



Microencapsulation of Carotenoid Components and Recent Developments in Used Methods

Nuray İnan-Çinkır^{1,a,*}, Erdal Ağçam^{2,b}, Asiye Akyıldız^{2,c}

¹Department of Food Technology, Kadiri School of Applied Sciences, Osmaniye Korkut Ata University, 80750 Osmaniye, Turkey

²Department of Food Engineering, Faculty of Agriculture, Çukurova University, 01330 Adana, Turkey

*Corresponding author

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><i>Review Article</i></p> <p>Received : 10/09/2019 Accepted : 13/11/2019</p> <p>Keywords: Carotenoid components Biomaterial Microencapsulation Structural design Storage stability</p>	<p>Carotenoids which are a lipophilic component are an organic pigment with antioxidant properties that contain conjugated double bonds. Research on carotenoids have recently concentrated on functional foods, bioavailability and pharmacology due to their potential health benefits to humans. Carotenoid components are occurred a reduction of the biological activity by effect of undesired environmental conditions such as oxygen, heat, light, humidity during food processing and storage or gastrointestinal tract. Applicability in aqueous systems of carotenoids is limited because of lipophilic. Therefore, microencapsulation is an effective way to overcome these problems. Various microencapsulation technique such as spray drying, freeze drying, extrusion, conservation and emulsification has been developed. Besides selected microencapsulation method, coating material is also important in the encapsulation. Recently, multi-layers emulsification method is attracted interest in improving stability, availability in aqueous system and bioavailability of carotenoid load microcapsules. It is stated in studies that developed microencapsulation techniques or using combine microencapsulation techniques increase encapsulation efficiency and yield. In the present paper, it is aimed to present using microencapsulation techniques in order to enhance stability and bioavailability of carotenoids which are a sensitive component, and current research, developments and trends about the subject.</p>

Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi 7(12): 2170-2183, 2019

Karotenoid Bileşenlerin Mikroenkapsülasyonu ve Kullanılan Yöntemlerdeki Son Gelişmeler

MAKALE BİLGİSİ	ÖZ
<p><i>Derleme Makale</i></p> <p>Geliş : 10/09/2019 Kabul : 13/11/2019</p> <p>Anahtar Kelimeler: Karotenoid bileşenler Biyomateryal Mikroenkapsülasyon Yapısal desen Depolama dayanımı</p>	<p>Lipofilik bir bileşen olan karotenoidler, konjuge çift bağ içeren antioksidan özelliğe sahip organik bir pigmenttir. Karotenoidler üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda insan sağlığı üzerine yararlı etkilerine göre fonksiyonel gıdalar, farmakoloji ve biyoyararlılık üzerine yoğunlaşmıştır. Gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında oksijen, ısı, nem ve ışık gibi diğer çevresel koşulların etkisiyle veya gastrointestinal sistemde karotenoid bileşenlerin biyolojik aktivitelerinde azalma meydana gelmektedir. Lipofilik olduğundan sulu sistemlerde karotenoidlerin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bu sebeple, bu problemlerin üstesinden gelmek için mikroenkapsülasyon etkin bir yoldur. Püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, ekstrüzyon, koaservasyon, emülsifikasyon gibi birçok mikroenkapsülasyon tekniği geliştirilmiştir. Enkapsülasyonda, seçilen yöntemle birlikte kaplama materyali de önem arz etmektedir. Son dönemlerde çok katmanlı emülsifikasyon yöntemi, karotenoid yüklü mikroenkapsüllerin dayanımını, sulu sistemlerde kullanılabilirliğini ve biyoyararlılığını artırdığı için dikkat çekmektedir. Geliştirilen mikroenkapsülasyon teknikleri veya mikroenkapsülasyon tekniklerinin birlikte kullanımı enkapsülasyon etkinliği ve verimliliğini artırdığı yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir. Bu derlemede, hassas bir bileşen olan karotenoidlerin dayanımını ve biyoyararlılığını artırmak için kullanılan mikroenkapsülasyon teknikleri ve konu hakkında son araştırmalar, gelişmeler ve trendlerin ortaya konulması amaçlanmıştır.</p>

^a nurayinan@osmaniye.edu.tr
^c asiye1@cu.edu.tr

^b <https://orcid.org/0000-0002-8878-6794>
^c <https://orcid.org/0000-0001-5584-0849>

^b erdalagcam@gmail.com ^c <https://orcid.org/0000-0002-2677-2020>



Giriş

Karotenoidler, 750' den fazla üyesiyle doğada en fazla bulunan pigmentler arasında ikinci sıradadır (Nisar ve ark., 2015). Bazı bitki, bakteri, alg ve funguslar tarafından sentezlenen, meyve ve sebzelere sarıdan kırmızıya kadar değişen renkleri veren karotenoidler çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir (Oliver ve Palou, 2000; Buggenhouta ve ark., 2010; Meléndez-Martínez ve ark., 2011). Biyolojik aktiviteleri, antioksidan özellikleri ve hücreler arası iletimi uyarması ile ilişkilendirilmektedir (Shi ve ark., 2015). Sağlık açısından karotenoid içeren gıdaların tüketimi; kardiyovasküler hastalıklar, sinir sistemi hastalıkları, yaşlanma belirtilerini, katarakt ve bazı kanser türlerine yakalanma riskinin azaldığı ve bağışıklık sistemini düzenlediği yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır (Blanch ve ark., 2007; Jiménez-Colmenero, 2013; Guo ve ark., 2014; Shi ve ark., 2015).

Karotenoid bileşenler, oksijen içeren ksantofiller ve hidrokarbon içeren karotenler olarak sınıflandırılmaktadır. Hidrokarbon içeren karotenoidlerin başlıcaları: α -karoten, β -karoten ve likopendir. Ksantofillere örnek olarak β -kriptoksantin, astaksantin, zeaksantin ve lutein verilebilmektedir (Rodríguez-Amaya, 2001). Karotenoid bileşenler, içerdikleri çok sayıda konjuge çift bağ nedeniyle işleme ve depolama sırasında oksijen, ısı, nem ve ışık gibi diğer çevresel koşulların etkisiyle izomerasyon ve oksidasyona uğramaktadır. Biyolojik aktivitelerinde azalma meydana gelmektedir (Rodríguez-Amaya ve Kimura, 2004; Ranveer ve ark., 2015). Ayrıca bu bileşenler, lipofilik olduğu için su içeren sistemlerde endüstriyel olarak uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır. Bu kısıtlı koşulları ortadan kaldırmak için enkapsülasyon etkin bir yoldur (Pérez-Masiá ve ark., 2015). Enkapsülasyon teknolojisi, karotenoidlerin depolama sırasında çevresel etmenlere karşı dayanımın artması ve sindirim sırasında kontrollü salımı sağlayarak biyoyararlılığını geliştirmektedir (Barbosa ve ark., 2005; Chiu ve ark., 2007; de Vos ve ark., 2010; Murugesan ve Orsat, 2012; Jain ve ark., 2016).

Enkapsülasyon, katı, sıvı veya gaz halindeki gıda materyallerin kaplama matrisi içerisinde tutulması veya paketlenmesi ile belli bir zaman periyodunda kontrollü olarak salımını sağlayan teknoloji olarak tanımlanmaktadır (Desai ve Park 2005; Champagne ve Fustier, 2007; Santos ve Meireles 2010). Gıda alanında çoğunlukla esansiyel yağlar, aroma bileşenleri, mikroorganizmalar, antimikrobiyal bileşenler, vitaminler, mineraller, oleoresinler, karotenoidler, fenolikler ve enzimler gibi biyoaktif bileşenler enkapsüle edilmektedir (Goula ve Adamopoulos 2012). Günümüzde birçok enkapsülasyon tekniği geliştirilmiştir. Biyoaktif bileşenin yapısına göre seçilen enkapsülasyon tekniği ve kaplama materyali ile etkili enkapsülasyon yapılabilir. Böylelikle dayanımı ve kontrollü salım oranı yüksek mikrokapsüller elde edilerek fonksiyonel gıdaların geliştirilmesine de katkı sağlanabilmektedir.

Bu makalede karotenoid bileşenlerin işleme, depolama ve gastrointestinal koşullarında dayanımını sağlamak için kullanılan mikroenkapsülasyon tekniklerindeki (püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, koaservasyon, ekstrüzyon, emülsifikasyon, moleküler kompleks oluşturma) son gelişmeler derlenmiştir.

Enkapsülasyonun Amacı ve Tanımlamalar

Enkapsülasyon, biyoaktif bileşenleri kaplamak için kullanılan fizikokimyasal veya mekanik bir işlemdir (Chen ve Chen, 2007). Gıda alanında biyoaktif bileşenler; raf ömrünün uzatılması, işlenmeyi ve taşınmayı kolaylaştırılması, başka bileşenlerle reaksiyona girmesinin önlenmesi tat-kokunun maskelenmesi, kontrollü salım ve fonksiyonel gıdaların geliştirilmesi için enkapsüle edilmektedir (Desai ve Park 2005; Burgain ve ark., 2011).

Enkapsüle edilen biyoaktif bileşen veya karışım, “çekirdek”, “iç faz” veya “dolgu” olarak ifade edilirken dış kısımda yer alan duvar ise “kabuk”, “kaplama”, “duvar materyali” veya “membran” olarak isimlendirilmektedir (Gharsallaoui ve ark., 2007; Santos ve Meireles 2010). Enkapsülasyon sonucu elde edilen yapılar, taşıyıcı ve matriks tipi olarak iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Taşıyıcı tipinde çekirdek materyal (biyoaktif bileşen) kaplama materyali ile hapsedilmesi olarak ifade edilebilir. Bu yapıya mikrokapsül denmektedir. Matriks tipinde ise biyoaktif bileşen kaplama materyali içinde homojen bir şekilde dağılım göstermektedir. Yüzeyde de dağılım gösterebilmektedir. Bu yapı da mikroküre olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1a) (Agnihotri ve ark., 2012; Soukoulis ve Bohn, 2018). Matriks, kaplama materyali ile kaplanarak mikrokapsüller elde edilmektedir (Zuidam ve Shimoni, 2010). Biyoaktif bileşenin fiziko-kimyasal özelliklerine, kaplama materyalinin kompozisyonuna ve enkapsülasyon tekniğine göre farklı yapıda mikrokapsül şekilleri de mevcuttur (Şekil 1b) (Koç ve ark., 2010; Solanki ve ark., 2013).

Kaplama Materyalleri

Etkin bir enkapsülasyon işleminde kullanılan teknik kadar kaplama materyalinin seçimi de çok önemlidir. Biyoaktif bileşenleri enkapsüle etmek için çoğunlukla gıdalardan türetilmiş kaplama materyalleri (biyopolimer) seçilmektedir. Kaplama materyali ve biyoaktif bileşen arasındaki elektrostatik ve hidrofobik etkileşim veya hidrojen bağları ile enkapsülasyon gerçekleşmektedir (de Vos ve ark., 2010). Biyopolimerin kompozisyonu mikrokapsüllerin fonksiyonel özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Kaplama materyali, nem, ısı, oksijen, ışık, enzim ve pH vb. çevresel ve işlem koşullarına termodinamik ve fiziko-kimyasal bir bariyer sağlamalıdır. İdeal bir kaplama materyali;

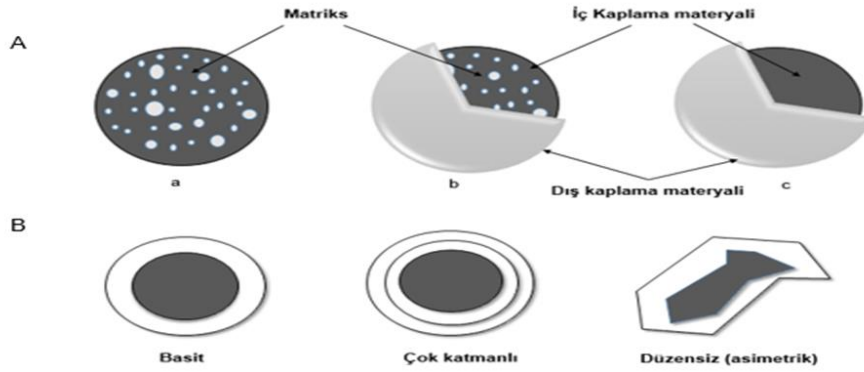
- Toksik etkiye sahip olmamalıdır,
- Teknolojik (emülsiyon, film, jel oluşturma ve su bağlama) ve organoleptik özellikleri (nötr tat, aroma ve renksiz) yeterli olmalıdır,
- Biyoaktif bileşen hem işlem hem de depolama esnasında korumalıdır,
- Gastrointestinal sistemde kontrollü salımı sağlayarak biyoyararlılığı artırmalıdır,
- Ucuz olmalıdır.

Yukarıda ifade edilen özellikleri tek bir kaplama materyalinin sağlaması çok zordur. Bu sebeple farklı kaplama materyallerinin bir arada kullanılması önerilmektedir. Fiziksel ve mekaniksel özellikleri

geliştirilmiş modifiye kaplama materyalleri de (modifiye selüloz, nişasta) kullanılmaktadır (Desai ve Park, 2005; Gonnet ve ark., 2010; Ray ve ark., 2016). Ayrıca, enkapsülasyonda seçilen biyopolimerin camsı geçiş sıcaklığı da önemli bir parametredir. Biyopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığındaki değişimler yapısal bütünlüğünün bozulmasına sebep olmakta ve biyoaktif bileşenin dayanımını da olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bunun sonucunda, karotenoidler gibi lipofilik biyoaktif bileşenin serbest kalması, geçirgenliğin ve gaz difüzyonunun (O_2 , H_2O) artmasıyla parçalanma, renk kaybı ve istenmeyen aroma oluşumu gözlenebilmektedir (Sutter ve ark., 2007).

Karbonhidratlar, ucuz olmaları ve gıdalarda yaygın bir şekilde kullanılmalarından dolayı kaplama materyali olarak tercih edilmektedir. Ancak, emülsifiye edici

olmaması veya emülsifiye özelliğinin düşük olması sebebi ile enkapsülasyon işleminde sahip oldukları fonksiyonel özelliklerinden dolayı proteinlerle birlikte kullanımları daha yaygındır (Madene ve ark., 2006). Genel olarak kullanılan kaplama materyalleri kimyasal olarak modifiye edilmiş nişasta ve türevleri (modifiye nişasta, maltodekstrin vb.), amorf şekerler (laktöz, sakkaroz, trehaloz), polioller (sorbitol ve mannitol), polisakkaritler (kitosan, pullulan, pektin, aljinat, guar, karragenan, gam arabik veya mesquite gam) ve proteinleri (jelatin, zein, peynir altı suyu proteinleri, sodyum kazeinat, soya proteinleri) içermektedir (Fang ve Bhandari, 2010; Soukoulis ve Bohn, 2018; Coronel-Aguilera ve San Martín-Gonzalez, 2015). kaynaklanmaktadır (HadjSadok ve ark., 2008; Yazdı ve Corredig, 2012; Zhang ve Zhong, 2013).



Şekil 1 a) Enkapsülasyon sonucu elde edilen yapılar a) matriks (mikroküre) b) kaplanmış matriks c) taşıyıcı (mikrokapsül) (Agnihotri ve ark., 2012) b) Enkapsülasyon sonucu elde edilen farklı mikrokapsül şekilleri (Solanki ve ark., 2013)
Figure 1 a) Structures obtained by encapsulation a) matrix (microsphere) b) coated matrix c) carrier (microcapsule) (Agnihotri et al., 2012) b) Different microcapsule shapes obtained by encapsulation (Solanki et al., 2013)

Gamlar ise yüksek çözünürlük, düşük viskozite, emülsifiye edici gibi özelliklere sahip olması sebebiyle kaplama materyali olarak kullanılmaktadır (Madene ve ark., 2006). Gam arabik, D-glukronik asit, L-ramnoz, D-galaktoz ve L-arabinoz ile yaklaşık olarak %2 protein içeren bir polimerdir (Koç ve ark., 2010). Gam arabığın emülsifiye edici özelliği yapısında bulunan protein içeriğine bağlıdır. Lipofilik bileşenlerin enkapsülasyonunda gam arabik geniş bir pH aralığında dayanıklı bir emülsiyon oluşturabilmesi sebebiyle kullanılmaktadır (Dickinson, 2009).

Kitosan, kitinden kısmi alkali deasetilasyonu ile üretilmiş bir polisakkarittir. Doğal kaynaklardan elde edilen, toksik olmayan, biyoparçalanabilir, biyoyumlu, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahiptir (Prashanth ve Tharanathan, 2007; Aider, 2010). Asidik koşullarında çözünür ve bu koşullarda pozitif yük taşır (Xiao ve ark., 2014). Kitosan diğer bir polimerle (çoğunlukla aljinat) birlikte kullanılarak mide pH' sına dayanabilmektedir. Kolon mikroflorasında parçalanabilmektedir. Böylece, enkapsüle edilen biyoaktif bileşenin biyoyararlılığı artabilmektedir (de Vos ark. 2010; de Souza Simões ve ark., 2017).

Aljinatlar, toksik olmayan, biyoparçalanabilir ve biyoyumlu özelliklere sahip olması ve ayrıca divalent iyonların (Ca^{+2} , Ba^{+2}) varlığında iyonik çapraz bağlanma ile jel oluşturabilmesi sebebiyle enkapsülasyon teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (George ve Abraham, 2006; Abang ve ark., 2012).

Maltodekstrin ve modifiye nişasta türevleri karotenoid yüklü mikrokapsüllerin fiziksel ve kimyasal stabilitesini artırması ve kapsül yüzeyinde bulunan karotenoid miktarını azaltması sebebiyle başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Loksuwan, 2007; Kha ve ark., 2010; Burin ve ark., 2011). Mikrokapsül yüzeyindeki biyoaktif bileşen oranı ne kadar yüksekse, çevresel koşullara bağlı olarak karotenoidlerin reaksiyona girme oranı artmakta ve enkapsülasyon etkinliği de düşmektedir. Sahip oldukları yüzey aktif fonksiyonel grupları, serbest çözünebilir amiloz miktarı enkapsülasyon etkinliğini geliştirmektedir. Serbest çözünebilir amiloz varlığı hidrojen bağları sayesinde sürekli bağ oluşumuna sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak, film oluşturma kapasitesinin artması, dış etmenlere karşı koruyucu fiziksel bariyer oluşumu ve karotenoidlerin mikrokapsüllerde tutuklanmasını sağlamaktadır (Soukoulis ve Bohn, 2018).

Süt proteinlerinin (sodyum kazeinat, β -laktoglobulin, peynir altı suyu proteinleri) tek başına veya diğer polisakkarit yapılarla (gum arabik, maltodekstrin) birlikte kullanımı karotenoid bileşenlerin işleme ve depolama dayanımını artırmaktadır. Bu kaplama materyalleri, lipofilik bileşiklerle hidrojen bağları veya van der Waals bağları sayesinde etkileşim yapması ve mikrokapsül yüzeyindeki karotenoid miktarını azaltması, arayüzey özelliği, emülsifiyer ve koruyucu film oluşturması gibi özelliklere sahiptir (Barbosa ve ark., 2005). Kazein misellerinin kendine özgü yüzey aktif özellikleri, ayrılma-

tekrar kümelenme yeteneği ve ayrıca düşük maliyetli olması karotenoid ve diğer biyoaktif bileşenleri enkapsüle etmek için kullanılmaktadır (Pu ve ark., 2011). Kazein miselleri; α_{s1} -, α_{s2} -, β - ve κ -kazeini içeren dört adet fosfoproteinden oluşmaktadır. Bu kazein miselleri; kalsiyum fosfat köprüsü, hidrofobik interaksiyonlar ve hidrojen bağları tarafından oluşmaktadır. Kazein misellerinin merkezinde çoğunlukla α_{s1} -, α_{s2} -, β -kazein bulunurken dış yüzeyinde κ -kazein bulunmaktadır. Bu yapı çökmeye karşı dayanıklıdır. Çünkü κ -kazein nötre yakın pH' larda güçlü sterik etkileşimler sağlayan bir polimer olarak rol oynamasıdır (HadjSadok ve ark., 2008; Yazdı ve Corredig, 2012; Zhang ve Zhong, 2013). Şekil 2'de kaplama materyallerinin lipofilik bileşenlerle moleküler kompleks oluşturması şematize edilmiştir (Matalanis ve ark., 2011).

Mikroenkapsülasyon Teknikleri

Gıda bileşenlerin enkapsülasyonu için birçok mikroenkapsülasyon tekniği geliştirilmiştir. Mikroenkapsülasyon teknikleri mekanik ve kimyasal işlemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Karotenoid bileşenlerin mikroenkapsülasyonun da çoğunlukla mekanik işlemler olarak püskürterek ve dondurarak kurutma, ekstrüzyon yöntemi; kimyasal işlem olarak emülsifikasyon, koaservasyon, moleküler kompleks (inklüzyon) yöntemi kullanılmaktadır. Karotenoid bileşenlerin mikroenkapsülasyonunda kullanılan teknikler ve bu tekniklerin uygulanması ile literatürde elde edilen bulgular Çizelge 1a ve 1b'de verilmiştir.

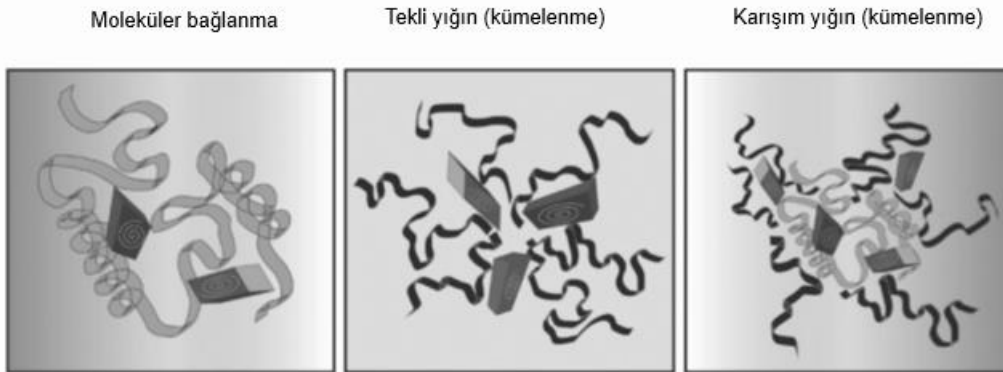
Püskürterek Kurutma Yöntemi

Püskürterek kurutma prosesi genel olarak biyoaktif bileşen ve kaplama materyali içeren emülsiyonların (besleme çözeltisi) püskürtücü yardımıyla çok küçük damlalar halinde geçerek kaplama materyali içinde enkapsüle edilmesini sağlamaktadır (Şekil 3). Bu yöntemde, kurutma sırasında 140-200°C' de önceden filtre edilen sıcak hava gazı veya oksijene hassasiyeti azaltmak için nitrojen gibi inört gazlar kullanılmaktadır. (Reineccius, 2004; Gharsallaoui ve ark., 2007; Jafari ve ark., 2008; Drosou ve ark., 2017). Kurutma prosesi sırasında ısı ve kütle transferi aynı anda gerçekleşmektedir. Kurutma ortamının ısı damlalara konveksiyon yoluyla aktarılmakta ve sonrasında evaporasyon sırasında gizli ısıya dönüşmektedir. Isı ve kütle transfer hızı; damla çapı,

hava ve besleme hızına bağlıdır (Murugesan ve Orsat, 2012). Kapsüller daha sonra geri kazanım için bir siklon ayırıcıya taşınmaktadır. Geri kazanım sırasında gıda materyalinin yapısına (şeker içeriği yüksek ürünler) ve kullanılan kaplama materyalinin camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak yapışkan veya plastik yapıda ürün eldesi de söz konusu olabilmektedir (Woo ve ark., 2009). Bu durumu kısaca özetlersek, kurutma sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığından (T_g) fazla olması son üründe plastikleşmeye sebep olmakta ve ürünün yapısı bozulabilmektedir. Camsı faz, depolama esnasında sıcaklık ve nem artışına bağlı olarak değişmekte ve T_g düşebilmektedir. Yapışkan veya plastik yapıda ürün oluşumunu ortadan kaldırmak için nişasta ve gam arabik gibi yüksek T_g 'ye sahip kaplama materyallerinin seçilmesi gerekmektedir (Righetto ve Netto, 2005; Yıldırım ve ark., 2018).

Püskürterek kurutma yöntemi enkapsülasyon teknikleri arasında en fazla kullanılan yöntemdir. Donanım ve işlem maliyetinin diğer yöntemlere göre nispeten daha düşük olması, geniş çapta üretim olanağı olması sebebiyle endüstriyel üretime uygunluğu gibi olumlu yönleri bulunurken, yüksek sıcaklık uygulaması ile ısıya duyarlı bileşenlerin biyolojik aktivitelerinin azalması, düzensiz boyutlarda mikrokapsül eldesi ve depolamaya bağlı mikrokapsüllerde çökme gibi problemlere de sahiptir (Gouin, 2004; Shu ve ark., 2006; Santos ve Meireles 2010; Onwulata, 2012; Goula ve Adamopoulos 2012). Son dönemlerde işlem parametreleri optimize edilerek daha düşük sıcaklıkta enkapsülasyon yapılarak veya diğer enkapsülasyon yöntemleriyle (koaservasyon, moleküler kompleks oluşturma) birlikte kullanılmaktadır.

Püskürterek kurutmada hava ve çözeltinin akış oranı, hava giriş/çıkış sıcaklığı, siklon ayırıcı basıncı ve iğne geometrisi gibi işlem parametreleri; enkapsülasyon etkinliği, mikrokapsül boyutu, morfoloji ve ısıya bağlı olarak karotenoid bileşenlerin izomerasyonu ve oksidasyonunu etkilemektedir (Shu ve ark., 2006; Nunes ve Mercandante, 2007; Murugesan ve Orsat, 2012). Bunlara ek olarak, çekirdek/kaplama materyal oranı, damla boyutu, emülsifikasyon yöntemi, vikoze ve kullanılan kaplama materyalleri enkapsülasyon etkinliğini etkileyen en önemli faktörler arasındadır (Jafari ve ark., 2008). Yapılan çalışmada, çekirdek/kaplama materyal oranı 1/19 dan 3/17'e doğru artıkça enkapsülasyon etkinliğini ve depolama dayanımını olumsuz yönde etkilediği bildirilmiştir (Soukoulis ve Bohn, 2018).



Şekil 2 Biyopolimerlerin lipofilik bileşenlerle moleküler kompleks oluşturma şekilleri
Figure 2 Molecular complexes of biopolymers with lipophilic components

Çizelge 1a Kartenoid bileşenlerin mikroenkapsülasyonunda kullanılan teknikler ve bu tekniklerin uygulanması ile literatürde elde edilen bulgular

Table 1a Techniques used in microencapsulation of carotenoid components and the findings obtained in the literature with the application of these techniques

MT	KB	KM	Sonuçlar ve Gözlemler	Kaynak
Püskürterek Kurutma (PK)	Likopen	Maltodekstrin	Nemi alınmış hava ile kurutulmuş mikrokapsüllerin enkapsülasyon etkinliğini EE ¹ artırarak en yüksek %93 olarak belirlenmiştir. Rehidrasyon ve depolama kapasitesinde artış sağlanmıştır.	Goula ve Adamopoulos, 2012
PK	Oleoresin (domates)	Jelatin, Sakkaroz	Homojen olmayan mikrokapsüllerin, izomerasyon oranı yüksek, EE oranı %12-32, enkapsülasyon verimi EV ² %45-67 ve 0°C' de 28 gün depolama sonrasında %15 kayıp olmuştur.	Shu ve ark. 2006
Akışkan yatak kaplama-PK	β -karoten	Hidroksipropil selüloz Maltodekstrin, Sodyum kazeinat	70°C ve 7 g/dk olan akışkan yatak kaplama ve 160°C, 0,5 MPa ve 18 ml/dk kurutma koşullarında mikrokapsüller iyi film oluşumu ve farklı sıcaklıklarda depolama sırasında renk dayanımı sağlamıştır. Ayrıca, mikrokapsüller yoğurda eklenerek 4 hafta boyunca depolama sonucunda minimum renk değişimi gözlenmiştir.	Coronel-Aguilera ve San Martín-Gonzalez, 2015
PK	Karpuz suyu	Maltodekstrin	Maltodekstrin içeren karpuz suyu püskürtmeli kurutucuda farklı giriş sıcaklıklarında (145°C, 155°C, 165°C ve 175°C) kurutulmuştur. Sonuç olarak artan sıcaklıkla beraber karpuz suyundaki β -karoten kaybı %27 ve likopen kaybı %24 olarak belirlenmiştir.	Quek ve ark. 2007
PK- Moleküler Kompleks oluşturma (MK)	Likopen	Gam arabik, Sükroz, β -siklodekstrin	PK ve MI ile elde kapsüller düzensiz yapı ve farklı boyutlardadır. MI kapsüllerinde çökme problemi meydana gelmiştir. PI, MI yöntemine göre daha yüksek enkapsülasyon etkinliği ve verimi sağlamıştır.	Nunes ve Mercandante, 2007
PK	β -karoten	Doğal ve modifiye Tapioca nişastası, Maltodekstrin	Enkapsülasyonda 3 farklı kaplama materyalinin etkinliği gözlenmiştir. β -karoten dayanımını en yüksek modifiye tapioca nişastası en düşük maltodekstrin sağlamıştır. M. tapioca nişastası ile elde edilen mikrokapsüllerin soğuk suda çözünürlükleri diğer kaplama materyallerine göre daha yüksektir.	Loksuwan, 2007
PK	Likopen	Modifiye nişasta	EE %21-29 arasındadır. Düzensiz, boşluklu ve farklı boyutta mikrokapsüller elde edilmiştir. 10 ve 25°C'de depolama sıcaklıklarında dayanımı yüksektir. Örneğin, 73 gün sonra 10°C'de likopen dayanımı %82,53' tür.	Rocha ve ark. 2012
PK	Biksin	Gam arabik, Maltodekstrin	Enkapsülasyona yardımcı madde olarak sükroz ve Tween 80 kullanılmıştır. Tween 80 içeren kapsüllerin EE daha yüksektir. Gam arabik içeren biksin kapsüllerinin EE, maltodekstrin içeren kapsüllere göre 3-4 kat daha yüksektir.	Barbosa ve ark. 2005
PK	Biksin	Sodyum kazeinat, Soya polisakariti	Mikrokapsüller, pH (2-10) arasında iyi bir dağılım, ısı ve ışığa karşı yüksek dayanım göstermiştir. Kaseinin izoelektrik noktasındaki dayanım problemini azaltmak için suda çözünabilir soya polisakaritleri eklenerek çökmeye karşı dayanıklı hale getirilmiştir.	Zhang ve Zhong, 2013
Dondurarak kurutma	β -karoten	Doğal ve modifiye Pinhao nişastası, Jelatin	Modifiye nişastayla (12 DE) elde edilen mikrokapsüllerin toplam β -karoten içeriği (%93,41) doğal nişastaya göre (64,95) daha yüksektir. Jelatinin, EE üzerine etkisi önemli düzeyde bulunmamıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin boyut ve şekilleri düzensizdir.	Spada ve ark. 2012
Dondurarak kurutma	β -karoten	Mannitol	β -karoten yüklü mannitol kapsüllerinin EE üzerine divalent kationların ve fosfat tamponunun sinerjistik etkisi olmuştur. Bu sayede depolama sırasında β -karotenin parçalanma kinetiğini modifiye edilerek dayanımı artırılmıştır.	Sutter ve ark. 2007
Karmaşık Koaservasyon (KK)	Likopen	Jelatin, Pektin	Farklı pH' larda (3, 4 ve 4,5) elde edilen koaservatlarda pH 3' te en yüksek EV değeri elde edilmiştir. Ancak depolamada kaplama materyalleri ve enkapsülasyon yöntemi etkin bir koruma sağlamamıştır.	Silva ve ark. 2012
KK	Kapsantin	Soya protein izolati, Kitosan	Düşük/orta nem, ısı ve ışığa karşı 10 gün boyunca depolama dayanımı yüksek bulunmuştur. Optimum koşullarda EE ve EV sırasıyla %90,46 ve %86,69'dır. Daha uzun depolama süresi için metodun geliştirilmesi gerekmektedir.	Xiao ve ark. 2014
KK	Likopen	Jelatin, Gam arabik	Dondurarak kurutulmuş koaservatların çapı 61-144 μ m arasındadır. EE, %90 civarındadır. Likopenin serbest formuna göre dondurulmuş koaservatlar parçalanmaya karşı iyi koruma sağlamıştır. Ancak dondurulmamış koaservatların gıdalarda kullanım potansiyeli daha yüksektir. Çapraz bağlayıcı olarak transglutaminaz kullanılmıştır.	Rocha-Selmi ve ark. 2013
KK	β -karoten	Kazein, Sakız ağacı gamı	Kaplama materyalleri ve enkapsülasyon yöntemi β -karotenin dayanımını 3 ay artırmıştır. Antioksidan aktivitesinde önemli bir azalış olmamıştır. Koaservatlar, kontrollü salım çalışmaları için potansiyelle sahiptir. Çapraz bağlayıcı olarak genipin kullanılmıştır.	Jain ve ark. 2016

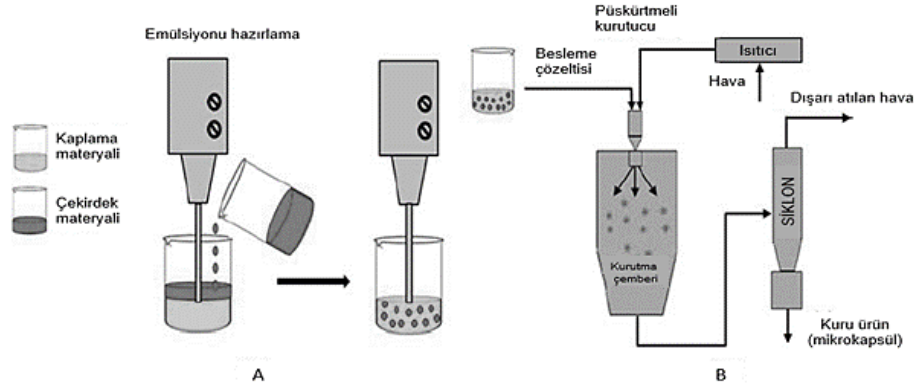
MT: Mikroenkapsülasyon Tekniği, KB: Karotenoid Bileşen, KM: Kaplama Materyali, ¹Enkapsülasyon etkinliği (EE) başlangıç karotenoid bileşenlerin miktarının ve mikrokapsülün içerdiği karotenoid bileşenlerin miktarına oranıdır (Shu ve ark. 2006). ²Enkapsülasyon verimi (EV) enkapsülasyon sonrası elde edilen mikrokapsüllerin toplam kütle miktarının, enkapsülasyon öncesi karotenoid içeren çözelti miktarına oranıdır (Ranveer ve ark. 2015).

Çizelge 1b Kartenoid bileşenlerin mikroenkapsülasyonunda kullanılan teknikler ve bu tekniklerin uygulanması ile literatürde elde edilen bulgular

Table 1b Techniques used in microencapsulation of carotenoid components and the findings obtained in the literature with the application of these techniques

MT	KB	KM	Sonuçlar ve Gözlemler	Kaynak
KK	Lutein	Jelatin, Gam arabik	Mikrokapsüllerin boyutu 0-30 µm arasında ortalama 10-20 µm dağılım göstermiştir. 30 gün depolama sırasında luteinin dayanım oranı, aerobik ortamda %90,25, ışık altında %74,16 ve %33 nemde %90,16 olarak belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, camsı geçiş sıcaklığının 40,52°C olması normal oda koşullarında (4°C'de %92,86 ve 25°C'de %90,16) lutein dayanımını artırmıştır.	Qv ve ark. 2011
Emülsifikasyon	Likopen	Jelatin, Poli-glutamik asit (PGA)	Termal dayanımını yüksek, EV %76,5'tir. Depolama sıcaklığı ve zamana bağlı olarak toplam ve trans likopen içeriğinde azalma görülmüştür. In vitro koşullarda mide asitliğinde likopen bulunamamıştır.	Chiu ve ark. 2007
Emülsifikasyon	β-karoten	Trehaloz, Gam arabik	Tek katman (TK) emülsiyonda kaplama materyali olarak trehaloz, çok katmanlı emülsiyonda ise (ÇK) gam arabik ve trehaloz bulunmaktadır. Depolama sürecinde β-karoten dayanımı ÇK emülsiyonlarda daha yüksektir. Ancak ÇK emülsiyonlarda izomerasyon oranı daha yüksektir. Bu durumun ÇK emülsiyonlarının aktivasyon enerjisinin TK'ya göre düşük olması ile ifade edilmektedir.	Lim ve ark. 2014
Emülsifikasyon	β-karoten	β-laktoglobulin, Laktoferrin	β-laktoglobulin ve laktoferrin kullanarak tek, katman-katman ve karışım arayüz özelliklerine sahip Y/S emülsiyonları elde edilmiştir. Laktoferrin içeren emülsiyonlar diğer emülsiyonlara göre farklı çevresel koşullarda daha dayanıklıdır.	Mao ve ark. 2013
Emülsifikasyon	Lutein	Sodyum kazeinat	Luteinle zenginleştirilmiş emülsiyonlar 5-70°C'de ve pH 2-8 arasında dayanımını korumuştur. Ancak, sodyum kazeinatın izoelektrik noktasına yakın (pH 4.6) pH değerlerinde dayanımını koruyamamıştır.	Davidov-Pardo ve ark. 2016
Emülsifikasyon	β-karoten	Peynir altı suyu (PAS) proteini, Sodyum kazeinat	β-karoten içeren Y/S emülsiyonları 20°C'de 32 gün boyunca depolanmıştır. Emülsiyon sistemleri karşılaştırıldığında sodyum kazeinat, PAS proteinine göre daha iyi bariyer özelliği sağlayarak β-karotenin oksidatif dayanımını geliştirmiştir. İşlem koşullarında kısmen katı lipit taşıyıcı olan palm yağı sıvı olan ayçiçek yağına göre dayanımını artırmıştır.	Cornacchia ve Roos, 2011
Emülsifikasyon	Likopen	Synperonic pe(R)/F68	Ultrasonik emülsifikasyon ile mikro ve nano boyutta kapsüller elde edilmiştir. EE, %64,4' tür. Dondurarak kurutma işlemi uygulanan kapsüllere koruyucu olarak kullanılan mannitol, likopenin dayanımını artırmıştır.	Guo ve ark. 2014
Emülsifikasyon -PK	Oleoresin (Kırmızı biber)	Gellan gam, Mesquite gam, Maltodekstrin	Çok katmanlı emülsifikasyon ile elde edilen püskürtülerek kurutulmuş mikrokapsüller, daha iyi morfoloji ve en yüksek EE ve toplam karotenoid dayanımı göstermiştir. Farklı a _w 'lerinde mikrokapsüller test edilerek, en yüksek karotenoid parçalanması 0,628 a _w değerinde olmuştur.	Rodríguez-Huezo ve ark. 2004
Ters jelatinizasyon	Likopen	Sodyum aljinat	Likopen yüklü kalsiyum aljinat kapsüllerinin EE aljinat tipine bağlı olarak değişmiştir. Düşük molekül ağırlıklı sodyum aljinat ile daha yüksek EE ve kaplama etkinliği sağlanmıştır.	Celli ve ark. 2016
Ekstrüzyon	Likopen	Sodyum aljinat, trehaloz, arabik gam, pektin, kitosan	Farklı hidrokolloidlerle kaplanan emülsifiye likopen için trehaloz ve kitosan en iyi korumayı sağlamış ve izomerasyon değişimi en aza indirmişdir. Bu durum aljinat ve polimerlerin (trehaloz, kitosan) arasındaki etkileşime bağlı olarak moleküler hareketliliğin ve difüzyon katsayısının azalmasına bağlıdır.	Calvo ve Santagapita, 2017
MK	Astaksantin	β-siklodekstrin (β-SD)	β-SD ile enkapsüle edilmiş astaksantin 100°C ve üzerinde yüksek dayanım göstermiştir. Serbest astaksantinle karşılaştırıldığında, pH (2,6; 5 ve 8) UV radyasyon, ışık ve oksijen gibi farklı depolama koşullarında dayanımını artmıştır. Suda çözünürlüğü pH 6,5 ve 25°C'de en yüksek değerine ulaşmıştır.	Kim ve ark. 2010
MK	β-karoten	β-siklodekstrin hidroksipropil-β-siklodekstrin ve 2-hidroksipropil-γ-siklodekstrin	Siklodekstrinler β-karotenin Fe ⁺³ iyonları ile reaksiyona girmesine önleyememiştir. Ancak, reaktif oksijen türlerine (OOH) karşı koruma sağlayabilmiştir.	Polyakov ve ark. 2004
MK	Astaksantin	Hidroksipropil-β-siklodekstrin	Astaksantin-SD kompleksi %88,6 enkapsülasyon verimliliği ile elde edilmiştir. Termogravimetrik /diferansiyel termal analiz sonuçlarına göre astaksantin-SD kompleksinin parçalanması 290°C'de başlamış 390°C'de sonlamıştır.	Yuan ve ark. 2008

MT: Mikroenkapsülasyon Tekniği, KB: Karotenoid Bileşen, KM: Kaplama Materyali, ¹Enkapsülasyon etkinliği (EE) başlangıç karotenoid bileşenlerin miktarının ve mikrokapsülün içerdiği karotenoid bileşenlerin miktarına oranıdır (Shu ve ark. 2006). ²Enkapsülasyon verimi (EY) enkapsülasyon sonrası elde edilen mikrokapsüllerin toplam kütle miktarının, enkapsülasyon öncesi karotenoid içeren çözelti miktarına oranıdır (Ranveer ve ark. 2015).



Şekil 3 Püskürterek kurutma işleminde A) emülsiyon hazırlama, B) püskürterek kurutucu şematize hali
Figure 3 a) emulsion preparation in spray drying process, b) schematic of spray dryer

Lourenço ve ark., (2017) püskürterek kurutma yöntemiyle gallik asidi ve kekik otu esansiyel yağını enkapsüle etmişlerdir. *Enterobacter A47'* den elde edilen FucoPol isimli ekzopolisakaritle küre boyutunda ve pürüzsüz yüzeye sahip mikrokapsüller elde edilmiştir. Elde edilen ekzopolisakaritin, enkapsülasyon ve paketlenme açısından iyi bir potansiyelinin olabileceğini vurgulamışlardır.

Dondurarak Kurutma Yöntemi

Dondurarak kurutma veya liyofilizasyon ısıya karşı hassas bileşenlerin, aromaların ve mikroorganizmaların enkapsülasyonunda kullanılmaktadır. Dondurarak kurutma işlemi, gıda materyalindeki dondurulmuş su fazının katı fazdan gaz fazına süblimasyonu için düşük sıcaklıkta (-80-(-40)°C) gıda materyalinin dondurulması, sonrasında basıncın azaltılması ve sonrasında yeterli miktarda ısı verilmesinden oluşmaktadır (Fang ve Bhandari, 2010; de Vos ve ark., 2010; Celli ve ark., 2015). Dondurarak kurutma, uzun süren dehidrasyon işlemi olması haricinde basit bir teknik olarak görülmektedir (Desai ve Park, 2005). Yüksek işlem maliyeti, gözenekli kapsül eldesi ve buna bağlı olarak depolama dayanımının azalması gibi olumsuz yönleri mevcuttur. Konvansiyonel ısı uygulamaların (püskürterek veya hava ile kurutma) aksine, dondurarak kurutmanın enkapsülasyon etkinliği ve karotenoidlerin parçalanması üzerine etkisinin düşük olduğu bildirilmektedir. Yapılan çalışmada, β -karoten yüklü maltodekstrinin T_g ve T_m (erime noktası sıcaklığı) sıcaklığının altında dondurarak kurutmanın yapılması daha az gözenekli yapı oluşumunu sağlayarak β -karotenini dayanımını artırmıştır. Daha az gözenekli yapı oluşumuna bağlı olarak, oksijen ve su buharı difüzyonu azaltılmaktadır (Soukoulis ve Bohn, 2018).

Dondurarak kurutmada mannitol gibi polioller biyomolekülleri stabilize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Kim ve ark., 1998; Kett ve ark., 2003). Kristal yapıda olmayan kaplama materyalleri camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda depolanmasının sonucunda mikrokapsüllerin yapısal bütünlüğünde bozulma ve çekirdek materyalinde parçalanma meydana gelmektedir. Dondurarak kurutma işlem koşullarına bağlı olarak polioller ve amorf şekerlerin (trehaloz vb.) fiziksel yapıları (amorf yapıdan kristal yapıya geçiş) zayıf enkapsülasyon etkinliğine sebep olmaktadır (Telang ve ark., 2003; Sutter ve ark., 2007). Bu kristal yapıyı önlemek için inhibitör olarak divalent katyon (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} ve

Mn^{+2}) eklenmesi ve buna bağlı katyon-hidrojen bağları oluşumu kristaliteyi geciktirerek veya rekristalizasyonu engelleyerek dayanımı artırmaktadır (Elizalde ve ark., 2002; Sutter ve ark., 2007; Harnkarnsujarit ve ark., 2012). Disakkarit-makromolekül karışımları, faz dönüşümünü kontrol etmesi ve T_g ' nı düşürmesi sebebiyle kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda dondurarak kurutma ile enkapsülasyonda iyi film oluşturma, yüzey aktif özellikleri ve çevresel etmenlere karşı fiziksel bariyer oluşturma sebebiyle modifiye nişasta, nişasta hidrolizatları, peyniraltı suyu proteini, jelatin, pullulan ve polivinilprolidon gibi polimerler kullanılmaktadır (Selim ve ark., 2000).

Koaservasyon (Faz Ayrımı) Yöntemi

Koaservasyon, koloidal sistemlerde bir veya daha fazla kaplama materyalinin çekirdek materyal içeren sıvı fazının polimerik çözeltisinden ayrılması ile birlikte bu fazın çekirdek materyal etrafında homojen bir tabaka halinde tutulmasını ifade etmektedir (Fang ve Bhandari, 2010). Koloidal sistemde, daha konsantre faz koaservat (polimerce zengin faz), diğer faz ise denge çözeltisi (az miktarda polimer içeren) olarak adlandırılmaktadır. Çekirdek materyal polimer ile uyumlu olmalı ve koaservasyon ortamında çözünmemesi gerekmektedir. Koaservasyonun sulu sistemlerde gerçekleşmesi için polimerler arasında elektriksel etkileşimler olması gerekmektedir. Bu yöntemde, çekirdek ve kaplama materyalinin yüzey enerjileri, sıcaklık, pH ve bileşimleri gibi bazı sistem özellikleri değiştirilerek faz ayrımı sağlanmaktadır (Onwulata, 2012). İşlem tamamlandıktan sonra mikrokapsüller, filtrasyon gibi ayırma tekniklerinden biri kullanılarak ortamdaki ayrılmakta ve daha sonra püskürterek veya dondurarak kurutma gibi teknikler kullanılarak partiküller kurutulmaktadır (Kailasapathy, 2002; Qv ve ark., 2011; Silva ve ark., 2012). Şekil 4' de β -karotenin kompleks koaservasyon yöntemi ile enkapsülasyonu şematize edilmiştir (Jain ve ark., 2016).

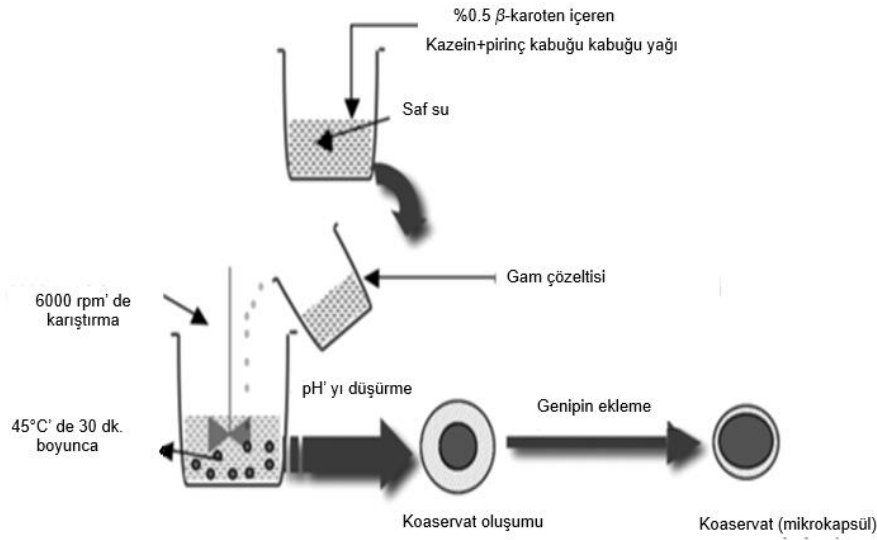
Koaservasyon basit ve karmaşık koaservasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Basit koaservasyonda tek bir tip polimer kullanılırken karmaşık koaservasyonda ise iki veya daha fazla polimer kullanılmaktadır. Karmaşık koaservasyon, iki zıt yüklü polimer arasındaki elektrostatik etkileşimdir (Agnihotri ve ark., 2012; Xiao ve ark., 2014). Karmaşık koaservasyon, katyonik (jelatin, kitosan ve bitki proteinleri) ve anyonik (pektin, aljinat, gam arabik,

karboksümetilselüloz) biyopolimerler arasındaki elektostatik etkileşimlerle oluşmaktadır (Qv ve ark., 2011; Soukoulis ve Bohn, 2018). Koaservasyon tekniği ile mikroenkapsülasyon en çok kullanılan kaplama sistemi jelatin/gam arabik sistemi olmuştur (Desai ve Park, 2005; Celli ve ark., 2015). Gomez-Estaca ve ark., (2016) karmaşık koaservasyon yöntemine göre astaksantini enkapsüle etmek için jelatin ve kaju ağacı gamını birlikte kullanmışlardır. pH 4-4.5 arasında koaservat (mikrokapsül) oluşumu gözlenmiştir. Sonuç olarak astaksantinin dayanımı artmış ve kaju ağacı gamının, gam arabiğe alternatif olabileceği vurgulanmıştır.

Karmaşık koaservasyon diğer enkapsülasyon yöntemleriyle göre yüksek kaplama etkinliği (%99), yüksek sıcaklık ve nem gibi koşullara dayanım ve gastrointestinal sistemlerde (pH, safra tuzu ve enzimatik aktivite vb.) kontrollü salım kolaylığı sağlaması sebebiyle avantajlıdır

(Gouin, 2004; Rocha-Selmi ve ark., 2013; Xiao ve ark., 2014). Ancak, bu yöntemde pahalı, kompleks ve toksik etkili çapraz bağlayıcı ajanların (formaldehit, glutaraldehit) kullanımı söz konusudur. Bu olumsuz etkileri en aza indirmek için, toksik etkili çapraz bağlayıcıların yerine genipin, transglutaminaz, proteinler (jelatin vb.) ve CaCl₂ gibi toksik etkisi çok az ve biyoyumlu çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır (Mofidi ve ark., 2000; Soukoulis ve Bohn, 2018; Jain ve ark., 2016).

Karmaşık kompleks yöntemi mikroenkapsülasyon yöntemi olarak kabul görse de son dönemde nano boyutta koaservatlarda elde edilmektedir. Maldonado ve ark., (2017) sığır serum albümini ve yüksek veya düşük molekül ağırlıklı poli-D-lizin hidrobromür (PDL) karşımı içeren nano yapıda kurkumin koaservatları elde etmişlerdir. En küçük nanokoaservatlar (ortalama 212 ±11 nm çapında) düşük molekül ağırlıklı PDL ile elde edilmiş ve şekilleri göreceli olarak küreye en yakındır.



Şekil 4 β-karoteni enkapsüle etmek için uygulanan karmaşık koaservasyon yönteminin şematize hali
Figure 4 Schematic view of the complex coacervation method for encapsulating β-carotene

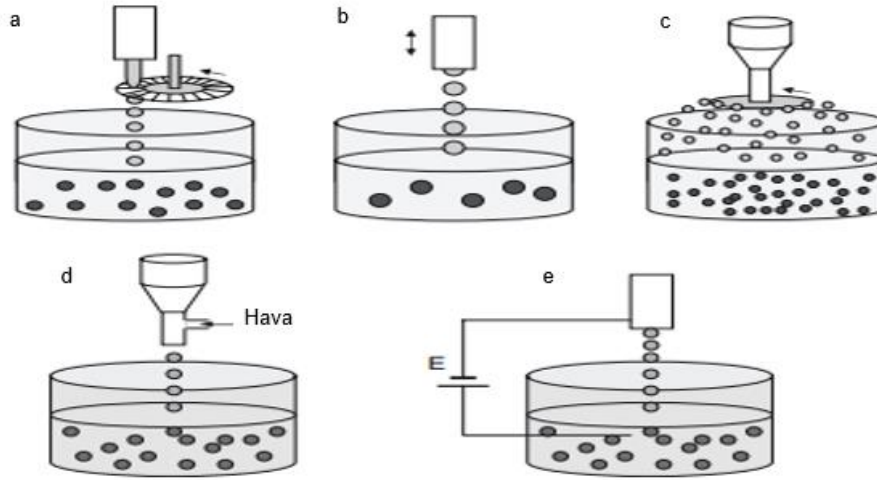
Ekstrüzyon Yöntemi

Ekstrüzyon tekniği, camsı karbonhidrat matrisler (hidrokolloidler) içinde iyonik jelatinizasyon ile biyoaktif bileşenlerin kaplanmasını sağlamaktadır. Hidrokolloidlerin çapraz bağlanmasıyla daha stabil mikrokapsül elde edilebilmektedir (Gouin, 2004). Ekstrüzyon tekniğinin, laboratuvar ölçekli olması ve mikrokapsül eldesinin yavaş olması büyük ölçekli üretimlerde kullanım zorluğu ve düşük kaplama etkinliği gibi olumsuz yönleri bulunmaktadır (de Vos ve ark., 2010).

Biyoaktif bileşenleri içeren çözeltinin küçük deliklerden (iğne) damlatılarak mikrokapsüller (>160 µm'den birkaç mm'ye kadar) elde edilmektedir (Augustin ve ark., 2001). Damlatma aracı; iğne, püskürtücü döner disk, jet kesici, eş eksenli hava akışı veya elektriksel alan olabilmektedir (Şekil 5) (Zuidam ve Shimoni, 2010). Kaplama materyali olarak genellikle sodyum aljinat ve çapraz bağlayıcı olarak CaCl₂ kullanılmaktadır. Kalsiyum-aljinat yerine jelatin-potasyum klorür ve agar-κ-karragenan ikili kombinasyonları da alternatif olarak kullanılabilir (Zuidam ve Shimoni, 2010). Ekstrüzyon tekniğinde kalsiyum-aljinat kapsülleri, CaCl₂ çözeltisine, biyoaktif bileşen içeren aljinat çözeltisi damla damla ilave edilerek iyonik jelatinizasyon

sağlanmaktadır. Celli ve ark., (2016) yaptığı çalışmada Anderson ve ark., (2005) tarafından geliştirilen ters iyonik jelatinizasyon yöntemini kullanarak likopeni enkapsüle etmişlerdir. Ters iyonik jelatinizasyonunda, aljinat çözeltisine CaCl₂ çözeltisi damla damla ilave edilmektedir. Sonuç olarak, bu iki yöntem karşılaştırıldığında ters iyonik jelatinizasyon, lipofilik bileşiklerin enkapsülasyonunda veya kapsül içinde farklı çözünürlükte bileşenlerin birlikte kullanımında potansiyeli yüksek olduğu belirtilmiştir.

Mikrokapsüllerin boyutu, işlem parametrelerine (vizkozite, akış oranı ve jelleşme banyosundaki polimer çözeltisinin iyonik kuvveti), ekstrüzyon cihazındaki özellikle iğne yapısına (tek veya çoklu) ve püskürtme şekline (sabit, döner disk veya titreşim) bağlı olarak değiştirilebilmektedir (Soukoulis ve Bohn, 2018). Ekstrüzyon tekniğinde, daha etkili enkapsülasyon için, çoklu iğne sistemleri ve döner disk püskürtücüler kullanılmaktadır (Kailasapathy, 2002). Sistemde elde edilen ıslak kapsüller kurutma işlemine tabi tutulmakta ve buna bağlı olarak kurutma işlem parametreleri de enkapsülasyon etkinliğini etkilemektedir (Chan, 2011).



Şekil 5 Ekstrüzyon yönteminde kullanılan damlatma araçları. a) jet- kesici b) pipet veya iğne c) püskürtücü döner disk d) eş eksenli hava akışı e) elektriksel alan

Figure 5 Dripping tools used in extrusion method. a) jet-cutter b) pipette or needle c) sprayer rotating disc d) coaxial air flow e) electrical field

Donhowe ve ark., (2014) 2 farklı mikroenkapsülasyon yöntemi (püskürtülerek kurutma (PK) ve ekstrüzyon) ile elde edilen β -karoten mikrokapsülleri ve ticari suda disperse olabilen β -karoten tozunun fiziksel özellikleri, in vitro kontrollü salımı ve biyoyararlılığı irdelenmiştir. Kaplama materyali olarak PK' da maltodekstrin, ekstrüzyonda ise kitosan-aljinat kullanılmıştır. Yüzeydeki β -karoten içeriği, maltodekstrin mikrokapsülünde %39,5 olarak belirlenirken ve kitosan-aljinat mikrokapsülünde %0,0004 belirlenmiştir. Nem içeriği olarak maltodekstrin mikrokapsülü en düşük olmasına rağmen kitosan-aljinat mikrokapsülleri en düşük su aktivitesine (0,195) sahip olduğunu bildirmişlerdir. Kontrollü salım, gıda matrisine (yoğurt ve puding) ilave edilerek in vitro koşullarda yapılmıştır. Kontrollü salım oranları gıda matrisleri dikkat edilmeksizin en yüksek ve en düşük olarak sırasıyla ticari β - karoten tozu ve kitosan-aljinat kapsülleri olmuştur. Puding içeren karışımlar, kontrollü salım ve biyoyararlılık açısından daha üstün olduğunu vurgulamışlardır.

Emülsifikasyon Yöntemi

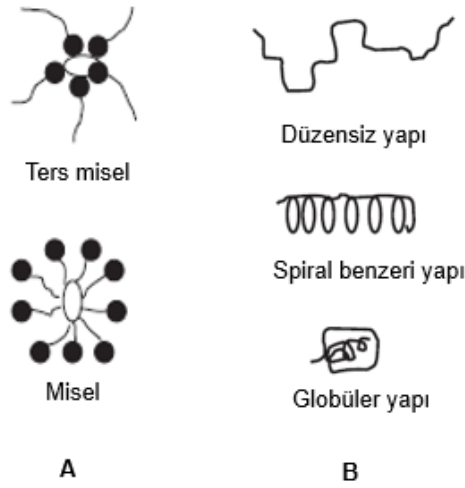
Emülsiyon tabanlı sistemler, lipofilik bileşiklerin enkapsülasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Sagalowicz ve Leser, 2010; Ahmed ve ark., 2012). Emülsiyonlar birbiri içerisinde çözünmeyen genellikle su (sürekli faz) ve yağ (süresiz faz) olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır (Fredrick ve ark., 2010). Bu sistemler; suda çözünen yağ (Y/S), yağda çözünen su (S/Y), çok katmanlı emülsiyonlar (S/Y/S veya Y/S/Y) ve katı-sıvı olarak sınıflandırabilmektedir (Fang ve Bhandari, 2010). Suda çözünen yağ (Y/S), yağda su (S/Y) emülsiyonlarına tek katman membran emülsiyonları da denmektedir. Emülsiyon damlalarının çapları, 0,1-100 μ m arasında değişmektedir (McClements ve ark., 2012). Emülsiyonlar yüksek basınç homojenizasyon, kolloid mil, mikrokanal sonikasyon, mekaniksel karıştırma, faz dönüşüm sıcaklığı ve faz ayrımı gibi birçok yöntemle üretilmektedir (Chuah ve ark., 2009). Bu yöntemler, ağırlıklı olarak yüksek enerjili teknikler olmasına rağmen, endüstriyel üretime aktarılabilir (Gonnet ve ark., 2010). Ultrasonik emülsifikasyon, daha az

enerji tüketimi ve yüzey aktif madde kullanımı ile diğer mekaniksel yöntemlerle karşılaştırıldığında en iyi seçenek olabilmektedir (Guo ve ark., 2014).

Y/S veya S/Y emülsiyonları, yüksek enerjili sistemler kullanılarak hazırlandığı için kinetik olarak dayanıklı termodinamik olarak dayanıklı değildir (McClements ve ark., 2007; Ahmed ve ark., 2012). Emülsiyonlar, emülsifikasyon ve depolama sırasında yüksek sıcaklık, pH ve iyonik kuvvet değişimlerine maruz kaldığında zayıf fiziksel dayanım göstermektedir. Bu durum, emülsiyonların koruyucu etkisinin azalmasına bağlı olarak biyoaktif bileşenin biyoaktivitesinde azalmalara sebep olabilmektedir (de Souza Simões ve ark., 2017). Emülsiyonlar, karbonhidrat (gam arabik, modifiye nişasta, pektin, galaktomannan) ve protein (sodyum kazeinat, β -laktoglobulin, jelatin) gibi hidrokolloid emülsifiyerler ile elektrostatik etkileşimlerle enkapsüle edilerek ve kurutma işlemine tabi tutularak daha dayanıklı hale gelmektedir (Dickinson, 2009; Chuah ve ark., 2009; Fang ve Bhandari, 2010). Bunlara ilaveten, emülsiyonların dayanımını artırmak için yüzey aktif maddeler (polisorbattlar, lesitin, sükröz ester, monogliserid vb.) yardımcı yüzey aktif maddeler (gliserol, etanol vb.), çözücüler ve divalent katyonlar eklenmektedir (Chuah ve ark., 2009; Sagalowicz ve Leser, 2010; de Souza Simões ve ark., 2017). Emülsiyonların karakteristikleri ve kompozisyonları, arayüzey gerilimini düşürmek için kullanılan yüzey aktif madde oranı, yüzey aktif maddelerin HLB (hidrofilik-lipofilik denge) değeri, çözücü veya yardımcı yüzey aktif madde varlığı ve homojenizasyon koşullarına bağlıdır (de Souza Simões ve ark., 2017).

Yüzey aktif maddeler, hidrofobik-hidrofilik karakter göstermesiyle suda kendiliğinden kümelenerek misel adı verilen yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Sisteme yüzey aktif maddelerin eklenmesi enkapsülasyon sırasında biyoaktif bileşenin etrafında misel, ters misel, vezikül (kese) ve çift katmanların oluşmasına sebep olmaktadır (Şekil 6A). Bu oluşumlar, biyoaktif bileşenlerinin dayanımını artırmakta ve gastrointestinal sistemde kontrollü salımı sağlamaktadır (de Vos ve ark., 2010). Diğer bir yaklaşımda emülsifikasyon tekniğinde, karbonhidrat ve protein gibi

biyopolimerler, biyoaktif bileşenlerin etrafında düzensiz, spiral ve globüler yapılar oluşturarak enkapsülasyonu sağlamaktadır (Şekil 6B) (de Vos ve ark., 2010; Matalanis ve ark., 2011). Karbonhidrat- karbonhidrat polielektrolit kompleks yöntemi son dönemlerde giderek kullanımı artmaktadır. İki zıt yüklü polimer arasındaki etkileşimlere (hidrojen bağları, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler vb.) bağlı olarak kompleks yapılar oluşmaktadır. Yılmaz ve ark., (2019) alginat-kitosan polielektrolit komplekslerin stabilitesini araştırmışlardır. pH, polimerlerin eklenme sırası ve yük oranına bağlı olarak 8 haftaya kadar stabil partiküller elde etmişlerdir. Rajabi ve ark., (2019) safranı, gam arabik-kitosan polielektrolit kompleksi içerisinde nano boyutta enkapsüle edilerek partiküllerin kontrollü salımı ve dayanımını değerlendirmişlerdir. Formülasyona bağlı olarak enkapsülasyon etkinliği %29,12-52,4 arasında değişmiştir. Gastrointestinal sistemde ise safran içeren nanopartiküllerin dayanımının yüksek olduğu belirtilmiştir.



Şekil 6 Emülsifikasyon tekniğinde a) yüzey aktif maddelerin veya monogliseridlerin eklenmesiyle misel veya ters misel oluşumu b) protein ve polisakkarit gibi biyopolimerlerin konformasyonel dönüşümleri

Figure 6 In the emulsification technique a) micelle or reverse micelle formation by addition of surfactants or monoglycerides b) conformational transformations of biopolymers such as protein and polysaccharide

Çok katmanlı emülsifikasyon, çoğunlukla suda yağ-yağda su (S/Y/S) ve bazı uygulamalarda yağda su- suda yağ (Y/S/Y) emülsiyonları olarak iki farklı kullanımı bulunmaktadır (Muschiolik, 2007). Tek katman membran emülsiyonları, dayanımı geliştirmesine rağmen kaplama materyalinin kalınlığının yeterli olmayışı ve bu sebeple yüksek oranda moleküler difüzyon gibi problemlere sahiptir (Bortnowska, 2015; McClements, 2017). Çok katmanlı emülsiyon sistemleri, gıda alanında lipofilik-hidrofilik bileşenlerin farklı koşullarda fiziksel ve kimyasal dayanımını geliştirdiği için mikro ve nano boyutta enkapsülasyonu ve kontrollü salım uygulamalarında kullanılmaktadır (Sagalowicz ve Leser, 2010; Tokle ve ark., 2013). Ayrıca, çok katmanlı emülsiyonlar, yağ oranı azaltılmış (beyaz peynir, yoğurt vb.), yağ asit profili düzenlenmiş (yağ içeriği geliştirilmiş et ürünleri) ve tuz içeriği azaltılmış ürünlerin geliştirilmesinde potansiyeli bulunmaktadır (Jiménez-Colmenero, 2013).

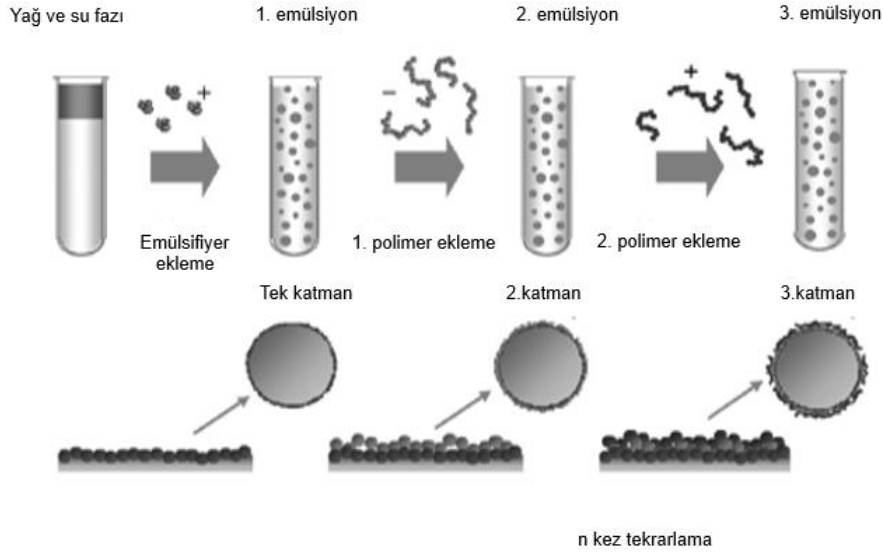
Çok katmanlı emülsiyonlar sırasıyla, suda çözünebilen emülsifiyerlerle kaplı yağ damlacıklarından oluşan birinci emülsiyon ve sonrasında yüklü yağ damlacıkları etrafında elektrostatik etkileşimlerle zıt yüklü polimerle ikinci bir katman oluşarak ikinci emülsiyon oluşmaktadır. n sayıda emülsiyon, her bir emülsiyona iyonik pozitif veya negatif yüklü biyopolimerlerin adsorpsiyonunun tekrarlanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 7) (Dickinson, 2011; McClements, 2012; Tokle ve ark., 2013; Lamba ve ark., 2015; McClements, 2017). Sonrasında, oluşan emülsiyonlar püskürtürerek kurutma gibi yöntemler kullanarak toz formuna dönüştürülebilmektedir (Bortnowska, 2015).

Çok katmanlı emülsiyonu oluştururken dikkat edilecek bazı noktalar bulunmaktadır. Bunlar: çekirdek materyalinin boyutu ve yükü, emülsifiyer özelliği, çözelti kompozisyonu (pH, iyonik kuvvet) ve karışım koşullarıdır (eklenme sırası, karıştırma hızı) (Mao ve ark., 2013). Çok katmanlı emülsiyonlar içerdiği biyoaktif bileşeni oksidasyona karşı koruduğu yapılan çalışmalarda ifade edilmiştir. Bu durum, çok katmanlı emülsiyonların pozitif yüklü olması ile ilişkilendirilmektedir. Bu emülsiyonun etrafındaki pozitif yükler, Fe ve Zn gibi metallerle etkileşime geçerek okside edici rollerini önlemektedir. Ayrıca, bu emülsiyonların katman kalınlığı da bariyer görevi görerek oksidasyon riskini azaltabilmektedir (Shaw ve ark., 2007).

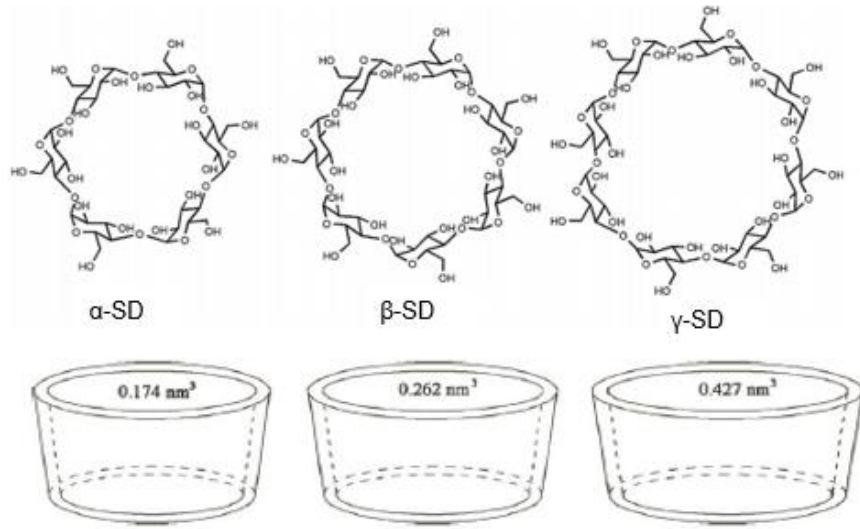
Moleküler Kompleks (İnklüzyon) Oluşturma Yöntemi

α , β , γ - siklodekstrinler (SD), α -1,4 glikozidik bağı ile bağlı sırasıyla 6, 7 ve 8 glikoz ünitesinden oluşan siklik oligosakkaritlerdir. Diğer bir deyişle, siklodekstrinler nişasta molekülüne enzimlerin etki etmesiyle elde edilmektedir (Madene ve ark., 2006; Sagalowicz ve Leser, 2010). Bu üniteler, karakteristik içi boş kesik konik halkaya benzer (merkezi boşluk) yapıyı oluşturmaktadır (Madene ve ark., 2006; Seo ve ark., 2010). SD'ler, hidrofobik merkezi boşluk ve hidrofilik yüzeye sahiptir (Şekil 8) (Astray ve ark., 2009). Bu özelliklerinden dolayı enkapsülasyon amaçlı kullanılmaktadır. SD-karotenoid etkileşimi hidrofobik karakterde olan merkezi boşlukta gerçekleşmekte ve karotenoidlerin enkapsülasyonunu sağlamaktadır (Seo ve ark., 2010; de Oliveira ve ark., 2011; Pinho ve ark., 2014). SD-karotenoid kompleksleri (inklüzyon), hidrofobik kuvvetler, van der Waals veya hidrojen bağları ile oluşmaktadır (Soukoulis ve Bohn, 2018). İnklüzyon olayı, konsantrasyona bağlı bir işlemdir. Bazı durumlarda, çözeltideki çekirdek materyal (karotenoid), SD yüzeyinin diğer kısımlarına bağlanarak çökelti oluşturabilmektedir (de Oliveira ve ark., 2011).

SD'ler, enzimatik olmayan hidrolizasyona lineer dekstrinlerle karşılaştığında daha dirençlidir. Katı durumda ise en az sakkaroz veya nişasta kadar dayanıklı ve oda koşullarında uzun süre parçalanmadan depolanabilmektedir (Kurkov ve Loftsson, 2013). SD; ucuz, toksik olmayan, tat-kokuyu maskeleyen düşük higroskopiyeye sahip ve yüksek termal özelliklere (100°C ve üzeri) sahiptir. Bu sebeple, enkapsüle edilen karotenoidlerin suda çözünebilirliklerini, dayanımını ve biyoyararlılığını artırmaktadır Ayrıca, üst gastrointestinal sistemde absorbe edilmemekte tamamen bağırsak mikroflorasında metabolize edilmektedir (Polyakov ve ark., 2004; Blanch ve ark., 2007; Pinho ve ark., 2014).



Şekil 7 Çok katmanlı emülsiyon oluşumun temsili hali
Figure 7 Representative state of multi-layer emulsion formation



Şekil 8 α , β , γ - siklodekstrinlerin yapıları ve yaklaşık merkezi boşluk hacimleri
Figure 8 Structures of α , β , γ - cyclodextrins and approximate central void volumes

Sonuç

Karotenoid bileşenler işleme ve depolama sırasında ısı, ışık oksijen ve nem gibi çevresel etmenlere ve istenmeyen reaksiyonlara (reaktif oksijen türleri veya metal iyonları) karşı hassas olduğundan gıda sistemlerinde kullanımı kısıtlanmaktadır. Geliştirilen enkapsülasyon teknikleri, kaplama materyallerin çeşitliliği ile karotenoidlerin dayanımı artırılabilir. Enkapsülasyon teknolojisi, karotenoid içeren mikrokapsüllerin gastrointestinal sistemde kontrollü veya hedefe yönelik salımını sağlayarak biyoyararlılığa katkı sağlamaktadır. Ayrıca, enkapsülasyon teknolojisi lipofilik bileşiklerin suda çözünürlüğünü artırdığı için gıda sistemlerinde kullanımı artmaktadır. Bu sayede fonksiyonel gıdaların geliştirilmesine ve endüstriyel üretiminin artmasına da katkı sağlayacaktır. Son dönemlerde, enkapsülasyon teknikleri arasında çok katmanlı emülsifikasyon yöntemi lipofilik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal dayanımını daha fazla sağladığı için önemli potansiyele sahiptir. Diğer enkapsülasyon

yöntemleri ile birlikte kullanıldığında daha etkili enkapsülasyon sağladığı görülmektedir. Karotenoid bileşenlerin enkapsülasyonu ile doğru yer ve zamanda kontrollü salımını sağlanarak karotenoidlerin etkinliği ve biyoyararlılığı artmaktadır. Kontrollü salım ve biyoyararlılık çalışmalarının artmasıyla enkapsülasyon teknolojisinin sağlık üzerine etkileri daha net ortaya konulacaktır.

Kaynaklar

- Abang S, Chan ES, Poncelet D. 2012. Effects of process variables on the encapsulation of oil in Ca-alginate capsules using an inverse gelation technique. *Journal of Microencapsulation*. 29(5): 417-428.
- Agnihotri N, Mishra R, Goda C, Arora M. 2012. Microencapsulation – A Novel Approach in Drug Delivery: A Review. *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2(1): 1-20.

- Ahmed K, Li Y, McClements DJ, Xiao H. 2012. Nanoemulsion and emulsion-based delivery systems for curcumin: Encapsulation and release properties. *Food Chemistry*. 132: 799–807.
- Aider M. 2010. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *LWT - Food Science and Technology*. 43(6): 837–842.
- Anderson PO, Steinberg OG, Leirsund CKL. 2005. Polysaccharide capsules and methods of preparation. U.S. Patent 2005/0106233 A.
- Astray G, Gonzalez-Barreiro C, Mejuto JC, Rial-Otero R, Simal-Gándara J. 2009. A review on the use of cyclodextrins in foods. *Food Hydrocolloids*. 23: 1631–1640.
- Augustin MA, Sanguansri L, Margetts C, Young B. 2001. Microencapsulation of Food Ingredients. *Food Australia*. 53(6): 220-223.
- Barbosa MIMJ, Borsarelli CD, Mercadante AZ. 2005. Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. *Food Research International*. 38(8–9): 989–994.
- Blanch GP, Ruiz del Castillo ML, del Mar Caja M, Pérez-Méndez M, Sánchez-Cortés S. 2007. Stabilization of all-trans-lycopene from tomato by encapsulation using cyclodextrins. *Food Chemistry*. 105(4): 1335–1341.
- Bortnowska G. 2015. Multilayer Oil-in-Water Emulsions: Formation, Characteristics and Application as the Carriers for Lipophilic Bioactive Food Components—a Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 65(3):157–166.
- Buggenhouta SV, Alminger M, Lemmens L, Collea I, Knockaert G, Moelants K, Loeya AV, Hendrickx M. 2010. In vitro approaches to estimate the effect of food processing on carotenoid bioavailability need thorough understanding of process induced microstructural changes. *Trends in Food Science & Technology*. 21: 607–618.
- Burgain J, Gaiani C, Linder M, Scher J. 2011. Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. *Journal of Food Engineering*. 104 (4): 467–483.
- Burin V, Rossa PN, Ferreira-Lima NE, Hillmann MCR, Boirdignon-Luiz MT. 2011. Anthocyanins: optimisation of extraction from cabernet sauvignon grapes, microencapsulation and stability in soft drink. *International Journal of Food Science and Technology*. 46: 186-193.
- Calvo TRA, Santagapita PR. 2017. Encapsulation of a free-solvent extract of lycopene in alginate-Ca(II) beads containing sugars and biopolymers. *Chem. Biol. Technol. Agric*. 4:16.
- Chan E. 2011. Preparation of Ca-alginate beads containing high oil content: Influence of process variables on encapsulation efficiency and bead properties. *Carbohydrate Polymers*. 84: 1267–1275
- Celli GB, Ghanem A, Su-Ling Brooks M. 2015. Bioactive Encapsulated Powders for Functional Foods-a Review of Methods and Current Limitations. *Food Bioprocess Technology*. 8:1825–1837.
- Celli GB, Teixeira AG, Duke TG, Su-Ling Brooks M. 2016. Encapsulation of lycopene from watermelon in calcium-alginate microparticles using an optimised inverse-gelation method by response surface methodology. *Int. J. Food Sci. Technol*. 51: 1523–1529.
- Champagne CP, Fustier P. 2007. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. *Current Opinion in Biotechnology*. 18: 184–190.
- Chen MJ, Chen KN. 2007. Applications of probiotic encapsulation in dairy products. Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems, In: Lakkis, Jamileh M. (Ed.), Wiley- Blackwell, USA, 83–107p.
- Chiu YT, Chiu CP, Chien JT, Ho GH, Yang J, Chen BH. 2007. Encapsulation of Lycopene Extract from Tomato Pulp Waste with Gelatin and Poly(α -glutamic acid) as Carrier. *J. Agric. Food Chem*. 55: 5123-5130.
- Chuah AM, Kuroiwa T, Kobayashi I, Nakajima M. 2009. Effect of chitosan on the stability and properties of modified lecithin stabilized oil-in-water monodisperse emulsion prepared by microchannel emulsification. *Food Hydrocolloid*. 23: 600–610.
- Coronel-Aguilera CP, San Martín-Gonzalez MF. 2015. Encapsulation of spray dried β -carotene emulsion by fluidized bed coating technology. *LWT - Food Science and Technology*. 62: 187-193.
- Cornacchia L, Roos YH. 2011. State of dispersed lipid carrier and interface composition as determinants of beta-carotene stability in oil-in-water emulsions. *J. Food Sci*. 76:1211–1218.
- Davidov-Pardo G, Gumus CE, McClements DJ. 2016. Lutein-enriched emulsion-based delivery systems: Influence of pH and temperature on physical and chemical stability. *Food Chemistry*. 196: 821–827.
- de Oliveira VE, Almeida EWC, Castro HV, Edwards HGM, Dos Santos HF, de Oliveira LFC. 2011. Carotenoids and β -Cyclodextrin Inclusion Complexes: Raman Spectroscopy and Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. A*. 115: 8511–8519.
- de Souza Simões L, Madalena DA, Pinheiro AC, Teixeira JA, Vicente AA, Ramos OL. 2017. Micro- and nano bio-based delivery systems for food applications: In vitro behavior. *Advances in Colloid and Interface Science*. 243: 23–45.
- de Vos P, Faas MM, Spasojevic M, Sikkema J. 2010. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. *International Dairy Journal*. 20 (4): 292–302.
- Desai KGH, Jin Park H. 2005. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. *Drying Technology*. 23: 1361–1394.
- Dickinson E. 2009. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*. 23: 1473–1482.
- Dickinson E. 2011. Mixed biopolymers at interfaces: Competitive adsorption and multilayer structures. *Food Hydrocolloids*. 25: 1966–1983.
- Drosou CG, Krokida MK, Biliaderis CG. 2017. Encapsulation of bioactive compounds through electrospinning/electrospraying and spray drying: A comparative assessment of food-related applications. *Drying Technology*. 35(2): 139–162.
- Donhowe EG, Flores FP, Kerr WL, Wicker L, Kong F. 2014. Characterization and in vitro bioavailability of β -carotene: Effects of microencapsulation method and food matrix. *LWT - Food Science and Technology*. 57: 42-48.
- Elizalde BE, Herrera ML, Buera MP. 2002. Retention of β -carotene encapsulated in a trehalose-based matrix as affected by water content and sugar crystallization. *J Food Eng*. 67: 3039-3045.
- Fang Z, Bhandari B. 2010. Encapsulation of polyphenols-A review. *Trends in Food Science and Technology*. 21(10): 510–523.
- Fredrick E, Walstra P, Dewettinck K. 2010. Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 153(1–2): 30–42.
- George M, Abraham TE. 2006. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan-a review. *Journal of Controlled Release*. 114(1): 1–14.
- Gharsallaoui A, Roudaut G, Chambin O, Voilley A, Saurel R. 2007. Application of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Res. Int*. 40: 1107–1121.
- Gouin S. 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing Technologies and Trends. *Trends in Food Science and Technology*. 15 (7–8): 330–347.
- Gonnet M, Lethuaut L, Boury F. 2010. New trends in encapsulation of liposoluble vitamins. *J Contr Release*. 146: 276-290.

- Goula AM, Adamopoulos KG. 2012. A New Technique for Spray-Dried Encapsulation of Lycopene. *Drying Technology*. 30(6): 641–652.
- Gomez-Estaca J, Comunian TA, Montero P, Ferro-Furtado R, Favaro-Trindade CS. 2016. Encapsulation of an astaxanthin-containing lipid extract from shrimp waste by complex coacervation using a novel gelatine-cashew gum complex. *Food Hydrocolloids*. 61: 155-162.
- Guo H, Huang Y, Qian J, Gong Q, Tang Y. 2014. Optimization of technological parameters for preparation of lycopene microcapsules. *J Food Sci Technol*. 51(7): 1318–1325.
- HadjSadok A, Pitkowski A, Nicolai T, Benyahia L, Moulai-Mostefa N. 2008. Characterisation of sodium caseinate as a function of ionic strength, pH and temperature using static and dynamic light scattering. *Food Hydrocolloids*. 22(8): 1460-1466.
- Harnkarnsujarit N, Charoenrein S, Roos YH. 2012. Porosity and water activity effects on stability of crystalline β -carotene in freeze-dried solids. *J Food Sci*. 77: 313-320.
- Jafari SM, Assadpoor E, He Y, Bhandari B. 2008. Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying. *Dry. Technol*. 26: 816–835.
- Jain A, Thakur D, Ghoshal G, Katare OP, Shivhare US. 2016. Characterization of microcapsulated β -carotene formed by complex coacervation using casein and gum tragacanth. *International Journal of Biological Macromolecules*. 87: 101–113.
- Jiménez-Colmenero F. 2013. Potential applications of multiple emulsions in the development of healthy and functional foods. *Food Research International*. 52(1): 64–74.
- Kailasapathy K. 2002. Microencapsulation of probiotic bacteria: technology and potential applications. *Current Issues in Intestinal Microbiology*. 3: 39–48.
- Kett VI, Fitzpatrick S, Cooper B, Craig DQ. 2003. An investigation into the subambient behaviour of aqueous mannitol solutions using differential scanning calorimetry, cold stage microscopy and X-ray diffractometry. *J. Pharm. Sci*. 92: 1919–1929.
- Kha TC, Nguyen MH, Roach PD. 2010. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. *Journal of Food Engineering*. 98: 385-392.
- Kim AI, Akers MJ, Nail SL. 1998. The physical state of mannitol after freeze-drying: effects of mannitol concentration, freezing rate and a noncrystallizing cosolute. *J. Pharm. Sci*. 87: 931–935.
- Kim S, Cho E, Yoo J, Cho E, Choi S, Son S, Lee J, In M-J, Kim DC, Jin-Hyun KJH, Chae HJ, 2010. CD-mediated encapsulation enhanced stability and solubility of Astaxanthin. *J. Appl. Biol. Chem*. 53: 559–565.
- Koç M, Sakin M, Kaymak-Ertekin F. 2010. Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 16(1): 77-86.
- Kurkov SV, Loftsson T. 2013. Cyclodextrins. *Int. J. Pharm*. 453: 167–180.
- Lamba H, Sathish K, Sabikhi L. 2015. Double Emulsions: Emerging Delivery System for Plant Bioactives. *Food Bioprocess Technology*. 8: 709–728.
- Lim ASL, Griffin C, Roos, YH. 2014. Stability and loss kinetics of lutein and β -carotene encapsulated in freeze-dried emulsions with layered interface and trehalose as glass former. *Food Research International*. 62: 403–409.
- Loksuwan J. 2007. Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocolloid*. 21: 928-935.
- Lourenço SC, Torres CAV, Daniela N, Duarte P, Freitas F, Reis MAM, Fortunato E, Moldão-Martin M, da Costaa LB, Alves VD. 2017. Using a bacterial fucose-rich polysaccharide as encapsulation material of bioactive compounds. *International Journal of Biological Macromolecules*. 104: 1099–1106.
- Madene A, Jacquot M, Scher J, Desobry S. 2006. Flavour encapsulation and controlled release—a review. *Int. J. Food Sci. Tech*. 41: 1–21.
- Maldonado L, Sadeghi R, Kokini J. 2017. Nanoparticulation of bovine serum albumin and poly-d-lysine through complex coacervation and encapsulation of curcumin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 159: 759–769.
- Matalanis A, Jones OG. 2011. Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds. *Food Hydrocolloids*. 25: 1865-1880.
- McClements, D.J., Decker, E.A., Weiss, J., 2007. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *Journal of Food Science*. 72(8): 109–124.
- McClements DJ. 2012. Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 17: 235–245.
- McClements DJ. 2017. Emulsion-based Delivery Systems: Novel or Improved Performance through Emulsion Technology. URL: [people.umass.edu/.../FoodEmulsions2008/.../\(10\)Speciality](http://people.umass.edu/.../FoodEmulsions2008/.../(10)Speciality). (Erişim tarihi: 08.06.2017).
- Meléndez-Martínez AJ, Ayal AF, Echávarri JF, Negueruela AI, Escudero-Gilete ML, González-Miret ML, Vicario IM, Heredia FJ. 2011. A novel and enhanced approach for the assessment of the total carotenoid content of foods based on multipoint spectroscopic measurements. *Food Chemistry*. 126: 1862–1869.
- Mofidi N, Aghai-Moghadam M, Sarbolouki MN. 2000. Mass preparation and characterization of alginate microspheres. *Process Biochemistry*. 35: 885–888.
- Murugesan R, Orsat V. 2012. Spray Drying for the Production of Nutraceutical Ingredients-A Review. *Food and Bioprocess Technology*. 5(1): 3–14.
- Muscholik, G., 2007. Multiple emulsions for food use. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 12: 213–220.
- Nisar N, Li L, Lu S, Khin NC, Pogson BJ. 2015. Carotenoid Metabolism in Plants. *Molecular Plant*. 8: 68–82.
- Nunes IL, Mercadante AZ. 2007. Encapsulation of lycopene using spray-drying and molecular inclusion processes. *Br Arch Biol Technol*. 50: 893-900.
- Oliver J, Palou A. 2000. Chromatographic determination of carotenoids in foods. *Journal of Chromatography A*. 881: 543–555.
- Onwulata CI. 2012. Encapsulation of New Active Ingredients. *Annu. Rev. Food Sci. Technol*. 3: 183–202.
- Prashanth KVH, Tharanathan RN. 2007. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential-an overview. *Trends in Food Science & Technology*. 18(3): 117–131.
- Pérez-Masiá R, Lagaron JM, Lopez-Rubio A. 2015. Morphology and Stability of Edible Lycopene-Containing Micro and Nanocapsules Produced Through Electrospraying and Spray Drying. *Food and Bioprocess Technology*. 8: 459–470.
- Pinho E, Grootveld M, Soares G, Henriques M. 2014. Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. *Carbohydrate Polymers*. 101: 121-135.
- Polyakov NE, Leshina TV, Konovalova TA, Hand EO, Kispert LD. 2004. Inclusion complexes of carotenoids with cyclodextrins: ^1H NMR, EPR, and optical studies. *Free Radical Biology & Medicine*. 36(7): 872-880.
- Pu J, Bankston JD, Sathivel S. 2011. Production of microencapsulated crawfish (*Procambarus clarkii*) astaxanthin in oil by spray drying technology. *Drying Technology*. 29: 1150-1160.
- Quek SY, Chok NK, Swedlund P. 2007. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing*. 46: 386–392.
- Qv XY, Zeng ZP, Jiang JG. 2011. Preparation of lutein microencapsulation by complex coacervation method and its physicochemical properties and stability. *Food Hydrocolloid*. 25: 1596-1603.

- Rajabia H, Jafari SM, Rajabzadehb G, Sarfarazia M, Sedaghatia S. 2019. Chitosan-gum Arabic complex nanocarriers for encapsulation of saffron bioactive components. *Colloids and Surfaces A*. 578:123644.
- Ranveer RC, Gatade AA, Kamble HA, Sahoo AK. 2015. Microencapsulation and storage stability of lycopene extracted from tomato processing waste. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 58(6): 953–960.
- Ray S, Raychaudhuri U, Chakraborty R. 2016. An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. *Food Bioscience*. 13: 76–83.
- Reineccius GA. 2004. The spray drying of food favors. *Drying Technology*. 22: 1289–1324.
- Righetto AM, Netto FM. 2005. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. *International Journal of Food Properties*. 8: 337-346.
- Rocha GA, Favaro-Trindade CS, Grosso CRF. 2012. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. *Food and Bioproducts Processing*. 90(1): 37–42.
- Rocha-Selmi GA, Favaro-Trindade CS, Grosso CRF. 2013. Morphology, stability, and application of lycopene microcapsules produced by complex coacervation. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*. 2013: 7.
- Rodriguez-Amaya DB. 2001. A guide to carotenoid analysis in foods. http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/Pnacq929.pdf. (Erişim tarihi: 07.06.2017).
- Rodriguez-Amaya DB, Kimura M. 2004. Harvestplus Handbook for Carotenoid Analysis. International Food Policy Research Institute and International Center For Tropical Agriculture, Washington, DC and Cali.
- Rodriguez-Huezo ME, Pedroza-Islas R, Prado-Barragan LA, Beristain CI, Vernon-Carter EJ. 2004. Microencapsulation by spray drying of multiple emulsions containing carotenoids. *J. Food Sci*. 69: 351–359.
- Sagalowicz L, Leser ME. 2010. Delivery systems for liquid food products. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 15(1–2): 61–72.
- Santos DT, Meireles MA. 2010. Carotenoid Pigments Encapsulation: Fundamentals, Techniques and Recent Trends. *The Open Chemical Engineering Journal*. 4(2): 42–50.
- Shaw LA, McClements DJ, Decker EA. 2007. Spray-dried multilayered emulsions as a delivery method for omega 3 fatty acids into food systems. *J Agric Food Chemistry*. 55: 3112–3119.
- Shi J, Xue SJ, Wang B, Wang W, Ye X, Quek SY. 2015. Optimization of formulation and influence of environmental stresses on stability of lycopene-microemulsion. *LWT - Food Science and Technology*. 60(2): 999–1008.
- Solanki HK, Pawar DD, Shah DA, Prajapati VD, Jani GK, Mulla A.M., Thakar, P.M., 2013. Development of Microencapsulation Delivery System for Long-Term Preservation of Probiotics as Biotherapeutics Agent. *Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International*. 2013: 21.
- Spada JC, Marczak LDF, Tessaro IC, Norea CPZ. 2012. Microencapsulation of β -carotene using native pinho starch, modified pinho starch and gelatin by freeze-drying. *International Journal of Food Science and Technology*. 47(1): 186–194.
- Selim K, Tsimidou M, Biliaderis CG. 2000. Kinetic studies of saffron carotenoids encapsulated in amorphous polymer matrices. *Food Chem*. 71: 199–206.
- Seo E, Min S, Choi M. 2010. Release characteristics of freeze-dried eugenol encapsulated with β -cyclodextrin by molecular inclusion method. *Journal of Microencapsulation*. 27(6): 496–505.
- [95]Silva, D.F., Favaro-Trindade, C.S., Rocha, G.A., Thomazini, M., 2012. Microencapsulation of lycopene by gelatin-pectin complex coacervation. *J. Food Process Preserv*. 36: 185-190.
- Soukoulis C, Bohn T. 2018. A Comprehensive Overview on the Micro- and Nano-technological Encapsulation Advances for Enhancing the Chemical Stability and Bioavailability of Carotenoids. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 58(1): 1-36.
- Shu B, Yu W, Zhao Y, Liu X. 2006. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. *Journal Food Engineering*. 76: 664-669.
- Sutter SC, Buera P, Elizalde BE. 2007. β -carotene encapsulation in a mannitol matrix as affected by divalent cations and phosphate anion. *International Journal of Pharmaceutics*. 332: 45–54.
- Telang C, Yu I, Suryanarayanan R. 2003. Effective inhibition of mannitol crystallization in frozen solutions by sodium chloride. *Pharm. Res*. 20: 660–667.
- Tokle T, Mao Y, McClements DJ. 2013. Potential Biological Fate of Emulsion-Based Delivery Systems: Lipid Particles Nanolaminated with Lactoferrin and β -lactoglobulin Coatings. *Pharm Res*. 30: 3200–3213.
- Woo MW, Daud WRW, Tasirin SM, Talib MZM. 2009. Controlling food powder deposition in spray dryers: wall surface energy manipulation as an alternative. *Journal of Food Engineering* 94: 192–198.
- Xiao JX, Huang GQ, Wang SQ, Sun YT. 2014. Microencapsulation of capsanthin by soybean protein isolate-chitosan coacervation and microcapsule stability evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*. 131(1): 1-7.
- Yazdı SR, Corredig M. 2012. Heating of milk alters the binding of curcumin to casein micelles: A fluorescence spectroscopy study. *Food Chemistry*. 132(3): 1143-1149.
- Yıldırım A, Duran M, Koç M. 2018. Su aktivitesinin ve farklı kurutma sistemlerinin biyoaktif bileşenlerin stabiliteeleri üzerine etkisi. *Gıda*. 43 (3): 512-522.
- Yilmaz T, Maldonado L, Turasan H, Kokini J. 2019. Thermodynamic mechanism of particulation of sodium alginate and chitosan polyelectrolyte complexes as a function of charge ratio and order of addition. *Journal of Food Engineering*. 254: 42–50.
- Yuan C, Jin Z, Xu X, Zhuang H, Shen W. 2008. Preparation and stability of the inclusion complex of astaxanthin with hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Food Chemistry*. 109: 264–268.
- Zhang Y, Zhong Q. 2013. Encapsulation of bixin in sodium caseinate to deliver the colorant in transparent dispersions. *Food Hydrocolloids*. 33: 1-9.
- Zuidam NJ, Shimoni E. 2010. Overview of microencapsulates for use in food products or processes and methods to make them. In *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing*. (edited by Zuidam, N.J. and Nedovic, V.A.), Heidelberg, Germany: Springer. 3-29.