, parçacık boyut ve boyut dağılımını etkileyecektir. Emülsiyon viskozitesi, bileşenlerin mikrokapsülasyonunda belirli bir seviyeye kadar arttıkça kapsül içerisindeki sirkülasyon ve difüzyon yavaşlar, böylece kapsül içerisindeki tutulma gelişir. Emülsiyon viskozitesinin çok yüksek olması, atomizasyon sırasında parçalanmaya sebep olacağından damlacık oluşumu zorlaşacaktır. Bu nedenle daha küçük damlacıklar ve parçacık büyüklükleri üretebilmek için besleme çözeltisinin düşük viskozitede olması tercih edilir. Hazırlanan denemeler 0,196 ile 0,227 Pa.s. arasında düşük kıvam katsayısı değerlerine sahip olup, bütün değerler birbirine çok yakın olarak bulunmuştur. En yüksek kıvam katsayısı değeri sodyum kazeinat ve Tween 20 içeren örnekte görülmüştür. Sodyum kazeinat içeren örneklerin diğer kaplama materyallerine kıyasla daha yüksek kıvam katsayısı değerine sahip olduğu görülmektedir. Kaplama materyali olarak jelatin kullandığı durumlarda kıvam katsayısının düştüğü bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Püskürtmeli soğutma için hazırlanan emülsiyon örneklerinin hesaplanan reolojik parametreleri ve R^2 değerleri

Örnek	τ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n	R^2
1	0,000	0,217	1,000	0,993
2	0,000	0,196	1,000	0,992
3	0,000	0,218	1,000	0,994
4	0,000	0,210	1,000	0,994
5	0,000	0,227	1,000	0,995
6	0,000	0,211	1,000	0,996

Emülsiyonların damlacık yapılarını görüntülemek için fotoğraf makinası ataçmanlı bir ışık mikroskobu kullanılmıştır. Örnekler mikroskop altında 1000 kat büyütülerek çekilmiş ve görüntüler Şekil 4.7’de verilmiştir. Emülsiyonların yüksek oranda yağ içermesinden dolayı emülsiyon örneklerinin görüntülerinin netliğinde azalma gözlenmiştir. Emülsiyonların içerisindeki damlacık yapılarının yuvarlağa yakın olduğu görülmektedir. Emülsiyon içerisinde farklı damlacık boyutlarına sahip olmaları nedeni ile polidispers bir yapıda oldukları sonucuna varılmıştır.

MD+WPI kullanılarak hazırlanan emülsiyonların mikroskop altında çekilen görüntülerinin net bir şekilde olduğu ve damlacık yapısının daha net olduğu görülmektedir. Laktoz kullanımıyla birlikte görüntülerde netliğin azaldığı görülmektedir. LA+JE kullanılarak hazırlanan örneklerde kıvam katsayısının artışıyla birlikte görüntü netliği daha da azalmıştır. MD+JE kullanılan emülsiyon örneklerinde flokülasyon olduğu görülmektedir. Na-Kazeinat ve PGPR kullanılan örneklerin damlacık boyutlarının diğerlerine kıyasla daha küçük olduğu ve birbirlerinin içine geçtiği gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Püskürtmeli soğutma için hazırlanan emülsiyon örneklerinin mikroskop altında çekilen görüntüleri

Elde edilen emülsiyonlar püskürtmeli soğutma cihazı yardımıyla toz forma getirilmiştir. Püskürtmeli soğutma cihazının besleme tankı cidarlı su banyosu yardımıyla sürekli olarak 65°C sıcaklıkta tutulmuş, bu sıcaklıkta cihaza besleme yapılmıştır. Viskoz yapısından dolayı emülsiyonlar soğutma kabini içerisine serbest düşme gerçekleştiremediği için basınçlı bir sistemle desteklenmiş ve besleme tankı içerisine yaklaşık 1 bar basınç verilmiştir. Basınç yardımıyla emülsiyon, sıcaklığı 60-65°C dolaylarında sabit tutulan nozul içerisinden geçerek soğutma kabinine girmiş, soğutma kabininde soğuk hava ile karşılaştığı anda katılaşp, toz haline gelmiştir. Ardından aspirasyon yardımıyla katılaştıran partiküller

siklon içerisine çekilmiş ve işlem sonunda elde edilen toz örnek, örnek toplama kabından toplanmıştır.

Püskürtmeli soğutma yöntemiyle enkapsülasyon için kaplama materyali seçimi aşamasında enkapsüle propolis tozunda yapılan nem içeriği, su aktivitesi, yığın özellikleri, partikül yoğunluğu ve ıslanabilirlik değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir. Püskürterek soğutma cihazı yardımıyla elde edilen enkapsüle propolis tozlarına ait nem sonuçları incelendiğinde, nem değerlerinin %5,02-5,12 arasında değiştiği gözlenmiştir. Propolis mikrokapsülasyonunda, her bir deneme için farklı protein ve stabilizatör kombinasyonları kullanıldığından dolayı %6 su içeriğine sahip olan tüm örneklerin nem değerlerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Yüksek sıcaklık uygulaması olmadığı için tüm örnekler ilk etapta sahip oldukları su içeriğini korumuş olup, meydana gelen değişimin, emülsiyon hazırlamada kullanılan protein ve stabilizatör tarafından hapsedildiği veya emülsiyon hazırlama ve besleme aşaması esnasında kısa süreli maruz kalınan yüksek sıcaklıkla kaybolduğu düşünülmektedir. Toz örneklerin su aktivitesi analizlerinin sonuçları incelendiğinde, her bir deneme için kullanılan farklı protein ve stabilizatör kombinasyonlarının nem tayini analizlerine kıyasla su aktivitesi sonuçlarında belirgin bir farklılık gözlenmiştir. Örneklerin su aktivitesi değerlerinin 0,65-0,85 arasında değiştiği belirlenmiş olup, kullanılan kaplama materyale ve stabilizatöre göre değişim göstermiştir. En düşük su aktivitesi değeri kaplama materyali olarak WPI kullanıldığı durumda gözlenmiştir. Su aktivitesi değerleri üzerinde emülsiyon aşamasında kullanılan stabilizatör türünün etkisi istatistiki açıdan anlamlı olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.11. Püskürtmeli soğutma işlemi için kaplama materyali seçiminde nem içeriği, su aktivitesi, yığın yoğunluk (ρ_b), sıkıştırılmış yığın yoğunluk (ρ_t), akabilirlik (CI) ve partikül yoğunluğu (ρ_p) değerleri

Örnek	Nem içeriği (%)	Su aktivitesi	ρ_b (g/ml)	ρ_t (g/ml)	CI	ρ_p (g/ml)
1	5,07±0,01 ^c	0,779±0,005 ^c	0,28±0,01 ^a	0,44±0,01 ^a	37,82±2,76 ^c	0,365±0,01 ^d
2	5,09±0,02 ^d	0,846±0,002 ^d	0,34±0,01 ^c	0,46±0,03 ^{ab}	26,42±2,74 ^a	0,344±0,001 ^b
3	5,08±0,00 ^d	0,846±0,001 ^d	0,35±0,01 ^c	0,49±0,01 ^{bc}	31,47±1,81 ^b	0,323±0,012 ^a
4	5,02±0,01 ^a	0,654±0,006 ^a	0,33±0,00 ^{bc}	0,51±0,01 ^c	35,32±1,26 ^{bc}	0,378±0,012 ^e
5	5,05±0,04 ^b	0,743±0,003 ^b	0,34±0,01 ^c	0,49±0,00 ^{bc}	31,31±0,96 ^b	0,330±0,016 ^a
6	5,12±0,0 ^e	0,852±0,004 ^d	0,31±0,01 ^b	0,48±0,01 ^{abc}	34,21±1,09 ^{bc}	0,352±0,026 ^b

*Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yığın özellikleri Çizelge 4.11’de sunulmaktadır. Örneklerin yığın yoğunluğu değerleri 0,28-0,35 g/ml arasında, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri ise 0,44-0,51 g/ml arasında değişim göstermektedir. Yığın yoğunluğu değeri kaplama materyalinin moleküler ağırlığından ziyade elde edilen mikropartikülün su içeriğinden de etkilenmekte olup, yüksek su içeriğine sahip ürünler daha yüksek yığın yoğunluğu değeri vermektedirler (Mahdavi vd., 2016). Fakat mevcut çalışmada elde edilen propolis tozlarının nem miktarları birbirlerine çok yakın olması nedeniyle, partiküllerin yığın yoğunluğu değerlerindeki farklılıkların kullanılan kaplama materyalleri ile alakalı olduğu sonucuna varılmıştır. Koç vd. (2011) yaptıkları çalışmada, farklı kaplama materyalleri kullanılarak elde edilen yumurta tozlarına ait yığın yoğunluklarının, kullanılan kaplama materyallerine bağlı olarak değişim gösterdiğini belirtmiştir. Kullanılan kaplama materyali ve stabilizatör türünün değişimi ile örneklerin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları değerlerinde de farklılık gözlenmiştir. Yığın yoğunluk ve sıkıştırılmış yığın yoğunluk değerleri kullanarak hesaplanan ve örneklerin akabilirlikleri hakkında bilgi veren Carr Index değerleri 26,42 ile 37,82 arasında değişim göstermektedir. Jelatin kullanılarak hazırlanan örneklerin Carr Index değerlerinin diğer örneklerle kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Jelatin ve PGPR kullanımı ile hazırlanan enkapsüle propolis tozunun en iyi akabilirlik değerine sahip olduğu görülmektedir. WPI ile hazırlanan örneklerin ise daha kötü akabilirlik değerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum örneklerin partikül yapısı ile doğrudan ilişkilidir ve kullanılan kaplama materyalinden etkilenmektedir.

Partikül yoğunluğu toz ürünün yığın yapısı ve partikül büyüklüğü ile doğrudan ilişkili olup; işlem sıcaklığından, üretilen ürünün partikül büyüklüğünden, atomizasyon koşullarından ve beslenen ürünün niteliklerinden (emülsiyon, dispersiyon vb.) etkilenen bir değerdir (Okuyama vd., 1991). Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının partikül yoğunluğu değerleri Çizelge 4.11’de belirtildiği gibi 0,323-0,378 g/ml arasında değişiklik göstermekte ve bu değişikliğin kaplama materyalleri ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Söz konusu değerler literatürde yapılan benzer çalışmalarla da paralellik göstermektedir (Fernandes vd., 2013). Jelatin kullanılarak hazırlanan propolis tozlarının diğer örneklerle kıyasla daha düşük partikül yoğunluğu değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Kullanılan stabilizatör türünün partikül değerleri üzerine etkisinin anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Püskürtmeli soğutma işlemi için kaplama materyali seçiminde elde edilen propolis tozlarının renk değerleri Çizelge 4.12’de sunulmuştur. Elde edilen tozların renk değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Emülsiyon hazırlama aşamasında kullanılan kaplama materyalinin kendi renginin elde edilen tozların renkleri üzerinde doğrudan etkisi bulunmaktadır ve kullanılan kaplama materyalinin değişimi ile renk değerleri de değişim göstermektedir. Örneklerin L* değerlerinin 86,69 ile 93,35 arasında değiştiği görülmektedir. WPI ile hazırlanan propolis tozlarını daha yüksek parlaklık değerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek a* değeri ise Na-Kazeinat ve PGPR kullanımı ile elde edilmiştir. En düşük a* değeri ise WPI ve TW20 kullanımı ile elde edilmiştir bu durum WPI ve TW20’inin kendi sarımsı yeşil renkleri ile ilişkilendirilebilir. b* değerleri ise 12,65 ile 15,75 arasında değişim göstermektedir ve kullanılan kaplama materyali ve stabilizatöre göre değişim göstermektedir.

Çizelge 4.12. Püskürtmeli soğutma işlemi için kaplama materyali seçiminde renk değerleri

Örnek	L*	a*	b*	Chroma	Hue
1	93,35±0,02 ^e	-0,05±0,01 ^c	14,01±0,02 ^d	14,02±0,02 ^d	90,20±0,04 ^d
2	89,80±0,26 ^c	-0,20±0,01 ^b	12,65±0,01 ^a	12,65±0,01 ^a	90,91±0,05 ^e
3	86,69±0,56 ^b	1,17±0,07 ^f	15,74±0,15 ^f	15,91±0,03 ^f	85,81±0,25 ^a
4	91,46±0,04 ^d	-0,89±0,00 ^a	13,04±0,00 ^b	13,07±0,00 ^b	93,90±0,01 ^f
5	90,17±0,00 ^c	0,24±0,01 ^d	14,26±0,00 ^e	14,26±0,00 ^e	89,04±0,02 ^c
6	85,94±0,04 ^a	0,74±0,00 ^e	13,51±0,22 ^c	13,41±0,12 ^c	86,86±0,03 ^b

* Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam ve yüzey fenolik madde miktarları Çizelge 4.13’te sunulmuştur. Toplam fenolik madde miktarı 10,37-16,59 mg gallik asit/g kuru ağırlık arasında değişim göstermektedir. En yüksek TFM değeri WPI+PGPR kombinasyonu ile elde edilmiş olup, bu durum iyi bir enkapsülasyon işlemi yapıldığının ve fenolik madde içeriğinin korunduğunun göstergesidir. En düşük TFM değeri ise Na-Kazeinat+PGPR kombinasyonu ile elde edilmiştir. Propolis tozlarının TFM değerleri kullanılan kaplama materyali ve stabilizatör türüne göre değişim göstermektedir. Yüzey fenolik madde miktarı kapsüllenemeyen ve kaplama materyalinin dışında kalan fenolik miktarını ifade etmekte olup, kullanılan kaplama materyaline ve stabilizatör türüne göre

değişim göstermektedir. Yüzey fenolik madde miktarları çok küçük bir aralıkta değişim göstermekte olup, en yüksek YFM değeri JE+PGPR kombinasyonu ile elde edilmiştir. En düşük YFM değeri ise Na-Kazeinat+PGPR kullanımı ile elde edilmiştir, ancak bu durum tek başına etkin bir enkapsülasyon işlemi gerçekleştirildiğinin göstergesi değildir. Bu durum, bu örneğin TFM değerinin düşük olması nedeniyle YFM değerinin de düşük olması ile ilişkilendirilebilir. Bu nedenle tek başına toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarı enkapsülasyon işleminin etkinliğinin göstergesi değildir. Bu nedenle TFM ve YFM değerleri kullanılarak örneklerin enkapsülasyon etkinliği değerleri de verilmiştir (Çizelge 4.13). En yüksek enkapsülasyon etkinliği kaplama materyali olarak peyniraltı suyu proteini, stabilizatör olarak PGPR kullanıldığı durumda elde edilmiştir. WPI+PGPR kombinasyonu ile etkin bir enkapsülasyon işlemi gerçekleştirildiği ve örnekteki fenolik madde içeriğinin korunduğunun göstergesidir.

Çizelge 4.13. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA)

Örnek	TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	EE (%)	DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	ABTS (mM troloks/ g kuru ağırlık)
1	16,59±0,02 ^e	1,23±0,01 ^c	92,58±0,49 ^d	127,07±5,32 ^d	15,03±0,64 ^d
2	12,20±0,21 ^c	1,35±0,09 ^d	88,93±0,27 ^a	109,01±8,16 ^c	11,53±0,85 ^b
3	10,37±0,42 ^a	1,01±0,02 ^a	90,24±0,50 ^b	113,92±1,97 ^{cd}	10,57±0,40 ^{ab}
4	12,76±0,21 ^c	1,13±0,03 ^b	91,18±0,61 ^c	94,52±1,68 ^b	10,71±0,37 ^{ab}
5	13,03±0,27 ^d	1,26±0,04 ^c	90,36±0,72 ^b	84,10±2,90 ^a	12,10±0,25 ^c
6	11,84±0,36 ^b	1,10±0,01 ^b	90,69±0,76 ^b	91,69±5,38 ^b	10,44±0,63 ^a

*Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p < 0,05$).

Püskürterek soğutma tekniği kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozlarının DPPH yöntemi ve TEAK yöntemi ile belirlenen antioksidan aktivite değerleri Çizelge 4.14'te sunulmuştur. Kaplama materyali ve stabilizatörün farklılık gösterdiği 6 farklı denemeye göre antioksidan aktivite değerleri DPPH yönteminde 84,10 ile 127,07 mg troloks/ g km aralığında; TEAK yönteminde ise 10,44 ile 15,03 mM troloks/ g km aralığında değişmektedir. Püskürtmeli soğutma tekniğinde kullanılan peyniraltı suyu proteinin antioksidan aktivite değerine etkisi kıyaslandığında, WPI kullanımının jelatin ve Na-kazeinata kıyasla propolis tozlarının daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olmasına

neden olduğu tespit edilmiştir. İşlem sırasında kullanılan stabilizatör türünün örneklerin antioksidan değerleri üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. Stabilizatör olarak PGPR kullanımı örneklerin antioksidan değerlerinin daha yüksek olmasına neden olmaktadır.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile farklı kaplama materyali kombinasyonları kullanılarak üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarında açılımı toplam fenolik madde içeriği dikkate alınarak hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14’te verilmiştir.

In vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılım oranları %6,89 ile %22,90 arasında değişim göstermektedir. WPI+PGPR kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozunun en düşük, KA+TW20 kombinasyonunu içeren enkapsüle propolis tozunun ise en yüksek ağız ortamında açılıma sahip olduğu bulgulanmıştır. Bu durum dondurarak kurutma yöntemi ile edilen propolis tozlarının ağız ortamındaki açılımları ile uyumludur. Kaplama materyali olarak peyniraltı suyu proteini kullanımının kullanılan diğer kaplama materyallerine kıyasla daha düşük ağız ortamında açılım değeri verdiği görülmektedir. Ağız ortamında açılım değerlerinde kaplama materyali olarak jelatin veya Na-Kazeinat kullanımının istatistiki açıdan bir etkisi bulunmamıştır. Kullanılan stabilizatör türünün ağız ortamında açılım değerleri üzerinde etkisi anlamlı bulunmuş olup, PGPR kullanımı ile daha düşük ağız ortamında açılım değerleri gözlenmiştir.

Mide ortamında açılım oranları ise %4,89 ile %17,49, arasında değişim göstermektedir. JE+TW20 kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozunun en düşük, KA+TW20 kombinasyonunu içeren enkapsüle propolis tozunun ise en yüksek mide ortamında açılıma sahip olduğu bulgulanmıştır. Protein bazlı kaplama materyallerinden jelatinin kullanıldığı kombinasyonlar ile enkapsüle edilen propolis tozlarının mide ortamındaki açılımı peynir altı suyu izolatu ve Na-Kazeinata kıyasla daha düşüktür. Peynir altı suyu izolatinin protein bazlı kaplama materyali olarak kullanıldığı kombinasyonlarda ise maltodekstrin laktoz’a kıyasla ağız ortamındaki açılımı daha düşüktür. Na-Kazeinat’ın kullanıldığı kombinasyonlarda ise maltodekstrinin laktoza göre ağız ortamındaki açılımının daha yüksek olduğu bulgulanmıştır.

In vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan bağırsak ortamında açılım oranları %24,76 ile %71,98 arasında değişim göstermektedir. WPI+TW20 kombinasyonu kullanılarak enkapsüle edilmiş propolis tozunun en düşük, KA+PGPR kombinasyonunu içeren enkapsüle propolis tozunun ise en yüksek bağırsak ortamında açılıma sahip olduğu

bulgulanmıştır. Kaplama materyali olarak peyniraltı suyu proteinin kullanımı bağırsak ortamında açılım değerinin düşmesine neden olmuştur.

Çizelge 4.14. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının in vitro sindirim analizi sonuçları

Örnek	AOA*(%)	MOA*(%)	BOA*(%)
1	6,89±0,05 ^a	17,49±0,52 ^d	41,06±1,09 ^c
2	15,96±0,07 ^b	13,41±0,27 ^c	47,39±2,20 ^c
3	16,61±0,16 ^b	9,21±0,08 ^b	71,99±2,11 ^d
4	15,29±0,05 ^b	8,43±0,20 ^b	24,77±0,54 ^a
5	22,90±0,05 ^c	24,59±0,00 ^e	30,93±0,22 ^b
6	21,83±0,05 ^c	4,89±0,07 ^a	74,24±0,12 ^d

* Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p < 0,05$).

AOA*(%): *In vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılım.

MOA*(%): *In vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan mide ortamında açılım.

BOA*(%): *In vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan bağırsak ortamında açılım.

Püskürtmeli soğutma yöntemi en uygun kaplama materyali ve stabilizör kombinasyonunu belirleyebilmek için yukarıda ayrı ayrı verilen sonuçların bir bütün halinde incelenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Ağız, mide ve bağırsak ortamında açılım sonuçlarına bakıldığında KA+TW20 kullanımının bu proses için uygun olmadığı, çünkü ağız ve mide ortamında açılım değerlerinin çok yüksek olduğu görülmektedir. JE+TW20 kullanılan örnekte mide ortamında açılım çok düşük, bağırsak ortamında açılım yüksek olmasına rağmen ağız ortamında açılımın da yüksek olması nedeniyle bu kaplama materyali ve stabilizatör kombinasyonunun uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Kalan örnekler içerisinde KA+PGPR kombinasyonunun bağırsak ortamında açılımı çok yüksek olduğu görülmektedir. Ancak bu örneğin ağız ve mide ortamında açılımlarının da yüksek olması ve en düşük toplam fenol içeriğine sahip olması nedeniyle bu işlem için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu işlemde örneklerin a* değerlerinin 0'a yakın olması beklenirken, KA+PGPR kullanılan örneğin a* değerinin diğer örneklerle kıyasla yüksek olduğu görülmektedir. Bu örneğin ayrıca su aktivitesi değerinin de diğer örneklerle kıyasla yüksek olduğu söylenebilir. WPI+TW20 enkapsülasyon etkinliği değeri en yüksek değerler biri olmasına rağmen bu örneğin bağırsak ortamında açılımının çok düşük olması nedeniyle uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu örneğin enkapsülasyon etkinliğinin yüksek olması toplam fenol madde içeriğinin düşük olması ile ilişkilendirilebilir. WPI+PGPR örneğinin bağırsak ortamında açılımı değeri WPI+TW20 örneğine kıyasla daha yüksek olarak bulgulanmasına rağmen, ağız ortamında açılım, DPPH, ABTS ve enkapsülasyon etkinliği

değerleri bir bütün olarak ele alındığında WPI+PGPR kombinasyonun bu işlem için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Fiziksel ve kimyasal sonuçlara ek olarak emülsiyon stabilitesi değerlerine bakıldığında da WPI+PGPR kombinasyonunun en stabil örnek olduğu sonucuna varılmıştır.

4.4.Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon İşlem Değişkenlerinin Propolis Tozu Üzerine Etkisi

4.4.1. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içeriği ve su aktivitesi değerleri üzerine etkisi

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin nem içerikleri ve su aktivitesi değerleri Çizelge 4.15’te verilmiştir. 33 farklı koşulda üretilen enkapsüle propolis tozlarının nem içerikleri %3,18 ile 4,86 arasında, su aktivitesi değerleri ise 0,046 ile 0,180 arasında değişmektedir, bu değerler toz ürünlerde istenen nem ve su aktivitesi değerleri için uygundur. Karışım değişkenleri olarak seçilen peynir altı suyu protein izolatının ve maltodekstrinin oranlarındaki değişim enkapsüle propolis tozlarının nem içeriklerini istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilememektedir ($p>0,05$) ancak su aktivitesi değerlerini istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilemektedir ($p<0,05$) (Çizelge 4.16). Karbonhidrat miktarındaki artış ile birlikte MD:WPI oranı 1:3 oranına ulaşana kadar nem ve a_w değerlerinde düşüş gözlenmiş, MD oranındaki artış devam ettikçe nem ve a_w değerlerinde tekrar bir artış gözlenmiştir. MD:WPI oranı 1:3 olduğunda propolis tozlarının nem içeriği ve su aktivitesi değerleri minimum değer göstermiştir (Şekil 4.8). Proses değişkenlerinden homojenizasyon hızının ve ürün kalınlığının propolis tozlarının nem içerikleri ve su aktiviteleri üzerine tek başına bir etkisi bulunmazken, diğer faktörlerle birlikte değerlendirildiğinde küçük de olsa etkisinin olduğu görülmektedir. Nem ve a_w değerlerinin 0,50 cm kalınlıkta ise maksimum, 0,75cm kalınlıkta ise minimum olduğu görülmektedir. Dondurarak kurutma işleminde kalınlığın azaltılmasıyla nispeten hızlı bir donma gerçekleştirilerek küçük ve çok sayıda buz kristalinin oluşması sağlanır, küçük buz kristallerinin oluştuğu ürünlerin kuruma hızı daha yavaş olmaktadır. Kalınlığın arttırılması ve ürünün daha yavaş donmasıyla birlikte ürün yapısında ise daha büyük buz kristalleri

oluşur ve ürünün kuruma hızı daha yüksektir. Bu durum, 0,75 cm kalınlıkta nem ve a_w içeriğinin 0,50 cm kalınlıktaki ürüne göre daha düşük olmasına sebep gösterilebilir.

4.4.2. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının fiziksel özellikleri

Çizelge 4.15'te dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) verilmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının camsı geçiş sıcaklıkları 37,59°C ile 46,82°C arasında değişmektedir. Elde edilen enkapsüle propolis örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları, karışımda yer alan peynir altı suyu protein izolatının ve maltodekstrinin oranlarındaki değişim ile istatistiksel olarak önemli düzeyde değişmektedir ($p<0.05$) (Çizelge 4.16). Ürünlerin üretim ve depolama esnasında stabilitesinin sağlanması amacıyla camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek, nem ve su aktivitesi değerlerinin düşük olması beklenmektedir. Camsı geçiş sıcaklıkları buna paralel olarak karbonhidrat miktarındaki artış ile birlikte MD:WPI oranı 1:3 oranına ulaşana kadar artış göstermiş, MD oranındaki artış devam ettikçe bir düşüş gözlenmiştir. MD:WPI oranı 1:3 olduğunda enkapsüle propolis tozlarının camsı geçiş sıcaklığı maksimuma ulaşmıştır. Proteinlerin su bağlama kapasitesinin yüksek olması ile birlikte yapıda tutulan su miktarı yani nem içeriği ve su aktivitesi artmaktadır. Nem içeriği ve su aktivitesi değerlerindeki artış, ürün içerisindeki mobilitayı artırarak ürünün camsı geçiş sıcaklıklarında düşüşe sebep olmaktadır. Proses değişkenlerinden homojenizasyon hızının ve ürün kalınlığının propolis tozlarının nem içerikleri ve su aktiviteleri üzerine tek başına bir etkisi bulunmamaktadır. Ancak diğer faktörlerle birlikte değerlendirildiğinde etkisinin olduğu görülmektedir. Homojenizasyon hızı 12500 rpm olduğunda T_g minimum olmakta, 12500 rpm' den daha düşük ya da yüksek bir homojenizasyon hızı uygulandığında T_g artmaktadır. Ürün kalınlığı 0,5 cm olduğunda T_g maksimum, 0,75 cm olduğunda T_g minimum olmaktadır. Şekil 4.8'de verilen pertürbasyon grafiklerine göre karışım değişkenlerinin elde edilen ürünlerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde etkisi görülmektedir. Sonuç olarak karışım değişkenlerinin elde edilen ürünlerin camsı sıcaklığı T_g üzerinde proses değişkenlerinden daha etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.15. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (a_w), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), partikül yoğunluğu (pp), partikül boyutu ($D_{4,3}$), homojenlik ve span değerleri

No	Nem içeriği (%)	a_w	T_g (°C)	$D_{4,3}$ (µm)	Homojenlik	Span değeri
1	4,05±0,17	0,090±0,000	38,563±0,015	298,274±16,898	1,050±0,053	2,263±0,003
2	4,01±0,10	0,051±0,000	44,995±0,465	367,152±19,390	0,609±0,085	2,049±0,130
3	3,96±0,09	0,153±0,007	38,050±0,150	570,406±24,197	1,015±0,048	4,006±0,002
4	3,18±0,09	0,099±0,004	40,220±2,190	576,218±42,220	0,995±0,038	3,532±0,143
5	3,90±0,07	0,085±0,002	44,220±0,130	274,804±12,974	0,752±0,029	2,326±0,021
6	4,15±0,03	0,052±0,002	44,440±0,415	264,741±15,850	0,654±0,053	2,026±0,084
7	3,77±0,06	0,046±0,000	44,740±0,465	575,046±45,259	1,015±0,039	3,631±0,158
8	4,81±0,11	0,095±0,002	46,270±0,345	308,233±13,815	0,829±0,113	2,391±0,040
9	4,58±0,01	0,107±0,002	44,150±1,170	486,267±15,691	0,846±0,019	2,524±0,132
10	4,31±0,06	0,067±0,001	38,105±0,005	538,103±22,505	0,740±0,025	2,499±0,302
11	4,35±0,05	0,106±0,001	37,990±0,080	568,556±39,768	0,981±0,080	3,381±0,221
12	4,36±0,05	0,122±0,001	44,045±0,035	755,274±10,878	0,937±0,015	3,055±0,157
13	4,45±0,03	0,101±0,002	37,590±0,600	547,747±32,925	0,702±0,039	2,464±0,065
14	4,60±0,03	0,124±0,003	44,415±0,145	163,347±1,645	0,590±0,017	1,938±0,056
15	4,36±0,11	0,074±0,000	42,665±0,095	470,521±33,203	1,050±0,071	3,240±0,178
16	4,17±0,12	0,113±0,001	44,850±1,770	941,415±26,753	0,572±0,051	1,678±0,168
17	4,44±0,13	0,128±0,004	44,570±1,140	295,661±11,142	0,653±0,020	2,151±0,061
18	4,78±0,15	0,180±0,000	43,035±0,525	265,456±7,296	1,355±0,042	2,649±0,129
19	4,69±0,09	0,153±0,002	46,820±2,090	519,195±1,573	1,034±0,058	2,903±0,083
20	3,46±0,04	0,052±0,002	38,160±0,040	357,277±14,506	0,541±0,031	1,660±0,045
21	4,33±0,10	0,128±0,004	45,645±0,615	212,213±8,883	0,629±0,020	1,918±0,085
22	3,61±0,05	0,057±0,001	42,030±0,030	111,681±12,500	0,590±0,006	1,583±0,028
23	3,99±0,10	0,082±0,002	45,695±0,215	128,841±2,287	0,515±0,007	1,661±0,035
24	4,67±0,08	0,092±0,006	42,225±0,085	132,483±3,502	0,588±0,008	1,486±0,028
25	4,56±0,05	0,090±0,003	42,385±0,235	140,813±4,369	0,528±0,013	1,375±0,008
26	4,66±0,01	0,088±0,003	44,885±1,485	129,176±3,227	0,583±0,004	1,507±0,052
27	4,71±0,11	0,095±0,001	44,505±0,765	124,558±2,995	0,529±0,010	1,328±0,075
28	4,57±0,05	0,090±0,002	42,140±0,260	128,642±2,358	0,512±0,008	1,569±0,067
29	4,56±0,03	0,058±0,001	45,020±0,500	183,596±9,766	0,668±0,036	2,253±0,093
30	4,34±0,09	0,101±0,001	43,730±1,240	131,471±6,276	0,807±0,038	2,657±0,070
31	4,24±0,06	0,055±0,000	42,040±0,050	108,391±3,300	0,638±0,013	2,094±0,051
32	4,00±0,03	0,095±0,008	40,825±2,965	139,302±8,162	0,771±0,040	2,457±0,225
33	4,86±0,08	0,180±0,008	45,880±1,260	159,735±5,859	0,832±0,019	2,741±0,033

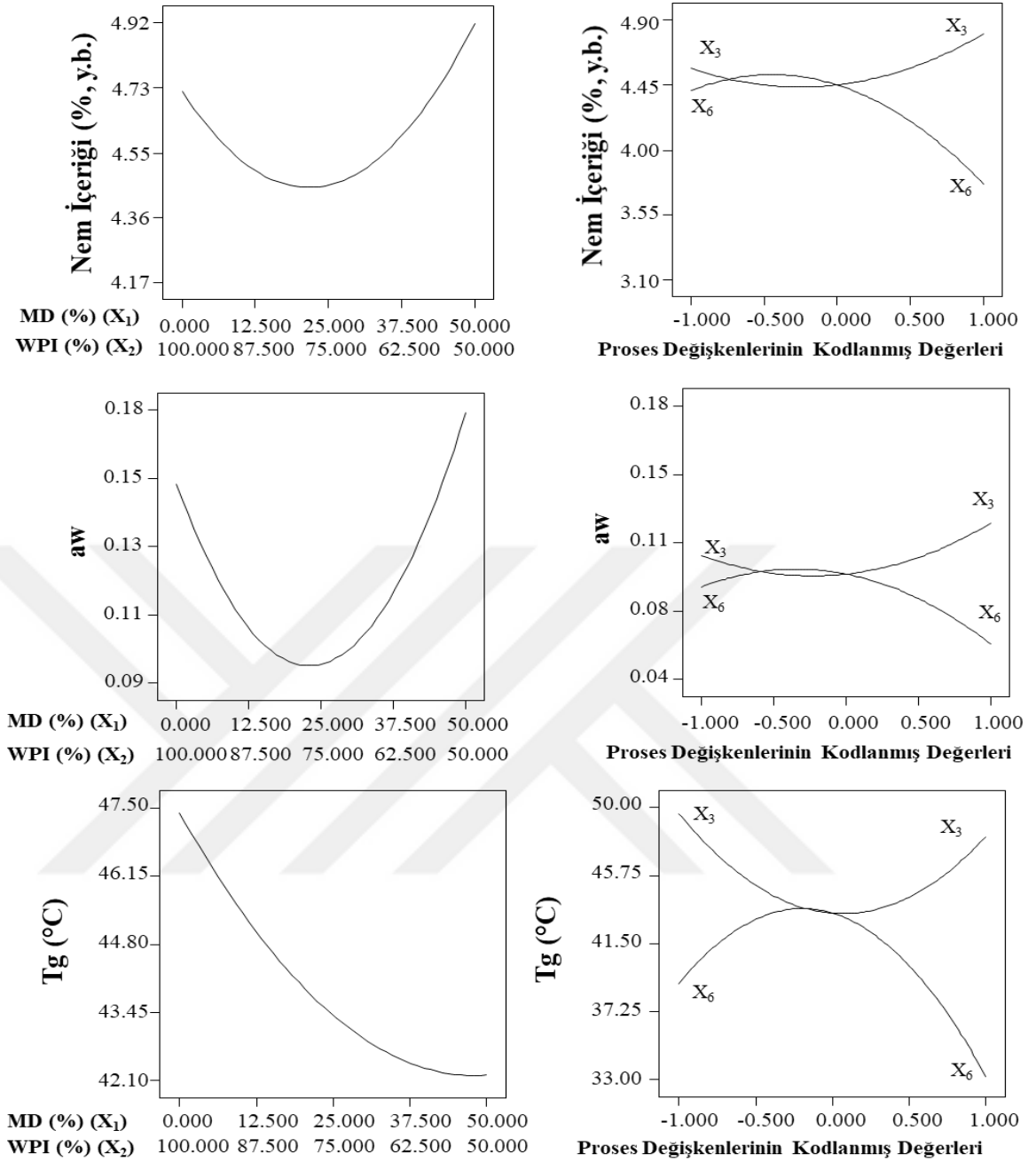
Çizelge 4.16. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (a_w) ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Nem (%)			a_w		T_g	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	3,20	0,2466	0,036	< 0,0001*	218,81	< 0,0001*
Linear	1	0,025	0,6694	2,262 x10 ⁻³	0,0084	4,90	0,0871
Mixture	1	0,12	0,3467	4,327 x10 ⁻³	0,0008*	1,82	0,2819
X₁ X₂	1	0,043	0,5780	3,627 x10 ⁻³	0,0016*	46,84	< 0,0001*
X₁ X₃	1	0,033	0,6231	1,762 x10 ⁻³	0,0172*	0,014	0,9230
X₁ X₆	1	0,20	0,2348	3,001 x10 ⁻⁴	0,2865	0,95	0,4320
X₂ X₃	1	0,054	0,5328	5,732 x10 ⁻³	0,0002*	9,19	0,0241*
X₂ X₆	1	0,026	0,6645	1,238 x10 ⁻³	0,0403*	20,58	0,0019*
X₁ X₂ X₃	1	0,40	0,1008	1,885 x10 ⁻⁴	0,3950	44,15	< 0,0001*
X₁ X₂ X₆	1	0,067	0,4870	1,711 x10 ⁻⁵	0,7955	0,083	0,8145
X₁ X₃ X₆	1	0,38	0,1093	1,375 x10 ⁻⁴	0,4661	13,16	0,0090*
X₂ X₃ X₆	1	3,470x10 ⁻³	0,8733	1,205 x10 ⁻³	0,0427*	1,43	0,3387
X₁ X₃²	1	0,85	0,0225*	0,013	< 0,0001	7,674x10 ⁻³	0,9432
X₁ X₆²	1	0,050	0,5477	7,851 x10 ⁻⁵	0,5803	6,80	0,0476*
X₂ X₃²	1	0,14	0,3272	3,730 x10 ⁻³	0,0014*	2,30	0,2292
X₂ X₆²	1	0,22	0,2183	2,129 x10 ⁻⁴	0,3667	2,86	0,1824
X₁ X₂ X₃ X₆	1	0,13	0,3398	4,925 x10 ⁻⁵	0,6608	49,41	< 0,0001*
X₁ X₂ X₃²	1	0,057	0,5192	3,283 x10 ⁻³	0,0023*	34,94	0,0002*
X₁ X₂ X₆²	1	1,98		3,686 x10 ⁻³		21,92	
Kalıntı	15	1,30	0,0339*	2,986 x10 ⁻³	0,0022*	5,29	0,6775
Lack of Fit	5	0,68		7,001 x10 ⁻⁴		16,63	
Saf Hata	10						
Toplam	32	5,18		0,040		240,73	

*p<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.17. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül boyutu (D_{3.4}), homojenlik ve span değerleri ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	D _{3.4} (μm)		Homojenlik		Span Değeri	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	4,766 x10 ⁵	0,9562	0,92	0,1623	12,58	0,0067*
Linear	1	20012,43	0,5924	0,18	0,0336	0,94	0,0453*
Mixture	1	33301,27	0,4912	0,024	0,4067	0,03	0,7042
X₁ X₂	1	28349,01	0,5249	1,250x10 ⁻³	0,8468	0,42	0,1658
X₁ X₃	1	852,25	0,9116	8,939x10 ⁻³	0,6068	0,16	0,3815
X₁ X₆	1	955,47	0,9064	4,975x10 ⁻³	0,7005	1,280 x10 ⁻⁴	0,9800
X₂ X₃	1	55613,07	0,3763	0,12	0,0759	1,38	0,0184*
X₂ X₆	1	90117,41	0,2639	1,194x10 ⁻³	0,8503	0,55	0,1146
X₁ X₂ X₃	1	10182,61	0,7019	0,036	0,3067	0,13	0,4334
X₁ X₂ X₆	1	23242,42	0,5643	0,022	0,4197	0,93	0,0461*
X₁ X₃ X₆	1	15963,13	0,6322	1,388x10 ⁻⁴	0,9496	1,139 x10 ⁻³	0,9404
X₂ X₃ X₆	1	55427,44	0,3770	0,019	0,4603	1,15	0,0289*
X₁ X₃²	1	44815,52	0,4258	0,014	0,5188	0,19	0,3376
X₁ X₆²	1	56397,66	0,3730	0,086	0,1237	0,89	0,0504
X₂ X₃²	1	103,01	0,9692	1,324x10 ⁻³	0,8424	6,876 x10 ⁻³	0,8544
X₂ X₆²	1	59,68	0,9766	0,044	0,2617	0,14	0,4066
X₁ X₂ X₃ X₆	1	59196,48	0,3617	1,354x10 ⁻³	0,9493	0,27	0,2639
X₁ X₂ X₃²	1	6758,45	0,7550	0,031	0,3411	0,068	0,5665
X₁ X₂ X₆²	1	1,003x10 ⁶		0,49		2,96	
Kalıntı	15	1,312x10 ⁵	0,9013	0,31	0,0444	2,20	0,0091
Lack of Fit	5	8,719x10 ⁵		0,18		0,76	
Saf Hata	10						
Toplam	32	1,480x10 ⁶		1,40		15,53	



Şekil 4.8. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw) ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) pertürbasyon grafikleri

Enkapsüle edilen propolis örneklerinin partikül yoğunlukları incelendiğinde değerlerin Çizelge 4.15'te görüldüğü gibi 0,958 g/ml ile 1,284 g/ml arasında değiştiği ve elde edilen enkapsüle propolis örneklerinin bir kısmının yoğunluğunun suyun yoğunluğundan daha düşük olduğu, bir kısmının yoğunluğunun suyun yoğunluğundan daha fazla olduğu görülmektedir. Yoğunluğu suyun yoğunluğundan daha düşük olan propolis tozlarının, tozlar arasında gerçekleşen elektriksel çekme ve itme kuvvetlerinden kaynaklanan veya tozların yüzeyinde yer alan bileşenlerden kaynaklanan bir yapışmadan dolayı partiküller arasında

oluşan boşluklar sebebiyle gerçekleşebilmektedir. Şekil 4.8’de verilen pertürbasyon grafikleri incelendiğinde MD:WPI oranı 1:3 oranına ulaşana kadar maltodekstrin oranındaki artış ile birlikte partikül yoğunluğu değerleri azalmaktadır. MD oranındaki artış devam ettikçe partikül yoğunluğu değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. Proses değişkenleri olan ürün kalınlığı ve homojenizasyon hızı partikül yoğunluğu üzerinde tekli etkisi önemli düzeyde olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.17). Ancak bu proses değişkenlerinin diğer faktörlerle birlikte interaksiyonlarından toz örneklerin partikül yoğunluğunun etkilendiği görülmektedir. Ürün kalınlığı 0,5 cm ve homojenizasyon hızı 12500 rpm olduğu denemede enkapsüle propolis tozunun partikül yoğunluğu değeri en yüksek değere ulaştığı bulgulanmıştır. Partikül yoğunluğunun suyun yoğunluğundan büyük olması ürünün ıslanabilirliği üzerinde olumlu etki göstermekte ve tüketici kabulünü arttırmaktadır.

Partiküllerin fiziksel özelliklerinden sonra değerlendirilmesi gereken bir diğer özellikler de partiküllerin yığın özellikleridir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ve akabilirlik değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir. Enkapsüle propolis örneklerinin yığın yoğunluğu değerleri 0,148 g/ml ile 0,249 g/ml arasında değişmekte ve bu değerler oldukça düşüktür. Dondurarak kurutma işleminde genellikle ürünlerin gözenekliliği yüksektir, bu durum özellikle yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğunun düşük olmasına sebep olmaktadır. Yığın yoğunluklarının düşük olması ürün içerisinde hava miktarının fazla olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum ürünü oksidasyona yatkın hale getirmekte ve depolama sırasında sorun teşkil etme niteliğindedir. Karışım değişkenleri dikkate alındığında MD:WPI oranı 1:3 oranına ulaşana kadar maltodekstrin miktarı arttıkça yığın yoğunluğu değerleri azalmaktadır. MD oranındaki artış devam ettikçe yığın yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmiştir. Proses değişkenlerinden olan homojenizasyon hızı arttıkça yığın yoğunluğu azalmaktadır (Şekil 4.9). Ürün kalınlığı 0,5 cm olduğunda yığın yoğunluğu minimum olmaktadır. Elde edilen enkapsüle ürünlerin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları, 0,199 g/ml ile 0,337 g/ml arasında değişmektedir. Enkapsüle propolis örneklerinin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları, yığın yoğunlukları ile benzer bir sonuç vermektedir. Örneklerin akabilirlik değerleri ise 14,08 ile 46,40 arasında değişiklik göstermektedir. Carl indeks; 5–15 arasındaysa akabilirlik çok iyi, 15-18 arasındaysa akabilirlik iyi, 18-22 arasında zayıf, 22-35 arasındaysa kötü, 35-40 arasındaysa çok kötü eğer 40’dan büyükse akabilirlik oldukça kötü şeklinde tanımlanmaktadır. Özellikle nem içeriği yüksek olan ürünlerde görülen partiküllerin birbirine yapışması ve topaklanma sorunlarından dolayı bazı ürünlerin

akabilirliđi iyi deđildir. Bu durum genellikle aglomerasyon iřlemi uygulanarak durum dűzeltilebilmektedir.

Enkapsűle propolis tozlarının ıslanabilirlik deđerleri (WT) izelge 4.19’da gűrűldűđű gibi 5 sn ile 215 sn arasında deđiřmektedir. rűnlerin ıslanabilirlik deđerleri, karıřımda yer alan peynir altı suyu protein izolatının ve maldodekstrinin oranlarındaki deđiřim ile istatistiksel olarak  nemli dűzeyde deđiřmektedir ($p<0.05$) (izelge 4.21). Toz  rneklerin karbonhidrat oranı arttıkk a ıslanabilirliđi zorlařmakta, ıslanabilirlik sűreleri uzamaktadır.  rneklerin protein oranı arttıkk a ıslanabilirlik deđerleri iyileřmekte, ıslanabilirlik sűreleri kısalmaktadır. Proses deđiřkenlerinden homojenizasyon hızı arttıkk a, ıslanabilirlik sűresi de artmaktadır. Diđer proses deđiřkeni olan  rűn kalınlıđı arttıkk a  rűn kalınlıđı ıslanabilirlik sűresi kısalmaktadır.  rneklerin ıslanabilirlik deđerleri partikűl yođunluklarıyla dođrudan iliřkilidir. Partikűl yođunluđu sudan dűřűk olan toz  rűnler, su  zerinde yűzeceđi için suya batmayacaktır ve bu yűzden ıslanabilirlik sűresi uzamaktadır. Partikűl yođunluđu sudan fazla olan toz  rűnler, su içerisinde dođrudan batacađı için ıslanabilirlik sűreleri olduk a kısadır. rűnlerin ıslanabilirlik sűrelerinin műmkűn olduđunca kısa olması istenmektedir ancak dođrudan dibe  ken, birbirine yapıřmıř  rűnler de tercih edilmemekte, aynı zamanda  rűnűn kolayca  zűnebilmesi istenmektedir. Elde edilen enkapsűle propolis tozlarının çođunun partikűl yođunluđu sudan yűksek olduđu için ıslanabilirlik sűrelerinin kısa olduđu g rűlmektedir. Ayrıca dondurarak kurutma ile elde edilen toz  rűnlerin g zenekliliđi fazla, rehidrasyon hızı yűksektir ve rehidrasyon tam olarak gerçekleřebilmektedir.

Çizelge 4.18. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu(ρ_b), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρ_t). akabilirlik (CI), ıslanabilirlik (WT) ve ürün verimi değerleri

No	ρ_b (g/ml)	ρ_t (g/ml)	CI	WT(dk)	Ürün verimi (%)
1	0,207±0,002	0,291±0,005	28,87±0,42	8,00±0,00	96,62
2	0,202±0,002	0,315±0,003	36,00±0,00	6,00±0,00	96,59
3	0,197±0,003	0,242±0,003	18,41±2,48	47,50±0,71	93,72
4	0,203±0,004	0,287±0,001	29,28±1,01	10,00±1,41	95,14
5	0,168±0,008	0,195±0,003	14,08±2,87	55,00±2,83	95,00
6	0,199±0,001	0,280±0,008	29,14±2,35	13,00±1,41	95,58
7	0,206±0,000	0,325±0,001	36,73±0,00	5,00±0,00	94,21
8	0,202±0,003	0,271±0,000	25,25±1,07	6,00±0,00	93,21
9	0,153±0,001	0,236±0,003	35,06±0,51	207,00±4,24	92,00
10	0,195±0,000	0,254±0,000	23,08±0,00	51,00±5,66	95,41
11	0,194±0,002	0,271±0,000	28,15±0,99	8,00±0,00	94,64
12	0,201±0,001	0,284±0,005	29,01±1,41	7,50±0,71	94,51
13	0,201±0,000	0,255±0,005	21,01±1,41	13,50±0,71	91,86
14	0,181±0,001	0,337±0,005	46,40±0,90	7,00±1,41	95,35
15	0,203±0,001	0,259±0,003	21,90±1,39	215,00±7,07	93,15
16	0,153±0,005	0,213±0,005	28,22±2,16	64,00±4,24	95,57
17	0,249±0,001	0,293±0,007	14,89±1,72	8,50±0,71	95,27
18	0,199±0,000	0,282±0,009	29,63±2,32	78,50±2,12	90,43
19	0,203±0,007	0,266±0,000	23,74±2,47	11,50±0,71	95,96
20	0,226±0,002	0,299±0,002	24,44±0,00	5,00±0,00	94,75
21	0,199±0,002	0,273±0,001	27,04±0,65	80,50±0,71	95,98
22	0,196±0,002	0,263±0,004	25,25±0,35	9,50±0,71	95,23
23	0,185±0,000	0,326±0,005	43,24±0,79	12,50±0,71	95,37
24	0,156±0,008	0,209±0,012	25,25±0,35	60,00±0,71	96,47
25	0,156±0,004	0,218±0,002	28,64±2,55	64,00±0,71	96,56
26	0,148±0,002	0,210±0,001	29,57±1,40	61,00±1,41	96,23
27	0,152±0,002	0,219±0,006	30,65±1,12	61,50±2,12	95,62
28	0,153±0,000	0,210±0,007	26,83±2,53	65,00±3,54	96,27
29	0,205±0,002	0,321±0,011	36,05±2,83	5,00±0,00	96,42
30	0,202±0,002	0,326±0,004	38,24±1,39	75,00±7,07	93,91
31	0,202±0,001	0,322±0,001	37,25±0,00	6,00±0,00	95,11
32	0,202±0,002	0,286±0,002	29,41±0,00	70,00±7,07	95,56
33	0,119±0,000	0,183±0,000	34,85±0,06	12,50±3,54	90,43

Çizelge 4.19. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu (ρ_b), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρ_t) ve akabilirlik (CI) değerleri ANOVA analiz sonuçları

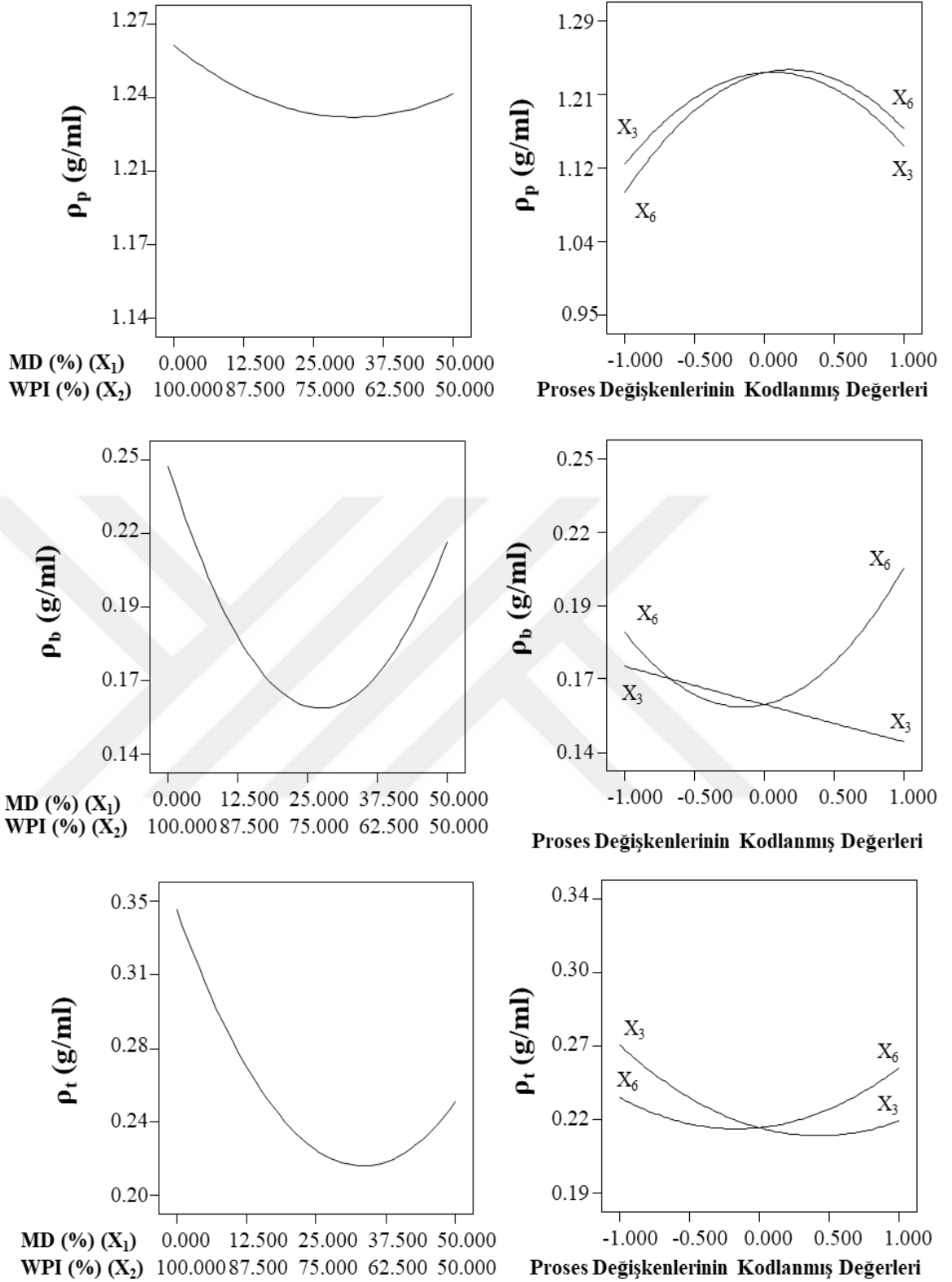
Varyasyon Kaynağı	ρ_b (g/ml)			ρ_t (g/ml)		CI	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	0,015	0,0010*	0,042	0,0002*	1236,05	0,0419*
Linear							
Mixture	1	8,568x10 ⁻⁴	0,0364*	0,012	< 0,0001*	205,34	0,0183*
X ₁ X ₂	1	5,243x10 ⁻³	< 0,0001*	4,928 x10 ⁻³	0,0016*	5,78	0,6634
X ₁ X ₃	1	4,008 x10 ⁻⁴	0,1369	5,620 x10 ⁻⁶	0,8982	28,72	0,3381
X ₁ X ₆	1	7,327 x10 ⁻⁵	0,5119	5,345 x10 ⁻³	0,0011*	229,91	0,0135*
X ₂ X ₃	1	1,205 x10 ⁻⁵	0,7890	2,798 x10 ⁻⁵	0,7754	0,11	0,9512
X ₂ X ₆	1	3,126 x10 ⁻⁵	0,6670	5,403 x10 ⁻⁴	0,2213	13,43	0,5090
X ₁ X ₂ X ₃	1	3,147 x10 ⁻⁴	0,1841	1,243 x10 ⁻³	0,0719	5,08	0,6831
X ₁ X ₂ X ₆	1	3,257 x10 ⁻⁴	0,1770	4,987 x10 ⁻⁴	0,2390	181,22	0,0252*
X ₁ X ₃ X ₆	1	3,217 x10 ⁻⁴	0,1795	2,532 x10 ⁻³	0,0145*	39,28	0,2653
X ₂ X ₃ X ₆	1	3,242 x10 ⁻⁶	0,8895	6,310 x10 ⁻⁴	0,1880	21,31	0,4074
X ₁ X ₃ ²	1	9,388 x10 ⁻⁵	0,4587	8,084 x10 ⁻⁶	0,8780	2,11	0,7920
X ₁ X ₆ ²	1	4,919 x10 ⁻⁴	0,1021	2,445 x10 ⁻⁴	0,4041	15,85	0,4736
X ₂ X ₃ ²	1	5,592 x10 ⁻⁵	0,5659	2,109 x10 ⁻³	0,0235*	260,10	0,0094*
X ₂ X ₆ ²	1	2,733 x10 ⁻³	0,0009*	1,708 x10 ⁻⁵	0,8236	217,78	0,0157*
X ₁ X ₂ X ₃ X ₆	1	7,169 x10 ⁻⁵	0,5164	2,184 x10 ⁻⁴	0,4298	48,47	0,2181
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	2,823 x10 ⁻⁷	0,9673	2,065 x10 ⁻³	0,0248*	152,71	0,0375*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	4,727 x10 ⁻³	< 0,0001*	1,458 x10 ⁻⁴	0,5174	121,83	0,0596*
Kalıntı	15	2,434 x10 ⁻³		4,975 x10 ⁻³		439,93	
Lack of Fit	5	2,374 x10 ⁻³	< 0,0001*	2,083 x10 ⁻³	0,2910	332,10	0,0074*
Saf Hata	10	6,068 x10 ⁻⁵		2,893 x10 ⁻³		107,83	
Toplam	32	0,017		0,047		1675,98	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

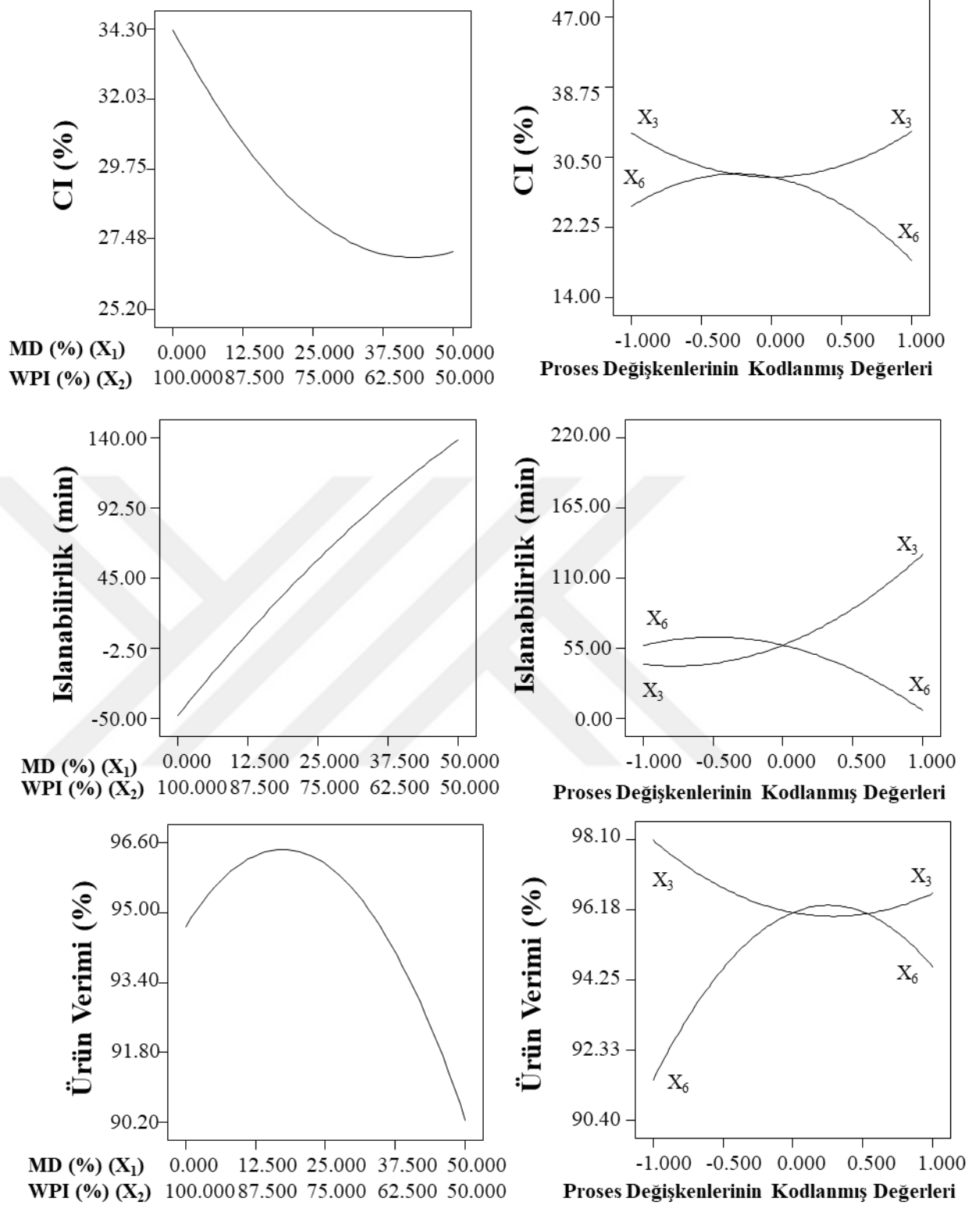
Çizelge 4.20 Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin ıslanabilirlik (WT), partikül yoğunluğu(ρ_p) ve ürün verimi değerleri ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	WT (sn)			Ürün verimi (%)		ρ_p (g/ml)	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	58988,48	0,0907	84,62	< 0,0001*	0,20	0,0007*
Linear							
Mixture	1	7584,84	0,0536	15,98	< 0,0001*	0,030	0,0017*
X ₁ X ₂	1	133,71	0,7847	12,05	< 0,0001*	3,478 x10 ⁻⁴	0,6862
X ₁ X ₃	1	40,07	0,8810	0,066	0,6138	2,177 x10 ⁻⁴	0,7490
X ₁ X ₆	1	14662,39	0,0107*	0,85	0,0838	8,606 x10 ⁻³	0,0584
X ₂ X ₃	1	206,53	0,7344	3,10	0,0030*	6,277 x10 ⁻³	0,1006
X ₂ X ₆	1	1910,91	0,3097	2,34	0,0079*	7,401 x10 ⁻³	0,0768
X ₁ X ₂ X ₃	1	7091,18	0,0610	0,74	0,1041	1,400 x10 ⁻³	0,4215
X ₁ X ₂ X ₆	1	170,03	0,7581	4,59	0,0006*	3,483 x10 ⁻⁵	0,8980
X ₁ X ₃ X ₆	1	28,76	0,8991	0,73	0,1074	1,049 x10 ⁻⁴	0,8241
X ₂ X ₃ X ₆	1	4,77	0,9588	6,982x10 ⁻⁴	0,9584	1,155 x10 ⁻³	0,4646
X ₁ X ₃ ²	1	9034,01	0,0372*	0,033	0,7212	0,011	0,0345*
X ₁ X ₆ ²	1	857,01	0,4921	17,30	< 0,0001*	7,305 x10 ⁻³	0,0786
X ₂ X ₃ ²	1	575,48	0,5725	0,073	0,5966	8,953 x10 ⁻³	0,0541
X ₂ X ₆ ²	1	2083,62	0,2895	0,88	0,0795	2,976 x10 ⁻⁴	0,7086
X ₁ X ₂ X ₃ X ₆	1	4266,46	0,1370	0,12	0,4920	0,018	0,0092*
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	2931,86	0,2124	1,58	0,0235*	6,605 x10 ⁻⁷	0,9859
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	1013,56	0,4557	24,62	< 0,0001*	3,922 x10 ⁻³	0,1869
Kalıntı	15	25927,54		3,73		0,031	
Lack of Fit	5	19626,20	0,0071*	2,44	0,0354*	9,246 x10 ⁻³	0,5395
Saf Hata	10	6301,33		1,29		0,022	
Toplam	32	84916,02		88,35		0,23	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli



Şekil 4.9. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül yoğunluğu (ρ_p), yığın yoğunluğu (ρ_b) ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρ_t) değerleri pertürbasyon grafikleri



Şekil 4.10. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin akabilirlik (CI), ıslanabilirlik (WT) ve ürün verimi değerleri pertürbasyon grafikleri

Enkapsüle propolis tozlarına ait L^* , a^* , b^* , C^* , Hue° renk değerleri Çizelge 4.21’de verilmiştir ve Çizelge 4.22’de bu değerlerin ANOVA analiz sonuçları görülmektedir. L^* değeri açıklık (lightness) göstergesidir, $L^*=0$ siyah ve $L^*=100$ beyaz renge karşılık gelir. a^* değeri ise kırmızılık/yeşillik göstergesidir, $+a^*$ kırmızılığı, $-a^*$ ise yeşilliği belirtir. b^* sarılık/mavilik göstergesidir, $+b^*$ sarıyı, $-b^*$ ise maviyi belirtir. C^* , rengin doygunluğunu (chroma) ve Hue° ise bir açı ölçüm değeri olan renk tonu açısını (hue angle) tanımlar. Elde edilen enkapsüle ürünlerde kullanılan kaplama materyallerinin (maltodekstrin ve peynir altı suyu protein izolatu) renkleri beyaza yakın olduğu için toz üründe de mümkün olduğunda açık bir renk hedeflenmektedir. Ürün renginin propolisin rengine yakın bir renk olması etkin bir kaplama yapılamadığını gösterir. Toz örneklerin L^* değerleri 78,26 ile 84,37 arasında, a^* değerleri ise 2,09 ile 3,70 arasında, b^* değerleri 20,54 ile 26,52 arasında, C^* değerleri 20,60 ile 26,67 arasında, Hue° değerleri ise 81,66 ile 84,19 arasında değişiklik göstermektedir.

Karışım değişkenleri incelendiğinde %50 protein ve %50 karbonhidrat oranında en yüksek L^* değerinin elde edildiği görülmektedir. Proses parametreleri ele alındığında kaplama materyali olarak seçilen maltodekstrin miktarı arttıkça L^* değerinin arttığı bulgulanmıştır. Diğer proses parametreleri olan homojenizasyon hızı ve kalınlık parametrelerinin artması ile L^* değerinde düşüş görülmektedir (Şekil 4.11). Kaplama materyali oranının diğer proses parametreleri olan homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığına göre daha önemli olduğu gözlemlenmiştir. a^* değerleri incelendiğinde MD:WPI oranı 1:1 olduğunda en düşük a^* değeri görülmüştür, bu ürün en düşük kırmızılık değerine sahiptir. Aynı zamanda kalınlık arttıkça a^* değeri artmış, ancak homojenizasyon hızı 12500 rpm değerine kadar artmış, homojenizasyon değeri arttırılmaya devam ettikçe a^* değeri azalmıştır. Dondurarak kurutmada proses düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için elde edilen ürünün rengi emülsiyon rengine oldukça yakındır, yüksek sıcaklıktan kaynaklanan bir renk değişimi olmamaktadır. b^* ve C^* değerleri, MD:WPI oranı 1:1 olduğunda minimum, sadece peynir altı suyu izolatu kullanılarak hazırlanan, maltodekstrin içermeyen örneklerde ise maksimumdur. Ürün kalınlığı arttıkça b^* ve C^* değerleri de artmaktadır. Homojenizasyon hızı incelendiğinde ise b^* ve C^* değerlerinin 12500 rpm homojenizasyon hızına kadar arttığı ancak bu hızdan sonra b^* ve C^* değerlerinin düştüğü görülmektedir. Proses parametreleri genel olarak ele alındığında homojenizasyon hızı ve kalınlığın b^* ve C^* değerleri üzerinde çok etkili olmadığı, kaplama materyali oranlarının etkisinin daha önemli olduğu görülmektedir. Hue° değerleri incelendiğinde de en etkili olan değişkenin kaplama materyali oranları olduğu görülmüştür (Şekil 4.11). Genel olarak tüm renk değerleri

göz önünde bulundurulduğunda, dondurarak kurutma işleminde düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için sıcaklıktan kaynaklanan herhangi bir renk değişikliği olmadığı ve bu işlemde en etkili değişkenin kaplama materyali oranı olduğu görülmektedir.

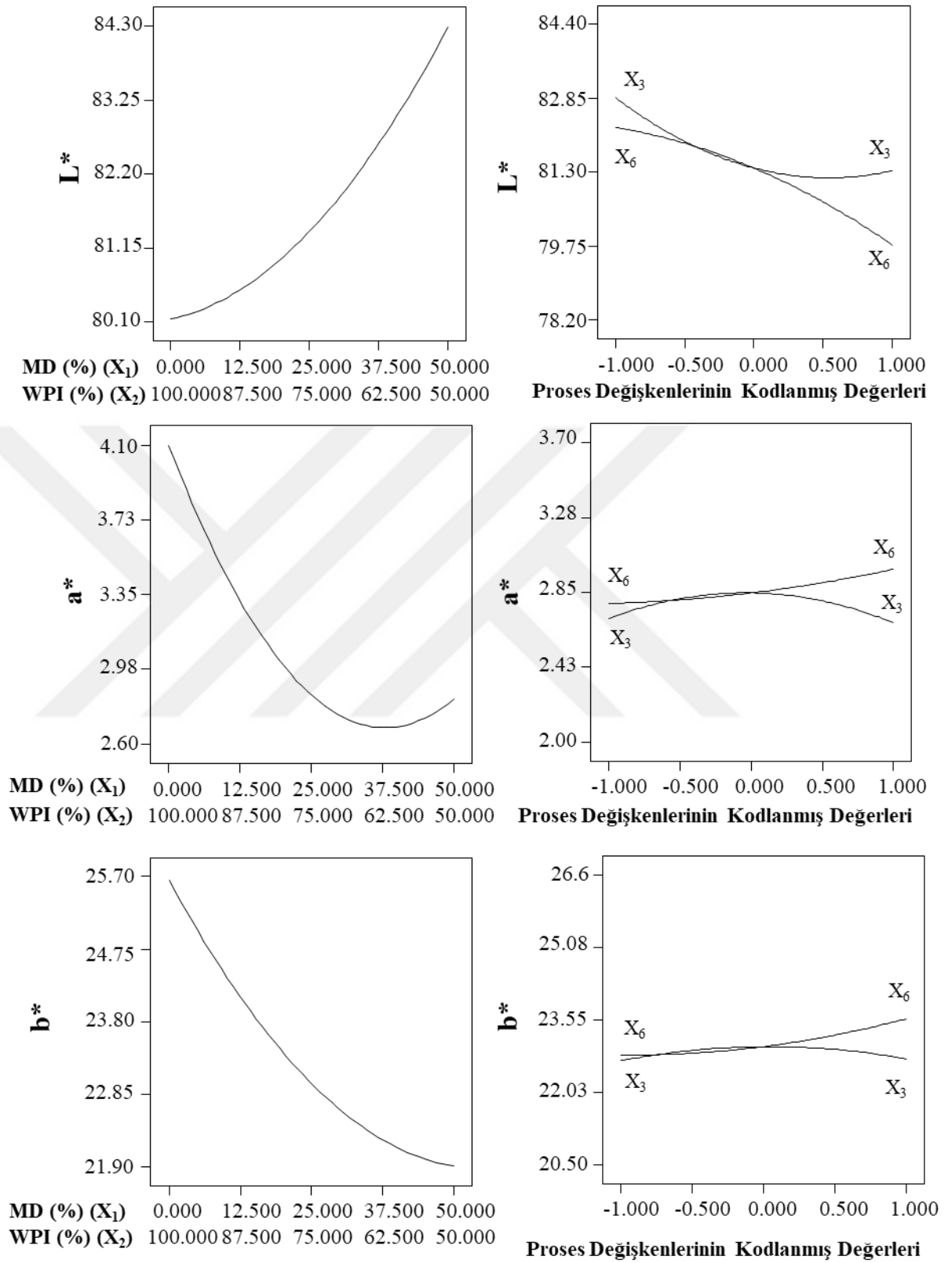
Çizelge 4.21. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*, a*, b*, C* ve Hue° renk değerleri

No	L*	a*	b*	C*	Hue°
1	81,34±0,82	2,75±0,06	22,93±0,33	23,09±0,32	83,32±0,12
2	78,63±0,23	3,22±0,04	26,52±0,09	26,67±0,07	83,07±0,07
3	83,52±0,18	2,50±0,03	21,27±0,10	21,42±0,10	83,38±0,08
4	80,40±0,12	2,75±0,06	24,24±0,05	24,40±0,05	83,54±0,14
5	83,06±0,12	2,09±0,02	20,54±0,06	20,60±0,02	84,19±0,09
6	79,68±0,12	3,23±0,01	25,53±0,05	25,73±0,05	82,80±0,02
7	81,86±0,07	2,78±0,01	23,54±0,04	23,70±0,04	83,22±0,03
8	83,59±0,04	2,62±0,04	22,41±0,05	22,56±0,05	83,27±0,03
9	81,84±0,13	2,69±0,01	22,68±0,05	22,84±0,05	83,24±0,04
10	79,89±0,22	2,74±0,00	23,51±0,06	23,67±0,06	83,36±0,00
11	82,59±0,17	2,79±0,02	23,11±0,01	23,28±0,01	83,11±0,04
12	81,31±0,14	3,28±0,01	25,48±1,30	24,95±0,02	82,43±0,01
13	82,57±0,19	2,71±0,02	22,80±0,02	22,96±0,02	83,22±0,04
14	79,37±0,19	3,70±0,06	25,34±0,09	25,56±0,07	81,94±0,10
15	84,35±0,13	2,52±0,01	21,72±0,02	21,86±0,02	83,33±0,02
16	82,01±0,04	2,98±0,01	22,90±0,03	23,09±0,03	82,59±0,02
17	81,23±0,09	3,34±0,00	25,22±0,01	25,44±0,01	82,47±0,01
18	84,37±0,29	2,89±0,02	22,28±0,05	22,46±0,05	82,60±0,05
19	81,60±0,06	2,97±0,01	23,34±0,04	23,53±0,05	82,75±0,03
20	78,26±0,06	3,67±0,01	25,05±0,08	25,32±0,08	81,66±0,05
21	83,23±0,31	2,81±0,03	22,73±0,08	22,90±0,08	82,95±0,06
22	82,75±0,03	2,67±0,01	22,82±0,02	22,98±0,02	83,33±0,03
23	81,99±0,05	3,23±0,01	23,89±0,03	24,10±0,03	82,29±0,02
24	81,72±0,04	2,87±0,01	23,07±0,03	23,25±0,03	82,92±0,03
25	82,04±0,07	2,99±0,01	23,43±0,07	23,62±0,07	82,73±0,04
26	80,60±0,05	2,64±0,01	22,92±0,02	23,07±0,02	83,43±0,04
27	81,11±0,10	2,76±0,02	22,77±0,04	22,94±0,04	83,12±0,02
28	80,47±0,14	2,71±0,02	22,68±0,18	22,85±0,18	83,19±0,05
29	79,39±0,34	3,66±0,02	26,37±0,11	26,62±0,11	82,11±0,01
30	81,03±0,02	3,14±0,01	24,91±0,03	25,11±0,03	82,81±0,02
31	78,90±0,13	3,61±0,01	26,22±0,05	26,47±0,05	82,16±0,01
32	81,06±0,08	3,31±0,02	24,65±0,01	24,87±0,01	82,33±0,04
33	82,26±0,12	2,40±0,03	20,63±0,09	20,77±0,09	83,36±0,06

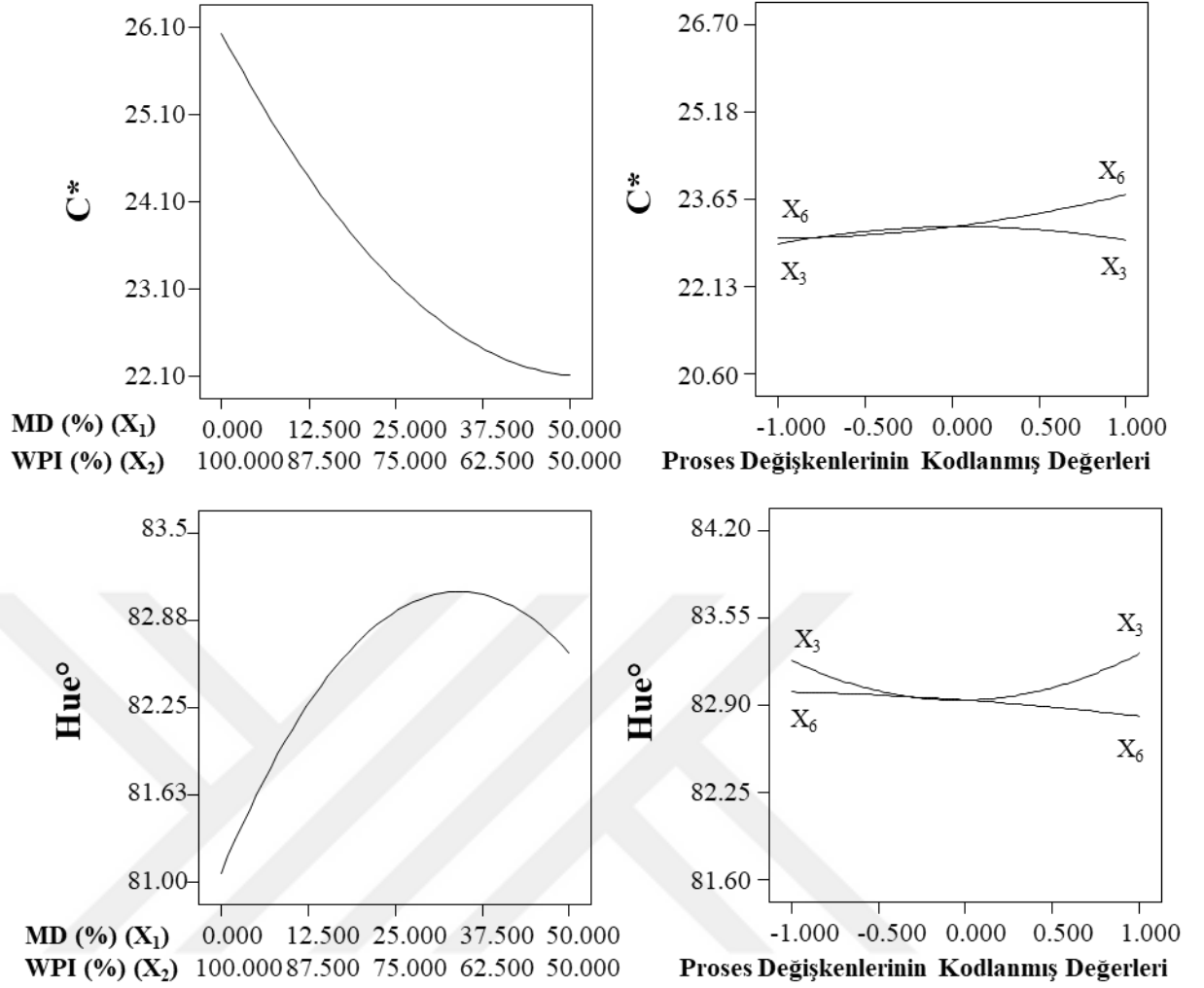
Çizelge 4.22. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*.a*.b*.C* ve Hue° renk değerlerine ait ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	L*			a*		b*		C*		Hue°	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	73,52	< 0,0001*	4,09	0,0015*	74,33	< 0,0001*	75,00	< 0,0001*	6,16	0,1327
Linear	1	44,36	< 0,0001*	2,83	< 0,0001*	56,95	< 0,0001*	56,78	< 0,0001*	3,20	0,0012*
Mixture	1	0,62	0,2467	0,35	0,0168*	0,57	0,1474	0,73	0,1032	1,08	0,0360*
X₁ X₂	1	0,28	0,4324	0,066	0,2564	0,15	0,4461	0,18	0,3996	0,26	0,2766
X₁ X₃	1	2,24	0,0372*	0,20	0,0560	5,83	0,0002*	6,11	0,0002*	0,23	0,2995
X₁ X₆	1	0,37	0,3647	0,015	0,5825	6,169x10 ⁻⁴	0,9606	0,042	0,6847	0,12	0,4502
X₂ X₃	1	7,07	0,0010*	0,26	0,0348*	3,96	0,0011*	5,23	0,0003*	0,26	0,2773
X₂ X₆	1	1,77	0,0605	2,630x10 ⁻³	0,8176	0,038	0,7000	0,091	0,5492	4,355x10 ⁻³	0,8855
X₁ X₂ X₃	1	0,83	0,1852	0,026	0,4730	0,79	0,0916	1,02	0,0585	0,035	0,6829
X₁ X₂ X₆	1	0,019	0,8363	0,039	0,3803	0,34	0,2587	0,39	0,2279	0,12	0,4559
X₁ X₃ X₆	1	9,588x10 ⁻³	0,8831	0,020	0,5272	0,87	0,0789	0,44	0,2001	0,018	0,7703
X₂ X₃ X₆	1	0,82	0,1861	1,800 x10 ⁻³	0,8486	0,024	0,7566	0,031	0,7284	0,011	0,8170
X₁ X₃²	1	0,60	0,2560	0,067	0,2559	0,13	0,4813	0,097	0,5381	0,60	0,1073
X₁ X₆²	1	2,29	0,0355*	0,47	0,0066*	0,38	0,2319	0,68	0,1145	1,30	0,0230*
X₂ X₃²	1	2,64	0,0254*	0,013	0,6072	0,21	0,3708	0,17	0,4111	0,17	0,3795
X₂ X₆²	1	0,065	0,7016	4,954 x10 ⁻³	0,7518	0,028	0,7417	4,732x10 ⁻³	0,8910	0,014	0,7943
X₁ X₂ X₃ X₆	1	0,092	0,6498	0,042	0,3606	0,011	0,8356	0,051	0,6547	0,087	0,5224
X₁ X₂ X₃²	1	0,54	0,2776	0,039	0,3820	0,032	0,7208	0,026	0,7467	0,30	0,2445
X₁ X₂ X₆²	1										
Kalıntı	15	6,42		0,72		3,67		3,66		3,04	
Lack of Fit	5	0,91	0,8848	0,15	0,7426	1,46	0,3276	1,46	0,3291	0,80	0,6239
Saf Hata	10	5,52		0,56		2,20		2,20		2,24	
Toplam	32	79,95		4,80		78,00		78,66		9,20	

*p<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

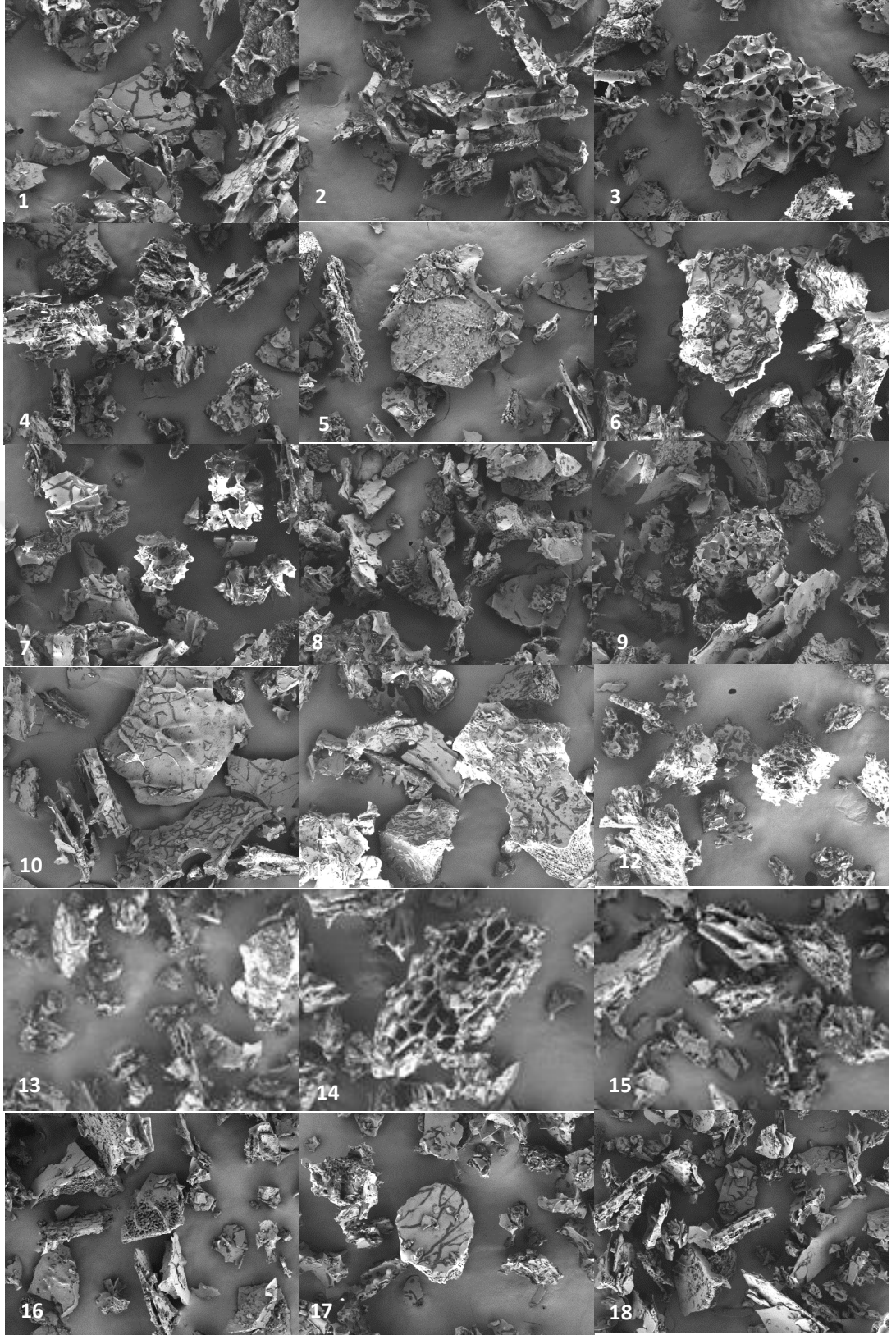


Şekil 4.11. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L^* , a^* ve b^* renk değerleri pertürbasyon grafikleri

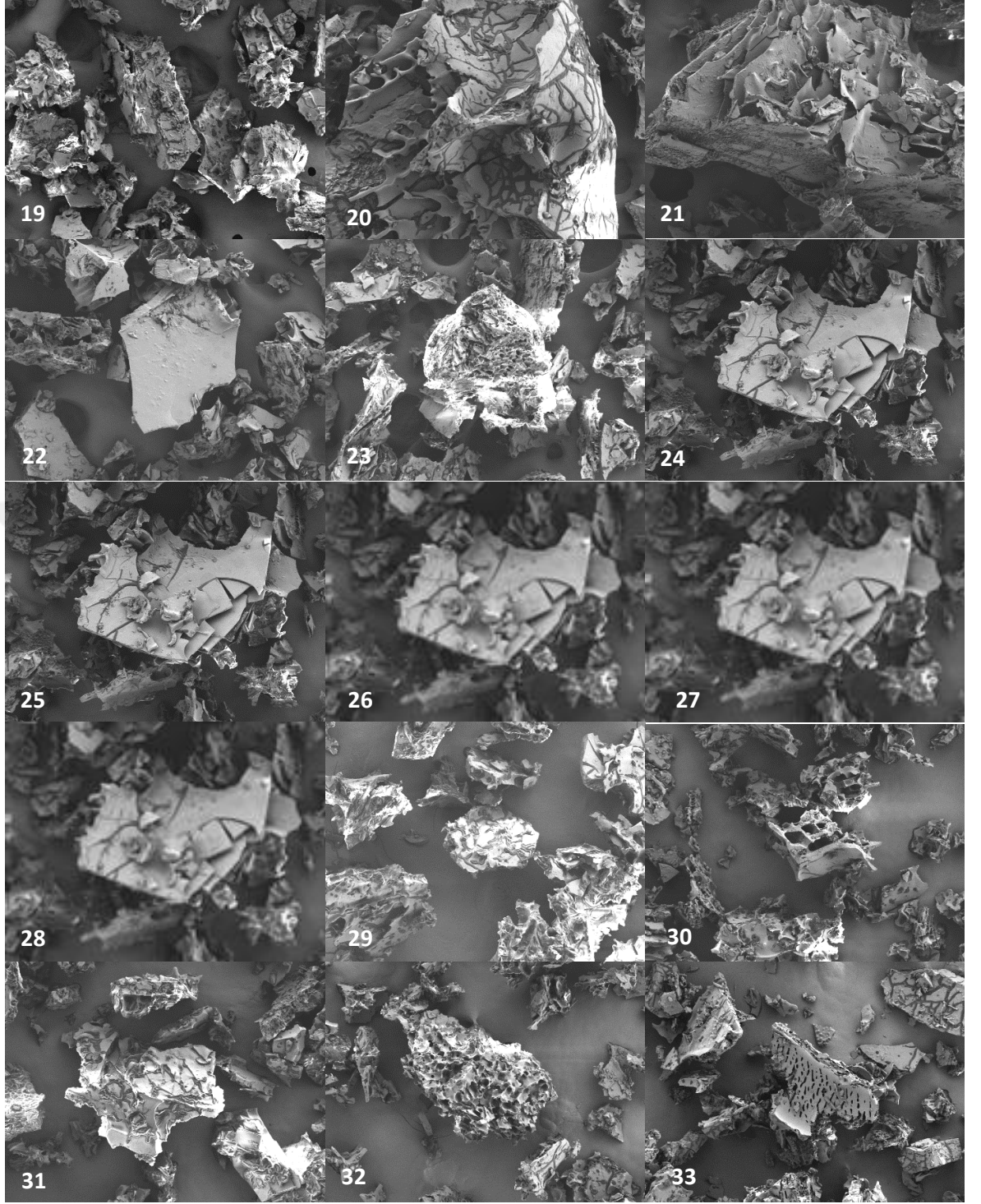


Şekil 4.12. Dondurarak kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin C^* ve Hue° renk değerleri pertürbasyon grafikleri

Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis örneklerinin partikül morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. SEM çalışmaları hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiş ve görüntüleri Şekil 4.13 ve 4.14'te görülmektedir. Farklı karışım ve proses koşullarında elde edilen propolis tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, karışım oranlarına ve proses koşullarına göre partiküllerin morfolojisindeki değişim belirgin bir şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. Deneme planına göre üretilen dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin SEM fotoğrafları (Devam ediyor)



Şekil 4.14. Deneme planına göre üretilen dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin SEM fotoğrafları

4.4.3. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının kimyasal özellikleri

Dondurarak kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında elde edilen enkapsüle propolis tozlarının kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için; toplam ve yüzey fenolik madde miktarı, antioksidan aktivitenin DPPH ve ABTS yöntemleri ile analizleri, *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortamında propolis tozlarının % açılımı analizleri ve enkapsüle propolis örneklerinde fenolik madde profili analizleri gerçekleştirilmiş ve enkapsülasyon etkinlikleri hesaplanmıştır. Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozlarının kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen analizlerin her biri ayrı ayrı incelenerek istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir.

Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı proses koşullarında enkapsüle edilen propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı 43,25 ile 80,93 mg GAE/g kuru madde aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.81). Toplam fenolik madde miktarının geniş bir aralıkta değişim göstermesi, karışım ve proses değişkenlerinin toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.82’de verilen ANOVA sonuçları değerlendirildiğinde, karışım değişkenleri olan karbonhidrat oranı ve protein oranının ve proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığının, toplam fenolik madde miktarı üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde ($p<0.05$) etkisi olduğu görülmektedir. Karbonhidrat oranının artması ile yüksek fenolik madde miktarına sahip ürünler elde edilmiştir. Şekil 4.29’da verilen karışım değişkenleri için pertürbasyon grafiği incelendiğinde kaplama materyalindeki karbonhidrat oranının artması ile toplam fenolik madde miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığının en az ve en fazla olduğu koşullarda toplam fenolik madde miktarının az olduğu, proses değişkenleri ortalama değere yaklaştıkça toplam fenolik madde miktarının arttığı belirlenmiştir.

Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı proses koşullarında enkapsüle edilen propolis tozlarının yüzey fenolik madde miktarı 1,70 ile 4,13 mg GAE/g km aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.23). Toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak belirlenen enkapsülasyon etkinliği ise %93,13 ile 97,32 aralığında değişmektedir (Çizelge 4.23). Fenolik madde miktarları geniş bir aralıkta değişim göstermesine rağmen enkapsülasyon etkinliği daha sınırlı değişim göstermiştir. Çizelge

4.24'te verilen ANOVA sonuçları değerlendirildiğinde karışım değişkenleri olan karbonhidrat oranı ve protein oranının ve proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığının yüzey fenolik madde miktarı üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde ($p<0,05$) etkisi olduğu görülmektedir. Şekil 4.15'te verilen iki bileşenli karışım pertürbasyon grafiğinde kaplama materyalindeki karbonhidrat oranının artması ile toz ürünün yüzey fenolik madde miktarının azaldığı görülmektedir. Pertürbasyon grafiği incelendiğinde proses değişkeni olan homojenizasyon hızının değişiminin yüzey fenolik madde miktarına etkisinin sınırlı olduğu, öte yandan bir diğer proses değişkeni olan ürün kalınlığı miktarının artmasıyla yüzey fenolik madde miktarının azaldığı görülmektedir (Şekil 4.15). Enkapsülasyon etkinliği için Şekil 4.15'te verilen pertürbasyon grafiği incelendiğinde artan karbonhidrat oranına bağlı olarak enkapsülasyon etkinliğinin arttığı görülmektedir. Proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığının en az ve en fazla olduğu koşullarda enkapsülasyon etkinliğinin az olduğu, proses değişkenleri ortalama değere yaklaştıkça enkapsülasyon etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Tüm proseslerde %90'ın üzerinde tespit edilen enkapsülasyon etkinliği propolisin içerdiği fenolik bileşiklerde etkili bir enkapsülasyon işlemi gerçekleştirildiğini göstermektedir. En yüksek enkapsülasyon etkinliği değerleri yüksek karbonhidrat oranı kullanılan koşullarda elde edilmiştir.

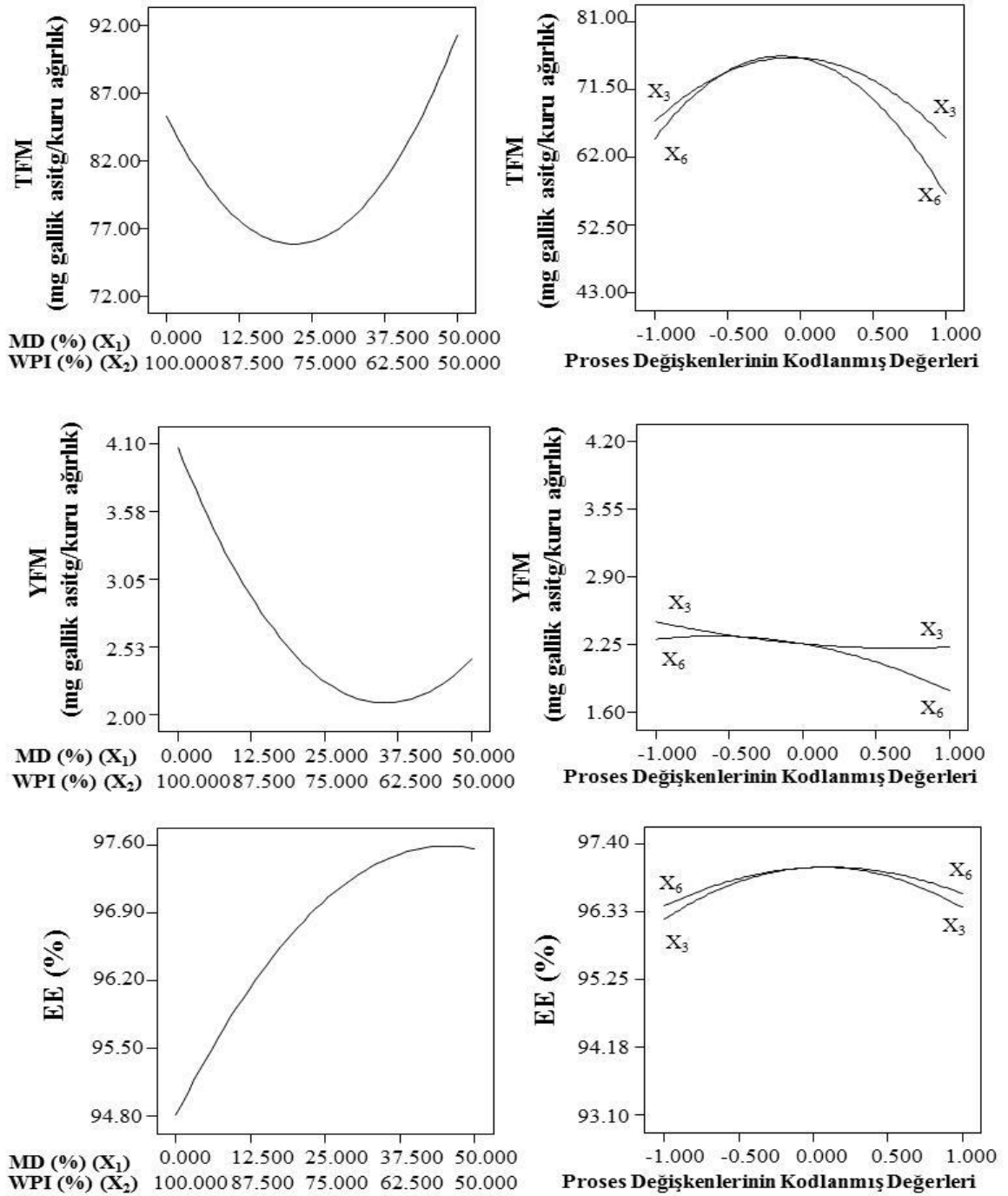
Çizelge 4.23. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), ortalama enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA) değerleri

No	TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	EE (%)	DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	ABTS (mM troloks/ g kuru ağırlık)
1	50,25±0,73	2,18±0,08	95,66	248,93±1,72	53,05±1,19
2	43,25±0,53	2,35±0,00	94,56	257,92±2,49	47,76±0,87
3	63,35±0,10	1,70±0,01	97,32	252,92±0,33	54,97±0,76
4	45,80±0,21	1,97±0,00	95,71	253,93±2,78	51,51±3,51
5	61,25±2,42	2,17±0,06	96,46	225,15±2,14	49,09±0,49
6	51,76±1,16	2,62±0,00	94,94	275,22±2,26	54,19±1,62
7	56,15±0,01	2,15±0,04	96,18	198,35±4,76	48,54±5,55
8	57,41±0,21	2,42±0,00	95,78	259,78±5,11	57,17±1,98
9	56,31±0,21	2,25±0,08	96,01	246,26±7,57	54,60±0,35
10	45,00±0,11	2,01±0,02	95,53	227,41±3,65	51,96±0,30
11	63,12±0,42	2,31±0,00	96,34	232,05±0,95	55,59±0,69
12	58,55±0,21	2,07±0,02	96,46	267,96±1,68	56,67±0,78
13	61,63±0,32	2,37±0,02	96,16	254,80±0,95	57,08±1,21
14	60,11±0,11	4,13±0,04	93,13	254,15±9,30	61,46±0,38
15	66,35±0,53	2,11±0,03	96,83	222,65±0,47	51,60±0,25
16	78,71±0,63	2,37±0,05	96,98	265,13±8,42	57,86±0,26
17	77,76±2,30	2,13±0,01	97,26	248,50±4,58	56,87±0,61
18	80,61±0,32	2,43±0,01	96,98	219,16±5,94	63,72±1,52
19	66,03±0,84	1,94±0,02	97,06	253,47±1,75	55,55±2,14
20	51,62±0,10	2,16±0,01	95,81	242,28±4,94	51,10±2,45
21	69,19±0,63	2,27±0,02	96,71	257,51±1,83	62,31±0,87
22	72,34±1,25	2,20±0,01	96,96	216,08±4,60	52,32±0,73
23	66,06±0,21	3,04±0,01	95,40	255,07±1,50	54,65±0,31
24	72,04±1,06	2,19±0,01	96,96	258,93±0,74	57,11±1,43
25	79,60±0,11	2,20±0,01	97,24	267,93±6,25	58,55±1,68
26	75,90±0,11	2,13±0,01	97,20	260,90±4,69	58,91±0,78
27	77,22±3,06	2,45±0,06	96,83	259,75±2,44	58,37±1,58
28	80,93±1,06	2,43±0,01	96,99	267,45±0,99	60,77±1,48
29	46,44±0,42	2,07±0,00	95,54	250,81±1,81	47,43±0,88
30	52,52±0,11	2,00±0,01	96,19	262,26±4,65	58,37±3,56
31	55,17±0,63	2,54±0,20	95,39	265,75±4,51	58,67±0,48
32	47,13±0,21	2,16±0,01	95,41	254,77±5,96	54,25±0,50
33	80,67±1,16	2,51±0,00	96,89	194,60±2,17	61,43±1,60

Çizelge 4.24. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	TFM			YFM			EE (%)
	(mg gallik asit/ g kuru			(mg gallik asit/ g kuru			
	ağırlık)			ağırlık)			
	SD	HKT	<i>p</i> -değeri	HKT	<i>p</i> -değeri	HKT	<i>p</i> - değeri
Model	17	4350,83	<0,0001*	4,60	0,0007*	25,09	<0,0001*
Linear Mixture	1	992,01	<0,0001*	0,22	0,0478*	7,99	<0,0001*
X ₁ X ₂	1	137,20	0,0078*	0,90	0,0005*	0,66	0,0527
X ₁ X ₃	1	15,13	0,3241	0,054	0,2971	0,38	0,1300
X ₁ X ₆	1	0,080	0,9418	0,096	0,1717	0,26	0,2051
X ₂ X ₃	1	133,71	0,0084*	0,033	0,4123	0,47	0,0955
X ₂ X ₆	1	13,24	0,3553	0,14	0,1074	1,05	0,0180*
X ₁ X ₂ X ₃	1	15,82	0,3137	0,14	0,1035	0,048	0,5788
X ₁ X ₂ X ₆	1	41,69	0,1112	0,53	0,0041*	0,55	0,0734
X ₁ X ₃ X ₆	1	5,51	0,5475	0,10	0,1617	0,12	0,3749
X ₂ X ₃ X ₆	1	0,25	0,8983	0,082	0,2047	0,23	0,2366
X ₁ X ₃ ²	1	106,24	0,0164*	0,011	0,6280	0,12	0,3770
X ₁ X ₆ ²	1	508,50	<0,0001*	0,072	0,2322	0,53	0,0790
X ₂ X ₃ ²	1	33,82	0,1482	3,39	<0,0001*	6,48	<0,0001*
X ₂ X ₆ ²	1	801,18	<0,0001*	2,544x10 ⁻³	0,8184	3,43	0,0002*
X ₁ X ₂ X ₃ X ₆	1	1,13	0,7846	4,225x10 ⁻³	0,7674	0,039	0,6163
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	6,41	0,5169	1,07	0,0002*	3,25	0,0003*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	81,65	0,0317*	8,574x10 ⁻³	0,6740	0,50	0,0873
Kalıntı	15	218,29		0,70		2,23	
Lack of Fit	5	138,37	0,0448*	0,53	0,0063*	1,44	0,0389*
Saf Hata	10	79,93		0,17		0,79	
Toplam	32	4569,12		5,30		27,32	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli



Şekil 4.15. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) değerlerine ait pertürbasyon grafikleri

Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı proses koşullarında enkapsüle edilen propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri DPPH yöntemi ve ABTS yöntemi olmak üzere iki yöntemle belirlenmiştir. Propolis tozlarının antioksidan aktivite değerlerinin DPPH yöntemine göre 194,60 ile 275,22 mg troloks/g kuru ağırlık; ABTS yöntemine göre ise 47,43 ile 63,72 mM troloks/ g kuru ağırlık aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge

4.25). Antioksidan aktivite değerlerinin belirlenen aralıklarda değişim göstermesi, karışım değişkenleri olan karbonhidrat oranı ve protein oranının ve proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığının antioksidan aktivite değerleri üzerine etkisini göstermektedir.

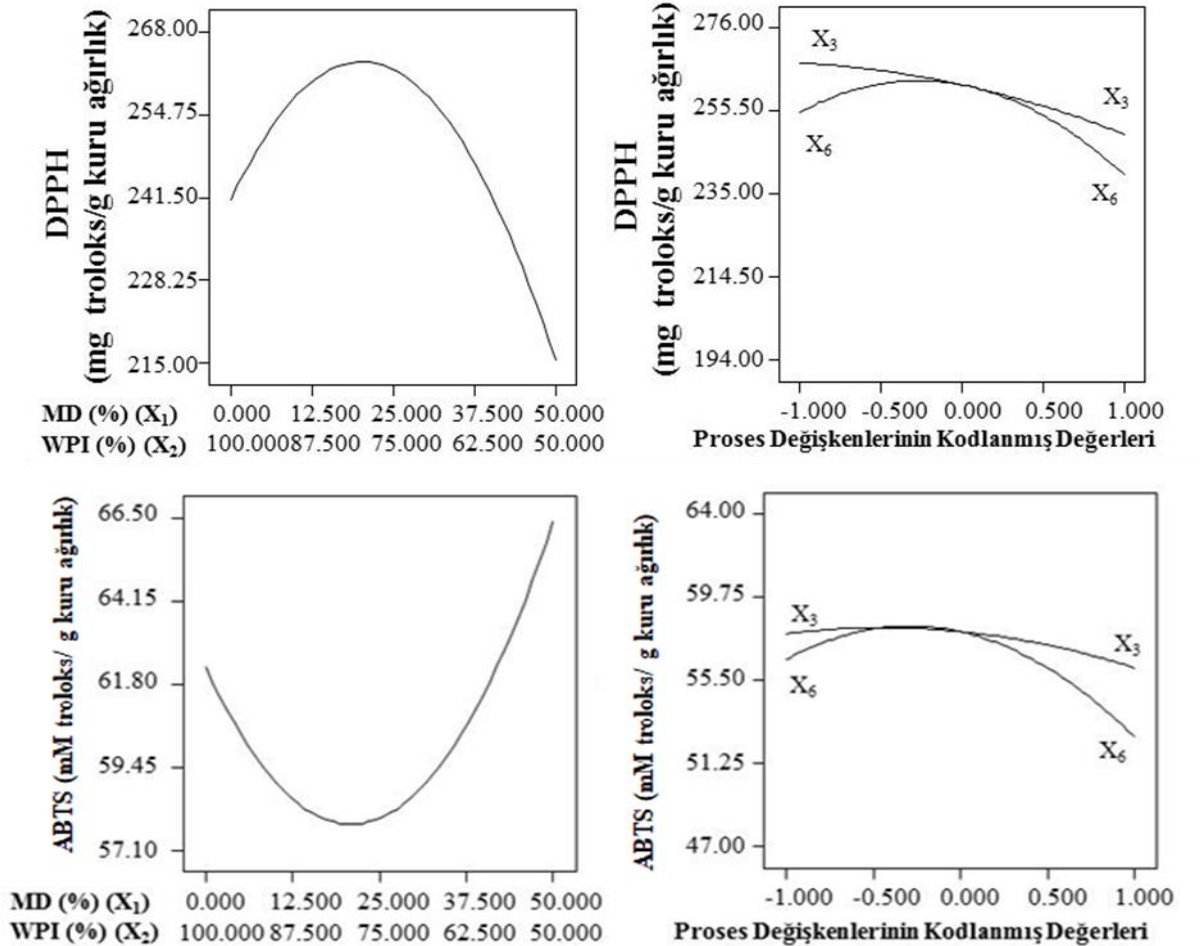
Çizelge 4.25. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin DPPH ve ABTS yöntemleri ile elde edilen antioksidan aktivite değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite		ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	12089,31	<0,0001*	514,42	0,0002*
Linear Mixture	1	5940,66	<0,0001*	2,80	0,4182
X₁ X₂	1	1033,49	0,0003*	36,83	0,0087*
X₁ X₃	1	1021,50	0,0003*	48,02	0,0036*
X₁ X₆	1	485,74	0,0060*	0,14	0,8562
X₂ X₃	1	320,69	0,0202*	82,80	0,0004*
X₂ X₆	1	4,69	0,7578	29,69	0,0162*
X₁ X₂ X₃	1	56,44	0,2932	2,00	0,4924
X₁ X₂ X₆	1	7,49	0,3192	4,73	0,2968
X₁ X₃ X₆	1	8,22	0,6835	0,28	0,7979
X₂ X₃ X₆	1	12,85	0,6108	8,12	0,1771
X₁ X₃²	1	66,09	0,2568	0,12	0,8657
X₁ X₆²	1	22,65	0,5007	218,85	<0,0001*
X₂ X₃²	1	96,88	0,1740	14,18	0,0809
X₂ X₆²	1	91,39	0,1859	21,04	0,0376*
X₁ X₂ X₃ X₆	1	14,27	0,5920	0,083	0,8882
X₁ X₂ X₃²	1	129,49	0,1197	1,14	0,6037
X₁ X₂ X₆²	1	379,55	0,0128*	29,43	0,0166*
Kalıntı	15	713,40		60,70	
Lack of Fit	5	245,59	0,4410	35,20	0,0806
Saf Hata	10	467,81		25,50	
Toplam	32	12802,71		575,12	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Dondurarak kurutma yöntemi kullanılarak bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri Şekil 4.16’da sunulmuştur. Kaplama materyalinde yer alan karbonhidrat ve protein oranlarının, her iki antioksidan aktivite belirleme yönteminde de propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde ($p<0,05$) etkisi olduğu görülmüştür (Çizelge 4.24). Şekil 4.16’da verilen iki bileşenli karışım pertürbasyon grafikleri incelendiğinde, DPPH yöntemine göre, karbonhidrat oranının %0’dan yaklaşık %25 oranına kadar artan oranlarda kullanılması

antioksidan aktivite değerinde artış sağlamasına karşın; yaklaşık %25'ten %50 oranına kadar kullanılması antioksidan aktivite değerinde azalışa neden olmuştur. Öte yandan ABTS yöntemine göre, karbonhidrat oranının %0'dan yaklaşık %25 oranına kadar artan oranlarda kullanılması antioksidan aktivite değerinde azalışa neden olmasına karşın; yaklaşık %25'ten %50 oranına kadar kullanılması antioksidan aktivite değerinde artış sağlamıştır. Şekil 4.30'da verilen pertürbasyon grafikleri incelendiğinde proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığının antioksidan aktivite değerine etkisinin DPPH ve ABTS yöntemlerinin her ikisinde de benzer şekilde olduğu belirlenmiştir. Homojenizasyon hızı değerinin artmasıyla antioksidan aktivite miktarında azalma olduğu belirlenirken, ürün kalınlığının en az ve en fazla olduğu koşullarda antioksidan aktivite değerinin az olduğu, ürün kalınlığı ortalama değere yaklaştığı koşullarda antioksidan aktivite değerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.16. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin iki farklı yöntemle belirlenen antioksidan aktivite değerlerine ait pertürbasyon grafikleri

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım değerleri Çizelge 4.26’da verilmiştir. 33 farklı koşulda üretilen enkapsüle propolis tozlarının ağız ortamındaki açılım oranları %10,14 ile %20,82 arasında, mide ortamındaki açılım %10,67 ile %40,43 ve bağırsak ortamındaki açılım değerleri ise %11,07 ile %36,33 arasında değişmektedir.

Karışım değişkenleri olarak seçilen peynir altı suyu protein izolatu ve maldodekstrin oranları ile birlikte proses değişkenleri olarak seçilen homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığı da enkapsüle propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamındaki açılım değerlerinin üzerine etkili olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.26. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin sindirim analizi sonuçları

No	AOA (%)	MOA (%)	BOA (%)
1	15,24±0,05	26,09±0,78	20,69±0,78
2	15,52±0,03	15,86±0,37	36,33±1,02
3	12,51±0,04	20,80±0,22	17,14±0,01
4	14,65±0,15	17,21±0,16	35,61±1,21
5	12,46±0,28	19,30±0,96	20,39±1,20
6	13,84±0,08	11,79±0,45	17,47±0,02
7	18,23±0,68	20,77±0,39	18,15±0,01
8	15,16±0,02	19,84±0,77	20,64±0,80
9	14,16±0,03	20,79±0,04	20,24±0,51
10	20,82±0,07	19,74±0,52	23,45±0,91
11	13,09±0,15	19,17±0,13	18,60±0,23
12	12,95±0,29	20,09±0,58	22,93±0,61
13	13,30±0,16	13,81±0,90	23,18±1,34
14	14,42±0,30	40,43±0,67	22,31±0,07
15	12,63±0,25	20,40±0,35	18,10±0,01
16	10,83±0,41	19,47±0,02	12,97±1,06
17	12,13±0,22	10,67±0,47	13,79±0,07
18	10,91±0,71	19,48±0,07	11,07±0,76
19	15,16±0,17	23,05±0,61	15,87±0,08
20	19,24±0,46	26,07±0,03	19,38±0,23
21	12,28±0,02	26,04±0,97	20,97±1,14
22	13,56±0,09	19,23±0,93	15,27±0,16
23	12,53±0,14	20,44±0,59	22,29±0,72
24	11,39±0,11	24,55±0,58	20,90±0,06
25	11,60±0,01	19,18±0,05	15,46±0,47
26	11,22±0,49	22,12±0,12	16,33±0,62
27	12,13±0,19	19,64±0,51	14,94±0,23
28	11,23±0,28	18,64±0,38	16,74±0,13
29	14,77±0,37	17,51±0,04	14,27±0,44
30	10,14±0,02	17,22±0,32	15,03±1,55
31	14,55±0,06	11,88±0,09	22,44±0,29
32	15,97±0,82	19,58±0,82	26,65±0,09
33	11,10±0,13	16,82±0,35	15,84±0,01

AOA (%): İn vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılım.

MOA (%): İn vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan mide ortamında açılım.

BOA (%): İn vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan bağırsak ortamında açılım.

Çizelge 4.27. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirim değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	AOA			MOA		BOA	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	172,07	0,0001*	817,49	<0,0001*	544,62	0,4171
Linear Mixture	1	6,34	0,0421*	7,38	0,1930	143,57	0,0407*
X₁ X₂	1	0,28	0,6481	16,39	0,0604	44,79	0,2303
X₁ X₃	1	4,78	0,0728	0,015	0,9512	0,38	0,9100
X₁ X₆	1	8,20	0,0232*	0,51	0,7263	1,80	0,8057
X₂ X₃	1	9,04	0,0181*	7,81	0,1814	151,16	0,0364*
X₂ X₆	1	5,50	0,0562	32,99	0,0114*	12,56	0,5179
X₁ X₂ X₃	1	4,87	0,0704	0,039	0,9223	10,11	0,5613
X₁ X₂ X₆	1	3,82	0,1052	34,43	0,0101*	0,65	0,8827
X₁ X₃ X₆	1	6,79	0,0363*	2,53	0,4372	3,65	0,7262
X₂ X₃ X₆	1	3,94	0,1003	13,79	0,0822	24,43	0,3703
X₁ X₃²	1	1,60	0,2822	0,022	0,9413	5,86	0,6575
X₁ X₆²	1	17,44	0,0022*	3,54	0,3603	29,07	0,3297
X₂ X₃²	1	3,31	0,1292	448,18	<0,0001*	3,11	0,7463
X₂ X₆²	1	6,54	0,0390*	42,70	0,0051*	166,69	0,0291*
X₁ X₂ X₃ X₆	1	1,15	0,3597	8,47	0,1650	0,96	0,8570
X₁ X₂ X₃²	1	4,99	0,0676	269,51	<0,0001*	0,40	0,9072
X₁ X₂ X₆²	1	0,015	0,9162	70,65	0,0007*	36,76	0,2750
Kalıntı	15	19,27		59,62		429,59	
Lack of Fit	5	12,96	0,0274*	21,84	0,3906	56,22	0,9013
Saf Hata	10	6,31		37,78		373,37	
Toplam	32	191,34		877,11		974,21	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

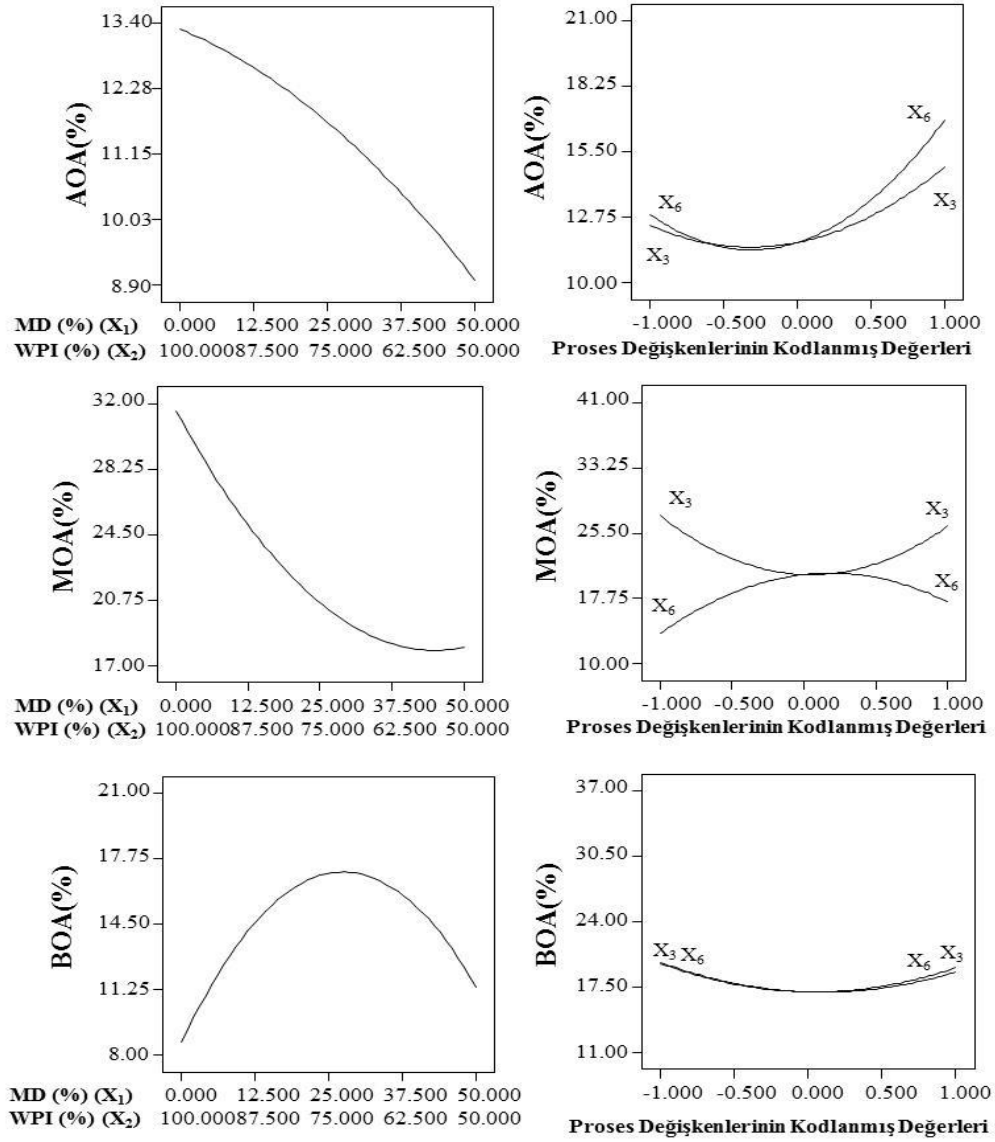
Ağız ortamında propolis tozlarının açılımı sadece kaplama materyallerinin bileşimine bağlı olmayıp, proses koşullarından da etkilenmektedir. Şekil 4.17'deki pertürbasyon grafikleri incelendiğinde, maltodekstrin oranı arttıkça ağız ortamındaki fenolik maddelerin açılımının azaldığı, homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığı arttığında ise ağız ortamındaki açılımın arttığı görülmektedir.

Mide ortamında ise ağız ortamında gözlemlendiği gibi maltodekstrin oranı arttıkça fenolik maddelerin açılımı azalmıştır (Şekil 4.17). Homojenizasyon hızının en az ve en fazla değerlerde olduğu koşullarda mide ortamındaki açılım değerleri yüksek iken, homojenizasyon hızının ortalama değerine yaklaştığı koşullarda mide ortamındaki açılım

değerleri daha azdır. Diğer yandan ürün kalınlığının artması mide ortamındaki açılım değerini artırmıştır.

Bağırsak ortamında ise ağız ve mide ortamlarında gözlenen durumların aksine maltodekstrin oranının %0'dan yaklaşık %25 oranına kadar artan oranlarda kullanılması bağırsak ortamındaki açılım değerinde artış sağlarken; yaklaşık %25'ten %50 oranına kadar kullanılması bağırsak ortamındaki açılım değerinde azalışa neden olmuştur (Şekil 4.17). Homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığının bağırsak ortamındaki açılım değeri üzerine etkisi benzer şekilde ve sınırlı miktarlarda olmuştur. Homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığı değerlerinin en az ve en fazla değerlerde olduğu koşullarda bağırsak ortamındaki açılım değerleri yüksek iken, proses değişkenleri ortalama değerlerine yaklaştığı koşullarda bağırsak ortamındaki açılım değerleri azdır.





Şekil 4.17. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirim değerlerine ait pertürbasyon grafikleri

Propolise özgün 11 farklı fenolik bileşik; *p*-kumarik asit (PQ), hidroksisinnamik asit (HS), krisin (CHR) ve quersetin (Q) Sigma-Aldrich'ten (Almanya); 2,5-dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit (MS), pinokembrin (P) ve apigenin (A) dondurarak kurutma yöntemi için de analiz edilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikroenkapsüllerinin fenolik asit miktarları Çizelge 4.28'de flavonoid miktarları Çizelge 4.29'da ve bağımsız değişkenlerin bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit ve flavonoid miktarları üzerine ANOVA sonuçları Çizelge 4.30-4.33'de verilmiştir. 33 farklı proses koşulunda üretilen farklı enkapsüle propolis tozlarından toplam fenolik madde ekstraksiyon yöntemine göre ekstrakte edilen özütlerdeki fenolik asit ve flavonoid miktarları

proses değişkenlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir (HB hariç). Üretim koşulları değiştirilerek ile elde edilen farklı propolis tozlarının fenolik madde konsantrasyonundaki değişimi sınırlı düzeyde kalmıştır.

Çizelge 4.28. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	14,56±0,80	92,40±0,69	92,99±4,59	197,97±12,53	99,76±4,38	46,04±2,66
2	12,58±1,64	61,98±0,97	75,20±2,52	162,07±9,48	80,66±4,23	37,79±0,72
3	16,81±0,72	86,82±3,99	99,04±4,33	210,52±8,51	106,88±3,78	48,78±1,70
4	13,03±0,29	65,97±0,89	79,46±0,90	170,99±3,59	84,98±0,73	39,80±0,05
5	16,05±0,06	92,76±0,22	92,02±0,49	204,09±2,93	101,27±1,17	46,32±0,22
6	14,71±0,12	86,35±0,23	87,68±0,13	186,52±1,22	94,80±0,44	44,79±0,16
7	13,65±0,79	79,56±1,47	82,60±2,34	145,19±15,69	89,49±4,21	41,64±1,55
8	15,05±2,02	94,07±1,25	94,39±1,36	205,11±1,62	103,32±0,14	47,74±0,44
9	14,68±0,11	63,44±0,49	102,66±1,93	215,43±6,76	111,96±3,70	52,67±0,81
10	13,73±1,87	27,71±1,85	95,34±2,27	204,73±3,77	106,97±4,12	49,62±0,92
11	17,29±1,00	106,61±1,45	101,22±1,29	221,73±5,67	109,73±2,10	51,02±0,42
12	15,01±1,44	77,78±1,23	102,04±1,12	219,89±2,76	110,54±2,57	51,99±0,20
13	9,80±0,67	90,17±0,99	94,68±1,83	207,44±5,64	105,78±5,95	48,82±1,45
14	15,94±1,11	86,25±2,90	87,99±0,76	225,19±0,86	113,24±2,12	46,95±0,53
15	41,36±1,92	86,21±1,58	99,25±4,36	211,32±4,78	107,97±4,30	48,57±0,83
16	4,17±1,42	448,55±9,91	72,08±2,10	156,15±13,15	98,39±2,15	46,92±1,41
17	14,60±0,88	142,93±1,78	108,07±2,53	229,88±0,91	117,49±0,58	39,18±0,03
18	3,67±1,09	66,93±4,01	56,50±4,09	114,62±3,84	59,91±1,80	28,47±1,55
19	3,08±0,13	196,32±1,57	88,15±1,97	187,67±15,20	95,94±0,93	44,73±0,83
20	7,47±2,08	62,95±0,43	62,64±0,32	130,26±2,04	64,93±0,18	32,17±0,19
21	3,67±0,87	138,95±0,15	98,87±4,56	215,96±11,95	108,01±0,32	51,04±1,48
22	43,59±2,29	70,79±0,13	98,11±1,90	212,27±5,84	108,17±1,25	48,03±0,51
23	2,04±1,24	69,82±0,60	64,37±2,61	135,11±12,05	69,35±2,85	43,03±1,49
24	3,20±0,99	81,87±0,72	85,24±5,47	167,64±15,57	87,70±5,71	43,76±0,66
25	3,59±0,83	90,03±0,24	86,09±5,91	180,12±11,70	92,94±1,92	43,38±0,74
26	3,88±0,46	98,77±1,03	89,09±4,98	189,21±11,21	97,27±1,66	45,31±0,59
27	2,64±0,88	93,44±0,46	87,75±5,47	190,02±13,32	97,03±2,15	45,14±0,73
28	3,88±0,06	89,52±0,35	88,84±0,06	218,87±0,76	98,54±0,68	50,60±0,31
29	11,71±1,60	49,60±0,20	77,40±5,18	162,99±11,33	84,47±2,54	39,11±0,72
30	15,93±0,97	53,81±0,50	100,93±3,56	214,60±8,66	110,02±5,34	51,75±0,65
31	15,06±3,55	138,29±1,64	91,76±6,56	193,60±2,17	101,06±3,64	46,99±1,20
32	15,86±1,23	140,70±1,89	94,20±2,32	200,44±4,27	103,31±1,14	47,49±0,35
33	2,67±0,16	122,33±0,53	104,08±1,25	222,63±1,13	111,72±0,45	50,77±0,02

Çizelge 4.29. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	1097,66±11,99	159,58±10,71	1154,53±43,64	15,91±0,35	532,73±11,24
2	772,01±3,37	89,62±9,98	860,09±17,29	7,61±0,90	344,82±4,22
3	1354,13±9,90	212,28±8,26	1233,14±40,34	20,40±0,65	609,84±2,24
4	792,36±15,39	81,41±3,50	809,22±33,22	7,02±0,62	319,02±6,77
5	1075,36±6,33	168,62±1,10	1152,58±2,71	18,04±0,02	541,93±0,74
6	958,94±3,63	136,23±3,82	1026,46±5,44	12,44±0,39	446,87±3,10
7	1002,73±32,78	143,53±0,94	1048,45±45,51	12,63±0,16	479,52±9,21
8	1132,63±9,66	181,62±10,04	1188,36±4,88	17,54±1,13	558,00±7,91
9	1167,76±28,46	203,76±4,71	1304,76±26,29	18,32±2,37	610,22±9,75
10	1001,43±12,32	180,59±2,57	1203,29±19,70	13,05±0,20	557,12±3,36
11	1193,87±12,11	163,18±3,19	1305,46±19,32	13,96±1,37	585,01±3,32
12	1140,46±3,96	186,96±6,78	1241,43±15,02	16,92±1,04	591,39±3,70
13	1174,27±9,37	190,71±3,08	1208,31±25,74	19,76±1,03	608,64±2,18
14	1078,24±1,70	215,55±2,21	1274,12±12,40	18,82±0,26	647,00±6,50
15	1026,30±29,61	225,14±5,02	1261,67±25,26	14,30±0,78	590,21±13,07
16	721,60±28,34	153,01±5,61	1050,23±34,84	12,19±3,16	445,28±10,54
17	1130,44±32,18	211,19±0,70	1310,10±0,13	19,00±0,30	618,30±7,01
18	662,37±31,71	114,06±4,66	702,16±35,05	9,01±3,06	346,87±9,28
19	1061,41±25,92	181,37±3,65	1122,77±19,83	16,70±2,60	556,26±6,71
20	661,39±23,33	104,54±0,15	742,28±3,34	9,08±0,04	337,93±1,97
21	1084,84±22,37	201,73±1,08	1192,57±33,29	20,96±1,72	596,24±10,99
22	1431,73±0,62	285,82±3,64	1228,91±3,55	21,91±0,95	641,56±2,65
23	713,29±37,39	118,09±2,11	762,21±30,11	10,97±1,00	369,46±5,94
24	902,91±15,88	125,16±5,80	1030,04±9,63	15,58±3,20	477,96±7,60
25	981,67±33,29	159,07±5,58	1085,57±9,13	13,62±0,09	499,12±2,63
26	936,20±59,82	169,82±8,74	1027,53±7,97	16,11±1,69	487,80±3,21
27	944,42±11,00	187,62±5,53	1137,61±9,97	17,50±3,03	499,50±6,95
28	1097,00±3,06	182,18±1,59	1140,31±1,00	14,92±0,34	453,56±7,62
29	825,46±20,79	125,18±11,00	884,14±8,00	11,61±2,71	406,28±3,27
30	1128,95±14,91	180,01±12,14	1196,11±6,26	17,21±1,62	570,10±2,92
31	1028,23±20,91	197,42±3,45	1067,86±13,19	16,42±7,05	521,39±6,40
32	1077,87±28,26	205,44±1,88	1104,16±37,25	16,63±0,56	537,89±1,09
33	1259,91±7,38	233,96±3,77	1313,22±11,55	20,73±1,70	688,21±0,82

Çizelge 4.30. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	HB		2,5- HB		HS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	2828,00	< 0,0001*	37636,98	0,9937	2393,25	0,6404
<i>Linear</i>							
<i>mixture</i>	1	98,74	0,0002*	17,58	0,9633	74,15	0,5167
X ₁ X ₂	1	331,46	< 0,0001*	1255,20	0,6983	83,65	0,4914
X ₁ X ₃	1	5,82	0,2638	175,27	0,8846	307,83	0,1960
X ₁ X ₆	1	0,011	0,9599	30,49	0,9517	11,33	0,7987
X ₂ X ₃	1	2,34	0,4731	483,20	0,8097	273,11	0,2218
X ₂ X ₆	1	6,59	0,2357	2,58	0,9859	390,74	0,1482
X ₁ X ₂ X ₃	1	0,34	0,7841	295,38	0,8506	20,77	0,7301
X ₁ X ₂ X ₆	1	1,78	0,5301	127,93	0,9013	0,99	0,9399
X ₁ X ₃ X ₆	1	1,91	0,5159	239,67	0,8652	30,11	0,6781
X ₂ X ₃ X ₆	1	1,21	0,6038	4146,07	0,4837	2,35	0,9075
X ₁ X ₃ ²	1	965,83	< 0,0001*	113,17	0,9071	63,99	0,5465
X ₂ X ₆ ²	1	138,99	< 0,0001*	103,66	0,9111	3,79	0,8827
X ₂ X ₃ ²	1	0,52	0,7346	258,47	0,8601	294,74	0,2053
X ₂ X ₆ ²	1	2,36	0,4708	3644,05	0,5111	189,04	0,3057
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	0,046	0,9195	1063,08	0,7212	1,75	0,9201
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	184,71	< 0,0001*	15,52	0,9655	7,44	0,8363
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	8,25	0,1871	1933,30	0,6310	80,86	0,4986
Kalıntı	15	64,77		1,206x10 ⁵		2521,56	
Lack of Fit	5	57,83	0,0001*	7719,99	0,9798	1062,50	0,2861
Saf Hata	10	6,93		1,129x10 ⁵		1459,06	
Toplam	32	2892,76		1,582x10 ⁵		4914,80	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.31. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CA		PQ		MS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	12764,72	0,7640	2587,78	0,8297	560,17	0,3932
Linear mixture	1	52,30	0,8285	40,16	0,6918	20,81	0,4066
X ₁ X ₂	1	1270,37	0,2945	168,38	0,4209	18,76	0,4302
X ₁ X ₃	1	2722,42	0,1326	333,89	0,2621	46,03	0,2235
X ₁ X ₆	1	349,55	0,5772	11,00	0,8353	0,82	0,8674
X ₂ X ₃	1	1159,39	0,3158	318,83	0,2726	98,60	0,0828
X ₂ X ₆	1	2242,08	0,1695	534,91	0,1609	96,61	0,0857
X ₁ X ₂ X ₃	1	255,44	0,6332	46,30	0,6705	2,66	0,7643
X ₁ X ₂ X ₆	1	17,16	0,9012	0,41	0,9681	3,76	0,7218
X ₁ X ₃ X ₆	1	1172,01	0,3133	47,46	0,6666	11,90	0,5282
X ₂ X ₃ X ₆	1	21,00	0,8908	2,07	0,9281	0,34	0,9145
X ₁ X ₃ ²	1	640,85	0,4524	110,19	0,5134	4,40	0,7000
X ₂ X ₆ ²	1	30,92	0,8677	13,00	0,8213	13,09	0,5087
X ₂ X ₃ ²	1	76,57	0,7933	35,23	0,7103	15,52	0,4723
X ₂ X ₆ ²	1	638,42	0,4532	159,31	0,4334	19,90	0,4169
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	105,35	0,7587	0,37	0,9696	1,03	0,8517
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	593,08	0,4694	115,81	0,5030	11,04	0,5433
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	331,41	0,5872	28,00	0,7404	25,81	0,3567
Kalıntı	15	16148,57		3687,73		428,17	
Lack of Fit	5	7505,75	0,2139	2060,72	0,0990	111,73	0,6320
Saf Hata	10	8642,82		1627,01		316,44	
Toplam	32	28913,29		6275,51		988,34	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.32. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam flavonoid (CHR, A ve P) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	5,947x10 ⁵	0,5000	33115,82	0,5121	4,481x10 ⁵	0,6882
Linear mixture	1	1,129x10 ⁵	0,0918	5896,93	0,1039	60097,17	0,2013
X ₁ X ₂	1	41824,44	0,2902	9788,54	0,0414	37790,40	0,3060
X ₁ X ₃	1	71854,28	0,1712	1863,59	0,3459	47601,61	0,2527
X ₁ X ₆	1	5199,12	0,7045	28,56	0,9057	589,42	0,8965
X ₂ X ₃	1	71979,55	0,1709	4100,34	0,1694	70864,13	0,1673
X ₂ X ₆	1	62521,06	0,2001	2252,91	0,3015	63031,75	0,1912
X ₁ X ₂ X ₃	1	1130,25	0,8594	192,09	0,7590	6314,42	0,6710
X ₁ X ₂ X ₆	1	10453,13	0,5917	174,95	0,7697	607,31	0,8949
X ₁ X ₃ X ₆	1	2271,66	0,8018	163,71	0,7769	6909,17	0,6569
X ₂ X ₃ X ₆	1	132,51	0,9516	144,52	0,7901	5243,45	0,6986
X ₁ X ₃ ²	1	12760,03	0,5539	10519,55	0,0354	11759,71	0,5632
X ₂ X ₆ ²	1	2578,06	0,7892	1004,86	0,4858	1434,10	0,8392
X ₂ X ₃ ²	1	10703,57	0,5873	479,84	0,6286	159,66	0,9460
X ₂ X ₆ ²	1	27928,07	0,3845	3143,88	0,2255	46712,12	0,2570
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	8601,49	0,6263	185,97	0,7627	5,18	0,9903
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	6820,41	0,6643	5154,88	0,1264	20433,91	0,4479
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	18113,58	0,4817	1608,01	0,3803	12897,12	0,5451
Kalıntı	15	5,219x10 ⁵		29514,23		5,046x10 ⁵	
Lack of Fit	5	2,238x10 ⁵	0,2729	9538,20	0,4879	2,591x10 ⁵	0,1472
Saf Hata	10	2,981x10 ⁵		19976,03		2,455x10 ⁵	
Toplam	32	1,117x10 ⁶		62630,05		9,527x10 ⁵	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.33. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam flavonoid (Q ve G) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	203,34	0,8244	1,616x10 ⁵	0,5404
Linear mixture	1	34,72	0,1978	26071,36	0,1264
X ₁ X ₂	1	26,70	0,2557	37969,80	0,0697
X ₁ X ₃	1	12,12	0,4383	13944,74	0,2550
X ₁ X ₆	1	3,04	0,6956	179,38	0,8950
X ₂ X ₃	1	45,32	0,1445	29621,35	0,1050
X ₂ X ₆	1	19,04	0,3341	19424,17	0,1827
X ₁ X ₂ X ₃	1	3,78	0,6631	850,74	0,7740
X ₁ X ₂ X ₆	1	6,68	0,5632	940,81	0,7627
X ₁ X ₃ X ₆	1	0,36	0,8930	272,05	0,8709
X ₂ X ₃ X ₆	1	0,23	0,9140	1281,51	0,7247
X ₁ X ₃ ²	1	7,43	0,5423	7988,97	0,3844
X ₂ X ₆ ²	1	1,69	0,7703	1697,80	0,6854
X ₂ X ₃ ²	1	1,90	0,7571	2318,32	0,6363
X ₂ X ₆ ²	1	29,58	0,2326	20191,23	0,1748
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	4,48	0,6354	33,86	0,9543
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	13,68	0,4110	14988,89	0,2387
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	7,25	0,5472	11959,21	0,2903
Kalıntı	15	286,77		1,493x10 ⁵	
Lack of Fit	5	138,30	0,1882	59516,26	0,3284
Saf Hata	10	148,47		89769,26	
Toplam	32	490,11		3,108x10 ⁵	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı proses koşullarında üretilen farklı enkapsüle propolis tozlarından yüzey fenolik madde ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen özütlerin fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.34 ve 4.35'te verilmiştir. Çizelge 4.36-4.39'te verilen ANOVA sonuçlarına göre enkapsüle propolis tozlarının yüzeyinde bulunan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları kaplama materyali oranındaki değişime bağlı olarak istatistiksel olarak anlamlı bir değişim göstermiştir ($p<0,05$). Enkapsüle propolis tozların yüzey kalınlıkları arttıkça fenolik madde miktarları azaldığı görülmüştür. Bu durum muhtemel donma süresi ile ilişkilendirilmiş olup enkapsülasyon etkinliği ile fenolik madde miktarları değişim sonuçları ile desteklemiştir. Öte yandan kaplama materyallerinden maltodekstrin oranının artması ve protein oranının azalması ile birlikte, yüzeydeki fenolik asit ve flavonoid miktarları azalmıştır (2,5-HB, HS, CA, PQ, MS, A, P ve Q'de belirgin görülmüştür).

Proses değişkenlerinden homojenizasyon hızının yüzey fenolik madde değişimin etkisi ise istatistiksel olarak önemsiz düzeyde kalmıştır.

Çizelge 4.34. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	5,07±0,19	17,32±2,48	27,50±2,40	50,07±2,80	32,79±1,31	12,03±0,59
2	4,76±0,40	35,75±1,02	38,39±1,56	77,73±2,20	39,52±2,70	18,66±0,55
3	3,88±0,01	26,54±0,13	21,08±0,96	39,58±0,98	22,63±1,47	10,63±0,22
4	4,32±0,78	17,70±1,33	31,00±1,29	78,48±2,89	42,57±0,87	19,07±0,67
5	3,72±0,57	31,82±0,42	25,95±0,98	48,75±0,25	28,14±0,96	12,83±0,33
6	7,51±0,26	21,34±1,33	50,21±2,13	98,10±1,91	52,85±1,87	25,18±0,39
7	4,50±0,14	35,53±0,91	25,03±1,18	48,11±1,07	26,93±0,98	12,16±0,37
8	5,66±0,23	34,54±1,32	38,81±2,39	68,99±1,75	37,40±1,33	17,93±1,08
9	6,25±0,22	41,07±1,91	36,88±2,44	62,45±2,62	34,70±1,33	18,12±1,63
10	7,19±0,14	36,49±1,81	30,03±3,43	30,57±3,86	20,43±0,02	10,00±0,14
11	7,39±0,83	32,54±0,25	29,15±1,14	56,24±1,27	31,09±1,20	14,59±1,00
12	4,19±0,02	34,54±1,68	49,83±1,31	101,58±4,23	53,95±1,23	25,29±1,23
13	4,39±0,51	40,43±2,03	23,21±0,01	43,88±2,41	24,57±0,27	12,25±0,53
14	10,84±0,49	57,64±1,77	83,90±1,29	158,33±1,50	85,60±2,89	43,89±1,45
15	3,86±0,80	14,35±1,54	21,35±1,26	40,78±2,28	24,47±1,53	11,10±0,66
16	1,62±0,20	31,44±1,78	27,36±0,27	46,71±2,22	28,37±0,56	14,05±0,25
17	3,24±0,77	60,37±1,42	36,91±1,91	70,31±2,40	37,69±1,67	20,10±1,64
18	5,13±0,45	33,13±1,09	30,54±1,93	55,98±2,83	29,50±2,21	14,45±0,98
19	1,11±0,04	41,29±2,47	36,73±0,10	40,09±1,96	23,24±2,83	16,60±1,27
20	2,81±0,31	29,05±0,82	33,13±3,40	58,63±1,80	33,34±3,37	17,86±1,17
21	3,62±0,02	7,06±0,60	26,80±3,23	49,52±1,56	27,79±3,33	14,04±1,80
22	6,82±0,01	15,21±1,37	24,87±0,10	45,88±0,76	27,86±0,31	12,51±0,08
23	2,07±0,05	45,72±0,35	53,53±0,04	90,53±0,10	51,06±3,82	27,57±0,02
24	4,08±0,38	22,87±2,52	29,00±1,43	52,04±1,74	30,60±1,61	14,97±0,81
25	1,14±0,15	22,11±2,50	33,19±1,51	63,19±2,64	34,93±1,76	17,31±0,81
26	1,27±0,28	27,47±2,36	35,66±2,78	67,03±3,95	37,99±3,21	18,84±1,60
27	1,92±0,60	35,18±1,58	33,59±0,29	60,59±0,54	35,56±0,16	16,83±0,08
28	1,43±0,20	25,65±0,91	35,98±1,54	63,90±1,14	36,04±1,64	18,44±0,87
29	3,71±0,55	33,07±2,09	35,58±2,79	72,33±3,37	38,06±2,88	18,93±1,68
30	5,06±0,41	30,42±1,27	42,06±0,03	81,03±2,08	42,50±2,04	22,53±1,61
31	6,65±0,22	42,15±1,93	43,97±1,01	81,55±1,90	45,50±1,14	22,22±0,51
32	5,84±0,63	14,48±2,57	40,42±3,45	87,88±2,76	48,93±3,45	21,13±1,69
33	6,82±0,56	62,73±2,58	34,71±2,20	61,51±3,66	39,40±2,56	19,12±1,22

Çizelge 4.35. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	538,35±10,50	58,24±2,41	469,34±13,26	4,27±0,21	242,72±2,07
2	503,71±4,49	97,84±2,82	471,94±8,14	7,56±0,14	249,31±6,32
3	351,92±16,40	55,34±1,69	336,79±11,67	4,33±0,03	188,45±0,44
4	340,37±16,66	71,22±0,86	432,45±10,83	3,75±0,42	240,03±1,23
5	482,79±4,37	82,04±0,11	438,59±6,94	6,42±0,29	264,59±4,76
6	590,11±50,18	118,03±1,83	534,21±3,72	7,31±0,63	339,61±1,16
7	549,12±4,29	76,62±2,11	488,54±8,10	5,52±0,12	283,73±1,22
8	571,50±7,06	79,04±5,50	530,07±32,68	4,95±0,20	270,99±12,12
9	465,25±17,66	75,38±3,47	447,85±33,78	6,47±0,61	244,99±6,52
10	467,57±29,85	71,46±2,00	472,13±10,52	4,88±0,36	208,69±6,99
11	470,11±0,69	77,49±1,21	455,09±3,18	5,60±0,20	241,99±1,53
12	588,41±10,79	87,39±1,27	601,29±0,84	6,09±0,09	297,70±2,06
13	349,36±0,40	86,89±1,01	430,43±33,49	6,96±0,04	200,94±4,87
14	1078,4±27,30	175,72±1,12	1084,35±20,81	10,48±0,79	514,34±5,41
15	480,39±7,97	99,34±1,35	373,91±9,94	5,74±0,83	231,06±2,74
16	374,48±24,16	61,57±0,91	325,26±6,46	4,78±0,58	219,51±1,07
17	388,31±11,99	58,83±0,59	369,37±17,84	3,89±0,26	195,69±4,80
18	392,98±16,24	64,43±1,79	367,13±10,59	5,61±0,40	193,00±3,13
19	219,01±4,30	35,54±0,92	399,91±9,81	4,43±0,71	115,12±0,40
20	461,56±38,06	65,38±1,78	435,29±33,14	4,57±0,27	225,62±13,10
21	393,32±58,47	62,40±1,21	413,73±10,04	4,75±0,79	211,49±4,88
22	577,05±7,76	94,74±1,35	468,85±9,79	5,52±0,33	256,74±0,66
23	669,37±10,29	119,04±1,30	764,92±11,04	6,75±0,50	322,76±3,99
24	384,17±27,15	62,84±2,38	391,62±24,34	4,35±0,11	215,97±8,37
25	399,20±22,14	64,96±1,23	389,69±6,35	4,90±0,32	213,50±4,25
26	435,73±14,41	60,82±1,79	429,36±35,27	4,76±0,51	219,44±8,52
27	80,81±1,74	69,32±1,28	385,15±33,58	5,03±0,41	217,62±3,54
28	557,74±10,54	61,49±7,25	432,64±10,92	5,01±0,20	222,62±0,16
29	496,34±6,92	57,72±0,78	458,98±5,42	4,59±0,44	240,86±13,32
30	536,05±8,59	71,93±0,93	453,56±30,31	5,62±0,36	253,81±10,12
31	557,44±5,91	77,30±0,85	502,33±4,36	5,09±0,02	282,12±5,36
32	514,29±15,30	87,58±0,32	515,16±26,10	5,46±0,22	256,85±7,28
33	450,51±16,44	97,13±1,80	558,48±14,71	6,08±0,25	233,75±18,43

Çizelge 4.36. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon		HB		2,5- HB		HS	
Kaynağı	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	127,44	0,0077*	4203,68	0,0135*	4062,93	< 0,0001*
Linear							
mixture	1	0,16	0,7815	155,92	0,1736	1765,91	< 0,0001*
X ₁ X ₂	1	29,75	0,0017*	1019,28	0,0024*	517,77	0,0008*
X ₁ X ₃	1	2,07	0,3317	71,66	0,3482	15,81	0,4746
X ₁ X ₆	1	9,40	0,0492*	24,09	0,5828	23,84	0,3821
X ₂ X ₃	1	1,33	0,4327	90,75	0,2930	173,52	0,0281*
X ₂ X ₆	1	0,14	0,7968	94,40	0,2838	0,035	0,9728
X ₁ X ₂ X ₃	1	1,64	0,3862	60,42	0,3879	31,76	0,3150
X ₁ X ₂ X ₆	1	3,84	0,1918	389,12	0,0394*	145,19	0,0420*
X ₁ X ₃ X ₆	1	1,79	0,3656	1,34	0,8965	20,92	0,4121
X ₂ X ₃ X ₆	1	5,24	0,1309	181,04	0,1446	5,174x10 ³	0,9896
X ₁ X ₃ ²	1	0,70	0,5681	351,87	0,0486*	5,42	0,6736
X ₂ X ₆ ²	1	3,85	0,1912	117,79	0,2334	17,33	0,4545
X ₂ X ₃ ²	1	17,18	0,0112*	759,13	0,0066*	1574,88	< 0,0001*
X ₂ X ₆ ²	1	6,75	0,0899	1231,53	0,0011*	0,064	0,9633
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	0,18	0,7692	100,54	0,2693	17,86	0,4477
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	14,53	0,0178*	6,61	0,7727	684,76	0,0002*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	3,64	0,2026	763,71	0,0065*	30,76	0,3225
Kalıntı	15	30,79		1146,11		440,87	
Lack of Fit	5	20,91	0,0251*	345,86	0,5369	271,72	0,0549
Saf Hata	10	9,88		800,24		169,16	
Toplam	32	158,23		5349,79		4503,81	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.37. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon		CA		PQ		MS	
Kaynağı	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	17006,03	0,0001*	4355,16	0,0004*	1228,24	< 0,0001*
Linear							
mixture	1	7902,26	< 0,0001*	1876,16	< 0,0001*	532,34	< 0,0001*
X ₁ X ₂	1	1292,68	0,0060*	375,66	0,0082*	152,51	0,0001*
X ₁ X ₃	1	30,27	0,6316	15,49	0,5457	1,64	0,6071
X ₁ X ₆	1	88,67	0,4153	23,65	0,4568	4,43	0,4018
X ₂ X ₃	1	134,71	0,3181	44,99	0,3087	30,15	0,0399*
X ₂ X ₆	1	112,51	0,3603	42,97	0,3195	2,91	0,4950
X ₁ X ₂ X ₃	1	410,99	0,0914	137,33	0,0855	12,07	0,1751
X ₁ X ₂ X ₆	1	596,90	0,0461*	87,29	0,1629	49,36	0,0115*
X ₁ X ₃ X ₆	1	75,59	0,4512	23,81	0,4553	5,50	0,3520*
X ₂ X ₃ X ₆	1	23,22	0,6742	32,39	0,3854	0,72	0,7331
X ₁ X ₃ ²	1	23,21	0,6743	0,62	0,9033	0,71	0,7345
X ₂ X ₆ ²	1	48,69	0,5440	20,93	0,4834	10,58	0,2025
X ₂ X ₃ ²	1	4027,46	< 0,0001*	1183,97	< 0,0001*	429,19	< 0,0001*
X ₂ X ₆ ²	1	214,23	0,2125	50,51	0,2818	0,050	0,9281
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	9,22	0,7907	12,42	0,5880	7,128x10 ⁴	0,9914
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	1060,59	0,0110*	338,46	0,0112*	133,75	0,0003*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	198,29	0,2294	41,78	0,3260	6,68	0,3062
Kalıntı	15	1894,89		607,93		89,31	
Lack of Fit	5	1164,61	0,0559	378,32	0,0513	50,05	0,0975
Saf Hata	10	730,29		229,61		39,27	
Toplam	32	18900,93		4963,09		1317,56	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.38. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey flavonoid (CHR, A ve P) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	4,937x10 ⁵	0,0162*	15128,84	0,0310*	5,083x10 ⁵	0,0024*
Linear mixture	1	38751,65	0,0597	536,10	0,2239	65637,50	0,0063*
X ₁ X ₂	1	59080,58	0,0238*	3458,86	0,0057*	80082,74	0,0032*
X ₁ X ₃	1	20555,80	0,1587	273,93	0,3788	11121,47	0,2111
X ₁ X ₆	1	15427,73	0,2183	49,41	0,7055	13919,49	0,1645
X ₂ X ₃	1	10537,82	0,3050	89,44	0,6119	4461,33	0,4210
X ₂ X ₆	1	490,14	0,8219	23,67	0,7934	1916,19	0,5956
X ₁ X ₂ X ₃	1	48390,01	0,0380*	258,41	0,3923	15229,38	0,1472
X ₁ X ₂ X ₆	1	9817,88	0,3216	1075,66	0,0925	17219,24	0,1249
X ₁ X ₃ X ₆	1	724,48	0,7845	200,46	0,4499	1324,60	0,6586
X ₂ X ₃ X ₆	1	1694,73	0,6762	215,44	0,4338	17,16	0,9598
X ₁ X ₃ ²	1	6709,57	0,4101	803,43	0,1412	107,46	0,8995
X ₂ X ₆ ²	1	14977,05	0,2248	0,54	0,9684	1283,59	0,6635
X ₂ X ₃ ²	1	2,666x10 ⁵	< 0,0001*	7654,49	0,0002*	3,010x10 ⁵	< 0,0001*
X ₂ X ₆ ²	1	16703,63	0,2011	459,57	0,2584	5102,69	0,3902
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	1949,08	0,6544	115,65	0,5645	3847,48	0,4542
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	1,169x10 ⁵	0,0030*	2811,86	0,0109*	1,300x10 ⁵	0,0005*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	13451,88	0,2488	18,52	0,8168	5165,03	0,3874
Kalıntı	15	1,401x10 ⁵		4996,12		97765,54	
Lack of Fit	5	96821,30	0,0212*	2522,54	0,1579	56980,61	0,0783
Saf Hata	10	43320,63		2473,58		40784,92	
Toplam	32	6,339x10 ⁵		20124,96		6,060x10 ⁵	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.39. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin yüzey flavonoid (Q ve G) miktarlarına ait üzerine ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	40,02	0,0449*	1,083x10 ⁵	0,0025*
Linear mixture	1	0,87	0,3590	11557,91	0,0116*
X ₁ X ₂	1	5,30	0,0334*	7868,46	0,0317*
X ₁ X ₃	1	1,19	0,2853	4866,67	0,0821
X ₁ X ₆	1	0,025	0,8732	1944,87	0,2572
X ₂ X ₃	1	0,77	0,3864	2050,97	0,2451
X ₂ X ₆	1	0,81	0,3748	40,26	0,8677
X ₁ X ₂ X ₃	1	4,039 x10 ³	0,9493	9498,43	0,0200*
X ₁ X ₂ X ₆	1	6,63	0,0194*	4358,60	0,0982
X ₁ X ₃ X ₆	1	1,20	0,2830	309,13	0,6454
X ₂ X ₃ X ₆	1	0,60	0,4438	785,30	0,4657
X ₁ X ₃ ²	1	0,067	0,7960	3,91	0,9586
X ₂ X ₆ ²	1	0,024	0,8775	4516,17	0,0928
X ₂ X ₃ ²	1	20,68	0,0003*	49572,50	< 0,0001*
X ₂ X ₆ ²	1	2,11	0,1601	6161,65	0,0534
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	0,13	0,7195	5,89	0,9492
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	5,97	0,0252*	16851,81	0,0034*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	0,34	0,5626	4736,80	0,0859
Kalıntı	15	14,50		21025,89	
Lack of Fit	5	5,67	0,3436	17352,84	0,0015*
Saf Hata	10	8,83		3673,05	
Toplam	32	54,52		1,293x10 ⁵	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı proses koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının enkapsülasyon etkinlikleri Çizelge 4.40'ta verilmiştir. Çizelge 4.41-4.42'de, verilen ANOVA sonuçlarına göre kaplama materyalinden maltodekstrin oranının artması ve protein oranının azalması ile birlikte fenolik asitlerde azalan yüzey konsantrasyonlarına bağlı olarak enkapsülasyon etkinliği artmıştır ($p<0,05$) (HB hariç). Benzer durum flavonoid konsantrasyonu değişimi için istatistiksel olarak önemli düzeyde görülmemiştir (CHR hariç). Enkapsülasyon etkinliği değişimine yüzeydeki fenolik maddelerin değişiminin etkisinin negatif yönlü güçlü bir korelasyona sahip olduğu görülmüştür. Ancak aynı korelasyon toplam fenolik madde miktarı değişimi ile herhangi bir benzerlik göstermemiştir.

Çizelge 4.40. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin enkapsülasyon etkinlikleri (%)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS	CHR	A	P	Q	G
1	65,17	81,26	70,43	74,71	67,14	73,87	50,95	63,50	59,35	73,16	54,44
2	62,16	42,31	48,95	52,04	51,00	50,63	34,75	0,00	45,13	0,67	27,70
3	76,89	69,43	78,72	81,20	78,82	78,20	74,01	73,93	72,69	78,78	69,10
4	66,84	73,17	60,99	54,10	49,91	52,10	57,04	12,52	46,56	46,51	24,76
5	76,85	65,70	71,80	76,11	72,21	72,31	55,10	51,35	61,95	64,41	51,18
6	48,94	75,29	42,74	47,41	44,25	43,78	38,46	13,36	47,96	41,27	24,00
7	67,03	55,34	69,70	66,86	69,91	70,79	45,24	46,62	53,40	56,28	40,83
8	62,38	63,29	58,89	66,36	63,80	62,45	49,54	56,48	55,40	71,76	51,44
9	57,45	35,26	64,08	71,01	69,01	65,60	60,16	63,01	65,68	64,70	59,85
10	47,60	0,00	68,50	85,07	80,91	79,84	53,31	60,43	60,76	62,65	62,54
11	57,27	69,48	71,20	74,64	71,67	71,41	60,62	52,51	65,14	59,89	58,64
12	72,10	55,60	51,17	53,80	51,19	51,35	48,41	53,26	51,56	64,01	49,66
13	55,22	55,16	75,49	78,85	76,78	74,91	70,25	54,44	64,38	64,79	66,99
14	32,01	33,17	4,65	29,69	24,41	6,52	-0,02	18,48	14,89	44,31	20,50
15	90,67	83,36	78,49	80,70	77,34	77,15	53,19	55,87	70,36	59,87	60,85
16	61,15	92,99	62,05	70,09	71,17	70,05	48,10	59,76	69,03	60,79	50,70
17	77,80	57,76	65,84	69,41	67,92	48,70	65,65	72,14	71,81	79,52	68,35
18	0,00	50,50	45,95	51,16	50,76	49,24	40,67	43,51	47,71	37,77	44,36
19	63,87	78,97	58,33	78,64	75,78	62,89	79,37	80,41	64,38	73,47	79,30
20	62,35	53,85	47,11	54,99	48,65	44,50	30,21	37,46	41,36	49,63	33,23
21	1,36	94,92	72,89	77,07	74,27	72,49	63,74	69,07	65,31	77,36	64,53
22	84,36	78,52	74,65	78,39	74,24	73,96	59,70	66,85	61,85	74,81	59,98
23	0,00	34,51	16,84	32,99	26,37	35,93	6,16	0,00	0,00	38,45	12,64
24	0,00	72,07	65,98	68,96	65,11	65,79	57,45	49,79	61,98	72,11	54,81
25	68,15	75,44	61,44	64,92	62,41	60,08	59,33	59,16	64,10	64,02	57,22
26	67,21	72,18	59,97	64,57	60,95	58,41	53,46	64,18	58,21	70,43	55,01
27	27,32	62,35	61,72	68,11	63,35	62,72	49,09	63,05	66,14	71,27	56,43
28	63,12	71,35	59,50	70,81	63,42	63,56	49,16	66,25	62,06	66,41	50,92
29	68,33	33,32	54,03	55,63	54,94	51,61	39,87	53,89	48,09	60,41	40,71
30	68,21	43,46	58,33	62,24	61,37	56,46	52,52	60,04	62,08	67,36	55,48
31	55,85	69,52	52,08	57,87	54,98	52,70	45,79	60,84	52,96	68,99	45,89
32	63,18	89,71	57,09	56,16	52,63	55,51	52,29	57,37	53,34	67,16	52,25
33	0,00	48,73	66,65	72,37	64,73	62,34	64,24	58,48	57,47	70,67	66,04

Çizelge 4.41. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) enkapsülasyon etkinlikleri değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	HB		2,5- HB		HS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	14868,81	0,1047	10610,68	0,0110*	6582,92	0,0027*
Linear mixture	1	217,42	0,4999	500,21	0,1205	2455,09	< 0,0001*
X ₁ X ₂	1	459,74	0,3306	560,99	0,1018	691,18	0,0127*
X ₁ X ₃	1	31,73	0,7953	187,85	0,3291	122,22	0,2526
X ₁ X ₆	1	263,25	0,4586	61,30	0,5730	38,95	0,5120
X ₂ X ₃	1	14,43	0,8610	46,81	0,6219	39,60	0,5085
X ₂ X ₆	1	123,05	0,6105	121,24	0,4304	116,98	0,2626
X ₁ X ₂ X ₃	1	8,66	0,8921	1220,25	0,0213*	76,12	0,3626
X ₁ X ₂ X ₆	1	468,98	0,3260	46,71	0,6223	225,20	0,1271
X ₁ X ₃ X ₆	1	30,79	0,7983	22,73	0,7306	9,48	0,7449
X ₂ X ₃ X ₆	1	198,86	0,5185	2126,62	0,0040*	0,41	0,9462
X ₁ X ₃ ²	1	532,33	0,2964	368,26	0,1783	33,94	0,5401
X ₂ X ₆ ²	1	5742,87	0,0029*	60,36	0,5759	64,17	0,4022
X ₂ X ₃ ²	1	1782,68	0,0664	1001,95	0,0342*	3209,76	< 0,0001*
X ₂ X ₆ ²	1	37,62	0,7776	1,43	0,9311	6,00	0,7957
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	46,71	0,7530	1360,05	0,0160*	36,74	0,5240
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	496,18	0,3128	54,90	0,5935	881,56	0,0060*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	66,15	0,7083	779,05	0,0578	46,50	0,4743
Kalıntı	15	6821,76		2769,28		1294,83	
Lack of Fit	5	2856,45	0,2909	1988,59	0,0140*	964,47	0,0089*
Saf Hata	10	3965,31		780,69		330,37	
Toplam	32	21690,57		13379,95		7877,75	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.42. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin fenolik asit (CA, PQ ve MS) enkapsülasyon etkinlikleri değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CA		PQ		MS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	4543,77	0,0074*	4732,31	0,0098*	6491,76	< 0,0001*
Linear mixture	1	1998,83	< 0,0001*	2017,92	0,0002*	2835,34	< 0,0001*
X ₁ X ₂	1	180,37	0,1361	252,99	0,0963	1079,84	< 0,0001*
X ₁ X ₃	1	131,57	0,1985	100,02	0,2821	44,95	0,2481
X ₁ X ₆	1	61,94	0,3706	32,13	0,5367	22,64	0,4072
X ₂ X ₃	1	3,75	0,8233	2,73	0,8561	2,49	0,7811
X ₂ X ₆	1	33,02	0,5106	21,18	0,6152	46,79	0,2391
X ₁ X ₂ X ₃	1	179,81	0,1366	206,69	0,1296	49,19	0,2280
X ₁ X ₂ X ₆	1	199,79	0,1181	90,78	0,3046	165,42	0,0359*
X ₁ X ₃ X ₆	1	1,07	0,9052	7,75	0,7604	7,53	0,6300
X ₂ X ₃ X ₆	1	12,63	0,6827	44,57	0,4679	5,45	0,6816
X ₁ X ₃ ²	1	50,79	0,4163	22,80	0,6021	11,57	0,5513
X ₂ X ₆ ²	1	27,62	0,5469	64,62	0,3840	174,30	0,0319*
X ₂ X ₃ ²	1	1063,36	0,0017*	1287,05	0,0012*	2392,53	< 0,0001*
X ₂ X ₆ ²	1	94,96	0,2710	85,69	0,3181	30,16	0,3405
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	5,53	0,7865	7,05	0,7711	0,040	0,9721
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	107,58	0,2426	153,54	0,1871	458,99	0,0016*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	48,88	0,4250	22,27	0,6063	4,96	0,6954
Kalıntı	15	1090,34		1205,31		466,93	
Lack of Fit	5	732,17	0,0278*	922,57	0,0060*	235,77	0,1579
Saf Hata	10	358,18		282,74		231,16	
Toplam	32	5634,11		5937,62		6958,70	

Çizelge 4.43. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin favonoid (CHR, A ve P) enkapsülasyon etkinlikleri değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	6338,49	0,0333*	6871,95	0,5459	4825,99	0,1278
Linear mixture	1	1101,84	0,0139*	1676,61	0,0660	1100,13	0,0183*
X ₁ X ₂	1	319,97	0,1542	43,24	0,7545	379,97	0,1408
X ₁ X ₃	1	538,41	0,0705	405,11	0,3451	308,21	0,1817
X ₁ X ₆	1	60,85	0,5227	55,56	0,7231	123,84	0,3887
X ₂ X ₃	1	13,07	0,7658	531,53	0,2818	40,67	0,6183
X ₂ X ₆	1	337,48	0,1441	412,89	0,3407	65,87	0,5271
X ₁ X ₂ X ₃	1	488,41	0,0835	107,78	0,6224	234,80	0,2404
X ₁ X ₂ X ₆	1	44,01	0,5860	341,92	0,3847	150,68	0,3430
X ₁ X ₃ X ₆	1	4,90	0,8551	81,04	0,6691	0,017	0,9918
X ₂ X ₃ X ₆	1	29,32	0,6561	91,53	0,6498	12,04	0,7857
X ₁ X ₃ ²	1	0,75	0,9431	78,97	0,6730	37,25	0,6334
X ₂ X ₆ ²	1	55,48	0,5414	65,27	0,7011	2,30	0,9053
X ₂ X ₃ ²	1	3357,29	0,0002*	1425,51	0,0874	2421,12	0,0013*
X ₂ X ₆ ²	1	266,04	0,1913	850,03	0,1784	95,09	0,4487
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	71,22	0,4898	71,19	0,6886	36,21	0,6381
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	745,57	0,0369*	67,81	0,6957	606,64	0,0682
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	154,88	0,3129	180,02	0,5256	49,66	0,5823
Kalıntı	15	2130,87		6395,27		2356,91	
Lack of Fit	5	1679,52	0,0037*	2504,71	0,3421	2143,90	< 0,0001*
Saf Hata	10	451,35		3890,56		213,02	
Toplam	32	8469,36		13267,22		7182,90	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.44. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin favonoid (Q ve G) enkapsülasyon etkinlikleri değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	3810,54	0,6533	5279,47	0,0945
Linear mixture	1	579,18	0,1654	1421,92	0,0087*
X ₁ X ₂	1	19,10	0,7948	0,60	0,9514
X ₁ X ₃	1	183,28	0,4249	534,52	0,0845
X ₁ X ₆	1	31,39	0,7390	90,75	0,4583
X ₂ X ₃	1	523,31	0,1860	156,96	0,3326
X ₂ X ₆	1	731,85	0,1220	291,86	0,1923
X ₁ X ₂ X ₃	1	57,35	0,6529	392,55	0,1342
X ₁ X ₂ X ₆	1	216,42	0,3868	117,21	0,4006
X ₁ X ₃ X ₆	1	33,06	0,7324	0,25	0,9684
X ₂ X ₃ X ₆	1	106,97	0,5403	107,59	0,4201
X ₁ X ₃ ²	1	20,51	0,7875	72,20	0,5075
X ₂ X ₆ ²	1	2,43	0,9260	200,80	0,2752
X ₂ X ₃ ²	1	537,59	0,1804	1123,43	0,0172*
X ₂ X ₆ ²	1	685,45	0,1335	701,46	0,0514
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	80,28	0,5952	0,25	0,9686
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	39,04	0,7103	85,16	0,4722
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	101,14	0,5514	378,13	0,1410
Kalıntı	15	4086,08		2348,81	
Lack of Fit	5	1054,85	0,6385	1356,73	0,0825
Saf Hata	10	3031,23		992,08	
Toplam	32	7896,62		7628,28	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

4.4.4. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarından *in vitro* sindirim koşullarında fenolik madde salınımı

Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı işlem koşuluyla elde edilen enkapsüle propolis tozları, fenolik maddelerin salınımının izlenmesi bakımından *in vitro* koşullarda ağız (20 s), mide (2 h) ve bağırsak (2 h) birbirlerinden bağımsız sindirimine maruz bırakılmıştır. Sindirim süreleri sonunda örneklerin fenolik madde salınımları HPLC’de analiz edilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile farklı proses koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız sindirim ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.45 ve 4.46’te verilmiştir. Çizelge 4.47 – 4.50’de verilen ANOVA sonuçlarına göre, enkapsüle propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları değişimi kısıtlı bir alanda kalmış, ayrıca farklı proses ve karışım değişkenlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir (HB hariç).

Çizelge 4.45. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	53,35±2,93	110,96±8,69	71,98±8,42	210,06±9,94	80,24±9,32	44,50±1,36
2	68,80±1,28	234,93±9,30	91,29±2,91	206,51±7,07	100,94±4,00	47,80±0,98
3	72,56±8,72	178,07±8,05	93,15±7,43	216,49±9,23	103,62±9,02	48,41±4,17
4	39,67±2,02	247,89±4,99	80,56±7,09	170,54±15,48	95,70±7,11	44,40±5,87
5	90,51±1,76	172,93±3,71	68,42±4,74	154,73±11,59	74,89±5,55	35,35±4,58
6	53,03±1,67	273,83±7,05	67,96±0,24	152,55±1,23	75,69±0,60	35,82±0,06
7	134,80±1,17	523,00±7,10	99,42±2,01	219,64±7,59	150,06±23,48	49,98±2,61
8	36,46±0,18	237,10±3,51	74,19±2,58	167,10±6,15	83,09±6,78	38,44±3,36
9	5,57±0,10	165,77±3,78	69,57±0,40	146,27±4,03	79,64±5,48	36,01±0,86
10	58,92±0,13	174,95±3,34	110,66±5,32	177,49±13,91	117,13±7,57	56,97±2,38
11	102,73±1,99	121,98±2,97	105,44±0,24	221,61±9,26	177,52±36,28	57,92±0,37
12	7,69±0,01	217,90±2,61	97,52±4,25	217,65±9,31	106,73±8,65	51,64±4,23
13	50,82±0,22	137,13±1,57	87,82±0,85	201,19±0,84	95,86±0,73	45,67±0,65
14	11,83±0,19	397,79±18,13	55,52±3,80	121,03±4,88	78,44±13,31	34,77±5,29
15	8,02±0,11	332,83±10,33	65,61±0,19	146,11±2,32	105,82±0,89	49,91±0,40
16	32,86±0,27	594,59±44,94	79,66±7,54	182,34±17,02	72,53±8,60	41,01±9,50
17	4,56±0,04	776,70±19,68	66,35±2,28	148,64±5,06	71,55±5,57	34,10±2,15
18	51,61±0,24	361,82±19,27	95,19±0,53	215,92±0,32	101,93±0,70	48,84±0,27
19	6,55±0,90	517,94±15,55	60,50±0,79	235,37±1,50	112,58±1,82	53,75±0,98
20	7,46±1,05	235,88±1,80	112,53±2,87	253,37±9,23	124,00±4,36	59,64±4,39
21	4,92±0,38	393,67±15,93	92,65±2,31	195,10±13,61	102,90±4,95	47,12±3,43
22	5,29±1,25	408,91±7,66	109,06±0,93	256,17±6,95	121,96±0,95	62,51±2,60
23	26,95±2,82	656,68±7,12	75,91±0,49	166,79±3,42	80,25±0,71	38,17±0,90
24	32,59±1,64	358,95±2,94	62,53±1,01	185,55±1,89	69,57±0,97	50,71±0,74
25	32,72±0,19	352,62±24,47	87,26±7,05	193,18±13,42	101,70±4,37	45,22±3,88
26	40,62±2,57	359,00±30,37	84,62±0,32	182,85±3,81	92,64±3,64	44,31±0,49
27	36,17±35,67	355,81±0,26	84,85±1,43	185,55±3,23	120,37±0,72	49,33±4,57
28	29,32±2,19	367,24±13,85	79,48±7,71	177,59±16,74	88,38±8,68	49,28±4,10
29	59,22±1,36	119,55±0,31	94,03±0,44	215,35±3,81	101,95±2,34	48,00±0,64
30	51,22±3,24	910,71±15,89	82,44±1,98	156,12±7,85	75,27±9,50	35,77±2,11
31	65,85±0,14	455,78±3,74	84,08±0,65	178,62±9,75	91,88±5,59	42,69±1,26
32	71,58±0,39	607,34±1,73	99,80±3,55	225,87±7,45	107,70±8,49	51,12±1,71
33	45,00±1,85	750,10±9,00	72,64±4,01	157,71±10,89	78,17±6,85	36,09±2,18

Çizelge 4.46. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin in vitro ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	641,66±18,51	59,80±4,78	526,67±23,54	2,66±0,02	282,56±53,77
2	920,08±50,95	127,71±11,99	940,84±47,55	8,98±0,85	402,58±19,01
3	862,03±60,00	154,36±8,62	939,26±48,76	14,64±0,87	405,12±19,29
4	780,77±32,24	124,83±13,04	885,44±42,14	8,33±1,41	363,44±15,62
5	876,60±3,69	134,33±13,01	658,22±63,92	9,80±0,53	461,72±16,96
6	681,19±21,55	108,05±3,14	703,36±10,34	10,03±0,69	325,52±0,81
7	912,39±40,22	135,57±5,65	860,70±22,81	12,20±0,33	391,14±34,70
8	882,69±21,05	151,10±9,91	759,32±37,59	9,91±0,54	455,96±14,68
9	832,30±6,00	162,03±2,39	729,12±17,37	16,04±0,01	526,92±24,85
10	780,23±64,15	93,48±4,98	1004,1±36,92	4,83±0,11	411,32±14,18
11	820,22±22,73	115,26±8,75	913,03±24,01	3,69±0,45	239,39±21,53
12	902,57±20,57	150,30±16,14	970,70±18,32	11,11±1,38	426,38±17,61
13	908,11±12,46	128,53±17,62	849,00±9,74	11,37±1,25	400,00±38,69
14	574,26±14,30	107,04±20,83	677,19±141,88	4,70±0,24	301,19±65,45
15	594,07±10,14	184,40±5,40	938,08±15,04	16,06±1,68	423,40±32,15
16	789,93±4,18	134,36±25,54	868,85±96,28	9,91±1,42	479,40±56,09
17	615,35±19,92	117,56±6,41	657,88±15,86	8,50±1,29	303,11±32,85
18	932,36±32,92	128,81±17,44	924,01±15,93	7,85±0,59	425,05±58,38
19	694,70±7,94	146,72±8,98	1098,92±7,14	8,14±1,46	495,48±11,54
20	1200,44±33,33	209,42±12,67	1236,16±36,57	14,59±1,45	548,32±56,52
21	905,62±24,99	174,50±4,26	935,04±38,72	5,04±0,30	369,58±35,54
22	1041,61±14,41	353,70±29,18	1082,42±24,75	20,32±1,65	519,84±48,19
23	803,99±1,64	82,91±2,52	763,57±1,98	5,70±0,07	355,10±1,96
24	759,29±48,29	150,66±16,10	936,95±185,26	10,62±0,99	429,31±78,19
25	822,14±54,46	178,94±5,30	915,04±6,32	7,37±0,23	456,86±49,93
26	887,61±7,09	145,79±14,38	845,33±19,74	11,86±4,37	456,40±32,99
27	875,33±178,89	177,48±16,61	948,57±47,34	13,10±0,71	467,15±15,20
28	808,87±9,61	143,87±28,58	822,04±73,05	10,93±1,71	441,83±30,85
29	851,85±17,84	204,30±4,28	844,30±8,03	11,15±0,90	521,79±0,13
30	806,40±31,63	75,41±7,21	676,28±51,25	4,41±0,42	270,22±29,33
31	906,65±15,92	213,49±25,67	914,55±61,11	16,50±1,84	486,14±37,12
32	873,68±4,50	155,05±20,00	962,65±15,59	12,09±1,44	426,19±21,53
33	745,97±16,55	161,78±13,30	707,59±41,68	9,86±0,92	387,36±37,63

Çizelge 4.47. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	HB		2,5- HB		HS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	25975,02	0,0018*	8,571 x10 ⁵	0,2058	5252,33	0,0723
Linear mixture	1	1852,66	0,0284*	34196,05	0,3242	207,82	0,2485
X ₁ X ₂	1	6784,09	0,0003*	82482,83	0,1343	291,69	0,1753
X ₁ X ₃	1	1120,79	0,0788	42085,44	0,2759	454,95	0,0959
X ₁ X ₆	1	972,61	0,0994	22933,79	0,4169	1215,99	0,0109*
X ₂ X ₃	1	478,06	0,2371	50865,78	0,2329	153,21	0,3189
X ₂ X ₆	1	341,84	0,3142	90861,03	0,1174	13,06	0,7676
X ₁ X ₂ X ₃	1	180,52	0,4609	44876,67	0,2611	426,72	0,1059
X ₁ X ₂ X ₆	1	16,50	0,8221	168,08	0,9440	129,18	0,3588
X ₁ X ₃ X ₆	1	48,84	0,6994	40354,39	0,2856	84,66	0,4554
X ₂ X ₃ X ₆	1	238,00	0,3985	1655,90	0,8255	128,01	0,3609
X ₁ X ₃ ²	1	11265,19	< 0,0001*	15893,53	0,4977	46,33	0,5792
X ₂ X ₆ ²	1	5637,33	0,0007*	48056,81	0,2456	27,18	0,6703
X ₂ X ₃ ²	1	1939,26	0,0255*	451,24	0,9083	539,95	0,0720
X ₂ X ₆ ²	1	2503,85	0,0130*	2,304x10 ⁵	0,0183*	591,13	0,0610
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	68,78	0,6471	837,25	0,8754	351,95	0,1390
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	5593,50	0,0008*	1174,15	0,8527	957,86	0,0210*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	1881,17	0,0274*	12611,22	0,5452	78,18	0,4728
Kalıntı	15	4727,62		4,937x10 ⁵		2162,32	
Lack of Fit	5	3046,03	0,0395*	44001,06	0,9571	1072,84	0,1692
Saf Hata	10	1681,59		4,497x10 ⁵		1089,48	
Toplam	32	30702,64		1,351x10 ⁶		7414,65	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.48. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CA		PQ		MS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	15453,93	0,7441	11930,83	0,1134	1261,84	0,1331
Linear mixture	1	939,41	0,4019	2046,43	0,0336*	125,21	0,1033
X ₁ X ₂	1	1201,36	0,3447	216,24	0,4588	32,33	0,3920
X ₁ X ₃	1	1198,42	0,3453	1073,67	0,1109	138,11	0,0885
X ₁ X ₆	1	5045,62	0,0640	4393,88	0,0037*	211,70	0,0395*
X ₂ X ₃	1	487,02	0,5438	203,84	0,4718	39,50	0,3454
X ₂ X ₆	1	63,18	0,8260	0,93	0,9609	0,39	0,9245
X ₁ X ₂ X ₃	1	359,37	0,6014	1466,95	0,0663	204,31	0,0426*
X ₁ X ₂ X ₆	1	246,95	0,6646	15,36	0,8421	92,63	0,1565
X ₁ X ₃ X ₆	1	890,94	0,4140	0,41	0,9740	6,57	0,6967
X ₂ X ₃ X ₆	1	574,10	0,5103	24,48	0,8016	10,52	0,6224
X ₁ X ₃ ²	1	39,58	0,8618	265,02	0,4131	79,87	0,1862
X ₂ X ₆ ²	1	13,08	0,9203	463,74	0,2830	9,812x10 ³	0,9880
X ₂ X ₃ ²	1	1998,32	0,2275	47,37	0,7269	41,24	0,3353
X ₂ X ₆ ²	1	503,46	0,5372	404,02	0,3151	76,57	0,1951
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	105,40	0,7765	338,23	0,3567	39,21	0,3472
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	1897,58	0,2390	239,42	0,4361	14,17	0,5683
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	2,82	0,9629	152,65	0,5325	2,98	0,7928
Kalıntı	15	18931,25		5609,96		624,33	
Lack of Fit	5	13300,61	0,0178*	2842,44	0,1557	300,96	0,1885
Saf Hata	10	5630,64		2767,52		323,38	
Toplam	32	34385,19		17540,78		1886,18	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.49. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	1,979x10 ⁵	0,8714	45270,17	0,5131	3,421x10 ⁵	0,6125
Linear mixture	1	11137,13	0,4737	4706,29	0,2060	4766,43	0,6565
X ₁ X ₂	1	38987,63	0,1893	1624,38	0,4495	3982,11	0,6842
X ₁ X ₃	1	12,50	0,9807	225,90	0,7761	46937,34	0,1749
X ₁ X ₆	1	27719,14	0,2644	2349,06	0,3652	13172,05	0,4623
X ₂ X ₃	1	968,94	0,8313	408,15	0,7025	5350,95	0,6376
X ₂ X ₆	1	6355,03	0,5870	5524,13	0,1726	2841,84	0,7309
X ₁ X ₂ X ₃	1	102,33	0,9448	1202,35	0,5142	1,236x10 ⁵	0,0355*
X ₁ X ₂ X ₆	1	9913,23	0,4987	5115,67	0,1884	4798,22	0,6554
X ₁ X ₃ X ₆	1	1453,78	0,7942	432,54	0,6943	13067,54	0,4641
X ₂ X ₃ X ₆	1	6882,69	0,5720	199,48	0,7892	146,21	0,9377
X ₁ X ₃ ²	1	6776,94	0,5750	23210,03	0,0102*	29106,57	0,2798
X ₂ X ₆ ²	1	101,93	0,9449	677,18	0,6234	7671,37	0,5734
X ₂ X ₃ ²	1	12403,43	0,4501	41,94	0,9024	1967,89	0,7746
X ₂ X ₆ ²	1	46326,57	0,1547	1855,03	0,4196	24304,55	0,3218
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	8644,66	0,5271	44,24	0,8997	27140,46	0,2960
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	56657,08	0,1182	2376,64	0,3624	1585,10	0,7971
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	120,40	0,9401	529,06	0,6640	2900,26	0,7283
Kalıntı	15	3,093x10 ⁵		40402,89		3,472x10 ⁵	
Lack of Fit	5	2,430x10 ⁵	0,0040*	26374,76	0,0355*	2,372x10 ⁵	0,0237*
Saf Hata	10	66316,85		14028,12		1,100x10 ⁵	
Toplam	32	5,072x10 ⁵		85673,06		6,894x10 ⁵	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.50. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin ağız ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarlarına ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	367,26	0,1054	1,016x10 ⁵	0,5166
Linear mixture	1	15,67	0,2565	1253,73	0,6560
X ₁ X ₂	1	0,15	0,9084	8770,02	0,2481
X ₁ X ₃	1	2,63	0,6358	11144,91	0,1955
X ₁ X ₆	1	4,33	0,5446	4226,38	0,4172
X ₂ X ₃	1	0,21	0,8932	3630,02	0,4514
X ₂ X ₆	1	27,55	0,1386	15934,00	0,1261
X ₁ X ₂ X ₃	1	9,58	0,3708	7409,52	0,2867
X ₁ X ₂ X ₆	1	32,95	0,1077	5135,87	0,3723
X ₁ X ₃ X ₆	1	44,95	0,0641	2311,14	0,5465
X ₂ X ₃ X ₆	1	15,45	0,2597	64,21	0,9195
X ₁ X ₃ ²	1	83,74	0,0156*	11027,19	0,1978
X ₂ X ₆ ²	1	3,62	0,5789	438,14	0,7919
X ₂ X ₃ ²	1	5,42	0,4984	234,39	0,8469
X ₂ X ₆ ²	1	5,14	0,5095	11419,98	0,1904
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	34,86	0,0988	16,28	0,9594
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	2,46	0,6466	987,47	0,6924
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	0,023	0,9648	6748,81	0,3085
Kalıntı	15	168,86		91080,10	
Lack of Fit	5	95,26	0,0941	54621,62	0,0658
Saf Hata	10	73,60		36458,48	
Toplam	32	536,12		1,927x10 ⁵	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı proses koşullarında üretilen farklı enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide sindirim ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.51 ve 4.52’de verilmiştir. Çizelge 4.53-4.56’te verilen ANOVA sonuçlarına göre farklı proses ve karışım koşullarında, 2,5-HB ve CA dışındaki fenolik asit konsantrasyonları istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir. Öte yandan flavonoidlerin *in vitro* mide ortamında salınımları proses koşullarından istatistiksel olarak anlamlı düzeyde etkilenmiştir ($p<0,05$). Kaplama materyalinde karbonhidrat miktarının artması ve protein miktarının azalmasıyla korele olarak *in vitro* mide ortamında tespit edilen fenolik bileşiklerin konsantrasyonları daha yüksek bulunmuştur (HB ve 2,5-HB hariç).

Çizelge 4.51. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	64,95±2,47	178,71±12,21	102,99±6,26	230,92±5,91	111,07±6,94	50,51±3,69
2	2,04±0,27	104,63±0,01	110,84±1,78	226,57±0,89	114,73±1,24	51,98±0,34
3	265,48±2,74	179,35±9,92	93,04±3,16	209,83±4,69	100,85±3,38	45,04±1,60
4	4,47±0,10	25,48±0,19	28,05±0,25	61,47±0,00	30,72±0,35	13,59±0,21
5	8,96±1,87	368,64±6,38	93,42±0,79	202,30±1,03	100,12±0,65	44,90±0,88
6	14,14±0,03	373,16±2,70	66,23±2,41	125,01±1,84	70,75±0,41	32,86±0,07
7	90,61±2,45	22,56±1,95	64,53±5,49	139,46±10,62	92,41±8,04	31,33±4,55
8	18,52±2,03	116,22±2,62	73,03±0,60	156,40±2,67	78,31±0,73	35,67±0,19
9	10,50±2,95	111,64±2,11	105,81±3,03	224,24±12,55	113,23±4,87	51,12±1,56
10	13,17±1,98	114,51±8,92	111,88±3,84	232,09±5,69	118,60±3,64	54,07±2,04
11	42,15±1,96	849,53±11,87	64,69±9,84	131,48±23,56	64,26±11,80	30,92±4,45
12	62,90±0,53	480,82±9,30	83,62±3,12	172,21±24,27	87,64±4,46	37,42±3,00
13	20,25±0,46	123,72±3,47	99,71±2,02	226,53±2,23	110,66±0,26	50,79±0,25
14	75,20±1,97	758,27±10,66	60,90±8,66	99,84±11,32	53,52±4,47	26,58±16,27
15	11,00±0,40	180,32±1,00	105,92±0,09	240,42±4,68	115,64±0,16	52,24±0,32
16	21,60±1,18	1446,52±4,30	84,19±13,30	202,89±24,76	99,51±12,26	47,40±5,54
17	20,43±1,28	275,78±10,68	81,75±6,70	167,49±24,17	85,72±6,34	40,49±8,69
18	195,47±1,17	238,89±12,50	94,21±4,83	212,05±25,79	100,66±5,30	45,83±5,85
19	441,35±2,21	1473,54±13,19	104,27±3,65	224,42±12,75	108,85±6,96	49,74±3,54
20	13,12±2,68	79,49±45,89	106,60±53,30	103,59±10,57	54,91±7,93	25,92±2,99
21	35,48±0,02	1959,98±88,56	105,33±4,10	232,50±11,09	110,53±5,89	50,75±3,12
22	9,83±1,59	168,96±9,21	113,76±5,56	258,72±13,65	125,04±6,60	56,10±6,62
23	9,02±0,19	507,08±32,90	89,31±13,05	181,07±23,02	90,50±12,13	42,89±6,27
24	37,07±1,82	1293,85±45,39	99,99±4,02	205,95±1,08	99,82±1,25	46,41±0,56
25	37,87±3,10	1356,98±7,38	93,05±1,88	186,30±20,90	98,24±8,02	49,90±8,23
26	38,82±2,12	1808,71±15,16	91,93±8,18	195,21±11,55	99,31±7,36	46,98±4,05
27	34,85±0,50	835,74±32,80	85,81±10,24	175,69±5,01	90,45±5,07	44,35±4,43
28	38,07±0,53	1267,44±80,38	86,09±1,72	180,25±1,15	93,73±0,85	43,65±1,69
29	10,40±2,29	90,18±0,17	79,98±1,14	174,21±0,03	87,21±0,39	39,59±0,19
30	15,06±2,78	103,42±1,11	89,06±0,28	193,63±0,98	97,07±0,33	44,91±0,03
31	10,54±0,05	188,90±1,67	41,66±1,85	88,54±3,56	43,13±1,83	20,13±0,83
32	25,07±2,94	162,41±3,47	85,13±11,62	180,34±24,23	90,88±11,56	42,20±6,09
33	137,35±5,50	542,99±16,59	93,20±2,21	203,77±2,49	100,58±1,61	45,12±1,89

Çizelge 4.52. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	836,06±21,10	66,54±3,85	931,39±12,64	5,62±0,31	304,43±10,83
2	573,44±12,15	296,26±1,93	810,06±5,31	9,50±0,78	194,63±2,43
3	744,51±39,81	77,20±10,14	851,50±7,94	6,33±0,94	290,26±5,04
4	281,68±1,91	32,75±0,87	294,02±2,81	1,80±0,11	124,60±2,04
5	535,17±3,13	26,92±0,78	601,66±9,65	2,35±0,07	148,18±3,65
6	115,70±6,36	13,32±0,70	115,38±7,21	1,10±0,01	41,00±2,04
7	330,55±49,83	56,21±8,07	372,48±4,30	9,63±0,86	310,46±7,49
8	851,86±33,09	102,74±1,45	891,63±3,57	7,50±0,63	392,28±1,50
9	860,83±16,77	62,14±5,04	962,00±0,72	4,80±0,40	303,71±3,45
10	917,01±50,72	18,09±8,84	1059,30±2,27	1,44±0,17	262,77±0,87
11	552,90±18,38	68,66±6,24	567,92±16,78	7,13±0,94	252,40±9,63
12	367,52±6,82	57,35±6,47	790,99±10,45	3,61±0,56	367,86±11,24
13	1030,57±6,56	111,04±1,18	1104,43±0,61	7,88±0,24	423,53±0,25
14	457,50±26,08	104,20±4,15	502,48±11,36	4,22±0,24	197,50±10,23
15	839,23±14,48	98,65±1,03	989,91±4,98	7,55±0,23	332,66±0,65
16	744,84±8,93	190,47±1,85	875,31±10,89	8,08±0,40	388,30±12,69
17	437,73±12,05	128,90±3,48	512,59±10,68	4,20±0,55	166,18±5,04
18	639,87±11,47	121,63±1,24	736,72±8,68	9,87±0,90	297,44±4,97
19	1109,75±9,82	123,66±3,00	1105,42±1,32	8,38±0,15	487,51±2,42
20	381,00±24,49	7,42±4,29	508,82±13,35	1,21±0,70	67,10±3,87
21	1007,46±28,94	122,91±3,55	1055,74±9,21	8,73±0,76	455,53±8,74
22	688,32±45,50	134,58±2,78	826,22±2,02	12,65±0,56	323,78±6,09
23	745,45±21,73	202,93±9,04	801,51±4,90	3,59±0,22	181,33±7,76
24	852,07±12,25	170,84±5,30	921,60±8,02	6,49±0,18	323,18±2,21
25	721,79±20,04	138,09±1,14	861,02±15,86	7,96±0,48	307,12±20,86
26	854,24±12,36	153,76±1,93	937,02±17,65	7,94±0,26	438,46±14,72
27	897,62±49,74	174,35±4,14	876,98±4,11	8,30±0,12	435,72±9,13
28	849,06±52,41	161,83±5,20	832,73±7,22	6,76±0,67	368,44±12,82
29	682,88±37,43	115,34±5,85	798,78±9,66	10,20±0,37	318,28±7,18
30	592,58±0,01	90,77±3,33	778,48±5,02	7,01±0,34	261,24±1,95
31	409,16±19,02	31,16±2,05	405,98±8,37	2,75±0,37	152,86±0,07
32	654,43±50,06	80,74±9,39	829,09±15,72	6,86±0,23	247,00±1,92
33	667,92±32,49	134,32±10,17	754,12±4,78	10,60±0,27	328,24±9,83

Çizelge 4.53. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	HB		2,5- HB		HS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	1,375x10 ⁵	0,4860	9,261x10 ⁶	0,0002*	8551,40	0,0974
Linear							
mixture	1	11971,14	0,2374	1,292x10 ⁵	0,2071	1381,51	0,0346*
X ₁ X ₂	1	6799,84	0,3683	4,815x10 ⁵	0,0224*	99,75	0,5418
X ₁ X ₃	1	5080,08	0,4352	2,416x10 ⁵	0,0915	16,39	0,8037
X ₁ X ₆	1	3705,67	0,5039	13381,79	0,6773	417,04	0,2212
X ₂ X ₃	1	7206,54	0,3548	84385,59	0,3034	37,38	0,7077
X ₂ X ₆	1	350,15	0,8361	168,81	0,9626	60,97	0,6325
X ₁ X ₂ X ₃	1	9678,05	0,2859	8288,06	0,7430	337,98	0,2685
X ₁ X ₂ X ₆	1	1139,60	0,7095	4903,75	0,8007	445,12	0,2070
X ₁ X ₃ X ₆	1	23441,55	0,1056	2,516x10 ⁵	0,0856	0,20	0,9781
X ₂ X ₃ X ₆	1	198,43	0,8762	593,04	0,9300	2499,94	0,0069*
X ₁ X ₃ ²	1	11063,44	0,2552	32434,86	0,5188	1173,15	0,0491
X ₂ X ₆ ²	1	4932,04	0,4418	1,354x10 ⁵	0,1971	356,91	0,2560
X ₂ X ₃ ²	1	2333,22	0,5949	1,841x10 ⁵	0,1363	4,26	0,8990
X ₂ X ₆ ²	1	14173,57	0,2004	3166,73	0,8392	116,59	0,5100
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	6887,37	0,3653	26319,12	0,5606	35,92	0,7131
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	6838,24	0,3670	2,519x10 ⁵	0,0854	235,44	0,3527
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	88,06	0,9173	1,446x10 ⁶	0,0005*	361,05	0,2534
Kalıntı	15	1,185x10 ⁵		1,115x10 ⁶		3838,48	
Lack of Fit	5	1,152x10 ⁵	< 0,0001*	4,777x10 ⁵	0,2731	1236,87	0,4901
Saf Hata	10	3302,63		6,368x10 ⁵		2601,61	
Toplam	32	2,560x10 ⁵		1,038x10 ⁷		12389,87	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.54. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CA		PQ		MS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	53558,13	0,0452*	11313,51	0,0577	2279,94	0,0913
Linear							
mixture	1	14438,94	0,0045*	3141,65	0,0051*	475,16	0,0177*
X ₁ X ₂	1	7,29	0,9412	43,00	0,7065	1,79	0,8722
X ₁ X ₃	1	6,76	0,9434	147,51	0,4881	0,065	0,9755
X ₁ X ₆	1	2261,06	0,2063	170,00	0,4572	83,12	0,2827
X ₂ X ₃	1	394,77	0,5891	77,02	0,6150	19,45	0,5978
X ₂ X ₆	1	46,92	0,8517	1,18	0,9502	8,830x10 ⁴	0,9971
X ₁ X ₂ X ₃	1	975,22	0,3993	134,57	0,5075	64,11	0,3433
X ₁ X ₂ X ₆	1	438,72	0,5693	36,30	0,7293	15,99	0,6321
X ₁ X ₃ X ₆	1	53,44	0,8418	203,23	0,4172	0,037	0,9815
X ₂ X ₃ X ₆	1	11909,52	0,0084*	2817,31	0,0072*	522,13	0,0137*
X ₁ X ₃ ²	1	8453,52	0,0220*	1317,26	0,0507	359,48	0,0350*
X ₂ X ₆ ²	1	1642,05	0,2780	42,18	0,7092	64,72	0,3411
X ₂ X ₃ ²	1	3456,59	0,1232	727,55	0,1353	105,79	0,2279
X ₂ X ₆ ²	1	295,74	0,6397	49,73	0,6856	20,64	0,5869
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	13,37	0,9204	0,68	0,9622	4,77	0,7932
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	1651,78	0,2766	266,55	0,3544	60,19	0,3580
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	171,93	0,7208	0,087	0,9864	3,57	0,8204
Kalıntı	15	19439,17		4378,85		1004,05	
Lack of Fit	5	9320,32	0,1922	1689,28	0,3538	383,15	0,3622
Saf Hata	10	10118,85		2689,57		620,90	
Toplam	32	72997,29		15692,36		3283,99	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.55. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	1,399x10 ⁶	0,0102*	96454,28	0,0221*	1,501x10 ⁶	0,0056*
Linear mixture	1	1,793x10 ⁵	0,0153*	26,29	0,9093	1,169x10 ⁵	0,0382*
X ₁ X ₂	1	25217,18	0,3211	8,15	0,9494	25600,51	0,3044
X ₁ X ₃	1	49277,80	0,1720	162,04	0,7777	53903,36	0,1436
X ₁ X ₆	1	46559,63	0,1836	726,62	0,5518	72239,58	0,0942
X ₂ X ₃	1	39207,39	0,2202	13569,58	0,0189*	33772,88	0,2408
X ₂ X ₆	1	5724,21	0,6320	3419,69	0,2064	52384,56	0,1490
X ₁ X ₂ X ₃	1	66590,28	0,1162	81,01	0,8416	78275,70	0,0827
X ₁ X ₂ X ₆	1	2319,68	0,7599	10380,11	0,0362*	8169,45	0,5570
X ₁ X ₃ X ₆	1	51,32	0,9637	328,64	0,6880	669,48	0,8658
X ₂ X ₃ X ₆	1	70653,95	0,1065	19721,68	0,0063*	2,913x10 ⁵	0,0027*
X ₁ X ₃ ²	1	70123,55	0,1077	4721,12	0,1415	1,299x10 ⁵	0,0301*
X ₂ X ₆ ²	1	45870,72	0,1866	4750,76	0,1404	66607,02	0,1068
X ₂ X ₃ ²	1	3961,58	0,6900	936,04	0,5001	35356,82	0,2305
X ₂ X ₆ ²	1	0,78	0,9955	433,21	0,6451	4485,80	0,6626
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	13805,16	0,4595	1248,38	0,4373	33629,52	0,2417
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	77988,88	0,0913	1466,65	0,4007	43068,46	0,1880
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	2228,97	0,7645	2747,09	0,2549	146,65	0,9369
Kalıntı	15	3,593 x10 ⁵		29406,98		3,395x10 ⁵	
Lack of Fit	5	1,907x10 ⁵	0,1274	9459,59	0,4913	1,464x10 ⁵	0,2689
Saf Hata	10	1,686x10 ⁵		19947,40		1,932x10 ⁵	
Toplam	32	1,758x10 ⁶		1,259x10 ⁵		1,840x10 ⁶	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.56. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin mide ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	237,89	0,0042*	2,976x10 ⁵	0,0296*
Linear mixture	1	54,34	0,0011*	46697,30	0,0170*
X ₁ X ₂	1	0,098	0,8670	16577,09	0,1305
X ₁ X ₃	1	0,17	0,8242	2564,40	0,5387
X ₁ X ₆	1	28,91	0,0105*	2209,98	0,5678
X ₂ X ₃	1	17,96	0,0360*	16,40	0,9605
X ₂ X ₆	1	1,61	0,5006	15211,03	0,1462
X ₁ X ₂ X ₃	1	0,058	0,8975	379,79	0,8119
X ₁ X ₂ X ₆	1	35,06	0,0057*	9050,60	0,2556
X ₁ X ₃ X ₆	1	10,70	0,0957	10362,20	0,2252
X ₂ X ₃ X ₆	1	40,51	0,0035*	43079,94	0,0210*
X ₁ X ₃ ²	1	20,57	0,0263*	10368,09	0,2251
X ₂ X ₆ ²	1	15,53	0,0490*	8082,23	0,2816
X ₂ X ₃ ²	1	2,38	0,4150	11569,91	0,2013
X ₂ X ₆ ²	1	3,52	0,3243	1298,69	0,6607
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	0,073	0,8856	928,89	0,7102
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	3,44	0,3296	4829,50	0,4015
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	4,71	0,2564	9710,97	0,2397
Kalıntı	15	50,79		97159,43	
Lack of Fit	5	27,40	0,1181	54404,04	0,0979
Saf Hata	10	23,39		42755,40	
Toplam	32	288,68		3,948x10 ⁵	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Dondurarak kurutma yöntemi ile farklı proses koşullarında üretilen 33 farklı enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak sindirim ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.57 ve 4.58’de verilmiştir. Çizelge 4.59-4.62’de verilen ANOVA sonuçlarına göre, enkapsüle propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları dağılımı kısıtlı bir aralıkta gözlenmiş proses değişkenlerinden ve karışımlarından istatistiksel olarak anlamlı düzeyde etkilenmemiştir.

Çizelge 4.57. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	277,53±7,09	275,11±21,16	75,62±4,36	177,73±6,76	102,72±5,76	39,12±0,88
2	453,03±0,81	382,10±20,42	117,39±9,68	270,68±22,88	130,41±5,55	59,48±4,41
3	316,61±3,55	425,69±20,47	90,06±5,59	235,78±4,71	112,97±4,51	48,07±2,69
4	27,10±3,48	59,84±5,32	115,20±6,78	260,98±11,05	131,24±9,89	59,98±2,31
5	396,31±2,40	403,73±10,26	99,15±6,46	224,42±3,30	108,64±1,53	51,28±0,65
6	39,82±2,03	169,89±1,87	79,39±3,25	183,62±4,90	88,97±6,54	41,50±0,58
7	313,84±18,37	226,56±5,14	87,47±3,29	178,77±12,47	95,46±3,87	42,64±2,35
8	391,02±7,43	116,71±1,65	101,65±1,92	229,74±3,87	113,98±3,02	51,69±1,80
9	66,89±2,45	1071,22±0,39	73,32±1,12	155,66±0,80	49,89±3,35	43,67±4,31
10	72,61±5,83	1308,08±18,67	92,79±1,33	166,23±4,44	31,42±2,37	46,63±0,25
11	129,86±0,23	1550,82±5,58	95,42±1,06	220,16±0,27	108,91±1,85	50,02±0,76
12	55,97±3,54	1354,70±2,61	93,31±2,45	214,54±3,10	105,50±2,19	48,96±1,40
13	88,17±2,56	355,81±2,20	118,25±2,58	220,64±4,53	36,07±3,02	62,28±3,86
14	291,68±5,42	1398,50±1,64	116,41±5,58	268,50±10,69	129,16±5,63	60,10±3,35
15	103,58±2,34	572,37±19,10	85,95±2,31	205,71±4,94	159,73±3,97	45,27±1,58
16	330,80±3,59	1017,78±13,79	79,50±4,05	200,69±4,48	93,18±6,55	31,28±2,05
17	188,28±5,02	639,46±5,85	58,56±2,58	122,10±0,15	53,25±2,38	30,35±1,28
18	135,82±15,12	487,14±9,14	78,88±7,55	174,56±1,71	74,02±6,71	40,32±4,34
19	198,02±9,39	556,95±28,56	85,77±6,03	188,35±4,14	77,87±3,50	44,30±2,34
20	66,10±0,99	170,29±8,98	115,00±0,65	204,91±0,08	52,30±1,04	56,83±0,05
21	420,30±4,96	1918,72±4,59	110,23±2,94	259,52±0,37	122,70±3,64	58,20±0,35
22	59,79±3,27	221,46±7,88	109,92±8,01	258,94±1,41	126,31±7,23	56,97±0,92
23	402,08±7,08	1562,97±28,20	85,06±7,67	197,83±1,59	95,34±7,85	43,97±0,94
24	481,15±1,74	1071,90±95,53	92,02±1,92	198,09±2,62	93,60±3,75	45,36±0,20
25	479,91±3,06	1252,79±39,53	87,18±3,43	199,39±0,75	96,25±1,53	45,50±0,10
26	328,61±4,25	1160,82±12,83	82,92±7,87	192,81±17,40	89,74±8,42	47,76±2,82
27	331,18±3,63	1119,76±14,47	76,16±4,72	179,10±7,88	64,60±1,41	41,37±2,35
28	282,80±5,15	1364,17±52,67	76,43±6,96	192,32±14,04	73,99±5,50	39,66±4,21
29	27,89±2,77	722,52±15,53	63,35±1,78	130,45±0,20	41,36±1,84	31,94±0,25
30	43,33±3,20	910,12±12,32	68,11±3,69	139,75±4,32	40,03±0,03	35,01±1,38
31	398,38±0,84	1266,71±12,68	87,70±4,56	210,36±4,37	101,61±2,53	48,27±1,61
32	421,37±0,69	1182,00±8,96	90,46±3,11	212,29±3,02	102,58±2,02	47,06±0,69
33	126,69±0,87	1686,23±24,75	101,89±3,51	233,37±6,53	110,85±2,81	50,92±1,37

Çizelge 4.58. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	617,94±6,46	101,88±23,24	722,78±27,46	8,45±2,87	283,17±17,33
2	980,02±3,54	154,05±14,44	1163,53±25,58	12,42±0,89	411,94±11,41
3	780,54±33,59	141,82±25,29	842,03±30,21	13,39±2,82	362,67±41,07
4	972,20±3,15	152,60±17,50	1121,90±15,14	11,05±2,67	431,89±30,55
5	844,00±13,56	132,54±17,54	954,91±1,31	4,64±0,10	332,07±6,74
6	725,00±36,41	125,96±0,43	869,20±18,09	13,65±0,40	422,49±16,17
7	802,76±41,73	87,69±15,00	794,40±40,63	5,91±1,98	333,31±22,85
8	1016,52±13,26	155,28±7,66	1077,57±23,17	12,37±2,87	476,78±17,41
9	706,59±37,34	62,17±17,19	676,08±19,90	15,28±2,24	174,71±4,08
10	656,32±18,54	92,12±1,09	803,01±14,54	7,25±0,80	283,82±0,45
11	855,72±41,11	142,44±14,67	948,59±35,32	7,35±0,11	363,16±29,15
12	804,01±19,04	197,46±6,60	940,09±12,50	15,05±1,77	428,85±14,76
13	1301,42±9,01	246,21±4,21	1419,02±20,69	25,10±1,27	656,55±34,34
14	782,93±58,37	139,66±16,42	1014,80±47,98	10,21±1,54	349,01±27,21
15	866,83±24,21	197,88±7,25	759,18±16,04	13,90±1,55	386,36±24,04
16	780,52±44,49	175,25±17,96	809,42±21,97	11,70±0,99	370,20±31,86
17	419,61±31,50	88,98±13,68	432,35±24,18	3,67±0,18	146,16±7,02
18	503,49±45,19	99,05±0,85	621,89±43,16	6,97±0,88	233,64±32,33
19	621,78±20,02	104,85±10,61	740,18±21,68	7,12±2,03	287,47±20,84
20	836,40±1,77	36,03±4,29	1117,27±0,96	2,71±0,05	150,70±0,31
21	783,14±14,97	343,06±11,09	906,62±49,48	5,12±2,10	142,38±11,39
22	1014,81±5,96	161,71±3,84	922,33±4,69	6,23±0,48	333,55±16,41
23	860,25±3,41	70,27±6,94	831,66±19,80	5,57±1,39	345,34±11,14
24	715,72±40,54	177,22±11,44	771,74±13,71	1,05±0,01	334,17±31,70
25	737,60±30,35	152,12±1,37	837,54±8,12	12,09±1,57	350,73±9,56
26	740,20±38,45	190,91±2,40	866,44±19,76	14,20±2,13	379,27±12,94
27	875,79±27,74	85,05±14,21	849,57±8,55	9,13±0,43	390,52±13,62
28	784,11±11,20	170,45±13,91	834,87±8,53	9,88±5,42	478,08±14,23
29	582,01±2,73	134,71±4,14	658,83±4,99	14,83±0,43	344,38±6,56
30	613,71±7,22	103,26±4,27	700,92±11,44	10,19±2,29	312,87±13,26
31	793,69±11,85	133,48±6,20	896,27±9,19	11,62±3,32	388,88±12,94
32	642,79±42,55	128,06±5,32	807,78±11,86	11,87±2,89	322,39±10,42
33	686,21±17,28	132,47±4,10	792,68±1,33	8,82±0,39	304,53±1,00

Çizelge 4.59. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	HB		2,5- HB		HS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	4,840x10 ⁵	0,2230	4,798x10 ⁶	0,5011	3794,00	0,7131
Linear mixture	1	2513,00	0,7223	1260,99	0,9475	98,36	0,5725
X ₁ X ₂	1	91807,18	0,0448*	407,66	0,9701	36,79	0,7291
X ₁ X ₃	1	21561,55	0,3055	6,158x10 ⁵	0,1596	48,35	0,6915
X ₁ X ₆	1	15404,33	0,3841	79211,97	0,6033	40,77	0,7155
X ₂ X ₃	1	25263,47	0,2688	85448,89	0,5895	255,32	0,3673
X ₂ X ₆	1	12896,06	0,4248	1,949x10 ⁵	0,4181	13,28	0,8350
X ₁ X ₂ X ₃	1	69479,09	0,0762	4,181x10 ⁵	0,2415	18,63	0,8051
X ₁ X ₂ X ₆	1	3997,78	0,6544	563,74	0,9649	53,02	0,6778
X ₁ X ₃ X ₆	1	2721,56	0,7115	4,368x10 ⁵	0,2317	70,90	0,6313
X ₂ X ₃ X ₆	1	11738,33	0,4460	50110,06	0,6789	112,51	0,5464
X ₁ X ₃ ²	1	55140,57	0,1104	95722,31	0,5682	27,24	0,7656
X ₂ X ₆ ²	1	57513,94	0,1037	8,643x10 ⁵	0,0999	11,88	0,8438
X ₂ X ₃ ²	1	13334,40	0,4172	2,533x10 ⁵	0,3575	772,26	0,1268
X ₂ X ₆ ²	1	4949,45	0,6187	27284,70	0,7597	1064,52	0,0771
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	17,43	0,9763	1,877x10 ⁵	0,4266	373,72	0,2784
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	6143,19	0,5796	1,506x10 ⁵	0,4754	124,68	0,5257
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	1,641x10 ⁵	0,0104*	1,658x10 ⁵	0,4544	13,98	0,8307
Kalıntı	15	2,874x10 ⁵		4,217x10 ⁶		4431,34	
Lack of Fit	5	18126,31	0,9805	2,030x10 ⁶	0,1894	1850,29	0,2930
Saf Hata	10	2,693x10 ⁵		2,187x10 ⁶		2581,04	
Toplam	32	7,714x10 ⁵		9,014x10 ⁶		8225,34	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.60. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları değerlerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CA		PQ		MS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	24096,87	0,5094	23151,50	0,0551	1003,59	0,7737
Linear mixture	1	1409,71	0,3360	2039,39	0,0828	21,15	0,6272
X ₁ X ₂	1	111,18	0,7839	418,26	0,4131	17,36	0,6597
X ₁ X ₃	1	1178,55	0,3778	7,49	0,9118	39,71	0,5072
X ₁ X ₆	1	16,48	0,9158	424,91	0,4095	2,81	0,8591
X ₂ X ₃	1	1394,66	0,3385	545,79	0,3514	45,83	0,4767
X ₂ X ₆	1	82,12	0,8137	40,27	0,7975	4,07	0,8306
X ₁ X ₂ X ₃	1	28,56	0,8894	2008,03	0,0849	19,67	0,6394
X ₁ X ₂ X ₆	1	531,46	0,5508	1,85	0,9561	42,15	0,4946
X ₁ X ₃ X ₆	1	221,62	0,6991	21,02	0,8528	27,57	0,5797
X ₂ X ₃ X ₆	1	1542,34	0,3150	1438,89	0,1393	56,05	0,4322
X ₁ X ₃ ²	1	406,53	0,6013	1787,61	0,1022	11,41	0,7208
X ₂ X ₆ ²	1	56,44	0,8450	292,11	0,4925	5,17	0,8097
X ₂ X ₃ ²	1	3838,01	0,1218	1106,14	0,1911	191,49	0,1564
X ₂ X ₆ ²	1	7121,76	0,0411*	1739,39	0,1066	290,46	0,0860
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	422,59	0,5943	155,17	0,6156	41,00	0,5005
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	2437,55	0,2109	4559,08	0,0140*	50,69	0,4546
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	2813,43	0,1806	4733,64	0,0126*	2,67	0,8625
Kalıntı	15	21403,11		8851,91		1290,26	
Lack of Fit	5	5185,42	0,6754	748,27	0,9619	473,73	0,3919
Saf Hata	10	16217,69		8103,64		816,53	
Toplam	32	45499,98		32003,41		2293,85	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.61. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları değerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	6,087 x10 ⁵	0,0960	60403,64	0,3487	6,419x10 ⁵	0,2661
Linear mixture	1	19709,15	0,3137	2877,16	0,3349	3878,15	0,7114
X ₁ X ₂	1	32832,73	0,1984	3191,01	0,3106	41155,04	0,2383
X ₁ X ₃	1	928,37	0,8241	6247,44	0,1627	6578,35	0,6305
X ₁ X ₆	1	5523,33	0,5892	1071,71	0,5522	1544,19	0,8152
X ₂ X ₃	1	2527,43	0,7141	50,90	0,8963	4299,55	0,6970
X ₂ X ₆	1	575,82	0,8610	600,73	0,6554	559,04	0,8881
X ₁ X ₂ X ₃	1	7938,14	0,5183	1151,50	0,5380	2366,53	0,7724
X ₁ X ₂ X ₆	1	1,105x10 ⁵	0,0261*	1597,81	0,4692	41238,95	0,2378
X ₁ X ₃ X ₆	1	3459,77	0,6685	467,76	0,6935	17570,33	0,4348
X ₂ X ₃ X ₆	1	3105,73	0,6849	392,51	0,7180	6379,24	0,6357
X ₁ X ₃ ²	1	18183,22	0,3325	4902,59	0,2130	2692,21	0,7577
X ₂ X ₆ ²	1	45402,39	0,1344	2904,71	0,3326	16628,44	0,4471
X ₂ X ₃ ²	1	2013,08	0,7436	1959,12	0,4238	17362,66	0,4374
X ₂ X ₆ ²	1	93587,34	0,0383*	7849,15	0,1206	1,814x10 ⁵	0,0210*
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	25682,72	0,2525	2041,47	0,4145	54427,42	0,1782
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	12387,35	0,4215	110,47	0,8478	28244,14	0,3250
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	4045,80	0,6435	6037,28	0,1695	1329,20	0,8283
Kalıntı	15	2,720x10 ⁵		43472,30		4,092x10 ⁵	
Lack of Fit	5	85048,25	0,5119	37057,92	0,0007*	1,834x10 ⁵	0,2402
Saf Hata	10	1,870x10 ⁵		6414,38		2,258x10 ⁵	
Toplam	32	8,807x10 ⁵		1,039x10 ⁵		1,051x10 ⁶	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.62. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bağırsak ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları değerine ait ANOVA sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	459,32	0,1606	2,036x10 ⁵	0,2965
Linear mixture	1	27,26	0,2133	2173,95	0,6314
X ₁ X ₂	1	13,40	0,3764	37719,13	0,0594
X ₁ X ₃	1	22,97	0,2513	162,36	0,8953
X ₁ X ₆	1	23,12	0,2498	142,20	0,9020
X ₂ X ₃	1	0,26	0,9001	1601,77	0,6802
X ₂ X ₆	1	0,047	0,9577	539,78	0,8105
X ₁ X ₂ X ₃	1	17,32	0,3166	6577,51	0,4077
X ₁ X ₂ X ₆	1	65,57	0,0621	22503,96	0,1360
X ₁ X ₃ X ₆	1	13,57	0,3737	0,29	0,9956
X ₂ X ₃ X ₆	1	2,53	0,6977	555,70	0,8078
X ₁ X ₃ ²	1	10,29	0,4369	776,49	0,7738
X ₂ X ₆ ²	1	4,67	0,5984	13707,87	0,2378
X ₂ X ₃ ²	1	27,99	0,2075	11917,62	0,2695
X ₂ X ₆ ²	1	68,47	0,0572	29677,09	0,0905
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	9,06	0,4651	14691,73	0,2224
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	30,36	0,1903	35942,26	0,0650
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	4,97	0,5872	3913,10	0,5211
Kalıntı	15	242,01		1,360x10 ⁵	
Lack of Fit	5	118,12	0,1801	1,052x10 ⁵	0,0051*
Saf Hata	10	123,89		30777,00	
Toplam	32		701,33		3,396x10 ⁵

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Sonuç olarak, dondurarak kurutma yöntemi ile farklı karışım ve işlem koşullarında elde edilen 33 farklı propolis tozlarının *in vitro* ağız ve bağırsak ortamlarında salınan fenolik asit ve flavonoidlerin benzer özellikler göstermeleri, bu ortamların pH değerlerinin birbirlerine yakın olması ile ilişkilidir. *In vitro* mide ortamında salınan flavonoid konsantrasyonları değişimi fenolik asit konsantrasyonları değişiminden daha belirgin olarak değişmiştir ($p<0,05$).

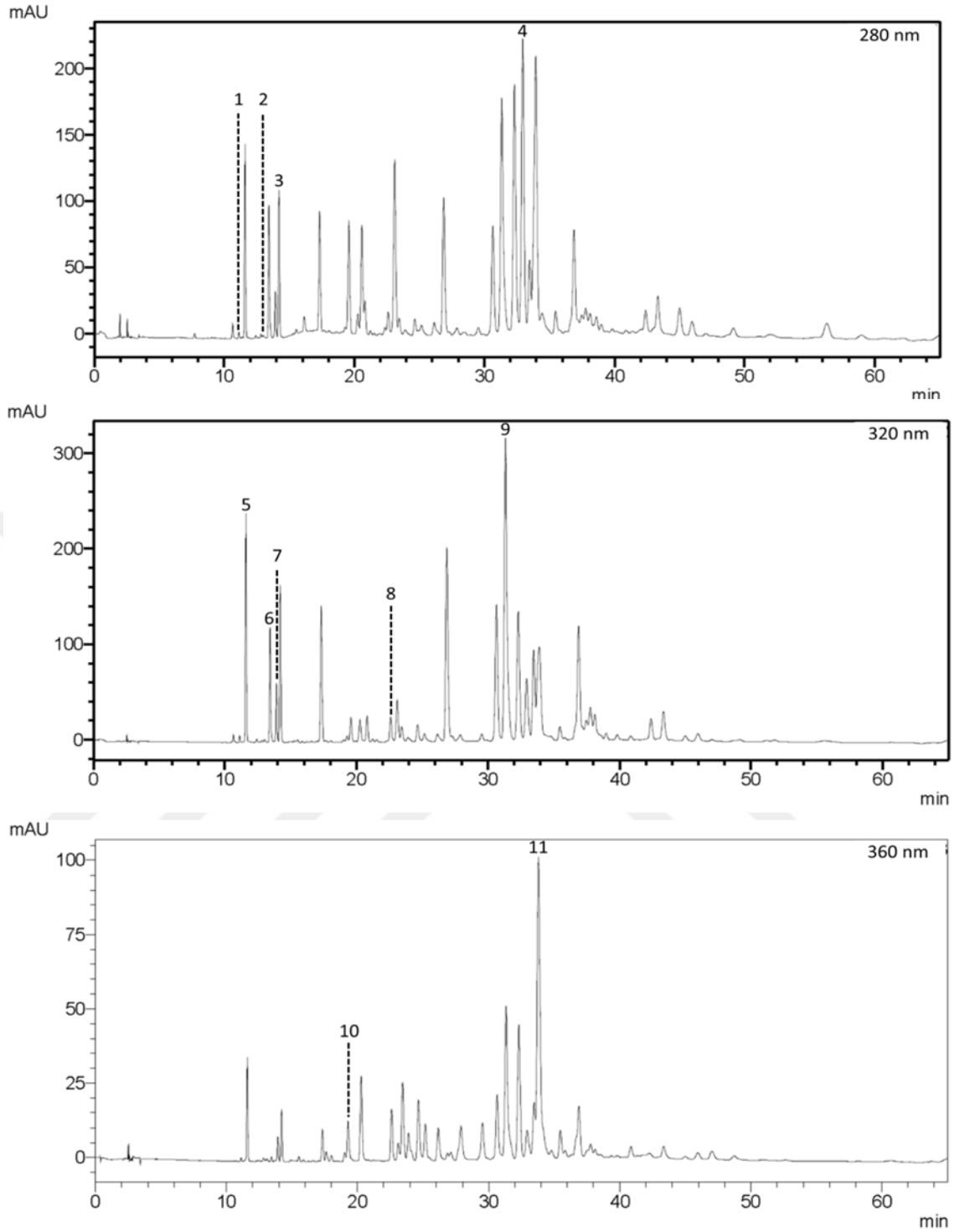
Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı proses şartlarından belirlenen optimum proses koşullarında elde edilen enkapsüle farklı propolis tozlarının farklı dalga boylarında (280 nm, 320 nm ve 360 nm) incelenen fenolik madde profilleri HPLC kromatogramlarında Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının kromatogram sonuçları, bir önceki raporda verilmiş olan hammadde propolis ile eşleşen bir fenolik madde profili göstermiştir. Enkapsüle tozların HPLC kromatogram absorbans verilerine göre hesaplanan fenolik madde konsantrasyon miktarları, UV-spektroskopi ile tespit edilen toplam fenolik madde miktarları ile desteklenen bir korelasyon göstermektedir. Enkapsülasyonun etkisinden dolayı fenolik madde konsantrasyon miktarları toplam hammadde propolise göre beklendiği üzere daha düşük düzeydedir.

Dondurarak kurutma yöntemi 33 farklı proses şartlarından belirlenen optimum proses koşullarında elde edilen enkapsüle farklı propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında ve farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.19’da verilmiştir. *In vitro* ağız sindirim kromatogramları hammadde propolis ile eşleşen bir fenolik madde profili göstermiştir. *In vitro* ağız sindirim ortamında açılan fenolik maddelerin konsantrasyon miktarları hem sindirim ortamı etkisi hem de enkapsülasyonun etkisinden dolayı toplam hammadde propolise göre beklendiği üzere daha düşük düzeydedir.

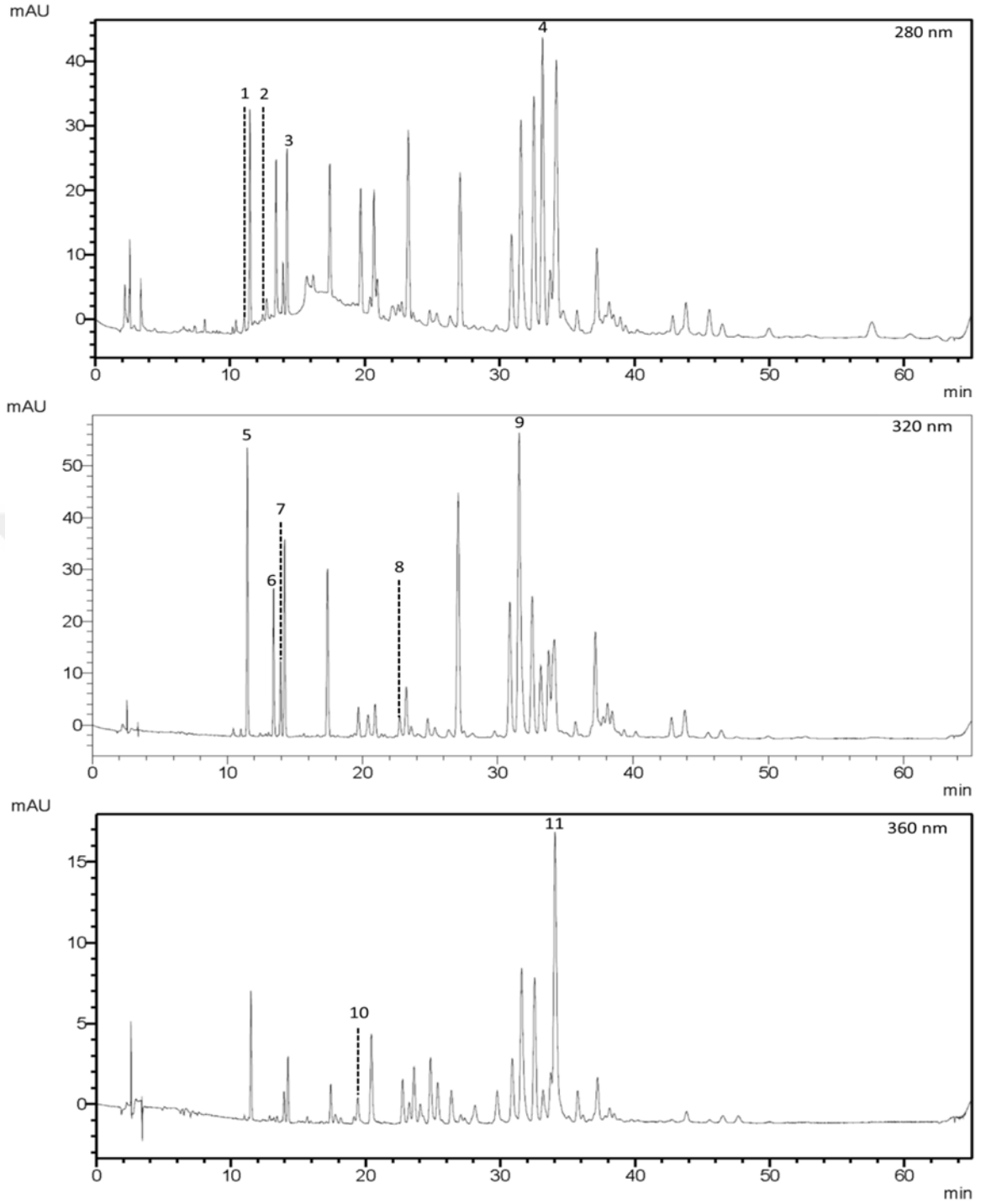
Dondurarak kurutma yöntemi 33 farklı proses şartlarından belirlenen optimum proses koşullarında elde edilen enkapsüle farklı propolis tozlarının *in vitro* mide ortamında ve farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.20’de verilmiştir. *In vitro* mide sindirim kromatogramları hammadde propolis ile eşleşen bir fenolik madde profili göstermiştir. Ağız sindirim ortamında olduğu gibi mide sindirim ortamında da salınan fenolik maddelerin absorbans değerlerinden hesaplanan fenolik madde konsantrasyonları sindirim öncesi propolis için aynı şekilde hesaplanan konsantrasyonlara göre daha düşük seviyelerde olmuştur. *In vitro* mide sindirim kromatogramlarında flavonoid absorbans değerleri azalmasının fenolik asit absorbans değerleri azalmasına göre daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar, absorbans

değerlerinden hesaplanan fenolik madde konsantrasyon miktarları ile desteklenen bir korelasyon göstermiştir.

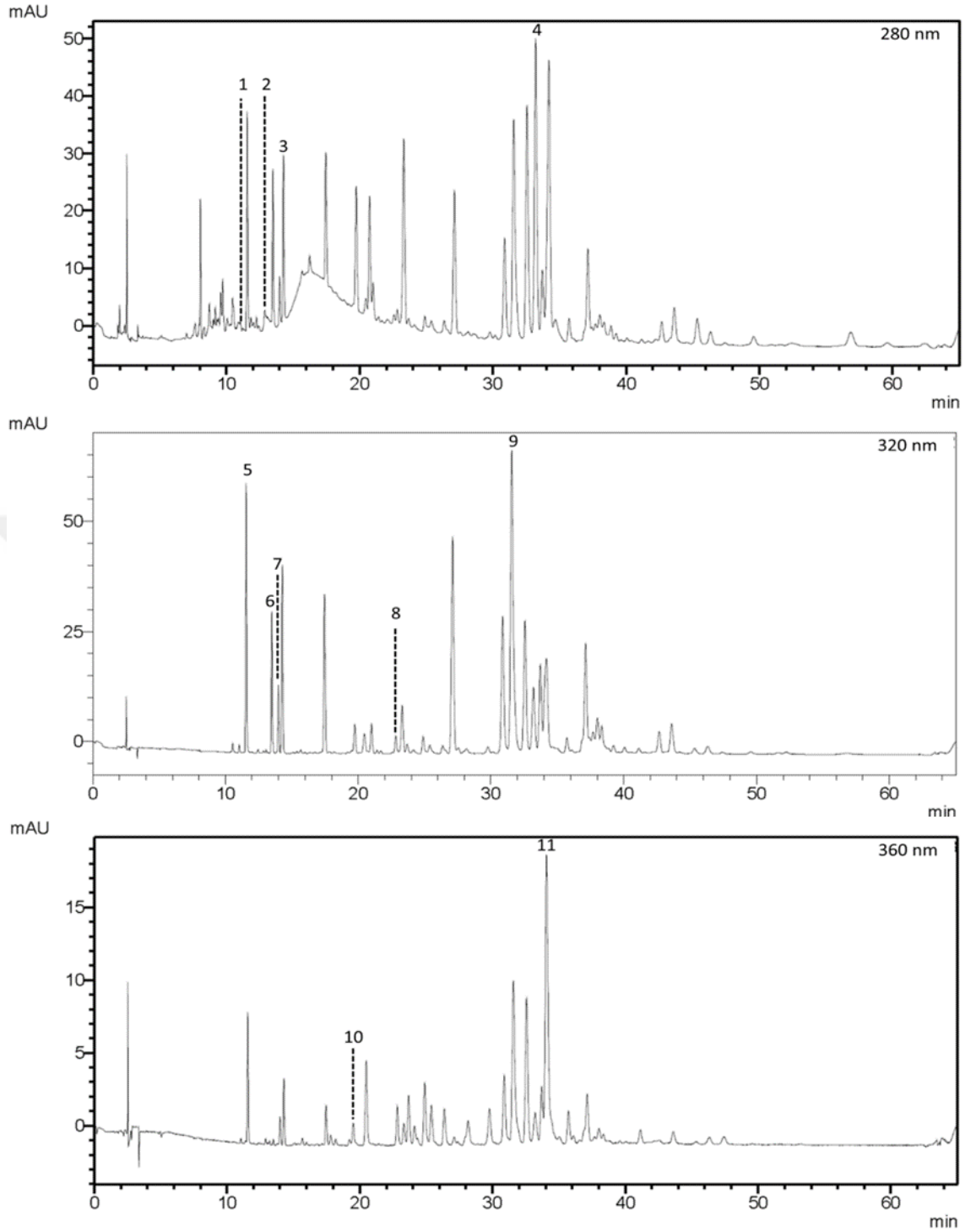
Dondurarak kurutma yöntemi 33 farklı proses şartlarından belirlenen optimum proses koşullarında elde edilen enkapsüle farklı propolis tozlarının *in vitro* bağırsak ortamında ve farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.21’de verilmiştir. *In vitro* bağırsak sindirim kromatogramları hammadde propolis ile eşleşen bir fenolik madde profili göstermiştir. *In vitro* bağırsak sindirim ortamında açılan fenolik maddelerin konsantrasyon miktarları hem sindirim ortamı etkisi hem de enkapsülasyonun etkisinden dolayı toplam hammadde propolise göre beklediği üzere daha düşük düzeydedir. Enkapsüle propolis tozlarının kromatogramlar üzerinde gözlenen fenolik asit ve flavanoid absorbans değerleri, ağız ortamındaki absorbans değerleriyle benzer pH seviyesine sahip olmalarına bağlı olarak benzer şekilde değişim göstermiştir. Sonuçlar, absorbans değerlerinden hesaplanan fenolik madde konsantrasyon miktarları ile desteklenen bir korelasyon göstermiştir.



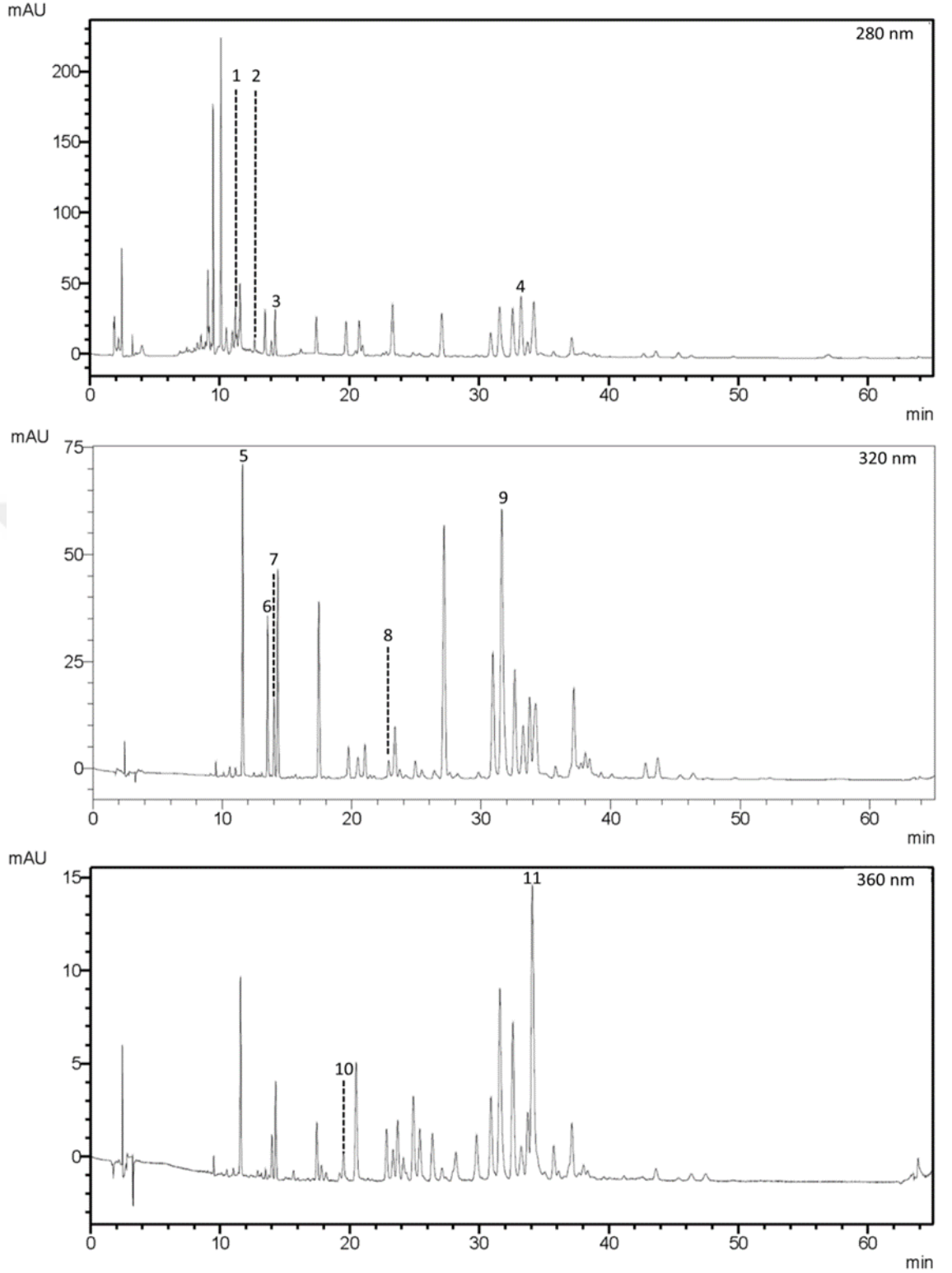
Şekil 4.18. Dondurarak kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1) 4-Hidroksibenzoik asit (HB), (2) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), (3) Hidroksisinnamik asit (HS), (4) Krisin (CHR), (5) Kafeik asit (CA) , (6) p-Kumarik asit (PQ), (7) Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit (MS), (8) Apigenin (A), (9) Pinokembrin (P), (10) Quersetin (Q), (11) Galangin (G).



Şekil 4.19. Dondurarak kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro ağız sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1) 4-Hidroksibenzoik asit (HB), (2) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), (3) Hidroksisinnamik asit (HS), (4) Krisin (CHR), (5) Kafeik asit (CA) , (6) p-Kumarik asit (PQ), (7) Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit (MS), (8) Apigenin (A), (9) Pinokembrin (P), (10) Quersetin (Q), (11) Galangin (G).



Şekil 4.20. Dondurarak kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro mide sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1) 4-Hidroksibenzoik asit (HB), (2) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), (3) Hidroksisinnamik asit (HS), (4) Krisin (CHR), (5) Kafeik asit (CA) , (6) p-Kumarik asit (PQ), (7) Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit (MS), (8) Apigenin (A), (9) Pinokembrin (P), (10) Quersetin (Q), (11) Galangin (G).



Şekil 4.21. Dondurarak kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro bağırsak sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1) 4-Hidroksibenzoik asit (HB), (2) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), (3) Hidroksisinnamik asit (HS), (4) Krisin (CHR), (5) Kafeik asit (CA) , (6) p-Kumarik asit (PQ), (7) Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit (MS), (8) Apigenin (A), (9) Pinokembrin (P), (10) Quersetin (Q), (11) Galangin (G).

4.4.5. Dondurarak kurutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesi

Propolis, antioksidan aktivitesi yüksek ve fenolik madde içeriği bakımından oldukça zengin olmasına karşın sahip olduğu acı (bitter) ve hoş olmayan tadı sebebiyle gıda uygulamalarında sınırlı düzeyde kullanılabilmektedir. Proje kapsamında farklı enkapsülasyon yöntemleri kullanılarak propolisin acı ve hoş olmayan tadının maskelenmesi ve böylece gıda uygulamalarında kullanımının ve tüketici kabulünün arttırılması amaçlanmaktadır. Dondurarak kurutma yöntemi ile 33 farklı koşulda üretilen enkapsüle propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirilmesi analiz konusunda eğitilmiş 5 panelist tarafından yapılmıştır. Duyusal analiz doğrultusunda propolis mikropartiküllerinden bir ana stok oluşturularak bu ana stoktan farklı seyreltik çözeltiler hazırlanmıştır. Analiz edilen çözeltiler, bitter acı tat bakımından en seyreltik olandan başlamak koşulu ile panelistler tarafından tadılmış ve panelistlerin acılığı tanımlayabildiği çözeltilerin seyreltme faktörü kaydedilmiştir. 5 panelist içinden en az üçünün hissedebildiği en seyreltik çözeltilerin konsantrasyonu seyreltme faktörü olarak kabul edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.63'te verilmiştir. 4, 14, 19, 21 ve 32 nolu örnekler haricinde diğer örneklerde en düşük seyreltme faktöründe (-1) bitter tadın hissedildiği görülmektedir. Bütün deneme koşullarında enkapsülasyon işleminin gerçekleştiği ve bitter tadın maskelendiği sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 4.63. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bitter tat duyusal değerlendirmesi

Deneme No	Bitter Tat Duyusal Değerlendirmesi (Seyreltme Faktörü (w/v))
1	-1
2	-1
3	-1
4	-2
5	-1
6	-1
7	-1
8	-1
9	-1
10	-1
11	-1
12	-1
13	-1
14	-2
15	-1
16	-1
17	-1
18	-1
19	-2
20	-1
21	-2
22	-1
23	-1
24	-1
25	-1
26	-1
27	-1
28	-1
29	-1
30	-1
31	-1
32	-2
33	-1

Çizelge 4.64. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin bitter tat duyuşal değerdendirmesinin (Seyreltme Faktörü (w/v)) ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	HKT	p- değeri
Model	17	3,24	0,0240*
Linear mixture	1	0,35	0,0383*
X ₁ X ₂	1	0,028	0,5306
X ₁ X ₃	1	0,030	0,5157
X ₁ X ₆	1	3,839x10 ⁻⁴	0,9407
X ₂ X ₃	1	0,35	0,0373*
X ₂ X ₆	1	0,44	0,0212*
X ₁ X ₂ X ₃	1	0,12	0,1962
X ₁ X ₂ X ₆	1	0,018	0,6131
X ₁ X ₃ X ₆	1	2,054x10 ⁻⁵	0,9863
X ₂ X ₃ X ₆	1	0,49	0,0166*
X ₁ X ₃ ²	1	1,391x10 ⁻⁵	0,9887
X ₂ X ₆ ²	1	0,022	0,5790
X ₂ X ₃ ²	1	0,25	0,0707
X ₂ X ₆ ²	1	0,15	0,1541
X ₁ X ₃ X ₃ X ₆	1	0,056	0,3766
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	0,83	0,0031*
X ₁ X ₂ X ₆ ²	1	0,46	0,0191*
Kalıntı	15	1,01	
Lack of Fit	5	1,01	
Saf Hata	10	0,00	
Toplam	32	4,24	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

4.4.6. Dondurarak kurutma yöntemi ile propolisin enkapsülasyonu işlemi için model oluşturulması, karışım ve proses değışkenlerinin optimizasyonu ve doğrulama denemeleri

Optimizasyon çalışmasında yer alan işlem değışkenleri ile her bir yanıt arasındaki ilişkiyi ifade eden matematiksel model kuadratik regresyon analizi yapılarak oluşturulmuştur. Bunun için modellere her bir değışkenin öncelikle lineer etki terimleri, daha sonra kuadratik ve interaksiyon etki terimleri sırası ile toplu halde eklenmiş ve kareler toplamındaki artış ve model uygunsuzluğu testi (lack of fit) değeri analiz edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde enkapsülasyon etkinliği, antioksidan aktivite değeri (ABTS) ve in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılım için kuadratik terimlerin eklenmesinin modelleri önemli ölçüde geliştirdiği bulgulanmıştır. Enkapsülasyon etkinliği, antioksidan aktivite değeri (ABTS) ve in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı değeri tahminlenmesi için en uygun model tipinin ikinci dereceden polinomiyal model olduğu belirlenmiştir. Deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal modele fit ettirilmesine ilişkin varyans analizleri her bir sonuç için yukarıdaki başlıklar altında

verilmiştir. Burada, elde edilen tüm regresyon modellerinin %99 güven seviyesinde önemli olduğu görülmektedir. Her bir bağımsız değişkenin yanıtlar üzerindeki lineer, interaksiyon ve kuadratik etkilerinin istatistiksel olarak önemliliği de gösterilmiştir. Etkilerin istatistiksel olarak model açısından önemliliği F ve p -değerlerinden bulunmuştur. p -değeri 0,05'ten büyük olan etkiler önemsiz kabul edilmiş ve bu terimler modelden çıkarılmıştır. Ayrıca, bu çizelgede kalıntı hata, deneysel dizaynın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanmasıyla saf deneysel hata ve model uygunsuzluğu (lack of fit) olarak ayrılmıştır. İdeal olarak modelin, matematiksel formunun uygunsuzluğu (lack of fit) için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir (Myers ve Montgomery,1995). Her iki yanıt için ikinci dereceden polinomiyal model, %99 güven seviyesinde önemli ve model uygunsuzluğu (lack of fit) %95 güven seviyesinde önemsiz çıkmıştır.

Modellerin deneysel veriyi ne ölçüde karşıladığı regresyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş regresyon katsayısı R^2_{adj} ve varyasyon katsayısı (C.V.) hesaplanarak belirlenmiştir. Modellerin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler ve değerleri Çizelge 4.65'te özetlenmiştir. Regresyon katsayısı R^2 , deneysel verideki model tarafından açıklanabilen varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmıştır (Myers ve Montgomery, 1995; Khuri ve Cornell, 1996). Elde edilen modellerin tümünde varyasyonun büyük bir kısmı ($R^2 > 0.89$) modeller tarafından açıklanabilmektedir (Çizelge 4.65).

Çizelge 4.65. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler

	Enkapsülasyon Etkinliği (%)	ABTS (mg troloks/ g kuru ağırlık)	AOA (%)
R^2	0,9489	0,9528	0,8819
R^2_{adj}	0,9319	0,9371	0,8425
C,V, %	0,34	1,29	6,84
PRESS	7,09	688,50	21,22
Yeterli Tahminleme	34,105	31,469	20,795

Ancak modele yeni terimlerin eklenmesi, bu terimler istatistiksel olarak önemsiz olsa da R^2 'yi her zaman arttırmaktadır. Bu nedenle düzeltilmiş regresyon katsayısı R^2_{adj} değerlerinin modelin uygunluğunun değerlendirilmesinde kullanılması önerilmektedir (Myers ve Montgomery, 1995). Tüm modeller için düzeltilmiş regresyon katsayısı R^2_{adj} değeri; enkapsülasyon etkinliği için 0,8256, antioksidan aktivite değeri (ABTS) için 0,7748 ve in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı için 0,7852 olarak hesaplanmış ve kabul edilebilir sınırlar içerisinde çıkmıştır. Varyasyon katsayısı deneysel verilerdeki kalıntı varyasyonun ortalamaya bağlı bir

ölçüsüdür. Büyük varyasyon katsayısı değerleri, verilerin ortalamadan çok fazla saptıklarını, küçük varyasyon katsayısı değerleri ise verilerin hemen hemen ortalamayla aynı değere sahip olduğunu göstermektedir (Lazić, 2004). Tüm modeller için varyasyon katsayısı (C.V.) değeri; enkapsülasyon etkinliği için %0.40, antioksidan aktivite değeri (ABTS) için %3,62 ve in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı için %8,32 olarak hesaplanmıştır.

Myers and Montgomery (1995) yeterli tahminleme (adequate precision) ve PRESS istatistiklerinin daha sonra yapılacak gözlemlerin tahminlenmesi için kullanılabileceğini ve yeterli tahminleme (adequate precision) değerinin 4'ten büyük olması gerektiğini belirtmişlerdir. Tüm modeller için yeterli tahminleme (adequate precision) değeri 4'ten büyük bulunmuştur (Çizelge 4.65).

Propolisin dondurarak kurutucu ile enkapsülasyonu işleminde; toz partiküllerin enkapsülasyon etkinliği, antioksidan miktarının maksimum olması ile in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının açılımının minimum olmasını sağlayan koşullar optimum noktanın belirlenmesinde hedef olarak seçilmiştir. D-optimal dizayn karışım deneme planına göre yapılan diğer enkapsüle propolis tozu analizleri optimizasyon çalışmasına ve modele dahil edilmemiştir. Proje önerisinde "Design Expert paket programı ile propolisin enkapsülasyon etkinliği maksimum, in vitro analizlerde bağırsak ortamında fenolik bileşiklerin salınımı maksimum, ağız ve mide ortamında fenolik bileşiklerin salınımı ise minimum olması hedeflenerek bağımsız işlem değişkenlerinin optimizasyonu gerçekleştirilecektir." şeklinde ifade edilmişti. Fakat, in vitro model gastrointestinal sistem içinde mide ve bağırsak ortamında propolis tozlarının açılımlarının oldukça düşük düzeyde olması nedeni ile hedef kriterler arasından çıkarılmıştır. ABTS yöntemi ile propolis tozlarının antioksidan miktarının belirlenerek hedef kriterler içerisine alınmasının nedeni ise; üretimler sonucunda elde edilen ürünün kimyasal kalitesini etkin bir şekilde belirlemektir.

Dondurarak kurutma yöntemi ile propolis mikropartiküllerinin enkapsülasyon çalışmasında, karışım değişkeni olarak WPI oranı %50-100 ve MD oranı %0-50 olarak seçilirken, proses değişkeni olarak da homojenizasyon hızı 10000-15000 rpm ve ürün kalınlığı (0,25-0,75 cm) seçilmiştir. Desirability fonksiyonu yaklaşımı uygulandığında optimum nokta için birbirine yakın 5 çözüm bulunmuştur. Bu çözümler Çizelge 4.66'da verilmiştir. Optimum nokta olarak, Design Expert programı yardımıyla belirlenen bu

çözümlerden, birinci çözüm seçilmiştir. Bu noktada, MD oranı %46,27, WPI oranı %53,73, homojenizasyon hızı 11023,5 rpm ve ürün kalınlığı 0,5999 cm olarak tespit edilmiştir.

Optimum noktada propolisin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyonunda enkapsülasyon etkinliği %97,35, antioksidan aktivite değeri (ABTS) 64,13 mM/g kuru ağırlık, *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılımı %10,11 olarak hesaplanmıştır.

Optimum nokta sonuçlarının doğrulanması; MD oranı %46,27, WPI oranı %53,73, homojenizasyon hızı 11023,5 rpm ve ürün kalınlığı 0.5999 cm olarak belirlenen matematiksel optimum noktada gerçekleştirilmiştir. Optimum noktada yapılan 5 doğrulama denemesinin sonuçları, sonuçların ortalaması ve modelden tahmin edilen değerler Çizelge 4.66'da görülmektedir.

Her bir yanıt için, optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek t-testi uygulanarak belirlenmiştir. Tek örnek T-testi SPSS, 2006 (15.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için tek örnek t-testi sonuçları Çizelge 4.68'de görülmektedir.

Doğrulama denemeleri sonucunda elde edilen analiz sonuçlarına göre, hedef kriter olarak belirlenen tüm yanıtların analiz sonuçları ile modelden tahminlenen değerleri birbirlerine oldukça yakın olup, istatistiksel olarak da aralarındaki fark önemsizdir ($p>0,05$).

Çizelge 4.66. Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar

Çözüm Sayısı	MD (%)	WPI (%)	Homoje nizasyon Hızı (rpm)	Kalınlık (cm)	Enkapsü lasyon Etkinliği (%)	ABTS (mg troloks/ g kuru ağırlık)	AOA (%)	Desirability
1	46,27	63,98	11023,50	0,5999	97,35	64,13	10,11	1,000
2	50,00	50,00	12400,54	0,4878	97,58	66,51	8,91	1,000
3	46,71	53,29	12483,50	0,4953	97,59	64,61	9,38	1,000
4	50,00	50,00	12051,42	0,5659	97,50	66,08	9,37	1,000
5	50,00	50,00	10576,85	0,4781	97,64	68,67	8,85	1,000

Çizelge 4.67. Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları

Deneme No	Enkapsülasyon Etkinliği (%)	ABTS	AOA (%)
		(mg troloks/ g kuru ağırlık)	
1	98,53	65,99	10,82
2	98,25	63,06	10,07
3	98,50	63,45	10,29
4	98,63	65,55	10,64
5	98,38	65,66	10,57
Ortalama	98,46	64,75	10,48

Çizelge 4.68. Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması

Yanıtlar	Tahminlenen değer	Deneysel değer ^a	SH ^b	Fark	% Hata ^c	P-değeri
Enkapsülasyon Etkinliği (%)	97,35	98,46±0,14	0,065	-0,002	1,13	0,977
ABTS (mg troloks/ g kuru ağırlık)	64,13	64,75±1,374	0,614	0,612	0,97	0,376
AOA (%)	10,11	10,48±0,30	0,133	0,368	3,53	0,050

a Deneysel sonuçlar standart sapma ile birlikte verilmiştir

b Ortalama standart hata

c % Hata = $(|y_{den} - y_{tah}| / y_{den}) * 100$

4.5. Püskürtmeli Soğutma Yöntemi ile Enkapsülasyon İşlem Değişkenlerinin Propolis Tozu Üzerine Etkisi

Propolisin püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyonuna özgü D-optimal dizayn karışım deneme planı için değişkenler ve seviyeleri Çizelge 3.4'te görülmektedir. D-Optimal deneme desenine bağlı olarak propolisin püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyonu işlemi için 33 deneme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen emülsiyonlar %4 propolis, %1,25 protein, %5 su, %0,06 stabilizatör ve %89,7 palm yağı karışımından oluşmuştur. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi için emülsiyonlar whey protein ve stabilizatör olarak PGPR kullanılarak hazırlanmıştır. Propolisin enkapsülasyonu aşamasında, emülsiyon hazırlama işleminde uygulanan homojenizasyon hızı (10000-15000 dev/dak), havanın giriş sıcaklığı (10-20°C) proses değişkenleri olarak seçilirken, kaplama

materyalleri olarak farklı erime noktalarına sahip palm yağı I (%50-100) ve palm yağı II (%0-50) karışım oranları bağımsız karışım değişkenleri olarak seçilmiştir.

Farklı kaplama materyali karışım oranları ve farklı proses koşullarında gerçekleştirilen püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozlarının fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.5.1. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içeriği ve su aktivitesi değerleri üzerine etkisi

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin nem içerikleri ve su aktivitesi değerleri Çizelge 4.69'de verilmiştir. 33 farklı koşulda üretilen enkapsüle propolis tozlarının nem içerikleri %5,07 ile %5,13 arasında, su aktivitesi değerleri ise 0,55 ile 0,86 arasında değişmektedir. Karışım değişkenleri olarak seçilen palm yağı I ve palm yağı II oranlarındaki değişim enkapsüle propolis tozlarının nem içeriğinin ve su aktivitesini istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilemektedir ($p<0,05$) (Çizelge 4.70). Palm yağı I oranındaki artış ile Palm yağı I: Palm Yağı II oranı 3:1 oranına ulaşana kadar nem ve a_w değerlerinde düşüş gözlenmiş, palm yağı I oranındaki artış devam ettikçe nem ve a_w değerlerinde tekrar bir artış gözlenmiştir. Palm yağı I: Palm Yağı II oranı 3:1 olduğunda propolis tozlarının nem içeriği ve su aktivitesi değerleri minimum değer göstermiştir (Şekil 4.22). Proses değişkenlerinden homojenizasyon hızının ve hava giriş sıcaklığının propolis tozlarının nem içerikleri ve su aktiviteleri üzerine tek başına bir etkisi bulunmazken, diğer faktörlerle birlikte değerlendirildiğinde etkisinin olduğu görülmektedir. Hava giriş sıcaklığının artışıyla nem içeriğinde ve su aktivitesi değerlerinde azalma görülmüştür. Homojenizasyon hızının belli bir noktaya (12500 rpm) yükselmesi ile nem içeriği ve su aktivitesinin düştüğü, bu noktadan sonra yükseldiği bulunmuştur.

4.5.2. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının fiziksel özellikleri

Çizelge 4.69'da püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin erime sıcaklıkları (T_E) verilmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının erime sıcaklıkları 49,08 °C ile 54,77°C arasında değişmektedir. Elde edilen enkapsüle propolis

örneklerinin erime sıcaklıkları, karışımda yer alan palm yağı I ve palm yağı II oranlarındaki değişim ile istatistiksel olarak önemli düzeyde değişmektedir ($p<0,05$) (Çizelge 4.70). Palm yağı I olarak proje metninde kodlanan hidrojenize palm yağının erime sıcaklığı 62-66°C arasında değişim gösterirken, Palm yağı II olarak proje metninde kodlanan hidrojenize olmayan palm yağının erime sıcaklığı 42-46°C aralığında değişim göstermektedir. Palm yağlarının farklı oranlarda karıştırılması ile palm yağı karışımının erime noktası farklılık göstermiştir. Palm yağı I olarak kodlanan yüksek erime sıcaklığına sahip palm yağının oranının artması ile birlikte enkapsüle propolis tozlarının camsı geçiş sıcaklığı artmıştır. En yüksek camsı geçiş sıcaklığı palm yağı I karışım değişkeninin %100 olduğu zaman gözlemlenmiştir. Proses değişkenlerinden homojenizasyon hızının ve hava giriş sıcaklığının ise püskürtmeli soğutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının erime noktası üzerinde etkisi yoktur. Sonuç olarak karışım değişkenlerinin elde edilen ürünlerin erime noktası T_E üzerinde proses değişkenlerinden daha etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.69. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (a_w), erime noktası (T_E), partikül yoğunluğu (ρ_p), partikül boyutu ($D_{3,4}$), homojenlik ve span değerleri

No	Nem (%)	a_w	$T_E(^{\circ}C)$	ρ_p (g/ml)	$D_{3,4}$ (μm)	Homojenlik	Span Değeri
1	5,09±0,10	0,716±0,004	54,770±0,184	0,323±0,027	220,44±4,68	0,55±0,02	1,76±0,07
2	5,07±0,11	0,550±0,005	54,455±0,290	0,316±0,018	281,31±1,23	0,56±0,02	1,81±0,04
3	5,10±0,13	0,765±0,006	54,215±0,460	0,350±0,035	579,52±21,44	0,51±0,01	1,66±0,02
4	5,09±0,07	0,736±0,003	52,340±0,212	0,291±0,002	230,53±11,18	0,71±0,10	2,33±0,40
5	5,11±0,10	0,840±0,004	50,180±0,015	0,317±0,023	514,04±25,74	0,51±0,03	1,70±0,14
6	5,11±0,13	0,827±0,006	51,780±0,015	0,320±0,053	725,52±10,16	0,35±0,00	1,12±0,01
7	5,10±0,11	0,760±0,005	49,970±0,283	0,308±0,003	554,18±31,14	0,54±0,03	1,74±0,12
8	5,09±0,02	0,683±0,000	51,345±0,262	0,328±0,035	395,36±25,34	0,72±0,03	2,55±0,18
9	5,11±0,04	0,861±0,002	51,025±0,799	0,329±0,041	431,25±7,27	0,65±0,02	2,14±0,11
10	5,10±0,09	0,800±0,004	50,150±0,509	0,358±0,008	651,96±6,30	0,39±0,01	1,25±0,02
11	5,10±0,04	0,765±0,002	51,915±0,332	0,339±0,094	399,76±15,93	0,64±0,05	2,15±0,23
12	5,10±0,08	0,750±0,003	51,845±0,417	0,319±0,033	399,23±4,89	0,65±0,02	2,26±0,17
13	5,08±0,02	0,663±0,000	49,080±0,382	0,368±0,068	587,47±2,30	0,51±0,02	1,63±0,04
14	5,09±0,08	0,699±0,003	52,210±0,424	0,306±0,004	405,68±16,12	0,77±0,06	2,46±0,03
15	5,11±0,02	0,844±0,000	54,450±0,198	0,316±0,031	324,35±9,15	0,71±0,06	2,35±0,23
16	5,10±0,11	0,777±0,005	51,710±0,750	0,296±0,009	391,73±9,31	0,93±0,00	3,09±0,05
17	5,09±0,03	0,741±0,001	53,750±0,651	0,344±0,021	326,59±24,19	0,99±0,01	3,44±0,11
18	5,13±0,69	0,757±0,034	50,270±0,226	0,296±0,014	437,53±24,56	0,54±0,02	1,78±0,10
19	5,10±0,07	0,816±0,003	53,170±0,948	0,300±0,009	295,95±0,18	0,87±0,09	2,80±0,32
20	5,10±0,10	0,734±0,004	53,245±0,025	0,326±0,039	256,85±22,91	0,82±0,12	2,72±0,47
21	5,09±0,06	0,715±0,002	53,030±0,220	0,300±0,017	302,92±22,64	0,81±0,07	2,69±0,22
22	5,10±0,18	0,747±0,009	50,135±0,325	0,305±0,036	496,70±10,41	0,55±0,06	1,82±0,16
23	5,09±0,14	0,644±0,007	50,820±0,320	0,328±0,023	512,90±13,21	0,53±0,02	1,74±0,05
24	5,08±0,03	0,617±0,001	50,750±0,270	0,316±0,001	338,42±9,44	0,77±0,01	2,56±0,07
25	5,08±0,05	0,631±0,002	52,035±0,185	0,307±0,027	332,74±6,51	0,76±0,01	2,38±0,10
26	5,09±0,17	0,642±0,008	51,690±0,150	0,327±0,036	338,63±3,63	0,72±0,03	2,45±0,01
27	5,08±0,04	0,645±0,002	51,855±0,005	0,327±0,032	340,41±5,85	0,72±0,03	2,30±0,01
28	5,08±0,01	0,623±0,000	52,565±0,015	0,326±0,023	333,17±0,43	0,74±0,05	2,48±0,36
29	5,07±0,02	0,550±0,000	52,890±0,380	0,327±0,030	329,28±20,99	0,91±0,05	3,08±0,18
30	5,09±0,05	0,706±0,002	52,930±0,330	0,326±0,048	334,52±39,4	1,13±0,02	3,97±0,09
31	5,09±0,08	0,703±0,004	53,575±0,945	0,312±0,043	273,15±21,89	0,92±0,03	3,10±0,03
32	5,11±0,03	0,849±0,001	53,585±0,345	0,319±0,011	377,74±0,60	0,64±0,10	2,37±0,03
33	5,09±0,03	0,731±0,001	49,985±0,185	0,334±0,002	444,77±19,68	0,56±0,01	1,84±0,03

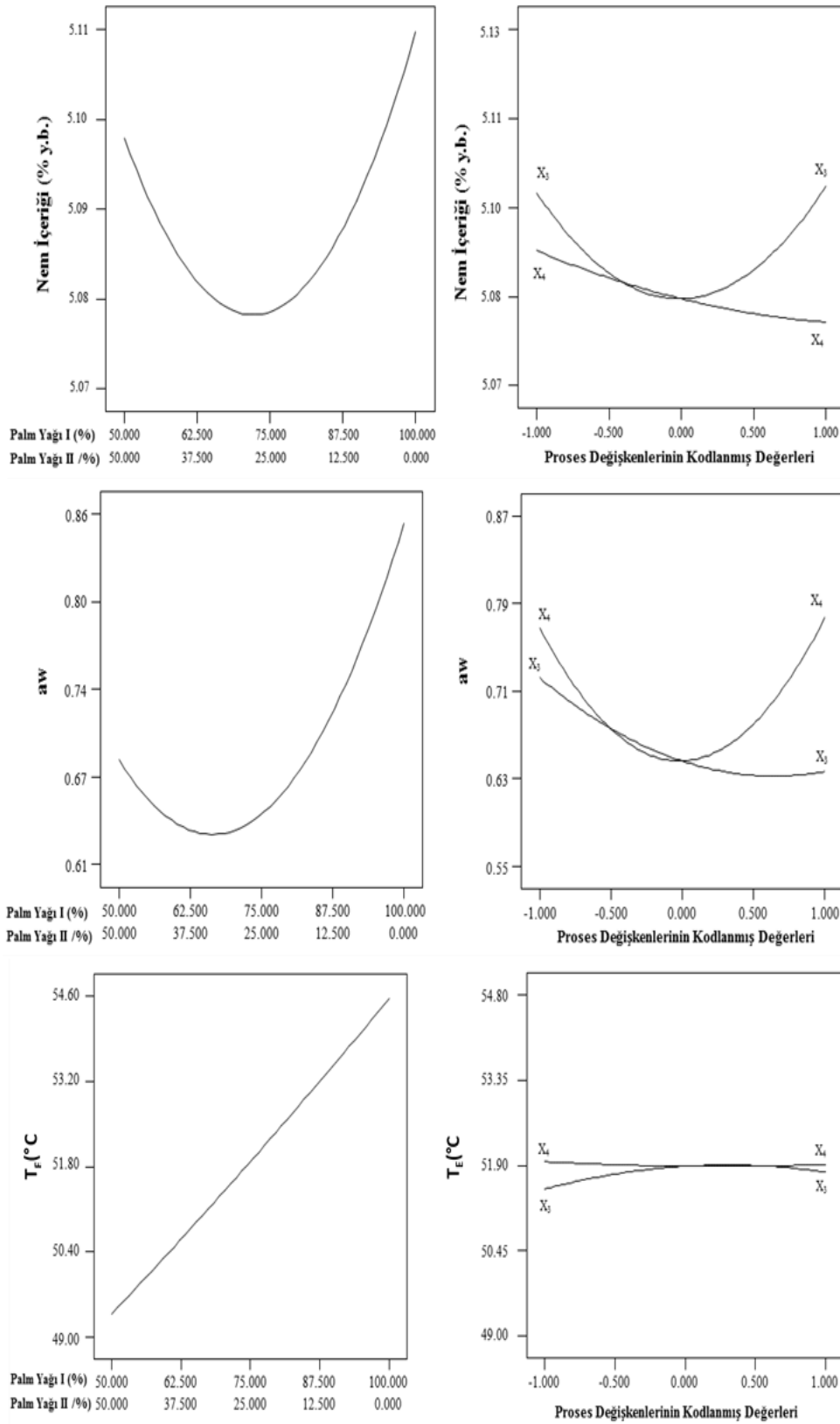
Çizelge 4.70. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (a_w) ve erime noktası (T_E) ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Nem (%)			a_w		T_E	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	3,806x10 ⁻³	0,0127*	0,20	< 0,0001*	67,76	<0,0001*
Linear Mixture	1	1,829x10 ⁻⁴	0,1224	1,033 x10 ⁻³	0,2998	61,26	<0,0001*
X₁ X₂	1	6,577x10 ⁻⁴	0,0073*	0,026	< 0,0001*	0,012	0,8565
X₁ X₃	1	5,496x10 ⁻⁴	0,0125*	0,031	< 0,0001*	1,29	0,0792
X₂ X₃	1	5,546x10 ⁻⁴	0,0122*	0,037	< 0,0001*	0,76	0,1692
X₂ X₄	1	1,472x10 ⁻⁵	0,6491	6,533 x10 ⁻³	0,0164*	0,61	0,2160
X₂ X₃	1	2,968x10 ⁻⁴	0,0545	0,012	0,0026*	0,73	0,1763
X₁ X₂ X₃	1	1,070x10 ⁻⁴	0,2297	0,010	0,0044*	8,915x10 ⁻⁶	0,9961
X₁ X₂ X₄	1	7,506x10 ⁻⁶	0,7448	5,097 x10 ⁻⁴	0,4623	0,11	0,5896
X₁ X₃ X₄	1	4,410x10 ⁻⁵	0,4340	2,701 x10 ⁻³	0,1030	0,29	0,3841
X₂ X₃ X₄	1	2,514x10 ⁻⁶	0,8504	6,904 x10 ⁻⁶	0,9312	0,64	0,2030
X₁ X₃²	1	2,831x10 ⁻⁴	0,0597	0,018	0,0004*	0,66	0,1981
X₁ X₄	1	2,378x10 ⁻⁵	0,5638	4,859 x10 ⁻⁴	0,4728	0,015	0,8437
X₂ X₃²	1	4,665x10 ⁻⁴	0,0195*	0,014	0,0014*	0,047	0,7252
X₂ X₄²	1	1,962x10 ⁻⁴	0,1107	2,981 x10 ⁻⁶	0,9548	1,14	0,0973
X₁ X₂ X₃ X₄	1	7,097x10 ⁻⁶	0,7515	1,789 x10 ⁻⁵	0,8895	0,037	0,7539
X₁ X₂ X₃²	1	2,847x10 ⁻⁴	0,0591	0,018	0,0004*	0,16	0,5188
X₁ X₂ X₄²	1	2,171x10 ⁻⁵	0,5811	3,455 x10 ⁻⁴	0,5439	0,41	0,3053
Kalıntı	15	1,024x10 ⁻³		0,013		5,46	
Lack of Fit	5	7,782x10 ⁻⁴	0,0067*	2,660 x10 ⁻³	0,7745	1,22	0,7166
Saf Hata	10	2,455x10 ⁻⁴		0,011		4,24	
Toplam	32	4,830x10 ⁻³		0,21		73,22	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.71. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül boyutu (D_{4,3}), homojenlik ve span değerleri ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	SD	D _{4,3} (μm)		Homojenlik		Span Değeri	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	3,844x10 ⁶	0,0061*	0,563	0,3759	6,831	0,4416
Linear mixture	1	182025,8	0,0001*	0,273	0,0070	3,440	0,0082
X₁ X₂	1	11765,66	0,1786	0,029	0,3210	0,320	0,3671
X₁ X₃	1	8595,24	0,2464	0,040	0,2477	0,436	0,2951
X₂ X₃	1	17419,55	0,1065	0,001	0,8417	0,064	0,6816
X₂ X₄	1	6584,465	0,3078	0,018	0,4251	0,273	0,4037
X₂ X₃	1	3109,457	0,4793	0,003	0,7129	0,077	0,6542
X₁ X₂ X₃	1	3417,925	0,4587	0,009	0,5649	0,112	0,5899
X₁ X₂ X₄	1	3433,925	0,4576	0,007	0,6251	0,164	0,5154
X₁ X₃ X₄	1	32411,85	0,0334	0,059	0,1659	0,627	0,2131
X₂ X₃ X₄	1	10136,83	0,2099	0,012	0,5151	0,250	0,4241
X₁ X₃²	1	899,005	0,7019	0,008	0,5849	0,176	0,5013
X₁ X₄	1	0,003293	0,9994	0,031	0,3042	0,454	0,2857
X₂ X₃²	1	2625,247	0,5151	0,000	0,8573	0,021	0,8129
X₂ X₄²	1	606,3068	0,7531	0,0033	0,7386	0,064	0,6833
X₁ X₂ X₃ X₄	1	12620,72	0,1645	0,009	0,5764	0,124	0,5714
X₁ X₂ X₃²	1	1417,678	0,6313	0,013	0,5004	0,189	0,4862
X₁ X₂ X₄²	1	6216,74	0,3212	8,770x10 ⁻⁵	0,9562	9,780x10 ⁻⁵	0,9873
Kalıntı	15	88610,57		0,420		5,563	
Lack of Fit	5	34825,67	0,3394	0,177	0,2862	2,048	0,3897
Saf Hata	10	53784,9		0,243		3,514	
Toplam	32	4,730x10 ⁶		0,984		12,395	



Şekil 4.22. Püskürtmeli soğutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw) ve erime noktası (TE) pertürbasyon grafikleri

Enkapsüle edilen propolis örneklerinin partikül yoğunlukları incelendiğinde değerlerin Çizelge 4.72’de görüldüğü gibi 0,291 g/ml ile 0,368 g/ml arasında değiştiği ve elde edilen enkapsüle propolis örneklerin tümünün yoğunluğunun suyun yoğunluğundan daha düşük olduğu görülmektedir. Şekil 4.23’te verilen pertürbasyon grafikleri incelendiğinde palm yağı I oranındaki artış ile partikül yoğunluğu değerleri azalmaktadır. En düşük partikül yoğunluğu kaplama materyali olarak sadece palm yağı I kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozlarında görülmüştür. Proses değişkenleri olan homojenizasyon hızının partikül yoğunluğu üzerinde tek başına etkisi yoktur (Çizelge 4.73). Diğer bir proses değişkeni olana hava giriş sıcaklığı ise diğer faktörlerle birlikte değerlendirildiğinde partikül yoğunluğunu bir miktar etkilediği görülmektedir. Hava giriş sıcaklığının artması ile partikül yoğunluğu ilk olarak azalmış daha sonra artış göstermiştir.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ve akabilirlik değerleri Çizelge 4.72’de verilmiştir. Enkapsüle propolis örneklerinin yığın yoğunluğu değerleri 0,263 g/ml ile 0,408 g/ml arasında değişmektedir ve bu değerler oldukça düşüktür. Karışım değişkenleri dikkate alındığında palm yağı I:palm yağı II oranı %62,5:37,5 oranına ulaşana kadar yığın yoğunluğu değerleri azalmakta, bu noktadan sonra ise palm yağı I oranının artışı ile örneklerin yığın yoğunluklarının artışı gözlemlenmiştir. Proses değişkenlerinden olan homojenizasyon hızı ve hava giriş sıcaklığı arttıkça yığın yoğunluğu artmaktadır (Şekil 4.23). Homojenizasyon hızının ve hava giriş sıcaklığının maksimum olduğu noktada yığın yoğunluğu en yüksektir.

Elde edilen enkapsüle ürünlerin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları, 0,411 g/ml ile 0,557 g/ml arasında değişmektedir. Enkapsüle propolis örneklerinin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları, yığın yoğunlukları ile benzer bir sonuç vermektedir. Ancak proses değişkenlerinden homojenizasyon hızının tek başına örneklerin sıkıştırılmış yığın yoğunluğuna etkisi yoktur. Hava giriş sıcaklığının artması ile örneklerin sıkıştırılmış yığın yoğunluğu artmış ancak hava giriş sıcaklığının daha da artması ile azalma göstermiştir

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin akabilirlik değerleri alm yağı I: Palm Yağı II oranı 3:1 oranına ulaşana kadar artmakta bu noktadan sonra palm yağı I oranının artması birlikte akabilirlik değerleri düşmektedir. Homojenizasyon hızının artması ile örneklerin akabilirliğinin azaldığı, diğer bir proses değişkeninin ise homojenizasyon hızı kadar örneklerin akabilirliğine etki etmediği gözlemlenmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının yığın, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ve

akabilirlik değerleri izelge 4.73'te görüldüğü gibi istatiksels olarak önemli düzeyde değişmektedir ($p<0,05$).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin ürün verimi %76,40 ile %87,40 arasında değişim göstermiştir. En yüksek ürün verimi palm yağı I oranının %100 olduğu örneklerde grlmştir. Çizelge 4.72'de görüldüğü gibi enkapsüle propolis örneklerinin ürün verimliliği karışım değişkenlerinin oranlarının değişmesinden istatiksels olarak önemli düzeyde etkilenmektedir ($p<0,05$). Proses değişkenlerinden homojenizasyon hızının artması ile örneklerin ürün verimliliğinin arttığı, ancak hava giriş sıcaklığın artmasıyla ürün verimliliğinin düştüğü gözlemlenmiştir (şekil 4.24).



Çizelge 4.72. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu (ρ_b), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρ_t), akabilirlik (CI) ve ürün verimi değerleri

No	ρ_b (g/ml)	ρ_t (g/ml)	CI	Ürün verimi (%)
1	0,324±0,015	0,477±0,001	32,10±1,13	82,27
2	0,360±0,006	0,479±0,004	24,74±0,89	84,25
3	0,372±0,000	0,479±0,004	22,37±0,93	87,20
4	0,312±0,003	0,443±0,005	29,46±0,23	87,67
5	0,319±0,026	0,467±0,012	31,79±1,59	80,02
6	0,263±0,008	0,417±0,007	36,84±3,14	82,07
7	0,276±0,028	0,411±0,010	32,90±2,29	82,15
8	0,335±0,005	0,503±0,000	33,33±0,00	79,70
9	0,328±0,003	0,442±0,004	25,81±0,00	83,51
10	0,319±0,013	0,469±0,009	31,95±0,43	76,40
11	0,328±0,004	0,484±0,001	32,26±0,00	78,71
12	0,336±0,000	0,448±0,010	25,04±1,67	80,69
13	0,327±0,004	0,472±0,012	30,69±1,61	79,26
14	0,309±0,040	0,443±0,001	30,24±2,11	80,25
15	0,408±0,002	0,557±0,003	26,74±0,01	85,77
16	0,309±0,037	0,478±0,002	35,37±0,99	78,73
17	0,372±0,044	0,490±0,012	24,14±0,43	82,72
18	0,294±0,006	0,483±0,004	39,11±0,88	80,89
19	0,356±0,014	0,534±0,000	33,31±1,17	84,43
20	0,330±0,008	0,504±0,004	34,42±1,08	82,41
21	0,339±0,008	0,496±0,007	31,64±0,61	81,37
22	0,295±0,011	0,412±0,004	28,25±0,32	80,50
23	0,320±0,011	0,469±0,008	31,76±0,50	78,36
24	0,297±0,000	0,480±0,001	38,24±0,01	80,66
25	0,291±0,008	0,457±0,020	36,35±0,97	80,82
26	0,310±0,003	0,480±0,002	35,37±0,99	79,55
27	0,314±0,005	0,475±0,011	33,87±0,52	80,32
28	0,310±0,017	0,459±0,018	32,42±2,04	80,13
29	0,341±0,017	0,473±0,011	27,96±0,57	83,90
30	0,305±0,001	0,447±0,008	31,85±1,52	87,40
31	0,291±0,052	0,456±0,000	36,22±0,92	80,37
32	0,401±0,064	0,487±0,001	17,61±0,01	86,64
33	0,315±0,000	0,429±0,010	26,64±1,32	77,12

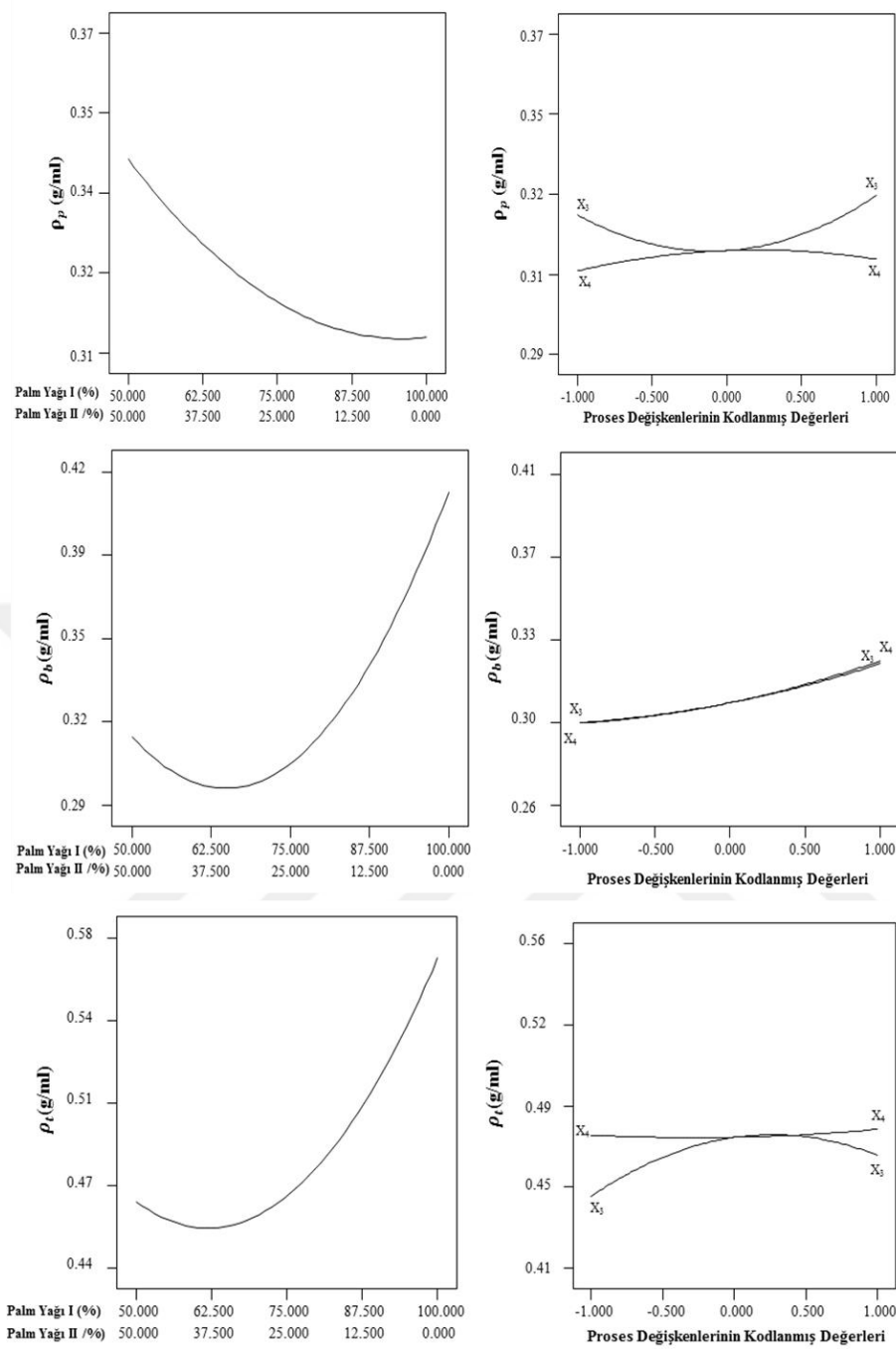
Çizelge 4.73. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin yığın yoğunluğu (ρ_b), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρ_t), akabilirlik (CI) değerleri ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	ρ_b (g/ml)			ρ_t (g/ml)			CI
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	0,030	< 0,0001*	0,025	0,0101*	593,90	0,0107*
Linear Mixture	1	7,637 x10 ⁻³	< 0,0001*	3,580 x10 ⁻³	0,0110*	85,47	0,0113*
X₁ X₂	1	5,781x10 ⁻³	< 0,0001*	4,193 x10 ⁻³	0,0067*	39,05	0,0701
X₁ X₃	1	7,933 x10 ⁻⁴	0,0567	3,250 x10 ⁻⁴	0,3958	9,76	0,3452
X₁ X₄	1	9,164 x10 ⁻⁴	0,0423*	1,364x10 ⁻⁵	0,8603	47,87	0,0475*
X₂ X₃	1	3,886 x10 ⁻⁴	0,1690	5,025x10 ⁻⁶	0,9149	15,74	0,2348
X₂ X₄	1	1,347 x10 ⁻³	0,0168*	3,327 x10 ⁻³	0,0135*	0,26	0,8765
X₁ X₂ X₃	1	1,939 x10 ⁻³	0,0056*	8,785 x10 ⁻⁵	0,6560	71,36	0,0187*
X₁ X₂ X₄	1	4,816 x10 ⁻⁴	0,1285	2,216 x10 ⁻⁵	0,8225	29,74	0,1094
X₁ X₃ X₄	1	7,325 x10 ⁻³	< 0,0001*	1,117 x10 ⁻³	0,1260	170,57	0,0010*
X₂ X₃ X₄	1	1,079 x10 ⁻³	0,0294*	3,642 x10 ⁻³	0,0104*	3,19	0,5857
X₁ X₃²	1	1,777 x10 ⁻³	0,0075*	4,734 x10 ⁻³	0,0045*	1,76	0,6851
X₁ X₄²	1	2,696 x10 ⁻⁴	0,2475	1,097 x10 ⁻⁴	0,6189	2,91	0,6026
X₂ X₃²	1	1,780 x10 ⁻⁵	0,7614	4,910 x10 ⁻⁴	0,2996	17,27	0,2144
X₂ X₄²	1	2,862 x10 ⁻⁵	0,7005	1,055 x10 ⁻³	0,1362	12,74	0,2829
X₁ X₂ X₃ X₄	1	4,076 x10 ⁻³	0,0003*	3,713 x10 ⁻³	0,0098*	24,14	0,1461
X₁ X₂ X₃²	1	7,120 x10 ⁻⁴	0,0694	9,626 x10 ⁻⁴	0,1532	1,02	0,7568
X₁ X₂ X₄²	1	1,619 x10 ⁻⁴	0,3657*	2,048 x10 ⁻⁶	0,9456	5,87	0,4613
Kalıntı	15	2,792 x10 ⁻³		6,379 x10 ⁻³		154,05	
Lack of Fit	5	1,147 x10 ⁻³	0,3057	4,164 x10 ⁻³	0,0356	71,05	0,2193
Saf Hata	10	1,645 x10 ⁻³		2,215 x10 ⁻³	747,95	83,00	
Toplam	32	0,033		0,031		747,95	

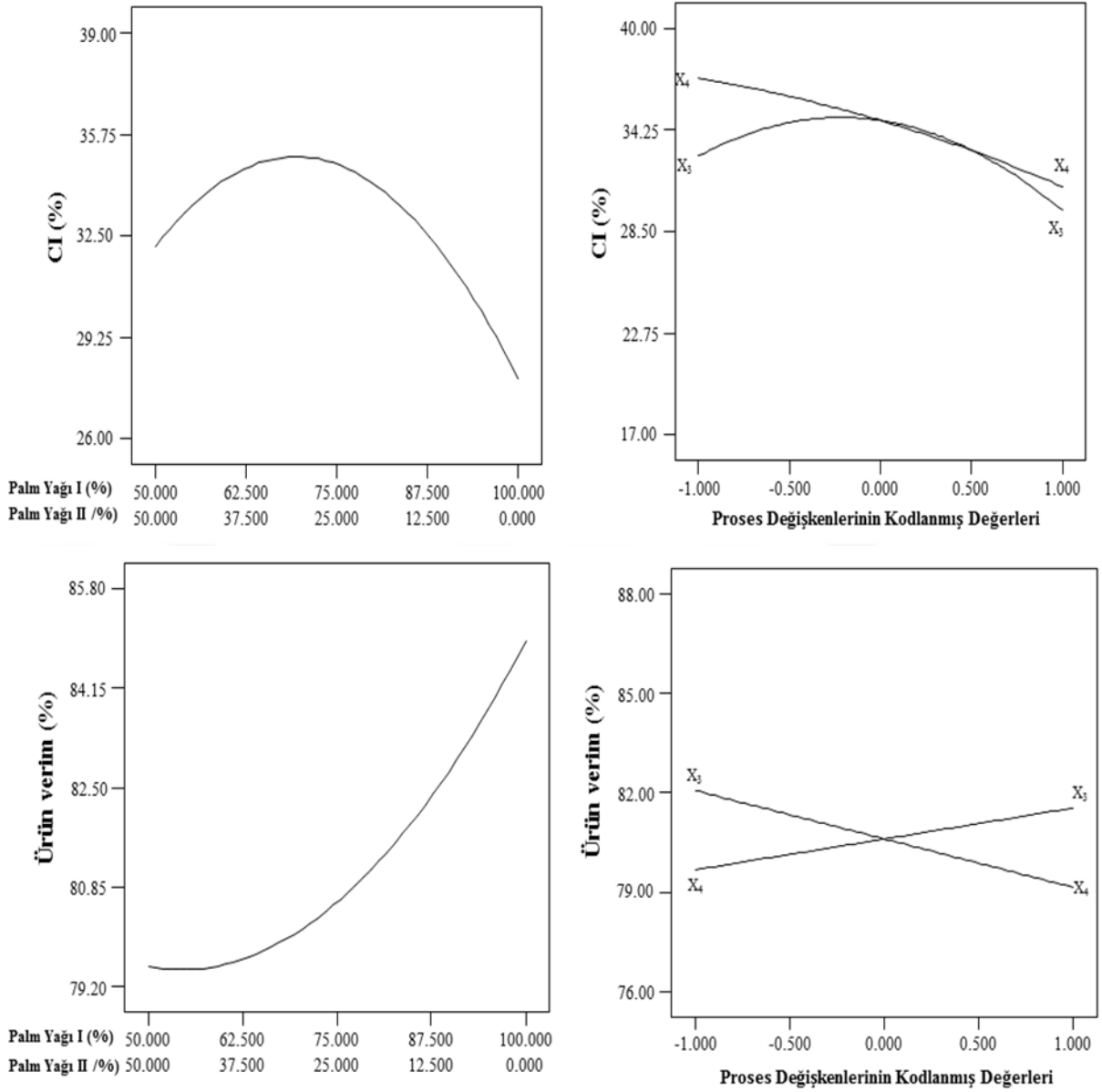
*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.74. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül yoğunluğu ve ürün verimi değerleri ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	ρ_b (g/ml)			Ürün verimi (%)	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	17	5.305x10 ⁻³	0.4810	267.60	<0.0001*
Linear Mixture	1	1.591x10 ⁻⁴	0.4797	147.11	<0.0001*
X₁ X₂	1	1.837x10 ⁻⁴	0.4483	8.36	0.0001*
X₁ X₃	1	1.687x10 ⁻⁴	0.4671	6.20	0.0005*
X₁ X₄	1	8.402x10 ⁻⁶	0.8700	41.32	<0.0001*
X₂ X₃	1	8.278x10 ⁻⁴	0.1191	8.56	<0.0001*
X₂ X₄	1	9.510x10 ⁻⁴	0.0967	11.61	<0.0001*
X₁ X₂ X₃	1	3.567x10 ⁻⁴	0.2950	0.053	0.6859
X₁ X₂ X₄	1	3.708x10 ⁻⁵	0.7313	0.39	0.2799
X₁ X₃ X₄	1	4.360x10 ⁻⁴	0.2489	2.30	0.0160*
X₂ X₃ X₄	1	2.611x10 ⁻⁵	0.7731	0.22	0.4179
X₁ X₃²	1	8.257x10 ⁻⁴	0.1195	1.46	0.0470
X₁ X₄²	1	6.861x10 ⁻⁴	0.1531	1.04	0.0871
X₂ X₃²	1	2.220x10 ⁻⁴	0.4054	0.086	0.6079
X₂ X₄²	1	2.638x10 ⁻⁴	0.3655	0.020	0.8051
X₁ X₂ X₃ X₄	1	2.731x10 ⁻⁴	0.3574	0.18	0.4650
X₁ X₂ X₃²	1	1.758x10 ⁻⁴	0.4579	0.31	0.3334
X₁ X₂ X₄²	1	6.949x10 ⁻⁴	0.1507	0.056	0.6782
Kalıntı	15	4.544x10 ⁻³		4.68	
Lack of Fit	5	2.533x10 ⁻³	0.1002	1.36	0.5600
Saf Hata	10	2.011x10 ⁻³		3.31	
Toplam	32	9.849x10 ⁻³		272.27	



Şekil 4.23. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül yoğunluğu (ρ_p), yığın yoğunluğu (ρ_b) ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρ_t) değerleri pertürbasyon grafikleri



Şekil 4.24. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin akabilirlik (CI) ve ürün verimi değerleri pertürbasyon grafikleri

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen toz örneklerin L* değerleri 84,12 ile 94,36 arasında, a* değerleri ise -0,64 ile 0,63 arasında, b* değerleri 9,87 ile 17,60 arasında, C* değerleri 9,87 ile 24,06 arasında, Hue° değerleri ise 88,01 ile 92,83 arasında değişiklik göstermektedir. Enkapsüle propolis örneklerine ait L*, a*, b*, C*, Hue° renk değerleri Çizelge 4.75'te verilmiştir ve Çizelge 4.76'da bu değerlerin ANOVA analiz sonuçları görülmektedir.

Karışım değişkenleri incelendiğinde palm yağı I oranının artmasıyla L* değerinin arttığı görülmektedir. Proses değişkenlerinin örneklerin L* değerine etkisi incelendiğinde homojenizasyon hızı ve hava giriş sıcaklığının artması ile L* değerinin arttığı bulgulanmıştır

(Şekil 4.25). a^* değerleri incelendiğinde palm yağı I:palm yağı II oranı 3:1 olduğunda en düşük a^* değeri görülmüştür. Homojenizasyon hızı ve hava giriş sıcaklığının artması ile a^* değeri azalmıştır. b^* ve C^* değerleri, palm yağı I:palm yağı II oranı 3:1 oranına ulaşana kadar azalmakta, bu noktadan sonra ise palm yağı I oranının artışı ile örneklerin b^* ve C^* değerleri artışı gözlemlenmiştir. Proses değişkenlerinin ise örneklerin b^* ve C^* değerleri üzerinde çok etkili olmadığı, karışım değişkenlerinin oranlarının etkisinin daha önemli olduğu görülmektedir. Hue° değerleri incelendiğinde de en etkili olan değişkenin karışım değişkeni oranlarının olduğu görülmüştür (Şekil 4.26). Palm yağı I: palm yağı II oranı 3:1 olduğunda Hue° değerinin en yüksek olduğu, homojenizasyon hızı ve hava giriş sıcaklığının artması ile bu değer arttığı görülmektedir.

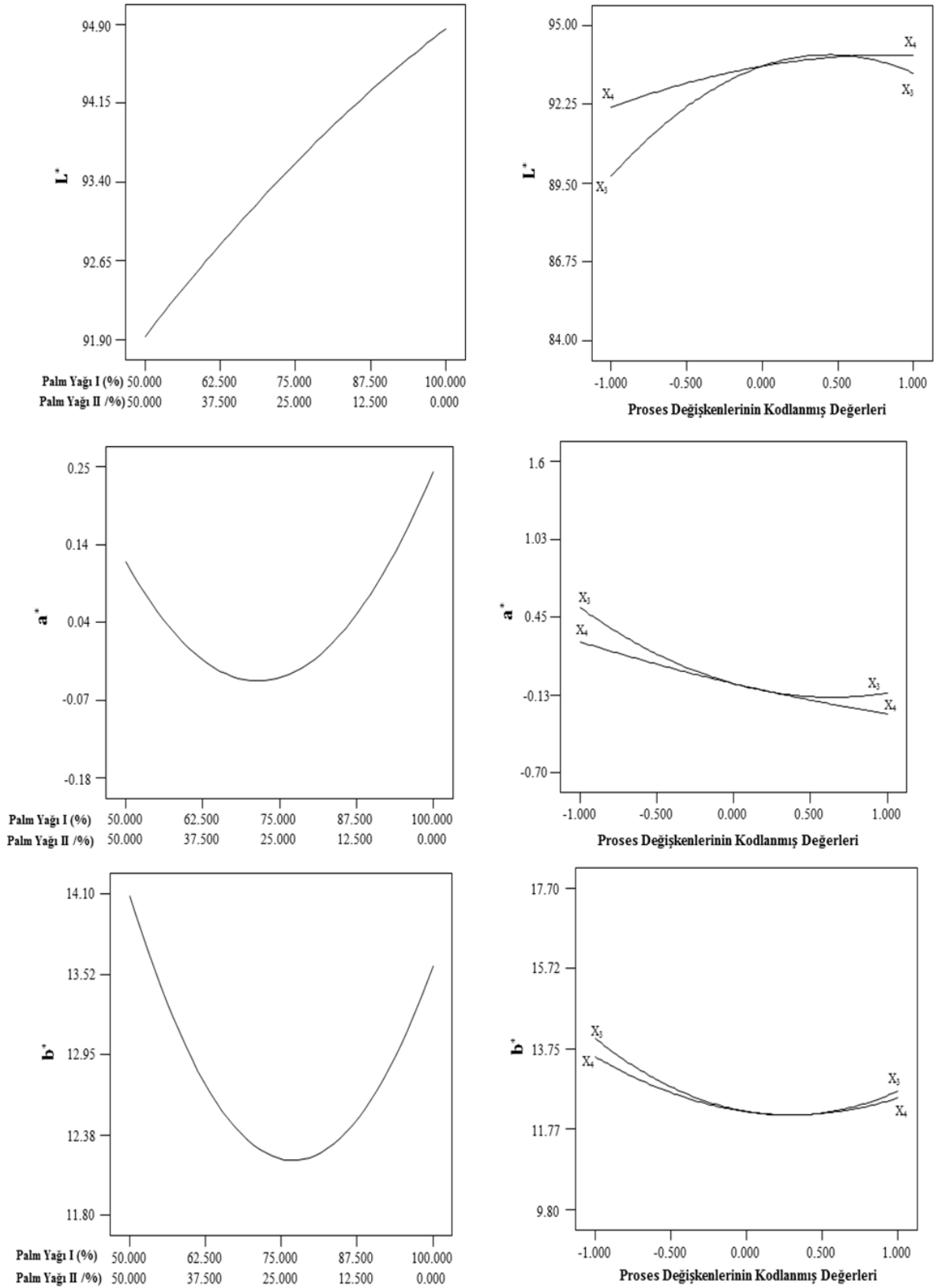
Çizelge 4.75. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L^* , a^* , b^* , C^* ve Hue° renk değerleri

No	L^*	a^*	b^*	C^*	Hue°
1	93,37±0,06	0,31±0,01	13,17±0,01	13,18±0,02	88,01±1,24
2	91,62±0,45	-0,64±0,16	12,89±0,08	12,91±0,09	92,83±0,67
3	88,75±0,03	0,54±0,01	14,62±0,02	14,63±0,02	87,87±0,08
4	94,36±0,03	0,24±0,01	10,04±0,04	10,04±0,04	88,66±0,13
5	90,48±0,10	0,37±0,05	14,69±0,06	14,69±0,06	88,56±0,18
6	85,63±0,31	1,55±0,03	15,81±0,11	15,89±0,11	84,41±0,15
7	93,05±0,14	-0,13±0,06	11,49±0,10	11,49±0,10	90,61±0,29
8	93,54±0,04	-0,42±0,03	10,71±0,07	10,72±0,06	92,23±0,20
9	91,18±0,02	-0,31±0,03	13,93±0,01	13,93±0,01	91,28±0,14
10	84,12±0,05	1,46±0	17,60±0,03	17,66±0,03	85,34±0,11
11	92,44±0,07	-0,31±0,05	14,03±0,07	14,03±0,07	91,27±0,22
12	93,06±0,06	0,01±0	12,93±0,02	12,93±0,02	89,95±0,01
13	93,25±0,01	-0,18±0,01	13,05±0,07	13,05±0,07	90,78±0,05
14	94,62±0,05	-0,14±0,04	12,19±0,02	12,20±0,03	90,54±0,35
15	93,99±0,03	0,22±0,02	13,52±0,07	13,52±0,07	89,09±0,09
16	94,27±0,02	0,05±0,01	13,16±0,02	13,16±0,02	89,78±0,05
17	93,38±0,04	0,46±0,01	14,17±0,02	14,17±0,02	88,13±0,04
18	90,54±0,06	0,23±0,02	15,21±0,04	15,21±0,04	89,13±0,09
19	93,04±0,05	0,26±0,02	13,59±0,04	13,59±0,04	88,90±0,09
20	93,57±0,04	0,23±0,02	13,34±0,01	13,34±0,01	89,04±0,07
21	93,98±0,08	0,07±0,01	12,74±0,02	12,74±0,02	89,70±0,06
22	91,54±0,31	0,63±0,01	11,59±0,03	11,59±0,03	92,50±0,61
23	92,71±0,09	-0,11±0,01	12,75±0,04	24,06±0,04	82,28±0,05
24	93,30±0,04	0,01±0	12,33±0,09	12,33±0,09	89,96±0,08
25	93,15±0,06	-0,08±0,03	11,97±0,07	11,97±0,07	90,32±0,23
26	93,60±0,12	-0,06±0,03	11,85±0,01	11,85±0,01	90,30±0,13
27	92,74±0,31	0,12±0,01	12,55±0,01	12,55±0,01	89,47±0,06
28	92,35±0,12	-0,14±0,10	12,18±0,04	12,18±0,03	90,68±0,48
29	91,64±0,71	-0,10±0,02	12,41±0,09	12,41±0,09	90,47±0,12
30	93,68±0,11	-0,03±0,01	11,14±0,06	11,14±0,06	90,25±0,32
31	92,58±0,11	0,11±0,03	9,87±0,04	9,87±0,04	89,38±0,16
32	90,31±0,15	0,39±0,02	13,74±0,03	13,74±0,03	88,36±0,09
33	90,77±0,10	0,18±0,02	13,46±0,02	13,46±0,02	89,44±0,34

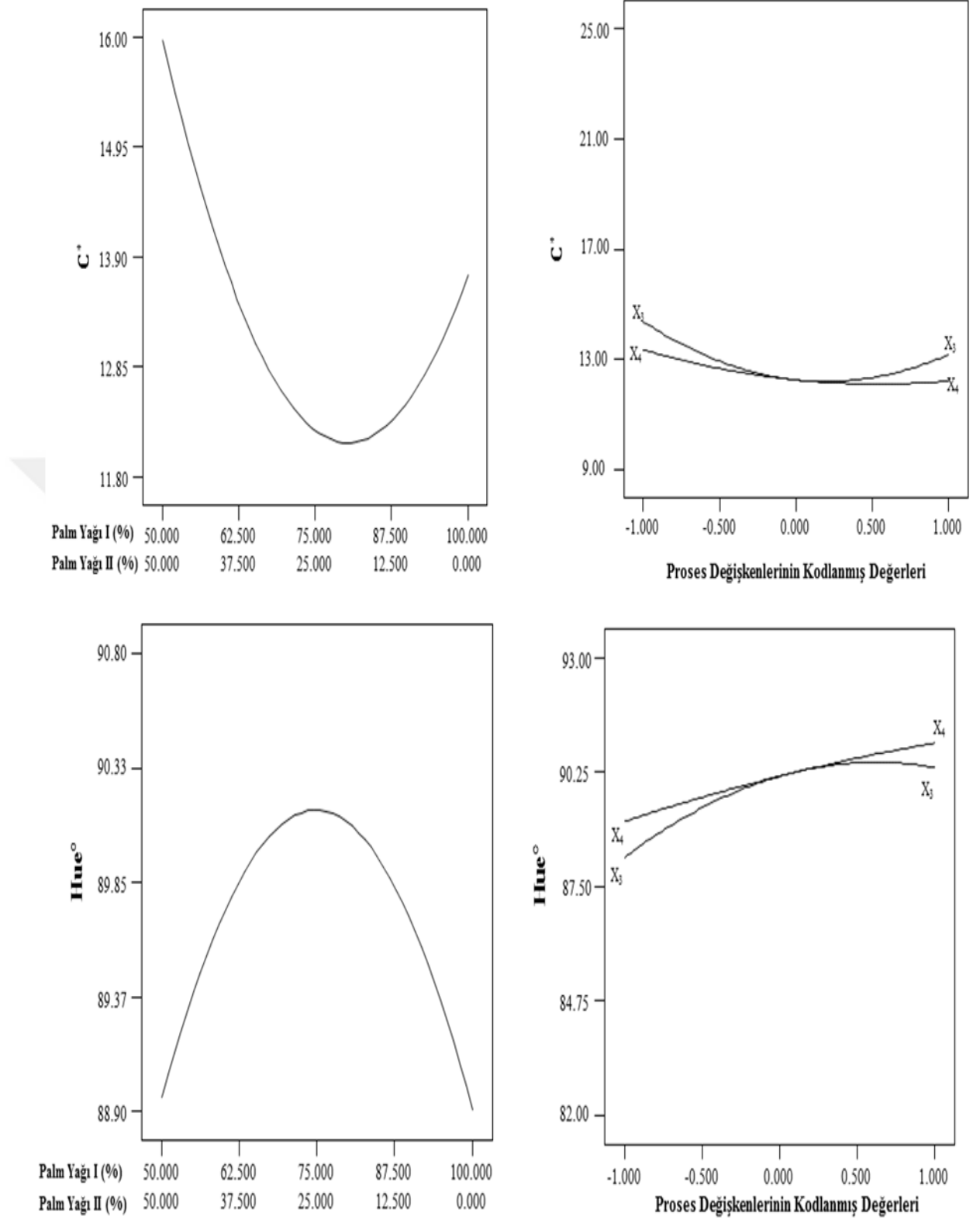
Çizelge 4.76. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*, a*, b*, C* ve Hue° renk değerleri ANOVA analiz sonuçları

Varyasyon Kaynağı	S D	L*	a*	b*	C*	Hue°					
		HKT	p-değeri	HKT	P-değeri	HKT	P-değeri	HKT	P-değeri	HKT	p-değeri
Model	1	122,47	0,0654	4,40	0,0922	60,21	0,0346*	103,12	0,5543	79,17	0,4916
	7										
Linear Mixture	1	9,50	0,1088	0,020	0,7025	2,97	0,1601	20,13	0,0980	0,33	0,7919
X ₁ X ₂	1	0,060	0,8940	0,085	0,4307	4,59	0,0863	11,59	0,2006	2,54	0,4677
X ₁ X ₃	1	3,27	0,3330	0,34	0,1248	2,55	0,1912	2,65	0,5317	7,66	0,2158
X ₁ X ₄	1	0,24	0,7885	0,23	0,2068	0,15	0,7426	0,12	0,8951	3,10	0,4234
X ₂ X ₃	1	18,24	0,0321	0,73	0,0316*	15,09	0,0046*	5,25	0,3820	5,55	0,2884
X ₂ X ₄	1	0,34	0,7515	0,058	0,5149	0,22	0,6920	23,89	0,0738	13,77	0,1035
X ₁ X ₂ X ₃	1	0,43	0,7232	2,403x10 ⁻³	0,8935	1,41	0,3257	0,17	0,8717	0,014	0,9571
X ₁ X ₂ X ₄	1	12,28	0,0717	0,12	0,3431	1,64	0,2900	8,13	0,2798	8,13	0,2028
X ₁ X ₃ X ₄	1	17,02	0,0375*	0,025	0,6665	11,11	0,0120*	11,19	0,2082	1,30	0,6015
X ₂ X ₃ X ₄	1	4,06	0,2825	0,19	0,2439	0,66	0,4959	0,091	0,9071	1,05	0,6399
X ₁ X ₃ ²	1	2,09	0,4369	8,115x10 ⁻³	0,8058	0,030	0,8849	3,586 x10 ⁻⁴	0,9942	0,017	0,9517
X ₁ X ₄ ²	1	0,57	0,6813	0,060	0,5060	2,24	0,2192	1,86	0,5994	0,47	0,7530
X ₂ X ₃ ²	1	6,82	0,1693	0,042	0,5782	5,53	0,0622	14,40	0,1565	2,41	0,4793
X ₂ X ₄ ²	1	0,67	0,6581	2,150x10 ⁻⁴	0,9680	8,05	0,0280*	0,18	0,8691	0,52	0,7403
X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	1	2,83	0,3667	1,35	0,0056*	0,12	0,7679	0,28	0,8370	18,41	0,0634
X ₁ X ₂ X ₃ ²	1	1,15	0,5627	5,035x10 ⁻³	0,8463	8,737x10 ⁻³	0,9372	2,21	0,5674	0,23	0,8254
X ₁ X ₂ X ₄ ²	1	2,77	0,3722	0,10	0,3932	6,96	0,0391*	2,92	0,5116	0,58	0,7264
Kalıntı	1	49,03		1,94		20,42		97,02		68,75	
	5										
Lack of Fit	5	22,15	0,2344	0,87	0,2418	4,98	0,6722	81,29	0,0011*	54,27	0,0036*
Saf Hata	1	26,89		1,07		15,45		15,73		14,48	
	0										
Toplam	3	171,50		6,34		80,64		200,14		147,9	
	2									2	

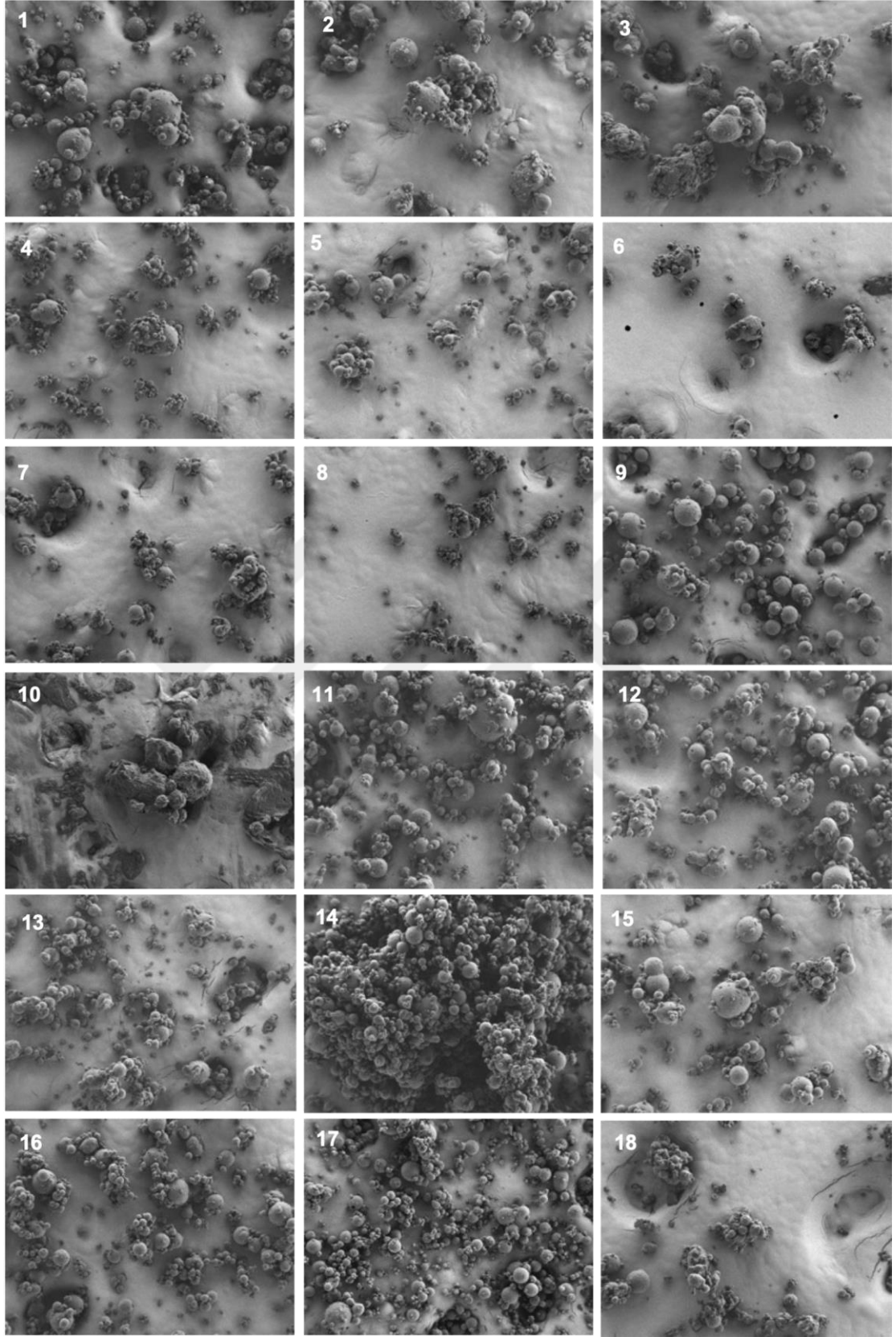
*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli



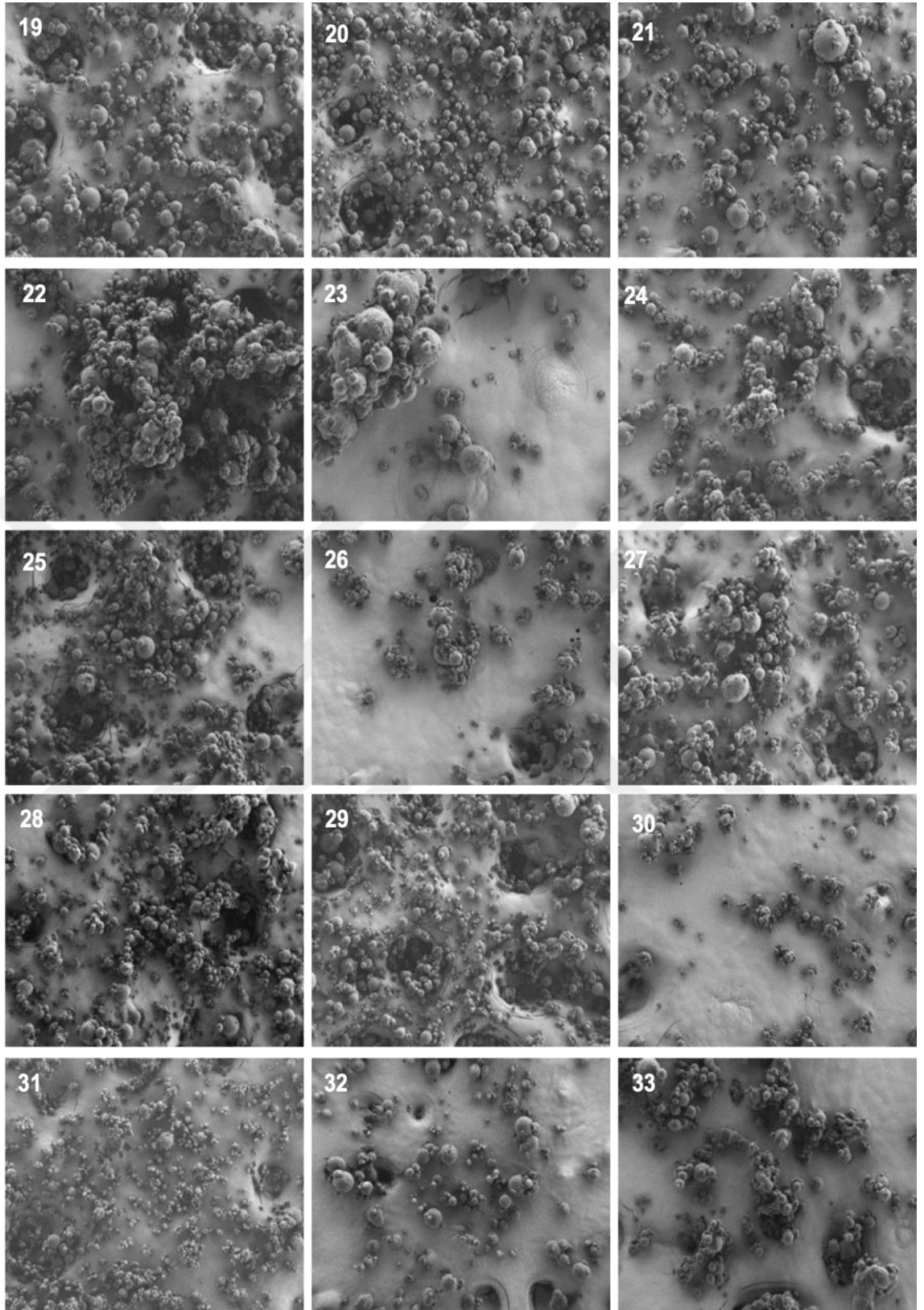
Şekil 4.25. Püskürtmeli soğutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L^* , a^* ve b^* renk değerleri pertürbasyon grafikleri



Şekil 4.26. Püskürtmeli soğutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin C* ve Hue° renk değerleri pertürbasyon grafikleri



Şekil 4.27. Deneme planına göre püskürtmeli soğutma yöntemi ile üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları (devam ediyor).



Şekil 4.28. Deneme planına göre püskürtmeli soğutma yöntemi ile üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları

4.5.3. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının kimyasal özellikleri

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile 33 farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı 13,46 ile 24,00 mg GAE/ g km aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.77). Karışım değişkenlerinden palm yağı I oranının artması ile toplam fenolik madde miktarı artmış ancak belli bir orandan (7:1) sonra azalmıştır. Proses değişkenlerinden hava giriş sıcaklığının enkapsüle edile toz ürüne tek başına bir etkisi bulunmazken diğer proses değişkeni olan homojenizasyon hızının toplam fenolik madde üzerine önemli ölçüde ($p<0,05$) etkisi olduğu görülmektedir.

Enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik madde miktarı 0,39 ile 0,74 mg GAE/ g km aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.77). Örneklerin yüzey fenolik madde miktarı palm yağı I oranının artması ile azalmıştır. Bu azalış palm yağı I:palm yağı II oranının 7:1 olduğu noktadan sonra yüzey fenolik madde miktarı stabil kalmıştır. Toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak belirlenen enkapsülasyon etkinliği ise 96,68 ile 98,44 % aralığında değişmektedir (Çizelge 4.77). Çizelge 4.78’de verilen ANOVA sonuçları değerlendirildiğinde palm yağı I ve palm yağı II oranı karışım değişkenleri ile homojenizasyon hızı, hava giriş sıcaklığı proses değişkenlerinin yüzey fenolik madde üzerine önemli ölçüde ($p<0,05$) etkisi olduğu görülmektedir. Kaplama materyalindeki palm yağı I miktarının artması sonucu toz üründe tespit edilen yüzey fenolik madde miktarında azalma bulunmuştur. Tüm proseslerde %95’in üzerinde tespit edilen enkapsülasyon etkinliği propolisin içerdiği fenolik bileşiklerde etkili bir enkapsülasyon işlemi gerçekleştirildiğini göstermektedir. Şekil 4.29’da verilen enkapsülasyon etkinliği pertürbasyon grafiği incelendiğinde palm yağı I oranının artması ile enkapsülasyon etkinliği artmıştır. Proses değişkenlerinden homojenizasyon hızı tek başına etki etmezken, hava giriş sıcaklığının artması ile enkapsülasyon etkinliği azalmıştır. Çizelge 4.78’de verilen ANOVA tablosuna göre karışım değişkenlerinin oranı ile proses değişkenlerinin enkapsülasyon etkinliği üzerine önemli ölçüde ($p<0,05$) etkisi olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.77. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), ortalama enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA)

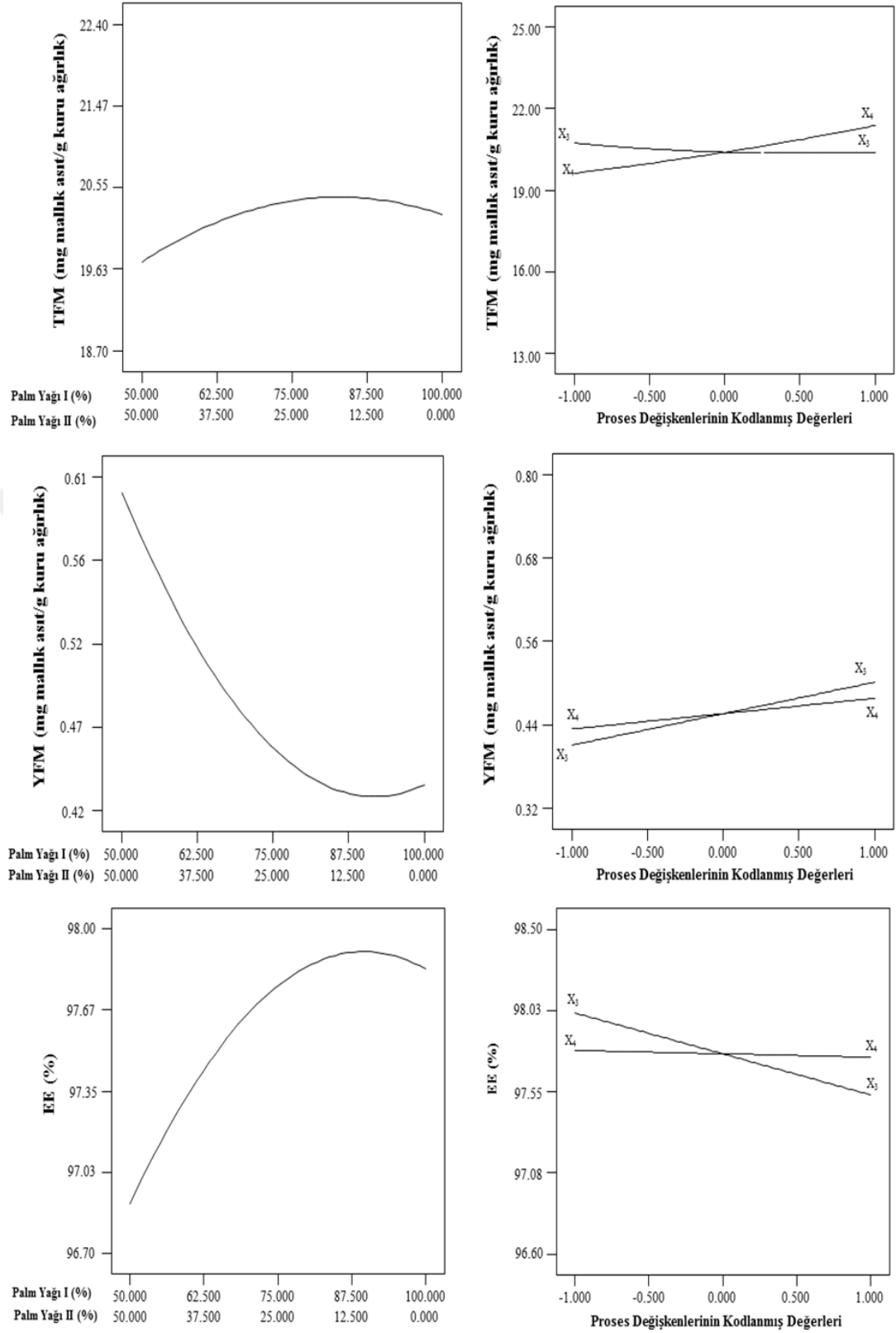
Örnek	TFM	YFM	EE (%)	DPPH	ABTS
	(mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	(mg gallik asit/ g kuru ağırlık)		(mg troloks/ g kuru ağırlık)	(mM troloks/ g kuru ağırlık)
1	19,82±0,50	0,43±0,01	97,81	145,70±3,69	16,11±0,94
2	20,61±0,40	0,32±0,01	98,44	161,89±3,39	16,48±0,63
3	19,53±1,21	0,53±0,01	97,29	146,70±4,77	13,59±0,26
4	20,75±0,20	0,43±0,00	97,92	163,12±1,54	13,12±1,55
5	24,00±1,01	0,80±0,00	96,68	193,28±7,24	24,32±1,52
6	19,80±0,24	0,39±0,00	98,04	149,67±4,47	16,00±1,88
7	14,29±2,22	0,45±0,00	96,83	132,32±7,43	8,75±1,040
8	13,46±4,85	0,42±0,01	96,92	117,52±7,01	8,63±0,29
9	21,94±0,61	0,43±0,00	98,03	173,80±0,37	21,85±0,05
10	23,66±3,54	0,74±0,01	96,85	179,12±0,73	22,56±0,43
11	19,49±0,10	0,48±0,00	97,52	143,61±0,30	17,71±0,34
12	21,18±0,20	0,52±0,00	97,54	171,77±1,20	16,17±0,69
13	18,72±0,40	0,60±0,02	96,77	155,57±0,31	15,64±0,79
14	20,03±0,40	0,46±0,00	97,72	158,88±3,10	17,37±0,89
15	20,10±0,71	0,44±0,01	97,83	155,89±8,20	17,86±0,99
16	19,94±2,41	0,43±0,00	97,84	147,15±3,31	17,23±1,06
17	20,19±0,10	0,49±0,00	97,60	151,66±5,44	18,77±0,62
18	15,73±3,84	0,44±0,02	97,22	131,14±0,60	11,34±0,96
19	20,43±0,30	0,43±0,07	97,99	159,95±2,27	19,50±0,05
20	21,98±0,40	0,45±0,06	97,94	174,17±3,57	18,03±0,99
21	20,90±0,30	0,46±0,00	97,80	157,55±2,27	19,93±0,19
22	20,69±0,10	0,62±0,00	96,98	162,75±1,62	19,11±0,09
23	18,95±0,10	0,57±0,01	96,98	144,36±0,97	14,04±0,24
24	20,11±0,20	0,47±0,00	97,68	163,80±0,32	17,02±0,47
25	19,81±1,01	0,46±0,01	97,68	160,62±1,94	15,85±0,03
26	20,67±0,40	0,44±0,00	97,87	158,66±2,59	16,43±0,59
27	19,13±0,10	0,42±0,01	97,80	153,89±5,49	17,02±0,15
28	22,37±0,30	0,46±0,00	97,92	156,84±7,19	18,08±0,80
29	20,43±0,40	0,33±0,00	98,39	160,68±0,66	16,39±0,28
30	20,41±0,20	0,44±0,00	97,87	164,36±9,91	13,13±0,01
31	19,82±0,30	0,44±0,01	97,77	141,92±2,29	16,47±0,96
32	19,53±0,10	0,55±0,00	97,20	143,78±3,03	13,62±0,90
33	23,84±3,64	0,74±0,01	96,88	187,81±8,37	22,26±0,42

Çizelge 4.78. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	TFM		YFM		EE	
		(mg gallik asit/ g kuru ağırlık)		(mg gallik asit/ g kuru ağırlık)		EE (%)	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	148,94	< 0,0001*	0,38	< 0,0001*	7,15	< 0,0001*
Linear mixture	1	4,45	0,0045*	0,12	< 0,0001*	4,09	< 0,0001*
X₁ X₂	1	4,31	0,0051*	0,028	< 0,0001*	1,19	< 0,0001*
X₁ X₃	1	1,36	0,0959	0,026	< 0,0001*	0,85	< 0,0001*
X₁ X₄	1	0,056	0,7288	0,022	< 0,0001*	0,59	< 0,0001*
X₂ X₃	1	132,20	< 0,0001*	0,16	< 0,0001*	0,062	0,0131*
X₂ X₄	1	1,41	0,0908	3,758X10 ⁻³	< 0,0001*	0,015	0,2050
X₁ X₂ X₃	1	36,84	< 0,0001*	0,069	< 0,0001*	0,20	< 0,0001*
X₁ X₂ X₄	1	1,728X10 ⁻³	0,9513	0,025	< 0,0001*	0,58	< 0,0001*
Kalıntı	24	10,88		2,529X10 ⁻³		0,21	
Lack of Fit	14	4,69	0,8576	7,603X10 ⁻⁴	0,9781	0,14	0,2091
Saf Hata	10	6,19		1,768X10 ⁻³		0,062	
Toplam	32	159,81		0,38		7,36	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile 33 farklı proses koşullarında enkapsüle edilen propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri DPPH yöntemi ve TEAK yöntemi olmak üzere iki yöntemle belirlenmiştir. Propolis tozlarının antioksidan aktivite değerlerinin DPPH yöntemine göre 117,52 ile 193,28 mg troloks/ g kuru ağırlık; TEAK yöntemine göre ise 8,63 ile 24,32 mM troloks/ g kuru ağırlık aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.77). Antioksidan aktivite değerlerinin belirlenen aralıklarda değişim göstermesi karışım ve proses değişkenlerinin antioksidan aktivite değerleri üzerine etkisini göstermektedir. Karışım değişkenleri olan palm yağı I ve palm yağı II oranı ile proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı ve hava giriş sıcaklığının propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri üzerine etkisinin değerlendirildiği model uyumlu bulunmuştur (Çizelge 4.78).



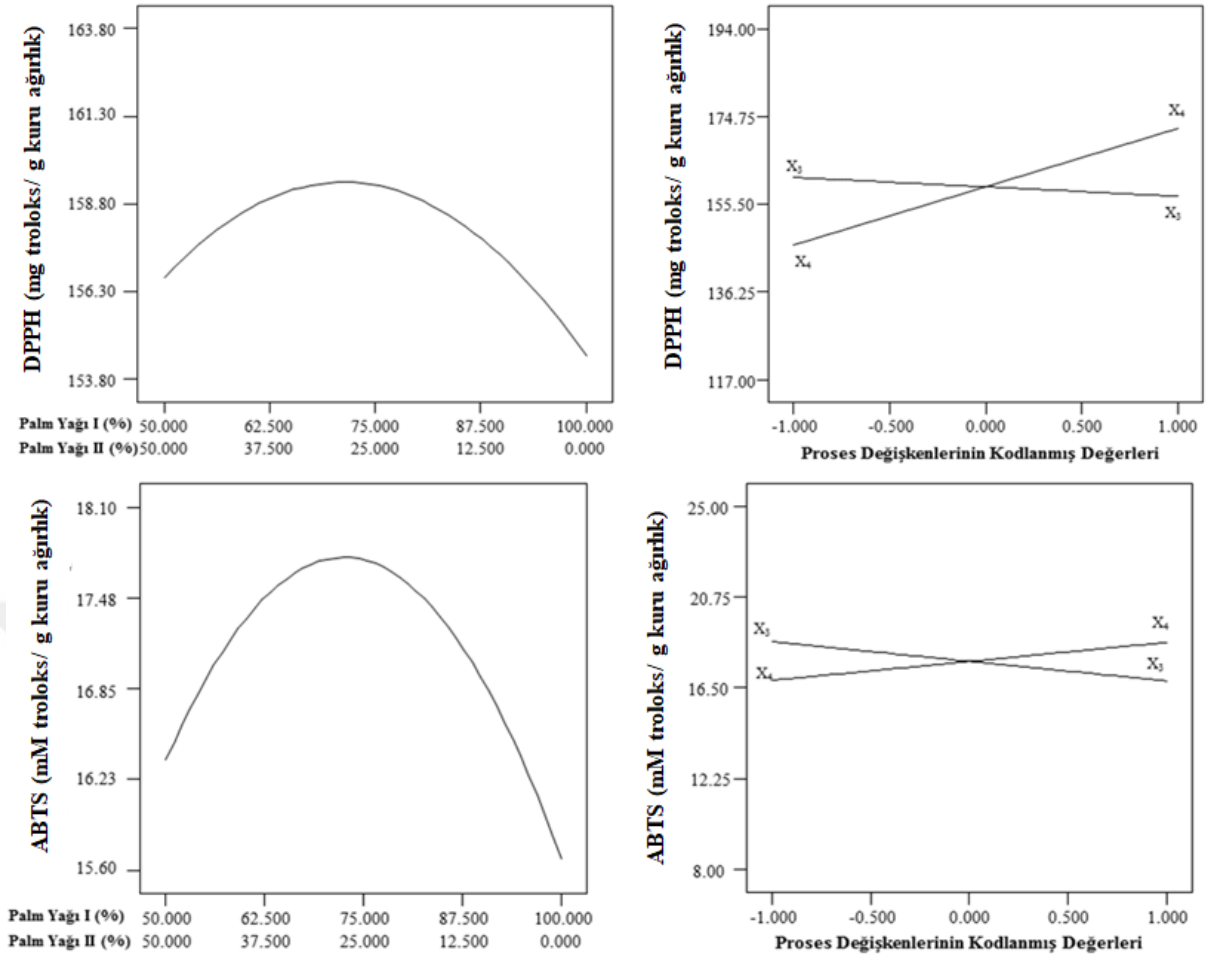
Şekil 4.29. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri

Çizelge 4.79. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının DPPH ve ABTS yöntemleri ile elde edilen antioksidan aktivite değeri üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	DPPH yöntemi		ABTS yöntemi	
		ile antioksidan aktivite		ile antioksidan aktivite	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	7548,82	< 0,0001*	332,92	< 0,0001*
<i>Linear mixture</i>	1	10,01	0,3255	0,86	0,5772
X1 X2	1	102,47	0,0037*	21,49	0,0093*
X1 X3	1	621,89	< 0,0001*	1,73	0,4307
X1 X4	1	7,93	0,3804	18,90	0,0139*
X2 X3	1	5635,50	< 0,0001*	280,86	< 0,0001*
X2 X4	1	306,99	< 0,0001	8,83	0,0823
X1 X2 X3	1	2295,80	< 0,0001*	81,84	< 0,0001*
X1 X2 X4	1	11,83	0,2859	4,48	0,2087
Kalıntı	24	238,34		64,46	
Lack of Fit	14	131,35	0,5999	61,40	<0,0001*
Saf Hata	10	106,99		3,07	
Toplam	32	7787,16		397,38	

*p<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Şekil 4.30’da püskürtmeli soğutma yöntemi kullanılarak bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri verilmiştir. DPPH ve ABTS yöntemlerinin sonuçlarına göre karışım ve proses değişkenlerinin antioksidan aktivite değerleri üzerine etkisi iki yönetime göre de benzer yönde değişim göstermiştir. Kaplama materyalinde palm yağı I ve palm yağı II oranlarının her iki yöntemde de propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri üzerine önemli etkisi olduğu görülmüştür (Çizelge 4.79). Palm yağı I: palm yağı II oranı 3:1 olduğu orana kadar antioksidan aktivite artmış, bu noktadan sonra azalmıştır. Pertürbasyon grafikleri incelendiğinde homojenizasyon hızının artışı ile enkapsüle propolis tozlarının antioksidan aktivite değerlerinin arttığı, hava giriş sıcaklığının artması ile azaldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.30. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının iki farklı yöntemle belirlenen antioksidan aktivite değerleri üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım değerleri Çizelge 4.80’de verilmiştir. 33 farklı koşulda üretilen enkapsüle propolis tozlarının ağız ortamındaki açılım oranları %3,30 ile %7,48 arasında, mide ortamındaki açılım %5,09 ile %5,96 ve bağırsak ortamındaki açılım değerleri ise %38,89 ile %60,50 arasında değişmektedir (Çizelge 4.80). Karışım değişkenleri olarak seçilen palm yağı I ve palm yağı II oranlarındaki değişim enkapsüle propolis tozlarının in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ve bağırsak ortamındaki açılım değerlerini istatistiksel olarak önemli düzeyde ($p < 0,05$) etkilerken, mide ortamındaki açılım değerlerini istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilememektedir ($p > 0,05$) (Çizelge 4.81).

Çizelge 4.80. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının sindirim analizi sonuçları

Örnek	AOA*(%)	MOA*(%)	BOA*(%)
1	4,33±0,04	5,18±0,80	44,44±0,37
2	3,77±0,12	5,19±0,12	44,39±0,35
3	5,01±0,25	5,26±0,25	38,89±0,74
4	4,00±0,08	5,18±0,47	42,74±0,35
5	6,38±0,07	5,27±0,40	49,15±0,30
6	3,91±0,12	5,28±0,12	47,09±0,37
7	4,57±0,34	5,26±0,17	60,50±0,13
8	4,08±0,12	5,62±0,18	58,85±1,07
9	4,46±0,04	5,29±0,01	53,69±0,33
10	7,31±0,20	5,52±0,50	44,47±0,60
11	4,88±0,39	5,21±0,09	40,54±0,37
12	5,79±0,15	5,34±0,19	47,26±0,67
13	6,22±0,17	5,76±0,26	54,77±0,39
14	4,42±0,16	5,63±0,07	47,88±0,00
15	4,02±0,16	5,83±0,05	45,33±0,72
16	4,39±0,08	5,09±0,74	42,71±0,36
17	4,75±0,24	5,56±0,09	44,78±0,36
18	4,46±0,10	5,96±1,44	60,56±0,92
19	4,22±0,20	5,13±1,40	44,55±0,00
20	4,76±0,04	5,36±1,00	46,40±1,31
21	4,64±0,04	5,53±0,31	42,07±1,38
22	6,07±0,04	5,88±1,03	56,36±0,35
23	5,83±0,13	5,51±0,31	55,06±0,00
24	4,71±0,16	5,10±0,24	43,86±1,07
25	4,65±0,25	5,63±0,24	45,36±1,46
26	4,98±0,08	5,88±0,12	48,25±0,15
27	4,36±0,13	5,24±1,53	49,70±0,38
28	4,70±0,41	5,22±0,32	49,91±0,65
29	3,30±0,59	5,84±0,23	47,79±1,42
30	5,00±0,20	5,68±0,12	44,21±0,71
31	5,00±0,04	5,51±0,12	40,59±0,73
32	4,92±0,37	5,14±0,49	43,07±0,37
33	7,48±0,03	5,56±0,30	44,68±0,61

Çizelge 4.81. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirimi üzerine ANOVA değerlendirmesi

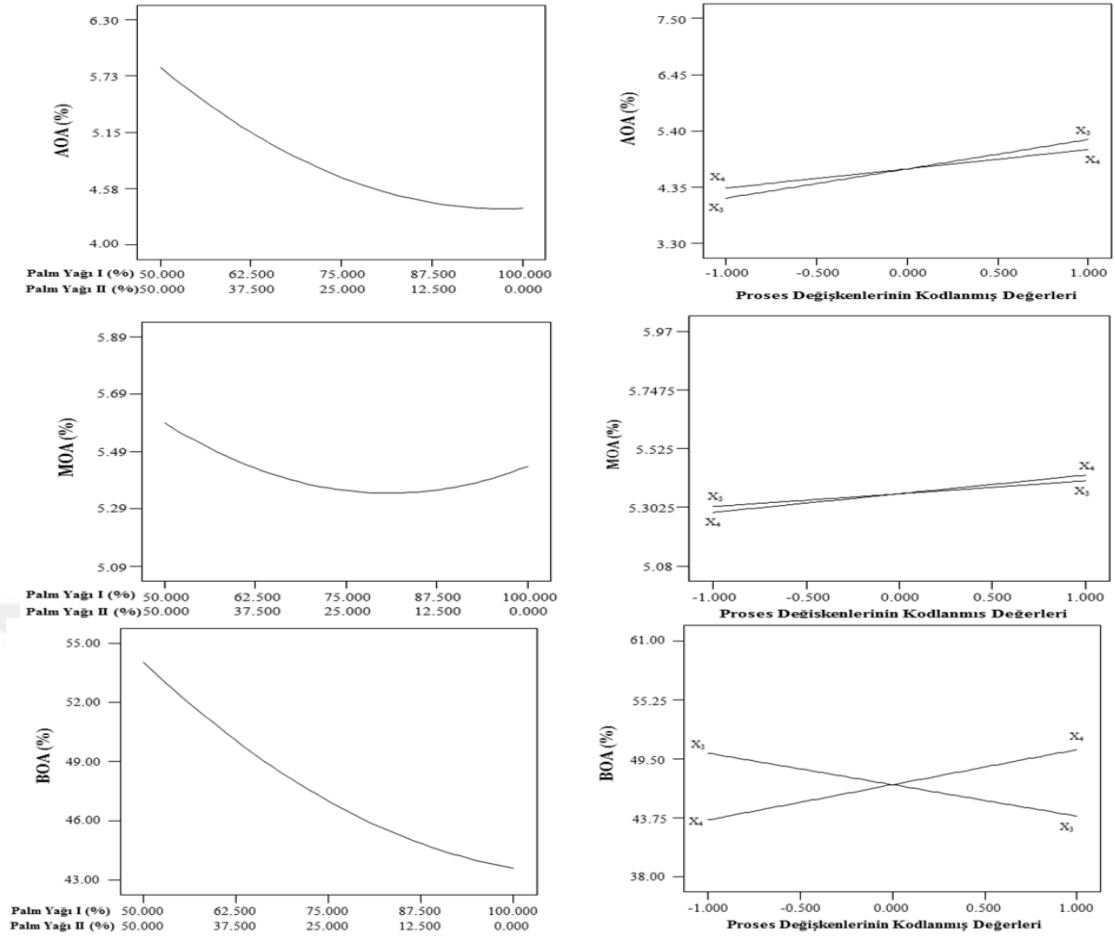
Varyasyon		Ağız		Mide		Bağırsak	
Kaynağı	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p-değeri
Model	8	26,23	< 0,0001*	0,50	0,5451	976,08	< 0,0001*
Linear Mixture	1	9,62	< 0,0001*	0,13	0,1967	517,37	< 0,0001*
X1X2	1	1,17	0,0032*	0,19	0,1178	24,36	0,0150*
X1 X3	1	1,40	0,0015*	0,047	0,4214	12,88	0,0688
X1 X4	1	0,86	0,0097*	0,041	0,4531	9,63	0,1125
X1 X5	1	10,38	< 0,0001*	0,049	0,4161	263,37	< 0,0001*
X2 X3	1	0,043	0,5344	9,586X10 ⁻³	0,7164	14,89	0,0516
X2 X4	1	5,84	< 0,0001*	4,893X10 ⁻⁴	0,9345	1,05	0,5906
X2 X5	1	1,64	0,0007*	1,110X10 ⁻⁴	0,9688	30,12	0,0076*
Kalıntı	24	2,61		1,70		85,16	
Lack of Fit	14	1,50	0,5334	0,83	0,7473	32,96	0,9157
Saf Hata	10	1,11		0,87		52,20	
Toplam	32	28,84		2,20		1061,23	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Şekil 4.31’de görüldüğü üzere örneklerdeki palm yağı I oranı arttıkça ağız ortamındaki fenolik maddelerin açılımı azalmıştır. Proses değişkenlerinin etkisi ise hava giriş sıcaklığı ve homojenizasyon hızının artması ile ağız ortamındaki açılım artmıştır. Ağız ortamında propolis tozlarının açılımı sadece kaplama materyallerinin oranına bağlı olmayıp, proses koşullarından da etkilenmektedir.

Mide ortamında ise palm yağı I ve palm yağı II oranı fenolik maddelerin açılımını ağız ve bağırsak ortamında fenolik maddelerin açılımını etkilediği düzeyde etkilememiştir. Mide ortamında fenolik maddelerin açılımı sınırlı değer aralığında gerçekleşmiş olup, karışım değişkenlerinin oranı mide ortamındaki açılımı etkilemediği saptanmıştır. Aynı şekilde proses değişkenlerinden hava giriş sıcaklığı ve homojenizasyon hızının artması ile birlikte mide ortamındaki açılım oranları artmıştır ancak Çizelge 4.81’de gösterildiği gibi proses değişkenlerinin örneklerin fenolik madde açılım değerlerini istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilememiştir ($p>0,05$).

Bağırsak ortamında ise ağız ortamında gözlemlendiği gibi palm yağı I oranı arttıkça fenolik maddelerin açılımı azalmıştır (Şekil 4.31). Hava giriş sıcaklığının artması ile örneklerin bağırsak ortamında fenolik maddelerin açılımını azaltmıştır. Diğer bir proses değişkeni olan homojenizasyon hızının artması ile bağırsak ortamında açılım oranını artmıştır.



Şekil 4.31. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirimi üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin fenolik asit miktarları Çizelge 4.82’de, flavonoid miktarları Çizelge 4.83’te ve bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit ve flavonoid miktarları üzerine ANOVA sonuçları Çizelge 4.84-4.87’de verilmiştir. 33 farklı proses koşulunda üretilen enkapsüle propolis tozlarından toplam fenolik madde ekstraksiyon yöntemine göre ekstrakte edilen özütlerdeki fenolik asit ve flavonoid miktarları karışım değişkenlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p < 0.05$) (Çizelge 4.84-4.87). Farklı üretim koşullarında elde edilen propolis tozlarının fenolik madde konsantrasyonundaki değişim sınırlı düzeyde kalmıştır.

Çizelge 4.82. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	6,96±0,61	19,73±0,53	13,90±0,14	25,93±0,76	14,84±0,03	10,91±19,82
2	5,69±0,07	20,43±0,58	13,59±0,55	26,47±0,90	17,34±0,17	11,11±20,61
3	6,86±0,65	19,92±0,04	13,70±0,30	24,33±0,99	12,99±0,01	10,77±19,53
4	6,56±0,28	21,03±0,13	13,33±0,79	26,67±0,17	15,85±0,12	11,37±20,75
5	8,96±0,20	24,34±0,47	16,46±1,00	32,12±1,80	19,42±0,77	13,00±24,00
6	6,87±0,44	19,70±0,24	13,22±1,01	25,51±2,09	13,00±1,35	10,90±19,80
7	4,64±0,07	14,58±0,68	11,43±0,70	18,58±0,43	8,19±0,16	8,14±14,29
8	4,40±0,35	14,47±0,70	10,44±0,35	17,79±2,97	7,91±0,28	7,73±13,46
9	7,98±0,07	22,79±0,30	14,75±0,56	28,00±0,90	20,66±1,01	11,97±21,94
10	7,83±0,12	24,39±0,16	15,61±0,28	29,70±0,25	19,42±0,07	12,83±23,66
11	6,12±0,06	20,77±0,30	12,58±0,21	24,64±0,73	14,60±0,50	10,74±19,49
12	7,69±0,02	26,24±0,79	14,20±0,71	27,88±0,50	19,46±0,80	11,59±21,18
13	6,71±0,21	18,77±0,97	13,15±0,26	24,00±1,68	14,60±0,63	10,85±18,72
14	6,26±0,03	20,35±0,91	13,35±0,99	27,37±0,72	13,34±0,30	11,02±20,03
15	6,69±0,02	20,26±0,54	13,60±0,78	26,88±1,12	15,54±0,34	11,05±20,10
16	6,86±0,04	19,36±1,03	13,49±0,78	24,85±0,86	14,08±0,08	10,97±19,94
17	6,97±0,13	20,54±0,61	13,58±0,57	26,72±0,61	14,04±0,05	11,10±20,19
18	5,88±0,04	15,26±0,95	10,02±0,92	20,17±1,40	11,62±0,14	8,86±15,73
19	6,99±0,05	20,94±0,77	13,81±0,64	26,97±2,08	15,34±1,02	11,22±20,43
20	7,79±0,01	22,28±0,86	13,29±0,07	28,47±0,76	24,66±0,43	11,99±21,98
21	6,29±0,03	20,83±0,51	13,89±0,14	27,12±0,91	19,70±1,82	11,45±20,90
22	7,05±0,05	20,04±0,82	14,05±0,62	27,74±1,82	19,70±1,03	11,35±20,69
23	6,12±0,03	19,08±0,47	13,38±0,53	24,10±0,30	15,21±0,62	10,48±18,95
24	6,14±0,05	21,03±0,58	13,80±0,05	24,75±2,16	19,29±0,84	11,05±20,11
25	7,76±0,10	19,05±0,52	13,39±0,73	25,11±1,98	15,18±1,00	10,91±19,81
26	6,84±0,12	21,34±0,39	13,85±0,17	26,48±0,00	15,83±0,36	11,33±20,67
27	6,34±0,34	18,72±0,55	12,47±1,31	22,21±1,92	15,47±0,02	10,56±19,13
28	7,76±0,51	22,51±0,53	14,95±0,73	29,86±2,53	18,57±7,42	12,18±22,37
29	6,29±0,53	20,00±0,45	13,59±0,47	26,22±0,27	18,91±1,42	11,22±20,43
30	6,65±0,34	21,22±0,18	13,06±1,00	26,77±1,07	16,69±0,66	11,20±20,41
31	6,41±0,17	20,66±0,04	14,86±0,61	25,30±0,14	16,03±0,58	10,91±19,82
32	6,43±0,00	19,22±0,19	14,00±0,52	26,93±0,97	16,56±0,21	10,77±19,53
33	7,60±0,58	23,04±0,44	15,32±0,31	30,19±1,12	18,69±0,98	12,92±23,84

Çizelge 4.83. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	227,31±0,17	80,20±0,71	217,01±3,75	2,50±0,02	109,06±6,60
2	237,03±2,63	82,76±1,63	218,40±1,71	1,60±0,08	113,26±0,57
3	237,10±2,59	78,82±3,70	215,04±12,89	1,93±0,16	110,16±3,71
4	220,43±2,17	82,79±2,19	214,98±0,19	2,02±0,63	100,70±0,74
5	280,97±3,04	117,31±1,33	263,77±6,78	2,40±0,11	127,82±10,60
6	227,48±0,30	77,82±1,14	209,50±2,83	1,84±0,04	95,16±2,40
7	182,74±1,51	68,71±2,63	172,39±1,79	1,47±0,08	87,79±1,20
8	161,49±8,64	66,86±1,86	157,12±16,35	1,39±0,08	75,47±7,88
9	258,46±7,23	87,90±18,18	251,16±30,31	2,25±0,05	120,82±16,40
10	272,50±0,25	93,72±0,91	252,72±0,91	2,15±0,01	128,45±0,90
11	232,23±5,48	79,90±2,61	214,07±12,68	2,12±0,06	106,89±5,07
12	241,43±3,61	86,89±2,24	297,87±14,74	2,17±0,06	115,59±40,67
13	217,64±0,92	79,50±1,47	207,22±17,31	1,89±0,07	110,26±51,87
14	231,59±0,09	84,09±1,66	243,80±0,79	2,02±0,10	112,98±6,41
15	228,31±4,64	82,03±3,37	230,30±15,98	2,04±0,02	106,56±3,05
16	234,21±1,69	78,66±2,18	232,65±7,77	1,99±0,06	111,56±2,12
17	231,78±3,05	76,89±3,02	238,63±10,35	2,01±0,05	109,43±11,09
18	184,12±6,13	64,06±3,81	177,69±17,87	1,55±0,51	87,48±3,63
19	234,70±5,55	85,59±0,42	214,82±9,02	2,02±0,39	107,07±2,18
20	255,11±0,10	86,82±1,77	232,69±20,37	2,58±0,42	118,29±5,45
21	242,64±4,29	82,58±1,10	229,10±9,71	2,22±0,37	112,84±6,06
22	224,08±1,49	80,45±1,88	218,44±8,97	2,78±0,33	113,15±18,53
23	213,14±1,71	75,14±2,90	200,50±10,74	2,03±0,36	105,63±8,76
24	224,41±9,96	80,19±0,34	213,45±33,85	2,32±0,46	118,31±11,86
25	229,39±4,02	79,39±0,39	218,44±34,12	1,84±0,44	104,47±16,75
26	245,49±1,17	87,81±1,67	234,48±1,58	2,17±0,48	112,46±18,74
27	223,48±0,91	77,89±1,50	211,48±1,81	1,94±0,43	105,75±16,03
28	257,56±4,64	90,68±1,55	238,85±24,37	2,27±0,63	125,76±8,30
29	231,87±0,16	83,29±0,87	217,44±21,97	2,07±0,04	117,39±11,67
30	234,28±5,42	82,81±0,38	221,06±4,56	1,93±0,01	132,54±3,19
31	230,71±1,15	80,93±0,90	211,93±36,24	2,37±0,02	110,06±2,88
32	226,57±4,29	78,78±0,98	210,99±17,39	1,77±0,01	107,18±0,25
33	274,06±2,59	96,14±1,23	263,72±6,23	2,34±0,02	130,59±10,46

Çizelge 4.84. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	HB		2,5-HB		HS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	20,87	< 0,0001*	170,81	< 0,0001*	45,14	< 0,0001*
Linear mixture	1	2,517x10 ⁻⁵	0,9920	5,19	0,0415*	0,77	0,1047
X₁ X₂	1	1,40	0,0250*	13,05	0,0023*	0,11	0,5252
X₁ X₃	1	0,36	0,2373	0,73	0,4263	1,13	0,0533
X₁ X₄	1	0,20	0,3793	0,15	0,7147	0,48	0,1977
X₂ X₃	1	16,10	< 0,0001*	124,12	< 0,0001*	40,83	< 0,0001*
X₂ X₄	1	1,21	0,0360*	0,44	0,5371	1,44	0,0306*
X₁ X₂ X₃	1	9,31	< 0,0001*	65,68	< 0,0001*	15,81	< 0,0001*
X₁ X₂ X₄	1	7,971x10 ⁻⁴	0,9549	4,18	0,0648	0,086	0,5791
Kalıntı	24	5,86		26,82		6,54	
Lack of Fit	14	2,65	0,8241	14,82	0,5965	2,65	0,8936
Saf Hata	10	3,22		12,00		3,88	
Toplam	32	26,73		197,63		51,67	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.85. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	CA		PQ		MS	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	247,35	< 0,0001*	287,93	< 0,0001*	36,79	< 0,0001*
Linear mixture	1	10,45	0,0314*	9,33	0,1328	0,80	0,0132*
X₁ X₂	1	2,67	0,2595	13,98	0,0689	1,00	0,0063*
X₁ X₃	1	1,18	0,4509	15,96	0,0531	0,26	0,1373
X₁ X₄	1	0,059	0,8646	4,67	0,2820	2,461x10 ⁻³	0,8832
X₂ X₃	1	218,25	< 0,0001*	159,09	< 0,0001*	33,10	< 0,0001*
X₂ X₄	1	8,44	0,0511	6,05	0,2223	0,38	0,0782
X₁ X₂ X₃	1	72,68	< 0,0001*	122,92	< 0,0001*	9,40	< 0,0001*
X₁ X₂ X₄	1	0,59	0,5924	1,76	0,5056	3,140x10 ⁻³	0,8682
Kalıntı	24	48,03		92,51		2,68	
Lack of Fit	14	10,54	0,9965	58,52	0,3779	1,13	0,8717
Saf Hata	10	37,48		33,99		1,55	
Toplam	32	295,37		380,44		39,46	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.86. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam flavonoid (CHR, A ve P) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	17109,27	< 0,0001*	2271,27	< 0,0001*	18328,65	< 0,0001*
<i>Linear mixture</i>	1	335,48	0,0403*	6,13	0,5576	206,63	0,2989
X₁ X₂	1	853,09	0,0020*	10,92	0,4351	2097,40	0,0025*
X₁ X₃	1	0,74	0,9198	30,45	0,1974	12,84	0,7935
X₁ X₄	1	16,81	0,6318	0,83	0,8285	0,089	0,9826
X₂ X₃	1	15242,38	< 0,0001*	2060,97	< 0,0001*	12441,96	< 0,0001*
X₂ X₄	1	249,10	0,0740	177,02	0,0039*	217,02	0,2873
X₁ X₂ X₃	1	4753,82	< 0,0001*	614,70	< 0,0001*	8256,62	< 0,0001*
X₁ X₂ X₄	1	1,84	0,8739	13,89	0,3794	787,47	0,0491*
Kalıntı	24	1712,53		415,81		4398,42	
Lack of Fit	14	634,83	0,9323	282,84	0,2558	3322,18	0,1063
Saf Hata	10	1077,71		132,98		1076,25	
Toplam	32	18821,81		2687,09		22727,07	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.87. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam flavonoid (Q ve G) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	1.72	0.0043*	3660.03	< 0.0001*
<i>Linear mixture</i>	1	0.012	0.6424	91.13	0.1820
X₁ X₂	1	0.076	0.2480	32.73	0.4182
X₁ X₃	1	0.074	0.2566	91.10	0.1821
X₁ X₄	1	0.10	0.1803	2.358x10 ⁻⁴	0.9983
X₂ X₃	1	1.19	< 0.0001*	3130.01	< 0.0001*
X₂ X₄	1	0.20	0.0667	53.97	0.3007
X₁ X₂ X₃	1	0.76	0.0010*	1060.97	< 0.0001*
X₁ X₂ X₄	1	0.023	0.5194	43.02	0.3544
Kalıntı	24	1.31		1157.89	
Lack of Fit	14	0.98	0.1191	319.39	0.9866
Saf Hata	10	0.33		838.50	
Toplam	32	3.02		4817.92	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarından yüzey fenolik madde ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen özütlerin fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.88 ve 4.89’da verilmiştir. Çizelge 4.90-4.93’te verilen ANOVA sonuçlarına göre kaplama materyali olan palm yağı I ve palm yağı II oranındaki değişime bağlı olarak enkapsüle propolis tozlarının yüzeyinde bulunan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları önemli seviyede değişmiştir ($p<0,05$). Kaplama materyali içinde palm yağı I oranının artmasıyla birlikte, yüzeydeki fenolik asit ve flavonoidlerin konsantrasyonu azalmıştır. Ayrıca, örneklerin toplam fenolik madde miktarları da palm yağı I: palm yağı II oranı 3:1 olduğu noktaya artış göstermiş daha sonra sınırlı düzeyde azalma göstermiştir. Proses değişkenlerinin etkisi her ne kadar karışım değişkenleri kadar önemli düzeyde olmasa da hava giriş sıcaklığının yükselmesiyle birlikte propolis tozlarının yüzeyindeki fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları azalmış ya da stabil kalmış, homojenizasyon hızının artması ile artış göstermiştir.

Çizelge 4.88. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	1,41±0,03	4,68±0,23	2,51±0,05	4,55±0,02	3,26±0,10	1,30±0,03
2	1,07±0,09	3,67±0,21	1,62±0,06	3,31±0,05	2,40±0,00	0,96±0,01
3	1,68±0,14	5,72±0,35	3,01±0,03	5,22±0,04	3,96±0,04	1,59±0,14
4	1,22±0,10	4,72±0,10	2,58±0,00	4,55±0,10	3,23±0,26	1,29±0,19
5	2,36±0,16	8,72±0,12	4,66±0,02	8,40±0,07	5,97±0,23	2,39±0,07
6	1,26±0,16	4,31±0,30	2,36±0,08	4,34±0,02	2,91±0,25	1,16±0,16
7	1,27±0,02	4,84±0,21	2,67±0,08	4,78±0,10	3,40±0,05	1,36±0,09
8	1,18±0,15	4,45±0,14	2,54±0,05	4,40±0,03	3,11±0,19	1,25±0,01
9	1,67±0,28	4,94±0,45	2,45±0,08	4,67±0,05	3,24±0,04	1,30±0,02
10	2,38±0,12	8,81±0,54	4,85±0,07	7,74±0,00	5,59±0,06	2,23±0,22
11	1,45±0,02	5,14±0,08	2,93±0,19	6,10±0,01	3,62±0,03	1,45±0,03
12	1,62±0,13	5,84±0,15	3,13±0,16	4,52±0,02	3,90±0,14	1,56±0,11
13	1,75±0,12	6,53±0,02	3,67±0,15	6,62±0,03	4,53±0,08	1,81±0,03
14	1,33±0,06	5,11±0,33	2,81±0,15	4,38±0,04	3,43±0,67	1,37±0,03
15	1,30±0,05	4,63±0,09	2,68±0,06	4,69±0,22	3,27±0,10	1,31±0,08
16	1,10±0,01	4,55±0,08	2,68±0,36	4,23±0,84	3,23±0,65	1,29±0,03
17	1,47±0,16	5,48±0,31	2,93±0,10	4,97±0,15	3,64±0,58	1,46±0,06
18	1,35±0,15	5,32±0,11	2,76±0,15	4,62±0,15	3,27±0,57	1,31±0,01
19	1,28±0,09	4,56±0,05	2,53±0,02	4,21±0,04	3,21±0,53	1,28±0,04
20	1,34±0,24	4,85±0,36	2,93±0,01	4,83±0,05	3,40±0,01	1,36±0,06
21	1,29±0,18	5,30±0,24	2,90±0,01	4,40±0,03	3,45±0,77	1,38±0,08
22	1,66±0,02	7,05±0,21	3,72±0,14	6,09±0,18	4,68±0,03	1,87±0,04
23	1,73±0,01	6,27±0,02	3,50±0,02	6,90±1,04	4,30±0,08	1,72±0,17
24	1,65±0,02	5,05±0,06	2,46±0,01	5,15±0,11	3,50±0,24	1,40±0,06
25	1,41±0,20	8,65±0,47	2,25±0,07	4,83±0,07	3,45±0,64	1,38±0,22
26	1,33±0,04	4,95±0,21	2,58±0,04	4,85±0,02	3,30±0,15	1,32±0,13
27	1,07±0,13	4,65±0,16	2,67±0,01	4,54±0,03	3,16±0,02	1,26±0,10
28	1,38±0,02	5,07±0,16	2,67±0,03	5,53±0,18	3,48±0,49	1,39±0,08
29	1,07±0,08	3,63±0,30	2,03±0,01	3,20±0,06	2,47±0,10	0,99±0,04
30	1,55±0,16	4,99±0,33	2,55±0,08	4,78±0,28	3,26±0,28	1,31±0,11
31	1,50±0,12	4,88±0,09	3,52±0,05	4,61±0,03	3,31±0,04	1,32±0,07
32	1,64±0,02	5,76±0,34	3,27±0,11	5,65±0,08	4,10±0,01	1,64±0,01
33	2,36±0,39	8,19±0,06	4,39±0,01	7,83±0,22	5,58±0,32	2,23±0,00

Çizelge 4.89. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	79,81±0,73	18,71±0,62	47,40±0,82	0,23±0,01	26,87±0,57
2	64,87±0,60	14,88±0,55	36,05±0,57	0,20±0,01	21,45±0,93
3	90,29±1,40	21,38±0,39	56,84±2,07	0,29±0,00	30,59±0,70
4	80,80±0,28	20,11±0,64	47,11±0,82	0,21±0,00	27,14±0,11
5	130,98±8,75	27,33±0,81	83,64±0,48	0,47±0,04	44,46±0,03
6	75,28±1,92	24,40±0,32	42,81±0,63	0,14±0,01	22,64±0,57
7	85,33±2,13	20,28±0,00	49,30±1,29	0,27±0,01	24,69±0,82
8	77,71±0,77	18,35±0,00	45,50±0,64	0,19±0,00	22,32±0,27
9	79,51±1,05	19,48±0,05	47,25±1,78	0,07±0,00	22,39±0,38
10	127,31±5,50	30,72±0,31	78,49±0,28	0,28±0,01	41,77±0,20
11	94,24±1,14	21,65±0,22	52,33±0,43	0,48±0,00	30,52±1,26
12	90,91±4,33	24,71±0,26	56,03±0,63	0,43±0,05	31,22±1,35
13	104,21±1,96	29,96±0,12	64,45±0,34	0,28±0,01	47,47±0,51
14	81,75±1,47	20,21±0,92	49,71±0,68	0,18±0,03	30,92±0,39
15	65,38±9,23	19,72±0,16	47,54±0,47	0,21±0,01	28,01±0,28
16	81,54±1,94	18,51±0,45	47,06±0,23	0,19±0,01	27,86±0,25
17	85,91±1,09	21,77±0,07	52,56±2,78	0,21±0,00	29,18±0,15
18	82,09±17,40	20,10±0,04	47,65±1,34	0,21±0,00	26,21±0,25
19	77,92±3,16	20,13±0,14	46,81±0,29	0,13±0,00	32,13±0,63
20	78,66±0,35	20,84±0,04	49,27±0,01	0,14±0,00	27,86±0,85
21	87,32±2,61	24,75±0,12	50,06±0,05	0,24±0,01	32,53±1,02
22	109,94±3,49	30,65±0,17	66,46±0,03	0,30±0,00	36,53±0,22
23	100,64±0,38	24,25±0,23	61,30±0,14	0,27±0,00	33,62±0,30
24	86,85±1,45	21,89±0,01	50,68±0,02	0,21±0,01	25,33±0,31
25	78,44±0,65	21,42±0,15	50,05±0,04	0,22±0,01	29,02±0,39
26	81,82±3,82	19,93±0,15	48,04±0,02	0,21±0,02	26,80±0,46
27	79,66±2,92	18,37±0,33	46,15±0,09	0,27±0,02	25,10±0,15
28	87,39±3,20	20,18±0,01	50,45±0,48	0,24±0,04	29,51±0,07
29	68,68±1,56	15,22±0,03	36,92±0,05	0,16±0,02	21,05±0,10
30	83,11±3,43	20,69±0,08	47,50±0,09	0,20±0,00	24,74±0,06
31	83,39±1,26	20,67±0,10	48,15±0,01	0,22±0,01	27,70±0,12
32	96,17±0,69	24,24±0,25	58,60±0,00	0,27±0,01	29,92±0,51
33	122,84±1,05	31,61±0,76	78,45±0,09	0,32±0,01	40,50±0,54

Çizelge 4.90. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	HB			2,5- HB		HS	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	3,36	< 0,0001*	46,27	< 0,0001*	14,39	< 0,0001*
Linear mixture	1	0,77	< 0,0001*	17,32	< 0,0001*	4,33	< 0,0001*
X₁ X₂	1	0,25	0,0007*	1,33	0,1343	1,52	< 0,0001*
X₁ X₃	1	0,24	0,0010*	2,68	0,0381*	1,51	< 0,0001*
X₁ X₄	1	0,14	0,0087*	2,27	0,0547	0,38	0,0180*
X₂ X₃	1	1,75	< 0,0001*	20,77	< 0,0001*	5,92	< 0,0001*
X₂ X₄	1	9,605x10 ⁻⁵	0,9400	0,32	0,4540	0,024	0,5272
X₁ X₂ X₃	1	1,01	< 0,0001*	9,72	0,0003*	2,59	< 0,0001*
X₁ X₂ X₄	1	0,039	0,1370	2,75	0,0357*	0,78	0,0014*
Kalıntı	24	0,40		13,34		1,42	
Lack of Fit	14	0,17	0,8805	1,61	0,9999	0,50	0,9511
Saf Hata	10	0,23		11,72		0,93	
Toplam	32	3,76		59,60		15,81	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.91. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	CA			PQ		MS	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	42.39	< 0.0001*	20.18	< 0.0001*	3.81	< 0.0001*
Linear mixture	1	16.45	< 0.0001*	7.45	< 0.0001*	1.31	< 0.0001*
X₁ X₂	1	2.83	0.0003*	1.40	< 0.0001*	0.23	< 0.0001*
X₁ X₃	1	2.28	0.0008*	1.07	< 0.0001*	0.23	< 0.0001*
X₁ X₄	1	2.64	0.0004*	1.09	< 0.0001*	0.29	< 0.0001*
X₂ X₃	1	17.23	< 0.0001*	8.19	< 0.0001*	1.59	< 0.0001*
X₂ X₄	1	0.034	0.6456	0.17	0.0787	8.351x10 ⁻³	0.3702
X₁ X₂ X₃	1	4.16	< 0.0001*	3.10	< 0.0001*	0.55	< 0.0001*
X₁ X₂ X₄	1	1.89	0.0020*	1.75	< 0.0001*	0.13	0.0013*
Kalıntı	24	3.76		1.17		0.24	
Lack of Fit	14	2.77	0.1375	0.62	0.6512	0.091	0.9261
Saf Hata	10	0.99		0.55		0.15	
Toplam	32	46.15		21.35		4.05	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.92. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey flavonoid (CHR, A ve P) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	CHR			A		P	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	7679.85	< 0.0001*	419.91	< 0.0001*	3630.51	< 0.0001*
Linear mixture	1	2956.84	< 0.0001*	172.51	< 0.0001*	872.63	< 0.0001*
X₁ X₂	1	511.08	< 0.0001*	16.33	0.0999	273.63	0.0003*
X₁ X₃	1	392.95	< 0.0001*	28.28	0.0337*	373.85	< 0.0001*
X₁ X₄	1	361.03	< 0.0001*	30.82	0.0273*	330.06	0.0001*
X₂ X₃	1	3173.58	< 0.0001*	163.89	< 0.0001*	1551.10	< 0.0001*
X₂ X₄	1	93.93	0.0246*	3.49	0.4363	0.19	0.9139
X₁ X₂ X₃	1	919.67	< 0.0001*	56.41	0.0040*	814.82	< 0.0001*
X₁ X₂ X₄	1	625.92	< 0.0001*	26.22	0.0402*	236.29	0.0007*
Kalıntı	24	391.69		133.77		377.25	
Lack of Fit	14	279.82	0.1798	119.49	0.0037	161.43	0.8624
Saf Hata	10	111.87		14.28		215.82	
Toplam	32	8071.54		553.68		4007.76	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.93. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey flavonoid (Q ve G) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	Q			G	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	0.21	< 0.0001*	1026.01	< 0.0001*
Linear mixture	1	0.028	0.0006*	316.99	< 0.0001*
X₁ X₂	1	4.291x10 ⁻³	0.1333	59.85	0.0360*
X₁ X₃	1	6.552x10 ⁻³	0.0668	57.95	0.0388*
X₁ X₄	1	5.401x10 ⁻³	0.0941	35.81	0.0986
X₂ X₃	1	0.031	0.0003*	497.39	< 0.0001*
X₂ X₄	1	0.014	0.0090*	18.26	0.2317
X₁ X₂ X₃	1	2.759x10 ⁻³	0.2248	147.16	0.0019*
X₁ X₂ X₄	1	0.13	< 0.0001*	104.99	0.0071*
Kalıntı	24	0.043		291.10	
Lack of Fit	14	0.036	0.0166	258.25	0.0047
Saf Hata	10	6.463x10 ⁻³		32.85	
Toplam	32	0.25	0.0006	7.416x10 ⁵	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile 33 farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının her bir fenolik madde bazında hesaplanan enkapsülasyon etkinlikleri Çizelge 4.94’te verilmiştir. Çizelge 4.95-4.98’de verilen ANOVA sonuçlarına göre kaplama materyali içindeki palm yağı I oranının artmasıyla birlikte azalan yüzey fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonlarına bağlı olarak enkapsülasyon etkinliği artmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.94. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının enkapsülasyon etkinlikleri (%)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS	CHR	A	P	Q	G
1	79,81	76,28	81,97	82,46	78,06	88,06	64,89	76,67	78,16	90,84	75,36
2	81,11	82,03	88,09	87,49	86,14	91,35	72,63	82,02	83,49	87,21	81,06
3	75,52	71,27	78,05	78,53	69,49	85,27	61,92	72,88	73,57	85,10	72,23
4	81,33	77,58	80,60	82,93	79,60	88,63	63,35	75,70	78,09	89,57	73,05
5	73,65	64,17	71,68	73,86	69,25	81,62	53,38	76,70	68,29	80,52	65,22
6	81,61	78,13	82,19	82,99	77,61	89,32	66,91	68,65	79,56	92,51	76,21
7	72,69	66,80	76,64	74,28	58,52	83,31	53,30	70,49	71,41	81,89	71,88
8	73,07	69,24	75,66	75,26	60,63	83,90	51,88	72,56	71,04	86,11	70,43
9	79,09	78,32	83,40	83,31	84,30	89,16	69,24	77,84	81,19	96,86	81,47
10	69,61	63,87	68,94	73,94	71,24	82,58	53,28	67,22	68,94	86,76	67,48
11	76,28	75,27	76,68	75,26	75,17	86,51	59,42	72,91	75,56	77,22	71,45
12	79,00	77,76	77,96	83,80	79,95	86,53	62,35	71,56	81,19	80,03	72,99
13	73,97	65,19	72,11	72,44	68,95	83,29	52,12	62,31	68,90	84,98	56,95
14	78,71	74,89	78,98	84,01	74,30	87,55	64,70	75,97	79,61	90,96	72,63
15	80,56	77,13	80,28	82,55	78,98	88,18	71,36	75,96	79,36	89,83	73,71
16	83,96	76,49	80,11	82,97	77,06	88,23	65,19	76,47	79,77	90,34	75,03
17	78,91	73,31	78,43	81,39	74,07	86,87	62,94	71,69	77,97	89,31	73,34
18	77,00	65,15	72,49	77,11	71,84	85,23	55,41	68,62	73,19	86,18	70,04
19	81,62	78,24	81,71	84,38	79,07	88,55	66,80	76,48	78,21	93,46	69,99
20	82,79	78,22	77,99	83,04	86,23	88,67	69,16	76,00	78,83	94,39	76,45
21	79,49	74,56	79,10	83,77	82,47	87,93	64,01	70,03	78,15	89,18	71,17
22	76,50	64,81	73,51	78,03	76,22	83,49	50,94	61,90	69,57	89,14	67,72
23	71,80	67,15	73,81	71,37	71,75	83,59	52,78	67,73	69,43	86,67	68,17
24	73,11	75,97	82,16	79,18	81,86	87,33	61,30	72,71	76,26	90,84	78,59
25	81,76	54,58	83,16	80,77	77,24	87,33	65,80	73,02	77,09	88,26	72,22
26	80,49	76,79	81,36	81,68	79,14	88,34	66,67	77,31	79,51	90,39	76,17
27	83,17	75,14	78,61	79,57	79,57	88,03	64,35	76,42	78,18	85,88	76,26
28	82,23	77,48	82,14	81,50	81,24	88,56	66,07	77,74	78,88	89,59	76,53
29	82,95	81,83	85,03	87,78	86,94	91,19	70,38	81,72	83,02	92,16	82,07
30	76,72	76,47	80,46	82,14	80,45	88,35	64,53	75,01	78,51	89,39	81,34
31	76,60	76,38	76,32	81,77	79,35	87,86	63,86	74,46	77,28	90,89	74,83
32	74,46	70,04	76,60	79,03	75,28	84,78	57,55	69,24	72,22	84,67	72,08
33	68,99	64,44	71,36	74,08	70,13	82,71	55,18	67,13	70,25	86,34	68,98

Çizelge 4.95. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	HB			2,5- HB		HS	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	393,78	< 0,0001*	825,67	0,0007*	515,51	< 0,0001*
Linear mixture	1	172,36	< 0,0001*	561,63	< 0,0001*	272,36	< 0,0001*
X₁ X₂	1	112,73	0,0002*	95,16	0,0376*	84,15	< 0,0001*
X₁ X₃	1	30,94	0,0335*	83,76	0,0498*	53,88	0,0007*
X₁ X₄	1	18,37	0,0950	51,31	0,1190	31,54	0,0068*
X₂ X₃	1	12,30	0,1679	14,43	0,3998	27,01	0,0114*
X₂ X₄	1	16,52	0,1124	3,90	0,6600	1,19	0,5710
X₁ X₂ X₃	1	16,97	0,1078	16,47	0,3688	21,71	0,0217*
X₁ X₂ X₄	1	8,85	0,2396	34,76	0,1959	45,34	0,0016*
Kalıntı	24	145,98		471,24		86,41	
Lack of Fit	14	60,26	0,8842	80,42	0,9993	44,61	0,6877
Saf Hata	10	85,73		390,82		41,80	
Toplam	32	539,76		1296,91		601,92	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.96. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının fenolik asit (CA, PQ ve MS) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	CA			PQ		MS	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	510,41	< 0,0001*	1127,25	< 0,0001*	200,29	< 0,0001*
Linear mixture	1	336,22	< 0,0001*	538,59	< 0,0001*	110,87	< 0,0001*
X₁ X₂	1	58,41	0,0003*	198,92	0,0002*	31,97	< 0,0001*
X₁ X₃	1	42,15	0,0015*	150,83	0,0010*	24,33	< 0,0001*
X₁ X₄	1	37,01	0,0027*	91,26	0,0074*	17,11	< 0,0001*
X₂ X₃	1	2,87	0,3612	66,43	0,0199*	5,56	< 0,0001*
X₂ X₄	1	4,04	0,2798	0,99	0,7637	0,56	0,0936*
X₁ X₂ X₃	1	0,12	0,8503	26,35	0,1292	8,23	< 0,0001*
X₁ X₂ X₄	1	21,78	0,0169*	26,42	0,1287	17,17	< 0,0001*
Kalıntı	24	79,37		256,19		4,37	
Lack of Fit	14	63,56	0,0496*	198,72	0,0776*	2,77	0,3761*
Saf Hata	10	15,81		57,47		1,60	
Toplam	32	589,79		1383,44		204,66	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.97. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının favonoid (CHR, A ve P) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	1177.28	< 0.0001*	424.06	0.0031*	577.46	< 0.0001*
Linear mixture	1	739.99	< 0.0001*	244.51	0.0002*	309.02	< 0.0001*
X₁ X₂	1	210.87	< 0.0001*	38.28	0.0956	139.38	< 0.0001*
X₁ X₃	1	73.12	0.0003*	67.78	0.0299*	50.98	< 0.0001*
X₁ X₄	1	77.24	0.0002*	50.45	0.0579	48.69	< 0.0001*
X₂ X₃	1	0.17	0.8359	0.037	0.9572	12.18	0.0211*
X₂ X₄	1	0.64	0.6918	0.57	0.8340	0.40	0.6568
X₁ X₂ X₃	1	0.26	0.7995	0.84	0.7991	3.97	0.1716
X₁ X₂ X₄	1	100.07	< 0.0001*	27.01	0.1580	20.90	0.0035*
Kalıntı	24	95.62		305.30		47.94	
Lack of Fit	14	61.93	0.3378	272.61	0.0037*	36.44	0.0991
Saf Hata	10	33.69		32.68		11.50	
Toplam	32	1272.90		729.36		4007.76	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.98. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının favonoid (Q ve G) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	402.66	< 0.0001*	548.94	0.0004*
Linear mixture	1	76.32	0.0026*	312.58	< 0.0001*
X₁ X₂	1	24.89	0.0672	68.50	0.0253*
X₁ X₃	1	7.09	0.3166	69.56	0.0243*
X₁ X₄	1	26.40	0.0600	32.99	0.1108
X₂ X₃	1	0.32	0.8296	21.20	0.1969
X₂ X₄	1	10.51	0.2248	2.38	0.6604
X₁ X₂ X₃	1	4.74	0.4110	5.82	0.4934
X₁ X₂ X₄	1	268.71	< 0.0001*	55.91	0.0414*
Kalıntı	24	162.57		288.79	
Lack of Fit	14	130.93	0.0453*	222.08	0.0864
Saf Hata	10	31.63		66.70	
Toplam	32	565.22		837.73	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

4.5.4. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarından *in vitro* sindirim koşullarında fenolik madde salınımı

Püskürtmeli soğutma yöntemiyle üretilen enkapsüle propolis tozları, fenolik maddelerin salınımının izlenmesi bakımından *in vitro* koşullarda ağız (20 s), mide (2 h) ve bağırsak (4 h) sindirimine maruz bırakılmıştır. Sindirim süresi sonunda örneklerin fenolik madde salınımları HPLC’de analiz edilerek izlenmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.99 ve 4.100’de verilmiştir. Çizelge 4.101-4.104’te verilen ANOVA sonuçlarına göre, enkapsüle propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları karışım ve proses değişkenlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p<0,05$). Karışım değişkenlerinden palm yağı I oranının artması ile ağız ortamında fenolik asit ve flavonoid bileşiklerin açılımı azalmıştır.

Çizelge 4.99. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	8,90±0,82	16,90±0,41	17,12±0,59	23,47±0,55	23,91±0,47	8,64±0,52
2	7,35±0,61	14,99±0,63	14,37±0,40	20,73±0,06	19,93±0,48	7,77±0,02
3	10,88±0,91	21,32±0,37	19,26±0,16	28,93±0,76	20,56±0,04	9,73±0,04
4	7,29±0,51	16,71±0,16	17,98±0,05	20,14±0,09	21,21±0,10	8,49±0,01
5	12,56±0,31	25,69±0,62	21,92±0,15	33,53±0,13	30,09±0,43	13,88±0,48
6	7,66±0,15	15,58±0,45	14,29±0,02	20,65±0,22	21,57±0,05	7,47±0,17
7	10,30±0,51	16,74±0,12	20,69±0,04	22,42±0,84	24,58±0,02	9,17±0,43
8	8,68±0,72	16,70±0,06	16,16±0,58	21,58±0,26	16,12±0,03	8,47±0,72
9	8,10±0,14	17,73±0,07	17,49±0,70	24,95±0,63	22,82±0,46	8,44±0,72
10	13,85±0,64	29,59±0,06	29,89±0,91	35,29±0,56	35,98±0,56	13,53±0,10
11	9,78±0,79	19,16±0,04	20,92±0,21	24,03±0,33	24,46±0,05	10,90±0,10
12	11,36±0,98	20,97±0,12	21,37±0,65	28,81±0,30	28,83±0,01	11,19±0,17
13	12,58±0,38	24,66±0,12	24,59±0,88	29,78±0,96	31,30±0,06	12,09±0,62
14	8,98±0,26	18,92±0,04	17,72±0,06	22,76±1,00	20,58±0,02	9,19±0,08
15	8,41±0,90	15,58±0,13	16,60±0,98	20,61±0,38	21,77±0,03	8,65±0,50
16	8,36±1,21	17,42±0,08	17,63±0,22	19,77±0,13	20,75±0,01	9,39±0,60
17	9,17±0,60	18,35±0,03	18,49±0,03	23,51±0,25	23,32±0,35	9,31±0,28
18	8,51±0,31	16,34±0,06	17,47±0,04	23,64±0,48	22,10±0,09	8,75±0,16
19	9,95±0,35	15,31±0,12	16,41±0,29	21,28±0,86	20,80±0,09	8,83±0,07
20	9,80±0,26	19,48±0,22	19,68±0,25	22,77±0,30	23,89±0,04	9,78±0,20
21	9,27±0,05	18,58±0,11	18,68±0,11	24,46±0,63	23,03±0,25	9,78±0,14
22	12,54±0,32	25,67±0,32	21,44±0,08	27,92±0,29	31,88±0,37	11,36±0,15
23	10,36±0,63	23,50±0,26	24,29±0,13	27,57±0,69	30,15±0,33	10,11±0,20
24	9,11±0,23	18,37±0,01	19,53±0,15	21,23±0,73	23,28±0,28	9,36±0,36
25	10,13±0,01	18,24±0,12	18,35±0,09	22,19±0,29	23,59±0,24	9,30±0,15
26	10,17±0,03	20,17±0,13	21,01±0,10	23,36±0,34	25,91±0,30	10,35±0,16
27	8,53±0,25	18,58±0,09	17,47±0,23	21,01±0,22	22,32±0,24	8,36±0,16
28	9,35±0,35	20,11±0,26	18,09±0,24	22,22±0,29	18,01±0,26	10,51±0,10
29	7,53±0,14	14,44±0,46	13,86±0,27	16,86±1,05	17,86±0,08	7,57±0,11
30	9,42±0,02	21,43±0,79	20,49±4,42	26,58±0,15	25,26±0,56	9,24±0,80
31	10,88±0,04	18,02±0,73	19,36±0,48	22,89±0,06	24,00±0,58	8,77±0,11
32	11,78±0,45	17,34±0,17	18,62±0,64	24,38±0,65	26,06±0,59	9,65±0,04
33	13,85±0,32	28,35±0,45	29,25±0,36	36,72±0,94	36,98±0,61	13,53±0,10

Çizelge 4.100. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının in vitro ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	44,41±0,81	64,61±2,93	37,90±1,19	3,17±0,15	23,97±0,06
2	37,66±0,62	69,68±0,12	41,44±1,98	1,81±0,12	20,45±0,88
3	51,44±0,92	74,11±0,13	45,40±1,22	2,94±0,07	26,53±1,09
4	41,83±0,41	58,71±0,15	43,82±0,64	1,95±0,12	19,83±1,24
5	62,59±0,54	80,59±0,22	58,79±1,13	4,05±0,05	32,21±1,44
6	32,16±0,33	53,17±0,14	39,42±0,97	3,14±0,12	21,43±0,91
7	45,48±0,17	68,80±0,25	43,64±0,98	2,34±0,07	25,78±1,32
8	38,83±0,14	71,33±0,17	40,18±0,92	1,93±0,14	22,73±0,19
9	42,36±0,28	61,50±0,51	42,40±1,03	3,21±0,16	22,86±0,25
10	75,56±0,73	97,63±0,02	64,82±0,46	3,74±0,09	36,31±0,35
11	55,13±0,53	80,79±0,09	38,55±0,29	3,56±0,08	19,23±0,34
12	54,09±0,44	87,25±0,28	58,08±0,42	3,84±0,07	26,77±1,02
13	58,49±0,30	86,67±0,09	57,11±0,13	4,23±0,14	36,95±0,51
14	47,54±1,10	70,08±0,75	40,63±0,11	2,81±0,01	20,25±0,52
15	40,94±1,63	55,73±0,33	30,71±0,50	2,87±0,05	20,31±0,39
16	41,36±0,86	68,65±0,64	37,00±0,92	2,98±0,07	21,96±0,16
17	46,50±0,33	75,57±0,58	49,77±1,33	3,07±0,05	22,16±0,57
18	42,49±1,80	64,55±1,49	35,40±1,32	2,77±0,13	23,23±0,11
19	45,72±0,31	60,68±1,03	33,05±0,20	3,77±0,00	22,68±0,84
20	65,26±0,26	69,60±1,35	46,28±1,25	3,17±0,01	22,95±0,21
21	48,00±0,36	74,39±1,52	37,62±1,22	3,58±0,16	23,29±0,12
22	60,69±1,40	89,33±1,61	44,45±1,57	4,64±0,19	32,83±0,23
23	56,76±1,42	85,37±1,54	46,47±1,44	3,16±0,20	29,04±0,23
24	46,06±0,35	66,95±0,74	41,68±1,49	3,01±0,02	24,17±0,16
25	46,10±1,04	65,68±0,52	38,81±1,44	2,92±0,01	22,70±0,06
26	54,65±0,76	70,96±0,48	54,33±1,23	3,44±0,01	24,08±0,55
27	40,14±0,26	65,17±0,15	34,44±1,13	2,24±0,02	20,39±0,13
28	52,34±1,37	71,54±0,49	39,28±0,42	3,11±0,00	25,43±0,87
29	33,47±1,11	50,25±0,82	33,79±0,37	2,52±0,02	18,74±0,01
30	52,71±0,91	75,13±0,14	48,79±0,41	2,29±0,03	20,36±0,98
31	49,40±1,02	77,86±0,07	42,10±1,14	2,32±0,04	24,80±1,33
32	41,63±1,30	72,39±0,13	41,04±0,63	2,94±0,07	17,82±0,06
33	64,82±0,01	97,25±0,02	68,67±0,77	3,74±0,09	35,01±0,54

Çizelge 4.101. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	HB			2,5- HB		HS	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	82,69	< 0,0001*	408,03	< 0,0001*	342,18	< 0,0001*
Linear mixture	1	24,23	< 0,0001*	149,40	< 0,0001*	131,25	< 0,0001*
X ₁ X ₂	1	5,78	0,0120*	16,62	0,0135*	15,51	0,0371*
X ₁ X ₃	1	12,92	0,0004*	5,12	0,1518	7,61	0,1351
X ₁ X ₄	1	3,71	0,0395*	18,20	0,0101*	17,63	0,0271*
X ₂ X ₃	1	28,04	< 0,0001*	185,70	< 0,0001*	107,10	< 0,0001*
X ₂ X ₄	1	0,61	0,3864	0,20	0,7716	10,16	0,0866
X ₁ X ₂ X ₃	1	21,98	< 0,0001*	73,01	< 0,0001*	52,91	0,0004*
X ₁ X ₂ X ₄	1	8,27	0,0034*	25,46	0,0030*	26,87	0,0078*
Kalıntı	24	18,77		56,07		76,39	
Lack of Fit	14	12,00	0,3604	31,69	0,5624	61,22	0,0490*
Saf Hata	10	6,77		24,38		15,17	
Toplam	32	101,47		464,10		418,57	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.102. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	CA		PQ		MS	
		HKT	<i>p</i> - değeri	HKT	<i>p</i> - değeri	HKT	<i>p</i> - değeri
Model	8	573,00	< 0,0001*	577,65	< 0,0001*	80,02	< 0,0001*
Linear mixture	1	166,91	< 0,0001*	198,34	< 0,0001*	27,66	< 0,0001*
X ₁ X ₂	1	50,01	0,0007*	45,04	0,0218*	1,30	0,0302*
X ₁ X ₃	1	31,12	0,0052*	14,08	0,1829	1,92	0,0099*
X ₁ X ₄	1	30,83	0,0054*	7,31	0,3329	2,81	0,0024*
X ₂ X ₃	1	228,28	< 0,0001*	269,78	< 0,0001*	36,38	< 0,0001*
X ₂ X ₄	1	0,66	0,6587	1,15	0,6980	0,79	0,0844
X ₁ X ₂ X ₃	1	157,26	< 0,0001*	124,63	0,0004*	12,89	< 0,0001*
X ₁ X ₂ X ₄	1	31,11	0,0052*	29,35	0,0592	12,68	< 0,0001*
Kalıntı	24	79,07		179,56		5,87	
Lack of Fit	14	35,30	0,8323	116,60	0,3334	2,36	0,8992
Saf Hata	10	43,77		62,97		3,52	
Toplam	32	652,08		757,21		85,89	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.103. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	2200,78	< 0,0001*	3297,71	< 0,0001*	1841,89	0,0001*
Linear mixture	1	604,57	0,0004*	1083,71	< 0,0001*	476,75	0,0010*
X₁ X₂	1	30,13	0,3625	173,53	0,0427*	114,81	0,0777
X₁ X₃	1	35,49	0,3238	212,29	0,0263*	5,81	0,6820
X₁ X₄	1	81,15	0,1407	46,63	0,2782	70,06	0,1628
X₂ X₃	1	994,98	< 0,0001*	754,44	0,0002	837,08	< 0,0001*
X₂ X₄	1	0,13	0,9521	54,21	0,2432	14,14	0,5238
X₁ X₂ X₃	1	649,99	0,0002*	502,56	0,0013*	558,93	0,0004*
X₁ X₂ X₄	1	302,26	0,0072*	577,86	0,0007*	79,88	0,1372
Kalıntı	24	839,29		908,89		810,89	
Lack of Fit	14	520,85	0,4106	456,99	0,7192	516,21	0,3672
Saf Hata	10	318,44		451,90		294,68	
Toplam	32	3040,07		4206,60		2652,78	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.104. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	8,68	0,0021*	663,31	< 0,0001*
Linear mixture	1	2,60	0,0033*	376,42	< 0,0001*
X₁ X₂	1	0,34	0,2515	62,20	0,0050*
X₁ X₃	1	1,15	0,0404*	23,46	0,0696
X₁ X₄	1	0,029	0,7320	1,39	0,6483
X₂ X₃	1	3,90	0,0005*	169,82	< 0,0001*
X₂ X₄	1	0,94	0,0617	1,72	0,6119
X₁ X₂ X₃	1	2,07	0,0078*	117,99	0,0003*
X₁ X₂ X₄	1	0,55	0,1462	0,61	0,7629
Kalıntı	24	5,88		156,03	
Lack of Fit	14	4,40	0,1177	92,62	0,4850
Saf Hata	10	1,48		63,42	
Toplam	32	14,56		819,34	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.105 ve 4.106'da verilmiştir. Çizelge 4.107-4.110'da verilen ANOVA sonuçlarına göre proses ve karışım değişkenlerinden, HB ve Q dışındaki fenolik asit konsantrasyonları istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir ($p>0,05$). Bununla birlikte, flavonoidlerin *in vitro* mide ortamında salınımlarının proses koşullarından istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmediği görülmüştür.



Çizelge 4.105. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	19,05±0,17	39,54±0,45	20,43±0,35	42,20±0,93	25,98±0,17	11,13±0,90
2	20,13±0,50	40,23±1,35	20,16±0,64	41,17±1,63	25,97±0,95	11,72±0,81
3	17,35±0,52	40,24±0,29	20,48±0,35	42,59±0,02	24,69±1,01	11,12±0,22
4	18,55±0,40	40,15±0,36	20,92±0,21	40,02±1,12	26,30±1,09	11,52±0,18
5	20,55±0,55	40,66±1,15	20,80±0,42	41,26±0,10	26,72±0,38	11,46±0,20
6	19,37±0,59	40,32±0,46	20,82±0,39	41,20±0,08	24,99±0,45	11,05±0,09
7	20,04±0,80	40,97±0,85	21,10±0,39	41,59±0,01	25,42±0,28	11,56±0,54
8	18,58±0,88	39,76±0,29	20,39±1,14	40,86±0,29	24,69±0,11	11,17±0,01
9	21,89±0,46	41,47±0,06	20,78±0,42	41,57±0,03	25,34±0,14	11,87±0,12
10	20,97±0,54	39,47±0,06	20,80±0,22	40,69±0,09	23,75±0,02	10,63±0,12
11	18,14±0,31	40,01±0,07	20,53±0,00	41,32±0,60	25,23±0,03	10,47±0,02
12	23,94±0,93	41,53±0,23	20,54±0,03	40,52±0,29	25,32±0,03	10,79±0,00
13	22,92±0,92	39,83±0,24	20,05±0,45	40,66±0,21	25,54±0,85	10,56±0,17
14	21,33±0,19	41,01±0,60	20,91±0,27	41,69±0,12	25,17±0,02	11,90±0,01
15	21,91±0,80	40,51±0,47	21,87±0,35	41,48±0,94	25,97±0,09	11,70±0,10
16	18,90±0,29	41,95±1,13	20,90±0,10	41,28±0,12	24,59±0,20	11,18±0,02
17	20,51±0,43	42,06±0,90	21,02±0,24	40,67±0,26	25,77±0,13	11,70±0,09
18	21,50±0,90	41,70±0,08	21,13±0,17	41,41±1,31	26,77±0,01	11,80±0,81
19	20,89±0,73	42,87±0,55	20,00±0,52	41,87±0,03	26,83±0,04	11,87±0,19
20	21,84±0,16	40,52±1,40	20,92±0,16	42,70±0,54	25,14±0,14	11,95±0,72
21	21,28±0,18	45,36±0,78	20,56±0,08	41,52±0,34	24,32±0,05	10,92±0,22
22	20,01±0,07	38,26±0,78	19,62±0,15	41,58±0,12	24,63±0,21	10,66±0,35
23	21,07±0,11	45,77±0,63	20,51±0,04	41,49±0,04	24,15±0,21	10,74±0,37
24	21,04±0,00	40,09±0,59	20,00±0,26	41,30±0,22	25,02±0,12	11,22±0,91
25	19,82±0,34	41,10±0,02	21,21±0,53	41,67±0,09	25,92±0,04	10,78±0,38
26	20,99±0,22	40,92±0,17	21,67±0,43	42,19±0,25	26,96±0,07	11,54±0,06
27	20,11±0,26	44,58±0,38	22,21±0,40	41,67±0,31	26,90±0,06	10,70±0,63
28	20,04±0,21	44,47±0,21	22,47±0,60	41,31±0,80	27,09±0,21	10,87±0,96
29	22,45±0,12	40,09±1,15	21,57±0,30	40,22±0,25	27,19±0,12	11,44±0,07
30	21,82±0,49	39,78±0,13	21,05±0,09	41,04±0,40	25,73±0,97	11,10±0,60
31	20,37±0,37	39,16±0,81	21,20±0,83	40,24±0,27	26,75±0,07	11,23±0,14
32	20,62±0,20	40,26±0,86	20,14±0,41	41,59±0,57	27,18±0,05	11,15±0,03
33	20,65±0,15	42,81±0,90	20,47±0,26	41,24±0,23	26,53±0,09	11,18±0,34

Çizelge 4.106. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	67,46±2,25	73,94±0,22	70,91±0,91	2,83±0,11	35,81±1,39
2	68,67±2,70	71,53±0,14	72,01±1,18	2,59±0,10	37,97±0,17
3	68,35±2,80	72,42±3,21	71,11±0,04	2,49±0,12	36,81±0,85
4	69,50±0,84	72,67±2,17	70,36±0,36	2,24±0,01	36,69±0,12
5	67,08±1,63	73,25±0,09	72,51±1,34	2,15±0,00	37,39±1,78
6	67,49±1,51	71,30±0,91	70,89±1,47	2,65±0,02	37,52±1,53
7	68,85±1,43	71,89±0,39	71,41±1,53	2,85±0,01	37,58±0,10
8	68,06±1,37	71,67±0,69	72,16±2,11	2,96±0,02	36,49±0,12
9	68,25±0,51	71,33±0,14	71,06±0,24	2,95±0,38	37,58±0,02
10	65,61±0,99	72,75±0,13	71,37±1,37	2,64±0,03	36,13±0,09
11	69,33±0,66	71,92±0,18	71,03±11,54	2,91±0,03	33,89±1,65
12	67,73±0,08	70,74±0,16	71,45±0,28	2,54±0,01	33,00±0,31
13	69,86±0,12	72,33±0,52	71,52±2,08	2,44±0,15	36,76±0,67
14	69,94±0,47	71,53±0,25	71,53±1,64	2,49±0,01	35,68±0,17
15	69,49±1,14	72,21±0,06	72,41±0,23	2,88±0,09	37,20±1,48
16	69,52±0,82	72,15±0,51	71,90±1,52	2,29±0,00	37,76±0,18
17	69,26±1,79	72,03±0,82	72,70±0,62	2,44±0,08	37,61±1,39
18	66,62±1,16	72,75±0,56	71,78±0,24	2,76±0,03	35,95±0,22
19	69,44±0,75	72,97±1,28	71,19±1,79	2,37±0,01	35,53±0,10
20	68,83±0,35	72,45±2,26	73,22±0,11	2,48±0,00	38,20±1,12
21	69,26±1,93	72,83±0,67	70,34±0,14	2,85±0,02	36,69±1,62
22	69,97±0,09	73,00±0,10	71,28±0,19	2,24±0,01	66,37±1,60
23	69,12±0,95	73,20±3,58	71,09±0,87	2,81±0,01	38,47±2,70
24	68,77±0,30	86,11±2,65	71,09±0,02	2,51±0,01	38,44±0,55
25	69,23±0,25	72,44±0,26	71,87±0,79	2,85±0,02	38,24±0,31
26	68,58±0,40	72,54±0,24	72,73±1,66	2,83±0,01	38,90±0,08
27	68,40±0,02	71,64±0,10	73,18±0,70	2,78±0,01	39,51±0,56
28	67,75±0,37	71,58±0,94	72,76±1,96	2,58±0,04	39,22±0,44
29	67,90±0,54	73,16±2,83	70,06±1,58	2,26±0,03	37,45±0,17
30	67,65±0,27	74,56±2,27	70,92±0,09	2,33±0,01	35,25±1,42
31	69,17±0,60	73,08±1,75	71,95±0,12	2,88±0,01	38,16±0,11
32	69,24±0,36	73,81±1,33	73,49±1,08	2,74±0,00	38,84±0,32
33	69,76±0,61	71,33±1,27	72,94±0,34	2,28±0,00	39,11±0,36

Çizelge 4.107. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	HB		2,5-		HS		
		HB					
	SD	HKT	<i>p</i> - değeri	HKT	<i>p</i> - değeri	HKT	<i>p</i> - değeri
Model	8	28,32	0,0414*	20,56	0,6401	1,36	0,9326
Linear mixture	1	0,44	0,5843	1,64	0,4925	0,36	0,3918
X ₁ X ₂	1	0,27	0,6664	12,34	0,0681	0,61	0,2688
X ₁ X ₃	1	3,05	0,1574	0,14	0,8426	0,17	0,5556
X ₁ X ₄	1	1,65	0,2942	0,039	0,9152	0,12	0,6203
X ₂ X ₃	1	0,68	0,4985	0,061	0,8941	0,055	0,7367
X ₂ X ₄	1	0,015	0,9183	6,52	0,1776	2,404x10 ⁻³	0,9440
X ₁ X ₂ X ₃	1	13,23	0,0057*	0,52	0,6981	0,057	0,7315
X ₁ X ₂ X ₄	1	4,575x10 ⁻³	0,9554	0,037	0,9179	0,040	0,7736
Kalıntı	24	34,41		81,13		11,43	
Lack of Fit	14	18,08	0,6654	56,05	0,2608	5,92	0,6841
Saf Hata	10	16,33		25,08		5,51	
Toplam	32	62,73		101,69		12,80	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.108. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	CA		PQ		MS	
		HKT	<i>p</i> - değeri	HKT	<i>p</i> - değeri	HKT	<i>p</i> - değeri
Model	8	3,05	0,4772	4,85	0,7846	2,67	0,0523
Linear mixture	1	1,574x10 ⁻³	0,9499	2,65	0,1247	0,58	0,0562
X ₁ X ₂	1	1,11	0,1054	0,18	0,6831	0,025	0,6819
X ₁ X ₃	1	1,15	0,0986	0,042	0,8437	0,12	0,3771
X ₁ X ₄	1	0,25	0,4347	0,18	0,6858	0,035	0,6272
X ₂ X ₃	1	0,019	0,8294	0,027	0,8743	0,20	0,2546
X ₂ X ₄	1	0,23	0,4472	1,13	0,3086	0,091	0,4332
X ₁ X ₂ X ₃	1	0,38	0,3307	0,11	0,7499	0,085	0,4502
X ₁ X ₂ X ₄	1	6,302x10 ⁻³	0,9000	0,19	0,6777	0,73	0,0331*
Kalıntı	24	9,37		25,12		3,44	
Lack of Fit	14	5,29	0,5640	12,57	0,7244	2,03	0,4962
Saf Hata	10	4,08		12,55		1,41	
Toplam	32	12,42		29,97		6,12	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.109. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	CHR			A		P	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	2,79	0,9695	2,71	1,0000	3,88	0,8057
Linear mixture	1	0,81	0,4348	0,96	0,7383	0,21	0,6294
X₁ X₂	1	0,26	0,6551	0,50	0,8101	0,11	0,7301
X₁ X₃	1	0,096	0,7870	0,042	0,9443	2,51	0,1039
X₁ X₄	1	0,37	0,5979	0,40	0,8296	0,19	0,6440
X₂ X₃	1	0,11	0,7715	0,25	0,8656	0,42	0,4982
X₂ X₄	1	0,30	0,6324	0,49	0,8116	0,022	0,8743
X₁ X₂ X₃	1	0,34	0,6125	1,988x10 ⁻⁶	0,9996	1,98	0,1460
X₁ X₂ X₄	1	0,77	0,4484	0,22	0,8729	8,114x10 ⁻³	
Kalıntı	24	30,95		202,30		21,07	
Lack of Fit	14	15,70	0,7093	28,67	0,9998	11,09	0,6636
Saf Hata	10	15,26		173,63		9,98	
Toplam	32	33,75		205,01		24,94	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.110. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	Q			G	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	0,97	0,0164*	241,64	0,3922
Linear mixture	1	6,676x10 ⁻⁴	0,8980	53,68	0,1733
X₁ X₂	1	0,094	0,1367	24,32	0,3543
X₁ X₃	1	0,23	0,0232	0,53	0,8906
X₁ X₄	1	0,10	0,1204	0,88	0,8590
X₂ X₃	1	0,46	0,0024*	9,41	0,5622
X₂ X₄	1	0,17	0,0468*	156,20	0,0248*
X₁ X₂ X₃	1	6,031x10 ⁻⁴	0,9030	1,92	0,7929
X₁ X₂ X₄	1	0,040	0,3235	1,32	0,8279
Kalıntı	24	0,95		654,13	
Lack of Fit	14	0,66	0,2175	634,13	< 0,0001*
Saf Hata	10	0,29		20,00	
Toplam	32	1,92		895,77	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.111 ve 4.112’de verilmiştir. Çizelge 4.113-4.116’da verilen ANOVA sonuçlarına göre, enkapsüle propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları karışım ve proses değişkenlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p<0.05$). Özellikle 2,5-HB fenolik asit miktarı diğer fenolik asit ve flavonoid miktarlarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ağız ortamında açılım sonuçlarına paralellik gösteren bağırsak ortamındaki fenolik maddelerin açılım miktarları palm yağı I oranının artmasıyla azalmıştır.



Çizelge 4.111. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

No	HB	2,5-HB	HS	CA	PQ	MS
1	53,73±0,52	229,94±0,96	23,33±0,95	48,95±0,79	33,57±0,24	21,13±0,12
2	51,54±0,87	221,20±3,48	22,42±1,06	43,96±0,54	32,42±0,42	23,24±0,74
3	46,80±1,29	184,74±1,09	17,26±1,35	37,10±0,40	31,33±0,16	19,15±0,44
4	51,98±0,24	256,88±8,74	18,86±0,06	42,25±0,45	32,96±0,18	21,42±0,26
5	58,22±0,13	243,85±6,36	25,95±0,49	49,83±1,13	37,01±0,04	24,95±0,94
6	55,08±0,12	228,07±3,30	23,92±0,86	48,16±0,18	36,70±0,01	23,40±0,20
7	73,60±0,31	279,86±0,42	30,97±0,71	60,85±0,05	47,38±0,20	30,49±0,30
8	70,71±0,33	295,39±4,58	28,59±0,73	56,50±1,62	45,41±0,25	29,56±0,54
9	51,18±0,02	263,67±0,28	25,48±2,20	53,26±0,07	41,43±0,15	26,37±0,52
10	52,94±0,15	220,90±0,05	22,56±0,92	49,37±0,02	35,23±0,31	22,41±0,02
11	52,91±0,14	201,60±0,67	21,31±1,24	40,97±0,16	30,53±0,27	20,51±0,61
12	56,63±0,52	235,20±0,78	22,01±1,41	40,14±0,14	35,85±0,05	23,93±0,94
13	65,95±1,12	286,60±0,05	29,04±1,35	54,96±0,06	40,37±0,46	25,64±0,36
14	58,59±0,39	237,56±0,24	23,80±0,95	46,46±0,17	32,36±0,46	25,92±0,11
15	54,15±0,14	226,62±2,21	22,29±0,60	45,43±0,04	33,40±0,04	22,69±0,21
16	51,02±1,14	228,54±0,82	22,97±0,87	43,54±0,06	36,39±0,02	20,93±0,07
17	52,18±0,02	236,34±8,88	22,80±0,34	46,26±0,20	36,27±0,45	21,05±0,06
18	77,95±2,20	350,20±0,85	29,66±1,21	61,48±0,07	44,85±0,05	29,97±0,12
19	51,93±0,99	227,92±0,34	23,10±0,06	45,75±0,05	36,94±0,02	21,99±0,04
20	52,31±2,55	243,74±0,69	23,60±0,72	44,89±0,75	34,31±0,31	23,05±0,03
21	51,33±0,59	209,67±1,37	21,20±0,88	48,76±0,15	32,25±0,64	20,67±0,15
22	67,62±1,32	271,51±1,09	25,66±0,30	56,20±0,01	46,84±0,19	28,99±0,33
23	67,21±1,24	272,37±11,16	26,67±0,12	58,06±0,16	42,39±0,17	27,32±0,26
24	50,45±0,79	252,30±0,75	20,23±0,22	41,51±0,18	33,70±0,25	22,09±0,56
25	55,16±0,60	230,58±2,16	22,19±0,06	44,13±0,49	37,12±0,01	25,68±0,66
26	58,51±0,40	250,82±4,90	24,69±0,08	47,17±0,41	37,44±0,16	26,90±0,05
27	59,30±0,06	227,78±2,93	24,38±0,90	49,52±0,39	38,32±0,05	26,85±0,12
28	59,70±1,79	236,40±9,25	24,53±1,66	49,12±1,92	40,54±0,41	24,39±0,59
29	54,60±0,40	263,09±0,55	23,52±1,39	47,15±1,08	36,43±0,28	23,73±0,52
30	53,46±0,42	227,85±3,30	20,15±1,09	43,32±0,36	32,91±0,67	22,03±0,05
31	46,14±0,51	214,57±4,80	20,69±0,50	40,54±0,67	32,25±1,07	20,92±0,02
32	51,20±1,07	216,74±1,40	23,42±0,95	40,49±0,53	32,16±0,09	21,27±0,10
33	51,74±1,53	247,58±6,88	24,50±0,77	46,12±0,03	32,52±0,05	21,15±0,11

Çizelge 4.112. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

No	CHR	A	P	Q	G
1	44,12±0,72	60,00±0,65	49,93±0,90	2,99±0,01	32,91±0,00
2	43,59±0,82	65,59±0,06	48,60±0,10	2,65±0,05	33,46±0,00
3	36,20±0,88	61,08±0,43	43,02±0,77	2,83±0,17	30,12±1,67
4	40,23±1,13	62,01±0,26	45,61±0,40	2,88±0,25	32,40±1,50
5	45,62±1,38	72,47±0,35	55,62±0,94	3,11±0,21	36,99±0,21
6	44,15±1,99	70,48±0,77	52,80±0,42	3,03±0,01	36,85±0,70
7	60,38±0,00	88,87±0,33	67,14±0,05	3,58±0,07	45,28±0,52
8	61,62±0,43	88,96±0,60	63,19±0,33	3,58±0,07	47,83±0,67
9	58,62±6,32	80,69±0,09	55,24±0,83	3,51±0,02	40,24±0,15
10	41,98±0,06	64,46±0,41	49,00±0,27	2,89±0,26	35,11±1,41
11	38,67±1,98	60,32±0,57	47,46±0,46	2,76±0,20	30,90±0,11
12	44,43±0,22	70,98±0,07	52,17±0,05	3,04±0,02	36,41±0,66
13	54,00±0,27	81,62±0,87	60,38±0,96	3,42±1,20	43,91±0,29
14	41,31±0,20	70,81±0,15	53,28±0,93	3,18±0,15	37,74±0,67
15	46,88±0,14	65,89±0,21	51,88±0,01	3,09±0,16	33,53±0,32
16	42,58±0,02	64,93±0,95	45,03±0,72	2,70±0,23	33,24±0,08
17	45,07±0,36	70,29±0,51	48,41±0,46	2,83±0,11	33,98±0,41
18	62,65±0,11	88,27±0,12	69,75±0,01	3,90±0,13	45,03±1,10
19	42,56±0,27	65,43±0,24	49,97±0,23	2,90±0,00	32,19±0,41
20	40,91±0,54	68,92±0,11	54,86±0,97	3,28±0,45	34,84±1,31
21	40,38±0,92	60,19±0,10	48,87±0,76	2,83±0,02	31,80±0,11
22	54,84±0,64	81,83±0,55	60,46±0,15	3,56±0,05	41,49±0,50
23	58,17±0,01	80,69±1,28	61,56±0,07	3,54±0,53	41,62±0,07
24	45,68±0,40	65,77±1,11	49,40±0,21	2,87±0,11	31,18±0,02
25	45,21±0,17	69,94±0,08	50,04±0,59	2,80±0,25	35,28±0,35
26	48,62±1,43	71,45±2,81	53,55±0,39	3,05±0,09	33,12±0,51
27	42,94±0,24	75,76±0,33	52,30±0,81	3,20±0,37	35,61±0,14
28	49,88±1,09	75,77±1,46	55,92±0,25	3,06±0,13	35,37±0,72
29	48,14±0,44	73,22±0,35	55,03±0,50	3,03±0,25	32,98±0,12
30	48,12±1,21	66,89±0,09	48,82±0,68	2,74±0,04	36,51±0,57
31	41,32±0,46	61,57±0,19	48,00±1,01	2,82±0,11	30,03±0,06
32	43,07±0,76	64,90±0,27	47,49±0,34	2,87±0,24	32,34±0,09
33	42,55±0,48	64,57±0,42	53,64±1,55	2,92±0,26	36,46±0,75

Çizelge 4.113. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	HB			2,5- HB		HS	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	1619,94	< 0,0001*	24028,80	< 0,0001*	229,45	< 0,0001*
Linear mixture	1	914,51	< 0,0001*	10687,06	< 0,0001*	149,78	< 0,0001*
X₁ X₂	1	76,92	0,0084*	1737,57	0,0216*	6,58	0,1111
X₁ X₃	1	19,10	0,1653	1510,83	0,0311*	0,041	0,8969
X₁ X₄	1	0,44	0,8303	228,14	0,3822	12,99	0,0289*
X₂ X₃	1	541,51	< 0,0001*	7398,74	< 0,0001*	38,58	0,0005*
X₂ X₄	1	20,94	0,1470	0,68	0,9616	3,11	0,2667
X₁ X₂ X₃	1	88,76	0,0051*	277,76	0,3358	1,13	0,4987
X₁ X₂ X₄	1	5,52	0,4491	1027,83	0,0710	13,47	0,0263*
Kalıntı	24	223,76		6909,58		57,66	
Lack of Fit	14	115,02	0,6931	4102,94	0,4843	16,37	0,9842
Saf Hata	10	108,74		2806,64		41,29	
Toplam	32	1843,70		30938,38		287,11	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.114. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	CA			PQ		MS	
	SD	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	980,19	< 0,0001*	587,52	< 0,0001*	253,47	< 0,0001*
Linear mixture	1	589,19	< 0,0001*	312,51	< 0,0001*	132,18	< 0,0001*
X₁ X₂	1	66,05	0,0115*	6,79	0,2285	0,066	0,8546
X₁ X₃	1	5,68	0,4302	0,47	0,7491	7,32	0,0624
X₁ X₄	1	50,99	0,0244*	3,16	0,4078	3,37	0,1972
X₂ X₃	1	172,27	0,0002*	159,98	< 0,0001*	69,01	< 0,0001*
X₂ X₄	1	6,94	0,3840	19,43	0,0474*	7,63	0,0575
X₁ X₂ X₃	1	11,46	0,2658	3,00	0,4194	0,62	0,5744
X₁ X₂ X₄	1	76,56	0,0071*	24,17	0,0285*	4,69	0,1308
Kalıntı	24	211,94		106,76		46,02	
Lack of Fit	14	113,11	0,6448	47,96	0,8276	26,04	0,5607
Saf Hata	10	98,83		58,80		19,98	
Toplam	32	1192,13		694,28		299,49	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.115.Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	CHR		A		P	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	1299,33	< 0,0001*	2025,59	< 0,0001*	1084,55	< 0,0001*
Linear mixture	1	512,88	< 0,0001*	1000,56	< 0,0001*	613,54	< 0,0001*
X₁ X₂	1	74,93	0,0146*	23,29	0,1839	46,74	0,0114*
X₁ X₃	1	15,79	0,2386	22,75	0,1889	14,04	0,1464
X₁ X₄	1	14,85	0,2528	4,39	0,5582	35,68	0,0249*
X₂ X₃	1	491,26	< 0,0001*	643,73	< 0,0001*	262,44	< 0,0001*
X₂ X₄	1	0,29	0,8708	25,38	0,1660	12,05	0,1771
X₁ X₂ X₃	1	7,41	0,4160	3,68	0,5915	1,91	0,5853
X₁ X₂ X₄	1	87,21	0,0090*	64,40	0,0321*	22,06	0,0720
Kalıntı	24	259,49		298,55		149,51	
Lack of Fit	14	137,17	0,6576	176,91	0,4877	72,07	0,7646
Saf Hata	10	122,32		121,64		77,44	
Toplam	32	1558,82		2324,14		1234,06	

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.116. Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi

Varyasyon Kaynağı	SD	Q		G	
		HKT	p- değeri	HKT	p- değeri
Model	8	2.56	< 0.0001*	611.01	< 0.0001*
Linear mixture	1	1.25	< 0.0001*	377.48	< 0.0001*
X₁ X₂	1	0.058	0.1196	32.13	0.0040*
X₁ X₃	1	1.160E-003	0.8217	8.63	0.1123
X₁ X₄	1	6.053E-003	0.6074	0.13	0.8418
X₂ X₃	1	0.70	< 0.0001*	142.94	< 0.0001*
X₂ X₄	1	0.021	0.3475	0.014	0.9468
X₁ X₂ X₃	1	0.027	0.2804	2.52	0.3823
X₁ X₂ X₄	1	0.078	0.0739	13.36	0.0514
Kalıntı	24	0.54		76.27	
Lack of Fit	14	0.31	0.5346	34.47	0.8227
Saf Hata	10	0.23		41.80	
Toplam	32	3.09		687.28	

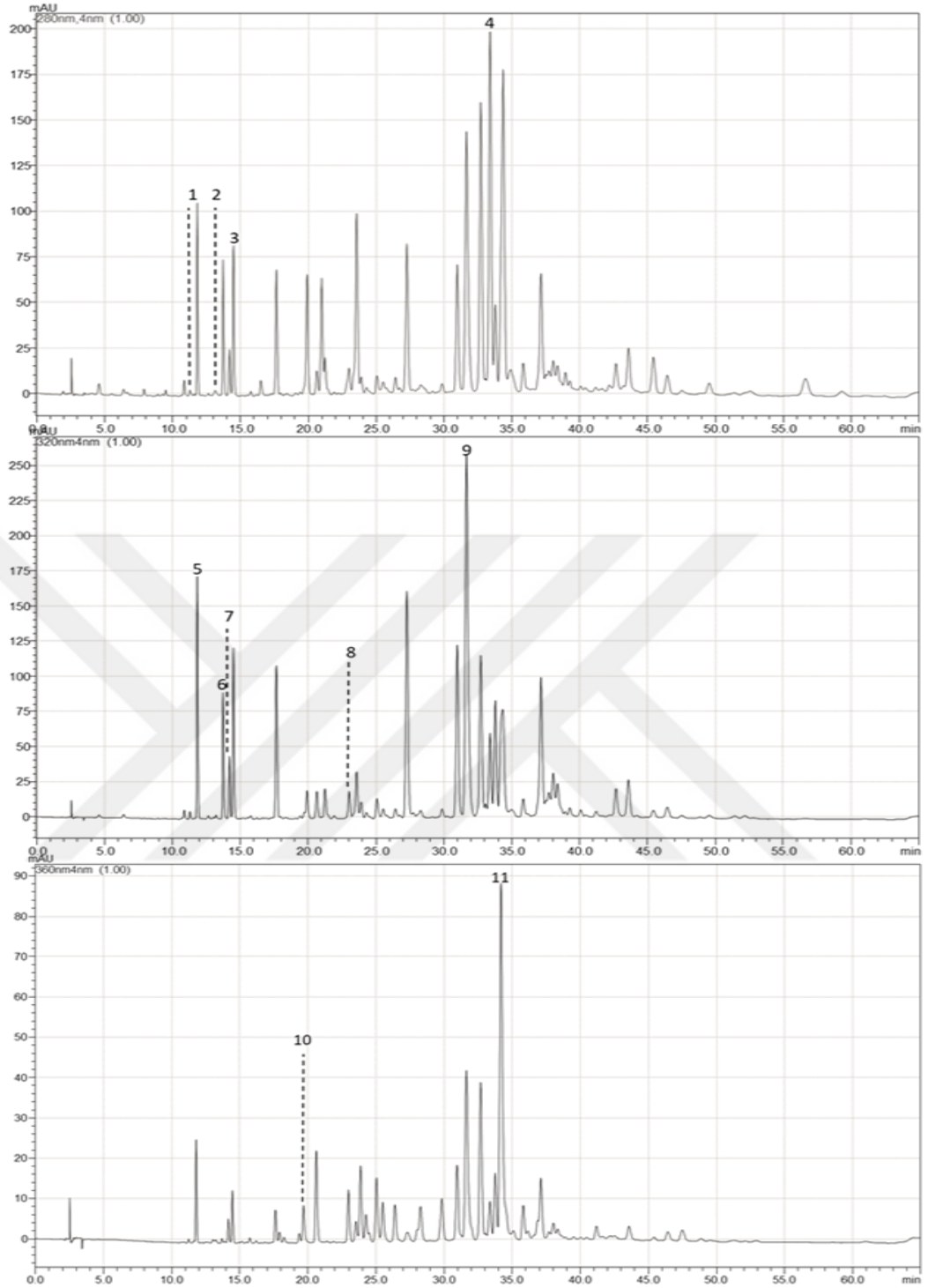
*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Sonuç olarak, püskürtmeli soğutma yöntemi ile 33 farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro ağız ve bağırsak ortamlarının benzer bazik özellik göstermeleri nedeniyle, bu ortamlarda salınan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları değişimi de benzer özellik göstermiştir.

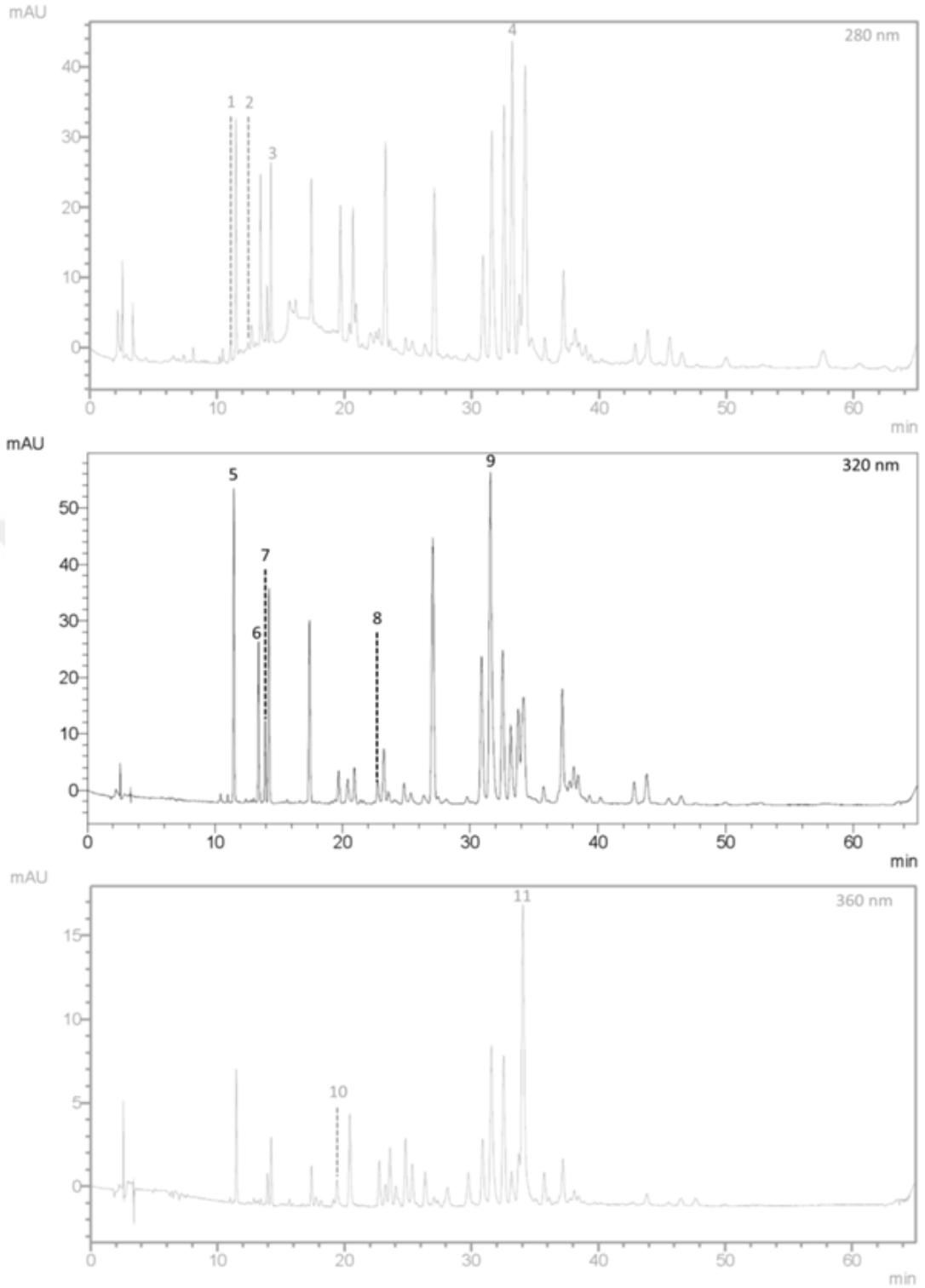
Bir sonraki bölümde detaylı olarak açıklanacak olan optimum püskürtmeli soğutma yöntemi koşulları olarak belirlenen %93,30 palm yağı I oranı, %6,70 palm yağı II oranı, 15000 rpm homojenizasyon hızı ve 10°C havanın giriş sıcaklığında elde edilen enkapsüle propolis tozlarının farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.32’te gösterilmiştir. Propolis tozlarının kromatogramları hammadde propolisle benzer fenolik madde profili göstermiştir. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro ağız ortamında ve farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.33’te verilmiştir.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro mide ve bağırsak ortamında ortamında ve farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları sırasıyla Şekil 4.34 ve 4.35’te verilmiştir. Propolis tozlarının in vitro mide ortamında fenolik madde salınımına ait HPLC kromatogramları hammadde propolisle benzer fenolik madde profili göstermiştir.

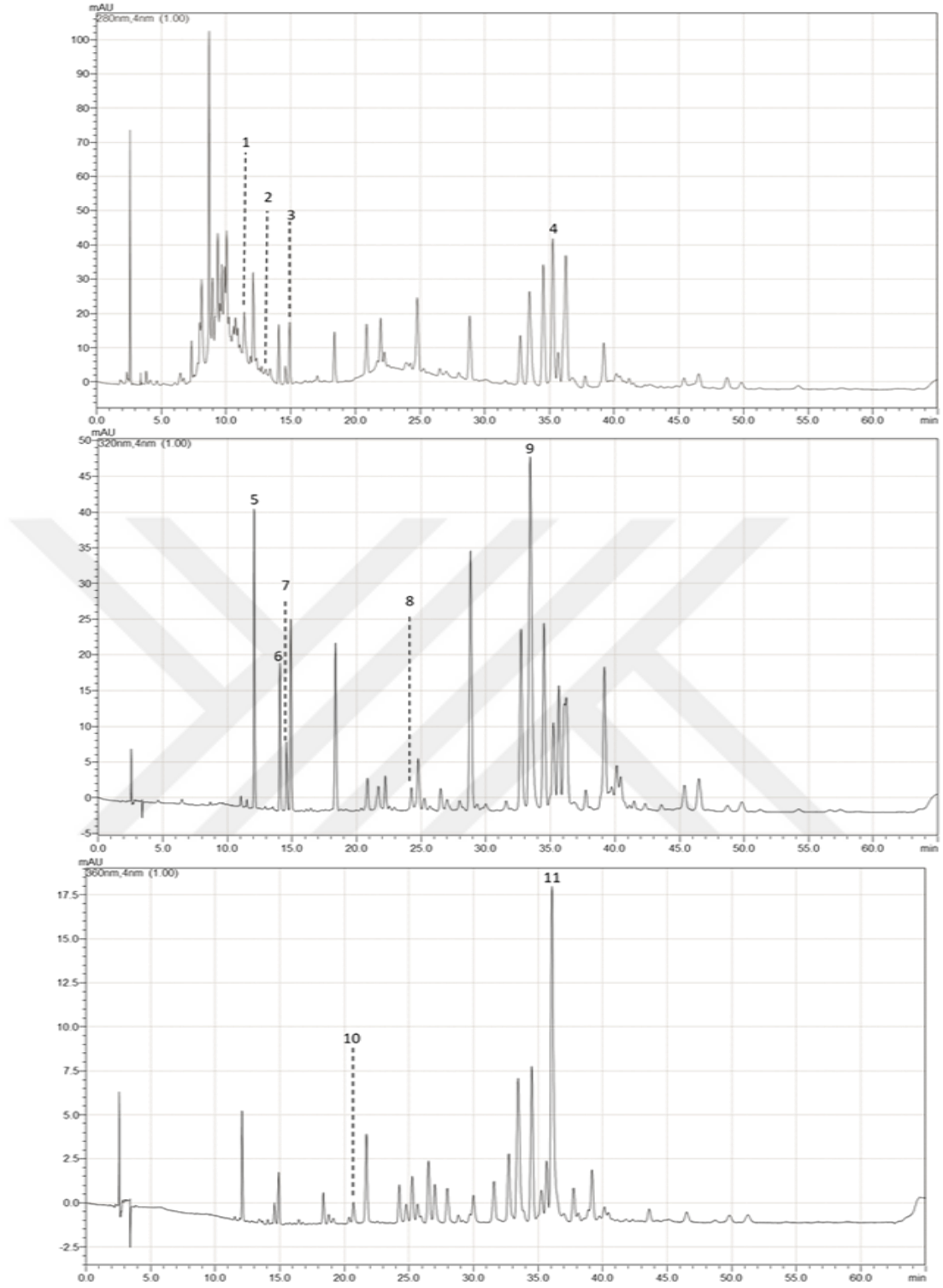
Saf propoliste olduğu gibi püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarında da kromatogramlar üzerinde gözlenen fenolik asit ve flavonoid absorbans değerleri bağırsak ortamlarının benzer pH seviyesine sahip olmalarına bağlı olarak benzer değişim göstermiştir.



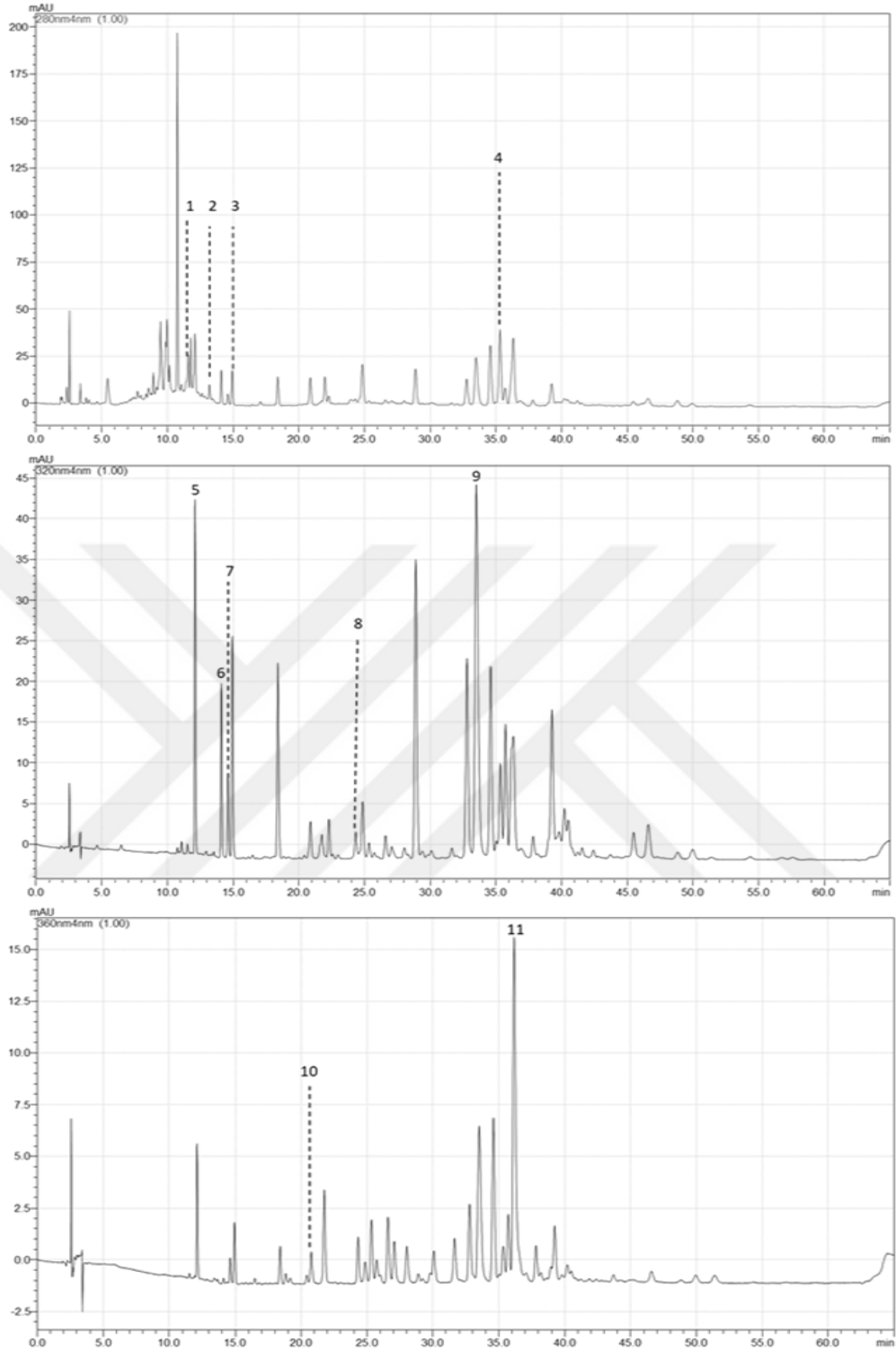
Şekil 4.32. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin



Şekil 4.33. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro ağız sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar:(1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)



Şekil 4.34. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro mide sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)



Şekil 4.35. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının in vitro bağırsak sindirimi sonucu HPLC’de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)

4.5.5. Püskürtmeli soğutma ile enkapsüle edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesi

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile 33 farklı koşulda üretilen enkapsüle propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirilmesi analiz konusunda eğitilmiş 5 panelist tarafından yapılmıştır. Duyusal analiz doğrultusunda propolis mikropartiküllerinden bir ana stok oluşturularak bu ana stoktan farklı seyreltik çözeltiler hazırlanmıştır. Analiz edilen çözeltiler, bitter acı tat bakımından en seyreltik olandan başlamak koşulu ile panelistler tarafından tadılmış ve panelistlerin acılığı tanımlayabildiği çözeltilerin seyreltme faktörü kaydedilmiştir. 5 panelist içinden en az üçünün hissedebildiği en seyreltik çözeltilerin konsantrasyonu seyreltme faktörü olarak kabul edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.117’de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde proses ve karışım değişkenlerinin enkapsüle propolis örneklerinin bitter tat duyusal analiz sonuçlarını istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilemediği görülmektedir. Bu deneme koşullarında enkapsülasyon işleminin gerçekleştirilebildiği ve bitter tadın maskelenebildiği görülmektedir.

Çizelge 4.117. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesi

Deneme No	Bitter Tat Duyusal Değerlendirmesi (Seyreltme Faktörü (w/v))
1	-1
2	-1
3	-1
4	-1
5	-1
6	-1
7	-1
8	-1
9	-1
10	-1
11	-1
12	-1
13	-1
14	-1
15	-1
16	-1
17	-1
18	-1
19	-1
20	-1
21	-1
22	-1
23	-1
24	-1
25	-1
26	-1
27	-1
28	-1
29	-1
30	-1
31	-1
32	-1
33	-1

4.5.6. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolisin enkapsülasyonu işlemi için model oluşturulması, karışım ve proses değişkenlerinin optimizasyonu ve doğrulama denemeleri

Optimizasyon çalışmasında yer alan işlem değişkenleri ile her bir yanıt arasındaki ilişkiyi ifade eden matematiksel model kuadratik regresyon analizi yapılarak oluşturulmuştur. Bunun için modellere her bir değişkenin öncelikle lineer etki terimleri, daha sonra kuadratik ve interaksiyon etki terimleri sırası ile toplu halde eklenmiş ve kareler toplamındaki artış ve model uygunsuzluğu testi (lack of fit) değerleri analiz edilmiştir.

Deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal modele fit ettirilmesine ilişkin varyans analizleri her bir sonuç için yukarıdaki başlıklar altında verilmiştir. Verilen sonuçlara göre, dört yanıt (ürün verimi, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan aktivite değeri (DPPH) ve in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı) için kuadratik terimlerin eklenmesinin modelleri önemli ölçüde geliştirdiği bulgulanmıştır. Ürün verimi, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan aktivite değeri (ABTS) ve in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı değerlerinin tahminlenmesi için en uygun model tipinin ikinci dereceden polinomiyal model olduğu belirlenmiştir. Deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal modele fit ettirilmesine ilişkin varyans analizi verilmiştir. Burada, elde edilen tüm regresyon modellerinin %99 güven seviyesinde önemli olduğu görülmektedir. Her bir bağımsız değişkenin yanıtlar üzerindeki lineer, interaksiyon ve kuadratik etkilerinin istatistiksel olarak önemliliği de gösterilmiştir. Etkilerin istatistiksel olarak model açısından önemliliği F ve p-değerlerinden bulunmuştur. p-değeri 0,05'ten büyük olan etkiler önemsiz kabul edilmiş ve bu terimler modelden çıkarılmıştır. Ayrıca, bu çizelgede kalıntı hata, deneysel dizaynın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanmasıyla saf deneysel hata ve model uygunsuzluğu (lack of fit) olarak ayrılmıştır. İdeal olarak modelin, matematiksel formunun uygunsuzluğu (lack of fit) için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir (Myers ve Montgomery,1995). Her dört yanıt için ikinci dereceden polinomiyal model, %99 güven seviyesinde önemli ve model uygunsuzluğu (lack of fit) %95 güven seviyesinde önemsiz çıkmıştır.

Modellerin deneysel veriyi ne ölçüde karşıladığı regresyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı (C.V.) hesaplanarak belirlenmiştir. Modellerin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler ve değerleri Çizelge 4.177'de

özetlenmiştir. Regresyon katsayısı R^2 , deneysel verideki model tarafından açıklanabilen varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmıştır (Myers ve Montgomery, 1995; Khuri ve Cornell, 1996). Elde edilen modellerin tümünde varyasyonun büyük bir kısmı ($R^2 > 0.90$) modeller tarafından açıklanabilmektedir (Çizelge 4.118).

Ancak modele yeni terimlerin eklenmesi, bu terimler istatistiksel olarak önemsiz olsa da R^2 'yi her zaman arttırmaktadır. Bu nedenle düzeltilmiş regresyon katsayısı değerlerinin modelin uygunluğunun değerlendirilmesinde kullanılması önerilmektedir (Myers ve Montgomery, 1995). Tüm modeller için düzeltilmiş regresyon katsayısı değeri; ürün verimi, 0,9354, enkapsülasyon etkinliği için 0,9627, antioksidan aktivite değeri (DPPH) için 0,9592 ve in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı için 0,8784 olarak hesaplanmış ve kabul edilebilir sınırlar içerisinde çıkmıştır. Varyasyon katsayısı deneysel verilerdeki kalıntı varyasyonun ortalamaya bağlı bir ölçüsüdür. Büyük varyasyon katsayısı değerleri, verilerin ortalamadan çok fazla saptıklarını, küçük varyasyon katsayısı değerleri ise verilerin hemen hemen ortalamayla aynı değere sahip olduğunu göstermektedir (Lazić, 2004). Tüm modeller için varyasyon katsayısı (C.V.) değeri; ürün verimi %0,91, enkapsülasyon etkinliği için %0,095, antioksidan aktivite değeri (DPPH) için %2.01 ve in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı için %6,74 olarak hesaplanmıştır.

Myers and Montgomery (1995) yeterli tahminleme (adequate precision) ve PRESS istatistiklerinin daha sonra yapılacak gözlemlerin tahminlenmesi için kullanılabileceğini ve yeterli tahminleme (adequate precision) değerinin 4'ten büyük olması gerektiğini belirtmişlerdir. Tüm modeller için yeterli tahminleme (adequate precision) değeri 4'ten büyük bulunmuştur (Çizelge 4.178).

Çizelge 4.118. Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler

	Ürün Verimi (%)	Enkapsülasyo n Etkinliği (%)	DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	AOA (%)
R^2	0,9515	0,9720	0,9694	0,9096
R^2_{adj}	0,9354	0,9627	0,9592	0,8794
C.V. %	0,91	0,095	2,01	6,74
PRESS	26,75	0,39	434,21	6,54
Yeterli Tahminleme	29,080	34,423	45,860	20,735

Propolisin püskürtmeli soğutma ile enkapsülasyonu işleminde; toz partiküllerin ürün verimi, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan miktarının maksimum olması ile *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının açılımının minimum olmasını sağlayan koşullar optimum noktanın belirlenmesinde hedef olarak seçilmiştir. D-optimal dizayn karışım deneme planına göre yapılan diğer enkapsüle propolis tozu analizleri optimizasyon çalışmasına ve modele dahil edilmemiştir. Proje önerisinde “Design Expert paket programı ile propolisin enkapsülasyon etkinliği maksimum, *in vitro* analizlerde bağırsak ortamında fenolik bileşiklerin salınımı maksimum, ağız ve mide ortamında fenolik bileşiklerin salınımı ise minimum olması hedeflenerek bağımsız işlem değişkenlerinin optimizasyonu gerçekleştirilecektir.” şeklinde ifade edilmişti. Fakat, *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde mide ve bağırsak ortamında propolis tozlarının açılımlarının oldukça düşük düzeyde olması nedeni ile hedef kriterler arasından çıkarılmıştır. DPPH yöntemi ile propolis tozlarının antioksidan miktarının belirlenerek hedef kriterler içerisine alınmasının nedeni ise; üretimler sonucunda elde edilen ürünün kimyasal kalitesini etkin bir şekilde belirlemektir. Ayrıca, ürün verimi değerlerinin de hedef kriterler arasında yer almasının temel sebebi de proses koşullarının ürün verimine etkisinin çok olmasının yanı sıra, az ürün elde etmenin sanayiye uyarlanabilirliği açısından sıkıntılara yol açabilmesinden kaynaklanmaktadır.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis mikropartiküllerinin enkapsülasyon çalışmasında, karışım değişkeni olarak palm yağı I (%50-100) ve palm yağı II (%0-50) karışım oranları olarak seçilirken, proses değişkeni olarak da homojenizasyon hızı 10000-15000 rpm ve havanın giriş sıcaklığı 10-20°C seçilmiştir. Desirability fonksiyonu yaklaşımı uygulandığında optimum nokta için birbirine yakın 5 çözüm bulunmuştur. Bu çözümler Çizelge 4.119’da verilmiştir. Optimum nokta olarak, Design Expert programı yardımıyla belirlenen bu çözümlerden, birinci çözüm seçilmiştir. Bu noktada, palm yağı I oranı %93,30, palm yağı II oranı %6,70, homojenizasyon hızı 15000 rpm ve havanın giriş sıcaklığı 10°C olarak tespit edilmiştir.

Optimum noktada propolisin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyonunda ürün verimi %86,32, enkapsülasyon etkinliği %98,02, antioksidan aktivite değeri (DPPH) 171,69 mg trolks/ g kuru ağırlık, *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılımı %4,39 olarak hesaplanmıştır. Optimum nokta sonuçlarının doğrulanması; palm yağı I oranı %93,30, palm yağı II oranı %6,70, homojenizasyon hızı 15000 rpm ve havanın giriş sıcaklığı 10°C olarak belirlenen matematiksel optimum noktada

gerçekleştirilmiştir. Optimum noktada yapılan 5 doğrulama denemesinin sonuçları, sonuçların ortalaması ve modelden tahmin edilen değerler Çizelge 4.120’de görülmektedir.

Her bir yanıt için, optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek t-testi uygulanarak belirlenmiştir. Tek örnek T–testi SPSS, 2006 (15.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için tek örnek t–testi sonuçları Çizelge 4.121’de görülmektedir.

Doğrulama denemeleri sonucunda elde edilen analiz sonuçlarına göre, hedef kriter olarak belirlenen tüm yanıtların analiz sonuçları ile modelden tahminlenen değerleri birbirlerine oldukça yakın olup, istatistiksel olarak da aralarındaki fark önemsizdir ($p>0,05$).

Çizelge 4.119. Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar

Çözüm Sayısı	Palm yağı I (%)	Palm yağı II (%)	HH (rpm)	Havanın giriş sıcaklığı (°C)	Ürün Verimi (%)	EE (%)	DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	AOA (%)	Desirability
1	93,30	6,70	14999,98	10,00	86,32	98,02	171,69	4,36	0,771
2	93,60	6,40	14999,98	10,07	86,37	98,02	171,39	4,382	0,771
3	93,63	6,37	14999,98	10,17	86,34	98,02	171,35	4,382	0,770
4	100,0	0,00	15000,00	15,89	85,49	98,19	162,58	3,920	0,769
5	100,0	0,00	14999,99	16,53	85,20	98,22	162,45	3,879	0,769

HH: homojenizasyon hızı; EE: enkapsülasyon etkinliği

Çizelge 4.120. Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları

Deneme No	Ürün Verimi (%)	Enkapsülasyon Etkinliği (%)	DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	AOA (%)
1	86,50	97,80	171,12	4,26
2	86,21	98,42	172,97	4,50
3	86,32	98,83	171,67	4,04
4	86,03	97,96	170,27	4,63
5	86,35	98,56	171,42	4,60
Ortalama	86,28	98,31	171,49	4,41

Çizelge 4.121. Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması

Yanıtlar	Tahminlenen değer	Deneysel değera	SHb	Fark	% Hata	p-değeri
Ürün Verimi (%)	86,32	86,28±0,17	0,078	-0,038	0,05	0,652
Enkapsülasyon Etkinliği (%)	98,02	98,31±0,43	0,191	0,294	0,29	0,198
DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	171,69	171,49±0,98	0,439	-0,200	0,12	0,672
AOA (%)	4,36	4,41±0,25	0,046	0,046	1,13	0,703

a Deneysel sonuçlar standart sapma ile birlikte verilmiştir

b Ortalama standart hata

c % Hata = $(|y_{den} - y_{tah}| / y_{den}) * 100$

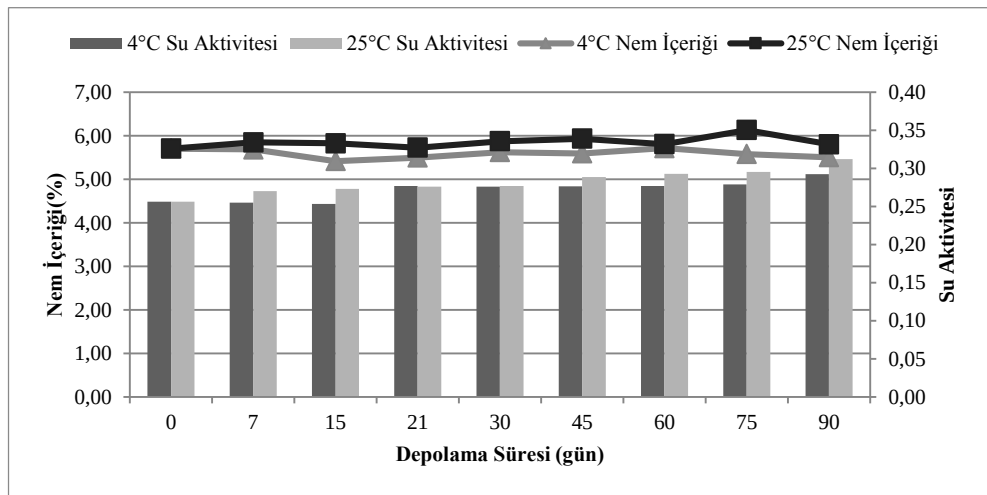
4.6.Enkapsüle Edilmiş Propolis Tozlarının 4 ve 25°C Sıcaklıklarda Depolanması

4.6.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilmiş Propolis Tozlarının 4 ve 25°C Sıcaklıklarda Depolanması

D-Optimal birleşik dizayn deneme deseni kullanılarak karışım değişkeni MD oranı %36,02, WPI oranı %63,98 ve proses değişkeni olarak homojenizasyon hızı ~13200 rpm, hava giriş sıcaklığı 175°C ve hava çıkış sıcaklığı 80°C olarak belirlenen optimum püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozu örnekleri 4 ve 25°C sıcaklıkta 90 gün süresince alüminyum kaplı polietilen (ALPE) ambalaj materyali içerisinde depolanmıştır. İlk 28 günlük depolama süresince enkapsüle propolis tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 7 günlük periyotlarda izlenirken, 28.gün sonrasındaki depolama süresince ise 15 günlük periyotlarda analizler gerçekleştirilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozu örneklerinin depolama süresince fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için; nem içeriği, su aktivitesi, yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, akabilirlik, ıslanabilirlik, partikül yoğunluğu, camsı geçiş noktası sıcaklığı, renk değerleri depolama süresince incelenmiştir.

Toz ürünlerin depolanması sırasında nem içeriği ve su aktivitesi değerleri önemli bir faktördür (Alvarenga Botrel vd., 2012). Nem içeriğinin yüksek olması, üründe yağ oksidasyonuna sebep olmakla birlikte, toz ürünün akabilirliğini de etkilemektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen tozların çoğu %1-6 nem içeriğine sahiptir (Reineccius, 2004). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun iki farklı sıcaklıkta (4 ve 25°C) depolama süresince nem içeriğindeki ve su aktivitesi

değerlerindeki değişim ise Şekil 4.36’da görülmektedir. Enkapsüle propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda nem içerikleri 0. gün de %4,48 iken 90.gün depolama sonunda nem içeriği 4 °C için %5, 12, 25 °C de ise %5,46 arttığı bulgulanmıştır. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.122) göre 4 ve 25 °C’ta 90 gün süresince depolanmış enkapsüle propolis örneklerinin nem içerikleri değerleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiştir ($p<0,05$). Su aktivitesi değerleri ise 4 ve 25 °C depolama koşullarında ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.122) göre tüm örneklerin su aktiviteleri depolama süresinden etkilenmiş ($p<0,05$) olmasına rağmen değişim oldukça küçüktür. Farklı sıcaklarda gerçekleştirilen depolama çalışmalarında zamana karşı nem içeriğinde değişim birbiri ile paralellik göstermektedir ($r=0,860$). Fakat su aktivitesinde zamana karşı değişim incelendiğinde her iki sıcaklık içinde standart sapmanın sadece $\pm 0,01$ olarak belirlenmiştir. Bu durum; istatistik açıdan su aktivitesi değerlerinin depolama süresinden etkilenmesi gibi gözükmesine rağmen, çok dar aralıkta gerçekleşen değişimin bir sonucudur. Bu da örneklerin su aktivitesi değişiminin sınırlı düzeyde tutulduğunun bir örneği olarak göze çarpmaktadır. Zamanla nem içeriğinde çok az düzeyde artış gözlenmiştir. Bu durumda istatistik açıdan farklılık gibi göze çarpmasına ürünün stabilitesini azaltma eğilimine girmemektedir. Çünkü, gıda ürünlerinde nem içeriği %6 ve su aktivitesi değeri 0,3’ün altında olduğunda bu gıdaların daha fazla stabilite sağladığı kabul edilmektedir (Tan vd., 2015). 3 aylık depolama koşullarında bile enkapsüle propolis örneklerinin kritik değer aralığının dışında olmaması ürünün stabil olmasının kanıtı niteliğindedir.

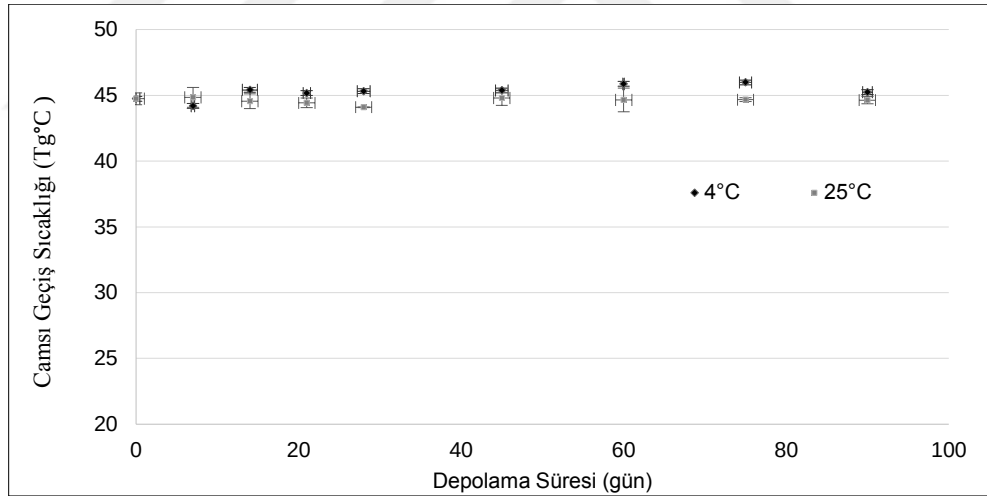


Şekil 4.36. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama nem ve su aktivitesi değerleri

Çizelge 4.122. Püskürtmeli yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4-25°C depolama koşulunda depolama süresinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		4°C			25°C		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
Nem	Gruplar arasında	8	0,163	0,000	8	0,252	0,000
	Gruplar içinde	18	0,001		18	0,001	
	Toplam	26			26		
Su aktivitesi	Gruplar arasında	8	0,000	0,000	8	0,000	0,001
	Gruplar içinde	18	0,000		18	0,000	
	Toplam	26			26		
Tg (°C)	Gruplar arasında	8	0,877	0,005	8	0,154	0,385
	Gruplar içinde	18	0,203		18	0,135	
	Toplam	26			26		
Partikül Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	0,001	0,116	8	0,002	0,070
	Gruplar içinde	18	0,001		18	0,001	
	Toplam	26			26		
Yığın Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	0,000	0,000	8	0,000	0,000
	Gruplar içinde	18	0,000		18	0,000	
	Toplam	26			26		
S,Yığın Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	0,000	0,611	8	0,000	0,620
	Gruplar içinde	18	0,000		18	0,000	
	Toplam	26			26		
Cl	Gruplar arasında	8	28,580	0,000	8	22,487	0,000
	Gruplar içinde	18	3,120		18	1,669	
	Toplam	26			26		
Islanabilirlik	Gruplar arasında	8	250,838	0,000	8	48,334	0,000
	Gruplar içinde	18	2,109		18	1,162	
	Toplam	26			26		
L*	Gruplar arasında	8	0,500	0,000	8	3,496	0,000
	Gruplar içinde	27	0,071		27	0,083	
	Toplam	35			35		
a*	Gruplar arasında	8	0,585	0,000	8	0,216	0,000
	Gruplar içinde	27	0,002		27	0,003	
	Toplam	35			35		
b*	Gruplar arasında	8	0,445	0,000	8	1,147	0,000
	Gruplar içinde	27	0,006		27	0,009	
	Toplam	35			35		
C*	Gruplar arasında	8	0,448	0,000	8	1,082	0,000
	Gruplar içinde	27	0,006		27	0,009	
	Toplam	35			35		
Hue*	Gruplar arasında	8	9,795	0,000	8	11,640	0,000
	Gruplar içinde	27	0,159		27	0,196	
	Toplam	35			35		

Enkapsüle toz ürünlerde depolama stabilitesinin ve koşullarının göstergelerinin başında yer alan camsı geçiş sıcaklığı değerleridir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması sırasında erime noktası değerlerinin (°C) değişimi Şekil 4.50’de gösterilmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda sırası ile 44,04-45,92°C, 44,11-45,38°C arasında değişim göstermektedir. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.122) göre 4 °C’ta 90 gün süresince depolanmış enkapsüle propolis örneklerinin erime noktası değerleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenirken ($p<0,05$), 25°C de ise istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmemiştir ($p>0,05$). 4°C’de istatistiksel olarak anlamlı çıkmasına rağmen değişim aralığı çok dar aralıktadır. Her iki sıcaklık koşulunda da tüm depolama günlerindeki standart sapma değerleri 4°C için $\pm 0,54$ olarak belirlenirken; 25°C için ise $\pm 0,23$ olarak belirlenmiştir. Standart sapma değerlerinin 90 gün boyunca bile bu kadar dar aralıkta değişim göstermesi ürünün stabilitesinin korunduğunun ve efektif bir kaplama işleminin gerçekleştirildiğinin kanıtı niteliğindedir.



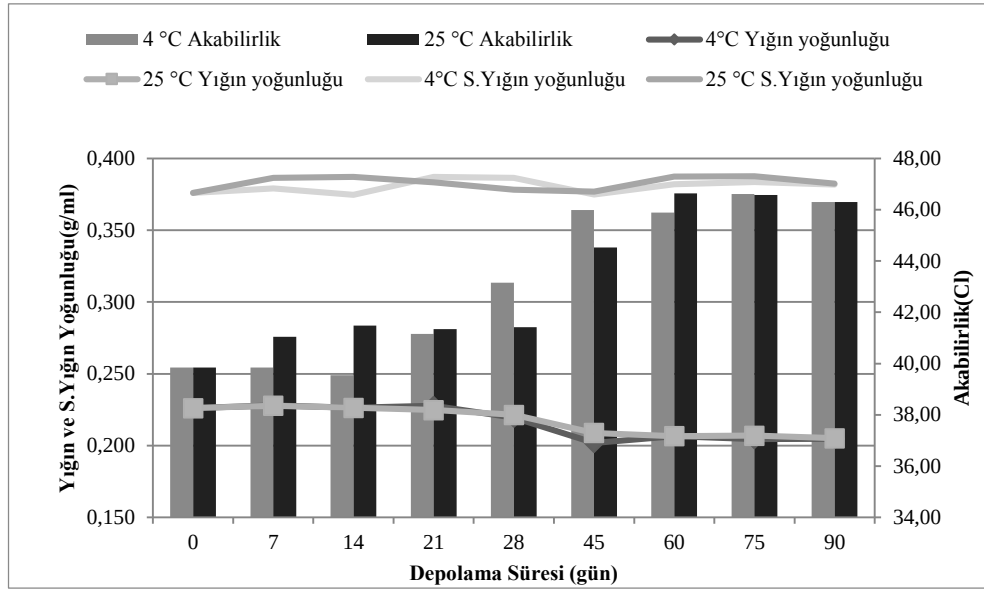
Şekil 4.37. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince erime noktası sıcaklığı değerleri

Partiküllerin fiziksel özellikleri açısından değerlendirilmesi gereken diğer özelliklerin başında toz ürünün yığın özellikleri gelmektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının iki farklı sıcaklıkta (4 ve 25°C) 90 gün süresince depolanması sonucu elde edilen yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerlerinin değişimi Şekil 4.37’de verilmiştir. Düşük yığın yoğunluğu paket hacmini arttırdığı için pek istenen bir durum değildir. Ayrıca düşük yığın yoğunluğuna sahip ürünler boşlukları arasında daha

fazla hava barındırdığı için oksidasyona uğrama riski daha yüksektir; bu durum da ürünün depolanma stabilitesini azaltmaktadır (Koç vd., 2011).

Depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte iki farklı sıcaklıkta depolanan enkapsüle propolis tozlarının tümünün yığın yoğunluğu düşmektedir. Enkapsüle propolis örneklerinin 4 ve 25°C depolama koşulunda yığın yoğunluğu değerleri 0. gün 0,226 g/ml ile iken 90. gün depolama sonunda yığın yoğunluğu her iki sıcaklık içinde 0,205 g/ml düştüğü, bu düşüşün özellikle 21. günden itibaren daha net görüldüğü görülmüştür (Çizelge 4.122). Örneklerinin yığın yoğunluğu değerleri oldukça düşüktür. Yığın yoğunluklarının düşük olması ürün içerisinde hava miktarının fazla olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum ürünü oksidasyona yatkın hale getirmektedir ve depolama stabilitesini azaltmaktadır (Tonon vd., 2011). Yığın yoğunluğunun artması örnekler arasındaki boşluklara ürünün nem alması sonucunda gerçekleşmiş olabilir. Bu durumda da nem artışı ile yığın yoğunluğunun azalışa sebep olmuş olabilir başka bir deyişle de aralarında ters bir korelasyon görülmektedir (4 °C için: -0,738; 25°C için: -0,898).

Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri depolama başlangıcında 0,376 g/ml bulunurken 90 günün sonunda her iki sıcaklık içinde yükseldiği gözlenmiştir (Şekil 4.38). ANOVA sonuçlarına göre 4 ve 25 °C'ta depolanan örneklerin yığın yoğunluğu değerleri depolama süresinden önemli seviyede ($p<0,05$) etkilenirken, tozlarının sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri depolama süresinden etkilenmemektedir ($p>0,05$) (Çizelge 4.122). Yığın yoğunluğu değerlerinin nem içeriğinden etkilenmesine rağmen sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerlerinin değişiminin her iki sıcaklık içinde düşük düzeyde değişim göstermiştir. Yığın yoğunluğu değerlerinin nem içeriği değerlerinden kapsüller arasındaki boşlukların nem içeriği ile dolmasından kaynaklı olabilir diye açıklanmıştır. Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerlerinin ise yığın yoğunluğu ile paralellik göstermemesi de enkapsülün içerisindeki nem içeriğindeki değişimin düşük düzeyde olduğunun kanıtıdır ve açıklanan durumu desteklemektedir.



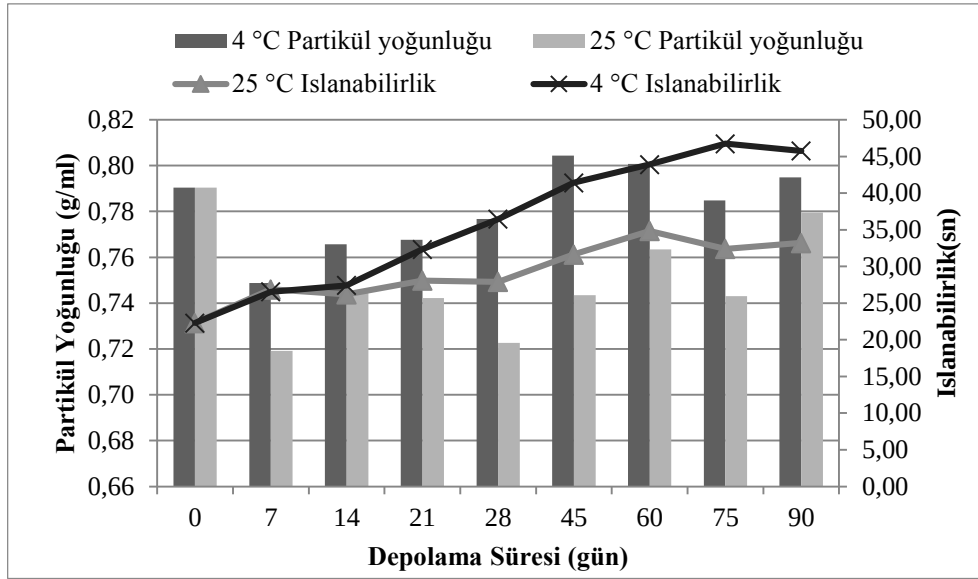
Şekil 4.38. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama yağın, sıkıştırılmış yağ yoğunluğu ve akabilirlik (CI) değerleri

Yığın ve sıkıştırılmış yağın yoğunluğu toz ürünün akabilirliğini ve sıkıştırılabilirliğini belirlediği için oldukça önemlidir. Çizelge 4.122’de verilen ANOVA sonuçlarına göre her iki depolama sıcaklığı için de depolama süresinin enkapsüle propolis tozunun akabilirlik değerlerinin göstergesi olan Carr İndeks (CI) üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Depolama süresince enkapsüle propolis tozunun Carr İndeks değerleri depolama süresinin başlangıcında 39,85 iken her iki sıcaklık koşulu için depolama sonunda 46,30 olarak bulunmuştur (Şekil 4.38). Depolama süresinin artmasına bağlı olarak enkapsüle propolis tozlarının Carr Index değerleri artmakta ve akabilirliği kötüleşmektedir. Bu değerler doğrultusunda enkapsüle propolis tozunun akabilirliğinin kötü (Carr, 1965) olduğu söylenebilir. Bu durum partikül boyutunun küçüklüğüyle ilişkili olabileceği gibi depolama süresinin artması ile birlikte partiküllerin birbirine yapışması ve topaklanma sorunlarından dolayı ürünlerin akabilirliği kötüleşmesi ile açıklanabilir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş ve iki farklı sıcaklıkta (4 ve 25°C) depolanmış enkapsüle propolis tozlarının partikül özelliklerini belirlemek amacıyla partikül yoğunluğu incelenmiştir. Partikül yoğunluğu, toplam partikül kütlelerinin toplam partikül hacmine bölünmesiyle belirlenmektedir. Partikül yoğunluğu toz ürünün yığın yapısı ve partikül büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir (Okuyama ve Kousaka, 1991). Buna ek olarak, partikül yoğunluğu toz gıdaların rekonstitüsyon özelliklerini doğrudan etkilemektedir. İki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen depolama denemeleri için depolama süresinin ilerlemesiyle

birlikte ilk 60 gün sonunda her iki sıcaklıkta devam eden depolama denemelerinde propolis tozunun partikül yoğunlukları yükselmekte olduğu ancak 75. günde her iki sıcaklık içinde bir düşüş yaşandığı daha sonra 90. Günü sonuna kadar partikül yoğunluğunun tekrar arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.39). ANOVA sonuçlarına göre depolama boyunca püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda üretilen enkapsüle propolis tozunun partikül yoğunluğu değişimi depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmemiştir ($p>0,05$) (Çizelge 4.122). Elde edilen enkapsüle propolis örneklerinin yoğunluğunun suyun yoğunluğundan daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum tozlar arasında gerçekleşen elektriksel çekme ve itme kuvvetlerinden veya tozların yüzeyinde yer alan bileşenlerden kaynaklanan bir yapışmadan dolayı partiküller arasında oluşan boşluklar sebebiyle gerçekleşebilmektedir.

Islanabilirlik, tozun yüzeyi ile su penetrasyonu arasındaki açı olarak tanımlanmaktadır (Bicudo vd., 2015). Toz ürünlerin çözünürlük, ıslanabilirlik gibi rekonstitüsyon özellikleri, proses koşullarından ve tozun partikül boyutu, yoğunluğu, gözenekliliği, yüzey yükü, yüzey alanı, amfifilik maddelerin varlığı, partiküllerin yüzey aktivitesi gibi diğer partikül ve yığın özelliklerinden etkilenmektedir (Bicudo vd., 2015; Sharma vd., 2012). Enkapsüle propolis tozlarının ıslanabilirlik değerleri Şekil 4.39'da görüldüğü gibi her iki sıcaklık içinde depolama süresinin başlangıcında 22,29 sn iken depolama sonunda 4°C için 45 sn, 25 °C için 33,20 sn olarak artış gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, ıslanabilirlik değerlerinin 4°C de daha yüksek olduğu bulgulanmıştır. Çizelge 4.122'de gösterilen ANOVA sonuçlarına göre depolama boyunca püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda üretilen enkapsüle propolis tozunun iki farklı sıcaklık içinde (4 ve 25°C) değişimi depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiştir ($p<0,05$). Örneklerin ıslanabilirlik değerleri, partikül yoğunluklarıyla doğrudan ilişkilidir. Elde edilen enkapsüle propolis tozlarının partikül yoğunluğu sudan daha düşük olduğu için ıslanabilirlik sürelerinin uzun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.39. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama partikül yoğunluğu ve ıslanabilirlik değerleri

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozunun, 4 ve 25°C sıcaklıktaki depolama süresine ait Hunter L*, a*, b*, C*, Hue° renk değerleri Çizelge 4.123'te verilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre depolama boyunca püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda üretilen enkapsüle propolis tozunun iki farklı sıcaklık içinde (4 ve 25°C) değişimi depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiştir ($p<0.05$). Ancak, örneklerin her iki sıcaklık içinde L*, C* ve b* değerlerinin değişimi çok küçüktür. İki farklı sıcaklıkta depolanan örneklerin kırmızılık/yeşillik indeksini ifade eden a* değeri 4°C depolama koşulunda süresinin ilerlemesiyle birlikte 25°C depolama koşuluna göre daha düşük a* değeri gözlemlenmiştir. Elde edilen enkapsüle ürünlerde kullanılan kaplama materyallerinin (maltodekstrin ve peynir altı suyu protein izolatı) renkleri beyaza yakın olduğu için toz üründe de mümkün olduğunca açık bir renk hedeflenmektedir. Bu değerler incelendiğinde, ürünlerin L* değerinin yüksek olduğu yani kaplama materyallerinin rengine yakın açık ve parlak renkli oldukları ve depolama süreci boyunca değişmediği görülmektedir. Ayrıca, a* değerlerinin sıfıra yakın olması, propolisin enkapsülasyonunda sızıntıların depolama sürecinde bile sınırlı düzeyde tutulduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 4.123. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama Hunter “L”, “a”, “b”, Hue ve Chroma renk değerleri

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	L*	a*	b*	Chroma	Hue
4	0	89,43±0,60 ^{ab}	1,31±0,06 ^c	15,42±0,16 ^c	15,42±0,15 ^c	88,97±0,95 ^d
	7	89,17±0,17 ^a	1,53±0,05 ^d	15,63±0,02 ^d	15,71±0,02 ^d	84,31±0,17 ^a
	14	89,73±0,01 ^{bcd}	1,62±0,01 ^e	15,19±0,02 ^b	15,20±0,02 ^b	87,67±0,03 ^c
	21	89,19±0,07 ^a	0,88±0,02 ^b	14,81±0,04 ^a	14,84±0,05 ^a	86,59±0,08 ^b
	28	89,85±0,02 ^{cd}	0,70±0,01 ^a	15,94±0,04 ^e	15,97±0,04 ^e	87,54±0,04 ^c
	45	89,40±0,04 ^{ab}	0,85±0,01 ^b	15,10±0,07 ^b	15,17±0,08 ^b	84,31±0,02 ^a
	60	89,45±0,27 ^{abc}	0,70±0,05 ^a	15,47±0,03 ^c	15,50±0,03 ^c	87,25±0,33 ^c
	75	90,12±0,11 ^d	0,71±0,01 ^a	15,63±0,04 ^d	15,67±0,04 ^d	87,42±0,04 ^c
	90	90,06±0,05 ^d	0,67±0,04 ^a	15,46±0,09 ^c	15,48±0,09 ^c	87,53±0,15 ^e
25	0	89,43±0,60 ^c	1,31±0,06 ^b	15,42±0,16	15,42±0,15 ^c	88,97±0,95 ^f
	7	88,80±0,16 ^b	1,70±0,11 ^e	14,65±0,12	14,75±0,13 ^a	83,38±0,35 ^a
	14	88,81±0,33 ^b	1,37±0,08 ^{bc}	15,98±0,04	16,03±0,04 ^e	85,21±0,50 ^d
	21	87,42±0,06 ^a	1,51±0,00 ^d	14,86±0,04	14,94±0,04 ^b	84,21±0,02 ^b
	28	89,23±0,06 ^{bc}	1,04±0,02 ^a	15,69±0,02	15,72±0,02 ^d	86,22±0,08 ^e
	45	90,28±0,02 ^d	1,51±0,01 ^d	15,60±0,08	15,62±0,08 ^d	86,88±0,03 ^e
	60	87,68±0,06 ^a	1,46±0,03 ^d	14,63±0,02	14,71±0,02 ^a	84,31±0,11 ^{bc}
	75	89,01±0,05 ^{bc}	1,42±0,01 ^{cd}	16,01±0,02	16,07±0,02 ^e	84,94±0,05 ^{cd}
	90	89,91±0,23 ^d	0,97±0,01 ^a	15,58±0,10	15,61±0,10 ^d	86,49±0,16 ^e

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozu örneklerinin depolama süresince kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için; toplam fenolik madde, yüzey fenolik madde, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan kapasitesi ve ağız mide bağırsak ortamlarındaki açılımı incelenmiştir.

Fenolik bileşikler gıdalarda doğal olarak bulunan ve antioksidan özellik gösteren bileşenlerdir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun iki farklı sıcaklıkta (4 ve 25°C) depolama süresince toplam fenolik ve yüzey fenolik madde değerlerindeki değişim ise Çizelge 4,184’te görülmektedir. Enkapsüle propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda toplam fenolik madde içeriği 0. günde 50,10 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) iken 90. gün depolama sonunda toplam fenolik madde içeriği 4 °C için 51,58

(mg gallik asit/ g kuru ağırlık), 25°C de ise 50,94 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) olduğu bulgulanmıştır. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.124) göre 4°C depolama koşulunda 90 gün süresince depolanmış enkapsüle propolis örneklerinin toplam fenolik madde değerleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiş ($p<0,05$) olmasına rağmen depolama başlangıcı ile depolama süresi sonunda toplam fenolik madde miktarındaki değişiklik oldukça küçüktür. 25°C derece depolama koşulunda toplam fenolik madde miktarı 45. güne kadar bir düşüş göstermiş 45. günden sonra depolama süresinin ilerlemesiyle artmıştır. Ancak 4°C depolama koşulunda olduğu gibi bu artış ve azalış da değerler arası fark çok düşüktür. Toplam fenolik madde miktarı 25°C depolama sıcaklığı için depolama süresinden istatistiksel olarak etkilenmemiştir ($p>0,05$).

Çizelge 4.124. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin tozun kimyasal özellikleri üzerine etkisi

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama (gün)	TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	EE %	Antioksidan Aktivite (AA)	
					DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)	ABTS (mM troloks/ g kuru ağırlık)
4	0	50,10±1,69 ^{abc}	2,33±0,10 ^a	94,63	267,59±5,21 ^c	52,88±1,36 ^a
	7	49,72±0,83 ^{ab}	2,69±0,07 ^{bc}	94,53	269,68±3,64 ^c	52,32±0,07 ^a
	14	51,94±1,70 ^{bcd}	2,72±0,19 ^c	94,27	268,08±3,14 ^c	52,27±1,41 ^a
	21	52,28±1,37 ^{cd}	2,97±0,02 ^d	94,76	280,85±5,26 ^d	54,89±0,87 ^{ab}
	28	49,27±0,48 ^a	2,74±0,14 ^c	94,74	262,32±7,71 ^{bc}	56,12±0,36 ^{bc}
	45	48,74±1,21 ^a	2,59±0,08 ^{bc}	94,82	260,92±1,13 ^{bc}	53,91±1,75 ^{ab}
	60	52,58±0,69 ^d	2,52±0,02 ^b	95,18	259,83±1,94 ^{bc}	52,82±1,14 ^a
	75	51,74±1,53 ^{bcd}	2,54±0,04 ^b	94	253,86±9,13 ^b	54,69±4,80 ^{ab}
	90	51,58±0,79 ^{bcd}	3,10±0,08 ^d	94,63	237,05±6,57 ^a	56,39±0,79 ^c
25	0	50,10±1,69 ^{ab}	2,33±0,10 ^a	94,93	267,68±5,21 ^d	52,88±1,36 ^a
	7	47,15±2,58 ^{ab}	2,54±0,15 ^{bc}	94,47	266,15±5,25 ^d	49,69±0,96 ^a
	14	47,58±1,80 ^{ab}	2,61±0,06 ^c	94,43	265,63±3,10 ^d	48,61±1,12 ^a
	21	48,30±3,16 ^{ab}	2,65±0,04 ^d	94,1	265,12±2,77 ^d	50,01±4,04 ^a
	28	46,95±3,32 ^{ab}	2,85±0,05 ^c	93,93	248,18±3,40 ^c	49,65±2,89 ^a
	45	46,31±0,58 ^a	2,85±0,07 ^{bc}	93,89	252,86±0,48 ^c	48,57±0,62 ^a
	60	51,26±0,61 ^b	2,83±0,04 ^b	94,61	236,04±4,61 ^b	48,75±1,59 ^a
	75	50,94±0,79 ^b	2,76±0,04 ^b	94,07	238,71±2,35 ^b	50,47±5,92 ^a
	90	51,21±3,06 ^b	3,02±0,04 ^d	94,93	213,59±3,49 ^a	51,23±4,47 ^a

Enkapsüle toz ürünlerin yüzey fenolik madde miktarının belirlenmesi, enkapsülasyon etkinliğini hesaplanması için gereklidir. Propolisin enkapsülasyon etkinliği de göz önünde bulundurulduğunda, yüzey fenolik madde miktarının az olması, etkili bir enkapsülasyon işleminin gerçekleştirildiğinin göstergesi olarak kabul edilebilir (Baysan vd., 2019). Çizelge 4.124'te gösterildiği gibi depolama başlangıcında enkapsüle propolis tozunun yüzey fenolik madde miktarı 2,33 mg gallik asit/ g kuru ağırlık iken, 4°C depolama koşulunun sonunda 3,10 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)'a, 25°C depolama koşulunun sonunda ise 3,02 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değerine artış gösterdiği analizler sonucunda bulunmuştur. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.125) göre tüm örneklerin yüzey fenolik madde miktarı her iki depolama sıcaklığı için de depolama süresinden etkilenmiş ($p<0,05$). Yüzey fenolik madde miktarı artmış ancak bu artış toplam fenolik madde miktarını etkilememiştir. Yüzey fenolik madde miktarındaki artış toz ürünün yüzeyinde gerçekleşebilecek oksidasyon ile açıklanabilir. Depolama sırasındaki toplam fenolik ve yüzey fenolik madde miktarındaki değişimlerin çok olmaması etkili bir enkapsülasyon işleminin yapıldığının ve üretilen tozun depolama koşullarında stabil olduğunun bir göstergesidir.

Mikroenkapsülasyon çalışmalarında incelenen önemli faktörlerden biri enkapsülasyon etkinliğidir (EE). Toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak belirlenen enkapsülasyon etkinliği ise Çizelge 4.125'te gösterildiği gibi enkapsülasyon etkinliği de toplam ve yüzey fenolik madde miktarları gibi sınırlı düz değişim göstermiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının depolama süresinde antioksidan aktivite değerleri DPPH yöntemi ve ABTS yöntemi olmak üzere iki yöntemle belirlenmiştir. Propolis tozlarının DPPH yöntemine göre 4°C depolama süresince antioksidan aktivite değerleri depolama başlangıcında 267,59, 90. gün sonunda 237,05 mg troloks/g kuru ağırlık; diğer yöntemle göre ise 52,88 ile 59,39 (mM troloks/g kuru ağırlık) aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.125). 25°C depolama süresince DPPH yöntemi ile analiz edilen örneklerin antioksidan aktivite değeri 0. Gün 267,68 mg troloks/g kuru ağırlık 90. Gün sonunda ise 213,59 mg troloks/g kuru ağırlık değerine düştüğü analiz edilmiştir. Diğer antioksidan aktivite analizi olan ABTS analizi sonucuna göre 25 °C depolama koşulunda depolama başlangıcından depolama sonuna kadar bu değer 52,88'den 51,23 mM/g kuru ağırlığa düşmüştür. Yapılan ANOVA analizi sonuçlarına göre her iki depolama koşulu için DPPH analizine göre enkapsüle propolis tozlarının antioksidan aktivitesi depolama süresi ve koşullarından süresinden etkilenmiş ($p<0,05$). ABTS yöntemi

ile yapılan depolama analiz sonuçlarına bakıldığında ise 4°C de depolanan ürünler istatistiksel olarak depolamadan etkilenirken 25°C de depolanan örnekler depolama süresinden etkilenmemiştir ($p>0,05$).

Çizelge 4.125. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin kimyasal özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		4 °C			25 °C		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
TFM	Gruplar arasında	8	6,126	0,006	8	0,126	0,055
	Gruplar içinde	18	1,493		18	0,005	
	Toplam	26			26		
YFM	Gruplar arasında	8	0,166	0,000	8	12,073	0,000
	Gruplar içinde	18	0,009		18	4,935	
	Toplam	26			26		
DPPH	Gruplar arasında	8	441,180	0,000	8	1014,068	0,000
	Gruplar içinde	18	29,878		18	13,641	
	Toplam	26			26		
ABTS	Gruplar arasında	8	17,449	0,003	8	5,906	0,756
	Gruplar içinde	18	3,634		18	9,631	
	Toplam	26			26		
AOA%	Gruplar arasında	8	6,988	0,000	8	5,267	0,000
	Gruplar içinde	18	0,006		18	0,012	
	Toplam	26			26		
MOA%	Gruplar arasında	8	63,842	0,000	8	27,388	0,000
	Gruplar içinde	18	0,010		18	0,023	
	Toplam	26			26		
BOA%	Gruplar arasında	8	39,985	0,000	8	25,372	0,000
	Gruplar içinde	18	2,201		18	1,733	
	Toplam	26			26		

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin 4 ve 25°C depolama koşullarında 90 gün süresince depolanması sonucunda in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım değerleri Çizelge 4.126’da verilmiştir.

Çizelge 4.126. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım oranları

Depolama (gün)	AOA%		MOA%		BOA%	
	4 (°C)	25 (°C)	4 (°C)	25 (°C)	4 (°C)	25 (°C)
0	7,54±0,10 ^a	7,54±0,10 ^a	22,44±0,08 ^a	26,63±0,25 ^s	28,54±0,03 ^g	28,83±0,35 ^e
7	7,84±0,07 ^b	9,94±0,11 ^c	24,37±0,05 ^b	30,48±0,18 ^b	28,51±0,03 ^g	29,64±0,57 ^e
14	7,77±0,08 ^b	9,90±0,12 ^c	24,74±0,08 ^c	30,44±0,18 ^b	28,16±0,38 ^f	29,32±0,46 ^e
21	8,09±0,11 ^c	8,97±0,05 ^b	25,40±0,23 ^d	30,71±0,03 ^b	26,87±0,02 ^e	28,13±0,02 ^{de}
28	10,29±0,09 ^e	10,31±0,07 ^d	30,38±0,10 ^f	34,59±2,10 ^c	24,72±0,07 ^d	26,32±3,37 ^{cd}
45	10,63±0,03 ^f	9,79±0,04 ^c	31,68±0,03 ^g	36,27±0,53 ^c	22,86±0,03 ^c	25,28±1,08 ^c
60	10,09±0,08 ^d	10,32±0,25 ^d	29,90±0,06 ^e	33,94±1,66 ^{cd}	22,98±0,02 ^c	24,54±0,45 ^{bc}
75	10,93±0,03 ^g	11,70±0,05 ^e	32,11±0,06 ^h	36,61±2,31 ^{cd}	22,41±0,13 ^b	22,62±1,46 ^{ab}
90	11,21±0,04 ^h	11,95±0,03 ^f	36,51±0,02 ^h	37,57±2,63 ^d	20,61±0,20 ^a	21,83±0,34 ^a

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

AOA*(%): İn Vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılım.

MOA*(%): İn Vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan mide ortamında açılım.

BOA*(%): İn Vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan bağırsak ortamında açılım.

Enkapsüle propolis tozlarının 4°C depolama koşulunda depolanan örneklerin ağız ortamındaki açılım oranları (AOA) %7,54'ten %11,21'e, mide ortamındaki açılım (MOA) %22,44'ten %36,52'ye artış gösterdiği, bağırsak ortamındaki açılım (BOA) değerlerinin %28,54'ten %20,61 değerine düştüğü bulgulanmıştır (Çizelge 4.126). 25°C depolama koşulunda depolanan örneklerde 4°C ile paralellik göstermiş depolama süresi artıkcı ağız ve mide ortamlarındaki açılım oranları artmış, bağırsak ortamındaki açılım ise azalmıştır. Her iki depolama sıcaklığı için de in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım oranları depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p<0,05$). Depolama süresinin ilerlemesiyle ağız ve mide ortamlarındaki açılım oranlarının artması toplam kuru madde bazında bakıldığında, yüzey fenolik miktarındaki artış az gibi gözükse de bu ortamlarda açılım oranlarının artmasının sebebi olmuş olabilir. Ayrıca suda çözünür formda olan propolisin nem içeriğinin artması ile suyun hareketliliği artar. Suyun hareketliliğinin artması su aktivitesi değerlerindeki değişimlerde de gözlenmektedir. Gözlenen bu hareketlilik propolisin suda çözündüğünde sızıntılara yol açmış olabilir. Toplam fenolik madde miktarı depolama süresinde çok değişmediği, ağız ve mide ortamlarında açılım oranlarının arttığı için dolaylı yoldan bağırsak ortamındaki açılım oranı azalmıştır. Ek olarak, enkapsüle propolis tozlarının ağız ve mide ortamlarındaki açılım oranların artması, toplam fenolik madde miktarında büyük miktarda değişiklik olmadığı ama kapsüldeki sızıntıdan ve nem içeriğinden kaynaklı olarak depolama

süresi boyunca her iki sıcaklık içinde partikül yoğunluğunun artması ile ıslanabilirliklerinin artmasından da kaynaklı olabilir. Toplam fenolik madde miktarında ve enkapsülasyon etkinliği sonuçlarına bakıldığında, bu değerlerde çok değişim gözlemlenmemesinin nedeni sızıntıların sınırlı düzeyde kaldığı ve stabil bir enkapsülasyon yapıldığının bir göstergesidir.

Püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle propolis tozlarının depolama süresince 4°C’de ve 25°C’de, toplam ve yüzey fenolik madde miktarlarının değişimi ve *in vitro* koşullarda ağız (20 s), mide (2 h) ve bağırsak (2 h) sindirimindeki salınımları HPLC’de analiz edilerek incelenmiştir. Elde edilen kromatogram sonuçlarına göre, hidroksibenzoik asit (HB) ve 2,5 hidroksibenzoik asit (2,5 HB) fenolik asitlerinin tayin edilmesi, pik alan boyutlarının oldukça küçük elde edilmesi ve komşu pik bölgeleri ile bütünleşmesi nedeni ile zorlaştırmıştır. Bu nedenle, kesin sonuçlar elde edilememiş olup, sonuçlar değerlendirmelere dahil edilememiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin depolama süresi boyunca toplam fenolik asit miktarları Çizelge 4.127’de toplam flavonoid miktarları Çizelge 4.128’de verilmiştir. Toplam fenolik asit sonuçları incelendiğinde, 4°C’de depolama süresince belirli bir artış veya azalış göstermediği, fakat değişimin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p < 0,05$). 25°C’de ise, fenolik asitlerden, p-kumarik asitin (PQ) depolama süresince istatistiksel olarak anlamlı bir değişim göstermediği ($p > 0,05$), kafeik asit (CA) ve trans-4-Hidroksi-3-metoksinnamik asidin (MS) ise kısmen artış gösterdiği söylenebilir. 4°C’de depolanan örneklerin flavonoid miktarı sonuçlarına göre, Apigenin (A), pinokembrin (P), quersetin (Q) değişimleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmazken ($p > 0,05$), chyrin (CHR) ve galangin (G) ise 45. güne kadar bir azalma gösterip daha sonra artış göstermiştir. 25°C’de ise, flavonoidler 0. güne göre depolama sonunda ya değişim göstermemiş ya da kısmen artış göstermiştir (Çizelge 4.127-4.128). Spektrofotometrede elde edilen toplam fenolik madde miktarı sonuçları da depolama süresince büyük değişimler göstermemiş olup, toplam fenolik asit ve flavonoid kompozisyonundaki sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir.

Çizelge 4.127. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	12,79±0,17 ^b	77,46±0,85 ^a	77,22±0,05 ^{a,b,c}	170,98±1,16 ^c	83,41±0,41 ^b	39,28±0,57 ^b
	7	12,90±0,18	80,17±3,61 ^{a,b}	74,88±1,04 ^a	167,14±3,75 ^{b,c}	84,22±1,56 ^b	39,27±0,75 ^b
	14	13,26±0,29 ^{b,c,d}	82,78±2,08 ^b	78,41±1,55 ^{b,c}	169,86±1,65 ^c	85,42±0,83 ^{b,c}	40,08±0,03 ^{b,c}
	21	13,81±0,51 ^d	78,65±4,72 ^{a,b}	78,33±1,73 ^{b,c}	169,69±4,20 ^c	84,98±1,70 ^{b,c}	39,88±0,80 ^{b,c}
	28	11,98±0,38 ^a	80,11±0,63 ^{a,b}	74,93±0,80 ^a	156,13±0,65 ^a	81,40±0,55 ^a	37,91±0,14 ^a
	45	13,02±0,39 ^{b,c}	76,07±2,42 ^a	75,82±1,01 ^{a,b}	170,13±2,27 ^c	85,13±0,94 ^{b,c}	39,79±0,53 ^b
	60	12,85±0,48 ^b	79,56±1,55 ^{a,b}	78,82±1,26 ^c	168,77±1,25 ^c	85,37±0,73 ^{b,c}	40,06±0,54 ^{b,c}
	75	13,44±0,36 ^{b,c,d}	104,39±0,34 ^c	77,78±1,60 ^{b,c}	164,32±1,53 ^b	84,28±0,89 ^b	39,92±0,66 ^{b,c}
	90	13,69±0,64 ^{c,d}	80,56±1,18 ^{a,b}	79,02±2,35 ^c	169,31±3,08 ^c	86,59±1,72 ^c	40,91±0,68 ^c
25	0	12,79±0,17 ^a	77,46±0,85 ^{a,b}	77,22±0,05 ^a	170,98±1,16 ^c	83,41±0,41 ^a	39,28±0,57 ^{a,b}
	7	12,30±0,32 ^a	81,33±2,58 ^b	76,56±1,44 ^a	164,40±2,21 ^{a,b}	83,64±0,66 ^a	39,00±0,84 ^a
	14	13,27±0,30 ^a	81,38±2,02 ^b	76,95±0,92 ^a	164,20±2,24 ^{a,b}	83,99±1,27 ^a	39,62±1,04 ^{a,b,c}
	21	13,13±1,08 ^a	77,70±1,15 ^{a,b}	78,44±1,26 ^a	168,19±2,05 ^{d,e}	85,83±1,25 ^a	40,88±1,04 ^{b,c}
	28	13,41±0,35 ^a	79,19±0,44 ^{a,b}	78,00±0,05 ^a	162,36±0,18 ^a	85,25±0,36 ^a	40,07±0,41 ^{a,b,c}
	45	13,11±0,95 ^a	75,50±2,98 ^a	79,13±1,98 ^a	169,67±1,87 ^e	85,42±2,06 ^a	40,95±0,94 ^c
	60	13,28±0,46 ^a	75,12±1,73 ^a	78,80±2,82 ^a	165,63±3,06 ^{a,b,c}	84,26±1,39 ^a	39,88±0,74 ^{a,b,c}
	75	13,50±0,51 ^a	86,59±3,63 ^c	80,21±4,04 ^a	169,34±2,24 ^{d,e}	85,09±2,04 ^a	40,74±0,81 ^{b,c}
	90	13,49±0,80 ^a	88,25±3,19 ^c	79,33±2,47 ^a	167,79±1,93 ^{b,c,d}	86,14±2,25 ^a	40,80±0,85 ^{b,c}

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Çizelge 4.128. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	924,85±0,90 ^{b,c}	149,87±2,61 ^b	982,34±10,67 ^a	15,67±0,42 ^b	484,17±1,40 ^{a,b}
	7	924,15±19,83 ^{b,c}	151,39±9,21 ^b	984,80±17,78 ^a	15,15±1,23 ^b	477,84±3,91 ^b
	14	929,55±11,61 ^c	148,74±2,05 ^b	994,55±10,48 ^a	15,01±0,33 ^b	463,89±1,53 ^a
	21	928,01±9,85 ^c	154,42±7,25 ^b	987,48±16,42 ^a	15,97±1,70 ^b	493,03±8,27
	28	893,65±4,71 ^{a,b}	137,50±0,28 ^a	971,23±16,42 ^a	12,25±0,53 ^a	476,92±6,40 ^b
	45	884,78±13,70 ^a	146,11±1,22 ^{a,b}	982,83±23,18 ^a	14,66±0,13 ^b	482,05±8,94 ^{a,b}
	60	923,02±11,10 ^{b,c}	146,63±2,11 ^{a,b}	981,10±12,01 ^a	14,95±0,03 ^b	488,02±9,14
	75	916,80±36,81 ^{b,c}	154,51±5,73 ^b	985,57±13,14 ^a	15,74±1,12 ^b	486,97±5,76
	90	986,06±22,79 ^d	149,62±10,34 ^b	989,72±15,07 ^a	15,58±1,65 ^b	486,05±10,52 ^{a,b}
25	0	924,85±0,90 ^b	149,87±2,61 ^c	982,34±10,67 ^{a,b}	15,67±0,42 ^c	484,17±1,40 ^{b,c,d}
	7	907,31±3,57 ^{a,b}	149,05±3,05 ^{b,c}	985,38±14,15 ^{a,b}	15,29±0,89 ^{b,c}	474,91±4,57 ^b
	14	916,26±11,83 ^{a,b}	139,28±2,10 ^{a,b}	947,46±13,12 ^a	14,45±0,40 ^b	449,71±9,14 ^a
	21	929,86±2,43 ^b	145,85±5,24 ^{a,b,c}	971,96±14,77 ^b	14,66±0,83 ^{b,c}	449,81±11,4 ^a
	28	920,23±14,33 ^{a,b}	138,01±1,32 ^a	972,12±11,12 ^b	12,96±0,11 ^a	453,36±5,56 ^a
	45	917,50±11,65 ^{a,b}	147,31±5,11 ^{a,b,c}	986,37±8,54 ^{a,b}	14,82±0,49 ^{b,c}	480,89±5,29 ^{a,b}
	60	884,53±14,57 ^a	148,59±7,12 ^{b,c}	983,91±14,56 ^{a,b}	14,93±0,40 ^{b,c}	485,55±8,90 ^{b,c,d}
	75	938,16±41,56 ^b	143,56±4,37 ^{a,b,c}	988,24±11,83 ^{a,b}	16,97±0,41 ^d	495,95±9,07 ^d
	90	932,02±28,09 ^b	149,94±9,41 ^c	998,91±15,80 ^c	15,22±0,69 ^{b,c}	490,84±10,51 ^{c,d}

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin depolama süresi boyunca yüzey fenolik asit miktarları Çizelge 4.129’de, flavonoid miktarları Çizelge 4.130’de verilmiştir. 4°C’de depolanan örneklerin yüzey fenolik asit sonuçları, özellikle 75 ve 90. gün itibarı ile bir artış göstermiştir. Spektrofotometrede tayin edilen yüzey fenolik madde miktarındaki artış sonuçlarına benzer şekilde, bu durum toz ürünün yüzeyinde gerçekleşebilecek oksidasyon ile açıklanabilmektedir. 25°C’de yüzey fenolik asit değişimleri ise depolama süresinden istatistiksel olarak etkilenmiş olup ($p<0,05$), doğrusal bir artış veya azalış eğilimi göstermemektedir. Benzer dalgalanmalar yüzey flavonoid sonuçlarında da hem 4°C hem de 25°C için gözlemlenmiştir (Çizelge 4.130).

Çizelge 4.129. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	7,71±0,42 ^a	52,25±4,02 ^{c,d}	45,57±2,03 ^{b,c}	92,68±3,58 ^{a,b}	49,65±2,55 ^{a,b}	22,52±1,52 ^a
	7	7,79±0,35 ^a	52,41±1,20 ^{c,d}	47,84±0,34 ^{c,d}	98,12±1,20 ^c	52,12±0,17 ^{b,c}	24,18±0,14 ^b
	14	7,89±0,02 ^a	47,78±1,17 ^{a,b,c}	45,62±0,72 ^{b,c}	93,08±2,00 ^{a,b}	50,16±0,31 ^{a,b}	23,64±0,43 ^{a,b}
	21	7,84±0,06 ^a	45,84±1,77 ^{a,b}	47,08±1,74 ^{c,d}	92,66±3,73 ^{a,b}	51,34±1,86 ^b	24,41±1,01 ^b
	28	7,73±0,03 ^a	48,91±3,30 ^{b,c}	45,47±1,73 ^{b,c}	91,00±3,49 ^{a,b}	50,08±1,70 ^{a,b}	23,70±1,16 ^{a,b}
	45	7,93±0,09 ^a	45,49±2,80 ^{a,b}	44,00±0,54 ^{a,b}	91,51±1,47 ^{a,b}	48,47±0,64 ^a	22,38±0,27 ^a
	60	7,75±0,18 ^a	43,44±0,65 ^a	42,62±1,10 ^a	88,59±2,68 ^a	47,81±1,43 ^a	22,42±0,76 ^a
	75	8,61±0,11 ^b	50,58±3,99 ^{c,d}	48,41±2,29 ^d	93,95±1,42 ^{b,c}	53,88±0,52 ^c	23,73±0,36 ^{a,b}
	90	8,43±0,27 ^b	54,44±0,01 ^d	45,16±0,30 ^{b,c}	92,71±0,64 ^{a,b}	50,20±0,40 ^{a,b}	23,76±0,20 ^{a,b}
25	0	7,71±0,42 ^{a,b,c}	52,25±4,03 ^{b,c}	45,57±4,06 ^{a,b}	92,68±3,58 ^{c,d}	49,65±2,55 ^{d,e}	22,52±1,52 ^{b,c}
	7	8,24±0,70 ^{b,c}	53,25±4,13 ^{b,c}	48,33±1,52 ^b	97,42±2,12 ^e	53,99±2,44 ^e	24,00±1,39 ^{b,c}
	14	7,27±0,56 ^{a,b}	46,68±0,1 ^a	42,60±0,24 ^a	85,94±0,26 ^a	47,29±0,11 ^{b,c}	21,64±0,10 ^{a,b}
	21	7,57±0,59 ^{a,b,c}	45,09±1,33 ^a	44,56±1,59 ^{a,b}	90,89±2,05 ^{b,c}	49,33±2,01 ^{b,c,d}	23,35±1,04 ^{b,c}
	28	8,59±0,39 ^c	48,10±0,50 ^{a,b,c}	48,36±1,07 ^b	96,08±1,66 ^{d,e}	53,15±1,61 ^{d,e}	24,69±1,03 ^c
	45	8,31±0,08 ^{b,c}	53,73±0,36 ^c	45,51±3,99 ^{a,b}	88,50±3,31 ^{a,b,c}	45,21±2,26 ^{a,b}	23,52±2,04 ^{b,c}
	60	7,11±0,43 ^a	47,83±4,68 ^{a,b}	43,54±2,40 ^a	87,34±4,98 ^{a,b}	42,97±1,34 ^a	20,04±0,79 ^a
	75	7,60±1,04 ^{a,b,c}	53,12±3,82 ^{b,c}	42,13±3,11 ^a	85,26±0,63 ^a	47,00±4,19 ^{b,c}	22,25±2,04 ^{a,b,c}
	90	7,79±0,01 ^{a,b,c}	53,34±2,73 ^{b,c}	42,74±0,09 ^a	86,16±0,42 ^{a,b}	48,40±0,20 ^{b,c}	22,56±0,09 ^{b,c}

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Çizelge 4.130. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	647.38±27.32 ^{a,b}	98.06±2.63 ^d	610.47±6.08 ^{c,d}	8.19±1.07 ^a	322.56±10.04 ^a
	7	685.16±1.16 ^d	98.50±3.45 ^d	605.91±9.14 ^{b,c}	8.21±0.82 ^a	325.70±6.30 ^{a,b}
	14	631.98±2.01 ^a	91.31±0.37 ^a	624.74±1.04 ^f	8.34±0.21 ^a	325.37±7.30 ^{a,b}
	21	626.07±22.29 ^a	91.10±2.54 ^a	600.62±4.92 ^b	8.30±0.28 ^a	324.88±6.89 ^a
	28	633.11±22.8 ^a	93.65±2.98 ^{a,b,c}	602.36±3.29 ^b	7.91±0.36 ^a	322.41±3.73 ^a
	45	620.08±29.34 ^a	92.78±0.09 ^{a,b}	591.30±1.42 ^a	8.16±0.25 ^a	322.26±5.45 ^a
	60	671.74±17.97 ^{b,c}	96.03±2.18 ^{b,c,d}	592.25±3.67 ^a	7.98±0.12 ^a	321.52±8.37 ^{a,b}
	75	681.30±6.76 ^{b,c}	97.15±1.85 ^{c,d}	618.42±0.82 ^{e,f}	7.90±0.45 ^a	327.45±6.31 ^{a,b}
	90	668.49±6.82 ^{b,c}	94.65±1.95 ^{a,b,c,d}	615.46±1.01 ^{d,e}	8.22±0.26 ^a	337.32±2.56 ^b
25	0	647.38±27.32 ^{c,d}	98.06±2.63 ^{d,e}	610.47±6.08 ^d	8.20±1.07 ^{d,e}	322.56±5.02
	7	681.85±25.77 ^e	109.51±1.40 ^f	673.56±4.72 ^f	9.01±0.43 ^e	343.46±6.18
	14	612.98±0.31 ^{b,c}	87.11±0.75 ^{b,c}	616.79±2.25 ^{d,e}	7.67±0.16 ^{a,b,c}	312.46±1.58
	21	594.85±20.35 ^b	90.76±3.44 ^c	583.22±1.45 ^b	7.37±0.89 ^{a,b,c}	318.82±8.42
	28	655.61±20.59 ^{d,e}	96.19±1.60 ^d	625.62±3.95 ^e	8.13±0.22 ^{d,e}	353.09±2.69
	45	519.50±14.70 ^a	82.53±2.10 ^a	596.31±5.00 ^c	6.90±0.48 ^a	277.66±4.97
	60	514.54±16.78 ^a	84.91±3.28 ^{a,b}	566.27±3.75 ^a	7.06±0.31 ^{a,b}	285.85±3.51
	75	628.19±21.92 ^{b,c,d}	100.39±3.01 ^e	669.95±11.25 ^f	7.97±0.51 ^{b,c,d}	316.72±5.76
	90	635.65±6.58 ^{c,d}	111.72±0.52 ^f	619.05±1.62 ^{d,e}	8.05±0.06 ^{b,c,d}	324.35±1.49

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin depolama süresi boyunca enkapsülasyon etkinliği sonuçları fenolik asitler için Çizelge 4.131’de, flavonoidler için ise Çizelge 4.132’de verilmiştir. Enkapsülasyon etkinlikleri depolama süresince 4°C’de CA, ve MS için büyük değişimler göstermezken, HS ve PQ için artış göstermiştir. 25°C’de ise depolama süresince tüm fenolik asit enkapsülasyon etkinliklerinin arttığı görülmektedir. Özellikle ısı uygulamasına en dayanıklı olduğu bulgularan fenolik içeriklerin başında gelen metoksi sinnamik asit için her iki sıcaklıkta depolama süresince dalgalanmaların ve depolama sonunda artışın olduğu saptanmıştır. Depolama süresince 4°C’de flavonoid enkapsülasyon etkinliklerinin artış gösterdiği görülmektedir. 25°C’de ise apigenin azalma gösterdiği, onun dışında flavonoidlerin ya sabit kaldığı ya da arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.132). Sonuçlar, depolama süresince fenolik

asitler ve flavonoidler bakımından enkapsülasyon etkinliklerinin korunabildiğini göstermiştir.

Çizelge 4.131. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince fenolik asit enkapsülasyon etkinlikleri (%)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	39,77	32,54	40,99	45,79	40,48	42,67
	7	39,58	34,62	36,11	41,30	38,11	38,41
	14	40,48	42,27	41,82	45,20	41,28	41,02
	21	43,23	41,72	39,90	45,40	39,58	38,79
	28	35,46	38,95	39,32	41,71	38,47	37,48
	45	39,10	40,20	41,97	46,21	43,06	43,77
	60	39,69	45,40	45,93	47,51	44,00	44,04
	75	35,94	51,55	37,77	42,82	36,07	40,54
	90	38,38	32,42	42,85	45,24	42,02	41,91
25	0	39,77	32,54	40,99	45,79	40,48	42,67
	7	33,06	34,52	36,88	40,74	35,45	38,46
	14	45,25	42,64	44,64	47,66	43,70	45,38
	21	42,33	41,97	43,20	45,96	42,52	42,88
	28	35,94	39,25	38,00	40,83	37,66	38,37
	45	36,60	28,82	42,49	47,84	47,07	42,56
	60	46,49	36,32	44,74	47,26	49,01	49,75
	75	43,68	38,66	47,47	49,65	44,76	45,39
	90	42,25	39,56	46,13	48,65	43,82	44,72

Çizelge 4.132. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince flavonoid enkapsülasyon etkinlikleri (%)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	30,00	34,57	37,86	47,71	33,38
	7	25,86	34,94	38,47	45,82	31,84
	14	32,01	38,61	37,18	44,45	29,86
	21	32,54	41,00	39,18	48,01	34,11
	28	29,15	31,89	37,98	35,40	32,40
	45	29,92	36,50	39,84	44,31	33,15
	60	27,22	34,51	39,63	46,60	34,12
	75	25,69	37,13	37,25	49,81	32,76
	90	32,21	36,74	37,81	47,21	30,60
25	0	30,00	34,57	37,86	47,71	33,38
	7	24,85	26,53	31,64	41,11	27,68
	14	33,10	37,45	34,90	46,87	30,52
	21	36,03	37,77	40,00	49,74	29,12
	28	28,76	30,31	35,64	37,31	22,12
	45	43,38	43,98	39,55	53,47	42,26
	60	41,83	42,86	42,45	52,73	41,13
	75	33,04	30,07	32,21	53,03	36,14
	90	31,80	25,49	38,03	47,11	33,92

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.133 ve 4.134’te verilmiştir. Genel olarak, 4°C ve 25°C’de fenolik asit ve flavonoidlerin ağız ortamında açılımlarının depolama süresinden etkilendiği ($p<0,05$) ve kısmen azalma gösterdiği görülmektedir. Özellikle, metoksi sinnamik asit değerinin 4°C ve 25°C’de diğer fenolik asit konsantrasyonlarına göre, oldukça dar bir aralıkta, önce artış gösterip daha sonra azalma gösterdiği açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.133. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	55,14±2,94 ^e	226,71±5,61 ^b	36,43±1,56 ^d	65,53±6,58 ^{a,b}	30,02±2,86 ^b	18,44±0,41 ^{a,b}
	7	50,36±2,04 ^d	210,53±9,15 ^a	38,77±1,68 ^e	83,64±5,36 ^c	39,74±2,57 ^d	19,04±1,19 ^{a,b}
	14	45,61±1,44 ^c	238,17±6,28 ^{b,c}	28,21±0,10 ^a	68,10±4,23 ^{a,b}	29,80±2,11 ^b	18,59±0,56 ^{a,b}
	21	41,46±1,02 ^b	230,69±9,45 ^{b,c}	33,66±0,19 ^c	68,77±4,82 ^{a,b}	27,37±0,40 ^{a,b}	16,67±1,40 ^a
	28	52,49±2,43 ^{d,e}	232,57±6,68 ^{b,c}	32,41±0,86 ^{b,c}	69,38±0,36 ^{a,b}	33,96±1,53 ^c	18,77±1,80 ^{a,b}
	45	61,81±1,27 ^f	243,62±0,66 ^c	30,60±1,35 ^b	63,48±5,40 ^{a,b}	24,83±1,67 ^a	19,48±1,79 ^b
	60	38,95±0,68 ^b	225,08±6,85 ^b	27,79±0,52 ^a	62,02±0,06 ^a	24,39±1,82 ^a	18,19±1,42 ^{a,b}
	75	45,27±0,69 ^c	237,00±9,96 ^{b,c}	33,58±1,58 ^c	71,26±3,32 ^b	34,15±1,66 ^c	18,66±1,48 ^{a,b}
	90	32,66±0,01 ^a	229,39±0,85 ^b	27,53±1,99 ^a	62,02±4,80 ^a	29,79±2,14 ^b	19,30±1,73 ^{a,b}
25	0	55,14±2,94 ^{a,b}	226,71±5,61 ^c	36,43±1,56 ^c	65,53±6,58 ^b	30,02±2,86 ^b	18,44±0,41 ^c
	7	53,13±5,57 ^{a,b}	207,92±5,49 ^a	29,88±3,03 ^b	63,73±6,38 ^b	28,61±3,13 ^{a,b}	15,90±1,52 ^b
	14	63,82±8,68 ^{a,b}	218,23±2,80 ^b	25,42±0,77 ^{a,b}	61,36±2,67 ^b	29,65±1,08 ^b	14,00±0,60 ^{a,b}
	21	51,81±7,53 ^a	216,34±1,01 ^b	22,80±2,83 ^a	51,30±5,73 ^a	25,67±2,92 ^a	12,22±1,32 ^a
	28	56,40±10,24 ^{a,b}	211,56±1,83 ^{a,b}	27,93±2,20 ^b	62,22±5,51 ^b	28,78±1,58 ^{a,b}	15,26±1,05 ^b
	45	66,91±6,17 ^b	206,80±0,20 ^a	27,26±4,01 ^{a,b}	64,32±2,72 ^b	29,59±0,45 ^b	15,51±1,72 ^b
	60	60,58±5,45 ^{a,b}	226,40±3,76 ^c	27,89±2,85 ^b	63,26±3,45 ^b	29,91±1,71 ^b	15,43±1,65 ^b
	75	57,76±9,44 ^{a,b}	204,72±3,34 ^a	35,10±3,44 ^c	62,88±2,56 ^b	38,34±1,83 ^c	18,57±1,76 ^c
	90	54,87±6,05 ^{a,b}	234,40±6,22 ^d	28,17±1,60 ^b	59,98±1,73 ^b	30,08±0,90 ^b	14,40±0,36 ^{a,b}

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Çizelge 4.134. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	302,53±38,39 ^{b,c}	37,28±5,11 ^a	256,82±43,01 ^{a,b}	2,66±0,47 ^{b,c}	158,57±0,86 ^d
	7	292,38±12,27 ^b	39,69±9,59 ^a	259,82±21,29 ^{a,b}	2,61±0,22 ^{b,c}	157,11±10,13 ^d
	14	321,73±14,70 ^{b,c}	31,55±9,15 ^a	282,94±13,50 ^b	3,18±0,68 ^c	157,76±10,06 ^d
	21	228,12±0,65 ^a	33,32±6,05 ^a	264,62±42,12 ^{a,b}	1,81±0,18 ^{a,b}	111,45±5,81 ^a
	28	331,53±6,71 ^c	31,12±8,68 ^a	274,25±5,14 ^{a,b}	1,34±0,16 ^a	122,82±1,51 ^{a,b}
	45	310,23±29,31 ^{b,c}	30,33±7,50 ^a	231,66±22,61 ^a	2,56±0,38 ^{b,c}	159,99±15,92 ^d
	60	289,78±10,02 ^b	30,79±6,10 ^a	263,06±13,08 ^{a,b}	2,15±0,79 ^{a,b}	140,74±7,48 ^c
	75	334,73±16,14 ^c	33,71±6,50 ^a	282,28±17,05 ^b	2,65±0,20 ^{b,c}	137,51±3,21 ^c
	90	303,57±21,00 ^{b,c}	33,21±2,48 ^a	271,90±22,04 ^{a,b}	2,58±0,82 ^{b,c}	129,50±0,99 ^{b,c}
25	0	302,53±38,39 ^a	37,28±5,11 ^b	256,82±43,01 ^{a,b}	2,66±0,4 ^a	158,57±0,86 ^{a,b,c}
	7	283,68±30,39 ^a	36,95±6,88 ^b	253,71±29,87 ^{a,b}	2,25±0,59 ^a	161,00±11,92 ^{b,c}
	14	289,79±12,35 ^a	35,20±4,36 ^b	261,56±1,73 ^{a,b}	2,48±0,58 ^a	141,99±5,18 ^a
	21	283,10±36,23 ^a	21,14±3,56 ^a	255,66±37,83 ^{a,b}	2,34±0,42 ^a	149,22±9,52 ^{a,b,c}
	28	299,38±25,03 ^a	20,14±2,20 ^a	249,91±22,82 ^a	2,03±0,49 ^a	146,14±13,02 ^{a,b}
	45	271,01±23,26 ^a	38,13±0,61 ^b	258,71±48,93 ^{a,b}	2,68±0,31 ^a	159,61±1,22 ^{b,c}
	60	298,60±26,58 ^a	36,29±2,27 ^b	247,94±27,40 ^a	2,03±0,80 ^a	164,43±7,00 ^c
	75	298,16±14,73 ^a	36,79±2,50 ^b	313,68±31,21 ^b	2,03±0,16 ^a	151,54±8,19 ^{a,b,c}
	90	282,28±4,62 ^a	39,93±2,92 ^b	244,77±0,68 ^a	2,46±0,62 ^a	161,04±12,83 ^{b,c}

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.135 ve 4.136’da verilmiştir. Depolama süresince, fenolik asit salınımları 4°C’de bir azalma gösterirken, 25°C’de herhangi bir değişim göstermediği görülmektedir. Özellikle metoksi sinnamik asitin 4°C’de oldukça az bir değişim gösterdiği, 25°C’de ise stabilitesini koruduğu saptanmıştır. Mide ortamında açılan flavonoid konsantrasyonu değişimi, 4°C’de istatistiksel olarak anlamlı olmasına ($p<0,05$) rağmen büyük azalmalar gözlenmemiştir. 25°C’de ise apigenin (A) ve pinokembrin (P)’de azalma meydana gelirken, diğer flavonoid konsantrasyonlarında istatistiksel olarak bir fark saptanmamıştır ($p>0,05$).

Çizelge 4.135. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	60,32±7,72 ^b	34,84±11,09 ^a	75,37±0,43 ^{b,c}	161,28±2,16 ^b	76,58±0,76 ^{b,c}	38,15±0,42 ^{b,c}
	7	371,60±10,26 ^d	476,35±10,80 ^e	77,40±3,06 ^c	174,48±7,06 ^c	83,19±1,72 ^e	39,08±1,82 ^{b,c}
	14	21,57±2,22 ^a	58,63±8,55 ^b	74,16±1,75 ^{b,c}	161,19±6,45 ^b	76,92±1,70 ^{b,c}	36,96±1,76 ^{a,b,c}
	21	145,18±7,96 ^c	69,74±3,22 ^{b,c}	74,13±1,13 ^{b,c}	162,66±5,59 ^b	79,88±1,29 ^d	37,73±1,13 ^{b,c}
	28	25,27±0,90 ^a	77,32±3,22 ^c	71,76±0,17 ^{a,b,c}	156,89±1,73 ^{a,b}	79,81±1,10 ^d	36,26±0,09 ^{a,b}
	45	138,71±7,10 ^c	97,13±1,61 ^d	74,90±3,67 ^{b,c}	156,28±9,04 ^{a,b}	78,89±1,46 ^{c,d}	39,62±2,08 ^c
	60	29,21±0,08 ^a	107,46±1,83 ^d	67,65±0,01 ^a	148,40±2,51 ^a	73,03±0,07 ^a	34,18±0,07 ^a
	75	33,90±14,59 ^a	99,71±9,86 ^d	71,32±6,56 ^{a,b}	156,48±10,42 ^{a,b}	77,39±1,80 ^{b,c}	38,60±2,77 ^{b,c}
	90	620,95±11,67 ^e	499,29±7,93 ^f	75,09±3,78 ^{b,c}	157,16±7,25 ^{a,b}	75,40±1,23 ^b	37,18±1,64 ^{b,c}
	0	60,32±7,72 ^b	34,84±11,09 ^a	75,37±0,43 ^b	161,28±2,16 ^a	76,58±0,76 ^{a,b}	38,15±0,42 ^a
25	7	313,14±4,34 ^f	412,13±8,00 ^d	74,85±1,81 ^b	161,03±9,94 ^a	78,24±2,29 ^{a,b,c}	38,49±1,22 ^a
	14	13,85±0,10 ^a	62,36±7,98 ^b	75,69±1,01 ^b	159,32±7,10 ^a	76,76±3,21 ^{a,b}	37,79±1,60 ^a
	21	183,14±7,90 ^e	61,91±6,47 ^b	74,84±2,09 ^b	162,62±5,28 ^a	80,55±2,51 ^{b,c,d}	38,09±1,80 ^a
	28	147,08±0,83 ^d	58,22±6,08 ^b	73,88±1,88 ^b	164,08±9,42 ^a	83,08±0,33 ^e	38,47±2,31 ^a
	45	116,30±7,84 ^c	90,31±6,82 ^c	73,36±0,43 ^b	159,19±1,18 ^a	81,94±1,15 ^{d,e}	38,59±0,62 ^a
	60	57,84±4,03 ^b	66,90±9,01 ^b	69,37±0,58 ^a	160,00±3,45 ^a	74,45±0,61 ^a	38,04±1,73 ^a
	75	8,67±1,16 ^a	93,87±2,22 ^c	74,89±1,62 ^b	151,49±0,73 ^a	77,17±3,59 ^{a,b}	36,89±1,90 ^a
	90	362,76±10,56 ^g	445,39±13,55 ^e	74,28±1,01 ^b	161,23±9,82 ^a	76,07±3,72 ^{a,b}	38,52±2,59 ^a

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Çizelge 4.136. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	842,84±22,26 ^{b,c}	59,39±2,00 ^{a,b}	886,64±12,99 ^c	3,56±0,24 ^{b,c}	318,64±19,78 ^{b,c}
	7	883,46±11,06 ^{d,e}	51,52±0,39 ^{a,b}	943,97±22,76 ^{e,f}	3,29±0,04 ^b	320,02±9,56 ^{b,c}
	14	855,90±28,41 ^{b,c,d}	62,39±4,94 ^b	950,22±19,15 ^{e,f}	4,15±0,41 ^c	380,53±19,27 ^d
	21	833,10±7,24 ^{b,c}	55,73±0,44 ^{a,b}	826,14±1,88 ^b	2,46±0,09 ^a	276,33±7,56 ^a
	28	795,59±5,59 ^a	59,30±8,71 ^{a,b}	776,30±2,89 ^a	2,22±0,03 ^a	340,93±14,33 ^c
	45	860,84±14,84 ^{c,d,e}	55,22±2,82 ^{a,b}	926,00±17,98 ^{d,e}	2,69±0,30 ^a	298,72±3,80 ^{a,b}
	60	883,35±14,71 ^{d,e}	60,19±8,24 ^b	912,18±22,34 ^{c,d}	2,66±0,66 ^a	328,84±8,40 ^c
	75	828,20±18,47 ^b	48,73±8,31 ^a	969,09±10,34 ^f	2,34±0,35 ^a	335,93±17,93 ^c
	90	888,13±9,65 ^e	51,42±4,74 ^{a,b}	846,92±9,71 ^b	3,47±0,47 ^b	327,05±12,54 ^c
25	0	842,84±22,26 ^b	59,39±3,99 ^{a,b}	886,64±12,99 ^d	3,56±0,2 ^a	318,64±19,78 ^a
	7	848,07±25,58 ^b	58,06±1,84 ^{a,b}	881,48±13,49 ^{c,d}	3,51±0,45 ^a	318,35±15,61 ^a
	14	848,12±21,15 ^b	60,21±2,32 ^b	858,60±16,96 ^{a,b,c}	3,31±0,90 ^a	310,63±12,54 ^a
	21	884,72±32,17 ^b	60,22±1,49 ^b	878,19±24,88 ^{b,c,d}	3,43±0,58 ^a	346,93±3,92 ^b
	28	860,84±14,25 ^b	59,21±0,38 ^{a,b}	833,91±16,11 ^a	3,72±0,17 ^a	305,58±4,79 ^a
	45	842,69±13,95 ^b	55,94±2,17 ^a	879,08±10,67 ^{b,c,d}	3,57±0,61 ^a	319,55±8,20 ^a
	60	854,23±28,89 ^b	57,69±1,37 ^{a,b}	832,98±4,24 ^a	2,93±0,29 ^a	320,26±13,79 ^a
	75	855,00±7,70 ^b	57,38±1,04 ^{a,b}	844,23±13,99 ^a	2,95±0,34 ^a	314,84±9,50 ^a
	90	610,91±27,55 ^a	56,78±1,53 ^{a,b}	853,38±6,75 ^{a,b}	3,56±0,21 ^a	314,46±9,45 ^a

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.137 ve 4.138’de verilmiştir. Depolama süresi boyunca, 25°C’de bağırsak ortamında açılan fenolik asit konsantrasyonlarında 75. gün dışındaki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0,05$). Özellikle hidroksinamik asit 25°C’de oldukça stabil olup, depolamadan etkilenmemiştir. Flavonoid değişimleri incelendiğinde ise, p-kumarik asitin 4 °C’de değişim göstermediği ($p>0,05$), 25°C’de ise önce bir artış gösterip depolamanın sonuna doğru bir azalma gösterdiği görülmektedir. Bunun yanı sıra, 25°C’de diğer flavonoid konsantrasyonları da istatistiksel olarak depolama sürecinden etkilenmemiştir ($p>0,05$). Benzer şekilde 4°C’de de flavonoid değişimleri istatistiksel olarak farklı olsa da ($p<0,05$), önemli değişimler gözlenmemiştir. Spektrofometrede analiz edilen toplam ağız, mide ve bağırsak salınımlarının değişimlerine göre, fenolik asit ve flavonoid kompozisyonlarındaki değişimler, istatistiksel olarak farklı olsa bile oldukça az düzeydedir. Bu durumun nedeni, birbirine yakın pik alanlarının tanımlanmasının konsantrasyonların değişim aralığını daraltması olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.137. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	69,67±7,66 ^a	204,22±4,26 ^a	78,41±4,23 ^a	170,23±1,90 ^{a,b}	87,85±6,86 ^b	32,06±1,74 ^{a,b}
	7	208,77±12,85 ^{c,d}	216,93±7,93 ^a	78,60±3,93 ^a	170,10±9,29 ^{a,b}	88,25±4,53 ^{a,b}	32,13±2,06 ^{a,b}
	14	223,00±0,68 ^d	327,08±6,79 ^d	78,03±0,72 ^a	178,74±0,90 ^b	87,43±1,97 ^{a,b}	31,46±1,46 ^{a,b}
	21	169,35±8,29 ^b	308,76±5,99 ^c	73,70±5,84 ^a	173,28±7,03 ^{a,b}	85,24±3,54 ^{a,b}	29,99±1,81 ^a
	28	251,78±12,76 ^e	286,64±14,22 ^b	74,55±0,22 ^a	176,83±9,06 ^{a,b}	86,74±4,46 ^{a,b}	33,46±1,67 ^b
	45	181,86±12,57 ^b	272,18±7,02 ^b	72,23±6,33 ^a	168,38±7,75 ^{a,b}	81,47±3,64 ^{a,b}	33,38±1,75 ^b
	60	310,48±3,43 ^f	514,39±13,88 ^e	75,36±0,28 ^a	175,09±0,85 ^{a,b}	85,63±1,40 ^{a,b}	31,23±1,43 ^{a,b}
	75	367,68±4,64 ^g	1211,61±14,83 ^g	78,00±3,27 ^a	166,32±3,16 ^a	79,19±5,51 ^a	33,28±0,70 ^b
	90	206,42±4,46 ^c	735,03±6,73 ^f	74,45±5,96 ^a	176,33±4,52 ^{a,b}	87,47±4,96 ^{a,b}	31,59±1,83 ^{a,b}
25	0	69,67±7,66 ^a	204,22±4,26 ^b	78,41±4,23 ^c	170,23±1,90 ^{a,b,c}	87,85±6,86 ^c	32,06±1,74 ^a
	7	229,17±9,66 ^c	300,83±5,46 ^c	71,04±1,93 ^{a,b}	164,94±3,01 ^{a,b,c}	79,82±1,56 ^{a,b}	36,14±0,79 ^{a,b}
	14	243,89±5,32 ^d	36,26±1,23 ^a	75,33±2,71 ^{b,c}	171,20±9,99 ^{a,b,c}	87,00±4,83 ^c	38,92±1,84 ^b
	21	269,56±7,50 ^e	348,91±3,47 ^d	76,00±0,22 ^{b,c}	177,28±0,31 ^c	87,43±0,11 ^c	40,61±0,35 ^b
	28	161,97±6,03 ^b	302,80±8,48 ^c	75,15±4,28 ^{a,b,c}	160,91±14,43 ^{a,b}	80,08±2,49 ^{a,b}	37,44±7,07 ^{a,b}
	45	245,75±5,64 ^d	212,90±3,42 ^b	69,16±4,35 ^a	158,84±6,10 ^a	78,38±5,33 ^{a,b}	36,47±2,47 ^{a,b}
	60	345,59±3,89 ^f	381,56±7,87 ^e	75,43±2,62 ^{b,c}	174,65±1,31 ^{b,c}	85,14±1,25 ^{b,c}	40,49±0,11 ^b
	75	475,23±4,16 ^g	1161,35±3,26 ^g	75,57±2,34 ^{b,c}	159,12±2,34 ^a	75,45±1,32 ^a	34,83±3,57 ^{a,b}
	90	251,86±1,45 ^d	920,79±9,92 ^f	75,14±4,01 ^{a,b,c}	163,03±13,31 ^{a,b,c}	76,12±4,53 ^a	37,23±5,84 ^{a,b}

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p < 0.05$).

Çizelge 4.138. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

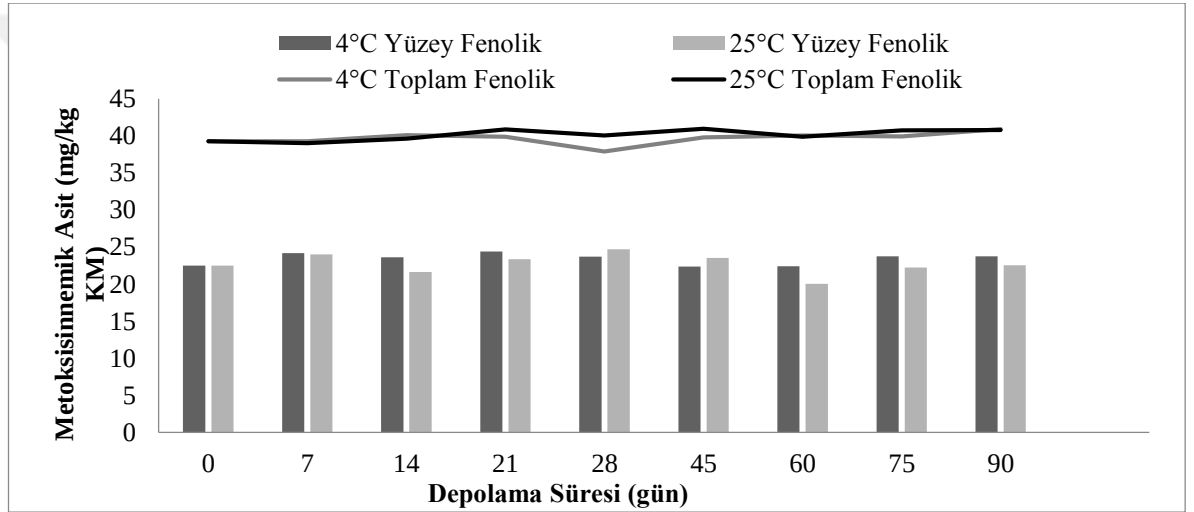
Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	787,52±2,88 ^d	59,29±1,50 ^{a,b}	768,83±14,66 ^a	3,69±0,13 ^{b,c}	270,88±21,26 ^a
	7	795,17±23,51 ^{d,e}	57,76±2,37 ^a	807,20±163,88 ^a	3,32±0,44 ^{a,b,c}	270,73±18,17 ^a
	14	814,55±4,60 ^e	61,76±1,84 ^b	842,60±17,74 ^a	2,99±0,57 ^{a,b}	287,85±12,16 ^a
	21	761,25±22,72 ^{b,c}	59,40±1,91 ^{a,b}	790,38±117,24 ^a	3,03±0,06 ^{a,b}	267,17±1,16 ^a
	28	785,91±0,49 ^d	56,30±0,77 ^a	763,99±126,40 ^a	3,62±0,10 ^{b,c}	270,42±17,67 ^a
	45	742,77±11,01 ^{a,b}	72,58±2,16 ^c	765,46±123,09 ^a	3,97±0,15 ^c	276,01±11,82 ^a
	60	782,25±6,69 ^{c,d}	61,72±0,90 ^b	808,29±2,12 ^a	3,85±0,47 ^c	291,76±3,77 ^a
	75	730,49±13,45 ^a	61,91±2,05 ^b	744,91±56,78 ^a	2,72±0,26 ^a	276,07±11,84 ^a
	90	778,87±1,31 ^{c,d}	58,43±0,04 ^a	762,45±228,75 ^a	3,86±0,70 ^c	269,45±3,04 ^a
25	0	787,52±2,88 ^b	59,29±1,50 ^a	768,83±14,66 ^{b,c}	3,69±0,13 ^a	270,88±21,26 ^a
	7	777,27±10,88 ^b	63,24±30,75 ^a	770,03±19,16 ^{b,c}	3,91±5,30 ^a	279,19±66,76 ^a
	14	787,24±20,69 ^b	61,53±10,09 ^a	803,44±46,72 ^c	4,00±1,06 ^a	300,04±4,20 ^a
	21	786,79±7,66 ^b	61,74±11,38 ^a	818,44±13,18 ^c	5,24±1,62 ^a	311,98±24,63 ^a
	28	772,18±5,88 ^b	60,38±1,03 ^a	772,92±144,48 ^{b,c}	4,60±0,28 ^a	287,17±33,34 ^a
	45	785,10±24,77 ^b	70,98±1,10 ^a	771,30±45,19 ^{b,c}	6,24±3,45 ^a	308,27±33,50 ^a
	60	776,78±11,54 ^b	59,75±19,91 ^a	803,95±22,72 ^c	3,76±1,82 ^a	274,49±21,29 ^a
	75	709,19±2,57 ^a	55,84±28,38 ^a	697,28±2,96 ^{a,b}	3,47±3,57 ^a	268,83±28,59 ^a
	90	728,15±17,05 ^a	60,44±39,62 ^a	622,50±10,13 ^a	3,16±4,72 ^a	286,00±25,22 ^a

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

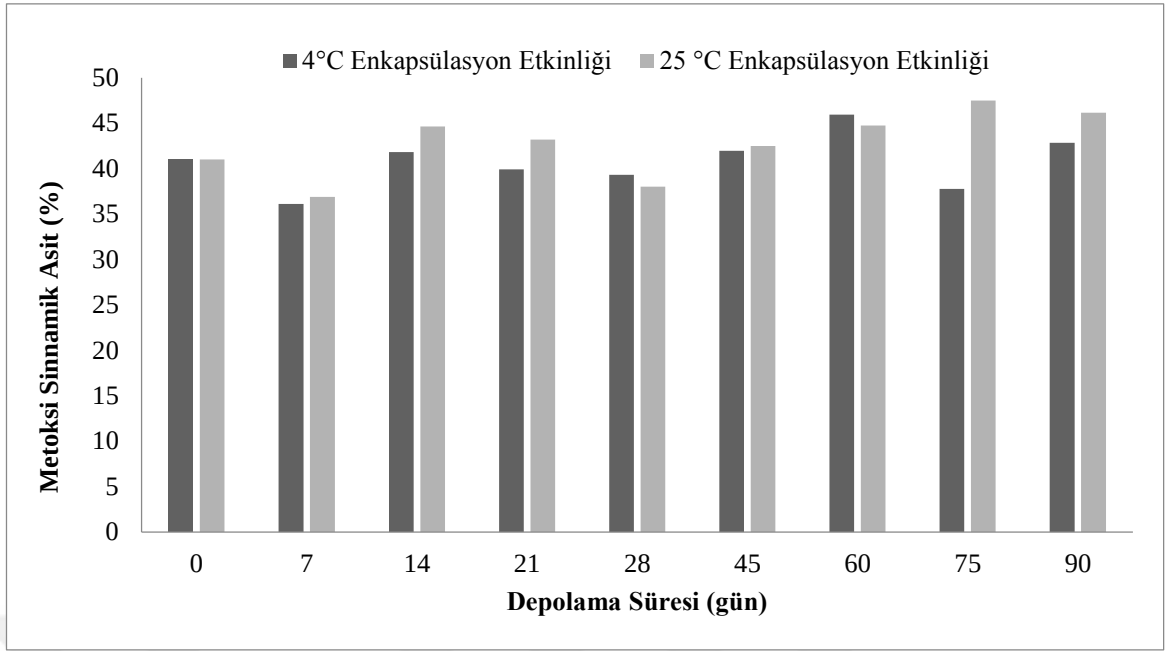
Isı ve sıcaklık uygulamasına karşı en dayanıklı olan fenolik madde bileşenlerinden olan metoksi sinamik asit incelendiğinde 3 aylık depolama koşullarında yüzey ve toplam fenolik madde içeriği değişim göstermediği açıkça görülmektedir (Şekil 4.40). Yüzey ve toplam fenolik madde içeriklerindeki depolama sıcaklıklarından ve süresinden etkilenmemesinden kaynaklı olarak enkapsülasyon etkinliği değerleri de değişim göstermemektedir. Metoksi sinamik asit değerleri incelendiğinde enkapsülasyon etkinliği değerlerinde dalgalanma gözükmesine rağmen, bu dalgalanma hem toplam hem yüzey fenolik madde miktarındaki hata payının minör bir kompenetde etkisinin fazlalığından kaynaklanmıştır (Şekil 4.41). Fakat, metoksi sinamik asit değerleri ortalama olarak sabit bir düzeyde devam etmektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis

örneklerinin depolama sürecinde değişim göstermemesi toz ürünlerin etkin bir şekilde enkapsüle edildiğine örnek gösterilebilir. Ayrıca, fenolik madde profilindeki hem fenolik asitler hem de flavonoidlerin sınırlı düzeyde değişimi de uzun bir raf ömrüne sahip bir ürün olarak nitelendirilmesine imkan sağlamaktadır.

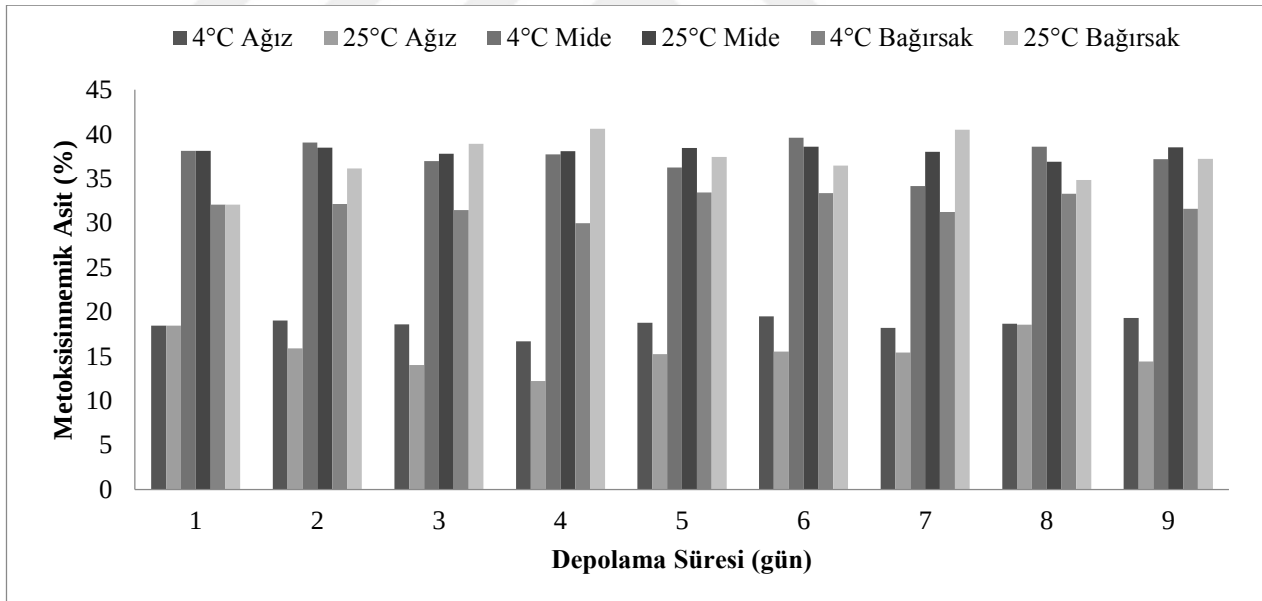
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum işlem koşullarında enkapsüle edilmiş toz örneklerinin içeriğinde yer alan fenolik maddelerden en dayanıklı fenolik asitlerin başında yer alan metoksi sinamik asitin depolama süresince ve farklı sıcaklıklardaki ağız, mide ve bağırsak ortamındaki açılımları incelendiğinde, diğer kimyasal madde sonuçlarına paralel olarak değişimin sınırlı düzeyde değişim göstermektedir (Şekil 4.42).



Şekil 4.40. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 25°C'de ve 4°C'de metoksi sinamik asit miktarının yüzey ve toplamda değişimi



Şekil 4.41. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 25°C’de ve 4°C’de metoksi sinamik asitin enkapsülasyon etkinliği değerlerinin değişimi



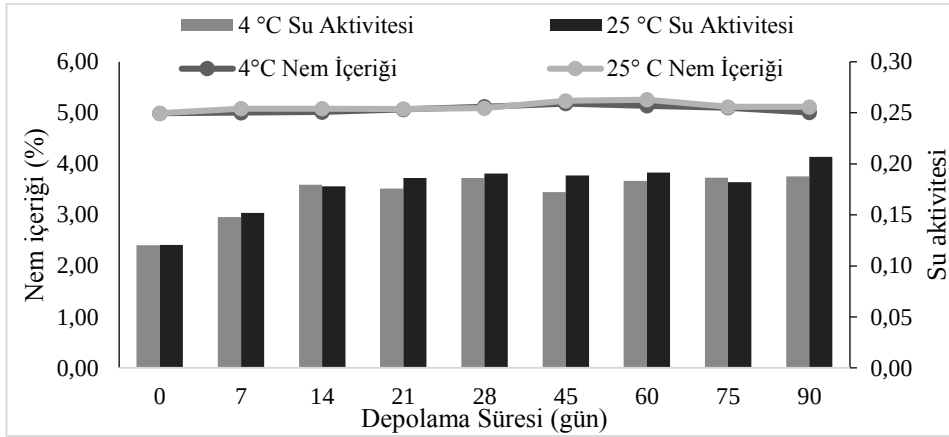
Şekil 4.42. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 25 °C’de ve 4 °C’de metoksi sinamik asit miktarının ağız, mide ve bağırsak salınımında değişimi

Sonuç olarak hem fiziksel hem kimyasal sonuçlar sonucunda 3 aylık depolama süresinde enkapsüle edilen propolis tozlarının stabilitesinin korunduğu sonucunda varılabilir. Tüm sonuçlardaki sınırlı düzeydeki değişim etkin bir şekilde enkapsülasyon işleminin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

4.6.2. Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilmiş Propolis Tozlarının 4 ve 25 °C Sıcaklıklarda Depolanması

D-Optimal birleşik dizayn deneme deseni kullanılarak karışım değişkeni MD oranı %46,27, WPI oranı %53,73 ve proses değişkeni olarak homojenizasyon hızı ~11023,5 rpm ve ürün kalınlığı 0,5999 cm olarak belirlenen optimum dondurarak kurutucu işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozu örnekleri 4 ve 25°C sıcaklıkta 90 gün süresince alüminyum kaplı polietilen (ALPE) ambalaj materyali içerisinde depolanmıştır. İlk 28 günlük depolama süresince enkapsüle propolis tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 7 günlük periyotlarda izlenirken, 28.gün sonrasındaki depolama süresince ise 15 günlük periyotlarda analizler gerçekleştirilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozu örneklerinin depolama süresince fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için; nem içeriği, su aktivitesi, yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, akabilirlik, ıslanabilirlik, partikül yoğunluğu, camsı geçiş noktası sıcaklığı, renk değerleri depolama süresince incelenmiştir.

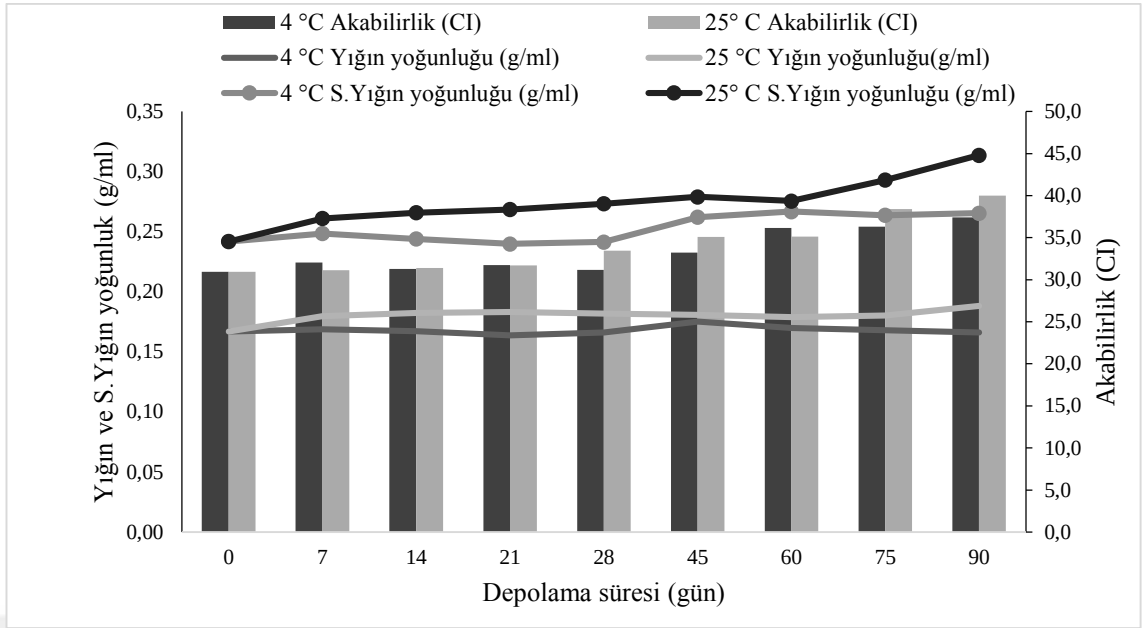
Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin 90 gün süresince iki farklı sıcaklıkta (4 ve 25°C) depolanması süresindeki örneklerin nem içerikleri ve su aktivitesi değerleri Şekil 4.43'te verilmiştir. İki farklı depolama koşulunda 90 gün süresince depolanan enkapsüle propolis tozlarının nem içerikleri depolama başlangıcında her iki sıcaklık içinde %4,99 iken depolama sonunda 4°C için %5,01, 25°C için %5,12 bulunmuştur. Enkapsüle propolis tozlarının 4°C depolama koşulundaki nem içeriklerini istatistiksel olarak depolama süresinden önemli düzeyde etkilenirken ($p<0,05$), 25°C depolama koşulunda depolan örnekler depolama süresinden önemli düzeyde etkilememektedir ($p>0,05$). Su aktivitesi değerleri her iki sıcaklık içinde depolama süresinde artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.43) ve Çizelge 4.139'da gösterilen ANOVA sonuçlarına göre depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmektedir ($p<0,05$).



Şekil 4.43. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama nem içeriği ve su aktivitesi değerleri

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri Şekil 4.44'te verilmiştir. Enkapsüle propolis örneklerinin 4 ve 25°C depolama koşulunda yığın yoğunluğu değerleri 0. gün 0,167 g/ml ile iken 90. gün depolama sonunda yığın yoğunluğu sırasıyla 0,166 g/ml ve 0,188 g/ml olarak bulgulanmıştır. Enkapsüle propolis örneklerinin yığın yoğunluğu oldukça düşüktür. Çizelge 4.139'ta verilen ANOVA sonuçlarına göre 4°C de depolanan örnekler depolama süresinden istatistiksel olarak etkilenmemiş ($p>0,05$), 25°C depolama koşulunda ise örnekler depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilemektedir ($p<0,05$). Yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerlerinin düşük olması, dondurarak kurutma işleminde genellikle ürünlerin gözenekliliği yüksek olmasından yani ürün içerisindeki hava miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum ürünü oksidasyona yatkın hale getirmektedir ve depolama sırasında sorun yaratabilir. Elde edilen enkapsüle ürünlerin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları, her iki sıcaklık içinde depolama boyunca arttığı gözlemlenmiş bu artışın 25°C depolama sıcaklığında 4°C göre daha yüksek olduğu analiz edilmiştir. Çizelge 4.139'a göre her iki sıcaklık içinde enkapsüle propolis örneklerinin sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilemektedir ($p<0,05$).

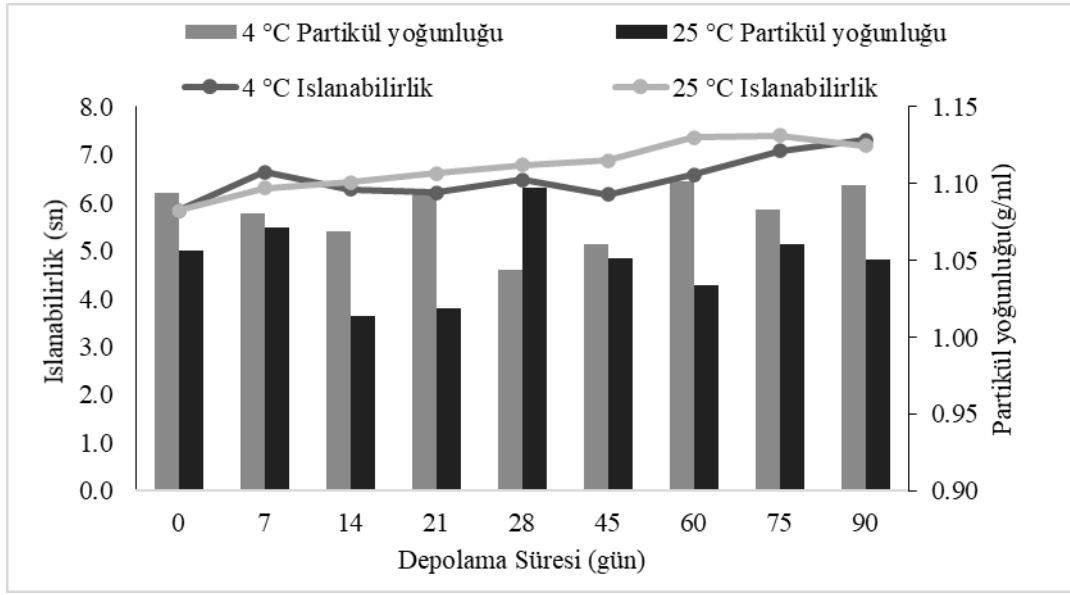
Şekil 4.44'te verilen iki farklı sıcaklık (4 ve 25°C) için depolama süresinin artmasına bağlı olarak enkapsüle propolis tozlarının Carr Index değerleri artmakta ve akabilirlik özelliği azalmıştır. Bu değerler doğrultusunda enkapsüle propolis tozunun akabilirliğinin kötü (Carr, 1965) olduğu ve sonuçlar incelendiğinde her iki sıcaklık içinde örneklerin depolama süresinden etkilendiği söylenebilmektedir.



Şekil 4.44. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama yığın, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ve akabilirlik değerleri

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin partikül yoğunlukları incelendiğinde değerlerin Şekil 4.45'te görüldüğü gibi iki farklı sıcaklıkta depolama süresince partikül yoğunluğu değerlerinin değişiminin çok küçük olduğu bulgulanmıştır. Çizelge 4.139'ta verilen ANOVA sonuçlarına göre enkapsüle propolis örneklerinin partikül yoğunluğu değerlerinin her iki sıcaklık için de depolama süresinden istatistiksel olarak etkilememektedir ($p>0,05$).

Islanabilirlik değerleri partikül yoğunluklarıyla doğrudan ilişkilidir. Partikül yoğunluğu sudan fazla olan toz ürünler, su içerisinde doğrudan batacağı için ıslanabilirlik süreleri oldukça kısadır. Partikül yoğunluğunun suyun yoğunluğundan büyük olması ürünün ıslanabilirliği üzerinde olumlu etki göstermekte ve tüketici kabulünü arttırmaktadır. Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen toz ürünlerin gözenekliliği fazla, rehidre olma hızı yüksektir ve gelişmiştir. Bu sebeple, her iki depolama koşulunda da örneklerin ıslanabilirlik süreleri çok kısadır ve depolama süresince artış göstermiştir (Şekil 4.55). Islanabilirlik değerleri her iki sıcaklık için de Çizelge 4.139'da gösterilen sonuçlara göre depolama süresinden önemli düzeyde etkilenmektedir ($p<0,05$).



Şekil 4.45. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama partikül yoğunluğu ve ıslanabilirlik değerleri

Çizelge 4.139. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda depolama süresinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		4 °C			25°C		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
Nem	Gruplar arasında	8	0,017	0,000	8	0,016	0,133
	Gruplar içinde	18	0,002		18	0,009	
	Toplam	26			26		
Su aktivitesi	Gruplar arasında	8	0,002	0,000	8	0,002	0,000
	Gruplar içinde	18	0,000		18	0,000	
	Toplam	26			26		
Tg (°C)	Gruplar arasında	8	0,001	0,437	8	0,002	0,406
	Gruplar içinde	18	0,001		18	0,002	
	Toplam	26			26		
Partikül Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	0,000	0,719	8	0,000	0,025
	Gruplar içinde	18	0,000		18	0,000	
	Toplam	26			26		
Yığın Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	0,000	0,042	8	0,001	0,000
	Gruplar içinde	18	0,000		18	0,000	
	Toplam	26			26		
S,Yığın Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	19,594	0,012	8	32,817	0,000
	Gruplar içinde	18	5,451		18	4,721	
	Toplam	26			26		
Cl	Gruplar arasında	8	0,650	0,000	8	0,875	0,000
	Gruplar içinde	18	0,051		18	0,089	
	Toplam	26			26		
Islanabilirlik	Gruplar arasında	8	5,258	0,000	8	0,922	0,000
	Gruplar içinde	27	0,047		27	0,014	
	Toplam	35			35		
L*	Gruplar arasında	8	0,489	0,000	8	0,199	0,000
	Gruplar içinde	27	0,002		27	0,001	
	Toplam	35			35		
a*	Gruplar arasında	8	0,986	0,000	8	0,513	0,000
	Gruplar içinde	27	0,026		27	0,004	
	Toplam	35			35		
b*	Gruplar arasında	8	0,764	0,000	8	0,487	0,000
	Gruplar içinde	27	0,012		27	0,002	
	Toplam	35			35		
C*	Gruplar arasında	8	3,911	0,000	8	0,994	0,000
	Gruplar içinde	27	0,005		27	0,004	
	Toplam	35			35		
Hue*	Gruplar arasında	8	0,017	0,000	8	0,016	0,133
	Gruplar içinde	18	0,002		18	0,009	
	Toplam	26			26		

*p<0,05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Enkapsüle propolis örneklerine ait L*, a*, b*, C*, Hue° renk değerleri Çizelge 4.140'ta verilmiştir. Toz örneklerin L* değerlerindeki değişim 4°C depolama koşulunda, 25°C depolama koşuluna göre daha belirgin bir artış gözlemlenmiş, 25°C depolama koşulunda depolama süresince L* değerlerindeki değişim çok küçük olduğu bulgulanmıştır. İki farklı sıcaklık koşulu için b* ve C* değerleri benzer bir artış göstermiş ancak aradaki değişimin çok küçük olduğu, a* değerinin her iki sıcaklık koşulu için de 45. günden sonra düştüğü, Hue° değerlerinin ise 45. günden sonra yükseldiği gözlemlenmiştir. ANOVA sonuçlarına göre enkapsüle propolis örneklerine ait L*, a*, b*, C*, Hue° renk değerleri her iki sıcaklık için de depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilemektedir ($p<0,05$) (Çizelge 4.139), ancak depolama süresindeki renk değerlerindeki değişim iki depolama koşulu için de küçüktür. Genel olarak depolama koşulları ve depolama süresi ele alındığında, tüm renk değerleri incelendiğinde elde edilen ürünün rengi emülsiyon rengine oldukça yakın olduğu ve depolama süresince bu rengin çok fazla değişmediği bulgulanmıştır.

Çizelge 4.140. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama Hunter “L”, “a”, “b”, “C” ve Hue° renk değerleri

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	L*	a*	b*	C*	Hue°
4	0	81,20±0,05 ^a	3,12±0,04 ^c	22,81±0,02 ^a	23,18±0,03 ^a	81,93±0,04 ^a
	7	81,92±0,26 ^b	3,11±0,04 ^c	23,06±0,10 ^{ab}	23,27±0,11 ^{ab}	82,33±0,07 ^b
	14	82,29±0,06 ^c	3,17±0,03 ^{cd}	22,91±0,07 ^a	23,29±0,08 ^{ab}	82,58±0,04 ^c
	21	81,71±0,12 ^b	3,23±0,02 ^e	22,91±0,12 ^a	23,14±0,12 ^a	81,97±0,02 ^a
	28	82,40±0,04 ^c	3,19±0,05 ^{de}	23,06±0,04 ^{ab}	23,38±0,05 ^{bc}	81,90±0,02 ^a
	45	83,43±0,33 ^d	3,31±0,05 ^f	23,29±0,19 ^{bc}	23,52±0,19 ^{cd}	81,92±0,12 ^a
	60	83,60±0,04 ^d	2,99±0,02 ^b	23,41±0,02 ^{cd}	23,61±0,02 ^d	82,69±0,01 ^d
	75	84,17±0,22 ^e	2,39±0,03 ^a	23,54±0,31 ^d	23,84±0,05 ^e	84,24±0,08 ^e
	90	84,43±0,26 ^e	2,40±0,03 ^a	24,42±0,09 ^e	24,53±0,09 ^f	84,41±0,06 ^f
25	0	82,47±0,11 ^{de}	3,37±0,02 ^b	24,00±0,07 ^b	24,23±0,07 ^b	82,00±0,02 ^d
	7	82,38±0,16 ^d	3,18±0,02 ^a	23,72±0,02 ^a	23,94±0,02 ^a	82,42±0,03 ^f
	14	82,30±0,04 ^{cd}	3,57±0,01 ^d	23,92±0,05 ^b	24,18±0,06 ^b	81,52±0,04 ^c
	21	82,15±0,04 ^c	3,60±0,01 ^d	23,91±0,03 ^b	24,31±0,02 ^c	81,61±0,03 ^c
	28	81,71±0,08 ^b	3,66±0,02 ^e	24,29±0,02 ^d	24,53±0,03 ^d	81,29±0,03 ^b
	45	81,82±0,05 ^b	3,80±0,01 ^f	24,37±0,05 ^d	24,67±0,05 ^e	81,14±0,04 ^a
	60	81,12±0,00 ^a	3,61±0,03 ^d	24,11±0,06 ^c	24,74±0,04 ^f	81,56±0,03 ^c
	75	82,64±0,21 ^e	3,49±0,04 ^c	24,68±0,07 ^e	24,96±0,04 ^h	82,21±0,06 ^e
	90	82,42±0,04 ^d	3,13±0,04 ^a	24,77±0,06 ^f	24,89±0,03 ^g	82,53±0,13 ^g

Dondurma kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozu örneklerinin depolama süresince kimyasal özelliklerinin belirlenmek üzere toplam fenolik madde, yüzey fenolik madde, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan kapasitesi ve ağız mide bağırsak ortamlarındaki açılımı incelenmiştir ve sonuçları yorumlanmıştır.

Gıdalar doğal olarak antioksidan özelliklere sahip fenolik bileşikler içerir. Çizelge 4.141 iki sıcaklıkta (4 ve 25°C) depolama sırasında dondurarak kurutma ile kapsüllenen propolis tozunun toplam fenolik ve yüzey fenolik bileşen değerlerindeki değişimi göstermektedir. Kapsüllenmiş propolis tozlarının toplam fenolik içeriği 4 ve 25 °C depolama koşullarında 0. günde 83,07 (mg gallik asit/g kuru ağırlık) iken, 90 günlük depolama sonrasında 78,87(mg gallik asit/g kuru ağırlık) 4°C'de ve 25°C'de 77,41'de (mg gallik asit/g kuru ağırlık) olarak kaydedilmiştir. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.142) göre 4°C depolama koşulunda 90 gün süresince depolanmış enkapsüle propolis örneklerinin toplam fenolik madde değerleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiş ($p<0,05$) olmasına rağmen depolama başlangıcı ile depolama süresi sonunda toplam fenolik madde miktarındaki değişiklik oldukça küçüktür. 25 °C derece depolama koşulunda toplam fenolik madde miktarı 45. Güne kadar çok az bir düşüş göstermiş 45. Günden sonra depolama süresinin ilerlemesiyle artmıştır. Ancak 4 °C depolama koşulunda olduğu gibi bu artış ve azalış da değerler arası fark çok düşüktür. Toplam fenolik madde miktarı 25°C depolama sıcaklığı için depolama süresinden istatistiksel olarak etkilenmemiştir ($p>0,05$). Enkapsüle toz ürünlerin yüzey fenolik madde miktarının belirlenmesi, enkapsülasyon etkinliğini hesaplanması için gereklidir. Propolisin enkapsülasyon etkinliği de göz önünde bulundurulduğunda, yüzey fenolik madde miktarının az olması, etkili bir enkapsülasyon işleminin gerçekleştirildiğinin göstergesi olarak kabul edilebilir (Baysan vd., 2019).

4°C ve 25°C için başlangıç YFM (mg gallik asit/g kuru ağırlık) 1,83 (mg gallik asit/g kuru ağırlık) olarak belirlendi. 90. günün depolama süresi 4 °C ve 25°C (1,83 mg gallik asit/g kuru ağırlık) yüzey fenolik içeriğinin başlangıçtaki miktarının, mikroenkapsüllü propolisin YFM'sindeki artışın 2,50'ye yükseldiği fark edilmiş ve Sırasıyla 2,43 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık). 90 günlük bir süre boyunca hem 4 °C hem de 25°C depolama süreleri için YFM'deki artış, bazı depolama süreleri arasındaki çok küçük farklılıklar nedeniyle tutarlı olmasa da, ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.142) göre tüm örneklerin yüzey fenolik madde miktarı her iki depolama sıcaklığı için de depolama süresinden etkilenmiş ($p<0,05$). Yüzey fenolik madde miktarındaki artış toz ürünün yüzeyinde gerçekleşebilecek oksidasyon ile açıklanabilir. Depolama sırasındaki toplam fenolik ve yüzey fenolik madde miktarındaki

değişimlerin çok olmaması etkili bir enkapsülasyon işleminin yapıldığının ve üretilen tozun depolama koşullarında stabil olduğunun bir göstergesidir.

Mikroenkapsüllü malzemelerle ilgili en önemli faktörlerden biri, kapsülleme verimliliğidir, biyo-uçucu bir malzemeyi kapsüllemenin amacı, malzemeyi duvar malzemesi içinde kapsüllenmektir, bu nedenle kapsülleme verimliliği ne kadar yüksek olursa, kapsüllenmiş malzemenin dayanıklılığı da o kadar yüksek olur.

Toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak belirlenen enkapsülasyon etkinliği ise Çizelge 4.141’de gösterildiği gibi enkapsülasyon etkinliği de toplam ve yüzey fenolik madde miktarları gibi sınırlı bir değişim göstermiştir.

Dondurularak kurutulmuş enkapsüle edilmiş propolisin serbest radikal süpürücü aktivitesi, DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) yöntemi ve TEAK yöntemi ile belirlendi, dondurularak kurutulmuş propolisin antioksidan aktivitesi, saklama koşulları için DPPH yöntemi kullanılarak belirlendi. 4°C ve 25°C'nin 90 günlük periyotta her iki saklama koşulunda da azaldığı gözlenmiştir. 4°C ve 25°C saklama koşullarında 90 gün boyunca 0. Gün 275,86 mg troloks/g kuru ağırlık DPPH değerinden 231,66 ve 213,84 mg troloks/g kuru ağırlık gün (4°C ve 25°C) değerlerine düştüğü gözlemlendi.

TEAK yöntemine göre ise 69,59 ile 52,23 mM troloks/g kuru ağırlık) aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.141). Diğer antioksidan aktivite analizi olan ABTS analizi sonucuna göre 25°C depolama koşulunda depolama başlangıcından depolama sonuna kadar bu değer 59.59’den 51.88 (mM troloks/ g kuru ağırlık) ‘a düşmüştür. Yapılan ANOVA analizi sonuçlarına göre her iki depolama koşulu için DPPH analizine göre enkapsüle propolis tozlarının antioksidan aktivitesi depolama süresi ve koşullarından süresinden etkilenmiş ($p<0,05$). ABTS yöntemi ile yapılan depolama analiz sonuçlarına bakıldığında ise 4°C de depolanan ürünler istatistiksel olarak depolamadan etkilenirken 25°C de depolanan örnekler depolama süresinden etkilenmemiştir ($p>0,05$).

Çizelge 4.141. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin tozun kimyasal özellikleri üzerine etkisi

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama (gün)	Antioksidan Aktivite (AA)				
		TFM	YFM	EE %	DPPH	ABTS
		(mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	(mg gallik asit/ g kuru ağırlık)		(mg troloks/ g kuru ağırlık)	(mM troloks/ g kuru ağırlık)
4	0	83,07±0,49	1,83±0,04	97,80	275,86±1,76	69,59±1,45
	7	79,09±0,76	1,96±0,02	97,52	263,44±0,98	68,53±1,33
	14	81,76±0,42	2,03±0,42	97,52	262,39±0,00	67,13±1,23
	21	80,25±1,68	2,13±0,20	97,34	267,18±1,93	64,08±4,13
	28	80,61±1,91	2,79±0,03	96,54	248,97±0,92	65,11±2,33
	45	81,93±0,21	2,74±0,21	96,66	242,81±0,64	62,78±1,71
	60	76,49±0,58	2,78±0,18	96,36	244,94±0,86	54,25±1,09
	75	77,50±0,08	2,53±0,36	96,74	244,80±1,69	51,01±3,55
	90	78,87±0,67	2,50±0,18	96,83	231,66±1,19	52,23±1,82
25	0	83,07±0,74	1,83±0,39	97,80	275,86±1,76	69,59±1,45
	7	80,65±0,21	2,17±0,35	97,31	266,92±2,15	68,94±0,87
	14	79,63±0,64	2,12±0,03	97,34	255,80±4,10	68,51±0,22
	21	81,60±0,74	2,37±0,39	97,10	251,51±1,91	62,85±1,75
	28	80,56±0,42	2,70±0,02	96,65	243,03±2,96	59,70±3,09
	45	80,81±1,27	2,65±0,29	96,72	229,96±3,26	60,50±1,91
	60	78,25±0,32	2,20±0,07	97,18	230,22±2,90	56,97±2,87
	75	78,29±0,21	2,27±0,00	97,10	212,71±0,50	54,54±1,54
	90	77,41±0,75	2,43±0,08	96,85	213,84±0,72	51,88±1,53

Çizelge 4.142. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda depolama süresinin kimyasal özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		4 °C			25 °C		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
TFM	Gruplar arasında	8	13.989	0.006	8	9.817	0.055
	Gruplar içinde	18	0.924		18	0.452	
	Toplam	26			26		
YFM	Gruplar arasında	8	0.432	0.000	8	0.219	0.009
	Gruplar içinde	18	0.052		18	0.058	
	Toplam	26			26		
DPPH	Gruplar arasında	8	609.645	0.000	8	1493.800	0.000
	Gruplar içinde	18	1.563		18	6.309	
	Toplam	26			26		
ABTS	Gruplar arasında	8	151.31	0.003	8	126.567	0.756
	Gruplar içinde	18	4.320		18	1.563	
	Toplam	26			26		
AOA%	Gruplar arasında	8	14,005	0,022	8	18,162	0,000
	Gruplar içinde	18	0,141		18	0,034	
	Toplam	26			26		
MOA%	Gruplar arasında	8	11,562	0,000	8	10,432	0,000
	Gruplar içinde	18	0,242		18	0,282	
	Toplam	26			26		
BOA%	Gruplar arasında	8	1,607	0,000	8	7,431	0,000
	Gruplar içinde	18	0,229		18	0,218	
	Toplam	26			26		

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin 4 ve 25°C depolama koşullarında 90 gün süresince depolanması sonucunda *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki fenolik maddelerin açılım değerleri Çizelge 4.143'te verilmiştir.

Enkapsüle propolis tozlarının 4°C depolama koşulunda depolanan örneklerin ağız ortamındaki açılım oranları (AOA) %10,47 'den %15,67'ye yükseldiği, mide ortamındaki açılım oranlarının ise (MOA) %18,29'dan %14,08'e, bağırsak ortamındaki açılım (BOA) değerlerinin ise %15,01'den %14,48 değerine düştüğü bulgulanmıştır (Çizelge 4.143). 25°C depolama koşulunda depolanan örneklerde 4°C ile aynı korelasyonu göstermiştir. Depolama süresi artıkcça ağız ortamlarındaki açılım oranları artmış, mide ve bağırsak ortamındaki açılım ise azalmıştır. Her iki depolama sıcaklığı için de *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım oranları depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p<0,05$) (Çizelge 4.143).

Çizelge 4.143. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım oranları

Depolama (gün)	AOA%		MOA%		BOA%	
	4 (°C)	25 (°C)	4 (°C)	25 (°C)	4 (°C)	25 (°C)
0	10,47±0,13 ^a	10,47±0,13 ^a	18,29±0,48 ^d	18,29±0,48 ^b	15,01±0,62 ^{ab}	15,01±0,62 ^b
7	12,19±0,54 ^b	10,36±0,11 ^a	19,73±0,06 ^e	21,80±0,02 ^e	16,31±0,65 ^{ce}	16,44±0,88 ^{cd}
14	12,18±0,07 ^b	13,80±0,38 ^d	20,14±0,59 ^e	21,93±0,72 ^e	16,70±0,44 ^e	17,26±0,14 ^{def}
21	14,00±0,20 ^c	14,50±0,16 ^e	20,39±0,74 ^e	22,05±0,69 ^e	15,23±0,27 ^{ab}	17,08±0,57 ^{de}
28	12,70±0,53 ^b	13,44±0,14 ^c	16,77±0,11 ^b	20,56±0,09 ^d	15,43±0,35 ^{ab}	17,38±0,40 ^{ef}
45	12,48±0,54 ^b	12,81±0,10 ^b	18,17±0,46 ^d	20,52±0,87 ^d	15,18±0,20 ^{ab}	18,03±0,01 ^f
60	16,20±0,54 ^d	15,66±0,19 ^f	17,72±0,80 ^c	19,58±0,63 ^c	16,39±0,08 ^{ce}	17,88±0,01 ^{ef}
75	16,80±0,21 ^e	16,68±0,01 ^g	17,25±0,15 ^{bcd}	17,83±0,24 ^{ab}	15,65±0,14 ^{bc}	15,72±0,53 ^{bc}
90	15,67±0,15 ^d	17,30±0,20 ⁱ	14,08±0,42 ^a	17,12±0,28 ^a	14,48±0,90 ^a	13,17±0,21 ^a

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

AOA*(%): İn Vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılım.

MOA*(%): İn Vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan mide ortamında açılım.

BOA*(%): İn Vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan bağırsak ortamında açılım.

Dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle propolis tozlarının depolama süresince, toplam ve yüzey fenolik asit ve flavonoid miktarları değişimi incelenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin depolama süresi boyunca yüzey fenolik asit miktarları Çizelge 4.144'te, flavonoid miktarları Çizelge 4.145'te verilmiştir. Her iki depolama koşulu içinde enkapsüle yüzey fenolik asit miktarları kendi aralarında sınırlı düzeyde değişim göstermiştir. Bu durum etkili bir enkapsülasyonun yapıldığı ve örneklerin depolama süresince stabilitesini koruduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.144. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	1,21±0,18 ^a	32,49±0,33 ^{b,c,d}	28,38±1,57 ^{b,c}	56,62±3,73 ^{a,b}	32,14±2,54 ^a	16,42±0,88 ^a
	7	1,22±0,04 ^a	30,80±0,25 ^b	29,58±0,72 ^{b,c}	54,14±2,55 ^{a,b}	31,12±1,04 ^a	15,33±1,14 ^a
	14	1,19±0,01 ^a	32,73±1,99 ^{b,c,d}	28,13±0,36 ^{b,c}	56,35±1,02 ^{a,b}	30,39±2,16 ^a	14,91±3,34 ^a
	21	1,07±0,07 ^a	32,25±2,29 ^{b,c}	27,25±1,12 ^b	53,45±2,81 ^b	30,05±0,94 ^a	14,63±2,58 ^a
	28	1,07±0,07 ^a	33,63±0,15 ^{a,c,d}	30,45±0,18 ^c	55,73±3,66 ^{a,b}	32,14±1,37 ^a	16,79±1,82 ^a
	45	1,24±0,13 ^a	34,69±1,49 ^{a,d}	30,47±1,17 ^c	54,96±2,84 ^{a,b}	31,72±1,96 ^a	15,57±1,80 ^a
	60	1,24±0,20 ^a	35,74±1,25 ^a	30,67±3,55 ^c	56,90±4,55 ^{a,b}	32,84±1,39 ^a	15,71±6,51 ^a
	75	1,26±0,02 ^a	31,10±0,52 ^b	29,71±0,11 ^{b,c}	59,87±0,04 ^a	30,31±0,21 ^a	15,22±2,54 ^a
	90	1,23±0,03 ^a	31,47±0,69 ^{b,c}	34,46±2,37 ^a	59,73±3,10 ^a	31,60±1,47 ^a	15,91±0,86 ^a
25	0	1,21±0,18 ^a	32,49±0,33 ^{a,b}	28,38±1,57 ^a	56,62±3,73 ^a	32,15±2,54 ^a	16,42±0,88 ^a
	7	1,32±0,01 ^a	19,45±0,81 ^b	28,50±1,61 ^a	51,82±1,00 ^a	29,41±1,80 ^a	14,61±0,66 ^a
	14	1,29±0,16 ^a	23,56±0,24 ^{a,b}	26,89±3,85 ^a	55,36±4,48 ^a	27,81±1,95 ^a	14,97±0,83 ^a
	21	1,11±0,03 ^a	21,71±2,60 ^{a,b}	28,41±2,34 ^a	51,53±1,28 ^a	30,38±1,13 ^a	14,66±0,72 ^a
	28	1,19±0,06 ^a	31,64±0,95 ^{a,b}	29,46±1,29 ^a	58,31±0,94 ^a	33,92±0,71 ^a	16,51±0,47 ^a
	45	1,19±0,05 ^a	31,64±2,61 ^{a,b}	28,44±2,67 ^a	51,09±1,70 ^a	30,07±1,36 ^a	14,64±0,88 ^a
	60	1,32±0,05 ^a	26,97±1,91 ^{a,b}	31,24±0,43 ^a	50,45±0,40 ^a	33,59±0,30 ^a	15,92±0,16 ^a
	75	1,25±0,15 ^a	30,32±0,03 ^{a,b}	28,98±1,28 ^a	50,27±0,77 ^a	32,75±0,72 ^a	16,62±0,40 ^a
	90	1,04±0,02 ^a	23,71±0,71 ^a	27,69±0,28 ^a	49,60±0,16 ^a	29,37±0,16 ^a	14,13±0,06 ^a

Çizelge 4.145. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	591,96±27,26 ^a	76,09±3,15 ^{a,b}	598,52±39,32 ^a	5,25±0,30 ^a	274,80±7,12 ^a
	7	531,65±30,22 ^{d,e}	65,78±2,96 ^{a,b}	495,04±22,22 ^{b,c}	4,73±0,05 ^{a,b}	230,66±5,37 ^b
	14	446,17±0,17 ^b	63,30±1,63 ^{a,b}	445,74±65,93 ^b	3,87±0,44 ^b	267,82±0,40 ^{a,c}
	21	479,43±42,73 ^{b,c}	59,20±1,98 ^b	516,90±59,25 ^{b,c}	4,45±0,36 ^{a,b}	231,05±19,50 ^b
	28	534,91±1,83 ^{d,e}	73,79±2,94 ^{a,b}	525,06±11,40 ^{a,c}	4,93±0,36 ^a	261,67±4,54 ^c
	45	533,36±8,41 ^{d,e}	73,36±2,42 ^{a,b}	518,84±15,13 ^{b,c}	4,79±0,82 ^{a,b}	250,10±2,50 ^{a,c}
	60	543,79±16,83 ^e	79,61±28,74 ^a	532,58±58,44 ^{a,c}	4,92±0,74 ^a	277,02±20,50 ^a
	75	498,71±5,65 ^{c,d}	66,86±6,92 ^{a,b}	463,88±11,01 ^{b,c}	4,44±0,71 ^{a,b}	276,24±1,89 ^a
	90	590,91±15,96 ^a	69,87±3,58 ^{a,b}	534,25±34,44 ^{a,c}	4,99±0,47 ^a	272,98±9,34 ^a
25	0	591,96±27,26 ^{a,b}	76,09±3,15 ^a	598,52±39,32 ^{a,b}	5,25±0,30 ^{a,b}	274,80±7,13 ^{a,c}
	7	502,88±85,37 ^{a,b}	68,76±1,45 ^a	524,56±33,71 ^{a,b}	4,83±0,22 ^{a,b}	271,42±8,62 ^{a,c}
	14	492,66±15,62 ^{a,b}	69,00±1,26 ^a	585,38±14,60 ^{a,b}	4,43±0,67 ^b	249,11±10,85 ^b
	21	541,95±30,40 ^{a,b}	71,82±0,30 ^a	490,32±3,30 ^b	5,22±0,30 ^{a,b}	272,85±5,86 ^{a,c}
	28	584,95±1,30 ^{a,b}	75,41±0,86 ^a	584,92±0,89 ^{a,b}	5,18±0,09 ^{a,b}	269,97±0,15 ^c
	45	574,29±48,56 ^{a,b}	75,81±1,02 ^a	550,43±4,52 ^{a,b}	4,57±0,09 ^b	270,40±7,53 ^c
	60	483,20±10,55 ^{a,b}	67,18±0,12 ^a	553,37±6,01 ^{a,b}	4,81±0,18 ^{a,b}	273,50±13,86 ^{a,c}
	75	470,89±23,47 ^b	68,61±1,38 ^a	533,04±1,81 ^{a,b}	5,10±1,50 ^{a,b}	287,23±1,12 ^a
	90	507,36±15,92 ^{a,b}	64,88±0,08 ^a	517,79±1,17 ^a	4,97±0,75 ^a	254,80±1,41 ^{b,c}

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin depolama süresi boyunca toplam fenolik asit miktarları Çizelge 4.146’de, flavonoid miktarları Çizelge 4.147’de verilmiştir

Çizelge 4.146. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	2,40±0,13 ^{a,b,c}	108,66±6,36 ^c	98,76±0,24 ^a	212,10±0,15 ^a	105,48±0,26 ^a	50,08±0,50 ^a
	7	2,54±0,26 ^{a,c}	122,54±7,04 ^{a,c}	99,98±3,04 ^a	211,57±3,04 ^a	107,22±2,55 ^a	51,17±1,28 ^{a,c}
	14	2,32±0,12 ^{a,b,c}	90,15±17,21 ^b	94,39±6,67 ^a	201,68±16,14 ^a	103,38±8,24 ^a	48,03±0,54 ^{a,b,c}
	21	2,30±0,09 ^{a,b,c}	113,48±12,70 ^c	91,27±6,90 ^a	193,64±15,73 ^a	98,84±7,87 ^a	46,00±0,12 ^{a,b,c}
	28	2,09±0,24 ^b	122,33±4,03 ^{a,c}	95,96±5,60 ^a	211,76±8,84 ^a	107,03±4,16 ^a	47,24±3,28 ^{a,b,c}
	45	2,18±0,21 ^b	130,34±2,23 ^a	98,54±6,09 ^a	208,44±11,94 ^a	104,69±6,44 ^a	45,38±4,79 ^b
	60	2,62±0,16 ^a	124,55±0,66 ^{a,c}	94,92±6,65 ^a	199,44±8,47 ^a	100,57±0,06 ^a	47,50±0,38 ^{a,b,c}
	75	2,25±0,05 ^{b,c}	113,76±9,87 ^c	92,68±3,67 ^a	193,78±6,96 ^a	98,18±3,45 ^a	45,16±2,32 ^{b,c}
	90	2,51±0,19 ^{a,c}	83,35±2,82 ^b	80,77±2,67 ^b	198,07±2,12 ^a	98,96±6,90 ^a	47,79±0,98 ^{a,b,c}
25	0	2,40±0,13 ^a	108,66±6,36 ^{a,b}	98,76±0,24 ^a	212,10±0,15 ^{d,e}	105,48±0,26 ^{d,e}	50,08±0,50 ^a
	7	2,40±0,12 ^a	104,77±2,59 ^b	89,31±3,25 ^a	206,11±1,37 ^c	104,68±2,57 ^{c,d}	49,19±1,34 ^a
	14	2,62±0,16 ^a	101,11±2,91 ^{a,b}	87,74±4,99 ^a	201,90±2,64 ^b	102,66±1,10 ^c	48,59±4,35 ^a
	21	2,35±0,06 ^a	103,40±0,43 ^{a,b}	100,41±1,23 ^a	216,77±0,69 ^a	107,85±0,15 ^e	51,00±0,60 ^a
	28	2,26±0,07 ^a	104,43±0,73 ^{a,b}	85,48±8,89 ^a	211,36±4,20 ^d	107,34±1,10 ^{d,e}	47,48±3,52 ^a
	45	2,72±0,06 ^a	105,47±3,21 ^{a,b}	87,02±0,07 ^a	213,04±0,05 ^{d,e}	111,30±1,15 ^a	49,12±0,53 ^a
	60	2,51±0,03 ^a	98,41±1,14 ^{a,b}	86,71±1,85 ^a	217,39±1,20 ^a	99,30±2,48 ^b	49,21±1,40 ^a
	75	2,61±0,01 ^a	94,00±6,50 ^{a,b}	86,03±0,51 ^a	215,22±1,54 ^{a,e}	110,19±0,64 ^a	51,67±0,52 ^a
	90	2,21±0,03 ^a	104,98±1,48 ^a	85,45±0,40 ^a	213,04±1,49 ^{d,e}	109,08±2,24 ^a	48,83±3,26 ^a

Çizelge 4.147. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	1183.75±17.58 ^a	193.79±12.25 ^{a,c}	1215.70±18.34 ^a	12.80±1.61 ^a	481.63±24.70 ^a
	7	1208.84±16.41 ^a	199.82±4.93 ^a	1226.07±28.75 ^a	12.55±3.35 ^a	500.81±8.55 ^a
	14	1185.93±18.62 ^a	175.31±35.39 ^{a,b,c}	1213.64±91.75 ^{a,b}	12.56±1.22 ^a	475.43±40.56 ^a
	21	1079.59±20.15 ^{d,e}	180.53±30.27 ^{a,b,c}	1136.58±9.78 ^{a,b}	12.57±0.73 ^a	482.31±35.73 ^a
	28	1098.45±9.47 ^e	175.92±4.75 ^{a,b,c}	1238.37±4.53 ^a	13.15±2.80 ^a	492.98±13.41 ^a
	45	1068.86±18.92 ^{c,d}	167.54±16.85 ^{b,c}	1252.26±9.36 ^{a,b}	13.20±1.64 ^a	478.69±11.09 ^a
	60	985.80±1.57 ^b	171.42±2.74 ^{a,b,c}	1087.32±13.89 ^b	12.60±0.02 ^a	478.48±12.64 ^a
	75	1045.97±10.11 ^b	175.23±4.81 ^{b,c}	1177.48±8.56 ^{a,b}	12.71±0.46 ^a	474.55±24.59 ^a
	90	1090.47±16.50 ^{d,e}	150.43±7.86 ^b	1203.68±2.38 ^a	11.26±0.33 ^a	485.05±23.25 ^a
25	0	1183.75±17.58 ^a	193.79±12.25 ^a	1215.70±18.34 ^e	12.80±1.61 ^{a,b}	481.63±24.70 ^{a,c}
	7	1149.93±3.67 ^e	195.76±9.44 ^a	1196.60±15.67 ^d	14.19±1.26 ^a	502.62±13.29 ^a
	14	1147.94±9.40 ^e	196.01±13.66 ^a	1182.22±4.90 ^d	13.56±0.83 ^{a,b}	502.23±10.72 ^a
	21	1189.43±2.01 ^a	200.89±5.19 ^a	1292.90±1.09 ^a	12.21±1.24 ^{a,b}	484.14±16.27 ^{a,c}
	28	1185.71±9.22 ^a	193.58±7.08 ^a	1216.92±4.85 ^e	13.63±2.05 ^{a,b}	489.74±18.51 ^{a,c}
	45	1025.92±1.04 ^b	193.30±15.50 ^a	1100.44±0.28 ^b	12.10±2.89 ^{a,b}	450.24±9.31 ^b
	60	1067.18±2.60 ^c	181.79±7.68 ^a	1129.00±1.32 ^c	12.19±1.19 ^{a,b}	472.17±3.05 ^{b,c}
	75	1184.07±1.30 ^a	197.09±7.47 ^a	1277.88±0.84 ^f	11.90±1.67 ^{a,b}	471.49±23.26 ^{b,c}
	90	1104.56±4.30 ^d	189.32±7.77 ^a	1121.96±0.71 ^c	10.64±0.00 ^b	497.55±0.68 ^{a,c}

Dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle propolis tozlarının depolama süresince, fenolik maddelerin salınımının izlenmesi bakımından *in vitro* koşullarda ağız (20 s), mide (2 h) ve bağırsak (2 h) sindirimine maruz bırakılmıştır. Depolama süresince 4°C’de ve 25°C’de örneklerin fenolik madde salınımları HPLC’de analiz edilerek incelenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.148 ve 4.149’da verilmiştir. Örneklerin toplam fenolik asit ve flavanoid içeriklerinde gözlemlendiği gibi ağız ortamındaki fenolik asitlerin ve flavonoidlerin açılımı sınırlı düzeyde kalmıştır.

Çizelge 4.148. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	2.10±0.00 ^a	224.92±4.30 ^f	95.94±1.16 ^c	221.54±18.00 ^a	97.47±3.02 ^{b,c}	44.27±5.14 ^b
	7	1.99±0.41 ^a	229.53±1.34 ^g	103.73±1.18 ^a	235.02±13.40 ^a	112.39±6.24 ^a	48.54±3.59 ^{a,b}
	14	1.94±0.21 ^a	199.86±1.22 ^b	104.47±1.79 ^a	230.86±19.41 ^a	111.31±4.96 ^a	49.53±3.04 ^a
	21	2.01±0.42 ^a	211.11±1.13 ^d	103.98±4.35 ^a	237.46±12.94 ^a	96.36±3.14 ^b	46.10±1.05 ^{a,b}
	28	2.08±0.15 ^a	205.20±2.74 ^c	103.98±0.12 ^a	237.61±4.96 ^a	108.38±0.11 ^{a,d}	48.29±0.86 ^{a,b}
	45	1.98±0.29 ^a	217.45±2.38 ^e	91.89±2.42 ^b	242.64±9.51 ^a	103.41±2.10 ^{c,d}	45.72±0.52 ^{a,b}
	60	2.04±0.31 ^a	206.33±0.41 ^c	91.59±1.15 ^b	232.06±5.93 ^a	102.70±1.37 ^{c,d}	45.74±0.31 ^{a,b}
	75	1.95±0.01 ^a	236.76±0.46 ^a	91.98±1.82 ^b	245.29±12.12 ^a	99.24±3.14 ^{b,c}	48.26±0.58 ^{a,b}
	90	2.02±0.12 ^a	213.51±2.68 ^d	92.78±0.88 ^{b,c}	227.88±5.83 ^a	93.63±0.30 ^b	44.00±0.62 ^b
25	0	2.10±0.00 ^a	224.92±4.30 ^a	95.94±1.16 ^{a,b,c}	221.54±18.00 ^a	97.47±3.02 ^b	44.27±5.14 ^b
	7	2.01±0.19 ^a	233.53±7.21 ^a	98.82±4.42 ^{a,c}	225.05±10.02 ^a	100.83±3.15 ^{b,c,d}	48.35±4.37 ^{a,b}
	14	2.16±0.09 ^a	237.79±9.50 ^a	102.64±2.36 ^a	233.61±6.51 ^a	111.09±1.75 ^a	49.53±2.95 ^{a,b}
	21	2.15±0.27 ^a	223.89±15.96 ^a	97.34±4.76 ^{a,b,c}	231.93±10.45 ^a	106.25±3.65 ^{a,d}	50.65±2.57 ^a
	28	2.24±0.01 ^a	232.88±13.95 ^a	95.45±0.89 ^{a,b,c}	228.23±5.24 ^a	101.47±0.39 ^{b,c,d}	48.25±0.65 ^{a,b}
	45	2.13±0.11 ^a	233.39±12.42 ^a	90.12±0.31 ^b	225.01±6.97 ^a	99.34±0.19 ^{b,c}	46.94±0.22 ^{a,b}
	60	2.00±0.14 ^a	221.14±7.78 ^a	95.67±7.46 ^{a,b,c}	218.65±18.10 ^a	102.74±4.99 ^{b,c,d}	47.88±2.91 ^{a,b}
	75	2.14±0.01 ^a	231.57±0.80 ^a	92.83±2.89 ^{b,c}	215.95±9.13 ^a	104.31±2.86 ^{c,d}	50.05±2.22 ^{a,b}
	90	2.15±0.02 ^a	226.64±4.09 ^a	95.44±6.26 ^{a,b,c}	225.15±14.99 ^a	103.06±2.70 ^{c,d}	50.11±2.98 ^{a,b}

Çizelge 4.149. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	1104.23±6.49 ^d	110.46±6.01 ^a	1055.97±7.89 ^f	5.50±1.04 ^a	315.12±2.96 ^{b,c}
	7	1107.08±0.40 ^d	114.35±8.57 ^a	1084.19±1.48 ^g	5.70±1.76 ^a	308.85±7.45 ^b
	14	1122.97±10.71 ^{b,d}	111.89±2.50 ^a	1020.88±3.22 ^d	5.85±2.77 ^a	319.93±3.56 ^{c,d}
	21	1072.45±21.40 ^c	107.90±0.85 ^a	981.78±5.84 ^b	5.49±0.62 ^a	320.99±3.69 ^{c,d}
	28	1164.96±6.36 ^a	107.10±2.61 ^a	1109.03±1.95 ^a	5.69±1.11 ^a	320.96±6.46 ^{c,d}
	45	1065.07±13.12 ^c	107.74±2.14 ^a	1042.79±4.25 ^e	6.22±0.10 ^a	323.05±6.09 ^{c,d}
	60	1051.88±7.23 ^c	113.90±9.42 ^a	1044.72±3.29 ^e	6.63±0.51 ^a	334.46±6.57 ^a
	75	1000.75±2.64 ^b	106.27±9.62 ^a	1009.01±5.79 ^c	6.11±0.20 ^a	321.32±1.67 ^{c,d}
	90	1061.54±15.13 ^c	113.08±0.14 ^a	1004.73±4.55 ^c	5.96±0.06 ^a	326.10±2.02 ^{a,d}
25	0	1104.23±6.49 ^a	110.46±6.01 ^a	1055.97±7.89 ^e	5.50±1.04 ^a	315.12±2.96 ^b
	7	1056.85±10.91 ^d	110.03±1.28 ^a	1070.14±1.38 ^f	6.07±1.38 ^a	366.31±7.41 ^a
	14	1072.46±0.94 ^{d,e}	103.24±0.98 ^b	1057.78±0.26 ^e	5.69±0.70 ^a	329.29±9.49 ^{c,d}
	21	1019.31±9.49 ^c	107.94±1.03 ^a	1026.50±1.33 ^c	5.50±0.08 ^a	369.77±4.85 ^a
	28	1016.82±6.12 ^c	99.60±2.12 ^b	1079.74±1.62 ^g	6.16±1.39 ^a	341.23±0.60 ^{e,f}
	45	984.74±3.48 ^b	111.82±1.78 ^a	1040.14±0.15 ^d	6.52±4.63 ^a	347.13±0.18 ^f
	60	1065.49±10.56 ^{d,e}	100.13±0.25 ^b	1011.71±2.41 ^b	6.43±0.18 ^a	321.45±3.55 ^{b,c}
	75	1022.04±4.99 ^c	99.42±0.50 ^b	1086.25±2.69 ^a	5.68±0.45 ^a	337.13±6.01 ^{d,e}
	90	1073.93±17.35 ^e	103.84±1.50 ^b	1028.54±2.59 ^c	6.01±2.12 ^a	323.98±2.94 ^{b,c}

Dondurarak kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.150 ve 4.151’de verilmiştir.

Çizelge 4.150. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	5.80±0.35 ^a	234.85±3.41 ^{a,e}	95.55±2.75 ^{c,d}	180.98±2.07 ^b	89.61±1.57 ^{b,c}	42.03±3.62 ^a
	7	5.98±0.68 ^a	230.81±5.71 ^{a,d,e}	102.55±2.15 ^a	185.76±1.93 ^{b,c}	86.54±1.71 ^b	42.61±1.08 ^a
	14	4.62±0.72 ^b	214.68±5.93 ^c	93.87±0.97 ^{b,c}	183.99±3.74 ^{b,c}	90.18±5.58 ^{b,c}	44.39±3.94 ^a
	21	5.25±0.33 ^{a,b}	204.68±7.90 ^b	101.54±1.60 ^a	193.10±5.36 ^a	93.19±1.80 ^{a,c}	43.13±3.97 ^a
	28	5.42±0.01 ^{a,b}	216.89±8.96 ^c	96.84±3.06 ^{c,d}	184.11±4.75 ^{b,c}	88.86±1.80 ^{b,c}	42.62±1.04 ^a
	45	5.78±0.30 ^a	227.87±5.41 ^{d,e}	99.12±0.18 ^{a,d}	189.15±3.87 ^{a,c}	96.57±0.94 ^a	43.00±2.85 ^a
	60	5.39±0.80 ^{a,b}	239.94±1.61 ^a	101.86±2.33 ^a	185.54±6.69 ^{b,c}	96.15±2.26 ^a	43.81±3.22 ^a
	75	5.12±0.06 ^{a,b}	222.22±4.75 ^{c,d}	91.67±1.90 ^b	193.08±0.88 ^a	91.09±2.69 ^{b,c}	42.22±2.26 ^a
	90	5.67±0.20 ^a	236.37±3.41 ^{a,e}	101.64±2.21 ^a	181.44±1.08 ^b	90.07±0.59 ^{b,c}	42.97±1.64 ^a
25	0	5.80±0.35 ^{a,b}	234.85±3.41 ^{b,c,d}	95.55±2.75 ^c	180.98±2.07 ^b	89.61±1.57 ^a	42.03±3.62 ^a
	7	5.95±0.57 ^{a,b}	238.17±3.80 ^{c,d,e}	94.87±2.88 ^c	189.93±1.58 ^d	92.18±3.28 ^a	42.63±3.21 ^a
	14	5.28±0.37 ^{a,b}	222.48±2.22 ^b	95.92±1.18 ^c	196.41±2.67 ^e	95.66±5.12 ^a	44.17±3.99 ^a
	21	5.16±0.61 ^b	243.09±8.07 ^{d,e}	95.39±2.91 ^c	186.59±1.13 ^{c,d}	88.32±1.71 ^a	41.55±1.78 ^a
	28	5.58±0.42 ^{a,b}	251.30±11.62 ^{a,e}	101.79±1.83 ^a	196.72±4.12 ^{a,e}	91.95±7.80 ^a	41.54±2.48 ^a
	45	5.30±0.10 ^{a,b}	259.52±10.11 ^a	89.48±0.64 ^b	194.75±0.72 ^e	93.00±1.23 ^a	43.96±0.61 ^a
	60	5.56±0.36 ^{a,b}	245.11±5.41 ^{d,e}	95.21±2.29 ^c	200.46±2.99 ^a	91.36±5.25 ^a	44.89±3.93 ^a
	75	5.34±0.41 ^{a,b}	226.45±4.75 ^{b,c}	91.68±3.48 ^{b,c}	183.52±0.77 ^{b,c}	89.23±5.93 ^a	45.33±3.33 ^a
	90	5.54±0.10 ^{a,b}	246.79±7.45 ^{d,e}	96.23±3.42 ^c	183.87±1.59 ^{b,c}	94.56±4.35 ^a	42.50±2.66 ^a

Çizelge 4.151. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	940.37±5.88 ^d	106.78±1.17 ^{a,d,e}	952.66±5.36 ^g	7.02±0.60 ^a	265.96±4.22 ^b
	7	959.36±2.92 ^{e,f}	108.94±5.26 ^a	928.16±8.40 ^d	7.83±0.68 ^a	280.09±7.82 ^{c,d,e}
	14	966.95±2.96 ^f	107.75±2.88 ^{a,e}	923.10±2.73 ^{c,d}	8.06±0.53 ^a	287.63±5.99 ^e
	21	951.94±10.33 ^e	102.54±3.46 ^{c,d}	915.84±1.90 ^{b,c}	7.44±0.84 ^a	274.48±1.74 ^{b,c,d}
	28	980.65±7.08 ^a	96.45±2.14 ^b	950.70±2.71 ^{f,g}	7.76±1.64 ^a	289.05±0.33 ^{a,e}
	45	937.49±4.83 ^d	103.97±0.88 ^{c,d,e}	982.50±1.02 ^a	7.59±1.04 ^a	296.71±6.60 ^a
	60	899.87±1.40 ^c	102.33±1.14 ^{c,d}	941.26±6.48 ^e	7.60±0.56 ^a	282.25±3.71 ^{d,e}
	75	933.60±10.61 ^d	101.85±1.56 ^c	913.67±1.73 ^b	7.32±0.35 ^a	272.71±3.94 ^{b,c}
	90	879.73±1.06 ^b	97.16±0.21 ^b	943.74±0.48 ^{e,f}	7.92±0.03 ^a	280.46±3.56 ^{c,d,e}
25	0	940.37±5.88 ^d	106.78±1.17 ^{a,b,c}	952.66±5.36 ^c	7.02±0.60 ^a	265.96±4.22 ^c
	7	953.10±2.11 ^f	103.78±1.76 ^b	960.23±7.23 ^d	7.63±0.60 ^a	281.55±1.55 ^e
	14	936.61±0.91 ^{c,d}	106.70±1.80 ^{a,b,c}	964.59±1.42 ^d	7.58±0.11 ^a	273.44±4.51 ^d
	21	944.76±1.05 ^e	109.65±6.49 ^{a,c}	949.32±0.27 ^c	7.50±0.80 ^a	291.85±0.34 ^a
	28	986.12±1.82 ^a	110.33±4.92 ^a	936.98±2.50 ^b	7.54±1.04 ^a	258.91±2.37 ^b
	45	927.98±0.63 ^b	103.95±1.03 ^{b,c}	939.31±3.54 ^b	7.08±0.61 ^a	285.86±2.72 ^f
	60	966.38±0.64 ^g	108.67±0.36 ^{a,b,c}	977.76±0.62 ^f	7.35±3.09 ^a	290.08±0.63 ^{a,f}
	75	934.35±1.41 ^c	106.63±1.96 ^{a,b,c}	971.81±0.74 ^e	7.12±0.77 ^a	274.06±0.51 ^d
	90	975.52±1.82 ^h	107.63±0.99 ^{a,b,c}	983.30±1.29 ^f	7.27±2.70 ^a	258.21±0.44 ^b

Dondurarak kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.152 ve 4.153'te verilmiştir. Mide ve ağız ortamlarında da gözlemlendiği gibi bağırsak ortamındaki fenolik asit ve flavonoid miktarlarının açılımı her iki depolama koşulu için depolama süresi boyunca sınırlı düzeyde değişim göstermiş.

Çizelge 4.152. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

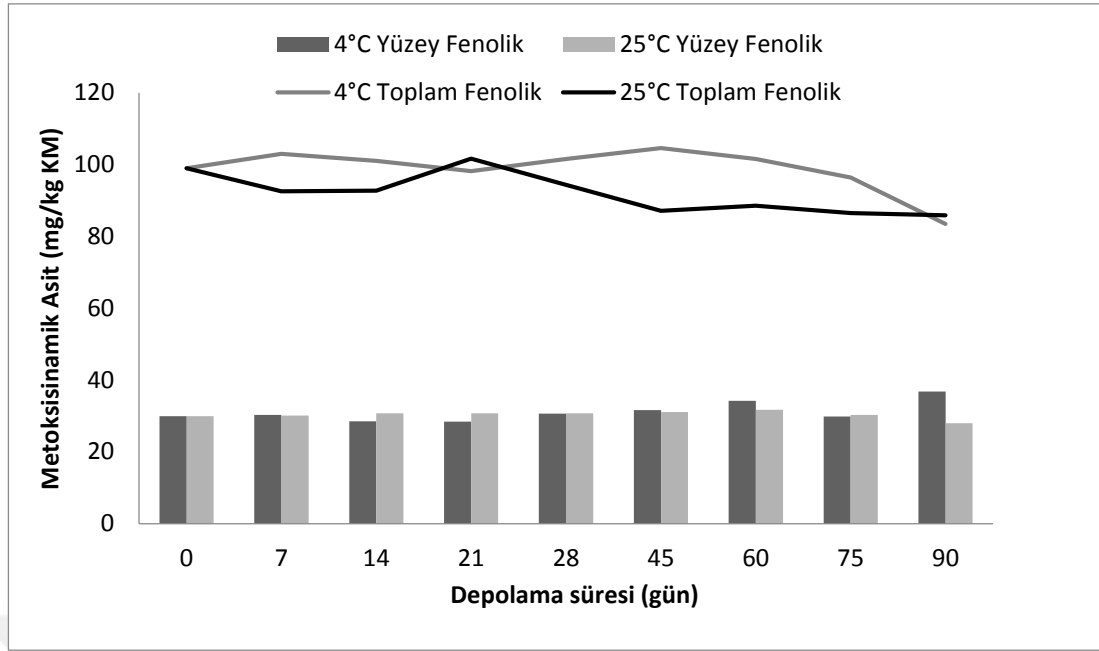
Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	45,74±1,01 ^e	97,76±3,95 ^a	83,66±1,25 ^b	211,65±3,56 ^a	99,65±3,45 ^a	46,36±1,57 ^{a,b}
	7	49,28±0,25 ^a	97,76±4,68 ^a	85,29±2,53 ^{b,c}	200,57±3,09 ^a	92,74±3,02 ^b	44,42±1,39 ^b
	14	47,80±0,46 ^f	90,03±0,99 ^b	85,09±0,05 ^b	199,44±0,28 ^a	95,59±0,24 ^{a,b}	44,47±0,03 ^b
	21	44,46±0,06 ^d	92,65±4,79 ^{a,b}	87,13±1,23 ^{b,c}	200,35±2,63 ^a	97,63±2,71 ^{a,b}	45,26±1,31 ^{a,b}
	28	41,33±0,42 ^b	93,37±0,62 ^{a,b}	88,94±0,08 ^{a,c}	204,18±0,34 ^a	99,60±0,00 ^a	45,94±0,09 ^{a,b}
	45	42,72±0,02 ^c	90,41±0,49 ^b	91,33±3,83 ^a	211,78±1,96 ^a	101,26±2,48 ^a	47,44±1,03 ^a
	60	42,90±0,51 ^c	94,77±2,16 ^{a,b}	91,44±0,34 ^a	209,44±0,41 ^a	100,34±0,66 ^a	47,11±0,14 ^a
	75	43,44±1,00 ^c	94,01±3,95 ^{a,b}	89,03±2,82 ^{a,c}	208,72±2,56 ^a	99,71±3,48 ^a	45,79±1,06 ^{a,b}
	90	43,10±0,27 ^c	95,34±5,92 ^{a,b}	85,39±2,03 ^{b,c}	206,99±0,48 ^a	96,29±5,07 ^{a,b}	44,82±1,28 ^b
25	0	45,74±1,01 ^{a,d}	97,76±3,95 ^b	83,66±1,25 ^b	211,65±3,56 ^a	99,65±3,45 ^a	46,36±1,57 ^a
	7	44,41±1,08 ^{c,d}	99,63±2,57 ^{b,c}	83,21±4,82 ^b	206,08±79,30 ^a	97,15±2,68 ^a	46,73±2,07 ^a
	14	43,42±1,32 ^{b,c,d}	99,08±1,62 ^{b,c}	86,12±3,39 ^{a,b}	210,05±21,28 ^a	97,20±1,50 ^a	45,34±0,38 ^a
	21	44,45±1,35 ^{c,d}	102,44±0,68 ^{a,c,d}	86,12±4,37 ^{a,b}	205,98±26,21 ^a	100,30±12,22 ^a	46,28±2,87 ^a
	28	41,41±1,25 ^b	105,79±1,25 ^a	89,88±3,60 ^a	207,66±14,30 ^a	96,35±1,58 ^a	45,15±0,05 ^a
	45	43,03±1,87 ^{b,c}	98,97±4,10 ^{b,c}	84,83±2,88 ^{a,b}	200,11±13,36 ^a	94,46±4,37 ^a	46,18±1,28 ^a
	60	46,99±2,04 ^a	103,96±1,19 ^{a,d}	90,72±2,70 ^a	218,10±23,35 ^a	100,39±1,71 ^a	44,66±1,09 ^a
	75	47,46±0,12 ^a	101,57±1,01 ^{b,c,d}	86,87±1,95 ^{a,b}	201,39±22,67 ^a	100,98±3,84 ^a	46,76±1,88 ^a
	90	44,48±0,11 ^{c,d}	97,29±0,44 ^b	85,21±0,37 ^{a,b}	208,87±11,92 ^a	95,38±1,13 ^a	45,16±0,04 ^a

Çizelge 4.153. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

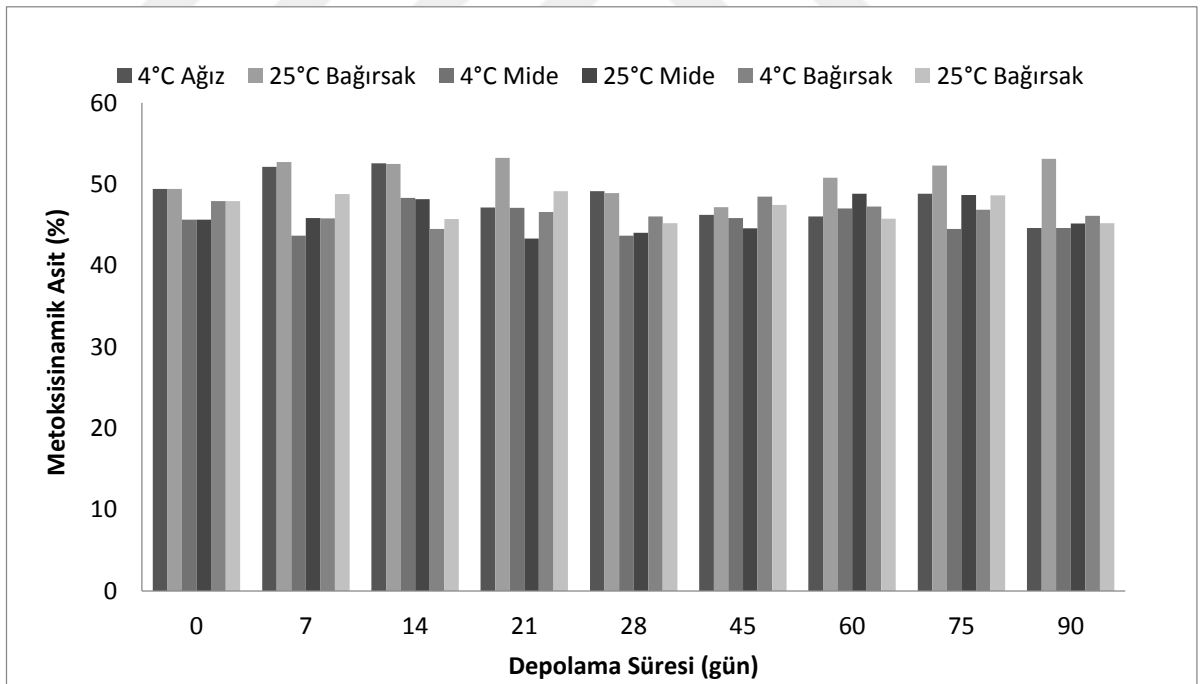
Depolama Sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	898,19±4,79 ^{d,e}	99,06±1,36 ^{a,c,d}	867,62±2,75 ^b	5,38±1,07 ^a	347,49±3,47 ^{a,b}
	7	851,31±4,72 ^b	90,13±1,63 ^b	885,72±7,70 ^c	5,74±0,46 ^a	347,49±2,69 ^{a,b}
	14	894,97±3,82 ^{c,d,e}	89,58±1,80 ^b	887,34±5,50 ^c	5,50±0,29 ^a	325,30±1,00 ^b
	21	901,47±6,06 ^e	97,02±1,56 ^{c,d}	882,88±5,89 ^c	5,89±0,15 ^a	333,45±5,01 ^b
	28	917,25±2,56 ^a	101,72±0,99 ^a	883,79±4,34 ^c	5,56±0,23 ^a	328,40±2,73 ^b
	45	901,84±4,54 ^e	98,73±1,72 ^{a,c,d}	945,79±3,06 ^a	5,34±0,01 ^a	338,86±2,28 ^{a,b}
	60	899,41±3,01 ^{d,e}	96,25±2,06 ^c	860,68±6,01 ^b	5,45±0,07 ^a	366,70±0,25 ^a
	75	893,30±4,15 ^{c,d}	100,36±3,63 ^{a,d}	909,73±5,93 ^d	5,55±0,16 ^a	354,95±2,16 ^{a,b}
	90	890,16±2,17 ^c	99,32±3,39 ^{a,c,d}	905,45±6,32 ^d	5,59±0,07 ^a	352,67±3,93 ^b
25	0	898,19±4,79 ^a	99,06±1,36 ^{a,c,d}	867,62±2,75 ^b	5,38±1,07 ^a	347,49±3,48 ^a
	7	888,26±1,60 ^f	100,91±3,40 ^{a,d}	872,98±0,37 ^b	5,59±0,29 ^a	334,82±2,23 ^b
	14	860,66±7,43 ^d	98,17±1,17 ^{c,d}	887,42±6,36 ^c	5,39±0,40 ^a	338,64±3,92 ^{b,d}
	21	891,03±8,14 ^{a,f}	92,68±4,84 ^b	895,24±1,31 ^d	5,21±1,51 ^a	347,76±2,88 ^a
	28	825,88±0,69 ^c	99,91±0,31 ^{a,d}	892,88±0,69 ^{c,d}	5,58±0,38 ^a	340,24±0,46 ^{b,d}
	45	896,25±1,63 ^a	95,06±0,79 ^{b,c}	899,07±2,78 ^{a,d}	5,49±0,36 ^a	341,53±1,24 ^d
	60	817,47±2,27 ^b	101,05±0,98 ^{a,d}	867,21±5,01 ^b	5,40±1,72 ^a	347,39±0,46 ^a
	75	831,45±0,63 ^c	100,69±1,13 ^{a,d}	899,43±3,23 ^{a,d}	5,49±0,31 ^a	351,31±5,94 ^a
	90	873,02±1,53 ^e	102,73±1,96 ^a	905,13±4,80 ^a	5,18±0,69 ^a	339,75±1,43 ^{b,d}

Isı ve sıcaklık uygulamasına karşı en dayanıklı olan fenolik madde bileşenlerinden olan metoksi sinamik asit incelendiğinde 3 aylık depolama koşullarında yüzey fenolik madde içeriğinin büyük bir değişim göstermediği Şekil 4.46’da görülmektedir. Toplam fenolik madde miktarında ise 90 günlük depolama süresinin sonunda başlangıç değerine göre bir miktar düşüş gözlenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin depolama sürecinde toplam ve yüzey metoksi sinamik asit miktarının değişim göstermemesi toz ürünlerin etkin bir şekilde enkapsüle edildiğine örnek gösterilebilir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum işlem koşullarında enkapsüle edilmiş toz örneklerinin içeriğinde yer alan fenolik maddelerden en dayanıklı fenolik asitlerin başında yer alan metoksi sinamik asitin depolama süresince ve farklı sıcaklıklardaki ağız, mide ve bağırsak ortamındaki açılımları incelendiğinde, diğer kimyasal madde sonuçlarına paralel olarak değişimin sınırlı düzeyde değişim göstermektedir (Şekil 4.47).



Şekil 4.46. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 4 ve 25 °C'de metoksi sinamik asit miktarının yüzey ve toplamda değişimi



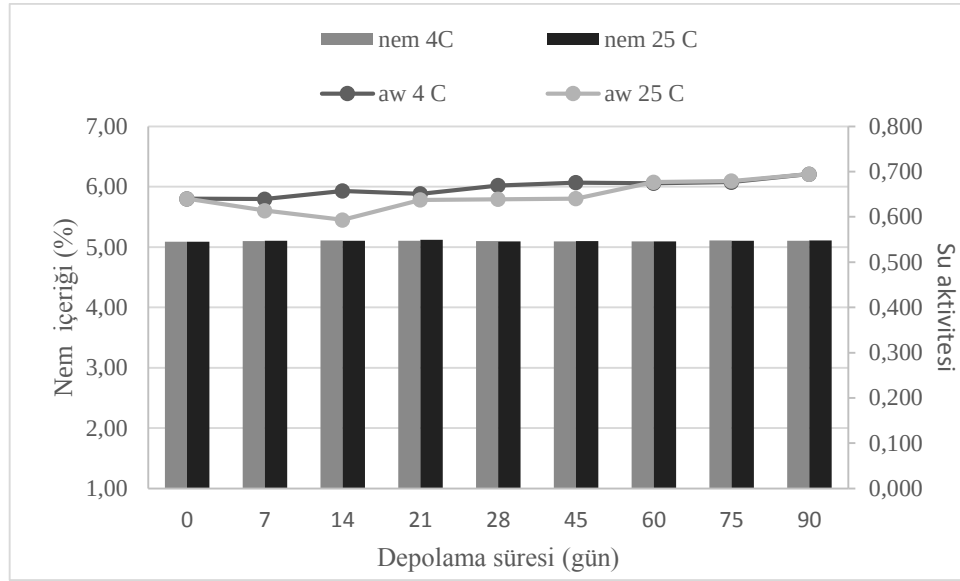
Şekil 4.47. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının depolama süresi boyunca 4 ve 25 °C'de metoksi sinamik asit miktarının ağız, mide ve bağırsak salınımlarında değişimi

4.6.3. Püskürtmeli Soğutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilmiş Propolis Tozlarının 4 ve 25°C Sıcaklıklarda Depolanması

D-Optimal birleşik dizayn deneme deseni kullanılarak karışım değişkeni palm yağı I oranı %93,30, palm yağı II oranı %6,70 ve proses değişkeni olarak homojenizasyon hızı ~15.000 rpm ve hava giriş sıcaklığı 10°C olarak belirlenen optimum püskürtmeli soğutma işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozu örnekleri 4 ve 25°C sıcaklıkta 90 gün süresince alüminyum kaplı polietilen (ALPE) ambalaj materyali içerisinde depolanmıştır. İlk 28 günlük depolama süresince enkapsüle propolis tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 7 günlük periyotlarda izlenirken; 28.gün sonrasındaki depolama süresince ise 15 günlük periyotlarda analizler gerçekleştirilmiştir. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozu örneklerinin depolama süresince fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için; nem içeriği, su aktivitesi, yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, akabilirlik, partikül yoğunluğu, erime sıcaklığı ve renk değerleri depolama süresince incelenmiştir.

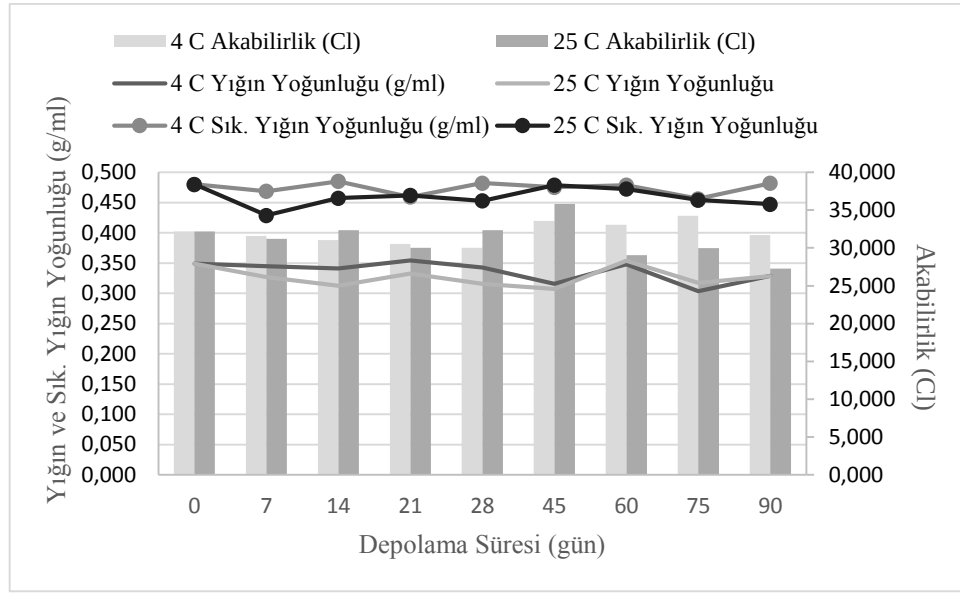
Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun 4 ve 25 °C depolama koşulunda 90 gün boyunca depolanması sonucundaki nem içeriği değişimi Şekil 4.48’de verilmiştir. Depolama süresinin başlangıcında, püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içeriği %5,09 olarak kaydedilmiştir. 90 günlük depolama süresinin sonunda 4 °C'deki nem içeriği %5,10 iken 25 °C'deki nem içeriği %5,11 olarak analiz edilmiştir. 90 günlük depolama süresince iki farklı depolama sıcaklığı içinde enkapsüle propolis tozlarının nem içeriklerinde çok küçük miktarlarda değişim göstermiş olmasına rağmen ANOVA analizi sonuçları, 4°C'de depolanan örneklerin nem içeriğinin önemli ölçüde depolama süresinden etkilendiğini göstermiştir($p<0,05$). 25°C'de depolanan propolis örnekleri ise depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen ve daha sonra 90 gün süresince depolanan propolis örneklerinin su aktivitesinin 90 gün boyunca arttığı gözlemlenmiştir. Depolama başlangıcında su aktivitesi 0,640 olarak kaydedilmiştir. Her iki depolama koşulu içinde 90 gün depolama sonucunda örneklerin su aktivitesi değerleri 0,695 olarak kaydedilmiştir. İstatistiksel olarak hem 4°C'deki hem de 25°C'deki saklama koşullarında. ANOVA analizi ile belirlendiği üzere önemli ölçüde etkilenmemiştir ($p>0,05$).



Şekil 4.48. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama nem içeriği ve su aktivitesi değerleri

Depolamanın başlangıcında püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının yığın ve sıkıştırılmış yoğunluğu depolama başlangıcında sırasıyla 0,349-0,480 g/mL'dir (Şekil 4.49). Her iki depolama koşulu içinde depolama süresince örneklerin yığın, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri dar bir aralıkta değişim göstermiştir. ANOVA istatistik analiz sonuçlarına göre 4°C depolama koşulunda enkapsüle propolis tozlarının yığın yoğunluğu istatistiksel olarak etkilenirken ($p<0,05$), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ($p>0,05$) etkilenmemiştir. Bu durum 25°C depolama koşulunda depolanan örnekler için ise hem yığın yoğunluğu hem de sıkıştırılmış yoğunluğu değerlerinin depolama süresi ve koşullarından önemli ölçüde etkilendiği saptanmıştır ($p<0,05$). Enkapsüle propolis örneklerinin Carr İndeksi (CI) değerleri 90 günlük depolama analizleri sonucunda 4°C depolama koşulu için 32,18 ve 31,70 arasında değişirken, 25°C depolama koşulunda depolanan örneklerin akabilirliği 32,18 ve 27,27 aralığı arasında değişiklik göstermiştir. İki farklı depolama koşulu içinde enkapsüle propolis örnekleri depolama süresince istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p<0,05$).



Şekil 4.49. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama yağın, sıkıştırılmış yağın yoğunluğu ve akabilirlik değerleri

Çizelge 4.154. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda depolama süresinin fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		4 °C			25°C		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
Nem	Gruplar arasında	8	0,133	0,016	8	0,017	0,000
	Gruplar içinde	18		0,009	18	0,002	
	Toplam	26			26		
Su aktivitesi	Gruplar arasında	8	0,006	0,003	8	0,001	0,000
	Gruplar içinde	18		0,000	18	0,000	
	Toplam	26			26		
T_E (°C)	Gruplar arasında	8	0,937	0,001	8	0,001	0,039
	Gruplar içinde	18		0,003	18	0,000	
	Toplam	26			26		
Partikül Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	0,000	0,010	8	0,001	0,000
	Gruplar içinde	18		0,000	18	0,000	
	Toplam	26			26		
Yığın Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	0,000	0,001	8	0,000	0,060
	Gruplar içinde	18		0,000	18	0,000	
	Toplam	26			26		
S Yığın Yoğunluğu	Gruplar arasında	8	0,017	18,022	8	6,082	0,050
	Gruplar içinde	18		5,455	18	2,424	
	Toplam	26			26		
Cl	Gruplar arasında	8	0,252	0,390	8	0,241	0,543
	Gruplar içinde	18		0,273	18	0,270	
	Toplam	26			26		
Islanabilirlik	Gruplar arasında	8	0,000	17,274	8	1,737	0,000
	Gruplar içinde	27		0,046	27	0,022	
	Toplam	35			35		
L*	Gruplar arasında	8	0,998	0,000	8	0,020	0,003
	Gruplar içinde	27		0,004	27	0,004	
	Toplam	35			35		
a*	Gruplar arasında	8	0,000	0,217	8	0,063	0,000
	Gruplar içinde	27	0,133	0,016	27	0,003	
	Toplam	35		0,009	35		
b*	Gruplar arasında	8			8	0,069	0,000
	Gruplar içinde	27	0,006	0,003	27	0,003	
	Toplam	35		0,000	35		
C*	Gruplar arasında	8	0,215	0,000	8	4,323	0,000
	Gruplar içinde	27	0,004		27	0,065	
	Toplam	35			35		
Hue*	Gruplar arasında	8	8,978	0,000	8	0,017	0,000
	Gruplar içinde	18	0,075		18	0,002	
	Toplam	26			26		

4 ve 25°C olmak üzere iki farklı depolama koşulunda depolanan püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin partikül yoğunluğu değerleri oldukça düşüktür (Çizelge 4.154). Partikül yoğunluğu değeri depolama başlangıcında 0,30 g/mL iken 90.gün ün sonunda 4°C için 0,28 g/mL düştüğü; 25°C’de depolana örneklerin ise depolama sonunda partikül yoğunluğu başlangıç ile aynı olduğu 0,30g/mL görülmüştür. Her iki depolama koşulu içinde 90 gün depolama süresi boyunca örneklerin partikül yoğunluğu değerleri çok dar bir aralıkta değişiklik gözlemlenmiştir ancak buna rağmen her iki koşul içinde örnekler istatistiksel olarak önemli düzeyde depolama süresinden etkilenmiştir ($p<0,05$) (Çizelge 4.154).

Çizelge 4.155. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama partikül yoğunluğu ve erime noktası sıcaklığı değerleri

Depolama süre (gün)	Partikül Yoğunluğu		T _E (°C)	
	4 °C	25 °C	4 °C	25 °C
0	0,30±0,01 ^{abc}	0,30±0,01 ^a	53,785±0,262 ^a	53,785±0,26 ^b
7	0,31±0,02 ^{abc}	0,33±0,07 ^a	53,725±0,205 ^a	54,150±0,226 ^{ab}
14	0,33±0,04 ^a	0,32±0,09 ^a	53,625±0,573 ^a	54,810±0,255 ^a
21	0,28±0,02 ^b	0,28±0,10 ^a	53,420±0,226 ^a	53,945±0,049 ^{ab}
28	0,29±0,01 ^{abc}	0,28±0,04 ^a	53,590±0,438 ^a	54,120±0,806 ^{ab}
45	0,27±0,00 ^b	0,29±0,02 ^a	53,240±0,546 ^a	54,140±0,269 ^{ab}
60	0,29±0,02 ^{abc}	0,32±0,00 ^a	53,655±1,181 ^a	53,580±1,200 ^b
75	0,32±0,02 ^{ac}	0,32±0,00 ^a	53,415±0,233 ^a	53,790±0,198 ^b
90	0,28±0,02 ^{bc}	0,30±0,05 ^a	52,880±0,042 ^a	53,760±0,269 ^b

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile toz forma geçirilmiş propolis tozunun erime noktası sıcaklığı (T_E) uzun süreli saklama süreleri için stabilite derecesini belirlemek için önemli bir özellik olarak kabul edildiğinden, püskürtmeli soğutma yöntemiyle enkapsüle edilen gıda maddeleri için de çok önemli bir husustur. 90 gün depolama süresi boyunca püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsülenmiş propolis tozlarının erime noktası sıcaklığını incelenmiştir. Depolama süresinde her iki koşul için az bir düşüş gözlemlenmiştir. Ancak 25°C depolama koşulunda depolamanın 28 gününde bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum 45. gün den sonra azalma eğilimi göstermiştir. Her iki depolama koşulu içinde enkapsüle propolis tozları istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p<0.05$) (Çizelge 4.155)

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle propolis örneklerine ait renk değerleri Çizelge 4.156’da verilmiştir. Depolama sırasında toz örneklerin L* değerlerinde 25°C depolama koşulunda, 4°C depolama koşuluna göre daha belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. 4°C depolama koşulunda depolama süresince L* değerlerindeki değişim çok küçük olduğu bulgulanmıştır. İki farklı sıcaklık koşulu için b* ve C* değerleri benzer bir değişim göstermiştir. a* b* ve C* değerinin her iki sıcaklık koşulu için de çok sınırlı bir düzeyde değişim gösterdiği bulgulanmıştır. Hue° değerlerinin değişiminin ise depolama süresinin artması ile artmış depolama sürecinin sonuna doğru bir azalış göstermiştir. ANOVA sonuçlarına göre enkapsüle propolis örneklerine ait L*, a*, b*, C*, Hue° renk değerleri her iki sıcaklık için de depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilemektedir ($p<0,05$) (Çizelge 4.154).

Çizelge 4.156. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama Hunter “L”. “a”. “b”. Hue ve Croma renk değerleri

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	L*	a*	b*	C*	Hue°
4	0	93,45±0,08 ^a	-0,02±0,09 ^a	12,31±0,10 ^{cd}	12,49±0,12 ^e	89,50±0,12 ^c
	7	93,04±0,06 ^g	-0,04±0,01 ^a	12,65±0,02 ^a	12,65±0,02 ^a	89,83±0,02 ^c
	14	92,78±0,09 ^e	0,01±0,02 ^a	12,18±0,02 ^b	12,18±0,02 ^b	89,53±0,09 ^c
	21	92,11±0,06 ^d	-0,27±0,07 ^b	12,48±0,02 ^e	12,48±0,02 ^e	91,23±0,34 ^e
	28	91,27±0,07 ^b	-0,04±0,07 ^a	12,36±0,06 ^d	12,36±0,06 ^d	91,67±0,30 ^a
	45	91,66±0,11 ^c	-0,05±0,02 ^a	12,32±0,04 ^{cd}	12,33±0,04 ^{cd}	92,07±0,08 ^a
	60	91,64±0,39 ^c	-0,04±0,07 ^a	12,28±0,06 ^{cd}	12,28±0,07 ^{cd}	91,76±0,30 ^a
	75	92,16±0,10 ^d	-0,05±0,11 ^a	12,23±0,03 ^{bc}	12,24±0,04 ^{bc}	90,69±0,51 ^d
	90	93,08±0,04 ^g	-0,05±0,02 ^a	12,24±0,02 ^{bc}	12,25±0,01 ^{bc}	88,72±0,07 ^b
25	0	93,45±0,08 ^a	-0,02±0,09 ^a	12,31±0,10 ^e	12,49±0,12 ^e	89,50±0,12 ^a
	7	89,52±0,34 ^d	-0,05±0,04 ^a	12,35±0,10 ^e	12,35±0,10 ^d	89,70±0,20 ^a
	14	92,63±0,09 ^f	-0,03±0,04 ^a	12,59±0,05 ^f	12,59±0,04 ^e	88,54±0,19 ^e
	21	90,66±0,16 ^{eg}	-0,04±0,08 ^a	12,07±0,06 ^c	12,08±0,06 ^b	88,00±0,41 ^d
	28	90,90±0,47 ^g	-0,02±0,11 ^a	12,72±0,02 ^a	12,72±0,02 ^a	89,01±0,51 ^f
	45	87,09±0,05 ^c	-0,02±0,01 ^a	12,04±0,03 ^{bc}	12,08±0,03 ^b	89,63±0,03 ^a
	60	89,57±0,03 ^d	-0,05±0,01 ^a	12,02±0,03 ^{bc}	12,03±0,03 ^b	87,82±0,05 ^d
	75	90,48±0,11 ^e	-0,04±0,06 ^a	12,17±0,01 ^d	12,20±0,01 ^c	86,20±0,37 ^c
	90	85,89±0,17 ^b	-0,06±0,03 ^a	11,94±0,05 ^b	11,99±0,05 ^b	84,59±0,12 ^b

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozu örneklerinin depolama süresince kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimi incelemek amacıyla toplam fenolik madde, yüzey fenolik madde, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan kapasitesi ve ağız mide bağırsak ortamlarındaki açılımı incelenmiştir ve sonuçları yorumlanmıştır.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun iki farklı sıcaklıkta (4 ve 25°C) depolama süresince toplam fenolik ve yüzey fenolik madde değerlerindeki değişim Çizelge 4.157’de verilmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının depolama başlangıcındaki toplam fenolik madde içeriği 21,60 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) iken 90 günlük depolama sonunda toplam fenolik madde içeriği 4 °C için 20,18 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık), 25°C de ise 20,21 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) olduğu analiz edilmiştir. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.154) göre 4°C depolama koşulunda 90 gün süresince depolanmış enkapsüle propolis örneklerinin toplam fenolik madde değerleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmemiştir ($p>0,05$), ancak 25°C depolama koşulunda depolanan örnekler ise depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p<0,05$). Her iki depolama koşulu içinde enkapsüle propolis tozlarının depolama başlangıcına göre depolama süresi sonunda toplam fenolik madde miktarı azalmıştır. Ancak bu değişiklik oldukça küçüktür.

Çizelge 4.158’de sunulduğu gibi depolama başlangıcında enkapsüle propolis tozunun yüzey fenolik madde miktarı 0,42 mg gallik asit/ g kuru ağırlık iken 4 ve 25°C depolama koşulunun sonunda 0 artış gösterdiği analizler sonucunda bulunmuştur. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.159) göre tüm örneklerin yüzey fenolik madde miktarı 4 °C depolama örnekler depolama süresinden etkilenirken ($p<0,05$), 25°C depolama sıcaklığında depolana örnekler depolama süresinden etkilenmemiştir ($p>0,05$). Yüzey fenolik madde miktarı artmış ancak bu artış çok düşük oranda ve karalı bir şekilde olmamıştır. Depolama başlangıcından sonuna kadar her iki sıcaklık içinde doğrusal bir artış gözlemlenmemiştir. Diğer iki yöntemde de olduğu gibi depolama sırasındaki toplam fenolik ve yüzey fenolik madde miktarındaki değişimlerin çok olmaması etkili bir enkapsülasyon işleminin yapıldığının ve üretilen tozun depolama koşullarında stabil olduğunun bir göstergesidir.

Mikroenkapsülasyon çalışmalarında incelenen önemli faktörlerden biri enkapsülasyon etkinliğidir (EE). Toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak belirlenen enkapsülasyon etkinliği ise Çizelge 4.158’de gösterildiği gibi enkapsülasyon etkinliği de toplam ve yüzey fenolik madde miktarları gibi sınırlı bir aralıkta değişim göstermiştir.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının depolama süresinde antioksidan aktivite değerleri DPPH yöntemi ve TEAK yöntemi olmak üzere iki yöntemle belirlenmiştir. Propolis tozlarının DPPH yöntemine ve TEAK yöntemine göre antioksidan aktive değerleri sırasıyla 160,53 mg troluks/g kuru ağırlık ve 17,94 mM troluks/g kuru ağırlık bulunmuştur. 4°C’de depolamanın sonunda ise bu değerler 156,38 mg troluks/g kuru ağırlık ve 16,97 mM troluks/g kuru ağırlık olarak analiz edilmiştir. (Çizelge 4.158). 25°C depolama koşulunda ise 90 günlük depolama periyodunun sonunda DPPH yöntemi ile analiz edilen örneklerin antioksidan aktivite değeri 155,57 mg troluks/g kuru ağırlık değerine, ABTS analizi sonucuna göre ise 16,91 mM troluks/ g kuru ağırlık ‘a düştüğü analiz edilmiştir. Yapılan ANOVA analizi sonuçlarına göre her iki depolama koşulu için DPPH analizine göre enkapsüle propolis tozlarının antioksidan aktivitesi depolama süresi ve koşullarından süresinden etkilenmiş ($p<0,05$). ABTS yöntemi ile yapılan depolama analiz sonuçlarına bakıldığında ise 4°C ve 25°C de depolanan örnekler depolama süresinden etkilenmemiştir ($p>0,05$).

Çizelge 4.157. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin tozun kimyasal özellikleri üzerine etkisi

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama (gün)	TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	EE %	Antioksidan Aktivite (AA)	
					DPPH (mg troluks/ g kuru ağırlık)	ABTS (mM troluks/ g kuru ağırlık)
4	0	21,60±0,51 ^a	0,43±0,03 ^b	98,03±98,03	160,53±1,30 ^a	17,94±0,69 ^a
	7	21,76±0,10 ^a	0,47±0,00 ^c	97,86±97,79	159,18±0,07 ^{ag}	17,90±0,31 ^a
	14	21,19±0,52 ^{ab}	0,49±0,01 ^{cd}	97,69±97,39	159,77±0,89 ^{ag}	16,96±0,69 ^a
	21	20,52±0,21 ^{ab}	0,51±0,02 ^{ad}	97,50±97,38	154,67±0,91 ^{cd}	17,12±1,16 ^a
	28	20,76±0,13 ^{ab}	0,54±0,00 ^a	97,40±97,44	157,33±3,01 ^{eg}	16,81±1,71 ^a
	45	19,91±1,33 ^b	0,50±0,00 ^{acd}	97,50±97,35	153,21±1,30 ^{bc}	17,22±0,31 ^a
	60	19,60±0,69 ^b	0,52±0,00 ^{ad}	97,35±97,31	151,45±1,24 ^b	16,70±0,33 ^a
	75	20,34±0,07 ^{ab}	0,48±0,00 ^c	97,64±97,58	154,11±0,89 ^{cd}	16,92±0,24 ^a
	90	20,18±1,88 ^{ab}	0,52±0,06 ^{ad}	97,45±97,44	156,38±1,29 ^{de}	16,97±0,11 ^a
25	0	21,60±0,51 ^{ab}	0,43±0,03 ^b	98,03±98,03	160,53±1,30 ^a	17,94±0,69 ^a
	7	21,63±0,10 ^{ab}	0,48±0,09 ^{ab}	97,86±97,79	159,21±0,87 ^{ac}	17,31±0,53 ^a
	14	21,16±0,76 ^{ab}	0,55±0,02 ^a	97,69±97,39	159,51±3,56 ^{ac}	16,99±0,35 ^a
	21	20,54±0,28 ^{ab}	0,54±0,03 ^{ab}	97,50±97,38	154,16±5,03 ^{abc}	17,26±1,02 ^a
	28	20,98±1,28 ^{ab}	0,54±0,08 ^{ab}	97,40±97,44	154,56±7,03 ^{abc}	16,67±2,20 ^a
	45	20,33±1,18 ^{ab}	0,54±0,00 ^{ab}	97,50±97,35	152,62±2,99 ^b	17,10±0,31 ^a
	60	19,75±0,76 ^b	0,53±0,01 ^{ab}	97,35±97,31	151,39±0,10 ^b	16,93±0,76 ^a
	75	19,91±0,57 ^b	0,48±0,13 ^{ab}	97,64±97,58	153,94±1,18 ^{bc}	16,74±0,73 ^a
	90	20,21±0,42 ^a	0,52±0,00 ^{ab}	97,45±97,44	155,57±0,20 ^{abc}	16,91±0,75 ^a

Çizelge 4.158. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25 °C depolama koşulunda depolama süresinin kimyasal özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		4 °C			25°C		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
TFM	Gruplar arasında	8	1,666	0,063	8	1,452	0,044
	Gruplar içinde	18	0,709		18	0,560	
	Toplam	26			26		
YFM	Gruplar arasında	8	0,003	0,000	8	0,005	0,312
	Gruplar içinde	18	0,001		18	0,004	
	Toplam	26			26		
DPPH	Gruplar arasında	8	29,934	0,000	8	31,893	0,030
	Gruplar içinde	18	2,000		18	11,136	
	Toplam	26			26		
ABTS	Gruplar arasında	8	0,610	0,479	8	0,437	0,868
	Gruplar içinde	18	0,620		18	0,948	
	Toplam	26			26		
AOA%	Gruplar arasında	8	0,046	0,022	8	0,174	0,000
	Gruplar içinde	18	0,015		18	0,002	
	Toplam	26			26		
MOA%	Gruplar arasında	8	0,666	0,000	8	0,440	0,000
	Gruplar içinde	18	0,064		18	0,001	
	Toplam	26			26		
BOA%	Gruplar arasında	8	3,815	0,000	8	2,931	0,000
	Gruplar içinde	18	0,084		18	0,222	
	Toplam	26			26		

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin 4 ve 25°C depolama koşullarında 90 gün süresince depolanması sonucunda in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım değerleri Çizelge 4.160’da verilmiştir.

Enkapsüle propolis tozlarının 4 °C depolama koşulunda depolanan örneklerin ağız ortamındaki açılım oranları (AOA) %4,60’tan %4,79’a, mide ortamındaki açılım (MOA) %5,19’dan %5,88’ye artış gösterdiği, bağırsak ortamındaki açılım (BOA) değerlerinin %46,89’dan %46,22 değerine düştüğü bulgulanmıştır (Çizelge 4.159). 25°C depolama koşulunda depolanan örneklerde 4°C ile paralellik göstermiş depolama süresi artıkça ağız ve mide ortamlarındaki açılım oranları artmış, bağırsak ortamındaki açılım ise azalmıştır. Her iki depolama sıcaklığı için de in vitro model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım oranları depolama süresinden istatistiksel

olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p<0,05$). Depolama süresinin ilerlemesiyle ağız ve mide ortamlarındaki açılım oranlarının artmıştır ancak bu artış çok sınırlı düzeyde ve diğer yöntemlere kıyasla daha düşük oranlardadır. Bunun nedeni enkapsüle propolis örneklerinin palm yağı kullanılarak kapsülasyon yapılmasından kaynaklanmaktadır. Lipolitik enzimlerin oral stok solüsyonda bulunmamasından dolayı palm yağının ağızda parçalanmamasına ve propolisin salınımını engellemesine neden olur. Bu durum, bağırsak ortamına kıyasla mide ortamında propolis salınımının daha az olması ile açıklanabilir. Bağırsak ortamında bulunan lipaz enziminin varlığı nedeniyle lipaz enziminin palm yağının parçalayabilmesinden dolayı bağırsak ortamındaki propolisin sahip olduğu fenolik maddelerin açılımı daha yüksek oranlarda gerçekleşmektedir (Minekus vd., 2014b; Zhu vd., 2012).

Ağız, mide, bağırsak ortamlarındaki % açılım oranları toplam fenolik madde miktarında ve enkapsülasyon etkinliği sonuçlarına bakıldığında, bu değerlerde çok değişim gözlemlenmemesinin nedeni sızıntıların sınırlı düzeyde kaldığı ve stabil bir enkapsülasyon yapıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.159. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C depolama koşulunda depolama süresinin tozun kimyasal özellikleri üzerine etkisi

Depolama (gün)	AOA%		MOA%		BOA%	
	4 (°C)	25 (°C)	4 (°C)	25 (°C)	4 (°C)	25 (°C)
0	4,60±0,01 ^b	4,60±0,01 ^d	5,19±0,00 ^{bc}	5,19±0,00 ^b	46,89±0,14 ^c	46,89±0,14 ^c
7	4,66±0,07 ^b	4,70±0,12 ^{ef}	5,68±0,70 ^{de}	5,61±0,02 ^d	46,41±0,77 ^{bc}	46,90±1,93 ^{ef}
14	4,76±0,14 ^{ab}	4,78±0,12 ^f	5,60±0,07 ^{cde}	6,01±0,02 ^g	48,27±0,07 ^e	48,84±0,56 ^a
21	4,96±0,10 ^a	4,47±0,06 ^c	6,04±0,02 ^e	6,53±0,02 ^a	48,18±0,19 ^{de}	48,53±0,37 ^{af}
28	4,78±0,25 ^{ab}	4,13±0,01 ^b	5,03±0,22 ^b	5,62±0,10 ^d	48,06±0,21 ^{de}	48,39±0,14 ^{aef}
45	4,57±0,03 ^b	4,45±0,02 ^c	5,41±0,17 ^{bcd}	5,38±0,14 ^c	46,48±0,14 ^{bc}	45,92±0,07 ^b
60	4,67±0,04 ^b	4,85±0,14 ^a	6,61±0,02 ^a	5,74±0,04 ^e	49,63±0,15 ^a	47,72±0,14 ^{cde}
75	4,60±0,18 ^b	4,59±0,06 ^d	5,84±0,05 ^{de}	5,90±0,07 ^f	47,66±0,07 ^d	47,81±0,14 ^{def}
90	4,79±0,02 ^{ab}	4,69±0,06 ^e	5,88±0,10 ^{de}	5,95±0,05 ^{fg}	46,22±0,07 ^b	46,42±1,32 ^{cd}

Püskürtmeli soğutma yöntemiyle üretilen enkapsüle propolis tozlarının depolama süresince 4°C’de ve 25°C’de, toplam ve yüzey fenolik madde miktarlarının değişimi ve *in vitro* koşullarda ağız (20 s), mide (2 h) ve bağırsak (4 h) sindirimindeki salınımları HPLC’de analiz edilerek incelenmiştir.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin depolama süresi boyunca toplam fenolik asit miktarları Çizelge 4.160'ta,, flavonoid miktarları ise Çizelge 4.161'de verilmiştir. Toplam fenolik asit sonuçları incelendiğinde, kimyasal analiz sonuçlarına paralel olarak 4 ve 25°C de depolama süresince belirli bir artış veya azalış göstermediği bulunmuştur. Fenolik asitler arasında metoksinamik (MS) ise her iki depolama sıcaklığı içinde kısmen artış gösterdiği söylenebilir. Spektrofotometrede elde edilen toplam fenolik madde miktarı sonuçları da depolama süresince büyük değişimler göstermemiş olup. Toplam fenolik asit ve flavonoid kompozisyonundaki sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir.

Çizelge 4.160. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	7,82±0,23 ^{bc}	21,35±0,65 ^b	13,94±0,99 ^b	26,55±0,76 ^a	16,42±0,24 ^{cd}	11,26±0,39 ^b
	7	7,52±0,43 ^b	21,47±0,35 ^{bc}	14,17±0,25 ^{ab}	27,77±0,10 ^a	15,26±0,75 ^{bc}	11,08±0,44 ^b
	14	7,57±0,32 ^b	22,35±0,77 ^{bcd}	14,94±0,43 ^{ab}	26,50±0,19 ^a	15,43±0,46 ^{bc}	11,58±0,48 ^{bc}
	21	7,79±0,42 ^{bc}	22,47±0,54 ^{cde}	15,17±0,33 ^a	27,16±0,86 ^a	14,61±0,24 ^b	12,21±0,53 ^{bcd}
	28	8,56±0,46 ^{ac}	23,35±0,65 ^{def}	14,64±0,55 ^{ab}	26,96±1,35 ^a	16,30±0,91 ^{cd}	12,01±0,77 ^{bcd}
	45	8,57±0,51 ^{ac}	23,47±0,45 ^{aef}	14,87±0,12 ^{ab}	27,65±0,52 ^a	17,23±0,98 ^{ad}	12,48±0,75 ^{acd}
	60	9,10±0,55 ^a	24,35±0,35 ^{af}	14,34±0,30 ^{ab}	27,28±1,21 ^a	17,09±0,94 ^{ad}	12,84±0,88 ^{ad}
	75	8,57±0,60 ^{ac}	24,48±0,65 ^a	14,57±0,48 ^{ab}	27,30±1,41 ^a	17,61±1,03 ^{ad}	13,17±0,66 ^{ad}
	90	7,20±0,64 ^b	23,46±0,53 ^{aef}	14,04±0,65 ^b	27,32±1,61 ^a	18,07±1,12 ^a	13,49±0,57 ^a
25	0	7,82±0,23 ^{bc}	21,35±0,65 ^b	13,94±0,99 ^b	26,55±0,76 ^a	16,42±0,24 ^{bc}	11,26±0,39 ^b
	7	7,66±0,48 ^{bc}	21,46±0,77 ^{bc}	14,15±0,33 ^{bc}	24,00±0,16 ^b	17,42±0,10 ^{abc}	11,55±0,34 ^{bc}
	14	7,23±0,65 ^b	23,54±0,54 ^a	14,94±0,55 ^{abcd}	25,40±0,89 ^{cd}	18,77±0,57 ^a	11,27±0,55 ^b
	21	7,88±0,54 ^{bc}	23,12±0,54 ^{ad}	15,15±0,19 ^{acd}	25,73±0,22 ^d	18,03±0,45 ^{ac}	12,20±0,88 ^{abc}
	28	8,65±0,65 ^{ac}	23,35±0,49 ^a	15,94±0,66 ^a	25,15±0,28 ^{cd}	16,81±1,49 ^{bc}	11,77±0,46 ^{abc}
	45	8,89±0,46 ^{ac}	22,34±0,43 ^{cd}	14,58±0,29 ^{bcd}	25,04±0,19 ^{cd}	16,77±1,10 ^{bc}	12,55±0,65 ^{abc}
	60	9,20±0,97 ^a	22,21±0,38 ^{bcd}	15,38±0,76 ^{ad}	24,93±0,11 ^{cd}	16,57±1,10 ^{bc}	12,77±0,94 ^{ac}
	75	8,77±1,08 ^{ac}	23,57±0,32 ^a	14,01±0,40 ^{bc}	24,82±0,02 ^c	16,25±0,65 ^b	12,66±1,04 ^{abc}
	90	8,77±0,19 ^{ac}	22,77±0,27 ^{ad}	14,81±0,86 ^{abcd}	24,71±0,47 ^{bc}	15,92±0,99 ^b	13,01±1,06 ^a

Çizelge 4.161. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	239,23±3,6 ^a	84,30±3,44 ^a	234,91±3,37 ^b	2,34±0,23 ^a	111,57±5,35 ^a
	7	239,99±3,6 ^a	86,59±2,58 ^a	236,42±7,44 ^b	2,17±0,28 ^a	110,69±4,24 ^a
	14	240,23±4,6 ^a	83,92±2,02 ^a	234,40±4,44 ^b	2,20±0,28 ^a	111,95±4,38 ^a
	21	240,95±4,6 ^a	83,40±2,98 ^a	258,38±5,64 ^a	2,18±0,26 ^a	111,68±3,96 ^a
	28	241,23±5,6 ^a	85,65±3,63 ^a	257,40±2,68 ^a	2,31±0,29 ^a	113,65±2,47 ^a
	45	241,98±3,5 ^a	85,06±3,19 ^a	243,12±4,68 ^{bc}	2,26±0,27 ^a	112,87±2,23 ^a
	60	242,23±3,5 ^a	85,25±3,73 ^a	248,76±5,79 ^c	2,03±0,25 ^a	110,94±3,87 ^a
	75	242,99±4,7 ^a	84,88±4,01 ^a	243,88±7,42 ^{bc}	2,09±0,24 ^a	110,67±3,86 ^a
	90	242,23±4,6 ^a	84,85±4,29 ^a	242,23±4,44 ^{bc}	2,10±0,31 ^a	112,69±3,86 ^a
25	0	239,23±3,6 ^a	84,30±3,44 ^a	234,91±3,37 ^{acd}	2,34±0,23 ^a	111,57±5,35 ^a
	7	240,10±4,6 ^a	84,30±3,05 ^a	232,14±1,39 ^{bcd}	2,09±0,25 ^a	111,03±3,93 ^a
	14	240,27±3,6 ^a	85,26±5,24 ^a	240,01±1,66 ^a	2,18±0,31 ^a	112,29±4,29 ^a
	21	241,12±4,1 ^a	85,60±5,11 ^a	228,09±1,37 ^b	2,17±0,25 ^a	113,99±4,75 ^a
	28	241,57±3,6 ^a	84,58±4,37 ^a	235,53±3,01 ^{ad}	2,27±0,29 ^a	111,01±3,22 ^a
	45	242,43±4,2 ^a	84,89±4,15 ^a	227,90±3,84 ^b	1,87±0,24 ^a	114,20±3,01 ^a
	60	242,26±3,5 ^a	83,36±4,78 ^a	228,85±4,13 ^{bc}	2,07±0,27 ^a	113,03±3,08 ^a
	75	243,15±3,5 ^a	86,99±4,91 ^a	227,55±4,75 ^b	2,06±0,25 ^a	113,87±1,76 ^a
	90	243,24±4,5 ^a	85,79±5,04 ^a	226,25±5,38 ^b	2,06±0,25 ^a	114,23±1,91 ^a

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerin depolama süresi boyunca yüzey fenolik asit miktarları Çizelge 4.162’de, flavonoid miktarları Çizelge 4.163’te verilmiştir. 4°C’de depolanan örneklerin 2.5 hidrobenzonoik asit ve cafeik asit değerleri istatistiksel olarak depolama süresinden etkilenirken ($p<0,05$), diğer tanımlanan fenolik asit profilleri depolama süresinden etkilenmemiştir. 25°C’de yüzey fenolik asitleri HB, HS, CHR, PQ, MS ve Q değerlerinin değişimleri ise depolama süresinden istatistiksel olarak etkilenmiş olup ($p<0,05$), doğrusal bir artış veya azalış eğilimi göstermemektedir. Benzer dalgalanmalar yüzey flavonoid sonuçlarında da hem 4°C hem de 25°C için gözlemlenmiştir (Çizelge 4.163).

Çizelge 4.162. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2.5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	1,33±0,21 ^a	5,33±0,12 ^b	2,89±0,23 ^a	4,53±0,21 ^a	3,45±0,02 ^a	1,41±0,05 ^{ab}
	7	1,38±0,32 ^a	5,46±0,32 ^b	2,99±0,55 ^a	3,80±0,43 ^b	2,66±0,01 ^b	1,75±0,05 ^{ab}
	14	1,35±0,28 ^a	6,33±0,23 ^a	2,89±0,17 ^a	3,33±0,17 ^b	3,13±0,00 ^{ab}	1,13±0,24 ^b
	21	1,32±0,54 ^a	6,48±0,21 ^a	3,10±0,66 ^a	4,56±0,01 ^a	3,07±0,23 ^{ab}	1,97±0,12 ^a
	28	1,29±0,30 ^a	5,33±0,21 ^b	3,02±0,26 ^a	3,31±0,22 ^b	2,76±0,05 ^{ab}	1,83±0,09 ^a
	45	1,26±0,23 ^a	5,47±0,13 ^b	3,41±0,23 ^a	3,94±0,44 ^{ab}	2,84±0,98 ^{ab}	1,94±0,96 ^a
	60	1,23±0,36 ^a	5,33±0,14 ^b	2,88±0,20 ^a	3,74±0,65 ^b	3,08±0,45 ^{ab}	2,05±0,11 ^a
	75	1,20±0,49 ^a	5,52±0,14 ^b	2,88±0,33 ^a	3,81±0,34 ^b	3,01±0,12 ^{ab}	1,67±0,13 ^{ab}
	90	1,27±0,21 ^a	5,33±0,32 ^b	2,77±0,17 ^a	3,82±0,24 ^b	3,04±0,05 ^{ab}	1,57±0,12 ^{ab}
25	0	1,33±0,21 ^a	5,33±0,12 ^a	2,89±0,23 ^{cd}	4,53±0,21 ^{ad}	3,45±0,02 ^b	1,41±0,05 ^d
	7	1,45±0,23 ^a	5,45±0,36 ^a	2,91±0,01 ^{cd}	4,57±0,17 ^{ad}	4,34±0,51 ^a	1,72±0,05 ^a
	14	1,52±0,22 ^a	5,33±0,49 ^a	3,89±0,11 ^a	3,35±0,01 ^b	4,03±0,38 ^{ab}	1,70±0,06 ^a
	21	1,42±0,28 ^a	5,64±0,68 ^a	3,91±0,06 ^a	4,35±0,04 ^{ad}	3,55±0,39 ^b	1,46±0,07 ^d
	28	1,46±0,29 ^a	5,54±0,86 ^a	3,54±0,14 ^f	3,32±0,06 ^b	3,55±0,48 ^b	1,80±0,08 ^a
	45	1,37±0,31 ^a	5,77±1,05 ^a	3,23±0,07 ^e	4,32±0,13 ^{ad}	4,35±0,42 ^a	1,23±0,03 ^{bc}
	60	1,33±0,33 ^a	5,34±0,27 ^a	2,99±0,06 ^d	4,66±0,23 ^a	3,33±0,41 ^b	1,31±0,04 ^{cd}
	75	1,35±0,36 ^a	5,23±1,41 ^a	2,69±0,04 ^b	4,21±0,42 ^{cd}	3,89±0,41 ^{ab}	1,22±0,15 ^{bc}
	90	1,33±0,28 ^a	5,32±1,59 ^a	2,77±0,03 ^{bc}	3,88±0,33 ^c	3,90±0,40 ^{ab}	1,13±0,14 ^b

Çizelge 4.163. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	82,76±2,3 ^a	21,64±0,24 ^a	59,55±1,43 ^{ab}	0,26±0,00 ^a	27,55±1,35 ^{ab}
	7	83,42±3,4 ^a	22,62±1,90 ^a	59,29±2,32 ^{ab}	0,24±0,01 ^b	27,23±1,09 ^b
	14	83,76±3,4 ^a	22,64±1,92 ^a	59,40±2,07 ^{ab}	0,24±0,01 ^b	30,33±1,68 ^a
	21	84,32±2,3 ^a	23,96±1,54 ^a	61,72±1,35 ^{ab}	0,25±0,01 ^{ab}	28,77±1,68 ^{ab}
	28	84,76±2,4 ^a	22,11±2,37 ^a	61,91±1,65 ^a	0,24±0,01 ^b	28,03±1,07 ^{ab}
	45	85,40±3,3 ^a	21,66±1,23 ^a	60,79±1,57 ^{ab}	0,24±0,01 ^b	26,81±1,36 ^b
	60	85,96±2,3 ^a	21,86±1,53 ^a	60,13±1,54 ^{ab}	0,23±0,01 ^b	26,77±1,66 ^b
	75	86,62±1,7 ^a	21,61±1,44 ^a	58,47±1,46 ^b	0,24±0,01 ^b	26,62±1,95 ^b
	90	86,36±3,1 ^a	21,36±1,35 ^a	59,90±1,97 ^{ab}	0,24±0,01 ^b	26,24±2,24 ^b
25	0	82,76±2,3 ^a	21,64±0,24 ^a	59,90±2,35 ^a	0,26±0,00 ^a	27,55±1,35 ^a
	7	83,61±2,2 ^a	22,52±1,10 ^a	59,83±2,46 ^a	0,25±0,01 ^{ac}	28,59±2,15 ^a
	14	83,65±3,4 ^a	22,38±1,52 ^a	59,76±2,35 ^a	0,24±0,01 ^{ac}	27,16±0,58 ^a
	21	84,61±3,3 ^a	23,18±1,32 ^a	59,69±1,65 ^a	0,21±0,01 ^b	28,57±2,95 ^a
	28	84,74±1,1 ^a	24,04±2,20 ^a	59,62±1,32 ^a	0,24±0,01 ^{ac}	27,20±1,43 ^a
	45	85,59±2,3 ^a	22,53±2,81 ^a	59,55±1,57 ^a	0,23±0,01 ^c	28,20±1,60 ^a
	60	85,72±3,3 ^a	23,37±3,43 ^a	59,48±2,56 ^a	0,23±0,01 ^c	27,72±1,42 ^a
	75	86,81±2,3 ^a	22,57±1,04 ^a	59,41±2,54 ^a	0,23±0,02 ^c	27,65±1,86 ^a
	90	87,34±2,4 ^a	22,55±1,65 ^a	59,34±2,45 ^a	0,23±0,01 ^c	27,58±1,81 ^a

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin depolama süresi boyunca enkapsülasyon etkinliği sonuçları fenolik asitler için Çizelge 4.164'te, flavonoidler için ise Çizelge 4.165'te verilmiştir. Örneklerin fenolik asit ve flavonoidlerinin enkapsülasyon etkinlikleri depolama süresince 4 ve 25°C için de büyük değişimler göstermemiştir. Sonuçlar, depolama süresince fenolik asitler ve flavonoidler bakımından enkapsülasyon etkinliklerinin korunabildiğini göstermiştir.

Çizelge 4.164. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince fenolik asit enkapsülasyon etkinlikleri (%)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	83,02	75,05	79,29	82,92	78,98	87,51
	7	81,65	74,59	78,91	86,33	82,55	84,20
	14	82,16	71,69	80,64	87,43	79,73	90,29
	21	83,05	71,17	79,57	83,23	79	83,85
	28	84,93	77,19	79,35	87,71	83,07	84,74
	45	85,29	76,7	77,11	85,76	83,52	84,46
	60	86,49	78,12	79,95	86,28	81,99	84,06
	75	85,99	77,46	80,26	86,04	82,9	87,32
	90	82,37	77,28	80,31	86,02	83,19	88,40
25	0	83,02	75,05	79,29	82,92	78,98	87,51
	7	81,11	74,61	79,41	80,98	75,06	85,07
	14	78,93	77,38	73,98	86,83	78,56	84,94
	21	81,93	75,59	74,16	83,08	80,33	88,03
	28	83,17	76,26	77,78	86,79	78,9	84,69
	45	84,56	74,2	77,82	82,74	74,04	90,23
	60	85,57	75,96	80,57	81,32	79,94	89,71
	75	84,66	77,8	80,8	83,03	76,07	90,33
	90	84,79	76,63	81,31	84,32	75,51	91,28

Çizelge 4.165. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince flavonoid enkapsülasyon etkinlikleri (%)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	65,41	74,33	74,65	88,82	86,87
	7	65,24	73,87	74,92	88,94	86,09
	14	65,13	73,02	74,66	89,07	84,86
	21	65,01	71,27	76,11	88,58	85,91
	28	64,86	74,19	75,95	89,64	88,98
	45	64,71	74,54	74,99	89,35	89,12
	60	64,51	74,36	75,83	88,5	86,82
	75	64,35	74,54	76,03	88,68	86,62
	90	64,35	74,82	75,27	88,82	89,41
25	0	65,41	74,33	74,5	88,82	86,87
	7	65,18	73,29	74,23	87,83	85,28
	14	65,19	73,76	75,1	89,01	88,1
	21	64,91	72,92	73,83	90,31	88,92
	28	64,92	71,58	74,69	89,42	86,51
	45	64,7	73,46	73,87	87,58	89,5
	60	64,61	71,96	74,01	88,71	88,51
	75	64,3	74,06	73,89	88,68	89,59
	90	64,09	73,72	73,77	88,63	90,09

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.166 ve 4.167’de verilmiştir. Genel olarak, 4°C ve 25°C’de fenolik asit ve flavonoidlerin ağız ortamında açılımlarının depolama süresinden etkilendiği ($p<0,05$) ve kısmen azalma gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 4.166. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

Depolama		Depolama					
sıcaklığı (°C)	süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	9,86±0,32 ^{cd}	18,95±0,23 ^a	18,87±0,88 ^b	23,14±0,81 ^{cd}	23,77±0,57 ^b	9,58±0,23 ^a
	7	9,70±0,34 ^{bcd}	18,82±0,26 ^{ab}	19,00±0,39 ^{bc}	23,22±0,16 ^{cd}	25,50±0,81 ^a	9,10±0,58 ^d
	14	10,94±0,48 ^a	18,71±0,35 ^{ab}	19,87±1,29 ^{abc}	24,20±0,89 ^a	24,06±0,86 ^b	7,87±0,07 ^b
	21	10,04±0,09 ^d	18,72±0,12 ^{ab}	20,00±0,51 ^{abc}	24,29±0,22 ^a	24,64±0,76 ^{ab}	7,78±0,13 ^b
	28	9,52±0,25 ^{bc}	18,60±0,21 ^{ab}	20,87±0,71 ^a	22,64±0,48 ^c	24,59±0,22 ^{ab}	7,70±0,05 ^b
	45	9,28±0,01 ^b	18,49±0,35 ^{ab}	20,64±0,69 ^a	23,80±0,31 ^{ad}	24,41±0,20 ^b	7,84±0,10 ^b
	60	10,55±0,11 ^a	18,50±0,12 ^{ab}	20,40±0,67 ^{ac}	20,99±0,42 ^b	24,31±0,01 ^b	7,57±0,11 ^b
	75	9,72±0,06 ^{bcd}	18,38±0,23 ^b	20,17±0,65 ^{abc}	20,75±0,47 ^b	24,20±0,18 ^b	8,50±0,23 ^c
	90	9,64±0,14 ^{bcd}	18,47±0,11 ^b	19,94±0,63 ^{abc}	22,88±0,51 ^{cd}	24,08±0,36 ^b	9,04±0,13 ^d
25	0	9,86±0,32 ^{cd}	18,95±0,23 ^a	18,87±0,88 ^b	23,14±0,81 ^b	23,77±0,57 ^b	9,58±0,23 ^a
	7	9,87±0,17 ^{cd}	18,95±0,14 ^{ab}	19,04±0,77 ^b	23,52±0,86 ^b	24,17±0,52 ^{bc}	9,07±0,14 ^{bc}
	14	10,24±0,09 ^a	18,75±0,23 ^{ab}	19,87±1,23 ^{ab}	24,98±0,21 ^c	23,27±0,68 ^b	9,30±0,15 ^{ac}
	21	10,12±0,25 ^{ad}	18,69±0,35 ^{ab}	20,04±0,99 ^{ab}	26,68±0,26 ^a	24,00±0,76 ^{bc}	8,66±0,22 ^b
	28	10,00±0,01 ^{acd}	18,60±0,23 ^{ab}	20,87±0,88 ^a	25,51±0,76 ^c	24,93±0,31 ^{cd}	9,35±0,25 ^{ac}
	45	9,88±0,11 ^{cd}	18,50±0,13 ^{ab}	20,64±0,77 ^{ab}	27,09±0,33 ^a	25,69±0,44 ^{de}	9,15±0,29 ^{ac}
	60	10,04±0,07 ^{ad}	18,40±0,23 ^b	20,40±1,00 ^{ab}	24,86±0,33 ^c	25,82±0,21 ^{ade}	9,18±0,33 ^{ac}
	75	9,72±0,05 ^c	18,31±0,20 ^b	20,17±0,99 ^{ab}	23,63±0,28 ^b	26,29±0,23 ^{ae}	9,20±0,37 ^{ac}
	90	7,44±0,04 ^b	18,41±0,32 ^b	19,94±0,79 ^{ab}	23,35±0,22 ^b	26,76±0,77 ^a	9,23±0,21 ^{ac}

Çizelge 4.167. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	48,77±1,2 ^a	69,94±1,2 ^a	42,36±1,23 ^a	3,43±0,12 ^c	23,44±2,23 ^a
	7	49,00±1,3 ^a	67,33±2,34 ^a	42,42±1,44 ^a	3,72±0,02 ^d	24,04±1,58 ^a
	14	49,77±1,6 ^a	68,01±1,39 ^a	42,46±1,56 ^a	3,67±0,06 ^{cd}	24,07±1,48 ^a
	21	50,00±1,7 ^a	68,44±2,01 ^a	42,99±1,87 ^a	3,12±0,05 ^b	22,64±1,75 ^a
	28	50,77±1,5 ^a	68,18±2,06 ^a	42,57±0,99 ^a	3,65±0,10 ^{cd}	23,18±1,85 ^a
	45	49,68±1,5 ^a	68,73±1,89 ^a	43,11±1,68 ^a	3,81±0,06 ^d	24,10±1,83 ^a
	60	50,45±1,8 ^a	69,03±1,87 ^a	43,21±1,98 ^a	3,04±0,14 ^b	23,96±2,16 ^a
	75	49,36±1,5 ^a	69,33±1,84 ^a	43,32±1,76 ^a	4,75±0,23 ^a	23,69±1,60 ^a
	90	50,12±1,2 ^a	69,63±1,82 ^a	42,98±0,34 ^a	4,74±0,32 ^a	23,69±2,00 ^a
25	0	48,77±1,2 ^a	69,94±1,23 ^{ab}	42,36±1,23 ^a	3,43±0,12 ^{bc}	23,44±2,23 ^a
	7	49,18±2,3 ^a	67,65±0,10 ^b	42,69±1,54 ^a	3,68±0,51 ^c	23,18±2,03 ^a
	14	49,77±2,3 ^a	67,65±1,52 ^b	42,79±1,34 ^a	3,74±0,04 ^c	23,96±1,48 ^a
	21	50,18±1,3 ^a	66,13±3,32 ^b	43,23±1,66 ^a	3,08±0,01 ^b	25,02±1,88 ^a
	28	50,77±2,0 ^a	68,13±3,47 ^{ab}	43,45±1,44 ^a	4,77±0,03 ^a	24,04±1,80 ^a
	45	51,18±1,5 ^a	68,99±1,24 ^{ab}	42,98±1,65 ^a	4,79±0,11 ^a	23,21±1,44 ^a
	60	51,77±1,4 ^a	69,57±1,00 ^{ab}	42,94±1,98 ^a	4,78±0,20 ^a	23,40±1,34 ^a
	75	51,98±1,2 ^a	71,57±1,77 ^a	43,43±1,67 ^a	4,83±0,28 ^a	23,37±1,09 ^a
	90	51,57±1,1 ^a	69,79±1,54 ^{ab}	42,97±1,57 ^a	4,87±0,36 ^a	23,57±1,42 ^a

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.168 ve 4.169’da verilmiştir. Depolama süresince, fenolik asit ve flavonoidlerin salınımları 4 ve 25°C depolama koşullarında depolama süresinden istatistiksel olarak kısmen etkilenmiş ($p<0,05$) olmasına rağmen büyük azalmalar veya büyük artışlar gözlenmemiştir.

Çizelge 4.168. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

Depolama		Depolama					
sıcaklığı (°C)	süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	20,92±0,66 ^{abc}	41,70±0,23 ^{ab}	20,92±0,37 ^b	41,86±1,34 ^{abc}	25,44±0,77 ^c	11,19±0,33 ^b
	7	21,51±0,17 ^{ac}	41,56±0,31 ^{ab}	21,11±0,43 ^b	41,95±0,26 ^{abc}	24,32±0,76 ^b	11,55±0,45 ^{bc}
	14	21,63±0,42 ^a	41,12±0,45 ^b	21,92±0,60 ^{ab}	40,49±0,76 ^b	24,76±0,21 ^{bc}	11,15±0,23 ^b
	21	20,95±0,23 ^{abc}	40,98±0,35 ^b	22,11±0,60 ^{ab}	42,53±0,33 ^{ac}	25,05±0,88 ^{bc}	11,27±0,76 ^b
	28	20,85±0,54 ^{bc}	41,11±0,45 ^b	22,92±0,71 ^a	42,14±1,41 ^{abc}	24,93±0,56 ^{bc}	11,15±0,76 ^b
	45	20,54±0,32 ^b	41,34±0,50 ^{ab}	23,04±0,80 ^a	41,03±1,59 ^{bc}	25,69±0,45 ^c	11,78±0,66 ^{bcd}
	60	20,54±0,25 ^b	42,09±0,55 ^a	21,88±0,88 ^{ab}	42,76±1,20 ^{ac}	27,33±0,34 ^d	12,69±0,36 ^{ad}
	75	21,00±0,43 ^{abc}	41,76±0,60 ^{ab}	22,69±0,97 ^a	43,23±0,80 ^a	28,37±0,57 ^e	12,95±0,75 ^a
	90	20,76±0,33 ^{bc}	40,98±0,64 ^b	22,81±1,06 ^a	43,22±0,99 ^a	29,57±0,22 ^a	12,44±0,57 ^{acd}
25	0	20,92±0,66 ^a	41,70±1,05 ^a	20,92±0,37 ^b	41,86±1,34 ^a	25,44±0,77 ^{cd}	11,19±0,33 ^b
	7	20,99±1,14 ^a	41,69±0,27 ^a	21,15±0,53 ^{bc}	41,14±1,74 ^{ab}	24,84±0,87 ^c	11,45±0,75 ^b
	14	21,73±0,77 ^a	41,32±1,41 ^a	21,92±0,37 ^{cd}	39,02±1,73 ^b	23,67±0,32 ^b	11,05±0,88 ^b
	21	21,23±0,99 ^a	41,23±1,59 ^a	22,15±0,43 ^{de}	42,65±0,54 ^a	22,87±0,65 ^b	11,08±0,56 ^b
	28	20,99±0,34 ^a	40,76±1,20 ^a	22,92±0,60 ^{ae}	41,11±1,03 ^{ab}	25,33±0,67 ^{cd}	11,58±0,87 ^{bc}
	45	20,88±0,26 ^a	41,66±0,80 ^a	23,15±0,54 ^a	41,87±1,20 ^a	25,44±0,88 ^{cd}	12,21±0,56 ^{abc}
	60	20,99±0,65 ^a	42,35±0,43 ^a	21,92±0,57 ^{cd}	42,22±1,17 ^a	25,21±0,65 ^{cd}	12,76±0,77 ^{ac}
	75	20,76±0,54 ^a	41,99±0,21 ^a	22,69±0,60 ^{ade}	42,58±1,77 ^a	26,33±0,21 ^d	13,33±0,46 ^a
	90	20,66±0,54 ^a	41,77±0,12 ^a	22,92±0,62 ^{ae}	42,23±0,34 ^a	28,44±0,45 ^a	12,90±0,55 ^a

Çizelge 4.169. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince mide ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	68,62±2,3 ^a	73,97±2,35 ^a	72,77±2,32 ^a	2,97±0,01 ^a	37,25±3,12 ^a
	7	69,03±3,5 ^a	73,03±1,15 ^a	71,36±2,55 ^a	2,78±0,48 ^{ab}	37,19±2,89 ^a
	14	69,62±3,1 ^a	75,40±0,61 ^a	71,96±3,21 ^a	2,40±0,48 ^{ab}	37,30±2,74 ^a
	21	70,03±2,9 ^a	73,10±3,59 ^a	72,35±1,57 ^a	2,43±0,37 ^{ab}	35,47±2,46 ^a
	28	70,62±2,6 ^a	75,82±3,72 ^a	72,45±0,97 ^a	2,41±0,37 ^{ab}	38,20±2,35 ^a
	45	71,03±2,5 ^a	75,58±5,75 ^a	71,98±0,97 ^a	2,54±0,31 ^{ab}	36,78±2,63 ^a
	60	71,62±1,8 ^a	74,18±7,31 ^a	71,77±1,23 ^a	2,49±0,27 ^{ab}	39,40±2,72 ^a
	75	72,03±1,5 ^a	75,42±3,39 ^a	72,55±1,55 ^a	2,26±0,22 ^b	36,95±2,71 ^a
	90	71,62±1,7 ^a	75,68±3,42 ^a	72,85±1,44 ^a	2,32±0,18 ^b	38,01±3,03 ^a
25	0	68,62±2,3 ^a	73,97±2,35 ^a	72,77±2,32 ^a	2,97±0,01 ^a	37,25±3,12 ^a
	7	69,13±3,1 ^a	75,06±2,80 ^a	71,98±2,63 ^a	2,50±0,24 ^a	37,39±2,44 ^a
	14	69,65±4,3 ^a	75,82±2,41 ^a	71,36±1,45 ^a	2,10±0,46 ^a	36,83±2,34 ^a
	21	70,16±3,3 ^a	75,96±2,54 ^a	70,63±3,46 ^a	2,40±0,69 ^a	35,37±2,09 ^a
	28	70,67±4,3 ^a	73,54±3,32 ^a	71,92±2,34 ^a	2,32±0,91 ^a	36,36±2,42 ^a
	45	71,18±4,7 ^a	73,84±3,19 ^a	72,22±2,44 ^a	2,34±0,14 ^a	38,81±2,38 ^a
	60	71,69±4,1 ^a	73,58±3,36 ^a	71,51±3,32 ^a	2,25±0,36 ^a	35,46±2,38 ^a
	75	72,21±4,5 ^a	75,06±3,53 ^a	72,81±1,97 ^a	2,21±0,59 ^a	38,98±2,36 ^a
	90	71,79±5,9 ^a	75,61±3,69 ^a	72,10±2,23 ^a	2,17±0,81 ^a	37,53±2,36 ^a

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.170 ve 4.171’de verilmiştir. Depolama süresi boyunca ağız ve mide ortamında olduğu gibi bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonlarındaki değişim sınırlı düzeyde gerçekleşmiştir. 4°C’de depolanan tüm fenolik asit ve flavonoidlerin açılımı depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir ($p>0,05$). 25°C’de ise kafeik asit ve p-kumarik asit depolama süresinden etkilenirken diğer fenolik asitler ve flavonoidler etkilenmemiştir ($p<0,05$).

Çizelge 4.170. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (%)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	HB	2,5 HB	HS	CA	PQ	MS
4	0	55,35±1,23 ^a	236,02±5,42 ^a	23,77±1,46 ^a	46,56±1,56 ^{de}	36,57±0,77 ^{ab}	24,15±0,99 ^{ab}
	7	55,07±1,59 ^a	236,15±3,44 ^a	24,00±1,32 ^a	48,73±1,34 ^a	35,10±0,60 ^b	24,04±1,43 ^{ab}
	14	55,34±1,94 ^a	237,02±3,34 ^a	24,77±1,29 ^a	44,31±0,81 ^{bc}	36,84±1,32 ^{ab}	24,33±1,52 ^{ab}
	21	55,88±1,30 ^a	237,15±2,77 ^a	25,00±1,26 ^a	47,79±1,43 ^{ae}	37,99±1,05 ^a	24,07±0,14 ^{ab}
	28	54,95±1,65 ^a	238,02±2,75 ^a	25,77±1,18 ^a	44,90±0,52 ^{cd}	37,22±1,72 ^{ab}	25,42±0,43 ^a
	45	54,79±1,01 ^a	238,15±3,14 ^a	26,00±1,12 ^a	45,34±0,40 ^{cd}	34,87±1,65 ^b	24,86±1,01 ^{ab}
	60	55,56±1,36 ^a	239,02±4,12 ^a	24,57±1,05 ^a	43,74±1,31 ^{bc}	36,45±1,02 ^{ab}	23,18±1,17 ^b
	75	54,76±1,71 ^a	239,15±5,32 ^a	25,34±0,99 ^a	43,46±0,79 ^{bc}	36,42±1,27 ^{ab}	24,10±0,56 ^{ab}
	90	55,00±1,07 ^a	240,02±3,34 ^a	25,57±0,93 ^a	42,52±0,27 ^b	36,43±1,52 ^{ab}	24,10±0,95 ^{ab}
25	0	55,35±1,23 ^a	236,02±5,42 ^a	23,77±1,46 ^b	46,56±1,56 ^{bc}	36,57±0,77 ^c	24,15±0,99 ^a
	7	55,65±1,41 ^a	237,79±2,77 ^a	24,09±1,23 ^b	45,16±1,70 ^b	38,13±0,99 ^{acd}	24,07±1,33 ^a
	14	55,96±1,59 ^a	239,35±2,75 ^a	24,77±0,99 ^{ab}	46,50±0,64 ^{bc}	36,29±0,57 ^c	24,86±1,65 ^a
	21	54,26±1,76 ^a	238,34±3,14 ^a	25,09±0,88 ^{ab}	47,60±1,43 ^{ac}	36,79±1,23 ^{cd}	23,18±2,77 ^a
	28	54,57±1,94 ^a	237,99±4,12 ^a	25,77±1,67 ^{ab}	48,18±0,52 ^{ac}	39,56±1,10 ^a	24,04±2,65 ^a
	45	56,88±2,11 ^a	237,88±2,97 ^a	24,85±0,50 ^{ab}	46,34±0,40 ^{bc}	38,74±1,35 ^a	23,40±0,99 ^a
	60	57,18±1,29 ^a	239,43±2,75 ^a	26,77±0,32 ^a	48,82±1,31 ^a	38,56±0,99 ^{ad}	23,26±1,55 ^a
	75	55,49±1,47 ^a	237,54±2,53 ^a	24,61±0,94 ^b	48,94±0,64 ^a	34,03±1,02 ^b	23,05±1,77 ^a
	90	55,80±1,64 ^a	237,65±2,31 ^a	25,77±1,04 ^{ab}	45,47±0,53 ^b	36,61±1,05 ^c	23,83±1,80 ^a

Çizelge 4.171. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının 4 ve 25°C sıcaklıklarda depolanması süresince bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (%)

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	CHR	A	P	Q	G
4	0	45,57±1,4 ^b	71,39±2,33 ^a	52,30±1,23 ^a	3,34±0,04 ^{abc}	35,39±1,46 ^a
	7	46,00±2,3 ^{ab}	71,76±2,16 ^a	50,36±2,34 ^a	3,43±0,18 ^{abc}	35,04±1,89 ^a
	14	46,52±1,3 ^{ab}	73,59±1,73 ^a	52,49±1,57 ^a	3,41±0,17 ^{abc}	35,33±1,74 ^a
	21	46,95±1,5 ^{ab}	71,93±2,51 ^a	52,40±1,55 ^a	3,54±0,06 ^a	35,07±1,46 ^a
	28	47,57±1,4 ^{ab}	73,01±2,21 ^a	50,12±1,54 ^a	3,49±0,08 ^{ac}	35,86±1,35 ^a
	45	48,00±1,0 ^{ab}	71,49±2,22 ^a	52,20±2,46 ^a	3,26±0,00 ^b	35,10±1,63 ^a
	60	48,45±0,5 ^{ab}	71,23±2,23 ^a	51,91±2,14 ^a	3,32±0,03 ^{bc}	35,48±1,72 ^a
	75	48,88±1,3 ^a	71,43±2,24 ^a	52,04±1,57 ^a	3,41±0,07 ^{abc}	35,54±1,71 ^a
	90	48,57±2,5 ^{ab}	71,21±2,25 ^a	52,17±1,55 ^a	3,48±0,12 ^{ac}	35,61±1,38 ^a
25	0	45,57±1,4 ^b	71,39±2,33 ^a	52,30±1,23 ^a	3,34±0,04 ^a	35,39±1,46 ^a
	7	46,08±2,3 ^{ab}	71,59±2,44 ^a	52,40±1,43 ^a	3,32±0,48 ^a	34,18±1,76 ^a
	14	46,57±3,0 ^{ab}	71,23±3,12 ^a	52,20±2,33 ^a	3,34±0,47 ^a	34,96±1,79 ^a
	21	47,08±2,5 ^{ab}	71,31±3,54 ^a	51,81±2,54 ^a	3,25±0,36 ^a	35,04±1,93 ^a
	28	47,37±1,2 ^{ab}	71,62±2,77 ^a	53,41±2,34 ^a	3,21±0,38 ^a	34,40±1,56 ^a
	45	47,88±1,6 ^{ab}	71,48±2,98 ^a	52,20±3,45 ^a	3,17±0,30 ^a	34,37±1,46 ^a
	60	48,43±1,5 ^{ab}	71,49±1,34 ^a	52,13±1,34 ^a	3,34±0,27 ^a	34,13±1,21 ^a
	75	48,94±1,5 ^{ab}	71,51±2,50 ^a	52,33±1,33 ^a	3,36±0,23 ^a	35,94±1,54 ^a
	90	49,59±1,8 ^a	71,52±2,35 ^a	52,30±1,54 ^a	3,02±0,18 ^a	35,75±1,50 ^a

Sonuç olarak hem fiziksel hem kimyasal sonuçlar sonucunda 3 aylık depolama süresinde enkapsüle edilen propolis tozlarının stabilitesinin korunduğu sonucunda varılabilir. Tüm sonuçlardaki sınırlı düzeydeki değişim etkin bir şekilde enkapsülasyon işleminin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

4.7.Model Gıda Denemeleri

Püskürtmeli kurutma (PK), dondurarak kurutma (DK) ve püskürtmeli soğutma (PS) yöntemleriyle optimum koşulda mikroenkapsüle edilmiş propolis tozlarının gıda ürünlerinde kullanımının değerlendirilmesinde; model gıda olarak seçilen jöle (sıcak hazırlama/şeker içeriği yüksek), dondurma (soğuk hazırlama/şeker ve yağ içeriği yüksek), ayran (soğuk hazırlama/asidik ortam) ve kek (sıcak hazırlama/şeker içeriği yüksek) denemeleri gerçekleştirilmiştir. Farklı içeriklerde hazırlanan model gıdaların duyu özellikleri; kontrol örnekleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Model gıda örneklerinin duyu değerlendirmesi her bir örneğin yapısına ve depolama koşullarına göre gösterdiği farklı özellikler sebebiyle örneklere özgü olarak değişmektedir. Buna göre, ayran örnekleri viskozite, renk, bitter tat ve propolis kokusu; jöle örneklerinde doku, renk, bitter tat ve propolis kokusu; dondurma örneklerinde doku, renk, bitter tat, propolis kokusu; kek örneklerinde ise doku, kabuk rengi, tat ve koku açısından değerlendirilmiştir (Ek. Şekil 1-4 Duyusal değerlendirme formları). Model gıda ürünlerine özgü olarak belirlenen depolama süresince ürünlerin duyu özelliklerindeki değişimler de belirlenmiştir. Model gıda (ayran, jöle, dondurma ve kek) duyu sonuçları Çizelge 4.172’de verilmiştir

Çizelge 4.172. Model gıda denemeleri duyuşal analiz sonuçları

		1.gün					7.gün				
		Kontrol-1	Kontrol-2	PK	DK	PS	Kontrol-1	Kontrol-2	PK	DK	PS
Ayran	1.Doku(viskozite)	3,05±0,33 ^a	3,00±0,22 ^a	3,09±0,30 ^a	3,00±0,00 ^a	3,92±0,12 ^b	3,00±0,00 ^b	2,55±0,19 ^a	3,14±0,11 ^b	3,05±0,12 ^b	3,80±0,23 ^c
	2.Renk	2,73±0,23 ^a	3,00±0,00 ^a	3,00±0,00 ^a	2,91±0,30 ^a	2,95±0,09 ^a	2,91±0,30 ^a	2,80±0,35 ^a	2,77±0,41 ^a	2,82±0,34 ^a	2,95±0,30 ^a
	3.Bitter tat	1,04±0,10 ^a	3,05±0,28 ^c	1,32±0,45 ^a	1,91±0,25 ^b	1,21±0,21 ^a	1,09±0,10 ^a	2,41±0,24 ^b	2,13±0,21 ^b	2,05±0,16 ^b	1,19±0,12 ^a
	4.Propolis koku	1,00±0,00 ^a	2,55±0,16 ^a	1,18±0,34 ^b	1,27±0,13 ^b	1,00±0,00 ^b	1,00±0,00 ^a	2,45±0,22 ^c	1,82±0,25 ^b	1,95±0,33 ^b	1,00±0,00 ^a
Jöle	1.Doku	3,00±0,00 ^a	3,13±0,16 ^a	3,25±0,14 ^a	3,21±0,17 ^a	*	3,10±0,32 ^a	3,00±0,22 ^a	2,95±0,18 ^a	3,25±0,34 ^a	*
	2.Renk	3,17±0,36 ^b	1,96±0,25 ^a	2,08±0,19 ^a	2,08±0,25 ^a	*	2,90±0,32 ^a	2,25±0,24 ^b	1,70±0,28 ^b	1,75±0,30 ^b	*
	3.Bitter tat	1,08±0,14 ^a	2,67±0,16 ^c	1,75±0,20 ^b	1,96±0,24 ^b	*	1,10±0,32 ^a	2,55±0,29 ^b	1,55±0,13 ^a	1,60±0,37 ^a	*
	4.Propolis koku	1,00±0,00 ^a	3,00±0,29 ^c	1,63±0,28 ^b	1,92±0,21 ^b	*	1,10±0,40 ^a	2,55±0,47 ^b	1,55±0,11 ^a	1,55±0,36 ^a	*
Dondurma	1.Doku	3,00±0,15 ^a	3,14±0,13 ^a	2,77±0,41 ^a	3,00±0,00 ^a	3,00±0,00 ^a	3,18±0,10 ^b	2,86±0,39 ^{ab}	2,64±0,28 ^a	2,91±0,13 ^{ab}	3,00±0,00 ^{ab}
	2.Renk	3,00±0,00 ^c	2,18±0,13 ^a	2,86±0,32 ^{bc}	2,64±0,17 ^b	2,96±0,15 ^b	3,00±0,00 ^b	2,55±0,17 ^a	2,82±0,34 ^{ab}	2,95±0,14 ^b	2,95±0,09 ^b
	3.Bitter tat	1,00±0,00 ^a	2,77±0,23 ^b	1,41±0,49 ^a	1,23±0,21 ^a	1,00±0,00 ^a	1,00±0,00 ^a	2,73±0,26 ^c	1,37±0,40 ^{ab}	1,50±0,30 ^b	1,00±0,00 ^a
	4.Propolis koku	1,00±0,00 ^a	2,64±0,18 ^b	1,27±0,47 ^a	1,36±0,12 ^a	1,00±0,00 ^a	1,00±0,00 ^a	2,27±0,33 ^b	1,23±0,34 ^a	1,36±0,15 ^a	1,00±0,00 ^a
Kek	1.Doku	3,50±0,27 ^a	3,32±0,26 ^a	3,27±0,34 ^a	3,32±0,23 ^a	3,01±0,24 ^a	3,05±0,17 ^a	2,95±0,41 ^a	2,77±0,20 ^a	2,77±0,19 ^a	3,05±0,23 ^a
	2.Kabuk rengi	2,91±0,27 ^{ab}	2,68±0,20 ^a	2,95±0,14 ^{ab}	3,00±0,00 ^a	3,00±0,16 ^{ab}	2,59±0,16 ^{ab}	2,55±0,18 ^a	2,95±0,09 ^{bc}	2,91±0,16 ^{abc}	3,02±0,33 ^c
	3.Tat	4,27±0,14 ^b	3,14±0,29 ^a	3,09±0,20 ^a	3,05±0,19 ^a	4,11±0,24 ^b	3,55±0,24 ^b	3,50±0,15 ^b	3,05±0,27 ^a	3,14±0,20 ^{ab}	3,98±0,28 ^b
	4.Koku	4,59±0,25 ^b	3,41±0,23 ^a	3,59±0,19 ^a	3,45±0,19 ^a	4,23±0,41 ^b	4,05±0,28 ^b	3,68±0,30 ^{ab}	3,45±0,34 ^a	3,59±0,33 ^{ab}	4,02±0,16 ^b

*Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozları jöle üretimindeki ısı uygulaması sonucu. jölenin yapısı bozulmuş ve duyuşal analiz yapmaya uygun bir ürün elde edilememiştir.

*İstatistiksel analizler satırlar arasında gerçekleştirilmiştir.

Ayran örnekleri viskozite, renk, bitter tat ve propolis kokusu açısından değerlendirilmiştir. Çizelge 4.173'te gösterildiği gibi model gıda olarak ayran içerisinde gerçekleştirilen denemelerde ayranın dokusunun (viskozite) püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilen tozun kontrol-1 ve kontrol-2'ye ve aynı zamanda püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile mikroenkapsüle edilen tozlara göre viskozitenin yükseldiği duyusal analizler sonucunda belirlenmiştir. Ayran örneklerinin (PK, DK, PS, kontrol 1 ve kontrol 2) viskozite değerleri enkapsülasyon yöntemleri ve kontrol örneklerinin farklılıklarından istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiştir ($p < 0.05$, Çizelge 4.173). PS içeren ayran örneklerinin viskozite değerlerinin yüksek bulunması PS örneklerinin kuru madde içeriklerinin fazlalığından kaynaklanmaktadır. Duyusal analiz sonucunda ayran örneklerine mikroenkapsüle propolis tozlarının eklenmesi ile renk değerlerinde değişim görülmemektedir (Ek Şekil 6-A).

Çizelge 4.173. Ayran içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde duyusal analiz sonuçları üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		0.Gün			7.Gün		
		Kareler			Kareler		
		SD	Ortalamas	p-değeri	SD	Ortalamas	p-değeri
		1			1		
Doku	Gruplar arasında	4	0,475	0,002	4	0,609	0,000
	Gruplar içinde	10	0,052		10	0,023	
	Toplam	14			14		
Renk	Gruplar arasında	4	0,039	0,348	4	0,017	0,959
	Gruplar içinde	10	0,031		10	0,117	
	Toplam	14			14		
Bitter tat	Gruplar arasında	4	1,945	0,000	4	1,116	0,000
	Gruplar içinde	10	0,96		10	0,046	
	Toplam	14			14		
Propolis kokusu	Gruplar arasında	4	1,481	0,000	4	5,906	0,756
	Gruplar içinde	10	0,041		10	9,631	
	Toplam	14			14		

Mikroenkapsüle örneklerin ayran rengi üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu durum enkapsülasyon işleminin etkin şekilde gerçekleştirildiğinin bir göstergesi niteliğindedir. Ayrıca, asidik ortamda mikroenkapsüle örneklerin sızıntılarının sınırlı düzeyde tutulmasının göstergesi olarak da depolama süresince belirgin bir renk değişiminin gözükmemesi verilebilir. İstatistik açıdan da renk değerleri üzerine enkapsüle örneklerin etkisinin olmadığı belirlenmiştir ($p > 0,05$, Çizelge 4.173). Ayrıca, ayran örneklerinin depolama süresince duyusal analizlerinde viskozite ve renk değerlerinin değişmediği

belirlenmiştir. Ayran örneklerinde bitter tat açısından değerlendirildiğinde enkapsüle örneklerin kontrol 1 örneklerine benzemektedir. Bu durum enkapsülasyon işlemi ile bitter tadının baskılandığı belirlenmiştir. Enkapsüle örnekler içerisinde de DK örneklerinin ayran içerisinde 0. gün de diğer enkapsüle örneklere göre bitter tadının daha az baskılandığı belirlenmiştir. Bu durum dondurarak kurutma işlemi ile elde edilen toz örneklerinin gözenekliliğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bir hafta depolama sonucunda bitter tat açısından asidik ortamın etkisinden dolayı kontrol 2 örneğinin bitter tadının azaldığı görülmüştür. Bu azalış asidik ortamda depolanan propolisin fenolik içeriğinin azalmasından kaynaklı olabilir. Enkapsüle örneklerden PK ve DK örneklerinin bitter tatlarının ise zamanla belirginleştiği belirlenmiştir. Asidik ortamın uzun süre maruz kalan PK ve DK örneklerinde sızıntılar olmuş olabilir. PS örneklerinin ise bitter tat açısından 7. Gün de bile değişimin minimum düzeyde tutulduğu belirlenmiştir. Sulu ortam da asidik etki olmasına rağmen palm yağı ile kaplanmış propolisin çözünürlük farklılıklarının etkisi ile birlikte PS örneklerinin daha stabil oldukları gözlenmiştir. Ayran örnekleri için duyusal analiz sonuçlarında elde edilen bitter tat ve koku kriterleri korelasyonludur (0. gün için, $r=0,991$; 7.gün için $r=0,983$). Her ne kadar duyusal sonuçlarına göre, PS örneklerinin propolisin tat ve kokusunun maskelenmesinde daha etkili bir yöntem olduğu görülse de, sulu ortamda çözünmemesi, homojen dağılım göstermemesi, topaklaşma ve sıvı ortamda askı da kalma dezavantajlarına sahiptir.

Jöle model gıdasında yapılan denemelerde doku, renk, bitter tat ve propolis kokusu analiz edilmiştir. Püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş propolis tozları jöle üretimindeki ısı uygulaması sonucu, jölenin yapısı bozulmuş ve duyusal analiz yapmaya uygun bir ürün elde edilememiştir (Ek Şekil 2). Palm yağı kullanılarak enkapsüle edilmiş örneklerin sıcak su ile teması ile kapsül yapısı bozulmuştur. Jöle örneklerinin (PK, DK, kontrol 1 ve kontrol 2) viskozite değerleri enkapsülasyon yöntemleri ve kontrol örneklerinin farklılıklardan istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmemiştir ($p>0,05$, Çizelge 4.174). Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile mikroenkapsüle edilen tozların jöleye eklenmesi ile jölenin renginin kontrol-1 ve kontrol-2 örneklerine göre daha mat bir yapıda olduğu görülmüştür (Ek Şekil 6-B). Bu farklılık sıcak su ile temas eden enkapsüle tozların kaplama materyallerinin farklılığında kaynaklanmaktadır. PK ve DK ile elde edilen örneklerin dış katmanındaki protein ve karbonhidrat bileşenlerinin sıcaklık uygulamasıyla birlikte bir miktar çözünmesinden dolayı olabilir. Renk değerlerindeki bu farklılık istatistiki açıdan da desteklenmektedir ($p<0,05$, Çizelge 4.174). Depolamaya bağlı olarak jöle

örneklerinin doku ve renk özelliklerinde değişim görülmemektedir. Jöle örneklerinin duyu analizi sonuçlarından bitter tat ve koku değerleri göz önünde bulundurulduğunda, kontrol 2 örneğinin beklendiği gibi en yüksek bitter tat ve koku değerine sahip çıkmıştır. Jölenin sıcak hazırlama prosesine karşı en dayanıklı enkapsülasyon işleminin daha stabil yapısını koruduğu yöntem ise PK olarak göze çarpmaktadır. Sıcaklık uygulaması sonucunda gerçekleştirilen püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi ile elde edilen propolis tozlarının ikinci kez sıcaklık uygulanmasına karşı direnç kazanmıştır. Bu durum püskürtmeli kurutma yönteminde yüksek sıcaklık uygulamasıyla birlikte kapsüllerin dış yüzeyinde oluşan kabuğunda etkisi açıkça görülmektedir. Jöle örneklerinin tümünde depolama süresince bitter tat ve koku değerlerinin az miktarda da olsa bir azalış görülmektedir. Bu durum da kapsüllerin yüzeyinde yer alan fenolik maddelerin sıcaklığın uygulaması ile uzaklaştırılarak ağızda yarattığı hissiyat azalmış olabilir. Jöle örnekleri için (PK, DK, PS, kontrol 1 ve kontrol 2) bitter tat ve koku değerleri enkapsülasyon yöntemleri ve kontrol örneklerinin farklılıklarından istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiştir ($p < 0.05$, Çizelge 4.174).

Çizelge 4.174. Jöle içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde duyu analizi sonuçları üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		0.Gün			7.Gün		
		Kareler			Kareler		
		SD	Ortalama	p-değeri	SD	Ortalama	p-değeri
		1			1		
Doku	Gruplar arasında	3	0,036	0,187	3	0,053	0,576
	Gruplar içinde	8	0,018		8	0,075	
	Toplam	11			11		
Renk	Gruplar arasında	3	0,964	0,002	3	0,953	0,003
	Gruplar içinde	8	0,072		8	0,082	
	Toplam	11			11		
Bitter tat	Gruplar arasında	3	1,276	0,000	3	1,115	0,002
	Gruplar içinde	8	0,036		8	0,085	
	Toplam	11			11		
Propolis kokusu	Gruplar arasında	3	2,094	0,000	3	1,127	0,007
	Gruplar içinde	8	0,051		8	0,131	
	Toplam	11			11		

Soğuk ortamda hazırlanan, yüksek şeker ve yağ içeriği olan model gıda sistemlerinin başında gelen dondurmanın içerisinde enkapsüle propolislerin ve enkapsüle edilmeksizin ilave edilen propolisin davranışını ve etkisini belirlemek amacıyla; dondurma örneklerinde doku, renk, bitter tat, propolis kokusu duyuşal açıdan değerdendirilmiştir. Dondurmanın doku özellikleri açısından tüm örneklerin kabul edilebilir kıvam olarak nitelendirilmektedir. Depolama süresince de tüm dondurma örneklerinin kıvam değerdelerinin birbirine yakınlığı dikkat çekmektedir. 0. ve 7. gün sonunda değerdleştirilen duyuşal analiz sonuçlarından doku değerdelerinin üzerine enkapsüle örneklerin etkisinin olmadığı belirlenmiştir ($p>0,05$, Çizelge 4.175). Dondurma örnekleri içerisinde enkapsüle edilmeksizin ilave edilen örneklerin renk değerdeleri (kontrol 2) en düşük olarak belirlenmiştir. Kontrol 2 örnek değerdeleri açık sarıya doğru kaymaktadır (Ek Şekil 5-C) Enkapsüle edilen örneklerin değerdeleri ise kontrol 1 örnekleri ile paralellik göstermektedir. Depolama sürecinde de dondurma örneklerinde renk değerdelerinde bir değerişim gözlenmemiştir. Dondurma örnekleri içerisinde sonradan ilave edilen PK, DK, PS ve kontrol 2 örneklerinde propolisin bitter tadının algılanma düzeyi değerdeleri içerisinde enkapsüle edilmeyen kontrol 2 örneğinin baskın olan kokusu dikkat çekmektedir. Enkapsüle örneklerin ise propolis tadının algılanmadığı veya algılansa bile sınırlı düzeyde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, özellikle dondurma gibi kapsüllerin kırılmasına imkan vermeyecek proseslerde enkapsülasyonun son derece uygulanabilir olduğunun kanıtıdır. Enkapsüle örnekler içerisinde de bitter tadını en iyi maskeleyen örneklerin PS ilave edilen örnekler olduğu bulgulanmıştır. PS örneklerinin kontrol 1 örneği ile tamamen benzerlik göstermesinin temel nedeni püskürtmeli soğutma işleminin de dondurma örneklerinde de soğuk ortamda prosesin değerdleşmesi ve kapsüllerin kırılmaması rol oynamaktadır. Gıda örneklerinin tanılanmasında özellikle tat ve koku kriterleri her ne kadar ayrı tanımlansa da zihnimizde yaratmış olduğu tanımlamaları desteklemektedir. Bu durum propolis için de geçerlidir. Dondurma örneklerinin koku değerdeleri içerisinde PS örneklerinin en düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir. Dondurma örneklerinde bitter tat ve kokunun birlikte incelenmesi sonucunda 0.gün ($r=0,989$) ve 7. gün ($r=0,999$) için tüm değerdeler korelasyonludur. Depolama süresince de tüm dondurma örnekleri için duyuşal özelliklerini koruduğu göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.175. Dondurma içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde duyu analizi sonuçları üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		0.Gün			7.Gün		
		Kareler			Kareler		
		SD	Ortalama	p-değeri	SD	Ortalama	p-değeri
		1	1		1	1	
Doku	Gruplar arasında	4	0,052	0,344	4	0,118	0,133
	Gruplar içinde	10	0,041		10	0,052	
	Toplam	14			14		
Renk	Gruplar arasında	4	0,341	0,002	4	0,102	0,075
	Gruplar içinde	10	0,034		10	0,035	
	Toplam	14			14		
Bitter tat	Gruplar arasında	4	1,652	0,000	4	1,522	0,000
	Gruplar içinde	10	0,067		10	0,063	
	Toplam	14			14		
Propolis kokusu	Gruplar arasında	4	1,395	0,000	4	0,828	0,000
	Gruplar içinde	10	0,052		10	0,050	
	Toplam	14			14		

Sıcak uygulanması ile üretilen kek örnekleri içerisinde enkapsüle edilen ve edilmeksizin ilave edilen propolis örneklerinin kek model gıda örnekleri içerisindeki davranışlarının tespitinde duyu analizi sonuçları büyük önem taşımaktadır. Çünkü ısı uygulamasının kapsüllerin üzerine yaratacağı etkinin duyu kriterlere nasıl etki yaratacağı tespit etmek amaçlanmıştır. Kek örneklerinin duyu analizi sonucunda doku sonuçları incelendiğinde tüm örneklerin değerlerinin düzensiz gözenekli ve süngerimsi yapıya yakın olduğu belirlenmiştir. İstatistiksel olarak da tüm kek örnekleri için 0. ve 7.gün de enkapsülasyon yöntemlerinin önemli etkisinin olmadığı belirlenmiştir ($p>0,05$, Çizelge 4.176). Ayrıca, enkapsüle örneklerinin süngerimsi yapısının kontrol örneklerine kıyasla daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bunun temel sebebi PK ve DK örneklerinin içerisinde yer alan protein içeriğinin kek örneklerinin yapısına yaratmış olduğu etkiden kaynaklanmakta ve bu etki de keklerin kabarmasını artırmaktadır (Ek Şekil 6-D). PS da ise palm yağı içeriğinin fazla olması dokudaki pozitif gelişim sağlamaktadır. Kek örneklerinin kabuk rengi ise hem enkapsülasyon yöntemleri hem kontrol örneklerinin farklılıklardan istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmemiştir ($p>0,05$, Çizelge 4.176). Kek örneklerinin kabuk renklerinin her biri kahverengi olarak tespit edilmiştir. Sadece enkapsüle edilmemiş propolis içeren örneklerin kabuk rengi sarıya kaymaktadır. Kek örneklerinde doku ve kabuk rengi değerlerinin aksine enkapsüle edilmiş örneklerin farklılığından kaynaklanan bitter tat algısı

farklılık göstermektedir ($p<0,05$, Çizelge 4.176). Sıcaklık uygulamasıyla birlikte kontrol 2, PK ve DK örneklerinin tat algısı nötr tada yaklaşırken; kontrol 1 örneklerine en yakın örnekler olarak da PS örnekleri dikkat çekmektedir. Bu noktada PS örneklerinin ısı uygulamasıyla birlikte kapsüllerin zarar görerek kapsüllerdeki palm yağının homojen biçimde kek içerisinde dağılmasına sebebiyet vermiş olabilir. Bu noktada da propolis bitter tadının etkisi azalmış olabilir. PK ve DK örneklerinin nötr tada yaklaşmasının nedeni ise proteinin nötr tadından kaynaklıdır. Kek örneklerinin tat algısındaki değişim 7. günde de aynı şekilde görülmektedir. 7. günde göze çarpan sonuç ise PS örneğinin tadının kontrol 1 örneğinden bile daha iyi olmasıdır. Palm yağı pastacılık sektöründe çokça kullanılmasının temel sebebi de budur. Depolama sürecinde değişimin minimum düzeyde değişimin görüldüğü ve tadının korunduğu PS örneklerinde karşımıza çıkmaktadır. Kek örneklerinin kokuları kıyaslandığında kontrol örneklerine en yakın olan örneklerin PS örneklerinin olduğu görülmektedir. Bu durumda kek örneklerinin tatları ile paralellik göstermektedir. Kontrol 1 ve PS örneklerinin kokularının az tatlı okside olmayan ile tatlı karamelize şeker kokusu arasında bir kokuya sahip olduğu belirlenmiştir. PK, DK ve kontrol 2 örneklerinin ise tatlılığı kaybolmuş ve okside olmayan koku ile az tatlı okside olmayan koku arasında tanımlanmıştır. PS örneklerinin içeriğindeki palm yağı istenen tatlı karamelize şeker tadının hapsolmasına sebebiyet vermiş olabilir. Kontrol 1 ve PS örneklerinin depolama sonucunda koku değerlerinin zaman ile azaldığı belirlenmiş olmasına rağmen, bu azalış kontrol 1 değerlerinde daha fazla görülmektedir. Bunun sebebi PS örneklerinde kullanılan palm yağıdır. İstatistiki açıdan da 0. Gün değerlerin de farklı enkapsüle propolislerin etkisinin önemli düzeyde ($p<0,05$) olmasına karşın, 7. Gün değerlerin de ise bu etki önemsiz ($p>0,05$) olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.176).

Çizelge 4.176. Kek içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde duyuusal analiz sonuçları üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

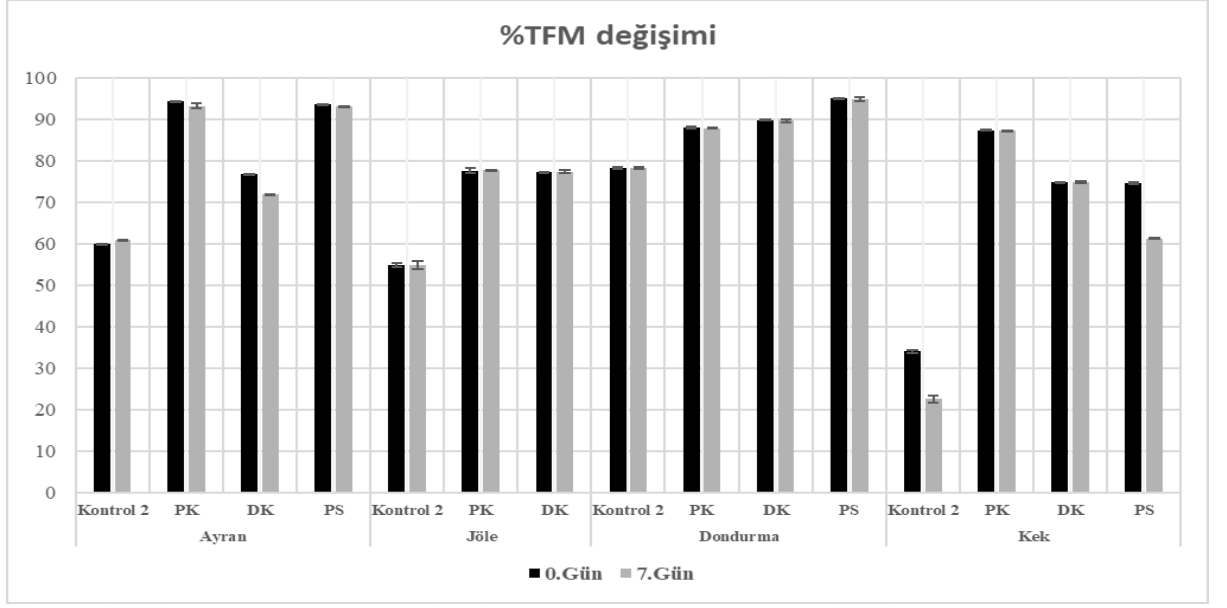
		0.Gün			7.Gün		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	Kareler SD	Ortalama s	p-değeri
Doku	Gruplar arasında	4	0,093	0,343	4	0,060	0,491
	Gruplar içinde	10	0,073		10	0,065	
	Toplam	14			14		
Renk	Gruplar arasında	4	0,061	0,180	4	0,142	0,058
	Gruplar içinde	10	0,032		10	0,040	
	Toplam	14			14		
Bitter tat	Gruplar arasında	4	1,101	0,000	4	0,415	0,005
	Gruplar içinde	10	0,048		10	0,055	
	Toplam	14			14		
Propolis kokusu	Gruplar arasında	4	0,837	0,001	4	0,209	0,109
	Gruplar içinde	10	0,071		10	0,084	
	Toplam	14			14		

Hazırlanan model gıdaların (ayran, jöle, dondurma, kek) toplam fenolik madde (TFM), antioksidan aktivite (DPPH ve ABTS), ağız, mide ve bağırsak ortamlarında açılım analizleri de yapılarak kontrol örnekleri ile karşılaştırılmış ve model gıdaların toplam fenolik madde analiz sonuçları toplam fenolik maddenin ve antioksidan aktivite değerlerinin propolisden kaynaklı olarak % değişimi Çizelge 4.177’de verilmiştir.

Çizelge 4.177. Model gıdaların propolisden kaynaklı olarak toplam fenolik ve antioksidan aktivite değerlerinin % değişimi ile % ağız, mide ve bağırsak ortamında açılım sonuçları

		%TFM değişimi	%Ağız açılım değişimi	%Mide açılım değişimi	%Bağırsak açılım değişimi	%DPPH değişimi	%ABTS değişimi
Ayran	0.gün	Kontrol-2	59,92±0,13 ^a	32,50±1,99 ^c	31,74±0,39 ^d	26,40±0,88 ^a	60,47±0,13 ^a
		PK	94,47±0,10 ^d	10,25±1,84 ^a	9,38±0,06 ^b	37,04±0,46 ^c	91,90±0,10 ^d
		DK	76,84±0,09 ^b	20,62±3,89 ^b	30,60±0,04 ^c	29,07±0,01 ^b	74,45±0,09 ^b
		PS	93,75±0,02 ^c	6,42±0,49 ^a	6,07±0,71 ^a	45,08±0,64 ^d	87,88±0,02 ^c
	7.gün	Kontrol-2	60,93±0,00 ^a	31,85±1,58 ^d	30,99±0,50 ^c	25,09±1,37 ^a	58,75±0,00 ^a
		PK	93,35±0,64 ^c	10,68±0,03 ^b	11,17±0,01 ^b	36,47±0,20 ^c	91,93±0,64 ^d
		DK	71,96±0,01 ^b	22,18±1,45 ^c	32,28±0,88 ^d	28,96±0,62 ^b	74,51±0,01 ^b
		PS	93,15±0,15 ^c	6,74±0,06 ^a	5,93±0,05 ^a	45,52±0,45 ^d	88,11±0,15 ^c
	0.gün	Kontrol-2	54,88±0,42 ^a	25,46±0,02 ^b	40,78±1,07 ^c	19,08±0,12 ^a	53,10±0,13 ^a
		PK	77,64±0,63 ^b	6,72±0,12 ^a	27,04±0,25 ^a	34,85±0,04 ^c	67,15±0,10 ^b
		DK	77,37±0,10 ^b	6,88±0,07 ^a	36,65±0,79 ^b	30,71±0,25 ^b	69,83±0,09 ^c
		PS	77,43±0,42 ^b	6,67±0,02 ^a	36,99±0,01 ^b	30,35±0,02 ^b	69,53±0,01 ^c
Jöle	0.gün	Kontrol-2	54,88±0,96 ^a	26,23±0,12 ^b	40,54±0,04 ^c	19,05±0,06 ^a	53,10±0,00 ^a
		PK	77,85±0,08 ^b	6,65±0,68 ^a	27,49±0,01 ^a	34,39±0,95 ^c	67,11±0,64 ^b
		DK	77,43±0,42 ^b	6,67±0,02 ^a	36,99±0,01 ^b	30,35±0,02 ^b	69,53±0,01 ^c
		PS	77,43±0,42 ^b	6,67±0,02 ^a	36,99±0,01 ^b	30,35±0,02 ^b	69,53±0,01 ^c
	7.gün	Kontrol-2	78,35±0,24 ^a	5,41±0,09 ^b	6,51±0,06 ^b	25,33±0,13 ^a	72,90±0,13 ^a
		PK	88,13±0,26 ^b	5,34±0,27 ^b	7,56±0,02 ^d	40,87±0,47 ^b	83,19±0,10 ^b
		DK	89,84±0,14 ^c	3,97±0,16 ^a	6,70±0,15 ^b	46,20±0,74 ^b	87,92±0,09 ^c
		PS	95,26±0,01 ^d	3,90±0,26 ^a	5,69±0,35 ^a	47,61±9,61 ^b	90,68±0,02 ^d
	0.gün	Kontrol-2	78,25±0,26 ^a	5,54±0,03 ^d	7,89±0,00 ^c	25,40±0,06 ^a	72,20±0,00 ^a
		PK	87,95±0,05 ^b	5,52±0,06 ^c	9,66±0,22 ^d	40,93±0,43 ^b	84,87±0,64 ^b
		DK	89,71±0,36 ^c	4,07±0,00 ^a	6,77±0,15 ^b	46,32±0,02 ^c	87,76±0,01 ^c
		PS	95,02±0,48 ^d	4,16±0,01 ^b	5,75±0,37 ^a	47,59±0,04 ^d	90,80±0,15 ^d
Dondurma	0.gün	Kontrol-2	34,15±0,36 ^a	2,43±0,01 ^a	15,49±0,46 ^d	12,52±0,22 ^a	34,33±0,13 ^a
		PK	87,49±0,06 ^c	3,42±0,03 ^b	9,08±0,15 ^c	31,37±0,44 ^d	82,61±0,10 ^d
		DK	74,84±0,00 ^b	4,46±0,07 ^c	8,20±0,13 ^{ab}	28,53±0,10 ^c	68,60±0,09 ^c
		PS	74,70±0,15 ^b	7,68±0,01 ^d	8,62±0,53 ^a	22,29±1,00 ^b	66,57±0,02 ^b
	7.gün	Kontrol-2	22,60±0,80 ^a	1,98±0,05 ^a	5,90±0,01 ^a	11,28±0,22 ^a	33,00±0,00 ^a
		PK	87,34±0,04 ^d	3,34±0,92 ^b	8,89±0,11 ^c	31,40±0,78 ^c	82,61±0,64 ^d
		DK	74,96±0,24 ^c	4,13±0,08 ^b	7,97±0,05 ^b	28,81±0,15 ^b	68,59±0,01 ^c
		PS	61,32±0,16 ^b	6,39±0,02 ^c	8,83±0,36 ^c	28,83±1,09 ^b	65,79±0,15 ^b
Kek	0.gün	Kontrol-2	22,60±0,80 ^a	1,98±0,05 ^a	5,90±0,01 ^a	11,28±0,22 ^a	33,00±0,00 ^a
		PK	87,34±0,04 ^d	3,34±0,92 ^b	8,89±0,11 ^c	31,40±0,78 ^c	82,61±0,64 ^d
		DK	74,96±0,24 ^c	4,13±0,08 ^b	7,97±0,05 ^b	28,81±0,15 ^b	68,59±0,01 ^c
		PS	61,32±0,16 ^b	6,39±0,02 ^c	8,83±0,36 ^c	28,83±1,09 ^b	65,79±0,15 ^b
	7.gün	Kontrol-2	22,60±0,80 ^a	1,98±0,05 ^a	5,90±0,01 ^a	11,28±0,22 ^a	33,00±0,00 ^a
		PK	87,34±0,04 ^d	3,34±0,92 ^b	8,89±0,11 ^c	31,40±0,78 ^c	82,61±0,64 ^d
		DK	74,96±0,24 ^c	4,13±0,08 ^b	7,97±0,05 ^b	28,81±0,15 ^b	68,59±0,01 ^c
		PS	61,32±0,16 ^b	6,39±0,02 ^c	8,83±0,36 ^c	28,83±1,09 ^b	65,79±0,15 ^b

Propolisden kaynaklanan fenolik madde ve antioksidan değişimlerinin saptanması propolisin model gıdalar içerisindeki davranışlarının bir göstergesi niteliğindedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2) olmak üzere beş farklı biçimde hazırlanan model gıdaların toplam fenolik madde değerlerinin kontrol 1 örnekleri ile karşılaştırılması ve propolisden kaynaklı olarak % değişimi Şekil 4.50’de verilmiştir. Bu yüzde değişimi için; ilk olarak model gıda örneklerinin her biri için toplam fenolik maddeler belirlenmiş ve kontrol-1 örnekleri ile arasındaki fenolik madde değişimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bu belirlenen değişim miktarı optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarına oranlanması ile toplam fenolik madde değişimi hesaplanmıştır (Eş. 3.1).



Şekil 4.50. Model gıdaların propolisden kaynaklı olarak % toplam fenolik madde değişimi

Püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile mikroenkapsüle edilen tozun ayran model gıdasına eklenmesi ile her 3 yöntem içinde örneklerin kontrol 2 örneğine göre toplam fenolik madde miktarındaki % değişimi artmıştır. Bu durumla karşılaşılması enkapsüle edilmeden direkt olarak eklenen örneklerin ayran içerisinde asitli ortamdan kaynaklanan fenolik madde içeriğinde fenollerin zarar görmesinden kaynaklanmış olabilir. Başka bir deyişle enkapsülasyon işlemleri ile fenolik içeriği yüksek olan propolisin asitli ortamdan daha az etkilenmesidir. Püskürtmeli kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile elde edilen propolis tozlarının ayran model gıda örneklerinde en yüksek toplam fenolik madde içeriğindeki değişime sahip olduğu analiz edilmiştir (Şekil 4.50) DK örneklerinde prostesten kaynaklanan gözenekli yapı propolis tozlarının temas etme süresini artırarak asitli ortamda daha fazla sızıntılara sebebiyet vermiş olabilir. PK örneklerinin ise püskürtmeli kurutma yönteminde uygulanan yüksek sıcaklık uygulaması hızlı ısı ve kütle transferine sebebiyet vererek; kapsüllerin dışında direnç oluşturan kabuk oluşumuna sebebiyet vermiştir. Bu oluşan kabuk da asitli ortamda bile sızıntılara engel olarak fenolik maddelerin yaklaşık %95'inin korunmasını sağlamaktadır. PS örnekleri ise yağlı kaplama materyallerinin kullanılması sonucunda sulu ortam olan ayranı çözünmemesini sağlamıştır. Bu neden ile de PS örnekleri de yaklaşık %95 oranında fenolik maddeleri korumuştur. Depolama süresince de DK örnekleri dışında diğer örneklerin % fenolik değişimleri sabit kalmaktadır. DK örneklerinin ise gözenekli yapılarından dolayı depolama sürecinde % değişimi azalmaktadır.

Enkapsüle edilmemiş ve püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile enkapsüle edilmiş propolis tozlarının; model gıda örneklerinden sıcak hazırlanmış ve yüksek şeker içeriği olan jöle içerisindeki davranışı incelenmiştir. Kontrol 1 örnekleri baz alındığında enkapsüle edilmiş veya edilmemiş örneklerin propolisden kaynaklanan fenolik madde içeriklerinin değişimi sonucunda, PS örneklerinin sıcak hazırlama prosesine uygun olmadığı görülmüştür. PS örneklerinin sıcak yüzey ile teması ürünlerin kapsül formunu bozarak jöle örneklerinin yüzeyinde yağ katmanının oluşmasına sebebiyet vermiştir (Şekil 4.50). Kontrol 2 örneklerinin ise yaklaşık olarak %50 fenolik madde içeriğinin sıcak hazırlama prosesinden etkilendiği açıkça görülmektedir. Kontrol 2 örneklerinin direkt olarak sıcak su ile teması fenolik maddelerde ciddi bir azalmaya neden olmuştur. PK ve DK örneklerinin ise yaklaşık %77 oranında jöle örneklerinin içerisine ilave edilen fenolik içeriklerinin korunduğunu göstermektedir. Kontrol 2 örneğine göre yaklaşık 1,5 katlık bu artış enkapsülasyon işleminin gerçekleştirilmesinin gerekliliğini göstermektedir. Jöle örneklerinin her biri depolama süresince stabil kalmıştır. Jöle hazırlama aşamasında uygulanan sıcaklık uygulaması ilk aşamada fenolik maddelerin azalmasına sebebiyet verse de daha sonraki depolama aşamasında değişim göstermemektedir. Jöle gibi direkt olarak sulu ortamda sıcaklık uygulanacak örneklerde ilk aşamada kısa süreli yüksek sıcaklıklara dayanıklı enkapsülasyon işlemlerinin tercih edilmelidir.

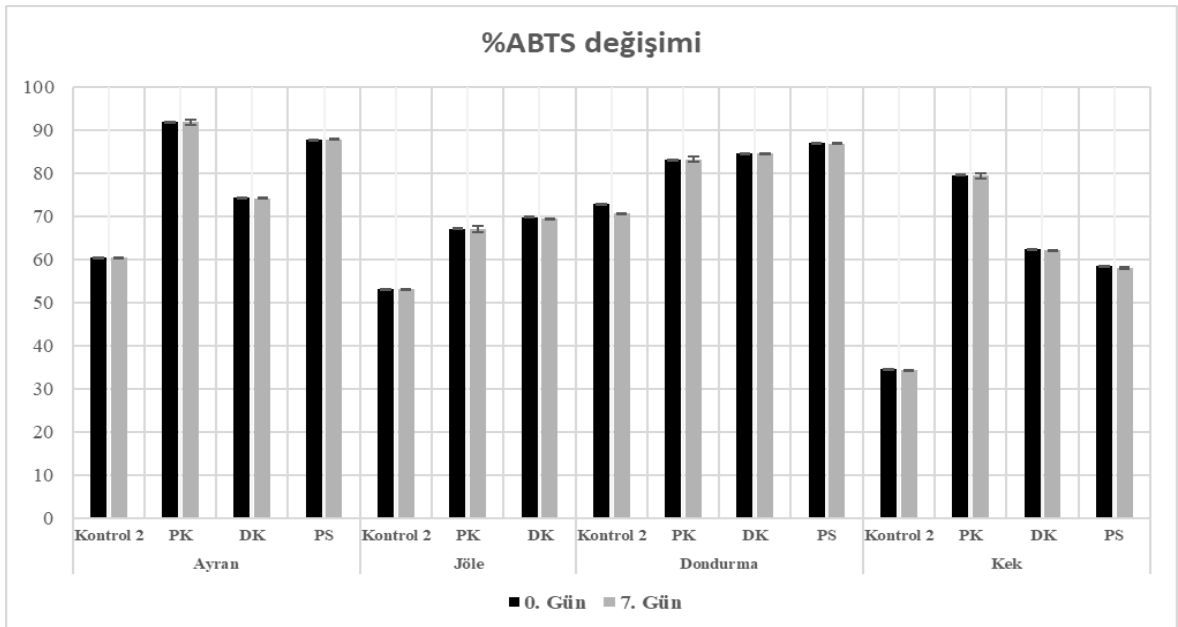
Soğuk hazırlanan dondurma örneklerinde ise tüm örneklerin propolisden kaynaklanan % fenolik madde içeriklerini daha iyi korudukları dikkat çekmektedir. Dondurmanın hazırlama aşamasında hava ile temasının daha mümkün olması ve sulu bir ortamın daha sınırlı düzeyde olması sonucunda kontrol 2 örneklerinin homojen dağılmasında güçlük yaşanmıştır. Bu durum da Kontrol 2 örneklerinin % fenolik madde değişimlerinin enkapsüle örneklere kıyasla daha az olmasının temel sebebidir (Şekil 4.50). PS örneklerinin ise hem dondurmanın başlı başına bir emülsiyon olması hem de yağlı kaplama materyali kullanılan PS tozlarının bu emülsiyon içerisine girerek daha stabil bir ürün elde edilmiştir. PS örneklerine göre DK ve PK örneklerinin daha düşük olmasına rağmen kabul edilebilir düzeyde yaklaşık %90 civarında fenolik içeriklerini korumaktadırlar. PK ve DK arasında ise az bir fark olmasına karşın ise DK daha fazla fenolik içeriğini koruyarak propolisden kaynaklanan % değişim değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. PS ve DK örneklerinin dondurma içerisinde fenolik içeriklerinin daha iyi koruması enkapsülasyon yöntemlerinin soğuk ortamda gerçekleşmesi de gösterilebilir.

Uzun süren sıcaklık uygulamasının yanı sıra hamurun pişirilmesi aşamasının etkisini belirlemek için gerçekleştirilen kek model gıda denemesinde enkapsüle edilmemiş, püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemiyle optimum koşulda mikroenkapsüle edilmiş propolis örneklerinin davranışları belirlenmiştir. Hiçbir enkapsülasyon işlemi uygulanmamış olan kontrol 2 örneklerinin fenolik madde içeriğinin çok az düzeyde korunduğu görülmektedir (Şekil 4.50). Özellikle de depolama sonucunda da kontrol 2 örnekleri daha da fenolik içeriklerinde kayıp yaşayarak yaklaşık %20 civarına kadar düşmüştür. PS örneklerinin ise fenolik içeriklerini %75 oranında korumasına karşın, depolama süreciyle birlikte %60 civarına düşüş görülmektedir. Bu düşüşün nedeni sıcaklık uygulaması ile kapsüllerin katmanlarındaki palm yağlarının zarar görmesi ve zaman geçtikçe bu zarar gören kapsüllerdeki sızıntıların fenolik maddelerin korunmasını tam anlamıyla sağlayamamasından kaynaklanmış olabilir. PK örnekleri ise belirgin bir şekilde fenolik madde içeriklerini yaklaşık %90 oranında depolama süresince de korumuştur (Şekil 4.50). Püskürtmeli kurutma yönteminde de yüksek sıcaklık uygulanan enkapsüllerin yine başka bir yüksek sıcaklık uygulamasına maruz bırakılması kapsüllerin zarar görmemesine sebebiyet vermiştir. Ayrıca, propolisden kaynaklanan tüm toplam fenolik madde % değişimleri istatistiksel olarak uygulanan enkapsülasyon yöntemlerinden etkilenmiştir ($p<0,05$, Çizelge 4.178).

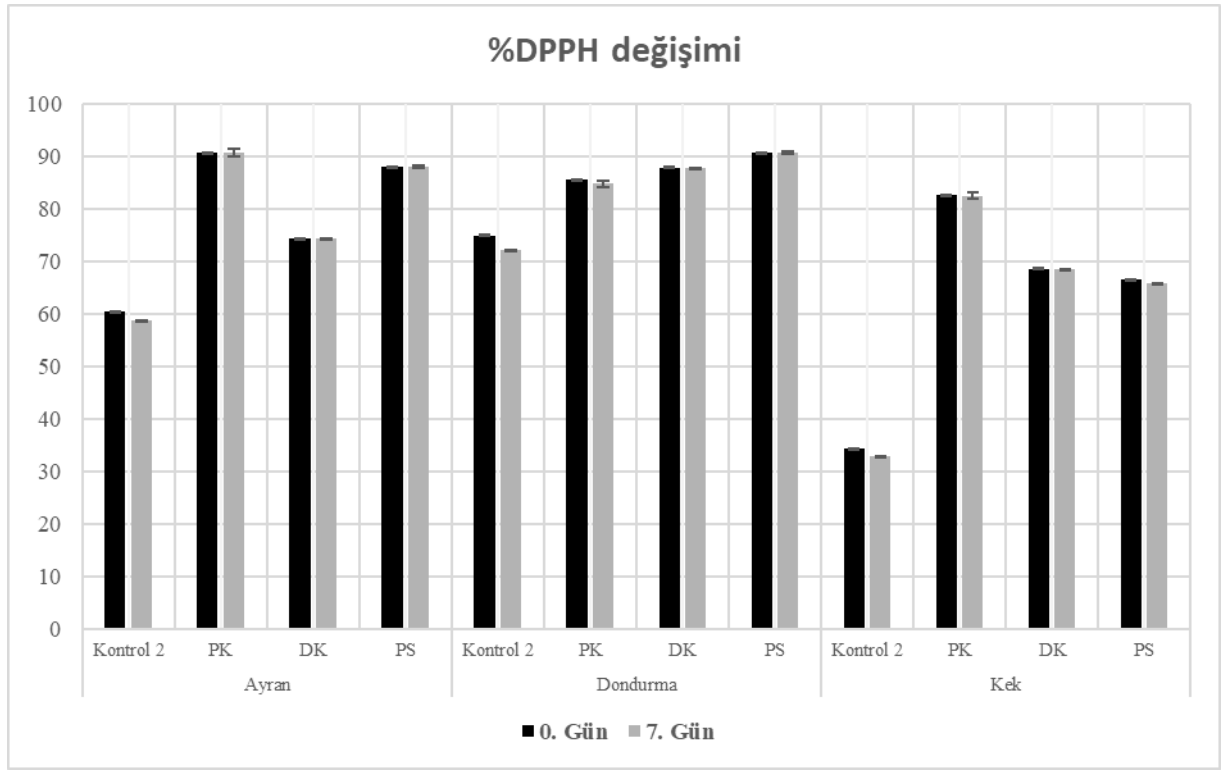
Çizelge 4.178. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % TFM değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		0.Gün			7.Gün		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
		1			1		
Ayran	Gruplar arasında	3	805,231	0,000	3	779,189	0,000
	Gruplar içinde	8	0,009		8		
	Toplam	11			11		
Jöle	Gruplar arasında	2	511,779	0,000	2	518,079	0,000
	Gruplar içinde	6	0,194		6	0,369	
	Toplam	8			8		
Dondurma	Gruplar arasında	3	149,170	0,000	3	146,973	0,000
	Gruplar içinde	8	0,036		8	0,107	
	Toplam	11			11		
Kek	Gruplar arasında	3	1616,935	0,000	3	2361,836	0,000
	Gruplar içinde	8	0,180		8	0,180	
	Toplam	11			11		

3 farklı yöntem ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2) olmak üzere beş farklı biçimde model hazırlanan model gıdaların antioksidan aktivite değerlerinin kontrol örnekleri ile karşılaştırılması ve propolisden kaynaklı olarak % ne kadar etkilendiği Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de verilmiştir. 2 farklı analiz yöntemi ile belirlenen örneklerin antioksidan aktivite değerleri tüm model gıdalar ve tüm Mikroenkapsülasyon yöntemleri içinde toplam fenolik madde içeriği ile aynı profili göstermiştir. Sadece jöle örneklerinden DPPH yöntemi ile gerçekleştirilen analiz sonuçları alınamamıştır. Bu da jölenin içeriğindeki pektin ve gumların jelleştirme özelliklerininalkol içerisinde ürünlerin berraklaşmasını ve homojen dağılımının engellenmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı yöntemler ile elde edilen antioksidan aktivite değerlerinin sonuçlarının kendi içerisinde paralellik göstermektedir (0.gün için, $r=0,986$; 7. Gün için, $r=0,985$). Propolisden kaynaklı toplam fenolik madde içeriğindeki yüzde değişimin antioksidan aktivite değerleri ile Pearson korelasyon katsayıları ise 0.gün için %TFM değişimi ile % DPPH değişimi arasında 0,985, %TFM değişimi ile % ABTS değişimi arasında 0,968; 7.gün için ise %TFM değişimi ile % DPPH değişimi arasında 0,986, %TFM değişimi ile % ABTS değişimi arasında 0,963 olarak belirlenmiştir. Bu durum da model gıda içerisinde fenolik ve antioksidan maddelerin davranışlarının birbirlerine benzerlik gösterdiğinin kanıtıdır.



Şekil 4.51. Model gıdaların propolisden kaynaklı olarak % antioksidan aktivite (ABTS) değerlerinin değişimi



Şekil 4.52. Model gıdaların propolisden kaynaklı olarak % antioksidan aktivite (DPPH) değerlerinin değişimi

Çizelge 4.179. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % DPPH değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		0.Gün			7.Gün		
		Kareler			Kareler		
		SD	Ortalaması	p-değeri	SD	Ortalaması	p-değeri
		1			1		
Ayran	Gruplar arasında	3	580,661	0,000	3	647,978	0,000
	Gruplar içinde	8	0,009		8	0,106	
	Toplam	11			11		
Dondurma	Gruplar arasında	3	142,444	0,000	3	200,479	0,000
	Gruplar içinde	8	0,009		8	0,106	
	Toplam	11			11		
Kek	Gruplar arasında	3	1250,333	0,000	3	1322,227	0,000
	Gruplar içinde	8	0,009		8	0,106	
	Toplam	11			11		

Çizelge 4.180. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % ABTS değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		0.Gün			7.Gün		
		Kareler			Kareler		
		SD	Ortalaması	p-değeri	SD	Ortalaması	p-değeri
		1			1		
Ayran	Gruplar arasında	3	608,973	0,000	3	610,601	0,000
	Gruplar içinde	8	0,009		8	0,106	
	Toplam	11			11		
Jöle	Gruplar arasında	2	242,270	0,000	2	236,003	0,000
	Gruplar içinde	6	0,012		6	0,134	
	Toplam	8			8		
Dondurma	Gruplar arasında	3	116,890	0,000	3	160,020	0,000
	Gruplar içinde	8	0,009		8	0,106	
	Toplam	11			11		
Kek	Gruplar arasında	3	1032,489	0,000	3	1039,855	0,000
	Gruplar içinde	8	0,009		8	0,106	
	Toplam	11			11		

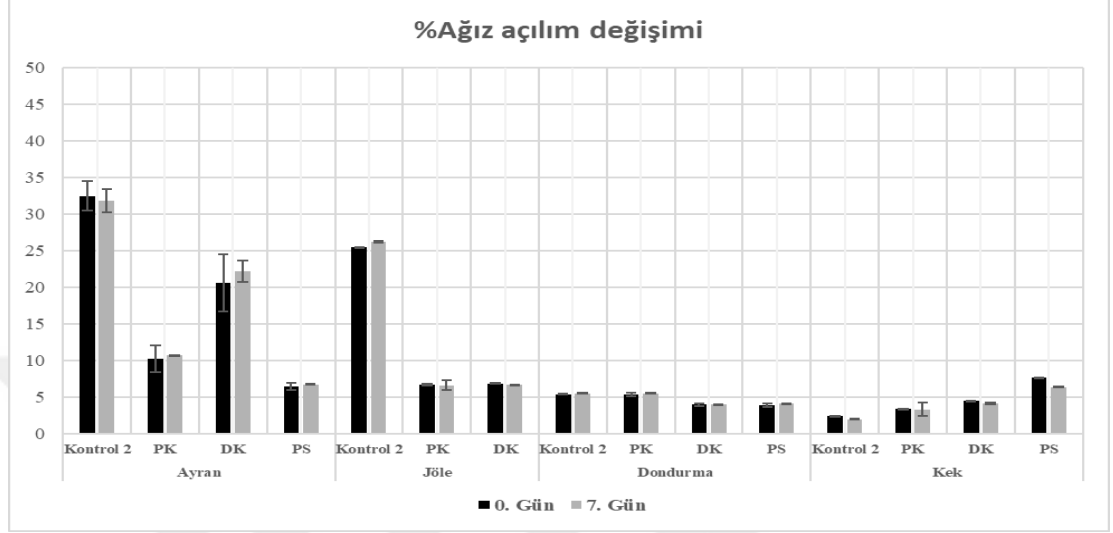
Ağız, mide ve bağırsak ortamlarında toplam fenolik maddelerin açılımlarının kontrol örnekleri ile karşılaştırılması Şekil 4.67’de verilmiştir. Asitli ortam içerisinde ayran içerisinde ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin kontrol 1 örnekleri ile karşılaştırılarak toplam fenolik madde içeriklerinin ağız, mide ve bağırsak ortamındaki açılımı yüzdeleri belirlenmiştir. Ayran içerisine ilave edilen kontrol 2 örneklerinin ağız, mide ortamında açılımı yüzdelerinin en yüksek ve bağırsak ortamında açılım yüzdesinin de en düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.183). Kontrol 2 örneklerinin direkt olarak ayran içerisine ilavesi sonucunda asitli ortamdan etkilenerek, ağız ortamında açılımı fazlalaşmaktadır. Enkapsüle örneklerin ağız ve mide de daha az açılımının sağlanması ve bağırsak ortamında daha fazla sağlanması beklendiği gibi pozitif bir etki yaratmaktadır. DK örneklerinin asitli ortamda gözenekli yapısından dolayı etkilenmesi diğer enkapsüle örneklere göre daha fazladır. Bu yüzden DK örnekleri ağız, mide ve bağırsak ortamındaki davranışı kontrol 2 örneklerinden daha iyi olsa da istenen düzeye ulaşamamaktadır. PK örneklerinin ise ağız ve mide ortamında açılımı sınırlı düzeydeyken bağırsak ortamında açılımı kabul edilebilir düzeydedir. PS örneklerinin sulu ortamda çözünmemesinin ve yağlı bir kaplama gerçekleştirilmesi, bu örneklerin asitli ortamda en iyi sindirime sahip örnekler olarak göze çarpmaktadır.

Sıcak hazırlama ve yüksek şeker içeriğinden dolayı model gıda sistemleri içinde yer alan jöleye ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örnekleri kontrol 1 örnekleri ile karşılaştırılarak % açılım değerleri belirlenmiştir. Jöle örneklerinde yüksek sıcaklıkla direkt olarak maruz kalan kontrol 2 örneklerin etkisiyle azalan fenolik madde içeriği, aynı zamanda ağız ve mide ortamlarında da en yüksek açılımı sağlarken, bağırsak ortamında açılım yüzdesini çok az düzeyde tutabilmiştir. PK ve DK örneklerinin ağız ortamında açım değerleri birbirine çok yakın olmasına karşın, DK örneklerinin mide ortamında açılımı yüksektir. Bu DK örneklerinin hem gözenekliliğinin fazla olmasının hem de temas yüzeyinin artarak mide ortamında asitli ortamın proteinlere etki etmesinin sonucudur. Jölenin sıcaklık uygulamasına en dayanıklı olan ağız ortamında ve mide ortamında en az, bağırsak ortamında en fazla açılım yüzdesine sahip olan örnekler PK örnekleridir.

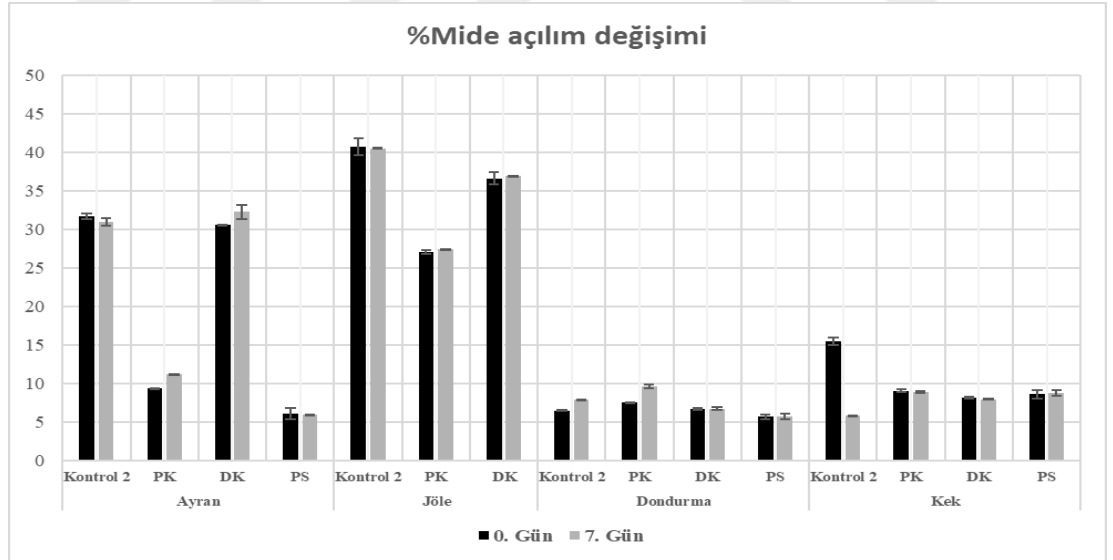
Soğuk hazırlama işleminin gerçekleştiği dondurma örneklerinde ise tüm örnekler için ağız ve mide ortamında açılım değerleri sınırlı düzeyde tutulmuştur. Enkapsülasyon yöntemlerindeki farklılıktan kaynaklanan örnekler içerisinde DK ve PS örneklerinin ise ağız ve mide içerisindeki açılım değerleri daha düşük olarak belirlenmiştir. Bu durum DK ve PS ile üretilen örneklerin soğuk işlem uygulaması ile elde edilmesinden kaynaklanmış olabilir. PK, DK ve PS örneklerinin kontrol 2 örneklerine göre daha yüksek bağırsak açılımları olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.53). Bu sonuç enkapsülasyon işleminin gerekliliğinin göstergesidir. PS örneklerinin yağ içeriğinin yüksek olması ve ağız, mide ortamında açılmamasının sonucunda bağırsak ortamında açılımı en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Depolama sürecinde tüm örnekler birbiri ile paralellik göstermektedir.

Sıcaklık uygulanması ve pişirme işlemi ile gerçekleştirilen kek örneklerinde ise ağız ortamında açılımın en az olduğu kontrol 2 örneğinde olmasına karşın; enkapsüle edilmeksizin ilave edilen örneklerin sıcaklık uygulanması ile toplam fenolik içeriklerinin düşmesinin bir sonucudur. Ağız ortamında açılım değerlerinin PS örnekleri için yüksek değerlerde bulunmuştur. Bunun temel sebebi sıcaklığın etkisi ile kapsüllerin kaplama materyalleri zarar görmesidir. PK ve DK örneklerinin ise ağız ortamında açılım değerleri minimum düzeyde tutulmuştur. Bu da kaplama materyallerinden maltodekstrinin dış katmandaki sıcaklık etkisi ile direnç oluşturmamasından kaynaklı olabilir. Mide ortamında açılım değerleri ise tüm enkapsüle tozlar için aynı seviye düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Bağırsak ortamında % açılım değerlerinin kontrol 2 örneklerinden sonra PS örnekleri ağız ortamındaki açılım sonuçlarının etkisi ile en düşük olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.181). En yüksek bağırsak % açılımı ise PK örneklerinde belirlenmiştir. Ayrıca, tüm ağız, mide,

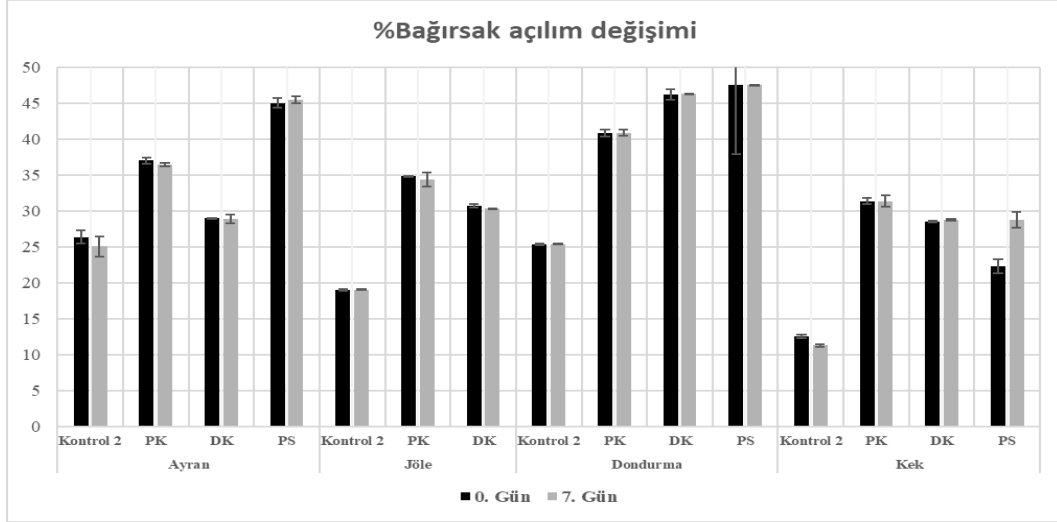
bağırsak ortamında % açılım değerlerinin depolama süresince tüm sonuçlar birbiri ile paralellik göstermektedir. % toplam fenolik madde değişimi ile bağırsak ortamında açılım değerlerinin tümü pozitif korelasyon içindedir ($r=0,876$).



Şekil 4.53. Model gıda örneklerinin ağız ortamında açılımından elde edilen sonuçların propolisden kaynaklı olarak % değişimi



Şekil 4.54. Model gıda örneklerinin mide ortamında açılımından elde edilen sonuçların propolisden kaynaklı olarak % değişimi



Şekil 4.55. Model gıda örneklerinin mide ortamında açılımından elde edilen sonuçların propolisden kaynaklı olarak % değişimi

Çizelge 4.181. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % ağız ortamında açılım değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		0.Gün			7.Gün		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
Ayran	Gruplar arasında	3	409,955	0,000	3	389,424	0,000
	Gruplar içinde	8	5,678		8	1,151	
	Toplam	11			11		
Jöle	Gruplar arasında	2	347,964	0,000	2	383,248	0,000
	Gruplar içinde	6	0,007		6	0,161	
	Toplam	8			8		
Dondurma	Gruplar arasında	3	2,080	0,000	3	1,996	0,000
	Gruplar içinde	8	0,043		8	0,001	
	Toplam	11			11		
Kek	Gruplar arasında	3	15,568	0,000	3	10,280	0,000
	Gruplar içinde	8	0,001		8	0,216	
	Toplam	11			11		

Çizelge 4.182. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % mide ortamında açılım değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

		0.Gün			7.Gün		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
		1	1		1	1	
Ayran	Gruplar arasında	3	555,925	0,000	3	547,543	0,000
	Gruplar içinde	8	0,163		8	0,255	
	Toplam	11			11		
Jöle	Gruplar arasında	2	149,146	0,000	2	136,611	0,000
	Gruplar içinde	6	0,610		6	0,001	
	Toplam	8			8		
Dondurma	Gruplar arasında	3	1,762	0,000	3	8,439	0,000
	Gruplar içinde	8	0,036		8	0,051	
	Toplam	11			11		
Kek	Gruplar arasında	3	35,726	0,000	3	5,838	0,000
	Gruplar içinde	8	0,133		8	0,035	
	Toplam	11			11		

Çizelge 4.183. Model gıdalar içerisine ilave edilen kontrol 2, PK, DK ve PS örneklerinin 0. ve 7. günlerde % bağırsak ortamında açılım değişimi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

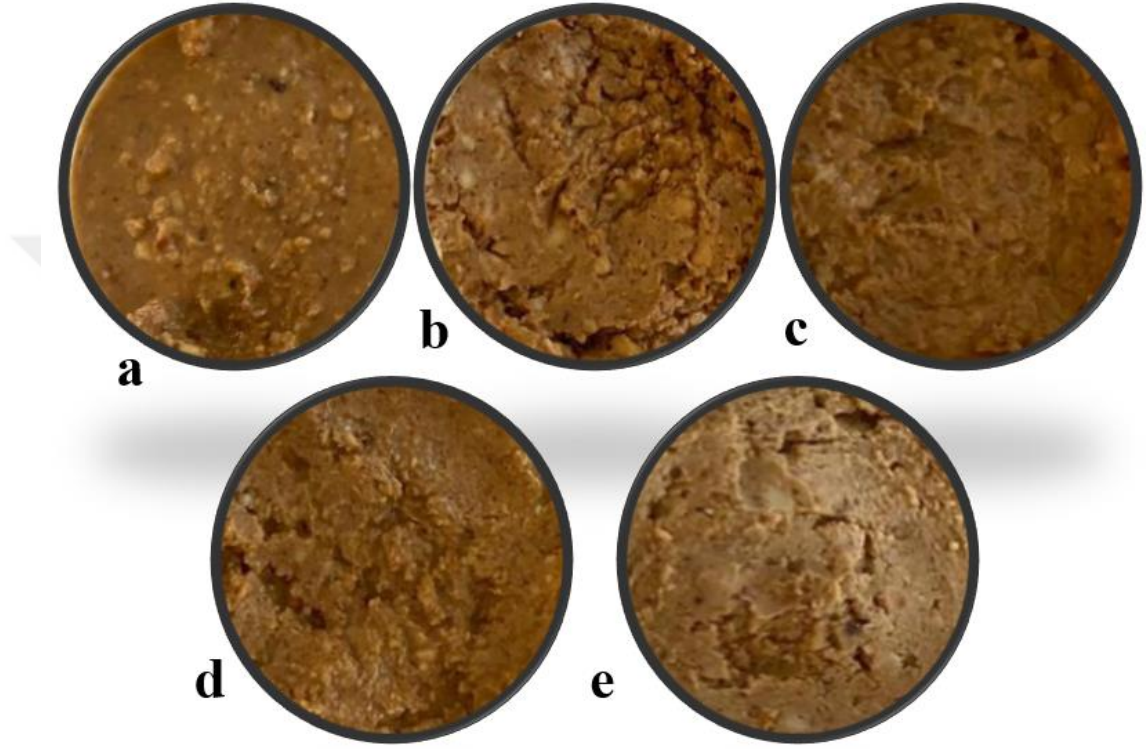
		0.Gün			7.Gün		
		SD	Kareler Ortalaması	p-değeri	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
Ayran	Gruplar arasında	3	213,440	0,000	3	243,674	0,000
	Gruplar içinde	8	0,347		8	0,629	
	Toplam	11			11		
Jöle	Gruplar arasında	2	200,723	0,000	2	189,857	0,000
	Gruplar içinde	6	0,025		6	0,301	
	Toplam	8			8		
Dondurma	Gruplar arasında	3	312,401	0,000	3	311,509	0,000
	Gruplar içinde	8	23,296		8	0,048	
	Toplam	11			11		
Kek	Gruplar arasında	3	209,151	0,000	3	258,457	0,000
	Gruplar içinde	8	0,313		8	0,465	
	Toplam	11			11		

Sonuç olarak, ayran gibi asitli ortamda PS örneklerinin propolisin tat ve kokusunun maskelenmesinde ve fenolik içeriğinin korunmasında daha etkili bir yöntem gibi gözükmesine rağmen, sulu ortamda çözünememesi ve homojen bir dağılım göstermemesinin yanı sıra topaklaşma ve sıvı ortamda askı da kalma özelliklerinden dolayı tercih edilmeyebilir. Bu durumda hem asitli ortamdan sınırlı düzeyde etkilenen hem bağırsak ortamında açılımı yüksek olan PK örneği tercih edilebilir. Sıcakta sulu ortamda hazırlamaya uygun olan jöle gibi örneklerde ise PS örneklerinin uygun olmadığı net bir şekilde gösterilmiştir. Ayrıca, DK ve PK örnekleri hem duyuşal hem de kimyasal analiz sonuçlarında tercih edilebilir olduğunu göstermektedir. Dondurma örneklerinde ise soğuk uygulanması ile üretilen DK ve PS örneklerinin daha uygun olduğu görölmektedir. Özellikle PS örneklerinin kuru maddeyi diğer örneklere göre daha fazla artırmasının etkisi ile birlikte daha stabil bir dondurma emülsiyonu oluşmasına imkan tanımıştır. Kek gibi sıcaklık uygulamasına maruz kalan ürünlerde kapsüllerin yapısının bozulmaması adına PK örnekleri birincil tercih sebebidir.

4.8.Fıstık Ezmesinde Peroksit Oluşum Kinetiği

Fıstık ezmesi gibi yağ içeriği yüksek organik ürünlerinin depolanması sırasında lipit oksidasyonu önemli düzeyde görölmektedir. Çoklu doymamış yağ asitlerince zengin olan fıstık ezmesi örnekleri oksidatif bozulmalara maruz kalmaktadır (Çoban ve Patır, 2010). Oksidatif bozulma; tarımsal ürünlerin yapısındaki yağların kalite ve beslenme değerini olumsuz yönde etkilemektedir (Quiles vd., 2002). Oksidatif bozulma, ürünlerin raf ömrünü sınırlandıran ve kalite kaybına neden olan önemli faktörlerden biridir (Tan vd., 2002). Yağ içeriği yüksek örneklerin doymamış bileşenlerin oranı, ortamda bulunan oksijen miktarı, sıcaklık, ısıya maruz kalma süresi, ışık dalga boyu, yüksek metallerin kontaminasyonu, enzim aktivitesi, doğal antioksidanların varlığı, protein ve serbest aminoasit içeriği ve ambalaj yapısı gibi etmenler yağların oksidasyon reaksiyonlarını etkileyen önemli faktörlerdir (Kayahan, 2003). Oksidasyonun ilk başlangıç aşamasında bir radikal oluşumu görölmektedir. Bu oluşan serbest radikaller oksijen ile tepkimeye girerek peroksit ve hidroksiperoksitleri oluştururlar. Peroksitler ileriki aşamada acılaşımaya, kötü kokuya ve toksik madde oluşumuna neden olan aldehit, keton, alkol ve karboksilik asitlere dönüşürler (Wu ve Brewer, 1994).

Peroksit değeri depolama sürecinde yağın oksidasyon derecesini belirlemeyi sağlayan bir göstergedir (Sun-Waterhouse vd., 2011). Peroksit değeri, yağdaki birincil oksidasyonun ilerlemesi ile artış gösterir. Oksidasyonun ilerlemesi ile birincil oksidasyon ürünleri (hidroperoksit) parçalanarak ikincil oksidasyon ürünleri (aldehit ve ketonlar) oluşmaya başlamaktadır (Crosa vd., 2014). Bu nedenle yağ içeriği yüksek ürünlerin kalitesi hakkında bilgi vermektedir.



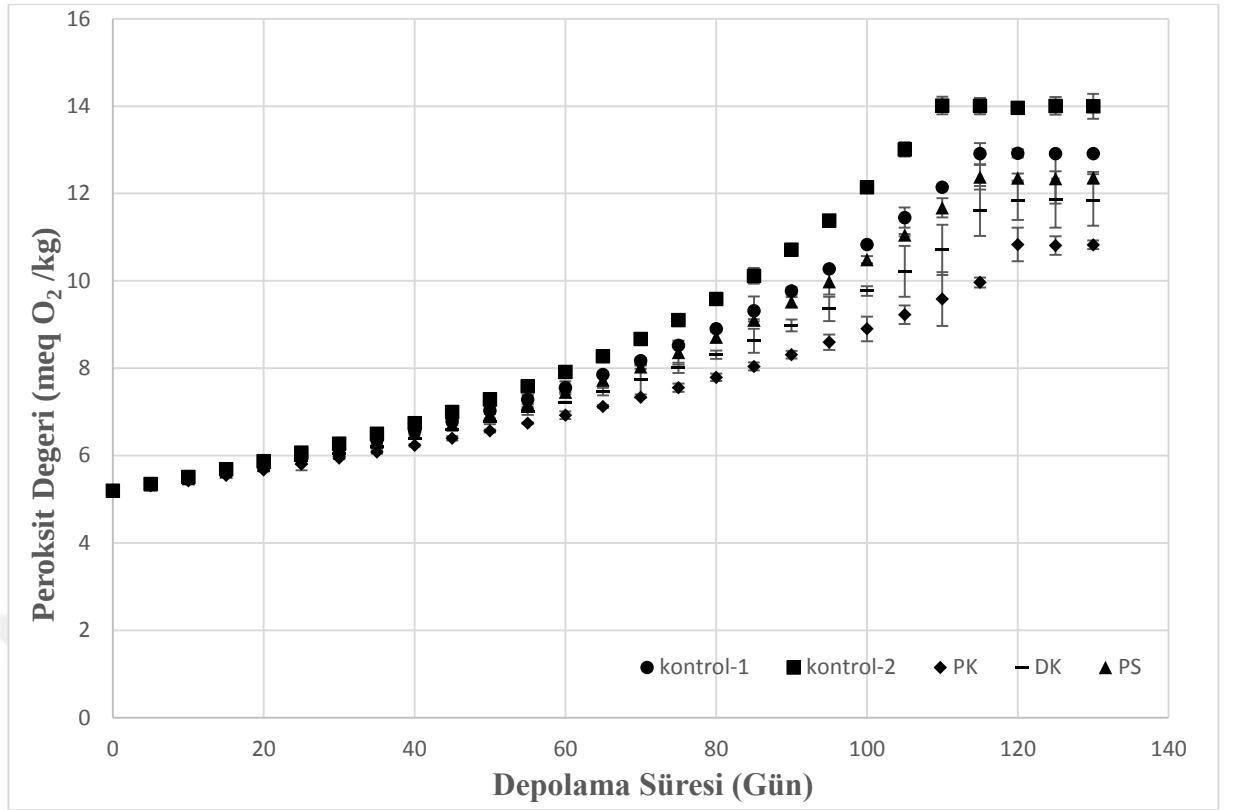
Şekil 4.56. Fıstık ezmesi örnekleri (a. propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2), b. enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1), c. püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), d. dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), e. püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS))

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 2) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 1) olmak üzere beş farklı fıstık ezmesi örneklerinin fotoğrafları Şekil 4.56 'da verilmektedir. Fıstık ezmesine eklenen propolis miktarı günlük alınması gereken maksimum limit üzerinden hesaplanmıştır. 50 kilogram ağırlığa sahip bir insan için günlük propolis alımı 70 mg'dır (Wagh, 2013).

Kontrol 1 örneği incelendiğinde diğer örneklere göre daha topaklanmış ve homojen olmayan görüntüsü dikkat çekmektedir. Bu durumun sebebi propolisin proteolitik enzimleri uyarması olarak açıklanmaktadır (Cardile vd., 2003; McInnes vd., 1996; Hassan vd., 1998). PK ve DK örneklerinin görünüşü ise kontrol-1 örneklerine benzerlik göstermektedir. PS örneklerinin içeriğindeki kuru madde miktarındaki fazla artıştan kaynaklı olarak vizkozitesinde ve kıvamında gözle görülür bir artış söz konusudur. Ayrıca, palm yağı içeriğinin yüksek olmasından kaynaklı olarak PS örnekleri de fıstık ezmesi örneklerinde renginin açılmasına sebep olmuştur.

Depolama sırasındaki yağ içeriği yüksek ürünlerde peroksit değeri lerinin tespit edilmesi, ürünün kalitesinin ne düzeyde bozulduğunu belirlemeye yardımcı olmaktadır. Depolama sırasında farklı reaksiyon hızlarında peroksit miktarı artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı; peroksit oluşum kinetiğinin incelenmesi büyük önem arz etmektedir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 2) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 1) olmak üzere beş farklı fıstık ezmesi örnekleri depolama sürecinde belirli süre aralıklarında alınan örneklerin peroksit değeri leri belirlenmiştir. Belirtilen örneklerin peroksit değeri lerinin değışimleri Şekil 4.57’de gösterilmiştir.



Şekil 4.57. Farklı fıstık ezmesi içeriklerinin peroksit değeri üzerine etkisi (propolis ilave edilmeksizin (kontrol 1), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 2), püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), d. dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş)

Farklı enkapsüle ürünlerin fıstık ezmesi içerisine eklenmesi ile depolama süresince örneklerin peroksit değerleri üzerine etkin bir değişkendir. Depolama süresinin artmasıyla son ürünün peroksit değerlerinde artış görülmektedir (Şekil 4.57). Sıcaklığın azalması ile kuruma süresi artmasına rağmen; son ürünün yüksek sıcaklığa maruz kalması sonucunda peroksit değerinde artış görülmektedir. Kontrol-1 propolis ilave edilmemiş fıstık ezmesi örnekleri depolama süresince diğer örnekler karşılaştırıldığında genel olarak benzer davranışlar göstermektedir. Tüm örnekler genel olarak üstel bir davranış göstermektedir. Peroksit değerlerinin daha hızlı artmasının görüldüğü kontrol-2 (enkapsüle edilmemiş propolis ilave edilen) örnekleridir. Bunun temel sebebi proteolitik enzimlerin protein içeriği yüksek olan fıstık ezmesine etkisi ile birlikte topaklaşmasından kaynaklı olabilir. Bu topaklaşma ise fıstık ezmesinin havadaki oksijen ile temasını artırarak uzun depolama süresince daha hızlı bir peroksit oluşumunu tetiklemiştir. Enkapsüle edilmiş örneklerin içerisinde ise PS örneklerinin kontrol-1 örneklerine daha yakın bir değişim göstermektedir. Bu durumda PS örneklerinin kuru madde içeriğini artırmasına rağmen palm yağı ile

kaplanmış örneklerin sızıntısı ve etkisi daha az düzeyde kalmış olabilir. Ayrıca, palm yağının da okside olma düzeyinden kaynaklı olarak da olabilir. PK ve DK örneklerinin ise peroksit değerlerini daha sınırlı düzeyde kaldığı belirlenmiştir. PK değerlerinde ise kapsüllerin zaman içerisinde sızıntılarının oksijen ile örneklerin teması engellenerek peroksit değerleri daha stabil tutulmuştur (Şekil 4.57).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 2) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 1) olmak üzere beş farklı fıstık ezmesi örnekleri depolama süresinin sonuna kadar olan zaman dilimlerinde belirli periyotlarla örneklerin peroksit değerleri belirlenmiştir. Farklı fıstık ezmesi örneklerinin peroksit konsantrasyonunun depolama süresince kinetiği matematiksel olarak belirlenmiştir. Peroksit oluşum kinetiğinin matematiksel modellenmesi çalışması farklı koşullar karşısındaki peroksit oluşum hızı değişimlerini ve peroksit oluşum davranışını belirlemek için önemlidir. Fıstık ezmesi örneklerinin peroksit oluşum kinetiğini açıklayan en uygun modeli belirlemek için; sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik model sonuçları arasındaki uyum istatistiksel olarak incelenmiştir.

Peroksit oluşum kinetiğini açıklama da en uygun olan kinetik modelin belirlenmesi için R^2 , RMSE ve χ^2 model uygunluğu göstergelerinden yararlanılmıştır. Peroksit oluşum kinetiğine en uygun modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması beklenirken; χ^2 ve RMSE değerlerinin 0'a yaklaşması beklenmektedir. Tüm fıstık ezmesi örneklerinin depolama süresine ait sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerin katsayıları ve istatistiksel uyum göstergeleri Çizelge 4.185'de belirtilmiştir. Depolama denemeleri sonucunda elde edilen peroksit değeri verilerine göre en yüksek R^2 , en düşük RMSE ve χ^2 değerlerini veren modelin ikinci derece kinetik model olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.184. Farklı fıstık ezmesi örneklerinin depolama süresince peroksit oluşum kinetiği ile 0., 1. ve 2. derece kinetik model uyum göstergeleri ve model katsayıları

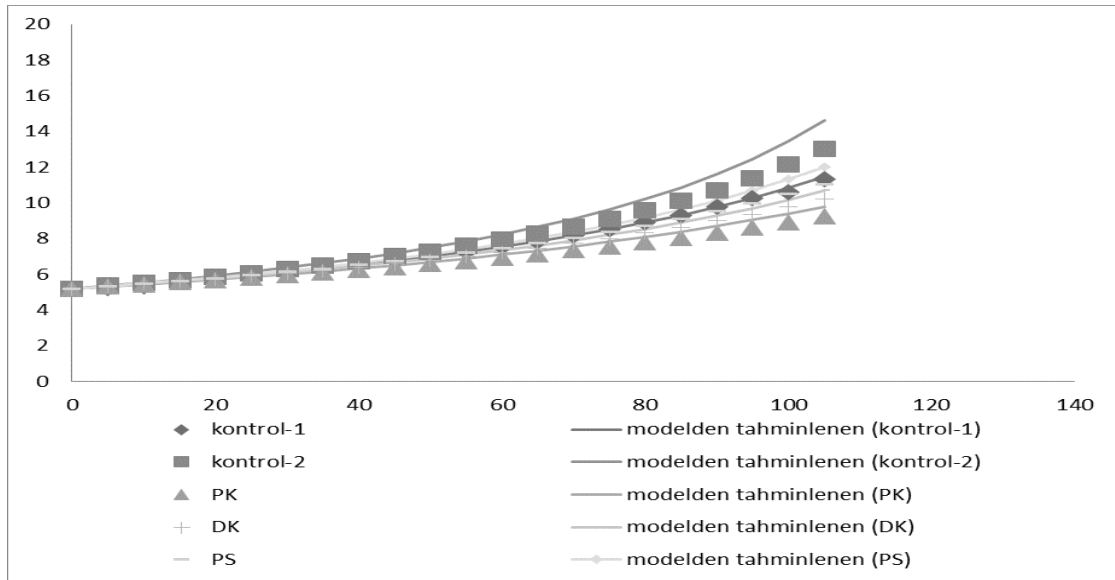
		Kontrol-1	Kontrol-2	PK	DK	PS
0. derece	k (meq O ₂ /kg*gün)	0,0716	0,0648	0,0379	0,0461	0,0515
	R ²	0,7620	0,8121	0,9250	0,9187	0,9236
	χ^2	7,3978	2,6773	0,7387	1,2193	1,4186
	RMSE	3,2879	1,1899	0,3283	0,5419	0,6305
1. derece	k (meq O ₂ /kg*gün)	0,0071	0,0085	0,0054	0,0063	0,0068
	R ²	0,9687	0,9844	0,9786	0,9781	0,9802
	χ^2	0,7096	1,5967	0,2627	0,3749	0,4989
	RMSE	0,3154	0,7096	0,1167	0,1666	0,2215
2. derece	k (meq O ₂ /kg*gün)	0,0010	0,0012	0,0009	0,0009	0,0010
	R ²	0,9983	0,9934	0,9946	0,9901	0,9965
	χ^2	0,5054	1,0101	0,2286	0,2144	0,4389
	RMSE	0,2246	0,4489	0,1016	0,0953	0,1950

Peroksit oluşum kinetiğinin ikinci derece kinetik modele uygun olması; reaksiyon hızının reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna bağlı olduğu anlamına gelmektedir (Göksungur, 2011). Literatürde yapılan çalışmalarda yağ içeriği yüksek ürünlerde gerçekleştirilen çalışmalarda kinetik modeller 0. Derece (Kaya vd., 2017, Dak vd., 2014, Derossi vd., 2016) veya 1. Derece olarak belirlenmiştir (Bunkar et al. 2014, Celli et al. 2016, Putnik vd., 2017, Taş ve Ötleş 2020). 0. ve 1. Derece çıkan bu çalışmalarda ürünlerin enkapsüle edilmeksizin zaman içerisindeki değişimi incelenerek kinetik modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fakat, fıstık ezmesi içerisine enkapsüle edilmiş antioksidan içeriği yüksek olan propolisin ilavesi ile zamanla kapsüllerin açılması veya sızıntılarının miktarının değişimi söz konusu olmaktadır. Bu durumun etkisinden kaynaklı olarak bu çalışmada peroksit oluşum kinetiğinin 2. Dereceden modele uygunluğu tespit edilmiş olabilir. 2. derece kinetik model için reaksiyon hız sabiti (k) değerleri 0,0009 ile 0,0012 arasında değişim göstermektedir (Çizelge 4.184).

Çizelge 4.184'e göre, depolama süresinin artması ile fıstık ezmesi içeriğindeki yağın yapısındaki serbest radikal oluşumu artmakta ve bu radikallerin oksijenle tepkimesi sonucu da peroksit oluşumu artmaktadır. Depolama süresi sonunda peroksit değerleri en yüksek seviyede belirlenmiştir. Kontrol-1 örneğinin reaksiyon hız sabiti değeri diğer örneklere göre daha yüksek bulunmuştur yani peroksit oluşumu hızlı gerçekleşmiştir. Bu durumun temel

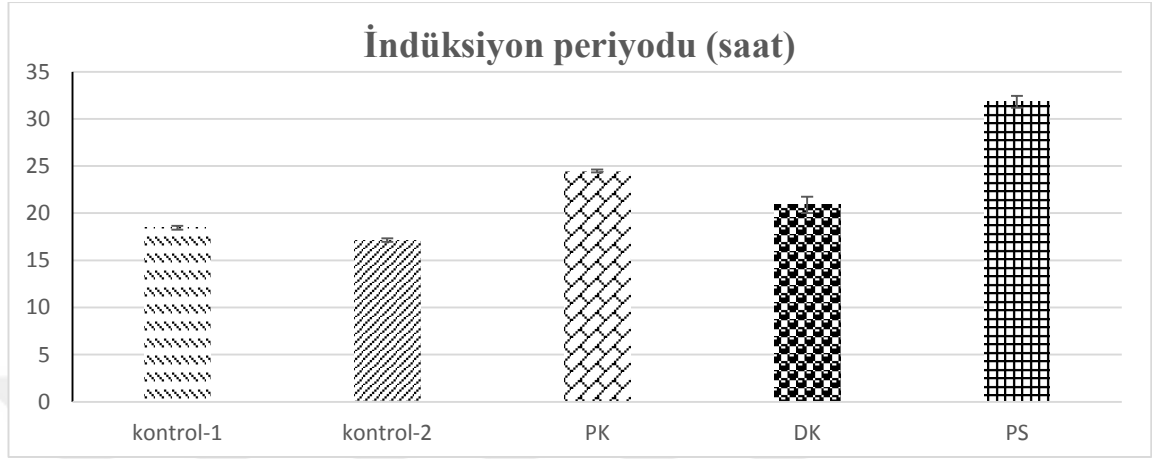
sebebi, kontrol-1 örneğinin diğer örnekler göre daha topaklanmış ve homojen olmamasından kaynaklıdır. En hızlı peroksit oluşum hızına sahip olan örneklerin ise kontrol-2 örnekleri olduğu belirlenmiştir. Zaten bu sonuç kontrol-2 örneklerinin propolis içermeyen örnekler olmasından kaynaklıdır. PS örnekleri ise enkapsüle örnekler arasında en hızlı reaksiyon gösteren olmasına karşın, bu örneklerin içeriğinde yer alan palm yağının da zaman ile peroksit oluşumunu sağlaması olabilir. DK ve PK örneklerinde ise en yavaş peroksit oluşumu gözlenmiştir. DK ve PK örneklerinde kapsüllerde kontrollü salınım ve sızıntılardan kaynaklı olarak peroksit oluşumu engellenebilmiştir. DK örneklerinde PK örneklerine kıyasla, bu oluşum çok az fark ile daha hızlıdır. Bu durum da DK örneklerinin daha porozlu yapısından kaynaklı olarak oksijen ile temas yüzeyinin artmasından dolayı olabilir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2) olmak üzere beş farklı fıstık ezmesi örnekleri depolama sürecinde peroksit değerlerinin (meq O₂/kg yağ) zamanla değişiminde farklılıklar görülmektedir. Bu farklı fıstık ezmesi örneklerinin depolama sırasındaki peroksit değeri değişimi ile 2. derece kinetik modelden tahminlenen değerlerin uyumluluğunu gösteren grafik Şekil 4.58’de gösterilmiştir.



Şekil 4.58. Farklı fıstık ezmesi içeriklerinin (propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1), püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), d. dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK), püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş) peroksit değerlerinin deneysel ve 2. derece kinetik modelden tahminlenen değerlerinin depolama süresince değişimi

Şekil 4.58'de görüldüğü gibi fıstık ezmesi örneklerinin depolama süresince peroksit değerinin değişimi 2. derece kinetik model ile uyumluluk göstermektedir. Tüm örneklerin peroksit oluşum katsayıları ile depolama süresinin son ürünleri de birbiri ile paralellik göstermektedir.



Şekil 4.59. Farklı fıstık ezmesi örneklerinin indüksiyon periyodu (sa) değerleri

"Lipit oksidasyonu" terimi, lipidlerin oksijen ile aktif etkileşimlerinden kaynaklanan karmaşık bir dizi kimyasal reaksiyonu ifade eder (McClements ve Decker, 2000). Lipitlerin oksidasyon reaksiyonlarına duyarlılığı, kalite bozulması nedeniyle gıda işleme sırasında kritik bir öneme sahiptir (Frankel, 1998). Lipitlerin oksidasyonu, gıdaların moleküler yapısında değişikliklere neden olur (Akoh, 1998) ve dolayısıyla lipit oksidasyonu, gıda ürünlerinin görünümü, tadını, kalitesini, raf ömrünü, dokusunu ve beslenme profilini doğrudan etkiler (McClements ve Decker, 2000). Bu çalışmada, birincil oksidasyon ürünleri olarak bilinen hidroperoksitlerin oluşumunun bir göstergesi olarak peroksit değeri ölçülmüştür (Osborn ve Akoh, 2004). Bu çalışmada ölçülen peroksit değerlerinin zamana karşı değişimide ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Fakat zaman içerisinde oksitlenmiş yağda bulunan peroksitler, daha sonra farklı karbonil ve diğer bileşiklere parçalanarak geçici ara maddelerdir (Osborn ve Akoh, 2004). Bu nedenle, ikincil oksidasyon ürünleri genellikle koku-aktif iken, birincil oksidasyon ürünleri tatsız ve renksiz olduğundan, lipit içeren gıdalardaki oksidasyonu belirlemek için ikincil oksidasyon ürünlerinin ölçülmesi de çok önemlidir (Osborn ve Akoh, 2004).

Arttırılmış sıcaklık ve hava ile temas ettirilerek ürünün hızlandırılmış oksidasyon testine ransimat metodu denir. Yağ içeriği yüksek gıda ürünleri çok uzun süreler yerine kısa zaman içerisinde otooksidasyona uğrattılır. Örneklerin üzerinden hava geçirilmektedir. Yağ asitleri havanın geçirilmesi ile oksitlenmektedir. Deiyonize suyun iletkenliğinin zamana karşı değişim grafiğindeki ikincil reaksiyon ürünleri oluşmasına kadar geçen süreye

oksidasyon kararlılığı olarak tanımlanan “indüksiyon zamanı” denir (Baydır, 2019). Bu bilgiler ışığında, tüm farklı fıstık ezmesi örneklerinin indüksiyon periyodu değerleri 17,14 ile 31,81 saat arası değişim göstermektedir. Kontrol 1 (enkapsüle edilmemiş veya edilmiş hiçbir ilave içeriğe sahip olmayan örnek) örneklerinin indüksiyon değerlerinin en düşük değerlerin içerisinde yer almaktadır. Fakat en düşük indüksiyon periyodu değerine sahip olan enkapsüle edilmemiş olan propolis örneğidir (kontrol-2). Bu durum proteolitik enzimlerin fıstık ezmesi örneklerinin varlığından kaynaklı olarak üründe gerçekleşen topaklanma ve hava ile temas yüzeyindeki artıştan kaynaklı olarak en düşük indüksiyon değerine sahip örnek olarak belirlenmiştir (Şekil 4.59). PS (pükürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş) örneklerinin ise en yüksek indüksiyon periyodu değerlerine sahip olması, PS örneklerinin içeriklerindeki yüksek yağ oranından kaynaklanmıştır. PK örnekleri ise DK örneklerine göre daha yüksek indüksiyon periyodu değerlerine sahiptirler. Bu durum DK örneklerinin porozlu yapısından kaynaklı olarak daha hızlı bir oksidasyon tepkimesine sebep olmuş olabilir. Tüm sonuçlar indüksiyon değerleri açısından incelendiğinde, enkapsüle örneklerin her birinin kontrol örneklerine göre daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, etkin bir enkapsülasyon işleminin gerçekleştirildiğinin göstergesidir. Ayrıca, enkapsülasyon işleminin gerekliliğinin de göstergesi olarak tanımlanabilir.

4.9.Enkapsüle Propolis Tozlarının Probiyotik Mikroorganizmalar Üzerine Etkisinin İncelenmesi

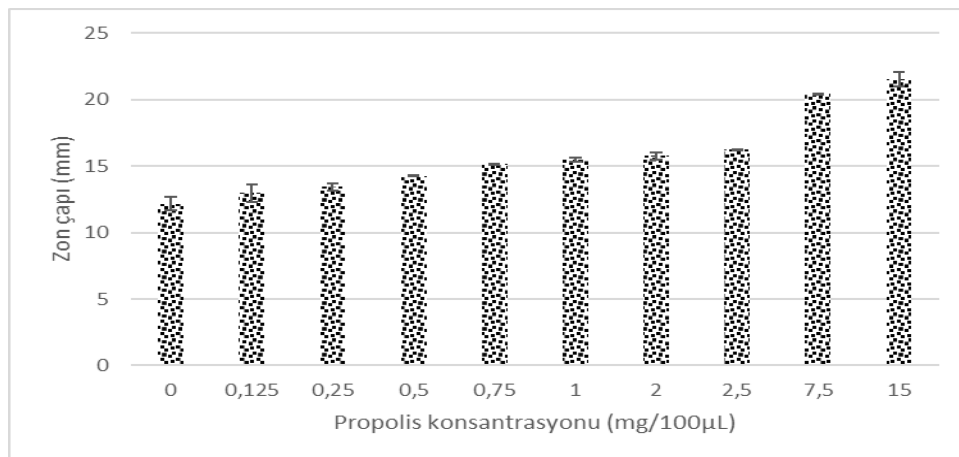
Enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolisin probiyotikler üstüne etkisi incelenmek için *Lactobacillus acidophilus* DSM20079’dan yararlanılmıştır. Enkapsüle propolisin, bu probiyotik mikroorganizmanın üzerine etkisi belirlenmiştir. Böylece önemli antioksidan kaynağı biyolojik materyal olan propolisin probiyotikler karşısındaki antibakteriyel inhibisyon özelliğinin enkapsülasyon işlemi ile değişimi incelenmiştir.

Yapılan çalışmada farklı propolis konsantrasyonlarının *L. acidophilus* üzerine etkileri agar kuyucuk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. *L. acidophilus* karşı elde edilen inhibisyon zonlarına ait bulgular Çizelge 4.185 ve Şekil 4.60 gösterilmiştir.

Çizelge 4.185. Katı besiyerinde farklı propolis konsantrasyonlarının zon çaplarına etkisinin belirlenmesi

Propolis konsantrasyonu (mg/100µL)	Zon Çapı (mm)
0	12.17±0.51
0.125	12.95±0.65
0.25	13.43±0.25
0.5	14.24±0.05
0.75	15.13±0.01
1	15.48±0.18
2	15.75±0.25
2.5	16.25±0.03
7.5	20.44±0.01
15	21.54±0.55

0-15 mg/100µL aralığında değişen propolis konsantrasyonunu *L. acidophilus* üzerine antibakteriyel etki göstermiştir. Bu konsantrasyon aralığında değişimin incelenmesinin temel sebebi günlük propolis alım limiti göz önüne alınarak belirlenmiştir. 15 mg/100µL konsantrasyon en yüksek antimikrobiyal aktiviteyi göstermiş, en geniş inhibisyon zonlarını oluşturmuştur. Artan propolis konsantrasyonuna bağlı olarak inhibisyon zon çapları da artış göstermiştir.



Şekil 4.60. Katı besiyerinde farklı propolis konsantrasyonlarının zon çaplarına etkisinin belirlenmesi

L. acidophilus üzerine inhibisyon özelliklerin incelenmesinde, su içeren örnekler (şahit), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1), püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK) ve püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS) olmak üzere beş farklı biçimde kullanılmıştır. *L. Acidophilus*'a karşı elde edilen inhibisyon zonlarına ait bulgular Çizelge 4.186 ve Şekil 4.61'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.186. Katı besiyerinde şahit, kontrol 1, PK, DK ve PS örneklerde zon çaplarının belirlenmesi

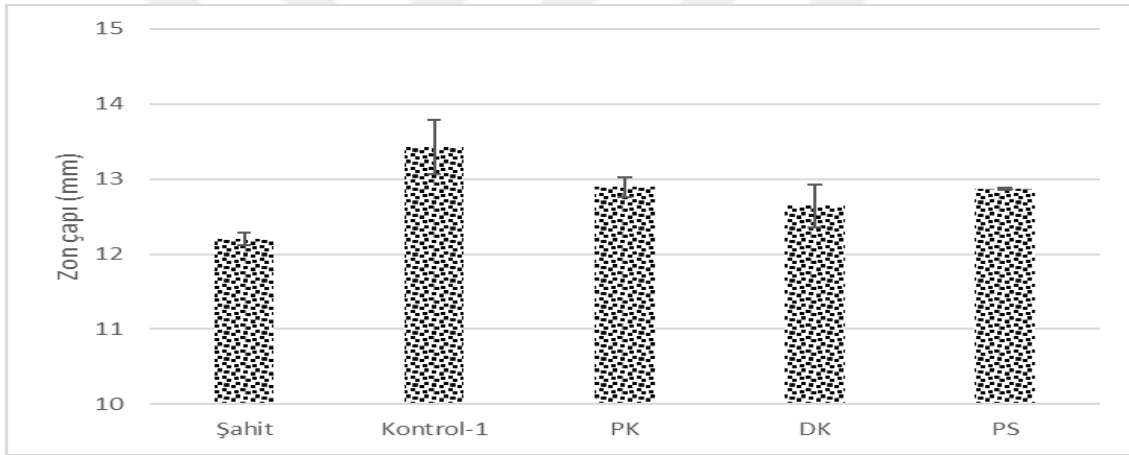
Örnekler	Zon çapı (mm)
Şahit	12,20 ^a ±0,08
Kontrol-1	13,43 ^c ±0,36
PK	12,90 ^b ±0,14
DK	12,65 ^b ±0,29
PS	12,87 ^b ±0,01

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$)

Şahit (su içeren) örneğe ait inhibisyon zon çapı değeri 12,20±0,08 mm olarak belirlenmiştir. En yüksek inhibisyon zon çapı enkapsüle edilmemiş propolis içeren Kontrol-1 örneğinde 13,43±0,36 mm olarak belirlenmiştir. Örnekler arasındaki farklılık zon çapları arasındaki farklılığa sebebiyet verdiği istatistiksel açıdan da belirlenmiştir ($p<0,05$). Bu durumun görülmesi, enkapsüle edilmeksizin direkt olarak ilave edilen propolisin probiyotikler üzerine olumsuz etkisinin olduğu belirlemiştir. Ayrıca bu sonuç enkapsüle edilmeksizin direk olarak propolisin probiyotikler ile kullanımının uygun olmadığı belirlenmiştir. Uygun olmayan bu durumda ise enkapsülasyon işleminin gerekliliğininde göz önüne sermektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK) ve püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS) örneklerinin inhibisyon zon çapları kontrol örneğinden düşük çıkmıştır. Bu durum da enkapsülasyon yöntemleri kullanılarak elde edilen propolis tozlarının *L. acidophilus* probiyotik mikroorganizması üzerindeki inhibisyon etkisinin enkapsüle edilmemiş olan propolise göre daha düşük olduğunu göstermektedir. PS ve PK örneklerinin inhibisyon zon çapları birbirlerine paralellik göstermektedir. Bu örneklerde kapsüllerin yüzeylerindeki fenolik maddelerden ve sızıntılardan kaynaklanmış olabilir. Çünkü Kontrol-1 örneğinde de görüldüğü üzere propolisin probiyotikler ile temas etmesi zon çapının büyümesine sebebiyet vermiştir. DK

örneklerinin ise su ilave edilen örneklere en yakın inhibisyon zon çapına sahip olduğu belirlenmiştir. Dondurarak kurutma yönteminde uzun kuruma sürelerinin sebep olduğu kapsüllerdeki sızıntıların oksijen ile uzun süre temas etmesinden dolayı bu örneklerde yüzey fenolik madde içerikleri daha sınırlı düzeyde tutulmuştu. Bu durumunda bir neticesi olarak inhibisyon zon çapları şahit örneğine daha yakın olduğu belirlenmiştir.

Airen vd., 2018 propolisin etanolik ekstraktının (EEP) ve propolisin su ekstraktının *Streptococcus mutans* ve *Lactobacillus acidophilus*'a karşı *in vitro* antimikrobiyal aktivitesini araştırmıştır. Elde ettiği sonuçlara göre %5 lik etanolik ekstraktın inhibisyon çapının 12,7 mm olduğunu, % 20'lik ekstraktın ise 14,65 mm çapa sahip olduğunu belirlemiştir. Arien vd. (2018)'de elde etmiş oldukları inhibisyon zon çapları sonuçları yaklaşık olarak aynı değerler arasında değişim göstermektedir.



Şekil 4.61. Katı besiyerinde şahit, kontrol 1, PK, DK ve PS örneklerde zon çaplarının belirlenmesi

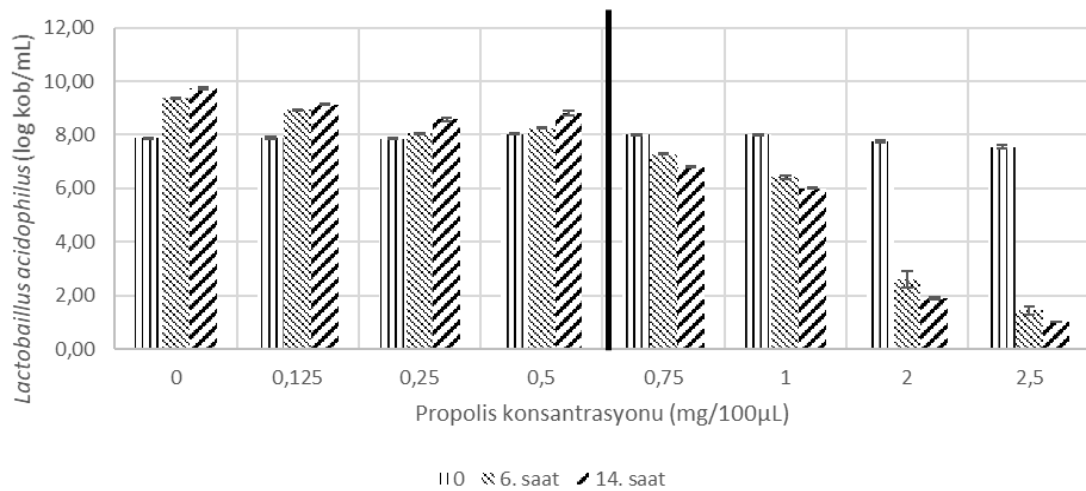
Yapılan çalışmada farklı propolis konsantrasyonlarının *L. acidophilus* üzerine etkileri sıvı besiyerinde makro dilusyon yöntemi ile belirlenmiştir. Değişen propolis konsantrasyonunda başlangıç, çoğalma ve durma evrelerinde *L. acidophilus* miktarlarına ait bulgular Çizelge 4.187 ve Şekil 4.62 gösterilmiştir.

Çizelge 4.187. Sıvı besiyerinde farklı propolis konsantrasyonlarının *Lactobacillus acidophilus* (DSM20079) (log kob/mL) miktarlarına etkisinin belirlenmesi

Propolis konsantrasyonu (mg/100µL)	Başlangıç	Çoğalma evresi (6.saat)	Durma evresi (14. saat)
0	7,87±0,01	9,38±0,01	9,76±0,04
0,125	7,88±0,05	8,93±0,03	9,13±0,03
0,25	7,87±0,01	8,06±0,02	8,59±0,07
0,5	8,04±0,02	8,25±0,02	8,81±0,07
0,75	8,03±0,01	7,28±0,02	6,81±0,01
1	8,01±0,01	6,41±0,06	6,00±0,02
2	7,77±0,03	2,60±0,30	1,90±0,05
2,5	7,56±0,07	1,45±0,15	1,00±0,01

0-2,5 mg/100µL aralığında değişen propolis konsantrasyonunu *L. acidophilus* üzerine antibakteriyel etki göstermiştir. Başlangıç evresinde 7,56-8,04 log kob/mL aralığında değişim gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre başlangıç, çoğalma ve durma evrelerinin tümünde en yüksek propolis konsantrasyonu olan 2,5 mg/100µL 'de en düşük *L. acidophilus* sayısı belirlenmiştir. Artan propolis konsantrasyonu *L. Acidophilus* sayısının azalmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.62. Sıvı besiyerinde farklı propolis konsantrasyonlarının *Lactobacillus acidophilus* (DSM20079) (log kob/mL) miktarlarına etkisinin belirlenmesi

L. acidophilus üzerine inhibisyon özelliklerin incelenmesinde, su içeren örnekler (şahit), enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1), püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK) ve püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS) olmak üzere beş farklı biçim kullanılmıştır.

Başlangıç, çoğalma ve durma evrelerinde *L. acidophilus* miktarlarına ait bulgular ait bulgular Çizelge 4.188 ve Şekil 4.63'te gösterilmiştir.

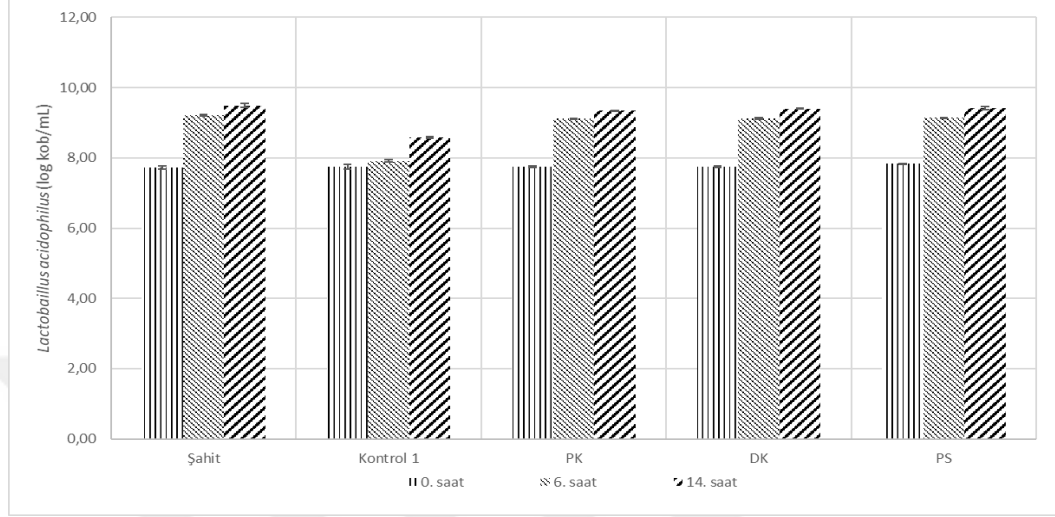
Çizelge 4.188. Sıvı besiyerinde şahit, kontrol 1, PK, DK ve PS örneklerde başlangıç, çoğalma ve durma evrelerinde *Lactobacillus acidophilus* (DSM20079) (log kob/mL) miktarları

	Başlangıç	Çoğalma evresi (6. saat)	Durma evresi (14. saat)
Şahit	7,73 ^a ±0,04	9,21 ^c ±0,02	9,49 ^c ±0,06
Kontrol-1	7,74 ^a ±0,07	7,92 ^a ±0,03	8,58 ^a ±0,03
PK	7,76 ^a ±0,01	9,13 ^b ±0,01	9,35 ^b ±0,05
DK	7,75 ^a ±0,02	9,12 ^b ±0,02	9,40 ^b ±0,01
PS	7,83 ^a ±0,02	9,14 ^b ±0,01	9,42 ^b ±0,01

Aynı sütunda farklı harf taşıyan değerler arasındaki farklılık önemlidir ($p<0,05$).

Başlangıç aşamasında Şahit, kontrol-1, PK, DK ve PS örneklerindeki *Lactobacillus acidophilus* (DSM20079) miktarları birbirine oldukça yakındır (7,73-7,83 log kob/mL), istatistiksel olarak aralarında fark yoktur ($p>0,05$). Fakat çoğalma ve durma evrelerinde elde edilen sonuçlara göre istatistiksel olarak aralarında fark vardır ($p<0,05$). Ayrıca, çoğalma ve durma evrelerinde gerçekleştirilen denemeler birbiri ile korelasyonludur ($r=0,993$). Kontrol-1 örneğinin en düşük *Lactobacillus acidophilus* (DSM20079) miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. Kontrol-1 örnekleri katı besiyerinde olduğu gibi probiyotikleri inhibe etmektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PK), dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (DK) ve püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis (PS) örneklerindeki *Lactobacillus acidophilus* miktarları kontrol-1 örneğinden yüksek çıkmıştır. Bu durum da enkapsülasyon yöntemleri kullanılarak elde edilen propolis tozlarının *L. acidophilus* probiyotik mikroorganizması üzerindeki inhibisyon etkisinin enkapsüle edilmemiş olan propolise göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak hem katı hem de sıvı besiyerinde

görüldüğü üzere, *L. acidophilus* üzerine enkapsüle edilmemiş olan propolis ekstraktının inhibe etkisi açıkça görülürken, özellikle propolis ekstraktlarının enkapsüle edilmesi gerekliliği de belirlenmiştir.



Şekil 4.63. Sıvı besiyerinde şahit, kontrol 1, PK, DK ve PS örneklerde başlangıç, çoğalma ve durma evrelerinde *Lactobacillus acidophilus* (DSM20079) (log kob/mL) miktarları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Propolis sahip olduğu yüksek fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesi nedeni ile değerli bir arı ürünüdür. Mevcut piyasada propolis, antimikrobiyal ve antioksidan özellikleri nedeniyle, ekstrakt şeklinde takviye edici gıda ürünü olarak kullanılmaktadır. Propolisin, gıda endüstrisi ve tüketiciler tarafından önemi anlaşılmasına rağmen, kullanımı acı (bitter) ve hoş olmayan tadı nedeniyle sınırlı düzeyde kalmaktadır. Propolisin kullanımının yaygınlaşması ve gıda endüstrisinde bir bileşen olarak kullanılabilmesi için acı (bitter) ve hoş olmayan tadının maskelenmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında propolisin enkapsülasyonu ile acı (bitter) ve hoş olmayan tadının maskelenmesi, antioksidan ve fenolik madde içeriğinin korunması ve gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesi amaçlanmıştır. Yüksek antioksidan aktivite ve fenolik madde içeriğine sahip propolisin, hoş olmayan tadını baskılamak için farklı enkapsülasyon yöntemleri kullanılmıştır. Enkapsüle propolis partiküllerinin gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesinin yanısıra, oksidasyon mekanizması ve probiyotikler üzerine etkisi de incelenmiştir. Enkapsüle propolisin uygulanabilirliğinin ve model gıda sistemleri içerisindeki davranışlarının belirlenmesi ile birlikte, sanayide uygulanabilir bir ürün olma özellikleri göz önünde bulundurulduğunda ileriye dönük olarak kullanım alanlarının artırılabilmesi öngörülmektedir.

İlk aşamada suda çözünebilir formda olan propolisin dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma enkapsülasyon yöntemlerine özgü uygun kaplama materyalleri belirlenmiştir. Enkapsülasyon aşamasının proses değişkenleri kadar bir önemli noktası da uygun kaplama materyalinin tespiti. Dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemi ile enkapsülasyon yöntemleri için farklı ürün kombinasyonlarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Dondurarak kurutma yönteminde emülsiyon özellikleri ile birlikte toz ürünlerdeki fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucunda en uygun kaplama materyali kombinasyonunun maltodekstrin (MD), peynir altı suyu protein izolatı (WPI) ve PGPR olduğu tespit edilmiştir. Püskürtmeli kurutma ile enkapsülasyon aşamasında ise fiziksel ve kimyasal sonuçlara ek olarak emülsiyon stabilitesi değerlerine bakıldığında da WPI+PGPR kombinasyonunun en stabil örnek olduğu sonucuna varılmıştır.

En uygun kaplama materyallerinin tespit edilmesinin ardından, proses ve karışım değişkenlerinin optimizasyonu aşamasına geçilmiştir. Her bir enkapsülasyon yöntemine özgü uygun kaplama materyali kombinasyonunun karışım oranları ve homojenizasyon hızı ile dondurarak kurutma yöntemi için ürün kalınlığı, püskürtmeli soğutma yöntemi için ise hava giriş sıcaklığı bağımsız karışım ve proses değişkenleri olarak belirlenmiştir.

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi için işlem koşulları olarak seçilen karışım oranları, homojenizasyon hızı ve ürün kalınlığı; toz partiküllerin enkapsülasyon etkinliği, antioksidan miktarının maksimum olması ile *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının açılımının minimum olmasını sağlayacak şekilde D-optimal karışım dizayn deneme planı göre Design Expert paket programı kullanılarak Desirability fonksiyonu yaklaşımı yöntemi ile optimize edilmiştir. Optimum dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlem koşulları; MD oranı %46,3, WPI oranı %53,7, homojenizasyon hızı 11024 rpm ve ürün kalınlığı 0,6 cm olarak tespit edilmiştir.

Püskürtmeli soğutma yöntemi ile propolis mikropartiküllerinin enkapsülasyon çalışmasında, karışım değişkeni olarak palm yağı I (yüksek erime sıcaklığına sahip) ve palm yağı II (düşük erime sıcaklığına sahip) karışım oranları olarak seçilirken, proses değişkeni olarak da homojenizasyon hızı ve hava giriş sıcaklığı seçilmiştir. Bu karışım ve proses değişkenleri dikkate alınarak belirlenen D-optimal karışım dizayn deneme planına göre toz partiküllerin ürün verimi, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan miktarının maksimum olması ile *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının açılımının minimum olmasını sağlayan koşullar optimum noktanın belirlenmesinde hedef olarak seçilmiştir. Denemeler sonucunda Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile birlikte optimum nokta olarak, palm yağı I oranı %93,30, palm yağı II oranı %6,70, homojenizasyon hızı 15000 rpm ve havanın giriş sıcaklığı 10°C olarak tespit edilmiştir.

Her bir yanıt için, optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı doğrulama denemeleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sonucunda, her iki yöntem için de hedef kriter olarak belirlenen tüm yanıtların analiz sonuçları ile modelden tahminlenen değerlerin birbirlerine oldukça yakın olduğu, istatistiksel olarak da aralarındaki farkın önemsiz olduğu bulunmuştur ($p>0,05$).

Üç farklı enkapsülasyon yöntemi (püskürtmeli kurutma (PK), dondurarak kurutma (DK) ve püskürtmeli soğutma (PS)) ile elde edilmiş, optimum koşullarda üretilen mikroenkapsüle propolis örnekleri, farklı depolama koşullarında (4°C ve 25°C-%50RH), üç ay boyunca depolanarak stabilitesi belirlenmiştir. Depolama öncesi ve depolama süresince belirlenen periyotlarda, mikroenkapsüle propolisin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile mikroenkapsülasyon etkinliğindeki değişimler incelenmiştir. Tüm enkapsülasyon işlemleri için hem fiziksel hem kimyasal analiz sonucunda 3 aylık depolama süresinde enkapsüle edilen propolis tozlarının stabilitesinin korunduğu sonucuna varılabilmektedir. Tüm sonuçlardaki sınırlı düzeydeki değişim etkin bir şekilde enkapsülasyon işleminin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

Püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma ve püskürtmeli soğutma yöntemleri ile enkapsüle propolis tozları model gıda sistemleri (jöle, dondurma, ayran ve kek) içerisine ilave edilerek model gıda sistemlerindeki davranışları belirlenmiştir. Farklı enkapsülasyon işlemlerinde proseslerin temel mekanizmalarındaki farklılıklar elde edilen propolis tozunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılıklara sebebiyet vermiştir. Bu farklılıklar enkapsüle propolis tozlarının model gıda sistemlerinde geniş bir alanda uygulanabilirliğini artırmaktadır. Ayran gibi asitli ortamda PS örneklerinin propolisin tat ve kokusunun maskelenmesinde ve fenolik içeriğinin korunmasında daha etkili olduğu gözlemlense de, sulu ortamda çözünmemesi ve homojen bir dağılım göstermemesinin yanı sıra topaklaşma ve sıvı ortamda askı da kalma özelliklerinden dolayı tercih edilmeyebilir. Bu durumda hem asitli ortamdan sınırlı düzeyde etkilenen hem bağırsak ortamında açılımı yüksek olan PK örneği tercih edilebilir. Sıcakta sulu ortamda hazırlamaya uygun olan jöle gibi örneklerde ise PS örneklerinin uygun olmadığı net bir şekilde gösterilmiştir. Ayrıca, DK ve PK örnekleri hem duyu hem de kimyasal analiz sonuçlarında tercih edilebilir olduğunu göstermektedir. Dondurma örneklerinde ise soğuk uygulanması ile üretilen DK ve PS örneklerinin daha uygun olduğu görülmektedir. Özellikle PS örneklerinin kuru maddeyi diğer örneklere göre daha fazla artırmasının etkisi ile birlikte daha stabil bir dondurma emülsiyonu oluşmasına imkan tanımıştır. Kek gibi sıcaklık uygulamasına maruz kalan ürünlerde kapsüllerin yapısının bozulmaması adına PK örnekleri birincil tercih sebebidir. Sonuç olarak, enkapsüle tozların uygulanabilirliklerinin araştırılması aşamasında; model gıdaların özelliklerinin yanı sıra, enkapsüle örneklerin özellikleri ve uygulanacak enkapsülasyon yönteminin getirmiş olduğu avantaj ve dezavantajların da göz önünde bulundurulması ve enkapsüle edilmiş toz örneklerin model gıda içerisindeki davranışlarının ayrıntılı olarak ele alınması

gerekmektedir. Her model gıda sistemine özgü farklı enkapsüle örnekler belirlenmesi farklı çalışma alanlarının da açılmasına imkan sağlayabilecektir.

Önemli bir antioksidan ve fenolik madde kaynağı olan propolisin, koruyucu etkisini belirlemek için oksidasyon mekanizması üzerine etkisi de incelenmiştir. Bu stabilite yüksek sıcaklıktaki örneğin zamana bağlı değişimi test edilerek belirlenmiştir. Bu amaçla, püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, dondurarak kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, püskürtmeli soğutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiş propolis, enkapsüle edilmemiş propolis (kontrol 1) ve propolis ilave edilmeksizin (kontrol 2) olmak üzere 5 farklı fıstık ezmesi örneği 60°C’de depolanmıştır. Depolama sonucunda, fıstık ezmesi örneklerinin her birinin depolama süresince peroksit değerinin değişimi 2. derece kinetik model ile uyumluluk göstermiştir. Ayrıca, enkapsüle edilmemiş olan propolis örneğidir (kontrol-2) en düşük indüksiyon periyoduna ve en yüksek peroksit değerine sahip olmuştur. Enkapsüle örneklerin her birinin kontrol örneklerine göre daha yüksek indüksiyon periyodu değerleri ile daha düşük peroksit değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, etkin bir enkapsülasyon işleminin gerçekleştirildiğinin göstergesidir. Ayrıca enkapsülasyon işleminin gerekliliğini de bir kez daha açıkça göstermektedir.

Enkapsüle edilmiş ve edilmemiş propolisin probiyotikler üzerine etkisini incelemek için *Lactobacillus acidophilus* (DSM20079)’dan yararlanılmıştır. Böylece önemli bir antioksidan kaynağı olan propolisin probiyotikler karşısındaki antibakteriyel inhibisyon özelliğinin enkapsülasyon işlemi ile değişimi incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, hem katı hem de sıvı besiyerinde görüldüğü üzere, *L. acidophilus* üzerine enkapsüle edilmemiş olan propolis ekstraktının inhibe etkisi açıkça görülürken, özellikle enkapsüle edilmiş propolis tozlarının etkisinin sınırlı düzeyde kaldığı belirlenmiştir. Propolisin enkapsülasyonunun probiyotiklerin canlılığını korumada etkin olduğu görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Aghbashlo, M., Mobli, H., Madadlou, A., Rafiee, S. (2013). Influence of wall material and inlet drying air temperature on the microencapsulation of fish oil by spray drying. *Food and Bioprocess Technology*, 6(6), 1561-1569.
- Aguiar, P.F., Bourguignon, B., Khots, M.S., Massart, D.L., Phan-Than-Luu, R. (1995). D-optimal designs. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 30, 199–210. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(94\)00076-X](https://doi.org/10.1016/0169-7439(94)00076-X).
- Ahn, M.R., Kumazawa, S., Usui, Y., Nakamura, J., Matsuka, M., Zhu, F., Nakayama, T. (2007). Antioxidant activity ve constituents of propolis collected in various areas of China. *Food Chem.* 101, 1383–1392. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.03.045>
- Airen, B., Sarkar, P.A., Tomar, U., Bishen, K.A. (2018). Antibacterial effect of propolis derived from tribal region on Streptococcus mutans and Lactobacillus acidophilus: An in vitro study. *J Indian Soc Pedod Prev Dent*, 36:48-52.
- Akoh, C.C. (1998). Structured lipids. *Food Lipids*, 699–728.
- Aktaş, N., Boyacı, İ.H., Mutlu, M., Tanyolaç, A. (2006). Optimization of lactose utilization in deproteinated whey by Kluyveromyces marxianus using response surface methodology (RSM). *Bioresour. Technol.* 97, 2252–2259.
- Alara, O.R., Abdurahman, N.H., Olalere, O.A. (2020). Ethanolic extraction of flavonoids, phenolics ve antioxidants from Vernonia amygdalina leaf using two-level factorial design. *J. King Saud Univ.-Sci.* 32, 7–16.
- Albayrak, S. ve Albayrak, S. (2008). Propolis: natural antimicrobial matter. *Ank. Üniversitesi Eczacı. Fakültesi Derg.* 37, 201–215.
- Albertini, B., Passerini, N., Di Sabatino, M., Vitali, B., Brigidi, P., Rodriguez, L. (2009). Polymer–lipid based mucoadhesive microspheres prepared by spraycongealing for the vaginal delivery of econazole nitrate. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 36(4): 591–601.
- Alencar, S.M., Oldoni, T.L.C., Castro, M.L., Cabral, I.S.R., Costa-Neto, C.M., Cury, J.A., Rosalen, P.L., Ikegaki, M. (2007). Chemical composition ve biological activity of a new

- type of Brazilian propolis: Red propolis. *J. Ethnopharmacol.* 113, 278–283.
<https://doi.org/10.1016/j.jep.2007.06.005>
- Altuntaş, Ö.Y. (2016). *Encapsulation of Vitamin B1 Using Double Emulsion Method*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Doğal ve Uygulamalı Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Alvarenga Botrel, D., Vilela Borges, S., Victória de Barros Fernvees, R., Dantas Viana, A., Maria Gomes da Costa, J., Reginaldo Marques, G. (2012). Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. *Int. J. Food Sci. Technol.* 47, 2289–2296.
- Amiri, S., Rezazadeh-Bari, M., Alizadeh-Khaledabad, M., Amiri, S. (2019). New formulation of vitamin C encapsulation by nanoliposomes: production ve evaluation of particle size, stability ve control release. *Food Sci. Biotechnol.* 28, 423–432.
- Amoros, M., Simoes, C. M. O., Gire, L., Sauvager. F. ve Cormier, M. (1992). Synergistic effect of flavones and flavonols against Herpes simplex virus type I in cell culture Comparison with the antiviral activity of propolis. *J. Nat. Prod.*, 55, 1732–1740.
- Anvearaman, S. ve Reineccius, G.A., (1986). Stability of encapsulated orange peel oil. *Food Technol.* 40 (11), 88-93.
- Anveharamakrishnan, C. (2015). *Spray drying techniques for food ingredient encapsulation*. John Wiley & Sons.
- AOAC. (2012). AOAC Official methods of analysis Journal of AOAC International, Volume 95, Number 3, May-June 2012, (21) 824-844.
- Appelqvist, I.A.M., Golding, M., Vreeker, R., Zuidam, N.J. (2007). *Emulsions as delivery systems in foods. Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems* (In:Lakkis, J.M., Ed.), Blackwell Publishing, pp. 41–81.
- Arda, M., (2000). *Temel Mikrobiyoloji*. 2. baskı. Medisan Yayınevi. Ankara, 80-92.
- Aso, K., Kanno, S., Tadano, T., Satoh, S., Ishikawa, M. (2004). Inhibitory effect of propolis on the growth of human leukemia U937. *Biol. Pharm. Bull.* 27, 727–730.
- Atak, E., Yıldız, E., Uslu, M.E. (2017). Fenolik bileşiklerin enkapsülasyonu. *Soma Mesl. Yüksekokulu Tek. Bilim. Derg.* 2, 82–92.

- Baik, M.Y., Suhend Ro, E.L., Nawar, W.W., McClements, D.J., Decker, E.A., Chinachoti, P. (2004). Effects of antioxidant and humidity on the oxidative stability of microencapsulated fish oil, *JAACS*, 81, 355-360.
- Bailey, A.E. (1952). *Melting and Solidification of Fats*. Interscience Publishers, New York.
- Balasubramani, P., Palaniswamy, P.T., Visvanathan, R., Thirupathi, V., Subbarayan, A., Maran, J.P. (2015). Microencapsulation of garlic oleoresin using maltodextrin as wall material by spray drying technology. *Int. J. Biol. Macromol.* 72, 210–217.
- Banford, H.F., Gardiner, K.J., Howat, G.R., Thomson, A.F. (1970). The use of polyglycerol polyricinoleate in chocolate. *Confectionery Production*, 36: 359- 365.
- Bangs, W.E. ve Reineccius, G.A., (1998). *Corn starch derivatives: possible wall materials for spray-dried flavor manufacture*. ACS Publications.
- Bankova, V.S., Castro, S.L. de, Marcucci, M.C. (2000). Propolis: recent advances in chemistry ve plant origin. *Apidologie*, 31, 3–15. <https://doi.org/10.1051/apido:2000102>
- Bankova, V.S., Popov, S.S., Marekov, N.L. (1982). High-performance liquid chromatographic analysis of flavonoids from propolis. *J. Chromatogr. A*, 242, 135–143.
- Bankova, V.S., Popov, S.S., Marekov, N.L. (1989). Isopentenyl cinnamates from poplar buds ve propolis. *Phytochemistry*, 28, 871–873.
- Banskota, A.H., Tezuka, Y., Kadota, S. (2001). Recent progress in pharmacological research of propolis. *Phytother. Res.*, 15, 561–571.
- Banskota, A.H., Tezuka, Y., Prasain, J.K., Matsushige, K., Saiki, I., Kadota, S. (1998). Chemical constituents of Brazilian propolis ve their cytotoxic activities. *J. Nat. Prod.*, 61, 896–900.
- Barbosa-Canovas, G.V., Ortega-Rivas E., Juliano P., Yan H. (2005). *Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality*, Kluwer Academic=Plenum Publishers, New York.
- Barros Fernvees, R.V., Borges, S.V., Botrel, D.A. (2014). Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydr. Polym.*, 101, 524–532.
- Baş, D. ve Boyacı, İ.H. (2007). Modeling ve optimization I: Usability of response surface methodology. *J. Food Eng*, 78, 836–845. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024>

- Baydır, A.T. (2019). Yemeklik Yağlarda Toplam Antioksidan Miktarının Ve Oksidasyon Kararlılığının Değerlendirilmesi. *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University*, 42, 19-26.
- Baysan, U., Elmas, F., Koç, M. (2019). The effect of spray drying conditions on physicochemical properties of encapsulated propolis powder. *J. Food Process Eng.*, 42, 13024. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13024>
- Beatus, Y., Raziell, A., Rosenberg, M., Kopelman, I.J. (1985). Spray-drying microencapsulation of paprika oleoresin. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 18, 28–34.
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escalera, L.A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965–977.
- Bicudo, M.O.P., Jó, J., Oliveira, G.A. de, Chaimsohn, F.P., Sierakowski, M.R., Freitas, R.A. de, Ribani, R.H. (2015). Microencapsulation of juçara (*Euterpe edulis* M.) pulp by spray drying using different carriers ve drying temperatures. *Dry. Technol.*, 33, 153–161.
- Bodini, R.B., Sobral, P.J. do A., Fávoro-Trindade, C.S., Carvalho, R.A. (2013). Properties of gelatin-based films with added ethanol–propolis extract. *LWT-Food Sci. Technol.*, 51, 104–110.
- Boyacı, İ.H., Williams, P.C., Köksel, H. (2004). A rapid method for the estimation of damaged starch in wheat flours. *J. Cereal Sci.* 39, 139–145.
- Bratter, C., Tregel, Mmero., Liebenthal, C., Volk, H. D. (1999). Prophylactic effectiveness of propolis for immunostimulation: a clinical pilot study, *Forsch Komplementarmed*, 6, 256–260.
- Bretag, J., Kammerer, D.R., Jensen, U., Carle, R. (2009). Evaluation of the adsorption behavior of flavonoids ve phenolic acids onto a food-grade resin using a D-optimal design. *Eur. Food Res. Technol.*, 228, 985–999.
- Bruschi, M.L., Cardoso, M.L.C., Lucchesi, M.B., Gremião, M.P.D. (2003). Gelatin microparticles containing propolis obtained by spray-drying technique: preparation ve characterization. *Int. J. Pharm.*, 264, 45–55.
- Bule, M.V., Singhal, R.S., Kennedy, J.F. (2010). Microencapsulation of ubiquinone-10 in carbohydrate matrices for improved stability. *Carbohydr. Polym.*, 82, 1290–1296.

- Bunkar, D.S., Jha A. ve Mahajan, A. (2014). Kinetics of changes in shelf life parameters during storage of pearl millet based kheer mix and development of a shelf life prediction model. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12):3740-3748.
- Burdock, G.A. (1998). Review of the biological properties ve toxicity of bee propolis (propolis). *Food Chem. Toxicol.*, 36, 347–363. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(97\)00145-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)00145-2)
- Busch, V.M., Pereyra-Gonzalez, A., Šegatin, N., Santagapita, P.R., Ulrih, N.P., Buera, M.P. (2017). Propolis encapsulation by spray drying: Characterization ve stability. *LWT*, 75, 227–235.
- Calvo, P., Gonza'lez-Gom'mez, D., Herna'ndez, T. ve Lozano, M. (2010). Microencapsulation of Extra-Virgin Olive Oil by Spray Drying: Influence of Wall Material and Olive Quality. *Europe Journal of Lipid Science and Technology*, 112, 852-858.
- Cardile, V., Panico, A., Gentile, B., Borrelli, F., & Russo, A. (2003). Effect of propolis on human cartilage and chondrocytes. *Life Sciences*, 73(8), 1027-1035.
- Caric, M. ve Milanovic, S. (2002). *Milk powders: Physical and functional properties of milk powders*. Encyclopedia of dairy sciences, 1, 1874-1880.
- Carneiro, H.C., Tonon, R.V., Grosso, C.R., Hubinger, M.D. (2013). Encapsulation efficiency ve oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *J. Food Eng.*, 115, 443–451.
- Carr, R.L. (1965). *Evaluating flow properties of solids*. Chemical Engineering, 72, 163–168.
- Castaldo, S., Capasso, F. (2002). Propolis, an old remedy used in modern medicine. *Fitoterapia*, 73, 1–6.
- Castro, M.L., do Nascimento, A.M., Ikegaki, M., Costa-Neto, C.M., Alencar, S.M., Rosalen, P.L. (2009). Identification of a bioactive compound isolated from Brazilian propolis type 6. *Bioorg. Med. Chem.*, 17, 5332–5335.
- Castro, S. L. (2001). Propolis: Biological and pharmacological activities. Therapeutic uses of this bee-product. *Ann. Rev. Biomed. Sci.*, 3, 49–83.
- Cavallari, C., Rodriguez, L., Albertini, B., Passerini, N., Rosetti, F., Fini, A. (2005). Thermal and fractal analysis of diclofenac/Gelucire 50/13 microparticles obtained by ultrasound-assisted atomization. *Journal of Pharmaceuticals Sciences*, 94: 1124–1134.

- Celli, G.B., Dibazar, R., Ghanem, A., Brooks, S.L. (2016). Degradation kinetics of anthocyanins in freeze-dried microencapsulates from lowbush blueberries (*Vaccinium angustifolium* Aiton) and prediction of shelf-life. *Drying Technology*, 34(10):1175-1184.
- Cemeroğlu, B. (2010). *Gıda Analizleri*. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No:34, 2. Baskı, Ankara, s. 167-178.
- Chambi, H. N. M., Alvim, I. D., Barrera-Arellano, D., Grosso, C. R. F. (2008). Solid lipid microparticles containing water-soluble compounds of different molecular mass: Production, characterisation and release profiles. *Food Research International*, 41(3), 229-236.
- Champagne, C.P., Fustier, P. (2007). Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. *Current Opinion in Biotechnology*, 18: 184- 190
- Charve, J., Reineccius, G.A. (2009). Encapsulation performance of proteins ve traditional materials for spray dried flavors. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 2486–2492.
- Cho, Y.H., Shin, D.S. ve Park, J. (2000). Optimization of emulsification and spray drying processes for the microencapsulation of flavor compounds. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 32, 132–139.
- Ciğeroğlu, Z., Aras, Ö., Pinto, C.A., Bayramoğlu, M., Kırbaşlar, Ş.İ., Lorenzo, J.M., Barba, F.J., Saraiva, J.A., Şahin, S. (2018). Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grapefruit (*Citrus paradisi* Macf.) leaves via D-optimal design ve artificial neural network design with categorical ve quantitative variables. *J. Sci. Food Agric.*, 98, 4584–4596.
- Cochran, W.G., Cox, G.M. (1957). *Experimental Designs*: 2d Ed. J. Wiley.
- Consoli, L., Grimaldi, R., Sartori, T., Menegalli, F. C. ve Hubinger, M. D. (2016). Gallic acid microparticles produced by spray chilling technique: Production and characterization. *LWT-Food Science and Technology*, DOI: 10.1016/j.lwt.2015.07.052.
- Crosa, M.J., Skerl, V., Cadenazzi, M., Olazábal, L., Silva, R., Suburú, G., Torres, M. (2014). Changes produced in oils during vacuum and traditional frying of potato chips. *Food Chemistry*, 146, 603–607.
- Çoban, E.Ö. ve Patır B. (2010). Antioksidan etkili bazı bitki ve baharatların gıdalarda kullanımı. *Electronic J. Food Technol.*, 5:7-19.

- Dabur, R.S., Kapoor, C.M. (1999). Application Of Micro Encapsulation Technology In Dairy Industry. *Indian Food Ind.* 18, 57–64.
- Dak, M., Sagar, V.R., Jha, S.K. (2014). Shelf-life and kinetics of quality change of dried pomegranate arils in flexible packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 2(1):1-6.
- Dalgleish, D.G. (1997). Adsorption of protein ve the stability of emulsions. *Trends Food Sci. Technol.* 8, 1–6.
- Danion, A., Bordes, C., Disdier, J., Gauvrit, J.-Y., Guillard, C., Lantéri, P., Jaffrezic-Renault, N. (2004). Optimization of a single TiO₂-coated optical fiber reactor using experimental design. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 168, 161–167.
- De la Rosa, L. A., Alvarez-Parrilla, E., & Shahidi, F. (2010). Phenolic compounds and antioxidant activity of kernels and shells of Mexican pecan (*Carya illinoensis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(1), 152-162.
- Derossi A., Mastrandrea L., Amodio M.L., Chiara M.L.V., Colelli G. (2016). Application of multivariate accelerated tests for the shelf life determination. *Journal of Food Engineering*. 69,122-130.
- Derossi, A., Mastrandrea, L., Amodio, M.L., Chiara, M.L.V., Colelli, G. (2016). Application of multivariate accelerated tests for the shelf life determination. *Journal of Food Engineering*, 169,122- 130.
- Desai, K. G. H. ve Park, H. J. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Dry. Technol.*, 23, 1361–1394.
- Desorby, S. A., Netto, F. M. ve Labuza, T. B. (1997). Comparison of spray-drying, drum drying and freeze-drying for β -carotene encapsulation and preservation. *Journal of Food Science*, 62, 1158–1162.
- Dickinson, E. (1993). *Protein–polysaccharide interactions in food colloids. Food Colloids and Polymers: Stability and Mechanical Properties* (Dickinson E., Walstra P., Eds.), Cambridge: Royal Society of Chemistry, 77-93.
- Dickinson, E. (2001). Milk protein interfacial layers ve the relationship to emulsion stability ve rheology. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 20, 197–210.
- Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces ve the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocoll.*, 17, 25–39.

- Dixit, M., Kini A, Kulkarni, P. (2010) Preparation and characterization of microparticles of piroxicam by spray drying and spray chilling methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 5(2): 89–97.
- Drusch, S., Schwarz, K. (2006). Microencapsulation properties of two different types of n-octenylsuccinate-derivatised starch. *Eur. Food Res. Technol.* 222, 155–164.
- Drush, D., Bhosale, R. ve Singhal, R.S. (2007). Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. *Carbohydrate Polymers*, 67(4), 536–541.
- Duarte, S., Koo, H., Bowen, W.H., Hayacibara, M.F., Cury, J.A., Ikegaki, M., Rosalen, P.L. (2003). Effect of a novel type of propolis ve its chemical fractions on glucosyltransferases ve on growth ve adherence of mutans streptococci. *Biol. Pharm. Bull.*, 26, 527–531.
- Ducel, V., Richard, J., Saulnier, P., Popineau, Y., Boury, F. (2004). Evidence ve characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the microencapsulation of oil droplets. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 232, 239–247.
- Duman, S. (2010). *Çanakkale (Türkiye) İlinde Toplanan Propolis Örneklerinin Antimikrobiyal Aktiviteleri Üzerine Çalışmalar*, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Durán, N., Durán, N., Marcato, P.D., Buffo, C.M.S., De Azevedo, M.M.M., Esposito, E. (2007). Poly (ϵ -caprolactone) /propolis extract: microencapsulation ve antibacterial activity evaluation. *An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 62:4, 287-290. <https://doi.org/info:doi/10.1691/ph.2007.4.6058>
- El-khawaga, O.Y., Salem, T. A. ve Elshal, M. F. (2003). Protective role of Egyptian propolis against tumor in mice. *Clinica Chim Acta*, 338, 11–16.
- Engür, T. (2007). *Kayseri Propolisinin Kimyasal Yapısı ve Stardizasyonu* Y. Lisans Tezi TC Erciyes Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Kayseri.
- Eriksson, L. (2008). *Design of experiments: principles ve applications*. MKS Umetrics AB.
- Fan, G., Han, Y., Gu, Z., Chen, D. (2008). Optimizing conditions for anthocyanins extraction from purple sweet potato using response surface methodology (RSM). *LWT-Food Sci. Technol.*, 41, 155–160.

- Feiqian, Y. U., Zhen, L. I. U., Wei-san, P. A. N. (2007). The process of the methodologies of bitter taste masking in pharmaceuticals. *Chinese Journal of New Drugs*, 15, 8.
- Fernandes, R. V. de B., Borges, S. V., Botrel, D. A., Silva, E. K., Costa, J. M. G. da, Queiroz, F. (2013). Microencapsulation of Rosemary Essential Oil: Characterization of Particles. *Drying Technology*, 31(11), 1245–1254. <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.785432>
- Fernvees, L.P., Turatti, I.C., Lopes, N.P., Ferreira, J.C., Cveido, R.C., Oliveira, W.P. (2008). Volatile retention ve antifungal properties of spray-dried microparticles of Lippia sidoides essential oil. *Dry. Technol.* 26, 1534–1542.
- Flink, J. M. (1977). Energy analysis in dehydration processes. *FoodTechnology*, 313, 77-79.
- Food and Drug Administration (FDA). 2006. GRAS Notice No. GRN 000179. CFSAN/Office of Food Additive Safety.
- Frankel, E.N. (1998). *Lipid Oxidation*. Dundee. Scotl. Oily Press LTD.
- Frías, J.M., Oliveira, J.C., Cunha, L.M., Oliveira, F.A. (1998). Application of D-optimal design for determination of the influence of water content on the thermal degradation kinetics of ascorbic acid at low water contents. *J. Food Eng.*, 38, 69–85.
- Gadkari, P. V. ve Balaraman, M. (2015). Catechins: Sources, extraction and encapsulation: A review. *Food and Bioproducts Processing*, 93: 122-138.
- Galeotti, F., Maccari, F., Fachini, A., Volpi, N. (2018). Chemical composition ve antioxidant activity of propolis prepared in different forms ve in different solvents useful for finished products. *Foods*, 7, 41.
- Garti, N. ve Aserin, A. (1996). Double emulsions stabilized by macromolecules surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 65(0): 37-69.
- Garti, N. ve McClements, D.J. (2012). *Encapsulation technologies and delivery systems for food ingredients and nutraceuticals*. Elsevier.
- Gavory, C., Abderrahmen, R., Bordes, C., Chaussy, D., Belgacem, M.N., Fessi, H., Briançon S. (2014). Encapsulation of a pressure sensitive adhesive by spray-cooling: Optimum formulation and processing conditions. *Advanced Powder Technology*, 25: 292–300.
- Geerkens, C.H., Matejka, A.E., Schweiggert, R.M., Kammerer, D.R., Carle, R. (2015). Optimization of polyphenol recovery from mango peel extracts by assessing food-grade

- adsorbent ve ion exchange resins ve adsorption parameters using a D-optimal design. *Eur. Food Res. Technol.* 241, 627–636.
- Genin, N. ve René F. (1995). Analyse du rôle de la transition vitreuse dans les procédés de conservation agro-alimentaires. *Journal of Food Engineering*, 26(4), 391–408. doi:10.1016/0260-8774(94)00059-i
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Res. Int.* 40, 1107–1121.
- Ghisalberti, E.L. (1979). Propolis: a review. *Bee World*, 60, 59–84.
- Gibbs, B.F. (1999). Encapsulation in the food industry: a review. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 50, 213–224.
- Godshall, M.A. (1997). How carbohydrates influence food flavor: The chemistry of flavor interactions. *Food Technol. Chic.*, 51, 63–67.
- Goldblith, S. A. ve Jason, A. C. (1975). *Processing, Catering and Cooking of Foods by means of Electromagnetic Radiation* [and Discussion]. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences, 191(1102), 49–69. doi:10.1098/rspb.1975.0112
- Goulas, V. ve Hadjisolomou, A. (2019). Dynamic changes in targeted phenolic compounds and antioxidant potency of carob fruit (*Ceratonia siliqua* L.) products during in vitro digestion. *LWT - Food Science and Technology*, 101, 269-275. doi: 10.1016/j.lwt.2018.11.003
- Göksungur, Y. (2011). *Reaction and Fermentation in Food Engineering*, Sidas, 55-68 s.
- Gupta, P., Premavalli, K.S. (2012). Development of radish fibre based snack by response surface methodology (RSM). *J. Food Sci. Technol.*, 49, 58–65.
- Güngör, Ö., Zungur, A., Koç, M., Kaymak-Ertekin, F. (2013). Emülsiyonların özellikleri ve emülsifikasyon koşullarının aroma ve yağların mikrokapsülasyonu üzerine etkisi. *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 11(2).
- Halliwell, B., Gutteridge, J.M. (2015). *Free radicals in biology ve medicine*. Oxford University Press, USA.

- Hamasaka, T. Nakayama, T., Kumazawa, S. (2004). Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. *Food Chem.*, 84, 329–339. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00216-4)
- Hanrahan, G. Ve Lu, K. (2006). Application of factorial ve response surface methodology in modern experimental design ve optimization. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 36, 141–151.
- Hassan, M.S., Mileva, M.M., Dweck, H.S., Ronsenfeld, L. (1998). Nitric oxide products degrade chondroitin sulfates. *Nitric Oxide*, 2 (5), 360–365.
- Hayacibara, M.F., Koo, H., Rosalen, P.L., Duarte, S., Franco, E.M., Bowen, W.H., Ikegaki, M., Cury, J.A. (2005). In vitro ve in vivo effects of isolated fractions of Brazilian propolis on caries development. *J. Ethnopharmacol.*, 101, 110–115.
- Heinzelmann, K., Franke, K., Jensen, B. ve Haahr, A. (2000). Protection of fish oil from oxidation by microencapsulation using freeze-drying techniques. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, 114–121.
- Helbling, A., Peter, C.H., Berchtold, E., Bogdanov, S., Müller, U. (1992). Allergy to honey: relation to pollen ve honey bee allergy. *Allergy*, 47, 41–49.
- Hernandez, E. (1994). *Edible Coatings from Lipids & Resins. Chapter 10*: 279- in *Edible Coatings & Films to improve Food Quality* (J. Krochta, E.A. Baldwin and M.O. Nisperos-Carriedo, Eds.), Technomic Publishing “Co., Lancaster, Basel., pp. 279–303.
- Hoeller, S., Sperger, A., Valenta, C. (2009). Lecithin based nanoemulsions: A comparative study of the influence of non-ionic surfactants and the cationic phytosphingosine on physicochemical behaviour and skin permeation. *Int J Pharm*, 370, 181-6.
- Hogan, S.A., McNamee, B.F., O’riordan, E.D., O’sullivan, M. (2001). Microencapsulating properties of whey protein concentrate. *J. Food Sci.*, 66, 675–680.
- Isleroglu, H., Turker, I., Koc, B., Tokatli, M. (2019). Optimization of microencapsulation conditions of transglutaminase by freeze drying. *J. Food Sci. Technol.*, 56, 4925–4937.
- Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y., Bhveari, B. (2008). Encapsulation efficiency of food flavours ve oils during spray drying. *Dry. Technol.*, 26, 816–835.
- Jansen-Alves, C., Krumreich, F.D., Zveoná, G.P., Gularte, M.A., Borges, C.D., Zambiazzi, R.C., (2019a). Production of Propolis Extract Microparticles with Concentrated Pea Protein for

Application in Food. *Food Bioprocess Technol.*, 12, 729–740.
<https://doi.org/10.1007/s11947-019-2246-2>

- Jansen-Alves, C., Maia, D.S.V., Krumreich, F.D., Crizel-Cardoso, M.M., Fioravante, J.B., da Silva, W.P., Borges, C.D., Zambiazzi, R.C. (2019b). Propolis microparticles produced with pea protein: Characterization ve evaluation of antioxidant ve antimicrobial activities. *Food Hydrocoll.*, 87, 703–711. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.004>
- Jinapong, N., Supphantharika, M., Jamnong, P. (2008). Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying ve fluidized bed agglomeration. *J. Food Eng.*, 84, 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.032>
- Johnson, K.S., Eischen, F.A., Giannasi, D.E. (1994). Chemical composition of North American bee propolis ve biological activity towards larvae of greater wax moth (Lepidoptera: Pyralidae). *J. Chem. Ecol.*, 20, 1783–1791.
- Jouenne, E. ve Crouzet, J. (2000). Effect of pH on retention of aroma compounds by β -lactoglobulin. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 1273–1277.
- Jyothi, N.V.N., Prasanna, P.M., Sakarkar, S.N., Prabha, K.S., Ramaiah, P.S., Srawan, G.Y. (2010). Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *J. Microencapsul.*, 27, 187–197.
- Kagami, Y., Sugimura, S., Fujishima, N., Matsuda, K., Kometani, T., Matsumura, Y. (2003). Oxidative stability, structure, ve physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein ve dextrin wall materials. *J. Food Sci.*, 68, 2248–2255.
- Kale, S. N. ve Deore, S. L. (2017). Emulsion micro emulsion and nano emulsion: a review. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 8(1), 39.
- Kalemba, D., ve Kunicka, A. (2003). Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Current medicinal chemistry*, 10, 813-829.
- Kanakdande, D., Bhosale, R., Singhal, R.S. (2007). Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin ve modified starch. *Carbohydr. Polym.* 67, 536–541.
- Kaya, S., Bakkalbaşı, E., Cavidoğlu, İ. (2017). Fındık, Zeytin ve Pamuk Yağlarında Peroksit Oluşum Kinetiği. *Akademik Gıda*, 15, 36-42 s.

- Kayahan, M. (2003). *Yağ Kimyası*, 1.Basım, ODTÜ Yayıncılık, Ankara,220 s.
- Kenyon, M.M. (1995). *Modified starch, maltodextrin, ve corn syrup solids as wall materials for food encapsulation*. ACS Publications.
- Keskin, M., Keskin, Ş., Kolaylı, S. (2019). Preparation of alcohol free propolis-alginate microcapsules, characterization ve release property. *LWT*, 108, 89–96.
- Kester, J.J. ve Fennema, O. (1989). Resistance of lipid films to water vapor transmission. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66: 1139–1146.
- Khuri, A. ve Cornell, J. (1996). *Response surfaces: Designs and analyses*. CRC PressI Llc. 152.
- Kim, Y.D. ve Morr, C.V. (1996). Microencapsulation properties of gum arabic ve several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particles. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1314–1320.
- Kimoto, T., Aga, M., Hino, K., Koya-Miyata, S., Yamamoto, Y., Micallef, M. J., Hanaya, T., Arai, S., Ikeda, M., Kurimoto, M. (2001). Apoptosis of human leukemia cells induced by Artepillin C, an active ingredient of Brazilian propolis. *Anticancer Res.*, 21, 221-228.
- King, C. J. (1971). *Freeze Drying of Foods*, CRC Press, Cleveland, OH, 18-54.
- Kinsella, J.E. ve Morr, C.V. (1984). Milk proteins: physicochemical and functional properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 21(3): 197-262.
- Kocabıyık, F. (2014). *The Effect of Microencapsulation of Pistachio Nut (Pistachio Vera L.) Oil on Its Physical Properties*. Gaziantep Üniversitesi Doğal ve Uygulamalı Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep.
- Koç, B. (2008). *Optimization of spray drying conditions during yoghurt powder production*. Ege University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
- Koç, B. ve Kaymak-Ertekin, F. (2010). Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *Gıda*. 35, 1–8.
- Koç, M. (2011). *Pastörize Sıvı Yumurtanın Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Optimum Kurutma Koşullarının Belirlenmesi ve Mikroenkapsülasyonu*. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Koç, M., Güngör, Ö., Zungur, A., Yalçın, B., Selek, İ., Ertekin, F.K., Ötles, S. (2015). Microencapsulation of Extra Virgin Olive Oil by Spray Drying: Effect of Wall Materials Composition, Process Conditions, ve Emulsification Method. *Food Bioprocess Technol.*, 8, 301–318. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1404-9>

- Koç, M., Sakin, M., Ertekin, F. K. (2010). Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1), 77-86.
- Kolanowski, W., Laufenberg, G., Kunz, B. (2004). Fish oil stabilisation by microencapsulation with modified cellulose. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 55, 333–343.
- Koo, H., Rosalen, P.L., Cury, J.A., Ambrosano, G.M., Murata, R.M., Yatsuda, R., Ikegaki, M., Alencar, S.M., Park, Y.K. (2000). Effect of a New Variety of *Apis mellifera* Propolis on Mutans Streptococci. *Curr. Microbiol.*, 41, 192–196.
- Körbahti, B.K., Rauf, M.A. (2008). Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue. *Chem. Eng. J.*, 136, 25–30.
- Kralova, I., Sjöblom, J. (2009). Surfactants Used in Food Industry: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30: 1363–1383.
- Krell, R. (1996). *Value-added Products from Beekeeping*. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Kujumgiev, A., Tsvetkova, I., Serkedjieva, Y., Bankova, V., Christov, R., Popov, S. (1999). Antibacterial, antifungal ve antiviral activity of propolis of different geographic origin. *J. Ethnopharmacol.*, 64, 235–240.
- Kulik, T. V., Barvinchenko, V.N., Palyanytsya, B. B., Lipkovska, N.A. ve Dudik, O.O. (2011). Thermal transformations of biologically active derivatives of cinnamic acid by TPD MS investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, 219–223.
- Kumova, U. (2002). *Önemli bir arı ürünü: Propolis*. Uludağ Arıcılık Derg. 2.
- Kutluca, S., Genç, F., Korkmaz, A. (2006). *Propolis*. Samsun Tarım İl Müdürlüğü Çiftçi Eğitimi ve Yayın Şubesi Samsun 57.
- Lazić, L. (2004). Applying simulation and design of experiments to the embedded software testing process. *Software: Testing, Verification and Reliability*.14:4, 257-282.
- Lee, W.C., Yusof, S., Hamid, N.S.A., Baharin, B.S. (2006). Optimizing conditions for hot water extraction of banana juice using response surface methodology (RSM). *J. Food Eng.*, 75, 473–479.
- Leroux, J., Langendorff, V., Schick, G., Vaishnav, V., Mazoyer, J. (2003). Emulsion stabilizing properties of pectin. *Food Hydrocoll.* 17, 455–462.

- Lopes, D. G., Becker, K., Stehr, M., Lochmann, D., Haack, D., Zimmer, A., Salar-Behzadi, S. (2015). Role of lipid blooming and crystallite size in the performance of highly soluble drug-loaded microcapsules. *Journal of pharmaceutical sciences*, 104(12), 4257-4265.
- Mumenthaler, M. ve Leuenberger, H. (1991). Atmospheric spray-freeze drying: a suitable alternative in freeze-drying technology. *International Journal of Pharmaceutics*, 72(2), 97–110. doi:10.1016/0378-5173(91)90047-r
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation ve controlled release—a review. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 41, 1–21.
- Mahdavi, S.A., Jafari, S.M., Assadpoor, E., Dehnad, D. (2016). Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin, gum Arabic and gelatin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 85, 379-385.
- Maran, J.P., Manikvean, S., Thirugnanasambveham, K., Nivetha, C.V., Dinesh, R. (2013). Box–Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide. *Carbohydr. Polym.*, 92, 604–611.
- Marcucci, M.C. (1995). Propolis: chemical composition, biological properties ve therapeutic activity. *Apidologie*, 26, 83–99.
- Marcucci, M.C., Ferreres, F., Garcia-Viguera, C., Bankova, V.S., De Castro, S.L., Dantas, A.P., Valente, P.H.M., Paulino, N. (2001). Phenolic compounds from Brazilian propolis with pharmacological activities. *J. Ethnopharmacol.*, 74, 105–112.
- Marquele, F.D., Stracieri, K.M., Fonseca, M.J.V., Freitas, L.A.P. (2006). Spray-dried propolis extract. I: physicochemical ve antioxidant properties. *Pharm.- Int. J. Pharm. Sci.*, 61, 325–330.
- Matos-Jr, F.E., Comunian, T.A., Thomazini, M., Favaro-Trindade, C.S. (2017). Effect of feed preparation on the properties and stability of ascorbic acid microparticles produced by spray chilling. *LWT-Food Science and Technology*, 75: 251-260.
- Matos-Jr, F.E., Di Sabatino, M., Passerini, N., Favaro-Trindade, C.S., Albertini, B. (2015). Development and characterization of solid lipid microparticles loaded with ascorbic acid and produced by spray congealing. *Food Research International*, 67: 52-59.
- McClements, D.J. (2016). *Food Emulsions; Principles, Practice, and Techniques*. 3th Ed, CRC Press.

- McClements, D.J. ve Decker, E.A. (2000). Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *J. Food Sci.*, 65, 1270–1282.
- McHugh, T.H. ve Krochta, J.M. (1994). Milk-protein-based edible films ve coatings. *Food Technol. Chic.* 48, 97–103.
- McInnes, I.B., Leung, P.B., Field, M., Weix, A., Huang, F.P., Sturrock, R.D., Kinninmont, A., (1996). Production of nitric oxide in the synovial membrane of rheumatoid and osteoarthritis patients. *Journal of Experimental Medicine*, 184 (4), 1519–1522.
- McKernan, W.M. (1973). *Microencapsulation in the flavour industry*. ILAgris
- Mellor, J. D. (1978). *Fundamentals of Freeze Drying*, Academic Press, London, 16-337.
- Millman, M. J., Liapis, A. I., Marchello, J. M. (1985). An analysis of the lyophilization process using a sorption-sublimation model and various operational policies. *International Journal of Pharmaceutics*, 31(10), 1594–1604. doi:10.1002/aic.690311003
- Minekus, M., Alminger, M., Alvito, P., Ballance, S., Bohn, T., Bourlieu, C., Carriere, F., Boutrou, R., Corredig, M., Dupont, D., Dufour, C., Egger, L., Golding, M., Karakaya, S., Kirkhus, B., Le Feunteun, S., Lesmes, U., Macierzanka, A., Mackie, A., Marze, S., McClements, D.J., Menard, O., Recio, I., Santos, C.N., Singh, R.P., Vegarud, G.E., Wickham, M.S.J., Weitschies, W. and Brodkorb, A. (2014a). A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. *Food Functional*, 5: 1113-1124.
- Minekus, M., Alminger, M., Alvito, P., Ballance, S., Bohn, T., Bourlieu, C., Carriere, F., Boutrou, R., Corredig, M., Dupont, D. (2014b). A standardised static in vitro digestion method suitable for food—an international consensus. *Food Funct.*, 5, 1113–1124.
- Miyataka, H., Nishiki, M., Matsumoto, H., Fujimoto, T., Matsuka, M., Satoh, T. (1997). Evaluation of propolis. I. Evaluation of Brazilian and Chinese propolis by enzymatic and physico-chemical methods. *Biol Pharm Bull.*, 20, 496–501.
- Moerman, F., Mertens, B., Demey, L., Huyghebaert, A. (2001). Reduction of *Bacillus subtilis*, *Bacillus stearothermophilus* ve *Streptococcus faecalis* in meat batters by temperature-high hydrostatic pressure pasteurization. *Meat Sci.*, 59, 115–125.
- Moreau, D.L. ve Rosenberg, M. (1993). Microstructure ve fat extractability in microcapsules based on whey proteins or mixtures of whey proteins ve lactose. *Food Struct.*, 12, 6.

- Moreno, M.I.N., Isla, M.I., Sampietro, A.R., Vattuone, M.A. (2000). Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina. *J. Ethnopharmacol.*, 71, 109–114.
- Munker, R. ve Andreeff, M. (1996). Induction of death (CD95/FAS), activation and adhesion molecules (CD54) on blast cells of acute myelogenous leukemias by TNF- α and IFN- γ . *Cytokines Mol. Ther.*, 2, 147–159.
- Myers, M. L. (2006). *Emerging technologies*. Professional Safety, 51(10), 20.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Veerson-Cook, C.M. (1995). *Response Surface Methodology: Process ve Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley& Sons. Inc N. Y. NY 134–174.
- Nascimento, T.G., Redondo, G.D., de Araujo Abreu, C.T., Silva, V.C., Lira, G.M., Grillo, L.A.M., da Conceição, M.M., Freitas, J.D., Souza, J.S., Júnior, J.X.A. (2019). Modified release microcapsules loaded with red propolis extract obtained by spray-dryer technique. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 138, 3559–3569.
- Nedji, N., Loucif-Ayad, W. (2014). Antimicrobial activity of Algerian propolis in foodborne pathogens ve its quantitative chemical composition. *Asian Pac. J. Trop. Dis.*, 4, 433–437.
- Nikzade, V., Tehrani, M.M., Saadatmve-Tarzjan, M. (2012). Optimization of low-cholesterol–low-fat mayonnaise formulation: Effect of using soy milk ve some stabilizer by a mixture design approach. *Food Hydrocoll.*, 28, 344–352.
- Nori, M.P., Favaro-Trindade, C.S., de Alencar, S.M., Thomazini, M., de Camargo Balieiro, J.C., Castillo, C.J.C. (2011). Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. *LWT-Food Sci. Technol.*, 44, 429–435.
- O’Brien, R.D. (2004). *FATS and OILS Formulating and Processing for Applications* (O’Brien, R.D., Ed.), CRC Press, USA.
- Ockerman, H.W. (1985). *Quality Control of Post-Mortem Muscle Tissue*. 13th ed. Columbus: The Ohio State University.
- Okuro, P.K., de Matos Jr., F.E., Favaro-Trindade, C.S. (2013). Technological Challenges for Spray Chilling Encapsulation of Functional Food Ingredients. *Food Technology and Biotechnology*, 51(2), 171-182.

- Okuyama, K. ve Kousaka, Y. (1991). *Adhesion forces of single particle*. In Powder Technology Handbook Marcel Dekker Inc. 51-56.
- Osborn, H.T. ve Akoh, C.C. (2004). Effect of emulsifier type, droplet size, and oil concentration on lipid oxidation in structured lipid-based oil-in-water emulsions. *Food Chem.*, 84, 451–456.
- Oxley, J.D. (2012). *Spray cooling and spray chilling for food ingredient and nutraceutical encapsulation. Encapsulation technologies and delivery systems for food ingredients and nutraceuticals* (Garti, N. ve Julian McClements, D., Eds.), Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 110- 130, New Delhi.
- Ozdal, T., Ceylan, F.D., Eroglu, N., Kaplan, M., Olgun, E.O., Capanoglu, E. (2019). Investigation of antioxidant capacity, bioaccessibility ve LC-MS/MS phenolic profile of Turkish propolis. *Food Res. Int.*, 122, 528–536.
- Ozmutlu, O., Sumnu, G., Sahin, S. (2001). Effects of different formulations on the quality of microwave baked breads. *Eur. Food Res. Technol.*, 213, 38–42.
- Oztop, M.H., Sahin, S., Sumnu, G. (2007). Optimization of microwave frying of osmotically dehydrated potato slices by using response surface methodology. *Eur. Food Res. Technol.*, 224, 707–713.
- Özbek, Z.A. ve Ergönül, P.G. (2017). A review on encapsulation of oils. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilim. Derg.*, 13, 293–309.
- Öztürk, F., Kurt, E., Cerci, M. (2000). The effect of propolis extract in experimental chemical corneal injury. *Ophthalmic Res.*, 32, 13–18.
- Paintz, M. ve Metzner, J. (1979). On the local anaesthetic action of propolis and some of its constituents. *Pharmazie*, 34, 839–841.
- Pang, S.F., Yusoff, M.M., Gimbin, J. (2014). Assessment of phenolic compounds stability ve retention during spray drying of Orthosiphon stamineus extracts. *Food Hydrocoll.*, 37, 159–165.
- Parish, E.F., Boos, T.L., Li, S. (2002). *The Chemistry of Waxes and Sterols*. Food Lipids Chemistry Nutrition and Biotechnology Second Edition (Akoh, C.C., Min, D.M. Eds.), Marcel Dekker Inc., New York.

- Pedroso D.L., Thomazini M, Heinemann R.J.B., Favaro-Trindade C.S. (2012). Protection of *Bifidobacterium lactis* and *Lactobacillus acidophilus* by microencapsulation using spraychilling. *International Dairy Journal*, 26: 127–132.
- Peleg, M. ve Mannheim, C.H. (1973). Effect of conditioners on the flow properties of powdered sucrose. *Powder Technology*, 7(1), 45-50.
- Percel, P.J. (1988). *Encapsulated yeast*. US Patent. 4: 719,114.
- Pikal, M.J. (1990). *Freeze drying of proteins*. II: Formulation selection. *BioPharm*, 3: 26-27.
- Popova, M., Silici, S., Kaftanoglu, O., Bankova, V. (2005). Antibacterial activity of Turkish propolis ve its qualitative ve quantitative chemical composition. *Phytomedicine*, 12, 221–228.
- Prasad, K.N., Kong, K.W., Ramanan, R.N., Azlan, A., Ismail, A. (2012). Selection of experimental domain using two-level factorial design to determine extract yield, antioxidant capacity, phenolics, ve flavonoids from *Mangifera pajang* Kosterm. *Sep. Sci. Technol.*, 47, 2417–2423.
- Pratami, D.K., Mun'im, A., Yohda, M., Hermansyah, H., Gozan, M., Putri, Y.R.P., Sahlan, M. (2019). *Total phenolic content ve antioxidant activity of spray-dried microcapsules propolis from Tetragonula species*, in: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, p. 020040.
- Putnik, P., Kovacevic, D.B., Herceg, K., Roohinejad, S., Greiner, R., Bekhit, A.E., Levaj, B. (2017). Modelling the shelf-life of minimally-processed fresh-cut apples packed in a modified atmosphere using food quality parameters. *Food Control*, 81:55-64.
- Qi, S., Marchaud, D., Craig, D. (2010). An investigation into the mechanism of dissolution rate enhancement of poorly water-soluble drugs from spray chilled gelucire 50/13 microspheres. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99: 262–274.
- Quiles, J.L., Ramirez-Tortosa, M.C., Gomez, J.A., Huertas, J.R., Mataix, J. (2002), Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying. *Food Chemistry*, 76, 461-468.
- Rajabi, H., Ghorbani, M., Jafari, S.M., Mahoonak, A.S., Rajabzadeh, G. (2015). Retention of saffron bioactive components by spray drying encapsulation using maltodextrin, gum Arabic ve gelatin as wall materials. *Food Hydrocoll.*, 51, 327–337.

- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, 49(4), 311–319. doi:10.1016/s0260-8774(00)00228-4
- Ray, S., Raychaudhuri, U., Chakraborty, R. (2016). An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. *Food Biosci.*, 13, 76–83.
- Ré, M. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Dry. Technol.*, 16, 1195–1236.
- Reineccius, G.A. (2001). *The spray drying of food ingredients*, in: The Encapsulation of Food Ingredients. Leatherhead Publ, 151–184.
- Reineccius, G.A. (2004). The spray drying of food flavors. *Dry. Technol.*, 22, 1289–1324.
- Reis, A. S., Diedrich, C., Moura, C., Pereira, D., Almeida, J., F., Silva, L., D., Plata-Oviedo, M. S. V., Tavares, R. A., W., Carpes, S. (2017). Physico-chemical characteristics of microencapsulated propolis co-product extract and its effect on storage stability of burger meat during storage at -15⁰ C. *Food Science and Technology*, 76, 306–313.
- Rezende, Y.R.R.S., Nogueira, J.P., Narain, N. (2018). Microencapsulation of extracts of bioactive compounds obtained from acerola (*Malpighia emarginata* DC) pulp ve residue by spray ve freeze drying: Chemical, morphological ve chemometric characterization. *Food Chem.*, 254, 281–291.
- Ribeiro, M.D.M.M., Arellano, D.B., Grosso, C.R.F. (2012). The effect of adding oleic acid in the production of stearic acid lipid microparticles with a hydrophilic core by a spray-cooling process. *Food Research International*, 47: 38–44.
- Rice-Evans, C. A. ve Packer, L. (1998). *Flavonoids in Health and Disease*, Marcel Dekker, New York.
- Rodríguez, E.G., Abellán, G.B., Villanueva, M.O. (1999). Macroelements in dietetic products containing propolis. *Food Chem.*, 66, 15–19.
- Rokka, S. ve Rantamäki, P. (2010). Protecting probiotic bacteria by microencapsulation: challenges for industrial applications. *European Food Research and Technology*, 231(1), 1-12.
- Roos, Y.H. (1993). Water activity ve physical state effects on amorphous food stability. *J. Food Process. Preserv.*, 16, 433–447.
- Roos, Y.H. (2010). Glass transition temperature ve its relevance in food processing. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, 1, 469–496.

- Rosenberg, M. ve Young, S.L. (1993). Whey Proteins as Microencapsulating Agents. Microencapsulation of Anhydrous Milkfat - Structure Evaluation. *Food Structure*, 12(1), 4.
- Sadikoglu H., Ozdemir M., Seker M. (2003). Optimal Control of the Primary Drying Stage of Freeze Drying of Solutions in Vials Using Variational Calculus. *Drying Technology*, 21:7, 1307-1331, DOI: 10.1081/DRT-120023182
- Saénz, C., Tapia, S., Chávez, J., Robert, P. (2009). Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficusindica*). *Food Chemistry*, 114(2), 616–622.
- Sagis, L. M. (2015). *Microencapsulation and microspheres for food applications*, Academic Press, 235-248, ISBN 9780128003503.
- Sahin-Nadeem, H. ve Özen, M. A. (2014). Physical properties and fatty acid composition of pomegranate seed oil microcapsules prepared by using starch derivatives/whey protein blends, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 847-856.
- Salvim, M.O., Thomazini, M., Pelaquim, F.P., Urbano, A., Moraes, I.C., FavaroTrindade, C.S. (2015). Production and structural characterization of solid lipid microparticles loaded with soybean protein hydrolysate. *Food Research International*, 76: 689-696.
- Sangsrirachan, S. ve Wanson, W. (2008). The antioxidant capacity of honey samples collected in the north part of Thailve in relationship with its total polyphenol. *KMITL Sci J*, 8, 68–73.
- Sankarikutty, B. M. (1988). Studies on microcapsulation of cardamon oil by spray drying technique. *J. Food Sci. Technol., India*, 25, 352-356.
- Sartori, T., Consoli, L., Dupas Hubinger, M., Cecilia Menegalli, F. (2015). Ascorbic acid microencapsulation by spray chilling: Production and characterization. *LWT Food Science and Technology*, 63: 353-360.
- Savolainen, M., Herder, J., Khoo, C., Löqvist, K., Dahlqvist, C., Glad, H., Juppo, A.M. (2003). Evaluation of polar lipid-hydrophilic polymer microparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, 262(1–2): 47–62.
- Schantz, B., Rohm, H. (2005). Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate. *LWT-Food Science and Technology*, 38: 41-45.
- Scheller, S. (1990). *Plant origins of propolis: A report of work at Oxford*. Bee World 30.

- Scheller, S., Wilczok, T., Imielski, S. (1990). Free radical scavenging by ethanolic extract of propolis. *International Journal of Radiation Biology*, 57, 461–465.
- Sciarini, L.S., Maldonado, F., Ribotta, P.D., Pérez, G.T., León, A.E. (2009). Chemical composition and functional properties of Gleditsia triacanthos gum, *Food Hydrocolloids*, 23(2), 306-313.
- Shafi'i, S.N., Ahmad, N., Abidin, M.Z., Hani, N.M., Ismail, N. (2013). Optimization of hydrocolloids ve maltodextrin addition on roselle-based fruit leather using two-level full factorial design. *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinforma*, 3, 387.
- Shahidi, F. ve Han, X. Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. Food Sci.*, 33, 501–547.
- Shamaei, S., Seiiedlou, S.S., Aghbashlo, M., Tsotsas, E., Kharaghani, A. (2017). Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material ve drying conditions on physicochemical properties of microcapsules. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 39, 101–112.
- Sharma, A., Jana, A.H., Chavan, R.S. (2012). Functionality of Milk Powders ve Milk-Based Powders for End Use Applications—A Review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 11, 518–528. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2012.00199.x>
- Shen, Z., Apriani, C., Weerakkody, R., Sanguansri, L., Augustin, M.A. (2011). Food matrix effects on in vitro digestion of microencapsulated tuna oil powder. *J. Agric. Food Chem.*, 59, 8442–8449.
- Sheu, T.Y. ve Rosenberg, M. (1995). Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein ve carbohydrate wall systems. *J. Food Sci.*, 60, 98–103.
- Sheu, T.-Y. ve Rosenberg, M. (1998). Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins ve carbohydrates. *J. Food Sci.*, 63, 491–494.
- Shiga, H., Yoshii, H., Nishiyama, T., Furuta, T., Forssele, P., Poutanen, K., Linko, P. (2001). Flavor encapsulation ve release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin ve gum arabic. *Dry. Technol.*, 19, 1385–1395.
- Silici, S. ve Kutluca, S. (2005). Chemical composition ve antibacterial activity of propolis collected by three different races of honeybees in the same region. *J. Ethnopharmacol.*, 99, 69–73.

- Silici, S., Ünlü, M., Vardar-Ünlü, G. (2007). Antibacterial activity ve phytochemical evidence for the plant origin of Turkish propolis from different regions. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 23, 1797–1803.
- Sillick, M. ve Gregson M.C. (2012). Spray chill encapsulation of flavors within anhydrous erythritol crystals. *LWT-Food Science and Technology*, 48: 107–11
- Silva, B.B., Rosalen, P.L., Cury, J.A., Ikegaki, M., Souza, V.C., Esteves, A., Alencar, S.M. (2008). Chemical composition ve botanical origin of red propolis, a new type of Brazilian propolis. Evid. Based Complement. *Alternat. Med.*, 5, 313–316.
- Silva, F. C., da Fonseca, C. R., de Alencar, S. M., Thomazini, M., de Carvalho Balieiro, J. C., Pittia, P., Favaro-Trindade, C. S. (2013). Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. *Food and Bioproducts Processing*, 91(1), 28-36.
- Silva, F.C., Favaro-Trindade, C.S., Alencar, S.M., Thomazini, M. ve Balieiro, J.C.C. (2011). Physicochemical properties, antioxidant activity and stability of spray-dried propolis. *Journal of ApiProduct and ApiMedical Science*, 3(2), 94 – 100.
- Silva, F.C. da, Favaro-Trindade, C.S., Alencar, S.M. de, Thomazini, M., Balieiro, J.C.C. (2011). Physicochemical properties, antioxidant activity ve stability of spray-dried propolis. *J. ApiProduct ApiMedical Sci.*, 3, 94–100.
- Silva, J.F.M., de Souza, M.C., Matta, S.R., de Verade, M.R., Vidal, F.V.N. (2006). Correlation analysis between phenolic levels of Brazilian propolis extracts ve their antimicrobial ve antioxidant activities. *Food Chem.*, 99, 431–435.
- Sopade, P.A., Halley, P., Bhandari, B., D’Arcy, B., Doebler, C., Caffin, N. (2003). Application of the Williams–Landel–Ferry model to the viscosity–temperature relationship of Australian honeys. *Journal of Food Engineering*, 56(1), 67–75. doi:10.1016/s0260-8774(02)00149-8
- Sosa, S., Baricevic, D., Cinco, M., Padovan, D., Tubaro, A., Della, L. R. (1997). Preliminary investigation on the anti-inflammatory and anti-microbial activities of propolis. *Pharmaceut Pharmacol Lett*, 7, 168–171.

- Souza, J.P.B., Tacon, L.A., Correia, C.C., Bastos, J.K., Freitas, L.A.P. (2007). Spray-dried propolis extract, II: Prenylated components of green propolis. *Pharm.- Int. J. Pharm. Sci.*, 62, 488–492.
- Speciale, A., Costanzo, R., Puglisi, S., Musumeci, R., Catania, M.R., Caccamo, F., Iauk, L. (2006). Antibacterial activity of propolis ve its active principles alone ve in combination with macrolides, beta-lactams ve fluoroquinolones against microorganisms responsible for respiratory infections. *J. Chemother.* 18, 164–171.
- Spinelli, S., Conte, A., Lecce, L., Incoronato, A.L., Del Nobile, M.A. (2015). Microencapsulated propolis to enhance the antioxidant properties of fresh fish burgers. *J. Food Process Eng.*, 38, 527–535.
- Srinivasan, M., Singh, H., Munro, P.A. (2000). The effect of sodium chloride on the formation and stability of sodium caseinate emulsions. *Food Hydrocolloids*, 14(5), 497–507.
- Steyn, L., Knoetze, J. (2016). Optimization of an Edible Carnauba Wax Coating by means of a Screening Experimental Design of Experiments. *Food Nutr. Sci. - Int. J.*, 1-32.
- Stoll, L., Costa, T.M.H., Jablonski, A., Flôres, S.H., de Oliveira Rios, A. (2016). Microencapsulation of anthocyanins with different wall materials ve its application in active biodegradable films. *Food Bioprocess Technol.* 9, 172–181.
- Šturm, L., Črnivec, I.G.O., Istenič, K., Ota, A., Megušar, P., Slukan, A., Humar, M., Levic, S., Nedović, V., Deželak, M. (2019). Encapsulation of non-dewaxed propolis by freeze-drying ve spray-drying using gum Arabic, maltodextrin ve inulin as coating materials. *Food Bioprod. Process.*, 116, 196–211.
- Sumeri, I., Arike, L., Adamberg, K., Paalme, T. (2008). Single bioreactor gastrointestinal tract simulator for study of survival of probiotic bacteria. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 80(2), 317-324.
- Sun, F., Hayami, S., Haruna, S., Ogiri, Y., Tanaka, K., Yamada, Y., Ikeda, K., Yamada, H., Sugimoto, H., Kawai, N., Kojo, S. (2000). In vivo antioxidative activity of propolis evaluated by the interaction with vitamin C and vitamin E and the level of lipid hydroperoxides in rats. *J Agri Food Chem*, 48, 1462–1465.
- Sun-Waterhouse, D., Zhou J., Miskelly, G.M., Wibisono, R. and Wadhwa, S.S. (2011). Stability of encapsulated olive oil in the presence of caffeic acid, *Food Chem.*, 126, 1049–1056 p.
- Sward, G. G. (1972). Drying time. ASTM International.

- Tan, C.P., Che-Man, Y.B., Selamat, J., Yusoff, M.S.A. (2002). Comparative study of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index method. *Food Chemistry*, 76, 385-389 p.
- Tan, S. P., Tuyen, C. K., Parks, S. E., Stathopoulos, C. E., Roach, P. D. (2015). Effects of the spray-drying temperatures on the physiochemical properties of an encapsulated bitter melon aqueous extract powder. *Powder technology*, 281, 65-75.
- Tang, X. C. ve Pikal, M. J. (2004). *Design of Freeze-Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice.*, 21(2), 191–200. doi:10.1023/b:pham.0000016234.73023.75
- Taş, E. N., & Ötleş, S. (2020). Evaluation of Physical Properties of Microencapsulated Olive Stone Antioxidants and Kinetic Modelling of Their Storage Stability. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 8(5), 1145-1153.
- Taş, E. N., ve Ötleş, S. (2020). Evaluation of Physical Properties of Microencapsulated Olive Stone Antioxidants and Kinetic Modelling of Their Storage Stability. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 8(5), 1145-1153.
- Teledo, R.T. (1979). *Fundamentals of Food Process Engineering*, AVI, Publishing Co., Wetsport, Conn.
- Tikhonov, A.I., Mamontova, I.N.S. (1987). Production ve study of a lyophilized phenolic polysaccharide preparation from propolis. *Farmatsevtichnii Zhurnal*, 3, 67–68.
- Toker, O.S., Dogan, M., Canıyılmaz, E., Ersöz, N.B., Kaya, Y. (2013). The effects of different gums ve their interactions on the rheological properties of a dairy dessert: a mixture design approach. *Food Bioprocess Technol.*, 6, 896–908.
- Tonon, R.V., Grosso, C.R., Hubinger, M.D. (2011). Influence of emulsion composition ve inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Res. Int.*, 44, 282–289.
- Tratnik, L., Bozanic, R., Hergec, Z. ve Drgalic, I. (2006). The quality of plain and supplemented kefir from goat's and cow's milk. *International Journal of Dairy Technology*, 59 (1), 40-46.
- Tulloch, A.P. (1970). The composition of beeswax and other waxes secreted by insects. *Lipids*, 5(2): 247-258.

- Turnbull, B. ve Matisoo-Smith, E. (2002). Taste sensitivity to 6-n-propylthiouracil predicts acceptance of bitter-tasting spinach in 3–6-y-old children. *Am. J. Clin. Nutr.*, 76, 1101–1105.
- Tuyen, C.K., Nguyen, M.H., Roach, P.D., Stathopoulos, C.E. (2014). Microencapsulation of Gac oil: Optimisation of spray drying conditions using response surface methodology. *Powder Technol.*, 264, 298–309.
- Ünal, E. ve Erginkaya, Z. (2010). Probiyotik mikroorganizmaların mikrokapsülasyonu, *Gıda Dergisi*, 35, 297-304.
- Vaidya, S., Bhosale, R., Singhal, R.S. (2006). Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. *Dry. Technol.*, 24, 983–992.
- Velasco, J., Dobarganes, C., Holgado, F., Márquez-Ruiz, G. (2009). A follow-up oxidation study in dried microencapsulated oils under the accelerated conditions of the Rancimat test. *Food Res. Int.*, 42, 56–62.
- Vernier, F.C. (1998). *Influence of emulsifiers on the rheology of chocolate and suspensions of cocoa or sugar particles in oil*. Department of Chemistry of University of Reading, PhD Thesis, England.
- Wagh, V. D. (2013). Propolis: a wonder bees product and its pharmacological potentials. *Advances in pharmacological sciences*, 1-11.
- Walker, P., Crane, E., (1987). Constituents of propolis. *Apidologie*, 18, 327–334.
- Wilde, P.J. (1996). Interfaces: their role in foam and emulsion behaviour. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5(3-4): 176–181.
- Wilson, R., Van Schie, B.J., Howes, D. (1998). Overview of the preparation, use and biological studies on polyglycerol polyricinoleate (PGPR). *Food and Chemical Toxicology*, 36: 711-718.
- Wineman, R.D. (1984). *Water emulsion fruit and vegetable coatings based on waxes*. Eastman Chem. Prod. Publication.
- Wu, S.Y. ve Brewer, M.S. (1994). Soy protein isolate antioxidant effect on lipid peroxidation of ground beef microsomal lipid. *J.Food Sci*, 59(4), 702-706 p.
- Xue, J. ve Zhong, Q. (2014). Thyme Oil Nanoemulsions Coemulsified by Sodium Caseinate and Lecithin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 9900– 9907.

- Yağcı, S.ve Göğüş, F. (2009). Development of extruded snack from food by-products: a response surface analysis. *J. Food Process Eng.*, 32, 565–586.
- Yajima, T., Umeki, N., Itai, S. (1999). Optimum spray congealing conditions for masking the bitter taste of clarithromycin in wax matrix. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 47, 220-225.
- Yavuz, C. (2011). *Türkiye'nin Bazı İllerinden Toplanan Propolislerin Antimikrobiyal, Antioksidan Aktiviteleri ve Biyoaktif Bileşenlerinin Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ordu.
- Yolmeh, M., Jafari, S.M. (2017). Applications of response surface methodology in the food industry processes. *Food Bioprocess Technol.*, 10, 413–433.
- Yoshiara, L.Y., Madeira, T.B., Delaroza, F., da Silva, J.B., Ida, E.I. (2012). Optimization of soy isoflavone extraction with different solvents using the simplex-centroid mixture design. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 63, 978–986.
- Yoshii, H., Soottitantawat, A., Liu, X.-D., Atarashi, T., Furuta, T., Aishima, S., Ohgawara, M., Linko, P. (2001). Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2, 55–61.
- Young, S. L., Sarda, X., Rosenberg, M. (1993). Microencapsulating properties of whey proteins. 2. Combination of whey proteins with carbohydrates. *Journal of Dairy Science*, 76(10), 2878-2885.
- Zhang, H., Fu, Y., Xu, Y., Niu, F., Li, Z., Ba, C., Jin, B., Chen, G., Li, X. (2019). One-step assembly of zein/caseinate/alginate nanoparticles for encapsulation ve improved bioaccessibility of propolis. *Food Funct.*, 10, 635–645.
- Zhu, G., Xiao, Z., Zhou, R., Yi, F. (2012). Fragrance and flavor microencapsulation technology. *Advanced Materials Research*, 440-445.
- Zuidam, N.J. ve Nedovic, V. (2010). *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*. Springer, New York.

EKLER

DUYUSAL DEĞERLENDİRME FORMU

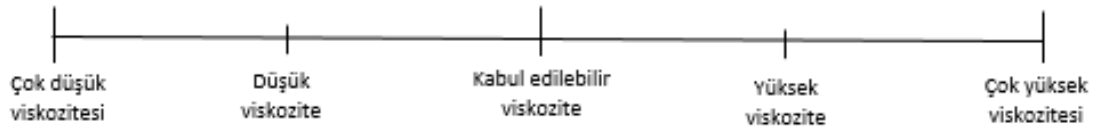
Panelistin Adı ve Soyadı:

Örnek Kodu:

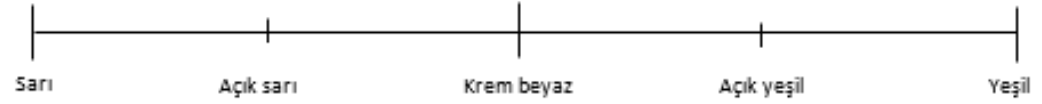
Örnek:

Size sunulan örneklerini değerlendirerek skala üzerinde uygun gelen noktayı belirleyiniz.

1. Doku



2. Renk



3. Bitter tat



4. Propolis Koku



Ek Şekil 1. Ayran örnekleri için duyuşal form

DUYUSAL DEĞERLENDİRME FORMU

Panelistin Adı ve Soyadı: _____ Örnek Kodu: _____ Örnek: _____

Size sunulan örneklerini değerlendirerek skala üzerinde uygun gelen noktayı belirleyiniz.

1. Doku

Çok yumuşak	Yumuşak	Kabul edilebilir elastikiyet	Sert	Çok sert

2. Renk

Mat açık kırmızı	Parlak açık kırmızı	Parlak kırmızı	Parlak koyu kırmızı	Mat koyu kırmızı

3. Bitter tat

Tespit edilmesi oldukça zor	Hafif yoğunlukta	Güçlü yoğunlukta	Çok güçlü yoğunlukta	İnanılmaz derecede yoğun

4. Propolis Koku

Tespit edilmesi oldukça zor	Hafif yoğunlukta	Güçlü yoğunlukta	Çok güçlü yoğunlukta	İnanılmaz derecede yoğun

Ek Şekil 2 Jöle örnekleri için duyuşal form

DUYUSAL DEĞERLENDİRME FORMU

Panelistin Adı ve Soyadı: _____ Örnek Kodu: _____ Örnek: _____

Size sunulan örneklerini değerlendirerek skala üzerinde uygun gelen noktayı belirleyiniz.

1. Doku

Çok yumuşak	Yumuşak	Kabul edilebilir kıvam	Sert	Çok sert

2. Renk

Sarı	Açık sarı	Krem beyaz	Açık yeşil	Yeşil

3. Bitter tat

Tespit edilmesi oldukça zor	Hafif yoğunlukta	Güçlü yoğunlukta	Çok güçlü yoğunlukta	İnanılmaz derecede yoğun

4. Propolis Koku

Tespit edilmesi oldukça zor	Hafif yoğunlukta	Güçlü yoğunlukta	Çok güçlü yoğunlukta	İnanılmaz derecede yoğun

Ek Şekil 3. Dondurma örnekleri için duyuşal form

DUYUSAL DEĞERLENDİRME FORMU

Panelistin Adı ve Soyadı: _____ Örnek Kodu: _____ Örnek: _____

Size sunulan örneklerini değerlendirerek skala üzerinde uygun gelen noktayı belirleyiniz.

1. Doku

Düzensiz gözenekli ve sıkışık yapı ve _____ Düzensiz gözenekli ve süngerimsi yapı _____ Homojen gözenekli ve süngerimsi yapı

2. Kabuk Rengi

Sarı _____ Kahverengi _____ Koyu kahverengi

3. Tat

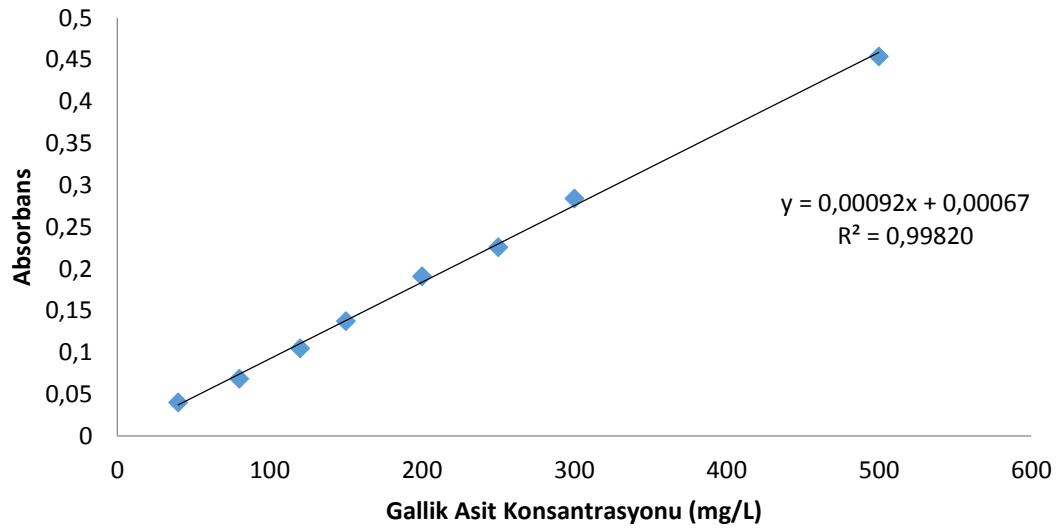
Tatlı olmayan okside acı tat _____ Tatlı olmayan az okside acı tat _____ Nötr tat _____ Az tatlı _____ Tatlı

4. Koku

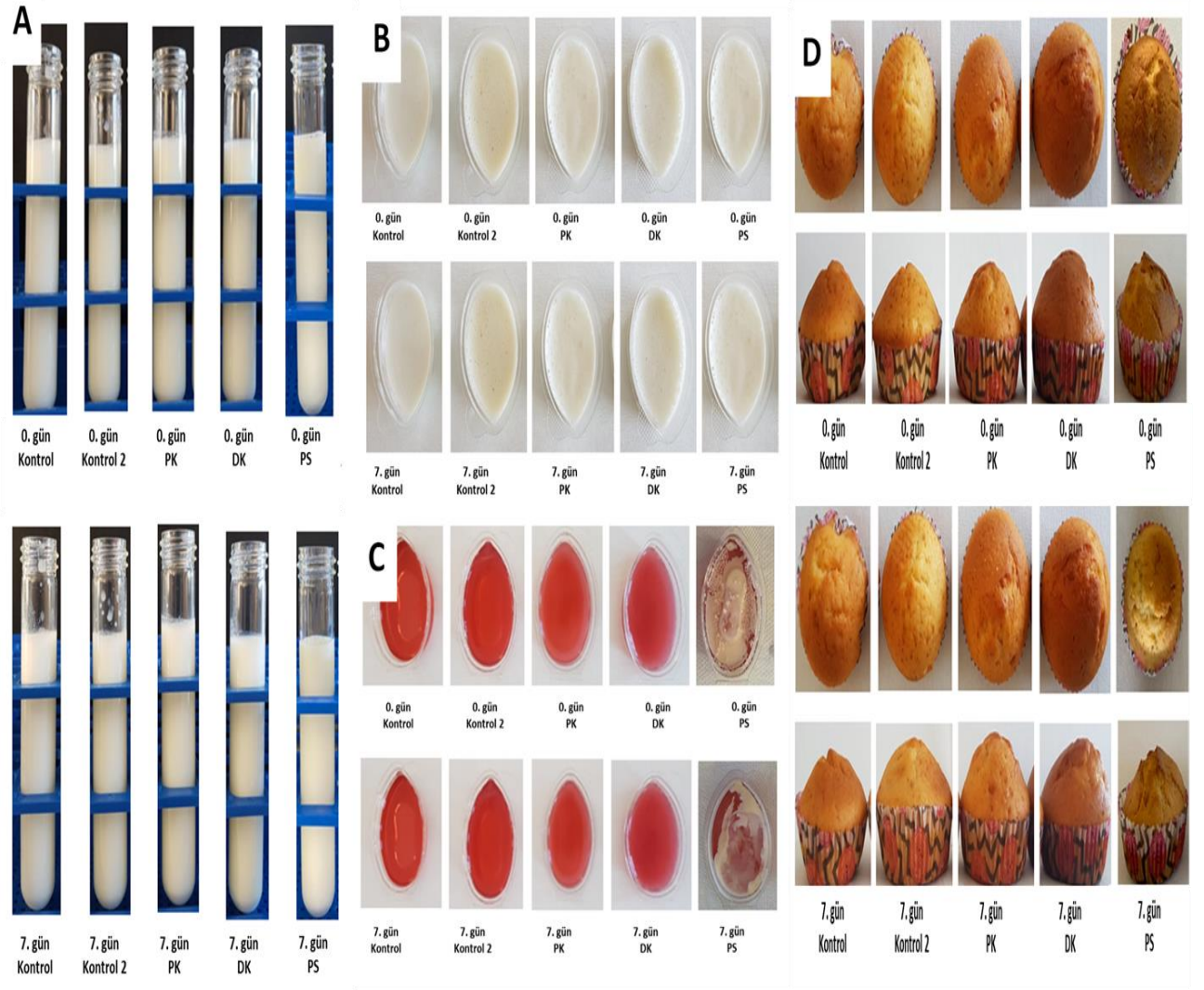
Tatlılığı kaybolmuş okside koku _____ Az tatlı okside koku _____ Tatlılığı kaybolmuş okside olmayan koku _____ Az tatlı okside olmayan koku _____ Tatlı karamelize şeker kokusu (Yabancı koku olmayan)

Hissettiğiniz tat:

Ek Şekil 4. Kek örnekleri için duyuşal form



Ek Şekil 5. Toplam fenolik madde miktarı analizi yöntemine göre gallik asit standardı eğrisi



Ek Şekil 6. Model gıda örneklerinin fotoğrafları (a. Ayran, b.Dondurma, c.Jöle, d.Kek)

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİLİMSEL ETİK BEYANI

“PROPOLİSİN FARKLI YÖNTEMLER İLE ENKAPSÜLE EDİLMESİ: OPTİMUM İŞLEM KOŞULLARININ, DEPOLAMA STABİLİTESİNİN, MODEL GIDA SİSTEMLERİNDE KULLANILABİLİRLİLİĞİNİN VE PROBİYOTİK MİKROORGANİZMALAR ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı doktora tezindeki bütün bilgileri etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiz atıf yaptığımı bildiririm. İfade ettiklerimin aksi ortaya çıktığında ise her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Ulaş BAYSAN

27/06/2022

ÖZGEÇMİŞ

Soyadı, Adı :

Baysan Ulaş

