

**GIDA VE BİYOAKTİF GIDA BİLEŞENLERİNİN
KAPLANMASI: PROSES VE DEPOLAMA STABİLİTESİ
ÜZERİNE ETKİLERİ**

**COATING OF FOOD AND BIOACTIVE FOOD
COMPONENTS: EFFECTS ON PROCESS AND STORAGE
STABILITY**

KÜBRA SULTAN ÖZDEMİR

PROF. DR. VURAL GÖKMEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
GIDA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

KÜBRA SULTAN ÖZDEMİR in hazırladığı “**Gıda ve Biyoaktif Gıda Bileşenlerinin Kaplanması: Proses ve Depolama Stabilitesi Üzerine Etkileri**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI 'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Vural GÖKMEN

Danışman

Prof. Dr. Yaşar Kemal ERDEM

Üye

Prof. Dr. Dilek SİVRİ ÖZAY

Üye

Prof. Dr. Hami ALPAS

Üye

Yrd.Doç. Dr. İlkay ŞENSOY

Üye

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*Sevgili Annem ve
Babama...*

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

25/05/15

KÜBRA SULTAN ÖZDEMİR

ÖZET

GIDA VE BİYOAKTİF GIDA BİLEŞENLERİNİN KAPLANMASI: PROSES VE DEPOLAMA STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Kübra Sultan ÖZDEMİR

Doktora, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Vural GÖKMEN

Haziran 2015, 96 sayfa

Bu çalışmada, makro kaplama ile meyvelerin kaplanarak raf ömrünün uzatılması ve mikro kaplama ile bazı gıda bileşenlerinin (askorbik asit, sodyum klorür ve vanilin) kaplanarak kimyasal reaktivitelerinin sınırlandırılması hedeflenmiştir.

Çalışmanın birinci bölümünde, kitosan ve askorbik asitten oluşan yenilebilir film kaplamanın, tanelenmiş nar ve doğranmış elma parçalarının depolama süresince fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik stabiliteyi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla nar taneleri, su (kontrol), % 1 askorbik asit, % 1 kitosan - % 1 askorbik asit ve % 2 kitosan - % 2 askorbik asit içeren çözeltiler ile muamele edilmiş ve 28 gün süresince 5±1 °C’de depolanmıştır. Ağırlık kaybı, pH, toplam çözünebilir madde miktarı, toplam titre edilebilir asitlik, antosiyanin profili ve toplam antosiyanin miktarı, toplam aerobik mezofilik canlı sayısı, maya ve küf sayısı ve renk parametreleri depolama başlangıcından itibaren 7 günlük aralıklarla 28 günlük depolama süresi boyunca izlenmiştir. Kitosan ile kaplama işlemi, mikrobiyal bozulmayı geciktirmiştir. % 1 kitosan - % 1 askorbik asit ile kaplama yapılan nar tanelerinin test edilen fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik kalite kriterleri açısından en iyi sonuç verdiği ve bu karışımla kaplanan nar tanelerinin 5 °C’ de 21 gün süresince tüketilebilir formda depolanabileceği belirlenmiştir.

Farklı oranlarda kitosan-askorbik asit kaplamasının doğranmış elmaların raf ömrü üzerine etkisi de bu bölümde incelenmiştir. Su, % 1 askorbik asit, % 1 kitosan - % 1 askorbik asit, % 1 kitosan - % 5 askorbik asit ve % 2 kitosan - % 2 askorbik asit oranlarında hazırlanan film çözeltilerine daldırılan elma parçaları kaplama işleminden sonra 14 gün süresince depolamaya bırakılmıştır. Kitosan-askorbik asit uygulaması ile ağırlık kaybı ve

kararmadaki artış önemli derecede engellenmiştir ($p<0.05$). Kitosan-askorbik asit çözeltilerinde askorbik asitin oranının % 1'den % 5'e yükseltilmesi kararma oranını azaltmıştır. Ayrıca % 1 kitosan- % 5 askorbik asit ile kaplanan örneklerde depolama başlangıcına göre polifenol bileşik içeriğinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Doğranmış elma örneklerinde ağırlık kaybı, renk, tekstür özellikleri ve polifenolik bileşikler birlikte değerlendirildiğinde % 1 kitosan - % 5 askorbik asit uygulanmasının en etkin uygulama olduğu görülmüştür. Bu karışım ile kaplanan örneklerin 7 gün süre ile 5 °C'de ürüne özgü kalite özelliklerini kaybetmeden depolanabileceği belirlenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde, askorbik asit, sodyum klorür ve vanilin taşıyıcı madde (arabik gam, maltodekstrin, β -siklodekstrin, karnauba vaks) kombinasyonları ile emülsifiye edilmiş, yüksek basınçlı homojenizatör kullanılarak mikro emülsiyonlar elde edilmiştir. Elde edilen mikro emülsiyonlar dondurarak kurutma ünitesinde kurutularak mikrokapsüller üretilmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerde DSC termogram ve parçacık boyut dağılımı analizleri yapılmıştır. Ayrıca mikrokapsüllerden sodyum klorürün suya geçiş miktarı zamana bağlı olarak belirlenmiştir. Askorbik asit, sodyum klorür ve vanilin enkapsülasyonlarının furan, 5-hidroksimetilfurfural (HMF) ve akrilamid oluşumu üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla askorbik asit – demir (III) klorür, sodyum klorür - glukoz ve vanilin - asparajinden oluşan model sistemler hazırlanmıştır. Model sistemler belirlenen uygun sıcaklık koşullarında ısıtılmış ve sırasıyla, furan, HMF ve akrilamid miktarları belirlenmiştir.

Askorbik asitin arabik gam ve maltodekstrin ile enkapsülasyonu, furan oluşumunu 120 °C' de % 57, sodyum klorürün karnauba vaks ile kaplanması ise 200 °C' de HMF oluşumunu % 18 azaltmıştır. Vanilinin ise, β -siklodekstrin ve karnauba vaks ile başarılı bir şekilde enkapsüle edilebildiği ancak 150 °C'de asparajin varlığında ısıtılan enkapsüle vanilinin aynı koşullardaki serbest vaniline göre akrilamid miktarını arttırdığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: kitosan, askorbik asit, makro kaplama, mikroenkapsülasyon, vanilin, sodyum klorür, furan, HMF, akrilamid

ABSTRACT

COATING OF FOOD AND BIOACTIVE FOOD COMPONENTS: EFFECTS ON PROCESS AND STORAGE STABILITY

Kübra Sultan ÖZDEMİR

Doctor of Philosophy, Food Engineering Department

Supervisor: Prof.Dr. Vural GÖKMEN

June 2015, 96 pages

This PhD study was aimed to extend the shelf-life of minimally processed and fresh-cut fruits by macro-coating and to restrict the chemical reactivity of some food ingredients (ascorbic acid, sodium chloride and vanillin) by microencapsulation.

In the first part of this study, the effect of chitosan and ascorbic acid film coatings on the physical, chemical and microbiological stability of pomegranate arils and fresh-cut apples were investigated during storage period. For this purpose, pomegranate arils were treated with water (control), 1 % ascorbic acid, 1 % chitosan - 1 % ascorbic acid, 2 % chitosan - 2 % ascorbic acid and they were stored at $5\pm 1^{\circ}\text{C}$ for 28 days. Starting from the first day the weight loss, pH, total soluble solids, titratable acidity, anthocyanin profile, total anthocyanin content, total aerobic mesophilic bacteria, total yeast and molds and color parameters were monitored at an interval of 7 days until 28th day. Microbial decay was effectively delayed with the aid of the chitosan and ascorbic acid coatings. According to the physical, chemical and microbiological quality parameters, coating with 1% chitosan - 1% ascorbic acid solution was found to be the most appropriate and effective way for extending the shelf life of pomegranate arils. The shelf life of the coated arils with this formulation was determined remarkably as 21 days at 5°C .

The impact of varying chitosan and ascorbic acid ratios on the shelf-life of fresh cut apples were also investigated. For that purpose, cubic cut fresh apples were dipped into water

(control), 1 % ascorbic acid, 1 % chitosan - 1% ascorbic acid, 1 % chitosan - 5 % ascorbic acid and 2 % chitosan - 2 % ascorbic acid coating solutions. The coated apple samples were stored at 5°C for 14 days. The chitosan and ascorbic acid coatings prevented weight loss and browning of apple cubes. Additionally, increasing the concentration of ascorbic acid from 1 % to 5 % in chitosan-ascorbic acid solutions reduced the browning ratio. The polyphenol composition of 1 % chitosan and 5 % ascorbic acid coated samples were not significantly different from their initial composition at the end of storage time. According to the weight loss, browning ratio, textural properties and polyphenolic composition results the most appropriate treatment was 1 % chitosan - 5 % ascorbic acid. The coated apple cubes with this coating solution could be stored at 5°C for 7 days without losing the quality characteristics unique to apples.

In the second part of this study, ascorbic acid, sodium chloride and vanillin were emulsified with different ratios of carrier materials (arabic gum, maltodextrin, β -cyclodextrin, carnauba wax) and homogenized by using high shear homogenizer to obtain microemulsions. After high-shear homogenization the microemulsions were lyophilized to obtain microcapsules. Thermal characteristics and particle size distributions of microcapsules were determined. In addition, the transfer of NaCl from microcapsules to water was determined with respect to time. Model systems composed of ascorbic acid-ferric (III) chloride, sodium chloride-glucose, and vanillin-asparagine prepared with using free and encapsulated compounds were heated under certain conditions to determine the effects of encapsulation on the formations of furan, 5-hydroxymethylfurfural and acrylamide, respectively.

According to the results, arabic gum and maltodextrin coatings of ascorbic acid significantly decreased furan formation up to 57 % at 120°C ($p < 0.05$) while carnauba wax coatings of sodium chloride decreased HMF formation up to 18 % at 200°C. Despite vanillin could be coated successfully with β -cyclodextrin and carnauba wax, encapsulation increased acrylamide formation from asparagine during heating at 150°C.

Keywords: chitosan, ascorbic acid, macro-coating, microencapsulation, vanillin, sodium chloride, furan, HMF, acrylamide

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora sürecim boyunca değerli görüş ve öneriyle her konuda desteğini esirgemeyen hocam sayın Prof. Dr. Vural GÖKMEN'e teşekkür ederim. Onun görüşleri sayesinde, akademik başarımın ne olduğunu kavradım ve bu yolda kendimi mutlu ve tezim konusunda tutkulu hissettim.

Tezimin daha iyi bir noktaya gelmesinde katkıda bulunan Tez İzleme Komitesi üyeleri, Prof. Dr. Dilek Sivri ÖZAY ve Prof. Dr. Yaşar Kemal ERDEM'e,

Bilgi ve deneyimleriyle laboratuvar çalışmalarında yol gösteren sevgili arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Burçe Ataç MOGOL'a,

Tezimin deneysel çalışmalarında ve ihtiyaç duyduğum bütün anlarda yanımda olan, beni motive eden, sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Neslihan GÖNCÜOĞLU, Araş. Gör. Tolgahan KOCADAĞLI ve Ecem Evrim ÇELİK, Araş. Gör. Cemile YILMAZ ve Araş. Gör. Gül AKILLIOĞLU'na,

Tüm eğitimim süresince, maddi ve manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen, sevgili annem Sevim ÖZDEMİR ve babam Feramuz ÖZDEMİR ile kardeşlerim Yasemin Hicran ÖZDEMİR ve Hatice Berna ÖZDEMİR'e,

Uzak şehirlerde de olsalar bu süreçte, en çok desteğini gördüğüm sevgili dostlarım Aslı ARSLAN, Ferhan BALCI, Negin AZARABADİ ve Mehmet TORUN'a,

Tez yazma sürecinde yanımda olan ve desteğini esirgemeyen Filiz ERTİK'e,

Sevgili Yelda ZENCİR ve Selin HEYBELİ'ye,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Minimum İşlenmiş Meyveler.....	3
2.1.1. Yenilebilir Film Kaplamalar.....	4
2.1.1.1. Kitosan ve Uygulamaları.....	5
2.1.2. Nar.....	7
2.1.3. Elma.....	8
2.2. Mikroenkapsülasyon.....	9
2.3. Isıl İşlem Kontaminantları.....	12
2.3.1. Akrlamid.....	12
2.3.2. HMF.....	14
2.3.3. Furan.....	16
2.4. Kaplanan Bileşenler.....	19
2.4.1. Askorbik Asit.....	19
2.4.2. Vanilin.....	20
2.4.3. Sodyum Klorür.....	22
3. MATERYAL ve METOT.....	23
3.1. Materyal ve Kimyasallar.....	23
3.2. Metot.....	23
3.2.1. Kitosan Kaplama Uygulaması ile Minimum İşlenmiş Meyvelerin Raf Ömrünün Geliştirilmesi.....	23
3.2.1.1. Kitosan Çözeltilerinin Hazırlanması.....	23
3.2.1.2. Kaplama İşlemi.....	24

3.2.1.3. Ağırlık Kaybı.....	24
3.2.1.4. Renk Analizi.....	24
3.2.1.5. Sertlik Analizi.....	26
3.2.1.6. pH, Titrasyon Asitliği ve Suda Çözünür Kuru Madde Miktarının Belirlenmesi ..	26
3.2.1.7. Şeker ve Organik Asit Analizi.....	27
3.2.1.8. Depolama Süresince Mikrobiyolojik Gelişimin Belirlenmesi	27
3.2.1.9. Mikrobiyal Gelişimin Gompertz Modeli Kullanılarak Modellenmesi.....	27
3.2.1.10.Nar Örneklerinde Antosiyanin Analizi.....	29
3.2.1.11.Elma Örneklerinde Polifenolik Bileşiklerin Belirlenmesi.....	29
3.2.2.Mikroenkapsülasyon Uygulaması ile Bazı Gıda İngrediyenlerinin Kimyasal Reaktivitelerinin Sınırlandırılması	30
3.2.2.1. Askorbik Asit, Sodyum Klorür ve Vanilin Mikroenkapsülasyonu	30
3.2.2.2. Mikrokapsüllerin Termal Özelliklerinin DSC ile Belirlenmesi	31
3.2.2.3. Mikrokapsüllerden Sodyum Klorürün Zamana Bağlı Olarak Suya Geçiş Miktarının Belirlenmesi.....	31
3.2.2.4. Parçacık Boyutu Dağılımı	32
3.2.2.5. SEM Analizi	32
3.2.2.6. Mikrokapsüllerin Reaktivitesinin Belirlenmesi.....	32
3.2.2.7. Furan Analizi	33
3.2.2.8. HMF Analizi.....	33
3.2.2.9. Akrilamid Analizi.....	34
3.2.3. İstatistiksel Analizler.....	35
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	35
4.1. Kitosan Kaplama Uygulaması ile Minimum İşlenmiş Meyvelerin Raf Ömrünün Geliştirilmesi	35
4.1.1.Nar Tanelerinin Raf Ömrünün Uzatılması.....	35
4.1.1.1. Ağırlık Kaybı.....	35
4.1.1.2. Depolama Süresince pH, Titrasyon Asitliği ve Suda Çözünür Kuru Madde Miktarı Değişimi	36
4.1.1.3. Depolama Süresince Renk Değişimi	39
4.1.1.4. Depolama Süresince Mikrobiyolojik Gelişim	40
4.1.1.5. Mikrobiyolojik Gelişimin Gompertz Fonksiyonuna Göre Modellenmesi	42
4.1.1.6. Antosiyanin Kompozisyonunun Değişimi	43
4.1.1.7. Şeker ve Organik Asit Kompozisyonunun Değişimi	46

4.1.2. Doğranmış Elma Parçalarının Raf Ömrünün Uzatılması.....	49
4.1.2.1. Ağırlık Kaybı.....	49
4.1.2.2. Depolama Süresince Renk Değişimi.....	51
4.1.2.3. Sertlik Analizi.....	52
4.1.2.4. Depolama Süresince Mikrobiyolojik Gelişim.....	53
4.1.2.5. Mikrobiyolojik Gelişimin Gompertz Fonksiyonuna Göre Modellenmesi	55
4.1.2.6. Polifenolik Bileşiklerin Değişimi.....	56
4.2. Mikroenkapsülasyon Uygulaması ile Bazı Gıda İngrediyenlerinin Kimyasal Reaktivitelerinin Sınırlandırılması.....	57
4.2.1. DSC Analiz Sonuçları.....	57
4.2.2. Sodyum Klorür Mikrokapsüllerine Ait SEM Görüntüleri	59
4.2.3. Parçacık Boyut Dağılımı	60
4.2.4. Mikrokapsüllerden Sodyum Klorürün Zamana Bağlı Olarak Suya Geçiş Miktarının Belirlenmesi	62
4.2.5. Askorbik Asit Mikrokapsüllerinde Furan Oluşumu.....	63
4.2.6. Sodyum Klorür Mikrokapsüllerinde HMF Oluşumu.....	65
4.2.7. Vanilin Mikrokapsüllerinde Akrlamid oluşumu.....	66
5. ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR.....	72
EKLER.....	81
EK 1. MATLAB Kodu.....	81
EK 2. Fotoğraflar	83
EK 3. Gompertz Model Grafikleri	87
EK 4. DSC Termogram Grafikleri.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Vanilin molekülünün kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri.....	21
Çizelge 2.2. Sodyum klorür molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri	22
Çizelge 3.1. Emülsiyon formülasyonları	31
Çizelge 4.1.Nar örneklerinde depolama süresince pH, titrasyon asitliği ve suda çözünen kuru madde miktarı değişimi	38
Çizelge 4.2. Nar örneklerinde depolama süresince L^* , a^* , b^* değerlerinin değişimi	39
Çizelge 4.3.Nar örneklerinin 4 °C’de 28 gün depolanması süresince toplam aerobik mezofilik canlı ile toplam maya ve küf gelişimine göre belirlenen Gompertz parametreleri.....	43
Çizelge 4.4. Kontrol ve % 1 kitosan - % 1 askorbik asit uygulanmış nar örneklerinde depolama süresince şeker ve organik asit kompozisyonu	48
Çizelge 4.5. Elma örneklerinde gerçekleştirilen uygulamalar ve kısaltmaları	49
Çizelge 4.6. Elma örneklerinde depolama süresince ağırlık kaybı.....	50
Çizelge 4.7. Elma örneklerinde depolama süresince sertlik değerleri (N)	52
Çizelge 4.8. Elma örneklerinde depolama süresince toplam maya ve küf, toplam aerobik mezofilik canlı ve toplam psikrofilik canlı sayısı (log kob/g).....	54
Çizelge 4.9. Elma örneklerinin 4 °C’de 14 gün depolanması süresince toplam maya ve küf, toplam aerobik mezofilik canlı ve toplam psikrofilik canlı gelişimine göre belirlenen Gompertz parametreleri	55
Çizelge 4.10.Elma örneklerinde depolama süresince polifenolik bileşik miktarlarındaki değişim.....	57
Çizelge 4.11. Mikrokapsüllerin parçacık boyutları	61
Çizelge 4.12.Askorbik asit mikrokapsüllerinde 100 °C ve 120 °C’de oluşan furan miktarları (nmol)	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Meyve ve sebzelerde kaplama materyali olarak kullanılan filmlerin sınıflandırılması	5
Şekil 2.2. Kitosan polimerinin kimyasal yapısı [20]	5
Şekil 2.3. Maltodekstrin molekülünün kimyasal yapısı [53].....	10
Şekil 2.4. β -siklodekstrin molekülünün kimyasal yapısı [56]	11
Şekil 2.5. Akrlamid molekülünün yapısı, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
Şekil 2.6. Akrlamid oluşum mekanizması.....	13
Şekil 2.7. HMF molekülünün yapısı, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	14
Şekil 2.8. Heksoz şekerlerin dehidrasyonunda HMF oluşumu [66].....	15
Şekil 2.9. Maillard reaksiyonunda HMF oluşumu [7, 66].....	16
Şekil 2.10. Furan molekülünün yapısı, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	16
Şekil 2.11. Furan oluşumu [73]	18
Şekil 2.12. L-askorbik asitin oksidatif ve non-oksidatif degradasyonu ile furan oluşumuna ait tahmin edilen mekanizma [73].....	19
Şekil 2.13. L-askorbik asit molekülünün kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2.14. Vanilin molekülünün yapısı	21
Şekil 3.1. Görüntü işleme için standardize edilmiş görüntü alma sistemi.....	25
Şekil 3.2. Görüntü segmentasyonunun şematik olarak gösterimi	26
Şekil 4.1. Depolama süresince nar örneklerinde ağırlık kaybı (%).....	35
Şekil 4.2. Depolama süresince örneklerde (n=4) toplam canlı sayısının değişimi.....	41
Şekil 4.3. Depolama süresince örneklerde (n=4) toplam maya küf sayısının değişimi.....	42
Şekil 4.4. Kontrol ve % 1 kitosan - % 1 askorbik asit ile kaplanmış nar örneklerinde (a) siyanidin-3,5-diglukozit (b) siyanidin-3-glukozit (c) pelargonidin-3,5-diglukozit (d) pelargonidin-3-glukozit miktarlarının depolama süresince değişimi	45
Şekil 4.5. Depolama süresince elma örneklerinde karar oranı	51
Şekil 4.6. Askorbik asit, maltodekstrin, AA-MD-1 ve AA-MD-2'ye ait DSC termogramları	58
Şekil 4.7. Vanilin, β -siklodekstrin, Van- β Cd-1 ve Van- β Cd-2'ye ait DSC termogramları	59
Şekil 4.8. NaCl-CW-1 mikrokapsülüne ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.9. Van- β Cd-1, NaCl-CW-1 ve AA-MD-1'e ait parçacık boyut dağılımları	62

Şekil 4.10. Sodyum klorürün mikrokapsüllerden zamana bağlı olarak suya geçiş miktarı.	63
Şekil 4.11. Serbest askorbik asitin ve AA-MD-AG-2 mikrokapsülünün 100 °C 'de Fe ³⁺ varlığında ısıtılması sırasında furan oluşumu (nmol).....	65
Şekil 4.12. Sodyum klorür ve enkapsüle sodyum klorürün glukoz ile 200 °C 15 dakika reaksiyonu sonucu oluşan HMF miktarları (nmol).....	66
Şekil 4.13. Serbest vanilin ve β-Cd ile enkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemlerde 150°C'de 5 dakika ısıtma sonrası oluşan akrilamid miktarları (nmol).....	68
Şekil 4.14. Serbest vanilin ve β-Cd ile enkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemlerde 150°C'de 10 dakika ısıtma sonrası oluşan akrilamid miktarları (nmol).....	68
Şekil 4.15. Serbest vanilin ve CW ile enkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemlerde 150°C'de 5 dakika ısıtma sonrası oluşan akrilamid miktarları (nmol).....	69
Şekil 4.16. Serbest vanilin ve CW ile enkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemlerde 150°C'de 10 dakika ısıtma sonrası oluşan akrilamid miktarları (nmol).....	69

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

dak	Dakika
sa	Saat
g	Gram
kg	Kilogram
kob	Koloni oluşturan birim
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
µL	Mikrolitre

Kısaltmalar

AA	Askorbik Asit
AG	Arabik Gam
BOPP	Çift yönde gerdirilmiş polipropilen (Bi-orientated Polypropylene)
CW	Karnauba Vaks (Carnauba Wax)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry)
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (European Food Safety Authority)
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization)
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration)
GC-MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (Gas Chromatography Mass Spectrometry)
HMF	Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer)
IFPA	Uluslararası Taze Doğranmış Ürün Derneği (The International Fresh-Cut Produce Association)
JECFA	Gıda Katkı Maddeleri FAO/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)

K	Kitosan
LC-MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)
MD	Maltodekstrin
NaCl	Sodyum Klorür
PCA	Plate Count Agar
PDA	Patates Dekstroz Agar (Potato Dextrose Agar)
SÇKM	Suda Çözünür Kuru Madde
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
β - Cd	β eta-Siklodekstrin (β eta-Cyclodextrin)

1. GİRİŞ

Günümüzde tüketicilerin sağlıklı, tüketimi kolay, raf ömrü uzun ve fonksiyonel nitelikleri geliştirilmiş gıdalara olan talebi hızla artmakta ve bu gıdalardan tüketime hazır taze meyve ve sebzeler, sağlıklı ve besleyici olmaları sebebiyle gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu nedenle raf ömrü uzun ve fonksiyonel nitelikleri geliştirilmiş tüketime hazır meyve ve sebzelerin üretimine yönelik araştırmalar son yıllarda artmış, bu tip ürünler içerisinde tüketime hazır minimum işlenmiş meyvelerin pazar payı her geçen gün büyümüştür. Minimum işlenmiş meyvelerin hazırlanmasında, mikrobiyolojik açıdan güvenli olmasını sağlayacak geleneksel teknikler uygulanmakta ise de teknolojinin gelişmesine paralel olarak geliştirilen yeni yöntemlerle yüksek besin değerine sahip, taze meyveye en yakın kalitede ürün üretmek amaçlanmaktadır. Bu noktada “makro kaplama”, bilinen adıyla “yenilebilir film kaplamalar” meyve ve sebzelerin kalitesini ve raf ömrünü arttırmak amacıyla kullanılabilir.

Tüketiciler açısından son yıllarda çekici hale gelen bir başka gıda ise fonksiyonel gıdalardır. Fonksiyonel gıdalar, gıdanın doğal besleyici özelliklerinin yanı sıra sağlık üzerine yararlı bir etkisi ve fonksiyonu olan gıdalar olarak bilinmektedir. Gıda ürünlerinin, besin değeri ve lezzet yönünden zenginleştirilmesi amacıyla fonksiyonel gıda bileşenleri bu ürünlere eklenmektedir. Ancak bu bileşenlerin direkt olarak gıdalara eklenmesi gıdanın renk, tat gibi duyuşsal özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, bu fonksiyonel bileşenler, gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında stabil olmamaları nedeniyle değişime uğramakta ya da gıdanın kendi bileşenlerinin değişimini de tetikleyebilmektedir. Bu değişimleri önlemek amacıyla mikroenkapsülasyon diğer adıyla “mikro kaplama” yöntemleri kullanılabilir. Mikroenkapsülasyon, kapsüllenecek madde ile çevre arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak biyoaktif bileşenleri ısı, ışık, oksijen ve metal iyonları gibi çevresel faktörlere karşı koruyan bir prostestir. Askorbik asit, vanilin ve sodyum klorür pek çok gıdaya yaygın olarak eklenen bileşenlerdir. Askorbik asit bir vitamin olup antioksidan özelliğinden dolayı gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan önemli bir ingrediyen/katkı maddesidir. Oksidasyona hassas olmasından dolayı, gıdanın işlenmesi sırasında hızlıca bozunabilmektedir. Aynı zamanda askorbik asit, gıdalarda ısıl işlem sonucu oluşan ve International Agency for Research on Cancer (IARC) tarafından “şüpheli kanserojen” olarak adlandırılan furanın oluşmasında etkili ve öncü maddelerden biridir [1]. Vanilin, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir aroma maddesi olmakla birlikte uygun sıcaklıklarda, asparajinin akrilamide dönüşmesinde kritik rol oynamaktadır

[2]. Akrilamid oluşumu, asparajin ve karbonil bileşiklerinin Maillard reaksiyonunda sıcaklığın 100 °C' yi geçmesi sonucunda gerçekleşmektedir [3, 4]. Akrilamid; genotoksik, nörotoksik ve kanserojen özellikler taşımakta ve IARC tarafından insan için olası kanserojen (grup 2A) madde olarak sınıflandırılmaktadır [5]. Sodyum klorür ise, gıdalarda tat zenginleştirici, koruyucu, tekstür ve renk geliştirici olarak kullanılmaktadır. Ancak, gıdalarda ısıtma işlemi sonucu hidroksetilfurfural (HMF) oluşumuna neden olan mono ve disakkaritlerin dekompozisyonunu önemli derecede arttırmaktadır [6]. HMF gıdalarda ısıtma işlemi sonucu oluşan önemli kontaminantlarından biri olmakla birlikte, bu maddenin yüksek konsantrasyonlarda sitotoksik etkilerinin olduğu bilinmektedir [7].

Bu tez kapsamında, makro ve mikro kaplama yöntemleri ile gıdanın ve biyoaktif bileşenlerin kaplanarak, bu kaplamaların proses ve depolama stabilitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla kitosan çözeltileri üretilerek, nar taneleri ve doğranmış elma parçaları kaplanmış, depolama süresince fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik stabiliteleri incelenmiştir. Mikro kaplama yönteminin proses üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla ise askorbik asitin, sodyum klorürün ve vanilinin çeşitli kaplama materyalleri ile mikroenkapsülasyonu gerçekleştirilmiş, uygulanan işlemin model sistemlerde furan, HMF ve akrilamid oluşumu üzerine etkileri araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Minimum İşlenmiş Meyveler

Günümüzde tüketici alışkanlıklarının değişimi ve hızlı yaşam koşulları, kolay tüketilebilir, kaliteli, taze, düşük kalorili ve besinsel değeri yüksek gıdalara olan talebi arttırmıştır. Minimum işlenmiş meyve ve sebze sektörü, bu talebe cevap verebilmek adına ortaya çıkmıştır. Minimum işlenmiş meyve ve sebzeler, orijinal hallerinden (ayıklama, yıkama, doğrama, dilimleme gibi uygulanan işlemler ile) fiziksel olarak değişiklik gösteren ancak taze halde ve “proses edilmemiş” özellikte kalabilen meyve ve sebzeler olarak adlandırılmaktadır. Bu bağlamda, “taze doğranmış (fresh-cut)” ya da “tüketime hazır (ready-to-eat)” meyveler, tüketiciye tüketim öncesi hazırlık gerektirmeden direkt ve hızlı tüketim imkânı veren meyveler olarak sunulmaktadır [8]. Tüketime hazır ya da taze doğranmış meyve ve sebze üretimini, IFPA (The International Fresh-Cut Produce Association) “herhangi meyve ve sebze ya da karışımının, orijinal formunun değiştirilmesi ancak taze formda kalması” olarak açıklamaktadır [9].

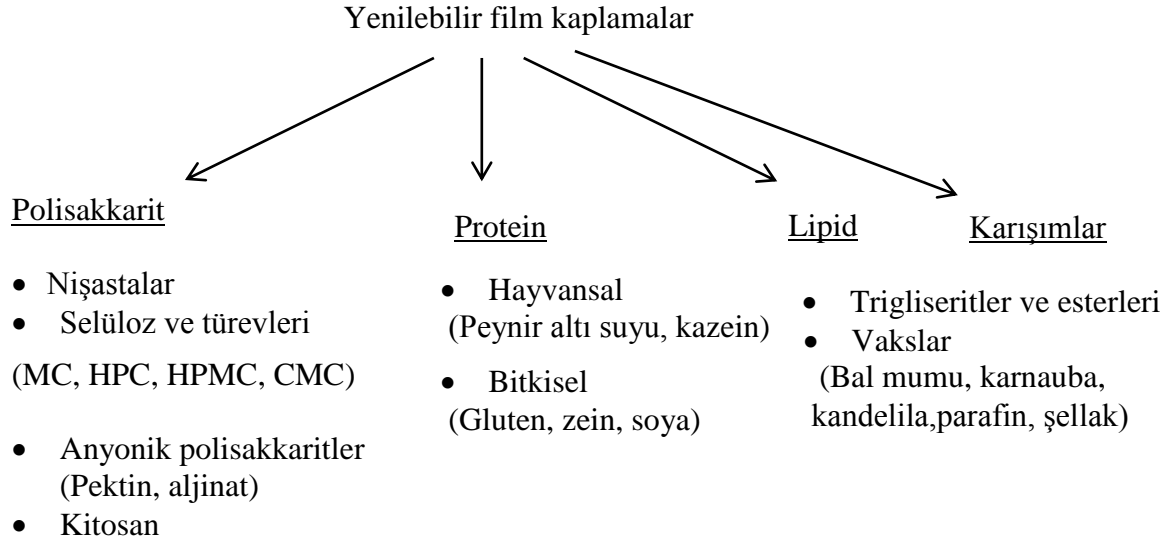
Tüketime hazır meyvelerin üretimi meyve kesildiğinde hücrelerin zedelenmesi ve meyvenin doğal koruyucu zarlarının uzaklaştırılması nedeniyle hızla bozulma gerçekleştiği için zorlu bir süreçtir. Meyveler kesildiğinde, doğrandığında ya da yaralandığında, doku parçalanır ve hücrelerin solunum hızı artar. Bu durum, meyve içeriğindeki şeker, yağ, organik asit gibi bileşenlerin hızlıca parçalanmasına neden olarak etilen oluşumunu artırır, olgunlaşma hızlanır ve sonrasında bozulma gerçekleşir [8, 10, 11]. Ayrıca, tüketime hazır meyvelerin raf ömrü, fiziksel hasar sonucu tekstürel özelliklerin değişmesi, enzimatik esmerleşme, su kaybı, mikrobiyal bozulma ve istenmeyen tat ve koku maddelerinin oluşması dolayısıyla sınırlanmaktadır [8, 12, 13]. Geleneksel tekniklerle meyve işlemede, konserveleme, dondurma, sıcaklık uygulama gibi işlemlerle, meyvenin kalite kaybına neden olacak bu gibi problemler önlenilmekte ya da kontrol altına alınabilmektedir. Ancak taze doğranmış meyvelerde, raf ömrünü kısıtlayan en önemli faktör esmerleşme/kararmadır. Meyve dokusunda bulunan fenolik bileşenlerin mekanik hasar sonrası oksijene açık olmaları sonucu polifenol oksidaz enzimi bu bileşenleri okside ederek kinon adı verilen esmer renkli bileşenlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum “enzimatik esmerleşme” olarak bilinmektedir. Tüketime hazır meyvelerin üretiminde, meyvenin kalite kaybını en aza indirmek ve raf ömrünü uzatabilmek amacıyla, pek çok teknik denenmektedir. Enzimatik esmerleşme reaksiyonlarını önlemek ve raf ömrünü

uzatabilmek amacıyla, modifiye atmosfer ve kontrollü sıcaklık uygulamaları, yenilebilir film kaplama, enzim inhibitörleri, reaktif oksijen yakalayıcılar, asitlik düzenleyiciler, yarışmalı substratlar ve esmerleşmeye neden olan reaksiyon ara ürünleriyle interaksiyona giren maddelerin ortama eklenmesi gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. Tüketicilerin beklentilerine yönelik yapılan araştırmalarda, tüketicinin taze özelliklerini uzun süre koruyan ancak kimyasal koruyucular içermeden üretilen ürün beklentisi içerisinde oldukları belirlenmiştir. Dolayısıyla, doğal yenilebilir film kaplamaların kullanımı tüketici beklentilerini karşılayabilen ve günümüzde yaygın kullanımı olan bir yöntemdir [8, 14].

2.1.1. Yenilebilir Film Kaplamalar

Yenilebilir film kaplamalar, biyoçözünabilir yapıda, belirli bir su geçirgenliği veya gaz (oksijen, karbondioksit) geçirgenliğine sahip olan ve dolayısıyla meyve yüzeyinde modifiye atmosfer ortamı yaratan bir tabakadır. Yenilebilir film kaplamalar, su miktarını, madde geçişini, gaz geçirgenliğini azaltarak tüketime hazır meyvelerin raf ömrünü uzatırlar. Ayrıca, antioksidanlar, renk maddeleri, aromalar ve antimikrobiyal maddeler için iyi bir taşıyıcıdırlar. Bununla beraber, uygulanan gıdanın yüzeyinin daha parlak ve pürüzsüz görünmesini sağlayarak duyu özelliklerini iyileştirmekte, gıda yüzeyinde mikroorganizmaların gelişmesini önlemektedirler [15, 16].

Yenilebilir filmler ilk olarak Çinliler tarafından 12 ve 13. yüzyılda uygulanmıştır. Çinliler, yenilebilir filmlerin solunum hızını değiştirerek depolama süresinin arttığını tam olarak belirleyememelerine rağmen, vaks ile kaplanan limon ve portakalın depolama süresinin kaplanmayanlara göre fazla olduğunu belirlemişlerdir. 1930'lu yıllarda, parafin vaksları ticari olarak elma ve armutların kaplanmasında kullanılmıştır [17]. Son yıllarda, meyve ve sebzelerin kaplanmasında pek çok farklı film materyali kullanılmakta ve raf ömrü üzerine etkileri araştırılmaktadır. Bu filmler, polisakkarit, protein ve lipid bazlı ya da bunların karışımları olabilmektedir (Şekil 2.1).

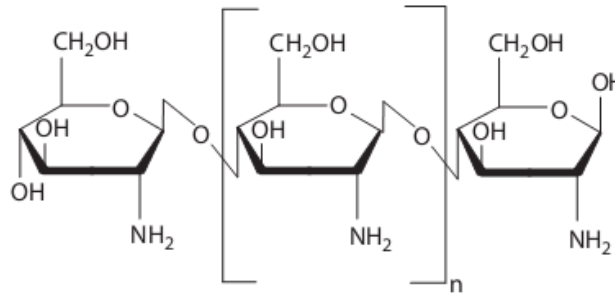


Şekil 2.1. Meyve ve sebzelerde kaplama materyali olarak kullanılan filmlerin sınıflandırılması

Filmlerde kullanılan biyopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve filmlere eklenen aktif maddelerin kaplanan madde üzerine önemli etkisi bulunmaktadır [18, 19]. Bu nedenle, kaplanacak maddeye göre film materyalinin seçilmesi gerekmektedir. Meyve kaplamalarında kullanılacak filmlerin, yenilebilir, toksik bileşenler içermeyen, kabul edilebilir duyu özellikleri olan, meyvenin tadını ve aromasını değiştirmeyen, iyi bariyer ve mekanik özellikleri taşıyan, oksijen-karbondioksit geçişini azaltan, kolay uygulanabilen niteliklerde olması gerekmektedir [17-20].

2.1.1.1. Kitosan ve Uygulamaları

Yenilebilir kaplamalardan biri olan kitosan, biyopolimer olan kitinin deasetilasyonu ile üretilen doğal bir polisakkarittir. Kitosan molekülü, β -(1-4) bağlı N-asetil-2-Amino-2-deoksi-D-glukoz (N-asetil-D-glukozamin) ve 2-Amino-2-deoksi-D-glukoz (D-glukozamin) birimlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Kitosan polimerinin kimyasal yapısı [20]

Kitosan, biyoçözünebilir yapıda ve toksik olmamasından ötürü, tek başına ya da diğer polimerlerle (nişasta, jelatin, aljinatlar) birlikte gıda, eczacılık, tekstil, ziraat ve kozmetik gibi pek çok endüstride kullanılmaktadır. Kitosanın bakteri, maya ve küflerin gelişmesini engelleyerek antimikrobiyal özellik gösterdiği belirlenmiştir [21, 22]. Kitosanın antimikrobiyal özelliği, pozitif yüklü kitosan moleküllerinin, negatif yüklü bakteri hücreleriyle interaksiyona girmesi sonucu, bakterilerin hücre zarını bozmasından dolayı oluşmaktadır [23]. Kitosanın antimikrobiyal özelliğini etkileyen dört temel faktör vardır. Bunlar; mikroorganizmanın türü ve hücre yaşı, kitosanın yapısal özellikleri (molekül ağırlığı, konsantrasyonu, pozitif yük yoğunluğu), fiziksel durumu (suda çözünürlüğü, katı hali) ve çevresel faktörlerdir (pH, sıcaklık, uygulama süresi) [24].

Kitosanın viskozitesi hidrasyon sırasında artar ve film oluşturma özelliği gösterir. Bu nedenle kitosan bazlı materyaller gıda endüstrisinde yenilebilir kaplama olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, kitosan suda ya da organik çözücülerde çözünemez. Suda çözünürlüğünü sağlamak amacıyla çözüldüğü ortamın hafif asidik ($\text{pH} < 6$) olması gerekmektedir. Ayrıca kitosanın oluşturduğu film özelliklerinin, çözüldüğü ortamın asitliğine ve çözücüye göre değiştiği belirlenmiştir [25]. Literatürde kitosan ile meyvelerin kaplanmasına yönelik pek çok araştırma mevcuttur. Chien vd [26] dilimlenmiş mangoları farklı konsantrasyonlarda (% 0, 0,5, 1 ve 2) kitosan ile kaplamış ve raf ömrü boyunca kalite özelliklerini incelemiştir. Wang ve Gao [27], çileği farklı konsantrasyonlarda kitosanla kaplamış, kitosan kaplamasının raf ömrü üzerine etkisini araştırmıştır. Tezotto-Ulino vd [28] yaptıkları çalışmada, ahududulara farklı kitosan konsantrasyonlarında (0, 0.5, 1 ve 2 %) hasat öncesi ve sonrasında kaplama yapmış ve kitosan uygulamasının raf ömrü üzerine olumlu etki yarattığını belirlemiştir. Ancak yapılan çalışmalarda kitosanın suda çözünürlüğünü sağlamak amacıyla asetik asit gibi gıdalarda kullanımı uygun olmayan, uygulama yapılan gıdanın tat, koku, aroma gibi özelliklerini değiştiren asitler kullanıldığı tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasının amaçlarından biri, literatürde bildirilen ve kitosanın çözünmesi için uygun pH'ı sağlamak amacıyla ortama eklenen asitlere alternatif olarak askorbik asitin kullanılmasıdır. Meyvelerin tat, koku gibi duyuşal özelliklerini değiştirmeyen ayrıca enzimatik esmerleşme reaksiyonlarını da önemli ölçüde durduran bir vitamin olan askorbik asitin kitosanla beraber kullanımının nar ve elmanın raf ömrü üzerine etkisi araştırılmıştır.

2.1.2. Nar

Nar (*Punica granatum* L.) subtropik ve tropik bölgelerde yetişmekte olan, Punica familyasına ait çok yıllık bir bitkidir. Narın anavatanının Hindistan-İran arasındaki bölge olduğu ve buradan çeşitli bölgelere yayıldığı bildirilmektedir [29]. Günümüzde, Akdeniz ülkeleri narın ticari üretiminin merkezi olup, bu ülkeleri Asya ülkeleri, Arjantin, Avustralya, Brezilya, Şili, Güney Afrika ve Amerika'nın bazı bölgeleri izlemektedir [30].

Narın bilimsel adı, Latince elma anlamına gelen *Pomum* ve tane anlamına gelen *granatus* kelimelerinden türemiştir. Punica familyasının iki türü vardır. Bunlar; *Punica granatum* ve *Punica protopunica*'dır. *Punica protopunica* Punica cinsinin atası olarak kabul edilmekte ve narın kültüre alınmasındaki evrimsel süreçle ilişkisi olduğu düşünülmektedir. *Punica protopunica* günümüzde yalnızca Yemen'e bağlı Socotra adasında yetişen endemik bir türdür.

Narın kültüre alınmasının Milattan önce 3000-4000 yıllarına dayandığına dair kaynaklar mevcuttur [31]. Tarihte pek çok kültürde narın özel bir yere sahip olduğu, bereket, bolluk, iyi şans getirdiği düşünüldüğü için dini kaynaklarda da kutsal meyve olarak anıldığı bilinmektedir. Ayrıca, Eski Mısır'da, Yunanistan'da ve Babil'de pek çok seremonide yaygın olarak kullanıldığına dair kaynaklar mevcuttur. Eski Yunan tarihinde nar, "ölümün meyvesi" olarak tanımlanmaktadır [32].

Nar, bir kabuk tarafından çevrelenmiş tanelerden oluşan bir meyvedir. Meyvenin yenilebilir kısmını taneler oluşturmakta ve toplam meyvenin ağırlıkça % 52'sini teşkil etmektedir. Tanelerin ise ağırlıkça % 78'i su, % 22'si çekirdekten oluşmaktadır [33]. Nar taneleri, antosiyaninler, askorbik asit ve β -caroten gibi önemli biyoaktif bileşenler içermektedir. Bunların yanı sıra tane bileşiminde, çeşitli asitler, şekerler, vitamin ve mineraller de mevcuttur [30, 34]. Besinsel olarak incelendiğinde, tamamen olgunlaşmış nar meyvesinin çekirdeklerinde, % 4.45 protein, % 0.25 yağ, 0.18 mg/100 g askorbik asit ve 1.90 mg/100 g fenolik maddeler bulunmaktadır. Ayrıca, 100 gram nar çekirdeğinde, 95.7 mg sodyum, 59.3 mg kalsiyum, 243 mg potasyum ve 1.88 mg demir bulunduğu da rapor edilmiştir. Nar suyunun bileşimi incelendiğinde ise, % 14.1 şeker, % 1.05 protein ve % 0.33 kül içerdiği belirlenmiştir [35].

Narın kimyasal bileşimi dolayısıyla, sağlık üzerine pek çok olumlu etkisi tespit edilmiş ve bu nedenle nar ve nar bazlı ürünlere olan ilgi gün geçtikçe artmıştır.

Nar üretimi ve ticareti yapılan ülkeler arasında Türkiye önemli bir yere sahiptir. TÜİK verilerine göre son yıllarda nar üretimi artış göstermiş ve 2013 yılında 383.085 ton nar üretimi gerçekleştirilmiştir.

2.1.3. Elma

Elma, dünyada tüketilen en popüler meyvelerden biridir. FAO verilerine göre, 2012 yılında dünyada yaklaşık 76.4 milyon ton elma üretimi gerçekleşmiş ve Türkiye yaklaşık 2.9 milyon ton elma üretimiyle, dünyada en fazla elma üreten beş ülke arasına girmiştir.

Elma (*Malus domestica*) C vitamini, polifenoller, lifler ve mineraller açısından zengin bir besin kaynağıdır. Elma, klorjenik asit gibi hidroksisinnamik asitler ve çeşitli flavonoidler içerir. Elma flavonoidleri; flavonoller, antosiyanidinler (kırmızı renkli elmalarda) dihidrokalkonlar, flavanoller ve prosiyanidinlerden oluşmaktadır. Elmanın polifenol kompozisyonu ve içeriği, elma çeşidine bağlı olarak değişim göstermektedir [36, 37].

Elma tüketiminin, kardiyovasküler hastalıklar, akciğer ve kalınbağırsak kanseri ile tip II diyabete yakalanma riskini azalttığı bilinmektedir [38]. Dünyada elma çeşitlerinin sayısı 6500'ün üzerindedir ve Türkiye'de çeşit sayısı 460'ı bulmaktadır. "Granny Smith" çeşidi en verimli çeşitlerden biri olup anavatanın Avustralya olduğu tahmin edilmektedir. Meyve kabuğu parlak yeşil olup, meyve eti beyazdır [39].

Tüketime hazır meyveler içerisinde taze doğranmış elma, Cook'un 2012 yılında Amerika'da tüketime hazır meyve pazarı üzerine yayınladığı raporda, tüketime hazır karışık meyvelerden sonra en fazla satın alınan meyve olarak belirtilmiştir [40]. Taze doğranmış elma üretiminde, meyve etinin enzimatik esmerleşme sonucu kararmasını önlemekle birlikte, mikrobiyolojik ve fizyolojik bozulmayı engellemek gerekmektedir. Graü vd [12], taze doğranmış Fuji elmalarını aljinat ve jellan gam filmleriyle kaplamıştır. Kontrol grubunun 4 güne kadar bozulmasına karşın, kaplanmış elmalarda raf ömrünün 2 haftaya kadar uzatılabildiğini belirlemişlerdir. Bir başka çalışmada, taze doğranmış elmalar, N-asetil-L-sistein, glutatyon, kalsiyum laktat, malik asit çözeltileri ile kaplanmış ve bir ay süresince tekstür, renk ve mikrobiyolojik kalite parametreleri incelenmiştir. Glutatyon, kalsiyum laktat ve malik asit karışımları ile kaplanmış elma parçaları, fizikokimyasal ve mikrobiyolojik kalite açıdan incelendiğinde, raf ömrünün 14 gün olduğu belirlenmiştir [41].

2.2. Mikroenkapsülasyon

Enkapsülasyon, katı, sıvı ve gaz özellikteki maddelerin küçük kapsüller içerisinde paketlenerek, paketlenen materyalin kontrollü salınımının sağlanması işlemi olarak tanımlanmaktadır [42, 43]. Uygulanan kapsülasyon tekniklerine bağlı olarak elde edilen kapsüllerin(partiküllerin) parçacık boyutları; makro ($> 5000\mu\text{m}$), mikro ($1.0 -5000\mu\text{m}$) ve nano ($<1.0 \mu\text{m}$) olarak sınıflandırılmaktadır [44]. Kapsül boyutlarına göre yapılan bu sınıflandırmada mikroenkapsülasyon en yaygın uygulamadır [45]. Mikrokapsül içerisinde yer alan madde veya karışım çekirdek, iç faz veya dolgu olarak ifade edilirken dış kısımda yer alan materyal ise kabuk, kaplama, duvar materyali, taşıyıcı madde veya membran olarak isimlendirilmektedir [46].

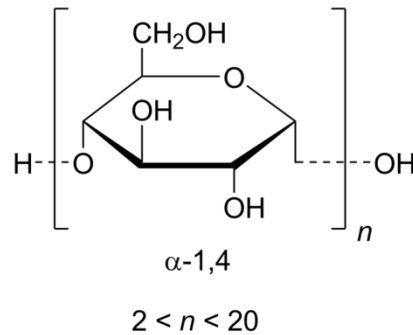
Gıda endüstrisinde, istenmeyen tat, koku engellenmesi ve sıvı formdaki maddelerin katı forma geçirilmesi için mikroenkapsülasyon yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak kapsüllenen maddenin kontrollü salınımı, reaktivitesinin sınırlandırılması, çevresel, fiziksel, kimyasal ve mekanik uyarıcılara karşı korunmasını sağlaması gibi nitelikler nedeniyle mikroenkapsülasyon, son yıllarda gıda endüstrinde daha ilgi çekici hale gelmiştir.

Mikroenkapsülasyonun gıda endüstrisinde kullanım nedenleri şu şekilde sıralanabilir: (a) kaplanan materyalin reaktivitesinin sınırlandırılarak bozunmasını önlemek, (b) kaplanan maddenin çevreye transfer hızını azaltmak, (c) orijinal maddenin fiziksel özelliklerini geliştirmek, (d) kaplanan maddenin kontrollü salınımını sağlamak, (e) kaplanan maddenin istenmeyen aroma özelliklerini maskelemek, (f) kaplanan maddenin küçük miktarlarda dahi homojen halde dispersiyonunu sağlamak, (g) reaktif moleküllerin karışım içerisinde ayrımına yardımcı olmak [43, 47]. Bunlar içerisinde son madde, Maillard reaksiyon ürünlerinin oluşmasını engellemek açısından mikroenkapsülasyonun yeni bir strateji olarak düşünülmesine neden olmuştur.

Bir gıda bileşeninin kapsüllenmesinde, son ürünü etkileyen en önemli basamak uygun bir taşıyıcı maddenin seçimidir. Taşıyıcı maddenin seçimi, çekirdek materyali ve son üründe istenilen özelliklere göre yapılır. Taşıyıcı madde, gıdalarda kullanılabilir, biyoçözünabilir nitelikte, çekirdek materyali ve dış çevre arasında bariyer oluşturabilecek özellikte ve düşük maliyetli olmalıdır. Gıda endüstrisinde kullanılan taşıyıcı maddelerin büyük çoğunluğunu biyomoleküller oluşturmaktadır. Taşıyıcı maddeler doğal olmalarının yanı sıra proses ve depolama sırasında çekirdek materyalini ve kapsül özelliklerini

koruyabilmeli, stabil olmalı, çekirdek materyali ile reaksiyona girmemeli ve yüksek konsantrasyonlarda dahi düşük viskoziteye sahip olmalıdırlar. Taşıyıcı maddeler içerisinde gıda uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan maddeler polisakkaritlerdir. Polisakkaritler; nişasta ve türevleri (amiloz, amilopektin, dekstrinler, maltodekstrinler, polidekstroz, selüloz ve türevleri), bitki ekstraktları (arabik gam, karaya gam, galaktomannanlar, pektinler, çözünebilir soya polisakkaritleri) deniz ürünlerine ait ekstraktlar (karragenan ve aljinat), mikrobiyal ve hayvansal kaynaklı (dekstran, kitosan, ksantan ve jellan gam) olarak gruplandırılabilir. Doğal ve modifiye polisakkaritlerin dışında, protein ve lipid bazlı materyaller de yaygın olarak kullanılmaktadır. Süt kaynaklı proteinlere örnek olarak, kazein ve jelatin verilebilir. Yağ bazlı maddelere örnek olarak ise; yağ asitleri, yağ asiti alkolleri, vakslar (balmumu, karnauba, kandelila vaks), gliserit ve fosfolipitler gösterilebilir. Tüm bu maddelere ek olarak PVP, parafin, şellak ve inorganik materyaller de taşıyıcı madde olarak kullanılabilir [48, 49].

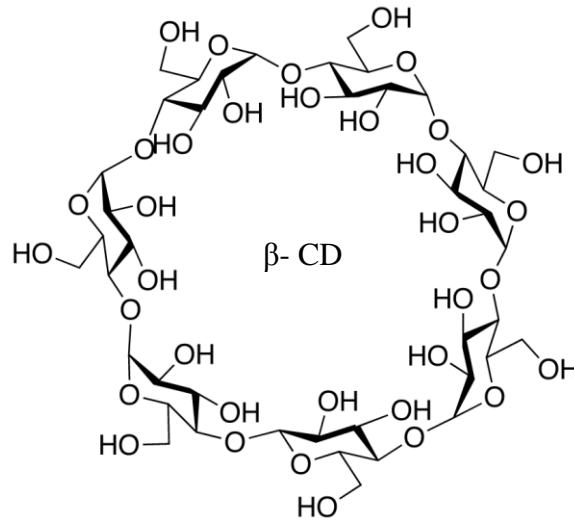
Her taşıyıcı maddenin farklı karakteristik özellikleri vardır. Bu tez kapsamında, maltodekstrin, β -siklodekstrin, arabik gam ve karnauba vaks kullanılmıştır. Maltodekstrinler, nişastanın hidrolizi sonucu elde edilen dekstroz eşdeğeri (DE) 20'den düşük olan nişasta türevleridir. Dekstroz eşdeğeri, nişastanın hidroliz seviyesini gösteren bir değerdir. Maltodekstrinler, lineer amiloz ve dallı amilopektin yapıları içerir. Bu yapılar, α -1-4 bağıyla oligosakkarit ve disakkaritlere bağlanmış D-glukoz moleküllerinden oluşur (Şekil 2.3). Maltodekstrinler suda çözünürlüklerinin yüksek olması ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle taşıyıcı madde olarak, vitamin, mineral, renk maddeleri ve aroma maddelerinin enkapsülasyonunda sıklıkla kullanılmışlardır [50-52].



Şekil 2.3. Maltodekstrin molekülünün kimyasal yapısı [53]

Siklodekstrinler, nişastanın siklodekstrin glikoziltransferaz (SGTaz) enzimi ile parçalanması ile üretilen α -1,4 glikozidik bağı, indirgen olmayan, siklik maltooligosakkaritlerdir.

α , β ve γ -siklodekstrin, 6,7 ve 8 α -D-glukopiranosil biriminden oluşup endüstriyel olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır. β -siklodekstrin, suda çözünürlüğü düşük, ancak bu özelliği üretim sırasında kolayca çöktürülüp ortamdan ayrılmasına sebep olduğu için üretimi kolay olan, siklodekstrinler arasında en ucuz olan, en çok bulunan ve en yaygın kullanılan siklodekstrindir [54]. β -siklodekstrin, halka yapısında ortasında hidrofobik boşluk bulunduran bir maddedir (Şekil 2.4). Yapıdaki hidrofobik kavite, hidrofobik özellikteki maddelerle interaksiyona girmesine ve kompleks oluşturmaya olanak sağlar. Bu nedenle hidrofob özellikteki maddeler örneğin aroma maddeleri ve yağların enkapsülasyonu için uygun bir taşıyıcı maddedir. Siklodekstrinler aroma maddelerini, oksidasyon, ışık, ısı gibi dış etkenlere karşı korur. İstenmeyen tat ve koku oluşumunu azaltır, gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatır. Bunların dışında siklodekstrinlerle enkapsülasyonun en önemli avantajlarından biri de çözünürlüğü düşük olan maddelerin, suda çözünürlüğünü arttırmaktır [55].



Şekil 2.4. β -siklodekstrin molekülünün kimyasal yapısı [56]

Arabik gam, heteropolisakkarit yapısında yüksek oranda dallanmış bir polimer olup, basit şekerler (galaktoz, ramnoz, arabinoz), glukuronik asit ve kovalent bağlı proteinden (~% 2 k/k) oluşmaktadır. Yapıda bulunan protein bileşenleri, arabik gama bazı fonksiyonel özellikler kazandırmaktadır [57]. Arabik gam, su içinde çok iyi çözünebilirlik özelliğine sahiptir. Yüzey aktif bir madde olan arabik gam, yüksek konsantrasyonlarda dahi düşük viskozite sağlar. Ayrıca tatsız ve kokusuz olmasının yanı sıra toksik özellik

göstermemektedir. Arabik gamin, emülsifye etme ve film oluşturma özelliğine sahip olması, pek çok bileşenin enkapsülasyonu için uygun bir taşıyıcı madde olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Uçucu yağlar, aroma maddeleri, doğal renk maddeleri (oleorisinler ve karotenoidler), vitaminler, doğal ekstraktlar, meyve suları, bakteri ve probiyotikler bu maddelere örnek olarak verilebilir [58].

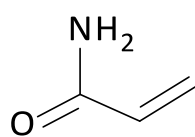
Karnauba vaks, *Copernica cerifera* isimli bir ağacın yapraklarından üretilen ticari ve doğal bir vaktır. Yapısında, alifatik esterler (% 40), 4-hidroksisinamik asit esterleri (% 21), ω -hidroksikarboksilik asitler (% 13) ve yağ asiti alkollerini (% 12) bulunur. Vakslar içerisinde en yüksek erime noktası olanıdır. Ayrıca diğer vakslara göre daha az viskoz, daha elastik ve deformasyonlara karşı daha dirençlidir. Gıda endüstrisinde, formülasyon yardımcısı, kayganlaştırıcı, topaklaşma önleyici olarak kullanılmaktadır [59]. Karnauba vaksın enkapsülasyonda taşıyıcı madde olarak kullanılması üzerine pek çok çalışma rapor edilmiştir. Milanovic vd [59], karnauba vaksın vanilin gibi hidrofobik özellikte aroma maddelerin kaplanması için uygun materyal olabileceğini belirlemişlerdir.

2.3. Isıl İşlem Kontaminantları

Gıdalar, ısıl işlem sırasında istenen son ürün özelliklerine bağlı olarak, 60-80°C gibi ılımlı sıcaklıklardan 200-250°C gibi yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir aralıkta değişen sıcaklıklara maruz kalmaktadırlar. Uygulanan bu sıcaklıklarda, "ısıl işlem kontaminantları" olarak bilinen, Stadler tarafından "gıdaların proses edilmesi ya da hazırlanması sırasında oluşan toksikolojik olarak risk grubunda olan bir takım kimyasallar" şeklinde açıklanan maddeler oluşmaktadır [60]. İnsan sağlığını tehdit eden bu maddeler, gıdaların bileşiminde doğal olarak varolan bileşiklerin, uygulanan ısıl işlemin etkisiyle gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır. Bu maddelerden, akrilamid, furan ve HMF bu tez kapsamında incelenecektir.

2.3.1. Akrilamid

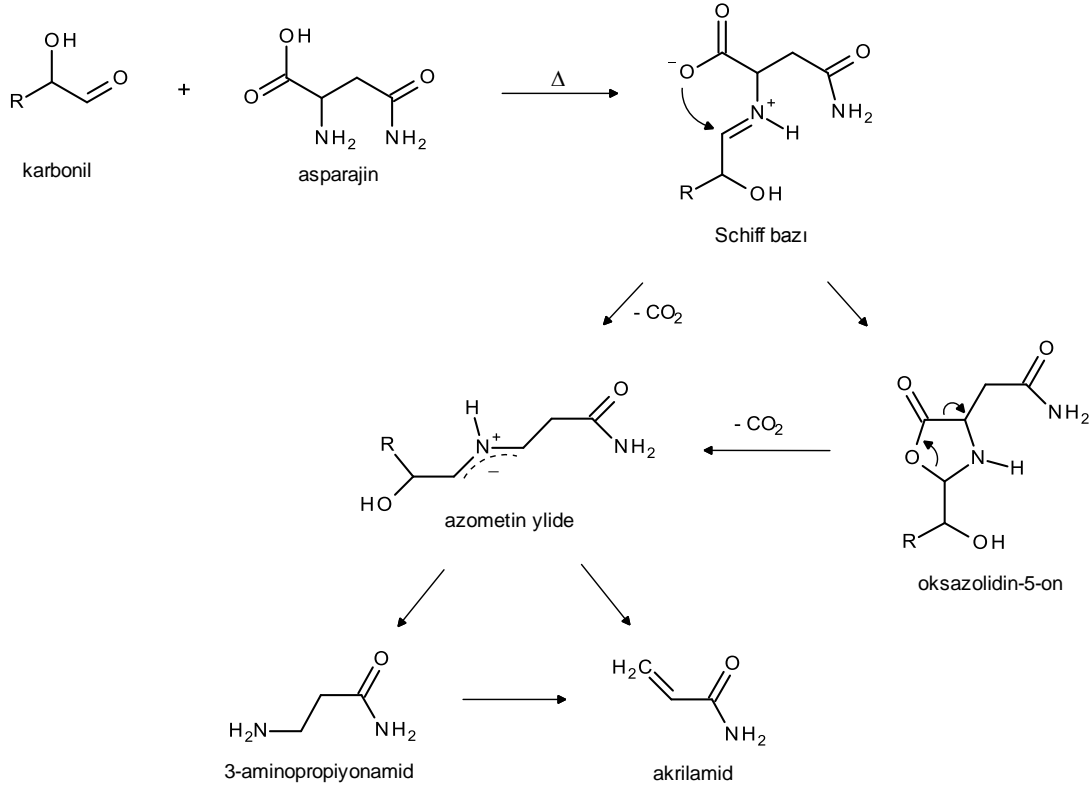
Akrilamid (2-propenamid), reaktif ve doymamış bir amittir ve kimyasal formülü C_3H_5NO 'dur. Şekil 2.5'te akrilamidin kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri verilmektedir.



Molekül ağırlığı : 71.1 g/mol
Yoğunluk : 1.13 g/cm³
Erime noktası : 84.5 °C
Çözünürlük : Su, metanol

Şekil 2.5. Akrilamid molekülünün yapısı, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Akrilamid oluşumu, asparajin ve karbonil bileşiklerinin 100 °C üzerinde verdiği Maillard reaksiyonu sonucunda gerçekleşmektedir. Karbonil ve asparajinden akrilamid oluşum mekanizması Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6. Akrilamid oluşum mekanizması

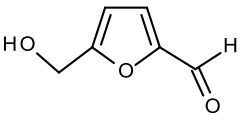
Akrilamid, karbonil ve asparajin mekanizması dışında, kızartma sırasında yüksek sıcaklık etkisiyle yağdaki trigliseritlerin akroleine dönüşmesi ile de oluşabilmektedir. Akrolein tarafından oluşan akrilik asidin, amonyak (aminoasitlerden ya da Strecker degradasyonu sonucu karbonil bileşiklerinden oluşan) ile reaksiyonu sonucu da akrilamid oluşur. Buna ek olarak, ortamda karbonil bulunmadığı durumlarda, asparajinin dekarboksilasyonla 3-aminopropionamide dönüşmesi sonucu da akrilamid oluşabilmektedir [61, 62].

Akrilamid, kemirgenler üzerinde kanıtlanmış kanserojenik ve insanlar üzerinde kanıtlanmış nörotoksik etkileri sebebiyle Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından “insan için olası kanserojen (grup 2A)” olarak sınıflandırılmıştır [5].

2.3.2. HMF

5-hidroksimetil-2-furfural (HMF) asidik ortamda heksoz şekerlerin dehidrasyonu sırasında ve Maillard reaksiyonuyla oluşan bir ara üründür. HMF'nin moleküler yapısı bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Şekil 2.7.'de gösterilmiştir.

Çok yüksek konsantrasyonlarda HMF'nin sitotoksik etkilerinin olduğu bilinmektedir. Üst solunum yolunda, deride, mukoza membranında ve gözde tahrişe neden olduğu belirlenmiştir. Gıdalarda HMF bulunmakta ve günlük alım miktarı 150 mg'a kadar çıkabilmektedir. Bu miktar akrilamid ve furan gibi diğer proses kontaminantlarından daha fazladır.

	$C_6H_6O_3$: 126.1 g/mol
	Yoğunluk : 1.2 g/cm ³
	Erime noktası : 32-34 ° C
	UV-maksimum : 284 nm
	Çözünürlük : Su, metanol, etanol

HMF
5-hidroksimetil-2-furfuraldehit
Hidroksimetilfurfural

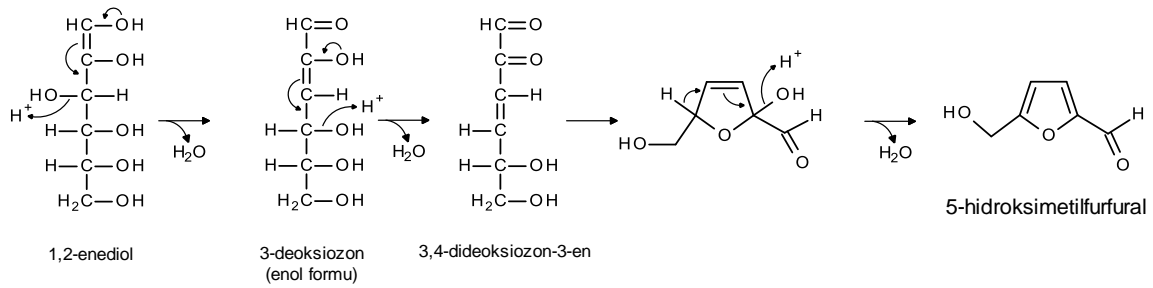
Şekil 2.7.HMF molekülünün yapısı, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

HMF oluşumu, heksoz degradasyonunda (karamelizasyon) ve Maillard reaksiyonunda ortak ara ürün olan 3-deoksiozon (3-deoksiglukozon, 3-deoksi-1,2-diuloz) üzerinden gerçekleşebilmektedir. Aminoasitlerin varlığında öncelikle karbonil amin kondensasyonu (Maillard reaksiyonu) ile Schiff bazı oluşur. İleri aşamada Amadori dönüşüm ürünleri ısı işlemler ve uzun depolama süresi sonucunda 3-deoksiozon, 1-deoksiozon gibi dikarbonillere parçalanarak redüktonları ve furfuralleri oluşturur [7]. HMF, Amadori dönüşüm ürünlerinin 1,2-enolizasyonu sonucunda oluşur. Zayıf bazik koşullarda ise 2,3-enolizasyonu baskın yoldur. 1,2-enolizasyonda pozitif yüklü amino grupları, dengeyi enol formu oluşumu yönünde kaydırır ve C₃'den hidroksil grubu ayrılarak 2,3-enol oluşur. Bir takım hidroliz ve dehidrasyon tepkimelerinden sonra doymamış dikarbonil bileşiklerinin siklizasyonu ile HMF oluşmaktadır [63, 64, 69].

Karamelizasyon, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonudur ve kondensasyon olmadan indirgen şekerlerin degradasyonu ile oluşmaktadır. Şekerler, erime noktalarının üstündeki sıcaklıklarda ısıtıldıklarında kahverengi polimerler oluşturarak esmerleşmektedir. HMF, heksozların orta dereceli asidik koşullarda dehidrasyonu ve siklizasyonu sonucunda ortaya

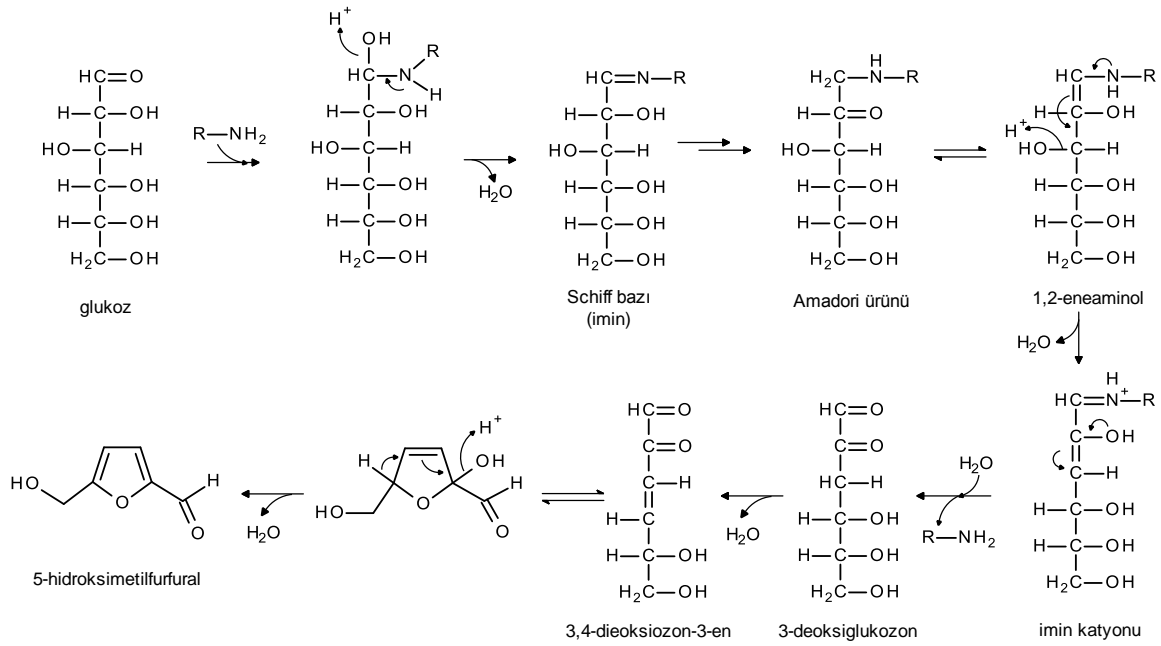
çıkar [64, 65]. Oluşumu, sıcaklık, pH, su aktivitesi ortam koşulları ile bivalent katyonların ve tuzların varlığına bağlıdır [7].

Karamelizasyon sırasında karbonhidratlar direkt olarak 1,2-enolizasyona giderler. 1,2-enolizasyonu dehidrasyon ve siklizasyon reaksiyonları takip eder. Karamelizasyon, Maillard reaksiyonundan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [64]. Heksoz şekerlerin dehidrasyonu sonucu HMF oluşumu Şekil 2.8’de, Maillard reaksiyonu sonucu HMF oluşumu ise Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.8. Heksoz şekerlerin dehidrasyonunda HMF oluşumu [66]

Fırıncılık ürünlerinin içeriğinde bulunan kabartma ajanları da şeker degradasyonunda rol almaktadır. Amonyum bikarbonat şekerlerin degradasyonunu artırarak esmerleşmede rol oynayan önemli bir bileşendir. Yüksek sıcaklıklarda amonyum bikarbonat içeren fırıncılık ürünlerinde HMF miktarı önemli derecede arttırmaktadır [67]. Ayrıca Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ gibi katyonlar şekerlerin dehidrasyonu hızlandırmakta ve HMF oluşumunu arttırmaktadırlar [6, 68].




Şekil 2.9. Maillard reaksiyonunda HMF oluşumu [7, 66]

2.3.3. Furan

Furan, dört karbon ve bir oksijen atomundan oluşan heterosiklik organik bir bileşiktir. Furanın moleküler yapısı, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Şekil 2.10'da verilmiştir.

Isıl işlem görmüş gıdalardaki furan miktarları ilk defa Amerikan Gıda ve İlaç Kuruluşu (FDA) tarafından 2004 yılında rapor edilmiştir. Bu rapora göre özellikle konserve edilmiş gıdalarda insan sağlığını tehdit edebilecek miktarlarda furan bulunabilmektedir.

 <p>Furan</p>	C ₄ H ₄ O :	68.1 g/mol
	Yoğunluk :	0.936 g/ml
	Erime noktası :	-85.5 °C
	Kaynama noktası :	31.3 °C

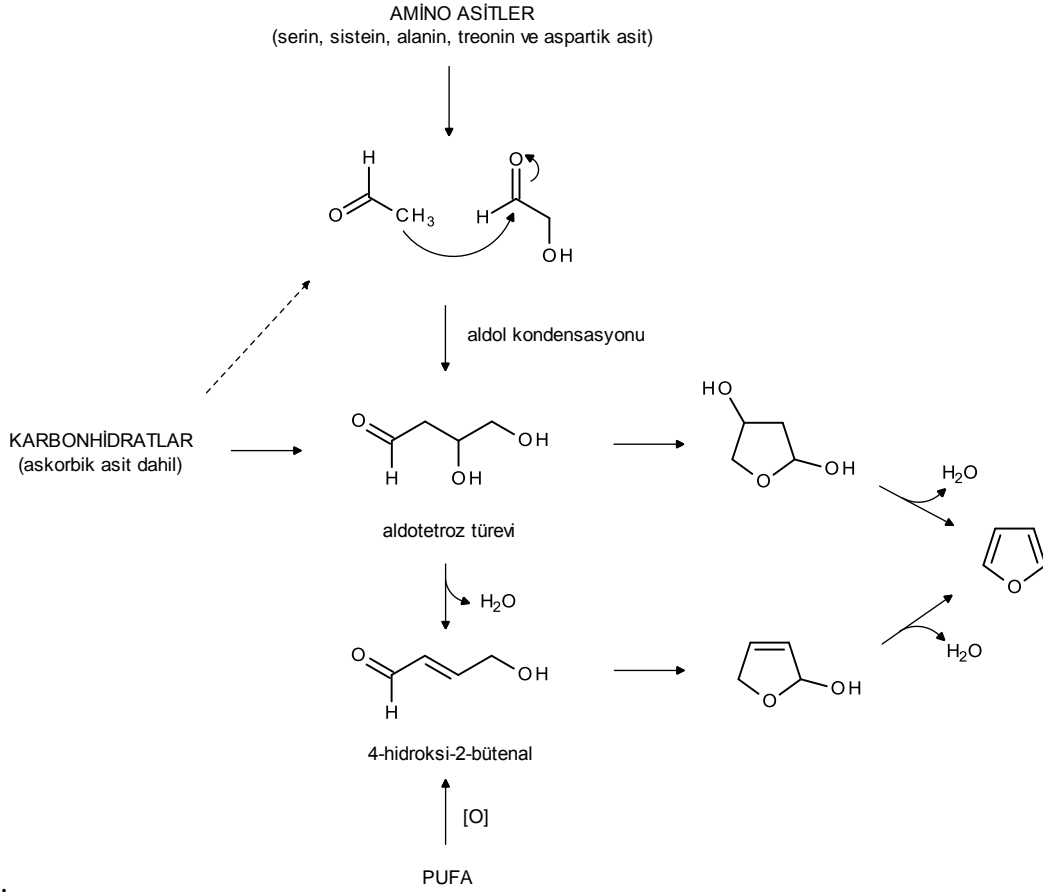
Şekil 2.10. Furan molekülünün yapısı, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Furanın gıdalarda oluşumu çok önceleri de bilinmesine rağmen IARC tarafından insanlar için muhtemel kanserojen (grup 2B) olarak sınıflandırıldıktan sonra kaygı oluşturmaya başlamıştır. Toksikoloji çalışmaları, deney hayvanlarında kanserojen olduğunu göstermiş ve karaciğer tümörlerine neden olduğu belirlenmiştir. Furan düşük bir polariteye sahip olduğu için biyolojik membranlardan kolaylıkla geçebilmektedir. Maruz kalınan furanın tamamı bağırsaklardan absorbe edilmektedir [69].

FDA tarafından 2004'te ve ardından EFSA tarafından rapor edilen veriler furanın ısıtılma işlemi görmüş birçok gıdada yaygın olarak bulunduğunu göstermiştir. Furan, özellikle kahvede, konservelerde, fırıncılık ürünlerinde, ısıtılma işlemi görmüş bebek yiyeceklerinde yüksek miktarda bulunmaktadır. Bunlara ek olarak, FDA birçok gıdada furan miktarının 100 µg/kg kadar çıkabileceğini belirlemiştir. Çözünür kahvede ortalama 394 µg/kg, kavrulmuş kahvede 1936 µg/kg, bebek yiyecekleri 32 µg/kg furan bulunduğu EFSA tarafından 2011'de rapor edilmiştir [70].

Gıdalarda furan oluşumu ile ilgili farklı mekanizmalar öne sürülmüştür. Maga JA. [71], gıdalarda furan oluşumunun temel nedeninin glukoz, laktoz ve fruktoz gibi karbonhidratların termal degradasyonu sonucu gerçekleştiğini belirtmiştir. FDA'ya göre ise, çeşitli karbonhidrat-protein karışımları, protein model sistemleri (alanin, sistein, kazein) ve vitaminler (askorbik asit, dehidroaskorbik asit, tiyamin) de gıdalarda furan oluşumuna neden olmaktadır. Bir diğer mekanizma ise, Becalski ve Seaman tarafından 2005 yılında rapor edilmiştir. Furanın askorbik asit, çoklu doymamış yağ asitlerinin ve karotenoidlerin yüksek sıcaklıklarda oksidasyonu sonucu da oluştuğunu belirlemişlerdir [72].

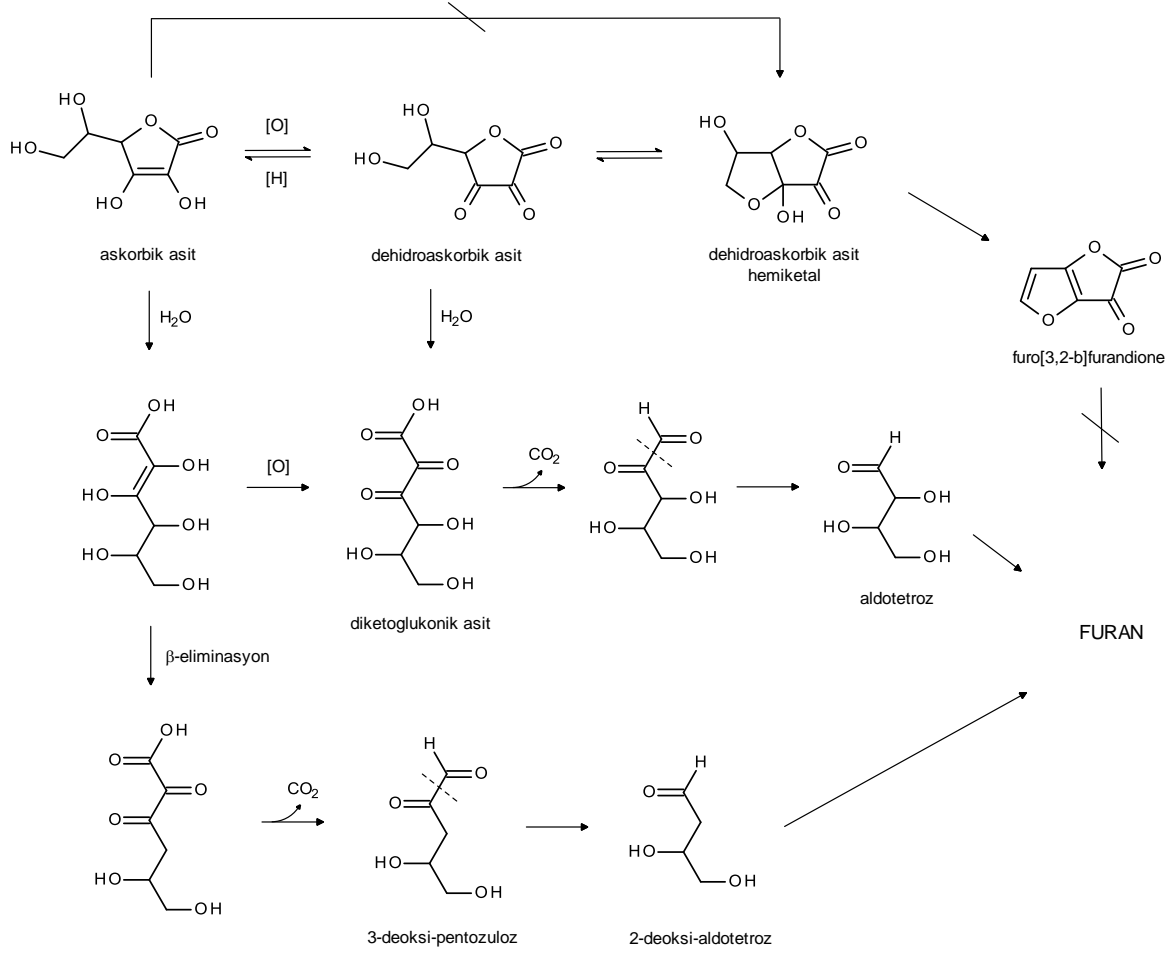
Şekil 2.11'de farklı kaynaklardan furan oluşumunun basitleştirilmiş şeması görülmektedir. Buna göre, farklı öncül moleküllerden oluşan aldotetroz ara ürünü halka oluşturur ve dehidre olarak furanı oluşturur. Bu öncüllerden aldotetroz türevinin oluşumu kompleks ve farklı birtakım reaksiyonları içermektedir [73].



Şekil 2.11. Furan oluşumu [73]

Askorbik asit, furan oluşumundan sorumlu en önemli gıda bileşeni olarak bilinmektedir. Meyve ve sebzelerde bol miktarda bulunan bir vitamin olması nedeniyle, bebekler için üretilen meyve ve sebze pürelarının pastörizasyonu sırasında askorbik asitin furana dönüşümü büyük kaygı yaratmaktadır. Askorbik asit, gıdada hızlı bir şekilde okside olarak dehidroaskorbik asite ve 2,3-diketogulonik asite (DKG) parçalanabilir. Non-oksidatif prolitik koşullarda ise askorbik asit DKG oluşturamaz ancak, hidrolize olarak α -eliminasyonu ve dekarboksilasyon ile 3-deoksipentosulöz üreterek furan oluşumuna neden olabilir. Ayrıca dehidroaskorbik asit kuru ortamda ısıtıldığında, siklizasyon yoluyla hemikatal forma dönüşür ve furan oluşumuna neden olabilir. Askorbik asitten furan oluşumuna ait tahmin edilen mekanizma Şekil 2.12’de verilmiştir.

Ayrıca bir başka çalışmada, 118 °C’ de model sistemlerde 30 dakika ısıtılan askorbik asit türevlerinin de furan oluşturduğu ve dehidroaskorbik asit ile izoaskorbik asitin oluşturduğu furan miktarının askorbik asitin oluşturduğu furan miktarına göre yaklaşık 10 kat fazla olduğu belirlenmiştir [72].



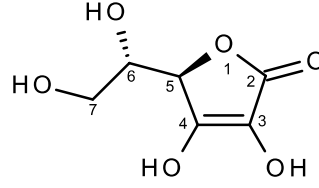
Şekil 2.12. L-askorbik asitin oksidatif ve non-oksidatif degradasyonu ile furan oluşumuna ait tahmin edilen mekanizma [73]

Öte yandan şeker dekompozisyonu ve Maillard reaksiyonu sonucunda da belli oranlarda furan oluşabilmektedir. Bu reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda kahvenin uzun süre kavrulması sırasında gözlenmektedir. Bu nedenle kavrulmuş kahve önemli düzeylerde furan içeren gıda gruplarından biridir. Benzer şekilde fındık gibi kuruyemişlerin kavrulması sırasında da önemli miktarlarda furan oluşabilmektedir [69].

2.4. Kaplanan Bileşenler

2.4.1. Askorbik Asit

L-Askorbik asit asidik ve antioksidan özellikleri 3,4-enediol yapısından kaynaklanan karbonhidrat benzeri bir redükton olup, fizyolojik olarak da bir vitamindir (Şekil 2.13). Halka yapıda olan askorbik asitin molekül formülü $C_6H_8O_6$ 'dir. Molekül ağırlığı 176.13 olup erime noktası 190.8 ile 192.8 °C arasında değişmektedir.



Şekil 2.13. L-askorbik asit molekülünün kimyasal yapısı

Birçok gıdanın yapısında doğal olarak bulunduğu gibi, antioksidan özelliklerinden dolayı gıdaların oksidasyona karşı korunması için yapay olarak da gıdalara eklenmektedir. Askorbik asit depolama ve proses sırasında sıcaklık, oksijen ve geçiş metallerine maruz kaldığında oldukça kararsız bir davranış sergilemektedir. Ayrıca oldukça reaktif olup diğer gıda bileşenleri ile interaksiyona girerek gıdanın renk, tat, koku gibi fiziksel özelliklerini değiştirebilmekte ve raf ömrünü kısaltabilmektedir. Bu nedenle askorbik asitin çevre koşullarından korunması amacıyla gıdaya eklenmesinden önce enkapsülasyonu etkili bir uygulama olarak görülmektedir.

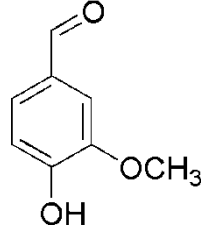
Askorbik asit furan oluşumundan sorumlu en önemli gıda bileşenidir. Askorbik asit içeren ve ısı işlem gören gıdalarda askorbik asitin furana dönüşümü büyük kaygı yaratmaktadır. Askorbik asit enkapsülasyonu furan oluşumunu önlemek için uygulanabilir. Askorbik asitin enkapsülasyonu faz ayırımı, püskürterek kurutma, ekstrüzyon ve dondurarak kurutma gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilir [74].

2.4.2. Vanilin

Vanilin doğal vanilyanın ana bileşeni olup, aromatik özelliklerinden dolayı gıda ve içecek endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir aroma maddesidir. Doğal vanilya vanilya bitkisinin *Vanilla planifolia*, *Vanilla tahitensis* ve *Vanilla pompona* gibi değişik türlerinden ekstrakte edilen aroma bileşenlerinden oluşan kompleks bir karışımdır [75]. Vanilyanın aroma profilini 200'den fazla bileşen oluşturmakta ve bu bileşenlerden vanilin toplam lezzet bileşenlerinin 1/3'ünü oluşturmaktadır [76]. Vanilin doğal vanilyadan üretilebildiği gibi, 2-metoksifenol, eugenol ya da ligninler gibi düşük maliyetli bileşenlerden de üretilebilmektedir [77]. Vanilin molekül yapısı Şekil 2.14'te, fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Vanilinin, antioksidan ve antimikrobiyal özellik gösterdiği ve gıdalarda koruyucu olarak kullanılabildiği bilinmektedir. Boonchird ve Flegel [78] , yaptıkları bir çalışmada vanilinin

Candida albicans ve *Cryptococcus neoformans*'a karşı antifungal aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.14. Vanilin molekülünün yapısı

Vanilinin antifungal aktivite göstermesinde, yapısında bulunan aldehit kısmın önemli rol oynadığı rapor edilmiştir. Buna ek olarak, yapısında bulunan benzen halkasındaki yan grup pozisyonunun da vanilinin antifungal aktivitesine katkıda bulunduğu bildirilmiştir [79]. Vanilinin *Eschericia coli*, *Lactobacillus plantarum*, *Listeria innocua*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Enterobacter aerogenes*, *Citrobacter freundii* gibi bazı Gram-negatif ve Gram-pozitif bakteriler karşısında antimikrobiyal etki gösterdiği rapor edilmiştir [80, 81].

Vanilinin, antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerinin yanında antikanserojen ve antimitojenik etkilerinin olduğu da belirlenmiştir [82]. Dünyada üretilen vanilinin yaklaşık % 50'si herbisitlerin, köpüklenme önleyici ajanların ve ilaçların üretiminde kullanılmaktadır [83].

Çizelge 2.1. Vanilin molekülünün kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri

Molekül formülü	C ₈ H ₈ O ₃
Molekül ağırlığı	152.15 g/mol
Erime noktası	80-81° C
Kaynama noktası	285° C
Suda çözünürlük	1 g/100 ml
Yoğunluk	1.056 g/ml

Vanilin yapısı nedeniyle Maillard reaksiyonunda şekerler gibi davranarak asparajinden akrilamid oluşumunu önemli ölçüde hızlandırmaktadır. Hamzaloğlu ve Gökmen [2] biyoaktif karbonillerin asparajinin akrilamide dönüşümü üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada test edilen karbonil bileşikleri içerisinde (silimarin, askorbik asit, kurkumin,

dehidroaskorbik asit) en fazla akrilamid oluşumuna neden olan bileşenin vanilin olduğunu belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, model sistemde 180°C’de 10 dakika reaksiyon sonucunda vanilin fruktoza benzer oranda akrilamid dönüşümüne neden olurken, reaksiyon süresi 20 dakikaya uzatıldığında vanilinin oluşturduğu akrilamid miktarı fruktoz ile oluşan akrilamid miktarının yaklaşık 2.74 kat daha fazla olarak belirlenmiştir.

2.4.3. Sodyum Klorür

Sodyum klorür, bilinen adıyla sofr tuzu, gıdalara tat-aroma geliştirici ve koruyucu olarak eklenen bir maddedir. Sodyum klorüre ait özellikler Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Sodyum klorür molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül formülü	NaCl
Molekül ağırlığı	58.44 g/mol
Erime noktası	801 °C
Kaynama noktası	1413 °C
Suda çözünürlük	35.9 g/100 mL
Yoğunluk	2.165 g/mL

Tuz, tat ve aromayı geliştirmesinin yanında, mikrobiyal gelişimi kontrol altına almakta ve gıdanın yapısal özelliklerini de değiştirmektedir. Ayrıca, farklı gıda ürünlerinin üretiminde, örneğin; peynir ve turşu gibi, fermantasyona yardımcı olarak istenilen tat ve aroma oluşumunu sağlamada da önemli rol oynamaktadır. Ekmek üretiminde, hamura eklenen tuz gluten yapısını geliştirir ve hamurun tekstürel özelliklerinin oluşumunu sağlar. Ancak diğer yandan, sodyum klorürün, gıdalarda ısıl işlem sırasında, mono ve di-sakkaritlerin dekompozisyonunu hızlandırarak HMF oluşumunu arttırdığı belirlenmiştir. Bu durumda, sodyum klorürün enkapsüle edilmesi, sodyum klorürün reaktivitesinin sınırlandırılmasının, tat ve aromayı etkilemeden HMF oluşumunun azalmasına yardımcı olabileceği düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında, askorbik asit, vanilin ve sodyum klorürün farklı taşıyıcı maddeler ile enkapsülasyonu gerçekleştirilerek, Maillard reaksiyon ürünleri üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal ve Kimyasallar

Çalışmanın birinci bölümünde kullanılan “Granny Smith” çeşidi elma ile nar ticari olgunlukta, yerel marketlerden temin edilmiştir. Siyanidin 3,5-diglukozit (Sy 3,5-dG), siyanidin-3-glukozit (Sy 3-G), pelargonidin 3,5-diglukozit (Pg 3,5-dG), pelargonidin 3-glukozit (Pg 3-G) standartları, asetonitril, L-(+)-askorbik asit ve kitosan (deasetilasyon derecesi % 75–85 ve orta molekül ağırlıklı) Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya)’den temin edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde kullanılan L-(+)-askorbik asit (min. > % 99.7), furan (% 99.9), L-asparajin (% 98), sodyum klorür, silika jel, asetonitril, su, ve metanol Merck (Darmstadt, Almanya), susuz Fe(III)-klorür Riedel-de Haen’den (Seelze, Almanya), vanilin Fisons Scientific Apparatus Ltd (Leicestershire, İngiltere), formik asit (% 98) J. T. Baker (Deventer, Hollanda)’ dan temin edilmiştir. Akrilamid, 5-hidroksimetilfurfural, glukoz ve arabik gam Sigma’dan (St. Louis, MO, USA) alınmıştır. β -siklodekstrin ve maltodekstrin (Glucidex DE değeri 19) Roquette, (Fransa), karnauba vaks Yılmaz Kimya (Türkiye) firmalarından temin edilmiştir.

Şırınga filtreleri (nylon, 0.45 μ m), Oasis MCX (1 mL, 30 mg adsorbent/kartuj) katı faz ekstraksiyon kartuşları, Atlantis T3 kolon (250 mm x 4.6 mm, 5 μ m) ve Atlantis C18 kolon (250 x 4.6 mm, 5 μ m) Waters (Milford, MA, USA) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Kitosan Kaplama Uygulaması ile Minimum İşlenmiş Meyvelerin Raf Ömrünün Geliştirilmesi

3.2.1.1. Kitosan Çözeltilerinin Hazırlanması

Nar örnekleri için kitosan çözeltileri, iki farklı oranda hazırlanmıştır. Bunlar % 1 kitosan - % 1 askorbik asit ve % 2 kitosan - % 2 askorbik asit karışımlarıdır. % 1 kitosan - % 1 askorbik asit çözeltisi için, öncelikle 1 gram askorbik asit 100 mL suda çözülmüş, daha sonra 1 g kitosan eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda karıştırma ve sonrasında ultrasonikasyon ile çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir. % 2 kitosan - % 2 askorbik asit de benzer şekilde hazırlanmıştır.

Elma örneklerinin kaplanmasında ise, üç farklı oranda kitosan çözeltisi kullanılmıştır. Bunlar; % 1 kitosan - % 1 askorbik asit, % 1 kitosan - % 5 askorbik asit ve % 2 kitosan -

% 2 askorbik asit çözeltileridir. Bu çözeltilerin hazırlanmasında da önce askorbik asit belirtilen oranda suda çözülmüş ve sonrasında üzerine kitosan eklenerek karıştırma ve ultrasonikasyon ile çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.2. Kaplama İşlemi

Narların dış kabuğu su ile yıkanmış, kurulanmış ve taneler zarar görmeyecek şekilde ayıklanmıştır. Nar taneleri temiz bir kaptan toplanmış ve farklı konsantrasyondaki kitosan-askorbik asit ve askorbik asit çözeltilerine 5 dakika süre ile daldırılmıştır. Kontrol grubu örnekleri, 5 dakika süresince suya daldırılmıştır. Daha sonra tanelerdeki su süzülür ve taneler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Tanelenmiş narlar, kaplama işleminden sonra steril polipropilen kaplara konulmuş, kalınlığı 30 µm, oksijen geçirgenliği 1600 cm³/m².24sa.atm olan BOPP (Bi-orientated polypropylene) film ile kaplanmış ve 5 °C 'de 28 gün süresince depolamaya bırakılmıştır.

Elmaların dış kabuğu öncelikle su ile yıkanmış ve kurulanmıştır. Sonrasında, 1 cm³'lük parçalara ayrılmış, ardından hızlı bir şekilde kaplama çözeltilerine daldırılarak 5 dakika bekletilmiştir. Kaplama işleminden sonra, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Elma küpleri, steril polipropilen kaplara konulmuş, kalınlığı 30 µm, oksijen geçirgenliği 1600 cm³/m².24sa.atm olan BOPP film ile kaplanmış ve 5 °C'de 14 gün süresince depolamaya bırakılmıştır.

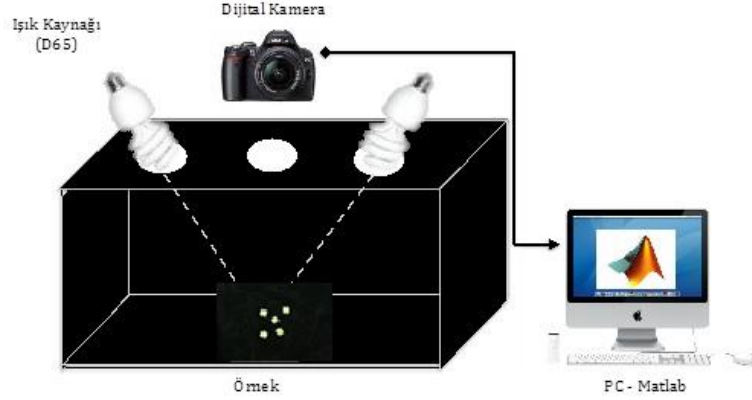
3.2.1.3. Ağırlık Kaybı

Narlarda ağırlık kaybı, depolamanın 2. gününde ve sonrasında 7 gün aralıklarla tartılarak belirlenmiştir. Elmalarda ise, depolamanın 3., 7. ve 14. gününde tartımlar yapılmıştır. Bulunan değerler aşağıdaki Eşitlik 3.1'de yerine konularak % ağırlık kaybı (% AK) hesaplanmıştır. Eşitlikte W_o; depolama başlangıcındaki ağırlığı, W_i; belirtilen gündeki ağırlığı ifade etmektedir.

$$\% AK = \frac{(W_o - W_i)}{W_o} * 100 \quad (3.1)$$

3.2.1.4. Renk Analizi

Renk analizi için, görüntüler hep aynı ışık altında çekilmiş ve çekim yapılan bölge diğer ışık kaynaklarından etkilenmeyecek şekilde konumlandırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan düzenek (Şekil 3.1) ile elma ve nar örneklerinden depolama boyunca görüntü alınmıştır.



Şekil 3.1. Görüntü işleme için standardize edilmiş görüntü alma sistemi

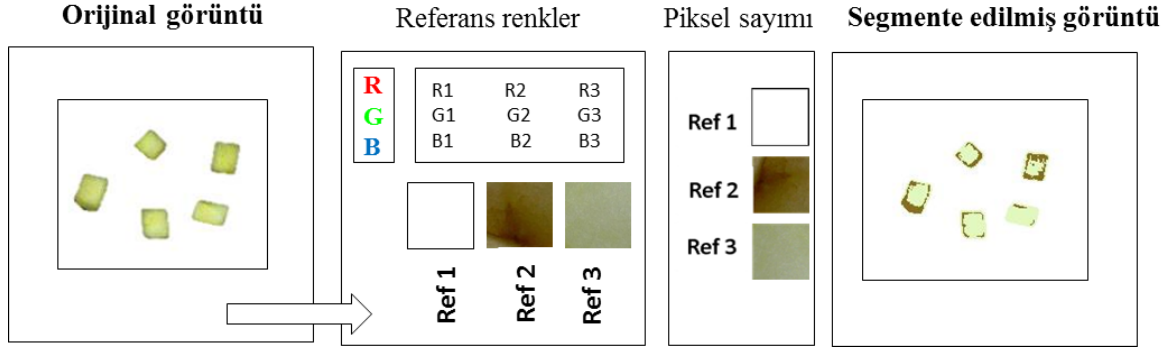
Nar örneklerinde renk analizi MATLAB® (ver.R2011a) programı ve Gökmen ve Sügüt [84] tarafından geliştirilen algoritma kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Nar örneklerinde, 5 farklı noktadan renk analizi gerçekleştirilmiş ve L^* , a^* ve b^* değerleri kıyaslanmıştır.

Elma örneklerinde ise depolama boyunca kararma derecesini belirlemek amacıyla, önceden tanımlanmış referans renklere karşılık gelecek şekilde gruplandırılarak örneklerde renk segmentasyonu yapılmıştır. Bunun için daha önceden geliştirilmiş algoritma MATLAB® programı kullanılarak uygulanmıştır. Segmentasyon yönteminde öncelikle referans renk değerleri oluşturulur. Ardından tüm pikseller teker teker analiz edilerek bu referans değerlerin hangisine yakın olduğu tespit edilir. Sonuçta her referans değeri için o referans değerine yakın piksel sayısı tespit edilir. İstenen renk oranı, elde edilen piksel sayısının toplam piksel sayısına bölünmesiyle hesaplanır.

Bu tez kapsamında elma üzerinde iki referans renk ve bir adet de arka plan referansı belirlenmiştir. Seçilen referans renkler ve yöntem Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmektedir.

Depolama boyunca elma örneklerinden elde edilen görüntülerde segmentasyon analizi yapılmıştır. Kararma oranları (%) belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Görüntü segmentasyonunun şematik olarak gösterimi

3.2.1.5. Sertlik Analizi

Elmalarda sertlik analizi, depolama başlangıcında, 3.gün, 7.gün ve 14.gün LLYOD TA Plus tekstür analiz cihazının 5 mm çaplı ucu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde her grup için 6 örnek kullanılmıştır. Ölçüm sonuçları sertlik değeri (N) kullanılarak karşılaştırılmıştır.

3.2.1.6. pH, Titrasyon Asitliği ve Suda Çözünür Kuru Madde Miktarının Belirlenmesi

Nar tanelerinden nar suyu meyve suyu sıkacağı ile elde edilmiştir. Elde edilen nar sularında pH ve titrasyon asitliği belirlenmiştir. Örneklerin pH değeri, Hanna marka pH metre ile belirlenmiştir.

Meyvelerden elde edilen meyve suyundan 10 mL alınarak 0.1 N NaOH ile pH 8.1 oluncaya kadar titre edilmiştir. Sonuç narda baskın olan sitrik asit cinsinden verilmiş ve g/100 mL olacak şekilde Eşitlik 3.2’de verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır [85].

$$\text{Titrasyon Asitliği (\%)} = V \times F \times E \times 100/M \quad (3.2)$$

Formülde,

V= Harcanan 0,1 N NaOH miktarı, mL

F= Titrasyonda kullanılan bazın normalitesi eğer tam 0,1 değilse bu çözeltinin faktörü. Çözeltinin normalitesi tam 0,1 ise F=1’dir.

E=1 mL 0,1 N NaOH’ in eşdeğer asit miktarı (sitrik asit, 0.006404)

M= Titre edilen örneğin gerçek miktarı, mL’dir.

Narların suda çözünür kuru madde miktarları, tanelerden nar suyunun elde edilmesinden sonra süzütünün refraktometreyle (Pal-1, Atago) 25 °C’de ölçülerek belirlenmiştir. Sonuçlar SÇKM (Suda Çözünür Kuru Madde) olarak verilmiştir.

3.2.1.7. Şeker ve Organik Asit Analizi

Nar örneklerinde, kitosan ile kaplamanın etkisini görmek amacıyla, kontrol ve % 1 kitosan - % 1 askorbik asit ile kaplanmış nar tanelerinde depolama süresince şeker ve organik asit kompozisyonunu belirlenmiştir. Bu amaçla, Refraktif İndeks (RI) Dedektör, Diod Dizi Dedektör (DAD), kuaterner pompa, otoörnekleyici ve kolon fırınından oluşan Agilent 1200 HPLC sistem kullanılmıştır. Ayrım için Shodex Rspak KC-811(300x7.8mm, 6 µm, Shoko Co., Tokyo, Japan) kolonu kullanılmıştır. Mobil faz olarak % 0.1 fosforik asit içeren su (v/v) kullanılarak izokritik bir ayırım gerçekleştirilmiştir. Kolon fırını 20 °C, akış hızı 1 mL/dak ve dalga boyu 220 nm’ye ayarlanmıştır. Örneklerin ekstraksiyonu için, 5 g nar tanesi alınmış, 50 mL 20:80 oranında asetonitril; % 0.1 formik asit içeren su içerisinde Heidolph Silent Crusher M marka homojenizatör ile 10000 rpm’de 2 dakika ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstrakt 7500 g’de 5 dakika santrifüj edilmiş, 1 mL ekstrakt alınarak Oasis HLB kartuştan geçirilerek vialerle aktarılmıştır. Organik asit ve şeker miktarları, standart pik alanları ve alıkonma süresi karşılaştırılarak belirlenmiştir.

3.2.1.8. Depolama Süresince Mikrobiyolojik Gelişimin Belirlenmesi

Toplam aerobik mezofilik canlı ve psikrofilik bakteri sayımı ile toplam maya ve küf sayımları depolama başlangıcında ve depolama süresince, elma ve nar örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Her örnek için, iki ayrı kaptan 2 paralel olarak ekim yapılmıştır. 10 g elma/nar tanesi 90 mL serum fizyolojik içerisinde homojenize edilmiştir. Seri dilüsyonlar (1:10) yapılmış, sayım sonuçları log₁₀ kob/g olarak verilmiştir.

Toplam aerobik mezofilik canlı ve psikrofilik bakteri analizleri, ISO 4833:1991’de ifade edilen şekilde Plate Count Agar (PCA)’da dökme plak yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Toplam aerobik mezofilik canlı gelişimi için, 48 saat süresince 35 °C’de, psikrofilik bakteri için ise 5 °C’de 10-14 gün inkübasyon sonucu sayım yapılmıştır. Toplam maya ve küf sayımı için, örnekler yayma plak yöntemi ile Patates Dekstroz Agar (PDA)’a ekim yapılmış, 25 °C’de 5-7 gün inkübasyon sonucu sayımlar gerçekleştirilmiştir.

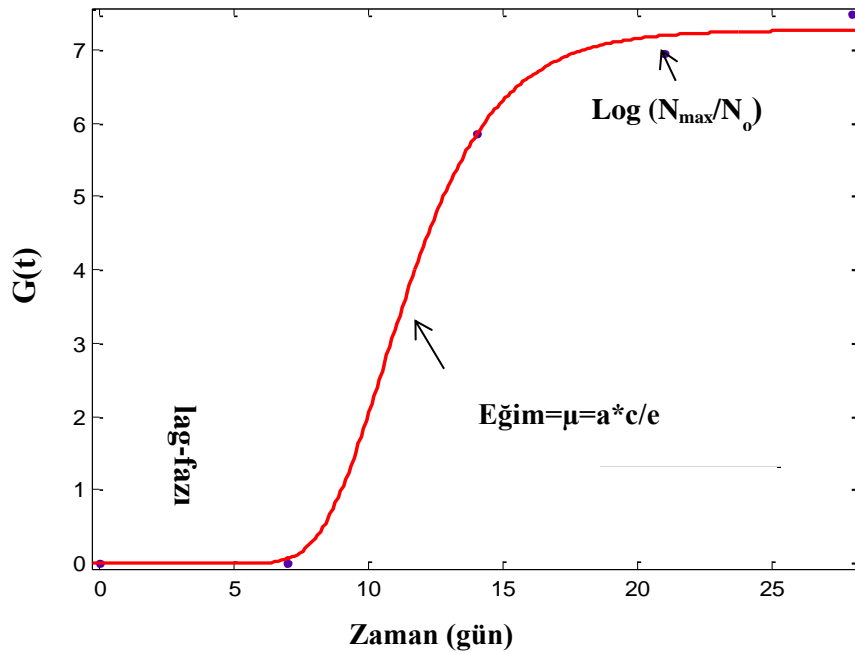
3.2.1.9. Mikrobiyal Gelişimin Gompertz Modeli Kullanılarak Modellenmesi

Belirli koşullar altında mikrobiyal gelişim matematiksel modeller kullanılarak açıklanmaktadır. Gıdalarda mikrobiyal gelişim, belirli bir mikrobiyal büyüme hızıyla belli

bir zaman içerisinde maksimum değere ulaşır [86]. Bu gelişme evresini tanımlamada Gompertz, Stannard, Richard, Schunute gibi çeşitli sigmoidal modeller kullanılmaktadır. Ancak bu modeller içerisinde Gompertz fonksiyonunun gıda mikrobiyolojisinde tahmini mikrobiyal yükün belirlenmesinde yaygın olarak kullanıldığı görülmüştür. Gompertz modeline göre mikrobiyal gelişim Şekil 3.3'te, Gompertz fonksiyonu (G(t), y) Eşitlik 3.3'te ve modifiye edilmiş eşitlik ise Eşitlik 3.4'te verilmiştir.

$$y = a \times \exp(-\exp(b - ct)) \quad (3.3)$$

$$\log\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = A \times \exp\left[-\exp\left[\frac{\mu m \times e}{A}(\lambda - t) + 1\right]\right] \quad (3.4)$$



Şekil 3.3. Gompertz modeline göre mikrobiyal gelişim eğrisi

Mikrobiyal gelişme eğrisi, popülasyon büyüklüğünün ($G(t) = \text{Log}(N_t/N_0)$) logaritmasının zamana karşı bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Bu denklemden N_t belirtilen gündeki mikroorganizma sayısını, N_0 ise depolama başlangıcında belirlenen mikroorganizma sayısını temsil etmektedir. Gelişme eğrisinin lag, log ve durgun fazı üç parametre ile açıklanmaktadır. Bunlar;

$\mu m = a \cdot c / e$, Maksimum spesifik gelişme hızı (Bükülme noktasının tanjantı)

$\lambda = (b - 1) / c$, Lag süresi (Tanjantın x eksenini kestiği nokta)

$a = \log(N_{\max}/N_0)$, Asimptot, ulaşılan en yüksek değer olarak belirtilmiştir.

Gompertz eşitliği MATLAB programı kullanılarak tüm mikrobiyolojik verilere uygulanmış, nar ve elma örneklerinde depolamaya bağlı olarak büyüme eğrisi her uygulama için belirlenmiştir. Modellerde, denklemin uyum derecesi belirleme katsayısı (R^2) ile ölçülmektedir ve modelleme % 95 güven aralığı içerisinde yapılmıştır.

3.2.1.10. Nar Örneklerinde Antosiyanin Analizi

Antosiyanin profilini belirlemek için, 5 g nar tanesi 50 mL 20:80 asetonitril:su (% 1 formik asit içeren) içerisinde 2 dakika süresince 10000 rpm'de homojenize edilmiştir. Elde edilen ekstrakt, 7500 g'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatant 0.45 µm filtreden geçirilerek vialere aktarılmıştır.

Örnekler Agilent 1200 LC/MS sisteminde elektrospray iyonizasyon modunda analiz edilmiştir. Kromatografik seperasyon Polyphenol C12 (Synergi 4 µm Max-RP 80 Å, 250 x 4.6 mm) kolonunda gerçekleştirilmiştir. Kromatografik seperasyon gradiyent akışta % 1 formik asit suda (A çözeltisi) ve % 1 formik asit asetonitrilde (B çözeltisi), 0.7 mL/dak akış hızında 30 °C'de gerçekleştirilmiştir. Gradyent profili; 0-12 dakika, gradient akış % 10'dan % 30 B, 12-15 dakika; izokratik akış % 30 B, 15-18 dakika; gradient akış 30 %'dan % 10 B, ve 18-25 dak; izokratik akışta % 10 B olarak belirlenmiştir. Enjeksiyon hacmi 10 µL'dir. Data scan modunda arayüz parametreleri; kurutucu gaz (N_2), akış hızı 13 L/dak; nebulizör basıncı, 40 psig; kurutucu gaz sıcaklığı, 350 °C; kapılar voltaj, 4kV; fragmentor voltajı 120 eV olarak toplanmıştır. MS spektrumu, pozitif iyon modunda m/z 100-500 arasında taranmıştır. Antosiyanin miktarları, standart pik alanları ve alıkonma süresi karşılaştırılarak belirlenmiştir.

3.2.1.11. Elma Örneklerinde Polifenolik Bileşiklerin Belirlenmesi

Bir gram elma parçası 5 mL etanol ve 1000 ppm askorbik asit içeren su (50:50, v/v) ile homojenizatörde (Heidolph Silent Crusher M) parçalanarak ekstrakte edilmiştir. 5 dakika vortekslenen ekstrakt 6000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiş ve süpernatant ayrılmıştır.

Örnekler, HPLC-DAD-kütle spektrometresi kullanılarak Agilent 1200 LC/MS sisteminde elektrospray iyonizasyon modunda analiz edilmiştir. Kromatografik seperasyon, HICHROM 5 C18 kolonunda gerçekleştirilmiştir. Kromatografik seperasyon gradiyent akışta, % 1 formik asit suda (A çözeltisi) ve % 1 formik asit asetonitril (B çözeltisi) kullanılarak 0.7 mL/dak akış hızında 30 °C'de gerçekleştirilmiştir. Gradyent profili; 0-8 dakika, gradient akış % 10'dan % 30 B, 8-10 dakika; izokratik akış % 30 B, 10-12 dakika; gradient akış 30 %'dan % 10 B, ve 12-20 dak; izokratik akışta % 10 B şeklindedir.

Enjeksiyon hacmi 10 µL'dir. Data scan modunda arayüz parametreleri; kurutucu gaz (N₂), akış hızı 13 L/dak, nebulizör basıncı, 40 psig; kurutucu gaz sıcaklığı, 325 °C; kapilar voltaj, 4 kV; fragmentor voltajı, 120 eV olacak şekilde taranmıştır. Kütle spektrumu negatif ve pozitif iyon tarama modlarında, m/z kütke aralığı 50-1000 olarak ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Fenolik bileşen miktarları, standart pik alanları ve alıkonma süresi karşılaştırılarak belirlenmiştir. Sonuçlar belirtilen depolama gününde tespit edilen konsantrasyonun (C) başlangıç konsantrasyonuna (C₀) oranı (C/C₀) olarak verilmiştir.

3.2.2. Mikroenkapsülasyon Uygulaması ile Bazı Gıda İngrediyenlerinin Kimyasal Reaktivitelerinin Sınırlandırılması

3.2.2.1. Askorbik Asit, Sodyum Klorür ve Vanilin Mikroenkapsülasyonu

Askorbik asit, vanilin ve sodyum klorür emülsiyonları Çizelge 3.1'de verilen oranlara göre hazırlanmıştır. Arabik gam, maltodekstrin, arabik gam ve maltodekstrin karışımı (AG:MD 3:1, k/k) askorbik asitin kaplanmasında kullanılmıştır.

Kaplama materyalleri distile suda (25 °C) çözülerek % 25 konsantrasyonda hazırlanmıştır. Askorbik asit/kaplama materyali oranı (k/k) 1:10 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Vanilin enkapsülasyonu için β-Cd kullanılmış ve % 1 konsantrasyonda distile suda (25° C) çözdürülmüştür. Çözeltiye vanilin: β-Cd son konsantrasyonu 1:20 ve 1:40 oranında olacak şekilde vanilin eklenmiştir. Sodyum klorür ise, karnauba vaks kullanılarak kapsüle edilmiştir. Öncelikle karnauba vaks 90 °C su banyosunda eritilmiştir. Sodyum klorür belirlenen oranda suda (25 °C) çözüldürülmüş ve sonrasında eriyik halde olan karnauba vaks eklenmiştir. NaCl/karnauba vaks oranı (k/k) 1:1 ve 2:1'dir. Ayrıca karnauba vaksın kuru madde oranı % 5.5 ve % 12.5 olmak üzere iki farklı oranda hazırlanmıştır.

Bütün emülsiyonlar iki kademeli olarak homojenize edilmiştir. Emülsiyonlar öncelikle ilk aşamada, 2000 rpm'de 3 dakika homojenizatör (Heidolph, Silent M Crusher) ile homojenize edilmiş ve sonrasında emülsiyonlar yüksek basınçlı homojenizatörde (M110P, Micro fluidics, Newton, MA, USA) 30 ksi'de 6 çevrim yapılarak emülsifiye edilmiştir.

Son olarak elde edilen emülsiyonlar toz formda mikrokapsüller elde edilebilmek amacıyla dondurarak kurutulmuştur.

Çizelge 3.1. Emülsiyon formülasyonları

Emülsiyon	Kaplanan madde	Taşıyıcı madde	Taşıyıcı madde (%)	Kaplanan madde:Tasıyıcı madde oranı (k/k)
AA-MD-1	Askorbik asit	Maltodekstrin	25	1:10
AA-MD-2	Askorbik asit	Maltodekstrin	25	2:10
AA-AG-1	Askorbik asit	Arabik gam	25	1:10
AA-AG-2	Askorbik asit	Arabik gam	25	2:10
AA-MD-AG-1	Askorbik asit	MD:AG (3:1)	25	1:10
AA-MD-AG-2	Askorbik asit	MD:AG (3:1)	25	2:10
Van-βCd-1	Vanilin	β-siklodekstrin	1	1:20
Van-βCd-2	Vanilin	β-siklodekstrin	1	1:40
Van-CW-1	Vanilin	Karnauba vaks	10	1:10
Van-CW-2	Vanilin	Karnauba vaks	10	1:5
Van-CW-3	Vanilin	Karnauba vaks	10	1:20
NaCl-CW-1	Sodyum klorür	Karnauba vaks	5.5	1:1
NaCl-CW-2	Sodyum klorür	Karnauba vaks	12.5	1:1
NaCl-CW-3	Sodyum klorür	Karnauba vaks	5.5	2:1

3.2.2.2. Mikrokapsüllerin Termal Özelliklerinin DSC ile Belirlenmesi

Mikrokapsüllerin termal özellikleri, TA Q20 model DSC cihazı (TA Instruments, New Castle, DE, USA) kullanılarak belirlenmiştir. Askorbik asit ve vanilin serbest halleri ile kaplama materyallerinin termal özellikleri karşılaştırma amacıyla belirlenmiştir. Örnekler alüminyum kaplar içerisine tartılmış ve hermetik olarak kapatılmıştır. Kalibrasyonlar 30 mL/dak akış hızında boş bir kap üzerinde yapılmıştır. Analiz 25-270 °C arasında 5°C/dak sıcaklık artışı hızında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.3. Mikrokapsüllerden Sodyum Klorürün Zamana Bağlı Olarak Suya Geçiş Miktarının Belirlenmesi

Mikrokapsüllerden sodyum klorürün suya geçiş miktarı zamana bağlı olarak belirlenmiştir. Bu amaçla 50 mg mikrokapsül, 200 mL deiyonize su içerisine eklenmiş ve sabit hızda karıştırılmıştır. Suya geçen tuz miktarı Hanna HI-8633 kondüktometri yardımıyla iletkenlik miktarı ölçülerek belirlenmiştir. Analizler her mikrokapsül için paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.4. Parçacık Boyutu Dağılımı

Mikrokapsüllerin parçacık boyut analizi lazer kırınım prensibi ile çalışan parçacık boyut analiz cihazının sıvı modülü (Malvern, Mastersizer 2000SR, Hydro 2000S wet dispersion unit) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler yaklaşık 2 gram mikrokapsülün kaplama materyaline bağlı olarak su ya da propanol içerisine eklenmesi ile sıvı modül içerisinde gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı madde olarak arabik gam, maltodekstrin ve β -siklodekstrin olan örneklerde propanol, karnauba vaks olan örneklerde ise su kullanılmıştır. Ölçümler öncesinde, yapışkan parçacıkların ayrımını sağlayabilmek için 2000 rpm'de 15 saniye karıştırma işlemi ve ultrason uygulaması yapılmıştır. Sonuçlar D_{10} , D_{50} ve D_{90} değerleri (μm) olarak verilmiştir.

3.2.2.5. SEM Analizi

Tuz mikrokapsüllerinin morfolojisini görmek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Örnekler, 10 nm Au/Pd tabakasıyla kaplandıktan sonra FEI Quanta 200F model SEM (Oregon, USA) cihazında görüntülenmiştir.

3.2.2.6. Mikrokapsüllerin Reaktivitesinin Belirlenmesi

Mikrokapsüllerin ısıtma sırasında reaktivitelerini belirlemek amacıyla 3 farklı model sistem hazırlanmıştır. Model sistemler, ısıtma koşulları ve reaksiyon ürünleri Tablo 2'de verilmiştir.

İlk model sistem askorbik asit enkapsülasyonunun furan oluşumu üzerine etkisi incelenmek amacıyla, mikrokapsüller demir (III) klorür (Fe^{+3}) içeren ortamda ısıtılmıştır. Toplam reaksiyon hacmi 100 μL olacak şekilde 10 μmol askorbik asit ve 1 μmol Fe^{3+} içeren karışım ve 30 mg silika jel 20 mL'lik headspace viallerine aktarılmıştır. Karışımın üzeri 270 mg silika jel ile kaplandıktan sonra kapaklar sızdırmaz olacak şekilde kapatılmıştır. Vialler 80, 100 ve 120 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 60 dakika süre ile sıcaklık kontrollü fırında (Memmert UNE400, Germany) ısıtılmıştır. Bütün reaksiyonlar iki paralelli olarak gerçekleştirilmiştir. Sonrasında furan analizi gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak yapılmıştır.

İkinci model sistem, sodyum klorür kapsüllerinin glukoz varlığında ısıtıldığında HMF oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla hazırlanmıştır. 100 μmol glukoz ve 100 μmol sodyum klorür içeren kapsüller çözelti halinde 25 mL'lik tüplere aktarılmıştır. 100 μmol glukoz, 100 μmol sodyum klorür ve kaplama materyali karışımı kontrol olarak kullanılmıştır. Toplam reaksiyon hacmi deiyonize su ile 200 μL 'ye tamamlanmış ve

karışımın üzeri 300 mg silika jelle kaplanacak şekilde ilave edilmiş ve tüpler vidalı kapakla sıkıca kapatılmıştır. Reaksiyonlar yağ banyosunda 200 °C’de 15 dakika süre ısıtma ile gerçekleştirilmiştir. Bütün reaksiyonlar 2 paralel olarak yapılmıştır ve HMF analizi gerçekleştirilmiştir.

Vanilin enkapsülasyonunun ısıtma sırasında asparajinden akrilamid oluşumu üzerine etkisini belirleyebilmek amacıyla bir diğer model sistem kurulmuştur. Bu sistemde, 10 µmol asparajin ile 10 µmol vanilin içeren kapsüller reaksiyon ortamına eklenmiştir. Toplam reaksiyon hacmi deiyonize su ile 100 µL’ye tamamlanmış ve karışımın üzeri 300 mg silika jelle kaplanarak ilave edilmiş ve tüpler vidalı kapakla sıkıca kapatılmıştır. Tüpler 150 °C yağ banyosunda 5 ve 10 dakika olmak üzere reaksiyona bırakılmıştır. Bütün reaksiyonlar iki paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında akrilamid analizi yapılmıştır.

3.2.2.7. Furan Analizi

Reaksiyon ortamında oluşun furan analizi Agilent 5973 model kütle detektörüne bağlı Agilent 6890N serisi GC-MS ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği headspace vialleri 40 °C’lik etüvde yarım saat bekletilerek sabit sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. 75 µm Carboxen-PDMS (black) SPME fiber yardımıyla reaksiyon viallerinde bulunan furan adsorbe edilmiştir. Sonrasında 200 °C’deki enjeksiyon bloğunda 5 dakikada desorbe edilmiştir. Agilent J&W Scientific 30 m × 0.32 mm, 20 µm HP-PLOT Q kolon kullanılarak enjeksiyon gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 2 mL/dak akış hızında helyum kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 5 dakika süresince 100 °C’de tutulmuş, 10 °C/dak artışla 200 °C’ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 15 dakika tutulmuştur. Elektron iyonizasyonu (70eV) SIM modunda (m/z oranı ana iyon ve parçalanma ürünü iyonlar için sırasıyla 68 ve 39) tarama yapılmıştır. İyon kaynağı sıcaklığı 230 °C’ye ayarlanmıştır. Furan molekülünün spektrumu NIST kütüphanesindeki spektrumla ve standardın alıkonma süresiyle karşılaştırılarak belirlenmiştir. Sonuçlar 0-15 nmol arasında hazırlanan standartın kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmış ve sonuçlar her model sistemde oluşan nmol furan olarak verilmiştir.

3.2.2.8. HMF Analizi

Reaksiyon ortamında oluşan HMF’nin ekstraksiyonu için reaksiyon tüplerine 2 mL su eklenmiş ve tüpler 5 dakika vortekslenmiştir. Ekstrakt 8000 g’de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatantlar 10 kat seyreltme işleminin ardından 0.45 µm filtreden geçirilmiş

ve 10 µL örnek HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Bu amaçla kuaterner pompa (LC-20AD), otomatik örnek enjeksiyon sistemi (SIL-20AHT), diode array dedektör (SPD-M20A) ve sıcaklık kontrollü kolon fırını içeren bir Yüksek Hızlı Sıvı Kromatografi (UFLC) sisteminden (Shimadzu, Kyota, Japonya) yararlanılmıştır. Mobil faz olarak 1.0 mL/dak akış hızında, 10 mM formik asit:asetonitril (90:10, v/v) izokratik karışımı kullanılmış kromatografik seperasyon Atlantis dC18 kolonda (5 µm, 4.6 mm x 250 mm) ve 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kromatogramlar ise 285 nm dalga boyunda kaydedilmiş ve HMF miktarı, 0.5-10 µg/mL arasında oluşturulan kalibrasyon eğrisine göre belirlenmiştir. Sonuçlar model sistemde oluşan nmol HMF olarak verilmiştir.

3.2.2.9. Akrilamid Analizi

Reaksiyon ortamında oluşan akrilamidin analizi için reaksiyonun gerçekleştirildiği tüplere 5 mL su ilave edilerek 2 dakika vortekslenmiş ve 2 mL'lik kısmı ependorflara alınarak 8000 x g hızda 5 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası supernatant -80 °C'de dondurulmuş ve eritilmiştir. Elde edilen berrak süpernatantın 1 mL'si önceden koşullandırılmış Oasis MCX kartuştan saniyede bir damla hızla geçirilmiştir. İlk 7-8 damla atılarak sonraki damlalar bir vialde toplanmış ve LC-MS/MS'de analiz edilmiştir.

Ekstraktların analizinde Waters Acquity H Class UPLC sistem LC-MS/MS kullanılmıştır. TQ dedektör elektrosprey iyonizasyonunda pozitif mod seçilmiş, kromatografik ayırım Acquity UPLC HSS T3 kolonda 0.3 mL/dak akış hızında mobil faz olarak % 0.5 metanol içersinde 10 mM formik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz esnasında Waters ACQUITY FTN otomatik örnekleyici sıcaklığı 10°C ve kolon sıcaklığı 40°C olarak ayarlanmıştır. Elektrosprey kaynağı, Kapiler voltajı; 0.80 kV; kon voltajı 21 V; ekstraktör voltajı 4 V; kaynak sıcaklığı 120°C; desolvation sıcaklığı 450°C; desolvation gaz (azot) akış hızı: 900 L/sa, çarpışma gazı (Argon) akış hızı 0.25 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Ana iyon kütlesi $[M+H]^+$ 72, parçalanma iyonları 55 (çarpışma enerjisi 9 V) ve 44 (çarpışma enerjisi 12 V) olarak izlenmiştir. Tüm MRM geçişleri için geçiş süresi 0.2 sn'dir.

Akrilamid stok çözeltisi 1.0 mg/mL derişimde su içerisinde hazırlanmıştır. Çalışma standart çözeltiler, stok çözeltiden günlük olarak 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 ng/mL derişimlerine deiyonize su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. 1.0-20.0 ng/mL aralığında akrilamid kalibrasyon doğrusu hazırlanmıştır. Örnekler paralelleriyle birlikte analiz edilmiş ve ortalama değerler bildirilmiştir.

3.2.3. İstatistiksel Analizler

Elde edilen verilerin istatistiksel analizi için SPSS-17.0 programı kullanılmıştır. Örnek ortalamaları arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir farkın olup olmadığı tek yönlü varyans analizi (One-Way ANOVA) veya bağımsız grup t-testi ile incelenmiştir. Örnekler arasındaki istatistiksel anlamlı farklılığı araştırmak için Tukey HSD Post-Hoc testi uygulanmıştır. Bu test ile $p < 0.05$ için sonuçlar istatistiki olarak anlamlı kabul edilmiştir.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

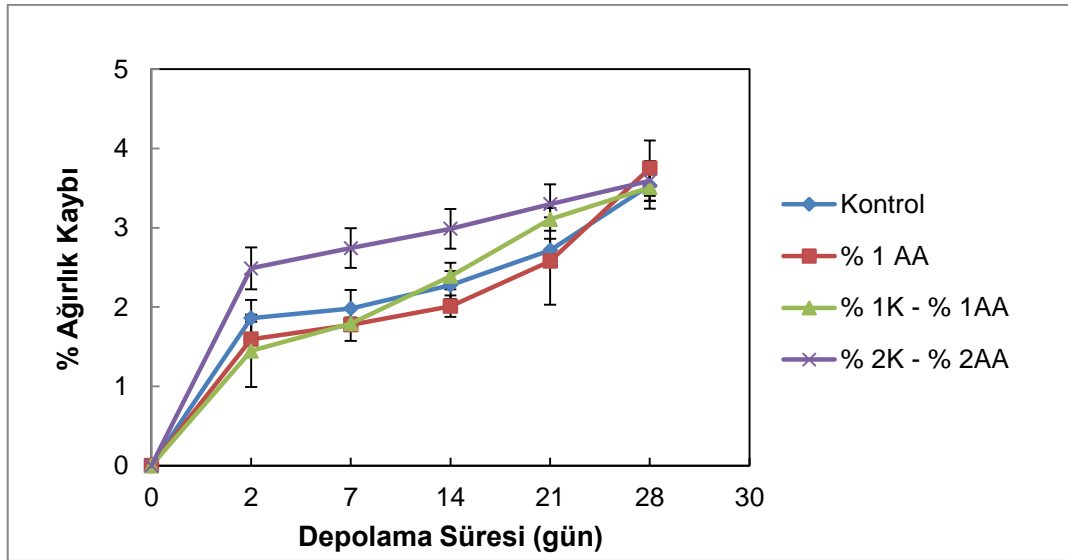
4.1. Kitosan Kaplama Uygulaması ile Minimum İşlenmiş Meyvelerin Raf Ömrünün Geliştirilmesi

4.1.1. Nar Tanelerinin Raf Ömrünün Uzatılması

Nar tanelerinin raf ömrünün uzatılması amacıyla 4 farklı uygulama yapılmış ve depolama süresince örneklerde fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik analizler gerçekleştirilmiştir.

4.1.1.1. Ağırlık Kaybı

Kitosan ve askorbik asit ile kaplanan nar tanelerinde ve kontrol örneklerinin, 28 gün 5°C'de depolanmaları süresince ağırlıklarında meydana gelen değişimler Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Depolama süresince nar örneklerinde ağırlık kaybı (%)

Depolama süresi sonunda kontrol örneklerinde ve % 1 askorbik asit uygulanan örneklerde ağırlık kaybı %3.53 ve % 3.75 iken, % 1K - % 1AA ve % 2K - % 2AA ile kaplanan örneklerde sırasıyla, % 3.51 ve % 3.59'dur. Depolama başlangıcında ilk 2 gün içerisinde

en yüksek ağırlık kaybı % 2K - % 2AA ile kaplanan örneklerde gözlenmiş ve % 2.49 olarak tespit edilmiştir. Kontrol ve % 1 askorbik asit örneğinde ise 2 günlük depolama sonunda % 1.86 ve % 1.59 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Ağırlık kaybının en önemli sebebi meyvenin solunumu ile suyun nar tanesinin yüzeyinden uzaklaşmasıdır. Suyun buharlaşma hızı nar tanesi ile atmosferdeki suyun buhar basıncı farkı ile ilişkidir. % 2K - % 2AA ile kaplanmış olan narlarda gerçekleşen ağırlık kaybı kontrol ve diğer uygulamalara göre daha yüksek olmasına rağmen, Şekil 4.1 incelendiğinde bu kaplama ile kaplanan örneklerde ağırlık kaybı hızının azaldığı görülmektedir. Depolamanın ilk iki günü içerisinde gerçekleşen ağırlık kaybının, nar yüzeyindeki filmin daha uzun süre kurutulması ile engellenebileceği düşünülmektedir.

Bütün uygulamalarda meydana gelen ağırlık kaybı Kays S.J [87] tarafından belirtilen % 4-6 olan kritik limitin altında belirlenmiştir. Minimal işlem görmüş meyve ve sebzelerin kitosan ile kaplanması sonucu kitosanın ağırlık kaybı üzerine etkisi ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Jieng ve Li [88] longan meyvesinde, Dong vd [89] liçi meyvesinde, Lin vd [90] armutlarda kitosan ile kaplamanın ağırlık kaybı üzerine olumlu etkilerinin olduğunu belirlemişlerdir.

4.1.1.2. Depolama Süresince pH, Titrasyon Asitliği ve Suda Çözünür Kuru Madde Miktarı Değişimi

28 gün boyunca 5 °C'de depolanan kontrol ve % 1K - % 1AA ile kaplanmış nar örneklerinin pH, titrasyon asitliği (TA) ve suda çözünür kuru madde (SÇKM) miktarları izlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Literatürde narın pH değeri ile ilgili farklı sonuçlar mevcuttur. Poyrazoğlu vd [91], Türkiye'nin 4 farklı bölgesinde yetişen 13 farklı nar çeşidinin organik asit kompozisyonu ve fenolik bileşenlerini belirledikleri çalışmada, nar suyunun pH değerinin 3.29 ile 3.93 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Martinez vd [92] beş farklı nar çeşidinde pH değerini 3.35 ile 4.28 arasında belirlemiştir. Kontrol örneklerinde pH değeri depolama süresince 3.86-3.91 arasında, kitosan ile kaplanmış örneklerde ise 3.93-4.05 arasında değişiklik göstermiştir. Depolama süresinin pH değeri üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür ($p>0.05$). Ancak kitosan ile kaplanmış nar tanelerinde depolama sonunda pH değeri kontrol örneklerine göre daha yüksek bulunmuştur ($p<0.05$). Kitosan ile kaplanmış örneklerde daha yüksek ve stabil pH değerinin sebebinin kitosanın solunum hızını yavaşlatarak metabolik faaliyetleri durdurmasından kaynaklanabileceği

düşünülmektedir. Vargas vd [93] kitosan-oleik asit ile kapladıkları çileklerin 4 °C'de 10 gün depolanması sonucu pH, SÇKM ve TA değerlerinin kontrol ve kitosan-oleik asit ile kaplanan örneklerde değişmediğini ve kaplamanın pH, SÇKM ve TA üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını belirlemişlerdir.

Kontrol örneklerinde ve kitosan ile kaplanmış örneklerde titrasyon asitliğinin depolama boyunca değişmediği, kitosan ile kaplamanın titrasyon asitliği üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir ($p>0.05$). Ancak suda çözünür kuru maddenin (SÇKM) depolama süresince kitosan ile kaplanan örneklerde arttığı belirlenmiştir ($p<0.05$). Kontrol örneklerinde ise depolamanın 7. gününde suda çözünür kuru madde değerinde artış gözlenmiş depolamanın ilerlemesi ile azalma meydana gelmiş ancak depolama başlangıcına göre istatistiksel olarak önemli bir değişim olmamıştır ($p>0.05$). 7 gün sonunda suda çözünür kuru madde değerindeki artış karbonhidratların parçalanması sonucu narda çözünür şekerin artması ve sonrasındaki azalma ise şeker ve diğer organik metabolitlerin kullanılmasından kaynaklanabilir. Kitosanın toplam çözünür kuru madde üzerine olumlu etkileri daha önce yapılan pek çok çalışma sonucunda da bildirilmiştir. Kitosan ile kaplanan longan meyvesinde [88], liçi meyvesinde [89] ve tatlı vişnelerde [94] SÇKM miktarında depolama süresince artış gözlenmiştir. Bu durum solunum hızının yavaşlaması ve metabolik aktivitenin sınırlanması sonucu olgunlaşma ve bozulmanın gecikmesinden kaynaklanabilir. Kitosan meyvenin dış yüzeyinde yarı geçirgen bir film tabakası oluşturarak, meyve yüzeyinde kontrollü bir atmosfer ortamı yaratmakta oksijen ve karbondioksit geçiş hızını değiştirerek etilen oluşumunu da baskılamaktadır [89]. Ayrıca solunum hızının yavaşlaması karbonhidratların şekerlere hidrolizini de yavaşlatarak SÇKM içeriğinin azalmasını önlemektedir [89, 95-97].

Narda önemli kalite parametrelerinden biri de SÇKM/TA oranıdır. Bu oran tatlılık ve ekşilik oranını belirten ve tadı belirleyen bir parametredir. Her nar çeşidinin hasat zamanında belirli bir SÇKM/TA oranı vardır [98]. SÇKM/TA oranı İtalyan nar çeşitlerinde 5.4 ile 37.7, İspanya nar çeşitlerinde 16.3 ile 56.9 arasında değişmektedir [92, 99]. Depolama boyunca SÇKM/TA oranlarında, kontrol ve kitosan ile kaplanan örneklerde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Kitosan ile kaplanan örneklerde SÇKM/TA oranı kontrol örneklerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni SÇKM'nin kitosan ile kaplanmış örneklerde depolama süresince daha yüksek olmasıdır.

Çizelge 4.1. Nar örneklerinde depolama süresince pH, titrasyon asitliği ve suda çözünür kuru madde miktarı değişimi

Depolama süresi (gün)	pH		Titrasyon Asitliği (% sitrik asit)		Suda çözünür kuru madde (brix)		SÇKM/TA	
	Kontrol	% 1K-% 1AA	Kontrol	% 1K-% 1AA	Kontrol	% 1K-% 1AA	Kontrol	% 1K-% 1AA
0	3.86±0.01 ^a	3.93±0.04 ^a	1.41±0.04 ^a	1.15±0.99 ^a	16.15±0.07 ^a	16.25±0.07 ^a	11.45±0.35 ^a	14.25±1.34 ^a
7	3.89±0.04 ^a	3.96±0.01 ^a	1.23±0.01 ^b	1.23±0.01 ^a	16.80±0.14 ^{ab}	16.50±0.00 ^b	13.70±0.00 ^b	13.50±0.14 ^a
14	3.86±0.00 ^a	3.99±0.09 ^a	1.41±0.00 ^a	1.16±0.09 ^a	16.75±0.07 ^b	16.55±0.07 ^b	11.90±0.00 ^a	14.40±1.13 ^a
21	3.91±0.01 ^a	4.01±0.05 ^a	1.37±0.00 ^a	1.18±0.04 ^{a*}	16.40±0.14 ^{ab}	17.05±0.07 ^{c*}	12.00±0.14 ^{ab}	14.50±0.42 ^{a*}
28	3.86±0.04 ^a	4.05±0.01 ^{a*}	1.44±0.14 ^a	1.09± 0.00 ^a	16.55±0.21 ^{ab}	17.00±0.00 ^c	11.55±0.92 ^a	15.60±0.00 ^{a*}

İstatistiksel değerlendirme her bir sütun içerisinde yapılmış ve değişik harfler ortalamaların p<0.05 düzeyinde farklı olduğunu ifade etmektedir.

(*) Aynı gün içerisinde kitosan ile kaplanan örnekler ile kontrol örnekleri arasındaki farkın önemli bulunduğu durumlarda eklenmiştir.

4.1.1.3. Depolama Süresince Renk Değişimi

Depolama boyunca tüm uygulamalarda L^* , a^* , b^* değeri belirlenmiş ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Nar örneklerinde depolama süresince L^* , a^* , b^* değerlerinin değişimi

	1.gün	7.gün	14.gün	21.gün	28.gün
L^*					
Kontrol	35.0±5.7 ^{ab}	34.3±3.9 ^{abβγ}	34.8±4.9 ^{ab}	30.5±3.3 ^{aβ}	38.4±2.5 ^b
% 1 AA	36.0±3.2 ^{ab}	34.0±2.6 ^{aβγ}	37.5±4.4 ^a	39.4±4.0 ^{bγ}	38.7±3.6 ^b
% 1K - % 1AA	33.2±3.0 ^a	32.2±3.4 ^{aβ}	36.7±4.7 ^{ab}	35.4±4.8 ^{aβγ}	40.4±2.3 ^b
% 2K - % 2AA	35.5±4.4 ^a	37.9±3.2 ^{bγ}	32.9±2.9 ^a	35.7±4.9 ^{aβγ}	41.1±4.1 ^b
a^*					
Kontrol	41.3±4.6 ^{aβ*}	41.7±4.2 ^a	38.3±7.0 ^a	37.5±6.1 ^{aβ}	27.5±5.4 ^{bβ}
% 1 AA	46.2±2.0 ^{aγ}	43.3±3.7 ^a	43.7±2.9 ^a	45.7±5.2 ^{aγ}	29.8±4.6 ^{bβγ}
% 1K - % 1AA	41.3±2.8 ^{abβ}	42.1±3.2 ^a	42.4±4.6 ^a	43.2±3.5 ^{aγ}	36.7±4.3 ^{bΔ}
% 2K - % 2AA	42.7±3.5 ^{abβγ}	44.7±2.6 ^a	39.7±1.7 ^{ab}	38.0±3.7 ^{bcβ}	33.9±3.3 ^{cγΔ}
b^*					
Kontrol	28.2±4.5 ^a	29.1±3.7 ^a	26.7±4.5 ^a	27.6±4.7 ^{aβγ}	16.7±2.8 ^b
% 1 AA	30.4±1.8 ^a	29.6±2.9 ^a	28.1±2.8 ^a	31.7±3.5 ^{aβ}	15.5±3.9 ^b
% 1K - % 1AA	27.0±2.7 ^a	29.1±2.6 ^a	27.3±4.4 ^a	29.0±3.7 ^{aβγ}	19.0±2.2 ^b
% 2K - % 2AA	28.1±2.6 ^a	29.7±2.04 ^a	26.7±1.7 ^a	26.4±4.6 ^{aγ}	18.8±2.9 ^b

İstatistiksel değerlendirme her bir satır içerisinde yapılmış ve değişik harfler (a, b) ortalamaların $p < 0.05$ düzeyinde farklı olduğunu ifade etmektedir (n=10).

(*) Aynı gün içerisinde kitosan ile kaplanan örnekler ile kontrol örnekleri arasındaki farkın önemli bulunduğu durumlarda β , γ ve Δ simgeleri eklenmiştir.

L^* değeri parlaklık, a^* değeri kırmızılık ve b^* değeri sarılık değerini ifade eder. Depolama süresince tüm uygulamalarda L^* değerinde depolama boyunca artış gözlenmiş ancak kontrol örneklerinde ve % 1 askorbik asit uygulanan örneklerde bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Kitosan-askorbik asit uygulanan örneklerin parlaklık değerinde istatistiksel olarak önemli bir artış gözlenmiştir ($p < 0.05$). Bunun nedeni kitosanın nar yüzeyinde daha parlak bir film tabakası oluşturmasından kaynaklanabilir. L^* değeri meyvenin kararma oranını gösteren önemli bir indikatördür. Depolama sonunda, L değerlerinde kitosan ile kaplanan örnekler ile kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak bir fark bulunmamıştır.

Nar tanelerinin kalitesi antosiyanin içeriğine bağlı olan kırmızı renk ile ilişkilidir [100]. Depolama başlangıcında a^* değeri kontrol örneklerinde 41.3, % 1 AA uygulaması yapılan örneklerde 46.2’dir. Depolamanın 28. gününde a değeri kontrol ve % 1 AA uygulaması yapılan örneklerde sırasıyla 27.5 ve 29.8, kitosan uygulaması yapılan örneklerde ise 28 gün

sonunda a* değeri 36.7 ve 33.9 olarak tespit edilmiştir. % 1K - % 1AA uygulaması dışındaki tüm uygulamalarda 28 gün depolama sonunda a* değerinde depolama başlangıcına göre fark oluşmuş ve bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0.05). Ayrıca kitosan ile kaplanan örneklerin kırmızılık değeri kontrol örneklerine ve % 1 askorbik asit uygulanan örneklere göre daha yüksek bulunmuştur. Sonuçlar kitosanın narda önemli kalite parametresi olan kırmızılığın depolama süresince korunmasında önemli derecede etkisinin olduğu belirlenmiştir. Kitosanın narın kırmızı rengini koruduğu ve duyuşal özelliklerine önemli etkisinin olduğuna dair benzer sonuçlar Varasteh vd [101] tarafından da belirlenmiştir. Nar meyvesini % 1 ve % 2 kitosan ile kapladıkları çalışmada, 2 °C ve 5 °C'de 135 gün depolama sonrasında kitosan ile kaplanan meyvelerden elde edilen meyve sularının kırmızılık değerinin kontrole göre yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

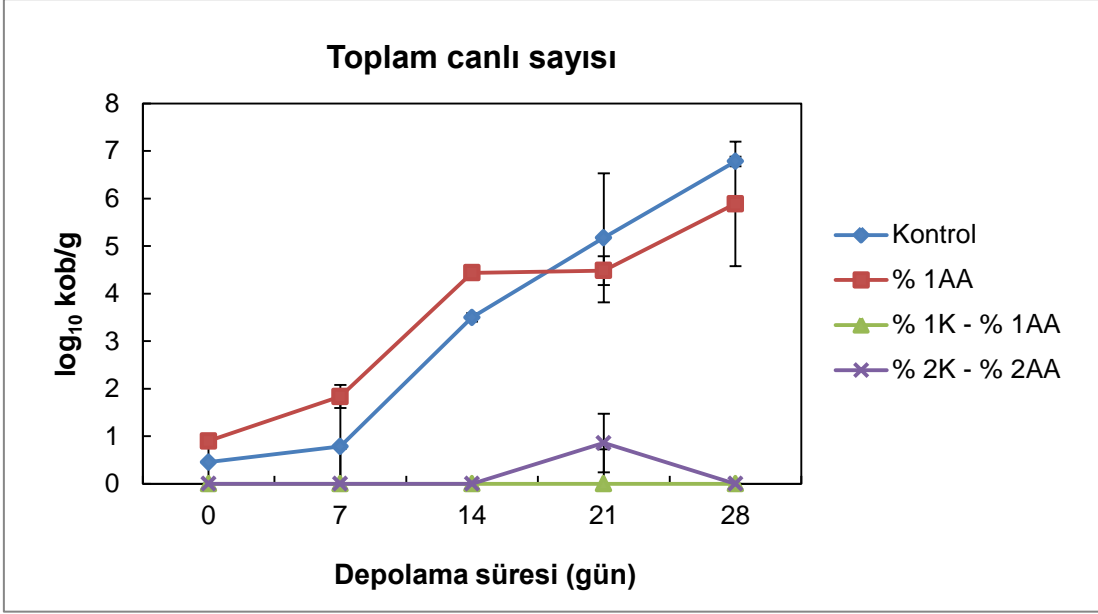
Örneklere belirlenen b* değeri, sarılık-mavilik değerini ifade etmekte ve bu değerdeki azalma renk doygunluğunun azalması anlamına gelmektedir. Kontrol, % 1 AA ve kitosan ile kaplanan örneklerin b* değerinde 21 gün süresince önemli bir değişim gözlenmemiş ancak depolamanın 28. günü itibariyle tüm örneklerde önemli derecede azalma gözlenmiştir (p<0.05). Kitosan uygulamasının b*değeri üzerine önemli bir etkisi gözlenmemiştir (p> 0.05).

4.1.1.4. Depolama Süresince Mikrobiyolojik Gelişim

Depolama süresince örneklerde toplam canlı sayısı ile toplam maya ve küf sayısı değişimi Şekil 4.2'de ve Şekil 4.3'te görölmektedir.

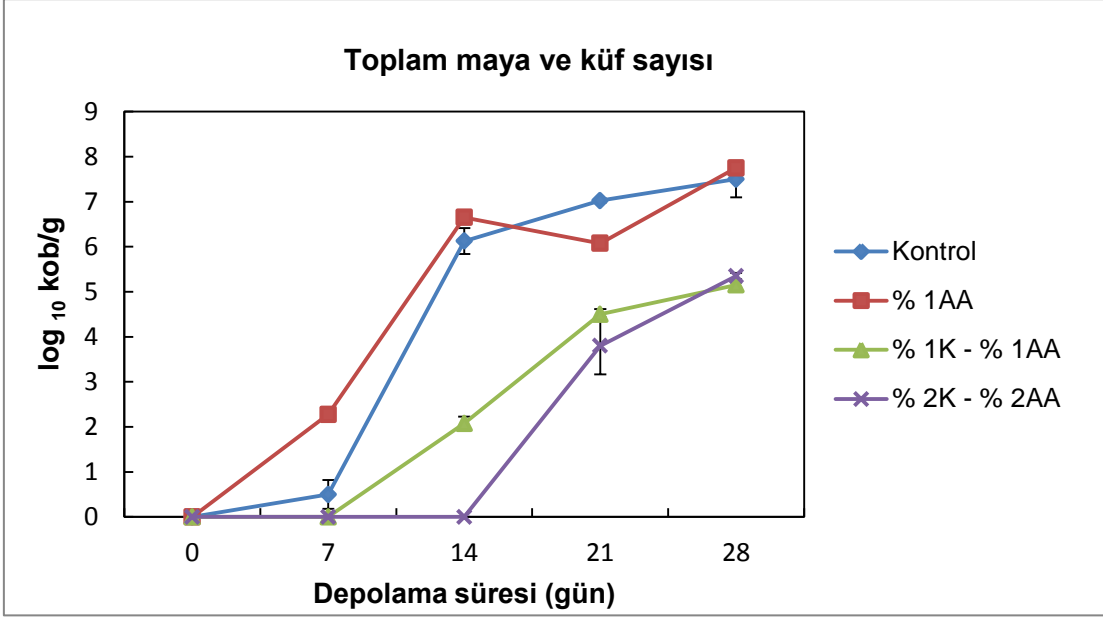
Toplam canlı sayısı % 1K - % 1AA ve % 2K - % 2AA ile kaplanmış örneklerde 28 günlük depolama süresince 1 log kob/g altında tespit edilmiştir. Kontrol örneklerinde ve % 1AA uygulanan örneklerde ise toplam canlı sayısında depolama boyunca artış gözlenmiş ve 28 günlük depolama sonunda TCS değeri sırasıyla 6.8 ve 5.8 log kob/g'a yükselmiştir.

Toplam maya ve küf sayım sonuçları incelendiğinde, başlangıçta tüm örneklerde maya ve küf tespit edilebilen sınırın altında belirlenmiştir. Ancak kontrol ve % 1 AA uygulanan örneklerde 7. günden itibaren maya ve küf sayısında artış gözlenirken, % 1K - % 1AA uygulamasında 14 güne kadar, % 2 K - % 2 AA örneğinde 21. güne kadar maya ve küf tespit edilmemiştir. 28 gün depolama sonrasında kontrol ve % 1AA uygulanan örneklerde toplam maya küf sayısı 7.5 ve 7.8 log kob/g, % 1K - % 1AA ile kaplanan örneklerde, 5.2 log kob/g, % 2K - % 2AA ile kaplanan örneklerde ise 4.0 log kob/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Depolama süresince örneklerde (n=4) toplam canlı sayısının değişimi

Kitosan-askorbik asit kaplamasının su ve askorbik asit uygulamasına göre nar tanelerinde toplam canlı ve toplam maya ve küf sayısını önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir ($p < 0.05$). Kitosan antibakteriyel ve antifungal etki göstererek bakteri, maya ve küf gelişimini önemli ölçüde engellemiştir. Kitosanın antimikrobiyal etki gösterme nedenlerinden birinin kitosanın yapısında bulunan ve pozitif yüklenen amino grubunun mikroorganizmanın negatif yüklü hücre zarına bağlanarak hücre zarının yapısını bozması ve hücre içi bileşenlerin hücre dışına sızması sonucu olduğu bilinmektedir [102]. Ayrıca başka bir çalışmada kitosanın Gram negatif bakterilerin hücre zarına bağlanarak hücre zarı yüzeyinin özelliklerini değiştirdiği dolayısıyla hücre fonksiyonlarını azalttığı da bildirilmektedir [103]. Elde edilen bulgular incelendiğinde, kitosan konsantrasyonunun % 1'den % 2'ye yükseltilmesi antimikrobiyal etkinin artışı sağlamıştır. Taze meyve ve sebzelerin depolanmasında kitosan ile kaplamanın antimikrobiyal etkisinden dolayı raf ömrü süresince ürün kalitesini olumlu yönde etkilediğini gösteren pek çok çalışma mevcuttur [88, 93, 104-106]. Pushkala vd [107] dilimlenmiş havuçları kitosan ile kaplamanın mikrobiyolojik kaliteyi arttırdığını belirlemiştir. Jiang ve Li [88] longan meyvesini kitosan ile kaplayarak mikrobiyolojik bozulmayı önlemiş ve bu meyvenin raf ömrünü uzatmışlardır.



Şekil 4.3. Depolama süresince örneklerde (n=4) toplam maya küf sayısının değişimi

4.1.1.5. Mikrobiyolojik Gelişimin Gompertz Fonksiyonuna Göre Modellenmesi

Nar tanelerinde toplam aerobik mezofilik sayısı ile toplam maya ve küf sayısının zamana göre değişimi Gompertz fonksiyonu kullanılarak modellenmiş ve bu fonksiyona göre hesaplanan 3 parametre [durağan fazda ulaşılan maksimum yük (A), büyüme hızı (μ_{max}) ve lag faz süresi (λ)] Çizelge 4.3’de, modellere ait grafikler EK 3.1’de verilmiştir. Gompertz parametreleri incelendiğinde depolama boyunca toplam maya ve küf sayısı için belirlenen A değerleri kitosan ile kaplanan nar tanelerinde (5.29 ve 5.45 log kob/g) su ve askorbik asit uygulaması yapılan örneklerde (7.31 ve 7.69 log kob/g) göre daha düşük bulunmuştur. Maya ve küf gelişimi için belirlenen μ_{max} değeri su ve % 1 AA uygulanan örneklerde sırasıyla 1.15 ve 0.89 ($\Delta \log [\text{kob/g}]/\text{gün}$) tespit edilirken % 1K - % 1AA uygulanan örneklerde 0.50 olarak belirlenmiştir. Büyüme hızının % 1K - % 1AA uygulaması ile azaldığı belirlenmiştir. Ancak bu değer % 2K - % 2AA uygulanan örneklerde 1.19 olarak belirlenmiş ve kontrol örneklerinde gerçekleşen büyüme hızı ile arasında bir fark görülmemiştir. Bu durum % 2K - % 2AA uygulamasında lag fazının uzun sürmesinden kaynaklanmaktadır. Su ve % 1AA uygulanan örneklerde lag fazı süresi 7.32 ve 4.14 gün iken % 1K - % 1AA ile kaplanan örnekler için 9.90 % 2K - % 2AA ile kaplanan örnekler için ise 17 gün olarak belirlenmiştir. Kitosan uygulaması lag fazı süresini önemli derecede arttırmıştır.

Çizelge 4.3. Nar örneklerinin 4 °C’de 28 gün depolanması süresince toplam aerobik mezofilik canlı ile toplam maya ve küf gelişimine göre belirlenen Gompertz parametreleri

Sayım	Uygulama	Gompertz parametreleri ^a			
		A (log kob/g)	μ_{max} ($\Delta \log$ [kob/g]/gün)	λ (gün)	R ²
Toplam Maya ve Küf Sayısı	Kontrol (su)	7.31±0.10	1.15±0.25	7.32±1.86	1.00
	% 1 AA	7.69±0.37	0.89±0.27	4.14±1.26	0.99
	% 1K - % 1AA	5.29±0.06	0.50±0.03	9.90±0.55	1.00
	% 2K - % 2AA	5.45±0.07	1.19±0.14	17.04±0.31	1.00
Toplam Aerobik Mezofilik Canlı Sayısı	Kontrol (su)	6.89±0.02	0.55±0.24	10.42±1.37	0.98
	% 1 AA	4.43±0.66	0.71±0.40	5.59±0.71	1.00
	% 1K - % 1AA	- ^b	-	-	-
	% 2K - % 2AA	-	-	-	-

^aGompertz parametreleri, A: Durağan fazda ulaşılmış maksimum büyüme (log kob/g); λ : Lag faz süresi (gün); μ_{max} : Maksimum büyüme hızı ($\Delta \log$ [kob/g]/gün); R²: Regresyon katsayısı; Önem seviyesi: p<0.05. Değerler ortalama ± standart sapma (n=4) olarak verilmiştir.

^b Mikrobiyal gelişim gözlenmemiştir.

Depolama boyunca toplam aerobik mezofilik canlı sayısı için belirlenen Gompertz parametreleri incelendiğinde su ve % 1AA uygulanan nar tanelerinde durağan fazda ulaşılan maksimum toplam aerobik mezofilik canlı sayısı için tahmin edilen değerler sırasıyla 6.89 ve 4.43 log kob/g olarak belirlenirken, depolama süresince kitosan ve askorbik asit uygulanan örneklerde mikrobiyolojik gelişim gözlenmediği için bu değerler hesaplanmamıştır. Ayrıca % 1AA uygulanan örneklerde lag fazı süresi kısalmış kontrole göre mikrobiyolojik bozulma daha hızlı gerçekleşmiştir.

4.1.1.6. Antosiyanin Kompozisyonunun Değişimi

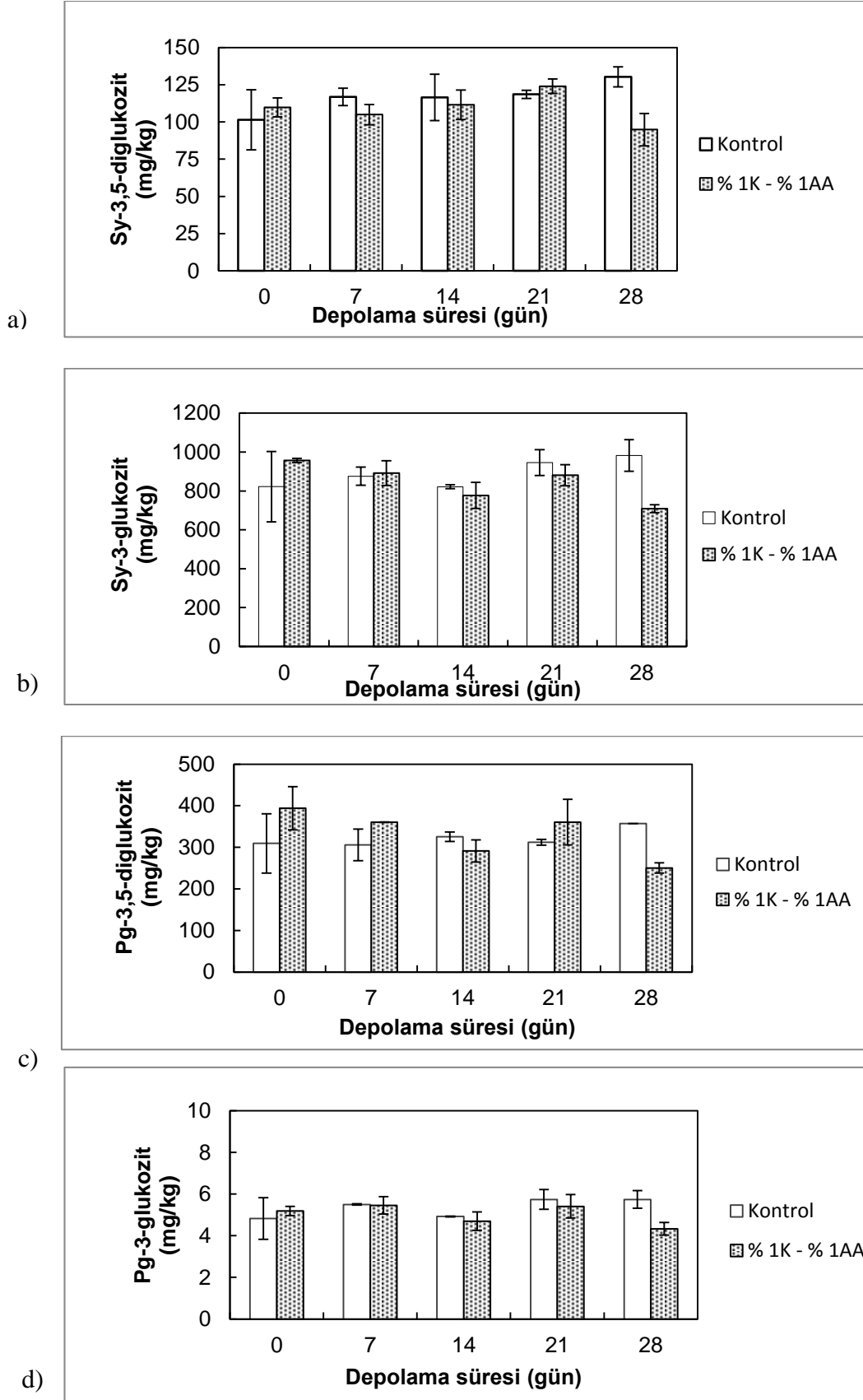
Nar tanelerinin antosiyanin kompozisyonu depolama boyunca birer hafta aralıklarla analiz edilmiştir. Kitosan-askorbik asit kaplamasının, nar tanelerinin antosiyanin kompozisyonu üzerine etkisini görmek amacıyla, kontrol örneklerinde ve % 1 K - % 1 AA ile kaplanan örneklerde antosiyanin analizi yapılmıştır. Nar tanelerinde siyanidin-3-glukozit, siyanidin-3,5-diglukozit, pelargonidin-3-glukozit ve pelargonidin-3,5-diglukozit olmak üzere 4 farklı antosiyanin tespit edilmiştir. Siyanidin-3-glukozit konsantrasyonu bütün uygulamalarda en yüksek iken pelargonidin-3-glukozit en düşük konsantrasyonda belirlenmiştir. 28 gün depolama süresince kontrol örneklerinin antosiyanin profilinde önemli bir değişim gözlenmemiştir (p<0.05). Kitosan örneğinde ise sadece siyanidin-3-glukozitte 28 gün

sonunda azalma gözlenmiş, diğer bileşenlerde istatistiksel olarak önemli bir fark görülmemiştir.

Nar örneklerinde toplam antosiyanin miktarı belirlenen antosiyanin miktarlarının toplanması ile elde edilmiştir. Depolama başlangıcında kontrol ve kitosanla kaplanmış nar tanelerinde toplam antosiyanin miktarı 1237 ± 273 mg/kg ve 1465 ± 56 mg/kg iken, 21 gün sonunda sırasıyla 1382 ± 71 mg/kg ve 1370 ± 104 mg/kg, 28 gün sonunda ise 1475 ± 74 mg/kg ve 1057 ± 19 mg/kg olarak belirlenmiştir. 21 gün depolama sonrasında kitosan ile kaplanmış örneklerin ve kontrol örneklerinin toplam antosiyanin miktarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ancak 28 gün sonunda kitosanla kaplanmış nar tanelerinin toplam antosiyanin miktarı azalmış, kontrol örneklerinde ise başlangıç miktarına göre istatistiksel olarak fark bulunmamıştır.

Nar örneklerinde tespit edilen toplam antosiyanin miktarı literatürde farklı nar çeşitlerinde tespit edilen antosiyanin miktarlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Varasteh vd [101] ‘Rabbab-e-Neyriz’ çeşidi nar sularında toplam antosiyanin miktarını 935 mg/L olarak belirlemiştir. Bir başka çalışmada ise 15 farklı İran kaynaklı nar çeşidinin antosiyanin kompozisyonu belirlenmiş toplam antosiyanin miktarı çeşide bağlı olarak 21-252 mg/L arasında değişiklik göstermiştir. Sepulveda vd [108] ise Şili’de yetişen farklı genotipteki narların antosiyanin miktarlarını belirlemiş ve 168 ile 1328 mg siyanidin-3-glukozit/L olarak belirlemiştir. Bu tez kapsamında elde edilen sonuçların literatürde verilen miktarlardan yüksek olmasının sebebi öncelikle antosiyanin ekstraksiyonundaki farklılıktan kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca bu farklılıkların nar çeşidi, hasat öncesi ve hasat sonrası koşulları ve meyve olgunluğundan da kaynaklanabileceği göz ardı edilmemelidir [101].

Bilindiği üzere antosiyanin sentezi düşük sıcaklıklarda dahi hasat sonrasında devam etmektedir. Kitosan kaplı örneklerde siyanidin-3-glukozit miktarının ve toplam antosiyanin miktarının kontrole göre daha düşük olmasının sebebi kitosan uygulamasının antosiyanin sentezini sağlayan enzimlerin aktivitesini önlemesinden ve antosiyanin sentez hızını yavaşlatmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.4. Kontrol ve % 1 kitosan - % 1 askorbik asit ile kaplanmış nar örneklerinde (a) siyanidin-3,5-diglukozit (b) siyanidin-3-glukozit (c) pelargonidin-3,5-diglukozit (d) pelargonidin-3-glukozit miktarlarının depolama süresince değişimi

Kerch vd [109] çilek ve vişneleri kitosan ve kitosan oligosakkaritlerle kaplayarak 4 °C’de 7 gün depolanması sonrasında çilek ve vişnelerin toplam antosiyanin miktarlarını belirlemişlerdir. Kitosanla kaplanan çileklerde depolama sonrası antosiyanin miktarı benzer şekilde kontrole göre daha düşük tespit edilmiştir. Bu durumun kitosanın bazı enzimler üzerinde inhibitör etki yaratmasından kaynaklandığı belirtmişlerdir. El Ghaouth vd [110] de benzer şekilde % 1 ve % 1.5 kitosan ile kaplanan çileklerin 4 °C’de depolanması süresince kontrole göre daha sert dokuya sahip titrasyon asitliğinin daha yüksek ve antosiyanin sentezleme hızının daha yavaş olduğunu belirlemişlerdir. 21 günlük depolama süresinde ise kontrol ve kitosan kaplı örneklerin antosiyanin içeriğinde önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir (p>0.05). Tezotto-Ulina vd [28] de ahududunun hasat sonrası % 1 ve % 2 kitosan ile kaplanması sonucu 15 gün depolama süresince toplam antosiyanin miktarının değişmediğini belirlemişlerdir.

4.1.1.7. Şeker ve Organik Asit Kompozisyonunun Değişimi

Şeker ve organik asit kompozisyonu üzerine kitosan-askorbik asit kaplamasının etkisini görmek amacıyla, kontrol örneklerinde ve % 1K - % 1AA ile kaplanan örneklerde şeker ve organik asit kompozisyonu belirlenmiş ve depolamaya bağlı değişimi Çizelge 4.4’te verilmiştir. Nar örneklerinde kontrol grubunda glukoz miktarı depolama sırasında 55.40 ile 53.29 g/kg, fruktoz miktarı 70.54 ile 68.46 g/kg arasında değişmiştir. % 1K - % 1AA uygulanan örneklerde ise, depolama başlangıcında ve sonunda glukoz 56.53 ve 53.09, fruktoz 69.84 ve 69.11 g/kg olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre glukoz ve fruktoz içeriğinde depolama süresince kontrol grubunda ve kitosan uygulaması yapılan örneklerde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca kitosan uygulamasının da önemli bir etkisi olmamıştır (p>0.05).

Kontrol ve kitosan kaplı örneklerde sitrik, malik, laktik ve okzalik asit tespit edilmiştir. Narda bulunan temel organik asitler malik asit ve sitrik asittir. Depolama başlangıcında malik ve sitrik asit miktarları kontrol örneklerinde 6.05 ve 11.14 g/kg, depolama sonunda 5.15 ve 9.53 g/kg, kitosan ile kaplanmış örnekler ise depolama başlangıcında 5.56 ve 9.95 g/L ve depolama sonunda 6.68 ve 9.70 g/kg olarak tespit edilmiştir. Okzalik asit miktarı tespit edilen diğer organik asitlere göre oldukça düşük miktarda belirlenmiştir. Poyrazoğlu vd [91] 10 çeşit nar suyunun organik asit kompozisyonunu belirledikleri çalışmada nar sularında sitrik, malik, tartarik, okzalik, (-)-kuinik ve süksinik asit tespit etmişlerdir. Nar sularındaki en baskın organik asitin sitrik asit olduğunu ve çeşide bağlı olarak miktarının 0.33 g/L ile 8.96 g/L arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Ayrıca sitrik asitten sonra en

fazla bulunan organik asitin malik asit olduğunu ve miktarının 0.56 ile 6.86 g/L arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Gündoğdu ve Yılmaz [111] 16 çeşit nar çeşidinde, okzalik asit miktarını 0.03 ile 1.02 g/L, malik asit miktarını 0.12 ile 2.23 g/L, sitrik asit miktarını 0.61 ile 2.18 g/L, süksinik asit miktarını 0.04 ile 0.33 g/L, laktik asit miktarını 4.5 ile 33.1 mg/L, fumarik asit miktarını, 0.01 ile 0.30 mg/L ve tartarik asit miktarını 0.03 ile 0.13 g/L arasında belirlemiştir. Yaptığımız çalışmada elde edilen bulgular, Poyrazoğlu vd [91] ile Gündoğdu ve Yılmaz [111] tarafından belirlenen organik asit miktarlarına göre yüksektir. Bunun nedeni örnek ekstraksiyonunun farklılığından ve çeşit farklılığından kaynaklanabilir.

Türkyılmaz M. [112] ise, Türkiye’de yetişen 9 farklı nar çeşidinin kimyasal kompozisyonunu belirlediği çalışmada, nar sularında toplam organik asit miktarının 8.13 g/L ile 25.40 g/L arasında değiştiğini tespit etmiştir. Bu tez kapsamında analiz edilen narlarda toplam organik asit miktarının depolama başlangıcında kontrol örneklerinde 18.09 g/kg, % 1K - % 1AA kaplanmış örneklerde ise 16.28 g/kg olduğu belirlenmiştir. Toplam organik asit miktarları kontrol örneklerinde ve kitosan ile kaplanan örneklerde depolama süresince önemli bir değişim tespit edilmemiştir ($p>0.05$). Kitosan uygulamasının organik asit kompozisyonu üzerine önemli bir etkisi olmamıştır ($p>0.05$).

Çizelge 4.4. Kontrol ve % 1 kitosan - % 1 askorbik asit uygulanmış nar örneklerinde depolama süresince şeker ve organik asit kompozisyonu

Uygulama	Şeker kompozisyonu (g/kg)			Organik asit kompozisyonu (g/kg)				
	Glukoz	Fruktoz	Toplam	Okzalik asit	Sitrik asit	Malik asit	Laktik asit	Toplam
Kontrol-0	55.40±0.89 ^a	70.54±1.58 ^a	125.94±2.47 ^a	0.07±0 ^a	11.14±0.06 ^{a*}	6.05±0.45 ^a	0.83±0.12 ^a	18.09±0.52 ^{a*}
Kontrol-7	56.13±0.28 ^a	71.23±1.26 ^a	127.37±0.98 ^a	0.06±0 ^a	9.74±0.23 ^a	6.58±0.71 ^a	0.82±0.03 ^a	17.2±0.91 ^a
Kontrol-14	52.87±3.50 ^a	66.82±5.89 ^a	119.69±9.40 ^a	0.06±0 ^a	11.06±0.45 ^{a*}	7.08±1.90 ^a	0.83±0.11 ^a	19.02±2.48 ^a
Kontrol-21	58.32±2.62 ^a	75.12±4.95 ^a	133.44±7.57 ^a	0.1±0 ^a	9.87±0.70 ^a	6.96±1.20 ^a	0.80±0.16 ^a	17.72±2.05 ^a
Kontrol-28	53.29±1.18 ^a	68.46±1.12 ^a	121.74± 2.31 ^a	0.23±0.03 ^b	9.53±0.53 ^a	5.15±0.95 ^a	0.81± 0.04 ^a	15.71±1.41 ^a
% 1K-% 1AA-0	56.53±0.45 ^a	69.84±2.91 ^a	126.36±3.35 ^a	0.05±0 ^a	9.95±0.20 ^{ab*}	5.56±0.26 ^a	0.72±0.03 ^a	16.28±0.08 ^{a*}
% 1K-% 1AA-7	56.12±0.25 ^a	69.36±3.87 ^a	125.48±3.62 ^a	0.07±0 ^a	9.88±0.04 ^{ab}	5.46±0.21 ^a	0.82±0.04 ^a	16.23±0.21 ^a
% 1K-% 1AA-14	52.19±1.19 ^a	66.10±1.95 ^a	118.29±3.13 ^a	0.06±0 ^a	9.38±0.06 ^{a*}	4.98±0.03 ^a	0.89±0.28 ^a	15.30±0.38 ^a
% 1K-% 1AA-21	53.56±2.96 ^a	73.21±4.01 ^a	126.77±6.97 ^a	0.06±0 ^a	11.08±0.66 ^b	5.81±1.13 ^a	0.92±0.03 ^a	17.87±1.77 ^a
% 1K-% 1AA-28	53.09±1.79 ^a	69.11±3.54 ^a	122.2±5.34 ^a	0.07±0 ^a	9.70±0.11 ^a	6.68± 0.78 ^a	0.97 ±0.05 ^a	17.41±0.62 ^a

İstatistiksel değerlendirme her uygulama için her bir sütun içerisinde yapılmış ve değişik harfler ortalamaların p<0.05 düzeyinde farklı olduğunu ifade etmektedir.
 (*) Aynı gün içerisinde kitosan ile kaplanan örnekler ile kontrol örnekleri arasındaki farkın önemli bulunduğu durumlarda eklenmiştir.

4.1.2. Doğranmış Elma Parçalarının Raf mrünün Uzatılması

Doğranmış elma parçalarının raf ömrünün uzatılması amacıyla 5 farklı uygulama yapılmış ve yapılan uygulamalarda depolama süresince fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Kimyasal kompozisyon değişimi sadece kontrol örneklerinde ve % 1 kitosan - % 1 askorbik asit ile kaplanan örneklerde belirlenmiştir. Diğer tüm analizler ise tüm uygulamalar ile elde edilen örnekler için yapılmıştır. Yapılan 5 farklı uygulama ve kısaltılmış gösterimleri izelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Elma örneklerinde gerçekleştirilen uygulamalar ve kısaltmaları

Uygulama	Kısaltma
Su	Kontrol
% 1 Askorbik asit	% 1AA
% 1 Kitosan - % 1 askorbik asit	% 1K - % 1AA
% 1 Kitosan - % 5 askorbik asit	% 1K - % 5AA
% 2 Kitosan - % 2 askorbik asit	% 2K - % 2AA

4.1.2.1. Ağırlık Kaybı

Kitosan ve askorbik asit ile kaplanan elma örneklerinde, su ve % 1 askorbik asit uygulamasın yapılan örneklerde 14 gün 5 °C'de depolama süresince meydana gelen ağırlık kayıpları izelge 4.6'da verilmiştir.

Depolama süresi sonunda kontrol ve % 1AA uygulanan örneklerin ağırlık kaybı değerisi sırasıyla % 3.45 ve % 5.38 iken, % 1K - % 1AA uygulanan örneklerde % 1.31, % 1K - % 5AA uygulanan örneklerde % 2.11 ve % 2K - % 2AA uygulanan örneklerde ise % 2.63'tür.

Meyve ve sebzelerin ağırlıklarında meydana gelen azalmaların temel olarak iki sebebi olabilir. Bunlardan birincisi; üründeki nemin buhar olarak üründen ayrılmasına dayanan kütle transferi diğerisi ise solunum sırasında hücredeki karbon kaynaklarının tüketilmesinden kaynaklanan ağırlık kaybıdır [113, 114].

Çizelge 4.6. Elma örneklerinde depolama süresince ağırlık kaybı

Uygulamalar	Ağırlık kaybı (%)		
	3.gün	7.gün	14.gün
Kontrol	0.47±0.08 ^{a*}	0.55±0.23 ^a	3.45±0.40 ^a
% 1 AA	0.45±0.01 ^a	0.31±0.02 ^a	5.38±0.39 ^b
% 1K - % 1AA	1.04±0.12 ^b	1.00±0.24 ^{ab}	1.31±0.26 ^c
% 1K - % 5AA	0.94±0.26 ^{ab}	0.92±0.31 ^{ab}	2.11±0.72 ^{ac}
% 2K - % 2AA	0.87±0.04 ^{ab}	1.65±0.18 ^b	2.63±0.33 ^{ac}

(*)İstatistiksel değerlendirme her bir sütun içerisinde yapılmış ve değişik harfler ortalamaların p<0.05 düzeyinde farklı olduğunu ifade etmektedir.

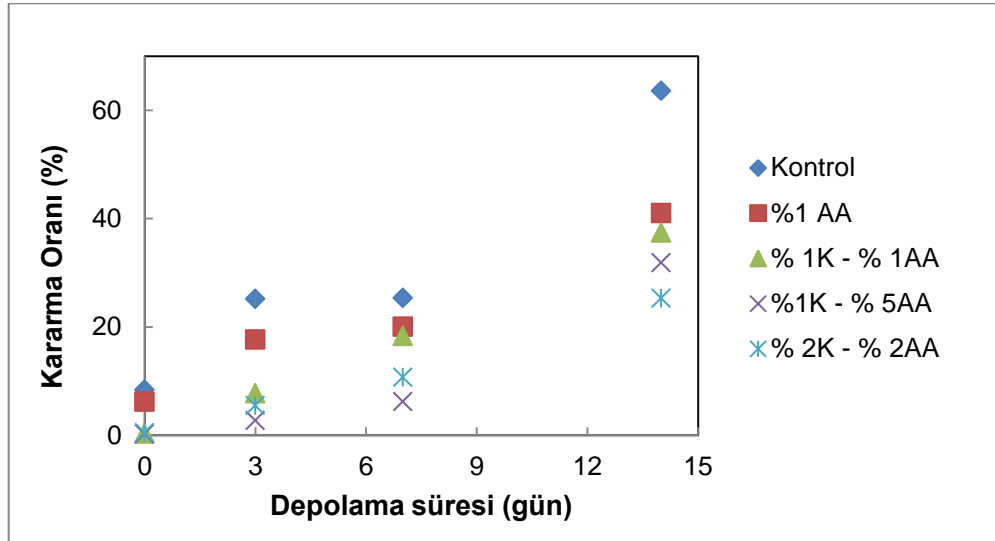
Depolamanın 3.gününde meydana gelen ağırlık kaybı kitosan ile kaplanmış örneklerde su ve % 1 askorbik asit uygulanan örneklere göre önemli derecede daha yüksektir (p<0.05). Kitosan ile kaplı örneklerde ağırlık kaybının daha yüksek olmasının sebebi depolama başlangıcında film kaplamasının meyve yüzeyinde kurumaya devam etmesinden kaynaklanmaktadır. Kontrol örneklerinde ve % 1 askorbik asit uygulanmış örneklerde 5°C’de 14 gün depolama sonundaki ağırlık kaybı kitosan-askorbik asit uygulanan örneklere göre daha fazladır. Bu durum kitosan-askorbik asit uygulanan örneklerde film gaz geçirgenliğinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Depolama sonundaki ağırlık kaybı % 1 askorbik asit uygulanmış örneklerde kontrole göre daha fazladır (p<0.05). Bu durum, askorbik asitin mikroorganizmaların gelişmesi için meyve asitliğini düşürerek daha uygun bir ortam sağlamasıyla ilişkilendirilebilir. Dolayısıyla mikroorganizmaların metabolik faaliyetlerinin hızlanması sonucu hücre içindeki karbon kaynakları daha hızlı tüketilmektedir.

Synowiec vd [115] polisakkarit bir madde olan pullulan ve fesleğen ekstraktı kullanarak kapladıkları elmaları 30 gün süresince 4°C’de depolamışlardır. Ağırlık kaybını 30 günlük depolama sonunda kontrol örneklerinde % 4.1 pullulan ile kaplı örneklerde % 3.2 pullulan ve fesleğen ekstraktı ile kapladıkları örneklerde ise % 2.8 olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri bulgular doğrultusunda hidrokolloidlerin elmada ağırlık kaybını azaltabileceğini ancak hidrokolloidlerin gaz geçirgenliğini kontrol etmekte çok uygun bir materyal olmadığını belirtmişlerdir. Wu ve Chen [116] ise kitosan, pullulan ve glutatyon ile kaplanan elma dilimlerinde 10 gün 5 °C derecede depolama sonunda gerçekleşen ağırlık kaybının kontrole göre önemli ölçüde daha az olduğunu belirlemişlerdir.

4.1.2.2. Depolama Süresince Renk Değişimi

Elma örneklerinde depolama başlangıcında ve depolama süresince 3.gün, 7.gün ve 14.günde elma parçalarında kararma oranı segmentasyon analizi ile MATLAB’da belirlenmiştir. Kararma oranının depolama süresince değişimini gösteren grafik Şekil 4.5’te gösterilmiştir.

Kontrol örneklerinde enzimatik esmerleşme hızlı bir şekilde başlamış ve depolama başlangıcında kararma oranı % 8 olarak belirlenmiştir. % 1 askorbik asit uygulanan örneklerde depolama başlangıcında kararma oranı % 6.2, kitosan ve askorbik asit uygulanan örneklerde ise % 0.5’in altında olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, kitosan ve askorbik asitin depolama başlangıcından itibaren renk kararmasını önlediği belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Depolama süresince elma örneklerinde kararma oranı

Depolamanın 3.gününde kontrol örneklerinde % 25.1 oranında kararma gözlenirken, % 1 AA uygulanan örneklerde % 17.6, % 1K - % 1AA örneklerinde, % 7.7, % 1K - % 5AA örneklerinde % 2.7, % 2K - % 2AA örneklerinde ise % 5.5 olarak tespit edilmiştir. Depolama sonunda, kontrol örneklerinde kararma oranı % 63.55, % 1 askorbik asit uygulanan örneklerde % 41, % 1K - % 1AA ile kaplanan örneklerde %37, % 1K - % 5AA uygulanan örneklerde % 32 ve % 2K - % 2AA uygulanan örneklerde % 25 olarak belirlenmiştir. Kitosan oranının % 1’den % 2 ’ye yükseltilmesi elma renginin korunmasında etkili olmuştur ve % 2 kitosan ve % 2 askorbik asit uygulamasının kararmasının engellenmesinde en etkin uygulama olduğu belirlenmiştir. Benzer bulgular farklı oranlarda (% 0.5, 1 ve 2) kitosan ile kaplanarak depolanan longan meyvesinde de

gözlenmiştir [88]. Jiang ve Li [88], depolama süresince meyve renginin kitosan oranının arttıkça daha iyi korunduğunu belirlemiştir.

Taze doğranmış meyvelerde, enzimatik esmerleşme sonucu kararma meydana gelmektedir. Polifenol oksidaz enzimi, fenolik maddeleri okside ederek *o*-dihidroksifenollerden *o*-kinonların oluşumuna neden olur. Kinonlar kondanse olarak koyu renkli pigment oluştururlar ve meyve yüzeyinin kararmasına neden olurlar [117, 118]. Kitosanın enzimlerin aktivitesini engellemesinden dolayı kararmayı önlediği söylenebilir. Ayrıca kitosanın oluşturduğu film tabakasının oksijen ve karbondioksit geçirgenliğini azaltması da başka bir etkidir. Bunlara ek olarak kitosan çözeltilerinde bulunan askorbik asitin enzimatik esmerleşmenin önlenmesinde önemli bir etkisi vardır. Nitekim kitosan-askorbik asit çözeltilerinde askorbik asit oranının % 1'den % 5'e yükseltilmesi 14 gün sonunda kararma oranını azaltmıştır. Askorbik asit polifenol oksidaz enziminin prostetik grubundaki bakıra bağlanarak kinonların fenolik forma indirgenmesini sağlamakta ve böylece koyu renkli pigmentlerin oluşmasını önlemektedir [119].

4.1.2.3. Sertlik Analizi

Elma örneklerinde sertlik analizi depolama süresince tüm uygulamalar için izlenmiştir. Su, % 1 AA uygulanan ve % 1K - % 1AA ile kaplanan elma örneklerinde 14 gün sonunda yapının tamamen bozulması nedeni ile ölçüm alınmamıştır. % 2K - % 2AA ve % 1K - % 5AA örneklerinde ise depolama süresince sertlik değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir (Çizelge 4.7) ($p>0.05$).

Çizelge 4.7. Elma örneklerinde depolama süresince sertlik değerleri (N)

Uygulama	Sertlik değeri (N)			
	1.gün	3.gün	7.gün	14.gün
Kontrol	20.2 + 2.2 ^{a*}	17.6 + 0.3 ^b	18.6 + 1.8 ^{ab}	-
% 1AA	20.9+ 1.7 ^a	19.6 + 2.6 ^a	20.8 + 1.8 ^a	-
% 1K - % 1AA	20.6 + 1.2 ^a	19.0+2.8 ^a	19.6+2.2 ^a	-
% 1K - % 5AA	19.6 + 2.1 ^a	20.1+2.3 ^a	17.3+3.2 ^a	18.1+3.5 ^a
% 2K - % 2AA	19.1 +1.7 ^a	19.4+1.9 ^a	19.3+2.4 ^a	18.4+4.6 ^a

(*)Verilen tüm değerler ortalama \pm standart sapmadır (n=6).

İstatistiksel değerlendirme her bir satır içerisinde yapılmış ve değişik harfler ortalamaların $p<0.05$ düzeyinde farklı olduğunu ifade etmektedir.

Taze doğranmış meyvelerde dokunun bozulması ve sertliğin kaybolması doğrama ile metabolik faaliyetlerin hızlanması ile hücre duvarının bozulması sonucu oluşmaktadır. Sert yapının kaybolması, pektik enzimlerinin özellikle poligalakturanaz aktivitesi ile ilgilidir.

Olgunlaşma sırasında bu enzimin sentezinde artış meydana gelerek meyve dokusunun yumuşamasına neden olur [41, 120, 121]. Raybaudi-Massilia vd [41] farklı olgunluklarda taze doğranmış elmalara farklı oran ve karışımlarda sistein, glutatyon, malik asit ve kalsiyum laktat uygulamışlardır. Sertlik değerlerinde 30 gün depolama süresince önemli bir değişim gözlenmemişlerdir.

Xiao vd [122] sodyum klorür ve kitosan uygulaması yaptıkları armut dilimlerinde 10 gün süresince sertlik değerlerini belirlemişlerdir. Örneklerde depolama süresince sertlik değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Sertlik değerlerinin uygulamalar dışında bazı faktörlerden etkilenebileceğini gözlemlemişlerdir. Armut parçalarının depolama sonuna doğru nem kaybından ötürü sert bir yüzeye sahip olduklarını ve bu durumun direnç oluşturması sebebiyle sertlik değerinin yüksek bulunmasına sebep olduğunu açıklamışlardır. Dolayısıyla sadece sertlik değeri sonuçlarını göz önüne alarak kitosan uygulamasının taze doğranmış meyve dokusunu koruduğunu söylemenin doğru olmayacağını belirtmişlerdir.

Ancak yaptığımız çalışmada sertlik değerine ait bulgular, ağırlık kaybı sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde % 1K - % 5AA ve % 2K - % 2AA ile kaplanan örneklerde kontrol ve % 1 AA uygulanmış örneklere göre ağırlık kaybının düşük olduğu dolayısıyla kitosan-askorbik asit uygulamasının meyve dokusunu koruduğu sonucuna varılmaktadır.

4.1.2.4. Depolama Süresince Mikrobiyolojik Gelişim

Depolama süresince örneklerde toplam maya ve küf sayısı, toplam canlı sayısı ile toplam psikrofilik canlı sayısının 14 gün süresince değişimi Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Toplam maya ve küf sayısı su ve % 1 askorbik asit uygulanmış örneklerde 14 gün depolama sonunda, 6.5 log kob/g ve 6.9 log kob/g olarak tespit edilmiştir. % 1K - % 1AA ile kaplanmış örneklerde depolama sonunda 4.3 log kob/g, % 2K - % 2AA ve % 1K - % 5AA ile kaplanan örneklerde ise depolama süresince maya ve küf gelişimi gözlenmemiştir.

Toplam aerobik mezofilik canlı sayısı depolama sonunda kontrol örneğinde 3.1 log kob/g seviyelerinde tespit edilmiş, ancak diğer örneklerin tümünde depolama süresince bir gelişim gözlenmemiştir. Toplam psikrofilik canlı sayısı ise depolamanın 7. gününde su ve % 1AA uygulanan örneklerde 4.0 log kob/g, % 1K - % 1AA ile kaplanan örneklerde ise 1.2 log kob/g seviyelerindedir. Su ve % 1AA uygulanan örneklerde 14 gün depolama sonunda toplam psikrofilik canlı sayısı sırasıyla 5.2 ve 5.1 log kob/g’a yükselmiş ancak

farklı oranlarda kitosan-askorbik asit ile kaplanan örneklerde psikrofilik canlı tespit edilmemiştir.

Kitosan-askorbik asit ile kaplamasının toplam maya ve küf, toplam aerobik mezofilik canlı ve toplam psikrofilik canlı gelişimini önemli ölçüde engellediği tespit edilmiştir. Kaplamada kitosan oranının % 1'den % 2'ye artırılması maya ve küf gelişimini, askorbik asit oranının % 1'den % 5'e artırılması maya-küf ve psikrofilik canlı gelişimini tamamen engellemiştir. Kitosan yüzdesinin artırılması kitosanın antimikrobiyal etkisini arttırmaktadır. Çözeltideki askorbik asit yüzdesinin artırılmasının ise kaplama çözeltisinin pH'ını daha fazla düşürerek kitosanın etkinliğinin artmasına yol açtığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.8. Elma örneklerinde depolama süresince toplam maya ve küf, toplam aerobik mezofilik canlı ve toplam psikrofilik canlı sayısı (log kob/g)

Uygulama	0.gün	7.gün	14.gün
Toplam maya ve küf sayısı			
Kontrol	t.e.	4.0±0.2 ^{a*}	6.5±0.4 ^a
% 1AA	t.e.	5.0±0.0 ^a	6.9±0.2 ^a
% 1K - % 1AA	t.e.	2.5±0.3 ^b	3.2±0.2 ^b
% 2K - % 2AA	t.e.	t.e.	t.e.
% 1K - % 5AA	t.e.	t.e.	t.e.
Toplam aerobik mezofilik canlı sayısı			
Kontrol	t.e.	1.0±0.0	3.1±0.1
% 1 AA	t.e.	t.e.	t.e.
% 1K - % 1AA	t.e.	t.e.	t.e.
% 2K - % 2AA	t.e.	t.e.	t.e.
% 1K - % 5AA	t.e.	t.e.	t.e.
Toplam psikrofilik canlı sayısı			
Kontrol	1.0±0.0 ^a	4.0±0.4 ^a	5.2±0.1 ^a
% 1 AA	1.1±0.3 ^a	4.0±0.4 ^a	5.1±0.3 ^a
% 1K - % 1AA	1.0±0.0 ^a	1.9±0.3 ^b	t.e.
% 2K - % 2AA	1.2±0.2 ^a	t.e.	t.e.
% 1K - % 5AA	t.e.	t.e.	t.e.

(*İstatistiksel değerlendirme her bir sütun içerisinde yapılmış ve değişik harfler ortalamaların p<0.05 düzeyinde farklı olduğunu ifade etmektedir.

Verilen tüm datalar ortalama ± standart sapmadır (n=4).

t.e.: tespit edilebilecek sınırdaki değerdir.

Elde edilen bulgular nar örneklerinde elde edilen sonuçları desteklemektedir. Kitosan antimikrobiyal etkisinden dolayı mikroorganizma gelişimini önlemekte ve kaplama yüzeyinde yarattığı modifiye atmosfer ortamı nedeniyle de mikroorganizma gelişim hızı değişmektedir [8].

4.1.2.5. Mikrobiyolojik Gelişimin Gompertz Fonksiyonuna Göre Modellenmesi

Elma örneklerinde toplam maya ve küf, toplam aerobik mezofilik ve toplam psikrofilik canlı sayısının zamana göre değişimi Gompertz fonksiyonu kullanılarak modellenmiş ve bu fonksiyona göre hesaplanan 3 parametre [durağan fazda ulaşılan maksimum yük (A), büyüme hızı(μ_{max}) ve lag faz süresi (λ)] Çizelge 4.9'da, modellere ait grafikler ise EK 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Elma örneklerinin 4 °C'de 14 gün depolanması süresince toplam maya ve küf, toplam aerobik mezofilik canlı ve toplam psikrofilik canlı gelişimine göre belirlenen Gompertz parametreleri

Sayım	Uygulamalar	Gompertz parametreleri ^a			
		A (log kob/g)	μ_{max} ($\Delta \log$ [kob/g]/gün)	λ (gün)	R ²
Toplam Maya ve Küf	Kontrol (su)	6.63±0.46	1.16±0.09	3.52±0.05	1.00
	% 1 AA	6.91±0.20	1.38±0.01	3.08±0.09	1.00
	% 1K - % 1AA	2.99±0.42	0.49±0.07	2.86±0.70	1.00
	% 2K - % 2AA	- ^b	-	-	-
	% 1K - % 5AA	-	-	-	-
Toplam Aerobik Mezofilik Canlı	Kontrol (su)	3.32±0.10	0.46±0.00	4.79±0.02	1.00
	% 1 AA	-	-	-	-
	% 1K - % 1AA	-	-	-	-
	% 2K - % 2AA	-	-	-	-
	% 1K - % 5AA	-	-	-	-
Toplam Psikrofilik Canlı	Kontrol (su)	4.21±0.11	0.94±0.10	3.50±0.21	1.00
	% 1 AA	3.96±0.04	0.94±0.20	3.46±0.63	1.00
	% 1K - % 1AA	-	-	-	-
	% 2K - % 2AA	-	-	-	-
	% 1K - % 5AA	-	-	-	-

^aGompertz parametreleri, A: Durağan fazda ulaşılmış maksimum büyüme (log kob/g), λ : lag faz süresi (gün); μ_{max} : maksimum büyüme hızı ($\Delta \log$ [kob/g]/gün), R²: Regresyon katsayısı; önem seviyesi: p< 0.05. Değerler ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

^b Mikrobiyal gelişim gözlenmemiştir.

Örneklerin durağan fazda ulaşabileceği maksimum toplam maya ve küf sayısı, su ve % 1 askorbik asit uygulanan örnekler için 6.63 ve 6.90 log kob/g olarak tahmin edilmiştir. Bu değer, % 1K - % 1AA uygulaması için 2.99 log kob/g olarak tahmin edilirken % 2K - % 2AA ve % 1K - % 5AA ile kaplanan örneklerde maya-küf gelişimi gözlenmediği için bir tahmin yapılmamıştır. Toplam maya ve küf gelişimi için belirlenen maksimum büyüme

hızı (μ_{max}) su ve % 1AA uygulanan örneklerde sırasıyla 1.16 ve 1.38 ($\Delta \log$ (kob/g)/gün), bu değer % 1K - % 1AA ile kaplanan örneklerde ise 0.49'dur. Kitosan ve askorbik asit uygulamasının büyüme hızını önemli derecede azalttığı belirlenmiştir. Toplam aerobik mezofilik gelişimine ait Gompertz parametreleri incelendiğinde sadece kontrol grubunda gelişim olduğu gözlenmiştir. % 1AA uygulanan örneklerde gelişim gözlenmemesi maya-küf popülasyonunun toplam canlı gelişimini baskılamasından kaynaklanabilir. Kontrol örneklerinde lag fazı süresi 4.8 gün, büyüme hızı 0.46 ($\Delta \log$ (kob/g)/gün) ve maksimum büyüme 3.32 log kob/g olarak belirlenmiştir.

Örneklerin durağan fazda ulaşabileceği maksimum psikrofilik canlı sayısı su ve % 1AA uygulanan örnekler için 4.21 ve 3.96 log kob/g olarak tahmin edilmiştir. Kontrol ve % 1AA uygulaması yapılan örneklerde psikrofilik canlı büyüme hızı 0.96 ($\Delta \log$ (kob/g)/gün) olarak tespit edilmiştir. Lag fazı süreleri arasında da önemli bir fark tespit edilmemiş ve 3.5 gün olarak belirlenmiştir. Toplam aerobik mezofilik canlı gelişimine benzer şekilde psikrofilik canlı gelişimi de kitosan-askorbik asit ile kaplanan örneklerde gözlenmemiştir.

4.1.2.6. Polifenolik Bileşiklerin Değişimi

Elma örneklerinde depolama süresince polifenol kompozisyonunun değişimi (C/C_0) Çizelge 4.10'da verilmiştir. Elma örneklerinde kateşin, epikateşin ve klorojenik asit tespit edilmiştir.

Kontrol örneklerinde depolamaya bağlı değişim incelendiğinde kateşin ve epikateşin miktarlarında önemli derecede azalma tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Klorojenik asit miktarında ise depolama süresince önemli bir değişim gözlenmemiştir. % 1K - % 1AA ile kaplanan örneklerde ise kateşin, epikateşin ve klorojenik asit içeriklerinde depolamanın 12.gününe kadar önemli bir değişim gözlenmemiş, 18. gün itibariyle kateşin ve epikateşin miktarında önemli seviyede azalma gözlenmiştir ($p < 0.05$). % 1K - % 5AA ile kaplanan örneklerde ise kateşin, epikateşin ve klorojenik asit miktarlarında 18 gün süresince önemli bir değişim gözlenmemiştir ($p > 0.05$).

Elmada önemli polifenoller klorojenik asit, kateşinler ve prosiyanidinler gibi flavon-3-ollerdir. Bu bileşenlerin elmadaki miktarları polifenol oksidaz enzim aktivitesine bağlıdır. Polifenol oksidaz enzimi fenolik bileşenleri okside ederek enzimatik esmerleşme reaksiyonlarına yol açmaktadır [123, 124]. Bu tez kapsamında elde edilen bulgular kitosan ve askorbik asit kaplamalarının polifenol oksidaz aktivitesini sınırlandırarak kateşin, epikateşin ve klorojenik asit miktarlarının azalmasını önlediğini göstermektedir. Askorbik

asit oranının % 1'den % 5'e çıkarılması polifenol içeriği üzerine olumlu etki yaratmıştır. Nitekim literatürde askorbik asitin polifenol oksidaz aktivitesini engellediğine dair çalışmalar mevcuttur [125, 126].

Çizelge 4.10. Elma örneklerinde depolama süresince polifenolik bileşik miktarlarındaki değişim

Uygulama	Kateşin (C/C ₀)	Epikateşin (C/C ₀)	Klorojenik asit (C/C ₀)
Kontrol			
Başlangıç	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^a
6.gün	0.17±0.02 ^b	0.35±0.07 ^b	0.93±0.00 ^a
12.gün	0.13±0.01 ^{bc}	0.46±0.00 ^b	0.99±0.08 ^a
18.gün	0.10±0.02 ^c	0.30±0.00 ^b	1.06±0.07 ^a
% 1 Kütosan - % 1 Askorbik asit			
Başlangıç	1.00± 0.00 ^a	1.00± 0.00 ^a	1.00± 0.00 ^a
6.gün	0.80±0.12 ^a	0.89±0.09 ^a	1.05±0.11 ^a
12.gün	0.21±0.02 ^b	0.42±0.01 ^b	1.30±0.04 ^b
18.gün	0.20±0.00 ^b	0.28±0.03 ^b	1.12±0.04 ^b
% 1 Kütosan - % 5 Askorbik asit			
Başlangıç	1.00± 0.00 ^a	1.00± 0.00 ^a	1.00± 0.00 ^a
6.gün	1.17±0.09 ^a	0.75±0.11 ^a	1.06±0.02 ^a
12.gün	0.95±0.09 ^a	0.55±0.09 ^a	0.82±0.01 ^a
18.gün	0.89±0.07 ^a	0.71±0.19 ^a	0.91±0.13 ^a

(*)İstatistiksel değerlendirme her uygulama için her bir sütun içerisinde yapılmış ve değişik harfler ortalamaların p<0.05 düzeyinde farklı olduğunu ifade etmektedir.

Verilen tüm datalar ortalama ± standart sapmadır (n=2).

Elma parçalarında kararma oranı sonuçları incelendiğinde, % 1K - % 5AA ile kaplanan örneklerin depolama süresince diğer uygulamalara göre daha düşük oranda karardığı gözlenmiştir. Elmalarda görülen kararma reaksiyonu polifenol içeriğiyle direk ilişkili olduğu bilinmektedir ve polifenol sonuçları bu durumu desteklemektedir.

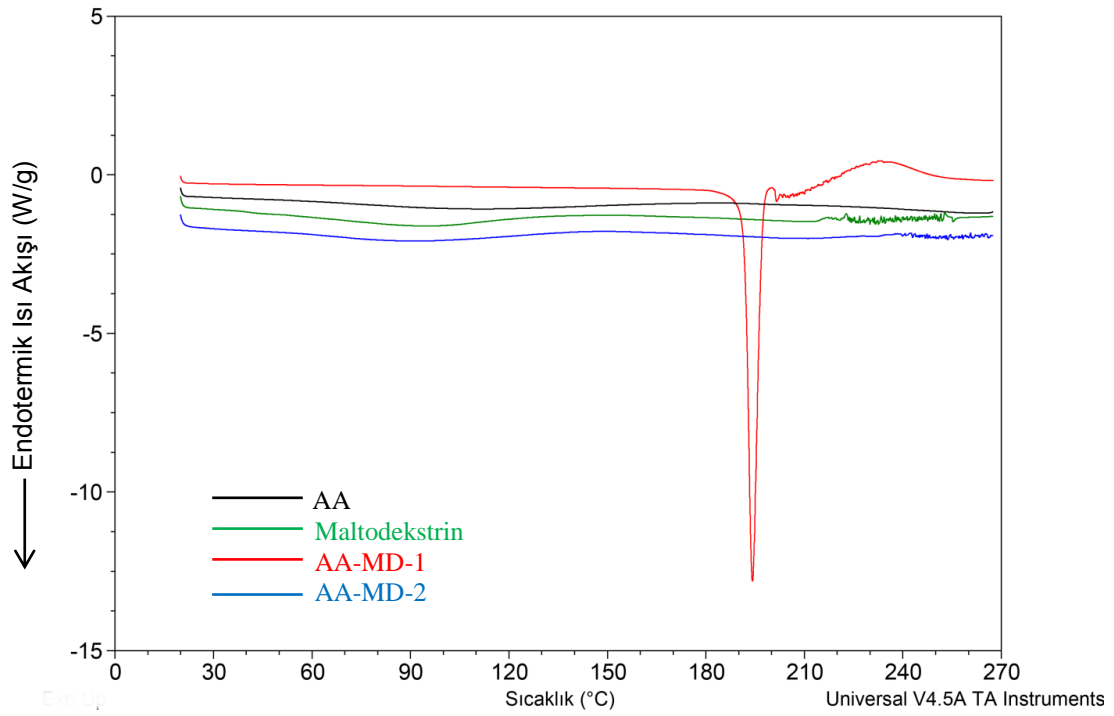
4.2. Mikroenkapsülasyon Uygulaması ile Bazı Gıda İngrediyenlerinin Kimyasal Reaktivitelerinin Sınırlandırılması

4.2.1. DSC Analiz Sonuçları

DSC termogram sonuçları maddelerin fiziksel özellikleriyle ilgili bilgi verir. Kaplanan maddeler, taşıyıcı maddeler ve mikrokapsüller DSC ile analiz edilmiştir. Askorbik asitin DSC termogramı incelendiğinde 190 °C'de endotermik bir pik verdiği belirlenmiştir (Şekil 4.6). Bu pik askorbik asitin erime noktasını belirtmektedir. Askorbik asit mikrokapsüllerinde ise 190 °C'de herhangi bir pik gözlenmemiştir. Endotermik pikin bu

noktada kaybolması mikrokapsüllerde askorbik asitin serbest formda bulunmadığını bağlı formda olduğunu dolayısıyla 190 °C’de erimenin gerçekleşmediğini göstermektedir.

AA-AG-1 ve AA-AG-2 ile AA-MD-AG-1 ve AA-MD-AG-2 mikrokapsüllerine ait DSC termogram grafikleri Ek 4.1 ve Ek 4.2’de verilmiştir. MD, AG ve MD:AG ile hazırlanan mikrokapsüllerin camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 96 °C, 102 °C ve 89 °C’dir. Camsı geçiş sıcaklığının, maddenin bileşimine ve içerdiği su miktarına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir [127]. Bu nedenle camsı geçiş sıcaklıklarındaki bu farklılık mikrokapsüllerin bileşimlerindeki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Molekül ağırlığı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının değeri artmaktadır [128-130]. Arabik gaminin Tg değerinin maltodekstrin DE 19’dan daha yüksek bulunmasının nedeni arabik gaminin maltodekstrine göre oldukça büyük bir molekül ağırlığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

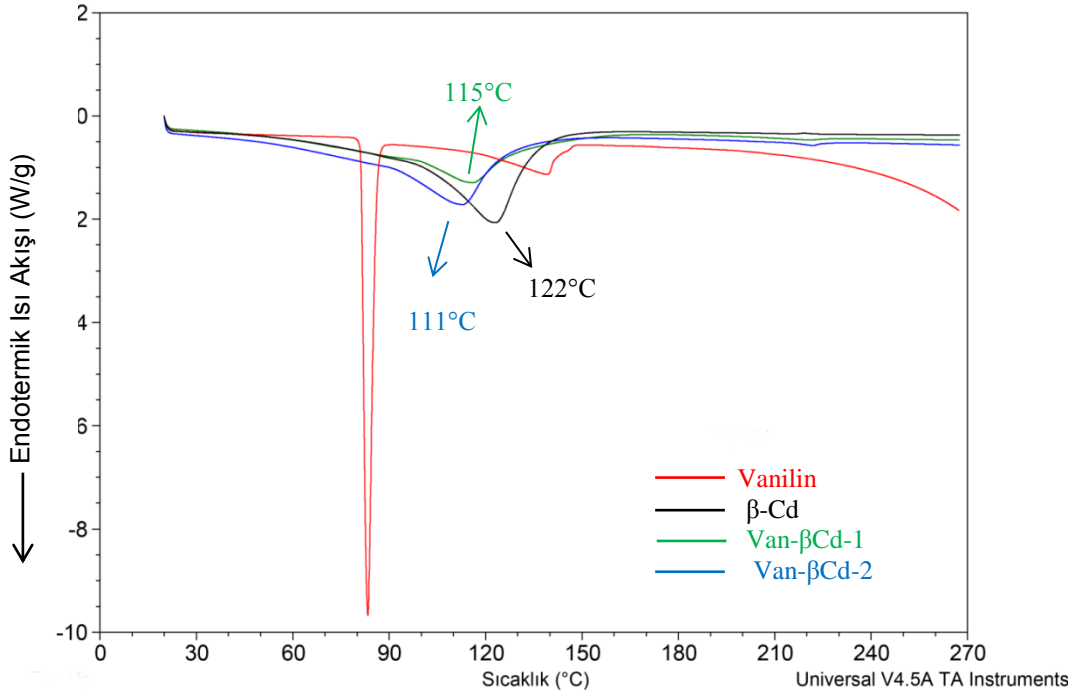


Şekil 4.6. Askorbik asit, maltodekstrin, AA-MD-1 ve AA-MD-2’ye ait DSC termogramları

Vaniline ait DSC termogramı incelendiğinde ise 83 °C’de erime noktasına tekabül eden endotermik bir pik gözlenmektedir (Şekil 4.7). β -siklodekstrinle kaplı vanilin örneklerinde ise bu pik kaybolmuştur. Vanilin hidrofobik özellikte bir maddedir. Erime noktasının mikrokapsüllerde gözlenmemesi vanilinin β -siklodekstrinle hidrofobik etkileşime girdiğini, β -siklodekstrinin yapısındaki boşluklara başarılı bir şekilde hapsoldüğünü göstermektedir. Kayacı ve Uyar [131] vanilin ve β -siklodekstrin kompleksleri üzerine yaptıkları çalışmada

benzer sonuçları bulmuşlardır. Vanilin ve β -siklodekstrin komplekslerinde vanilinin erime noktasında herhangi bir pik gözlememişlerdir. Vanilin-karnauba vaks mikrokapsüllerine ait termogramlar (Ek 4.3) incelendiğinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Vanilinin erime noktasına ait 83°C 'deki pik mikrokapsüllere ait termogramlarda gözlenmemiştir.

β -siklodekstrine ait DSC termogramı incelendiğinde 122°C 'de endotermik bir pik görülmüştür. Bu pik β -siklodekstrinin dehidrasyonunu göstermektedir. Van- β Cd-1 ve Van- β Cd-2 mikrokapsülleri incelendiğinde de 115°C ve 111°C 'lerde endotermik bir pik gözlenmiş ve bu pikler β -siklodekstrinden suyun uzaklaştığını göstermektedir. β -siklodekstrinde 122°C 'de gözüken bu pikin 115°C ve 111°C 'lerde gözlenmesinin sebebi β -siklodekstrin ve vanilin arasında oluşan interaksiyondan kaynaklanıyor olabilir.

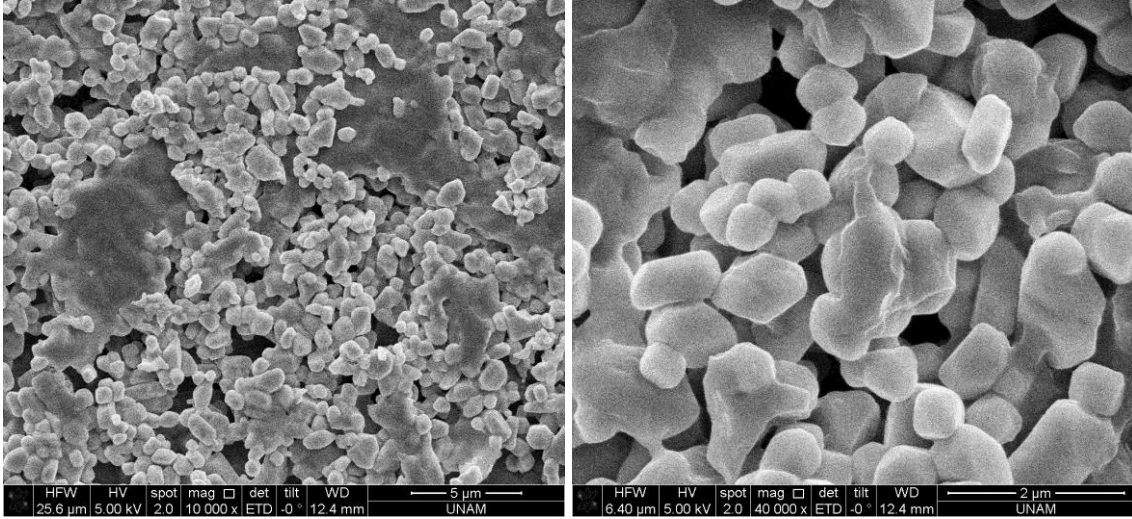


Şekil 4.7. Vanilin, β -siklodekstrin, Van- β Cd-1 ve Van- β Cd-2'ye ait DSC termogramları

Sodyum klorürün erime sıcaklığı çok yüksek olduğundan dolayı DSC çalışmasının bu sıcaklık aralığında gerçekleştirilmesi anlamlı değildir. Bu nedenle tuz mikrokapsüllerinde DSC analizi gerçekleştirilmemiştir.

4.2.2. Sodyum Klorür Mikrokapsüllerine Ait SEM Görüntüleri

Sodyum klorürün karnauba vaks ile kaplanması sonucu mikrokapsül oluşumunu görmek amacıyla NaCl-CW-1 mikrokapsülünün SEM görüntüleri elde edilmiştir ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. NaCl-CW-1 mikrokapsülüne ait SEM görüntüleri

Mikrokapsüllerin SEM görüntüleri incelendiğinde mikrokapsüllerin homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca mikrokapsül şekilleri küp ve küresel biçim arasındadır. Kübik form sodyum klorürün şeklinden kaynaklanmaktadır ve kaplama materyalinin kalınlığı ince olduğunda kapsüller bu şekilde görülmektedir.

4.2.3. Parçacık Boyut Dağılımı

Mikrokapsüllerin parçacık boyut dağılımı, unimodel dağılım göstermiş ve parçacık büyüklükleri $D_{0.1}$, $D_{0.5}$ ve $D_{0.9}$ olarak Çizelge 4.11’de verilmiştir. $D_{0.1}$, $D_{0.5}$ ve $D_{0.9}$ değerleri sırasıyla mikrokapsül çaplarının % 10’unun, % 50’sinin ve % 90’ının belirtilen değere eşit ya da bu değerlerin altında bir değer olduğunu belirtmektedir.

Askorbik asit mikrokapsüllerinde $D_{0.5}$ değeri (medyan değeri), 54.7 ile 106.6 μm arasında değişmektedir. Bu değer vanilin mikrokapsüllerinde 34.6 ile 61.8 μm , sodyum klorür mikrokapsüllerinde ise 29.3 ile 33.1 μm arasında belirlenmiştir. Askorbik asit mikrokapsüllerine ait parçacık boyut sonuçları incelendiğinde askorbik asit/taşıyıcı madde oranı arttıkça (1/10’dan 1/20’e) taşıyıcı madde kompozisyonuna bakmaksızın parçacık boyutunun azaldığı belirlenmiştir.

Van- β -Cd mikrokapsüllerinin sonuçlarını incelediğimizde de aynı durum geçerlidir. Van- β Cd -1 mikrokapsüllerinin % 90’ı ($D_{0.9}$) 91.3 μm ’e eşit ya da küçük büyüklükte, medyan değeri ($D_{0.5}$) 34.6 μm olarak tespit edilmiştir. V- β Cd -2 mikrokapsüllerinde ise $D_{0.9}$ ve $D_{0.5}$ değeri sırasıyla, 127.5 μm ve 52.6 μm olarak belirlenmiştir. V- β Cd -1’e ait parçacık boyut dağılımı grafiği, unimodel ve daha dar bir dağılım göstermiş ve dağılım Şekil 4.9’da görülmektedir.

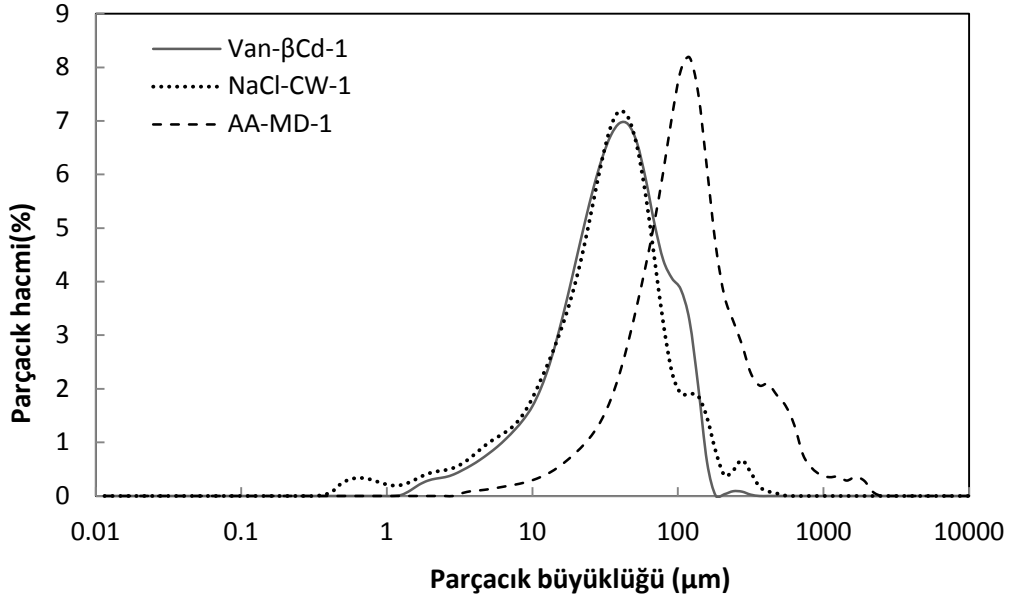
Çizelge 4.11. Mikrokapsüllerin parçacık boyutları

Mikrokapsül	Parçacık boyutu (μm)		
	D _(0.1)	D _(0.5)	D _(0.9)
AA-MD-1	35.4*	106.6	372.3
AA-MD-2	12.6	54.7	144.3
AA-AG-1	19.8	89.4	285.9
AA-AG-2	15.8	69.8	194.9
AA-MD-AG-1	21.9	95.7	628.0
AA-MD-AG-2	16.3	70.6	241.8
Van- β Cd-1	9.6	34.6	91.3
Van- β Cd-2	15.1	52.6	127.5
Van-CW-1	11.4	61.1	157.2
Van-CW-2	13.5	61.8	175.2
Van-CW-3	20.6	61.6	270.7
NaCl-CW-1	9.0	33.1	77.5
NaCl-CW-2	6.5	32.4	92.9
NaCl-CW-3	7.2	29.3	59.9

(*)Verilen değerler 5 paralel ölçümün ortalamasıdır.

Çizelge 4.11’de verilen bir diğer sonuç sodyum klorür mikrokapsüllerine ait parçacık boyutlarıdır. NaCl mikrokapsüllerinde medyan değeri 29.3 ile 33.1 μm arasındadır. Karnauba vaks oranını % 5’ten % 10 a arttırmak parçacık boyutunda önemli bir değişime neden olmamıştır. Ancak NaCl-CW-3 mikrokapsüllerinin boyutları NaCl-CW-1 ve NaCl-CW-2 örneklerine kıyasla daha küçüktür.

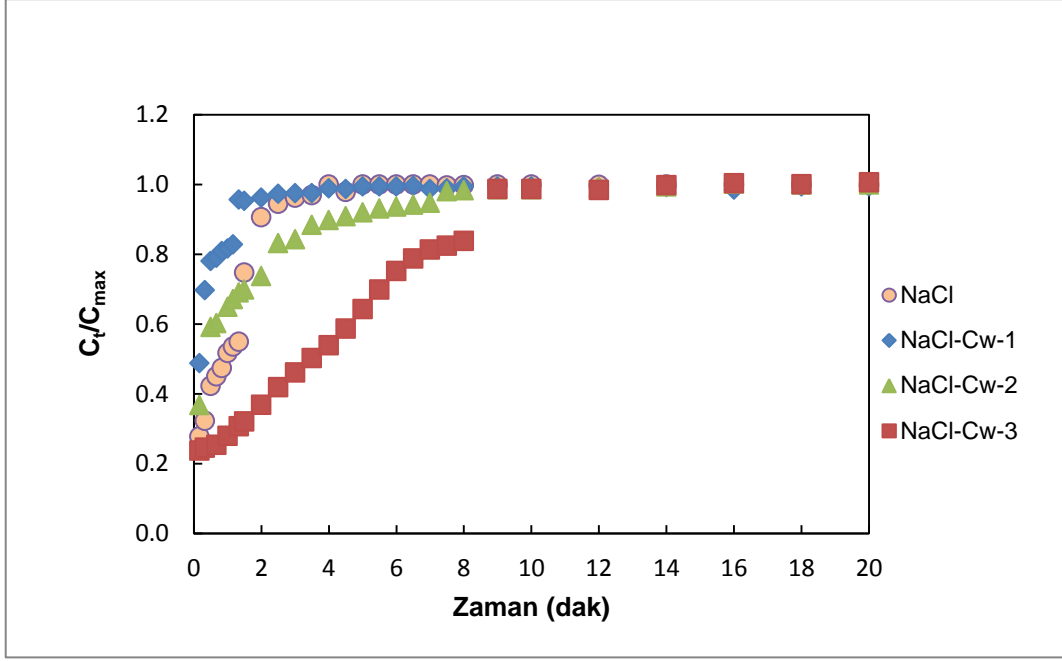
Van- β Cd-1, NaCl-CW-1 ve AA-MD-1’e ait parçacık boyut dağılım grafikleri Şekil 4.9’da örnek olarak verilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı gibi parçacıkların unimodel dağılım gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Van- β Cd-1, NaCl-CW-1 ve AA-MD-1'e ait parçacık boyut dağılımları

4.2.4. Mikrokapsüllerden Sodyum Klorürün Zamana Bağlı Olarak Suya Geçiş Miktarının Belirlenmesi

Şekil 4.10'da mikrokapsüllerden sodyum klorürün suya geçişine ait konsantrasyon grafiği verilmiştir. Buna göre serbest NaCl ile NaCl-CW-1 ve NaCl-CW-2 mikrokapsüllerinde 5 dakika içerisinde sudaki maksimum konsantrasyona ulaştığı belirlenmiştir. Ancak en yavaş geçişin NaCl-CW-3 mikrokapsülünde olduğu ve sodyum klorürün 10 dakika içerisinde suya geçtiği gözlenmiştir. Sodyum klorürün suya geçişinin yavaşlaması reaksiyon ortamında da sodyum klorür geçişini yavaşlatarak reaktivitesinin azalmasına sebep olmaktadır. Nitekim sodyum klorür mikrokapsüllerinin glukoz ile reaksiyonları sonucu oluşan HMF sonuçları incelendiğinde suya geçişin en yavaş olduğu NaCl-CW-3 mikrokapsülünün 200 °C'de 15 dakika süresince 100 μ mol glukoz ile reaksiyon sonucu oluşan HMF miktarını azaltan en etkili kapsül olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Sodyum klorürün mikrokapsüllerden zamana bağlı olarak suya geçiş miktarı (C_t : NaCl'nin ölçüm anındaki konsantrasyonu, C_{max} : NaCl'nin maksimum konsantrasyonu)

4.2.5. Askorbik Asit Mikrokapsüllerinde Furan Oluşumu

Askorbik asit ısıtılma uygulanan gıdalarda furan oluşumuna neden olan önemli birleşenlerden biridir. Askorbik asitin ortamda metal varlığı gibi oksidasyona daha açık durumlarda furan oluşumunu hızlandırdığı bilinmektedir [132]. Bu nedenle furan oluşumu enkapsüle askorbik asitin demir klorür ile (Fe^{3+}) 80, 100 ve 120 °C'lerde 60 dakika süre ile ısıtılması sonucu belirlenmiştir (Çizelge 4.12). 80 °C'de askorbik asitte ve askorbik asit mikrokapsüllerinde furan oluşumu gözlenmemiştir (Tabloya eklenmemiştir). Bu sıcaklıklarda en az furan oluşturan mikrokapsül seçilerek, 0, 15, 30, 45, 60, 120, 180 dakika süre ile 100 °C'de ortamda Fe^{+3} varlığında ısıtılarak furan oluşumu izlenmiştir.

100 °C sonuçları incelendiğinde askorbik asitin serbest halde 0.08 nmol, MD ile kaplanmış askorbik asitin 0.07, AG ve MD/AG ile kaplanmış mikrokapsüllerin ise 0-0.02 nmol arasında furan oluşturduğu belirlenmiştir. Serbest halde ve maltodekstrinle kaplanmış askorbik asitin oluşturduğu furan miktarında istatistiksel olarak fark oluşmadığı ancak AG ve AG/MD karışımları ile kaplanmış mikrokapsüllerin kontrole (serbest askorbik asit) göre daha az furan oluşturduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

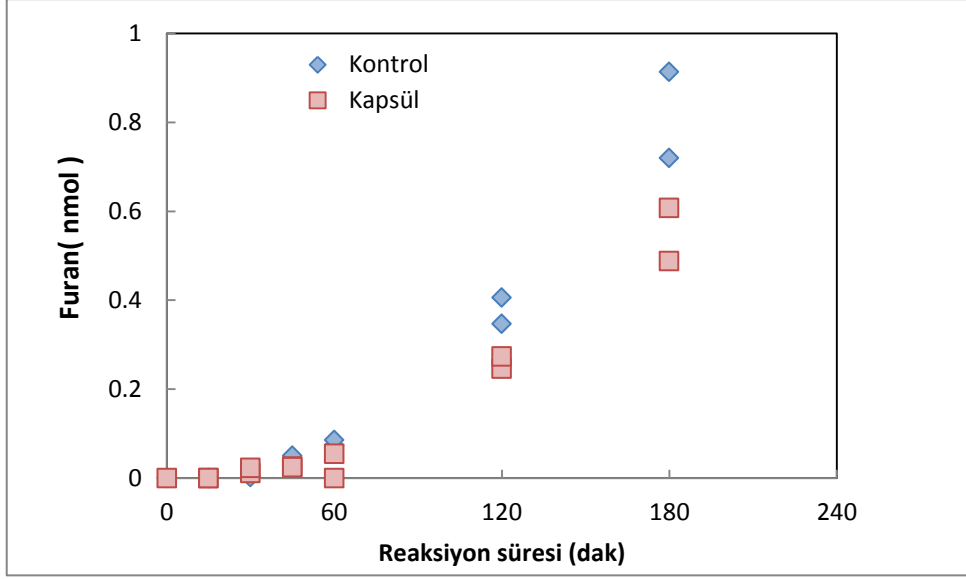
Çizelge 4.12. Askorbik asit mikrokapsüllerinde 100 °C ve 120 °C’de oluşan furan miktarları (nmol)

Mikrokapüller	Furan (nmol)	
	100 °C	120 °C
AA	0.08 ± 0.01 ^{a*}	2.26±0.26 ^a
AA-MD-1	0.07 ± 0.01 ^a	1.13±0.07 ^{bc}
AA-MD-2	0.07±0.01 ^a	0.98±0.05 ^c
AA-AG-1	0.01±0.00 ^b	0.99±0.11 ^c
AA-AG-2	0.02±0.01 ^b	1.04±0.11 ^c
AA-MD-AG-1	0.02±0.02 ^b	1.46±0.25 ^b
AA-MD-AG-2	0.00±0.00 ^b	1.09±0.01 ^c

(*) İstatistiksel değerlendirme her bir sütun içerisinde yapılmış ve değişik harfler ortalamaların p<0.05 düzeyinde farklı olduğunu ifade etmektedir.

Sıcaklık 120 °C’ye çıkarıldığında kontrolün 2.26±0.26 nmol furan oluşturduğu mikrokapsüllerin ise kontrole kıyasla önemli derecede daha az furan oluşturduğu belirlenmiştir (p<0.05). MD, AG ve MD/AG ile üretilen mikrokapsüllerde askorbik asit oranının 1/10’dan 2/10’a arttırılmasının furan oluşumu üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Mikroenkapsülasyon furan oluşumunu % 50 ila % 57 arasında değişen oranlarda azaltmıştır. Mikrokapsüllerde farklı taşıyıcı madde kullanılmasının mikroenkapsülasyonun etkinliği üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisi yoktur.

Mikrokapsüller içerisinde, AA-MD-AG-2 emülsiyonu ile üretilen mikrokapsül, furan oluşumunu 120 °C’de 60 dakika ısıtma sonrasında % 52 oranında azaltmıştır. 100 °C’de ise 60 dakika ısıtma sırasında kontrolde 0.08 nmol furan oluşurken, bu mikrokapsülde furan oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 4.11’de verilen grafikte 10 µmol askorbik asit ve 1 µmol Fe³⁺ ile 10 µmol askorbik asit içeren AA-MD-AG-2 kapsülü ve 1 µmol Fe³⁺ in zamana bağlı olarak 100 °C’de ısıtılmaları sonucu oluşan furan miktarları görülmektedir.



Şekil 4.11. Serbest askorbik asitin ve AA-MD-AG-2 mikrokapsülünün 100 °C 'de Fe³⁺ varlığında ısıtılması sırasında furan oluşumu (nmol)

Şekil 4.11'den de görüldüğü üzere 60 dakika reaksiyon süresince herhangi bir fark gözlenmezken 120 dakika ve üzerindeki sürelerde kontrol ve kapsül örneklerinin furan oluşum miktarlarının arasında fark belirgin hale gelmiştir. 120 dakika sonunda serbest askorbik asit 0.38 nmol furan oluştururken enkapsüle askorbik asit 0.26 nmol furan oluşturmaktadır. Süre 180 dakikaya uzatıldığında ise serbest ve enkapsüle askorbik asit sırasıyla 0.81 ve 0.55 nmol furan oluşturmuştur.

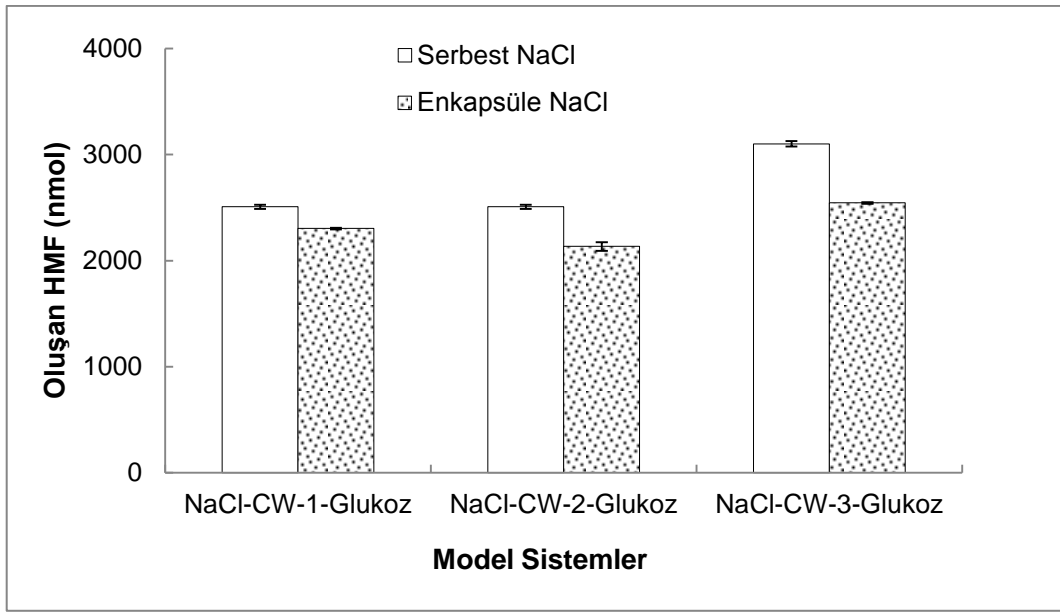
Elde edilen sonuçlar mikroenkapsülasyonun askorbik asitin ısıtma sırasında reaktivitesinin sınırlandırılmasında ve furan oluşumunun azaltılmasında önemli bir uygulama olabileceğini göstermiştir.

4.2.6. Sodyum Klorür Mikrokapsüllerinde HMF Oluşumu

Gıdalarda uygun sıcaklıkta ve asidik ortamda şekerlerin dehidrasyonu hızlanır ve HMF oluşumu gerçekleşir. Ayrıca ortamda bulunan Na⁺ gibi monovalent ve Ca⁺² gibi divalent katyonlar dehidrasyona sebep olarak HMF oluşumunu artırırlar [68]. Bu nedenle, enkapsüle sodyum klorür ve glukoz 200 °C'de 15 dakika ısıtılarak enkapsülasyonun HMF oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir.

Serbest halde bulunan NaCl ile hazırlanan kontrol model sisteminde enkapsüle edilmiş NaCl 'ye göre daha çok HMF oluşmuştur (p<0.05) (Şekil 4.12). En yüksek düzeyde HMF oluşumunu azaltma NaCl-CW-3 emülsiyonu ile hazırlanan mikrokapsüllerde gerçekleşmiştir. HMF oluşumu % 17.9 oranında azaltmıştır. Mikrokapsüllerde HMF oluşumunun azalması karnauba vaksın sodyum klorürün etrafında bir duvar oluşturarak

reaksiyon ortamına geçiş hızını azaltmasından kaynaklanmaktadır. Mikrokapsüllerde sodyum klorürün reaksiyon ortamına geçiş hızı yavaşlamaktadır (Şekil 4.10). HMF oluşumu ve sodyum klorürün reaksiyon ortamına geçiş hızı sonuçları birlikte değerlendirildiğinde ortama geçiş hızını yavaşlatan mikrokapsülün, HMF oluşumunu da azalttığı görülmektedir. Ayrıca not edilmelidir ki mikrokapsüllerin test edildiği sıcaklık oldukça yüksek bir sıcaklıktır. 200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda dahi mikroenkapsülasyon sodyum klorürün katalitik aktivitesini sınırlandırarak glukozdan HMF oluşumunu azaltmaktadır.



Şekil 4.12. Sodyum klorür ve enkapsüle sodyum klorürün glukoz ile 200 °C 15 dakika reaksiyonu sonucu oluşan HMF miktarları (nmol)

Enkapsüle sodyum klorür yeni bir katkı maddesi olarak fırıncılık ürünlerinde kullanılabilir. Pişirmenin son aşamalarında taşıyıcı maddenin erimesiyle tuzlu tat ortaya çıkar ayrıca şekerlerin dekompozisyon süresini kısıtlayarak reaksiyona girmelerini engeller.

4.2.7. Vanilin Mikrokapsüllerinde Akrilamid oluşumu

Asparajinin reaksiyon ortamında tek başına bulunduğu durumda asparajinin dekarboksilasyonu ve deaminasyonu ile sadece sınırlı miktarlarda akrilamid oluşumu gerçekleşirken reaksiyon ortamında bulunan karbonil bileşiklerinin akrilamid oluşum hızını arttırdığı daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir [2, 133].

Hamzaloğlu ve Gökmen [2] biyoaktif karbonillerin ısıtma sırasında akrilamid oluşumu üzerine etkisini inceledikleri çalışmada asparajin ve asparajin-fruktoz içeren ikili ve üçlü model sistem örneklerinde vanilinin test edilen diğer biyoaktif bileşenler içerisinde

(kumarin, silimarin, askorbik asit, dehidroaskorbik asit) en reaktif karbonil grubuna sahip biyoaktif bileşen olduğunu belirlemişlerdir.

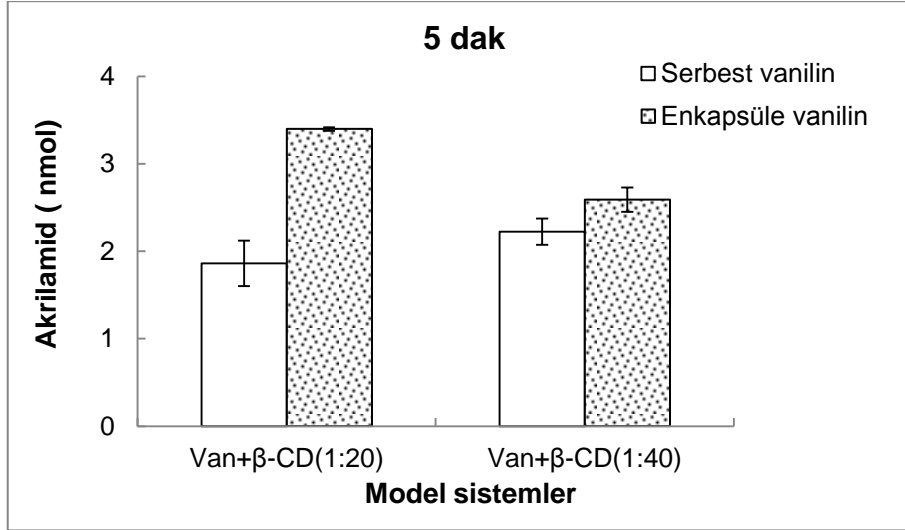
Vanilin enkapsülasyonunun akrilamid oluşumu üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla 10µmol vanilin içeren miktarda mikrokapsül ve 10µmol asparajın 150 °C'de 5 ve 10 dakika süre ile ısıtılmış, ısıtılan örneklerde akrilamid analizleri gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonucu oluşan akrilamid miktarları β-siklodekstrinle kaplanmış vanilin örnekleri için Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te, karnauba vaks ile kaplanmış vanilin örnekleri için Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Serbest halde vanilin içeren kontrol örneklerine göre mikrokapsüle edilmiş vanilinin daha fazla akrilamid oluşturduğu belirlenmiştir.

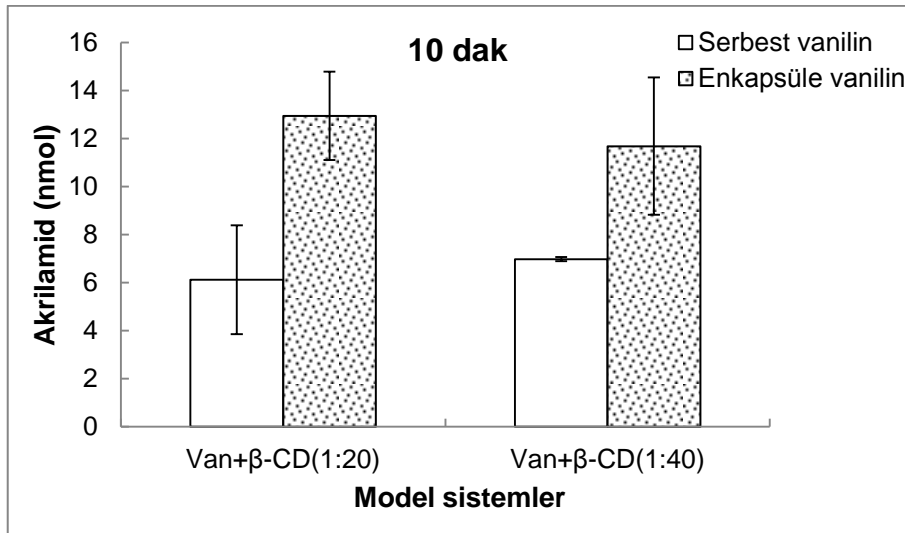
Van-β-Cd mikrokapsüllerinde ve kontrol örneklerinde 150 °C'de 5 dakika reaksiyon sonucu 1:20 β-Cd kontrol örneği 1.86 nmol akrilamid, 1:20 β-Cd ile kaplanmış vanilin (Van-β-Cd-1) 3.40 nmol, 1:40 β-Cd kontrol örneğinde 2.22 nmol, 1:40 β-Cd ile kaplanmış vanilin (Van-β-Cd-2) ise 2.59 nmol akrilamid oluşturmuştur (Şekil 4.13). Van-β-Cd-1 mikrokapsüllerinin oluşturduğu akrilamid miktarının Van-β-Cd-2'ye göre daha fazla olduğu, emülsiyonlarda β-Cd miktarının arttırılmasının akrilamid miktarını azalttığı ancak kontrole göre akrilamid oluşum miktarında fark oluşturmadığı belirlenmiştir ($p>0.05$).

Reaksiyon süresi 10 dakikaya uzatıldığında akrilamid oluşumu artmış; 1:20 oranında β-Cd için kontrol örneklerinde 6.12 nmol, kapsülde 12.95 nmol, 1:40 oranında kaplanmış β-Cd kontrol örneklerinde 6.98 nmol, kapsülde 11.69 nmol akrilamid oluşmuştur (Şekil 4.14).

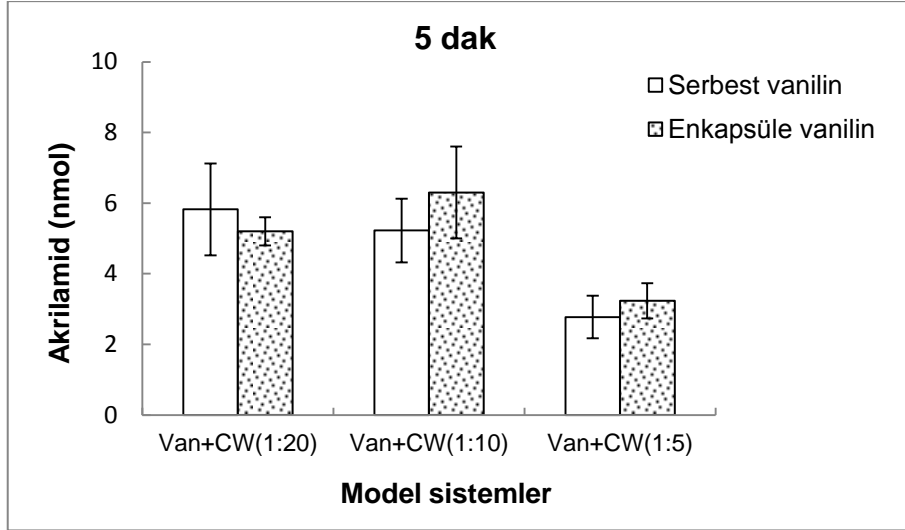
Serbest halde vanilin içeren kontrol model sistemleriyle mikroenkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemler karşılaştırıldığında, beklenmeyen bir şekilde enkapsüle vanilinin daha fazla akrilamid oluşturduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$). Bu durum serbest halde bulunan vanilinin ısıtma sırasında reaksiyon tüpünün boşluğundan buharlaşarak karışım içerisindeki etkinliğinin azalmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla kontrol örneklerinde ısıtma sırasında daha az akrilamid oluşmuştur. Fakat β-siklodekstrinle kapsüle edilmiş vanilinin ortamdan uzaklaşması betasiklodekstrin ile interaksyonu sebebiyle engellenmektedir. Bu nedenle enkapsüle edilmiş vanilin akrilamid oluşumunu arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlar vanilinin enkapsülasyonunun başarı ile yapılabileceğini ancak enkapsüle vanilinin istenmeyen reaksiyon oluşumlarını önlemek amacıyla sadece düşük oranda serbest aminoasit içeren ya da içermeyen gıda formülasyonlarında kullanılabilirliğini açığa çıkarmıştır.



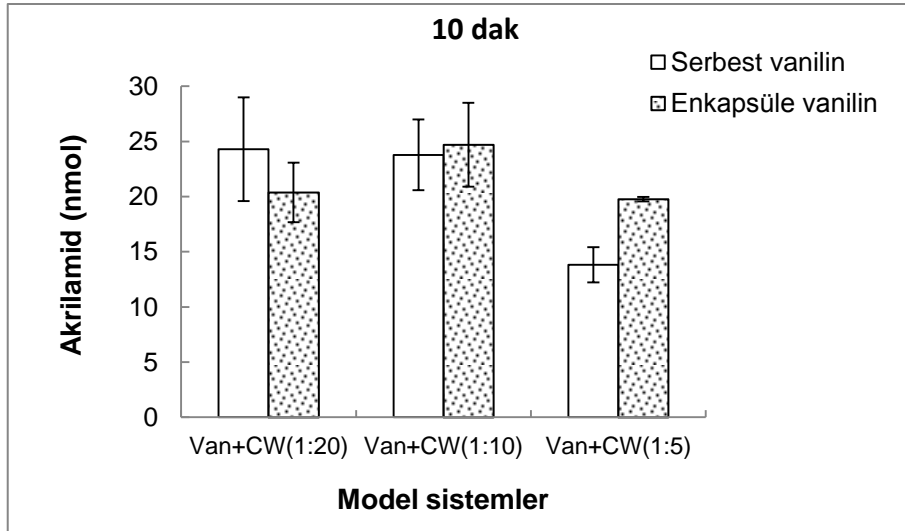
Şekil 4.13. Serbest vanilin ve β-Cd ile enkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemlerde 150°C’de 5 dakika ısıtma sonrası oluşan akrilamid miktarları (nmol)



Şekil 4.14. Serbest vanilin ve β-Cd ile enkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemlerde 150°C’de 10 dakika ısıtma sonrası oluşan akrilamid miktarları (nmol)



Şekil 4.15. Serbest vanilin ve CW ile enkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemlerde 150°C’de 5 dakika ısıtma sonrası oluşan akrilamid miktarları (nmol)



Şekil 4.16. Serbest vanilin ve CW ile enkapsüle edilmiş vanilin içeren model sistemlerde 150°C’de 10 dakika ısıtma sonrası oluşan akrilamid miktarları (nmol)

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da karnauba vaks ile kaplanan örneklerin 150 °C’de 5 ve 10 dakika süre ısıtılması sonucu oluşan akrilamid miktarları görülmektedir. Şekil 4.15’den görüleceği üzere serbest halde ve enkapsüle vanilinin oluşturduğu akrilamid miktarları arasında önemli bir fark yoktur ($p>0.05$). Ancak 10 dakikalık ısıl işlem sonrasında ise, Van-CW-2 (Van-CW(1:5)) emülsiyonundan üretilen mikrokapsüllerde fark oluşmuştur ($p<0.05$). Diğer örneklerde istatistiksel olarak önemli bir fark gözlenmemiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda vanilinin karnauba vaks ile kaplanmasının β -Cd ile kaplanan vanilin kapsüllerinde de tespit edildiği gibi akrilamid oluşumunun yavaşlatılması üzerine olumlu bir katkı yapmadığı söylenebilir.

5. ÖNERİLER

Makro ve mikro kaplama yöntemleri ile gıda ve biyoaktif bileşenlerin kaplanması sonucu bu kaplamaların proses ve depolama stabilitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada kitosan-askorbik asit çözeltileri üretilerek, nar taneleri ve doğranmış elma parçaları kaplanmış, depolama süresince fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik stabiliteleri incelenmiştir. Mikro kaplama yönteminin reaktivite üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla ise askorbik asit, sodyum klorür ve vanilinin çeşitli kaplama materyalleri ile mikroenkapsülasyonu gerçekleştirilmiş, mikroenkapsülasyonun furan, HMF ve akrilamid oluşumu üzerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1. Askorbik asit hem kitosanın suda çözünürlüğünü sağlayarak film özelliği oluşturması üzerinde hem de antioksidatif özellik göstermesi sebebiyle taze doğranmış meyvelerin renk başta olmak üzere bazı özelliklerinin korunmasında etkili olmuş, literatürde kitosanın çözünürlüğünü sağlamak amacıyla kullanılan diğer asitlere alternatif olarak bulunmuştur.
2. % 1 kitosan - % 1 askorbik asit uygulaması ile nar tanelerinin test edilen parametreler (renk, pH, briks, titrasyon asitliği, şeker, organik asit, antosiyanin kompozisyonu ve mikrobiyolojik kalite) açısından en iyi sonucu verdiği ve bu uygulama ile kaplanan örneklerinin 5 °C'de 21 gün süre ile tüketilebilir formda depolanabileceği anlaşılmıştır.
3. Doğranmış elma örneklerinde ağırlık kaybı, renk, tekstür özellikleri ve polifenolik bileşik içeriği birlikte değerlendirildiğinde % 1 kitosan ve % 5 askorbik asit uygulanmasının en etkin uygulama olduğu görülmüştür. Bu karışım ile kaplanan örneklerin 7 gün süre ile 5 °C'de ürüne özgü kalite özelliklerini kaybetmeden depolanabileceği belirlenmiştir.
4. Kitosanın meyvelerin raf ömrünü belirlemede en önemli kriter olan mikrobiyolojik gelişimi her iki meyve grubunda da önemli ölçüde engellediği belirlenmiştir.
5. Askorbik asit ve vanilinin farklı enkapsülasyon materyalleri (arabik gam, maltodekstrin, betasiklodekstrin, karnauba vaks) ile başarılı bir şekilde kapsüllendiği DSC sonuçları incelendiğinde görülmüştür.
6. Askorbik asit ve sodyum klorürün enkapsülasyonu ile model sistemlerde furan ve HMF'nin oluşumu azaltılmış, enkapsülasyonun bu maddelerin reaktivitesinin sınırlandırılmasında önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir.

7. Bu çalışmanın en dikkat çekici sonuçlarından biri vanilin enkapsülasyonunun ortamda serbest aminoasit varlığında akrilamid oluşumunu hızlandırdığının belirlenmesidir. Bu nedenle, enkapsüle biyoaktif bileşenler, hem ürün formülasyonu hem de işlem koşulları göz önünde bulundurularak gıda ürününe eklenmelidir.

Çalışma sonuçları, vanilin gibi bazı karbonil grubu içeren maddelerin kullanımında, akrilamid oluşumunu önlemek açısından, enkapsülasyona alternatif teknikler geliştirilebileceğini göstermiştir. Askorbik asit ve vanilin dışında çeşitli biyoaktif maddeler de enkapsüle edilerek Maillard reaksiyon ürünleri oluşumu üzerine etkileri incelenebilir. Ayrıca biyoaktif madde enkapsülasyonu, enkapsüle edilecek madde, enkapsülasyonda kullanılan taşıyıcı maddeler ve ürüne uygulanacak proses koşulları değerlendirilerek yapılmalıdır.

Kitosan-askorbik asit uygulaması, çeşitli taze doğranmış meyve ve sebzelerin raf ömrünün uzatılmasında alternatif kaplama materyali olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] IARC, *Furan, Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals*, International Agency for Research on Cancer (IARC) Monograph, 63, 393, **1995**.
- [2] Hamzalioglu, A., Gökmen, V., Role of bioactive carbonyl compounds on the conversion of asparagine into acrylamide during heating, *European Food Research and Technology*, 235, 1093-1099, **2012**.
- [3] Gökmen, V., Palazoğlu, T.K., Şenyuva, H.Z., Relation between the acrylamide formation and time-temperature history of surface and core regions of French fries, *Journal of Food Engineering*, 77, 972-976, **2006**.
- [4] Stadler, R.H., Blank, I., Varga, N., Robert, F., Hau, J., Guy, P.A., Robert, M.C., Riediker, S., Acrylamide from Maillard reaction products, *Nature*, 419, 449-450, **2002**.
- [5] IARC, *Acrylamide*, International Agency for Research on Cancer Monographs, Lyon, France, **1994**.
- [6] Gökmen, V., Şenyuva, H.Z., Effects of some cations on the formation of acrylamide and furfurals in glucose-asparagine model system, *European Food Research and Technology*, 225, 815-820, **2007**.
- [7] Morales, F.J., Hydroxymethylfurfural (HMF) and Related Compounds. *Process-Induced Food Toxicants: Occurrence, Formation, Mitigation, and Health Risks*, (eds: Stadler, R. H.; Lineback, D. R.), John Wiley & Sons, Inc. Publications, Hoboken, NJ, USA., 135, **2009**.
- [8] Olivas, G.I., Barbosa-Canovas, G.V., Edible coatings for fresh-cut fruits, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 657-670, **2005**.
- [9] Alexandria, V., *Handling Guidelines for the Fresh-cut Produce Industry in International Fresh-cut Produce Association (IFPA) and the Produce Marketing Association (PMA)*, IFPA, **1999**.
- [10] Rico, D., Martin-Diana, A.B., Barat, J.M., Barry-Ryan, C., Extending and measuring the quality of fresh-cut fruit and vegetables: a review, *Trends in Food Science & Technology*, 18, 373-386, **2007**.
- [11] Rosen, J.C., Kader, A.A., Postharvest Physiology and Quality Maintenance of Sliced Pear and Strawberry Fruits, *Journal of Food Science*, 54, 656-659, **1989**.
- [12] Rojas-Grau, M.A., Tapia, M.S., Martin-Belloso, O., Using polysaccharide-based edible coatings to maintain quality of fresh-cut Fuji apples, *Lwt-Food Science and Technology*, 41, 139-147, **2008**.
- [13] Perera, N., Gamage, T.V., Wakeling, L., Gamlath, G.G.S., Versteeg, C., Colour and texture of apples high pressure processed in pineapple juice, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11, 39-46, **2010**.
- [14] Garcia, E., Barret D.M., Preservative treatments for fresh cut fruits and vegetables. *Fresh-cut Fruits and Vegetables*, (ed: Lamikanra, O.), CRC Press: Florida, **2002**.

- [15] Martin-Belloso, O., Soliva-Fortuny, R., Oms-Oliu, G., Fresh-Cut Fruits. *Handbook of fruits and fruit processing*, (eds: Hui, Y.H.), Blackwell Publishing, Ames, Iowa, USA, 129-145, **2006**.
- [16] Robles-Sanchez, R.M., Rojas-Gratu, M.A., Odriozola-Serrano, I., Gonzalez-Aguilar, G., Martin-Belloso, O., Influence of alginate-based edible coating as carrier of antibrowning agents on bioactive compounds and antioxidant activity in fresh-cut Kent mangoes, *Lwt-Food Science and Technology*, 50, 240-246, **2013**.
- [17] Park, H.J., Development of advanced edible coatings for fruits, *Trends in Food Science & Technology*, 10, 254-260, **1999**.
- [18] Han, J.H, Gennadios A., Edible films and coatings: a review. *Innovations in food packaging* , (eds: Han, J.H.), Elsevier Academic, San Diego, USA, 239-259, **2005**.
- [19] Rojas-Graü, M.A., Soliva-Fortuny, R., Martín-Belloso, O., Edible coatings to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits: a review, *Trends in Food Science & Technology*, 20, 438-447, **2009**.
- [20] Cordeiro de Azeredo H.M., Edible Coatings. *Advances in fruit processing technologies*, (eds: Rodrigues, S., Narciso Fernandes, F.A.), CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, USA, 345-363, **2012**.
- [21] Leceta, I., Guerrero, P., Ibarburu, I., Duenas, M.T., De la Caba, K., Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films, *Journal of Food Engineering*, 116, 889-899, **2013**.
- [22] Sudarshan, N.R., Hoover, D.G., Knorr, D., Antibacterial Action of Chitosan, *Food Biotechnology*, 6, 257-272, **1992**.
- [23] Coma, V., Martial-Gros, A., Garreau, S., Copinet, A., Salin, F., Deschamps, A., Edible antimicrobial films based on chitosan matrix, *Journal of Food Science*, 67, 1162-1169, **2002**.
- [24] Kong, M., Chen, X.G., Xing, K., Park, H.J., Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review, *International Journal of Food Microbiology*, 144, 51-63, **2010**.
- [25] Kjm, K.M., Son, J.H., Kim, S.K., Weller, C.L., Hanna, M.A., Properties of chitosan films as a function of pH and solvent type, *Journal of Food Science*, 71, E119-E124, **2006**.
- [26] Chien, P.J., Sheu, F., Yang, F.H., Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit, *Journal of Food Engineering*, 78, 225-229, **2007**.
- [27] Wang, S.Y., Gao, H.Y., Effect of chitosan-based edible coating on antioxidants, antioxidant enzyme system, and postharvest fruit quality of strawberries (*Fragaria x arnansa Duch.*), *Lwt-Food Science and Technology*, 52, 71-79, **2013**.
- [28] Tezotto-Uliana, J.V., Fargoni, G.P., Geerdink, G.M., Kluge, R.A., Chitosan applications pre- or postharvest prolong raspberry shelf-life quality, *Postharvest Biology and Technology*, 91, 72-77, **2014**.
- [29] Faria, A., Calhau, C., The Bioactivity of Pomegranate: Impact on Health and Disease, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 626-634, **2011**.
- [30] da Silva, J.A.T., Rana, T.S., Narzary, D., Verma, N., Meshram, D.T., Ranade, S.A., Pomegranate biology and biotechnology: A review, *Scientia Horticulturae*, 160, 85-107, **2013**.

- [31] Pareek, S., Valero, D., Serrano, M., Postharvest biology and technology of pomegranate, *Journal of Science of Food and Agriculture*, DOI: 10.1002/jsfa.7069, **2015**.
- [32] Jurenka, J., Therapeutic applications of pomegranate (*Punica granatum L.*): A review, *Alternative Medicine Review*, 13, 128-144, **2008**.
- [33] Elnemr, S.E., Ismail, I.A., Ragab, M., Chemical-Composition of Juice and Seeds of Pomegranate Fruit, *Nahrung-Food*, 34, 601-606, **1990**.
- [34] O'Grady, L., Sigge, G., Caleb, O.J., Opara, U.L., Effects of storage temperature and duration on chemical properties, proximate composition and selected bioactive components of pomegranate (*Punica granatum L.*) arils, *Lwt-Food Science and Technology*, 57, 508-515, **2014**.
- [35] Al-Maiman, S.A., Ahmad, D., Changes in physical and chemical properties during pomegranate (*Punica granatum L.*) fruit maturation, *Food Chemistry*, 76, 437-441, **2002**.
- [36] Kalinowska, M., Bielawska, A., Lewandowska-Siwkiewicz, H., Priebe, W., Lewandowski, W., Apples: Content of phenolic compounds vs. variety, part of apple and cultivation model, extraction of phenolic compounds, biological properties, *Plant Physiology and Biochemistry*, 84, 169-188, **2014**.
- [37] Shoji T., Miura T., Apple Polyphenols in Cancer Prevention. *Polyphenols in human health and disease*, (eds: Watson, R.R., Preedy, V.R., Zibadi, S.), Academic Press, Elsevier, Oxford, UK, 1373-1383, **2014**.
- [38] Boyer, J., Liu, R.H., Apple phytochemicals and their health benefits, *Nutrition Journal*, 3, 5, **2004**.
- [39] Abbott, J.A., Saftner, R.A., Gross, K.C., Vinyard, B.T., Janick, J., Consumer evaluation and quality measurement of fresh-cut slices of 'Fuji,' 'Golden Delicious,' 'GoldRush,' and 'Granny Smith' apples, *Postharvest Biology and Technology*, 33, 127-140, **2004**.
- [40] Anonim a, Cook R., <http://ucanr.edu/datastoreFiles/234-2435.pdf>. (Mart, **2015**).
- [41] Raybaudi-Massilia, R.M., Mosqueda-Melgar, J., Sobrino-Lopez, A., Soliva-Fortuny, R., Martin-Belloso, O., Shelf-life extension of fresh-cut "Fuji" apples at different ripeness stages using natural substances, *Postharvest Biology and Technology*, 45, 265-275, **2007**.
- [42] Champagne, C.P., Fustier, P., Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods, *Current Opinion in Biotechnology*, 18, 184-190, **2007**.
- [43] Desai, K.G.H., Park, H.J., Recent developments in microencapsulation of food ingredients, *Drying Technology*, 23, 1361-1394, **2005**.
- [44] Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y.H., Bhandari, B., Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying, *Drying Technology*, 26, 816-835, **2008**.
- [45] Cosco, S., *Polymer Based Microparticles For Advanced Composite Materials Applications*, University of Naples Federico II, Naples, Italy, **2006**.
- [46] Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R., Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview, *Food Research International*, 40, 1107-1121, **2007**.

- [47] Fang, Z.X., Bhandari, B., Encapsulation of polyphenols - a review, *Trends in Food Science & Technology*, 21, 510-523, **2010**.
- [48] Fuchs, M., Turchiuli, C., Bohin, M., Cuvelier, M.E., Ordonnaud, C., Peyrat-Maillard, M.N., Dumoulin, E., Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration, *Journal of Food Engineering*, 75, 27-35, **2006**.
- [49] Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., and Bugarski, B., An overview of encapsulation technologies for food applications, *11th International Congress on Engineering and Food (Icef11)*, 1, 1806-1815, **2011**.
- [50] Tackenberg, M.W., Marmann, A., Thommes, M., Schuchmann, H.P., Kleinebudde, P., Orange terpenes, carvacrol and alpha-tocopherol encapsulated in maltodextrin and sucrose matrices via batch mixing, *Journal of Food Engineering*, 135, 44-52, **2014**.
- [51] Balasubramani, P., Palaniswamy, P.T., Visvanathan, R., Thirupathi, V., Subbarayan, A., Maran, J.P., Microencapsulation of garlic oleoresin using maltodextrin as wall material by spray drying technology, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 210-217, **2015**.
- [52] Gupta, C., Chawla, P., Arora, S., Tomar, S.K., Singh, A.K., Iron microencapsulation with blend of gum arabic, maltodextrin and modified starch using modified solvent evaporation method - Milk fortification, *Food Hydrocolloids*, 43, 622-628, **2015**.
- [53] Anonim, b. <http://en.wikipedia.org/wiki/Maltodextrin> (Nisan, **2015**).
- [54] Shimpi, S., Chauhan, B., Shimpi, P., Cyclodextrins: application in different routes of drug administration, *Acta Pharmaceutica*, 55, 139-56, **2005**.
- [55] Kalogeropoulos, N., Konteles, S., Mourtzinis, I., Troullidou, E., Chiou, A., Karathanos, V.T., Encapsulation of complex extracts in beta-cyclodextrin: An application to propolis ethanolic extract, *Journal of Microencapsulation*, 26, 603-613, **2009**.
- [56] Anonim, c. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclodextrin> (Nisan, **2015**).
- [57] Turchiuli, C., Fuchs, M., Bohin, M., Cuvelier, M.E., Ordonnaud, C., Peyrat-Maillard, M.N., Dumoulin, E., Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6, 29-35, **2005**.
- [58] Thevenet F., Acacia Gum. *Polymer science a comprehensive reference*, (Eds: Moeller, M., Matyjaszewski, K.), Elsevier, Amsterdam, Holland, 205-211, **2012**.
- [59] Milanovic, J., Manojlovic, V., Levic, S., Rajic, N., Nedovic, V., and Bugarski, B., Microencapsulation of Flavors in Carnauba Wax, *Sensors*, 10, 901-912, **2010**.
- [60] Stadler, R.H., Lineback, D.R., Introduction to food process toxicants. *Process-induced food toxicants occurrence, formation, mitigation, and health risks*. 2009, (eds: Stadler, R. H.; Lineback, D. R.), A John Wiley & Sons, Inc, Publications, 3-19, **2009**.
- [61] Granvogl, M. and Schieberle, P., Thermally generated 3-aminopropionamide as a transient intermediate in the formation of acrylamide, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5933-5938, **2006**.

- [62] Skog, K., Viklund.G., Processing Contaminants Acrylamide. *Encyclopedia of food safety*, (eds: Motarjemi Y., Moy G., Todd E.C.D), Academic Press, Elsevier, London,UK, 353-370, **2014**.
- [63] Hodge, J.E., Dehydrated Foods - Chemistry of Browning Reactions in Model Systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1, 928-943, **1953**.
- [64] Kroh, L.W., Caramelisation in Food and Beverages, *Food Chemistry*, 51, 373-379, **1994**.
- [65] Wolfrom, M.L., Schuetz, R.D., Calvalieri, L.F, Discoloration of sugar solutions and 5-(hydroxymethyl)furfural, *Journal of the American Chemical Society*, 70, 514, **1948**.
- [66] Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P., *Food Chemistry*, Springer, Berlin, Germany, 248-339, **2009**.
- [67] Gökmen, V., Acar, O.C., Serpen, A., Morales, F.J., Effect of leavening agents and sugars on the formation of hydroxymethylfurfural in cookies during baking, *European Food Research and Technology*, 226, 1031-1037, **2008**.
- [68] Fiore, A., Troise, A.D., Mogol, B.A., Roullier, V., Gourdon, A., Jian, S.E., Hamzalioglu, B.A., Gökmen, V., Fogliano, V., Controlling the Maillard Reaction by Reactant Encapsulation: Sodium Chloride in Cookies, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 10808-10814, **2012**.
- [69] Kocadağlı T., H.B.A., Taş N., Gökmen V., Gıdalarda Isıl İşlem Sırasında Oluşan Zararlı Bileşikler. *Gıda Kimyası*, (Ed: Saldamlı İ.), Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 486-491. **2014**.
- [70] EFSA, Update on furan levels in food from monitoring years 2004-2010 and exposure assessment. , *EFSA Journal*, 9, 2347, **2011**.
- [71] Maga, J.A., Furans in foods, *CRC Crit Rev Food Sci Nutr*, 11, 355-400, **1979**.
- [72] Becalski, A., Seaman, S., Furan precursors in food: a model study and development of a simple headspace method for determination of furan, *Journal of AOAC International*, 88, 102-6, **2005**.
- [73] Locas, C.P., Yaylayan, V.A., Origin and mechanistic pathways of formation of the parent furan - A food toxicant, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6830-6836, **2004**.
- [74] Troise, A.D., Fogliano, V., Reactants encapsulation and Maillard Reaction, *Trends in Food Science & Technology*, 33, 63-74, **2013**.
- [75] Rao, S.R., Ravishankar, G.A., Vanilla flavour: production by conventional and biotechnological routes, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 289-304, **2000**.
- [76] Sinha, A.K., Verma, S.C., Sharma, U.K., Development and validation of an RP-HPLC method for quantitative determination of vanillin and related phenolic compounds in *Vanilla planifolia*, *Journal of Separation Science*, 30, 15-20, **2007**.
- [77] Ohashi, M., Omae, H., Hashida, M., Sowa, Y., Imai, S., Determination of vanillin and related flavor compounds in cocoa drink by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, 1138, 262-267, **2007**.

- [78] Boonchird, C., Flegel, T.W., In vitro antifungal activity of eugenol and vanillin against *Candida albicans* and *Cryptococcus neoformans*, *Canadian Journal of Microbiology*, 28, 1235-41, **1982**.
- [79] Fitzgerald, D.J., Stratford, M., Gasson, M.J., Narbad, A., Structure-function analysis of the vanillin molecule and its antifungal properties, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1769-75, **2005**.
- [80] Fitzgerald, D.J., Stratford, M., Gasson, M.J., Ueckert, J., Bos, A., Narbad, A., Mode of antimicrobial action of vanillin against *Escherichia coli*, *Lactobacillus plantarum* and *Listeria innocua*, *Journal of Applied Microbiology*, 97, 104-13, **2004**.
- [81] Vaghasiya, Y.K., Nair, R., Soni, M., Baluja, S., Chanda, S., Synthesis, structural determination and antibacterial activity of compounds derived from vanillin and 4-aminoantipyrine, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69, 991-998, **2004**.
- [82] Sinha, A.K., Sharma, U.K., and Sharma, N., A comprehensive review on vanilla flavor: Extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 59, 299-326, **2008**.
- [83] Walton, N.J., Mayer, M.J., Narbad, A., Molecules of interest-Vanillin, *Phytochemistry*, 63, 505-515, **2003**.
- [84] Gökmen, V., Sugut, I., A Non-Contact Computer Vision Based Analysis of Color in Foods, *International Journal of Food Engineering*, 3, **2007**.
- [85] Cemeroglu, B., *Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları*. Biltav Yayınları, Ankara, 380, **1992**.
- [86] Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., Vantriet, K., Modeling of the Bacterial-Growth Curve, *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 1875-1881, **1990**.
- [87] Kays, S.J., *Postharvest Physiology of Perishable Plant Products*, Van Nostrand Reinhold, New York, 75-142, **1991**.
- [88] Jiang, Y.M., Li, Y.B., Effects of chitosan coating on postharvest life and quality of longan fruit, *Food Chemistry*, 73, 139-143, **2001**.
- [89] Dong, H.Q., Cheng, L.Y., Tan, J.H., Zheng, K.W., Jiang, Y.M., Effects of chitosan coating on quality and shelf life of peeled litchi fruit, *Journal of Food Engineering*, 64, 355-358, **2004**.
- [90] Lin, L., Wang, B.G., Wang, M., Cao, J.K., Zhang, J.J., Wu, Y., Jiang, W.B., Effects of a chitosan-based coating with ascorbic acid on post-harvest quality and core browning of 'Yali' pears (*Pyrus bertschneideri* Rehd.), *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88, 877-884, **2008**.
- [91] Poyrazoglu, E., Gökmen, V., Artık, N., Organic acids and phenolic compounds in pomegranates (*Punica granatum* L.) grown in Turkey, *Journal of Food Composition and Analysis*, 15, 567-575, **2002**.
- [92] Martinez, J.J., Melgarejo, P., Hernandez, F., Salazar, D.M., Martinez, R., Seed characterisation of five new pomegranate (*Punica granatum* L.) varieties, *Scientia Horticulturae*, 110, 241-246, **2006**.
- [93] Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., Gonzalez-Martinez, C., Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings, *Postharvest Biology and Technology*, 41, 164-171, **2006**.

- [94] Dang, Q.F., Yan, J.Q., Li, Y., Cheng, X.J., Liu, C.S., Chen, X.G., Chitosan Acetate as an Active Coating Material and Its Effects on the Storing of *Prunus avium* L., *Journal of Food Science*, 75, S125-S131, **2010**.
- [95] Martinez-Romero, D., Albuquerque, N., Valverde, J.M., Guillen, F., Castillo, S., Valero, D., Serrano, M., Postharvest sweet cherry quality and safety maintenance by Aloe vera treatment: A new edible coating, *Postharvest Biology and Technology*, 39, 93-100, **2006**.
- [96] Hong, K.Q., Xie, J.H., Zhang, L.B., Sun, D.Q., Gong, D.Q., Effects of chitosan coating on postharvest life and quality of guava (*Psidium guajava* L.) fruit during cold storage, *Scientia Horticulturae*, 144, 172-178, **2012**.
- [97] Du, J.M., Gemma, H., and Iwahori, S., Effects of chitosan coating on the storage of peach, Japanese pear, and kiwifruit, *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 66, 15-22, **1997**.
- [98] Radunic, M., Spika, M.J., Ban, S.G., Gadze, J., Diaz-Perez, J.C., MacLean, D., Physical and chemical properties of pomegranate fruit accessions from Croatia, *Food Chemistry*, 177, 53-60, **2015**.
- [99] Cristofori, V., Caruso, D., Latini, G., Dell'Agli, M., Cammilli, C., Rugini, E., Bignami, C., Muleo, R., Fruit quality of Italian pomegranate (*Punica granatum* L.) autochthonous varieties, *European Food Research and Technology*, 232, 397-403, **2011**.
- [100] Kapetanakou, A.E., Stragkas, I.G., Skandamis, P.N. Developing an antimicrobial packaging of Ready-To-Eat pomegranate arils based on vapors of brandy or distillery ethanol, *Food Research International*, 69, 141-150, **2015**.
- [101] Varasteh, F., Arzani, K., Barzegar, M., Zamani, Z., Changes in anthocyanins in arils of chitosan-coated pomegranate (*Punica granatum* L. cv. Rabbab-e-Neyriz) fruit during cold storage, *Food Chemistry*, 130, 267-272, **2012**.
- [102] Liu, H., Du, Y.M., Wang, X.H., Sun, L.P., Chitosan kills bacteria through cell membrane damage, *International Journal of Food Microbiology*, 95, 147-155, **2004**.
- [103] Helander, I.M., Nurmiäho-Lassila, E.L., Ahvenainen, R., Rhoades, J., Roller, S., Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria, *International Journal of Food Microbiology*, 71, 235-244, **2001**.
- [104] Alvarez, M.V., Ponce, A.G., Moreira, M.D., Antimicrobial efficiency of chitosan coating enriched with bioactive compounds to improve the safety of fresh cut broccoli, *Lwt-Food Science and Technology*, 50, 78-87, **2013**.
- [105] Devlieghere, F., Vermeulen, A., Debevere, J., Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables, *Food Microbiology*, 21, 703-714, **2004**.
- [106] Moreira, M.D., Roura, S.I., Ponce, A., Effectiveness of chitosan edible coatings to improve microbiological and sensory quality of fresh cut broccoli, *Lwt-Food Science and Technology*, 44, 2335-2341, **2011**.
- [107] Pushkala, R., Parvathy, K.R., Srividya, N., Chitosan powder coating, a novel simple technique for enhancement of shelf life quality of carrot shreds stored in macro perforated LDPE packs, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 16, 11-20, **2012**.

- [108] Sepulveda, E., Saenz, C., Pena, A., Robert, P., Bartolome, B., Gomez-Cordoves, C., Influence of the Genotype on the Anthocyanin Composition, Antioxidant Capacity and Color of Chilean Pomegranate (*Punica Granatum L.*) Juices, *Chilean Journal of Agricultural Research*, 70, 50-57, **2010**.
- [109] Kerch, G., Sabovics, M., Kruma, Z., Kampuse, S., Straumite, E., Effect of chitosan and chitooligosaccharide on vitamin C and polyphenols contents in cherries and strawberries during refrigerated storage, *European Food Research and Technology*, 233, 351-358, **2011**.
- [110] Elghaouth, A., Arul, J., Ponnampalam, R., Boulet, M., Chitosan Coating Effect on Storability and Quality of Fresh Strawberries, *Journal of Food Science*, 56, 1618-1620, **1991**.
- [111] Gundogdu, M., Yilmaz, H., Organic acid, phenolic profile and antioxidant capacities of pomegranate (*Punica granatum L.*) cultivars and selected genotypes, *Scientia Horticulturae*, 143, 38-42, **2012**.
- [112] Turkyilmaz, M., Anthocyanin and organic acid profiles of pomegranate (*Punica granatum L.*) juices from registered varieties in Turkey, *International Journal of Food Science and Technology*, 48, 2086-2095, **2013**.
- [113] Yaman, O., Bayındırlı, L., Effects of an edible coating and cold storage on shelf-life and quality of cherries, *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology*, 35, 146-150, **2002**.
- [114] Bhowmik, S.R., Pan, J.C., Shelf-Life of Mature Green Tomatoes Stored in Controlled-Atmosphere and High Humidity, *Journal of Food Science*, 57, 948-953, **1992**.
- [115] Synowiec, A., Gniewosz, M., Krasniewska, K., Przybyl, J.L., Baczek, K., Weglarz, Z., Antimicrobial and antioxidant properties of pullulan film containing sweet basil extract and an evaluation of coating effectiveness in the prolongation of the shelf life of apples stored in refrigeration conditions, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 23, 171-181, **2014**.
- [116] Wu, S.J., Chen, J.H., Using pullulan-based edible coatings to extend shelf-life of fresh-cut 'Fuji' apples, *International Journal of Biological Macromolecules*, 55, 254-257, **2013**.
- [117] Segovia-Bravo, K.A., Jaren-Galan, M., Garcia-Garcia, P., Garrido-Fernandez, A., Characterization of polyphenol oxidase from the Manzanilla cultivar (*Olea europaea pomiformis*) and prevention of browning reactions in bruised olive fruits, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 6515-6520, **2007**.
- [118] Quevedo, R., Valencia, E., Lopez, P., Gunckel, E., Pedreschi, F., Bastias, J., Characterizing the Variability of Enzymatic Browning in Fresh-Cut Apple Slices, *Food and Bioprocess Technology*, 7, 1526-1532, **2014**.
- [119] Cortez-Vega, W.R., Becerra-Prado, A.M., Soares J.M.,Fonseca G.G., Effect of L-Ascorbic Acid and Sodium Metabisulfite in the Inhibition of the Enzymatic Browning of Minimally Processed Apple, *International Journal of Agricultural Research*, 3, 196-201, **2008**.

- [120] Soliva-Fortuny, R.C., Oms-Oliu, G., Martin-Belloso, O., Effects of ripeness stages on the storage atmosphere, color, and textural properties of minimally processed apple slices, *Journal of Food Science*, 67, 1958-1963, **2002**.
- [121] Knee, M., Polysaccharide Changes in Cell-Walls of Ripening Apples, *Phytochemistry*, 12, 1543-1549, **1973**.
- [122] Xiao, Z.L., Luo, Y.C., Luo, Y.G., Wang, Q., Combined effects of sodium chlorite dip treatment and chitosan coatings on the quality of fresh-cut d'Anjou pears, *Postharvest Biology and Technology*, 62, 319-326, **2011**.
- [123] Vamosvagyazo, L., Polyphenol Oxidase and Peroxidase in Fruits and Vegetables, *Crc Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 15, 49-127, **1981**.
- [124] Amiot, M.J., Tacchini, M., Aubert, S., Nicolas, J., Phenolic Composition and Browning Susceptibility of Various Apple Cultivars at Maturity, *Journal of Food Science*, 57, 958-962, **1992**.
- [125] Jang, J.H., Moon, K.D., Inhibition of polyphenol oxidase and peroxidase activities on fresh-cut apple by simultaneous treatment of ultrasound and ascorbic acid, *Food Chemistry*, 124, 444-449, **2011**.
- [126] Rojas-Grau, M.A., Sobrino-Lopez, A., Tapia, M.S., Martin-Belloso, O., Browning inhibition in fresh-cut 'fuji' apple slices by natural antibrowning agents, *Journal of Food Science*, 71, 59-65, **2006**.
- [127] Roos, Y.H., Physical State and Molecular Mobility. *Phase transitions in foods*, Academic Press, San Diego, USA, 19-48, **1995**.
- [128] Fernandes, R.V., Borges, S.V., Botrel, D.A., Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil, *Carbohydrate Polymers*, 101, 524-532, **2014**.
- [129] Kurozawa, L.E., Park, K.J., Hubinger, M.D., Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein, *Journal of Food Engineering*, 91, 287-296, **2009**.
- [130] Roos, Y.H. and Karel, M., Phase-Transitions of Mixtures of Amorphous Polysaccharides and Sugars, *Biotechnology Progress*, 7, 49-53, **1991**.
- [131] Kayaci, F., Uyar, T., Solid Inclusion Complexes of Vanillin with Cyclodextrins: Their Formation, Characterization, and High-Temperature Stability, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 11772-11778, **2011**.
- [132] Mogol, B.A., Gökmen, V., Kinetics of Furan Formation from Ascorbic Acid during Heating under Reducing and Oxidizing Conditions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 10191-10196, **2013**.
- [133] Granvogl, M., Jezussek, M., Koehler, P., Schieberle, P., Quantitation of 3-aminopropionamide in potatoes-a minor but potent precursor in acrylamide formation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4751-7, **2004**.

EK 1. MATLAB KODU

EK 1.1. CIE L*a*b Renk Analiz Kodu

```
RGB=im2double(RGB);
Z=roipoly(RGB);
[d1,d2]=size(Z);
c=0;
L=[];
for a=1:d1
    for b=1:d2
        if Z(a,b)==1
            n=1;
            c=c+1;
            L(n,c)=a;
            n=2;
            L(n,c)=b;
            end
        end
    end
end
cform = makecform('srgb2lab');
lab = applycform(RGB,cform);
P=[];
for n=1:c
    P(n,:)=impixel(lab,L(2*n),L(2*n-1));
end
roil=[];roia=[];roib=[];
sum_l=0;sum_a=0;sum_b=0;
for n=1:c
    sum_l=sum_l+P(n,1);
    sum_a=sum_a+P(n,2);
    sum_b=sum_b+P(n,3);
end
roil=sum_l/c;
roia=sum_a/c;
roib=sum_b/c;
Lab__value=[roil roia roib]
close all
```

EK 1.2. % Kararma Oranını Belirlemek İçin Kullanılan kod

```
% File VectorQuantize.m

% =====
function [seg_im] = VectorQuantize(im_seg,u);
u=im2double(u);
[r c h]=size(im_seg);
% reduce from 3 dimensions to 2 dimensions for easy handling of data
im=reshape(im2double(im_seg),r*c,h)';
% compute the distance from cluster centers for all pixels
for i=1:3
    dist(i,:)=sum((im-repmat(u(:,i),[1 r*c])).^2);
end
% find and store the location of minimum distance cluster for each pixel
[y loc]=min(dist);
seg_im=zeros(r*c,h);
% change pixels values with their representative cluster means for displaying purposes
for i=1:3
    pos=find(loc==i);
    seg_im(pos,:)=repmat(u(:,i)',[length(pos) 1]);
end
% restore the image back to its original dimensions
seg_im=reshape(seg_im,[r c h]);
% display the segmented image in new window
figure(2); imshow(seg_im,[]);
% compute AN2 ratio from segmented image
ratio=length(find(loc==2))/length(find(loc~=3));
% display this ratio in command prompt
disp(ratio);
```

EK 2. FOTOĞRAFLAR

EK 2.1. DEPOLAMA SÜRESİNCE NAR TANELERİNİN GÖRÜNÜMÜ



Kontrol-21.gün



%1 Kitosan-% 1 askorbik asit-21.gün



Kontrol-28.gün



%1 Kitosan-% 1 askorbik asit-28.gün



EK 2.2. DEPOLAMA SÜRESİNCE ELMA PARÇALARININ GÖRÜNÜMÜ

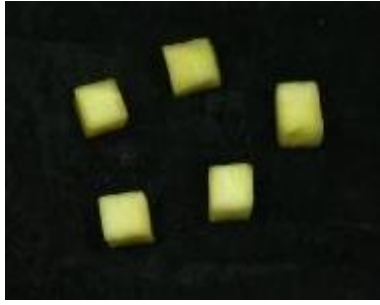
Kontrol-1.gün



% 1K+ % 5 AA -1.gün



Kontrol-3.gün



% 1K+ % 5 AA -3.gün



Kontrol-7.gün



% 1K+ % 5 AA -7.gün



Kontrol-14.gün



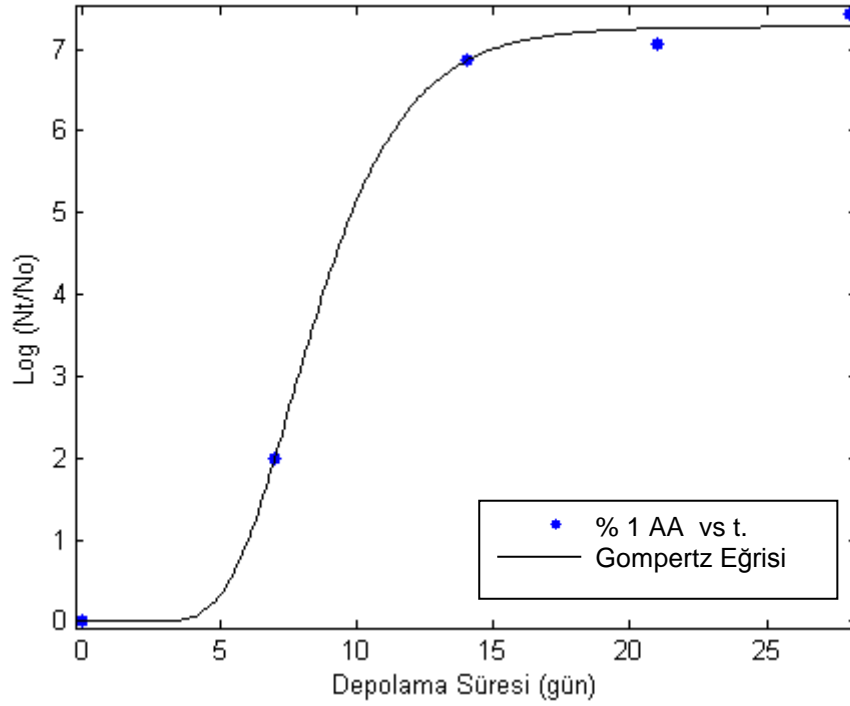
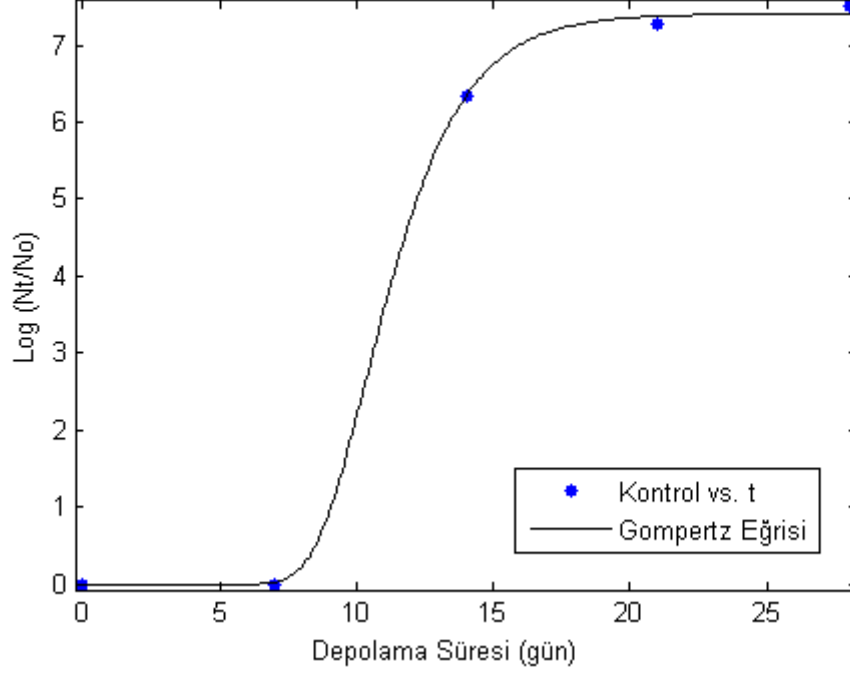
% 1K+ % 5 AA -14.gün

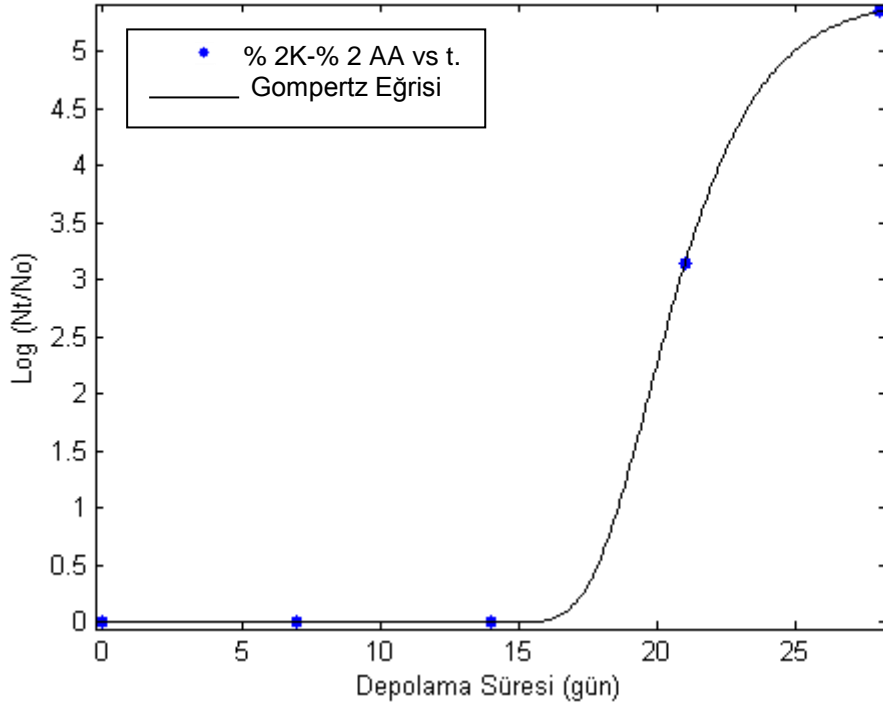
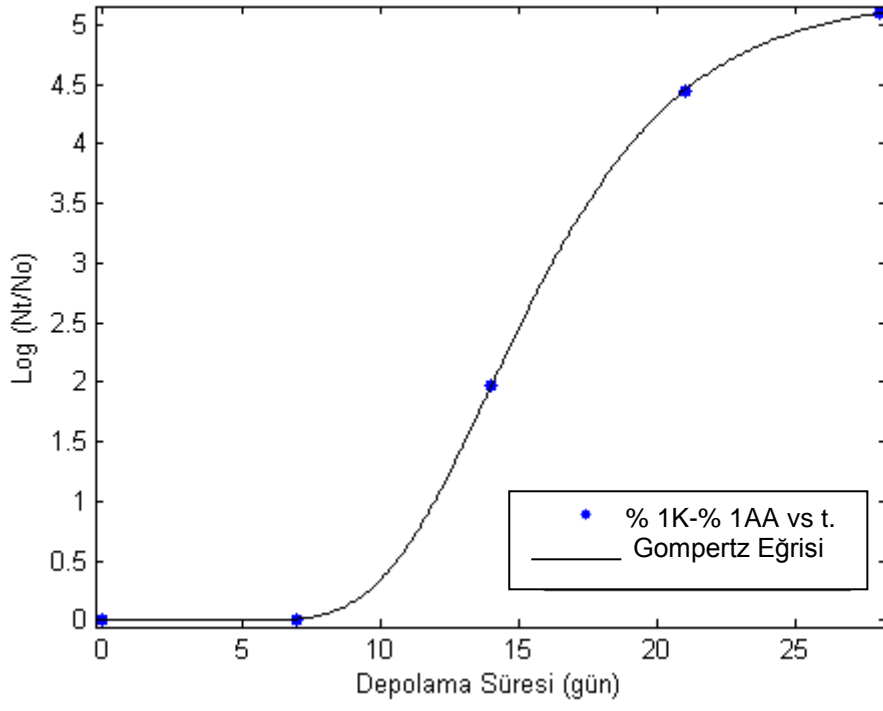


EK 3.GOMPERTZ MODEL GRAFİKLERİ

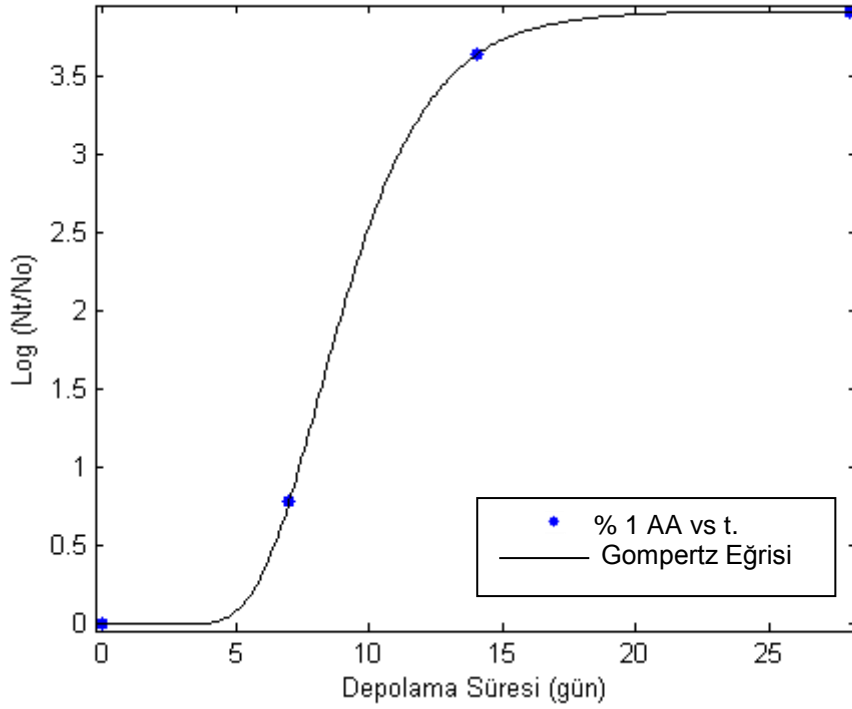
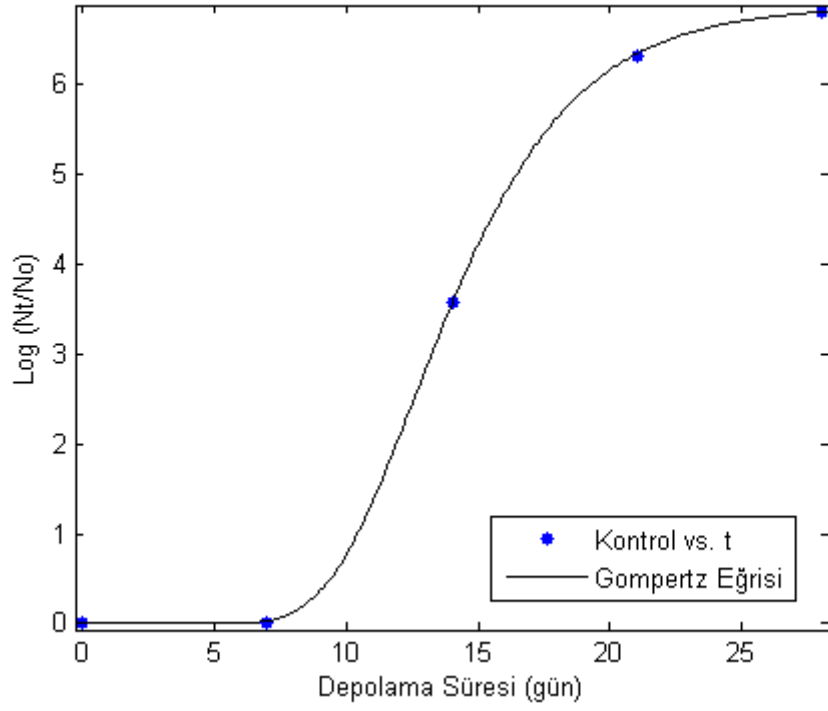
EK 3.1.NAR

EK 3.1.1. Toplam Maya ve Küf Sayısı



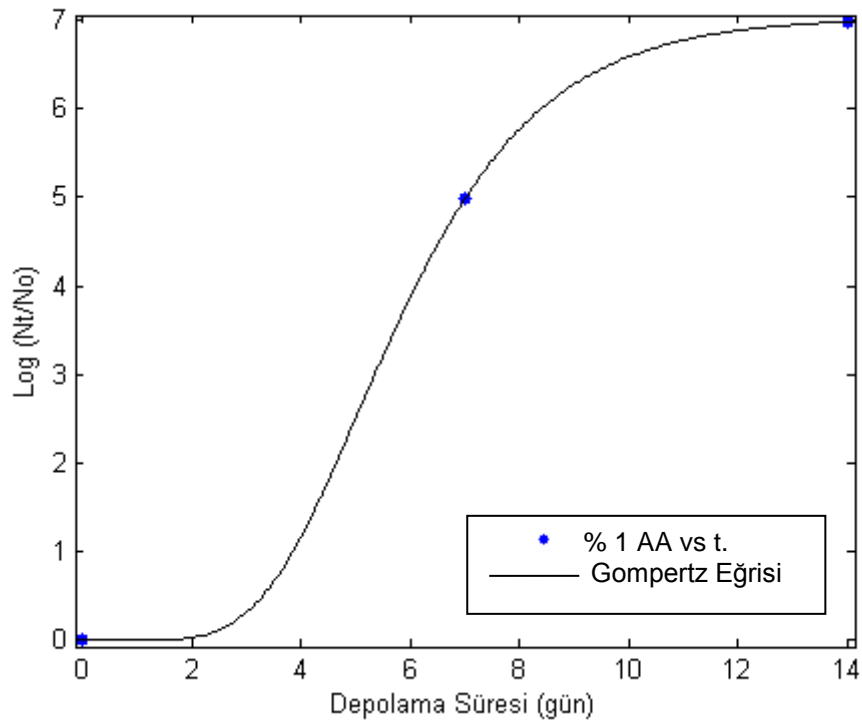
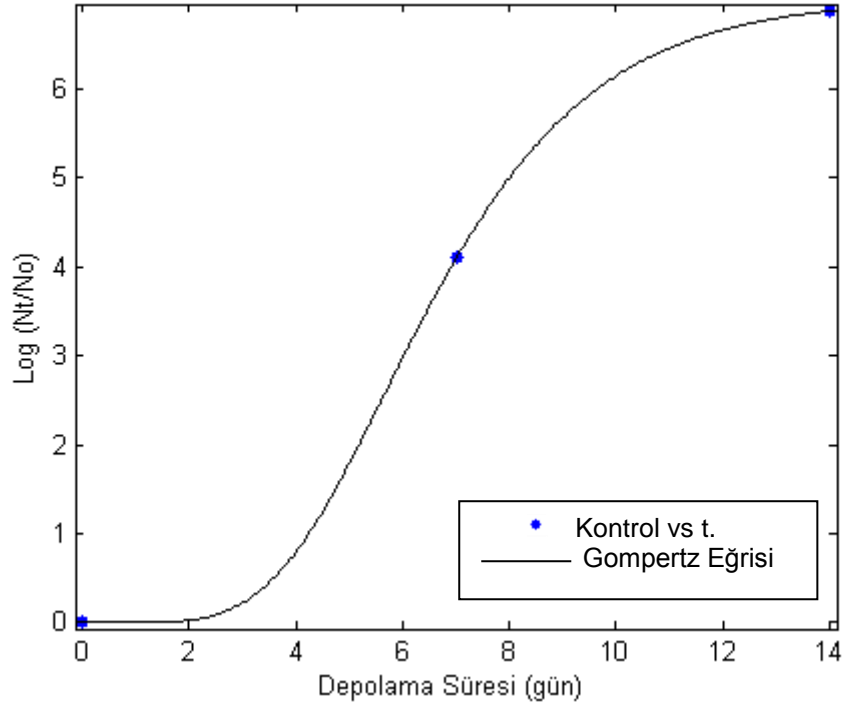


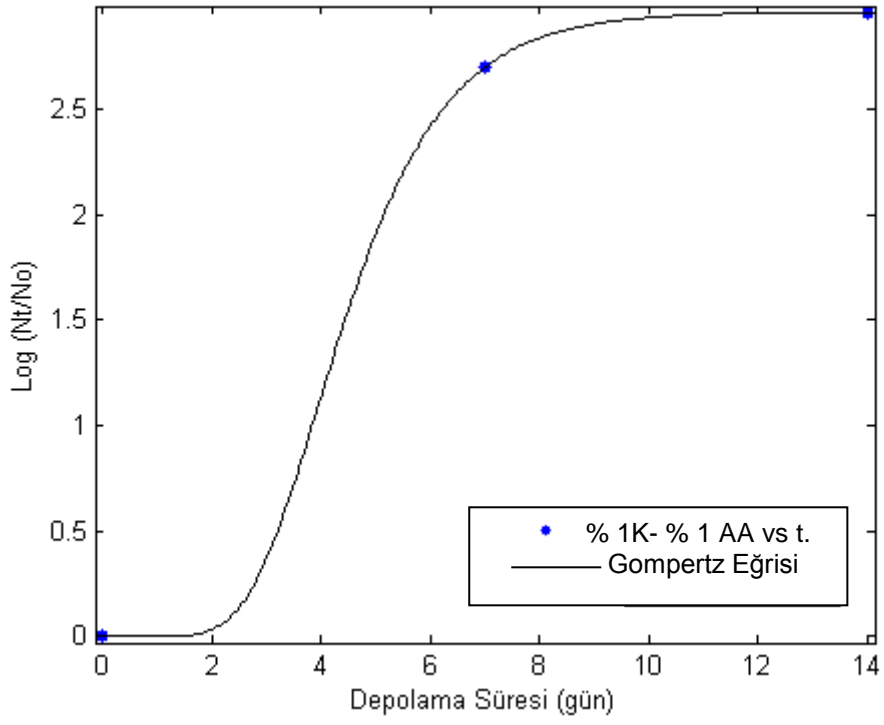
EK 3.1.2. Toplam Aerobik Mezofilik Canlı Sayısı



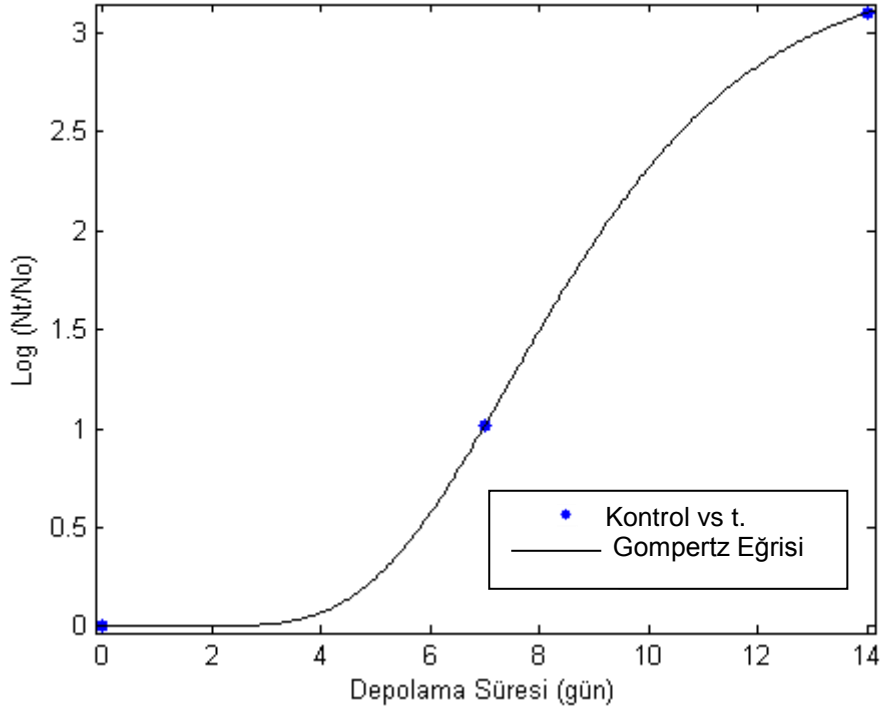
EK 3.2. ELMA ÖRNEKLERİNE AİT GOMPERTZ GRAFİKLERİ

EK 3.2.1 Toplam Maya ve Küf Sayısı

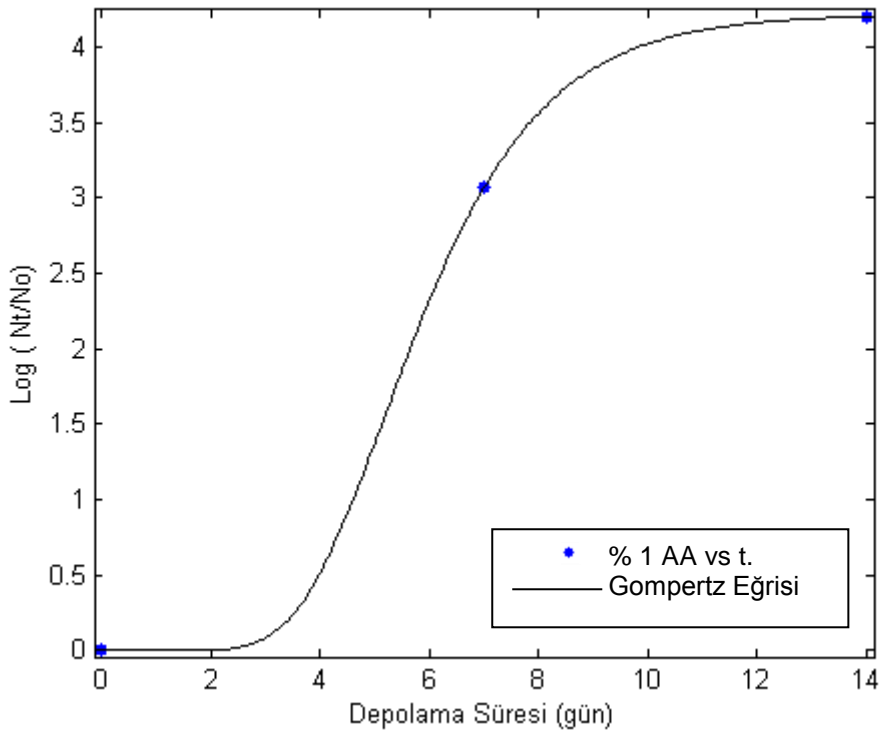
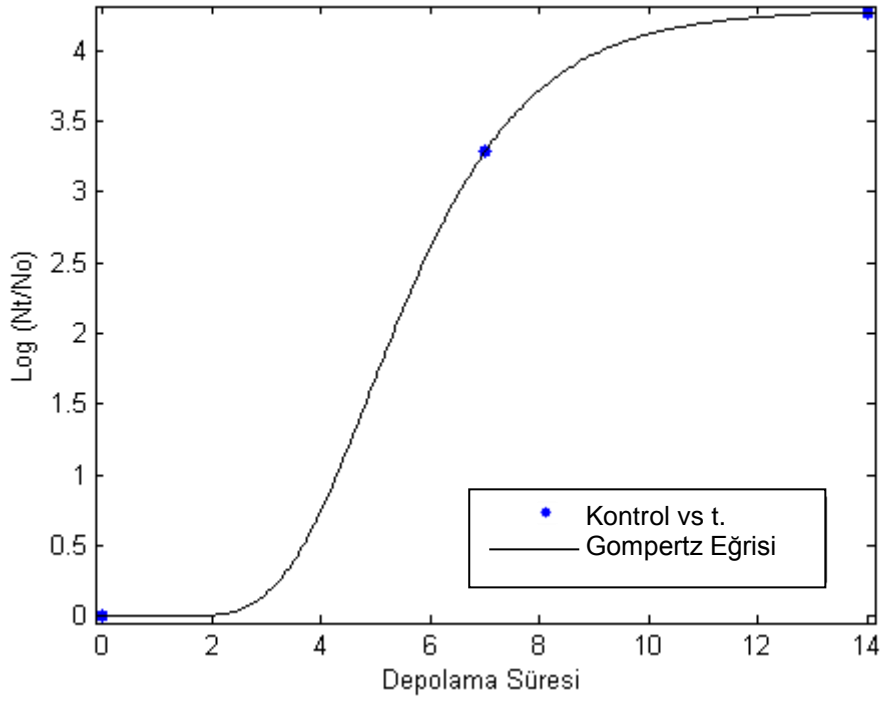




EK 3.2.2. Toplam Aerobik Mezofilik Canlı Sayısı

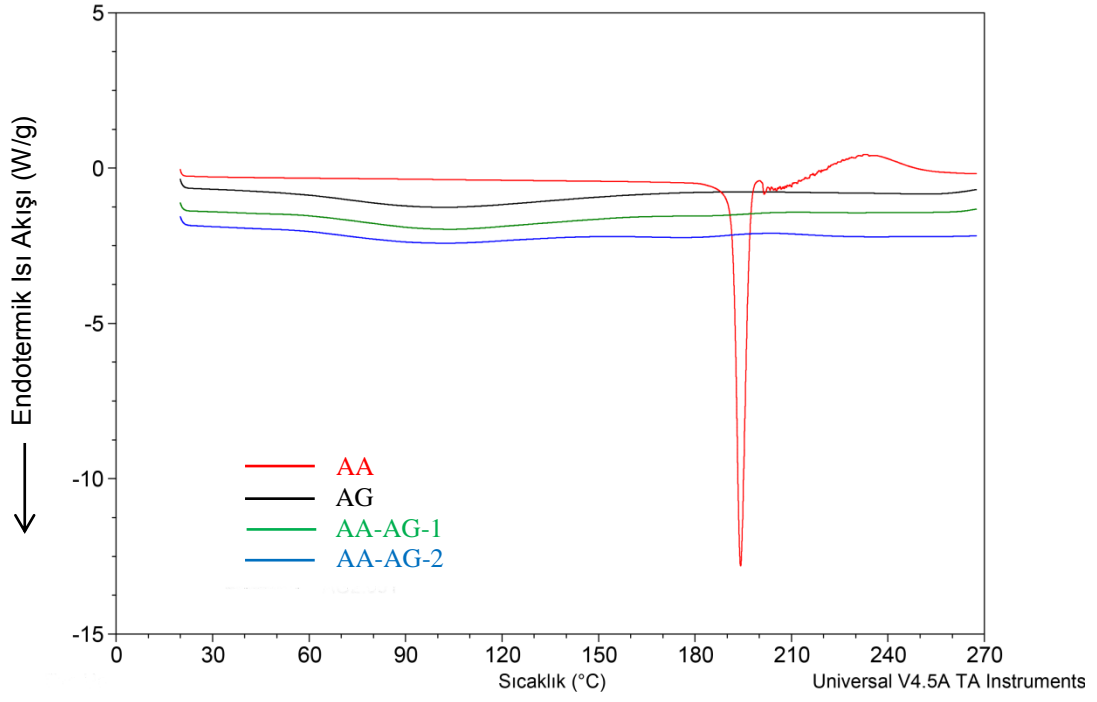


EK 3.2.2. Toplam Psikrofilik Canlı Sayısı

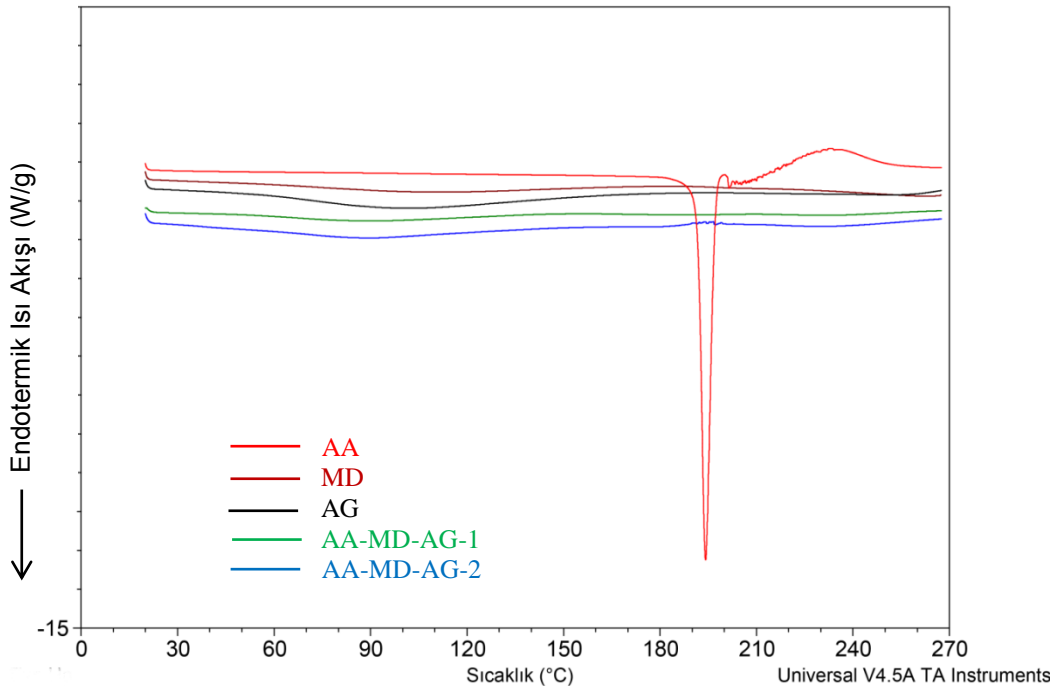


EK 4. DSC TERMOGRAM GRAFİKLERİ

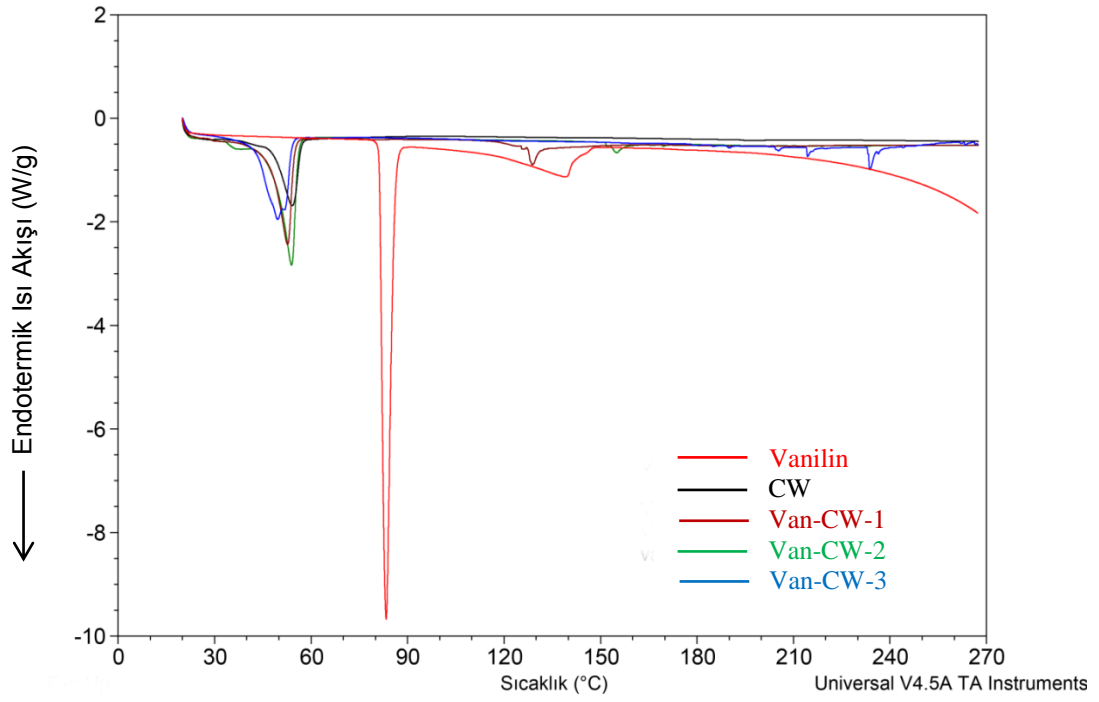
Ek 4.1. AA-AG-1 ve AA-AG-2 mikrokapsüllerine ait DSC termogramı



Ek 4.2. AA-MD-AG-1 ve AA-MD-AG-2 mikrokapsüllerine ait DSC termogramı



Ek 4.3. Van-CW-1, Van-CW-2 ve Van-CW-3 mikrokapsüllerine ait DSC termogramı



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kübra Sultan ÖZDEMİR
Doğum yeri : Trabzon
Medeni Hali : Bekâr
E-posta : kubrasoz@gmail.com
Adresi : Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Beytepe-Ankara

Eğitim

Lise : H.M.M. Bileydi Anadolu Lisesi (1996-2003)
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2003-2007)
Yüksek Lisans : Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2008-2010)
Doktora : Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2010-2015)

Yabancı Dil Düzeyi

İngilizce (Profesyonel)

İş Denevimi

Araştırma Görevlisi (Şubat 2009- Eylül 2010) - Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya
Gıda Mühendisi (Şubat 2011- Mayıs 2012) - TİKTA A.Ş. Arge Departmanı, Ankara

Denevım Alanları

Gıda Mühendisliği, Gıda Kimyası

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Özdemir K.S., Gökmen V. 2015. *Effect of microencapsulation on the reactivity of ascorbic acid, sodium chloride and vanillin during heating*. Journal of Food Engineering, doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.03.029.

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

- 1. Özdemir K.S., Gökmen V. 2015.** *Effect of microencapsulation on the reactivity of ascorbic acid, sodium chloride and vanillin during heating.* 9th European Phd Workshop on Food Engineering and Technology, 24-25 Mart, 2015, Uzwil, İsviçre. (Sözlü Sunum)
- 2. Özdemir, K.S., Gökmen, V., 2014.** *Limiting the Reactivity of Ascorbic Acid, Vanillin and Sodium Chloride by Microencapsulation.* 1st Congress On Food Structure Design, 15-17 Ekim, 2014, Porto, Portekiz. (Poster Sunumu)

Tezden Üretilmiş Patent

Patent başvurusu yapılmıştır.

Tüketime Hazır Meyve veya Sebzelerin Raf Ömrünün Uzatılmasını Sağlayan Bir Solüsyon ve Uygulama Yöntemi

Patent Başvurusu: Vural Gökmen, Kübra Sultan ÖZDEMİR