

Araştırma Makalesi - Research Article

Kompleks Koaservasyon Yöntemi ile Gül (*Rosa damascena* Miller) Yağının Jelatin ve Aljinat ile Mikroenkapsülasyonu

Microencapsulation of Rose (*Rosa damascena* Miller) Oil with Gelatin and Alginate by Complex Coacervation

Deniz Akın Şahbaz^{1*}

Geliş / Received: 11/02/2021

Revize / Revised: 25/04/2021

Kabul / Accepted: 26/04/2021

ÖZ

Mikroenkapsülasyon, günümüzde gıda, ilaç, tarım, tekstil, kozmetik, biyomedikal gibi endüstrilerde aktif bileşen stabilitesinin ve biyoaktif özelliklerinin korunması için sıklıkla başvurulan, aktif maddelerin etrafını bir ya da birden çok kaplama maddesi ile sarılmasını sağlayan bir teknolojidir. Ülkemiz için ticari öneme sahip olan ve anti-kanser, antioksidan, antiseptik, hipolipidemik, antidiyabetik, antimikrobiyal ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle geniş uygulama alanı bulabilecek gül yağı, oda sıcaklığında hidrokarbon grubu bileşen oranının artmasıyla katılaşmaya başlamakta ve karakteristik özelliklerini kaybetmektedir. Bu nedenle yapılan bu çalışma ile, duvar materyali olarak jelatin ve aljinat kullanılarak, kompleks koaservasyon metodu ile gül yağının mikroenkapsüle edilmesi amaçlanmıştır. Sentez sırasında farklı oranlarda jelatin/aljinat içeren mikrokapsüller (6J/A/5GY, 8J/A/5GY, 10J/A/5GY, 12J/A/5GY) elde edilmiş olup, jelatin/aljinat oranının mikrokapsülleme verimi, % yüzey yağı, % toplam yağ miktarı ve enkapsülasyon etkinliği üzerine etkileri araştırılmıştır. 12J/A/5GY mikrokapsüllerinin %85,5 mikrokapsülleme verimi, 50,1 % toplam yağ, % 88,0 enkapsülasyon etkinliği ile en yüksek özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Mikrokapsüllerin morfolojileri ve oluşumları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiş olup, kaplama materyal oranının mikrokapsüllerin oluşumlarında önemli etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, mikrokapsüllerin termal kararlılıkları diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik (DTA-TG) analiz ile incelenmiş olup, mikrokapsüllerin yüksek sıcaklıklarda bile termal kararlılıklarını koruduğunu gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlara göre gül yağı içeren mikrokapsüllerin; parfümeri, kozmetik, sağlık ve tekstil sektöründe önemli kullanım alanları bulabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler- Mikrokapsül, Jelatin, Aljinat, Gül Yağı, Kompleks Koaservasyon

ABSTRACT

Microencapsulation is a technology that is frequently used in industries, such as food, medicine, agriculture, textile, cosmetics, biomedical to protect the stability and bioactive properties of active ingredients, and it allows the active ingredients to be surrounded by one or more coating materials. Rose oil, which is commercially important for our country and can find wide application area due to its anti-cancer, antioxidant, antiseptic, hypolipidemic, antidiabetic, antimicrobial, and antibacterial properties, begins to solidify at room temperature and loses its characteristic properties. Therefore, this study aims to microencapsulate rose oil using gelatin and alginate as wall materials by complex coacervation method. Microcapsules containing different ratios of gelatin/alginate

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: dsahbaz@pau.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8667-2451>)
Kimya Mühendisliği Bölümü, Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Denizli, Türkiye

(6J/A/5GY, 8J/A/5GY, 10J/A/5GY, 12J/A/5GY) were obtained during the synthesis, and the effect of gelatin/alginate ratio on the microencapsulation efficiency, % surface oil, % total oil amount and encapsulation efficiency were investigated. It was observed that 12J/A/5GY microcapsules had the highest properties with 85.5 % of microencapsulation efficiency, 50.1 % of total oil, and 88.0 % of encapsulation efficiency. The morphology and formation of microcapsules were examined by scanning electron microscopy (SEM), and it was determined that the coating material ratio had a significant effect on the formation of microcapsules. Besides, the thermal stability of microcapsules was examined by differential thermal analysis and thermogravimetric (DTA-TG) analysis, and it was observed that microcapsules preserved their thermal stability even at high temperatures. According to the results obtained with this study, it is thought that the microcapsules containing rose oil can find important usage areas in perfumery, cosmetics, health, and textile sectors.

Keywords- *Microcapsule, Gelatin, Alginate, Rose Oil, Complex Coacervation*

I. GİRİŞ

Mikroenkapsülasyon, aktif maddelerin etrafını bir ya da birden çok kaplama maddesi ile sarılmasını sağlayan teknolojidir. Bu teknoloji, çevre koşullarından etkilenen katı ve sıvı yağların [1-3], esansiyel yağların [4], vitaminlerin [5-7], gıda boyalarının [8] ve minerallerin [9] mikroenkapsüle edilmesinde kullanılmaktadır. Mikroenkapsülasyon tekniği ile çekirdek materyalin kaplanarak hem çevre koşullarından korunması ile raf ömrünün artması, tehlikeli ve toksik materyallerin güvenli bir şekilde taşınabilmesi, tat ve kokuların korunabilmesi sağlanmakta hem de kontrollü salım yapılabilmektedir. Bu üstün özellikleri nedeniyle, son yıllarda mikroenkapsülasyon hem literatür çalışmalarında hem de endüstriyel üretimde dikkat çeken bir teknoloji durumuna gelmiştir. Günümüzde de mikroenkapsülasyon teknolojisinin gıda, ilaç, tarım, tekstil, kozmetik, biyomedikal, elektronik gibi endüstrilerde kullanımı yaygınlaşmaktadır [10].

Esansiyel yağlar; bitkilerin kök, gövde, yaprak, meyve, kabuk, çiçek gibi kısımlarından damıtma, sıkma ya da çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde olan, bazen donabilen, kolaylıkla kristalleşebilen hidrofobik aromatik uçucu sıvılardır [11]. Türkiye farklı iklim ve ekolojik koşulları nedeniyle tıbbi ve aromatik bitkiler açısından büyük bir ekonomik potansiyele sahip olup, bu bitkilerin ihracatı bakımından dünyanın önde gelen ülkelerinden biridir. Ülkemizde uçucu yağ üretiminin büyük bir kısmını gül yağı oluşturmakta olup, yaklaşık 25 kadar gül türünün doğal olarak yetiştiği bilinmektedir [12]. Ayrıca, Türkiye dünyadaki en büyük gül yağı üreticisi olup, dünya gül yağı talebinin %50'sini karşılamaktadır [13].

Parfümeri ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan şeffaf bir renge sahip gül esansiyel yağı, anti-kanser, antioksidan, antiseptik, hipolipidemik, antidiyabetik, antimikrobiyal ve antibakteriyel özelliğine sahiptir [14, 15]. Ancak gül yağının diğer uçucu yağlardan farklı olarak olumsuz özelliği, 20 °C nin altında katılaşmaya başlaması ve 16°C'nin altında ise tamamen katılaşarak kristalleşmesidir. Gül yağı yapısında bulunan hidrokarbon grubu bileşen oranının artmasıyla oda sıcaklığında bile katılaşabilmekte ve karakteristik kokusunu kaybetmektedir [16]. Bu nedenle yapılan bu çalışmada, gül yağının mikroenkapsülasyon yöntemi ile korunması ve dayanıklı hale getirilmesi amaçlanmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda, esansiyel yağların mikroenkapsülasyonunda kitosan-sinamik asit [17], karragenan [18], maltodekstrin [19], aljinat [18, 20], jelatin [21, 22], Arap zıncığı [19, 23] vb. doğal polimerlerin kullanıldığı görülmektedir. Yapılan bu çalışmada mikroenkapsülasyon yönteminde kaplama materyali olarak kozmetikte sıklıkla kullanılan, biyouyumluluğu yüksek, toksik olmayan, alerjik reaksiyonlar göstermeyen, karbonhidrat esaslı bir polimer olan jelatin kullanılmıştır [24]. Dış kaplama malzemesi; mikroenkapsüllerin morfolojik ve yapısal özelliklerini ve buna bağlı işlevsel performanslarını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle gül yağının mikroenkapsülasyonunda jelatin ile yapılan kaplamanın yeterli olamayacağından, ikinci bir kaplama malzemesi olarak kahverengi alglerin hücre duvarlarından ekstrakte edilerek kolaylıkla elde edilebilmesi ve ayrıca biyobozunur, biyouyumlu, antibakteriyel doğal bir polimer olması nedeniyle sodyum aljinat tercih edilmiştir [20].

Mikroenkapsülasyon işleminde genellikle püskürterek kurutma [6, 25], dondurarak kurutma [26], ekstraksiyon [27], kompleks koaservasyon [23], liyofilizasyon [28], emülsifikasyon [29], elektrosprey [20] vb. yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında kompleks koaservasyon yöntemi, basit ve maliyeti düşük bir yöntem olması ve ayrıca yüksek sıcaklık ve organik çözültü gerektirmemesi açısından avantaj sağlamaktadır. Bu

nedenle, yapılan çalışmada da çekirdek materyal gül yağının jelatin ve aljinat polimerleri ile mikroenkapsülasyonunda kompleks koaservasyon yönteminin kullanımı tercih edilmiştir.

Kompleks koaservasyon yönteminde kaplama materyali olarak kullanılan biyopolimerler arasındaki etkileşimler; koaservatların ve kapsüllenen materyalin yapısını ve kararlılığını kontrol etmede önemli rol oynar [30]. Koaservasyon oluşumunda ana itici güç, zıt yüklü iyonlar arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan reaksiyon sisteminin serbest elektrotatik enerjisindeki azalmadır. Koaservasyon sürecinin başlamasında, devamında ve sona ermesinde reaksiyon ortamının sıcaklığı, iyonik gücü, pH'ı ve karıştırma hızının yanı sıra, kaplama materyali olarak kullanılan polimerlerin karışım oranı, moleküler ağırlıkları, toplam konsantrasyonları ve yük yoğunlukları önemli rol oynamaktadır [31, 32]. Literatür çalışmalarında, Shinde ve Nagarsenker (2009) jelatin ve sodyum aljinat kompleks koaservasyonu üzerine yapmış oldukları çalışmada pH 3.5'te 4:1 jelatin: aljinat oranı ile optimum koaservasyon elde etmişler ve polimerlerin karışım oranının viskozimetrik, türbidimetrik ve koaservat verimi üzerinde etkili olduğunu göstermişlerdir [33]. Yapılan farklı bir çalışmada ise Devi ve arkadaşları (2012), jelatin A-sodyum aljinat biyopolimerleri ile zeytin yağını mikroenkapsüle etmişler ve optimum koaservasyon koşullarını pH 3.75'de 3.5:1 jelatin: sodyumaljinat oranında gözlemlemişlerdir [34].

Yapılan bu çalışmada ise farklı oranlarda jelatin/aljinat kaplama materyali kullanılarak kompleks koaservasyon yöntemi ile gül yağı içeren mikrokapsüller (6J/A/5GY, 8J/A/5GY, 10J/A/5GY, 12J/A/5GY) sentezlenmiştir. Sentezlenen mikrokapsüllerin morfolojik özelliklerinin ve termal kararlılıklarının belirlenmesi için sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik (DTA-TG) analiz kullanılmıştır. Ayrıca, jelatin/aljinat kaplama materyal oranının mikrokapsülleme verimi (%), % toplam yağ, % yüzey yağı ve enkapsülasyon etkinlikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışma ile üretilen gül yağını içeren jelatin ve aljinat mikrokapsüllerinin; parfümeri, kozmetik ve sağlık sektöründe önemli kullanım alanları bulabileceği düşünülmektedir. Bu sektörlerin yanı sıra tekstil sektöründe de gül yağı içeren mikrokapsüller, belirli zaman aralıklarında esans salımı yaparak parfüm etkisi yaratma, koruma, vücut kokularını giderme gibi özelliklere sahip kozmetik tekstil ürünlerinin üretiminde kullanılabilir niteliktedir. Ayrıca, ülkemiz için ticari bir önemi olan gül yağının yeni kullanım alanlarının oluşturulmasının ülke ekonomisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Materyal

Mikrokapsüllerin sentezinde kaplama materyali olarak jelatin (Merck) ve sodyum aljinat (Sigma-Aldrich), çapraz bağlayıcı olarak ise glutaraldehit (%50, Fluka) kullanılmıştır. Çekirdek materyali olarak ise Isparta Güllü veya Yağ Güllü olarak bilinen gül (*Rosa damascena* Miller) yağı kullanılmıştır. Gül yağı yerel bir firmadan (BAŞKOOP Gül Yağı Fabrikası, Başmakçı, Afyonkarahisar) temin edilmiş olup, buhar distilasyonu yöntemi ile üretilmiştir. Çözelti pH'ı asetik asit (CH_3COOH , % 100, Merck) çözeltileri ile ayarlanmıştır. Mikrokapsüllerde yüzey yağı ve toplam yağ miktarının belirlenmesinde kullanılan petrol eteri, hekzan ve hidroklorik asit (HCl, % 37) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

B. Deneysel Yöntem

1) *Gül Yağı İçeren Jelatin/Aljinat Mikrokapsüllerin Sentezi*: Gül yağı içeren mikrokapsüllerin sentezinde kompleks koaservasyon yöntemi kullanılmıştır [35]. Sentez sırasında ilk olarak %3, %4, %5 ve %6 w/v derişimlerinde 200 mL jelatin çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan her bir jelatin çözeltisi içerisine 5 g gül yağı eklenmiştir. Karışımlar daha sonra homojenizatör (HG-15D, WiseTis) ile oda sıcaklığında (25°C) 11,000 rpm'de 15 dakika dispers edilmiş ve yağ damlacıklarının sulu faz içerisinde dağılımı sağlanmıştır. Bu işlemde sonra, elde edilen karışım içerisine 50 mL sodyum aljinat çözeltisi (% 2 w/v) ilave edilmesi ile farklı kuru madde oranlarında jelatin/sodyum aljinat/gül yağı koaservasyonları oluşturulmuştur (Tablo 1). pH değeri asetik asit (% 10 v/v) kullanılarak 4,5-5'e ayarlanmıştır. Ortam sıcaklığı çapraz bağlayıcının etkinliğinde önemli rol oynamaktadır [36]. Bu nedenle koaservasyon süresince buz banyosu kullanılarak sıcaklık 10°C'de sabit tutulmuştur. Oluşan mikrokapsüllerin çapraz bağlanması için jel kaplama sert görünümüne kadar 10 mL glutaraldehit çözeltisi (%50 w/v) damlatılarak eklenmiş ve çözelti manyetik karıştırıcı (MrHei-Standard, Heidolph) altında 1000 rpm'de karıştırılarak parçacıkların çapraz bağlanması sağlanmıştır. Son olarak elde edilen mikrokapsüllerin 25°C ve 1500 rpm'de 5 dakika santrifüjleme ile ayrılması sağlanmış ve elde edilen mikrokapsüller 30°C vakumlu etüvde (OF-11E, JeioTech) kurutulmuştur.

Tablo 1. Mikrokapsül sentezinde emülsiyonlara ait deneysel veriler.

Mikrokapsül Numunesi	Jelatin:Aljinat Oranı	Çekirdek:Kaplama Materyali Oranı	Toplam Kuru Madde (%)
6J/A/5GY	6:1	5:7	4,6
8J/A/5GY	8:1	5:9	5,3
10J/A/5GY	10:1	5:11	6,0
12J/A/5GY	12:1	5:13	6,7

2) *Gül Yağı İçeren Jelatin/Aljinat Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu:* Farklı oranlarda jelatin/aljinat kaplama malzemesi içeren mikrokapsüllerin morfolojileri ve yüzey karakteristikleri 20.00 kV hızlandırma voltajında taramalı elektron mikroskobu (SEM, 1430 VP, LEO) kullanılarak incelenmiştir. Mikrokapsüllere SEM analizi öncesi 100 mA'de 30 saniye boyunca kaplama uygulanmış ve mikrokapsüller yaklaşık 10 nm kalınlığında platin ile kaplanmıştır. Diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik (DTA-TGA, NETZSCH) analizi ile numuneler 40-60 mL/dakika azot gazı akışında 10°C/dakika hızla 1000°C'e kadar ısıtılmıştır. Mikrokapsül kütleindeki değişim miktarı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilip, çizilen termogramlar ile istenen sıcaklık aralığındaki % ağırlık kaybından mikrokapsülasyon içeriği hesaplanmıştır. Ayrıca, mikrokapsüllerin ısı karşısında gösterdiği endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar tespit edilmiştir.

3) *Mikrokapsüllerde Yüzey Yağı ile Toplam Yağ Miktarının Belirlenmesi ve Enkapsülasyon Etkinliğinin Hesaplanması:* Enkapsülasyon etkinliğinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak numunelerin yüzeyde kalan yağ miktarları ve toplam yağ miktarları hesaplanmıştır.

Yüzey yağ miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda ilk olarak 20 mL petrol eteri ile 1,5 g mikrokapsül numunesi falcon tüp içerisinde 5 dakika boyunca oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Karışım filtre kağıdından süzülükten sonra süzüntü 10 mL petrol eteri ile yıkanmış ve sonrasında 70°C'deki sıcak su banyosunda petrol eteri tamamen buharlaşıp süzüntü sabit tartıma gelene kadar ısıtılmıştır. Son tartımdan boş beher ağırlığı çıkarılarak yüzey yağ miktarı belirlenmiştir.

Toplam yağ miktarının belirlenmesi aşamasında ise ilk olarak 3 g mikrokapsül numunesi 90 mL HCl çözeltisi (4 N) içerisinde 1 dakika boyunca çalkalanmıştır. Bu işlemin ardından karışım içerisine 45 mL heksan eklenmiş ve karışım içerisindeki yağın çözücü faz içerisine ekstraksiyonunu kolaylaştırmak için karışım 12 saat oda sıcaklığında orbital çalkalayıcı ile çalkalanmıştır. Bu işlemin ardından karışım 10.000 rpm'de 30 dakika santrifüjlenmiştir. Çözünmüş yağı içeren organik faz ayrılmış ve damıtılmıştır. Geri kazanılan yağ içerisinde çözücü kalmaması için 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Yağ içeriği gravimetrik olarak ölçülmüş ve toplam yağ miktarı hesaplanmıştır [37].

Yüzey yağı ve toplam yağ miktarları kullanılarak aşağıdaki Denklem 1 kullanılarak enkapsülasyon etkinliği hesaplanmıştır [38]:

$$\text{Emkapsülasyon Etkinliği} = \frac{\text{Toplam Yağ} - \text{Yüzeydeki Yağ}}{\text{Toplam Yağ}} \times 100 \quad (1)$$

Yüzey yağı ve toplam yağ miktarlarının belirlenmesinde her numune için işlemler üç kez tekrarlanmış olup, ortalama sonuçlar kullanılmıştır.

4) *Mikrokapsülleme Veriminin Belirlenmesi:* Mikrokapsülleme veriminin belirlenmesi amacıyla her deney sonunda mikrokapsüller kurutulduktan sonra ağırlıkları (W_1) ölçülmüştür. Sentez aşamasında kullanılan maddelerin (duvar ve çekirdek materyalleri) ağırlığı (W_2), sentez sonunda elde edilen mikrokapsüllerin ağırlığına oranlanarak mikrokapsülleme verimi (%) Denklem 2'ye göre hesaplanmıştır [39]:

$$\text{Mikrokapsülleme Verimi \%} = (W_1/W_2) \times 100 \quad (2)$$

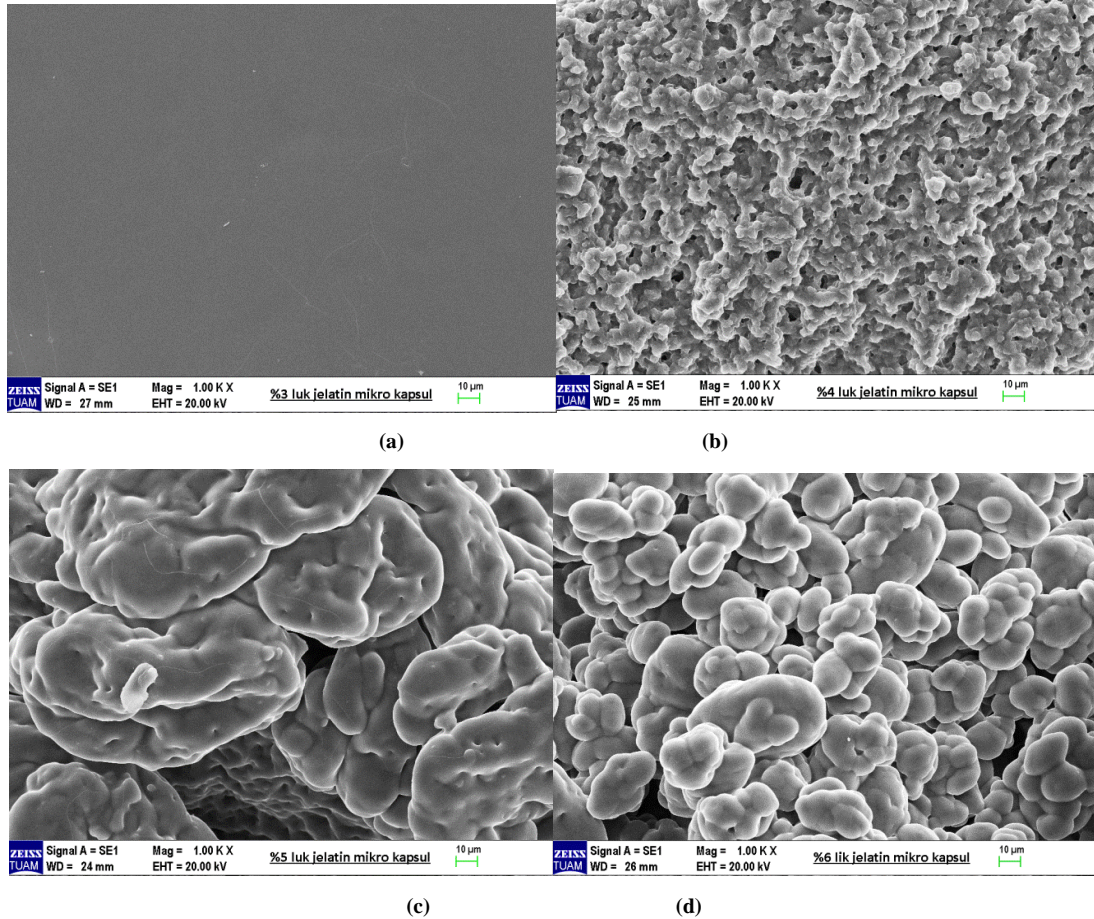
C. İstatistiksel Analizler

Denemeler sonucu 3 tekerrürlü olarak elde edilen veriler Kruskal-Wallis H Testi ile analiz edilmiştir. Kruskal-Wallis H Testi gruplar arası varyans analizinin (One-way ANOVA) nonparametrik alternatifidir. Bu analiz sürekli değişkenlere sahip 3 veya daha fazla grup için karşılaştırma yapmayı sağlamaktadır. Değerler sıralı hale çevrilmekte ve her grup için sıralı ortalamalar karşılaştırılmaktadır [40].

III.BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Gül Yağı İçeren Jelatin/Aljinat Mikrokapsüllerin Oluşumları ve Yüzey Morfolojileri

Kompleks koaservasyon sonucu elde edilen mikrokapsüllerin oluşumları ve yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiş olup, her numune için alınan görüntüler Şekil 1’de gösterilmektedir. Şekiller incelendiğinde 6J/A/5GY numunesinde mikrokapsül gözlemlenmemiştir (Şekil 1 (a)). Bu numune için kaplama materyali olarak kullanılan jelatinin mikrokapsül oluşumu için yetersiz kaldığı düşünülmektedir. 8J/A/5GY numunesinde olduğu gibi koaservat içerisinde jelatin çözeltisinin derişimi arttıkça mikrokapsül oluşumu gözlenmeye başlanmıştır (Şekil 1(b)). Ancak 8J/A/5GY numunesinde de jelatin kaplama materyal miktarı yetersiz kalmış olabileceğinden tam küresel mikrokapsül oluşumu gözlemlenmemiş olup aglomerasyon oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 1 (c) ve Şekil 1 (d)’de görülen 10J/A/5GY ve 12J/A/5GY numunelerinde mikrokapsül oluşumu gözlemlenmiştir. 12J/A/5GY numunesindeki mikrokapsüllerin 10J/A/5GY numunesindeki mikrokapsüllere nazaran daha küçük boyutlu olduğu görülmüştür. Koaservatlar içerisindeki jelatin miktarının artışı mikrokapsül boyutunu küçültürken aynı zamanda daha simetrik ve küresel mikrokapsül oluşumunu sağlamıştır. Her iki numunede de mikrokapsüllerin yüzey yapısı incelendiğinde düzensiz ve gözenekli bir şekle sahip oldukları görülmektedir. Literatür çalışmalarında da, mikrokapsül morfolojilerinin kaplama malzeme türü ile olduğu kadar kullanılan kaplama malzemelerinin oranı ile kontrol edilebildiği görülmüştür [35, 41].

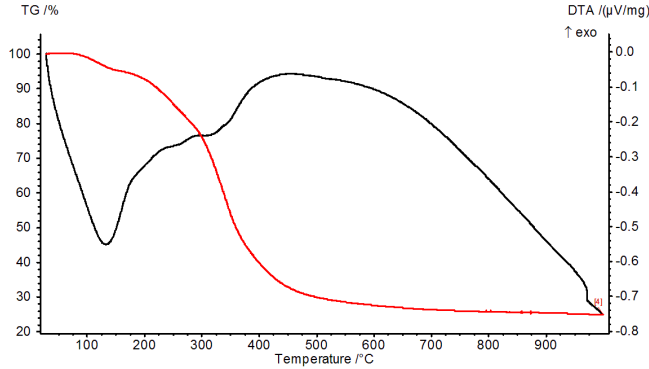


Şekil 1. Mikrokapsüllerin SEM görüntüleri a)6J/A/5GY, b) 8J/A/5GY, c)10J/A/5GY, d)12J/A/5GY

B. Gül Yağı İçeren Jelatin/Aljinat Mikrokapsüllerin DTA-TGA Analiz Sonuçları

Farklı oranlarda jelatin/aljinat kaplama malzemesi içeren 6J/A/5GY,8J/A/5GY,10J/A/5GY, 12J/A/5GY mikrokapsüllerin yapısındaki çekirdek materyal olan gül (*Rosa damascena* Miller) yağı ile kaplama materyalleri olan jelatin ve aljinat içeriğinin belirlenmesi amacıyla TGA analizi yapılmıştır. Ayrıca, faz değişimlerinin neden

olduğu entalpi değişimleri saptanabilmesi için DTA analizi uygulanmıştır. Şekil 2’de 12J/A/5GY mikrokapsüllere ait DTA-TGA diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2. 12J/A/5GY mikrokapsüller DTA-TGA diyagramı

Mikrokapsüllere ait TGA termogramları benzerlik göstermekte olup, sıcaklığın oda sıcaklığından yaklaşık 140°C’ye yükseltilmesi ile gözlenen ağırlık kayıpları numunelerde bulunan fiziksel ve kimyasal bağlı suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklık aralığında 6J/A/5GY, 8J/A/5GY, 10J/A/5GY ve 12J/A/5GY numunelerinde suyun uzaklaşmasından kaynaklı kütle kaybı sırasıyla % 2,9, % 2,5, % 2,1 ve % 4,2’dir. Numunelere ait DTA eğrilerinde de numunelerin su kaybetmesinden kaynaklı ekzotermik değişiklik yaklaşık 140°C civarında gözlenmektedir. Termogramlarda yaklaşık 150-230°C sıcaklık aralığında gözlenen kütle kaybı mikrokapsüllerin yüzeylerinde bulunan kapsüle edilmemiş gül yağından kaynaklanmakta olup [11], bu sıcaklık aralığında 6J/A/5GY, 8J/A/5GY, 10J/A/5GY, 12J/A/5GY numunelerindeki kütle miktarlarındaki azalma sırasıyla %8,4, % 9,7, % 6,7 ve % 6,4 olduğu gözlenmiştir. Bu sonuca göre en düşük oranda yüzey yağı içeren numunelerin 12J/A/5GY olduğu söylenebilir. Bu sonuç aynı zamanda deneysel olarak hesaplanan % yüzey yağ miktarı hesaplamalarıyla da benzerlik göstermektedir. Mikrokapsüllerin duvar materyalleri olarak kullanılan jelatin ve aljinat polimerleri 270°C’de bozunmaya başlar ve parçalanarak mikrokapsüllerin içerisinden ayrılan gül yağı da polimerlerle birlikte mikrokapsüllerin kütle kaybına katılır. Ancak 270°C sonrasında hem duvar materyalleri hem de çekirdek materyalin kaybı kütle kaybına sebep olduğundan dolayı toplam yağ miktarı ile toplam duvar materyal miktarını ayrı olarak belirleyebilmek mümkün olmamıştır [35, 38, 42]. 6J/A/5GY, 8J/A/5GY, 10J/A/5GY, 12J/A/5GY mikrokapsüllerin 1000°C sıcaklıkta geriye kalan % kül miktarları sırasıyla % 24,1, % 21,9, % 21,4 ve % 24,9 olduğu gözlenmiştir.

Mikrokapsüllere ait DTA eğrilerinde ufak farklılıklar gözlemlenmiş olup, bu farklılık mikrokapsüllerin kaplama malzemelerinin termal özelliklerinin yanı sıra spesifik termal özellik de sergilediğini göstermektedir. DTA eğrilerinde gözlenen termal kararlılık aynı zamanda gül yağının jelatin ve aljinat ile başarılı bir şekilde enkapsüle edildiğini desteklemektedir. Ayrıca, DTA analizleri mikrokapsüllerin yüksek sıcaklıklarda bile termal kararlılıklarını koruduğunu göstermektedir. Bu nedenle, mikrokapsüllerin gıda, tekstil, kozmetik vb. sektörlerde değerlendirilebilme potansiyeline sahip olduğu söylenebilir [43].

C. Mikrokapsüllerde Yüzey Yağı ile Toplam Yağ Miktarlarının Dağılımı, Enkapsülasyon Etkinliği ve Mikroenkapsülasyon Verimi

Mikroenkapsülasyon yönteminin temel amacı genellikle aktif bir bileşik olan çekirdek materyalini çevresel stres faktörlerinden izole etmek olduğundan dolayı, kaplama materyali içerisine hapsedilen çekirdek malzemenin miktarı yöntemin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğini gösteren önemli bir özelliktir. İdeal bir mikroenkapsülasyon yönteminde çekirdek materyalin yüksek oranda kaplama malzemesi içerisine yüklenmesi ve mikrokapsül yüzeyinde çekirdek malzemenin olmaması ya da ihmal edilebilir seviyede olması istenir [37]. Yapılan çalışmada elde edilen mikrokapsüllerin hem toplam yağ miktarları (%) hem de yüzey yağ (%) miktarları deneysel olarak belirlenmiş olup, elde edilen bu değerler ve bu değerlere bağlı olarak hesaplanan enkapsülasyon etkinlikleri Tablo 2’de verilmiştir. Mikrokapsüllerin enkapsülasyon etkinlikleri karşılaştırıldığında 12J/A/5GY mikrokapsüllerin en yüksek değere (% 88,0) sahipken, 6J/A/5GY mikrokapsüllerin ise en düşük değere (% 60,3) sahip olduğu görülmektedir. 12J/A/5GY numunelere ait mikrokapsüllerde yüksek değerdeki enkapsülasyon etkinliği, aljinat ve jelatinpolimerik zincirlerin çapraz bağlanması ve sentez sonrası yüzeylerindeki

fazla yağın giderilmesi için yapılan yıkama işlemlerinde mikrokapsüllerden ihmal edilebilecek düzeyde gül (*Rosa damascena* Miller) yağı kaybı olduğunu gösterir [22]. Aynı zamanda 12J/A/5GY mikrokapsüllerin % 85,5 mikrokapsülleme verimi, % 50,1 toplam yağ içeriği ile en yüksek değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey yağı (%) oranları karşılaştırıldığında, 8J/A/5GY mikrokapsüllerin yüzey yağ oranının diğer mikrokapsüllere nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüzey yağı akışkanlık ve çözünürlük özelliklerinin yanı sıra oksidasyon kararlılığını da olumsuz etkilemektedir [44].

Tablo 2. Mikrokapsüllerin mikrokapsülleme verimi, enkapsülasyon etkinliği, % yüzey yağı ve % toplam yağ miktarlarına ait ortalama değerler.

Mikrokapsüller	Mikrokapsülleme Verimi (%)	Enkapsülasyon Etkinliği (%)	Yüzey Yağı (%)	Toplam Yağ (%)
6J/A/5GY	38,2	60,3	8,14	20,5
8J/A/5GY	76,6	69,1	9,15	29,6
10J/A/5GY	84,6	86,7	6,56	49,2
12J/A/5GY	85,5	88,0	6,03	50,1

Tablo 3’de 6J/A/5GY, 8J/A/5GY, 10J/A/5GY ve 12J/A/5GY mikrokapsüllerin tanımlayıcı istatistik analizleri verilmiştir. Sıralamaların ortalaması incelendiğinde mikrokapsül yapısında jelatin/aljinat oranını arttıkça mikrokapsülleme verimi, enkapsülasyon etkinliği ve % toplam yağ artmakta, % yüzey yağı ise azalmaktadır.

Tablo 3. Mikrokapsüllerin mikrokapsülleme verimi, enkapsülasyon etkinliği, % yüzey yağı ve % toplam yağ miktarlarına ait tanımlayıcı istatistik analizleri.

Gruplar	N	Sıralamaların Ortalaması	
Mikrokapsülleme Verimi	6J/A/GY	3	2,000
	8J/A/GY	3	5,000
	10J/A/GY	3	8,667
	12J/A/GY	3	10,333
	Toplam	12	
Enkapsülasyon Etkinliği	6J/A/GY	3	2,000
	8J/A/GY	3	5,000
	10J/A/GY	3	8,833
	12J/A/GY	3	10,167
	Toplam	12	
% Yüzey Yağı	6J/A/GY	3	8,000
	8J/A/GY	3	11,000
	10J/A/GY	3	5,000
	12J/A/GY	3	2,000
	Toplam	12	
% Toplam Yağ	6J/A/GY	3	2,000
	8J/A/GY	3	5,000
	10J/A/GY	3	9,000
	12J/A/GY	3	10,000
	Toplam	12	

Tablo 4’de Kruskal-Wallis H testi sonuçları verilmiş olup, jelatin/aljinat oranına göre mikrokapsülleme verimi ($p=0,022<0,05$), enkapsülasyon etkinliği ($p=0,022<0,05$), % yüzey yağ oranı ($p=0,016<0,05$) ve % toplam yağ oranı ($p=0,024<0,05$) farklılaşmaktadır.

Tablo 4. Kruskal-Wallis H Testi

	Mikrokapsülleme Verimi	Enkapsülasyon Etkinliği	% Yüzey Yağı	% Toplam Yağ
Kruskal-Wallis H	9,667	9,619	10,385	9,462
Df(Serbestlik derecesi)	3	3	3	3
Asymp. Sig.(p değeri)	0,022	0,022	0,016	0,024

IV.SONUÇLAR

Yapılan çalışmada kozmetik ve sağlık sektörünün yanı sıra tekstil sektöründe de kullanılabilir özellikte gül yağı (*Rosa damascena* Miller) içeren mikrokapsüllerin üretilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla gül yağı, jelatin ve sodyum aljinat polimerik kaplama malzemeleri kullanılarak kompleks koaservasyon yöntemi ile mikrokapsülendirilmiştir. Sentez sırasında kaplama malzemesi olarak farklı oranlarda jelatin/aljinat kullanılmış olup, kaplama malzeme oranının mikrokapsüllerin yüzey morfolojisi ve termal kararlılıkları üzerine etkisinin incelenmesi için sırasıyla SEM ve DTA-TG analizleri yapılmıştır. SEM görüntülerinden mikrokapsüllerin oluşum ve yüzey morfolojisinin, sentez sırasında kaplama polimer miktarlarına önemli derecede bağlı olduğu görülmüştür. TGA-DTA analizleri ise mikrokapsüllerin yüksek sıcaklıklarda bile termal kararlılıklarını koruduğunu göstermiştir. Ayrıca, deneysel olarak yapılan çalışmalarda mikrokapsüllerin mikrokapsülleme verimi, % yüzey yağı, % toplam yağ miktarları ile enkapsülasyon etkinlikleri belirlenmiştir. Laboratuvar çalışmaları sonucunda 3 tekerrürlü olarak elde edilen veriler Kruskal-Wallis H Testi ile analiz edilmiş olup, istatistiksel sonuçlar mikrokapsüllerdeki kaplama polimer oranı ile mikrokapsülleme verimi ($p=0,022<0,05$), enkapsülasyon etkinliği ($p=0,022<0,05$), % yüzey yağ oranı ($p=0,016<0,05$) ve % toplam yağ oranı ($p=0,024<0,05$) farklılaşmakta olduğunu göstermiştir. Mikrokapsüllerde jelatin/aljinat oranı arttıkça gül yağının daha iyi korunması sağlanmış, mikrokapsüller içerisinde hapsedilen toplam yağ miktarı ve enkapsülasyon etkinliği artış gösterirken, yüzey yağı miktarı azalmıştır.

Bu çalışma sonucu elde edilen veriler, geliştirilen mikrokapsüllerin gül (*Rosa damascena* Miller) yağını başarılı bir şekilde enkapsüle ettiğini göstermektedir. Bu nedenle geliştirilen mikroenkapsüllerin tarım, sağlık, kozmetik, tekstil, biyomedikal vb. alanlarda geniş uygulama alanı bulabileceği ve sadece gül yağı için değil ticari değeri olan diğer esansiyel yağların enkapsülasyonunda da kullanılabilir özellikte olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Umana, M., Turchiuli, C., Rossello, C. & Simal, S. (2021). Addition of a mushroom by-product in oil-in-water emulsions for the microencapsulation of sunflower oil by spray drying. *Food Chemistry*, 343, 128429.
- [2] Charles, A. L., Abdilllah, A. A., Saraswati, Y. R., Sridhar, K., Balderamos, C., Masithah, E. D. & Alamsjah, M. A. (2021). Characterization of freeze-dried microencapsulation tuna fish oil with arrowroot starch and maltodextrin. *Food Hydrocolloids*, 112, 106281.
- [3] Heck, R. T., Lorenzo, J. M., Dos Santos, B. A., Cichoski, A. J., de Menezes, C. R. & Campagnol, P. C. B. (2021). Microencapsulation of healthier oils: an efficient strategy to improve the lipid profile of meat products. *Current Opinion in Food Science*, 40, 6-12.
- [4] Mehran, M., Masoum, S. & Memarzadeh, M. (2020). Microencapsulation of Mentha spicata essential oil by spray drying: Optimization, characterization, release kinetics of essential oil from microcapsules in food models. *Industrial Crops and Products*, 154, 112694.
- [5] Santos, M. B., de Carvalho, C. W. P. & Garcia-Rojas, E. E. (2021). Microencapsulation of vitamin D3 by complex coacervation using carboxymethyl tara gum (*Caesalpinia spinosa*) and gelatin A. *Food Chemistry*, 343, 128529.
- [6] Budincic, J. M., Petrovic, L., Dekic, L., Fraj, J., Bucko, S., Katona, J. & Spasojevic, L. (2021). Study of vitamin E microencapsulation and controlled release from chitosan/sodium lauryl ether sulfate microcapsules. *Carbohydrate Polymers*, 251, 116988.
- [7] Dhakal, S. P. & He, J. (2020). Microencapsulation of vitamins in food applications to prevent losses in processing and storage: a review. *Food Research International*, 137, 109326.

- [8] Ribeiro, J. S. & Veloso, C. M. (2021). Microencapsulation of natural dyes with biopolymers for application in food: A review. *Food Hydrocolloids*, 112, 106374.
- [9] Polekkad, A., Franklin, M. E. E., Pushpadass, H. A., Battula, S. N., Rao, S. B. N. & Pal, D. T. (2021). Microencapsulation of zinc by spray-drying: Characterisation and fortification. *Powder Technology*, 381, 1-16.
- [10] Martins, I. M., Barreiro, M. F., Coelho, M. & Rodrigues, A. E. (2014). Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. *Chemical Engineering Journal*, 245, 191-200.
- [11] Xiao, Z., Kang, Y., Hou, W., Niu, Y. & Kou, X. (2019). Microcapsules based on octenyl succinic anhydride (OSA)-modified starch and maltodextrins changing the composition and release property of rose essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 132-138.
- [12] Özçelik, H. & Orhan, H. (2014). Türkiye'nin Gülleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 9(1), 43-55.
- [13] Örmeci Kart, M. Ç., İkiz, M. & Demircan, V. (2012). Türkiye'de Yağ Güllü (*Rosa damascena*) Üretimi ve Ticaretinin Gelişimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7(1), 124-134.
- [14] Uysal, M., Yılmaz Doğru, H., Sapmaz, E., Taş, U., Çakmak, B., Özsoy, A. Z., Şahin, F., Ayan, S. & Esen, M. (2016). Investigating the effect of rose essential oil in patients with primary dysmenorrhea. *Complementary Therapies in Clinical Practice*, 24, 45-49.
- [15] Yi, F., Sun, J., Bao, X., Ma, B. & Sun, M. (2019). Influence of molecular distillation on antioxidant and antimicrobial activities of rose essential oils. *LWT*, 102, 310-316.
- [16] Baydar, H., Kazaz, S., Erbaş, S. & Örucü, Ö. K. (2008). Soğukta muhafaza ve kurutmanın yağ güllü çiçeklerinin uçucu yağ içeriği ve bileşimine etkileri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3(1), 42-48.
- [17] Kujur, A., Kiran, S., Dubey, N. K. & Prakash, B. (2017). Microencapsulation of *Gaultheria procumbens* essential oil using chitosan-cinnamic acid microgel: Improvement of antimicrobial activity, stability and mode of action. *LWT*, 86, 132-138.
- [18] Kavoosi, G., Derakhshan, M., Salehi, M. & Rahmati, L. (2018). Microencapsulation of zataria essential oil in agar, alginate and carrageenan. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 45, 418-425.
- [19] Karrar, E., Mahdi, A. A., Sheth, S., Ahmed, I. A. M., Manzoor, M. F., Wei, W. & Wang, X. (2021). Effect of maltodextrin combination with gum arabic and whey protein isolate on the microencapsulation of gorum seed oil using a spray-drying method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 171, 208-216.
- [20] Alkhatib, H., Mohamed, F., Akkawi, M. E., Alfatama, M., Chatterjee, B. & Doolaanea, A. A. (2020). Microencapsulation of black seed oil in alginate beads for stability and taste masking. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 60, 102030.
- [21] Rungwasantisuk, A. & Raibhu, S. (2020). Application of encapsulating lavender essential oil in gelatin/gum-arabic complex coacervate and varnish screen-printing in making fragrant gift-wrapping paper. *Progress in Organic Coatings*, 149, 105924.
- [22] Sutaphanit, P. & Chitprasert, P. (2014). Optimisation of microencapsulation of holy basil essential oil in gelatin by response surface methodology. *Food Chemistry*, 150, 313-320.
- [23] Peng, C., Zhao, S. Q., Zhang, J., Huang, G. Y., Chen, L. Y. & Zhao, F. Y. (2014). Chemical composition, antimicrobial property and microencapsulation of Mustard (*Sinapis alba*) seed essential oil by complex coacervation. *Food Chemistry*, 165, 560-568.
- [24] Muhoza, B., Xia, S. & Zhang, X. (2019). Gelatin and high methyl pectin coacervates crosslinked with tannic acid: The characterization, rheological properties, and application for peppermint oil microencapsulation. *Food Hydrocolloids*, 97, 105174.
- [25] Guo, J., Li, P., Kong, L. & Xu, B. (2020). Microencapsulation of curcumin by spray drying and freeze drying. *LWT*, 132, 109892.
- [26] Sturm, L., Crnivec, I. G. O., Istenic, K., Ota, A., Megusar, P., Slukan, A., Humar, M., Levic, S., Nedovic, V., Kopinc, R., Dezelak, M., Gonzales, A. P. & Ulrih, N. P. (2019). Encapsulation of non-dewaxed propolis by freeze-drying and spray-drying using gum Arabic, maltodextrin and inulin as coating materials. *Food and Bioproducts Processing*, 116, 196-211.
- [27] Freitas, S., Merkle, H. P. & Gander, B. (2005). Microencapsulation by solvent extraction/evaporation: reviewing the state of the art of microsphere preparation process technology. *Journal of Controlled Release*, 102(2), 313-332.

- [28] da Costa Neto, J. J. G., Gomes, T. L. M., Justo, T. F., Pereira, K. S., Amaral, P. F. F., Leao, M. H. M. R., & Sant'Ana, G. C. F. (2019). Microencapsulation of tiger nut milk by lyophilization: Morphological characteristics, shelf life and microbiological stability. *Food Chemistry*, 284, 133-139.
- [29] Di Giorgio, L., Salgado, P. R. & Mauri, A. N. (2019). Encapsulation of fish oil in soybean protein particles by emulsification and spray drying. *Food Hydrocolloids*, 87, 891-901.
- [30] Timilsena, Y. P., Akanbi, T. O., Khalid, N., Adhikari, B. & Barrow, C. J. (2019). Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1276-1286.
- [31] Schmitt, C. & Turgeon, S. L. (2011). Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 167(1-2), 63-70.
- [32] Lemetter, C. Y. G., Meeuse, F. M. & Zuidam, N. J. (2009). Control of the morphology and the size of complex coacervate microcapsules during scale-up. *AIChE Journal*, 55(6), 1487-1496.
- [33] Shinde, U. A. & Nagarsenker, M. S. (2009). Characterization of gelatin-sodium alginate complex coacervation system. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 71(3), 313.
- [34] Devi, N., Hazarika, D., Deka, C. & Kakati, D. K. (2012). Study of complex coacervation of gelatin A and sodium alginate for microencapsulation of olive oil. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 49(11), 936-945.
- [35] de Matos, E. F., Scopel, B. S. & Dettmer, A. (2018). Citronella essential oil microencapsulation by complex coacervation with leather waste gelatin and sodium alginate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1989-1994.
- [36] Leclercq, S., Harlander, K. R. & Reineccius, G. A. (2009). Formation and characterization of microcapsules by complex coacervation with liquid or solid aroma cores. *Flavour and Fragrance Journal*, 24(1), 17-24.
- [37] Timilsena, Y. P., Vongsvivut, J., Tobin, M. J., Adhikari, R., Barrow, C. & Adhikari, B. (2019). Investigation of oil distribution in spray-dried chia seed oil microcapsules using synchrotron-FTIR microspectroscopy. *Food Chemistry*, 275, 457-466.
- [38] Vaziri, A. S., Alemzadeh, I., Vossoughi, M. & Khorasani, A. C. (2018). Co-microencapsulation of *Lactobacillus plantarum* and DHA fatty acid in alginate-pectin-gelatin biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 199, 266-275.
- [39] de Araujo, J. S. F., de Souza, E. L., Oliveira, J. R., Gomes, A. C. A., Kotzebue, L. R. V., da Silva Agostini, D. L., de Oliveira, D. L. V., Mazzetto, S.E., de Silva, A. L. & Cavalcanti, M. T. (2020). Microencapsulation of sweet orange essential oil (*Citrus aurantium* var. *dulcis*) by lyophilization using maltodextrin and maltodextrin/gelatin mixtures: Preparation, characterization, antimicrobial and antioxidant activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 143, 991-999.
- [40] Kalaycı, Ş. (2010). SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri. Asil Yayın Dağıtım, Ankara.
- [41] Dima, C., Patrascu, L., Cantaragiu, A., Alexe, P. & Dima, Ş. (2016). The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of *Coriandrum sativum* L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules. *Food Chemistry*, 195, 39-48.
- [42] Jannasari, N., Fathi, M., Moshtaghian, S. J. & Abbaspourrad, A. (2019). Microencapsulation of vitamin D using gelatin and cress seed mucilage: Production, characterization and in vivo study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 972-979.
- [43] Karaaslan, M., Şengün, F., Cansu, Ü., Başyigit, B., Sağlam, H. & Karaaslan, A. (2021). Gum arabic/maltodextrin microencapsulation confers peroxidation stability and antimicrobial ability to pepper seed oil. *Food Chemistry*, 337, 127748.
- [44] Özyurt, G., Durmuş, M., Uçar, Y. & Özoğul, Y. (2020). The potential use of recovered fish protein as wall material for microencapsulated anchovy oil. *LWT*, 129, 109554.