



Aljinat bazlı hidrojelle enkapsüle edilmiş nar ekşisi antosiyaninlerinin fizikokimyasal özellikleri

Physicochemical properties of pomegranate sour anthocyanins encapsulated with alginate based hydrogel

Elif AYKIN DİNÇER¹ , Cüneyt DİNÇER^{2,3*} , Osman Kadir TOPUZ⁴ 

¹Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya, Türkiye

²Akdeniz Üniversitesi, Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi, Antalya, Türkiye

³Akdeniz Üniversitesi, Finike Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Antalya, Türkiye

⁴Akdeniz Üniversitesi, Su ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Bölümü, Antalya,

¹<https://orcid.org/0000-0003-4427-9819>; ^{2,3}<https://orcid.org/0000-0002-9160-4242>; ⁴<https://orcid.org/>; ⁴<https://orcid.org/>

To cite this article:

Aykin Dinçer, E., Dinçer, C. & Topuz, O. (2024). Aljinat bazlı hidrojelle enkapsüle edilmiş nar ekşisi antosiyaninlerinin fizikokimyasal özellikleri. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 28(2):280-292

DOI: 10.29050/harranziraat.1377267

*Address for Correspondence:

Cüneyt Dinçer

e-mail:

cdincer@akdeniz.edu.tr

Received Date:

17.10.2023

Accepted Date:

16.05.2024

© Copyright 2018 by Harran University Faculty of Agriculture. Available on-line at www.dergipark.gov.tr/harranziraat



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

Öz

Bu çalışmada %2, 8, 16 ve 32 (w/v) olmak üzere dört farklı oranda nar ekşisi eklenmiş aljinat kaplama materyali kullanılarak jelleşme yöntemi ile mikrokapsüller üretilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerde kuru madde içeriği, su aktivitesi (a_w) ve L^* , a^* , b^* renk değerleri, kapsül çapı, yığın yoğunluğu, antosiyanin içeriği ve FTIR taraması gibi bazı fizikokimyasal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Mikrokapsüllerin üretiminde eklenen nar ekşisi oranı arttıkça kuru madde (%9.71 - 22.31), kapsül çapı (1.72 - 2.81 mm), a^* (-0.44 - 6.99), b^* (-1.34 - 6.09) renk değerleri ve antosiyanin içeriğinin (0.042 - 0.981 mg/kg) arttığı su aktivitesi (0.97 - 0.99), yığın yoğunluğu (0.47 - 0.54 g mL⁻¹) ve L^* (31.64 - 42.60) renk değerinin ise azaldığı belirlenmiştir. %32 oranında nar ekşisi eklenen örneklerde arzu edilen renk yoğunluğu ve antosiyanin içeriği daha yüksek bulunmasına rağmen, kapsül şeklinin bozulduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nar ekşisi, enkapsülasyon, antosiyanin, mikrokapsül

ABSTRACT

In this study, microcapsules were produced by gelation method by using alginate coating material with four different ratios of pomegranate sour added as 2, 8, 16 and 32 (w/v) %. Some physicochemical properties such as dry matter content, water activity (a_w) and L^* , a^* , b^* color values, capsule diameter, bulk density, anthocyanin content and FTIR scanning were comparatively examined in the produced microcapsules. It was determined that as the ratio of pomegranate sour added in the production of microcapsules increased, dry matter (9.71 - 22.31%), capsule diameter (1.72 - 2.81 mm), a^* (-0.44 - 6.99), b^* (-1.34 - 6.09) color values and anthocyanin content (0.042 - 0.981 mg/kg) increased, while water activity (0.97 - 0.99), bulk density (0.47 - 0.54 g mL⁻¹) and L^* color value (31.64 - 42.60) decreased. Although the desired color intensity and anthocyanin content were found to be higher in the samples with 32% pomegranate sour added, it was observed that the capsule shape was distorted.

Key Words: Pomegranate sour, encapsulation, anthocyanin, microcapsule

Giriş

Punicaceae familyasına ait nar (*Punica granatum* L.), bilinen en eski meyvelerden biridir. Anavatanı İran'dan Himalayalar'a kadar uzanan bu meyve; tropik ve subtropik iklime sahip pek çok ülkede yetişebilmektedir. Nar, aynı zamanda sert kışları ve kuraklığı tolere edebilmekte ve çöl koşullarında bile üretilmektedir. Hindistan, İran, Çin, Türkiye, Afganistan, İspanya, Mısır, İsrail ve Tunus nar ihraç eden ülkelerin başında yer almaktadır (Lansky ve Newman, 2007; Güzel, 2010; Karabiyikli ve Kisla, 2012).

Son yıllarda narın beslenme ve sağlık yararları üzerine yapılan çalışmalar nara olan ilgiyi arttırmıştır. Narın özellikle delfinidin, siyanidin ve pelargonidin gibi antosiyaninler ve elajik asit, punikalajin ve punikalın gibi ellagitanninler nedeniyle yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu vurgulanmakta ve sağlık açısından etkileri daha çok bu bileşenler ile ilişkilendirilmektedir (Lansky ve Newman, 2007; Budak ve ark., 2013).

Narın yenebilen kısmı, yani daneleri, bütün meyvenin yaklaşık %52'sini oluşturmaktadır. Danenin ise %78'i meyve eti ve %22'si çekirdeklerden oluşmaktadır (Kulkarni ve Aradhya, 2005). Nar danelerinin %79 su, %18 karbonhidrat, %1.1 protein ve %0.9 yağ olduğu bildirilmekle birlikte narın bileşiminin iklim koşulları, bölge, olgunluk düzeyi ve depolama gibi faktörlere göre değiştiği rapor edilmektedir (Apaydin, 2008; Güzel, 2010).

Nar taze olarak kullanımının yanında meyve suyu, meyve suyu konsantresi, nar ekşisi, sos, şarap ve likör gibi çeşitli ürünlere işlenerek tüketilebilmektedir (Karabiyikli ve Kisla, 2012). Özellikle nar suyu, içerdiği biyoaktif bileşenlerin sağlık açısından önemli etkileri ve cezbedici tadı ile oldukça popülerdir. Ticari nar suyunun antioksidan kapasitesinin kırmızı şarap ve yeşil çaya göre üç kat daha fazla olduğu bildirilmiştir (Gil ve ark., 2000; Budak ve ark., 2013). Diğer taraftan nar ekşisi Türkiye'de ağırlıklı olarak Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde üretilmektedir. Daha çok salata ve meze sosu, tatlandırıcı ve meşrubat maddesi olarak kullanılmaktadır. Büyük ölçekli üretim yapan firmalar tarafından tedarik edilmekle birlikte küçük ölçeklerde bölgelere göre değişen geleneksel yöntemlerle de üretilmektedir (Karabiyikli ve Kisla, 2012; Budak ve ark., 2013).

Geleneksel nar ekşisi, nar meyvelerinin sıkılmasıyla elde edilen meyve suyunun süzülüp

konsantre edilmesiyle elde edilen ve bazı yiyeceklere tat vermek için kullanılan ekşi bir gıda ürünü olarak tanımlanmaktadır (Karabiyikli ve Kisla, 2012; Budak ve ark., 2013). Nar Ekşisi, kendine özgü tatlı-ekşi ve hafif buruk tadı, koyu kahverengi rengi ve yoğun kıvamı ile eşsiz bir üründür (Budak ve ark., 2013).

Antioksidanlarca ve özellikle antosiyaninlerce zengin nar ve nar ürünlerinin gıda endüstrisinde kullanım potansiyeli oldukça yüksektir. Bununla birlikte bilinçli tüketicilerin sağlıklı yaşama yönelik giderek artan eğilimleri, fonksiyonel bileşenlerin besin değerini artırmak için gıda ürünlerine ilavesindeki popüleriteyi ve pazar payını da arttırmaktadır. Ancak antosiyaninler gibi bileşenler çevresel, gastrointestinal ve işleme koşullarına oldukça hassastır ve önemli kayıplara uğrayabilmektedirler. Bu nedenle bu bileşenlerin korunması ve gıda endüstrisinde daha yaygın kullanımları için enkapsülasyon gibi yenilikçi yaklaşımların kullanılmaya başlandığı görülmektedir (Gökmen ve ark.,2012; Çoruhlu, 2013; Tavlaşoğlu, 2016; Tarone ve ark., 2020).

Enkapsülasyon katı, sıvı ya da gaz fazdaki bir bileşen veya karışımın başka bir madde veya sistem ile kaplanması veya hapsedilmesi olarak tanımlanabilmektedir (Koç ve ark., 2010; Tutun ve Yurdakul, 2022). Oluşan kapsüllerin boyutuna göre uygulanan işlem nanoenkapsülasyon (<0.2 µm), mikroenkapsülasyon (0.2-5000 µm), veya makroenkapsülasyon (>5000 µm) olarak adlandırılabilir (Gökmen ve ark., 2012). Enkapsülasyonda kaplanan madde, aktif madde, çekirdek, iç faz ya da dolgu maddesi olarak; kaplamada kullanılan madde ise kabuk, kaplama maddesi, duvar materyali, enkapsülant, membran, kapsül, matris, dış faz veya taşıyıcı olarak ifade edilebilmektedir (Ray ve ark., 2016).

Enkapsülasyonda aktif maddenin kaplanmasında birçok teknik olup en yaygın kullanılan kimyasal işlemler arasında koaservasyon, jelasyon, inklüzyon kompleksi, ara yüzey polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu, mekanik işlemler arasında ise püskürterek kurutma, akışkan yatak, ekstrüzyon ve dondurarak kurutma sayılabilir (Koç ve ark., 2010; Gökmen ve ark.,2012; Tavlaşoğlu, 2016; Tarone ve ark., 2020; Tutun ve Yurdakul, 2022).

Damlatma veya iyonik jelasyon olarak da adlandırılan metot pratik ve ekonomik bir yöntem olarak bilinmekle birlikte çok miktarda ürün üretimine elverişli olmadığı için daha çok laboratuvar uygulamalarında küçük çaplı

üretimlerde tercih edilmektedir. Bununla birlikte son yıllarda geliştirilen şırınga–ekstrüzyon sistemleri ile yüksek miktarda tanecikler üretilerek enkapsüle gıda taneciklerinin ticarileştirilmesinin mümkün olabileceği belirtilmiştir (Çoruhli, 2013). Bu yöntem modernist mutfaklarda yalancı havyar, imitasyon yumurtalar ve özel mantılar gibi farklı ürünlerin üretiminde de kendine yer bulmakta ve son dönemde oldukça popülerite kazanmaktadır (Topuz ve ark., 2020).

Nar suyu, nar çekirdeği ekstraktı ve nar atıkları ekstraktlarının enkapsülasyonu ile ilgili bazı çalışmalar (Robert ve ark., 2010; Çam ve ark., 2014) yapılmakla birlikte iyonik jelleşme yöntemi ile nar ekşisinin enkapsüle edildiği bir çalışmaya ulaşılamamıştır. Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda nar ekşisi kullanımının jelleşme yöntemi ile üretilen mikrokapsüllerin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda nar ekşisi kullanılarak elde edilen bu mikrokapsüllerde kuru madde içeriği, su aktivitesi (a_w) ve L^* , a^* , b^* renk değerleri, kapsül çapı, yığın yoğunluğu, antosiyanin içeriği ve FTIR taraması gibi bazı fizikokimyasal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Materyal ve Metot

Lokal marketten temin edilen $\sim 71^\circ\text{Bx}$ nar ekşisi (Kemal Kükrer, Eskişehir, Türkiye) çalışmada antosiyanin kaynağı aktif madde olarak kullanılmıştır. Kapsüllerin üretiminde kaplama materyali olarak sodyum aljinat (Tito, Türkiye) ve sertleştirme çözeltisi olarak da kalsiyum klorür (CaCl_2) (Merck, Almanya) kullanılmıştır.

Mikrokapsüllerin üretimi

Mikrokapsüllerin üretiminde Topuz ve ark., (2020) ile Nguyen ve ark., (2022)'nin açıkladığı metotlar modifiye edilerek kullanılmıştır. Gıda uygulamalarında kaplama materyali olarak genellikle polisakkaritler kullanılmaktadır. Fenolik maddelerin ve özellikle de antosiyaninlerin kaplandığı pek çok çalışmada (Tavlaşoğlu, 2016; Toprakçı ve ark., 2022a; Toprakçı ve ark., 2022b; Toprakçı ve ark., 2023) sodyum aljinat kullanıldığı dikkate alınarak bu çalışmada da sodyum aljinat tercih edilmiştir. Buna göre %2'lik ($\text{g } 100 \text{ mL}^{-1}$) sodyum aljinat çözeltisi 60°C 'de mekanik

karıştırıcı (MTOPS MS3040D Lab. Stirrer, Korea) kullanılarak hazırlanmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan sodyum aljinat çözeltilerine % 2, 8, 16 ve 32 oranında ($\text{g } 100 \text{ mL}^{-1}$) olacak şekilde 71°Bx nar ekşisi eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda ($\sim 25^\circ\text{C}$ 'de) 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından bu karışım 3mL hacimli 1mm delik çapına sahip pastör pipeti kullanılarak manyetik karıştırıcı üzerindeki %2'lik hazırlanan CaCl_2 çözeltisinin içerisine yaklaşık 3 cm mesafeden damlatılarak mikrokapsüllerin oluşumu sağlanmıştır. CaCl_2 çözeltisinde yaklaşık 5 dk bekleyen mikrokapsüller distile su ile üzerindeki fazla Ca^{2+} yıkandıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen mikrokapsüller analizler gerçekleştirilene kadar maksimum 2 gün 5°C 'de muhafaza edilmiştir.

Analizler

Kuru madde ve su aktivitesi (a_w)

Örneklerin kuru madde analizi etüvde 105°C 'de sabit tartıma gelene kadar kurutulması ile gerçekleştirilmiştir. Kurutma öncesi ve sonrası yapılan tartımlardan sonra örneklerin kuru madde içeriği % olarak verilmiştir (AOAC, 2000). Örneklerin su aktivitesi (a_w) değeri su aktivite ölçer (AquaLab 4TE Decagon Devices, Washington, ABD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şahin-Nadeem ve ark., 2013).

Mikrokapsül boyutu ve yığın yoğunluğu ölçümü

Mikrokapsüllerin ortalama çapları dijital kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Örneklerin ortalama boyutunu hesaplamak için rastgele seçilen 20 kapsül çapı üç farklı açıdan ölçülmüş ve daha sonra ölçülen değerlerin ortalaması alınmıştır (Topuz ve ark.,2020).

Örneklerin yığın yoğunluğu Aykın-Dinçer ve ark., (2021) tarafından açıklanan yöntemle göre gerçekleştirilmiştir. Buna göre 5 g örnek 25 mL'lik dereceli bir silindire tartılmış ve yığın yoğunluğunu belirlemek için kullanılan hacim (mL) ölçülmüştür. Yığın yoğunluğu, örneklerin kütlelerinin, örneklerin kapladığı silindirin hacmine bölünmesiyle hesaplanmıştır.

Renk ölçümü

Örneklerinin renk ölçümü, renk ölçüm cihazı (Chroma Meter CR-400 KonicaMinolta, Osaka, Japonya) (8 mm ışık deliği; 2° gözlemci) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın ışık kaynağı darbeli ksenon lamba olup, ölçümler için D_{65} aydınlatıcı kullanılmıştır. Renk cihazının ölçüm

kabı içerisine, kabın tabanını kaplayacak şekilde örnekler yerleştirilmiş ve 3 ayrı noktadan renk ölçümü gerçekleştirilerek ortalama L^* , a^* ve b^* değerleri kaydedilmiştir (Topuz ve ark., 2020).

Antosiyenin analizi

Çalışmada örneklerin monomerik antosiyenin tayininde ekstraktların hazırlanması Liu ve ark., (2015)'nin bildirdiği metot modifiye edilerek kullanılmıştır. Buna göre örneklerden 1 g alınarak santrifüj tüplerine aktarılmış ve 20 mL %60'lık etanol (%0.1 HCl içeren) ilave edilmiştir. Ardından tüpler ultrasonik banyoda (Çalışkan Ultrasonik clenar 180 W, 40 kHz, Türkiye) 30 °C'de 30 dakika boyunca ekstrakte edilmiştir. Daha sonra kaba filtre kağıdından süzülen örnekler analizlere kadar 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Toplam monomerik antosiyenin tayini pH diferansiyel metoduyla tayin edilmiştir (Wang ve Xu, 2007). Buna göre ekstraktan birisi potasyum klorür tampon çözeltisi (HCl ile pH 1'e ayarlanmış 0.025 M) ile diğeri sodyum asetat tampon çözeltisi (HCl ile pH 4'e ayarlanmış 0.4 M) ile daha önce deney başlangıcında saptanmış olan seyreltme faktörüne uygun olarak seyreltilmiştir. Her iki seyreltik, denge oluşması için 20 dk karanlıkta bekletildikten sonra her iki seyreltiğin $\lambda_{vis-max}$ (520 nm) ve 700 nm dalga boyundaki absorbansları ölçülmüştür. Yapılan absorbans okumalarından ($A_{\lambda_{vis-max}}$ (520nm) ve A_{700}) yararlanılarak A değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$A = (A_{\lambda_{vis-max}} - A_{700}) \cdot pH \cdot 1.0 - (A_{\lambda_{vis-max}} - A_{700}) \cdot pH \cdot 4.5$$

Örnekteki, monomerik antosiyenin konsantrasyonu aşağıdaki eşitlik (1) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Monomerik \ antosiyenin \ (mg \ L^{-1}) = \frac{(A)(MW)(S_f)1000}{(\epsilon)\ell} \quad (1)$$

Burada;

A: Düzeltilecek hesaplanmış absorbans farkı,
MW: Baz alınacak antosiyenin molekül ağırlığı, (siyanidin-3-glikozit'in molekül ağırlığı: 449.2 g mol⁻¹)

Sf= seyreltme faktörü,
 ϵ =Molar absorptivite (absorpsiyon katsayısı), (siyanidin-3-glikozit'in absorpsiyon katsayısı: 26900 L (cm mol)⁻¹)
 ℓ =Spektrofotometrede kuvvet kalınlığı.

FTIR Analizi

Mikrokapsüllerin Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), FT-IR /FT-NIR spektrofotometre (Perkin Elmer Spectrum 400 spektrometre, Waltham, MA, ABD) kullanılarak elde edilmiştir. Ölçümler 4000-650 cm⁻¹ spektral aralıkta ve 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.

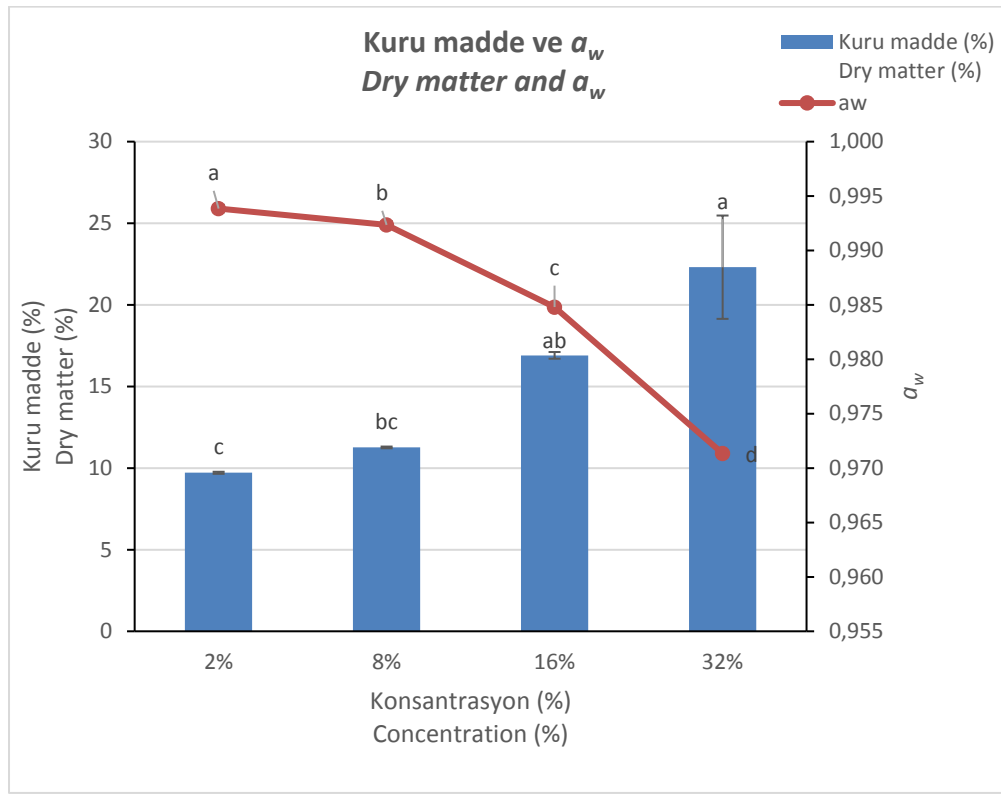
İstatiksel analizler

Araştırma tesadüf parselleri deneme desenine göre iki tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiş, analizler paralelli olarak yürütülmüştür. Ortalamalar varyans analizine tabi tutularak, önemli bulunan farklılıklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi (SAS System for Windows V7, SAS Institute, Cary, NC, ABD) ile ortaya konulmuştur. P<0.05 olduğunda önemli farklılıklar çizelgelerde farklı harflerle gösterilmiştir.

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Mikrokapsüllerin kuru madde ve su aktivitesi (a_w) değerleri

Mikrokapsüllerin kuru madde içeriği ve su aktivitesi (a_w) değerleri Şekil 1'de verilmiştir. Örneklerin kuru madde içeriğinin %9.71 ile %22.31 arasında değiştiği ve kapsüllerin üretiminde kullanılan nar ekşisi oranının (%2-32) artışı ile genel olarak kuru madde miktarının da arttığı görülmektedir. Örneklerin a_w değerleri ise 0.97 ile 0.99 arasında değişim göstermiştir (Şekil 1). Örneklerin a_w değerlerinin kapsüllerin üretiminde kullanılan nar ekşisi oranının (%2-32) artışı ile istatistiki açıdan önemli düzeyde (P<0.05) azaldığı belirlenmiştir. Örneklerin kuru madde içerikleri ile a_w değerleri arasında da tahmin edilebileceği üzere negatif bir korelasyon (-0.9848) tespit edilmiştir.



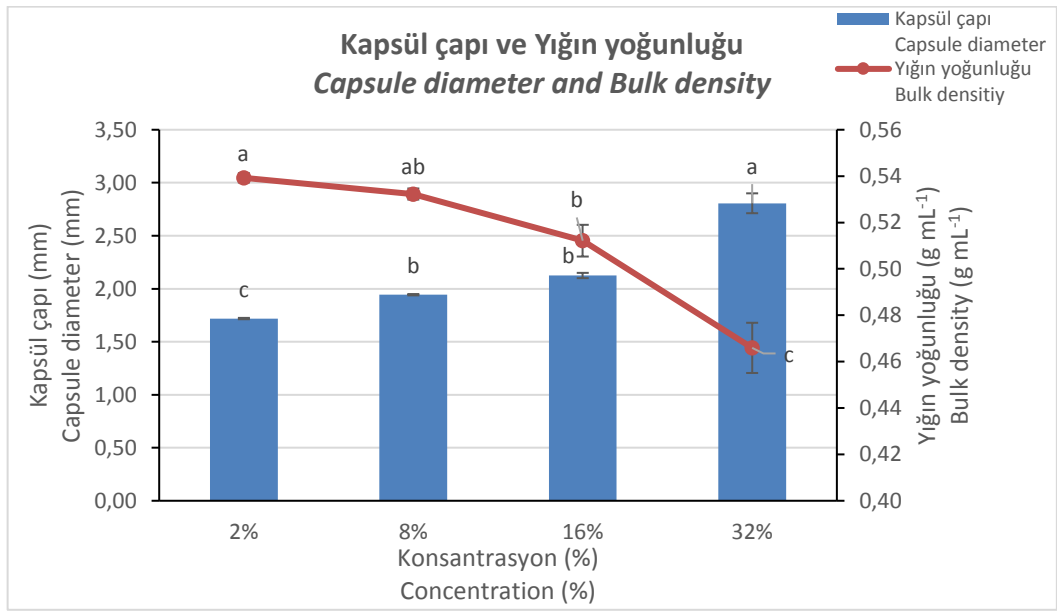
Şekil 1. Mikrokapsüllerin kuru madde ve su aktivitesi (a_w) değerleri
Figure 1. Dry matter and water activity (a_w) values of microcapsules

da Silva Carvalho ve ark., (2019) jussara (juçara) meyvesi (*Euterpe edulis* Martius) antosiyanin ekstraktını aljinat, aljinat + kitosan, aljinat + peyniraltı suyu konsantresi, aljinat + jelatin ile kaplayarak iyonik jelyasyon ile ürettikleri küreciklerin kuru madde miktarını % 6.7 ile % 7.7 arasında rapor etmişlerdir. Araştırmacılar antosiyanin ekstraktı eklenmemiş aljinat küreciklerinin kuru madde içeriğini ise %5.6 olarak tespit etmiştir. Belščak-Cvitanović ve ark., (2016) ise Karahindiba (*Taraxacum officinale*) bitkisinin polifenoller ve b-karotenlerinin mikroenkapsülasyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında kaplama materyali olarak aljinat, pektin, aljinat-peyniraltı suyu proteini, pektin-peyniraltı suyu proteini ve aljinat-hidroksipropil metil selüloz kullanmışlardır. Araştırmacılar mikrokapsüllerin kuru madde içeriklerini % 10.49 ile 21.54 arasında bildirmişlerdir. Nar ekşisi eklenerek üretilen mikrokapsüllerin kuru madde içeriğinin (%9.71-%22.31) bahsedilen çalışmalar

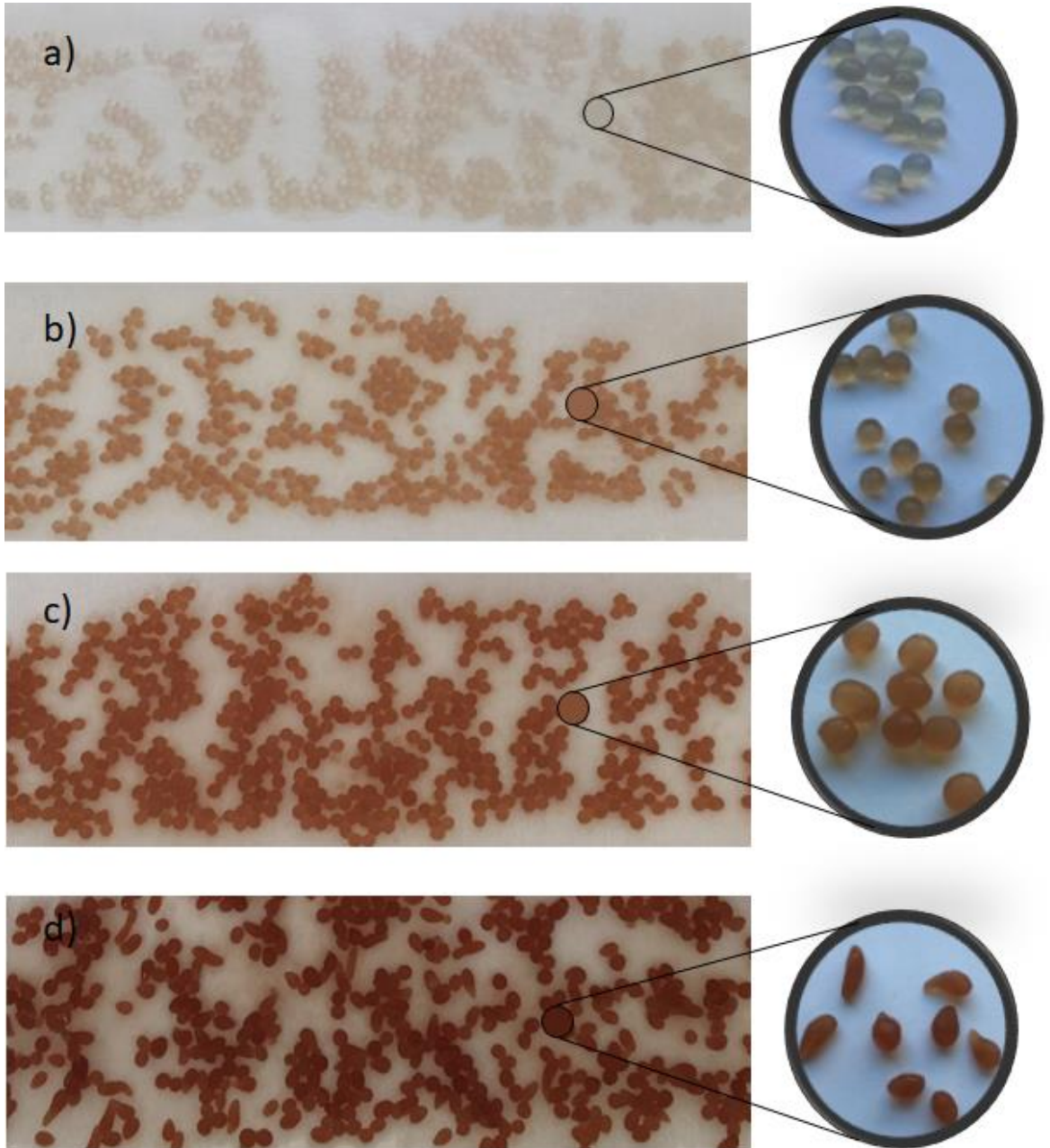
ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Mikrokapsül boyutu ve yığın yoğunluğu

Üretilen mikrokapsüllerin boyut ve yığın yoğunluğuna ait sonuçlar Şekil 2’de sunulmuştur. Mikrokapsüllerin çapının 1.72 mm ile 2.81 mm arasında değiştiği ve eklenen nar ekşisi oranı (%2-32) arttıkça genel olarak mikrokapsüllerin çapının arttığı görülmektedir. Bununla birlikte eklenen nar ekşisine bağlı kapsüllerin çapındaki bu artışın %8 ile %16 oranında istatistiki açıdan önemli bir seviyede olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 2). Örneklerin yığın yoğunluğu 0.47 g mL^{-1} ile 0.54 g mL^{-1} arasında belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin yığın yoğunluğu ise eklenen nar ekşisinin oranın (%2-32) artışına bağlı olarak azalmıştır. Ayrıca kapsül çapının artışı ile yığın yoğunluğunun azalışı arasındaki negatif korelasyon (-0.9931) da oldukça yüksek seviyededir. Dikkat çeken diğer bir nokta %32 oranında nar ekşisi eklenmiş örneklerde şeklin belirgin derecede bozulduğudur (Şekil 3).



Şekil 2. Mikro kapsüllerin boyut ve yiğın yoğunluğu değerleri
Figure 2. Size and bulk density values of microcapsules



Şekil 3. Mikro kapsüllerin görünüşü (a:%2, b:%8, c:%16, d:%32 nar ekşisi eklenmiş örnekler)
Figure 3. Appearance of microcapsules (a:2%, b:8%, c:16%, d:32% samples with added pomegranate sour)

Mikrokapsüllerin boyutu ve şekli, farmasötik ve gıda ürünlerinin formülasyonunda dikkate alınması gereken önemli parametrelerdir, çünkü aktif fonksiyonel içeriğin hedeflenen düzeyde etkili olabilmesi için tek tip boyut dağılımına sahip küresel boncuklar arzu edilmektedir (Arriola ve ark., 2019).

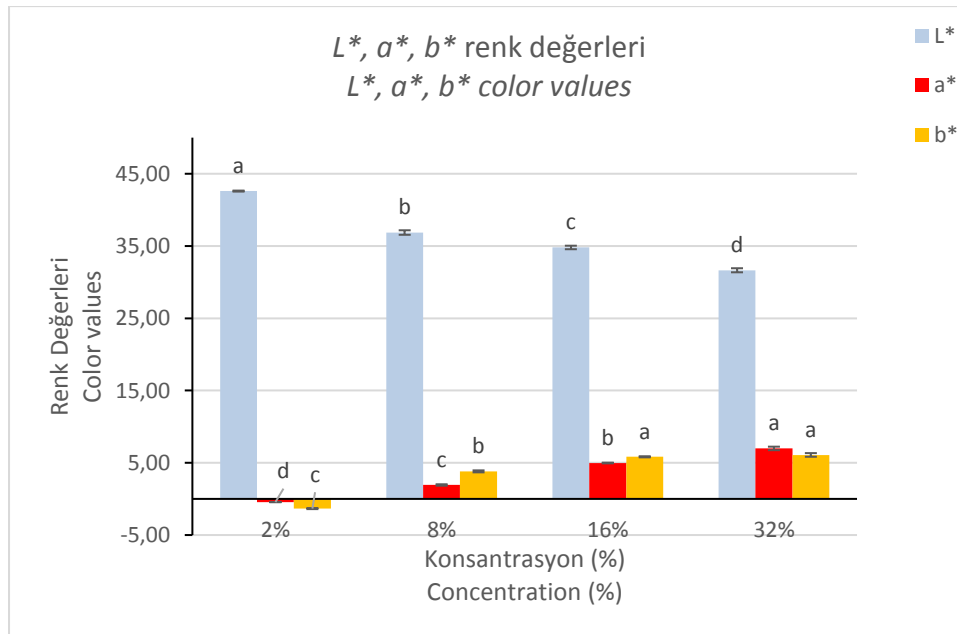
Çalışmada elde edilen mikrokapsüllerin boyutları genel olarak benzer çalışmalarda aljinat ile üretilen mikrokapsüllerin boyutları ile uyumludur. Nitekim Dallabona ve ark., (2020) jabuticaba kabuğu ve propolis özleri ile aljinat mikrokapsülleri geliştirdikleri çalışmada mikrokapsüllerin çapını 2-2.5 mm aralığında rapor etmişlerdir. Arriola ve ark., (2019)'da benzer şekilde stevya ekstraktlarını mikrokapsüle ettikleri çalışmada mikrokapsüllerin çapını 1.4 – 2.4 mm arasında rapor etmiştir.

Çam ve ark., (2014) aktif madde (fenolik)/kaplama materyali (maltodekstrin) oranı azaldıkça kapsül verimi ve etkinliğinin arttığını bildirmiştir. Tavlaşloğlu, (2016) aktif madde/kaplama oranı azaldıkça %2'lik pektin ve %2'lik aljinat içeren örnekler için enkapsülasyon verimliliğinin arttığını %1 pektin %1 aljinat kompleksi içeren aktif madde/kaplama oranı azaldıkça enkapsülasyon verimliliğinin de azaldığını bildirmiştir. Genel olarak

mikrokapsüllerin boyutu ve şeklinin mikrokapsül üretim metodu, üretimde kullanılan çözeltilerin bileşimi, çözeltilerin viskozitesi, damlatma hızı ve yüzey geriliminin yanı sıra çalışma parametrelerinden etkilenebileceği bildirilmektedir (Đorđević ve ark., 2015).

Renk değerleri

Nar ekşisinin L^* ((0) siyah – (100) beyaz), a^* ((+) kırmızı – (-) yeşil), b^* ((+) sarı – (-) mavi) renk değerleri sırasıyla 20.26 ± 0.01 , 3.71 ± 0.02 ve 2.62 ± 0.01 olarak ölçülmüştür. Mikrokapsül örneklerin L^* değerlerinin 31.64 ile 42.60 arasında, a^* değerlerinin -0.44 ile 6.99 arasında, b^* değerlerinin -1.34 ile 6.09 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 4). Mikrokapsüllerin aktif madde olarak eklenen nar ekşisi oranı arttıkça L^* değerinin azaldığı, a^* ve b^* değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Bu değişim Şekil 3'te de görülmektedir. Bununla birlikte görülen değişim %16 - %32 oranlarındaki b^* değeri dışında diğer oranlar ve renk değerlerinde istatistiki açıdan da önemli düzeyde ($P < 0.05$) belirlenmiştir. Eklenen nar ekşisi oranı arttıkça L^* değerindeki azalma ve özellikle a^* değerindeki artış nar ekşisinde bulunan antosiyaninler ile ilişkilendirilebilir. Nitekim nar ekşisine rengini veren ana pigmentin antosiyaninler olduğu bilinmektedir (Budak ve ark., 2013).



Şekil 4. Örneklerin L^* , a^* , b^* renk değerleri
Figure 4. L^* , a^* , b^* color values of samples

Antosiyanin içeriği

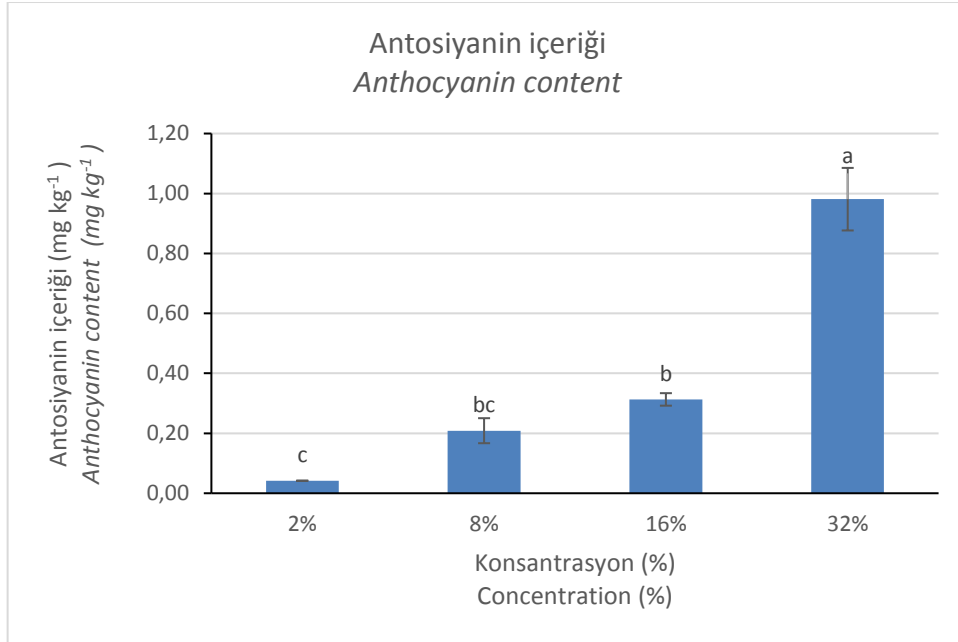
Farklı oranlarda (%2-32) nar ekşisi eklenerek

üretilen mikrokapsüllerin antosiyanin içeriklerine ait sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Çalışmada

kullanılan nar ekşisinin antosiyanin içeriği 15.427 ± 0.084 mg kg^{-1} olarak belirlenirken mikrokapsüllerin antosiyanin içerikleri 0.042 ile 0.981 mg kg^{-1} aralığında tespit edilmiştir. Eklenen nar ekşisi oranı arttıkça (%2-32) antosiyanin içeriği de artmıştır. Bununla birlikte bu artış eklenen nar ekşisi oranı %2'den %8'e çıktığında 4 kat, %8'den %16'ya çıktığında 0.5 kat %16'dan %32'ye çıktığında ise 2.13 kat olarak belirlenmiştir. Ayrıca %32 oranında nar ekşisi eklenen örneklerde arzu edilen renk yoğunluğu ve antosiyanin içeriği daha yüksek bulunmasına rağmen kapsül şekli küresellikten uzaklaşarak bozulmuştur.

Öztaş (2006) nar ekşisi örneklerinin antosiyanin içeriğini 0.022 mg g^{-1} olarak rapor ederken, Baysal (2019), nar ekşisi üretiminde durultma maddeleri dozajlarının kaliteye etkisini

araştırdığı çalışmasında örneklerin monomerik antosiyanin içeriğini 140.77 ile 856.93 mg L^{-1} arasında bildirmiştir. Budak ve ark., (2013) 7 geleneksel ve 9 ticari nar ekşisi örneğinde toplam fenolik madde, antioksidan aktivite ve fenolik kompozisyonu gibi analizleri gerçekleştirmiştir. Çalışmada örneklerin toplam fenolik madde içeriğinin 2050.6 ile 9788.6 mg L^{-1} GAE arasında değiştiği ve geleneksel yöntem ile üretilen örneklerin fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitelerinin ticari nar ekşisi örneklerinden daha yüksek bulunduğu rapor edilmiştir. Türkmen ve ark., (2019) ise ticari nar ekşisi örneklerinde toplam fenolik madde içeriğini 3946.39 mg L^{-1} , flavonoid içeriğini ise 12.73 mg L^{-1} olarak rapor etmiştir.

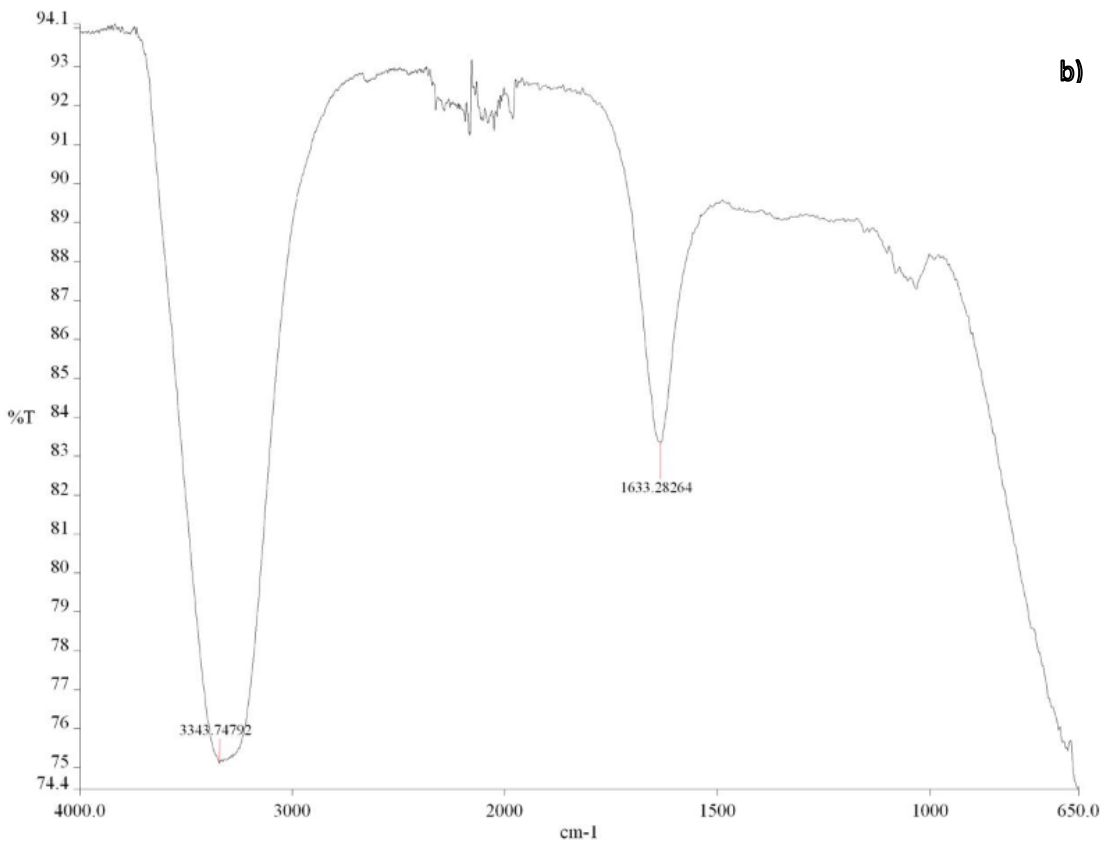
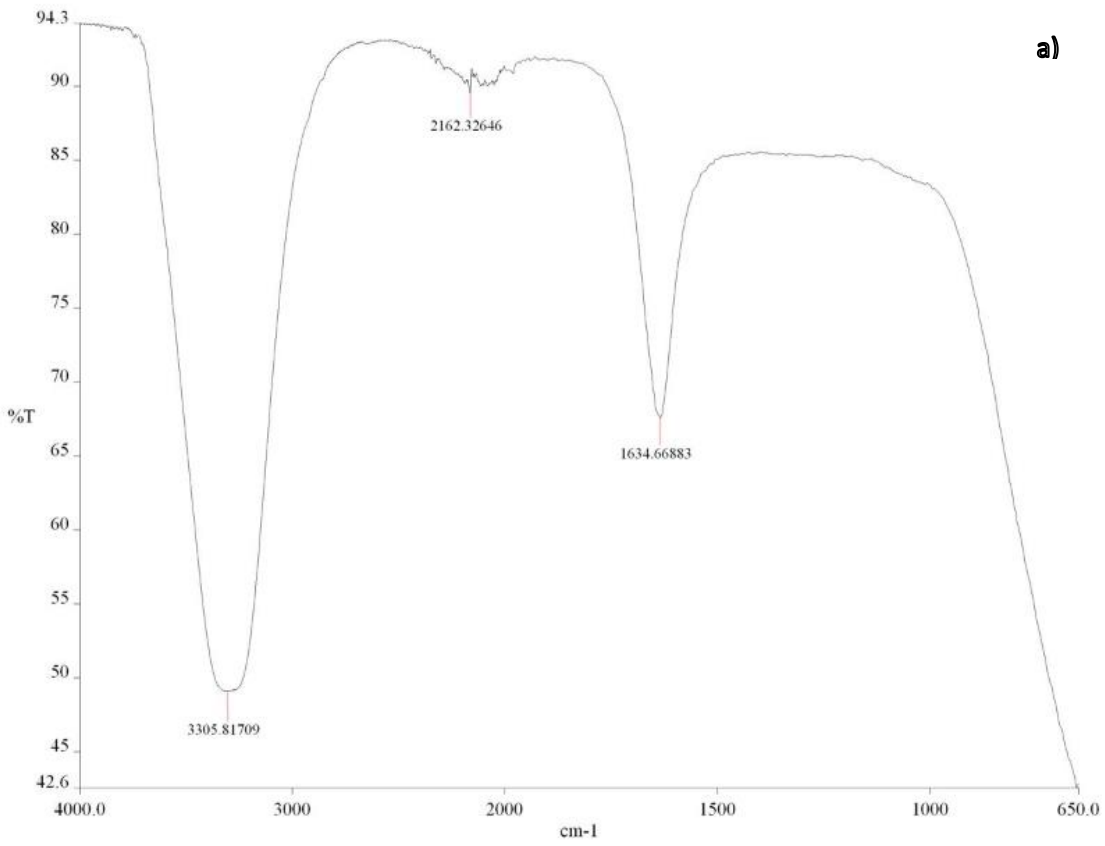


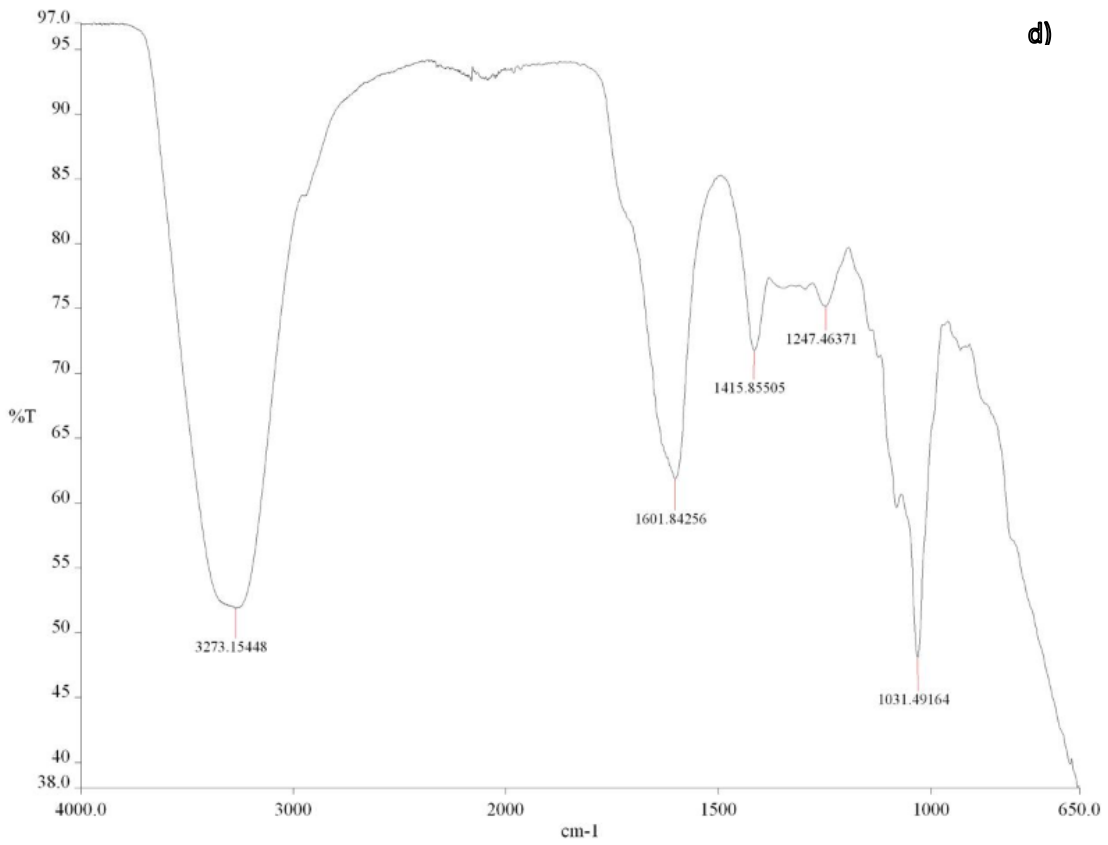
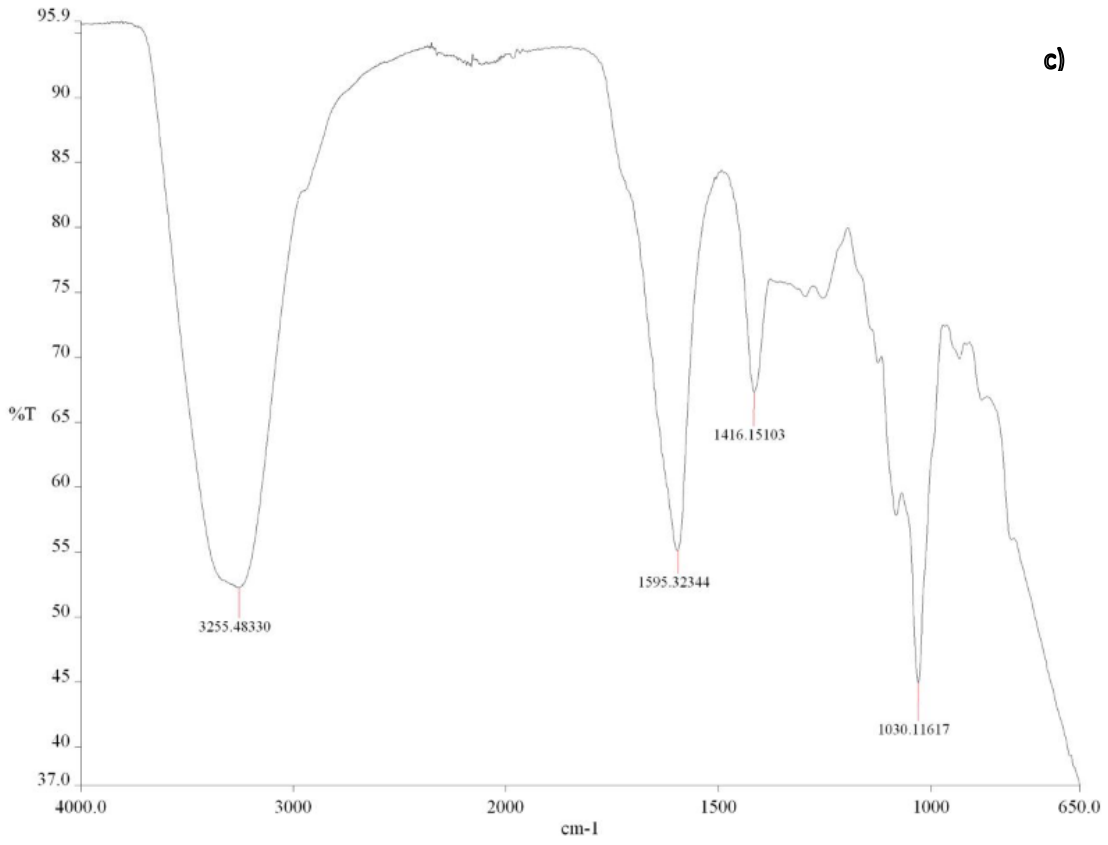
Şekil 5. Mikrokapsüllerin antosiyanin içerikleri
Figure 5. Anthocyanin contents of microcapsules

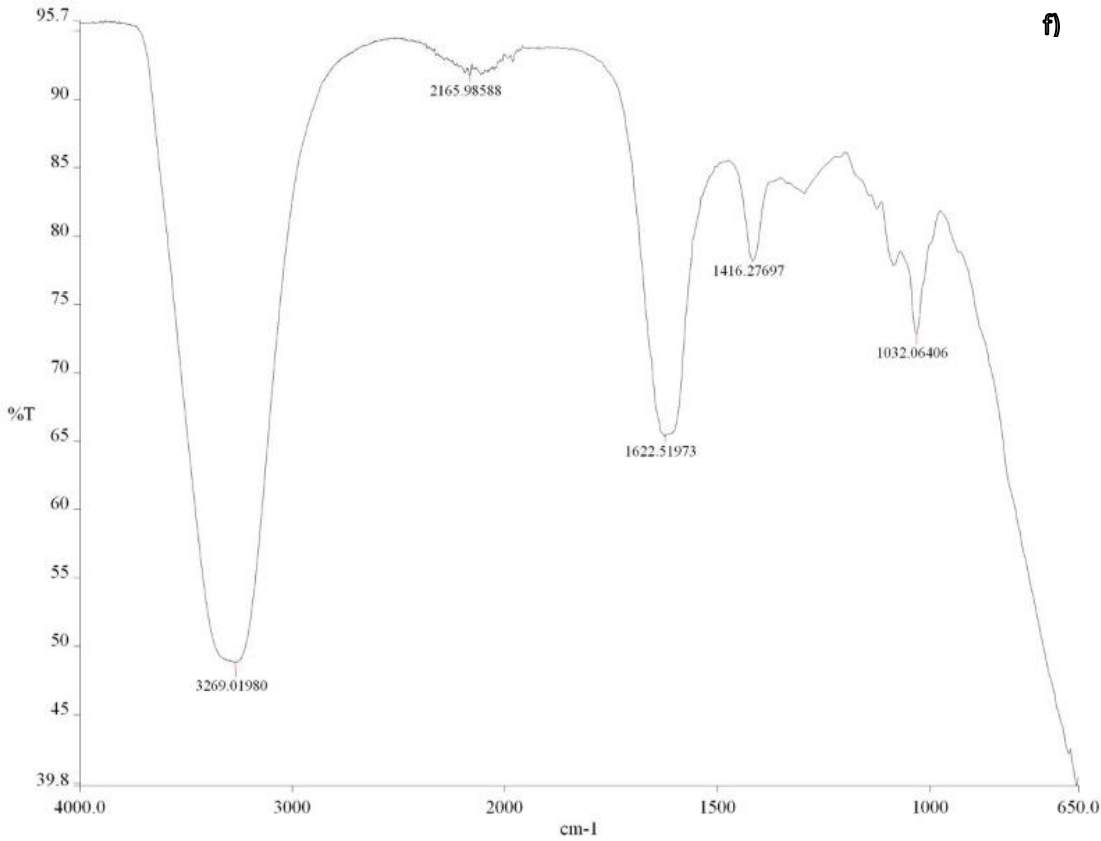
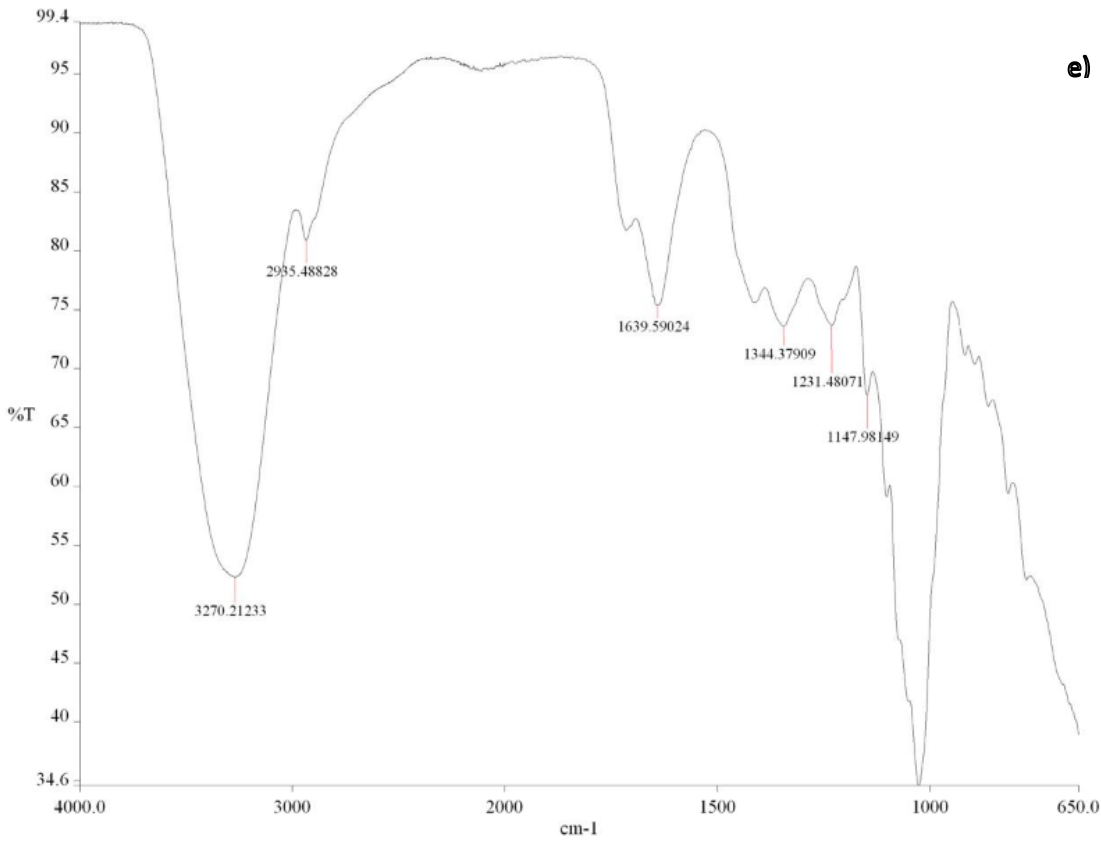
FTIR analizi

Her bir fonksiyonel grubun infrared spektrumunda karakteristik bir frekansı absorbe etmesi FTIR analizinin fonksiyonel grupları tanımlamasına imkan tanır (Dallabona ve ark.,

2020). Aljinat, nar ekşisi ve aljinat ile kaplanmış farklı oranlarda nar ekşisi içeren mikrokapsüllerin $650-4000$ cm arasındaki spektrumları Şekil 6'da verilmiştir.







Şekil 6. Örneklerin Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektrumları (a) %2 Nar ekşisi eklenmiş örnek, b) %8 Nar ekşisi eklenmiş örnek, c) %16 Nar ekşisi eklenmiş örnek, d) %32 Nar ekşisi eklenmiş örnek, e) Nar ekşisi, f) Aljinat örneği)

Figure 6. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the samples (a) 2% pomegranate sour added sample, b) 8% pomegranate sour added sample, c) 16% pomegranate sour added sample, d) 32% pomegranate sour added sample, e) pomegranate sour, f) alginat sample)

Dallabona ve ark., (2020) yaptıkları çalışmada aljinat mikrokapsülleri ile ilgili 3450–3100 cm^{-1} arasındaki soğurmanın –OH grupları, 1688-1600 cm^{-1} arasındaki soğurmanın ise simetrik ve

asimetrik karboksil iyonlarından (COO^-) kaynaklandığı belirtilmektedir. Aynı çalışmada 1504-1360 cm^{-1} arasındaki piklerin aromatik halkadaki C=C, 1400-1000 cm^{-1} arasındaki piklerin

ise C-O-C kaynaklı olabileceği ifade edilmektedir. Antosiyaninlerden özellikle siyanidin bileşenlerinin 3100-3400 aralığında (O-H simetrik), diğerlerinin ise 2900-2840 cm^{-1} (C-H alifatik), 675-870 cm^{-1} ve 1660 (C=C) bandında olduğu ve aljinat küreciklerindeki antosiyaninlerin de bunu doğruladığı ifade edilmiştir (Dallabona ve ark., 2020). Bununla birlikte 3350 cm^{-1} bölgesindeki belirgin pikin su absorpsiyonu kaynaklı olabileceği de vurgulanmıştır. Ayrıca 1076, 1516 ve 1260 cm^{-1} piklerinin de aromatik halkalar ve flavonoidlerin =C-O-C gruplarından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Benzer şekilde nar ekşisi eklenmiş mikrokapsüllerde ve nar ekşisi örneğinin kendisinde yapılan FTIR analizi sonucunda 3343-3255 cm^{-1} aralığında belirlenen piklerin -OH grupları, 1639-1595 cm^{-1} arasındaki soğurma COO- grupları, %16 ve %32 nar ekşisi eklenmiş örneklerde belirlenen piklerin aromatik halkadaki C=C ve yine %16 ve %32 nar ekşisi eklenmiş örneklerde ve nar ekşisinde 1344-1030 cm^{-1} arasında belirlenen piklerin de C-O-C kaynaklı olabileceği değerlendirilmiştir.

Sonuçlar

Çalışma kapsamında %2, 8, 16 ve 32 olmak üzere dört farklı oranda nar ekşisi eklenmiş aljinat kaplama materyali kullanılarak jelleşme yöntemi ile üretilen mikrokapsüller üretilmiştir. Üretilmiş mikrokapsüllerin kuru madde içeriği, a_w değeri, kapsül çapı, yığın yoğunluğu ve L^* , a^* , b^* renk değerleri ve FTIR analiz sonuçlarının genel olarak benzer çalışmalarda üretilen mikrokapsüller ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Eklenen nar ekşisi oranı arttıkça mikrokapsüllerde kuru madde içeriği ve kapsül çapının arttığı, a_w değeri ve yığın yoğunluğunun ise azaldığı tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerde antosiyanin içeriğinin ise 0.042 ile 0.981 mg/kg aralığında tespit edildiği ve eklenen nar ekşisi oranı arttıkça mikrokapsüllerin antosiyanin içeriğinin de arttığı bildirilmiştir. Ayrıca %32 nar ekşisi eklenen örneklerde arzu edilen renk yoğunluğu ve antosiyanin içeriği daha yüksek bulunmasına rağmen kapsül şekli küresellikten uzaklaşarak bozulmuştur. Eklenen nar ekşisi oranındaki artışın maliyeti de arttırdığı göz önüne alındığında %16 oranında nar ekşisi eklenerek üretilen mikrokapsüllerin özellikle modernist mutfaklarda kullanımı tavsiye edilebilir. Gıda uygulamalarında aktif maddelerin taşınmasında tek tip boyut dağılımına sahip küresel boncukların tercih edildiği dikkate

alındığında üretilen kapsüller kabul edilebilir bir formdadır. Diğer taraftan nar ekşisi antosiyanin içeriği, renk ve lezzeti nedeniyle mutfaklarda ve gıda sanayiinde uygulama alanı bulan bir üründür. Bununla birlikte nar ekşisinin doğrudan kullanılması sonucu oluşabilecek keskin-acı-buruk tat ve istenmeyen renklerin salınması kapsülleme ile kontrol edilebilecek ve kullanıldığı ürünün fiziksel özellikleri iyileştirilebilecektir.

Yazarların Katkısı

Elif AYKIN-DİNÇER ve Cüneyt DİNÇER denemenin planlanması, mikrokapsüllerin üretimi, analizler, istatistik değerlendirme ve makalenin yazım sürecinde, Osman Kadir TOPUZ denemenin planlanması, çalışmanın fonlanması ve makalenin yazım sürecinde görev almıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar tarafından bildirilen herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

Kaynaklar

- AOAC. (2000). Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, 17th edition. AOAC, Washington DC
- Apaydin, E. (2008). Nar suyu konsantresi üretim ve depolanma sürecinde antioksidan aktivitedeki değişimler (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Arriola, N. D. A., Chater, P. I., Wilcox, M., Lucini, L., Rocchetti, G., Dalmina, M., ... & Amboni, R. D. D. M. C. (2019). Encapsulation of stevia rebaudiana Bertoni aqueous crude extracts by ionic gelation—Effects of alginate blends and gelling solutions on the polyphenolic profile. *Food Chemistry*, 275, 123-134. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.086>
- Aykın-Dinçer, E., Özdemir, M., & Topuz, A. (2021). Quality characteristics of bone broth powder obtained through Refractance Window™ drying. *LWT-Food Science and Technology*, 147, 111526. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111526>
- Baysal, Z. (2019). Nar ekşisi üretiminde durultma maddeleri dozajlarının kaliteye etkisi (Yüksek Lisans Tezi). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Belščak-Cvitanović, A., Bušić, A., Barišić, L., Vrsaljko, D., Karlović, S., Špoljarić, I., ... & Komes, D. (2016). Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin. *Food Hydrocolloids*, 57, 139-152. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.01.020>
- Budak, N. H., Ertekin-Filiz, B., Seydim, A. C., Koşkan, Ö., & Guzel-Seydim, Z. B. (2013). Comparison of antioxidant properties of traditional and commercial pomegranate sours. *Journal of Food, Agriculture &*

- Environment*, 11(3&4), 368-371.
<https://doi.org/10.1234/4.2013.4663>
- Çam, M., İçyer, N. C., & Erdoğan, F. (2014). Pomegranate peel phenolics: Microencapsulation, storage stability and potential ingredient for functional food development. *LWT-Food Science and Technology*, 55(1), 117-123.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.011>
- Çoruhli, T. (2013). Kara dut antosiyaninlerinin iyonik jelasyon yöntemi ile enkapsülasyonu ve enkapsülasyon parametrelerinin tepki yüzeyi metodu ile optimize edilmesi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- da Silva Carvalho, A. G., da Costa Machado, M. T., Barros, H. D. D. F. Q., Cazarin, C. B. B., Junior, M. R. M., & Hubinger, M. D. (2019). Anthocyanins from jussara (*Euterpe edulis* Martius) extract carried by calcium alginate beads pre-prepared using ionic gelation. *Powder Technology*, 345, 283-291.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.01.016>
- Dallabona, I. D., de Lima, G. G., Cestaro, B. I., de Souza Tasso, I., Paiva, T. S., Laureanti, E. J. G., ... & Jorge, R. M. M. (2020). Development of alginate beads with encapsulated jaboticaba peel and propolis extracts to achieve a new natural colorant antioxidant additive. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 1421-1432.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.256>
- Dorđević, V., Balanč, B., Belščak-Cvitanović, A., Lević, S., Trifković, K., Kalušević, A., ... & Nedović, V. (2015). Trends in encapsulation technologies for delivery of food bioactive compounds. *Food Engineering Reviews*, 7, 452-490.
<https://doi.org/10.1007/s12393-014-9106-7>
- Gil, M. I., Tomás-Barberán, F. A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D. M., & Kader, A. A. (2000). Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10), 4581-4589.
<https://doi.org/10.1021/jf000404a>
- Gökmen, S., Palamutoğlu, R., & Sariçoban, C. (2012). Gıda endüstrisinde enkapsülasyon uygulamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 36-50.
- Güzel, N. (2010). Nar suyu konsantresi üretim aşamalarında prosiyanidinlerdeki değişimler (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karabiyikli, S., & Kışla, D. (2012). Inhibitory effect of sour pomegranate sauces on some green vegetables and kışir. *International Journal of Food Microbiology*, 155(3), 211-216.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2012.02.006>
- Koç, M., Sakin, M., & Kaymak-Ertekin, F. (2010). Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 16(1).
- Kulkarni, A. P., & Aradhya, S. M. (2005). Chemical changes and antioxidant activity in pomegranate arils during fruit development. *Food Chemistry*, 93(2), 319-324.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.029>
- Lansky, E. P., & Newman, R. A. (2007). Punica granatum (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer. *Journal of ethnopharmacology*, 109(2), 177-206.
<https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.09.006>
- Öztaş, T. (2006). Mor havuç, konsantresi, şalgam suyu, nar suyu ve nar ekşisi ürünlerinde antioksidan aktivitesi tayini ve fenolik madde profilinin belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ray, S., Raychaudhuri, U., & Chakraborty, R. (2016). An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. *Food Bioscience*, 13, 76-83.
<https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.12.009>
- Robert, P., Gorená, T., Romero, N., Sepulveda, E., Chavez, J., & Saenz, C. (2010). Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. *International Journal of Food Science & Technology*, 45(7), 1386-1394.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02270.x>
- Tarone, A. G., Cazarin, C. B. B., & Junior, M. R. M. (2020). Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation. *Food Research International*, 133, 109092.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109092>
- Tavlaşoğlu, M. (2016). Kara havuç ekstraktının soğuk jelleşme yöntemiyle pektin ve/veya Na-aljinat ile enkapsülasyonu (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Toprakçı, İ., Torun, M., & Şahin, S. (2022a). Development of an encapsulation method for trapping the active materials from sour cherry biowaste in alginate microcapsules. *Foods*, 12(1), 130.
<https://doi.org/10.3390/foods12010130>
- Toprakçı, İ., Torun, M., Torun, F. B., & Şahin, S. (2022b). Alginate-based hydrogels for trapping the polyphenols of *Hibiscus sabdariffa*: use of a statistical experimental design approach. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11.
<https://doi.org/10.1007/s13399-022-03421-0>
- Toprakçı, İ., Torun, M., & Şahin, S. (2023). Encapsulation of plum biowaste extract: design of alginate beads by response surface approach. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 17(3), 2676-2687.
<https://doi.org/10.1007/s11694-023-01826-7>
- Topuz, O. K., Aygün, T., & Ural, G. N. (2020). Caviar-like hydrogel beads containing different concentrations of NaCl and melanin-free squid ink. *Food Bioscience*, 36, 100652.
<https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100652>
- Turkmen, F. U., Takci, H. M., Sağlam, H., & Sekeroglu, N. (2019). Investigation of some quality parameters of pomegranate, sumac and unripe grape sour products from Kilis markets. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 11(1), 61-71.
<https://doi.org/10.3920/QAS2018.1293>
- Tutun, S., & Yurdakul, O. Enkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Veteriner Farmakoloji ve Toksikoloji Derneği Bülteni*, 13(2), 99-119.
<https://doi.org/10.38137/vftd.1096571>
- Wang, W. D., & Xu, S. Y. (2007). Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of Food Engineering*, 82(3), 271-275.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.01.018>