



Evaluation of Physical Properties of Microencapsulated Olive Stone Antioxidants and Kinetic Modelling of Their Storage Stability

Emine Nakilcioğlu-Taş^{1,a,*}, Semih Ötles^{1,b}

¹Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Ege University, 35100 Bornova/İzmir, Turkey

*Corresponding author

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Research Article

Received : 20/01/2020

Accepted : 23/03/2020

Keywords:

Kinetic modelling
Microencapsulation
Polyphenol
Bulk properties
Olive stone

The aim of this study was to determine the water activity, color, particle properties, bulk properties and reconstitution properties of microencapsules obtained from olive stone antioxidants, and to investigate the changes in polyphenol and antioxidant contents by kinetics modeling after storage of microcapsules in three different temperatures as -20°C, 4°C and 25°C for 6 months. It was observed that the microcapsules had a water activity value of 0.43, a bright light yellow color with low redness and inhomogeneous hollow particles. It was determined that they had hygroscopic (32.47%) and high caking properties (61.32%), their wettability (52 min) and dispersibility (34.44%) were low and they exhibited suitable bulk (0.26 g/cm³) and tapped density (0.33 g/cm³) values. The flowability (CI: 22.65) and cohesiveness (HR: 1.29) behaviors of the microcapsules were acceptable. In addition, it was found that the changes in polyphenol and antioxidant contents (except surface polyphenol content and microencapsulation efficiency) during storage were best explained by first-order kinetic model. Kinetic coefficients (reaction rate constant (k), half time (t_{1/2}) and Q₁₀ value) of all compounds examined at each storage temperature were calculated. Preservation of polyphenol and antioxidant contents of microcapsules during storage was found to be best at 4°C and worst at -20°C. It is thought that microcapsules obtained from olive stone antioxidants are especially suitable for use in order to increase the functionality and extend the shelf life of the foods stored at 4°C.

Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8(5): 1145-1153, 2020

Mikrokapsüllenen Zeytin Çekirdeği Antioksidan Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi ve Depolama Stabilitesinin Kinetik Modellenmesi

MAKALE BİLGİSİ

ÖZ

Araştırma Makalesi

Geliş : 20/01/2020

Kabul : 23/03/2020

Anahtar Kelimeler:

Kinetik modelleme
Mikroenkapsülasyon
Polifenol
Yığın özellikleri
Zeytin çekirdeği

Bu çalışmanın amacı, zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikroenkapsüllerin su aktivitesi, renk, partikül özellikleri, yığın özellikleri ve rekonstitüsyon özelliklerinin belirlenmesi ve mikrokapsüllerin -20°C, 4°C ve 25°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 6 ay süre ile depolanmasıyla polifenol ve antioksidan içeriğindeki değişimin kinetik modellemeyle incelenmesidir. Mikrokapsüllerin 0,43 su aktivitesi değerine, az kırmızılık içeren parlak açık sarı renge ve homojen olmayan oyuklu partiküllere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Higroskopik (%32,47) ve yüksek kekleşme özelliğine (%61,32) sahip olduğu, ıslanabilirlik (52 dk) ve dağılılabirliğinin (%34,44) düşük olduğu ve uygun yığın yoğunluğu (0,26 g/cm³) ve sıkıştırılmış yoğunluk (%0,33 g/cm³) değerlerini sergilediği belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin akabilirlik (CI:22,65) ve yapışkanlık (HR:1,29) davranışları kabul edilebilir düzeydedir. Ayrıca depolama sonucunda polifenol ve antioksidan içeriğindeki değişimin (yüzey polifenol miktarı ve mikroenkapsülasyon etkinliği hariç) birinci dereceden kinetik modelle en iyi açıklanabildiği bulunmuştur. Her depolama sıcaklığında incelenen tüm bileşiklere ait kinetik katsayılar (reaksiyon hız sabiti (k), yarılanma süresi (t_{1/2}) ve Q₁₀ değeri) hesaplanmıştır. Depolama boyunca mikrokapsüllerin polifenol ve antioksidan içeriğindeki korunumun en iyi olduğu sıcaklığın 4°C, en kötü olduğu sıcaklığın ise -20°C olduğu belirlenmiştir. Zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikroenkapsüllerin özellikle 4°C'de depolanan gıdaların hem fonksiyonelliğinin artırılması hem de raf ömrünün uzatılması amacıyla kullanıma uygun olduğu düşünülmektedir.

^a emine.nakilcioglu@ege.edu.tr

^b <http://orcid.org/0000-0003-4334-2900>

^b semih.otles@ege.edu.tr

^b <http://orcid.org/0000-0003-4571-8764>



Giriş

Gıdalarda koruyucu olarak doğal antioksidanların kullanımı, gıdaların oksidasyon yoluyla bozulmalarının önlenmesi, besin değeri ve enerji içeriği kayıplarının azaltılması, lezzetlerinin, kokularının, renk pigmentlerinin, tatlarının ve dokularının korunarak tazeliğin sürdürülebilirliğine katkı sağlanması amacıyla son yıllarda giderek artan bir ilgiye sahiptir (Ozkan ve ark., 2019; Sevindik, 2019). Diyetle alınan antioksidanlar, serbest radikallerin neden olduğu zincir reaksiyonlarını sonlandırabilmekte veya geciktirebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı vücuttaki oksidatif stresi azaltmak için de kullanılmaktadırlar (Oroian ve Escriche, 2015; Aguiar ve ark., 2016; Sevindik, 2018). Yapılan çalışmalarda antioksidan bileşiklerin kanser, diyabet, kardiyovasküler ve nörodejeneratif hastalıkların önlenmesinde yararlı bir araç olduğu rapor edilmektedir (Stelmach ve ark., 2015; Aguiar ve ark., 2017; Gómez ve ark., 2018; Sevindik ve ark., 2017). Doğal antioksidanlar her gün tüketilen sebzeler, meyveler, yağlı tohumlar ve çeşitli bitkisel kaynaklı gıdaların yapısında yer almaktadır. Bu gıdaların sergilediği antioksidan özelliklerin, yapılarında yer alan biyoaktif bileşiklerden (özellikle polifenollerden) kaynaklandığı düşünülmektedir (Dawidowicz ve ark., 2006; Mohammed ve ark., 2019; Ribeiro ve ark., 2019). Zeytinyağı ve sofralık dolgulu zeytin üretiminin temel atığı olan zeytin çekirdeği de yapısında antioksidan özelliğe sahip tirosol, hidroksitirosol, oleuropein ve 3,4-DHFEA-EDA gibi farklı polifenollerini bulundurmaktadır (Ranalli ve ark., 2002; Matos ve ark., 2010; Rodrigues ve ark., 2015). Daha çok seramik fabrikalarında ve fırınlarda yakıt olarak kullanılan zeytin çekirdeğinin yapısındaki biyoaktif bileşiklerin değerlendirilmesi, hem çevresel hem de ekonomik açıdan oldukça önemlidir (Vlyssides ve ark., 2008; Matos ve ark., 2010). Fakat elde edilen bu biyoaktif bileşiklerin, depolanması sırasında ya da ingredient olarak kullanıldıkları fonksiyonel gıdaların işlenmesi ve depolanması sürecinde ve sindirim boyunca mideden hedeflenen vücut dokusuna ulaşmaya kadar gastrointestinal geçiş süresinde biyoaktifliklerinin korunması gerekmektedir (McClements ve ark., 2007; Holst ve Williamson, 2008; Augustin ve Hemar, 2009). Bu sebeple bu bileşiklerin sıcaklık, oksijen, ışık, gastrik ortam pH'sı, enzimler ya da diğer besin öğelerinin varlığından minimum düzeyde etkilenerek depolama süresince aktif formlarını kaybetmemeleri ve organizma içinde de fizyolojik hedefe ilgili formun ulaştırılması maksadıyla koruyucu mekanizmaların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Wildman ve ark., 2001; Chen ve ark., 2006; Fang ve Bhandari, 2010). Bunun için en sık kullanılan yöntem, biyoaktif bileşiklerin uygun bir kaplama ajanı kullanılarak mikroenkapsüllemesidir. Böylece serbest bileşenler yerine mikroenkapsüle formdaki polifenollerin kullanımıyla depolama süresince kararsızlığın önüne geçilmekte, istenmeyen tat ve aroma baskılanabilmekte, *in vitro* ve *in vivo* koşulda bileşenin yarı ömrü ya da biyoyararlılığı artırılabilir (Fang ve Bhandari, 2010). Biyoaktif bileşiklerin mikroenkapsülasyonunda sıklıkla kullanılan tekniklerden biri, püskürtmeli kurutma yöntemidir. Bu yöntem, düşük maliyetli ticari bir işlem olması, şekil ve çaplarının

birbirine benzer partiküllerin eldesine imkan sağlayabilmesi ve sıcak hava ile partiküllerin temas süresinin kısa olmasından dolayı ısıyla bozunabilen bileşiklerin mikroenkapsülasyonunda kullanılabilmesi sebebiyle tercih edilmektedir (Sris ve ark., 2012; Mishra ve ark., 2013; Gradon ve Sosnowski, 2014). Elde edilen mikroenkapsüller, sadece yüksek kaliteli ve uzun raf ömrüne sahip olmakla kalmamakta; aynı zamanda sahip oldukları eşsiz fiziksel özellikleriyle nispeten düşük nakliye maliyeti ve depolama kapasitesi gerektirmektedir. Bu da ürünün daha geniş bir alana dağıtılabilmesine imkan sağlamaktadır (Jinapong ve ark., 2008).

Bu çalışmada, kaplama materyali olarak kitosan kullanarak püskürtmeli kurutma yöntemiyle zeytin çekirdeğinin antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikroenkapsüllerin fiziksel özellikleri (su aktivitesi (a_w), renk, partikül özellikleri (SEM), yığın özellikleri (yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, akabilirlik, yapışkanlık, kekleşme derecesi ve higroskopisi), ve rekonstitüsyon özellikleri (ıslanabilirlik ve dağılıbilirlik)) ortaya konulmuştur. Ayrıca bu mikroenkapsüllerin altı ay süre ile üç farklı sıcaklıkta (-20°C , 4°C ve 25°C) depolanması sonucunda gerçekleşen polifenol ve antioksidan içeriğindeki değişimler, degradasyon kinetiği (reaksiyon denklemi, korelasyon katsayısı (R^2), k , $t_{1/2}$ ve Q_{10} değeri) ile belirlenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Manisa'nın Akhisar ilçesindeki salamuracıdan Domat tipi zeytinlere ait çekirdekler temin edilmiştir. Güneş görmeyen ortamda serilerek bir hafta süreyle kurutulan çekirdekler, analize kadar oda koşullarında serili vaziyette depolanmıştır. Ekstraksiyondan önce, çekiçli değirmen (Brook Crompton series 2000, UK) kullanılarak öğütülmüştür.

Zeytin çekirdeğinin antioksidan bileşikleri, Nakilcioğlu-Taş ve Ötleş (2020)'in çalışması temel alınarak pilot ölçekte basınçlı su ekstraktörü yardımıyla optimum ekstraksiyon koşullarında (50°C - 50 bar- 90 dk) elde edilmiştir. Antioksidan bileşiklerce zengin su ekstraktı, Nakilcioğlu-Taş ve Ötleş (2020)'in çalışmasında kullandıkları yöntemden faydalanılarak püskürtmeli kurutucu yardımıyla mikroenkapsüle edilmiştir. Bu amaçla %1'lik (w/v) kitosan çözeltisi 1:1,25 (v/v) oranında su ekstraktıyla karıştırılmıştır. Önceden belirlenen optimum hava giriş ve çıkış sıcaklığı (200°C - 94°C) ile sabit tutulan diğer kurutucu parametreleri (2,13 L/sa hava akış hızı, 9,5 mL/dk besleme debisi ve 24 m³/sa aspirasyon oranı) kullanılarak zeytin çekirdeğinin antioksidan bileşiklerinin mikroenkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mikroenkapsüllerin su aktivitesi, renk, partikül özellikleri, yığın özellikleri ve rekonstitüsyon özellikleri belirlenerek fiziksel karakterizasyonu ortaya konulmuştur. Daha sonra alüminyum kaplı polietilen (ALPE) ambalajlarda 25°C 'de inkübatörde, 4°C 'de buzdolabı koşullarında ve -20°C 'de derin dondurucuda 6 ay süre ile depolanmışlardır. Her ay mikroenkapsüllerin toplam polifenol miktarı (TPM), yüzey polifenol miktarı (YPM), mikroenkapsülasyon etkinliği, toplam flavonoid miktarı (TFM) belirlenmiş ve 2,2-difenil-

1-pikrihidrazil (DPPH) radikal süpürme aktivitesi ve demir (III) iyonu indirgeme gücü (FRAP) yöntemleri ile antioksidan aktivitesi ortaya konulmuştur.

Mikrokapsüllerin Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Zeytin çekirdeğinin antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin su aktivitesi değeri $\pm 0,001$ hassasiyete sahip su aktivitesi ölçüm cihazı (Testo AG 400, Almanya) kullanılarak belirlenmiştir. Renk değerleri (L, a, b), HunterLAB ColorFlex (ABD) kolorimetrenin Hunter modunda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda tespit edilmiştir. Kroma (ΔC) ve Hue açısına (h°) ait değerler eşitlik 1 ve 2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta C = \sqrt{(a)^2 + (b)^2} \quad (1)$$

$$h^\circ = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (2)$$

Mikrokapsüllerin partikül morfolojisi ($\times 25000$), taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI, QUANTA 250 FEG, Hillsboro, Oregon, ABD) kullanılarak gözlemlenmiştir. Yığın özelliklerinin belirlenmesi için öncelikle mikrokapsüllerin yığın yoğunluğu (ρb) ve sıkıştırılmış yoğunluk (ρt) değerleri tespit edilmiştir (Littringer ve ark., 2013). Bu verilerden faydalanarak eşitlik 3'ten akabilirlik ([Carr indeks (CI)] Carr, 1965; Shishir ve ark., 2014) ve eşitlik 4'ten yapışkanlık ([Hausner oranı (HR)], Hausner, 1967) özellikleri belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin higroskopik değeri (%) Cai ve Corke (2000) ile Fernandes ve ark. (2013) tarafından önerilen yöntemlere göre ortaya konulmuştur. Daha sonra higroskopik analizine tabi tutulmuş örnekten faydalanarak kekleşme derecesi (%), eşitlik 5 yardımıyla hesaplanmıştır (Jaya ve Das, 2004; Goula ve Adamopoulos, 2008; Koç ve ark., 2015):

$$CI = \left(\frac{\rho t - \rho b}{\rho t}\right) \times 100 \quad (3)$$

$$HR = \left(\frac{\rho t}{\rho b}\right) \quad (4)$$

$$\% \text{ Kekkleşme derecesi} = \left(\frac{100 \times b}{a}\right) \quad (5)$$

Mikrokapsüllerin "dk" cinsinden ıslanabilirlik değeri (Fuchs ve ark., 2006; Fernandes ve ark., 2013) ve dağılılırlik (%) değeri (Jinapong ve ark., 2008) belirlenerek rekonstitüsyon özellikleri ortaya konulmuştur.

Antioksidanların Ekstraksiyonu

Zeytin çekirdeğinin antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin polifenol ve antioksidan içeriğinin tespit edildiği analizler öncesinde, mikrokapsüller ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla 100 mg mikrokapsül %1 asetik (v/v) çözeltisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla ekstrakte edilerek, son hacim 25 mL'ye tamamlanmıştır. Böylece "antioksidan ekstraktı" elde edilmiştir. Yüzey polifenollerinin ekstrakte edilebilmesi için ise 100 mg mikrokapsül, metanol:etanol (1:1, v/v) karışımında manyetik karıştırıcı yardımıyla

çözündürülmüştür (Saenz ve ark., 2009; Luca ve ark., 2014). Toplam hacim 10 mL'ye tamamlanarak "yüzey polifenol ekstraktı" elde edilmiştir. YPM hariç tüm spektroskopik analizlerde antioksidan ekstraktı kullanılmıştır.

Spektroskopik Analizler

Mikrokapsüllerin TPM ve YPM'ları Singleton ve Rossi (1965) tarafından geliştirilen ve Li et al. (2006) tarafından modifiye edilen Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar, gallik asit eşdeğeri (GAE) cinsinden verilmiştir. Mikrokapsüllerin mikroenkapsülasyon etkinliklerinin belirlenmesinde eşitlik 6'dan faydalanılmıştır (Zang ve Kosaraju, 2007):

$$\text{Mikroenkapsülasyon etkinliği} = \left(\frac{\text{TPM-YPM}}{\text{TPM}}\right) \times 100 \quad (6)$$

Mikrokapsüllerin TFM'ları, Heimler ve ark. (2005)'nın kullandıkları yöntem esas alınarak tespit edilmiş ve sonuçlar "(-)-epikateşin eşdeğerleri ((-)-EC)" şeklinde ifade edilmiştir. Mikrokapsüllerin antioksidan aktivitesi ise iki farklı antioksidan kapasite analiziyle belirlenmiştir. Bunlardan ilki DPPH radikal süpürme aktivitesidir (Brand-Williams ve ark., 1995) ve hem antiradikal etkinlik değeri (AE) hem de EC₅₀ cinsinden belirlenmiştir. EC₅₀ değeri, ortamdaki DPPH radikalının %50'sini inhibe eden antioksidan maddenin "mg" cinsinden miktarını işaret etmekte olup, Graph Pad 5.0 programı kullanılarak hesaplanmıştır. AE, "1/IC₅₀" olarak tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerin antioksidan aktivitesini belirlemede kullanılan diğer metod olan FRAP analizinde ise Guo ve ark. (2003) ile Xu ve ark. (2004) tarafından uygulanan yöntemlerden faydalanılmış ve sonuçlar, "FeSO₄ eşdeğeri" cinsinden ifade edilmiştir.

Kinetik Modelleme

Depolama süresince mikrokapsüllerin polifenol ve antioksidan içeriğindeki değişim, kinetik modelleme ile anlamlandırılmıştır. YPM ve mikroenkapsülasyon etkinliği hariç incelenen tüm özellikler için model verileri ile deneysel veriler arasında en iyi uyumu, birinci dereceden reaksiyon kinetiğine (eşitlik 8) ait modelin gösterdiği saptanmıştır. YPM ve mikroenkapsülasyon etkinliğinde ise sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine (eşitlik 7) ait model, en iyi uyumu sergilemiştir. Kinetik modelleme, depolama boyunca her bir özelliğin değişimini net bir biçimde değerlendirebilmek için üç farklı depolama sıcaklığında (-20°C, 4°C ve 25°C) gerçekleştirilmiştir.

$$C = k_0 t + C_0 \quad (7)$$

$$C = C_0 \times e^{-k_1 t} \quad (8)$$

Burada, C₀ bileşiğin başlangıç konsantrasyonunu, C bileşiğin t süre sonundaki konsantrasyonunu, k₀ ve k₁ reaksiyon hız sabitini ve t süre'yi belirtmektedir.

Her değişken için belirlenen kinetik model göz önünde bulundurularak k, t_{1/2} (eşitlik 9 ve 10) ve Q₁₀ değerini (Eşitlik 11) içeren kinetik katsayılar belirlenmiştir.

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{(2 \times k_0)} \quad (9)$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (10)$$

$$Q_{10} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{10}{(T_2 - T_1)}}$$

Burada, $t_{1/2}$ yarılanma süresini, C_0 bileşiğin başlangıç konsantrasyonunu, k_0 ve k reaksiyon hız sabitini, Q_{10} reaksiyon hızının artış oranını ve T_1 , T_2 depolama sıcaklıklarını göstermektedir.

İstatistiksel Analiz

Deneysel sonuçlar “ortalama \pm standart sapma” şeklinde ifade edilmiştir. Mikrokapsüllerin fiziksel özellikleri (su aktivitesi ve renk analizleri hariç) üç tekrar, su aktivitesi tayini iki tekrar ve diğer analizler iki tekrar iki paralel şekilde gerçekleştirilmiştir. Depolama süresince bozunmanın hangi dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiğini belirlemek için her değişkene ait konsantrasyon-zaman, $\ln(\text{konsantrasyon})$ -zaman ve $1/\text{konsantrasyon}$ -zaman grafikleri Microsoft Office Excel 2003 yardımıyla oluşturulmuştur. Lineer değişimin elde edildiği grafik ve dolayısıyla kinetik modelinin derecesi tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, SPSS ver. 20.0 istatistik paket programı kullanılarak, nonlineer regresyon analizi sonucunda sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik modele ait belirlenen R^2 değerlerinin kıyaslanması ve R^2 değeri en yüksek olan matematiksel modelin belirlenmesiyle de teyit edilmiştir. Böylece her değişken için en uygun model ortaya konulmuştur. İstatistik paket programı ile belirlenen kinetik denklemleri ve R^2 değerlerinin yanı sıra Microsoft Office Excel 2003 programıyla k , $t_{1/2}$ ve Q_{10} değerleri de hesaplanmıştır. Farklı depolama sıcaklıklarına ait elde edilen k , $t_{1/2}$ ve Q_{10} değeri gibi kinetik katsayılar arasında istatistiksel açıdan anlamlı fark olup olmadığı, SPSS ver. 20.0 ile bağımsız örneklem t-testi ile tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ve Duncan testi kullanılarak belirlenmiştir ($P < 0,05$).

Bulgular ve Tartışma

Mikrokapsüllerin Fiziksel Özellikleri

Gıdaların yapısındaki serbest suyun varlığını belirten bir öge olan su aktivitesi değeri, biyokimyasal reaksiyonlardan sorumludur ve serbest suyun yüksek olması, raf ömrünün kılmasına yol açmaktadır. Gıdanın su aktivitesi değeri ile ürünün depolanma aşamasında oluşabilecek enzimatik reaksiyonlar, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ve mikrobiyolojik bozulmalar doğrudan ilişkilidir (Bonazzi ve Dumoulin, 2011). Bu çalışmada mikrokapsüllerin su aktivitesi değeri 0,43 olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Bu sonuç Ramírez ve ark. (2015) tarafından model meyve suyundan maltodekstrin ve arabik gam varlığında püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen mikrokapsüllerin su aktivitesi değerleri (0,38-0,44) ile paralellik göstermektedir. Mikrokapsüllerin su aktivitesinin yüksek olması ve su aktivitesinde meydana gelebilecek artış, kaplama materyallerinin bariyer plastisitesini arttırmakta ve polifenol içeriğinin azalmasına yol açmaktadır (Ramírez ve ark., 2015). Bu sebeple zeytin çekirdeğinin antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin su aktivitesi değerinin düşük olması, raf

ömrünün nispeten uzun olması ve yapısındaki biyoaktif bileşiklerin korunumu açısından bir avantajdır.

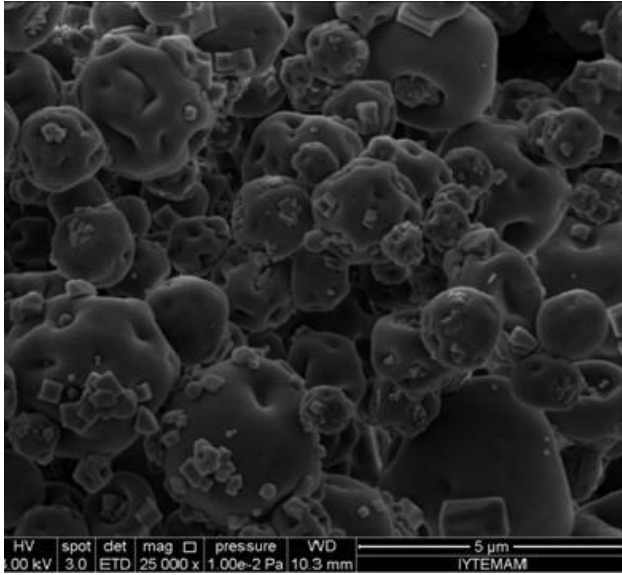
Bu çalışmada elde edilen mikrokapsüllerin aydınlık değerini veren L değeri 84,98, kırmızılık indeksi olan a değeri 1,71, sarılık indeksi olan b değeri 22,06, renk tonunu gösteren h ($^\circ$) açısı 85,56 ve doygunluk indeksi olarak tanımlanan kroma değeri 22,13 olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Renk değerlerine göre mikrokapsüllerin, içerisinde çok az kırmızılık bulunduran açık parlak sarı renge sahip olduğu söylenebilir. Sarı rengin, zeytin çekirdeğinin kendi renginden sorumlu pigmentlerden kaynaklandığı ve düşük oranda kırmızılığın olmasının da kurutma aşamasında ürünün çok hafif yanmaya maruz kaldığının göstergesi olduğu düşünülmektedir. Zungur (2013), bu çalışmaya benzer şekilde mikroenkapsüle zeytinyağı tozunun L değerini yüksek (93,30-93,83), a değerini 0'a yakın (-1,89-(-1,82)) ve b değerini 0'dan büyük (8,18-8,95) tespit etmiştir. Zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin renginin açık parlak sarı olması, ürünün rengini çok değiştirmeyeceği için fonksiyonel gıda üretiminde ingredient olarak kullanımının tercih edilmesini sağlayabilir.

Çizelge 1. Zeytin çekirdeğinin antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin fiziksel özellikleri
Table 1 Physical properties of microcapsules obtained from antioxidant compounds of olive stone

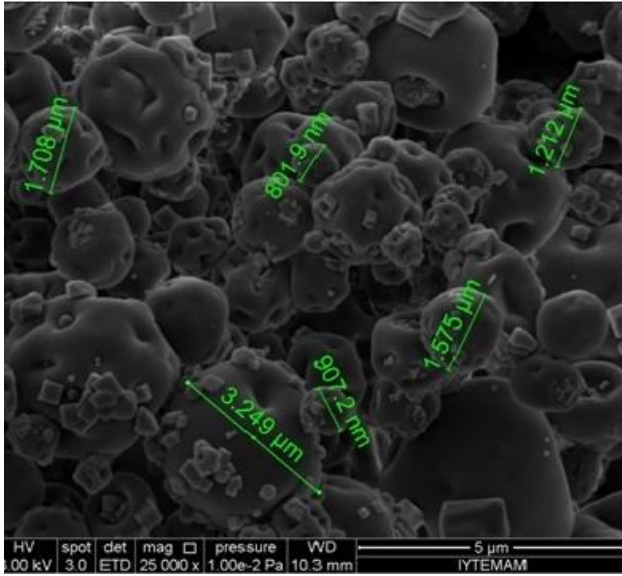
Toz Ürünün Fiziksel ve Rekonstitüsyon Özellikleri	Değerler
Su aktivitesi	0,43 \pm 0,0007
L	84,98 \pm 0,004
a	1,71 \pm 0,004
b	22,06 \pm 0,02
Kroma	22,13 \pm 0,02
h ($^\circ$)	85,56 \pm 0,01
Yığın yoğunluğu (g_b)	0,26 \pm 0,002 g/cm^3
Sıkıştırılmış yoğunluk (g_i)	0,33 \pm 0,001 g/cm^3
Akabilirlik (CI)	22,65 \pm 0,45
Yapışkanlık (HR)	1,29 \pm 0,008
Islanabilirlik	52 \pm 7,02 dk
Dağılılırlik	% 34,44 \pm 0,94
Higroskopik	% 32,47 \pm 1,18
Kekleşme	% 61,32 \pm 2,98

Değerler ortalama \pm standart sapma olarak gösterilmiştir.

Mikrokapsüllerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise taneciklerin gözenekli yapıda olduğu, oyuklu ve küçük çukurlara sahip partiküllerin bulunduğu, partikül çaplarının homojen olmadığı ve ince tanecikli partiküllerin elde edildiği gözlenmektedir (Şekil 1). İrili ufaklı taneciklerin yapıda yer almasının sebebi, kurutma işleminin yüksek hava giriş sıcaklığı kullanılarak daha hızlı gerçekleşmesidir (Mishra ve ark., 2014). Ayrıca yüksek kurutma sıcaklığı, daha gözenekli ya da kırıklı yapıda olan, yapısında oyukların ve küçük çukurların bulunduğu partiküllerin eldesine yol açmaktadır (Walton, 2000; Goula ve Adamopoulos, 2008; Vehring, 2008). Büyük partiküllere yapışmış küçük partiküllerin varlığı da gözlenebilen bir durumdur. Benzer yapı, tuz çözeltisinin püskürtmeli kurutucu da kurutulmasıyla elde edilen toz ürünün SEM görüntüsünde de bulunmaktadır (Sievers ve ark., 2001; Vehring, 2008).



(a)



(b)

Şekil 1. Zeytin çekirdeğinin antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ((a) - $\times 25000$, (b) - $\times 25000$ (ölçeklendirilmiş))

Figure 1. Scanning electron micrographs of microcapsules obtained from antioxidant compounds of olive stone ((a) - $\times 25000$, (b) - $\times 25000$ (scaled))

Toz ürünün yoğunluğu, istenilen hacimde kaç gram ürünün bulunacağı hakkında bilgi vermektedir (Cai ve Corke, 2000; Santana ve ark., 2014). Bu çalışmada mikrokapsüllerin yığın yoğunluğu $0,26 \text{ g/cm}^3$ ve sıkıştırılmış yoğunluğu $0,33 \text{ g/cm}^3$ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1). Püskürtmeli kurutucuda çok yüksek hava giriş sıcaklığının kullanılması, partiküllerin daha hızlı kurumasını sağlamaktadır. Böylece üründe daha az büzüşme gerçekleşerek yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerleri azalmaktadır (Fazaeli ve ark., 2012; Mishra ve ark., 2014; Shishir ve ark., 2014). Ürünün düşük yığın yoğunluğuna sahip olması, daha yüksek hacimde ambalajlanmasına yol açmaktadır (Cai ve Corke, 2000; Santana ve ark., 2014). Jinapong ve ark. (2008) tarafından püskürtmeli kurutma yöntemiyle elde edilen instant soya

sütü tozunun yığın yoğunluğu ($0,21 \text{ g/cm}^3$) ve sıkıştırılmış yoğunluğu ($0,35 \text{ g/cm}^3$), bu çalışmada elde edilen mikrokapsüllerinkine benzer değerdedir. Kurutma işleminde yüksek hava sıcaklığı kullanılmasına rağmen, zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin düşük yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerine sahip olması, ürünü işleme, ambalajlama, depolama ve taşıma işlemleri açısından oldukça avantajlı konuma getirmiştir.

Toz ürünü kaliteli olarak nitelendirebilmek için akabilirlik ve yapışkanlık değerlerinin “çok iyi” ile “kabul edilebilir” değerleri (CI = 0-25 ve HR = 1-1,34) arasında yer alması gerekmektedir (Shishir ve ark., 2014). Zayıf akışkanlık, birim kütlede büyük yüzey alanına neden olmakta ve akışa direnç sağlayan sürtünme kuvvetinin oluşumu için daha fazla temas yüzeyi yaratmaktadır (Fitzpatrick ve ark., 2004; Jinapong ve ark., 2008). Bu çalışmada üretilen mikrokapsüllerin Carr indeks değeri 22,65 ve Hausner oranı 1,29 olarak belirlendiğinden, ürünün akabilirliğinin ve yapışkanlığının kabul edilebilir düzeyde olduğu ve kaliteli bir ürün elde edildiği söylenebilir (Çizelge 1). Püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen demirhindi pulpu tozunun Bhusari ve ark. (2014) tarafından Carr indeks değeri 19,34 ile 34,16 arasında ve Hausner oranı ise 1,27 ile 1,52 arasında tespit edilmiştir ve sonuçların zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin akabilirlik ve yapışkanlık değerlerine yakınlık gösterdiği görülmektedir.

Püskürtmeli kurutma işleminde yüksek hava giriş sıcaklığının kullanılması, damlacık etrafında hızla kabuk oluşumuna yol açmaktadır. Bu durum suyun, partikülün içine girişini engelleyerek suda çözünemeyen katı yüzdesinde artışa sebebiyet vermektedir. Ortalama ıslanabilme süresi artmakta ve ıslanabilirlik düşmektedir (Jumah ve ark., 2000; Chegini ve Ghobadian, 2005). Zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin ıslanabilirliği 52 dk olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1). Literatürde püskürtmeli kurutma yöntemiyle elde edilen instant çin koca yemişi (*Myrica rubra*) tozunun ıslanma süresinin 2 dk (Gong ve ark., 2008) ve instant soya sütü tozununkinin ise 5,14 dk (Jinapong ve ark., 2008) olduğu görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen mikrokapsüllerin ıslanma süresinin uzun olması, üretimin yüksek hava giriş sıcaklığında gerçekleştirilmesinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca hem ıslanabilirlik ve hem de dağılıbilirlik analizlerinde, başlangıçta su yüzeyinde topaklanma meydana gelmiştir. Bunun sebebi, çok ince partiküllerin yüksek yüzey gerilimine sahip olmaları nedeniyle suyun ıslatma yeteneğinin düşük olmasıdır (Schubert, 1993; Jinapong ve ark., 2008). Partiküller arası gözeneklerdeki kapiler akışı durduran viskoz tabaka nedeniyle, mikrokapsüller suyun yüzeyinde uzun süre kalabilmektedir ve dağılıbilirlik oranları düşmektedir (Vu ve ark., 2003; Jinapong ve ark., 2008). Zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin dağılıbilirliği % 34,44 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 1). Bu çalışmada araştırılan mikrokapsüllerin dağılıbilirlik oranlarının, instant soya sütü tozunun (% 62,30) (Jinapong ve ark., 2008) ve instant çin koca yemişi (*M. rubra*) tozunun (% 97-99) (Gong ve ark., 2008) dağılıbilirliğinden daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Yüksek hava giriş sıcaklığında üretilen toz ürünlerin nem içeriklerinin düşük olması, higroskopikliği artırmaktadır (Phisut, 2012). Ürünün higroskopisi arttıkça, yapıya daha kolay nem absorplanmakta ve toz ürünün yüzey yapışkanlığında artış meydana gelmektedir. Bunun sonucunda kekleşme gözlemlenmektedir (Jinapong ve ark., 2008). Zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin yüksek higroskopi değerine (%32,47) ve dolayısıyla yüksek kekleşme derecesine (%61,32) sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Goula ve Adamopoulos (2008)'un püskürtmeli kurutucuda maltodekstrin kullanarak elde ettikleri domates pulpu tozunun hem higroskopi değeri (0,002 g/g) hem de kekleşme derecesi (%8,90-% 22,30) bu çalışmadaki verilere kıyasla oldukça düşüktür.

Zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin fiziksel özellikleri incelendiğinde yüksek higroskopi değerine ve kekleşme derecesine, düşük su aktivitesi, ıslanabilirlik ve dağılılabilirlik değerlerine, kabul edilebilir düzeyde akabilirliğe ve yapışkanlığa, uygun yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerine sahip, çok az kırmızımsılık içeren açık parlak sarı renge sahip bir ürünün elde edildiği söylenebilir.

Depolama Süresince Mikrokapsüllerin Polifenol ve Antioksidan İçeriğindeki Değişimin Kinetik Modelleme ile Değerlendirilmesi

Zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin depolama süresince polifenol ve antioksidan içeriğindeki değişimi en iyi gösteren kinetik modelin derecesinin belirlenmesi için veriler, kinetik analize tabi tutulmuştur. Bu amaçla Microsoft Office Excel 2003 yardımıyla oluşturulmuş reaksiyon kinetiği grafikleri ve aynı verilerden SPSS ver. 20.0 programı ile nonlineer regresyon analizi sonucunda elde edilen kinetik modellerin R^2 değerleri kullanılmıştır. Lineer değişimin gözlemlendiği grafikteki denklemin derecesi ve en yüksek

R^2 değerine sahip model birlikte değerlendirilerek, ilgili değişkeni en iyi açıklayan kinetik model tespit edilmiştir. Çizelge 2, depolama süresince her üç sıcaklık değerinde (25°C, 4°C ve -20°C) incelenen tüm değişkenlerde (YPM ve mikrokapsülasyon etkinliği (sıfırıncı dereceden kinetik model) hariç) gerçekleşen ısıl degradasyonun uyumlu olduğu birinci dereceden kinetik modelin denklemlerini ve bu denklemlere ait R^2 değerlerini göstermektedir.

Kinetik modellerden faydalanarak her değişken için hesaplanan kinetik katsayıları (k , $t_{1/2}$ ve Q_{10} değeri) ise Çizelge 3'te verilmiştir. Reaksiyon hızının yüksek olması, bileşenin yarılanma süresinin kısa olduğunun bir göstergesidir. Bileşen daha hızlı bir biçimde, dolayısıyla daha kısa sürede bozunmaktadır. Sıcaklık değişimiyle reaksiyon hızındaki en büyük değişim mikrokapsüllerin FRAP değerlerinde (% 25,75 - % 41,13) ve mikrokapsülasyon etkinliklerinde (% 23,40 - % 27,81) gerçekleşmiştir. En düşük değişim ise TFM'nda (% 1,36) ve TPM'nda (% 2,90 - % 4,56) gözlenmiştir. Genellikle reaksiyon hızının, -20°C'de en yüksek olduğu görülmektedir ($p<0,05$). Bu durum, -20°C'de bozunma reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleştiğini ve en yüksek bileşen bozunmasının bu sıcaklıkta depolanan mikrokapsüllerde gözlemlendiğini ifade etmektedir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda depolanan mikrokapsüllerin TFM'larının değişim hızları arasında, istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılık saptanamamıştır ($P>0,05$).

Depolama süresince bileşen korunumunun en iyi olduğu sıcaklığın belirlenebilmesi için, mikrokapsüllerin TPM, YPM, TFM, antioksidan aktivitesi ve mikrokapsülasyon etkinliğine ait yarılanma sürelerinin en yüksek olduğu depolama sıcaklığının tespiti hedeflenmektedir. Reaksiyon hızında gözlemlendiği gibi, TFM'nın yarılanma süresi de sıcaklıkla anlamlı bir değişim sergilememektedir ($P>0,05$).

Çizelge 2. Kinetik model denklemleri ve R^2 değerleri

Table 2. Kinetic model equations and R^2 values

Depolama Sıcaklığı	Analizler	Kinetik Model Denklemleri	R^2
-20°C	TPM	$y = 1,714e \times p^{(0,252 \times)}$	0,97
	YPM	$y = 0,393 + (0,029 \times)$	0,77
	Mikrokapsülasyon Etkinliği	$y = 80,612 + (7,280 \times)$	0,96
	TFM	$y = 440,866e \times p^{(0,149 \times)}$	0,93
	FRAP	$y = 4703,161e \times p^{(0,350 \times)}$	0,96
	DPPH-EC ₅₀	$y = 1,295 e \times p^{(-0,391 \times)}$	0,99
	DPPH-AE	$y = 0,610e \times p^{(0,325 \times)}$	0,96
4°C	TPM	$y = 1,742e \times p^{(0,248 \times)}$	0,98
	YPM	$y = 0,391 + (0,029 \times)$	0,75
	Mikrokapsülasyon Etkinliği	$y = 78,574 + (5,696 \times)$	0,89
	TFM	$y = 483,419e \times p^{(0,147 \times)}$	0,96
	FRAP	$y = 4668,119e \times p^{(0,248 \times)}$	0,96
	DPPH-EC ₅₀	$y = 1,225e \times p^{(-0,358 \times)}$	0,97
	DPPH-AE	$y = 0,644e \times p^{(0,282 \times)}$	0,98
25°C	TPM	$y = 1,705e \times p^{(0,241 \times)}$	0,95
	YPM	$y = 0,381 + (0,025 \times)$	0,92
	Mikrokapsülasyon Etkinliği	$y = 81,115 + (7,029 \times)$	0,91
	TFM	$y = 472,194e \times p^{(0,147 \times)}$	0,98
	FRAP	$y = 4667,022e \times p^{(0,334 \times)}$	0,98
	DPPH-EC ₅₀	$y = 1,299e \times p^{(-0,373 \times)}$	0,98
	DPPH-AE	$y = 0,613e \times p^{(0,316 \times)}$	0,97

Çizelge 3. k, t_{1/2} ve Q₁₀ değerleriTable 3. k, t_{1/2} and Q₁₀ values

Kinetik Parametreleri	Analizler	-20°C	4°C	25°C
k (ay) ⁻¹	TPM	0,252±0,000 ^a	0,248±0,000 ^b	0,241±0,002 ^c
	YPM*	0,029±0,001 ^a	0,029±0,001 ^a	0,025±0,001 ^b
	Mikroenkapsülasyon Etkinliği*	7,280±0,148 ^a	5,696±0,028 ^b	7,029±0,225 ^a
	TFM	0,149±0,007 ^a	0,147±0,001 ^a	0,147±0,008 ^a
	FRAP	0,350±0,007 ^a	0,248±0,008 ^b	0,334±0,013 ^a
	DPPH-EC ₅₀	-0,390±0,002 ^c	-0,358±0,0007 ^a	-0,373±0,011 ^{b,c}
	DPPH-AE	0,325±0,015 ^a	0,282±0,004 ^b	0,316±0,007 ^a
t _{1/2} (ay)	TPM	2,750±0,000 ^b	2,794±0,000 ^b	2,882±0,025 ^a
	YPM	6,988±0,015 ^b	6,988±0,015 ^b	7,974±0,270 ^a
	Mikroenkapsülasyon Etkinliği	5,282±0,064 ^b	6,750±0,022 ^a	5,472±0,131 ^b
	TFM	4,656±0,221 ^a	4,730±0,023 ^a	4,737±0,252 ^a
	FRAP	1,980±0,040 ^b	2,801±0,088 ^a	2,076±0,079 ^b
	DPPH-EC ₅₀	-1,775±0,010 ^a	-1,938±0,004 ^b	-1,859±0,056 ^{a,b}
	DPPH-AE	2,138±0,098 ^b	2,462±0,031 ^a	2,194±0,049 ^b
Q ₁₀ değeri		4°C-25°C		-20°C-4°C
	TPM	0,99±0,004		0,99±0,00
	YPM	0,94±0,01		1,00±0,00
	Mikroenkapsülasyon Etkinliği	1,11±0,01		0,90±0,01
	TFM	1,00±0,02		0,99±0,02
	FRAP	1,15±0,004		0,87±0,004
	DPPH-EC ₅₀	1,02±0,01		0,96±0,001
DPPH-AE	1,06±0,005		0,94±0,02	

Değerler ortalama±standart sapma olarak gösterilmiştir. Aynı satırdaki farklı harflerle gösterilmiş değerler istatistiksel açıdan birbirinden farklıdır (P<0,05). *Değerler mg × 100 g⁻¹ × ay⁻¹ cinsinden verilmiştir.

En uzun yarılanma süresi mikrokapsüllerin TPM ve YPM'nda 25°C'de, mikroenkapsülasyon etkinliği, FRAP değerinde ve AE'de 4°C'de ve EC₅₀ değerinde hem 4°C hem de 25°C (P>0,05)'dedir (P<0,05). Sonuçların birlikte değerlendirilmesi sonucunda, 4°C'de depolamayla genellikle en uzun yarılanma süresine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu durum bileşenlerin daha uzun dayanımları için mikrokapsüllerin depolanmasında kullanılabilir en etkili sıcaklığın 4°C olduğunu göstermektedir.

Bileşenlerin bozunma oranının sıcaklık değişimlerinden nasıl etkilendiğini açıklayan Q₁₀ değeri, ilgili sıcaklık aralığında sıcaklıktaki her 10°C'lik artışın bozunma reaksiyonunu kaç kat artırdığını ortaya koymaktadır. Mikrokapsüllerin TPM ve TFM'nda depolama sıcaklığının 4°C'den 25°C'ye ve -20°C'den 4°C'ye yükselmesi ile gerçekleşen bozunma reaksiyonlarındaki artışların arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılığın bulunmadığı bağımsız örneklem t-testi yardımıyla tespit edilmiştir (P>0,05). Bunların dışında mikrokapsüllerin YPM hariç incelenen diğer bileşenlerinin bozunma hızındaki en yüksek artışın, depolama sıcaklığının 4°C'den 25°C'ye yükselmesiyle gerçekleştiği belirlenmiştir (P<0,05). Elde edilen sonuçlar, incelenen bileşenlerin yarılanma süresi sonuçlarıyla uyumludur ve incelenen bileşenlerin en iyi korunumunun sağlanabilmesi için mikrokapsüllerin 4°C'de depolanabilecekleri yargısını desteklemektedir.

25°C'de % 50 relatif rutubette 180 gün süre ile Zungur ve ark. (2014) tarafından depolanan zeytinyağı tozlarının antioksidan aktivitesi ve TPM'deki değişimin, birinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. k değeri, TPM için -0,003 1/gün (-0,9 1/ay) ve antioksidan aktivite için -0,006 1/gün (-0,18 1/ay) olarak tespit edilmiştir.

Ersus ve Yurdagel (2007) tarafından kara havuç ekstraktından püskürtmeli kurutma yöntemiyle elde edilen toz ürünler, iki farklı sıcaklıkta (4°C ve 25°C), 3000 lüks floresans lamba altında ve 8 hafta süre ile depolanmıştır. Mikrokapsüllerin antosiyanin bozunması incelendiğinde, 4°C'de depolanan ürünlerin yarı ömürlerinin 25°C'dekilere kıyasla yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğu ve ışığın, antosiyanin degradasyonuna büyük ölçüde etki etmediği belirlenmiştir. 25°C'de depolanan mikrokapsüllerin yarı ömrü 10 ay ve k değeri 2,30×10⁻³ 1/gün (0,069 1/ay) olarak tespit edilmiştir. Işık altında yarı ömrün 9 aya düştüğü ve k değerinin ise 2,40×10⁻³ 1/gün (0,072 1/ay)'e yükseldiği bulunmuştur. 4°C'de depolanan mikrokapsüllerin yarı ömrü ise daha uzun (28 ay) ve k değeri daha düşük (0,80×10⁻³ 1/gün (0,024 1/ay)) olarak bulgulanmıştır.

Farklı bir çalışmada model meyve suyundaki gallik asit, maltodekstrin ve arabik gamın kaplama ajanı olarak kullanımıyla püskürtmeli kurutma yöntemiyle mikroenkapsüle edilmiştir. Mikrokapsüller, 200 gün boyunca 25°C'de depolanmış ve birinci dereceden kinetik modele uygun polifenol bozunmasının gerçekleştiği gözlenmiştir. k değeri, maltodekstrinle kaplanan mikrokapsüllerde 3×10⁻⁴ 1/gün (0,009 1/ay) iken, arabik gamla kaplanan mikrokapsüllerde 20×10⁻⁴ 1/gün (0,06 1/ay) olarak belirlenmiştir (Ramírez ve ark., 2015).

Bu çalışmada belirlenen TPM'nin reaksiyon hız sabiti literatürde bulunan veri aralığında kalırken; antioksidan aktiviteye ait reaksiyon hız sabiti daha yüksektir. Bu durum mikrokapsüllerin TPM'nin yarılanma süresinin literatürle uyumlu olduğunu; antioksidan aktivite değişimini temsil eden yarılanma süresinin ise daha kısa olduğunu belirtmektedir. Diğer bulgular, literatürdeki veri eksikliği nedeniyle kıyaslanamamıştır.

Sonuç

Bu çalışmada zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin fiziksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca mikrokapsüllerin üç farklı sıcaklıkta (25°C, 4°C ve -20°C) ve 6 ay süreyle depolanması ile polifenol ve antioksidan içeriğindeki değişimin kinetik modellenmesi sonucunda mikrokapsüller için en uygun depolama sıcaklığı tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerin küçük çaplı ve ince yapılı, irili ufaklı birbirine yapışmış, oyuklu partiküllerden oluştuğu gözlenmiştir. Beklenildiği gibi düşük su aktivitesine ve açık parlak sarı renge (kırmızılık oldukça az) sahiptirler. Oldukça higroskopik ve kekleşme özelliğine sahip bir ürün olduğu belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin ıslanabilirlik ve dağılılabirliğinin düşük olması, fonksiyonel gıda geliştirmek amacıyla kullanımlarında göz önünde bulundurulmalıdır. Akabilirlik, yapışkanlık, yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yoğunluk değerleri bakımından da oldukça avantajlıdır.

Mikrokapsüllerin depolanması sonucunda, polifenoller ve antioksidan aktivitenin korunumunun en yüksek olduğu depolama sıcaklığının 4°C, en düşük olduğu sıcaklığın ise -20°C olduğu belirlenmiştir. 4°C’de incelenen bileşiklerde gerçekleşen bozunmanın, 25°C’ye göre daha yavaş olması beklenen bir durumdur. Çünkü sıcaklık yükseldikçe polifenollerdeki ve antioksidan maddelerdeki bozunma oranının arttığı bilinmektedir. Fakat en hızlı bozunmanın -20°C’de gerçekleşmesi şaşırtıcıdır. Bunun sebebi, -20°C’de suyun buz formunda bulunmasıdır. Su buz formuna geçerken hacmi artmakta ve kapsüllerde kırılma gerçekleşmektedir. Mikrokapsüllerin kırılması sonucunda antioksidan özellik gösteren maddeler kapsül yüzeyine çıkmakta ve oksidasyona daha yatkın hale gelerek bozunma oranları artmaktadır. Sonuçta, -20°C’deki bozunmanın, 25°C’den daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu çalışmayla mikrokapsüllerin sıfırın altındaki koşullarda uzun süreli depolanması sonucunda meydana gelen değişimler ile ilgili literatüre yeni veriler kazandırılmıştır. Ayrıca zeytin çekirdeği antioksidan bileşiklerinden elde edilen mikrokapsüllerin özellikle buzdolabı koşullarında saklanan gıdalarda ingredient olarak kullanılabilmesi ve gıdaların hem besleyici özelliklerinin geliştirilmesi hem de oksidatif değişikliklerin geciktirilerek raf ömürlerinin uzatılmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma 14-MUH-003 Proje Numarası ile Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından finansal olarak desteklenmiştir. Çalışma süresince teknik bilgisini ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Yaşar Hışıl’a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Aguiar J, Estevinho BN, Santos L. 2016. Microencapsulation of natural antioxidants for food application—The specific case of coffee antioxidants—A review. *Trends Food Sci Technol.*, 58: 21-39.
- Aguiar J, Costa R, Rocha F, Estevinho BN, Santos L. 2017. Design of microparticles containing natural antioxidants: Preparation, characterization and controlled release studies. *Powder Technol.*, 313: 287-292.

- Augustin MA, Hemar Y. 2009. Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. *Chem Soc Rev.*, 38: 902-912.
- Bhusari SN, Muzaffar K, Kumar P. 2014. Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder. *Powder Technol.*, 266: 354-364.
- Bonazzi C, Dumoulin E. 2011. Quality changes in food materials as influenced by drying processes. In: Tsotsas E. Mujumdar AS. *Modern drying technology volume 3: product quality and formulation*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, pp: 1-20.
- Brand-Williams W, Cuvelier M, Berset C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebenson Wiss Technol.*, 28: 25-30.
- Cai YZ, Corke H. 2000. Production and properties of spray-dried amaranthus betacyanin pigments. *J Food Sci.*, 65(6): 1248-1252.
- Carr RL. 1965. Evaluating flow properties of solids. *Chem Eng.*, 72: 163-168.
- Chegini GR, Ghobadian B. 2005. Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder. *Dry Technol.*, 23(3): 657-668.
- Chen L, Remondetto GE, Subirade M. 2006. Food protein based materials as nutraceutical delivery systems. *Trends Food Sci Technol.*, 17: 272-283.
- Dawidowicz AL, Wianowska D, Baraniak B. 2006. The antioxidant properties of alcoholic extracts from *Sambucus nigra* L. (antioxidant properties of extracts). *LWT- Food Sci Technol.*, 39: 308-315.
- Ersus S, Yurdagel U. 2007. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *J Food Eng.*, 80(3): 805-812.
- Fang Z, Bhandaria B. 2010. Encapsulation of polyphenols—a review. *Trends Food Sci Technol.*, 21: 510-523.
- Fazaeli M, Emam-Djomeh Z, Ashtari AK, Omid M. 2012. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food Bioprod Process.*, 90: 667-675.
- Fernandes RVB, Borges SV, Botrel DA. 2013. Influence of spray drying operating conditions on microencapsulated rosemary essential oil properties. *Ciência Tecnol Alime.*, 33(1): 171-178.
- Fitzpatrick JJ, Iqbal T, Delaney C, Twomey T, Keogh MK. 2004. Effect of powder properties and storage conditions on the flowability of milk powders with different fat contents. *J Food Eng.*, 64: 435-444.
- Fuchs M, Turchiuli C, Bohin M, Cuvelier ME, Ordonnaud C, Peyrat-Maillard MN, Dumoulin E. 2006. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. *J Food Process Eng.*, 75: 27-35.
- Gong Z, Zhang M, Mujumdar AS, Sun J. 2008. Spray drying and agglomeration of instant bayberry powder. *Drying Technol.*, 26: 116-121.
- Goula AM, Adamopoulos KG. 2008. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. powder properties. *Dry Technol.*, 26: 726-737.
- Gómez B, Barba FJ, Domínguez R, Putnik P, Kovačević DB, Pateiro M, Toldrá F, Lorenzo JM. 2018. Microencapsulation of antioxidant compounds through innovative technologies and its specific application in meat processing. *Trends Food Sci Technol.*, 82: 135-147.
- Gradon L, Sosnowski TR. 2014. Formation of particles for dry powder inhalers. *Adv Powder Technol.*, 25: 43-55.
- Guo C, Yang J, Wei J, Li Y, Xu J, Jiang Y. 2003. Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay. *Nutr Res.*, 23: 1719-1726.
- Hausner HH. 1967. Friction conditions in a mass of metal powder. *Int J Powder Metal.*, 3: 7-13.
- Heimler D, Vignolini P, Dini MG, Romani A. 2005. Rapid tests to assess the antioxidant activity of *Phaseolus Vulgaris* L. dry beans. *J Agr Food Chem.*, 53: 3053-3059.

- Holst B, Williamson G. 2008. Nutrients and phytochemicals: from bioavailability to bioefficacy beyond antioxidants. *Curr Opin Biotechnol.*, 19(2): 73-82.
- Jaya S, Das H. 2004. Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties. *J Food Eng.*, 63(2): 125-134.
- Jinapong N, Suphantharik M, Jammong P. 2008. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *J Food Eng.*, 84: 194-205.
- Jumah RY, Tashtoush B, Shaker RR, Zraiy AF. 2000. Manufacturing parameters and quality characteristics of spray dried jameed. *Dry Technol.*, 18(4-5): 967-984.
- Koç M, Güngör Ö, Zungur A, Yalçın B, Selek İ, Kaymak Ertekin F, Ötleş S. 2015. Microencapsulation of extra virgin olive oil by spray drying: Effect of wall materials composition, process conditions, and emulsification method. *Food Bioprocess Tech.*, 8(2): 301-318.
- Li Y, Guo C, Yang J, Wei J, Xu J, Cheng S. 2006. Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract. *Food Chem.*, 96: 254-260.
- Littringer EM, Noisternig MF, Mescher A, Schroettner H, Walzel P, Griesser UJ, Urbanetz NA. 2013. The morphology and various densities of spray dried mannitol. *Powder Technol.*, 246: 193-200.
- Luca A, Cilek B, Hasirci V, Sahin S, Sumnu G. 2014. Storage and baking stability of encapsulated sour cherry phenolic compounds prepared from micro- and nano-suspensions. *Food Bioprocess Tech.*, 7(1): 204-211.
- Matos MC, Barreiro MF, Gandini A. 2010. Olive stone as a renewable source of biopolyols. *Ind Crops Prod.*, 32(1): 7-12.
- McClements DJ, Decker EA, Weiss J. 2007. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *J Food Sci.*, 72(8) R109-124.
- Mishra DK, Jain AK, Jain PK. 2013. A review on various techniques of microencapsulation. *Int J Pharm Chem Sci.*, 2(2): 962-977.
- Mishra P, Mishra S, Mahanta CL. 2014. Effect of maltodextrin concentration and inlet temperature during spray drying on physicochemical and antioxidant properties of amla (*Embulica officinalis*) juice powder. *Food Bioprod Process.*, 92: 252-258.
- Mohammed FS, Karakaş M, Akgül H, Sevindik M. 2019. Medicinal Properties of *Allium calocephalum* Collected from Gara Mountain (Iraq). *Fresen Environ Bull.*, 28(10): 7419-7426.
- Nakilcioğlu-Taş E, Ötleş S. 2020. Polyphenols from olive stones: Extraction with a pilot scale pressurized water extractor, microencapsulation by spray-dryer and storage stability evaluation. *J Food Meas Charact.*, 14(2): 849-861.
- Oroian M, Escriche I. 2015. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. *Food Res Int.*, 74: 10e36.
- Ozkan G, Franco P, De Marco I, Xiao J, Capanoglu E. 2019. A review of microencapsulation methods for food antioxidants: Principles, advantages, drawbacks and applications. *Food Chem.*, 272: 494-506.
- Phisut N. 2012. Spray drying technique of fruit juice powder: some factors influencing the properties of product. *Int Food Res J.*, 19(4): 1297-1306.
- Ramírez MJ, Giraldo GI, Orrego CE. 2015. Modeling and stability of polyphenol in spray-dried and freeze-dried fruit encapsulates. *Powder Technol.*, 277: 89-96.
- Ranalli A, Pollastri L, Contento S, Di Loreto G, Iannucci E, Lucera L, Russi F. 2002. Acylglycerol and fatty acid components of pulp seed, and whole olive fruit oils: Their use to characterize fruit variety by chemometrics. *J Agr Food Chem.*, 50: 3775-3779.
- Ribeiro AM, Estevinho BN, Rocha F. 2019. Microencapsulation of polyphenols-the specific case of the microencapsulation of *Sambucus Nigra* L. extracts-A review. *Trends Food Sci Technol.*, DOI: 10.1016/j.tifs.2019.03.011.
- Rodrigues F, Pimentel FB, Oliveira MBPP. 2015. Olive by-products: Challenge application in cosmetic industry. *Ind Crops Prod.*, 70: 116-124.
- Santana AA, De Oliveira RA, Kurozawa LE, Park KJ. 2014. Microencapsulation of pequi pulp by spray drying: use of modified starches as encapsulating agent. *Eng Agr-Jaboticabal*, 34(5): 980-991.
- Saenz C, Tapia S, Chávez J, Robert P. 2009. Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). *Food Chem.*, 114: 616-622.
- Sevindik M, Akgul H, Akata I, Alli H, Selamoglu Z. 2017. *Fomitopsis pinicola* in healthful dietary approach and their therapeutic potentials. *Acta alimentaria*, 46(4): 464-469.
- Sevindik M. 2018. Investigation of antioxidant/oxidant status and antimicrobial activities of *Lentinus tigrinus*. *Advances in pharmacological sciences*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/1718025>
- Sevindik M. 2019. The novel biological tests on various extracts of *Cerrioporus varius*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(5): 3713-3717.
- Schubert H. 1993. Instantization of powdered food products. *Int Chem Eng.*, 33: 28-45.
- Shishir MRI, Taip FS, Aziz NA, Talib RA. 2014. Physical properties of spray-dried pink guava (*Psidium guajava*) powder. *Agric Agric Sci Procedia*, 2: 74-81.
- Sievers RE, Huang ETS, Villa JA, Kawamoto JK, Evans MM, Brauer PR. 2001. Low-temperature manufacturing of fine pharmaceutical powders with supercritical fluid aerosolization in a bubble dryer. *Pure Appl Chem.*, 73: 1299-1303.
- Singleton VL, Rossi JA. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic- phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Viticult.*, 16: 144-153.
- Sri.s J, Seethadevi A, Prabha KS, Muthuprasanna P, Pavitra P. 2012. Microencapsulation: A review. *Int J Pharma Bio Sci.*, 3(1): 509-531.
- Stelmach E, Pohl P, Szymczycha-madeja A. 2015. The content of Ca, Cu, Fe, Mg and Mn and antioxidant activity of green coffee brews. *Food Chem.*, 182: 302-308.
- Vehring R. 2008. Pharmaceutical particle engineering via spray drying. *Pharm Res.*, 25(5): 999-1022.
- Vlyssides AG, Barampouti EMP, Mai STh. 2008. Physical characteristics of olive stone wooden residues: possible bulking material for composting process. *Biodegradation*, 19(2): 209-214.
- Vu TO, Galet L, Fages J, Oulahna D. 2003. Improving the dispersion kinetics of a cocoa powder by size enlargement. *Powder Technol.*, 130: 400-406.
- Walton DE. 2000. The morphology of spray-dried particles a qualitative view. *Dry Technol.*, 18: 1943-1986.
- Wildman REC, Wildman R, Wallace TC. 2001. *Handbook of Nutraceuticals and Functional Foods*. New York: CRC Press. 560 p.
- Xu ZJ, Yeung SYV, Chang Q, Huang Y, Chen YZ. 2004. Comparison of antioxidant activity and bioavailability of tea epicatechins with their epimers. *Br J Nutr.*, 91: 873-881.
- Zhang L, Kosaraju SL. 2007. Biopolymeric delivery system for controlled release of polyphenolic antioxidants. *Eur Polym J.*, 43: 2956-2966.
- Zungur A. 2013. Mikroenkapsülasyon İşleminin Ekstra Sızma Zeytinyağı Tozunun Depolanması Sırasında Oksidatif Stabilitate, Sorpsiyon ve Fiziksel Kalite Kriterleri Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 169 s (yayımlanmamış).
- Zungur A, Koç M, Yalçın B, Kaymak-Ertekin F, Ötleş S. 2014. Storage stability of microencapsulated extra virgin olive oil powder. *FOODBALT 2014. Jelgava-Latvia, May 8-9 2014*. Pp: 257-261.