

## PÜSKÜRTMELİ KURUCUTU İLE MİKROENKAPSÜLE EDİLMİŞ NANE (*MENTHA PIPERITA* VE *MENTHA SPICATA*) ESANSİYEL YAĞININ SALINIM PROFİLİ

Bülent Başıyigit<sup>1\*</sup>, Mustafa Çam<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa  
<sup>2</sup>Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayseri

Geliş tarihi / Received: 20.09.2016

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 27.10.2016

Kabul tarihi / Accepted: 04.11.2016

### Özet

Bu çalışmada gam arabik-maltodekstrin (%38-62) kombinasyonu ve %100 gam arabik nane (*Mentha piperita* ve *Mentha spicata*) esansiyel yağının mikroenkapsülasyonu için kaplama materyali olarak kullanılmıştır. 4 farklı nane (*Mentha piperita* ve *Mentha spicata*) esansiyel yağı püskürtmeli kurutucu ile toz haline getirilmiştir. Mikroenkapsüle haldeki örnekler fanlı etüvlerde 160, 180 ve 200 °C'de belirli aralıklarla örnekleme yapılarak hızlandırılmış depolamaya alınmıştır. Mikroenkapsüle örneklerde kalan yağ miktarı Gaz kromatografisi-Alev iyonizasyon dedektörü (GC-FID) ile belirlenerek örneklerin reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Nane (*Mentha piperita* ve *Mentha spicata*) esansiyel yağ salınımının 0. derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca mikroenkapsüle edilmiş örneklerin aktivasyon enerjileri, z ve Q10 değerleri birbirinden farklı bulunmuş ve sıcaklık arttıkça örneklerin yarılanma süresi ve desimal azalma süresinin (D) azaldığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** *Mentha spicata*, *Mentha piperita*, esansiyel yağ, mikroenkapsülasyon, kinetik

## RELEASE PROFILE OF MINT (*MENTHA SPICATA* AND *MENTHA PIPERITA*) ESSENTIAL OIL MICROENCAPSULATED BY SPRAY DRYER

### Abstract

Gam arabic-maltodextrin-gam arabic (38-62%) combination and 100% gam arabic as wall materials were used for microencapsulation of mint (*Mentha spicata* and *Mentha piperita*) essential oil. Mint (*Mentha spicata* and *Mentha piperita*) essential oil was microencapsulated by spray dryer. Reaction kinetics of these microcapsules were evaluated with accelerated storage. For this purpose, microcapsules were put in oven at 160, 180 and 200 °C and they were taken out at specific times to determine amounts of essential oils by Gas Chromatography- Flame Ionization Detector (GC-FID). It was determined that release profile of mint (*Mentha spicata* and *Mentha piperita*) essential oil was appropriate to zero-order reaction. The activation energy, z and Q10 values of microcapsules were evaluated different each other. Additionally, it was observed that half-life and decimal reduction time (D) decreased when temperature increased.

**Keywords:** *Mentha spicata*, *Mentha piperita*, essential oils, microencapsulation, kinetic

\* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ bulentbasyigit@harran.edu.tr,

☎ (+90) 530 690 3002,

☎ (+90) 414 318 1583

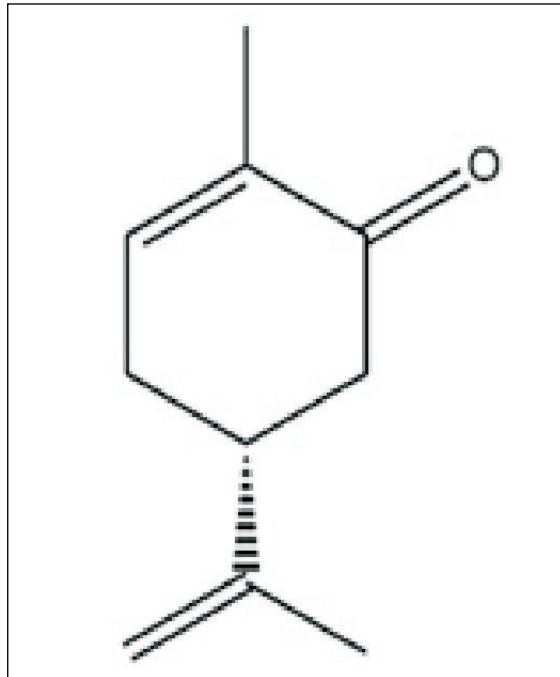
## GİRİŞ

Esansiyel yağların aroma terapisinde kullanımı son yıllarda artış göstermektedir. Nane uçucu yağı yatıştırıcı, uyarıcı, antiviral ve antibakteriyel etkiler sergilemektedir (1, 2). Nananin de en çok üzerine çalışılan ve kullanım açısından da en yaygın kısmı esansiyel yağ fraksiyonudur (3).

*Mentha* türü *Lamiaceae* ailesine ait olup 18 türden oluşmaktadır. Gıda sanayinde yiyecek ve içecek sektöründe tatlandırıcı olarak ve ayrıca antioksidan, antimikrobiyal ve duyuşal özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır (4-6).

Tüm bunlara ilaveten literatürde *Mentha* türlerinin anti-inflamatuar, antiemetik, spazm giderici, ağrı kesici ve uyarıcı etkilerinden dolayı modern tıpta bulantı, bronşit, gaz, anoreksi, ülserli kolit ve karaciğer sorunlarını tedavi etmede yararlandığından bahsedilmiştir (7-9).

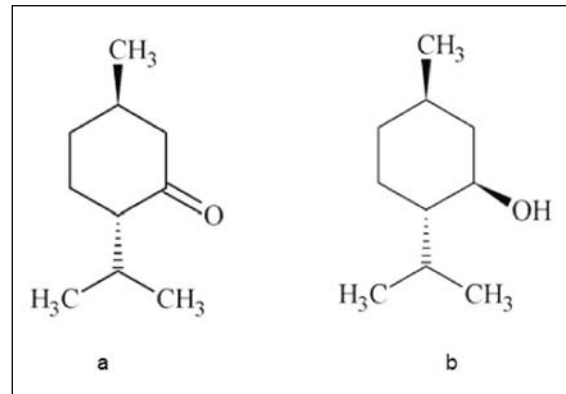
*Mentha spicata* çok güçlü bir aromaya sahip, çok yıllık sürünen rhizomatous bir bitki olup tüsüzdür (10). *Mentha spicata* esansiyel yağının kompozisyonunun %80'inden fazlasını büyük oksijenli monoterpen bileşiklerden olan carvone (Şekil 1), cis carveol ve limonen oluşturmaktadır (11-14). Bu bileşiklerden carvacrol ve carvone *S. aureus*, *L. Monocytogenes* ve *E. coli* O157:H7



Şekil 1. Carvone bileşiği yapısı  
Figure 1. Structure of carvone compound

karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (15). Ayrıca *Mentha spicata* esansiyel yağının büyük bir kısmını oluşturan carvone bileşiği (16,17) antimikrobiyal etkiye sahiptir ve bu bileşikten tatlandırıcı, koku verici ve inhibitör olarak da yararlanılmaktadır (18).

Fonksiyonel özellikleri üzerinde araştırmalar yapılan *Lamiaceae* familyası üyelerinden biri *Mentha piperita* (19). *Mentha piperita* L. *Mentha aquatica* ve *Mentha spicata* bitkilerinin rastlantısal hibritleşmesi ile ortaya çıkmıştır (20). Farklı yükseklik ve iklim koşullarına adaptasyonu yüksektir (20, 21). Avrupa, Kuzey Amerika ve Kuzey Afrika başta olmak üzere tüm bölgelerde ekimine rastlanmaktadır (21). Ancak, İran'da bu oran fazladır (22). *Mentha piperita*'nın antiviral, antimikrobiyal, antioksidan (23, 24), anti-ülser, fungusit, antikanserojenik etkiye (25, 26) ve antispazmodik aktiviteye (27) sahip olduğu bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada nanenin esansiyel yağ fraksiyonu %0.1-1 arasında olduğu belirtilmiştir (28). Uçucu yağın %79.5 oksijenli monoterpenler, %16.23 monoterpen hidrokarbonlar ve %2.44 siskiterpen hidrokarbonlar olmak üzere %98.71'ini 26 bileşik temsil etmektedir. Bunlar arasında mentol (%33.59) (Şekil 2) ve izo-menton (%33.0) esansiyel yağın büyük bir kısmı oluştururken daha az miktarda limonen (%8.0), piperiton (%3.2), 1,8-sineol (%2.8), linalol (%2.64), izopulegol (%2.4), karyofilen (%1.95) ve pulegon (%1.6) içermektedir. Ayrıca *Mentha piperita* esansiyel yağının gram pozitif (*S. aureus*, *E. faecalis* ve *L. monocytogenes*) ve gram negatif (*S. enterica*, *E. coli* ve *P. aeruginosa*) bakterilere karşı antibakteriyel etkiye sahip olduğu bilinmektedir (29).



Şekil 2. Menthone (a) ve Mentol'ün (b) kimyasal yapıları  
Figure 2. Structure of Menthon (a) and Menthol (b) compound

*Mentha spicata* ve *Mentha spicata* esansiyel yağı gıda, kozmetik, şekerleme, sakız, diş macunu ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (30).

Mikroenkapsülasyon işlemi katı, sıvı ya da gaz halinde enkapsüle edilmiş biyoaktif maddelerin kombinasyonlarının birleşme, emilim veya dispersiyonunu içerir. Asıl amaç dış çevrenin sebep olduğu bozulmalara karşı enkapsüle edilecek materyali korumak ve kompozisyonundaki belirli maddelerin kontrollü salınımını yapmaktır (31). Mikroenkapsülasyon materyalin stabilizasyonundan, koku maskeleyici kadar gıdanın birçok alanında kullanılmaktadır (32). Bu tür koku verici uçucu bileşenler ile esansiyel yağların stabilitesi mikroenkapsülasyon tekniği ile istenilen seviyeye getirilebilmekte, yeni işlenmiş gıdaların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Elde edilen suda çözünebilir formdaki (instant) tozlar katı gıdalara kolaylıkla uygulanabilmekte, arzu edilen aromaya ve uzun raf ömrüne sahip olmaktadır (33).

Mikroenkapsülasyon işlemi için püskürtmeli kurutma, sprey soğutma, havalı süspansiyon kaplama, ekstrüzyon, santrifüj ekstrüzyon, dondurarak kurutma, koaservasyon, rotasyonlu süspansiyon ayrılması, ko-kristalizasyon, lipozom sıkışması, ara yüzey polimerizasyonu, moleküler inklüzyon vb. gibi bir çok teknik mevcut olmasına rağmen (34-38) püskürtmeli kurutma yöntemi mikroenkapsülasyon için yaygın olarak tercih edilmektedir (39, 40). Ayrıca bu teknik ekonomik olup (41) dondurarak kurutma ile karşılaştırıldığında kurutma masrafları 30-50 kat daha düşüktür (42). Mikroenkapsülasyonda yüksek bir etkinlik ve stabilite için duvar materyali seçimi önemlidir (43). Geniş pH aralığında çoğu yağ ile stabil bir emülsiyon ve aynı zamanda yağ ara yüzünde görünür bir film oluşturma özelliğine sahip gam arabikin (44) duvar materyali olarak bu alanda kullanımı yaygındır (45). Maltodekstrin ise nispeten düşük maliyetli, nötr aroma ve tat, yüksek katı konsantrasyonda düşük viskozite ve oksidasyona karşı iyi bir koruma özelliğine sahip olduğu için ikincil duvar materyali olarak yaygın bir şekilde yararlanılmaktadır (46).

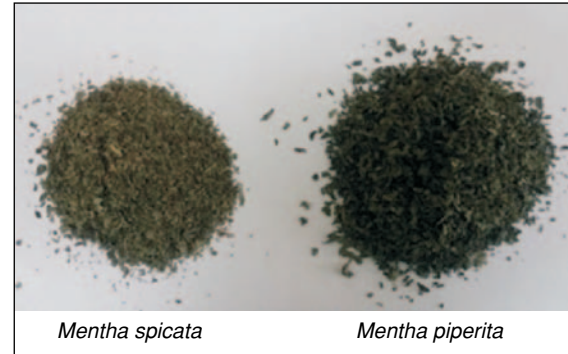
Bu çalışmada gam arabik-maltodekstrin (%38-62) kombinasyonu ve %100 gam arabik kullanılarak nane (*Mentha spicata* ve *Mentha piperita*) esansiyel yağları mikroenkapsül hale getirilmiştir. Mikroenkapsül haldeki örnekler belirli sıcaklıklarda

hızlandırılmış depolamaya alınarak reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Bu kapsamda örneklerin aktivasyon enerjileri, z (Örneklereki uçucu birleşiklerin sabit bir sıcaklıkta desimal parçalanma süresininin 10 misli kısılması için bu sabit sıcaklığın ne kadar artırılması gerekmektedir), Q10 (Her 10 °C sıcaklık artışının reaksiyonda meydana getirdiği artış), D (desimal azalma süreleri) değerleri ve yarılanma süreleri saptanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

*Mentha piperita* esansiyel yağı piyasadan (Arifoğlu Baharat) 100 ml'lik ambalajlarda; *Mentha spicata* ise sertifikalı ürünlerden yağ olarak temin edilmiştir. Reaktifler ve solventler analitik saflıkta olup Merck ve Sigma firmalarından temin edilmiştir.



Şekil 3. Çalışmada kullanılan nane türleri  
Figure 3. Mint species used in the study

### Esansiyel yağ ekstraksiyonu

*Mentha spicata* ve *Mentha piperita* esansiyel yağlarını elde etmek için cleverger distilasyon cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla *Mentha spicata* esansiyel yağı eldesinde örnekler güneşten izole ama hava sirkülasyonlu ortamda kurutulduktan sonra 100 gram örnek tartılıp 250 ml saf su eklenerek 2 saat boyunca distilasyona tabi tutulmuştur. Distile edilen örnekten alınan esansiyel yağ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulmuştur. *Mentha piperita* esansiyel yağı eldesinde ise piyasadan (Arifoğlu Baharat) alınan esansiyel yağlar herhangi bir safsızlık içermesi ihtimaline karşı *Mentha spicata* örneklerinde yapıldığı gibi 2 saat distile edilmiştir. Distile edilen esansiyel yağ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulmuştur. Analizler ve mikroenkapsülasyon için esansiyel yağlar +4 °C'de saklanmıştır.

### Esansiyel yağ mikroenkapsülasyonu

Ön denemeler kapsamında bir optimizasyon çalışması yapılarak işlem parametreleri belirlenmiş ve sonuç olarak gam arabik-maltodekstrin kombinasyonunun (%38-62) ve %100 gam arabik kullanımının nane (*Mentha piperita* ve *Mentha spicata*) esansiyel yağlarını mikroenkapsüle etmek için optimum noktalar olduğu saptanmıştır. Bu amaçla 24 gram kaplama materyali 100 ml su içerisinde Ultraturax'da 20000 devirde 5 dakika boyunca karıştırılarak çözündürülmüş ve hidrate olması için 8 saat süreyle bekletilmiştir. Süre sonunda solüsyona nane esansiyel yağı kaplama materyali oranı 1:6 olacak şekilde 4 gram nane esansiyel yağ ilave edilmiş ve tekrar Ultraturax'da homojenize/emülsiyeye edilmiştir. Elde edilen bu solüsyon püskürtmeli kurutucu ile kurutulmuş ve mikroenkapsüle nane esansiyel yağları elde edilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller analizleri yapılabildiği kadar +4 °C'de kapalı şişeler içerisinde saklanmıştır. Üretim sırasında püskürtmeli kurutucu çözelti besleme hızı 8 mL/dakika, aspiratör çalışma hızı %100, kuru hava besleme hızı ise 600 L/saat olarak ayarlanıp önce saf su beslemeye başlanmış ve sistem sıcaklık açısından dengeye geldikten sonra hazırlanan çözelti beslenmiştir. Püskürtmeli kurutucu giriş sıcaklığı 140 °C olarak sabit tutulmuştur. Gam arabik-maltodekstrin kombinasyonunun (%38-62) ve %100 gam arabik kullanılarak hazırlanan *Mentha spicata* esansiyel yağı için püskürtmeli kurutucu çıkış sıcaklıkları sırasıyla 89 ve 92 °C iken *Mentha piperita* esansiyel yağı için ise 85 ve 94 °C olduğu gözlemlenmiştir.

### Depolama süresi

Mikroenkapsüle edilmiş örneklerin depolama süresi literatüre not edilmiş bir metodun modifikasyonu ile belirlenmiştir (47). Bu amaçla fanlı etüvlerde

160 °C'de 6'şar saat aralıklarla 24 saat; 180 °C'de 2'şer saat aralıklarla 12 saat; 200 °C'de 1'er saat aralıklarla 8 saat boyunca örnekleme yapılmıştır. İlgili birleşikler için örnekler katı faz mikroekstraksiyon yöntemi (SPME) ile ekstrakte edilmiştir. 0,05 gram mikroenkapsül haldeki örnek 2 mL suda çözüldükten sonra DVB/CAR/PDMS fibere 40° C'de 30 dakika ekstrakte edilmiştir (48). Fibere ekstrakte edilen uçucu maddeleri GC-FID'ye enjekte edilmiştir. Fiberden uçucu maddelerinin desorpsiyonu için 260 °C'de 5 dakika işlem uygulanmış ve ilgili uçucu (*Mentha spicata* için sadece carvone; *Mentha piperita* için ise mentol, menthyl acetate ve menthone bileşiklerinin toplam alanı kullanılmıştır) bileşiğin/bileşiklerin alanı tespit edilmiştir. Örneklerin içerisinde kalan yağ miktarları (%) formül 1'e göre hesaplanmıştır. Uçucu bileşiklerin belirlenmesinde ise standart enjeksiyon metodu uygulanmıştır. Analiz için TR5-MS kolon (60 m x 0.25 mm, 0.25 µm) kullanılmıştır. Çalışma koşulları: dedektör ve enjeksiyon sıcaklıkları sırasıyla 280 ve 260 °C, akış hızı 1 ml/dak olup sıcaklık programı çizelge 1'de verilmiştir.

### Aktivasyon enerjisi ve diğer parametrelerin hesaplanması

Arrhenius grafiklerinin eğimlerinden yararlanılarak her bir örneğin aktivasyon enerjileri formül 2'ye göre hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri ve sıcaklık değerlerinden yararlanılarak Q10 değerleri formül 3'e; aktivasyon enerjileri, sıcaklık ve gaz sabiti değerlerinden yararlanılarak z değerleri formül 4'e göre hesaplanmıştır. Ayrıca yarılanma süresi formül 5'e ve desimal azalma süreleri formül 6'ya göre Çizelge 2'de verilen k değerlerinden yararlanılarak her bir sıcaklık derecesi için hesaplanmıştır.

$$\text{Kalan esansiyel yağ (\%)} = \frac{\text{İlgili sıcaklık ve sürede alınan mikroenkapsül esansiyel yağda bulunan aroma maddesinin alanı}}{\text{Herhangi bir sıcaklık uygulanmamış mikroenkapsül esansiyel yağda bulunan aromaa maddesinin alanı}} \times 100 \quad (1)$$

Çizelge 1. GC-FID sıcaklık programı  
Table 1. GC-FID temperature program

Sıcaklık/dak Temperature/min	Sıcaklık (°C) Temperature (°C)	Bekletme Süresi (dak) Retention Time (min)
-	40	2
25	100	0
7	280	5

$$Eğim = - \frac{Ea}{R} \quad (2)$$

$$\log Q_{10} = \frac{Ea}{T_2 \times T_1} \times 2,185 \quad (3)$$

$$z = \frac{2,303 R (T_2 - T_1)}{Ea} \quad (4)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_o}{2k} \quad (5)$$

$$D = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{0,30} \quad (6)$$

### Modelleme ve istatistiksel analiz

İstatistiksel analizleri SPSS 10.0.1 (SPSS Inc., Chicago, USA) paket programı ile belirlenmiştir. Mikroenkapsüller içerisinde kalan esansiyel yağ miktarının zamana karşı grafiği Excel programı kullanılarak çizilmiştir. Aktivasyon enerjisi ve z, Q10, D değerlerini hesaplamak için Arrhenius grafiği oluşturulmuştur.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

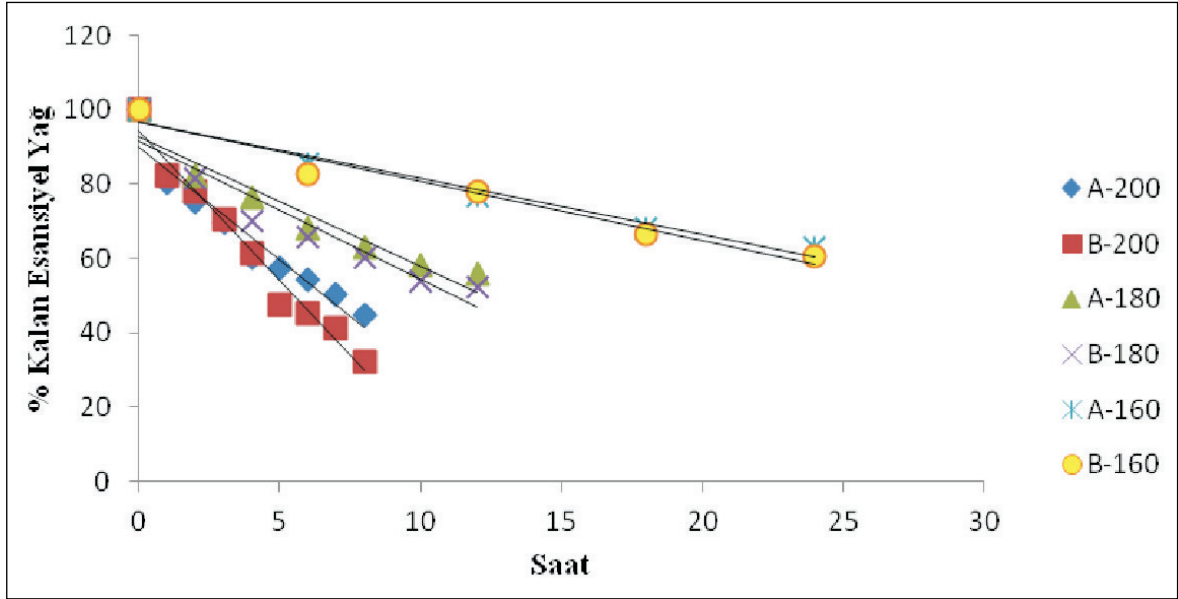
#### Mikroenkapsüle esansiyel yağlar için reaksiyon kinetiği denemeleri

*Mentha spicata* ve *Mentha piperita* için üretilen 4 farklı mikroenkapsüle esansiyel yağ 160, 180 ve 200 °C'de hızlandırılmış raf ömrü testine tabi tutulmuştur. Mikroenkapsüller içerisinde kalan yağ miktarı ve zamana karşı oluşturulan salınım profilleri Şekil 4 ve 5'te verilmiştir.

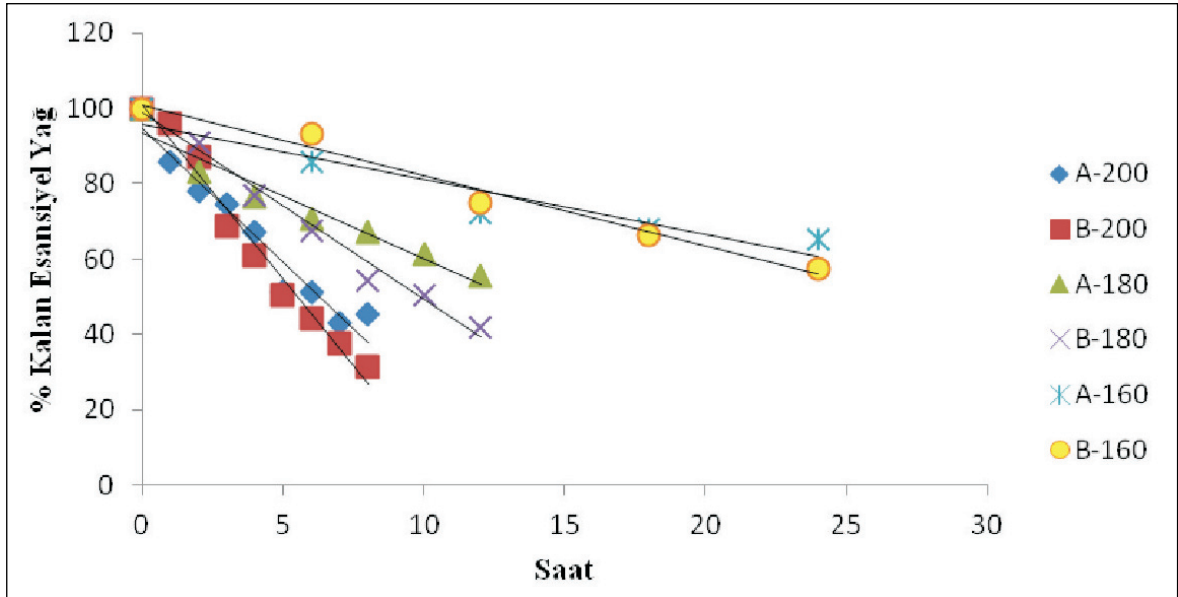
Mikroenkapsül hale getirilen nane esansiyel yağlarının çeşitli sıcaklık derecelerinde salınım kinetikleri incelenmiştir. Buna göre 160, 180 ve 200 °C'de bekletilen mikroenkapsüle esansiyel yağlar belirli aralıklarla alınarak mikroenkapsüllerde kalan esansiyel yağ miktarı tayin edilmiştir. Esansiyel yağların kalan miktarları örneğin türüne, kullanılan kaplama materyalinin çeşidine ve solüsyondaki konsantrasyonlarına göre değişim gösterse de en önemli parametrenin sıcaklık olduğu belirlenmiştir (Şekil 4 ve 5). Sıcaklık arttıkça aynı süre içerisinde kalan nane esansiyel yağ miktarlarının azaldığı görülmüştür. Benzer sonuçlara nane esansiyel yağını kompleks koaservasyon yöntemi kullanarak mikroenkapsüle edildiği çalışmada da rastlanmıştır (49).

Çizelge 2. Çeşitli sıcaklık derecelerinde mikroenkapsüle nane yağları için k değerleri  
Table 2. k values for mint oil microencapsulated in various temperatures

Esansiyel yağ kaynağı Supply of essential oil	Kaplama maddesi oranı (GA-MD%) Coating agent ratio (GA-MD%)	Sıcaklık (°C) Temperature (°C)	Doğrusal denklem ve R <sup>2</sup> değeri Linear equations and R <sup>2</sup> value	k (saat <sup>-1</sup> ) k (h <sup>-1</sup> )
<i>M. spicata</i>	100-0	160	y = -1.517x + 96.96 R <sup>2</sup> = 0.968	1.517
<i>M. spicata</i>	38-62	160	y = -1.583 + 96.61 R <sup>2</sup> = 0.961	1.583
<i>M. piperita</i>	100-0	160	y = -1.459 + 95.82 R <sup>2</sup> = 0.910	1.459
<i>M. piperita</i>	38-62	160	y = -1.870 + 100.8 R <sup>2</sup> = 0.977	1.870
<i>M. spicata</i>	100-0	180	y = -3.471 + 92.79 R <sup>2</sup> = 0.924	3.471
<i>M. spicata</i>	38-62	180	y = -3.716x + 91.50 R <sup>2</sup> = 0.904	3.716
<i>M. piperita</i>	100-0	180	y = -3.328x + 93.38 R <sup>2</sup> = 0.936	3.328
<i>M. piperita</i>	38-62	180	y = -4.959x + 98.6 R <sup>2</sup> = 0.936	4.959
<i>M. spicata</i>	100-0	200	y = -8.053x + 94.30 R <sup>2</sup> = 0.973	8.053
<i>M. spicata</i>	38-62	200	y = -6.094x + 90.17 R <sup>2</sup> = 0.926	6.094
<i>M. piperita</i>	100-0	200	y = -7.085x + 94.662 R <sup>2</sup> = 0.957	7.085
<i>M. piperita</i>	38-62	200	y = -9.665x + 100.4 R <sup>2</sup> = 0.964	9.665



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda *Mentha spicata* esansiyel yağı salınım profili  
A: 100% gam arabik B: Gam arabik-maltodekstrin (38-62%)  
Figure 4. Release profile of *Mentha spicata* essential oil at different temperatures  
A: 100% gam arabic B: Gam arabic-maltodextrin (38-62%)



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda *Mentha piperita* esansiyel yağı salınım profili  
A: 100% gam arabik B: Gam arabik-maltodekstrin (38-62%)  
Figure 5. Release profile of *Mentha piperita* essential oil at different temperatures  
A: 100% gam arabic B: Gam arabic-maltodextrin (38-62%)

Her bir grafiğin lineer denklemi ve regresyon katsayı verilmiştir. Buna göre esansiyel yağ salınımının 0. derece reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir.

Bu grafiklerin üzerinde  $y=ax+b$  şeklinde belirtilen denklemlerin eğimleri (a değeri) reaksiyon hız

sabiti olan k (saat<sup>-1</sup>) değerlerini vermektedir. Her bir mikroenkapsüle ürün ve bu ürüne uygulanan sıcaklık için denklem, bu denkleme ait R<sup>2</sup> ve k değerleri çizelge 2'de verilmiş olup sıcaklık arttıkça hız sabitinin (k) arttığı görülmüştür.

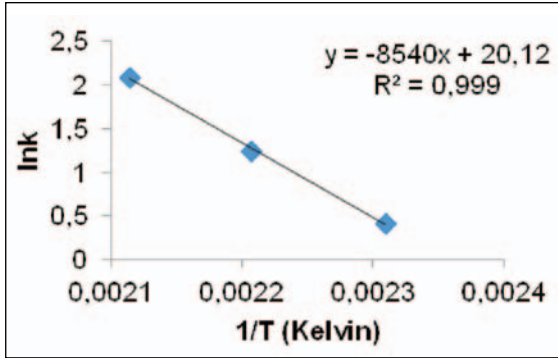
Bu aşamayı takiben *M. spicata* ve *M. piperita*



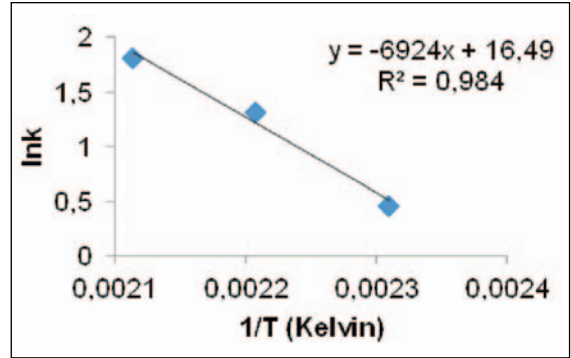
esansiyel yağlarının maltodekstrin ve gam arabik ile kaplanmış mikroenkapsülleri için ilgili sıcaklıklarda Arrhenius grafikleri çizilmiştir. (Şekil 6). Bu grafiklerden yararlanılarak örneklerin aktivasyon enerjileri,  $z$  ve  $Q_{10}$  değerleri saptanmıştır (Çizelge 3). Örneklerin aktivasyon enerjileri,  $z$  ve  $Q_{10}$  değerleri kullanılan kaplama materyali ve örneğe göre değiştiği görülmüştür. Gam arabik-maltodekstrin (GA-MD) (%38-62) kombinasyonu ile kaplanmış *Mentha spicata* örneğinde aktivasyon enerjisi en yüksek bulunmuştur. Uçucu bileşiklerin desimal parçalanma süresini kısaltmak için gerekli olan sıcaklık artışı en fazla %100 gam arabik ile kaplanmış *Mentha spicata* örneğinde saptanmıştır. Benzer şekilde nane esansiyel yağını kompleks koaservasyon yöntemi kullanarak mikroenkapsüle edildiği çalışmada örneğin aktivasyon enerjisini  $32.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  olduğu saptanmıştır (49).

Salınım oranı örneğin kimyasal yapısı ve içerdiği aroma bileşiklerinin özellikleri, mikroenkapsül haldeki boyutu, kullanılan duvar materyali ve depolama koşulları gibi çeşitli parametrelere

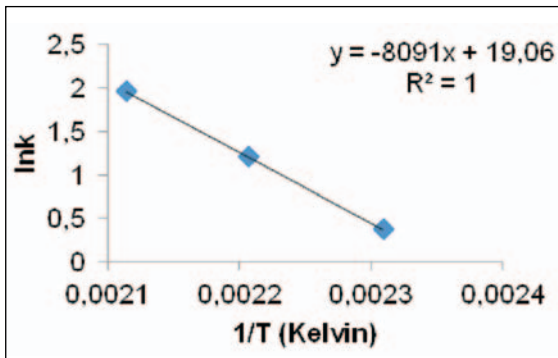
bağlı olduğu literatürde yer almaktadır (50). Sıcaklık arttıkça yarılanma süresi ve dolayısıyla desimal azalma süresinin de azaldığı görülmüştür. Ayrıca, aynı sıcaklık içerisinde sadece gam arabik kullanılarak hazırlanmış mikroenkapsül haldeki nane esansiyel yağı örneklerinin daha yüksek yarılanma ve desimal azalma süresine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4). Bunun sebebi ise daha önceki çalışmalarda da belirtilmiş olduğu gibi gam arabik doğal bir polimer olmanın yanı sıra iyi bir film oluşturma özelliğine sahip olduğundandır (51). Benzer şekilde siyah nane oleoresini enkapsülasyonunda birinci dereceden reaksiyon kinetiği kullanarak yapılmış olan çalışmada gam arabikin daha iyi enkapsülasyon yetisine sahip olduğu belirlenmiştir (52). Fakat *M. spicata* 200 °C'deki örneklerinde gam arabik-maltodekstrin kombinasyonunda aksi bir durum gözlenmiştir. Çalışılan materyallerin sentetik olması ayrıca ortam koşullarındaki stabilitenin değişmesi böyle bir durumu ortaya çıkardığı düşünülmektedir.



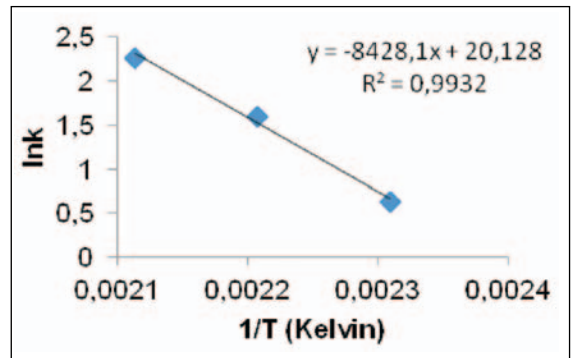
%100 GA ile kaplanan *M. spicata* esansiyel yağı  
*M. spicata* essential oil microencapsulated by GA (100%)



GA-MD (%38-%62) kaplı *M. spicata* esansiyel yağı  
*M. spicata* essential oil microencapsulated by GA-MD (38-62%)



%100 GA ile kaplanan *M. piperita* esansiyel yağı  
*M. piperita* essential oil microencapsulated by GA (100%)



GA-MD (%38-%62) kaplı *M. piperita* esansiyel yağı  
*M. piperita* essential oil microencapsulated by GA-MD (38-62%)

Şekil 6. Mikroenkapsüle esansiyel yağların Arrhenius grafiği  
Figure 6. Arrhenius plot of microencapsulated essential oils

Çizelge 3. Mikroenkapsüle esansiyel yağlar için Ea, z ve Q10 değerleri

Table 3. EA, z and Q10 values for microencapsulated essential oils

Örnekler* Samples*	Aktivasyon enerjisi (kal/mol) Activation energy (cal/mol)	Z değeri (°C) Z value (°C)	Q10 değeri Q10 value
1	16968	55.23	1.51
2	13757	68.12	1.40
3	16076	58.29	1.48
4	16746	55.96	1.52

\*1 ve 2 kodlu örnekler *M. spicata*; 3 ve 4 kodlu örnekler *M. piperita* mikroenkapsüle esansiyel yağlarını göstermektedir. 1 ve 3 kodlu örnekler Gam arabik-Maltodekstrin (38-62%) kombinasyonu ile 2 ve 4 nolu örnekler 100% gam arabik ile üretilmiştir.

\*1, 2 and 3,4 represent *M. spicata* and *M. piperita* respectively. 1 and 3 were microencapsulated by gam arabic-maltodextrin (38-62%) of combination. 2 and 4 were microencapsulated only by gam arabic (100%)

Çizelge 4. Mikroenkapsüle esansiyel yağlar için yarılanma ve desimal azalma süreleri

Table 4. Half-life and Decimal reduction time for microencapsulated essential oils

Esansiyel yağ kaynağı Supply of essential oil	Kaplama maddesi oranı (GA-MD %) Coating agent ratio (GA-MD%)	Sıcaklık (°C) Temperature (°C)	Yarılanma süresi (saat) Half-life (hour)	Desimal azalma süresi (saat) Decimal reduction time (hour)
<i>M. spicata</i>	100-0	160	32.96	109.87
<i>M. spicata</i>	38-62	160	31.58	105.27
<i>M. piperita</i>	100-0	160	34.27	114.23
<i>M. piperita</i>	38-62	160	26.73	89.10
<i>M. spicata</i>	100-0	180	14.41	48.03
<i>M. spicata</i>	38-62	180	13.45	44.83
<i>M. piperita</i>	100-0	180	15.02	50.07
<i>M. piperita</i>	38-62	180	10.08	33.60
<i>M. spicata</i>	100-0	200	6.21	20.70
<i>M. spicata</i>	38-62	200	8.20	27.33
<i>M. piperita</i>	100-0	200	7.06	23.53
<i>M. piperita</i>	38-62	200	5.17	17.23

*Mentha spicata* ve *Mentha piperita* örneklerinde yarılanma ömürlerini ve desimal azalma sürelerinin tespitinde içermiş oldukları aroma birleşiklerinin konsantrasyonlarına göre elde edilen sonuçlar çizelge 4'te verilmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada nane esansiyel yağı enkapsülasyonunda farklı duvar materyaller kullanılarak mikroenkapsül hale getirilmiş örnekler 27 °C' de 8 hafta depolayama alınmış ve yarılanma süreleri izlenmiştir. Herhangi bir işlem görmemiş nane esansiyel yağının yarılanma süresi en düşük bulunmuştur. Mikroenkapsül haldeki toz örneklerin yarılanma süresi ise herhangi bir işlem görmemiş nane esansiyel yağının yarılanma süresinin 2 kat daha fazla olduğunu saptanmıştır (47). Bu çalışmadan da raf ömrü kısa olan, sıcaklık, ışık vb. parametrelere çok hassas davranış sergileyen nane esansiyel yağının mikroenkapsülasyon işlemi ile stabilitesinin arttığı anlaşılmıştır.

## SONUÇ ve ÖNERİLER

*Mentha spicata* ve *Mentha piperita* esansiyel yağlarının mikroenkapsüle edilmesinde gam arabikin yarılanma süresi ve desimal azalma süresi üzerine daha etkin bir kaplama materyali olduğu belirlenmiştir. Fakat gam arabik kadar iyi bir koruma sergilemese de benzer sonuçlar gam arabik-maltodekstrin kombinasyonunda da görülmüştür. Bu sonuçlara göre gam arabik-maltodekstrin kombinasyonunun sadece gam arabik kullanımına alternatif olarak değerlendirilebileceği saptanmıştır. Çünkü kısıtlı ve pahalı bir kaplama materyali olan gam arabikin kullanımı, yaklaşık gam arabikle aynı koruma gösteren bu kombinasyonu (MD-GA) kullanarak azaltmak mümkün olacaktır.

Mikroenkapsül örneklerin salınım kinetiği üzerine nane esansiyel yağlarının türü, kullanılan kaplama materyalinin çeşidi ve konsantrasyonu etkili olduğu saptanmıştır. Ancak sıcaklığın mikroenkapsül haldeki nane esansiyel yağlarının salınım profili üzerine en önemli parametre olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça yarılanma ve desimal azalma süresinin azaldığı görülmüştür.



Mikroenkapsüle nane yağlarının salınım kinetiklerinin incelenmesi neticesinde ürünlerin normal depolama koşullarında içerdikleri esansiyel yağ miktarını uzun süreler boyu koruyacağı sonucuna varılmıştır.

Burada alınan veriler sadece nane esansiyel yağı için değil ışığa, sıcaklığa ve birçok parametreye göre raf ömrü değişen diğer esansiyel yağlar için de benzer araştırmalar yapılmalıdır.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir (TUBITAK, Proje No: 113O471).

### KAYNAKLAR

1. Lv J, Huang H, Yu L, Whent M, Niu Y, Sh, H. 2012. Phenolic composition and nutraceutical properties of organic and conventional cinnamon and peppermint. *Food Chem*, 132(3), 1442-1450.
2. Wang CX, Chen SH L. 2005. Aromachology and its application in the textile field. *Fibres Text East Eur*, 13(6), 41-44.
3. Ciobanu A, Mallard I, Landy D, Brabie G, Nistor D, Fourmentin S. 2013. Retention of aroma compounds from *Mentha piperita* essential oil by cyclodextrins and crosslinked cyclodextrin polymers. *Food Chem*, 138(1), 291-297.
4. Espina L, Garc a-Gonzalo D, Pagán, R. 2014a. Impact of essential oils on the taste acceptance of tomato juice, vegetable soup, or poultry burger. *J. Food Sci*, 79, 1575-1583.
5. Nguyen P, Mittal GS. 2007. Inactivation of naturally occurring microorganisms in tomato juice using pulsed electric field (PEF) with and without antimicrobials. *Chem. Eng. Process*, 46, 360-365.
6. Singh R, Shushni MAM, Belkheir A. 2011. Antibacterial and antioxidant activity of *Mentha piperita* L. *Arab. J. Chem*, 4, 1-20.
7. Cowan MM. 1999. Plant products as antimicrobial agents. *Clin. Microbiol. Rev*, 12, 564-582.
8. Iscan G, Kirimer N, Kurkcuoglu M, Baser KHC, Demirci F. 2002. Antimicrobial screening of *Mentha piperita* essential oils. *J. Agric. Food Chem*, 50 (14), 3943-3946.
9. Moreno L, Bello R, Primo-Yufero E, Esplugues J. 2002. Pharmacological properties of the methanol extract from *Mentha suaveolens* Ehrh. *Phytother. Res*, 16, 10-13.
10. Jirovetz L, Buchbauer G, Shabi M, Ngassoum MB. 2002. Comparative investigation of essential oil and volatiles of spearmint. *Perfum. Flav*, 27, 16-22.
11. Aggarwal K, Khanuja S, Ahmad A, Santha Kumar T, Gupta VK, Kumar S. 2002. Antimicrobial activity profiles of the two enantiomers of limonene and carvone isolated from the oils of *Mentha spicata* and *Anethum sowa*. *Flavour Fragr J*, 17, 59-63.
12. Younis YM, Beshir SM. 2009. Carvone-rich essential oils from *Mentha longifolia* (L.) Huds. ssp. schimperii Briq. and *Mentha spicata* L. grown in Sudan. *J Essent Oil Res*, 16, 539-541.
13. Hussain Al, Anwar F, Shahid M, Ashraf M, Przybylski R. 2010. Chemical composition and antioxidant and antimicrobial activities of essential oil of spearmint (*Mentha spicata* L.) from Pakistan. *J Essent Oil Res*, 22, 78-84.
14. Şarer E, Toprak SY, Otlu B, Durmaz R. 2011. Composition and antimicrobial activity of the essential oil from *Mentha spicata* L. subsp. *Spicata*. *J Essent Oil Res*, 23, 105-108.
15. Shahbazi Y. 2015a. Chemical composition and in vitro antibacterial activity of *Mentha spicata* essential oil against common food-borne pathogenic bacteria. *J Pathog*, 1-5.
16. Lucchesi ME, Chemat F, Smadja J. 2004.2004. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *J Chromatogr A*, 1043, 323-327.
17. Oliveira ARMF, Jezler CN, Oliveira RA, Mielke MS, Costa LCB. 2012. Determination of hydro-distillation time and harvest time on essential oil of mint. *Hortic. Bras*, 30, 155-159.
18. Decarvalho CCR, Dafonseca MMR. 2006. Carvone: why and how should one bother to produce this terpene. *Food Chem*, 95, 413-422.
19. Kwon YI, Vattem DA, Shetty, K. 2006. Evaluation of clonal herbs of *Lamiaceae* species for management of diabetes and hypertension. *Asia Pac J Clin Nutr*, 15(1), 107-118.

20. Vitek S, Nisha S, Vijaylata P, Reyaz MA, Bikram S, Raghbir GC. 2010. GC-MS analysis and anti-microbial activity of essential oil of *Mentha piperita* L. from Kullu-a North Indian region of higher altitude Himalayas. *Int J Drug Dev & Res*, 2(4), 40-46.
21. R. Rajinder Singh, M.A.M. Shushni, A. 2015. Belkheir, Antibacterial and antioxidant activities of *Mentha piperita* L. *Arab. J. Chem*, 8 (3), 322-328.
22. Eteghad S, Mirzaei H, Pour SF and Kahnmaui S. 2009. Inhibitory Effects of Endemic *Thymus vulgaris* and *Mentha piperita* essential oils on *Escherichia coli* O157: H7. *Res. J.Biol. Sci*, 4(3), 340-344.
23. Schuhmacher A, Reichling J, Schnitzler P. 2003. Virucidal effect of peppermint oil on the enveloped viruses herpes simplex virus type 1 and type 2 in vitro. *Phytomedicine*, 10, 504-510.
24. Cosentino M, Bombelli R, Conti A, Colombo ML, Azzetti A, Bergamaschi A, et al. 2009. Antioxidant properties and in vitro immunomodulatory effects of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oils in human leukocytes. *J. Pharm. Sci. Res*, 3, 33-43.
25. Kamel MA, Hamza RZ, Abdel-Hamid NE, Mahmoud FA. 2014. Anti-ulcer and gastro protective effects of fenugreek, ginger and peppermint oils in experimentally induced gastric ulcer in rats. *J. Chem. Pharm. Res*, 6, 451-468.
26. Samarth RM, Panwar M, Kumar M, Kumar A. 2006. Protective effects of *Mentha piperita* Linn on benzo[a]pyrene-induced lung carcinogenicity and mutagenicity in Swiss albino mice. *Mutagen*, 21, 61-66.
27. Sydney de Sousa AA, Soares PMG, Saldanha de Almeida AN, Maia AR, Prata de Souza E, Sampaio Assreuya AM. 2010. Antispasmodic effect of *Mentha piperita* essential oil on tracheal smooth muscle of rats. *J. Ethnopharm*, 30, 433-436.
28. Leung AN. 1980. Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs, and Cosmetics. Wiley Interscience, New York.
29. Smaoui S, Ben Hsouna A, Lahmar A, Ennouri K, Mtibaa-Chakchouk A, Sellem I, X Najah S, Bouaziz M, Mellouli L. 2016. Bio-preservative effect of the essential oil of the endemic *Mentha piperita* used alone and in combination with BacTN635 in stored minced beef meat. *Meat Sci.*, 117, 196-204
30. Lawrence BM. 2006. Mint: The Genus *Mentha*. CRC Press, Boca Raton, FL.
31. Greay SJ, Hammer KA. 2011. Recent developments in the bioactivity of mono and diterpenes: anticancer and antimicrobial activity. *Phytochem. Rev*, 14(1), 1-6.
32. Anal AK, Singh H. 2007. Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery. *Trends Food Sci. Technol*, 18 (5), 240-251.
33. Wojtowicz E, Zawirska-Wojtasiak R, Adamiec J, Wasowicz E, Przygonski K, Remiszewski M. 2010. Odor active compounds content in spices and their microencapsulated powders measured by SPME. *J Food Sci*, 75(8), 441-445.
34. Desai KGH, Park HJ. 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technol*, 23, 1361-1394.
35. Gibbs BF, Kermasha S, Alli I, Mulligan C N. 1999. Encapsulation in the food industry: A review. *Int J Food Sci Nutr*, 50, 213-224.
36. Gouin S. 2004. Micro-encapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends Food Sci. Technol*, 15, 330-347.
37. King AH. 1995. Encapsulation of food ingredients: A review of available technology, focusing on hydrocolloids. In S. J. Risch, G. A. Reineccius (Eds.), Encapsulation and controlled release of food ingredients. ACS symposium series, 590, pp. 26-39). Washington, DC: American Chemical Society.
38. Shahidi F, Han XQ. 1993. Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*, 33, 501-547.
39. Carneiro H, Tonon R, Grosso C, Hubinger M. 2013. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *J. Food Eng*, 115, 443-451.
40. Fernandes R, Borges S, Botrel D, Oliveira C. 2014. Physical and chemical properties of encapsulated rosemary essential oil by spray drying using whey protein-inulin blends as carriers. *Int. J. Food Sci. Technol*, 49, 1522-1529.
41. Carneiro H, Tonon R, Grosso C, Hubinger M. 2013. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *J. Food Eng*, 115, 443-451.

42. Moreau DL, Rosenberg M. 1996. Oxidative Stability of Anhydrous Microencapsulated Whey Proteins. *J. Food Sci*, 61,39-43.
43. Bakry AM, Abbas S, Ali B, Majeed H, Abouelwafa MY, Mousa A, Liang L. 2016. Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques, and applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf*, 15, 143-182.
44. Kenyon MM. (1995). Modified starch, maltodextrin, and corn syrup solids as wall materials for food encapsulation. In S. J. Risch, G. A. Reineccius (Eds.), *Encapsulation and controlled release of food ingredients*. ACS symposium series (Vol. 590, pp. 42-50). Washington, DC: American Chemical Society.
45. Niu F, Niu D, Zhang H, Chang C, Gu L, Su Y, Yang Y. 2016. Ovalbumin/gum arabic-stabilized emulsion rheology, emulsion characteristics, and Raman spectroscopic study. *Food Hydrocolloid*, 52, 607-614.
46. Otálora MC, Carriazo JG, Iturriaga L, Nazareno MA, Osorio C. 2015. Microencapsulation of betalains obtained from cactus fruit (*Opuntia ficus-indica*) by spray drying using cactus cladode mucilage and maltodextrin as encapsulating agents. *Food Chem*, 187, 174-181.
47. Sarkar S, Gupta S, Variyar PS, Sharma A, Singhal RS. 2013. Hydrophobic derivatives of guar gum hydrolyzate and gum arabic as matrices for microencapsulation of mint oil. *Carbohydr. Polym*, 95(1), 177-182.
48. Yilmaztekin M. 2014. Characterization of potent aroma compounds of cape gooseberry (*Physalis Peruviana* L.) fruits grown in Antalya through the determination of odor activity values. *Int. J. Food Prop*, 17(3), 469-480.
49. Dong Z, Ma Y, Hayat K, Jia C, Xia S, Zhang X. 2011. Morphology and release profile of microcapsules encapsulating peppermint oil by complex coacervation. *J. Food Eng*, 104, 455-460.
50. Baranauskiene R, Bylaite E, Zukausaite J, Venskutonis RP. 2007. Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. *J. Agric. Food. Chem*, pp. 3027-3036.
51. Bertolini AC, Grosso CRF. 2001. Stability of monoterpenes encapsulated in gum arabic by spray drying. *J. Agric. Food. Chem*, 49, 780-785.
52. Shaikh J, Bhosale R, Singhal R. 2006. Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Food Chem*, 94, 105-110.