

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENKAPSÜLE KARVAKROL İÇEREN HAMURUN KIZARTILMASINDA
KULLANILAN AYÇİÇEĞİ YAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİNDEKİ
DEĞİŞİMİN BELİRLENMESİ**

ÜLKÜHAN BAĞIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2019

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENKAPSÜLE KARVAKROL İÇEREN HAMURUN KIZARTILMASINDA
KULLANILAN AYÇİÇEĞİ YAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİNDEKİ
DEĞİŞİMİN BELİRLENMESİ**

ÜLKÜHAN BAĞIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2019

Onay Sayfası

Tezin Başlığı: Enkapsüle Karvakrol İçeren Hamurun Kızartılmasında Kullanılan Ayçiçeği Yağının Oksidatif Stabilitesindeki Değişimin Belirlenmesi

Tezi Hazırlayan: Ülkühan BAĞIŞ

Sınav Tarihi: 21.06.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı:	Prof. Dr. İhsan KARABULUT
	İnönü Üniversitesi	
	Dr. Öğr. Üyesi Tuğça BİLENLER
	İnönü Üniversitesi	
	Dr. Öğr. Üyesi Nurullah DEMİR
	Bingöl Üniversitesi	

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘‘Enkapsüle Karvakrol İçeren Hamurun Kızartılmasında Kullanılan Ayçiçeği Yağının Oksidatif Stabilesindeki Değişimin Belirlenmesi’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden olduğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ülkühan BAĞIŞ



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ENKAPSÜLE KARVAKROL İÇEREN HAMURUN KIZARTILMASINDA KULLANILAN AYÇİÇEĞİ YAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİNDEKİ DEĞİŞİMİN BELİRLENMESİ

Ülkühan BAĞIŞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

91 + ix sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. İhsan KARABULUT

Bu çalışmada antioksidan etkisi olduğu bilinen karvakrol enkapsüle edilerek ve edilmeden tekrar eden hamur kızartma işleminde ayçiçeği yağına ve hamur bileşimine katılmıştır. Gam arabik (GA), maltodekstrin (MD) ve modifiye nişastadan oluşan karışıma %5 oranında karvakrol ilave edilmiş ve yüksek devirli homojenizatörde kaba emülsiyon elde edilmiştir. Püskürterek kurutma sonucu elde edilen toz yapı denemelerde kullanılmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin boyutları 20 µm'den düşüktür. En yüksek enkapsülasyon etkinliği veren 3 kabuk malzemesi ile enkapsüle edilen karvakrol kızartma denemelerinde antioksidan olarak kullanılmıştır. Yüzde yüz GA'den oluşan mikrokapsüller en yüksek etkinlik değerine (%66.24) sahipken, GA + MD (75:25) ve [Nişasta + (GA + MD, 3:1), 1:9]'den oluşan mikrokapsüllerde de sırasıyla %60.08 ve %62.0 etkinlik değerleri elde edilmiştir.

Karvakrol ilavesinin, her beş kızartmada bir alınan ayçiçeği yağı numunelerinin oksidatif durumu üzerindeki etkisi, tekrarlanan (25 kez) kızartma deneyleri sırasında değerlendirilmiştir. [Nişasta + (GA + MD, 3:1), 1:9] karışımının kabuk olarak kullanıldığı enkapsüle karvakrol ile diğerlerine kıyasla daha düşük konjuge dien oluşumu sağlanmıştır. Aynı mikrokapsülün peroksit ve ikincil oksidasyonu ürünleri oluşumunu azalttığı ve bu durumun TOTOX değeri ile desteklendiği görülmüştür. Mikrokapsül formunda yağa karvakrol ilavesinin linoleik asit oksidasyonunu önemli oranda engellediği tespit edilmiştir. Kızartma işlemleri süresince yağda L^* değerinde yine [Nişasta + (GA + MD, 3:1), 1:9] mikrokapsülleri üstünlük sağlamıştır.

Kızartma denemelerinden elde edilen sonuçlar temel bileşen analizi (PCA) ile incelenerek uygulamalar arasındaki farklılıklar belirginleştirilmiştir. Enkapsüle edilmeyen ve enkapsüle edilen karvakrolün yağa ve hamura ilavesine ve kızartma sayılarına göre örnekler arasında bariz bir ayırım olduğu gözlenmiştir. Denenen 3 farklı kabuk malzemesi ile enkapsüle edilen karvakrolün yağa ilave edilmesi ile antioksidan etkinin diğerlerine göre üstünlük sağladığı tespit edilmiştir. Bu nedenle derin yağda kızartma işlemlerinde antioksidan olarak enkapsüle karvakrolün kullanımı önerilebilir.

ANAHTAR KELİMELER: Enkapsülasyon, karvakrol, püskürterek kurutma, antioksidan, hamur kızartma

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF THE CHANGES IN OXIDATIVE STABILITY OF SUNFLOWER OIL USED IN FRYING THE DOUGH CONTAINING ENCAPSULATED CARVACROL

Ülkühan BAĞIŞ

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

91 + ix pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. İhsan KARABULUT

In this study, encapsulated or unencapsulated carvacrol was added to the sunflower oil and the dough and used in repeated deep frying experiments. Carvacrol (5%) was added into the mixture composed of Gum Arabic (GA), maltodextrin (MD) and modified starch and the coarse emulsion was prepared by using a high speed homogenizer. The emulsion was powdered by using spray dryer used in the experiments. The size of the particles was lower than 20 µm. Encapsulated carvacrol, which was encapsulated with 3 selected shell materials with the highest encapsulation activity, was used as antioxidant in frying experiments. Among these, the microcapsules composed of 100% GA has the highest encapsulation efficacy value (66.24%), while those of GA + MD (75:25) and [Starch + (GA + MD, 3: 1), 1: 9] were 60.8% and 62.0%, respectively.

The effect of carvacrol fortification into the sunflower oil and dough, in encapsulated or unencapsulated forms, on the oxidative status of sunflower oil samples taken from each of the fifth frying was evaluated during repeated (25 times) frying experiments. Compared to other shell materials, the lowest conjugated diene formation was provided by carvacrol encapsulated with [Starch + (GA + MD, 3: 1), 1: 9]. The same antioxidant structure also lowered the peroxide and secondary oxidation products formation. This finding was also supported by TOTOX value. The addition of carvacrol to the oil in the form of microcapsules prevented the oxidation of linoleic acid significantly. L^* value of the sunflower oil was superior with carvacrol encapsulated with [Starch + (GA + MD, 3: 1), 1: 9] during repeated dough frying experiments.

The results obtained from frying experiments were analyzed by Principal Component Analysis (PCA) and the PCA graph evidently discriminated the differences between the applications. There was a clear discrimination between frying batches in terms of the effect of encapsulated and unencapsulated carvacrol which was added to sunflower oil or dough. It was found that the addition of carvacrol into the oil in encapsulated forms with selected 3 shell materials, was found to be superior to the others. Therefore, the use of encapsulated carvacrol as an antioxidant may be recommended in deep frying processes.

KEYWORDS: Encapsulation, carvacrol, spray drying, antioxidant, dough frying

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve özverisi ile bana yardımcı olan, manevi desteğini her zaman hissettiğim ve danışmanlığında olmaktan çok mutlu olduğum değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. İhsan KARABULUT'a;

Çalışmalarım süresince ve her konuda ilgi ve yardımlarıyla destek olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Tuğça BİLENLER'e;

Bölümümüz bünyesindeki mevcut imkanlardan faydalanmamı sağlayan İnönü Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine;

Laboratuar çalışmalarım boyunca gece-gündüz demeden bana eşlik eden ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Arş. Grv. Hacer GÜRKAN'a, sevgili arkadaşlarım Ayşe YILMAZ'a ve Sayın Arş. Grv. Sara ALTUN'a;

Hayatım boyunca attığım her adımda bana destek olan, maddi ve manevi fedakarlıklarla bugünlere gelmemi sağlayan babam Sabri BAĞIŞ'a, annem Meryeme BAĞIŞ'a, kardeşlerim Ebru BAĞIŞ KAZAK'a ve Aleyna BAĞIŞ'a;

Bu çalışmayı 1170885 nolu proje ile maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR	6
2.1. Lipitlerin Oksidasyonu	6
2.1.1. Oksidasyon mekanizması	6
2.1.2. Antioksidan maddelerin oksidasyon üzerine etkisi	10
2.2. Karvakrol.....	11
2.3. Mikroenkapsülasyon	14
2.3.1. Emülsifikasyon işlemi	15
2.3.2. Püskürterek kurutma.....	15
2.3.2.1. Kullanılan kabuk malzemeleri.....	17
3. MATERYAL VE METOT	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Ayçiçeği yağı ve hamur bileşenleri	22
3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözeltiler	22
3.2. Metot	22
3.2.1. Karvakrolün enkapsülasyonu	23
3.2.1.1. Emülsiyon oluşturma.....	23
3.2.1.2. Püskürterek kurutma.....	24
3.2.2. Hamurun hazırlanması	25
3.2.3. Kızartma denemeleri	26
3.2.3.1. İlave edilecek karvakrol miktarının belirlenmesi	27
3.3. Analizler	28
3.3.1. Enkapsülasyon etkinliği	28
3.3.2. Partikül iriliği	29
3.3.3. SEM görüntüleme.....	29
3.3.4. Nem içeriği	29
3.3.5. Su aktivitesi	29

3.3.6.	Islanabilirlik.....	29
3.3.7.	Yığın yoğunluğu.....	30
3.3.8.	Ransimat cihazı ile indüksiyon periyodunun belirlenmesi.....	30
3.3.9.	Serbest yağ asitliği.....	30
3.3.10.	Konjuge dien	31
3.3.11.	Peroksit sayısı.....	31
3.3.12.	<i>p</i> -Anisidin sayısı.....	32
3.3.13.	Toplam oksidasyon değeri (TOTOX değeri)	32
3.3.14.	Yağ asidi bileşimi	32
3.3.14.1.	Metil esterlerinin oluşturulması.....	33
3.3.14.2.	GC-FID ile yağ asidi bileşiminin belirlenmesi.....	33
3.3.15.	Renk tayini	33
3.3.16.	Hamurdan yağ ekstraksiyonu	34
3.3.17.	Duyusal analiz	34
3.3.18.	İstatistiksel analizler	35
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	36
4.1.	Etkinlik Değeri	36
4.2.	Enkapsüle Yapının Özellikleri (Nem, a_w , Islanabilirlik, Yığın Yoğunluğu).....	39
4.3.	Partikül İriliği	41
4.4.	SEM Görüntüleme.....	43
4.5.	Mikropartikül Özelliklerinin PCA ile Değerlendirilmesi.....	45
4.6.	Hamur Hazırlama	47
4.7.	Kızartma Denemeleri.....	49
4.8.	Farklı Karvakrol Konsantrasyonunun Ayçiçeği Yağının İndüksiyon Periyoduna Etkisi	50
4.9.	Kızartma Süresince Serbest Yağ Asitliğindeki Değişim.....	51
4.10.	Kızartma Süresince Konjuge Dien Miktarındaki Değişim.....	55
4.11.	Kızartma Süresince Peroksit Sayısındaki Değişim	58
4.12.	Kızartma Süresince <i>p</i> -Anisidin Sayısındaki Değişim	61
4.13.	Kızartma Süresince TOTOX Sayısındaki Değişim.....	64
4.14.	Kızartma Süresince Yağ Asidi Bileşimindeki Değişim	66
4.15.	Kızartma Süresince Renk Değerlerindeki Değişim.....	71
4.16.	Kızartma İşleminde Hamurdan Ekstrakte Edilen Yağ Miktarları ..	74
4.17.	Kızartma Sonuçlarının PCA ile Değerlendirilmesi	75
4.18.	Kızartılmış Hamurların Duyusal Değerlendirilmesi	79

5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	81
6.	KAYNAKLAR.....	83
	ÖZGEÇMİŞ.....	91



SİMGELER VE KISALTMALAR

ANOVA	Varyans (Değişkenlik) Analizi
AOCS	American Oil Chemists' Society
BHA	Bütillendirilmiş Hidroksi Anisol
BHT	Bütillendirilmiş Hidroksi Toluen
GA	Gam Arabik
GC-FID	Gaz Kromatografisi-Alev İyonizasyon Dedektörü
GRAS	Genel olarak güvenilir kabul edilen
HMF	Hidroksi Metil Furfural
KOH	Potasyum Hidroksit
MD	Maltodekstrin
PCA	Principal Component Analysis (Temel Bileşen Analizi)
PG	Propil Gallat
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TBHQ	Tersiyer Bütül Hidrokinon
TOTOX	Toplam Oksidasyon Değeri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Derin yağda kızartma süresince meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler	9
Şekil 2.2.	Karvakrolün kimyasal yapısı	12
Şekil 2.3.	Mikrokapsül yapısının şematik gösterimi	14
Şekil 2.4.	Gaz ve beslemenin aynı yönde aktığı ortak akım sprey kurutucusunun şematik gösterimi	16
Şekil 2.5.	Püskürterek kurutma ile enkapsülasyon işleminin akış diyagramı ve etkinlik üzerine etkili olan proses parametreleri	17
Şekil 3.1.	Mikrokapsül oluşturma	24
Şekil 3.2.	Püskürterek kurutucu	25
Şekil 3.3.	Kızartmada kullanılan hamur parçası	26
Şekil 3.4.	Kızartma düzeneği	27
Şekil 4.1.	Farklı oranlarda karvakrol ilavesinin etkinlik değerine etkileri	36
Şekil 4.2.	Farklı oranlarda GA, MD ve nişasta içeren kabuk materyalleri ile hazırlanan enkapsüle yapıların etkinlik değerleri (%)	38
Şekil 4.3.	Mikropartiküllerin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri .	45
Şekil 4.4.	Mikrokapsül özelliklerine göre örnek gruplarının PCA grafiği üzerinde dağılımı	47
Şekil 4.5.	Farklı konsantrasyonlarda karvakrol ilavesinin ayçiçeği yağının indüksiyon periyoduna etkisi	51
Şekil 4.6.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde serbest asitlik miktarındaki değişim.....	55
Şekil 4.7.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde konjuge dien miktarındaki değişim.....	58
Şekil 4.8.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde peroksit sayısındaki değişim.....	61
Şekil 4.9.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde <i>p</i> -anisidin sayısındaki değişim.....	63
Şekil 4.10.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde TOTOX sayısındaki değişim.....	65
Şekil 4.11.	Farklı özellikteki hamurların 25. kızartma sonrası absorbe ettiği yağ miktarları	75
Şekil 4.12.	Kızartma sonuçlarına göre örnek gruplarının PCA grafiği üzerinde dağılımı.....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Bitkilerden elde edilen doğal antioksidan yapıların kızartma yağlarında antioksidan olarak kullanımları	3
Çizelge 2.1.	Mikroenkapsülasyon teknolojisinde kullanılan kaplama materyalleri ve uygulama yöntemleri.....	18
Çizelge 3.1.	Kabuk materyali olarak kullanılan bileşimler	24
Çizelge 4.1.	Farklı oranlarda GA, MD ve nişasta içeren kabuk materyalleri ile hazırlanan enkapsüle yapıların etkinlik değerleri (%).....	37
Çizelge 4.2.	Enkapsüle karvakrolün bazı özellikleri	40
Çizelge 4.3.	Enkapsüle toz yapının partikül iriliği değerleri	42
Çizelge 4.4.	Mikropartikül özellikleri arasındaki Pearson korelasyon matrisi	46
Çizelge 4.5.	Değişken ve faktörler arasındaki korelasyonlar	47
Çizelge 4.6.	Farklı oranlarda karvakrol içeren kızartılmış hamurun duyu analizi sonuçları.....	49
Çizelge 4.7.	Kızartma denemelerinde kullanılan örnek kodlamaları	50
Çizelge 4.8.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağ ve hamura ilave edilen antioksidanların serbest asitlik (%) üzerine etkileri	54
Çizelge 4.9.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağ ve hamura ilave edilen antioksidanların konjuge diene (%) oluşumuna etkisi	57
Çizelge 4.10.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağ ve hamura ilave edilen antioksidanların peroksit sayısı üzerine etkileri	60
Çizelge 4.11.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağ ve hamura ilave edilen antioksidanların <i>p</i> -anisidin sayısındaki değişime etkileri	63
Çizelge 4.12.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağ ve hamura ilave edilen antioksidanların TOTOX değerine etkisi	65
Çizelge 4.13.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağ ve hamura ilave edilen antioksidanların yağ asidi bileşimine etkisi.....	68
Çizelge 4.14.	Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağ ve hamura ilave edilen antioksidanların renk değerlerine etkisi.....	73
Çizelge 4.15.	Tekrar edilen kızartma işleminde 25. kızartma sonrasında hamurun absorpladığı yağ miktarı (%).....	75
Çizelge 4.16.	Kızartma deneyleri arasındaki Pearson korelasyon matrisi	76
Çizelge 4.17.	Değişken ve faktörler arasındaki korelasyonlar	77
Çizelge 4.18.	Kızartılmış hamurların duyu değerlendirme puanları.....	80

1. GİRİŞ

Yağların ve yağ içeren gıdaların işlenmesi ve depolanması esnasında gıdanın kalite niteliklerini bozan başlıca bozulmalar arasında lipit oksidasyonu en önde gelen problemlerden birisidir (Lampi vd., 1997; Yang vd., 2002). Oksidasyonun mekanizması, gıda kalitesine etkisi, kinetik değerlendirmeler ve otoksidasyonu engellemek için alınacak önlemleri konu alan birçok çalışma yapılmıştır (Frankel, 1991; Lampi vd., 1997; Yanishlieva ve Marinova, 2001). İnsan bünyesinde meydana gelen lipit oksidasyonu sonucunda yaşlanma, bağırsak hastalıkları, kalp rahatsızlıkları ve bazı kanser türlerine neden olma gibi istenmeyen sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir (Ramarathnam, 1995; Riemersma, 2002). Lipit oksidasyonunda ısı, oksijen, ışık ve bazı metal iyonları (özellikle demir ve bakır) gibi etmenler önemli rol oynamaktadırlar (Frankel, 1991; Hashim vd., 1997). Ayrıca, gıdalarda lipit oksidasyonu ile oluşan acılık, gıdaların raf ömürlerinin belirlenmesinde karar verici faktör olarak kabul edilmektedir (Manglano vd., 2005). Lipitlerin oksidasyonu gıdaların duyuşal ve besinsel değerini etkileyen başlıca etmenlerden birisi olarak kabul edilmektedir (Yanishlieva-Maslarova, 2001). Bu nedenle, lipitlerin oksidatif stabiliteilerinin artırılması sağlık ve ekonomi bakımından önem taşımaktadır.

Reaktif oksijen türleri ile radikallerinin oluşumunu ve aktivitelerini engellemek için antioksidan maddelere ihtiyaç duyulmaktadır (Lercker ve Caboni, 1998; Manglano vd., 2005). Düşük miktarlarda bile kullanıldıklarında antioksidan etkili bileşikler ile oksidatif tepkimeler engellenebilir veya geciktirilebilir (Hamilton, 1994; Hashim vd., 1997). Oksidasyon trigliserit molekülünde yer alan yağ asitlerinin çift bağ kısımları üzerinde meydana gelmektedir.

Hidroperoksitler oksidasyonun birincil ürünleridir. Stabil olmadıklarından ileri oksidasyon durumunda alkanlar, alkoller ve asitler gibi kötü kokulu ikincil ürünlere dönüşürler. Bu ikincil ürünlerin birçoğu da kimyasal olarak aktif durumdadırlar ve oksidasyonun ilerlemesine neden olabilirler (Shahidi, 1997). Hücre ve dokularda meydana gelen oksidasyon ve okside olmuş gıda bileşenlerinin diyet yolu ile alımı neticesinde kanser, kalp hastalıkları ve aterosklerozis vb. rahatsızlıklar oluşmaktadır (Simic ve Karel, 1980). Bu nedenle yağların yüksek oksidatif stabiliteye sahip olması insan sağlığı ve gıda ekonomisi bakımından önemlidir. Yağı oluşturan yağ asitlerinde doymamışlık derecesinin yüksekliği oksidasyona duyarlılığı arttırmaktadır. Ayrıca

oksijen konsantrasyonu, doğal antioksidanların varlığı, metal iyonları, hidroksi- lipit bileşenleri, enzimler, ışık ve uzun süreli depolama yağların oksidasyon dayanımını etkileyen faktörlerdendir (Yanishlieva-Maslarova, 2001).

Yağlarda doğal olarak bulunan veya sonradan ilave edilen antioksidanlar kızartma sürecinde yağın kalitesinin sürdürülebilir olmasında etken faktördür. Fenolik yapıdaki doğal antioksidanlar ile bütillendirilmiş hidroksianisol (BHA), bütillendirilmiş hidroksitoluen (BHT), propil gallat (PG) ve tersiyer bütül hidrokinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanlar oda sıcaklığında yağı oksidasyondan koruyabilmektedir. Ancak, kızartma işlemi gibi yüksek sıcaklık (~180°C) uygulamalarında söz konusu antioksidanlar buharlaşma ve parçalanmaları nedeniyle daha az etkili olmaktadır (Boskou, 1988). Daha da önemlisi, son 20 yıl içerisinde elde edilen bulgular sentetik antioksidanların güvenilirliklerini sorgular hale getirmiştir. Yapılan çalışmalarda BHA'nın deney hayvanlarında kansere neden olabildiği bildirilmektedir. Bu koşullarda daha güvenilir olan doğal antioksidanların kullanımı esastır (Duha ve Yen, 1997). Doğal ve sentetik antioksidanlar ortamdaki serbest radikaller ile aktif oksijenleri süpürerek ve metal iyonlarını şelatlayarak yağların oksidasyonunu engellemektedirler (Yanishlieva-Maslarova, 2001). Ayrıca antioksidanlar hidrojen atomlarını serbest radikale vererek onları radikal olmayan formlara dönüştürmektedirler (Decker, 2002). Bu işlevi yerine getiren başlıca antioksidanlar, çeşitli şekilde süstitüe olan aromatik halka yapıları içeren mono veya polihidroksi fenolik bileşiklerdir. İndirgeme potansiyeli serbest radikalinkinden küçük olan herhangi bir bileşik hidrojen atomunu serbest radikale verebilmektedir (Buettner, 1993).

Bu bağlamda, özellikle 1980'li yıllardan itibaren başta baharatlar olmak üzere doğal bitki yapısında yer alan değerli fitokimyasalların yüksek antioksidan aktiviteleri keşfedilmiş ve farklı polariteye sahip solventlerle elde edilen ekstraktların veya su buharı destilasyonu ile elde edilen uçucu yağların gıda sistemlerinde antioksidan ve antimikrobiyal madde olarak kullanımı önerilmeye başlamıştır. Ancak elde edilen polar ekstraktların lipit sistemlerinde çözünememe problemi ve uçucu yağların kolaylıkla buharlaşma özelliği gibi nedenlerle bahsi geçen doğal antioksidan yapıların etkin bir şekilde kullanımı yaygınlaşmamıştır. Bu kapsamda çeşitli bitkilerden elde edilen ekstrakt ve uçucu yağların doğal antioksidan olarak yağlarda kullanıldığı çalışmalar Çizelge 1.1'de verilmiştir (Aladedunye, 2014). Bahsi geçen çalışmalarda

kullanılan doğal yapılar genellikle polar solventlerle ekstrakte edildiklerinden, apolar nitelikteki yağlarda çözünürlük problemi muhtemeldir. Çizelgede verilen uçucu yağların ise kolay buharlaşma özelliği dikkate alındığında, her iki grup antioksidan maddenin yağ sistemlerinde termal oksidasyon koşullarında belirli bir antioksidan etki göstermelerine rağmen gerçek antioksidan etki göstermedikleri söylenebilir.

Bu sorunun aşılması için çok sayıda yenilikçi yaklaşım denenmiş ve ekstrakt veya uçucu yağların farklı kimyasal özelliklere sahip kabuk materyalleri içerisinde mikron veya nano boyutlarda hapsedilmesi anlamına gelen enkapsülasyon tekniği ön plana çıkmıştır. Bu uygulamada değerli fitokimyasallar veya etken madde olarak adlandırılan bileşikler GRAS olarak kabul edilen bir kabuk ile çevrelenerek fonksiyonel özellikler kazanmaktadır.

Çizelge 1.1. Bitkilerden elde edilen doğal antioksidan yapıların kızartma yağlarında antioksidan olarak kullanımları (Aladedunye, 2014)

Sources	Fat/oil substrate	Conditions
Olive leaf, hazelnut leaf, hazelnut green leafy cover	Canola oil	Frying of dough patties at 180°C
Andea mashua (<i>Tropaeolum tuberosum</i>)	Soybean oil	Frying of potatoes at 175°C
Oregano	Soybean	Heating of oil at 180°C
Grape seed	Sunflower oil	Heating at 180°C
Inca munã (<i>clinopodium bolivianum</i>) leaves	Soybean oil	Frying of potatoes at 180°C
Rosemary	Sunflower	Heating of oil at 180°C
<i>Majorana syriaca</i>	Corn oil	Frying of potato at 185°C
Thyme flower	Corn oil	Frying of potato at 180°C
Pompozia fruits	Sunflower oil	Frying of French fries 180°C
Olive waste cake	Sunflower oil	Heating of oil at 180°C
Mulberry leaves	Rice bran oil	Heating at 180°C
Apple, blueberry, mangosteen, dragon fruits	Peanut oil	Potatoes immersed in fruit extracts and then fried at 170°C
Denatured carob fiber (Exxenterol [®])	Sunflower oil	Heating at 180°C
<i>Curcuma longa</i> (turmeric) leaf	Palm olein	Frying of French fries at 180°C
<i>Murraya koenigii</i> leaf	Palm olein	Frying of French fries at 180°C
Rooibos tea	Soybean oil	Rancimat at 120, 140, 160 and 180°C
Olive leaf	Sunflower, olive, and palm oils	Pan-frying at 175°C for 6 min
<i>Pandanus amaryllifolius</i> leaf	Palm olein	Frying of French fries at 180°C
Bamboo, green tea leaves	Vegetable oil	Mixed with wheat flour prior to dough preparation, bread stick deep-fried at 180°C
Greek sage and summer savory	Virgin olive, refined olive, sunflower and commercial blend of oils	Heating at 180°C
Black tea, garlic bulb, onion skin	Corn oil	Heating at 140°C
Black tea leaves	Corn oil	Frying of potato at 180°C
Oregano	Cottonseed	Frying of potato at 185°C
Oleo-resin rosemary, sage	Palm olein	Frying of potato at 180°C
Citrus hystrix peel	Palm olein	Frying of fish crackers at 180°C
Rosemary	Rapeseed	Frying of potato chips at 180°C
Mung bean hull	Soybean	Heating at 180°C
Cassia essential oil	Rapeseed, soybean, sunflower, peanut, palm oil	Frying of precooked beef at 130, 150, and 190°C
Coriander oleoresin, coriander essential oil	Clarified butterfat (ghee)	Frying of wet cotton at 180°C
Rosemary	Olive and sunflower	Frying of potatoes at 180°C
Rosemary	Soybean	Heating of oil at 180°C
Spinach	Soybean	Flour dough fortified with spinach powder and deep fried at 160°C
Old tea leaves	Rapeseed	Frying of potatoes at 180°C
Green tea, green coffee	Lard	Frying of fortified donuts at 180°C
Olive leaves	Sunflower	Heating at 180°C

Mikroenkapsülasyon tekniği sayesinde gıda sektöründe genellikle sıvı damlacıkların, katı partiküllerin veya gaz bileşenlerin gıda saflığında kaplama materyalleri ile kaplanması ile (Gharsallaoui vd., 2007) çevre koşullarından kolayca etkilenebilen vitaminler, çoklu doymamış yağ asitleri gibi gıda bileşenlerinin korunması sağlanır (Aloğlu ve Öner, 2010). Mikroenkapsülasyonla yağlar oksidatif ve kimyasal bozulmalara karşı korunmakta, hoşla gitmeyen kokular maskelenmekte ve aromalar hapsedilmekte veya gıdaları zenginleştirmek için çoklu doymamış yağ asitleri toz forma dönüştürülebilmektedir (Gharsallaoui vd., 2007). Uygun kaplama materyallerinin kullanılmasıyla çekirdek (merkez) materyal olan yağ; ısı, ışık, nem ve oksijen gibi çevresel etmenlerin yol açtığı bozulmadan korunmaktadır (Shahidi ve Han, 1993). Enkapsülasyon uygulaması günümüzde farmakoloji, kimya, kozmetik, gıda ve boya gibi birçok sektörde kullanılmaktadır (Augustin vd., 2001; Heinzen, 2002). Mikroenkapsülasyon uygulamalarında kaplama materyali olarak genellikle nişasta, maltodekstrin, pullulan, sakkaroz, maltoz gibi karbonhidratlar; jelatin, peynir altı suyu proteinleri, kazein ve kazeinatlar gibi proteinler ve gam arabik gibi gıamlar tercih edilmektedir (Koç vd., 2010).

Enkapsülasyon uygulamalarında, söz konusu polimerik yapıdaki maddelerin kabuk (duvar) materyali olarak ve merkezde fitokimyasalların yer aldığı emülsiyon yapılarının toz haline getirilmesinde püskürterek kurutma tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sayede enkapsüle edilen materyalin kimyasal bozulmalara karşı dayanıklılığının artırılması, kontrollü salınımının sağlanması ve elde edilen toz yapının fonksiyonel bir şekilde kullanılması sağlanmaktadır (Kim ve Morr, 1996). Uçucu yağların antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerini pekiştirmek amacıyla farklı kabuk materyallerin ve uçucu yağların mikroenkapsüle edildiği birçok çalışma bulunmaktadır. Uçucu yağların bileşimsel özelliğine göre farklılık gösterebilecek etkinlik değeri ve diğer fizikokimyasal özelliklerdeki değişimler göz önüne alınarak, daha fonksiyonel özelliklerin sağlanması amacıyla gam arabige (GA) ilave olarak karbonhidrat yapısındaki diğer polimerler de farklı oranlarda enkapsülasyonun emülsiyon aşamasında kullanılmaktadır (Krishnan, vd., 2005). Kullanılan kabuk materyalleri arasında GA, maltodekstrin (MD) ve modifiye nişasta karışımları, bahsi geçen fitokimyasalların emülsiyon oluşturma-püskürterek kurutma uygulamaları ile enkapsülasyonunda başarıyla kullanılmıştır (Kim ve Morr, 1996; Krishnan vd., 2005;

Chatterjee ve Bhattacharjee, 2013; Fernandes vd., 2013; Fernandes vd., 2014; Edris vd., 2016).

Bilindiği gibi özellikle baharatlardan elde edilen ekstrakt veya uçucu yağların biyoaktif özelliklerinin belirlenmesinde ekstrakt veya uçucu yağın kendisi doğrudan kullanılmaktadır. Kompleks karışım halinde onlarca kimyasal maddeden müteşekkil bu yapılar içerisinde bir veya birkaç madde oransal olarak diğerlerine kıyasla oldukça yüksek miktarlardadır. Esasen saptanan biyoaktif niteliklerin oluşumundan majör bileşen olarak adlandırılan bu yapılar önemli oranda sorumludur. Bu sebeple bu çalışma kapsamında başta kekik olmak üzere bazı baharatların bileşiminde majör bileşen olarak yer alan karvakrolün emülsiyon oluşturma-püskürterek kurutma teknikleri ile enkapsülasyonu ve yaygın bir pişirme uygulaması olan kızartma işleminde, hamur kızartma esnasında yağda gelişen termal oksidasyonu önleyebilme niteliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen kapsül yapısının önemli fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi çalışmanın ilk bölümünü oluşturmaktadır. Çalışmanın devamında enkapsüle edilen veya edilmeyen karvakrolün kızartma yağına ve kızartılan hamura katılması ile antioksidan etkinin ne ölçüde gerçekleştiği ve enkapsülasyon kabuk materyallerinin bu değişime etkisi belirlenmiştir.

Son yıllarda bahsi geçen enkapsülasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar genellikle enkapsüle materyallerin karakterizasyonu ve biyoaktif niteliklerinin laboratuvar ortamında belirlenmesine yönelik iken, söz konusu yapıların gıda sistemlerinde kullanımlarına dair yeterli bilginin olmadığı görülmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışma ile kısmi oranda bu boşluğun giderilmesine katkı sağlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Lipitlerin Oksidasyonu

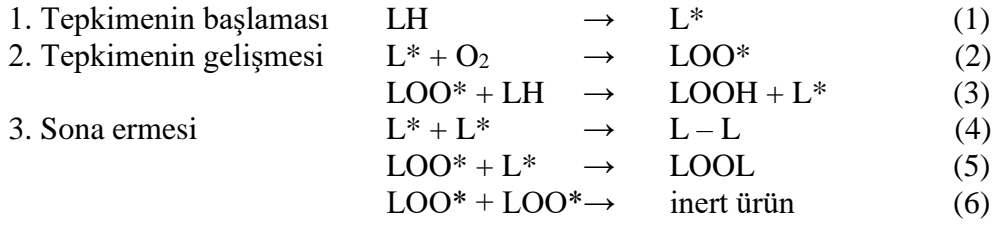
Lipitler hemen hemen gıdaların tamamının bileşiminde başlıca trigliseritler olarak bitkisel ve hayvansal depo hücrelerinde ve fosfolipidlerin yapısında yer almaktadır veya gıda işleme proseslerinde işlenen gıdaya sonradan eklenebilmektedir. Yağların ve yağ içeren gıdaların işlenmesi ve depolanması esnasında meydana gelen lipit oksidasyonu kaliteyi bozan temel problemlerden birisidir.

Lipitlerin oksidasyonu gıdaların duyuşal ve besinsel değerini etkileyen başlıca etmenlerden birisi olarak kabul edilmektedir (Frankel vd., 1991; Yang vd., 2002). Lipit oksidasyonunda yapıda yer alan doymamışlık ve ortamdaki oksijen tepkimelerin başlamasına neden olan iki temel faktördür. Lipitlerin oksidasyonunu ısı, ışık, nem ve bazı metaller katalize eder. Oksidasyon sonucunda aldehit, keton, hidroksi asitler, alkoller ve daha küçük molekülü yağ asitleri meydana gelir (Frankel vd., 1991; Hashim vd., 1997). Oksidasyon sonucunda oluşan bu ürünler yağ hoşla gitmeyen biçime soktuğu gibi, yağların içerdikleri A, D ve E vitaminleri, karoten ve temel yağ asitleri gibi birçok önemli madde de oksidasyon sonucu parçalanır (Kayahan, 2014). Ayrıca, gıdalarda lipit oksidasyonu ile oluşan acılık gıdaların raf ömürlerinin belirlenmesinde karar verici faktör olarak kabul edilmektedir (Manglano vd., 2005). Bu nedenle, lipitlerin oksidatif stabiliteilerinin arttırılması sağlık ve ekonomi bakımından önem taşımaktadır.

2.1.1. Oksidasyon mekanizması

Oksidatif bozulma temel olarak, lipidin yapısında yer alan doymamış yağ asidinin yapısındaki stabilitesi az olan H⁺ atomunun kimyasal, enzimatik veya termik yollar ile yapıdan ayrılarak bağlı olduğu radikale aktivite kazandırması sonucu bu yapının oksijenle etkileşerek bozulmasıdır. Oksidasyon kısaca bir serbest radikalın oluşumuyla başlamakta ve radikal zincir tepkimesi olarak sürmektedir. Radikaller inaktif ürünlere dönüştüğünde tepkime sona ermektedir (Kayahan, 2014). Oksidasyon tepkimesi, trigliserit molekülünde yer alan yağ asitlerinin çift bağ kısımları üzerinde meydana gelmektedir.

Bir lipit molekülünde (L) serbest radikal oluşumu aşağıda gösterilmiştir (Tepkime 1-6) (Yanishlieva ve Marinova, 2001):



Hidroperoksitler oksidasyonun birincil ürünleridir. Stabil olmadıklarından alkanlar, alkoller ve asitler gibi kötü kokulu ikincil ürünlere dönüşürler. Bu ikincil ürünlerin birçoğu kimyasal olarak aktif durumdadırlar ve oksidasyonun ilerlemesine neden olabilirler (Shahidi, 1997). Bu oluşum insanda kanser, kalp hastalıkları ve aterosklerozis etmenidir (Simic, 1980). Bu nedenle yağların yüksek oksidatif stabiliteye sahip olması insan sağlığı ve ekonomik nedenlerden dolayı önemlidir.

Yağı oluşturan yağ asitlerinde doymamışlık derecesinin yüksekliği oksidasyona duyarlılığı arttırmaktadır. Ayrıca oksijen konsantrasyonu, doğal antioksidanların varlığı, metal iyonları, hidroksi lipit bileşenleri, enzimler, ışık ve uzun süreli depolama yağların oksidasyon dayanımını etkileyen faktörlerdendir (Decker, 2002). Lipitlerin oksidasyonunda yağ asitlerinin içerdiği allil grubu (–C=C–) arttıkça oksidatif tepkimenin indüksiyon periyodu kısalmakta fakat tepkime hızı artmaktadır. Oksidatif tepkimeler için son derece önemli olan bu iki kavramın yağ asitlerinin doymamışlığına bağlı olması tepkimenin radikallerde oluşan ara kademeler üzerinden gerçekleşmesi ile açıklanabilmektedir. Ancak bu açıklama şeklinin geçerli olabilmesi için özellikle zincir üzerindeki hidrojen atomlarından birinin kolaylıkla aktif duruma geçerek yapıdan kopması gerekmektedir. Aralarında allil bağın yer aldığı karbon atomlarındaki hidrojen atomları, bu karbon atomlarına komşu olan karbon atomlarına bağlı olanlardan daha stabildir. Dolayısı ile allil gruba komşu olan karbon atomlarındaki labil olan hidrojen atomları eksojen olarak ısı, ışık özellikle yüksek enerjili kısa dalga boyunda UV ışında, endojen olarak ise klorofil ve heminler ile başta Fe, Cu, Ca olmak üzere bir dizi metal vasıtasıyla kolaylıkla zincirden koparak, bağlı olduğu radikale aktivite kazandırmaktadır (Kayahan, 2014).

Ortamda daha önce sayılan etkenlerden birinin bulunması halinde, doymamış yağ asitlerinde allil grubun sağından ya da solundan komşu olan karbon atomlarındaki

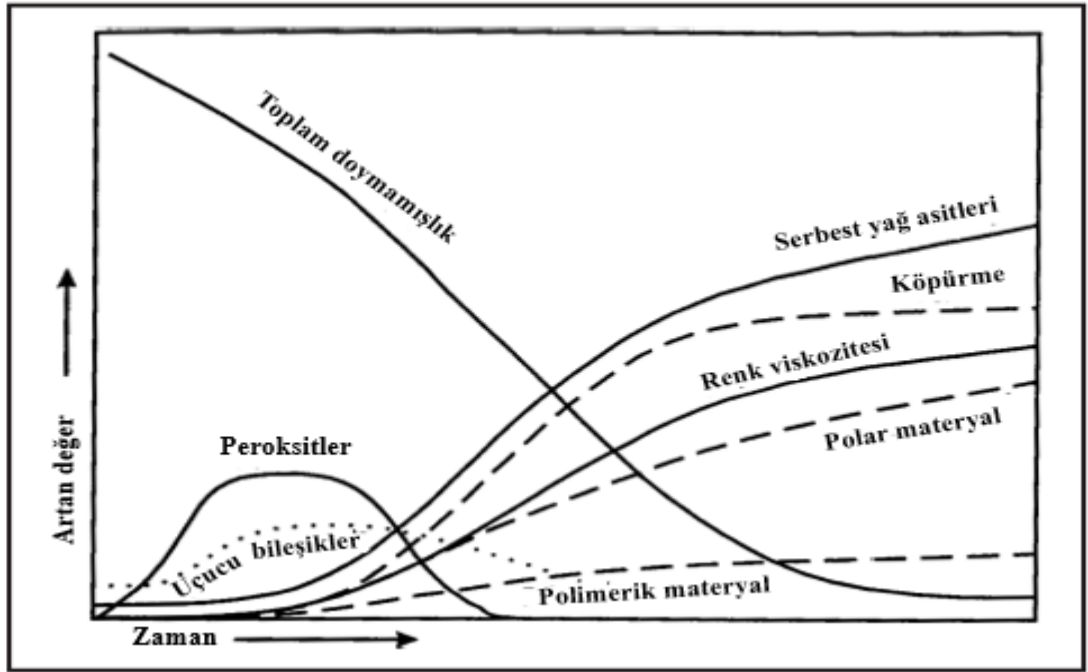
hidrojenlerden biri iyonlaşacak veya ayrıldığı radikal aktivite kazanacaktır. Ayrıca, allil gruptaki çift bağ yerinde sabit kalabildiği gibi aktif duruma gelen karbon atomu, bu guruba komşu olması nedeniyle labilite kazanarak sağa veya sola kayabilecektir. Böylece zincire moleküler formdan girecek olan yağda erimiş oksijen, radikaldeki dört farklı karbon atomuna bağlanabileceğinden oksidasyon tepkimesi de dört karbon atomunun birinden başlayabilmektedir.

Aktif radikallerin bu şekilde oluşumundan sonra oksidasyon tepkimesi, aktif radikallere oksijenin moleküler formda bağlanması ve aktif peroksit radikallerinin oluşması şeklinde gerçekleşmektedir. Daha sonraki aşamada ise tepkimenin gidişi otokatalitik bir karakter kazanmaktadır. Çünkü oluşan aktif peroksit radikalleri nötr duruma gelebilmek için ya aynı zincir üzerindeki ya da başka bir yağ asidi molekülünün zincirinden labil olan hidrojenlerden birini kendine çekerek bağlarken hava oksijeninin moleküler halde ve peroksit formunda bağlanabileceği yeni bir aktif radikal oluşmaktadır (Tepkime 2-3). Diğer yandan ortamda demir veya bakır gibi çok değerlikli metal iyonlarının bulunması halinde meydana gelen hidroperoksitler, bu metal iyonlarının değerliliklerinde oluşan indirgenme veya yükseltgenme tepkimelerine bağlı değişim etkisinde kolaylıkla aktif oksit ve peroksit radikallerine dönüşmektedirler (Kayahan, 2003).

Lipitlerde birincil oksidasyon ürünleri olan hidroperoksitlerin oluşturduğu bozulma tepkimeleri sonucu ikincil oksidasyon ürünleri denilen ketonlar, bağlı ve serbest aldehitler, alkoller ve küçük zincirli yağ asitleri meydana gelmektedir. Aktif kokulu karbonilli bileşikler, uçucu maddeler olup özellikle oleik, linoleik ve linolenik asitlerin oksidasyonu sonucu oluşan aldehit ve ketonlardır. Ancak oluşan bu maddeler çok yüksek aktivite gösterdiklerinden türedikleri asitlerin gıda maddeleri ve yağlardaki konsantrasyonları çok düşük olsa dahi oluşan tepkime ürünleri onların kalitelerini kolaylıkla olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Kayahan, 2014).

Endüstriyel uygulamalarda ve günlük beslenme şekillerinde geleneksel bir pişirme yöntemi olarak uygulanan derin yağda kızartma işlemlerinde hava oksijeni ile kızartma yağının okside olabilir bileşenleri arasında yukarıda belirtilen oto-oksidasyon reaksiyonlarına benzer şekilde dönüşümler meydana gelmektedir. Bu proseste gıdalar yağ ve oksijen varlığında yüksek derecelerde termal işlemlere maruz kalmaktadır (Belitz, 2004). Ancak kızartma esnasında meydana gelen ve termal oksidasyon olarak

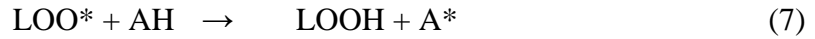
adlandırılan bozulma tepkimesinin hızı oto-oksidasyona kıyasla oldukça yüksektir. Söz konusu iki tepkimenin hızlarının mukayesesine dair bilimsel bir kıyaslama yapılmamışsa da termal oksidasyonun da başlama, gelişme ve sona erme aşamalarından oluştuğu düşünülmektedir. Derin yağda kızartma esnasında yağda ve kızartılan gıdada kalite özelliklerini etkileyen istenen ve istenmeyen flavor maddeleri, renk ve tekstürel değişimler ile gıdanın besin değerini etkileyen değişimler meydana gelmektedir. Kızartma sürecinde meydana gelen kimyasal değişimler oksidasyon, hidroliz, polimerizasyon ve uçucu bileşenlerin oluşumu şeklindedir. Uçucu bileşenlerin önemli bir kısmı ortam atmosferine geçerken kalan kısımda ileri düzeyde reaksiyonlar devam edebilmekte ve kızartılan gıdaya geçebilmektedirler. Bu değişimler sonucu oluşan uçucu olmayan ürünler ise yağ ve kızartılan gıdanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Derin yağda kızartma sonucunda doymamış yağ asidi miktarı, köpürme, renk, viskozite, yoğunluk, özgül ısı, serbest yağ asidi miktarı, polar ve polimerik madde miktarlarında değişimler oluşmaktadır. Bu niteliklerdeki değişimler Şekil 2.1’de verilmiştir (Choe ve Min, 2007).



Şekil 2.1. Derin yağda kızartma süresince meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler

2.1.2. Antioksidan maddelerin oksidasyon üzerine etkisi

Antioksidan maddelere aktif oksijen tür ve radikallerinin oluşumu ve aktivitelerini engellemek için ihtiyaç duyulmaktadır (Mangano, 2005). Düşük miktarlarda kullanılan antioksidanlar ile otoksidatif tepkimeler engellenebilir veya geciktirilebilir (Hamilton, 1994; Hashim, 1997). Antioksidan maddeler (AH), oksidasyon zincir tepkimelerinin ilerlemesinde oluşan peroksit molekülleri ile birleşerek tepkimenin sona ermesini sağlamaktadırlar (tepkime 7) (Yanishlieva ve Marinova, 2001).



Oluşan A* radikali düşük reaktiviteye sahip olduğundan tepkime (8)'de gösterilen tepkime meydana gelmemektedir.



Yağda uygun miktarda bulunan antioksidanlar peroksit radikallerini rejenere ederek tepkime 8 ve 9'da gösterildiği gibi serbest radikal oluşum zincirini kırmaktadırlar.



Serbest radikallerin oluşumunu geciktirerek veya gelişme aşamasını uzatarak oksidasyonu engelleyen antioksidanların etki mekanizmasının farklı şekillerde olabileceği belirtilmektedir; (1) peroksidasyonu başlatan radikallerin türlerin süpürülmesi (scavenging), (2) metal iyonlarının reaktif türler üretmediği veya lipid peroksitleri ayrıştırmayacakları şekilde bağlanması (chelating), (3) *O₂'yi söndürme (quenching) ile peroksit oluşumunu önleme, (4) otoksidatif zincir reaksiyonunu kırma ve (5) var olan O₂ konsantrasyonunu azaltma (Nawar, 1996). Oksidasyon zincirini parçalayan antioksidanlar, gıda içindeki kimyasal özelliklerine ve fiziksel konumlarına (membran fosfolipidlerine, emülsiyon ara yüzlerine veya sulu faza yakınlığı) bağlı olarak antioksidan etkinliklerinde farklılık göstermektedir. Antioksidanın etki gücü ve yağdaki çözünürlüğü özellikle membran, misel ve emülsiyon sistemlerinde etkinlik için gerekli olan amfifilik karakterde peroksi radikallerine erişebilirliğini etkilemektedir (Wanatabe vd., 2010).

Antioksidan etkinliği, aktivasyon enerjisi, oran sabitleri, yükseltgenme-indirgenme potansiyeli, antioksidanın kaybolma veya tahrip olma kolaylığı (uçuculuk ve ısıya duyarlılık) ve antioksidan çözünürlüğü ile ilgilidir (Nawar, 1996). Ek olarak, inhibitör ve zincir yayılma reaksiyonlarının her ikisi de ekzotermiktir. A:H ve R:H bağ kopma enerjileri arttıkça aktivasyon artar ve antioksidan verimliliği düşer. Buna karşılık, bu bağ enerjileri azaldıkça antioksidan verimliliği artar.

En etkili antioksidanlar serbest radikal zincir reaksiyonunu kesenlerdir. Genellikle aromatik veya fenolik halkalar içeren bu antioksidanlar oksidasyon sırasında H*'nini oluşan serbest radikallere aktararak kendileri radikal hale gelir. Bu radikal ara maddeler, aromatik halka içindeki elektronun rezonans etkisi ve kinon yapılarının oluşumu ile dengelenir (Nawar, 1996). Ek olarak, fenoliklerin çoğu moleküler oksijen atağı için uygun pozisyonlardan yoksundur. Hem sentetik antioksidanlar (BHA, BHT ve propil gallat) hem de bitkilerde bulunan fenoliklerin (flavonoidler) etki şekli bu tarzdadır. Genel olarak antioksidan aktiviteye sahip bitki ekstraktlarındaki fenolik bileşikler serbest radikal oksijeni bu şekilde söndürmektedir (Brewer, 2011).

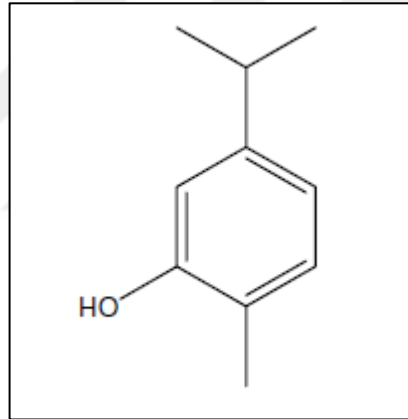
2.2. Karvakrol

Lezzet vermeleri için gıdalarda ve fizyolojik etkileri için tıbbi karışımlarda kullanılan baharatlar ve bitkiler genellikle hidrojen verebilme aktivitesine sahip fenolik bileşikleri yüksek konsantrasyonlarda içermektedirler (Muchuweti vd., 2007). Başlıca antioksidan bitki fenolikleri 4 gruba ayrılabilir: fenolik asitler (gallik, protokateşik, kafeik ve rosmarinik asitler), fenolik diterpenler (karnosol ve karnosik asit), flavonoidler (kuersetin ve kateşin) ve uçucu yağlar (eugenol, karvakrol, timol ve mentol) (Shan vd., 2005). Fenolik asitler genellikle serbest radikalleri hapsederek antioksidan olarak işlev görürken, flavonoidler serbest radikalleri temizleyebilmekte ve metalleri şelatlayabilmektedir (Geldof ve Engeseth, 2001).

Uçucu yağ, bitkilerden ekstraksiyon ya da destilasyonla elde edilen, oda sıcaklığında genellikle sıvı formda bulunan, çoğunlukla renksiz veya açık sarı renkte olan, bulunduğu bitkiye karakteristik koku, yakıcı lezzet veren çok sayıda kimyasal bileşenden oluşan yağimsı karışımlardır. Uçucu yağlar ve içerisinde yer alan bileşikler apolar niteliklerinden dolayı su ile karışmazlar. Yağ olarak adlandırılmalarına rağmen sabit yağlardan oldukça farklı özelliklere sahiptirler. Esansiyel yağlar ve içerisinde yer

alan bileşenler insan sağlığının korunmasında, hastalıkların iyileştirilmesinde ve gıda sektöründe antifungal, antiviral, antibakteriyel ve antioksidan olarak sentetik kimyasal ürünlere alternatif olarak kullanımları gün geçtikçe yaygınlaşmaya başlamıştır (Bakkali vd., 2008; Teixeira vd., 2011).

Karvakrol (2-methyl-5-(1-methylethyl)-phenol) (Şekil 2.2.), timol ile izomer yapıda olan monoterpenik bir fenoldür ve *Origanum dictamnus* (Girit diken), *Origanum vulgare* (Yunan kekiği, yabani mercanköşk), *Origanum majorana* (mercanköşk), *Thymbra capitata* (İspanyol origanum), *Satureja hortensis*, *Thymus vulgaris* ile *Thymus zygis* (kekik), *Thymus serpyllum* (beyaz kekik) ve *Satureja montana* gibi bitkilerin yapılarında yer alan majör bir bileşendir (Vokou vd., 1993; Ultee vd., 2002; Burt, 2004; De Vincenzi vd., 2004; Monzote vd., 2009). Karvakrol doğal olarak bahsi geçen bitki türlerinde bulunduğu gibi sentetik olarak çok farklı yollarla sentezlenmesi de mümkündür (Suntres vd., 2015).



Şekil 2.2. Karvakrolün kimyasal yapısı

Karvakrol çok farklı alanlarda kullanılmasına rağmen koruyucu etkisinden dolayı gıda uygulamalarında güvenilir olarak geniş bir yelpazede kullanım olanağı bulunmaktadır (Suntres vd., 2015). Karvakrolün bazı gıdalarda kullanımı FDA tarafından da onaylanmıştır. Bu gıdalar arasında alkollü ve alkolsüz içecekler, unlu mamuller, sakız, baharat çeşnisi, dondurulmuş süt ürünleri, jelatinli puding ve şekerlemeler yer almaktadır (De Vincenzi vd., 2004). Karvakrolün başta doğal bir koruyucu olması ve sahip olduğu diğer özellikler sayesinde farklı alanlarda kullanımına yönelik büyük bir ilginin olduğu söylenebilir.

Tepe vd. (2005) yaptıkları çalışmalarda timol ve karvakrolün DPPH ve β -karoten ağartma test sistemlerinde güçlü bir antioksidan aktivitesinin olduğunu göstermişlerdir. Yanishlieva vd. (1999) ise yapmış oldukları çalışmada, timol ve karvakrolün lipit sistemlerindeki antioksidan aktivitelerinin fenolik halka üzerindeki –OH grubunun konumu ile ilgili olduğunu saptamışlardır. Bu çalışmada karvakrol ve timolün saflaştırılmış trigliserit sistemlerinde, domuz yağı ve ayçiçeği yağının otoksidasyonunu oda sıcaklığı koşulunda önlediği ve lipit içeren gıdalarda antioksidan madde olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. Benzer şekilde ayçekirdeğinin kavrulması esnasında karvakrolün lipit oksidasyonunu engellediği saptanmıştır (Quiroga vd., 2015).

Esansiyel yağlar ve bileşiminde yer alan maddeler uçucu özelliktedirler. Çeşitli amaçlarla gıdalara katıldıklarında gıdaların hazırlanması ve işlenmesi prosesleri süresince (doğrudan ısıya maruz kalma, oksijen, ışık, basınç gibi faktörlerin etkisiyle) kolaylıkla buharlaşarak beklenen etkiyi gösterememektedirler. Proses ve depolama süresince biyoaktif bileşenlerin stabilitesini arttırmak ve yaşanabilecek kayıpları azaltmak amacıyla gıda endüstrisinde son yıllarda yeni bir teknoloji olan mikro-enkapsülasyon dikkat çekmektedir (Seyed vd., 2013). Karvakrolün saptanan antioksidan ve antimikrobiyal özelliğine bağlı olarak gıda ambalajlamada kullanılacak yenilebilir film ve kaplamaların bileşiminde etkili bir şekilde kullanılabilmesi saptanmıştır (Chen vd., 2009). Tekrar edilen patates kızartma proseslerinde palm yağı (Inanc ve Maskan, 2014), mısırözü yağlarında (Horuz ve Maskan, 2015) meydana gelen termik oksidasyonun geciktirilmesi amacıyla antioksidan olarak karvakrol kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

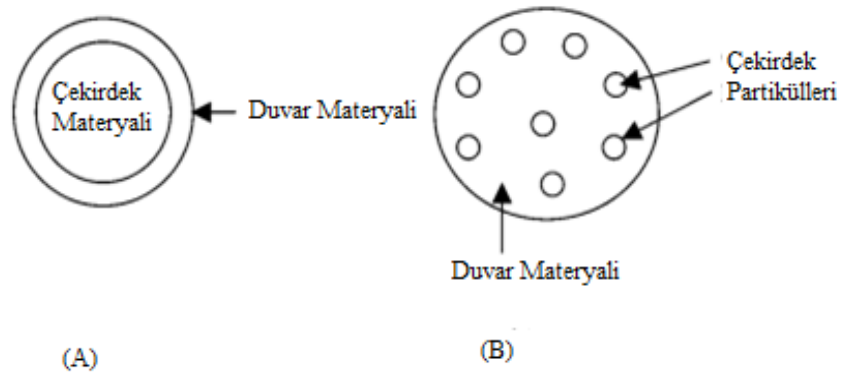
Bu çalışmalarda karvakrolün lipit sistemlerinde antioksidan etkiye sahip oldukları gösterilmiştir. Ancak, karvakrol de dahil olmak üzere uçucu yağların oda sıcaklığında bile kolayca uçabiliyor olması, tam olarak antioksidan etkinin saptanmasını engellemektedir. Bu durumu ortaya koymak amacıyla Gursul vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, ceviz yağı trigliseritlerine karvakrol ilavesi yapıldıktan sonra yağ+karvakrol karışımı enkapsüle edilmiştir. Hızlandırılmış koşullarda yapılan oksidasyon testi ve ransimat sonuçlarına göre enkapsüle yapıda meydana gelen oksidatif değişimler enkapsüle edilmeden karvakrol eklenen trigliseritlerinkinden daha başarılı bulunmuştur. Bu durum enkapsülasyon ile karvakrolün uçmasının

engellenmesine bağlanarak, oksidatif koşullarda enkapsüle karvakrolün daha fazla antioksidan etki sağlaması ile açıklanmıştır.

2.3. Mikroenkapsülasyon

Biyoaktif maddelerin antioksidan aktiviteleri ışık, oksijen, sıcaklık, nem ve doymamış bağların varlığından kaynaklanan bozulmalar nedeniyle yetersizlik gösterebilmektedir. Dolayısıyla, uygun kabuk materyalleri ile mikroenkapsülasyon, biyoaktif maddelerin stabilitesini arttırmanın yanı sıra kapsül içeriğindeki maddenin hoşta gitmeyen aroma ve acı tat gibi duyuşsal özelliklerini maskelemek için uygulanabilecek alternatif bir teknolojidir (Ballesteros vd., 2017). Bu bakımdan, mikro-kapsülleme tekniklerinin gıdalarda kullanılacak antioksidanlar üzerindeki etkilerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda antioksidan bileşiklerin enkapsüle edilerek kullanımı ön plana çıkmıştır.

Mikroenkapsülasyon; belirli koşullar altında ince film tabakaları ya da polimer kapsüller yardımı ile katı, sıvı ya da gaz damlacıkların mikron boyutundan milimetreye kadar küçük ambalajlar içerisinde paketlenmesini sağlayan ve kontrollü bir salınım sağlayan fiziksel bir tutuklama yöntemi olarak tanımlanır (Gouin, 2004; Tyagi vd., 2011). Mikroenkapsüllerin yapısına bakıldığı zaman basit kürelerin (çekirdeklerin) çok katmanlı bir kabuk ile çevrelendiği görülmektedir. Mikroenkapsül yapısını genel olarak iç faz (çekirdek) ve duvar materyali (matriks) oluşturur (Özen, 2014). Şekil 2.3'de mikroenkapsül yapısının basit gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Mikroenkapsül yapısının şematik gösterimi (İki temsili mikroenkapsül tipi) (Desai ve Park, 2005)

Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan çeşitli yöntemler arasında püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, koaservasyon, ekstrüzyon, akışkan yatak kaplama, ko-kristalizasyon yer almaktadır (Tontul, 2011).

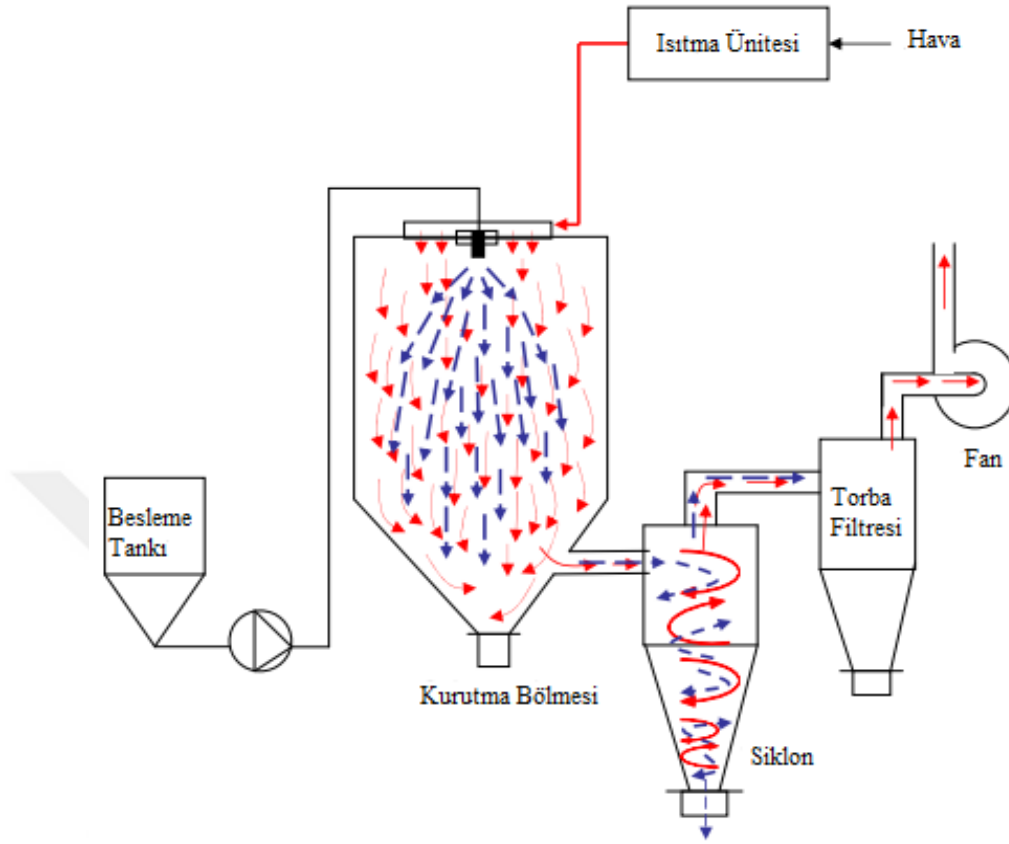
2.3.1. Emülsifikasyon işlemi

Emülsifikasyon, birinin diğeri içerisinde ince damlacıklar halinde dağıldığı en az iki karışmaz sıvının karıştırılması olarak tanımlanır. Emülsifikasyon işlemi çekirdek maddeyi mikro boyutlu damlacıklara dönüştürdüğünden mikroenkapsülasyon işleminde çok önemlidir. Bu işlem kolloid değirmen, ultrasonik homojenizatör, yüksek hızda karıştırıcı veya mikrofludizer ile gerçekleştirilmektedir. Emülsiyonların stabilitesi elde edilen parçacık boyutlarına göre değişmektedir. Parçacık boyutu küçük olan emülsiyonlar daha stabil olmaktadır. Parçacık boyutu küçük emülsiyonlar oluşturmak için emülsifiye edici özellikleri iyi olan taşıyıcı maddeler kullanılmalıdır. Emülsifiye edici maddeler parçacıkların yüzey gerilimini azaltmaktadır. Bu maddeler parçacıkların birleşmesini oluşturduğu bariyerler sayesinde engellemektedir. Parçacık büyüklüğü küçük olan emülsiyonlar elde edilen üründe daha düşük yüzey yağ miktarına sahip olmakta ve böylece çekirdek materyalin korunmasını sağlamaktadır (Tontul, 2011).

2.3.2. Püskürterek kurutma

Mikroenkapsülasyon işlemi çok farklı tekniklerle gerçekleştirilebilmekle birlikte en sık kullanılan yöntem püskürterek kurutmadır (spray drying). Enkapsülasyon uygulamasında kapsül oluşumu, sıvı haldeki çözelti içerisindeki bileşenlerin bir atomizerden püskürtülerek sıcak hava akımına maruz bırakılması ve sıcaklık etkisi ile sıvı kısmın buharlaştırılması sonucu kuru bir toz halinde elde edilmesi ile sağlanmaktadır (Rattes ve Oliveira, 2007). Bu teknik üç aşamadan oluşur: (i) besleme sıvısının bir atomizer ile homojenleştirilmesi, (ii) çözücünün buharlaşmasını sağlamak için besleme çözeltisinin sıcak bir gaz taşıyıcısı ile kurutulması, (iii) kuru parçacıkların siklonlar veya bir filtre ile toplanması (Schafroth vd., 2012). Besleme çözeltisi, merkez (çekirdek) maddesini içeren kabuk (duvar) materyalinden oluşan bir çözelti, emülsiyon veya süspansiyon olabilmektedir. Püskürterek kurutulmuş tozların özellikleri, kurutma sıcaklığı, kurutma havası akış hızı, besleme akış hızı, atomizer hızı, taşıyıcı madde cinsi ve taşıyıcı madde konsantrasyonu dahil olmak üzere kurutmanın proses değişkenlerine bağlı olarak

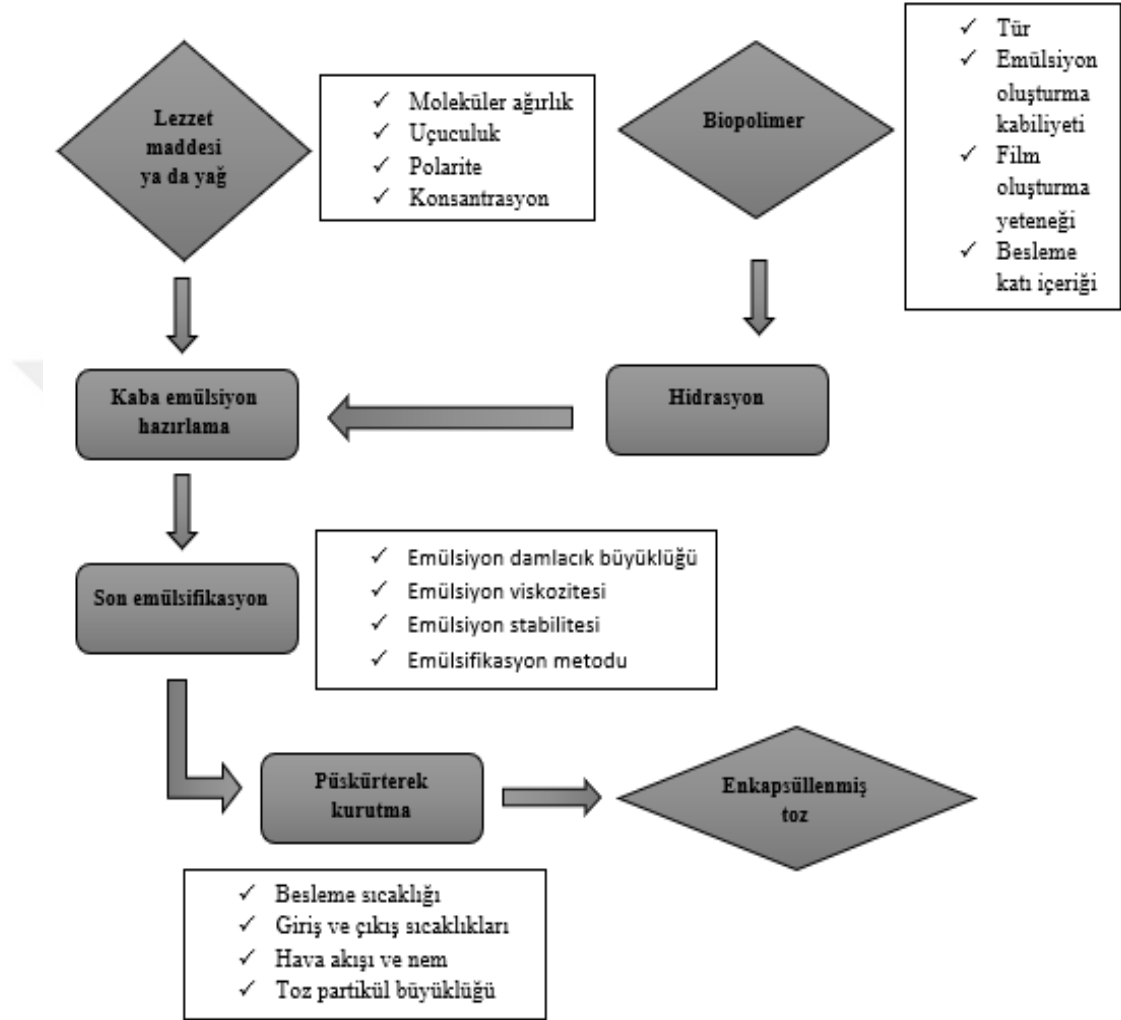
değişiklik gösterebilmektedir (Schoubben vd., 2010). Şekil 2.4’de püskürterek kurutucunun bölümleri verilmiştir.



Şekil 2.4. Gaz ve beslemenin aynı yönde aktığı ortak akım spray kurutucusunun şematik gösterimi (Kırmızı oklar ısıtılmış havayı, mavi oklar parçacıkları oluşturan sıvı damlacıkları temsil eder) (Erdinç, 2007).

Püskürterek kurutma ile enkapsülasyonda çok farklı özelliklere sahip polimerik yapılar kullanılabilir. Bu amaçla kullanılan tipik kabuk malzemeleri arasında gamlar, selüloz türevleri, modifiye nişasta, siklodekstrinler ve maltodekstrin gibi farklı dekstroz eşdeğer değerlerine sahip polisakkaritler, peynir altı suyu proteinleri, sodyum kazeinat, soya fasulyesi proteinleri ve modifiye nişasta, jelatin, gellan zankı ve kitosan gibi polisakkaritler sayılabilir (Jafari vd., 2008; Lee ve Wong, 2014). Kabuk malzemesinin seçiminden sonra su içerisinde bekletilerek hidrasyon sağlanmalıdır. Bu işlem esnasında sıcaklık uygulaması da gerekebilir. Merkez materyal ile kabuk malzemesi arasında farklı fizikokimyasal özellikler söz konusu olduğundan, püskürterek kurutma öncesinde emülsiyon oluşumu gereklidir. Bu oluşumu sağlama amacıyla çoğu durumda yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Emülsiyon

oluşturmada genellikle yüksek devirli parçalayıcılar kullanılarak kaba emülsiyonlar oluşturulmaktadır (McClements, 2005). Şekil 2.5’de püskürterek kurutma tekniğinin kullanıldığı enkapsülasyonda etkinlik üzerine etkili olan proses değişkenleri akış sırasına göre verilmiştir.



Şekil 2.5. Püskürterek kurutma ile enkapsülasyon işleminin akış diyagramı ve etkinlik üzerine etkili olan proses parametreleri (Jafari vd., 2008)

2.3.2.1. Kullanılan kabuk malzemeleri

Kabuk materyalinin bileşimi mikrokapsülün fonksiyonel özelliklerinin ana belirleyicisidir. İdeal bir kabuk malzemesi şu özellikleri sergilemelidir:

1. Kapsülleme esnasında iyi reolojik özellikler gösterme
2. Çekirdek malzemeyi emülsifiye etme ve üretilen emülsiyonu stabilize etme

3. Hem işleme esnasında hem de uzun süre depolamada kapsüllenecek malzeme ile etkileşime girmeme
4. İşleme ve depolama esnasında çekirdek malzemeyi yapısında tutma
5. Çekirdek malzemeyi çevresel şartlara (oksijen, ısı, ışık, nem) karşı maksimum koruma
6. Gıda endüstrisinde kabul edilebilir çözücülerde çözünürlük
7. Ucuz ve gıdalarda kullanılabilir durumda olma

Hiçbir kabuk malzemesi yukarıda listelenen özellikleri tek başına karşılayamadığı için kabuk malzemeleri kombinasyon halinde kullanılmaktadır ya da oksijen tutucular, antioksidanlar, şelatlayıcı ajanlar ve yüzey aktif maddeler eklenmektedir (Desai ve Park, 2005). Kullanılan bazı kaplama materyalleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Mikroenkapsülasyon teknolojisinde kullanılan kaplama materyalleri ve uygulama yöntemleri (Desai ve Park, 2005)

Kategori	Kaplama Materyali	Yaygın olarak kullanılan metod
Karbonhidrat	Nişasta, maltodekstrin, kitosan, mısır şurubu tozu, modifiye nişasta, siklodekstrinler	Püskürterek ve dondurarak kurutma, ekstrüzyon, koaservasyon
Selüloz	Karboksimetilselüloz, metil selüloz, etilselüloz, selülozasetat-fitalat, selülozasetat-bütilat-fitalat	Koaservasyon, püskürterek kurutma ve yenilebilir filmler
Gam	Gam akasya, agar, sodyum aljinat, karregenon	Püskürterek kurutma, şırınga metodları (jel boncukları)
Lipitler	Vaks, parafin, diaçilgliserol, yağlar	Emülsiyon, lipozom, film oluşturma
Protein	Gluten, kazein, jelatin, albumin, peptidler	Emülsiyon, püskürterek kurutma

Enkapsülasyonda kabuk malzemesi olarak kullanılan karbonhidrat kökenli ürünlerden bir tanesi nişastadır. Nişasta glikoz monomerlerinin glikozidik bağlarla bağlanmasına bağlı olarak amiloz ve amilopektinden oluşan bir polimerdir. Doğal

nişasta emülsifiye edici özelliğe sahip değildir ve hidrofilik özellikte olduğundan apolar özellikteki biyoaktif maddelerin enkapsülasyonunda kullanılamaz. Bu nedenle asit veya enzim uygulamaları ile nişastanın kimyasal özellikleri modifiye edilerek fonksiyonel hale getirilmektedir. Bu ürünün kullanımının sağladığı bazı avantajlar bulunmaktadır. Bunlar arasında ucuz olması, ürünün tat ve kokusuna etkiye bulunmaması, yüksek oranlarda kullanımında bile düşük viskozite oluşturması örnek gösterilebilmektedir. Kabuk malzemesi olarak kullanıldığında balık, süt, soya ve portakal yağlarını oksidasyondan etkili bir şekilde koruyabildiği saptanmıştır (Anandaraman ve Reineccius, 1986; Qi ve Xu, 1999; Hogan vd., 2001; Danviriyakul vd., 2002).

Karbonhidratlar arasında yine nişastanın hidroliz ürünlerinden olan maltodekstrinler (MD) enkapsülasyonda kullanılan önemli bir malzemedir. Ancak düşük emülsiyon oluşturma kapasitesi nedeniyle tek başlarına kullanımlarından ziyade, diğer polimerlerle birlikte kullanıldığında daha etkili olduğu bilinmektedir (Buffo ve Reineccius, 2000).

Gam arabik (GA), önemli kolloid işlevselliği nedeniyle çok etkili bir kabuk maddesidir. Geniş bir pH aralığında çoğu yağ ile stabil emülsiyonlar üretmektedir. Aynı zamanda yağ ara yüzeyinde gözle görülür bir film oluşturmaktadır. Enkapsülasyon işlemlerinde GA; nişasta, karbonhidrat ve protein ile uyumludur. Ancak GA'in yüksek maliyeti ve sınırlı üretimi, enkapsülasyonda kullanımında en önemli dezavantajları oluşturmaktadır. Bu nedenle MD ile beraber kullanımı tercih edilen bir yaklaşımdır (Krishnan vd., 2005; Jafari vd., 2008). Yapılan bir derlemede enkapsülasyonda kullanılan doğal polimer maddeler ve enkapsül üretim yöntemine göre kıyaslamalı özellikleri ile üründe sağladığı nitelikler kapsamlı bir şekilde verilmiştir (Labuschagne, 2018). Bu özellikler bakımından ele alındığında birçok fitokimyasal ve yağın enkapsülasyonunda GA, MD ve nişastanın kabuk materyal olarak kullanıldığı birçok çalışma yer almaktadır. Bunlar arasında; kakule reçinenelerinin enkapsülasyonu (Krishnan vd., 2005), fonksiyonel gıda uygulamaları için keten tohumu yağının püskürterek kurutma yoluyla mikroenkapsülasyonu (Carneiro, 2013; Gallardo, 2013), kekik uçucu yağının enkapsülasyonu (da Costa vd., 2013), biberiye uçucu yağının enkapsülasyonu (Fernandes vd., 2014), propolisin püskürterek kurutulması (Busch vd., 2017), üzüm çekirdeği yağının püskürterek kurutma ile enkapsülasyonu (Boger vd., 2018) başta olmak üzere oldukça fazla sayıda

araştırmada diğer doğal polimerlerin yanı sıra GA, MD ve nişastanın bireysel veya kombinasyonlar şeklinde kabuk olarak kullanıldığı çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda enkapsüle edilen materyalin özelliğine bağlı olarak farklı kabuk materyal oranları denenmiş ve farklı sonuçlara erişildiğinden, kabuk materyal seçiminde enkapsülasyon etkinliği bakımından tek bir reçetenin önerilemeyeceği ve denemelerle karar verilmesi sonucuna ulaşılmıştır.

Oldukça fazla sayıdaki çalışmalarda farklı polimerlerin kabuk, değişik fitokimyasalların merkez olarak kullanıldığı ve farklı enkapsülasyon uygulamaları ile elde edilen mikro veya nano kapsüllerin elde edildiği görülmüştür. Bu alışmalar kapsamında genellikle partiküllerin fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özellikleri saptanmış olup, sınırlı sayıda çalışmada elde edilen yapıların model sistemlerde veya doğrudan gıda uygulamalarında kullanımları söz konusu olmuştur. Gallardo vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada ω -3 yağ asitlerince zengin keten tohumu yağı GA, MD, metil selüloz ve whey protein izolatu ile enkapsüle edilmiş ve ekmek formülasyonunda kullanılmıştır. Üretilen ekmeklerin kontrol örneğine benzer niteliklere sahip olduğu bulunurken, ω -3 yağ asitlerinin oksidatif olarak bozulması engellenmiştir.

Urzuá vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada ise, zeytin yapraklarından elde edilen ekstrakt inulin ile püskürterek kurutma uygulaması ile enkapsüle edilmiş ve buğday gluteni-nişasta ile hazırlanan hamura ilave edilerek atmosferik ve vakum ortamında yüksek oleik asitli ayçiçeği yağında kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Enkapsüle edilen ekstrakt içeren hamurun polifenolik içeriğinin diğerlerine kıyasla avantajlar sağladığı tespit edilmiştir.

Süper kritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen ve öjenol içeriği zengin karanfil yağının GA ve MD-püskürterek kurutma uygulamaları ile enkapsüle edilerek soya yağına antioksidan olarak ilave edilmiştir. Patates dilimlerinin kızartıldığı çalışmada, enkapsüle edilmeyen yapı ve BHT içeren soya yağlarına kıyasla enkapsüle edilen karanfil yağını içeren soya yağının oksidatif stabilitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Chatterjee ve Bhattacharjee, 2013). Lale yaprağı, defne yaprağı ve kakule tohumlarından süper kritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktın GA ve MD-püskürterek kurutma uygulamaları ile enkapsüle edildiği çalışmada ise enkapsüle yapının yine soya yağını depolama süresince ve patates

kızartma sonunda etkili bir şekilde oksidasyondan koruduğu saptanmıştır (Ghosh vd., 2016).

Girardi vd. (2015) ise jelatin ve GA'ı kabuk malzemesi olarak kullandıkları çalışmada BHA ve BHT'yi kompleks koaservasyon tekniği ile enkapsüle etmişlerdir. Elde edilen yapıyı antioksidan olarak yer fıstığı yağına ilave ederek uzun süre depolama gerçekleştirmişler ve enkapsülasyonun söz konusu antioksidanların etkinliğini arttırdığını ve daha düşük dozlarda kullanımlarının bu şekilde sağlanabileceğini belirlemişlerdir.

Literatürden derlenen bilgiler ışığında, yüksek sıcaklık gerektiren kızartma gibi işlemlerde yağın oksidasyonunun kaçınılmaz bir durum olduğu ve yağda oluşan radikallerin sağlığa olumsuz etkileri ile beraber kalite problemlerinin oluştuğu söylenebilmektedir. Yağı oksidatif değişimlerden korumak amacıyla antioksidan ilavesi gereklidir. Sentetik koruyucuların sağlık problemlerine neden olmasından dolayı, tüketici beklentisini karşılayacak şekilde lipit oksidasyonunu önlemede doğal kaynaklardan elde edilen antioksidan bileşenler söz konusu durumlarda kullanılmalıdır. Bu bağlamda yapılan çalışmalarda kekik uçucu yağının majör bileşenlerinden birisi olan karvakrolün derin yağda kızartma işlemlerinde antioksidan olarak kullanılabilmesi saptanmıştır (Inanç ve Maskan, 2014; Horuz ve Maskan, 2015). Ancak uçucu bileşenlerin termal proseslerde kolayca uçabilme özellikleri yeterli antioksidan etkinin oluşumunu sınırlandırmış ve karvakrolün yağ ile beraber enkapsüle edildiği sistemlerde daha yüksek koruma sağlandığı belirlenmiştir (Gursul vd., 2019). Bu nedenle gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında karvakrol ile GA, MD ve nişastanın farklı kombinasyonlarındaki emülsiyonları püskürterek kurularak toz hale getirilmiş ve ayçiçeği yağında hamur kızartma işlemlerinde yağ ve hamura ilave edilerek yağın oksidatif durumu incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Ayçiçeği yağı ve hamur bileşenleri

Çalışmada kullanılan ayçiçeği yağının iyi kalite özelliklerine (düşük peroksit, serbest asitlik) sahip olabilmesi için ulusal bir yağ fabrikasından (Lidersan Sağlık ve Gıda Ürünleri A.Ş., Gaziantep) rafinasyon sonrası alınmış olup, hızlı bir şekilde laboratuvarımıza getirilerek ışık almayacak bir şekilde oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

Hamur hazırlamada kullanılan un, yoğurt, yumurta, karbonat ve tuz yerel bir marketten temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözeltiler

Çalışmada antioksidan madde olarak enkapsüle etmek amacıyla kullanılan karvakrol Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kabuk materyali olarak gam arabik (GA), maltodekstrin (MD, 18 DE) (Sigma-Aldrich, Steinheim, Almanya) ve modifiye nişasta (asit modifiye, Sunar Mısır Ent. Tes. TİC. A.Ş) kullanılmıştır. Emülsiyon stabilitesini arttırmak amacıyla da Tween 80 (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılan diğer kimyasallar; hegzan, izooktan, asetik asit (Merck, Darmstadt, Almanya), etanol, potasyum hidroksit (KOH), fenol ftalein, potasyum iyodür, sodyum tiyosülfat, BHA (bütillendirilmiş hidroksi anisol), p-anisidin (Sigma-Aldrich), dietil eter, kloroform (Iso Lab), metanol (Tekkim, Türkiye) şeklindedir.

3.2. Metot

Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak karvakrolün enkapsülasyonu ve karakterizasyon testleri yapılmıştır. Sonraki aşamada ise enkapsüle karvakrolün hamura ve direkt yağ katılması ile kızartma işlemleri gerçekleştirilerek enkapsüle karvakrol kullanımının kızartma yağındaki bazı oksidasyon parametreleri üzerine etkisi saptanmıştır.

3.2.1. Karvakrolün enkapsülasyonu

Kabuk materyali karışımı ve karvakrol aşağıda tanımlanan prosedürlere göre emülsiyon oluşturulduktan sonra püskürterek kurutularak toz yapıda enkapsüle karvakrol elde edilmiştir.

3.2.1.1. Emülsiyon oluşturma

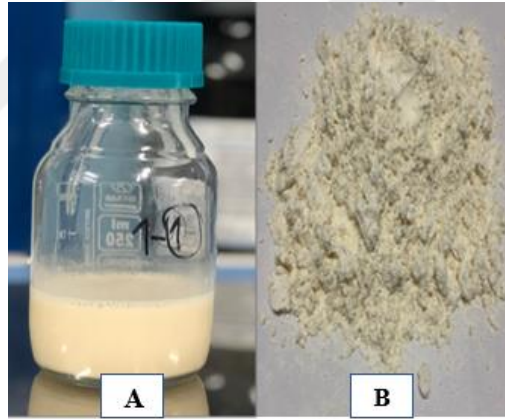
Enkapsüle yapıdaki karvakrolün elde edilmesinde literatürde yaygın olarak uygulanan emülsiyon oluşturma tekniği kullanılmıştır (Krishnan vd., 2005; Vaidya vd., 2006). Bu amaçla toplam miktar 30 g olacak şekilde gam arabik (GA), maltodekstrin (MD) ve modifiye nişasta karışımına 70 mL su ilave edilmiştir. 60°C’de (su banyosunda) 1 saat bekletilmiş ve ilave olarak 1 gece buzdolabı sıcaklığında rehidre olmaları sağlanmıştır. Karışıma toplam kabuk materyali kütlesinin %5’i oranında karvakrol ilave edilmiş ve yüksek devirli homojenizatörde (Ultra Turrax® T18, IKA®-WERKE GmbH, Staufen, Almanya) 15.000 rpm’de 5 dk süresince homojenizasyon sağlanarak kaba emülsiyon elde edilmiştir. Emülsiyon stabilitesini arttırmak amacıyla homojenizasyon esnasında 2 damla Tween 80 eklenmiştir. Denenen GA, MD ve modifiye nişasta oranlarına karar vermek amacıyla elde edilen toz yapıda (aşağıda tanımlanan koşullarda püskürterek kurutulan) enkapsülasyon etkinlik değeri dikkate alınmıştır. Bu amaçla toplam kabuk materyali kütlesi sabit kalmak kaydıyla kullanılan kabuk karışımlarının bileşimi Çizelge 3.1’de verilmiştir. Katılacak karvakrol miktarını belirlemek amacıyla %100 GA’dan oluşan kabuk yapıya %5, %10, %15 ve %20 oranlarında karvakrol ilave edilmiş ve aşağıda detayları verilen şekilde püskürtülerek kurutulmuş ve etkinlik değerinin en yüksek olduğu karvakrol oranı saptanmıştır.

Çizelge 3.1’de yer alan bileşim oranlarına göre kabuk materyale yukarıda tanımlandığı gibi karvakrol ilavesi yapılmış olup, elde edilen emülsiyon sonraki bölümlerde açıklanacağı gibi püskürtülerek kurutulmuş ve enkapsülasyon etkinliği değerleri hesaplanmıştır. Bu veriye bağlı olarak GA+MD karışımlarından en yüksek etkinlik değerini veren karışım ile nişasta karışımları elde edilerek enkapsülasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan kaba emülsiyon ve bu emülsiyonun püskürterek kurutulması ile elde edilen toz yapı Şekil 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kabuk materyali olarak kullanılan bileşimler

No	Kabuk Bileşimi	(%)
1	GA	100
2	MD	100
3	Nişasta	100
4	GA + MD	25:75
5	GA + MD	50:50
6	GA + MD	75:25
7	Nişasta + 6 nolu bileşim	50:50
8	Nişasta + 6 nolu bileşim	40:60
9	Nişasta + 6 nolu bileşim	30:70
10	Nişasta + 6 nolu bileşim	20:80
11	Nişasta + 6 nolu bileşim	10:90
12	GA + Nişasta	90:10
13	GA + Nişasta	80:20
14	GA + Nişasta	70:30
15	GA + Nişasta	60:40
16	GA + Nişasta	50:50

GA: Gam arabik; MD: Maltodekstrin



Şekil 3.1. Mikroapsül oluşturma A: Kaba emülsiyon, B: Püskürterek kurutma sonucu elde edilen toz yapı

3.2.1.2. Püskürterek kurutma

Bu amaçla yaygın bir şekilde uygulanan kurutma parametreleri kullanılmıştır. Kullanılan Buchi-290 model Mini Spray Dryer (Buchi, İsviçre) cihazında 5 mm nozzle tip çapında, 5 bar kompresör basıncında, 178 ± 2 °C ile 100 ± 2 °C giriş ve çıkış sıcaklıklarında olmak üzere peristaltik pompanın besleme hızı 300 g/saat olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen toz yapılar kullanılıncaya kadar kalsiyum klorür

içeren desikatörde oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir (Krishnan vd., 2005). Püskürterek kurutucu cihazı Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Püskürterek kurutucu

3.2.2. Hamurun hazırlanması

Kızartma denemelerinde buğday unu kullanılarak geleneksel olarak “pişi” olarak adlandırılan hamur ürünü hazırlanmıştır. Mayasız hamur hazırlamada kullanılan bileşenler şu şekildedir: 1 kg un (denemelerin tamamında aynı partiden temin edilen 5 kg ambalajlarda Söke marka un kullanılmıştır), 330 g yoğurt (marketten aynı marka yoğurt günlük olarak temin edilmiştir), 14 g karbonat, 12 g tuz, 3 yumurta (ortalama ağırlığı 52 g) ve 120 mL saf su. Mutfak tipi hamur yoğurma cihazı (KitchenAid, Belçika) kullanılarak yoğurt, yumurta, karbonat ve tuz homojen hale gelinceye kadar karıştırılmış ve üzerine un ve su ilave edilerek yaklaşık 5 dk süresince yoğurulmuştur. Hamur kitlesi yaklaşık 30 dk dinlendirildikten sonra 90 g ağırlığında parçalara bölünmüş ve merdane yardımı ile ince bir hamur kalınlığı elde edilinceye kadar açılmıştır. Kızartma sırasında hamurun geometrisinden kaynaklanan oksidatif etmenlerin etkilerini homojen hale getirmek amacıyla metal bir kalıp kullanılarak yuvarlak hamur parçaları elde edilmiştir. Elde edilen hamur parçacıklarının ağırlığı 76.22 ± 4.46 g (15 ölçüm ortalaması), kalınlığı 2.41 ± 0.18 mm (kumpasla ölçülen 15 ölçümün ortalaması) ve çapı 18.01 ± 0.17 cm olup, örnek parçanın görüntüsü Şekil 3.3’de verilmiştir. Her örnek grubu kızartma denemesi için yeterli sayıda hamur

parçası hazırlandıktan sonra hamurlar arasına plastik poşet konularak alttakine yapışması önlenmiş ve -18 °C'de kızartma öncesine kadar muhafaza edilmiştir. Kızartma işleminden önce ortam sıcaklığında yaklaşık 1 saat bekletilerek elastik yapının oluşması sağlanmıştır.

Hamur üretiminde enkapsüle toz yapının kullanıldığı hamur formülasyonlarında Çizelge 3.1'de verilen kabuk materyallerinin miktarı dikkate alınarak bu miktarda un eksik kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Kızartmada kullanılan hamur parçası

3.2.3. Kızartma denemeleri

Kızartma denemeleri ev tipi bir fritözde (Tefal One Filtra 1900 Watt Fritöz) 2 L ayçiçeği yağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kızartma yağının sıcaklığı civalı ve dijital termometrelerle kızartma süresince ölçülmüş olup, 176 ± 2 °C kalması sağlanmıştır (gerektiğinde termostatın kapatılıp açılması suretiyle). Kızartma düzeneği Şekil 3.4'de verilmiştir. Kızartma süresine yapılan ön denemelere göre karar verilmiştir. Buna göre; her bir hamurun iki tarafı yağa eşit sürede temas edecek şekilde toplam kızartma süresi 3 dk'dır. Hamur kızartması tamamlanınca 2 dk ara (sonraki hamur parçacığının hazırlanması vb) verilmiş olup toplam 25 hamur kızartılmıştır. Her 5 kızartma sonunda ise ara verme süresi 4 dk olup, bu esnada yağdan koyu renkli cam şişelere 60 mL örnek alınmıştır. Hamurlar polietilen poşetlere alınarak duyuusal analiz ve absorbe edilen yağ miktarı tayininde kullanılıncaya kadar -18 °C'de muhafaza edilmiştir. Yağ alımından sonra yeni yağ ilavesi yapılmadan gün içerisinde kızartma

işlemi tamamlanmıştır. Kapsül içeren yağ örneklerinde kabuk materyalinden kaynaklanan bulanık bir görüntü oluştuğundan yağlar analizlerden önce Whatman No:4 filtre kağıdı kullanılarak filtre edilmiştir.



Şekil 3.4. Kızartma düzeneği

3.2.3.1. İlave edilecek karvakrol miktarının belirlenmesi

Antioksidan olarak karvakrolün kullanımı serbest (enkapsüle edilmemiş), enkapsüle karvakrol formlarında olmak üzere yağa ve hamura ilave edilmesi şeklinde iki farklı uygulama ile gerçekleştirilmiştir.

Yağa ilave edilecek serbest karvakrol miktarına karar verilirken mevcut 3 bilgi ve yapılan duyuşal değerlendirme sonuçları dikkate alınmıştır. Bunlardan ilkinde Türk gıda kodeksinde BHA gibi sentetik antioksidanların çeşitli gıdalarda kullanımına izin verilen miktar 200 mg/kg olarak belirlenmiştir (T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, 2013). İlave edilen karvakrolün antioksidan etkisinin bu konsantrasyonda olması etkilerin doğru bir şekilde mukayesesini sağlayacaktır. İkinci olarak, yapılan önceki çalışmalarda kızartma yağlarında karvakrolün antioksidan etkisinin belirlenmesi için etkili doz olarak 200 mg/kg konsantrasyonu belirlenmiştir (Inanc ve Maskan, 2014; Horuz ve Maskan, 2015). Bu şekilde literatür verileri ile mukayese daha anlamlı olacaktır. Üçüncü olarak sonraki bölümlerde açıklanacağı üzere, farklı konsantrasyonlarda karvakrol içeren ayçiçeği yağının ransimat cihazı ile yapılan indüksiyon periyodu denemesinde en etkili doz olarak 200 mg/kg değeri saptanmıştır.

Yağa ilave edilen enkapsüle karvakrol miktarı için toz yapıdan etkinlik değeri göz önüne alınarak eşdeğer miktarda karvakrol içeren partikül miktarı kullanılmıştır.

Hamura ilave edilecek serbest karvakrolün (enkapsüle edilmemiş) konsantrasyonunun saptanmasında duyusal olarak (Bölüm 3.3.17. Duyusal Analiz) en yüksek beğeni değerini sağlayan miktar seçilmiştir. Karvakrolün hamura ilavesinde, karvakrol yumurta içerisinde yüksek devirli karıştırıcı (Ultra Turrax® T18, IKA®-WERKE GmbH, Staufen, Almanya) kullanılarak 1 dk süresince homojen bir şekilde dağılması sağlandıktan sonra diğer hamur yoğurma işlemleri uygulanmıştır.

3.3. Analizler

3.3.1. Enkapsülasyon etkinliği

Enkapsülasyon etkinliğini belirlemek amacıyla partiküllerin yüzeyinde ve tamamında bulunan karvakrol miktarları saptanmıştır. Kapsüllerin yüzeyindeki karvakrol miktarını belirlemek amacıyla yaklaşık 1 g hassas tartılan partikül üzerine 5 mL hegzan ilave edilmiş ve kapağı kapatılarak yaklaşık 3 dk süresince 3000 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Berrak faz içerisindeki karvakrol miktarı GC-FID tekniği ile Bilener vd. (2015) tarafından uygulanan koşullarda belirlenmiştir.

Kapsüldeki toplam karvakrol miktarını belirlemek amacıyla; 10 g partikül kullanılarak 3 saat süresince Clavenger düzeneğinde ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Karvakrol, düzeneğin boyun kısmı önce 2 mL etil alkol ve devamında 2 mL hegzan ile yıkanarak alınmış, 15 sn vortekslenerek faz ayrımı için bir süre beklenmiştir. GC viallerine üst kısımdaki hegzan fazından 0.2 mL alınmış ve bunun üzerine de 0.8 mL taze hegzan eklenmiştir. Örnekler GC-FID ile incelenerek toplam karvakrol miktarı saptanmıştır. Örnekler gaz kromatografisi cihazına (Agilent, 7890A) oto-enjektör (Agilent, 7683B) kullanılarak enjekte edilmiştir. Cihaza ait çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

Taşıyıcı gaz: Helyum (1 mL/dk)

Enjeksiyon sıcaklığı: 200 °C

Dedektör (FID) sıcaklığı: 270 °C

Fırın sıcaklık programı: 190 °C'de 10 dk (izotermal)

Split oranı: 100:1

Kolon: ZB-Wax (30 m X 0.32 mm, 0.500 µm film kalınlığı) (Phenomenex, ABD)

Yüzey ve toplam karvakrol miktarları üzerinden aşağıda verilen formül yardımı ile enkapsülasyon etkinliği hesaplanmıştır.

$$\text{Enkapsülasyon etkinliği (\%)} = \frac{\text{Belirlenen karvakrol} - \text{Yüzeydeki karvakrol}}{\text{Başlangıç karvakrol miktarı}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.2. Partikül iriliği

Partikül boyutu ölçümü için çok az miktarda kapsül etil alkol içerisinde süspanse edilmiş olup, partikül irilikleri Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.,UK) kullanılarak belirlenmiştir. Her örnek için 3 ölçüm yapılarak ortalama değerler saptanmıştır.

3.3.3. SEM görüntüleme

Mikrokapsüllerin morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope; SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Toz haldeki örnekler ince bir tabaka halinde karbon yapışkanlı kalıplara yapıştırılmış ve üzerleri ince bir tabaka altın ile kaplanmıştır. Partikül topograflarının dijital resimleri Quanta 200 FEG scanning electron microscope kullanılarak çekilmiştir.

3.3.4. Nem içeriği

Mikrokapsüllerin nem içeriğinin belirlenmesinde; 3 g mikrokapsül 103 °C'de etüvde sabit ağırlığa erişinceye kadar (~3 saat) kurutulmuş, daha sonra desikatör içinde ortam sıcaklığına soğutulan örneklerin son ağırlıkları ölçülüp, ağırlık kaybından % nem miktarı hesaplanmıştır. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.3.5. Su aktivitesi

Mikrokapsüllerin su aktivitesi (a_w) değeri su aktivitesi ölçme cihazı (Novasina, Lab touch-aw, İsviçre) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla 2 g mikrokapsül, cihazın örnek kabına konulmuş ve oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) denge nem değerine ulaşana kadar bekletilerek denge haline ulaşıldığında a_w değeri dijital göstergeden kaydedilmiştir. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.3.6. Islanabilirlik

Mikroenkapsüllerin ıslanabilirlik derecesi Fuchs vd.'nin (2006) uyguladığı yöntemle göre belirlenmiştir. Bu amaçla 1 g toz örnek 100 mL saf su içerisine atılmış

ve partiküllerin su yüzeyinden batması için geçen süre (dk) saptanmıştır. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.3.7. Yığın yoğunluğu

Mikroenkapsüllerin yığın yoğunluğu Beristain vd.'nin (2001) uyguladığı yöntemle göre yapılmıştır. Yaklaşık 2 g toz örnek 25 mL'lik ölçülü silindire tartılmış olup mikrokapsül yığnında oluşan boşlukların kaybolması için uygun bir şekilde sarsma suretiyle çalkalama yapıldıktan sonra örnek hacmi okunmuştur. Yığın yoğunluğu örnek miktarının ölçülen hacme bölünmesiyle hesaplanmış ve sonuçlar kg/m^3 olarak verilmiştir. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.3.8. Ransimat cihazı ile indüksiyon periyodunun belirlenmesi

Ayçiçeği yağının indüksiyon periyotlarının belirlenmesinde 120 °C sıcaklık ve 10 L/h hava akımında çalışan Ransimat cihazı (Methrom 892; Herisau, İsviçre) kullanılmıştır (Bilenler vd., 2014). Yaklaşık 3 g yağ kullanılarak cihaz tarafından ölçülen indüksiyon periyotları saptanmıştır. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.3.9. Serbest yağ asitliği

Serbest yağ asitleri AOCS Official Method Cd 3d-63'de (AOCS, 1989) tanımlandığı gibi yapılmıştır. Yaklaşık 5 g örnek hassas bir şekilde tartılarak ve üzerine 50 mL dietil eter:etil alkol karışımı ilave edilerek çözülmüş olup, 0.01 N etil alkolde hazırlanan KOH ile fenol ftalein indikatörlüğünde titre edilmiş ve aşağıdaki formül kullanılarak % serbest yağ asidi miktarı hesaplanmıştır. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

$$\% \text{ Serbest asitlik} = (V.M.N)/10P \quad (3.2)$$

V: Harcanan etil alkollü KOH (mL)

N: KOH'in normalitesi

M: İfade edilecek asit cinsinin molekül ağırlığı (g)

P: Yağ miktarı (g)

3.3.10. Konjuge dien

Konjuge dien miktarı AOCS Official Method Ti 1a-64'da (AOCS, 1989) tanımlandığı gibi yapılmıştır. Yaklaşık 100 mg yağ 100 mL'lik ölçü balonuna tartılmış ve 75 mL izooktan ilave edilerek hafif ısıtma ile yağın çözünmesi sağlanarak ve soğutulularak çizgisine kadar izooktanla tamamlanmıştır. Kör olarak izoktan kullanılmış olup, 233 nm'de absorbans okunmuş ve aşağıdaki formül yardımıyla konjuge dien miktarı hesaplanmıştır. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

$$\% \text{ Konjuge dienoik asit} = 0.84 \left(\frac{A_s}{bc} - K_0 \right) \quad (3.3)$$

K_0 : Asit veya ester gruplar için absorpsiyon sabiti Esterler için 0.07, asitler için 0.03 olarak alınacaktır.

A_s : 233 nm'de okunan absorbans

b : küvet uzunluğu (cm)

c : Örneğin konsantrasyonu, en son seyreltmenin konsantrasyonu (g/L)

3.3.11. Peroksit sayısı

AOCS Official Method Cd 8-53'da (AOCS, 1989) tanımlandığı gibi belirlenmiştir. Yaklaşık 1.5 g örnek 10 mL kloroformda çözülerek üzerine 15 mL asetik asit ve 1 mL doymuş potasyum iyodür eklenerek 1 dakika süresince çalkalanmıştır. Yaklaşık 5 dakika karanlıkta tutulduktan sonra 75 mL saf su ve 1 mL nişasta indikatörü eklenerek renk açılıncaya kadar 0.01 N sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Aynı işlemler tanık için de yapılmıştır. Sonuç aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmış olup, milieşdeğergram oksijen / kg yağ olarak ifade edilmiştir. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak verilmiştir.

$$PS = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times 1000}{M} \quad (3.4)$$

PS: Peroksit sayısı

V_1 : Örnek için harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)

V_0 : Tanık için harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)

N: Sodyum tiyosülfatın normalitesi

M: Örnek miktarı (g)

3.3.12. *p*-Anisidin sayısı

p-Anisidin sayısı: AOCS official method Cd 18-90'da (AOCS, 1989) tanımlandığı gibi belirlenmiştir. Buna göre yaklaşık 0.5 g yağ/25 mL izooktan çözeltisinin absorbanı 350 nm'de kör olarak izooktan kullanılarak belirlenmiştir. Yağ solüsyonundan 5 mL alınarak *p*-anisidin çözeltisinden (0.25 g/100 mL asetik asit) 1 mL eklenmiş olup, aynı şekilde 1 mL de 5 mL izooktan çözeltisine eklenmiş (kör) ve tüpler 10 dakika süresince karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda 350 nm'de köre karşı absorbanı okunmuştur. Sonuç aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

$$pAS = \frac{25 \times (1.2 A_s - A_b)}{M} \quad (3.5)$$

pAS: *p*-Anisidin sayısı

A_s : Trigliserit çözeltisinin *p*-anisidin eklendikten sonraki absorbanı değeri

A_b : Trigliserit çözeltisinin absorbanı değeri

M: Örnek miktarı

3.3.13. Toplam oksidasyon değeri (TOTOX değeri)

Totox değeri peroksit ve *p*-anisidin sayıları kullanılarak hesaplanan bir değer olup, yağların oksidasyon düzeylerinin ifadesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu değerın saptanmasında aşağıda verilen formül kullanılmaktadır.

$$\text{TOTOX DEĞERİ} = 2 \times \text{Peroksit Sayısı} + \text{p-Anisidin Sayısı} \quad (3.6)$$

3.3.14. Yağ asidi bileşimi

Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi için öncelikle örneklerin metil esterleri hazırlanmış ve daha sonra GC-FID cihazına verilmiştir.

3.3.14.1. Metil esterlerinin oluşturulması

Yağ asidi metil esterlerinin oluşturulmasında; AOCS Ce 2-66 (AOCS, 1989) metodu kullanılmıştır. Cam tüplere tartılan yaklaşık 100 mg yağ örneği 2 mL hegzanda çözülmüş ve üzerine metanolde hazırlanmış 2 N KOH çözeltisinden 0.2 mL eklenmiştir. Tüpler 30 sn vortekslendikten sonra 3000 rpm' de 5 dk sanrifüjlenmiştir. Üst kısımdaki hegzan fazı analiz edilmek üzere GC viallerine alınmıştır.

3.3.14.2. GC-FID ile yağ asidi bileşiminin belirlenmesi

Elde edilen yağ asidi metil esterleri gaz kromatografisi cihazına (Agilent, 7890A) oto-enjektör (Agilent, 7683B) kullanılarak enjekte edilmiştir. Cihaza ait çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

Taşıyıcı gaz: Helyum (Toplam akış 30 mL/dk)

Enjeksiyon (inlet) sıcaklığı: 270 °C

Dedektör (FID) sıcaklığı: 280 °C

Fırın sıcaklık programı: 210 °C'de 30 dk (izotermal)

Split oranı: 50:1

Kolon: DB-23 (60 m X 0.250 mm, 0.25 µm film kalınlığı) (J&W Scientific, ABD)

Yağ asitlerinin tanımlanmasında yağ asidi metil esteri standartları karışımı (37 FAMES mixture, Steinheim, Sigma-Aldrich, Almanya) kullanılmıştır. Elde edilen kromatogramlarda her bir yağ asidinin pik alanı düzeltme yapılmadan toplam pik alanı içindeki oranı şeklinde belirlenmiştir. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.3.15. Renk tayini

Kızartma sonrası alınan yağların CIE-Lab koordinatları Konica Minolta Chroma Meter CR-5 cihazı ile 12 mL hacimli borosilikat küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde L^* , a^* ve b^* değerleri saptanmıştır. Bunlar arasında L^* değeri (Lightness; parlaklık) 0 (siyah) ve 100 (beyaz) arasında açık-koyu spektrumu, a^* değeri -60 (yeşil) ve +60 (kırmızı) arasında yeşil-kırmızı spektrumu, b^*

değeri -60 (mavi) ve +60 (sarı) arasında mavi-sarı spektrumu ifade etmektedir. Renk okumaları üç ölçümün ortalaması şeklinde ifade edilmiştir.

3.3.16. Hamurdan yağ ekstraksiyonu

Hamur parçacıklarının absorbe ettiği yağ miktarını belirlemek amacıyla her örnek grubundan 25. kızartma sonrasında kızartılmış hamur parçası bıçak ile kesilerek 0.5 mm'den küçük parçacıklar elde edilmiştir. Buradan alınan 10 g örneğin yağı AOCS Official Method Am 5-04 (AOCS, 1989)'de tanımlandığı gibi Soxhlet ekstraksiyon düzeneği kullanılarak hegzan ile 5 saat süresince ekstrakte edilmiştir. Sonuçlar 3 ölçümün ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.3.17. Duyusal analiz

Hamura ilave edilecek serbest karvakrol miktarının belirlenmesinde duyusal olarak kabul edilebilirlik sınırını görmek amacıyla un miktarının %0.01, %0.1, %0.5 ve %1'i oranlarında değişen miktarlarda karvakrol hamura ilave edilmiş ve sonraki bölümlerde tanımlanan koşullarda kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yedi panelistin gerçekleştirdiği duyusal analiz ile “ağızda bırakılan his” kriteri 1 (en düşük memnuniyet) ile 5 (en yüksek memnuniyet) arasında, “koku/aroma algılama seviyesi” kriteri 1 (en düşük) ile 5 (en yüksek) arasında ve “toplam beğeni” kriteri ise 1 (en düşük beğeni) ile 5 (en yüksek beğeni) arasında olacak şekilde puanlanmıştır. Karvakrol ilavesinin hamurda oluşturabileceği değişiklikler göz önüne alınarak nitelikler saptanmıştır.

Gerçekleştirilen ikinci grup duyusal analizde ise 5. kızartma sonrası örnekler on panelistin gerçekleştirdiği duyusal analiz ile panelistlerden tat, koku ve toplam kabul edilebilirlik kriterleri bakımından tercih sıralaması yapmaları istenmiştir. Kızartmalar farklı günlerde gerçekleştirilmiş olup, duyusal analiz öncesi hamur parçacıkları 1 dk süresince mutfak tipi mikrodalga kullanılarak ısıtılmıştır. Her iki duyusal değerlendirmede panelist olarak gıda mühendisliği bölümü öğretim elemanları analizi gerçekleştirmişlerdir.

3.3.18. İstatistiksel analizler

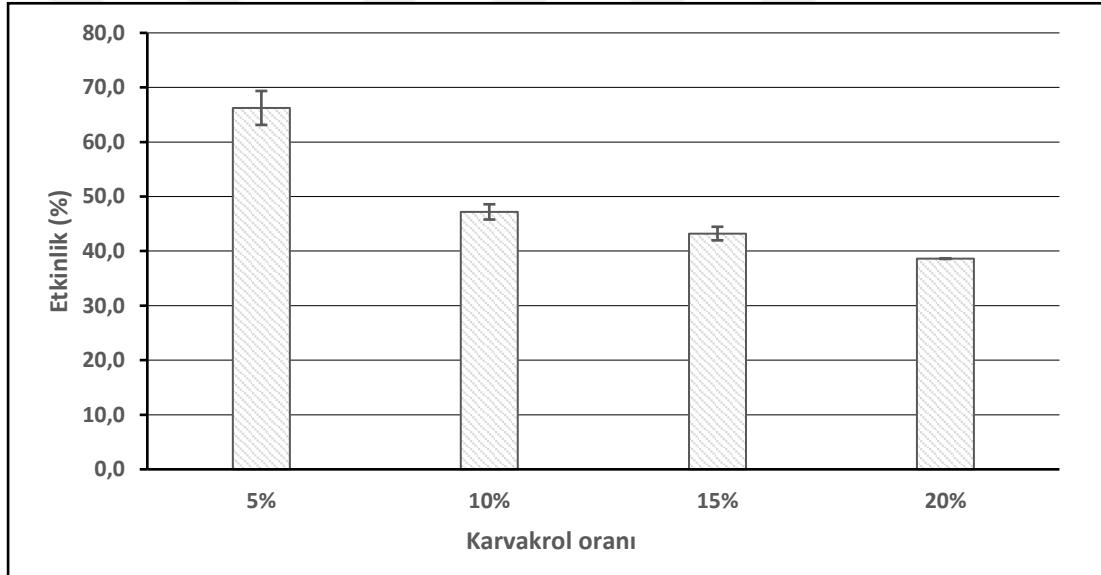
Uygulamalar içinde ve arasındaki farklılıklar SPSS 16.0 kullanılarak One-Way ANOVA (tek yönlü varyans analizi) ile incelenmiştir. Sonuçlar ($P<0.05$) önem seviyesinde değerlendirilmiştir. Ayrıca uygulamalar arasındaki farklılığı belirginleştirmek amacıyla elde edilen sonuçlar temel bileşen analizi (Principal Component Analysis; PCA) ile incelenmiş ve oluşan etkiler gruplandırılmıştır. Bu amaçla, partikül özellikleri için bileşimleri farklı 16 kapsül ile bunların saptanan 5 özelliği ve kızartmada kullanılan 50 yağ ile bu yağların oksidatif durumunu gösteren 9 özellik kullanılmıştır. PCA grafiği XLSTAT (Addinsoft, Paris, Fransa) analiz programı kullanılarak hazırlanmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Etkinlik Değeri

Çalışmanın ilk aşamasında kabuk olarak kullanılan GA, MD ve nişasta karışımlarından oluşan yapıya (Çizelge 3.1) hangi oranda karvakrol ilave edileceğine karar verilmiştir. Bu amaçla kullanılan kabuk materyali karışımlarının genelinde GA en yüksek oranda yer aldığından %100 GA'den oluşan solüsyona emülsiyon oluşturma aşamasında farklı miktarlarda karvakrol ilaveleri yapılmış ve Bölüm 3.2.1.2'de tanımlanan koşullarda püskürterek kurutularak enkapsüle toz yapı elde edilmiştir. Etkinlik değerinin baz alındığı bu denemelerde en yüksek etkinlik değeri %5 karvakrol ilavesi ile sağlandığından sonraki denemelerde emülsiyon oluşturma aşamasında %5 karvakrol ilavesine karar verilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Farklı oranlarda karvakrol ilavesinin etkinlik değerine etkileri

Belirlenen oranda (%5) karvakrol ilavesi ile farklı kabuk malzemelerinden hazırlanan enkapsüle toz yapılara ait enkapsülasyon etkinlik değerleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Uygulanan enkapsülasyon prosedürü dahilinde en yüksek etkinlik değerine (%66.24) tamamen (%100) GA ile hazırlanan yapıda ulaşılmıştır ($P<0.05$). Emülsifiye etmedeki başarısı ve uçucu bileşenleri yüksek oranda tutabilme özellikleri sayesinde püskürterek kurutma ile enkapsülasyon çalışmalarında GA en yaygın kullanılan kabuk materyalidir (Jafari vd., 2008). Sadece MD ve nişasta içeren yapıların karvakrolün enkapsülasyonunda en düşük etkinlik değerlerine sahip

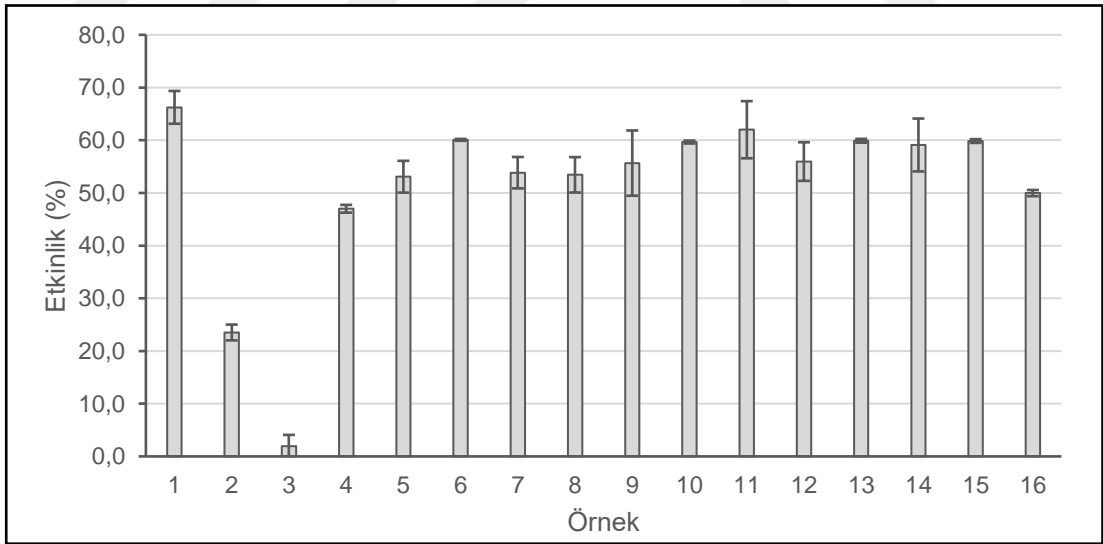
oldukları saptanmıştır. Bu kabuk malzemelerinin yetersiz emülsiyon oluşturma ve püskürterek kurutma ile uçucu bileşenlerin enkapsülasyonunda düşük etkinlik değerine sahip olduğu birçok çalışmada saptanmıştır (Sheu ve Rosenberg, 1998; Jafari vd., 2008). GA:MD karışımlarında en yüksek etkinlik değeri 75:25 oranlarında sağlanmıştır. GA:Nişasta karışımlarında etkinlik değerleri bakımından aralarındaki farklılık istatistiksel olarak önemli olmamakla beraber ($P>0.05$) en yüksek etkinlik değerini %20 oranında nişasta içeren yapı sağlamıştır. Üçlü karışım oranları göz önüne alındığında ise en yüksek etkinlik değerini sağlayan 6 numaralı (GA:MD, 75:25) örnek bileşimine %10 oranında nişasta ilavesi ile %100 GA emülsiyonundan sonraki ikinci en yüksek etkinlik değerine ulaşılmıştır. Ancak, maliyeti düşürmek amacıyla GA'ye ilave olarak MD ve nişastanın da farklı oranlarda ilave edilmesi yaygın bir uygulamadır. Bu nedenle %100 GA ve ondan sonra en yüksek etkinlik değerlerini sağlayan 6 (GA + MD) ve 11 (GA + MD + Nişasta) numaralı karışımlar ilerleyen proje aşamalarında kızartma denemelerinde kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı oranlarda GA, MD ve nişasta içeren kabuk materyalleri ile hazırlanan enkapsüle yapıların etkinlik değerleri (%)

No	Mikrokapsül Bileşimi (%)	Etkinlik (%)
1	GA (100)	66.24 ± 3.11 ^a
2	MD (100)	23.52 ± 1.50 ^f
3	Nişasta (100)	1.95 ± 2.13 ^g
4	GA + MD (25:75)	46.99 ± 0.74 ^c
5	GA + MD (50:50)	53.07 ± 3.02 ^{cde}
6	GA + MD (75:25)	60.08 ± 0.17 ^{abc}
7	Nişasta + 6 nolu bileşim (50:50)	53.84 ± 2.98 ^{cde}
8	Nişasta + 6 nolu bileşim (40:60)	53.43 ± 3.36 ^{cde}
9	Nişasta + 6 nolu bileşim (30:70)	55.66 ± 6.19 ^{bcd}
10	Nişasta + 6 nolu bileşim (20:80)	59.66 ± 0.28 ^{abc}
11	Nişasta + 6 nolu bileşim (10:90)	62.00 ± 5.42 ^{ab}
12	GA + Nişasta (90:10)	55.95 ± 3.66 ^{bcd}
13	GA + Nişasta (80:20)	59.90 ± 0.36 ^{abc}
14	GA + Nişasta (70:30)	59.10 ± 5.02 ^{abc}
15	GA + Nişasta (60:40)	59.85 ± 0.35 ^{abc}
16	GA + Nişasta (50:50)	49.97 ± 0.59 ^{de}

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P<0.05$)

Karbonhidrat yapısındaki kabuk malzeme kombinasyonlarda oluşan kompleks yapı sayesinde oluşan fiziksel bariyerin güçlülüğü ve kabuk malzemesi ile karvakrol arasında kurulan hidrojen bağları ikili ve üçlü karışımlardaki etkinlik değerlerini etkilemiştir (Re vd., 2007; Jafari vd., 2008). GA'e kıyasla diğer kabuk kombinasyonlarında daha düşük enkapsülasyon etkinliğinin sebebi iki şekilde açıklanmaktadır. İlk olarak, daha fazla kabuk malzemesi kullanımı yapıda çözünmeden kalan katı madde içeriğinin artışına neden olarak henüz püskürterek kurutma esnasında düşük uçucu madde (merkez madde) tutulmasına sebep olmaktadır. İkinci olarak ise oluşturulan emülsiyonda optimum yapıyı oluşturan başlangıç viskozitesinin merkez materyale bağımlı olarak farklı etkilerde bulunabilmesidir. Örneğin d-limonen tutulum oranı başlangıç katı madde miktarına bağlı değil iken, etil bütirat ve etil propionatın başlangıçtaki katı konsantrasyonuna bağlı olarak farklı etkinlik değeri gösterdikleri bildirilmiştir (Rosenberg ve Sheu, 1996; Jafari vd., 2008). Bu açıklamalara ilaveten, kabuk malzemelerinin moleküler yapısında yer alan ve karvakrol ile geçici bağ yapılmasını sağlayan reaktif grupların sayı ve niteliklerindeki farklılık, yapılan denemelerde farklı enkapsülasyon etkinliğine ulaşılmasının sebepleri arasında sayılabilir.



Şekil 4.2. Farklı oranlarda GA, MD ve nişasta içeren kabuk materyalleri ile hazırlanan enkapsüle yapıların etkinlik değerleri (%) (Örnek numaraları Çizelge 4.1’de verildiği gibidir)

4.2. Enkapsüle Yapının Özellikleri (Nem, a_w , Islanabilirlik, Yığın Yoğunluğu)

GA, MD ve nişastadan oluşan kabuk materyali olarak kullanıldığı püskürtülerek kurutulan toz yapıdaki enkapsüle karvakrolün bazı özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Belirlenen özelliklerin değişimi temel bileşenler (GA, MD ve nişasta) bakımından ele alındığında püskürterek kurutma sonrası kapsüllerinin nem değerleri yüksekte düşüğe doğru nişasta, GA ve MD şeklinde sıralanmıştır ($P<0.05$). Temel olarak bu üç bileşenden oluşan diğer karışım örneklerinin nem değerleri ise üç bileşenin nem değerlerinin alt ve üst sınırları arasındadır ve nişastanın yer aldığı kapsüllerin diğerlerine kıyasla daha düşük nem değerine sahip olduğu görülmektedir. Yapılan bir çalışmada kekik uçucu yağı aynı kabuk malzemeleri ve püskürterek kurutma uygulamaları ile enkapsüle edilmiştir (Botrel vd., 2012). Bu çalışmada saptanan nem değerleri %1.30-%3.65 olarak bizim bulduğumuz üçlü kabuk karışımları ile uyumlu bulunmuştur. Nem değerleri, bileşenlerin fizikokimyasal nitelikleri ile orantılı olarak aynı püskürterek kurutma koşullarında su ile oluşturabildikleri interaksiyonlara bağlı olarak değişim göstermektedir. Yapısal olarak kimyasal yapısında yer alan -OH gruplarının sayısı ile orantılı olarak nişasta molekülünün diğerlerine kıyasla H₂O ile daha fazla etkileştiği ve bunun sonucu olarak kurutmada daha fazla suyu tutabildiği söylenebilir. Temel bileşenlerin yer aldığı kapsüllerin su aktivite değerleri 0.22 (GA) ile 0.31 (MD ve nişasta) arasında olmak üzere, üç bileşenlerin karışımında yer alma oranına göre diğer karışımlarda da su aktivitesi değerleri bu değerler arasında değişmiştir. Bu durum yine bileşenin kimyasal yapısı ile alakalı olarak şekillenmekte olup, yapısal olarak serbest durumdaki -OH grupları ile H₂O molekülü arasında gerçekleşen interaksiyonda oluşan bağların farklı olmasının bir sonucudur. Seçici difüzyon teorisine göre (Reineccius, 2004); püskürtülerek kurutulan damlacıkların yüzeyinde su miktarı düştükçe yapı yarı geçirgen özellik kazanarak iç kısımlardan suyun yüzeye difüzyonunu hızlandırıp enkapsüllenen uçucu bileşenin daha fazla tutunmasını sağlamaktadır. GA'te saptanan düşük su aktivitesi değeri bu teoriyi destekler nitelikte olup, en yüksek enkapsülasyon etkinliği %100 GA'in kullanıldığı bu kabuk malzemesi ile elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.2. Enkapsüle karvakrolün bazı özellikleri

No	Mikrokapsül Bileşimi (%)	Nem (%)	a_w	Islanabilirlik (dk)	Yığın Yoğunluğu (kg/m ³)
1	GA	4.99 ± 0.09 ^f	0.22 ± 0.01 ^h	30.08 ± 0.54 ^a	308.42 ± 0.13 ^g
2	MD	3.98 ± 0.20 ^g	0.31 ± 0.01 ^{ab}	3.13 ± 0.09 ^j	308.21 ± 0.43 ^g
3	Nişasta	6.32 ± 0.02 ^a	0.31 ± 0.01 ^a	1.22 ± 0.07 ^k	500.33 ± 0.25 ^a
4	GA + MD (25:75)	3.86 ± 0.11 ^g	0.30 ± 0.00 ^{abc}	5.52 ± 0.79 ⁱ	334.39 ± 0.07 ^c
5	GA + MD (50:50)	4.96 ± 0.29 ^{de}	0.27 ± 0.00 ^{ef}	15.66 ± 0.41 ^h	308.23 ± 0.03 ^g
6	GA + MD (75:25)	4.46 ± 0.11 ^f	0.31 ± 0.01 ^{ab}	18.60 ± 0.57 ^f	308.36 ± 0.12 ^g
7	Nişasta + 6 nolu bileşim (50:50)	4.81 ± 0.07 ^e	0.31 ± 0.01 ^{ab}	16.53 ± 0.76 ^{gh}	364.19 ± 0.30 ^b
8	Nişasta + 6 nolu bileşim (40:60)	4.89 ± 0.05 ^{de}	0.30 ± 0.01 ^{ab}	17.59 ± 0.66 ^{fg}	334.23 ± 0.23 ^{cde}
9	Nişasta + 6 nolu bileşim (30:70)	4.39 ± 0.43 ^f	0.30 ± 0.01 ^{bc}	18.80 ± 0.48 ^f	334.32 ± 0.19 ^{cd}
10	Nişasta + 6 nolu bileşim (20:80)	3.52 ± 0.05 ^h	0.26 ± 0.01 ^{efg}	20.02 ± 0.52 ^e	334.01 ± 0.15 ^{def}
11	Nişasta + 6 nolu bileşim (10:90)	3.92 ± 0.15 ^g	0.25 ± 0.01 ^g	20.40 ± 0.75 ^e	333.81 ± 0.17 ^f
12	GA + Nişasta (90:10)	5.33 ± 0.14 ^b	0.26 ± 0.01 ^{fg}	26.82 ± 0.50 ^b	333.65 ± 0.23 ^f
13	GA + Nişasta (80:20)	5.32 ± 0.10 ^b	0.26 ± 0.01 ^{fg}	25.58 ± 0.46 ^c	333.88 ± 0.19 ^{ef}
14	GA + Nişasta (70:30)	5.17 ± 0.12 ^{bc}	0.26 ± 0.01 ^{fg}	23.60 ± 1.24 ^d	364.35 ± 0.21 ^b
15	GA + Nişasta (60:40)	5.05 ± 0.06 ^{cde}	0.27 ± 0.01 ^{de}	20.81 ± 1.58 ^e	364.49 ± 0.11 ^b
16	GA + Nişasta (50:50)	4.38 ± 0.06 ^f	0.29 ± 0.01 ^{cd}	18.06 ± 0.48 ^f	364.51 ± 0.07 ^b

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$).

Karvakrol suda çözünmez olmasına karşın enkapsülasyon sonrası su ile etkileşime müsait duruma gelmiştir. Temel kabuk bileşenlerinin ıslanabilirlik değerleri büyükten küçüğe doğru GA (30.08 dk), MD (3.13 dk) ve nişasta (1.22 dk) arasında olmak üzere ($P<0.05$), diğer örneklerde söz konusu bileşenlerin karışımında yer alma oranlarına göre belirtilen alt ve üst değerler arasındadır. Islanabilirlik özelliği maddelerin H₂O ile etkileşerek çözünebilme kabiliyeti hakkında fikir veren bir değer olması nedeniyle kapsül yapısının sulu ortamlardaki davranışını niteleyebilmektedir. Bu bakımdan GA kapsüllerinin suya karşı afinitesinin düşük olduğu, bu yapının yağ gibi apolar ortamlar için daha elverişli olduğu ve kapsül yapısında merkez materyalinin ortama daha kolay difüze olabileceği söylenebilir.

Temel bileşenlerin yığın yoğunluğu değerleri bakımından nişastanın en yüksek değere ($P<0.05$) sahip olduğu (500.33 kg/m^3) saptanmış olup, GA (308.42 kg/m^3) ile MD (308.21 kg/m^3) örneklerinin yığın yoğunlukları arasındaki fark önemsizdir ($P>0.05$). Diğer örneklerde söz konusu bileşenlerin karışımında yer alma oranlarına göre belirtilen alt ve üst değerler arasındadır. Elde edilen yığın yoğunluğu değerleri ile önceki bir çalışmada (Botrel vd., 2012) bildirilen ve aynı kabuk malzemeleri ile püskürterek kurutma tekniğine göre elde edilen kekik uçucu yağı mikrokapsüllerinin değerleri uyumlu bulunmuştur. Elde edilen emülsiyon yapılar püskürterek kurutucu cihazının aynı atomizer delik büyüklüğünden geçtiklerinden aynı etkiye maruz kalmışlardır. Yığın yoğunluğu; partikül iriliği, bileşenlerin molekül ağırlığı vb. nitelikleri ile ilişkili bir değer olup, kurutma esnasında ve sonrasında sahip olduğu fizikokimyasal nitelikler sabit hacim içerisindeki miktarın ne şekilde değişeceğini belirleyecektir.

4.3. Partikül İriliği

GA, MD ve nişastadan oluşan kabuk materyalleri ile üretilen enkapsüle karvakrolün yüzey alanı büyüklüğü ve partikül iriliği özellikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelge 3.1'de verilen ve farklı kabuk materyalleri ve bunların karışımlarından oluşan ve yüksek etkinlik değerine sahip örneklerin partikül irilikleri belirlenmiştir. Bu şekilde temel bileşenler (GA, MD ve Nişasta) ve bunlardan elde edilen karışım gruplarından temsilen seçimler yapılarak partikül iriliği belirlenmeyen örnekler hakkında fikir edinilebileceği varsayılmıştır. Cihazın çalışma koşullarında aynı örnek için farklı 3 ölçüm gerçekleştirilip ortalama değerler verildiği için standart

sapma değerleri ve istatistiksel değerlendirme yapılmamıştır. Ancak temel bileşenlerin tüm özellikleri arasında belirgin bir farklılık söz konusudur. Üç bileşenin karışımını içeren diğer enkapsüle yapıların tüm özellikleri temel üç bileşenin alt ve üst sınırı içerisinde yer almıştır. Çizelgede yer alan değerler ile önceki bir çalışmada (Reineccius, 2004) aynı üretim metodu ile elde edilen partikül iriliği değerleri (d(0.1), d(0.5) ve d(0.9)) oldukça uyumlu bulunmuştur. Bu değerlendirmeye uymayan istisnai durumlarda ise toz yapıdaki partiküllerin topaklaşmasına bağlı olarak normal olmayan irilikler saptanmıştır. Çizelgede yer alan Span değerleri irilik dağılımının homojenliğini ifade etmektedir ve aşağıda verilen formül gereği cihazın yazılımı tarafından hesaplanmıştır (Jinapong vd., 2008).

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1))/d(0.5)$$

Formül üzerinde yer alan d(0.9), d(0.5) ve d(0.1) değerleri kümülatif olarak hacimsel partikül boyutunun %90, %50 ve %10'unun çizelgede verilen değerlerden küçük olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.3'ten görüleceği gibi temel bileşenlerin spesifik yüzey alanları 0.42 ile 0.89 m²/g arasında değişmektedir. Tüm partikül iriliği parametreleri elde edilen toz yapıdaki kapsüllerin boyutlarının mikron düzeyinde olduğunu göstermektedir. Bu nedenle raporun sonraki bölümlerinde elde edilen toz yapıdaki enkapsüle karvakrol örnekleri için mikrokapsül ifadesi kullanılabilir.

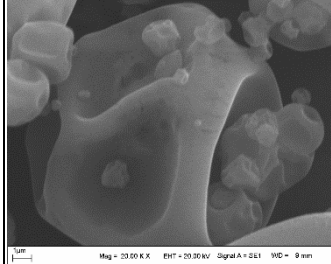
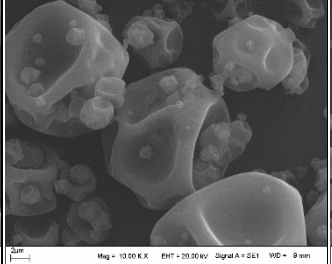
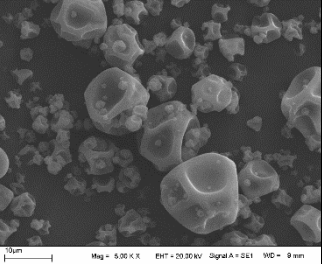
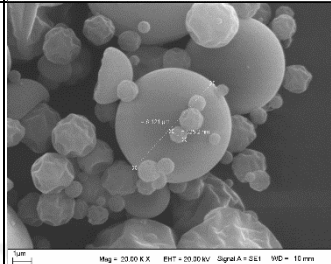
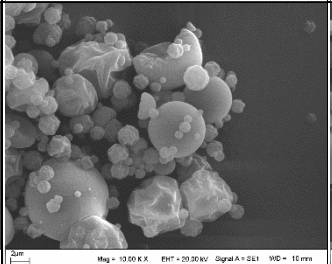
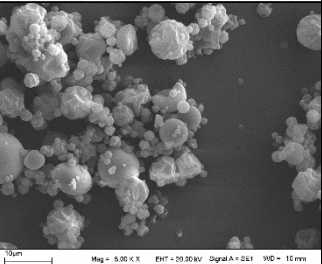
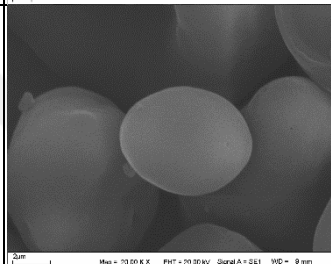
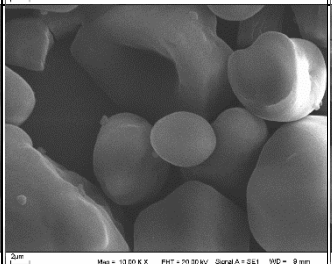
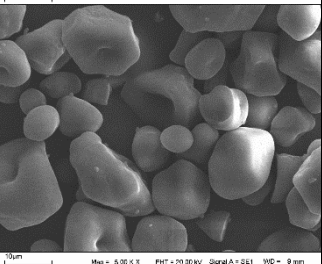
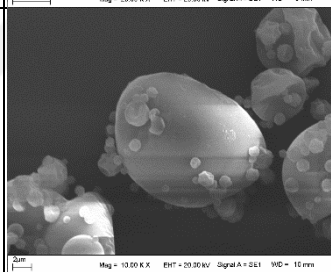
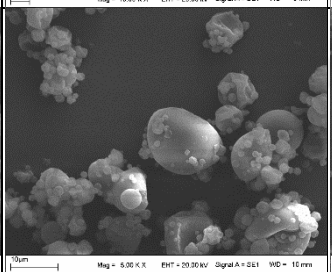
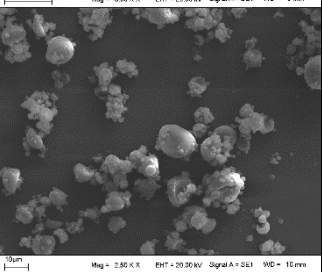
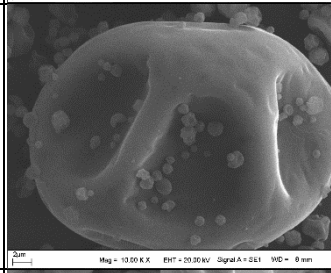
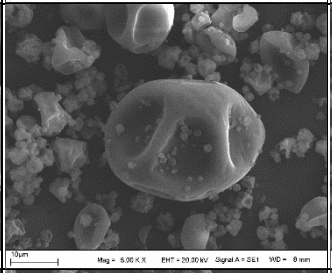
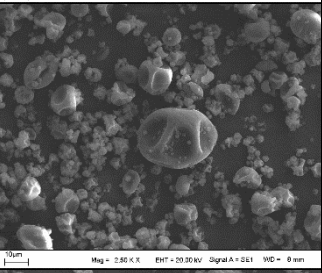
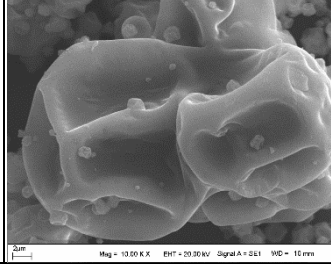
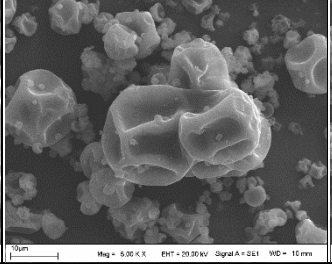
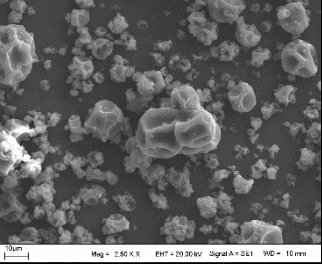
Çizelge 4.3. Enkapsüle toz yapının partikül iriliği değerleri

Örnek numarası	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Yüzey ağırlıklı	Hacim ağırlıklı	Span	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)
		ortalama D[3,2] (µm)	ortalama D[4,3] (µm)				
1	0.69	8.65	14.52	1.58	5.54	12.91	25.96
2	0.89	6.77	11.08	1.51	4.31	10.07	19.52
3	0.42	14.19	15.98	0.93	9.56	15.13	23.61
4	0.87	6.91	11.17	1.50	4.39	10.18	19.60
5	0.82	7.29	11.61	1.48	4.64	10.58	20.28
6	0.72	8.34	14.97	1.73	5.30	12.40	26.76
7	0.78	7.71	12.80	1.63	4.49	11.47	23.19
11	0.80	7.55	12.55	1.52	4.88	11.36	22.16
12	0.68	8.84	14.72	1.49	5.89	13.35	25.81
15	0.63	9.59	15.96	1.61	5.36	13.62	24.99
16	0.66	9.11	15.01	1.53	4.68	12.94	23.00

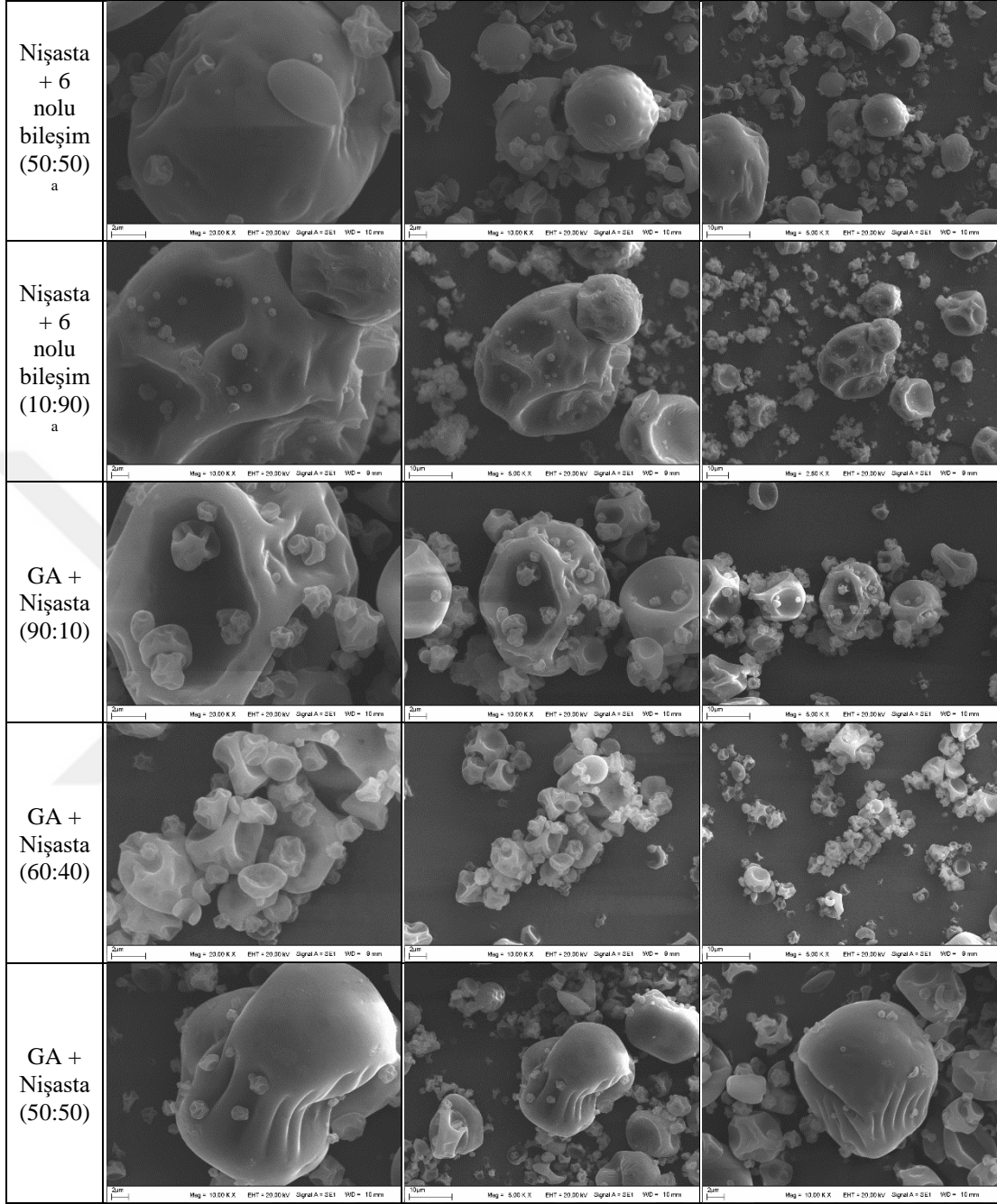
İlk sütunda verilen örnek numaraları Çizelge 3.1'de verilen bileşenleri ifade etmektedir.

4.4. SEM Görüntüleme

Bölüm 4.3'te açıklanan gerekçeler ile üretimi yapılan tüm mikrokapsül yapılarının SEM görüntüleri yerine temel bileşenlerden oluşan mikrokapsüller ile bu bileşenlerin karışımından oluşan mikrokapsül yapılarının SEM görüntüleri elde edilmiştir. Farklı ölçeklerde büyütme ile görüntüler alınmış olup, temsili olarak en uygun olanlar Şekil 4.3'te verilmiştir. GA'ten oluşan partiküllerin içe göçük yapıları dikkat çekerken, bileşiminde maltodekstrin ve nişasta oranlarının yüksek olduğu partiküllerin düzgün kürecikler şeklinde olduğu görülebilmektedir. Ancak düzgün küre yapısı ile enkapsülasyon etkinliği değerleri (Çizelge 4.1) arasında bir ilişkinin olmadığı ve GA içeren mikropartiküllerin daha yüksek etkinlik değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu bakımdan ele alındığında mikrokapsül içerisinde oluşan hacimsel boşluktan daha çok kabuk materyalinin yapısında bulunan ve karvakrolün içeride tutunmasını sağlayan yapısal interaksiyonların daha önemli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4.3'te verilen SEM görüntülerine bakıldığında; GA, MD ve nişasta kapsüllerinin morfolojik olarak kakule oleoreçinelerinin (Krishnan vd., 2005), kekik yağının (Botrel vd., 2012) ve biberiye uçucu yağının (Victoria vd., 2014) enkapsülasyonu ile elde edilen mikrokapsül görüntülerine oldukça benzemektedir.

Örnek Bileşimi (%)			
GA (100)	 <p>20µm Mag = 23.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>	 <p>20µm Mag = 13.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>	 <p>10µm Mag = 5.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>
MD (100)	 <p>20µm Mag = 23.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>	 <p>20µm Mag = 13.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>	 <p>10µm Mag = 5.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>
Nişasta (100)	 <p>20µm Mag = 23.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>	 <p>20µm Mag = 13.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>	 <p>10µm Mag = 5.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>
GA + MD (25:75)	 <p>20µm Mag = 23.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>	 <p>10µm Mag = 5.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>	 <p>10µm Mag = 2.50 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>
GA + MD (50:50)	 <p>20µm Mag = 13.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>	 <p>10µm Mag = 5.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>	 <p>10µm Mag = 2.50 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 9 mm</p>
GA + MD (75:25)	 <p>20µm Mag = 13.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>	 <p>10µm Mag = 5.00 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>	 <p>10µm Mag = 2.50 K X EHT = 20.30 kV Signal A = SE1 WD = 10 mm</p>

Şekil 4.3. (Devam)



^a Örnek numaraları Çizelge 3.1'de verilen bileşenleri ifade etmektedir.

Şekil 4.3. Mikropartiküllerin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri

4.5. Mikropartikül Özelliklerinin PCA ile Değerlendirilmesi

Farklı kabuk materyalleri ve bunların karışımından elde edilen yapıların incelenen nem, su aktivitesi, ıslanabilirlik, yığın yoğunluğu ve etkinlik değerleri dikkate alınarak kabuk materyallerinin etkilerinin farklılığını belirginleştirmek

amacıyla sonuçlar PCA ile değerlendirilmiştir. Değerlenen özellikler bakımından kabuk materyallerin farklılık oluşturdıkları gözlenmiştir. Bu değerlendirmeler arasında Çizelge 4.4'te verilen sonuçlar bakımından ıslanabilirlik özelliği ile etkinlik değeri arasında yüksek bir pozitif korelasyon ($r = 0.842$) saptanması dikkat çekicidir. Kabuk materyalinin fonksiyonel özelliğine bağlı olmakla beraber, apolar nitelikteki karvakrolün içinde bulunduğu malzeme sayesinde sulu (polar) bir ortama katıldığında enkapsüle yapının merkez materyali sulu ortamın etkilerinden korumada etkili olabileceğini ifade eden bu bulgu, bu ürünün çeşitli gıda sistemleri için kullanımında avantaj sağlayabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.4. Mikropartikül özellikleri arasındaki Pearson korelasyon matrisi

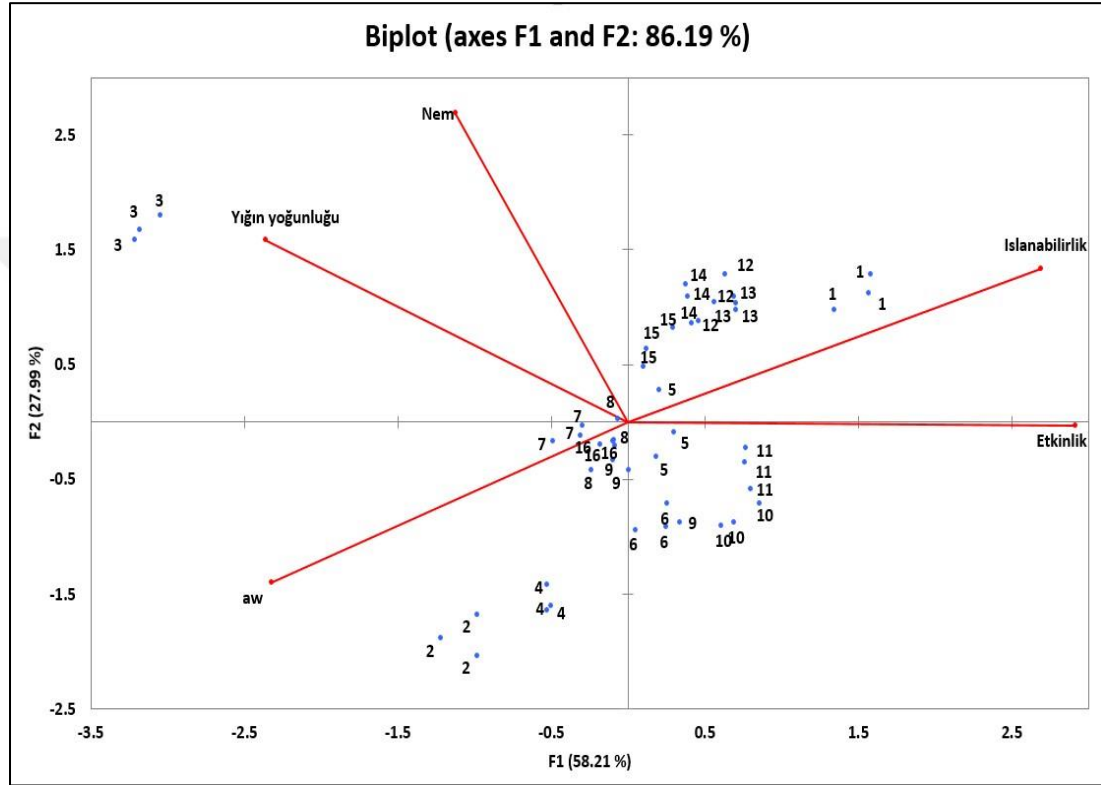
Değişkenler	Nem	a_w	Islanabilirlik	Yığın yoğunluğu	Etkinlik
Nem	1	-0.022	0.065	0.598	-0.330
a_w	-0.022	1	-0.756	0.310	-0.581
Islanabilirlik	0.065	-0.756	1	-0.426	0.842
Yığın yoğunluğu	0.598	0.310	-0.426	1	-0.673
Etkinlik	-0.330	-0.581	0.842	-0.673	1

Koyu renkli rakamlar $\alpha = 0.05$ önem seviyesinde sıfırdan farklıdır.

İncelenen özellikler bakımından sonuçların PCA grafiğinde gösterimi için aksların oluşunda korelasyonlar Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. PCA'da 16 gözlem (örnekler) ve 5 varyasyon (özellikler) kullanılmıştır. F1 ve F2 ile değişkenler arasında diğer akslara göre daha yüksek korelasyonlar gözlemlendiğinden Şekil 4.4'te verilen PCA grafiğinde ana eksenler olarak F1 ve F2 seçilmiştir. PC1 (F1) ve PC2 (F2) eksenlerine karşılık gelen bu ifadelerle bakıldığında değişkenlerin sağ tarafında ayrılan uygulamaların oluşumunda ıslanabilirlik ($r=0.869$) ve etkinlik ($r=0.941$) korelasyonlarının pozitif yüksekliği ana etken iken, negatif etken olarak diğer değişkenlerin ön planda olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1'de verilen etkinlik değerleri ile uyumlu olarak 2,3,4,7,8,9 ve 16 numaralı örneklerin diğerlerine kıyasla daha düşük etkinlik değerine sahip olmaları PC1 ekseninde negatif yönde (sol kısımda) olmalarını sağlamıştır. Benzer şekilde Çizelge 4.5'te nem ($r=0.867$), yığın yoğunluğu ($r=0.509$) ve ıslanabilirlik ($r=0.430$) özellikleri nedeni ile PC2 ekseninde pozitif (üst) ve negatif (alt) bölgelere dağılım meydana gelmiştir. Şekil 4.4'te gerçekleşen dağılımın PCA grafiği üzerinde %86.19 oranında temsil edildiği saptanmıştır.

Çizelge 4.5. Değişken ve faktörler arasındaki korelasyonlar

	F1	F2	F3	F4	F5
Nem	-0.362	0.867	0.261	-0.215	-0.057
a_w	-0.749	-0.452	0.471	0.106	0.045
Islanabilirlik	0.869	0.430	0.148	0.103	0.167
Yıgın yoğunluğu	-0.760	0.509	-0.147	0.376	-0.008
Etkinlik	0.941	-0.011	0.220	0.210	-0.147



Şekil 4.4. Mikro kapsül özelliklerine göre örnek gruplarının PCA grafiği üzerinde dağılımı

4.6. Hamur Hazırlama

Kızartma gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında yağ asitlerinin oksidasyonu otooksidatif nitelikten uzaklaşıp termal oksidasyon olarak adlandırılan ve doymuş yağ asitlerinin dahi oksidasyonunun gerçekleştiği bilinmektedir. Bu süreçte ortamda bulunan antioksidanlar sayesinde oksidasyon tepkimelerinin kısmen azaltılması yaygın bir uygulamadır. Karvakrolün antioksidan etkisini gözlemleyebilmek amacıyla Türk kültüründe yaygın olarak tüketimi yapılan ve “pişi” olarak adlandırılan hamur parçası kızartma denemelerinde kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan hamur parçasının büyüklüğü geleneksel pişi boyutlarından daha büyüktür. Ancak hamur

bileşiminde yer alan ingredientlerin ve oksidasyon yüzey alanının oksidasyon üzerine etkisini homojen ve kıyaslanabilir hale getirmek amacıyla kızartma ortamının yüzeyini büyük ölçüde kaplayacak boyut, kalınlıkta ve ağırlıkta hamurlar üretilerek denemelerde kullanılmıştır.

Karvakrol oldukça keskin tat ve koku özelliklerine sahiptir. Karvakrol içeren kekik gibi baharatların gıdalara uygun miktarda katılması beğeni sağlarken, yüksek dozda kullanımları durumunda tat ve aroma özelliği olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenle kızartma denemelerinde hamura katılacak karvakrol miktarına karar verebilmek amacıyla farklı oranlarda karvakrol içeren hamur parçaları Bölüm 3.2.3'te tanımlanan koşullarda her defasında yeni yağ kullanılmak suretiyle kızartılmış ve tüm örnekler hazır olduğunda duyuusal değerlendirme yapılmıştır.

Yapılan duyuusal analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelgede verilen duyuusal değerlendirme parametrelerinden koku/aroma algı düzeyi beğeniyi değil, ilave edilen dozun duyuusal olarak algılanabilmesini ifade etmektedir. Beklenildiği gibi karvakrol ilave dozlarındaki farklılıklar duyuusal olarak da fark edilebilir durumdadır ($P<0.05$). Diğer iki parametre panelistin beğeni/hoşnutluğunu göstermekte olup, ağızda bıraktığı his özelliği bakımından %0.5'ten büyük dozların etkisi istatistiksel olarak önemsiz saptanmış ($P>0.05$) ve en düşük skorları almıştır. Yüzde 0.01 ve %0.1 dozları ile kontrol grubu arasındaki farklılık önemsiz olup ($P>0.05$), karvakrolün oluşturacağı antioksidan etkiyi daha belirgin hale getirmek amacıyla kızartma denemelerinde kullanılacak hamurun içereceği karvakrol dozu toplam un kütlelerinin %0.1'i düzeyinde olacak şekilde karvakrol katılmasına karar verilmiştir. Yapılan duyuusal analizlerde daha yüksek oranlarda karvakrol ilavesi kızartılmış hamurda kabul edilmemiştir. Ancak antioksidan etkinin kıyaslanmasında antioksidanların yağa ve hamura ilaveleri söz konusu olduğundan, aşağıdaki bölümlerde anlatıldığı gibi katılan dozların antioksidan etkileri açısından mukayesesinde sakınca görülmemiştir. Hamura yağa katılandan daha yüksek oranda karvakrol ilavesi olmakla beraber, kızartılmış hamurda oluşacak duyuusal özellikler daha ön planda tutulmuştur.

Çizelge 4.6. Farklı oranlarda karvakrol içeren kızartılmış hamurun duyu analizi sonuçları

	Eklenen karvakrol miktarı				
	Kontrol	%0.01	%0.10	%0.50	%1
Ağızda bıraktığı his	3.4 ± 0.5 ^a	3.7 ± 0.8 ^a	3.3 ± 0.5 ^a	2.4 ± 0.8 ^b	1.7 ± 0.8 ^b
Koku/aroma algı düzeyi	0.0 ± 0.0 ^e	1.1 ± 0.7 ^d	2.9 ± 1.1 ^c	4.1 ± 0.4 ^b	4.9 ± 0.4 ^a
Toplam beğeni	3.9 ± 0.7 ^a	3.6 ± 0.5 ^a	3.4 ± 0.5 ^a	2.1 ± 0.4 ^b	1.3 ± 0.5 ^c

Aynı satırda gösterilen küçük harfler örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$)

4.7. Kızartma Denemeleri

Kızartma denemelerinde kullanılan hamur ve antioksidanlar Çizelge 4.7’de tanımlanmıştır. Toplamda 10 farklı örneğin kullanıldığı işlemlerde kızartma denemesi-antioksidan madde kullanım durumu çizelgede yer almaktadır. Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde ve analizlerde çizelgede yer alan kodlamalar kullanılacaktır.

Çizelgeden görüleceği üzere antioksidan ilaveleri yağa ve hamura olmak üzere iki farklı ortama olup, karvakrol enkapsüle edilmeden (serbest) ve enkapsüle (mikrokapsül yapısında) formlarda kullanılmıştır. Kontrol grubu olarak karvakrol içermeyen yağ ve hamur parçaları ile BHA eklenen yağ kullanılmıştır. Karvakrolün serbest ve enkapsüle edilerek kullanımı sayesinde enkapsülasyon işleminin tekrar edilen kızartma işlemlerindeki antioksidan etkisi saptanmış olacaktır. Önceki bölümlerde açıklandığı üzere enkapsülasyon amacıyla farklı kabuk bileşimleri etkinlik değeri bakımından incelenmiştir. Çizelge 4.1’de yer alan örnekler arasından en yüksek etkinlik değerini sağlayan ve farklı kabuk bileşimlerinden oluşan temsili mikrokapsüllerin kızartmada kullanımını sağlayarak aynı zamanda enkapsülasyonda kullanılan kabuk malzemelerinin antioksidan etkiye sağladıkları etkinin saptanması amaçlanmıştır.

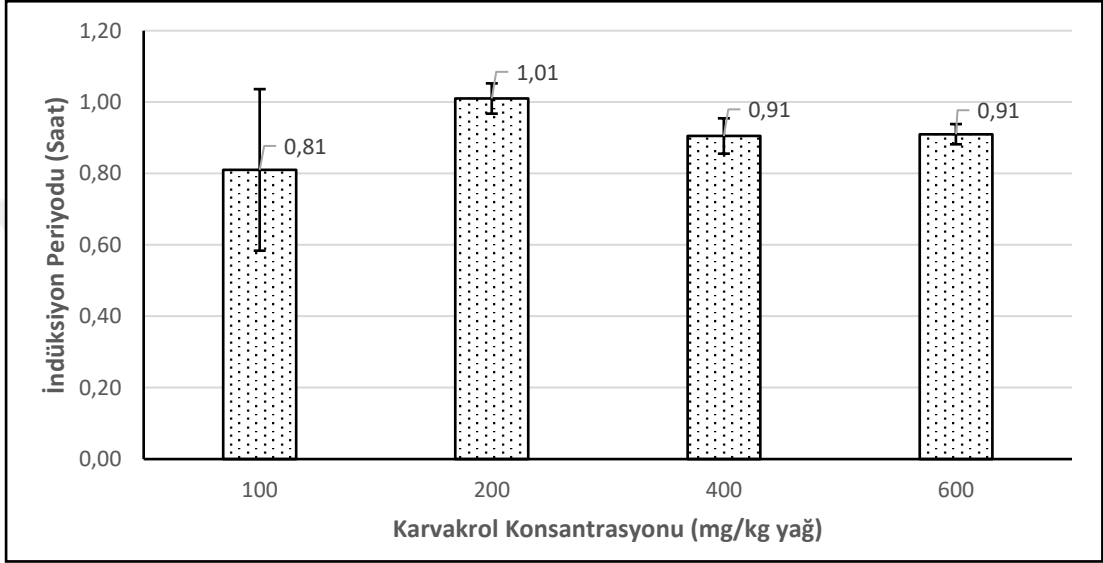
Çizelge 4.7. Kızartma denemelerinde kullanılan örnek kodlamaları

Örnek adı	Tanımlama
KONTROL	Antioksidan içermeyen ve Bölüm 3.2.2’de tanımlandığı gibi hazırlanan hamur parçası
BHA	Kızartma yağına 200 mg/kg düzeyinde BHA ilave edilmiştir.
YS	Kızartma yağına 200 mg/kg düzeyinde enkapsüle edilmemiş karvakrol ilave edilmiştir.
HS	Hamur yapımında un kütlesinin %0.1’i oranında enkapsüle edilmemiş karvakrol ilave edilmiştir.
1YK	Kızartma yağına 200 mg/kg karvakrol içerecek şekilde %100 GA kullanılarak üretilen (Çizelge 4.1, 1 Nolu bileşim) enkapsül yapısındaki toz ilave edilmiştir.
1HK	Hamur yapımında un kütlesinin %0.1’i oranında karvakrol içerecek şekilde %100 GA kullanılarak üretilen (1 Nolu bileşim) enkapsül yapısındaki toz ilave edilmiştir.
6YK	Kızartma yağına 200 mg/kg karvakrol içerecek şekilde GA + MD (75:25) kullanılarak üretilen (Çizelge 4.1, 6 Nolu bileşim) enkapsül yapısındaki toz ilave edilmiştir.
6HK	Hamur yapımında un kütlesinin %0.1’i oranında karvakrol içerecek şekilde GA + MD (75:25) kullanılarak üretilen (Çizelge 4.1, 6 Nolu bileşim) enkapsül yapısındaki toz ilave edilmiştir.
11YK	Kızartma yağına 200 mg/kg karvakrol içerecek şekilde Nişasta + 6 nolu bileşim (10:90) kullanılarak üretilen (Çizelge 4.1, 11 Nolu bileşim) enkapsül yapısındaki toz ilave edilmiştir.
11HK	Hamur yapımında un kütlesinin %0.1’i oranında karvakrol içerecek şekilde Nişasta + 6 nolu bileşim (10:90) kullanılarak üretilen (Çizelge 4.1, 11 Nolu bileşim) enkapsül yapısındaki toz ilave edilmiştir.

4.8. Farklı Karvakrol Konsantrasyonunun Ayçiçeği Yağının İndüksiyon Periyoduna Etkisi

Bölüm 3.2.3.1’de açıklandığı üzere, yağa ilave edilecek karvakrol miktarının belirlenmesinde farklı yaklaşımlar dikkate alınmıştır. İlk iki değerlendirmede sentetik antioksidanların yasal olarak kullanımına izin verilen ve yapılan önceki çalışmalarda kullanılan miktarları dikkate alınmıştır. Üçüncü olarak ise ayçiçeği yağında ransimat tekniği ile ölçülen ve daha uzun indüksiyon periyodunun baz alınması ilk iki

değerlendirmeyi desteleyecektir. Bu bakımdan farklı konsantrasyonlarda karvakrol içeren ayçiçeği yağının indüksiyon periyotları Bölüm 3.3.8’de tanımlanan koşullarda ransimat cihazı ile saptanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5’te verilmiştir. Ayçiçeği yağına ilave edilen farklı dozlardaki karvakrolün sağladığı indüksiyon periyodu değerleri arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmamakla birlikte, en yüksek antioksidan etki 200 mg/kg yağ konsantrasyonda sağlanmış ve kızartma işlemlerinde bu konsantrasyonun kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlarda karvakrol ilavesinin ayçiçeği yağının indüksiyon periyoduna etkisi

4.9. Kızartma Süresince Serbest Yağ Asitliğindeki Değişim

Kontrol örneğine kıyasla karvakrol ilavesinin serbest ve mikrokapsül yapısında olması ve kabuk bileşenlerinin farklılığına göre serbest asitliğin 25 kızartma boyunca değişimi Çizelge 4.8’de istatistiksel değerlendirmelerle birlikte verilmiş olup, oluşan değişimin kolay anlaşılması için ulaşılan sonuçlar Şekil 4.6’da da verilmiştir. Kızartılan materyalin bileşimi ve su içeriğine bağlı olarak yüksek sıcaklık derecelerinde suyun yağdaki çözünürlüğü artmakta ve bunun bir sonucu olarak ester bağları bozularak hidroliz gerçekleşmektedir. Bir diğer anlatım ile hidrolizin gerçekleşmesinde rol oynayan başlıca iki faktör su içeriği ve sıcaklık derecesidir. Bu bağlamda, kullanılan antioksidanların hidroliz mekanizmasında etkisinin olması beklenmemelidir. Ancak, kullanılan antioksidan yapıları özellikle de enkapsüle yapıdaki su içeriği dikkate alındığında hamur parçacıklarının su içeriğine ek olarak

kabuk materyalden de bir miktar nemin hidroliz mekanizmasına etkisi söz konusu olabilecektir. Çizelge 4.2’de verildiği gibi bazı mikrokapsül yapıları arasında nem miktarı bakımından önemli farklılıklar söz konusudur. Özellikle bileşiminde nişasta ve GA’in yer aldığı mikrokapsüllerin nem miktarı diğerlerine kıyasla daha yüksektir. Çizelge 4.8’de verilen sonuçlara göre her örnek grubunda kızartma sayılarının artışı ile serbest asitlik değerlerinde de artış olmuştur. Tüm kızartma süreçlerinde kontrol örneği ile BHA içeren örneğin serbest asitlik derecelerindeki farklılık önemli düzeydedir ($P<0.05$). BHA içeren örneklerdeki serbest asitlik değeri kontrole göre daha düşük saptanmıştır. Karvakrolün yağa ve hamura ilave edilme durumlarına göre serbest asitliğin değişimi ele alındığında, 5. kızartma sürecinde BHA, 1YK ve 1HK kodlu örneklerde serbest asitlik değeri daha düşük bulunmuştur ($P<0.05$). Tüm kızartma süreçlerinde bu durum genel olarak devam etmiştir. Yirmi beşinci kızartma sonunda da en düşük serbest asitlik değeri BHA ve 1YK kodlu örneklerde tespit edilmiştir. Bu durumun, hamur yoğurma aşamasında eklenen ve bir miktar su içermesi ile kabuk malzemesinin yoğurma esnasında su molekülü ile yaptığı bağ kuvvetinin unda yer alan bileşenlere kıyasla daha düşük olmasının sonucu olarak (hamur yoğurmada eklenen mikrokapsül miktarı kadar un eksik kullanılmıştır) suyu daha kolay salabilmesi özelliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Mikrokapsül doğrudan yağa katıldığında yapısındaki su molekülleri ile yağ arasındaki polarite farkı suyun hidroliz etkisini maskeleymiştir. Benzer şekilde enkapsüle edilmeden yağa (YS) ve hamura katılan (HS) örneklerinin serbest asitlik değerinde farklılığın oluştuğu ($P<0.05$) ve yağa ilave etmenin daha düşük serbest asitliğe neden olduğu saptanmıştır. Bu durumun karvakrolün düşük polaritesinden dolayı suyun yağdaki çözünürlüğünü (hidroliz etkisini) azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karvakrol ilavesi, karvakrolün serbest ya da enkapsüle edilerek kullanımı ve kabuk malzeme bileşimlerinin etkileri bir arada değerlendirildiğinde ise 25. kızartma sonunda en düşük serbest asitliğin BHA ve 1YK örneğinde olduğu görülmektedir. 1YK örneğinin kabuk bileşeni tamamen GA’dan oluştuğundan kabuk materyali bileşimi diğerlerine kıyasla suyun hidroliz tepkimesinde rol oynamasını etkili biçimde engellemiştir.

Serbest asitlik analizinde $-COOH$ gruplarının KOH ile nötralize edilmesi yöntemin prensibidir. Termik oksidasyon esaslı kızartma çalışmalarında oluşan oksidasyon ürünleri arasında diğer değişimlere ilaveten kısa zincirli yağ asitleri ve

karbonil sayısında artış meydana geldiği ve buna bağlı olarak nötralizasyon için daha fazla KOH sarfiyatı gerçekleştiği bilinmektedir (Nayak vd., 2016). Zeytinyağı, mısırözü ve soya yağının kızartmada kullanıldığı yağlarda kızartma sayısına bağlı olarak serbest asitliğin yükseldiği, kızartılan gıdanın nem içeriğine bağlı olarak farklı serbest asitlik değerleri olduğu saptanmıştır (Naz vd., 2005). Kızartılan gıdanın su içeriği nedeniyle trigliserit yapısının hidrolizine bağlı olarak mono-, digliseritler ile serbest asitlik oluşmaktadır. Oluşan bu ürünlerin miktarı kızartma sıcaklığı ve kızartmanın tekrar edilmesi sonucunda artış göstermektedir (Nayak vd., 2016). Ancak kızartma sırasında serbest asitlikteki artışın oksidasyondan mı yoksa hidrolizden mi kaynaklandığını ayırt etmek olanaksızdır (Debnath vd., 2012).

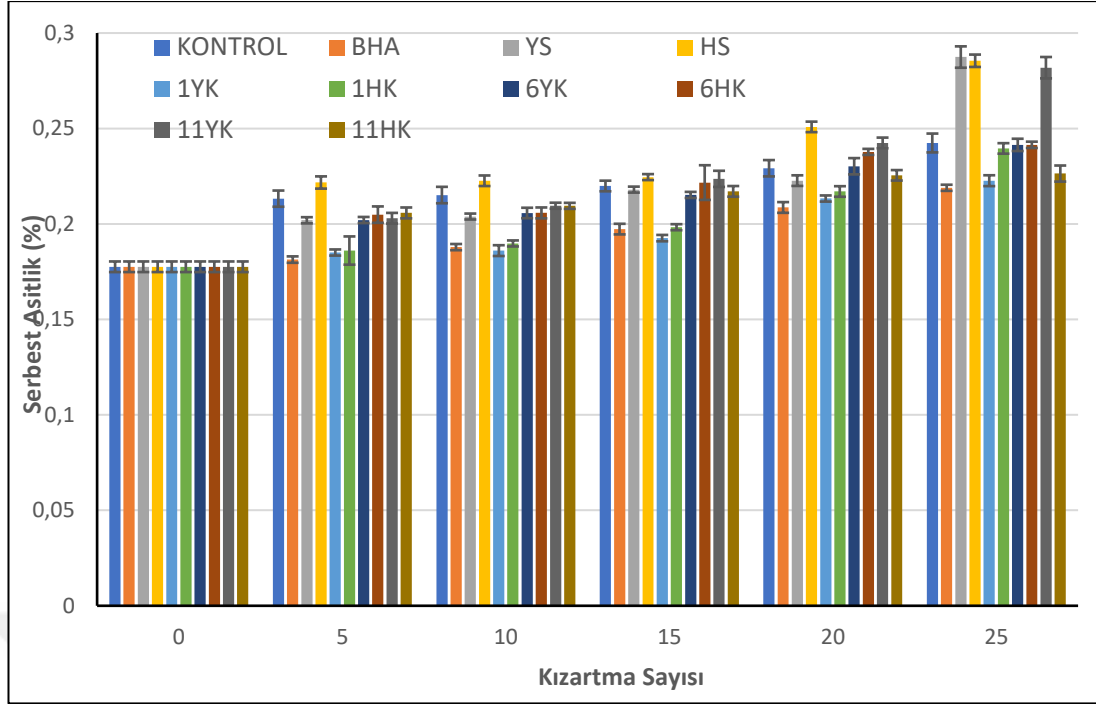
Bu çalışmada tekrar edilen kızartma işlemlerinde antioksidan olarak kullanılan karvakrolün enkapsüle edilerek/edilmeden yağa veya hamura ilave edilme şeklinin serbest asitlik oluşumuna etkisi net olarak görülebilmektedir. En son kızartma işleminde (25.) görüldüğü gibi, karvakrolün serbest veya enkapsüle formlarda yağa ilavesi ile hamura ilavesine kıyasla daha düşük oranlarda serbest asitliğin olduğu saptanmaktadır. Kabuk malzemesinin özelliğine bağlı olarak hamurun su absorpsiyonu kabiliyeti ve nem değerleri farklılığından kaynaklanan bu etkiye bağlı olarak hamur yapısındaki sudan kaynaklanan suyun hidrolizi ilerlettiği saptanmıştır. Serbest karvakrol ilavesine kıyasla BHA ve 1YK kodlu örneklerde daha düşük serbest asitlik oranları belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağa ve hamura ilave edilen antioksidanların serbest asitlik (%) üzerine etkileri

Örnekler	Serbest Asitlik (%)					
	Başlangıç	5.kızartma	10.kızartma	15.kızartma	20.kızartma	25.kızartma
KONTROL	0.178 ± 0.003 ^D	0.213 ± 0.004 ^{bc}	0.215 ± 0.004 ^{bc}	0.220 ± 0.003 ^{abcC}	0.229 ± 0.004 ^{cB}	0.242 ± 0.005 ^{ba}
BHA	0.178 ± 0.003 ^E	0.181 ± 0.002 ^{dE}	0.188 ± 0.002 ^{dE}	0.197 ± 0.003 ^{dC}	0.209 ± 0.003 ^{FB}	0.219 ± 0.002 ^{dA}
YS	0.178 ± 0.003 ^D	0.202 ± 0.002 ^{cC}	0.204 ± 0.002 ^{dC}	0.218 ± 0.002 ^{abcB}	0.223 ± 0.003 ^{dB}	0.287 ± 0.006 ^{ba}
HS	0.178 ± 0.003 ^D	0.222 ± 0.003 ^{aC}	0.223 ± 0.003 ^{aC}	0.225 ± 0.002 ^{aC}	0.251 ± 0.003 ^{aB}	0.285 ± 0.003 ^{aA}
1YK	0.178 ± 0.003 ^E	0.185 ± 0.002 ^{dD}	0.186 ± 0.003 ^{eD}	0.193 ± 0.002 ^{dC}	0.213 ± 0.002 ^{eFB}	0.223 ± 0.003 ^{cdA}
1HK	0.178 ± 0.003 ^E	0.186 ± 0.007 ^{dD}	0.190 ± 0.002 ^{eD}	0.198 ± 0.002 ^{dC}	0.217 ± 0.003 ^{eB}	0.240 ± 0.003 ^{ba}
6YK	0.178 ± 0.003 ^E	0.202 ± 0.002 ^{eD}	0.206 ± 0.003 ^{cdD}	0.215 ± 0.002 ^{cC}	0.230 ± 0.004 ^{cB}	0.241 ± 0.003 ^{ba}
6HK	0.178 ± 0.003 ^D	0.205 ± 0.004 ^{cC}	0.206 ± 0.003 ^{cdC}	0.222 ± 0.009 ^{abcB}	0.238 ± 0.002 ^{ba}	0.241 ± 0.002 ^{ba}
11YK	0.178 ± 0.003 ^{DF}	0.203 ± 0.003 ^{eE}	0.210 ± 0.002 ^{eD}	0.224 ± 0.004 ^{abc}	0.242 ± 0.003 ^{BB}	0.282 ± 0.006 ^{aA}
11HK	0.178 ± 0.003 ^D	0.206 ± 0.003 ^{cC}	0.209 ± 0.002 ^{cC}	0.217 ± 0.003 ^{bcB}	0.225 ± 0.003 ^{cdA}	0.226 ± 0.004 ^{cA}

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler aynı kızartma uygulamalarında örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı örnek grubu içerisinde kızartmalar arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$).

BHA: Yağa BHA ilavesi, YS: Yağa serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 1HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]



Şekil 4.6. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde serbest asitlik miktarındaki değişim

4.10. Kızartma Süresince Konjuge Dien Miktarındaki Değişim

Bitkisel yağlarda birden fazla çift bağ içeren yağ asitlerinde çift bağların dizilimi izolen (1,5-pentadien yapı) yapıyı oluşturacak şekildedir. Ancak, termal oksidasyon veya otoksidatif değişimler neticesinde meydana gelen oksidasyonun derecesine bağlı olarak çift bağların yer değiştirmesi mümkün hale gelmektedir. Bunun sonucunda konjuge formda çift bağ dizilimi oluşmaktadır (Kayahan, 2014). Konjuge dien yapıların 232 nm civarında absorpsiyon verebilme özelliğine bağlı olarak gerçekleştirilen analizde, tekrar edilen kızartma işlemlerinde konjuge dien miktarındaki değişim spektrofotometrik olarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar istatistiksel farklılıkları gösterecek şekilde Çizelge 4.9’da verilmiştir. Enkapsüle edilmeyen ve enkapsüle edilen karvakrol ilavesinin yağa ve hamura olmasına göre konjuge dien oluşumuna etkileri bakımından farklılığın anlaşılmasında kolaylık sağlanması bakımından çizelgede yer alan sonuçlar Şekil 4.7’de verilmiştir.

Yirmi beşinci kızartma hariç olmak üzere diğer tüm kızartma sürelerinde kontrol grubuna kıyasla yağa BHA ilavesinin konjuge dien oluşumuna etkisi istatistiksel olarak önemsiz iken ($P>0.05$), 25. kızartma sonunda BHA’nın konjuge dien oluşumunu fark oluşturacak düzeyde engellendiği saptanmıştır. Karvakrolün yağa

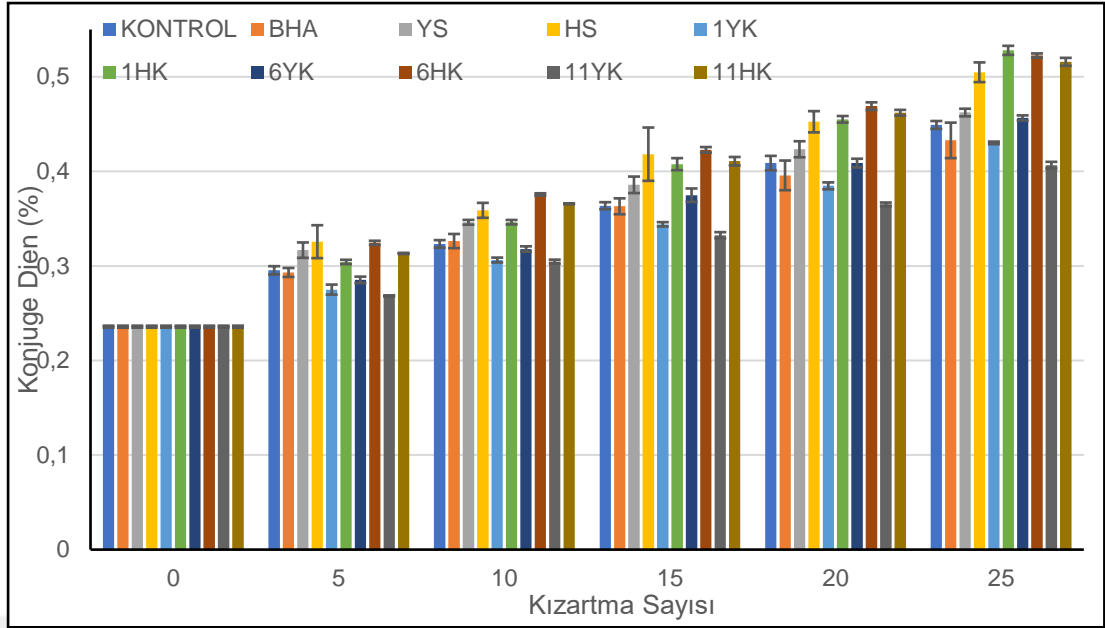
ilave şekillerinde kızartmanın 5. ve 10. sürelerinde (YS hariç) ve 15. kızartmadan sonra (YS ve 6YK hariç) karvakrolün konjuge dien oluşumunu 200 mg/kg yağ düzeyinde BHA ve kontrole göre daha etkili bir şekilde engellediği saptanmıştır ($P<0.05$). Karvakrolün serbest ve enkapsüle edilmiş şekillerde yağa ve hamura ilavesi baz alındığında ise, yağa ilave edilen karvakrolün (5. kızartma YS-HS örnekleri hariç) hamura ilave edilene kıyasla konjuge dien oluşumunu engellediği görülmektedir. Tüm kızartma süreçlerinde ise, en düşük konjuge dien oluşumuna 11YK örneğinde ulaşılmıştır. Diğer bir anlatımla, kızartma esnasında konjuge dien oluşumu ile izlenen termik oksidasyonu yağa ilave edilen ve [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9] ile kapsüllenen karvakrol etkili bir şekilde önlemiştir ($P<0.05$). Kabuk materyalinin özelliği dikkate alındığında, 11YK kodlu kabuk bileşiminde önemli oranda GA yer aldığı ve karvakrolün antioksidan etkisini arttıracak düzeyde MD ve nişasta içerdiği belirlenmiştir. Hamura eklenen karvakrolün ise konjuge dien oluşumunu engellemede yeterli düzeyde etki göstermemesi nedeniyle enkapsüle karvakrolün kullanım şeklinin doğrudan yağa ilavesi şeklinde olması sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.9. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağa ve hamura ilave edilen antioksidanların konjüge dien (%) oluşumuna etkisi

Örnekler	Konjüge Dien (%)						
	Başlangıç	5.kızartma	10.kızartma	15.kızartma	20.kızartma	25.kızartma	
KONTROL	0.236 ± 0.001	0.295 ± 0.004 ^{cd}	0.323 ± 0.004 ^{ed}	0.364 ± 0.004 ^c	0.409 ± 0.008 ^d	0.449 ± 0.004 ^c	
BHA	0.236 ± 0.001	0.293 ± 0.005 ^{cd}	0.326 ± 0.008 ^d	0.363 ± 0.008 ^c	0.396 ± 0.016 ^{de}	0.433 ± 0.019 ^d	
YS	0.236 ± 0.001	0.317 ± 0.008 ^a	0.346 ± 0.003 ^c	0.386 ± 0.009 ^b	0.423 ± 0.008 ^c	0.462 ± 0.004 ^c	
HS	0.236 ± 0.001	0.326 ± 0.017 ^a	0.359 ± 0.008 ^b	0.418 ± 0.028 ^a	0.452 ± 0.011 ^b	0.505 ± 0.010 ^b	
1YK	0.236 ± 0.001	0.275 ± 0.005 ^{ef}	0.306 ± 0.003 ^f	0.344 ± 0.002 ^d	0.385 ± 0.004 ^e	0.430 ± 0.001 ^d	
1HK	0.236 ± 0.001	0.304 ± 0.002 ^{bc}	0.346 ± 0.002 ^c	0.408 ± 0.006 ^a	0.455 ± 0.003 ^b	0.528 ± 0.005 ^a	
6YK	0.236 ± 0.001	0.285 ± 0.003 ^{de}	0.318 ± 0.003 ^e	0.375 ± 0.007 ^{bc}	0.409 ± 0.005 ^d	0.456 ± 0.003 ^c	
6HK	0.236 ± 0.001	0.324 ± 0.002 ^a	0.375 ± 0.001 ^a	0.423 ± 0.003 ^a	0.469 ± 0.004 ^a	0.522 ± 0.002 ^a	
11YK	0.236 ± 0.001	0.268 ± 0.001 ^f	0.305 ± 0.002 ^f	0.332 ± 0.003 ^d	0.365 ± 0.002 ^f	0.407 ± 0.003 ^e	
11HK	0.236 ± 0.001	0.313 ± 0.001 ^{ab}	0.366 ± 0.000 ^b	0.411 ± 0.004 ^a	0.462 ± 0.003 ^{ab}	0.516 ± 0.004 ^{ab}	

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler aynı kızartma uygulamalarında örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$)

BHA: Yağa BHA ilavesi, YS: Yağa serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağa enkasüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 1HK: Hamura enkasüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa enkasüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura enkasüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağa enkasüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura enkasüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]



Şekil 4.7. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde konjuge dien miktarındaki değişim

4.11. Kızartma Süresince Peroksit Sayısındaki Değişim

Tekrar edilen kızartma işlemlerinde peroksit sayısındaki değişimler istatistiksel farklılıkları gösterecek şekilde Çizelge 4.10'da verilmiştir. Enkapsüle edilmeyen ve enkapsüle edilen karvakrol ilavesinin yağa ve hamura olmasına göre peroksit oluşumuna etkileri bakımından farklılığın anlaşılmasında kolaylık sağlanması bakımından çizelgede yer alan sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir.

Peroksit sayısı oksidasyonun başlangıç aşamalarındaki oksidatif durumu göstermesi bakımından önemli bir parametre olmakla beraber, kızartma süresinin artışı durumunda değişkenlik gösterdiğinden tek başına güvenilir bir parametre olarak kabul edilmemektedir (Atinafu ve Bodemo, 2011). Termal oksidasyon sürecinde oksidasyonun başlangıç dönemlerinde oluşan ve birincil oksidasyon ürünü olarak bilinen peroksitler stabil bileşikler değildir. Oksidatif koşulların devam etmesi durumunda, ikincil oksidasyon ürünleri olarak bilinen kısa zincirli hidrokarbon yapıları, karbonilli bileşikler, alkoller vb. ürünlere parçalanırlar. Bu nedenle tekrar edilen kızartma süreçlerinde oluşum miktarında sürekli artış gözlenmemektedir (Nayak vd., 2016). Yapılan kızartma denemelerinde peroksit sayısında düşüşlerin gözlemlendiği birçok araştırmada belirlenmiştir (White, 1991; Vieira ve Regitano-D'arce, 1999; Zhang vd., 2007). Peroksit oluşumu bu bilgiler ışığında değerlendirildiğinde, tüm örnek gruplarında kızartma sayısının artışına bağlı olarak dalgalanmalar olduğu

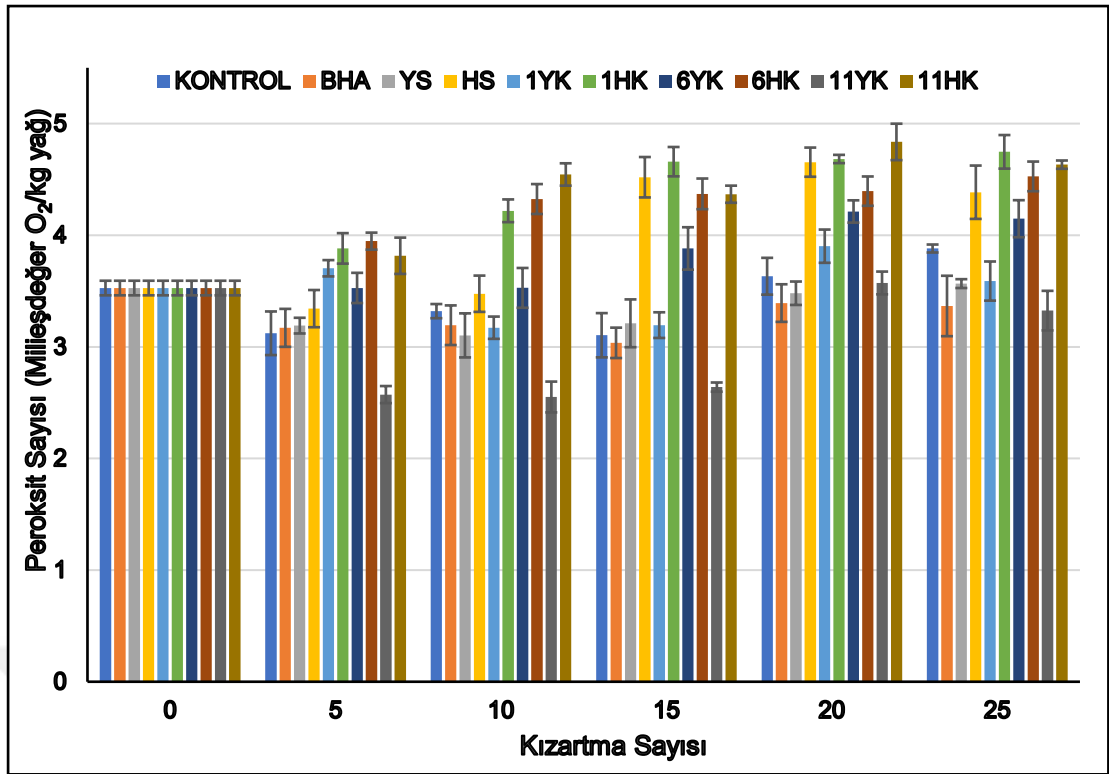
görülmektedir. Özellikle 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidroperoksitlerin sürekli olarak parçalandığı ve ikincil ürünlere dönüştüğü bilinmektedir (Marmesat vd., 2010). Başlangıçta 3.53 milieşdeğer O₂/kg yağ olan peroksit sayısında 5. kızartma sonunda bile artış veya azalış yönünde değişimler gözlenmiştir. Başlangıca kıyasla kontrol, BHA, YS ve 11HK örneklerinin peroksit sayısında azalma meydana gelirken ($P<0.05$), HS, 1YK, 6YK örneklerinde önemsiz düzeyde ve 1YK, 1HK ve 11HK örneklerinde artış yönünde ($P<0.05$) değişimler ölçülmüştür. Karvakrolün enkapsüle formda olup olmaması, yağa veya hamura katılma şekli gibi değişkenlerin bir bütünlük oluşturacak şekilde peroksit oluşumuna etkisi saptanamamıştır. Peroksitlerin parçalanma veya oluşma hızları kızartma işlemi ve süresine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğinden, gözlenen değişimlerin uygulamalardan bağımsız ve kontrol edilebilir olmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak, 25. kızartma denemesi sonunda başlangıç değerine göre yapılacak kıyaslamada antioksidanların yağa ilave edilmesi ile daha düşük peroksit sayısı değerlerinin oluştuğunu söylemek mümkündür. Yirmi beşinci kızartma sonunda yağa katılan antioksidanlar arasında peroksit oluşumunu yağa ilave edilen 11YK kodlu antioksidanın en etkili bir şekilde inhibe ettiği saptanmıştır. Bu etki antioksidan grupları (sütunlar arası) ve kızartma sürelerini (aynı satırdaki kızartmalar arası) kapsayacak şekildedir. Yüksek peroksit değerlerine bakıldığında ise HS, 1HK, 6YK, 6HK ve 11HK örneklerinde peroksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşmesinin engellendiği ve buna bağlı olarak oksidasyonun daha etkili önlenildiği yargısı oluşabilir. Bu nedenle tekrar edilen kızartma işlemlerinde oluşan termik oksidasyonun anlaşılması için çalışma kapsamında ölçülen diğer parametrelerin de dikkate alınarak bütüncül bir yaklaşımla değişimin yorumlanması gereklidir.

Çizelge 4.10. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağa ve hamura ilave edilen antioksidanların peroksit sayısı üzerine etkileri

Örnekler	Peroksit Sayısı (Milişdeğer O ₂ /kg yağ)						
	Başlangıç	5.kızartma	10.kızartma	15.kızartma	20.kızartma	25.kızartma	
KONTROL	3.53 ± 0.07 ^{CB}	3.12 ± 0.20 ^{dB}	3.32 ± 0.06 ^{cdCD}	3.10 ± 0.20 ^{dd}	3.63 ± 0.16 ^{dB}	3.88 ± 0.04 ^{da}	
BHA	3.53 ± 0.07 ^A	3.17 ± 0.17 ^{dB}	3.19 ± 0.18 ^{dABC}	3.04 ± 0.14 ^{dB}	3.39 ± 0.17 ^{dAB}	3.37 ± 0.27 ^{eABC}	
YS	3.53 ± 0.07 ^A	3.19 ± 0.07 ^{dB}	3.10 ± 0.20 ^{dB}	3.21 ± 0.21 ^{dB}	3.48 ± 0.11 ^{da}	3.57 ± 0.04 ^{eA}	
HS	3.53 ± 0.07 ^B	3.34 ± 0.17 ^{cdB}	3.48 ± 0.16 ^{eB}	4.52 ± 0.18 ^{abA}	4.65 ± 0.13 ^{aA}	4.39 ± 0.24 ^{bcA}	
1YK	3.53 ± 0.07 ^B	3.70 ± 0.07 ^{abAB}	3.17 ± 0.10 ^{dC}	3.19 ± 0.12 ^{dC}	3.90 ± 0.15 ^{cA}	3.59 ± 0.18 ^{eB}	
1HK	3.53 ± 0.07 ^D	3.88 ± 0.14 ^{aC}	4.22 ± 0.10 ^{bbB}	4.66 ± 0.13 ^{aA}	4.68 ± 0.04 ^{aA}	4.75 ± 0.15 ^{uA}	
6YK	3.53 ± 0.07 ^C	3.53 ± 0.14 ^{bcC}	3.53 ± 0.18 ^{eC}	3.88 ± 0.19 ^{eB}	4.21 ± 0.10 ^{bA}	4.15 ± 0.17 ^{cdA}	
6HK	3.53 ± 0.07 ^C	3.95 ± 0.08 ^{aB}	4.32 ± 0.13 ^{abA}	4.37 ± 0.14 ^{bA}	4.40 ± 0.13 ^{bA}	4.53 ± 0.13 ^{abA}	
11YK	3.53 ± 0.07 ^A	2.57 ± 0.08 ^{eC}	2.55 ± 0.14 ^{eC}	2.64 ± 0.04 ^{eC}	3.57 ± 0.10 ^{da}	3.32 ± 0.18 ^{eB}	
11HK	3.53 ± 0.07 ^D	3.82 ± 0.16 ^{aC}	4.54 ± 0.10 ^{abC}	4.37 ± 0.08 ^{bC}	4.84 ± 0.16 ^{aA}	4.63 ± 0.04 ^{abB}	

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler aynı kızartma uygulamalarında örnekler arasındaki farklılığı, aynı satırda gösterilen büyük harfler ise aynı örnek grubu içerisinde kızartmalar arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$).

BHA: Yağ BHA ilavesi, YS: Yağ serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağa serbest karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa serbest karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6HK: Hamura serbest karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa serbest karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura serbest karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağa serbest karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura serbest karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]



Şekil 4.8. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde peroksit sayısındaki değişim

4.12. Kızartma Süresince *p*- Anisidin Sayısındaki Değişim

Karvakrolün yağa ve hamura enkapsüle veya enkapsüle olmayan formlarda ilavesi ile ayçiçeği yağının tekrar edilen 25 kızartma işlemi sonucunda erişilen *p*-anisidin değerleri, istatistiksel değerlendirmeyi de kapsayacak şekilde Çizelge 4.11’de ve uygulamalar arasındaki farklılığı belirginleştirmek amacıyla da Şekil 4.9’da verilmiştir. Aynı örnek grubu içerisinde kızartmalar arasında *p*-anisidin sayısı bakımından önemli farklılıklar olduğundan çizelge üzerinde istatistiksel değerlendirmeler verilmemiştir.

p-anisidin sayısı oksidasyon sonucu yağ asitlerinden oluşan ve uçucu olmayan doymamış aldehitlerin miktarı hakkında bilgi veren ve yağın oksidasyon statüsü hakkında güvenilir bir parametredir (Al-Kahtani, 1991). Taze yağlarda *p*-anisidin sayısının üst sınırı 6 olmak üzere 4’ten fazla olmaması gerektiği ve daha yukarı değerlerin yüksek oksidasyon göstergesi olacağı bildirilmektedir (Gupta, 2005). Bu bağlamda çalışmada kullanılan yağ yeni rafine edilmiş olmasına rağmen tanımlanan bu kriteri tam olarak karşılayamamaktadır. Ancak çalışmanın odak noktası kızartma

süreci içerisinde karvakrolün *p*-anisidin oluşumuna etkisi olduğundan başlangıç değerinde *p*-anisidin sayısının 8.62 olması göz ardı edilmiştir.

Kızartmanın ilk örnekleme olan 5. kızartma sonundaki *p*-anisidin değerleri baz alındığında kontrol örneğinin 27.84 ve BHA ilavesi yapılan örneğin ise 22.66 değerinde olduğu görülmektedir. Bu iki değer ile kıyaslama yapıldığında en düşük *p*-anisidin sayısı 1YK (19.82) ve 11YK (19.83) kodlu örneklerde olduğu görülmektedir. Bu değerler arasındaki farklılık önemli bulunmuştur ($P<0.05$). 6YK kodlu örneğin *p*-anisidin sayısı ise kontrol grubundan düşük ($P<0.05$) ve BHA örneği ile aynı olduğu saptanmıştır ($P>0.05$). Yirmi beşinci kızartmaya kadar tüm kızartma sonrası ölçümlerde gözlenen etki yaklaşık olarak başlangıçtaki bu değişime paralel seyretmiş ve 25. kızartma sonunda *p*-anisidin oluşumunun en düşük olduğu gruplar yine 1YK ve 11YK ile kontrol grupları ile aynı değerde olan 6YK ve YS şeklinde saptanmıştır. Bu sonuçlara göre antioksidan olarak karvakrolün enkapsüle edilerek veya edilmeden doğrudan yağa katılması peroksitlerin parçalanması ile oluşan ikincil ürünlerin oluşumunu en etkili bir şekilde engellediği görülmüştür. Bu bulgu, kızartma süreçlerinde gıdanın antioksidan niteliğinden çok yağın bileşiminde antioksidan madde varlığının daha değerli olduğunu ifade etmektedir.

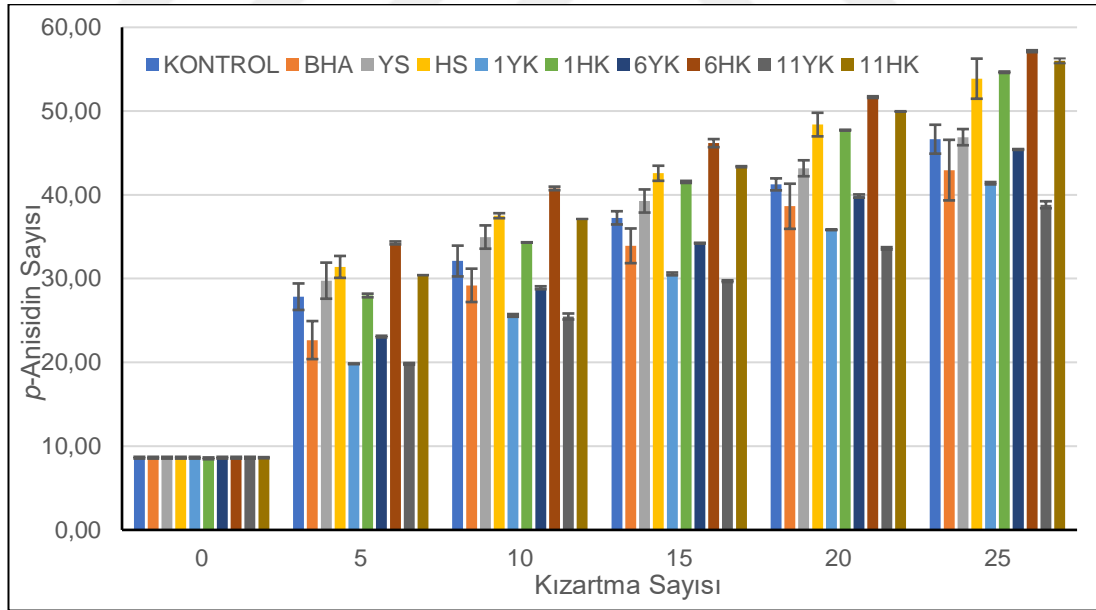
Yapılan bir çalışmada palm yağına 200 mg/kg yağ konsantrasyonunda karvakrol ve BHT antioksidan olarak ilave edilmiş ve 40 kez tekrar edilen kızartmada patates dilimleri kızartılmıştır (Inanc ve Maskan, 2014). Başlangıçta 2.85 olan *p*-anisidin sayısı, 40 kızartma sonunda karvakrol eklenen, BHT eklenen ve kontrol yağlarında sırasıyla 7.19, 11.28 ve 11.80 değerlerine yükselmiştir. Bu çalışma yağ karvakrol ilavesinin ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu BHT'ye göre etkili bir şekilde önleyebildiğini göstermesi bakımından değerlidir. Çalışmamızda kızartmada ayçiçeği yağı kullanılmış olup, palm yağına kıyasla oldukça yüksek oranda doymamış yağ asidi içermektedir. Buna bağlı olarak tüm kızartmalarda daha yüksek *p*-anisidin sayıları saptanmıştır.

Çizelge 4.11. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağa ve hamura ilave edilen antioksidanların *p*-anisidin sayısındaki değişime etkileri

Örnekler	<i>p</i> -anisidin sayısı					
	Başlangıç	5.kızartma	10.kızartma	15.kızartma	20.kızartma	25.kızartma
KONTROL	8.62 ± 0.11	27.84 ± 1.58 ^c	32.10 ± 1.84 ^d	37.26 ± 0.79 ^e	41.25 ± 0.71 ^e	46.64 ± 1.73 ^c
BHA	8.62 ± 0.11	22.66 ± 2.27 ^d	29.20 ± 1.99 ^e	33.92 ± 2.07 ^f	38.64 ± 2.69 ^f	42.95 ± 3.62 ^{cd}
YS	8.62 ± 0.11	29.76 ± 2.15 ^{bc}	34.96 ± 1.39 ^c	39.27 ± 1.38 ^d	43.18 ± 0.95 ^d	46.89 ± 0.96 ^c
HS	8.62 ± 0.11	31.40 ± 1.31 ^b	37.51 ± 0.30 ^b	42.58 ± 0.90 ^{bc}	48.39 ± 1.41 ^{bc}	53.87 ± 2.39 ^b
1YK	8.62 ± 0.11	19.82 ± 0.03 ^e	25.61 ± 0.16 ^f	30.56 ± 0.17 ^g	35.83 ± 0.04 ^g	41.39 ± 0.14 ^{de}
1HK	8.62 ± 0.11	27.99 ± 0.21 ^c	34.32 ± 0.02 ^c	41.55 ± 0.12 ^c	47.73 ± 0.04 ^c	54.64 ± 0.09 ^{ab}
6YK	8.62 ± 0.11	23.08 ± 0.10 ^d	28.91 ± 0.18 ^e	34.23 ± 0.04 ^f	39.86 ± 0.19 ^{ef}	45.41 ± 0.05 ^c
6HK	8.62 ± 0.11	34.26 ± 0.18 ^a	40.77 ± 0.21 ^a	46.17 ± 0.48 ^a	51.67 ± 0.10 ^a	57.15 ± 0.12 ^a
11YK	8.62 ± 0.11	19.83 ± 0.11 ^e	25.48 ± 0.36 ^f	29.70 ± 0.11 ^g	33.61 ± 0.14 ^h	38.82 ± 0.42 ^c
11HK	8.62 ± 0.11	30.41 ± 0.04 ^b	37.12 ± 0.03 ^b	43.36 ± 0.10 ^b	49.95 ± 0.06 ^{ab}	56.00 ± 0.29 ^{ab}

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler aynı kızartma uygulamalarında örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$)

BHA: Yağa BHA ilavesi, YS: Yağa serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 1HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]



Şekil 4.9. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde *p*-anisidin sayısındaki değişim

4.13. Kızartma Süresince TOTOX Sayısındaki Değişim

Karvakrolün yağa ve hamura enkapsüle veya enkapsüle olmayan formlarda ilavesi ile ayçiçeği yağının tekrar edilen 25 kızartma işlemi sonucunda erişilen TOTOX değerleri, istatistiksel değerlendirmeyi de kapsayacak şekilde Çizelge 4.12’de ve uygulamalar arasındaki farklılığı belirginleştirmek amacıyla da Şekil 4.10’da verilmiştir. Aynı örnek grubu içerisinde kızartmalar arasında TOTOX değerleri bakımından önemli farklılıklar olduğundan çizelge üzerinde istatistiksel değerlendirmeler verilmemiştir.

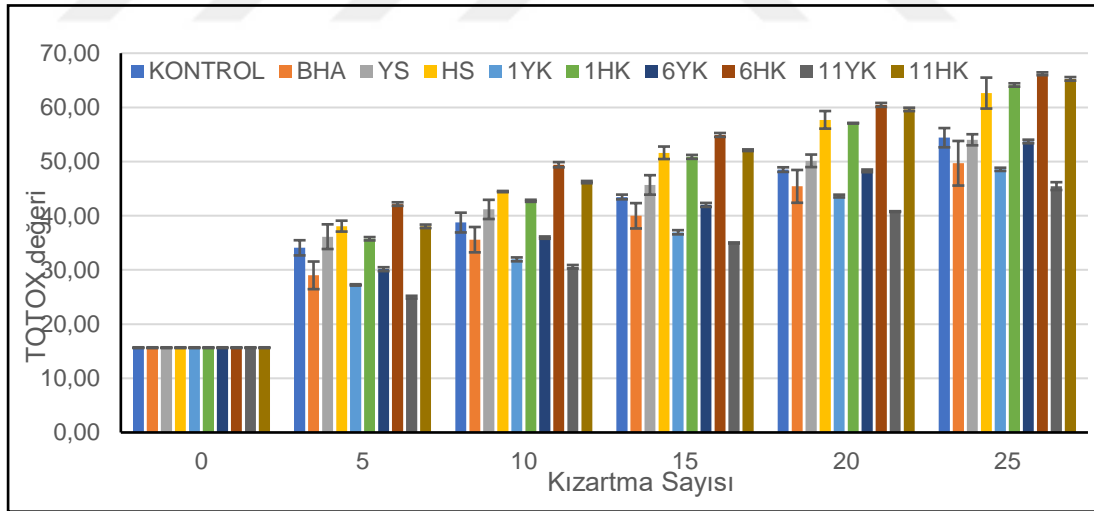
Peroksit sayısı yağların anlık olarak oksidatif stabilitesi ve *p*-anisidin sayısı ise yağın önceki sürelerde geçirmiş olduğu oksidasyon olayları hakkında bilgi verirken, TOTOX değeri yağların oksidatif durumu hakkında güvenilir bilgi vermektedir. Düşük TOTOX değeri yağın oksidatif stabilitesinin yüksek olduğunu ifade etmektedir. Çizelge 4.12 incelendiğinde saptanan sonuçların peroksit ve *p*-anisidin sayılarındaki değişimle benzer şekilde olduğu görülmektedir. Tüm yağ grupları arasında 5. kızartma sonunda en düşük TOTOX değeri 11YK kodlu örnekte saptanmıştır ($P<0.05$). Bu durum tüm kızartma sayıları boyunca devam etmektedir. Karvakrolün serbest veya enkapsüle formlarda ayçiçeği yağına doğrudan katılması ile saptanan TOTOX değerlerinin hamura katılanlara kıyasla kızartmalarda gerçekleşen termal oksidasyonu daha etkili bir şekilde önlediği görülmektedir. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi 11YK kodlu mikrokapsülün bileşiminde GA başta olmak üzere MD ve nişasta yer almaktadır. Bu bakımdan 11YK bileşiminde yer alan malzemelerin oran ve çeşitleri karvakrolün antioksidan etkisinin ortaya çıkmasında en favori bileşenler olduğu belirtilebilir.

Çizelge 4.12. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağa ve hamura ilave edilen antioksidanların TOTOX değerine etkisi

	TOTOX Değeri					
	Başlangıç	5.kızartma	10.kızartma	15.kızartma	20.kızartma	25.kızartma
KONTROL	15.64 ± 0.07	34.08 ± 1.40 ^e	38.74 ± 1.82 ^e	43.46 ± 0.43 ^d	48.52 ± 0.42 ^d	54.40 ± 1.77 ^c
BHA	15.64 ± 0.07	29.00 ± 2.55 ^{de}	35.58 ± 2.34 ^f	39.99 ± 2.34 ^e	45.42 ± 3.03 ^e	49.69 ± 4.11 ^d
YS	15.64 ± 0.07	36.14 ± 2.28 ^{bc}	41.17 ± 1.77 ^d	45.69 ± 1.80 ^e	50.14 ± 1.16 ^d	54.02 ± 1.02 ^c
HS	15.64 ± 0.07	38.08 ± 1.01 ^b	44.46 ± 0.11 ^{bc}	51.62 ± 1.15 ^b	57.70 ± 1.62 ^{bc}	62.64 ± 2.86 ^b
1YK	15.64 ± 0.07	27.23 ± 0.12 ^e	31.95 ± 0.36 ^g	36.95 ± 0.38 ^f	43.63 ± 0.26 ^e	48.57 ± 0.30 ^d
1HK	15.64 ± 0.07	35.75 ± 0.31 ^c	42.76 ± 0.19 ^{cd}	50.86 ± 0.36 ^b	57.09 ± 0.05 ^c	64.13 ± 0.31 ^{ab}
6YK	15.64 ± 0.07	30.14 ± 0.36 ^d	35.97 ± 0.21 ^f	42.00 ± 0.37 ^d	48.28 ± 0.24 ^d	53.71 ± 0.33 ^c
6HK	15.64 ± 0.07	42.15 ± 0.33 ^a	49.42 ± 0.48 ^a	54.92 ± 0.36 ^a	60.46 ± 0.36 ^a	66.20 ± 0.27 ^a
11YK	15.64 ± 0.07	24.97 ± 0.25 ^f	30.58 ± 0.33 ^g	34.98 ± 0.09 ^g	40.76 ± 0.08 ^f	45.47 ± 0.72 ^c
11HK	15.64 ± 0.07	38.05 ± 0.32 ^b	46.21 ± 0.21 ^b	52.09 ± 0.15 ^b	59.63 ± 0.31 ^{ab}	65.26 ± 0.33 ^{ab}

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler aynı kızartma uygulamalarında örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$)

BHA: Yağa BHA ilavesi, YS: Yağa serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 1HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]



Şekil 4.10. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde TOTOX sayısındaki değişim

4.14. Kızartma Süresince Yağ Asidi Bileşimindeki Değişim

Karvakrolün yağa ve hamura enkapsüle veya enkapsüle olmayan formlarda ilavesi ile ayçiçeği yağının tekrar edilen 25 kızartma işlemi sonucunda yağ asidi bileşiminde meydana gelen değişimler istatistiksel değerlendirmeyi de kapsayacak şekilde Çizelge 4.13'te verilmiştir. Yağların oksidasyon düzeylerinin ve yağ çeşidinin belirlenmesinde yağ asidi bileşimi yaygın olarak kullanılan bir parametredir. Bilindiği gibi yağ asidi bileşiminde doymamış yağ asidi oranının artması yağın oksidatif stabilitesini düşürmektedir. Yapılan analizde kantitatif değerlendirme her bir yağ asidinin yağın bileşiminde hangi konsantrasyonda olduğu değil, her bir yağ asidinin toplam yağ asitlerine oransal miktarı esas alınmaktadır. Oksidasyon veya herhangi bir sebeple bileşimde bir yağ asidinin miktarının azalması o yağ asidinin % oranını azaltırken, değişmeden kalması gereken yağ asidinin oransal değerini ise arttırmaktadır. Her ne kadar termik oksidasyonda doymuş yağ asitlerinde bile değişim gerçekleşse de majör değişim doymamış yağ asitlerinde gerçekleşmektedir. Bu bakımdan, çizelgede miristik, palmitik, stearik ve araşidik asitlerin oransal değişimleri başlıca doymamış yağ asitleri miktarının oksidasyon sonucu azalmasına bağlı olarak gerçekleşen rölatif değişimi ifade etmektedir. Bu nedenle C18:2/C16:0 oranı oksidasyona bağlı gerçekleşen değişimleri daha sağlıklı bir şekilde göstermek amacıyla kullanılan bir değerdir (Normand vd., 2001). Bu nedenle istatistiksel değerlendirmede sadece C18:2/C16:0 oranı baz alınmıştır.

Çizelge 4.13'de C18:2/C16:0 oranındaki değişim, aynı örneğin farklı kızartma sayılarındaki (küçük harfler) ve farklı örneklerin aynı kızartma sayılarındaki farklılığı (büyük harfler) gösterecek şekilde istatistiksel değerlendirme şeklinde verilmiştir. Bu oranın hesaplanmasında asıl belirleyici olan durum ise oksidasyona bağlı olarak C18:2'deki azalmadır ve azalmanın büyüklüğüne bağlı olarak C18:2/C16:0 oranı daha düşük olmaktadır. Diğer bir anlatımla C18:2/C16:0 oranı ile göreceli olarak linoleik asidin oksidasyon hızı ifade edilmektedir. Tüm örnek gruplarında C18:2/C16:0 oranının kızartma sayısına bağlı olarak düştüğü görülmektedir. Aynı örnek grubu içerisinde 25. kızartmaya kadar C18:2/C16:0 oranındaki değişimler anlamlı bir değişim göstermemektedir ve çoğu kızartma sayısında başlangıca göre oluşan değişimler önemsiz düzeydedir ($P>0.05$). Örnek grupları arasında 25. kızartma

sonunda erişilen oran esas alındığında ise başlangıç oranına (9.37) göre C18:2/C16:0 oranının en düşük olduğu yağ grubu ise enkapsüle edilmeyen karvakrolün hamura katıldığı HS kodlu (8.92) grubudur ($P<0.05$). Bu bakımdan, 25. kızartma sonunda en yüksek oksidasyon hızının bu örneklerde gerçekleştiği söylenebilir.



Çizelge 4.13. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağa ve hamura ilave edilen antioksidanların yağ asidi bileşimine etkisi

Örnek	Kızartma sayısı	Yağ Asidi (%)											C18:2/C16:0
		C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C18:3	C20:1	C22:0		
Kontrol	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^{ab}	
	5	0.12 ± 0.00	6.25 ± 0.07	0.13 ± 0.01	3.44 ± 0.06	30.12 ± 0.02	58.86 ± 0.16	0.13 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.59 ± 0.01	9.42 ± 0.13 ^{bb}	
	10	0.14 ± 0.00	6.29 ± 0.02	0.17 ± 0.01	3.46 ± 0.01	30.14 ± 0.04	58.73 ± 0.04	0.16 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.13 ± 0.00	0.59 ± 0.01	9.34 ± 0.04 ^{abA}	
	15	0.12 ± 0.01	6.33 ± 0.00	0.15 ± 0.02	3.58 ± 0.13	30.17 ± 0.14	58.56 ± 0.04	0.14 ± 0.02	0.23 ± 0.01	0.13 ± 0.00	0.62 ± 0.01	9.25 ± 0.01 ^{ab}	
	20	0.12 ± 0.05	6.32 ± 0.01	0.11 ± 0.01	3.50 ± 0.05	30.18 ± 0.08	58.68 ± 0.26	0.15 ± 0.06	0.24 ± 0.01	0.13 ± 0.00	0.60 ± 0.00	9.29 ± 0.05 ^{abA}	
	25	0.08 ± 0.00	6.34 ± 0.01	0.12 ± 0.02	3.53 ± 0.04	30.18 ± 0.04	58.64 ± 0.09	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.64 ± 0.00	9.25 ± 0.04 ^{aA}	
BHA	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a	
	5	0.07 ± 0.00	6.39 ± 0.11	0.11 ± 0.01	3.53 ± 0.01	30.06 ± 0.06	58.73 ± 0.04	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.64 ± 0.00	9.20 ± 0.16 ^c	
	10	0.08 ± 0.01	6.31 ± 0.00	0.11 ± 0.01	3.53 ± 0.01	30.14 ± 0.01	58.73 ± 0.04	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.64 ± 0.00	9.31 ± 0.01 ^{abAB}	
	15	0.08 ± 0.00	6.31 ± 0.04	0.16 ± 0.08	3.51 ± 0.01	30.15 ± 0.04	58.69 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.22 ± 0.03	0.14 ± 0.00	0.63 ± 0.00	9.31 ± 0.05 ^{ab}	
	20	0.08 ± 0.00	6.33 ± 0.02	0.15 ± 0.04	3.54 ± 0.04	30.19 ± 0.01	58.64 ± 0.04	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.64 ± 0.01	9.27 ± 0.04 ^{abAB}	
	25	0.08 ± 0.00	6.36 ± 0.00	0.10 ± 0.00	3.61 ± 0.16	30.21 ± 0.03	58.53 ± 0.13	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.63 ± 0.01	9.20 ± 0.02 ^{abABC}	
YS	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a	
	5	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.17 ± 0.09	3.51 ± 0.04	30.08 ± 0.05	58.80 ± 0.21	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.64 ± 0.01	9.38 ± 0.05 ^{ab}	
	10	0.08 ± 0.00	6.31 ± 0.01	0.11 ± 0.01	3.52 ± 0.02	30.19 ± 0.12	58.70 ± 0.07	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.01	9.31 ± 0.00 ^{abAB}	
	15	0.08 ± 0.00	6.31 ± 0.01	0.16 ± 0.08	3.54 ± 0.01	30.23 ± 0.12	58.59 ± 0.04	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.63 ± 0.01	9.28 ± 0.03 ^{bb}	
	20	0.08 ± 0.00	6.37 ± 0.01	0.11 ± 0.01	3.56 ± 0.01	30.24 ± 0.08	58.50 ± 0.07	0.11 ± 0.01	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.65 ± 0.01	9.18 ± 0.01 ^{cCD}	
	25	0.08 ± 0.00	6.40 ± 0.01	0.11 ± 0.01	3.57 ± 0.04	30.25 ± 0.02	58.44 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.67 ± 0.00	9.13 ± 0.02 ^{cDE}	
HS	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a	
	5	0.07 ± 0.00	6.33 ± 0.02	0.10 ± 0.00	3.54 ± 0.01	30.21 ± 0.11	58.71 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.65 ± 0.00	9.28 ± 0.03 ^{abAB}	
	10	0.08 ± 0.01	6.32 ± 0.01	0.11 ± 0.01	3.55 ± 0.00	30.09 ± 0.07	58.71 ± 0.06	0.11 ± 0.01	0.24 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.66 ± 0.01	9.29 ± 0.01 ^{abBC}	
	15	0.08 ± 0.01	6.34 ± 0.00	0.12 ± 0.01	3.65 ± 0.11	30.20 ± 0.03	58.47 ± 0.08	0.11 ± 0.01	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.66 ± 0.01	9.22 ± 0.01 ^{bBC}	
	20	0.08 ± 0.00	6.34 ± 0.00	0.12 ± 0.01	3.55 ± 0.02	30.26 ± 0.17	58.53 ± 0.18	0.11 ± 0.01	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.65 ± 0.01	9.23 ± 0.03 ^{bABC}	
	25	0.18 ± 0.02	6.54 ± 0.06	0.19 ± 0.06	3.57 ± 0.01	29.96 ± 0.01	58.30 ± 0.03	0.20 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.20 ± 0.07	0.64 ± 0.02	8.92 ± 0.09 ^f	

Cizelge 4.13. (Devam)

1YK	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a
	5	0.08 ± 0.01	6.32 ± 0.00	0.13 ± 0.01	3.57 ± 0.01	30.12 ± 0.02	58.60 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.22 ± 0.04	0.20 ± 0.05	0.68 ± 0.01	9.27 ± 0.00 ^{abAB}
	10	0.08 ± 0.01	6.34 ± 0.01	0.11 ± 0.01	3.69 ± 0.15	30.14 ± 0.01	58.49 ± 0.12	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.68 ± 0.01	9.23 ± 0.01 ^{abcDE}
	15	0.08 ± 0.00	6.43 ± 0.11	0.13 ± 0.01	3.57 ± 0.00	30.17 ± 0.12	58.45 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.69 ± 0.01	9.09 ± 0.16 ^c
	20	0.08 ± 0.00	6.37 ± 0.01	0.14 ± 0.02	3.59 ± 0.01	30.23 ± 0.01	58.41 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.69 ± 0.01	9.17 ± 0.02 ^{bcCD}
	25	0.08 ± 0.00	6.39 ± 0.01	0.13 ± 0.01	3.60 ± 0.01	30.20 ± 0.04	58.44 ± 0.04	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.69 ± 0.01	9.14 ± 0.01 ^{bcBCDE}
IHK	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a
	5	0.08 ± 0.01	6.30 ± 0.01	0.13 ± 0.01	3.58 ± 0.04	30.14 ± 0.10	58.61 ± 0.07	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.68 ± 0.00	9.30 ± 0.01 ^{abAB}
	10	0.08 ± 0.00	6.33 ± 0.01	0.10 ± 0.00	3.57 ± 0.01	30.25 ± 0.10	58.53 ± 0.06	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.65 ± 0.02	9.25 ± 0.01 ^{bDE}
	15	0.08 ± 0.00	6.34 ± 0.04	0.11 ± 0.01	3.55 ± 0.04	30.23 ± 0.02	58.60 ± 0.10	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.63 ± 0.04	9.25 ± 0.07 ^{bb}
	20	0.08 ± 0.00	6.38 ± 0.01	0.13 ± 0.01	3.57 ± 0.00	30.33 ± 0.08	58.40 ± 0.15	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.64 ± 0.02	9.16 ± 0.03 ^{cd}
	25	0.09 ± 0.01	6.41 ± 0.01	0.12 ± 0.01	3.57 ± 0.01	30.43 ± 0.04	58.24 ± 0.03	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.00	0.15 ± 0.00	0.64 ± 0.00	9.09 ± 0.02 ^{de}
6YK	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a
	5	0.08 ± 0.01	6.31 ± 0.02	0.12 ± 0.01	3.55 ± 0.01	30.20 ± 0.09	58.66 ± 0.08	0.11 ± 0.01	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.63 ± 0.02	9.30 ± 0.02 ^{bab}
	10	0.07 ± 0.00	6.31 ± 0.01	0.11 ± 0.00	3.53 ± 0.00	30.13 ± 0.01	58.73 ± 0.03	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.62 ± 0.03	9.31 ± 0.02 ^{bcE}
	15	0.08 ± 0.01	6.33 ± 0.01	0.12 ± 0.00	3.55 ± 0.00	30.25 ± 0.04	58.57 ± 0.07	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.63 ± 0.01	9.26 ± 0.02 ^{bcB}
	20	0.08 ± 0.00	6.35 ± 0.01	0.11 ± 0.01	3.59 ± 0.02	30.37 ± 0.06	58.40 ± 0.06	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.63 ± 0.04	9.20 ± 0.02 ^{cd}
	25	0.08 ± 0.00	6.37 ± 0.01	0.12 ± 0.00	3.55 ± 0.01	30.31 ± 0.06	58.48 ± 0.04	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.00	0.15 ± 0.00	0.60 ± 0.00	9.19 ± 0.00 ^{dE}
6HK	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a
	5	0.08 ± 0.01	6.33 ± 0.04	0.12 ± 0.01	3.57 ± 0.10	30.21 ± 0.08	58.58 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.64 ± 0.00	9.26 ± 0.05 ^{abAB}
	10	0.08 ± 0.01	6.35 ± 0.01	0.12 ± 0.02	3.63 ± 0.08	30.20 ± 0.01	58.47 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.67 ± 0.01	9.21 ± 0.02 ^{bab}
	15	0.08 ± 0.00	6.34 ± 0.01	0.12 ± 0.00	3.55 ± 0.00	30.21 ± 0.01	58.57 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.66 ± 0.01	9.25 ± 0.01 ^{cb}
	20	0.08 ± 0.00	6.36 ± 0.00	0.12 ± 0.00	3.57 ± 0.02	30.27 ± 0.03	58.48 ± 0.07	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.63 ± 0.03	9.19 ± 0.01 ^{dCD}
	25	0.09 ± 0.01	6.40 ± 0.02	0.13 ± 0.01	3.58 ± 0.00	30.43 ± 0.09	58.26 ± 0.11	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.65 ± 0.02	9.11 ± 0.01 ^{dABCD}

Çizelge 4.13. (Devam)

11YK	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a
	5	0.08 ± 0.01	6.31 ± 0.01	0.13 ± 0.01	3.59 ± 0.05	30.10 ± 0.00	58.67 ± 0.08	0.12 ± 0.01	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.64 ± 0.02	9.30 ± 0.00 ^{aAB}
	10	0.08 ± 0.00	6.31 ± 0.00	0.12 ± 0.00	3.54 ± 0.03	30.19 ± 0.05	58.65 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.63 ± 0.01	9.29 ± 0.00 ^{bBC}
	15	0.08 ± 0.01	6.34 ± 0.01	0.11 ± 0.00	3.58 ± 0.08	30.22 ± 0.04	58.59 ± 0.04	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.62 ± 0.01	9.25 ± 0.00 ^{bbB}
	20	0.08 ± 0.00	6.35 ± 0.00	0.12 ± 0.00	3.60 ± 0.03	30.29 ± 0.03	58.47 ± 0.03	0.09 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.62 ± 0.01	9.21 ± 0.00 ^{bBCD}
	25	0.08 ± 0.00	6.34 ± 0.03	0.12 ± 0.01	3.58 ± 0.08	30.27 ± 0.03	58.51 ± 0.12	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.62 ± 0.02	9.23 ± 0.06 ^{BEF}
11HK	0	0.07 ± 0.00	6.27 ± 0.01	0.10 ± 0.01	3.56 ± 0.06	30.17 ± 0.13	58.73 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.02	9.37 ± 0.00 ^a
	5	0.07 ± 0.00	6.28 ± 0.03	0.12 ± 0.01	3.52 ± 0.03	30.27 ± 0.03	58.64 ± 0.03	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.62 ± 0.01	9.34 ± 0.05 ^{aAB}
	10	0.07 ± 0.00	6.33 ± 0.01	0.12 ± 0.00	3.54 ± 0.03	30.29 ± 0.04	58.57 ± 0.02	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.61 ± 0.00	9.26 ± 0.01 ^{bCD}
	15	0.08 ± 0.01	6.35 ± 0.01	0.11 ± 0.00	3.55 ± 0.01	30.36 ± 0.01	58.46 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.62 ± 0.01	9.21 ± 0.01 ^{bcAB}
	20	0.08 ± 0.00	6.35 ± 0.01	0.12 ± 0.01	3.58 ± 0.02	30.39 ± 0.01	58.39 ± 0.03	0.10 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.14 ± 0.00	0.62 ± 0.01	9.20 ± 0.02 ^{cCD}
	25	0.08 ± 0.00	6.41 ± 0.01	0.12 ± 0.01	3.55 ± 0.01	30.45 ± 0.08	58.30 ± 0.08	0.10 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.01	9.09 ± 0.01 ^{dB}

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler aynı kızartma uygulamasında örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise farklı kızartma grupları arasında aynı kızartma sayısındaki örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$)

BHA: Yağa BHA ilavesi, YS: Yağa serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağa enkapstüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 1HK: Hamura enkapstüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa enkapstüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura enkapstüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağa enkapstüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura enkapstüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]

4.15. Kızartma Süresince Renk Değerlerindeki Değişim

Karvakrolün yağa ve hamura enkapsüle veya enkapsüle olmayan formlarda ilavesi ile ayçiçeği yağının tekrar edilen 25 kızartma süresince erişilen renk değerleri, istatistiksel değerlendirmeyi de kapsayacak şekilde Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Renk ölçümleri kızartma proseslerinde kızartma yağının kalitesinin görsel olarak değerlendirilmesini kolayca sağlamaktadır. Tekrar edilen kızartma işlemlerinde rengin giderek koyulaşmasının başlıca sebepleri arasında; oksidasyon esnasında doymamış karbonilli bileşenlerden uçucu olmayan renkli bileşenlerin oluşması ve yağ asitleri ile yağda iz miktarlarda bulunan karotenoidlerin termal parçalanması (Nayak vd., 2016) ile yağ asitleri ve polimerik bileşikler arasında gerçekleşen birçok karmaşık reaksiyon sayılabilir (Onal ve Ergin, 2002). Ayrıca enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu olarak da bilinen Maillard reaksiyonlarında yüksek sıcaklığa bağlı olarak indirgen şekerler ile amino grupları arasında gerçekleşen çok sayıda reaksiyon oluşumu söz konusudur (Jaeger vd., 2010). Çeşitli gıdaların kızartma süreçlerinde kızartılan gıdanın bileşiminde yer alan reaktif grupların varlığına bağlı olarak gerçekleşen Maillard tipi değişimlerde rengin önemli değişimler gösterdiği saptanmıştır (Gertz ve Klostermann, 2002; Becalski vd., 2003; Matthaus vd., 2004). Bu bakımdan, kızartmada kullanılan hamur ve kabuk malzemesinin bileşiminde Maillard tipi kararmaya neden olabilecek oldukça fazla reaktant bileşik bulunduğu ve oluşan ürünlerin kızartma yağının değişiminde önemli rol oynayacağı göz ardı edilmemelidir.

Çizelge 4.13'te yer alan renk değerleri arasındaki farklılıklar her örnek grubu içerisinde (değişimlerin önem derecesi küçük harfler ile gösterilmiştir) ve aynı kızartma sayılarındaki farklı kızartma örnekleri arasında (değişimlerin önem derecesi büyük harfler ile gösterilmiştir) olacak şekilde belirtilmiştir. Parlaklık değerini ifade eden L^* değerleri tüm örnek gruplarında kızartma sayısı ile orantılı olarak azalmıştır. Oksijen varlığında gerçekleşen termal proseslerde L^* değerinde düşüş meydana geldiği birçok çalışmada saptanmıştır (Onal ve Ergin, 2002; Nourian vd., 2003; Kumar vd., 2006; Srivastava ve Semwal, 2015; Oyedeji vd., 2017). Aynı kızartma sayıları bakımından gruplar arasında 5, 10, 15, 20 ve 25. kızartmalar sonunda en düşük L^* değeri 11YK kodlu grupta saptanırken ($P<0.05$), grup içi değişimlerde en düşük farklılıkların karvakrolün hamura katıldığı yağlarda olduğu gözlenmiştir. On bir YK

kodlu grupta bu denli farklılık oluşması, oksidasyon sonucu yağda oluşan oksidatif değişimlerle birlikte Maillard tipi reaksiyonların da en fazla oranda gerçekleşmiş olmasından kaynaklanabilir. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi 11YK kodlu örnekte birçok oksidatif gösterge diğer gruplara göre daha üstün durumda olup, Maillard reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin aynı zamanda antioksidan etki gösterdiği de bilinmektedir (Manzocco vd., 2001).

Çizelge 4.14'te a^* değerinin farklı örnek gruplarında tekrar edilen kızartma boyunca değişimi verilmiştir. Örnek gruplarının tamamında a^* değerinin negatif yönde artış gösterdiği saptanmıştır ($P<0.05$). Pozitif yönde artış kırmızılık değerinin ve negatif yönde artış ise yeşil renk değerinin artışını ifade etmektedir. Çalışmamızda saptanan bu değişim literatürde var olan bilgilerden farklılık göstermektedir. Krokida vd. (2001) tarafından yapılan çalışmada patates kızartma işleminde tekrar edilen kızartmalarda CIE renk koordinatlarının kinetiksel değişimi incelenmiş ve a^* değerinin kırmızılık yönünde artış gösterdiği saptanmıştır. Benzer yönde artış farklı sıcaklıklarda kızartılarak üretilen cassava köklerinin dilimlenmesi ile elde edilen cipslerde de görülmüştür (Oyedeji vd., 2017). Bu çalışmada saptanan farklılığın sebebinin ise kızartmada kullanılan materyal bileşiminin (hamur) farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı örnek gruplarında 25. kızartma sayısı bakımından ise en düşük değer (negatif yönde en büyük) BHA ve 1YK kodlu örnek gruplarında saptanırken, en yüksek değer 6YK örneğinde saptanmıştır. Grup içi ve gruplar arasında gözlenen farklılıkların kullanılan antioksidanların yağa ve hamura enkapsüle edilerek veya edilmeden ilave edilmesinin etkisini göstermektedir. Kabuk materyal bileşimindeki farklılığın da değişken a^* değerine sebep olduğu söylenebilir.

Tüm örnek grupları dikkate alındığında, aynı gruptaki kızartma sayısı tekrarına bağlı olarak b^* değerinin başlangıça göre artış gösterdiği ($P<0.05$) saptanmıştır (Çizelge 4.14). Yüksek b^* değerleri sarılık değerindeki artışı ifade etmektedir. Örnek grupları arasında tüm kızartma sayılarında en yüksek b^* değerleri 11YK kodlu grupta saptanırken, en düşük değerler ise genel olarak BHA ilave edilen grupta (20 ve 25. kızartmalarda en düşük 2. değer) yer almıştır. Bu bulgular yine kızartma grupları arasındaki uygulama şeklinin renk üzerine etkisini göstermesi bakımından önemli bulunmuştur. Kızartma işleminin tekrarına bağlı olarak b^* değerindeki artış eğilimi önceki çalışmalardaki bulgularla paraleldir (Krokida vd., 2001; Srivastava ve Semwal, 2015; Oyedeji vd., 2017).

Çizelge 4.14. Tekrar edilen hamur kızartma işleminde yağa ve hamura ilave edilen antioksidanların renk değerlerine etkisi

	Kızartma sayısı	L^*	a^*	b^*
KONTROL	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.09 ± 0.000 ^{bF}	-2.11 ± 0.000 ^{bE}	8.44 ± 0.007 ^{eE}
	10	96.08 ± 0.007 ^{bE}	-2.20 ± 0.000 ^{cC}	9.00 ± 0.007 ^{dF}
	15	95.95 ± 0.007 ^{cD}	-2.33 ± 0.000 ^{dC}	9.76 ± 0.007 ^{eE}
	20	95.83 ± 0.028 ^{dB}	-2.49 ± 0.000 ^{eC}	10.62 ± 0.007 ^{bD}
	25	95.71 ± 0.014 ^{eG}	-2.65 ± 0.000 ^{fC}	11.49 ± 0.007 ^{aD}
BHA	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.16 ± 0.021 ^{bBCD}	-1.99 ± 0.007 ^{bB}	7.98 ± 0.000 ^{eI}
	10	96.08 ± 0.007 ^{cE}	-2.10 ± 0.000 ^{cB}	8.51 ± 0.000 ^{dI}
	15	96.01 ± 0.007 ^{cCD}	-2.21 ± 0.007 ^{dB}	9.20 ± 0.007 ^{eI}
	20	95.95 ± 0.028 ^{dB}	-2.33 ± 0.007 ^{eA}	9.92 ± 0.007 ^{bH}
	25	95.84 ± 0.007 ^{eD}	-2.48 ± 0.000 ^{fA}	10.81 ± 0.007 ^{aH}
YS	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.10 ± 0.007 ^{bEF}	-2.13 ± 0.000 ^{bG}	8.51 ± 0.000 ^{eC}
	10	96.10 ± 0.007 ^{bD}	-2.22 ± 0.000 ^{cD}	9.08 ± 0.000 ^{dD}
	15	96.02 ± 0.014 ^{cBC}	-2.35 ± 0.007 ^{dD}	9.77 ± 0.007 ^{eE}
	20	95.93 ± 0.000 ^{dB}	-2.50 ± 0.000 ^{eD}	10.61 ± 0.007 ^{bD}
	25	95.79 ± 0.007 ^{eF}	-2.66 ± 0.000 ^{dD}	11.47 ± 0.000 ^{aD}
HS	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.18 ± 0.000 ^{bB}	-2.12 ± 0.000 ^{bF}	8.46 ± 0.000 ^{eD}
	10	96.14 ± 0.007 ^{bB}	-2.24 ± 0.000 ^{eE}	9.05 ± 0.000 ^{dE}
	15	96.02 ± 0.000 ^{cBC}	-2.40 ± 0.000 ^{dF}	9.86 ± 0.007 ^{cC}
	20	95.93 ± 0.000 ^{dB}	-2.57 ± 0.000 ^{eF}	10.77 ± 0.000 ^{bC}
	25	95.82 ± 0.007 ^{eE}	-2.77 ± 0.007 ^{fG}	11.78 ± 0.014 ^{aC}
1YK	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	95.80 ± 0.049 ^{dG}	-1.94 ± 0.007 ^{bA}	8.16 ± 0.007 ^{eI}
	10	96.06 ± 0.014 ^{bF}	-2.05 ± 0.007 ^{eA}	8.57 ± 0.000 ^{dH}
	15	95.92 ± 0.014 ^{cE}	-2.16 ± 0.000 ^{dA}	9.24 ± 0.007 ^{cH}
	20	95.82 ± 0.000 ^{dB}	-2.32 ± 0.000 ^{eA}	10.09 ± 0.000 ^{bG}
	25	95.68 ± 0.007 ^{eH}	-2.48 ± 0.000 ^{fA}	10.98 ± 0.007 ^{aG}
1HK	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.17 ± 0.007 ^{bBC}	-2.08 ± 0.000 ^{bD}	8.25 ± 0.007 ^{eH}
	10	96.12 ± 0.000 ^{bcC}	-2.21 ± 0.007 ^{cC}	8.78 ± 0.000 ^{dG}
	15	96.08 ± 0.007 ^{cdA}	-2.33 ± 0.000 ^{dC}	9.35 ± 0.007 ^{cG}
	20	96.03 ± 0.007 ^{dA}	-2.45 ± 0.000 ^{eB}	9.87 ± 0.014 ^{bI}
	25	96.09 ± 0.007 ^{cdA}	-2.60 ± 0.000 ^{fB}	10.64 ± 0.007 ^{aI}
6YK	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.29 ± 0.007 ^{aA}	-2.02 ± 0.000 ^{bC}	8.34 ± 0.000 ^{eG}
	10	95.94 ± 0.000 ^{bG}	-2.24 ± 0.000 ^{eE}	9.44 ± 0.007 ^{dB}
	15	95.83 ± 0.007 ^{cF}	-2.42 ± 0.007 ^{dG}	10.69 ± 0.007 ^{eB}
	20	95.58 ± 0.007 ^{dC}	-2.62 ± 0.007 ^{eH}	11.99 ± 0.007 ^{bB}
	25	95.49 ± 0.000 ^{eI}	-2.81 ± 0.007 ^{fI}	13.35 ± 0.007 ^{aB}
6HK	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.14 ± 0.007 ^{bCDE}	-2.18 ± 0.000 ^{bH}	8.56 ± 0.000 ^{eB}
	10	96.12 ± 0.000 ^{bC}	-2.29 ± 0.007 ^{cF}	9.12 ± 0.014 ^{dC}
	15	96.03 ± 0.007 ^{cB}	-2.42 ± 0.000 ^{dG}	9.82 ± 0.007 ^{eD}
	20	96.01 ± 0.000 ^{cA}	-2.58 ± 0.000 ^{eG}	10.57 ± 0.007 ^{bE}
	25	95.97 ± 0.007 ^{cC}	-2.75 ± 0.007 ^{fF}	11.37 ± 0.007 ^{aE}

Çizelge 4.14. (Devam)

11YK	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.12 ± 0.007 ^{bCDE}	-2.08 ± 0.000 ^{bD}	8.58 ± 0.000 ^{eA}
	10	95.94 ± 0.000 ^{cG}	-2.24 ± 0.000 ^{cE}	9.99 ± 0.000 ^{dA}
	15	95.71 ± 0.007 ^{dG}	-2.43 ± 0.000 ^{dH}	11.28 ± 0.000 ^{cA}
	20	95.53 ± 0.007 ^{eD}	-2.62 ± 0.007 ^{eH}	12.49 ± 0.000 ^{bA}
	25	95.41 ± 0.007 ^{fI}	-2.79 ± 0.000 ^{fH}	13.94 ± 0.000 ^{aA}
11HK	0	96.29 ± 0.064 ^a	-1.87 ± 0.007 ^a	7.51 ± 0.032 ^f
	5	96.16 ± 0.000 ^{bBC}	-2.12 ± 0.000 ^{bF}	8.38 ± 0.000 ^{eF}
	10	96.17 ± 0.000 ^{bA}	-2.24 ± 0.000 ^{cA}	9.00 ± 0.000 ^{dF}
	15	96.09 ± 0.000 ^{cA}	-2.38 ± 0.000 ^{dE}	9.67 ± 0.000 ^{cF}
	20	96.03 ± 0.007 ^{dA}	-2.54 ± 0.000 ^{eE}	10.36 ± 0.007 ^{bF}
	25	96.01 ± 0.007 ^{dB}	-2.69 ± 0.000 ^{eE}	11.10 ± 0.000 ^{dF}

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler aynı kızartma uygulamalarında örnekler arasındaki farklılığı, büyük harfler ise farklı kızartma grupları arasında aynı kızartma sayısındaki örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$)

BHA: Yağa BHA ilavesi, YS: Yağa serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 1HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]

4.16. Kızartma İşleminde Hamurdan Ekstrakte Edilen Yağ Miktarları

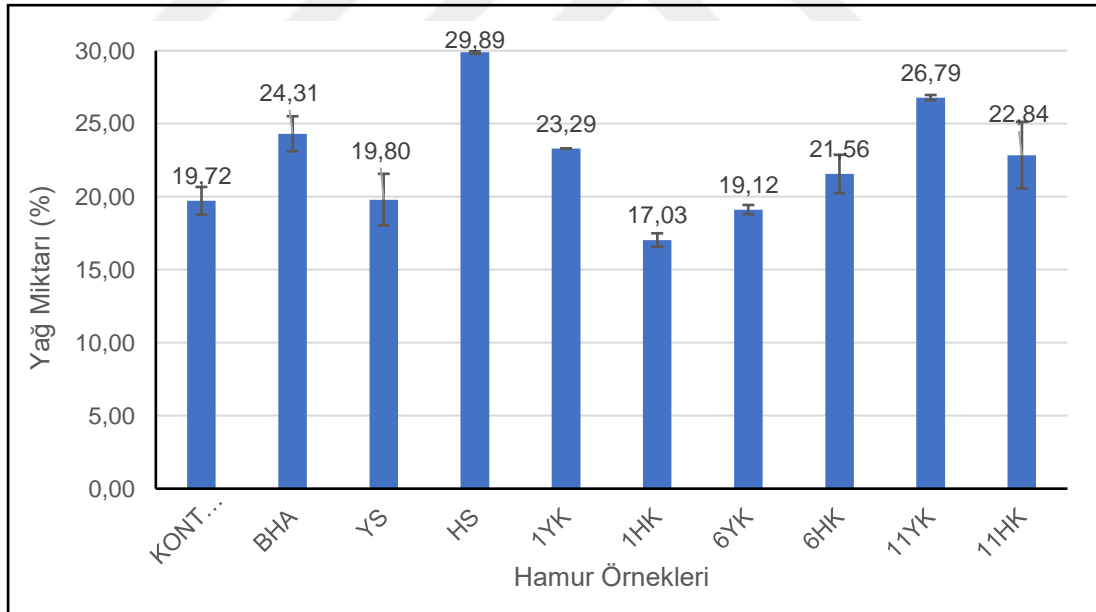
Karvakrolün yağa ve hamura enkapsüle veya enkapsüle olmayan formlarda ilavesi ile ayçiçeği yağının tekrar edilen 25 kızartma sonunda hamur parçası tarafından absorbe edilen yağ miktarları istatistiksel değerlendirmeyi de kapsayacak şekilde Çizelge 4.15'te ve uygulamalar arasındaki farklılığı belirginleştirmek amacıyla da Şekil 4.11'de verilmiştir. Enkapsüle edilmeyen (serbest) karvakrol ilave edilen hamurun yağa karvakrol ilave edilen kızartmadaki hamura kıyasla daha yüksek yağ absorpsiyonuna neden olduğu saptanmıştır ($P < 0.05$). GA'ten oluşan kabuk ile enkapsüle edilen karvakrolün yağa katıldığı ayçiçeği yağı ile yapılan kızartmada hamurun absorbe ettiği yağ miktarı aynı mikrokapsülün hamura katıldığı duruma göre daha yüksektir. Ancak 6 ve 11 kodlu mikrokapsüllerin kullanıldığı durumlarda hamurun daha çok yağ absorbe ettiği saptanmıştır. Kapsül bileşiminde MD ve nişasta oranı arttıkça hamurun absorbe ettiği yağ miktarı artmıştır. Bu durumun kapsül malzemesinin polarite ve yağ tutma özelliği ile olan ilişkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.15. Tekrar edilen kızartma işleminde 25. kızartma sonrasında hamurun absorpladığı yağ miktarı (%)

Hamur Örnekleri	Absorbe olan yağ miktarı (%)
KONTROL	19.72 ± 0.94 ^f
BHA	24.31 ± 1.20 ^c
YS	19.80 ± 1.77 ^f
HS	29.89 ± 0.10 ^a
1YK	23.29 ± 0.01 ^{cd}
1HK	17.03 ± 0.46 ^g
6YK	19.12 ± 0.31 ^f
6HK	21.56 ± 1.32 ^e
11YK	26.79 ± 0.18 ^b
11HK	22.84 ± 2.28 ^{de}

Aynı sütunda gösterilen küçük harfler aynı kızartma uygulamalarında örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$)

BHA: Yağa BHA ilavesi, YS: Yağa serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 1HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağa enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]



Şekil 4.11. Farklı özellikteki hamurların 25. kızartma sonrası absorbe ettiği yağ miktarları

4.17. Kızartma Sonuçlarının PCA ile Değerlendirilmesi

Farklı kabuk materyalleri kullanılarak enkapsüle edilen karvakrol, serbest karvakrol içeren ayçiçeği yağı ve antioksidan içermeyen ve BHA içeren ayçiçeği

yağlarının 25 kez hamur kızartmada kullanılması sonucunda ayçiçeği yağında saptanan oksidatif niteliklerin etkilerini ve karvakrol kullanım şekilleri arasında farklılığı belirginleştirmek amacıyla elde edilen sonuçlar PCA ile değerlendirilmiştir. Gerçekleşen oksidasyon tepkimelerinde saptanan nitelikler arasındaki ilişki Çizelge 4.16'da verilmiştir. Buna göre; L^* değeri ile konjuge dien, p -anisidin sayısı, TOTOX değeri ve serbest asitlik arasında negatif korelasyon saptanmış olup, oksidasyon ilerledikçe parlaklığın azalması beklenen bir durumdur. Diğer oksidasyon göstergeleri arasındaki korelasyonlar da oksidatif değişimleri ifade edecek tarzdadır.

Çizelge 4.16. Kızartma deneyleri arasındaki Pearson korelasyon matrisi

Değişkenler	L^*	a^*	b^*	Konjuge Dien (%)	p -Anisidin Sayısı	Peroksit Sayısı (MeşO ₂ /kg)	TOTOX	C18:2/C16:0	Serbest Asitlik (%)
L^*	1	0.680	-0.861	-0.382	-0.295	0.034	-0.268	0.352	-0.591
a^*	0.680	1	-0.937	-0.889	-0.851	-0.456	-0.835	0.619	-0.856
b^*	-0.861	-0.937	1	0.706	0.634	0.235	0.611	-0.528	0.818
Konjuge Dien (%)	-0.382	-0.889	0.706	1	0.971	0.653	0.968	-0.701	0.704
p -Anisidin Sayısı	-0.295	-0.851	0.634	0.971	1	0.669	0.997	-0.635	0.680
Peroksit Sayısı (MeşO ₂ /kg)	0.034	-0.456	0.235	0.653	0.669	1	0.729	-0.438	0.275
TOTOX	-0.268	-0.835	0.611	0.968	0.997	0.729	1	-0.634	0.658
C18:2/C16:0	0.352	0.619	-0.528	-0.701	-0.635	-0.438	-0.634	1	-0.512
Serbest Asitlik (%)	-0.591	-0.856	0.818	0.704	0.680	0.275	0.658	-0.512	1

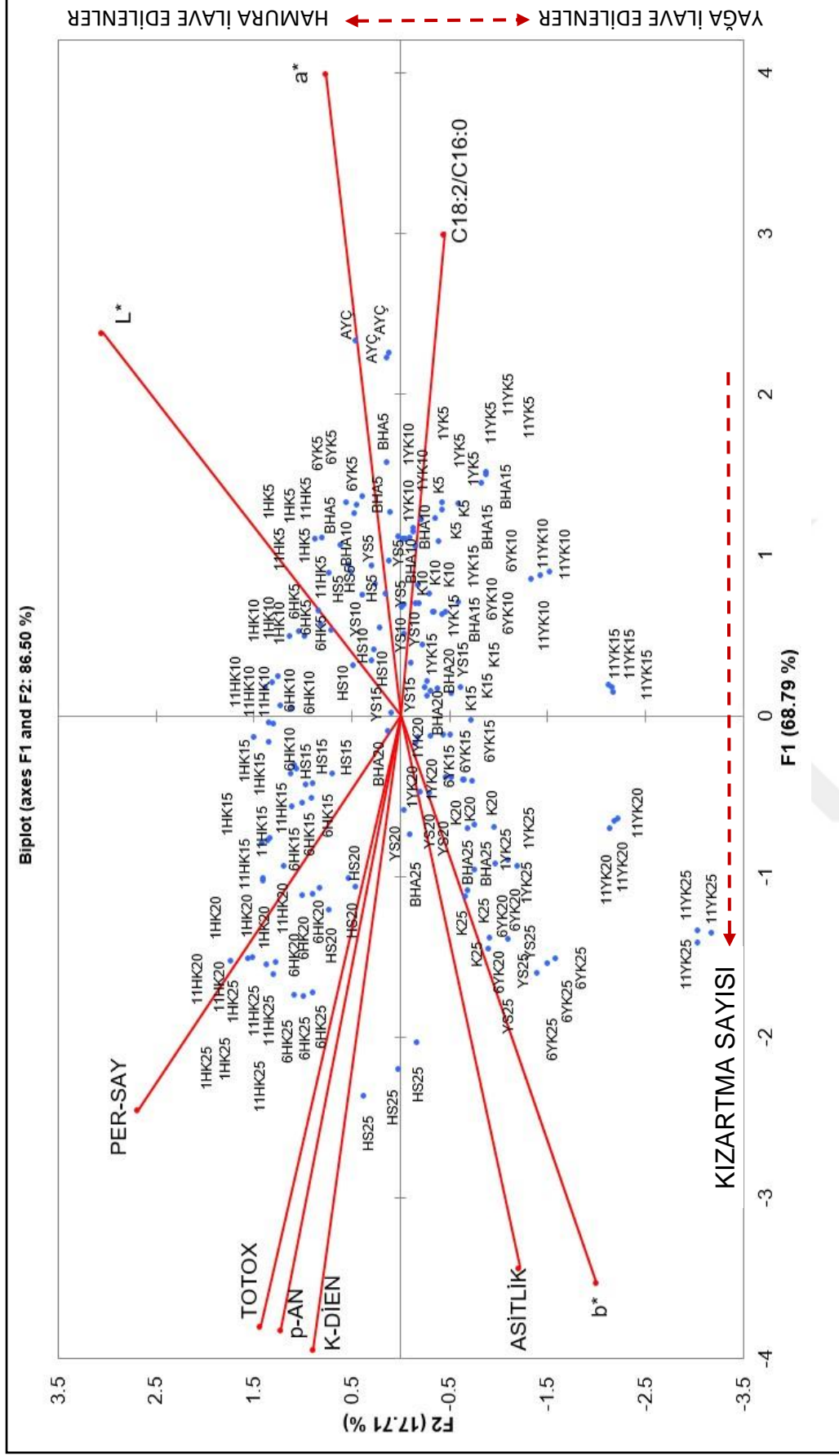
Koyu renkli rakamlar $\alpha=0.05$ önem seviyesinde sıfırdan farklıdır.

Bilindiği gibi PCA çok sayıda değişken ve faktörün bir arada değerlendirilerek saptanan bulguların anlamlı hale getirilmesinde yararlanılan bir uygulamadır. Değişkenlerin farklı şekilde değerlendirilmesiyle çok sayıda eksen oluşumu sağlanarak, bunlar arasında var olan değişimi en yüksek oranda ifade etme oranına sahip olan eksenler seçilmektedir. Çizelge 4.17'de değişkenler oluşan akslar arasındaki ilişkiler tanımlanmış olup, kızartma süreçlerinde incelenen parametrelerdeki değişimi en yüksek oranda ifade eden F1 saptanan ve F2 akslarının değişkenler ile en yüksek korelasyonları sağlamasına bağlı olarak PCA grafiği (Şekil 4.15) bu akslar ile oluşturulmuştur. Bu bakımdan F1 aksında L^* ve a^* değerleriyle pozitif korelasyona sahip iken F2 aksında b^* değeri, C18:2/C16:0 ve serbest asitlik değerleri pozitif korelasyon oluşturmuştur.

Çizelge 4.17. Değişken ve faktörler arasındaki korelasyonlar

	F1	F2	F3	F4	F5
<i>L</i> *	0.579	0.739	0.044	-0.301	0.075
<i>a</i> *	0.969	0.186	-0.098	0.002	0.032
<i>b</i> *	-0.854	-0.485	0.055	0.101	-0.015
Konjuge Dien (%)	-0.955	0.217	0.018	-0.067	-0.136
<i>p</i> -Anisidin Sayısı	-0.926	0.297	0.104	-0.121	-0.149
Peroksit Sayısı (MeşO ₂ /kg)	-0.594	0.651	0.084	0.411	0.218
TOTOX	-0.920	0.347	0.105	-0.066	-0.113
C18:2/C16:0	0.728	-0.108	0.673	0.048	-0.054
Serbest Asitlik (%)	-0.831	-0.295	0.137	-0.279	0.350

Bu bilgiler ışığında ayçiçeği yağına enkapsüle veya serbest formlarda hamura ve yağa karvakrol ilavesi ile antioksidan eklenmeyen ve BHA eklenen ayçiçeği yağında 25 kızartma süresince oluşan oksidatif değişimler sonucu oluşan etki Şekil 4.12' de verilen PCA grafiği üzerinde oldukça yüksek bir temsil oranı (%86.50) ile ifade edilebilmiştir. Gerçekleştirilen uygulamaların (enkapsüle, serbest formlarda karvakrolün hamura ve yağa katılması) saptanan parametrelerle birbirlerinden farklı etkilere sahip olduğu ve kızartma sayısına bağlı olarak değişimin ne şekilde gerçekleştiği grafik üzerinde net bir şekilde belirtilmiştir. Buna göre F1 aksı üzerinde soldan sağa doğru kızartma sayısının artışına bağlı bir kümelenme ve ayırım oluşurken, F2 aksı üzerinde ise karvakrolün yağa (alt bölüm) ve hamura (üst bölüm) ilave edilme durumuna göre farklı etkiler oluşturduğu görülebilmektedir. Benzer şekilde ölçülen parametrelerin büyüklüğüne bağlı olarak kızartma sayısı artışının F1 aksı üzerinde fark oluşturacak şekilde değişimler sağladığı ve hamura ilave uygulamasının daha yüksek oksidatif değişimlere neden olduğu ifade edilebilir. Bu bulgu, önceki bölümlerde verilen ve oksidasyon parametrelerindeki değişimlerin irdelendiği bulgularla tam olarak örtüşmektedir.



Şekil 4.12. Kızartma sonuçlarına göre örnek gruplarının PCA grafiği üzerinde dağılımı

4.18. Kızartılmış Hamurların Duyusal Değerlendirilmesi

Farklı kabuk malzemeleri ile enkapsüle edilen karvakrolün kızartma yağına ve hamura ilave edilmesi ile beşinci kızartma sonrasında elde edilen kızartılmış hamurların duyusal değerlendirme sonuçları Çizelge 4.18’de verilmiştir. Çizelgede verilen puanlar tercih sıralamasını gösterdiğinde düşük puan yüksek beğeniyi ifade etmektedir. Kızartma işleminde yağda meydana gelen özellikle ikincil oksidasyon ürünlerinin gıdanın tat ve aroma niteliklerinde olumsuz etkiye sebep olabileceği saptanmıştır (Quiroga vd., 2015). Bu bağlamda kızartma yağının oksidasyondan korunma düzeyine bağlı olarak bu yağı absorbe eden hamur parçalarının da duyusal niteliklerinin etkilenmesi beklenmektedir. Bu etkinin yanı sıra, karvakrolün bizatihi kendisinin belirli konsantrasyonun üstünde sahip olduğu rahatsız edici (geniz yakıcı) etkinin de panelistler tarafından daha öncelikli algılanması söz konusudur. Bu nitelikler bakımından kontrol örneğine kıyasla farklılıkların olduğu belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen testte tat özelliği bakımından en düşük puanı alan (en beğenilen) örnek, enkapsüle edilmeyen karvakrolün doğrudan yağa ilave edilmesi ile elde edilen hamur ile 11YK üçlü kabuk karışımı ile enkapsüle edilen karvakrolün yağa ilave edilmesi ile elde edilen hamur örnekleri olmuştur. Bu bakımdan kullanılan konsantrasyonlarda karvakrolün enkapsüle edilerek yağa katılması sonucu yağ-kapsül yapısından hamura geçen karvakrol miktarı ile enkapsüle edilmeden yağa ilave uygulamalarının benzer etkide bulunduğu belirtilmelidir. Tat özelliği bakımından en çok beğenilen örnekten en az beğenilen örneğe doğru sıralama şu şekildedir: 11YK=YS>KONTROL=11HK>HS>BHA=6HK >6YK>1YK>1HK. Bu sıralamaya göre sadece GA’dan oluşan karvakrolün etkisi ikili ve üçlü karışımlarınkine kıyasla daha düşüktür. Bu sıralamada karvakrolün yağa katılması hamura katılmasına oranla daha yüksek beğeni sağlamıştır. Bu durumun doğrudan hamura katılma sonucu karvakrolün geniz yakıcı etkisinin daha yüksek oranda hissediliyor olmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Koku özelliği bakımından tat özelliğine benzer bir değişim olmakla beraber 11YK ve 1YK kodlu örneklerle beraber YS kodlu örnek en yüksek beğeniyi sağlamıştır. GA:MD karışımları hariç olmak üzere diğer iki örnek gruplarında (1 ve 11 kodlular) karvakrolün enkapsüle edilerek yağa katılması hamura katılmasına oranla koku özelliği bakımından yüksek beğeniler sağlamıştır. Toplam beğeni açısından ise, 11YK

kodlu üçlü kabuk karışımı ile elde edilen kapsülün diğerlerine kıyasla yüksek beğeni puanı aldığı ($P<0.05$), kontrol, BHA, YS, HS ve 11HK örnekleri arasındaki farklılığın önemsiz olduğu ($P>0.05$) ve 1 ile 6 kodlu örneklerin ise en düşük beğeniye aldıkları saptanmıştır. Toplam kabul edilebilirlik özelliği bakımından örnek gruplarının büyükten küçüğe doğru tercih sıralaması şu şekilde oluşmuştur: 11YK>YS=11HK=BHA=KONTROL>HS>6HK=1HK>1YK=6YK.

Yağda ölçülen oksidasyon parametreleri bakımından genellikle en düşük değerlerin oluşumunu sağlayan (yüksek oksidatif koruyuculuk) 11YK kodlu örneğin en beğenilen örnek olması ise oksidasyon sonucu oluşan ikincil oksidasyon ürünlerinin de duyuşsal olarak fark edilmiş (daha az miktarda oksidasyon ürününün oluşması) olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yapılan duyuşsal analiz sonuçlarına göre, karvakrolün enkapsüle edilerek yağa ilave edilmesi ile kızartılan ürüne daha olumlu duyuşsal özelliklerin kazandırıldığı gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. Kızartılmış hamurların duyuşsal değerlendirme puanları

Örnekler	Tat	Koku	Toplam Kabul Edilebilirlik
KONTROL	4.40 ± 2.12 ^d	7.90 ± 1.85 ^a	4.80 ± 1.75 ^{cd}
BHA	6.00 ± 1.83 ^{cd}	5.20 ± 1.23 ^b	4.30 ± 2.54 ^{cd}
YS	2.00 ± 1.05 ^e	2.30 ± 0.95 ^c	3.30 ± 2.11 ^{cd}
HS	5.90 ± 1.91 ^{cd}	7.00 ± 2.26 ^{ab}	5.50 ± 2.37 ^{bc}
1YK	8.00 ± 2.49 ^{ab}	2.70 ± 1.70 ^c	7.90 ± 2.64 ^a
1HK	9.10 ± 2.55 ^a	5.70 ± 2.18 ^b	7.40 ± 2.45 ^{ab}
6YK	6.50 ± 1.65 ^{bc}	8.20 ± 2.78 ^a	7.90 ± 2.60 ^a
6HK	6.00 ± 2.45 ^{cd}	6.60 ± 2.72 ^{ab}	7.10 ± 2.47 ^{ab}
11YK	1.90 ± 1.29 ^e	2.50 ± 1.78 ^c	2.80 ± 1.99 ^d
11HK	4.60 ± 0.74 ^d	6.90 ± 2.00 ^{ab}	4.00 ± 2.12 ^{cd}

Aynı satırda gösterilen küçük harfler örnekler arasındaki farklılığı göstermektedir ($P<0.05$)

BHA: Yağ a BHA ilavesi, YS: Yağ a serbest karvakrol ilavesi, HS: Hamura serbest karvakrol ilavesi, 1YK: Yağ a enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 1HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (%100 Gam arabik), 6YK: Yağ a enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 6HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 11YK: Yağ a enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9], 11HK: Hamura enkapsüle karvakrol ilavesi [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9]

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

GA, MD ve nişastanın kabuk olarak kullanıldığı karvakrol-kabuk emülsiyonları püskürterek kurutma uygulaması ile toz forma dönüştürülmüştür. En yüksek etkinlik değerine karışım içerisinde %5 karvakrol ilavesi yapıldığında ulaşılmış ve tüm denemelerde bu oran kullanılmıştır. Söz konusu kabuk malzemelerinin farklı oranlarda yer aldığı enkapsülasyon denemelerinde en yüksek etkinlik değerini %100 GA içeren mikrokapsül sağlamış olup, yüksek etkinlik değeri sağlayan GA + MD (75:25) ve bu ikili karışım + %10 nişastanın yer aldığı diğer mikrokapsüller de kızartma denemelerinde antioksidan olarak kullanılmıştır. Sadece MD ve nişastadan oluşan mikrokapsüllerin ise oldukça düşük etkinlik değerlerine sahip olduğu saptandığından karvakrolün enkapsülasyonunda GA ve diğer kabuk malzemeleri karışımları daha ön planda yer almıştır. Elde edilen mikrokapsüller sahip oldukları nitelikler bakımından gıda uygulamalarına uygun bulunmuştur. Partikül iriliği ve SEM görüntüleri değerlendirildiğinde toz haldeki kapsüllerin boyutlarının 20 µm'den düşük olduğu saptanmıştır.

Kızartma süresince parametrelerin etkisini homojen hale getirmek amacıyla geleneksel bir hamur ürünü olan ve pişi olarak adlandırılan kızartılmış hamur parçacıkları standart boyutlarda üretilmiş olup, karvakrol enkapsüle edilerek (toz formda) ve edilmeden yağa ve hamura ilave edilmiş ve tekrar eden kızartma süresince ayçiçeği yağında oluşan oksidatif değişimler incelenmiştir. Yapılan duyu ve enstrümental değerlendirmelerde karvakrolün hamura ilave edilme oranı un kütlesinin %0.1'i ve yağa ilavesi 200 mg/kg konsantrasyonunda olmuştur. Oksidasyon derecesine bağlı olarak konjuge dien oluşumunun [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9] kabuk olarak kullanıldığı enkapsüle karvakrol ile diğerlerine kıyasla daha düşük düzeyde gerçekleştiği saptanmıştır. Aynı mikrokapsülün peroksit oluşumunu 25. kızartma sonunda daha etkili bir şekilde önlediği, ikincil oksidasyonu ürünleri oluşumunun yine %100 GA ve [Nişasta + (Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9] mikrokapsüllerinin kullanımı ile sağlandığı ve bu durumun TOTOX değeri ile desteklendiği görülmüştür. Kızartma süresince yağ asidi bileşimindeki değişimlerin incelendiği bölümde C18:2/C16:0 oranının daha anlamlı netice verdiği saptanarak mikrokapsül formunda yağa karvakrol ilavesinin linoleik asit oksidasyonunu önemli oranda engellediği bulunmuştur. Kızartma işlemleri süresince yağda meydana gelen renk değişimlerini en anlamlı bir şekilde gösteren L^* değerinde ise yine [Nişasta +

(Gam arabik + maltodekstrin, 3:1), 1:9] mikrokapsülleri üstünlük sağlamıştır. Kızartma sonunda hamur parçasının absorbe ettiği en düşük yağ miktarına ise %100 GA'in olduğu denemelerde erişilmiştir.

Mikrokapsül özellikleri ve kızartma süresince oluşan değişimler PCA ile değerlendirilmiştir. Mikrokapsül özelliklerinin farklılığına bağlı olarak PCA grafiğinde benzer bileşime sahip olan partiküller diğerlerinden ayrılırken, oksidatif değişimler bakımından PCA grafiğinde karvakrolün serbest ve enkapsüle formları ile yağa veya hamura katılma durumuna göre net bir ayrımın oluştuğu görülmüştür. Bu bakımdan enkapsüle karvakrolün antioksidan olarak kızartma işleminde kullanım şeklinin doğrudan yağa ilavesi şeklinde olması ile etkili bir korumanın oluştuğu saptanmıştır.

Bu nedenlerle antioksidan yapıların mikro/nano enkapsülasyonu ile yüksek sıcaklıklarda yağ oksidasyonunun önemli ölçüde azaltılabileceği saptanmıştır. Karvakrol içeren mikrokapsüllerin doğrudan yağa ilavesi durumunda kızartılacak materyalin duyusal niteliklerinde ne gibi değişimlerin oluşacağı ve kabuk malzemelerinin etkisi ile yüksek sıcaklık koşullarında renkte oluşan değişimin üzerine Maillard reaksiyon ürünlerinin (akrilamid, HMF ve diğer furanoid bileşenler) oluşma miktarı ve etkilerinin saptanması bundan sonraki süreçlerde üzerinde durulması gereken konular arasındadır.

6. KAYNAKLAR

- Aladedunye, F.A. (2014). Natural antioxidants as stabilizers of frying oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **116**, 688-706.
- Al-Kahtani, H.A. (1991). Survey of quality of used frying oils from restaurants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **68**, 857–862.
- Aloğlu, H.Ş., Öner, Z. (2010). Peyniraltı suyu proteinlerinin mikroenkapsülasyon teknolojisinde kaplama materyali olarak kullanım olanakları. *Akademik Gıda*. **8**, 38-42.
- Anandaraman, S., Reineccius, G.A. (1986). Stability of encapsulated orange peel oil. *Food Technology*. **40**, 88–93.
- Anonim. (2013). <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/06/20130630-4.htm>. (Son erişim tarihi: 20 Mart 2019).
- AOCS (1989). *Official and Recommended Methods of the American Oil Chemists' Society*. American Oil Chemists' Society, Method Am 5-04, Cd 8-53, Cd 18-90 and Ce 2-66 Champaign, IL.
- Atinafu, D.G., Bodemo, B. (2011). Estimation of total free fatty acid and cholesterol content in some commercial edible oils in Ethiopia, Bahir DAR. *Journal of Cereals Oilseeds*. **2**, 71–76.
- Augustin, M.A., Sanguansri, L., Margetts, C., Young, B. (2001). Microencapsulation of food ingredients. *Food Australia*. **53**, 220–223.
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils A review. *Food and Chemical Toxicology*. **46**, 446–475.
- Ballesteros, L.F., Ramirez, M.J., Orrego, C.E., Teixeira, J.A., Mussatto, S.I. (2017). Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. *Food Chemistry*. **237**, 623–631.
- Becalski, A., Lau, B., Lewis, D., Seaman, S.W. (2003). Acrylamide in foods: occurrence, sources and modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **51**, 802-808.
- Belitz, H., GroschW, D., Schieberle, P. (2004). Lipids (pp: 157–242). *Food Chemistry*. 3rd edn. Springer, Heidelberg.
- Beristain, C.I., Garcia, H.S., Vernon-Carter, E.J. (2001). Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elettaria cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *LWT-Food Science and Technology*. **34**, 398-401.
- Bilenler, T., Gokbulut, I., Sislioglu, K., Karabulut, I. (2015). Antioxidant and antimicrobial properties of thyme essential oil encapsulated in zein particles. *Flavour and Fragrance Journal*. **30**, 392-398.
- Boger, B.R., Georgetti S.R., Kurozawa, L.E. (2018). Microencapsulation of grape seed oil by spray drying. *Food Science and Technology Campinas*. **38**, 263–270.

- Boskou, D. (1988). Stability of frying oils (pp: 174–82). In: Varela G, Bender AE, Morton I.D. (editors), *Frying of food: principles, changes, new approaches*. VCH Publishers, New York.
- Botrel, D.A., Borges, S.V., de Barros Fernandes, R.V., Viana, A.D., da Costa, J.M.G., Marque, G.R. (2012). Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. *International Journal of Food Science and Technology*. **47**, 2289–2296.
- Brewer, M.S. (2011). Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. **10**, 221–247.
- Buettner, G.R. (1993). The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, α -tocopherol and ascorbate. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. **300**, 535–543.
- Buffo, R., Reineccius, G.A. (2000). Optimization of gum acacia/modified starches/maltodekstrin blends for the spray drying of flavours. *Perfumer and Flavorist*. **25**, 37–49.
- Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International Journal of Food Microbiology*. **94**, 223–253.
- Busch, V.M., Pereyra-Gonzalez, A., Šegatin, N., Santagapita, P.R., Poklar Ulrich, N., Buera, M.P. (2017). Propolis encapsulation by spray drying: Characterization and stability. *LWT- Food Science and Technology*. **75**, 227–235.
- Carneiro, H.C.F., Tonon, R.V., Grosso, C.R.F., Hubinger, M.D. (2013). Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *Journal of Food Engineering*. **115**, 443–451.
- Chatterjee, D., Bhattacharjee, P. (2013). Comparative evaluation of the antioxidant efficacy of encapsulated and un-encapsulated eugenol-rich clove extracts in soybean oil: Shelf-life and frying stability of soybean oil. *Journal of Food Engineering*. **117**, 545–550.
- Chen, F., Shi, Z., Neoh, K.G., Kang, E.T. (2009). Antioxidant and antibacterial activities of eugenol and carvacrol-grafted chitosan nanoparticles. *Biotechnology and Bioengineering*. **104**, 30–39.
- Choe, E., Min, D.B. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of Food Science*. **72**, R77-86.
- Da Costa, J.M.G., Borges, S.V., Campos, A.A., Hijo, T., Silva, E.K., Marques, G.R., Cirillo, M.Â., de Azevedo, V.M. (2013). Matrix structure selection in the microparticles of essential oil oregano produced by spray dryer. *Journal of Microencapsulation*. **30**, 717-727.
- Danviriyakul, S., McClements, D.J., Decker, E., Nawar, W.W., Chinachoti, P. (2002). Physical stability of spray-dried milk fat emulsion as affected by emulsifiers and processing conditions. *Journal of Food Science*. **67**, 2183–2189.
- De Vincenzi, M., Stamatii, A., De Vincenzi, A., Silano, M. (2004). Constituents of aromatic plants: carvacrol. *Fitoterapia*. **75**, 801–804.

- Decker, E.A. (2002). Antioxidant mechanisms (pp: 517–42). In: Akoh, C.C., Min, D.B. (editors), *Food lipids*. Marcel Dekker, New York.
- Desai, K.G.H., Jin, P.H. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technologie*. **31**, 576-584.
- Duha, P-D, Yen G-C. (1997). Antioxidant efficacy of methanolic extracts of peanut hulls in soybean and peanut oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **74**, 45-748.
- Edris, A.E., Kalemba, D., Adamiec, J., Piatkowski, P. (2016). Microencapsulation of *Nigella sativa* oleoresin by spray drying for food and nutraceutical applications. *Food Chemistry*. **204**, 326–333.
- Erdinç I.B. (2007). *Micro/nanoencapsulation of proteins within alginate/chitosan matrix by spray Drying*. Msc Thesis, Queen's University, Kingston.
- Fernandes, R.V.B., Borges, S.V., Botrel, D.A. (2014). Gum arabik/ starch/maltodekstrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*. **101**, 524– 532.
- Fernandes, R.V.B., Borges, S.V., Botrel, D.A., Silva E.K., da Costa, J.M.G., Queiroz, F. (2013). Microencapsulation of rosemary essential oil: characterization of particles. *Drying Technology*. **31**, 1245–1254.
- Frankel, E.N. (1991). Recent advances in lipid oxidation. *Journal of the Science Food and Agriculture*. **54**, 495-511.
- Fuchs, M., Turchiuli, C., Bohin, M., Cuvelier, M.E., Ordonnaud, C., Peyrat-Maillard, M.N., Dumoulin, E. (2006). Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*. **75**, 27–35.
- Gallardo, G., Guida, L., Martinez, V., López, M.C., Bernhardt, D., Blasco, R., Pedroza-Islas, R., Hermida, L.G. (2013). Microencapsulation of linseed oil by spray drying for functional food application. *Food Research International*. **52**, 473–482.
- Geldof, N., Engeseth, N.J. (2002). Antioxidant capacity of honeys from various floral sources based on the determination of oxygen radical absorbance capacity and inhibition of in vitro lipoprotein oxidation in human serum samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **50**, 3050–3055.
- Gertz, C., Klostermann, S. (2002). Analysis of acrylamide and mechanisms of its formation in deep-fried products. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **104**, 762–771.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R. (2007). Application of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*. **40**, 1107–1121.
- Ghosh, S., Chatterjee, D., Mishra, S., Bhattacharjee, P. (2016). Food application of an encapsulated phytochemically rich SC-CO₂ extract of a polyherbal mix of tulsi, bay and cardamom: Shelf-life and frying stability of soybean oil. *Journal of Food Engineering*. **171**, 194–199.

- Girardi, N.S., Garcia, D., Nesci, A., María Alejandra Passone, M.A., Etcheverry, M. (2015). Stability of food grade antioxidants formulation to use as preservatives on stored peanut. *LWT - Food Science and Technology*. **62**, 1019–1026.
- Gouin, S. (2004). Microencapsulation on industrial appraisal of existing technology and trends. *Trends in Food Science and Technology*. **15**, 330–347.
- Gupta, M.K. (2005). Frying oils (pp. 1–31). Shahidi, F. (Ed.), *In Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Vol. 4, 6th Ed., John Wiley & Sons., New Jersey.
- Gursul, S., Karabulut, I., Durmaz, G. (2019). Antioxidant efficacy of thymol and carvacrol in microencapsulated walnut. *Food Chemistry*. **278**, 805–810.
- Hamilton, R.J. (1994). The chemistry of rancidity in foods (pp: 1-21). In: Allen, J.C., Hamilton, R.J. (Eds.), *Rancidity in foods*. Chapman and Hall, London (UK).
- Hashim, L., Hudiyono, S., Chaveron, H. (1997). Volatile compounds of oxidized cocoa butter. *Food Research International*. **30**, 163-169.
- Heinzen, C. (2002). Microcapsules solve time dependent problems for food makers. *European Food and Drink Review*. **3**, 27–30.
- Hogan, S.A., McNamee, B.F., O’Riordan, E.D., O’Sullivan, M. (2001). Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *International Dairy Journal*. **11**, 137–144.
- Horuz, T.I., Maskan, M. (2015). Effect of the phytochemicals curcumin, cinnamaldehyde, thymol and carvacrol on the oxidative stability of corn and palm oils at frying temperatures. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*. **52**, 8041-8049.
- Inanç, T., Maskan, M. (2014). Effect of carvacrol on the oxidative stability of palm oil during frying. *Grasas y Aceites*. **65**, 1-9.
- Jaeger, H., Janositz, A., Knorr, D. (2010). The Maillard reaction and its control during food processing. The potential of emerging technologies. *Pathologie Biologie*. **58**, 207–213.
- Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y., Bhandari, B. (2008). Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying Technology*. **26**, 816-835.
- Jinapong, N., Supphantharika, M., Jannong, P. (2008). Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*. **84**, 194–205.
- Kayahan, M. (2003). *Yağ Kimyası*. ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Kayahan, M. (2014). Lipidler (sayfa: 203-213). Saldamlı, İ. (Editor), *Gıda Kimyası*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 4.Baskı.
- Kim, Y.D., Morr, C. (1996). Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. **44**, 1314-1320.
- Koç, M., Sakin, M., Kaymak-Ertekin, F. (2010). Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. **16**, 77-86.

- Krishnan, S., Bhosale, R., Singhal, R.S. (2005). Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabik, maltodekstrin and a modified starch as wall materials. *Carbohydrate Polymers*. **61**, 95–102.
- Krokida, M.K., Oreopoulou, V., Maroulis, Z.B., Marinos-Kouris, D. (2001). Colour changes during deep fat frying. *Journal of Food Engineering*. **48**, 219–225.
- Kumar A.J., Singh, R.R.B., Patel, A.A., Patil, G.R. (2006). Kinetics of colour and texture changes in Gulabjamun balls during deep-fat frying. *LWT—Food Science and Technology*. **39**, 827–833.
- Lampi, A.M., Piironen, V., Hopia, A., Koivistoinen, P. (1997). Characterization of the oxidation of rapeseed and butter oil triacylglycerols by four analytical methods. *LWT-Food Science and Technology*. **30**, 807-813.
- Lee, S. J., Wong, M. (2014). Nano- and Microencapsulation of Phytochemicals. *Nano and Microencapsulation for Foods*. 117–165.
- Lercker, G., Caboni, M.F. (1998). Natural antioxidants of foods. Some evaluations of analytical and methodological aspects. *Industria Alimentari*. **37**, 1121-1128.
- Manglano, P., Lagarda, M.J., Silvestre, M.D., Vidal, C., Clemente, G., Farre, R. (2005). Stability of the lipid fraction of milk based infant formulas during storage. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **107**, 815-823.
- Manzocco, L., Calligaris S., Mastrocola, D., Nicoli, M.C., Lerici, C.R. (2001). Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends in Food Science and Technology*. **11**, 340–346.
- Marmesat, S., Morales, A., Velasco, J., Dobarganes, M.C. (2010). Action and fate of natural and synthetic antioxidants during frying. *Grasas y Aceites*. **6**, 333–340.
- Matthaus, B., Haase, N.U., Vosmann, K. (2004). Factors affecting the concentration of acrylamide during deep-fat frying of potatoes. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **106**, 793-801.
- McClements, D.J. (2005). *Food Emulsions; Principles, Practice, and Techniques*. 2nd Ed; CRC Press.
- Monzote, L., Stamberg, W., Staniek, K., Gille, L. (2009). Toxic effects of carvacrol, caryophyllene oxide, and ascaridole from essential oil of *Chenopodium ambrosioides* on mitochondria. *Toxicology and Applied Pharmacology*. **240**, 337–347.
- Muchuweti, M., Kativu, E., Mupure, C.H., Chidewe, C., Ndhala, A.R., Benhura, M.A.N. (2007). Phenolic composition and antioxidant properties of some spices. *American Journal of Food Technology*. **2**, 414–20.
- Nawar, W.F. (1996). Lipids (pp: 225–320). In: Fennema, O. (editor), *Food chemistry*. 3rd ed. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Nayak, P.K., Dash, U., Rayaguru, K., Krishnan, K.R. (2016). Physio-chemical changes during repeated frying of Cooked oil: A review. *Journal of Food Biochemistry*. **40**, 371-390.

- Naz, S., Siddiqi, R., Sheikh, H., Sayeed, S.A. (2005). Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. *Food Research International*. **38**, 127–134.
- Normand, L., Eskin, N.A.M., Przybylski, R. (2001). Effect of tocopherols on the frying stability of regular and modified canola oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **78**, 369–373.
- Nourian, F., Ramaswamy, H.S., Kushalappa, A.C. (2003). Kinetic changes in cooking quality of potatoes stored at different temperatures. *Journal of Food Engineering*. **60**, 257–266.
- Onal, B., Ergin, G. (2002). Antioxidative effects of α -tocopherol and ascorbyl palmitate on thermal oxidation of canola oil. *Nahrung/Food*. **46**, 420–426.
- Oyedeji, A.B., Sobukola, O.P., Henshaw, H., Adegunwa, M.O., Ijabadeniyi, O.A. Sanni, L.O., Tomlins, K.I. (2017). Effect of frying treatments on texture and colour parameters of deep fat fried yellow fleshed cassava chips. *Journal of Food Quality*. Article Number: UNSP 8373801.
- Ozen M.A. (2014). *Nar çekirdek yağının bazı hidrokolloidler kullanılarak püskürtmeli kurutmayla mikroenkapsülasyonu*. Yüksek Lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Qi, Z.H., Xu, A. (1999). Starch-based ingredients for flavor encapsulation starch. *Cereal Foods World*. **44**, 460–465.
- Quiroga, P.R., Asensio, C.M., Nepote, V. (2015). Antioxidant effects of the monoterpenes carvacrol, thymol and sabinene hydrate on chemical and sensory stability of roasted sunflower seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. **95**, 471-479.
- Ramarathnam, N., Osawa, T., Ochi, H., Kawakishi, S. (1995). The contribution of plant antioxidants to human health. *Trends in Food Science and Technology*. **6**, 75-82.
- Rattes, A.L.R., Oliveira, W.P. (2007). Spray drying conditions and encapsulating composition effects on formation and properties of sodium diclofenac microparticles. *Powder Technology*. **171**, 7–14.
- Re, M.I. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*. **16**, 1195–1236.
- Reineccius, G.A. (2004). The spray drying of food flavors. *Drying Technology*. **22**, 1289–1324.
- Riemersma, R.A. (2002). Analysis and possible significance of oxidized lipids in food. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **104**, 419-420.
- Rosenberg, M., Sheu, T.Y. (1996). Microencapsulation of volatiles by spray drying in whey protein-based wall systems. *International Dairy Journal*. **6**, 273–284.
- Schafroth, N., Arpagaus, C., Jadhav, U.Y., Makne, S., Douroumis, D. (2012). Nano and microparticle engineering of water insoluble drugs using a novel spray-drying process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **90**, 8–15.

- Schoubben, A., Blasi, P., Giovagnoli, S., Rossi, C., Ricci, M. (2010). Development of a scalable procedure for fine calcium alginate particle preparation. *Chemical Engineering Journal*. **160**, 363–369.
- Seyed, F.H., Mojgan, Z., Masoud, R., Farhid, F. (2013). Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and in vitro release study. *Carbohydrate Polymers*. **95**, 50–56.
- Shahidi, F. (1997). Natural antioxidants: an overview (pp: 1-11). In: F. Shahidi (Ed.) *Natural Antioxidants: Chemistry, Health Effects, and Applications*. AOCS Press, Champaign, Illinois (USA).
- Shahidi, F., Han, X.Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Review in Food Science and Nutrition*. **33**, 501–547.
- Shan, B., Cai, Y.Z., Sun, M., Corke, H. (2005). Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **53**, 7749–59.
- Sheu, T.Y., Rosenberg, M. (1998). Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. *Journal of Food Science*. **63**, 491–494.
- Simic, M.G., Karel, M. (1980). *Autoxidation in food and biological systems*. Plenum Press, New York (USA).
- Srivastava, Y., Semwa, A.D. (2015). A study on monitoring of frying performance and oxidative stability of virgin coconut oil (VCO) during continuous/prolonged deep fat frying process using chemical and FTIR spectroscopy. *Journal of Food Science and Technology*. **52**, 984–991.
- Suntres, Z.E., Coccimiglio, J., Alipour, M. (2015). The bioactivity and toxicological actions of carvacrol. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. **55**, 304–318.
- Teixeira, B., Margues, A., Ramos, C. (2011). Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. *Industrial Crop and Products*. **43**, 587-595.
- Tepe, B., Sokmen, M., Akpulat, H.A., Daferera, D., Polissiou, M., Sokmen, A. (2005). Antioxidative activity of the essential oils of thymus sipyleus subsp. sipyleus var. sipyleus and thymus sipyleus subsp. sipyleus var. rosulans. *Journal of Food Engineering*. **66**, 447-454.
- Tontul İ. (2011). *Keten tohumu yağının püskürterek kurutmaya mikroenkapsülasyonu üzerine farklı taşıyıcı madde ve emülsiyon uygulamalarının etkilerinin araştırılması*. Yüksek Lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Tyagi, V., Kaushik, S., Tyagi, S., Akiyama, T. (2011). Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **15**, 1373–1391.
- Ultee, A., Bennik, M.H., Moezelaar, R. (2002). The phenolic hydroxyl group of carvacrol is essential for action against the food-borne pathogen *Bacillus cereus*. *Applied and Environmental Microbiology*. **68**, 1561–1568.

- Urzúaa, C., González, E., Dueik, V., Bouchon, P., Giménez, B., Robert, P. (2017). Olive leaves extract encapsulated by spray-drying in vacuum fried starch–gluten doughs. *Food and Bioproducts Processing*. **106**, 171–180.
- Vaidya, S., Bhosale, R., Singhal R.S. (2006). Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. *Drying Technology*. **24**, 983–992.
- Victória, R., de Barros, F., Borgesa, S.V. (2014). Gum arabik/starch/maltodekstrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*. **101**, 524– 532.
- Vieira, T.M.F.S., Regitano-D'arce, M.A.B. (1999). Ultraviolet spectrophotometric evaluation of corn oil oxidative stability during microwave heating and oven test. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **47**, 2203–2206.
- Vokou, D., Kokkini, S., Bessiere, J.M. (1993). Geographical variation of Greek oregano (*Origanum vulgare* ssp. *hirtum*) essential oils. *Biochemical Systematics and Ecology*. **21**, 287–295.
- Wanatabe, Y., Nakanashi, H., Goto, N., Otsuka, K., Kimura, T., Adachi, S. (2010). Antioxidative properties of ascorbic acid and acyl ascorbates in ML/W emulsion. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **85**, 1475–1480.
- White, P.J. (1991). An overview of methods for measuring changes in deep-fat frying oils. *Food Technology*. **45**, 75–80.
- Yang, M.H., Lin, H.J., Choong, Y.M. (2002). A rapid gas chromatographic method for direct determination of BHA, BHT and TBHQ in edible oils and fats. *Food Research International*. **35**, 627–633.
- Yanishlieva, N.V., Marinova, E.M. (2001). Stabilization of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **103**, 752–767.
- Yanishlieva, N.V., Marinova, E.M., Gordon, M.H., Raneva, V.G. (1999). Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems. *Food Chemistry*. **64**, 59–66.
- Yanishlieva-Maslarova, N.V. (2001). Inhibiting oxidation (pp: 22–70). In: Pokorny, J., Yanishlieva, N., Gordon, M. (Eds.), *Antioxidants in Food: Practical Applications*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge (UK).
- Zhang, Y., Wu, W.Z., Wu, X.Q., Zhang, X.L., Zhang, Y. (2007). Addition of antioxidant from bamboo leaves as an effective way to reduce the formation of acryl amide in fried chicken wings. *Food Additives and Contaminants*. **24**, 242–251.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Ülkühan BAĞIŞ

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 21.01.1995

E-Posta : ulkuhannbagis@gmail.com

Eğitim Bilgileri

Lisans : İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Gıda Mühendisliği (2013-2017)

Formasyon : İnönü Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Pedagojik

Formasyon Eğitimi (2017-2018)

Yüksek Lisans : İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2017-2019)

Mesleki Deneyim ve Ödüller

1002-TÜBİTAK Projesi (Bursiyer) 2018-2019

Ödüller

İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Üçüncülüğü (2017)

İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölüm Birinciliği (2017)