T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİBER (*Capsicum annuum* L.) EKSTRAKTININ MİKROENKAPSÜLASYONU

Remziye YILANCI

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 6
3. MATERYAL ve YÖNTEM 16
3.1. Materyal 16
3.1.1. Biber ekstresinin hazırlanması 16
3.2. Yöntem 17
3.2.1. Biber ekstresinin enkapsülasyon işlemi 18
3.2.1.1. Deneme planı ve optimizasyonu 18
3.2.1.2. Püskürtmeli ve dondurarak kurutmada enkapsülasyon için optimum üretim şartları 23
3.2.2. Fiziksel ve kimyasal analizler 25
3.2.2.1. Kuru madde tayini 25
3.2.2.2. Su aktivitesi 25
3.2.2.3. Islanabilirlik 25
3.2.2.4. Kütle yoğunluğu ve sıkıştırılmış kitle yoğunluğu 26
3.2.2.5. Hausner oranı ve carr indeks 27
3.2.2.6. Verim analizi 28
3.2.2.7. Renk özellikleriyle ilgili analizler 28
3.2.2.8. SEM analizi 30
3.2.2.9. XRD analizi 30
3.2.2.10. Uçucu bileşik analizi 30
3.2.2.11. İstatistiksel analizler 32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 33
4.1. Biber Ekstresinin Püskürtmeli ve Dondurarak Kurutma Koşullarının Optimizasyonu 33
4.1.1. Deneysel tasarım ve sonuçlar 33
4.1.2. Yanıt yüzeyi metodolojisi model istatistik sonuçları 36
4.1.3. Model katsayıları ve varyans analizi (ANOVA) sonuçları 38
4.1.4. Bağımsız değişkenlerin parametreler üzerindeki etkisinin grafiksel olarak incelenmesi . 42
4.1.5. Optimizasyon Sonuçları 48
4.2. Biber Ekstresi ve Optimum Şartlarda Üretilen Enkapsüle Tozların Özellikleri 51
4.2.1. Kuru madde ve su aktivitesi sonuçları 51
4.2.2. Enkapsüle tozların fiziksel analiz sonuçları 53
4.2.3. Yüzey renk parametreleri 56
4.2.4. ASTA, kırmızılık/sarılık oranı ve esmerleşme indeksi 59
4.2.5. Uçucu bileşik analizi 61
4.2.6. Temel bileşen analizi (TBA) 68
4.2.7. Enkapsüle tozların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri 70
4.2.8. Dondurularak kurutulmuş enkapsüle tozun XRD sonucu 73
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 74
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 85

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİBER (*Capsicum annuum* L.) EKSTRAKTININ MİKROENKAPSÜLASYONU

Remziye YILANCI

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet Ferit ATASOY
Yıl: 2023, Sayfa: 85

Bu çalışma kapsamında kırmızı biber ekstresinden püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle enkapsüle tozlar üretmek ve elde edilen enkapsüle tozların fiziksel, kimyasal, yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutma koşulları merkezi kompozit tasarımının yanıt yüzeyi metodolojisi kullanılarak optimizasyonu yapılmıştır. Enkapsülasyonda kaplama materyalleri olarak maltodekstrin ve gam arabik kullanılmıştır. Optimum şartlarda elde edilen enkapsüle tozların kuru madde, su aktivitesi, ıslanabilirlik, kütle yoğunluğu, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu, hausner oranı, carr indeks, yüzey renk parametreleri, ekstrakte edilebilir renk (ASTA), kırmızılık/sarılık oranı, esmerleşme indeksi, XRD, SEM, uçucu bileşik analizi ve uçucu bileşik sonuçlarına temel bileşen analizi (TBA) yapılmıştır. Dondurarak kurutma yönteminin püskürtmeli kurutma yöntemine göre kapsülleme veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen enkapsüle tozların en düşük su aktivitesi değeri dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda saptanmıştır. Islanabilirlik değerinin en yüksek püskürtmeli kurutma yöntemiyle elde edilen enkapsüle tozda tespit edilmiştir. Carr indeks ve hausner oranı açısından dondurarak kurutma yöntemiyle elde edilen enkapsüle tozların daha iyi seviyede olduğu tespit edilmiştir. Yüzey renk parametrelerinin, ASTA ve esmerleşme indeksi değerlerinin kurutmayla yükseldiği saptanmıştır. Biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutmayla uçucu bileşik sayılarının ve miktarlarının yükseldiği belirlenmiştir. TBA analizi sonucunda püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle elde edilen enkapsüle tozların biber ekstresinden farklı karakterde olduğu tespit edilmiştir. SEM analizi sonucunda püskürtmeli kurutma yöntemiyle elde edilen enkapsüllerin küresel, düzenli şekilde oldukları ve yüzeylerinde nispeten girinti çıkıntıların olduğu belirlenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemiyle elde edilen enkapsüllerin düzensiz, keskin ve kırık camsı yüzeylere sahip oldukları tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Biber ekstresi, püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma, enkapsülasyon, maltodekstrin/gam arabik

ABSTRACT

MSc Thesis

MIKROENCAPSULATION OF PEPPER (*Capsicum annuum* L.) EXTRACT

Remziye YILANCI

Harran University
Graduate School Of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet Ferit ATASOY
Year: 2023, Page: 85

In this study, producing encapsulated powders from red pepper extracted by spray and freeze drying methods and to examine the physical, chemical and structural properties of the obtained encapsulated powders are aimed. Spray and freeze drying conditions of pepper extract have been optimized using the response surface methodology of the central composite design. Maltodextrin and gum arabic have been used as coating materials in encapsulation. Dry matter, water activity, wettability, bulk density, compacted bulk density, Hausner ratio, carr index, surface color parameters, extractable color (ASTA), redness/yellowness ratio, browning index, XRD, SEM, volatile compound analysis and principal component analysis to volatile compound results (TBA) of encapsulated powders obtained under optimum conditions has been performed. It has been determined that the encapsulation efficiency of the freeze drying method was higher than the spray drying method. The lowest water activity value of the encapsulated powders obtained under optimum conditions was determined in the encapsulated powder produced by freeze drying method. The highest wettability value has been determined in the encapsulated powder obtained by the spray drying method. It has been determined that the encapsulated powders obtained by freeze drying method were at a better level regarding Carr index and hausner ratio. It has been determined that the surface color parameters, ASTA and browning index values increased with drying. It has been determined that the number and amount of volatile compounds have increased with spray and freeze drying of pepper extract. As a result of TBA analysis, it has been determined that the encapsulated powders obtained by spray and freeze drying methods differs from the pepper extract. As a result of SEM analysis, it has been determined that the encapsules obtained by the spray drying method were spherical, regular in shape and had relatively indentations on their surfaces. It has been determined that the encapsules obtained by freeze drying method have irregular, sharp and broken glassy surfaces.

KEY WORDS: Pepper extract, spray drying, freeze drying, encapsulation, maltodextrin/ gum arabic

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanlığımı yapan, bilgi birikimi ve bilimsel katkılarıyla hiçbir konuda desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ahmet Ferit ATASOY'a, tez jüri üyelerim Sayın Doç. Dr. Eyyüp KARAOĞUL'a ve Dr. Öğr. Üyesi Aziz KORKMAZ'a,

Eğitim hayatım boyunca daima arkamda olan annem Kadriye BAŞLİ ve tezimi ithaf ettiğim rahmetli babam AHMET BAŞLİ'ye,

Hayatıma yön vermemi sağlayan ve her zaman yanımda olan değerli ağabeyim Uğur BAŞLİ'ye, manevi desteklerini esirgemeyen eşim Mehmet Fatih YILANCI'ya ve kardeşlerim Semra BAŞLİ ve Ruşen Ali BAŞLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan taze Urfa biberi 16
Şekil 3.2. Temizlenen ve pulp haline getirilen biberler 17
Şekil 3.3. Çalışma kapsamında uygulanan işlemler 18
Şekil 3.4. Püskürtmeli kurutma için hazırlanan deneysel tasarım grafiği 21
Şekil 3.5. Dondurarak kurutma için hazırlanan deneysel tasarım grafiği 21
Şekil 3.6. Biber ekstresinin püskürtmeli kurutucu (spray dryer) ile kapsülleme işlemi 24
Şekil 3.7. Biber ekstresinin dondurarak kurutucu (freeze dryer) ile kapsülleme işlemi 24
Şekil 3.8. Islanabilirlik analizi 26
Şekil 3.9. Kütle yoğunluğu ve sıkıştırılmış kitle yoğunluğu analizi 27
Şekil 4.1. Verim için eş değişim eğrisi 42
Şekil 4.2. Verim için yüzey değişim grafiği 43
Şekil 4.3. Islanabilirlik için eş değişim eğrisi 43
Şekil 4.4. Islanabilirlik için yüzey değişim grafiği 44
Şekil 4.5. Su aktivitesi için eş değişim eğrisi 44
Şekil 4.6. Su aktivitesi için yüzey değişim grafiği 45
Şekil 4.7. Islanabilirlik için eş değişim eğrisi 45
Şekil 4.8. Islanabilirlik için yüzey değişim grafiği 46
Şekil 4.9. a*değeri için eş değişim eğrisi 46
Şekil 4.10. a* değeri için yüzey değişim grafiği 47
Şekil 4.11. Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu için eş değişim eğrisi 47
Şekil 4.12. Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu için yüzey değişim grafiği 48
Şekil 4.13 Biber ekstresi ve enkapsüle tozların temel bileşen skorlarına ait grafik 68
Şekil 4.14 Biber ekstresi ve enkapsüle tozların temel bileşen yüklerine ait grafik 69
Şekil 4.15 Püskürtmeli kurutmayla elde edilen enkapsüle tozların SEM görüntüleri 71
Şekil 4.16 Dondurarak kurutmayla elde edilen enkapsüle tozların SEM görüntüleri 72
Şekil 4.17 Dondurarak kurutmayla elde edilen enkapsüllerin XRD diyagramı 73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Püskürtmeli kurutmada deney tasarımı bağımsız değişkenleri ve seviyeleri 19
Çizelge 3.2. Dondurarak kurutmada deney tasarımı bağımsız değişkenleri ve seviyeleri 19
Çizelge 3.3. Püskürtmeli kurutucuda enkapsüle toz üretimi için hazırlanan deneysel tasarım 19
Çizelge 3.4. Dondurarak kurutucuda enkapsüle toz üretimi için hazırlanan deneysel tasarım..... 20
Çizelge 3.5. Biber ekstresinin püskürtmeli kurutma için uygulanan enkapsülasyon reçetesi 22
Çizelge 3.6. Biber ekstresinin dondurarak kurutma için uygulanan enkapsülasyon reçetesi 23
Çizelge 3.7. Carr indeks, hausner oranı ve akışkanlık ilişkisi 28
Çizelge 4.1.Püskürtmeli kurutmada elde edilen deneysel tasarım ve sonuçlar 34
Çizelge 4.2. Dondurarak kurutmada elde edilen deneysel tasarım ve sonuçlar..... 35
Çizelge 4.3. Püskürtmeli kurutmada model istatistik sonuçları 36
Çizelge 4.4. Dondurarak kurutmada model istatistik sonuçları..... 37
Çizelge 4.5. Püskürtmeli kurutmada model katsayıları ve ANOVA sonuçları 39
Çizelge 4.6. Dondurarak kurutmada model katsayıları ve ANOVA sonuçları 40
Çizelge 4.7. Püskürtmeli Kurutmada Optimizasyon Sonucu Sistem Tarafından Sunulan Çözümler... 49
Çizelge 4.8. Dondurarak Kurutmada Optimizasyon Sonucu Sistem Tarafından Sunulan Çözümler... 50
Çizelge 4.9 Biber ekstresi ve enkapsüle tozların kuru madde ve su aktivitesi analiz sonuçları 51
Çizelge 4.10 Enkapsüle tozların fiziksel analiz sonuçları 53
Çizelge 4.11 Biber ekstresi ve enkapsüle tozların yüzey renk parametrelerine ait değerler..... 56
Çizelge 4.12 ASTA, kırmızılık/sarılık ve esmerleşme indeksi değerleri 59
Çizelge 4.13.Biber ekstresi ve enkapsüle tozların uçucu bileşik profili (µg/kg) 63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ANOVA	Varyans analizi
ASTA	Ekstrakte edilebilir renk
Aw	Su aktivitesi
BE	Biber ekstresi
°C	Santigrat derece
Cf	Cihaz faktörü
Dk	Dakika
F	Fisher's varyans oranı
FD	Freeze dryer
g	Gram
GA	Gam arabik
KM	Kuru madde
MD	Maltodekstrin
µg	Mikrogram
mg	Miligram
mL	Mililitre
R^2	Regresyon katsayısı
R^2_{adj}	Düzeltilmiş regresyon sayısı
RSM	Yanıt yüzey metodolojisi
s	Saniye
SD	Spray dryer
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TBA	Temel bileşen analizi
TB1	Temel bileşen 1
TB2	Temel bileşen 2
TKM	Toplam katı madde
XRD	X-ışını difraktometresi

1. GİRİŞ

Dünyanın sıcak ve ılıman iklimlerinde yetiştirilmekte olan biber, *Solanaceae* familyasına ait otsu bir bitkidir (Yalçın, 2008). Literatür çalışmalarında *Capsicum* cinsinde otuzdan fazla tür olduğu bildirilmektedir. Bu türlerden en çok tüketilenler *C.annuum, C.frutescens, C.pendulum, C.chinense* ve *C.pubencens* olduğu bildirilmiştir. Ülkemizde en çok yetiştirilen tür *C.annuum* olarak bilinmektedir (Topuz 2002; Topuz ve Özdemir 2004).

Amerika'nın keşfiyle tanınan, yerlilerin "axi" veya "aji" olarak adlandırdıkları "red pepper-kırmızı biber" 16. yüzyılın sonu 17. yüzyılın başında Avrupa'ya taşınmasıyla iyice yaygınlaşmış ve kısa zaman içinde dünyada hızlıca yayılıp yaygınlaşmıştır. Zamanla iklim, toprak ve yetiştirme koşulları gibi etkenler ile büyüklük, şekil, acılık, renk ve aroma karakteristikleri farklı biber türleri oluşmuştur. Ülkemizde genellikle her bölgede biber yetiştiriciliği yapılmaktadır. Kırmızıbiber üretimi yapılan başlıca iller arasında Şanlıurfa, Kahramanmaraş, Gaziantep, Diyarbakır, Adana, Mersin, Malatya, Kayseri, Konya, Kırşehir ve Nevşehir gelmektedir (Yemiş ve ark., 2004; Topuz 2002; Demiray ve Tülek 2012).

Taze olarak tüketilen biber, pişmiş veya konserve olarak kullanılabildiği gibi, salça, paprika (baharat) üretiminde de kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra et ürünleri, baharat karışımları, fırın ürünleri, sos, şekerleme, sebze, alkolsüz içecek ve turşularda kullanılabilmektedir. Ayrıca, kurutularak pul biber üretiminde, ilaç ve boya sanayisinde de kullanılmaktadır (Yalçın, 2008; Başünal 2016).

Kırmızıbiber (*Capsicum annuum L.*), vitamin ve mineral yönünden zengin bir içeriğe sahip olmasından dolayı insan beslenmesi açısından fonksiyonel besin olarak değerlendirilmektedir. Kırmızı biberin parlak kırmızı rengi ve A vitamini aktivitesi (beta karoten) yapısında bulunan karotenoid bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Kadakal ve ark. 2001).

Kırmızı biber renginin ksantofiller, ketokarotenoidler ve karotenlerden kaynaklandığı belirtilmektedir. Renk oluşumunda etkili olan ksantofiller; β-kriptoksantin, violaksantin, zeaksantin ve kapsoluetin olarak bilinirken, ketokarotenoidler; kapsantin, kapsantin 5,6 epoksit ve kapsorubin olarak bilinmektedir. Kırmızı biberin renk oluşumunda β-karotenin etkili olduğu belirtilmiştir (Başünal 2016; Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1993; Topuz 2002).

Renk, kırmızı biberlerin ve bunlardan elde edilen ürünlerin en önemli kalite özelliklerinden birisidir. Ancak; hasat, kurutma ve depolama sırasında renklerini kaybetme konusunda çok hassastırlar (Xiao ve ark., 2017). Bu nedenle, kırmızı biberlerde kalite özelliklerinin üretimden sonra da korunması ticari değeri açısından önemlidir. Özellikle, karotenoid miktarından kaynaklı renk kapasitesindeki azalma temel bir problem olarak bilinmektedir (Daood ve ark., 2006). Depolama koşulları ve üretim yönteminin karotenoid bileşiklerinin stabilitesi üzerinde belirleyici etmenler olduğu bildirilmektedir (Morais ve ark., 2001; Perez-Galvez ve ark., 2009). Kırmızıbiber baharatlarında enzimatik olmayan esmerleşme renk kalitesindeki kayıpları tanımlayan diğer bir özelliktir. Raf ömrü boyunca bu baharatların renginde meydana gelen değişimlerde su aktivitesi ve nem oranı gibi fizikokimyasal özelliklerin önemli etkilerinin olduğu bildirilmektedir (Rhim ve Hong, 2011; Göğüs ve Eren, 1998; Topuz, 2008).

Gıdalardaki belirli bileşenlerin korunmasına yönelik uygulanan tekniklerden biri de kapsülleme işlemidir. Kapsülleme, bir maddenin dış ortamla temasını engellemek için başka bir malzemeyle kaplandığı veya hapsedildiği bir işlemdir. Kapsüllenmiş madde sıvı, katı veya gaz olabilir ve buna çekirdek, aktif bileşen veya iç faz denirken, kapsülleyici madde genellikle duvar malzemesi, zar, kaplama veya kabuk olarak adlandırılır (Tolve ve ark., 2016).

Uygun bir kaplama materyalinin seçimi enkapsülasyon işlemi için ilk basamaktır. Kaplama materyalinin yapısı kapsüllerin fonksiyonel özelliklerini belirleyen ana etmendir. Kaplama maddesi olarak gamlar, film oluşturabilen şekerler, yağlar, modifiye ve doğal polisakkaritler, proteinler ve sentetik polimerler

seçilmektedir (Ersus, 2004). Uygun bir kaplama maddesi aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Mikroenkapsülasyon sırasında kolay işlenebilmeli,
- Kaplama işlemi sırasında ve depolamada aktif bileşenin özelliğini bozacak bir tepkimeye girmemeli,
- Dispersiyon özelliği ve emülsiyon stabilitesi iyi olmalı,
- Çevresel faktörlere (ısı, ışık, nem, oksijen) karşı çekirdek materyali korumalı,
- Çekirdek materyali etkin bir şekilde kaplayabilmeli,
- Depolama boyunca aktif materyalin stabilitesini koruyabilmelidir,
- Uygun çözücülerde çözünebilmeli ve ekonomik olmalı,
- Gıda saflığında olmalı,
- Çekirdek materyalle reaksiyonlara girmemelidir (Desai ve Park, 2005).

Tek bir kaplama maddesinin yukarıda verilen özellikleri sağlaması çok zor olduğu için farklı kaplama maddelerinin birlikte kullanılması önerilmektedir (Desai ve Park, 2005).

Gıda endüstrisinde mikroenkapsülasyonun kullanılması oldukça eskiye dayanmaktadır. Mikroenkapsülasyon işlemi, fonksiyonel gıdalara olan ilginin artmasıyla gıda sektöründe daha çok önem kazanmıştır. Mikroenkapsülasyon tekniği genellikle gıda saflığında kaplama materyalleri ile katı partiküllerin, sıvı damlacıkların ve gazların kaplanması için kullanılmaktadır. Genellikle katı ve sıvı yağlar, enzimler, vitaminler, renk ve aroma bileşenleri uygun kaplama maddeleriyle enkapsüle edilmektedir (Kunz ve ark., 2003; Gharsallaoui ve ark., 2007; Koç, 2009).

Kapsülleme işlemleri, sıvıları katılara dönüştürerek daha fazla kullanım kolaylığı dahil olmak üzere birçok avantaj sunar. Bunlar; hoş olmayan duyusal özellikleri maskelemesi, gıda depolama veya gastrointestinal sistemden geçiş sırasında kapsüllenmiş materyalin kontrollü salınımı, suda az çözünür olan maddelerin artan dağılabilirliği ve biyoaktif bileşiklerin artan biyoyararlanımıdır (Santos ve ark., 2021).

Günümüzde uygun mikroenkapsülasyon yönteminin seçimi kaplama materyalleri ve kaplanacak olan maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğu bildirilmektedir. Mikroenkapsülasyon yöntemlerinde kullanılan bazı metotlar; püskürtmeli ve dondurarak kurutma, koaservasyon (birlikte faz oluşturma), ekstrüzyon, akışkan yatakta kaplama, damlatma (iyonik jelasyon) ve kokristalizasyondur. Bu yöntemlerden en çok tercih edilen püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleridir (Kınık ve ark., 2003; Desai ve Park, 2005; Koç ve ark., 2008; Cheng ve ark., 2017).

Püskürterek kurutma temel olarak kullanım kolaylığı ve ölçeği büyütülmesi, büyük ekipman mevcudiyeti, basit, hızlı ve düşük maliyetli çalışması nedeniyle gıda ürünlerini ve biyoaktif bileşikleri kurutmak veya mikroenkapsüle etmek için en eski ve en yaygın teknikler arasındadır (Bakry ve ark., 2016). Püskürtmeli kurutma yöntemi sıvı, yarı sıvı, püre haldeki yarı işlenmiş veya gıdaların dehidrasyonunda kullanılan en gelişmiş yöntemlerden birisidir (Yaşar, 2008).

Gıdaların mikroenkapsülasyonunda en ucuz olan ve en çok tercih edilen yöntem püskürtmeli kurutuculardır. Püskürtmeli kurutucular temel olarak dört ana bölümden oluşmuştur. Bu bölümler; sıcak hava üretim düzeni, atomizör, kurutma hücresi ve toz hale gelen ürünü havadan ayırmayı sağlayan bir siklon seperatördür (Desai ve Park, 2005; Yaşar, 2008). Püskürtmeli kurutmada asıl amaç basınçlı hava kullanılarak ürünün atomize edilmesiyle geniş bir yüzeye sahip olması böylece kurutmanın hızlı bir şekilde gerçekleşmesiyle tozun elde edilmesidir. Üstün dehidrasyon ve rehidrasyon yeteneği, sürekli ve miktarca yüksek üretim, tek düze ürün şekli ve büyüklüğü, hijyenik ürün ve düşük maliyetli üretim püskürtmeli kurutmanın avantajlarından olduğu bildirilmektedir (Bhandari ve ark., 1997).

Dondurarak kurutma yönteminde temel amaç üründeki bağlı suyun dondurulması ve vakumla uzaklaştırılmasıdır. Özellikle sıcaklık ile kalite özellikleri etkilenen ürünlerde daha çok tercih edilmektedir. Dondurarak kurutma yöntemi dondurma aşaması, temel kurutma, ikinci kurutma aşamalarından oluşmaktadır. Dondurmada; derin dondurucuda, gıdada bulunan suyun buz kristallerine

dönüştürülmesi gerçekleştirilmektedir. Temel kurutmada gıdada bulunan buz kristallerinin süblimasyon ile uzaklaştırılması ve ikinci kurutmada ise bağlı suyun uzaklaştırılması sağlanmaktadır (Cheng ve ark., 2017; Toledo, 1979). Bu yöntemde suyun kristalizasyonuyla donmayan kısım viskoz hale getirilmekte ve aromaların difüzyonu geciktirilmektedir. Dondurarak kurutmanın avantajları arasında ürünün rekonstitüsyon özelliklerinin çok iyi olması, aroma kaybının çok düşük olması, kayıpların minimum olması yer almaktadır (Madene ve ark., 2006; Heinzelmann ve ark., 2000).

Bu çalışmada, biber ekstresinden püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle enkapsüle toz üretim şartlarının (püskürtmeli kurutmada sıcaklık, maltodekstrin/gam arabik (MD/GA) oranı ve toplam katı madde (TKM); dondurarak kurutmada MD/GA ve TKM) optimize edilmesi ve optimum şartlarda üretilen enkapsüle biber tozlarının karakteristik (kuru madde, su aktivitesi, ıslanabilirlik, kütle yoğunluğu, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu, hausner oranı, carr indeks, ekstrakte edilebilir renk, kırmızılık/sarılık, yüzey renk parametreleri, esmerleşme indeksi, uçucu bileşik profili, SEM ve XRD görüntüleri) özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde taze biber, toz biber, pul biber ve mikroenkapsülasyon ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar tarih sırasına göre verilmiştir.

Al-Asheh ve ark. (2003), püskürtmeli kurutma yöntemiyle domates tozu üretimine besleme toplam katı maddesi, giriş havası sıcaklığı, besleme akış hızı, hava akış hızının işlem değişkenleri, çözünürlük, kütle yoğunluğu ve parçacık boyutu üzerindeki etkisini ölçmek için iki seviyeli bir faktöriyel deneysel tasarım tekniğini kullanmışlardır. Sonuç olarak %95'lik güven aralığında besleme toplam katı madde, giriş havası sıcaklığı ve besleme akış hızının etkilerinin aynı önem düzeyinde olduğunu; hava akış hızının etkisinin önemsiz olduğunu tespit etmişlerdir.

Vega-Gálvez ve ark. (2009), taze ve kuru rehidre kırmızı biberi beş farklı sıcaklıktaki (50, 60, 70, 80 ve 90°C) hava ile kurutmuşlardır. Araştırmacılar, 90°C'de kurutulan örneklerde %98.2 vitamin kaybı olduğunu, sıcaklık artışının C vitamini üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve sıcaklık artışının enzimatik olmayan esmerleşme ve ASTA renk değerinde önemli bir değişime yol açtığını bildirmişlerdir. L* değerinin yüksek sıcaklıklarda en düşük değerleri gösterdiğini bunun da taze biberlerin kuru rehidratlı örneklere kıyasla daha koyu bir renk sergilediğini saptamışlardır. Chroma (C*) ve ton açısı (ho), değerlerinin hem taze hem de kuru rehidre örnekler için sıcaklıktan zıt yönlerde etkilendiğini tespit etmişlerdir.

Kha ve ark. (2010), püskürtmeli kurutmada farklı maltodekstrin konsantrasyonlarının (%10, %20 ve %30) ve havas giriş sıcaklığının (120, 140, 160, 180 ve 200 °C) gac meyve tozunun nem içeriği, su aktivitesi, pH, yoğunluk, suda çözünürlük, renk, karotenoid içeriği ve antioksidan özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Nem içeriği, kapsülleme etkinliği, renk özellikleri, kütle yoğunluğu, toplam karotenoid içeriği ve toplam antioksidan aktivitenin giriş havası sıcaklıklarından ve maltodekstrin konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilendiğini; su

aktivitesi, pH ve suda çözünürlük indeksinin püskürtmeli kurutma koşullarından önemli ölçüde etkilenmediğini belirtmişlerdir.

Romo-Hualde ve ark. (2012), kırmızı biber yan ürünlerinde (%15.9 tohum, %34.7 kabuk ve %49.4 sap) bulunan provitamin A ve vitamin E elde etmek ve stabilize etmek amacıyla süperkritik sıvı ekstraksiyonu ve mikroenkapsülasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada mikrokapsüllerin küresel bir şekle sahip olduğunu ve yüzeylerinde karakteristik girintilerin bulunduğunu belirtmişlerdir. Partiküllerde çentikli yüzeylerin oluşumunun püskürterek kurutma sırasında partiküllerin büzülmesine bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırma süresi boyunca vitamin E'nin stabil olduğunu, provitamin A'nın başlangıca göre %45.8'lik bir kayıp gösterdiğini belirtmişlerdir. Ekstraktı arap zamkı ile kapsüllemenin provitamin A'nın stabilitesini arttırdığını ve depolama süresi boyunca provitamin A ve vitamin E'nin stabil olduğunu ve önemli ölçüde farklılık göstermediğini saptamışlardır. Mikroenkapsülasyon işleminin kırmızı biber ekstraktından vitaminlerin stabilitesini arttırmak için çok iyi bir yöntem olduğunu tespit etmişlerdir.

Erdoğan (2013), kırmızı biber salça üretimi sırasında hammadde, parçalama, ön ısıtma, palperden geçirme, konsantrasyon ve son ürün aşamalarında 3 tekrarlı olarak örnek almış ve fiziksel, kimyasal ve antioksidan özelliklerini araştırmıştır. Yüzey renk parametrelerinden L* değerinin işlemeyle yükseldiğini, b* değerinin son üründe hammaddeye oranla %9.22 oranında artış gösterdiğini tespit etmiştir. Suda çözünür kuru madde içeriğinin hammaddede ortalama %7.63 olduğunu, konsantrasyon aşamasında konsantre üründe %22.40 olan değerin tuz ve katkı madde içeren son üründe % 34'e yükseldiğini belirtmiştir. Kırmızı biberi salçaya işlemede zeaksantin içeriğinde %78.77, β-kriptoksantin içeriğinde %69.13 oranında kayıp olduğunu saptamıştır. Parçalama işleminin etkisiyle askorbik asitin %52.31 kayba uğradığını belirtmiştir. Kırmızı biberin salçaya işlenmesi sırasında antioksidan aktivitede önemli değişimler meydana geldiğini, parçalama aşamasında en fazla kayıp olduğunu bildirmiştir.

Igual ve ark. (2014), lulo'nun (*S.quitoense*) işlem verimini desteklemek yüksek fonksiyonel ve besinsel değerlere sahip kararlı bir toz üretmek için yanıt yüzeyi metodolojisinin merkezi bileşik tasarımı kullanarak püskürtmeli kurutma koşullarını optimize etmişlerdir. Her yanıt değişkeninin varyasyonunu tahmin etmek ve açıklamak için anlamlı ampirik denklemler (R^2>0.74) geliştirildiğini belirtmişlerdir. Ürün verimindeki artışa ve tozdaki hem su içeriğinin hem de higroskopikliğin azalmasına arap zamkı ve maltodekstrin konsantrasyonlarının önemli katkılarda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Optimum lulo tozu elde etmek için püskürtmeli kurutma koşullarının 125°C'lik bir giriş hava sıcaklığı, %13.4 maltodekstrin (DE 16.5-19.5) ve %3 arap sakızı kullanımının sağladığını belirtmişlerdir.

Mahdavee Khazaei ve ark. (2014), dondurarak kurutma yöntemi ile safran yaprağı ekstraktının maltodekstrin (M7 ve M20) ve arap sakızı (AG) içeren çeşitli matrislerle kapsüllemenin antosiyanin stabilitesi ve renk parametreleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Duvar malzemelerinin farklı bileşimleri, antosiyaninler açısından önemli bir farklılık göstermediğini ve tozların depolama sonrasında antosiyanin içeriğinde önemli bir azalma göstermediğini belirtmişlerdir. Duvar malzemelerinin toplam renk farklılıklarına göre etkinlik sırasının AG> M20> M7 şeklinde olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak dondurarak kurutma yöntemi ile safran yaprağı ekstraktının kapsüllenmesi ve M20, M7 ve AG duvar malzemelerinin depolama sırasında antosiyaninleri koruyabileceğini bildirmişlerdir.

Patil ve ark. (2014), guava tozunu geliştirmek için yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanarak püskürtmeli kurutma işlemini optimize etmişlerdir. Bağımsız değişkenlerin farklı seviyelerde maltodekstrin konsantrasyonu ve giriş havası sıcaklığı olduğunu yanıtların nem içeriği, dağılabilirlik, çözünürlük ve C vitamini değeri olduğunu belirtmişlerdir. Bağımsız değişkenlerin tüm yanıtları önemli ölçüde etkilediğini belirlemişlerdir. Deneysel değerlerin tahmin edilen değerlerle yakın uyum içinde olduğu ve modelin guava tozunun kalite özelliklerini tahmin etmedeki uygunluğunu kabul edilebilir sınırlar içinde olduğunu saptamışlardır. Guava tozunun ticari meyve suyu tozlarına göre daha yüksek miktarda C vitamini içerdiğini ve

yapışkanlık, kristalleşme, çökme ve topaklanma olmaksızın serbestçe aktığını tespit etmişlerdir.

Ramirez ve ark. (2015), bir model meyve suyunun püskürtmeli ve dondurarak kurutulmuş kapsüllerinin gallik asit içeriği üzerindeki maltodekstrin ve arap zamkı konsantrasyonunun ve operasyonel değişkenlerin etkisini araştırmışlardır. Bir model meyve suyunu püskürtmeli kurutucuda, besleme akışı (72, 108 ve 144 mL/s) ve hava sıcaklığı (80, 100 ve 120 °C) koşullarında, dondurarak kurutucuda değişen basınçta (300 ve 500 mTorr) değişen bir donma hızı (0.3 ve 0.7°C/dk) koşullarında kapsüle etmişlerdir. Püskürterek ve dondurarak kurutulan kapsüllerde baskın duvar malzemesi olarak düşük azap zamkı konsantrasyonunun daha yüksek bir gallik asit içeriğine yol açtığını belirtmişlerdir. Sırasıyla dondurarak kurutma ve püskürtmeli kurutma işlemlerinde daha düşük bir donma oranı ve daha düşük bir hava sıcaklığı kapsüllerde daha yüksek polifenol içeriği ile sonuçlandığını tespit etmişlerdir. Püskürtmeli kurutma için sonuçların hava giriş sıcaklığı 85-105 °C, besleme akışı 80-120 mL/sa, kapsülleyici konsantrasyonu %10-20, kapsülleyici oranının %50-80 kurutma koşullarında olduğunu saptamışlardır.

Korkmaz (2016), Şanlıurfa'ya ait geleneksel isot, pul kırmızıbiber ve endüstriyel isotun 12 ay depolama boyunca biyokimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimleri araştırmıştır. Pul biberlerin su aktivitesi değerlerinin farklılık gösterdiğini, nem oranları arasında önemli fark bulunmadığını belirtmiştir. Her üç pul biberde depolama süresinin renk kalitesine olumsuz etki gösterdiğini tespit etmiştir. Kapsaisinoid içeriğinin pul biberlerde depolama sırasında düzenli olmayan değişimler gösterdiğini saptamıştır. İsot üretiminde C vitamininin tamamen kaybolduğunu ve aflatoksin içeriklerinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu tespit etmiştir. Pul biberlerin üretimi esnasında antioksidan kapasitenin artan ve azalan değişimler gösterdiğini, üretim sonunda yükseldiğini belirtmiştir. Pul biberlerin oda sıcaklığında polietilen torbalarda depolanması ve üretimde sıcaklığın yüksek olmasının pul biberlerin baharatlık kalitesini olumsuz etkilediğini tespit etmiş ve bu nedenle pul biberlerin raf ömrü boyunca uygun koşullarda paketlenmesi ve depolanması gerektiğini belirtmiştir.

Jafari ve ark. (2017), nar suyunu seyreltip damıtılmış su ile 12°brix'e standardize edip farklı oranlarda (%25, %35, %45) maltodekstrinle karıştırıp püskürtmeli kurutma yöntemiyle kurutmuşlardır. Püskürtmeli kurutucunun farklı giriş sıcaklıkları ve maltodekstrin konsantrasyonlarının tozun özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Farklı kurutma sıcaklıklarının L* ve a* değerlerine önemli bir etkisinin olduğunu, maltodekstrin oranının yoğunluk, antosiyanin, a* ve b* değerlerine etkisinin olduğunu belirlemişlerdir. Suda çözünürlük indeksinin %92-%97 arasında değiştiğini ve hava sıcaklığı ve maltodekstrin ilavesinden etkilenmediğini saptamışlardır. SEM analizinde daha yüksek sıcaklık ve maltodekstrin oranında, yüksek ısı transferi ve yüksek viskozite oranları nedeniyle daha büyük parçacıkların oluştuğunu tespit etmişlerdir. Optimum nar suyu tozlarının, daha düşük sıcaklık (124 °C) ve maltodekstrin oranında (%20) elde edilebilecek daha yüksek yoğunluk, antosiyanin içeriği, suda çözünürlük indeksi ve a* değerlerine sahip olması gerektiğini bildirmişlerdir.

Ballesteros ve ark. (2017), püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleriyle farklı kaplama malzemeleri kullanarak kullanılmış kahve telvesinden ekstrakte edilen fenolik bileşikleri kapsüllemişlerdir. Arap zamkı ile kapsüllemenin flavonoidlerin ve fenolik bileşiklerin tutulmasının yanı sıra antioksidan aktivitenin üzerinde zararlı bir etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Maltodekstrin ile kapsüllemenin matris içinde flavonoid ve fenolik bileşiklerin en yüksek tutma yüzdelerinde olduğunu bulmuşlardır. Hem kurutma teknikleri (dondurarak kurutma ve püskürterek kurutma) hem de kaplama malzemesinin (maltodekstrin, arap zamkı veya bu bileşenlerin bir karışımı), fenolik bileşiklerin kapsüllenmesini önemli ölçüde etkilediğini tespit etmişlerdir. Fenolik bileşikleri dondurarak kurutma yöntemi ve maltodekstrin duvar malzemesi kullanılarak kapsüllemenin en iyi sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir.

Pellicer ve ark. (2018), püskürtmeli kurutma yöntemi ile çeşitli enkapsülasyon ajanları kullanarak çilek aromasını mikroenkapsüle etmişlerdir. Elde dilen tozları nem içeriği, su aktivitesi, kapsülleme verimliliği, toplam uçucu bileşikler, SEM analizi ve yapısal özellikleri açısından karakterize etmişlerdir. Kurutma veriminin maltodekstrinler/ksantan sakızı/ β-siklodekstrin'ler karışımı hariç %45-%57 arasında

değiştiğini ve nem içeriğinin %1.3-%3.3 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Uçucu bileşiklerin kapsülleme verimliliği açısından maltodekstrinler/modifiye nişasta/ β-siklodekstrin karışımının en iyi sonuçlar verdiğini saptamışlardır. Maltodekstrinler/arap sakızı/ β-siklodekstrin'lerin ve maltodekstrinler/modifiye nişasta/ β-siklodekstrin'lerin küresel, daha pürüzsüz ve daha homojen partiküller oluşturduğunu belirtmişlerdir. Aromayı kapsüllemek için maltodekstrinler/modifiye nişasta/ β-siklodekstrin karışımının en iyi özellikleri sergilediğini tespit etmişlerdir.

Varhan (2018), kapsaisini farklı kaplama maddeleri kullanarak emülsiyon/dispersiyon şeklinde hazırlayıp, sprey soğutma yöntemiyle enkapsüle etmiştir. Elde edilen tozlarda nem, su aktivitesi, termal erime davranışının belirlenmesini; sıkıştırılmış kitle yoğunluğu, kitle yoğunluğu, carr indeks, partikül boyut dağılımı, partikül morfolojisi, toplam kapsaisin miktarı, Scoville acılık indeksi ve ürün verimini araştırmıştır. Kapsaisin mikropartiküllerine ait nem içeriğinin %5.08-5.13 arasında değiştiğini, sadece palm yağı ile hazırlanan denemelerde su bulunmadığı için nem miktarı olmadığını belirtmiştir. Tek tabakalı partiküllerin, çift tabakalı partiküllere göre topaklanmaya daha meyilli olduğunu tespit etmiştir. Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu ve kitle yoğunluğu arasındaki yüksek farklılıktan dolayı tozların, akabilirliğinin kötü olduğunu belirtmiştir. Toplam kapsaisin miktarının tüm örneklerde ortalama %4.21 kayıpla geri kazanılabildiğini tespit etmiştir.

Krzykowskia ve ark. (2018), dondurularak kurutulmuş biberin kurutma kinetiği, L-askorbik asit içeriği, renk ve antioksidan aktivitesi üzerine haşlama, sitrik asit ilavesi ve kurutma sıcaklığının etkilerini araştırmışlardır. Biberin renk parametreleri, sıcaklık 40°C ve 60°C olduğunda kırmızılık değerinin arttığını, 20 °C'de liyofilize edildiğinde azaldığını belirtmişlerdir. Taze biberin fenolik içeriğinin dondurarak kurutma işlemiyle azaldığını, L-askorbik asit içeriğininde 60 °C kurutma sıcaklığında azaldığını tespit etmişlerdir.

Şengün (2019), kırmızı biber tohum yağını maltodekstrin ve arap zamkı ile kapsüllemiştir. Elde edilen mikroenkapsülleri 4ºC'de ve oda sıcaklığında 30 gün süresince depolamıştır. Depolama sırasında carr indeks değerlerinin 4ºC'de 43.09-

46.26 arasında, oda sıcaklığında ise 43.49- 46.26 arasında değiştiğini ve büyük farklılıklar oluşmadığını belirtmiştir. Depolama süresince su aktivitesi değerlerinin arttığını bildirmiştir. Her iki depolama sıcaklığında yüzey renk parametre değerlerinde büyük bir fark olmadığını, depolama sırasında a* değerinin her iki ortamda da azaldığını, b* değerinin ise 4 ºC'de depolama boyunca yükseldiğini, oda sıcaklığında ise azaldığını tespit etmiştir.

Singh ve ark. (2019), Jamun (*Syzygium cumini* L.) meyvelerinden püskürtmeli kurutma ile besin maddelerini ve fitokimyasalları korumak için jamun küspe tozu üretmeyi amaçlamışlardır. Püskürtmeli kurutmada 185 °C giriş havası sıcaklığı ve %10 maltodekstrin konsantrasyonunda optimum jamun tozu üretmişlerdir. Optimum tozun işlevsel ve besleyici değerini koruduğunu ve düşük su içeriği ve düşük higroskopisite nedeniyle daha fazla stabiliteye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Akyar (2019), taze biberlerden geleneksel yöntemle üretilen isot baharatlarını polipropilenli vakumlu ve vakumsuz poşet ambalajlarda, kahve renkli ve renksiz cam şişelerde 12 ay depolayarak kalite özelliklerinde meydana gelen değişimleri araştırmıştır. İsot baharatlarında depolama boyunca esmerleşme indeksi değerlerindeki artışın önemli olduğunu, yüzey renk parametrelerindeki değişimlerin önemli olmadığını belirtmiştir. En yüksek esmerleşme indeksi değerini polipropilenli vakumlu poşet, en düşük kırmızı/sarı, ASTA ve karotenoid değerlerinin polipropilenli vakumlu poşet ve renkli renksiz cam şişe ambalaj materyallerinde olduğunu tespit etmiştir. Baharatların acılık maddelerinde depolama süresi boyunca önemli bir değişme olmadığını belirtmiştir. Araştırma sonucunda isotların renkli cam şişelerde ve polipropilenli vakum poşetlerde depolanması gerektiğini bildirmiştir.

Uğurtay (2020), kekik suyu ve ekstresini püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleriyle enkapsüle etmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutmada verimin dondurarak kurutma yöntemi ile kurutmaya göre daha düşük olduğunu belirtmiştir. Tozların su aktivitesi değerleri 0.078-0.416 a_w aralığında, ıslanabilirlik değerleri 15.33-302.66 sn aralığında, kitle yoğunlukları değerleri 0.130-0.750 aralığında, sıkıştırılmış kitle yoğunlukları değerleri 0.20-0.880 aralığında,

hausner oranları 1.11-1.98 aralığında ve carr indeks değerlerini 10.14-49.59 aralığında bulmuştur. Dondurarak kurutma işlemi yapılmış enkapsüle tozların daha iyi yapışkanlık derecesine sahip olduğunu ve daha iyi carr indeks değerine sahip olduğunu belirtmiştir.

Boz (2020), tatlı kırmızı biberi sıcak hava ve mikrodalga-vakum kurutma yöntemiyle kurutmuş ve kalite parametrelerini araştırmıştır. En yüksek antioksidan aktivitenin 600 W/0,06 MPa mikrodalga-vakum gücünde, en düşük ise 180 W/0,02 MPa mikrodalga-vakum gücünde tespit etmiş ve antioksidan aktivitede kurutma süresinin kısalması ile artış olduğunu belirtmiştir. Kurutulmuş biberde L* değerinin taze bibere göre çok az değişim olduğunu, a*değerinin mikrodalga-vakumda kurutulan örneklere göre etüvde kurutulan örneklerin daha iyi sonuçlar verdiğini tespit etmiştir. Mikrodalga-vakum sistemiyle kurutulan örneklerde askorbik asit miktarında etüve göre çok iyi sonuçlar verdiğini belirtmiştir. Mikrodalga-vakum prosesinde elde edilen ürünlerin kimyasal, fiziksel bakımından daha iyi sonuçlar sağladığını, vakumla birlikte yüksek sıcaklık etkisi ile yanmanın önüne geçilebilmesi ve ısıya duyarlı vitaminlerin daha iyi korunduğunu tespit etmiştir.

Guo ve ark. (2020), 12 duvar malzemesi kombinasyonu ile formüle edilen kurkuminin püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleriyle kapsüllemenin mikrokapsülleme verimliliği, nem içeriği, renk değerleri, parçacık boyutu dağılımı, morfoloji ve çevresel faktörlere karşı etkisini incelemişlerdir. Kurkuminin dondurarak kurutma yöntemiyle kapsüllemenin daha yüksek mikrokapsülleme verimliliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Püskürmeli kurutma ile kapsüllemenin daha küçük, daha düzenli ve daha pürüzsüz şekillere sahip mikropartiküller ürettiğini tespit etmişlerdir. Püskürterek kurutulmuş mikropartiküllerin dondurarak kurutulmuş olan mikropartiküllerden daha sarı olduğunu belirtmişlerdir. Mikropartiküllerin nem içeriğinin ortalama %5 civarında veya altında olduğunu saptamışlardır.

İncedayı (2020), sıcak su haşlama, mikrodalga haşlama ve ohmik ısıtma ön işlemlerinin kurutulmuş kırmızı biberde kalite özellikleri ve kurutma kinetiği üzerine

etkisini araştırmıştır. Çalışmada 60 ve 70 °C'de kurutulan biberlerin kırmızı pigment içeriğini 60 °C'de sıcak su haşlama, mikrodalga haşlama, ohmik ısıtma ön işlemlerinde sırasıyla 422.14, 314.95, 443.07 mg 100 g^{-1} kuru madde 70 °C'de sırasıyla 287.78, 283.78, 320.55 mg 100 g^{-1} kuru madde olarak bulmuştur. 60 °C'de kurutulmuş biberlerin taze biberden daha yüksek kırmızı pigment içerdiğini, 70 °C'de kırmızı pigment içeriğinin taze olanlardan düşük olduğunu tespit etmiştir.

Al (2020), püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemlerini kullanarak trüf mantarı (*Tuber aestivum*) ekstre ve aromalarını enkapsüle etmiş ve fizikokimyasal, duyusal ve morfolojik özelliklerini incelemiştir. Dondurarak kurutma ile üretilen enkapsüllerin su aktivitesi değerlerinin daha iyi olduğunu, kapsülleme veriminin daha yüksek olduğunu tespit etmiştir. Püskürtmeli kurutmayla elde edilen enkapsüllerde ıslanabilirlik, carr indeks ve hausner oranı değerlerinin daha kabul edilebilir olduğunu belirtmiştir. Dondurarak kurutma ile üretilen enkapsüllerin püskürtmeli kurutma ile üretilen enkapsüllere göre daha düşük miktarda fenolik madde içerdiğini ve flavanoid miktarının ise bulunmadığını tespit etmiştir.

Woldemariam ve ark. (2022), Etiyopya'da yerel piyasadan temin ettikleri kırmızı biberi 3 gün güneşte kuruttuktan sonra çekiçli değirmende toz hale getirip fizikokimyasal, fonksiyonel, oksidatif stabilite ve reolojik özelliklerini araştırmışlardır. Kırmızı biber tozunun pH değerini 5.62, su aktivitesi değerini 0.263 a_w, nem içeriğinin çoğu gıda tozları gibi %5 veya daha düşük olduğunu, hausner oranı ve carr indeks değerlerinin sırasıyla %1.48, %32 olduğunu belirtmişlerdir. Kırmızı biber tozunun parlak kırmızı renginin sarıya baskın olduğunu tespit etmişlerdir.

Aşkın ve Yazıcı (2021), kurutmanın kırmızı biberin fiziksel kalite, renk gelişimi ve biyoaktif bileşikleri üzerine olan etkisini araştırmışlardır. Kurutmayla numunelerin L* değerinde %38,52'lik bir azalma olduğunu ve bu azalmanın kurutma sırasında kahverengi pigment oluşumuna ve nem oranındaki azalmaya bağlı olabileceğini, a* değerindeki %33.53'lük azalmanın kurutma sırasında karotenoidlerin ısıl bozunması ile azalan karotenoid içeriği ile ilgili olduğunu ve b* değerinde ise %25.37'lik azalma olduğunu belirtmişlerdir. Kurutulan örneklerin ton açısının 28.84'ten 32.93'e

yükselerek renk bozulmasına işaret ettiğini tespit etmişlerdir. Taze ve kurutulmuş kırmızı biber örneklerinin ASTA değerinin sırasıyla 154 ve 182 birim/g kuru madde olarak saptamışlardır. Kırmızı biberde renk bozulmasının başlıca nedeninin, kurutma sırasında meydana gelen enzimatik olmayan esmerleşme ve karotenoid kaybı olduğunu bildirmişlerdir.

Aguiar ve ark. (2021), dondurarak kurutma işleminin Brezilya Amazonia bölgesinden üç biber çeşidinin (cheiro, murupi ve malagueta) kimyasal bileşimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Malagueta biberinin palmitik ve linoleik asitler, C vitamini, β-karoten ve potasyum içeriğini koruduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca SPME-GC/MS ile toplam altmış iki uçucu bileşik tanımlandığını tespit etmişlerdir. Dondurarak kurutma işleminin taze biberlerdeki uçucu bileşik içeriğini azalttığını ve biberlerdeki yağ asitleri ve besin içeriğini korumak için faydalı olduğunu bildirmişlerdir.

Kalajahi ve Gandiha (2022), ısırgan otu ekstraktını püskürtmeli kurutma koşullarında (maltodekstrin konsantrasyonu, besleme akış hızı ve giriş havası sıcaklığı) optimize edip elde edilen kapsüle ısırgan otu ekstraktının kimyasal ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Giriş havası sıcaklığının yükseltilmesi kapsüllenmiş ısırgan özü tozunun antioksidan aktivitesinin ve toplam fenollerinin azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Optimum koşullarda (150 °C'lik giriş havası sıcaklığı, 16.9 g/100 g'lık maltodekstrin konsantrasyonu ve 3.4 ml/dak'lık besleme akış hızı) en iyi verim %85.43, kapsülleme verimliliği %48.11, toplam fenol 22.43 mg GAE/g ve antioksidan aktiviteyi 37.12 g/100 ml olarak bulmuşlardır. Optimum koşullarda üretilen kapsüllenmiş ısırgan özü tozunun yüzeyinde çöküntüler hafif kırışıklıklar ve küresel morfolojinin yanı sıra amorf bir yapı gösterdiğini belirtmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, materyal olarak taze kırmızı Urfa biberi (*Capsicum annum* L.) kullanılmıştır. Şanlıurfa hal pazarından temin edilen ve çalışmada kullanılan biberlere ait görsel aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1). Enkapsülasyon işleminde duvar materyali olarak gam arabik (Alfasol, Türkiye) ve maltodekstrin (Tito, Türkiye) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan taze Urfa biberi

3.1.1. Biber ekstresinin hazırlanması

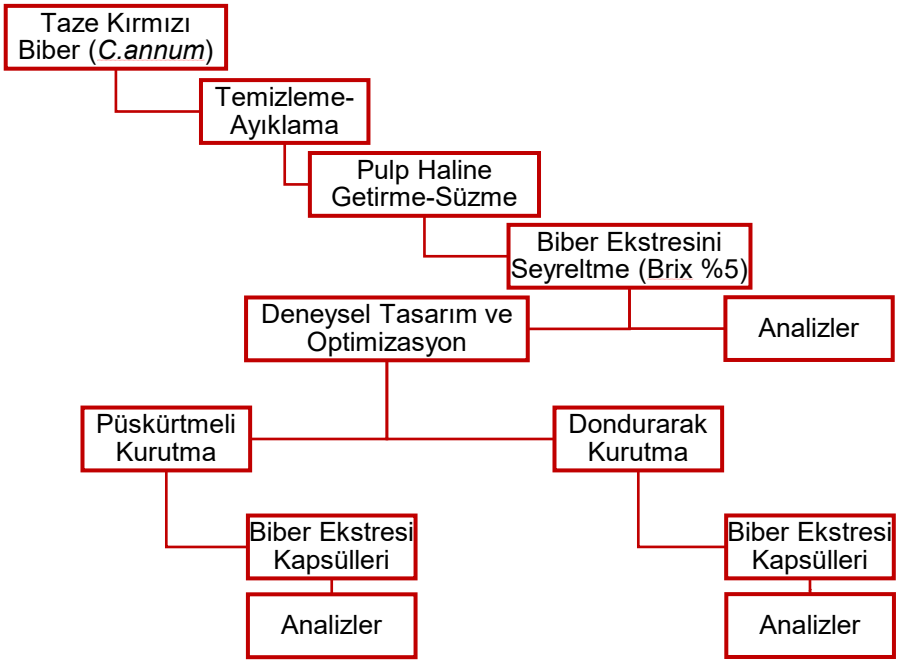
Çürük ve ezikleri uzaklaştırılan taze biberler yıkandıktan sonra sap ve tohumları uzaklaştırılmıştır. Temizlenen biberler parçalandıktan sonra blender yardımıyla pulp haline getirilmiştir (Şekil 3.2). Taze kırmızı biber püresi bir bez yardımıyla süzülerek biber ekstrisi elde edilmiştir. Elde edilen %8 Brix içeriğine sahip biber ekstresi saf su yardımıyla %5'e seyreltilmiştir. Biber ekstresi püskürtmeli kurutucu ve dondurarak kurutucuda toz hale getiriline kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2. Temizlenen ve pulp haline getirilen biberler

3.2. Yöntem

Bu çalışma kapsamında uygulanan işlemler Şekil 3.3'te verilmiştir. Temizlenip pulp haline getirilen biberler süzülüp ekstresi (%5 brix) elde edildikten sonra analizleri yapılmıştır. Biber ekstresinden maltodekstrin/gam arabik (MD/GA) kaplama materyali kullanılarak püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsülasyonu için Design expert 7.0.0 programı ile elde edilen deneysel tasarıma göre optimizasyonu yapılmıştır. Elde edilen optimizasyon koşullarına göre püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile optimum enkapsüle tozlar üretilmiştir. Elde edilen enkapsüle tozların fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.3. Çalışma kapsamında uygulanan işlemler

3.2.1. Biber ekstresinin enkapsülasyon işlemi

3.2.1.1. Deneme planı ve optimizasyonu

Deneysel tasarım, sonuçların analizinden sonra deney için önemli görülen değişkenleri seçerek ilgilenilen yanıt üzerindeki etkisini bulmak için değişimin denetlendiği bir süreç analiz çeşididir (Akkuş ve Karabudak, 2020).

Optimizasyon çalışmalarında Design Expert (7.0.0) programının RSM (Response Surface Methodology) ve Merkezi Kompozit Tasarımı (Central Compozite Design) kullanılmıştır.

Tez kapsamında biber ekstresinden püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleriyle enkapsüle biber tozu üretimi için iki farklı deneme planı kullanılmıştır. Biber ekstresi tozu üretiminde Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi püskürtmeli kurutucuda sıcaklık (A), MD/GA oranı (B) ve toplam katı madde (C) olmak üzere üç bağımsız değişkenin; Çizelge 3.2'de gösterildiği gibi dondurarak kurutucuda MD/GA oranı (A)

ve toplam katı madde (B) olmak üzere 2 bağımsız değişkenin verim, su aktivitesi, ıslanabilirlik, kütle yoğunluğu, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu, hausner oranı, carr indeks, yüzey renk parametrelerinden a* değeri ve esmerleşme indeksi gibi bağımlı değişkenlerin üzerindeki etkisini incelemek için merkezi kompozit tasarımı ve yüzey yanıt yöntemi ile çalışılmıştır. Püskürtmeli ve dondurarak kurutucuda enkapsüle toz üretiminde kullanılan deneme planı Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Püskürtmeli kurutmada deney tasarımı bağımsız değişkenleri ve seviyeleri

Bağımsız Değişken	Düşük değer (-1)	Yüksek değer (+1)
A: Sıcaklık (°C)	130	180
B: MD/GA (MD)	30	70
C: TKM	50	70

Çizelge 3.2. Dondurarak kurutmada deney tasarımı bağımsız değişkenleri ve seviyeleri

Bağımsız Değişken	Düşük değer (-1)	Yüksek değer (+1)
A: MD/GA (MD)	30	70
B: TKM	50	70

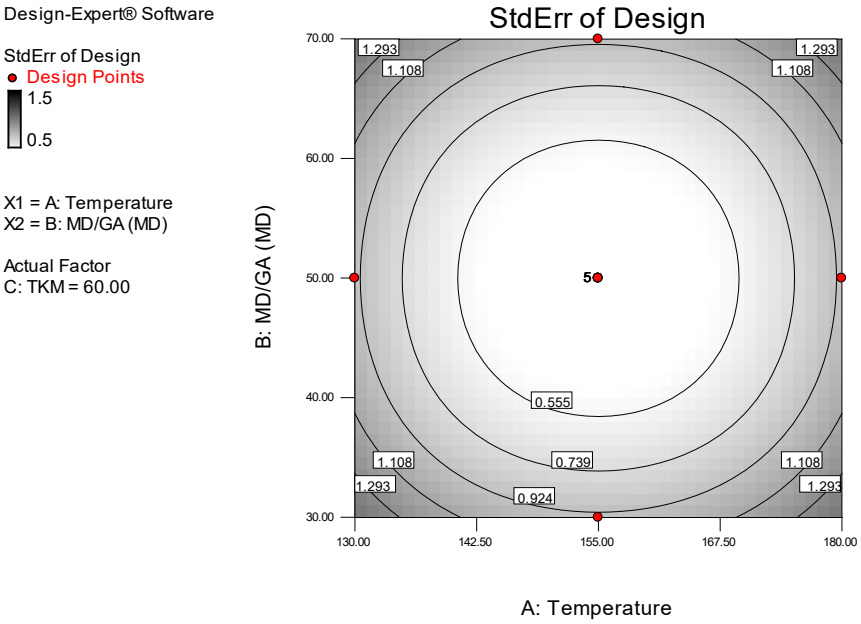
Çizelge 3.3. Püskürtmeli kurutucuda enkapsüle toz üretimi için hazırlanan deneysel tasarım

Std	Run	Block	A: Sıcaklık (°C)	B:MD/GA	C: TKM
1	1	Block 1	180	70	50
11	2	Block 1	155	50	60
8	3	Block 1	155	70	60
10	4	Block 1	155	50	70
13	5	Block 1	155	50	60
9	6	Block 1	155	50	50
7	7	Block 1	155	30	60
3	8	Block 1	130	70	70
14	9	Block 1	155	50	60
12	10	Block 1	155	50	60
2	11	Block 1	180	30	70
15	12	Block 1	155	50	60
6	13	Block 1	180	50	60
5	14	Block 1	130	50	60
4	15	Block 1	130	30	50

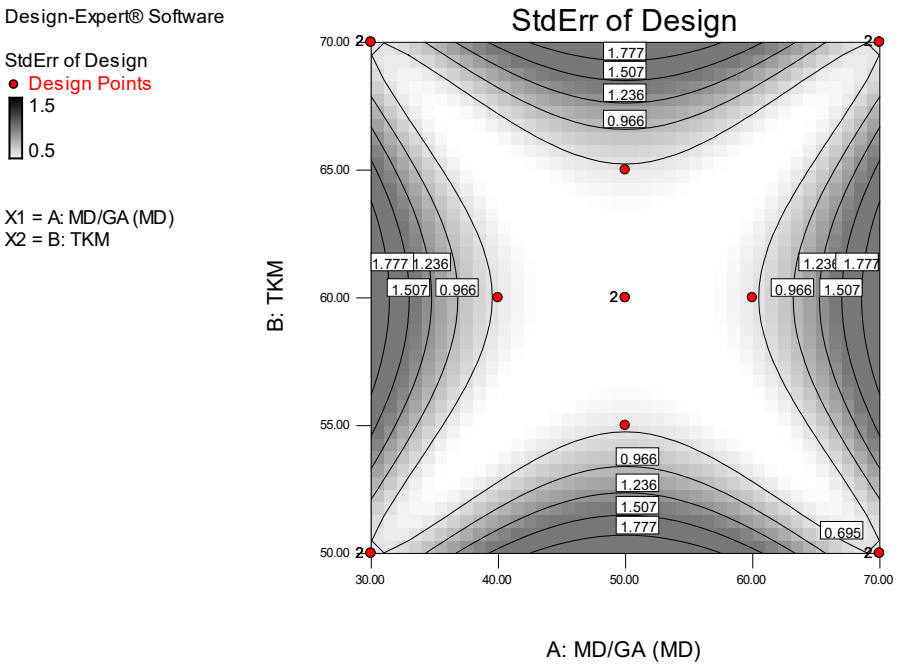
Çizelge 3.4. Dondurarak kurutucuda enkapsüle toz üretimi için hazırlanan deneysel tasarım

Std	Run	Block	A:MD/GA	B: TKM
3	1	Block 1	70	50
5	2	Block 1	30	70
13	3	Block 1	50	60
4	4	Block 1	70	50
11	5	Block 1	50	55
14	6	Block 1	50	60
8	7	Block 1	70	70
6	8	Block 1	30	70
12	9	Block 1	50	65
10	10	Block 1	60	60
9	11	Block 1	40	60
1	12	Block 1	30	50
2	13	Block 1	30	50
7	14	Block 1	70	70

Merkezi kompozit tasarımına göre Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te gösterilen deneysel tasarım grafiklerinde biber ekstresinden püskürtmeli kurutma yöntemiyle enkapsüle toz üretimi için 5'i merkez noktada olmak üzere toplam 15 deneme; biber ekstresinden dondurarak kurutma yöntemiyle enkapsüle toz üretimi için 6'sı merkez noktada olmak üzere toplam 14 deneme gerçekleştirilmiştir. Optimum işlem koşullarının belirlenmesi, kaplama materyallerinin oranı (MD/GA), verim ve ıslanabilirliğin maksimize edilmesi; sıcaklık (püskürtmeli kurutucuda), toplam katı madde miktarı (TKM), su aktivitesi (dondurarak kurutucuda), kütle yoğunluğunun (dondurarak kurutucuda) minimize edilmesiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Püskürtmeli kurutma için hazırlanan deneysel tasarım grafiği



Şekil 3.5. Dondurarak kurutma için hazırlanan deneysel tasarım grafiği

Biber ekstresinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonu için seçilen optimum değerler ve önem seviyeleri Çizelge 3.5'te verilmiştir. Sıcaklık 130-180°C, duvar malzemesi 50-70 g arasında, MD/GA ise %30-70 aralığında seçilmiştir.

Verim, ıslanabilirlik, su aktivitesi, kütle yoğunluğu, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu gibi analizler için önem derecesi 3-5 arasında seçilmiştir.

Çizelge 3.5. Biber ekstresinin püskürtmeli kurutma için uygulanan enkapsülasyon reçetesi

İsim	Hedef	En Düşük Sınır	En Yüksek Sınır	Önem
Sıcaklık	Minimum	130	180	5
MD/GA(MD)	Maksimum	30	70	5
TKM	Minimum	50	70	5
Verim	Maksimum	15,74	36,36	5
Su aktivitesi	Aralık içinde	0,102	0,212	3
Islanabilirlik	Maksimum	102	300	5
Kitle yoğunluğu	Aralık içinde	0,526	0,714	3
Sıkıştırılmış Kütle Yoğunluğu	Aralık içinde	0,344	0,454	3
Esmerleşme indeksi	Aralık içinde	0,000853	0,002551	5

Biber ekstresinin dondurarak kurutma yönteminde enkapsülasyon için seçilen optimum değerler ve önem seviyeleri Çizelge 3.6'da verilmiştir. Duvar malzemesi 50-70 g arasında, MD/GA ise %30-70 aralığında seçilmiştir.

Verim, ıslanabilirlik, su aktivitesi, kütle yoğunluğu, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu gibi analizler için önem derecesi 2-5 arasında seçilmiştir.

Çizelge 3.6. Biber ekstresinin dondurarak kurutma için uygulanan enkapsülasyon reçetesi

İsim	Hedef	En Düşük Sınır	En Yüksek Sınır	Önem
MD/GA(MD)	Maksimum	30	70	5
TKM	Minimum	50	70	5
Verim	Maksimum	75,77	87,71	3
Su aktivitesi	Minimum	0,036	0,146	5
Islanabilirlik	Maksimum	15	157	5
a* değeri	Aralık içinde	20,95	23,9875	4
Kitle yoğunluğu	Minimum	0,434	0,588	5
Sıkıştırılmış Kitle yoğunluğu	Aralık içinde	0,37	0,5	3
Carr index	Aralık içinde	9,505703	25,04505	2
Hausner Oranı	Aralık içinde	1,105042	1,334135	3
Esmerleşme indeksi	Aralık içinde	0,000487	0,001854	2

Çalışma için uygun modelin seçiminde istatistiksel parametreler olan Fisher's varyans oranı (F), p-değerleri, regresyon katsayısı (R^2) ve düzeltilmiş regresyon sayısı (R^2_{adj}) göz önüne alınarak incelenmiştir. Tasarlanan modellerin matematiksel uyumunu belirleyebilmek için "lack of fit" terimi yani uyum eksikliği incelenmiştir. Uyum eksikliği ve regresyon katsayısının maksimum olduğu modeller değerlendirilmiştir. Matematiksel modelde yer alan bağımlı değişkenlerin önemi varyans analizi ile belirlenmiş ardından optimum noktanın belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.2. Püskürtmeli ve dondurarak kurutmada enkapsülasyon için optimum üretim şartları

Püskürtmeli kurutucuda enkapsüle biber ekstresi tozu üretimi için optimum şartlar; 250 ml biber ekstresi, %67.46 MD/GA, 55.64 gram toplam katı madde, 130°C giriş sıcaklığı, %90 aspiratör çalışma hızı ve çözelti besleme hızı 15 ml/dk olarak belirlenmiştir. Optimum şartlara göre püskürtmeli kurutucuda enkapsüle tozlar üretilmiştir. Biber ekstresinin püskürtmeli kurutucuda kapsülleme işlemi Şekil 3.6'da verilmiştir.

Dondurarak kurutucuda enkapsüle biber ekstresi tozu üretimi için optimum şartlar; 75 ml biber ekstresi, %68.61 MD/GA, toplam katı madde 50.16 gram olarak belirlenmiştir. Optimum şartlara göre dondurarak kurutucuda enkapsüle tozlar

üretilmiştir. Biber ekstresinin dondurarak kurutucuda kapsülleme işlemi Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.6. Biber ekstresinin püskürtmeli kurutucu (spray dryer) ile kapsülleme işlemi



Şekil 3.7. Biber ekstresinin dondurarak kurutucu (freeze dryer) ile kapsülleme işlemi

3.2.2. Fiziksel ve kimyasal analizler

3.2.2.1. Kuru madde tayini

Biber ekstresi ve enkapsüle biber tozlarından sabit tartıma gelen petri kaplarına bir gram ilave edilip 105 °C'de fanlı etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir. Örneklerin son tartımı yazılıp aşağıda verilen formüle göre (3.1) hesaplanmıştır (AOAC, 2005a).

$$R_O = 100 - \left(\left(\frac{R - R_S}{R_i - R_S}\right) \times 100\right) \quad (3.1)$$

R_O = Kuru madde oranı

R = Herhangi bir zamandaki örnek aralığı

R_S = Sabit bir değere gelmiş örnek ağırlığı

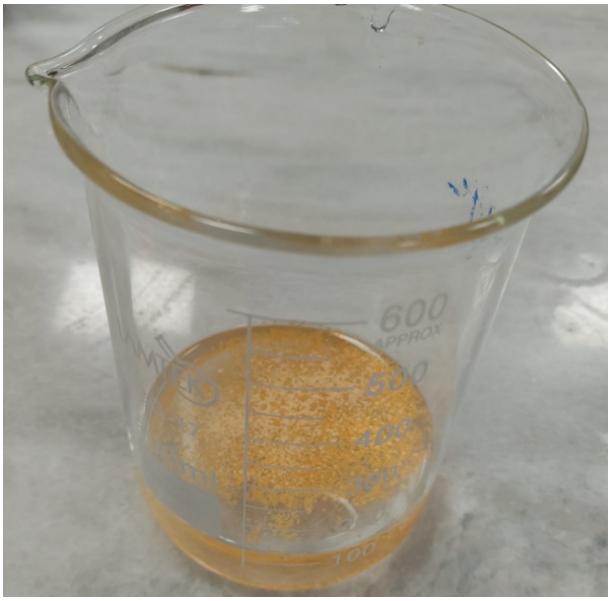
R_i = Örneğin ilk ağırlığı

3.2.2.2. Su aktivitesi

Su aktivitesi analizi Tatar ve ark. (2014) tarafından kullanılan metoda göre yapılmıştır. Biber ekstresi ve enkapsüle biber tozlarının su aktiviteleri Aqualab model su aktivitesi cihazı ile yapılmıştır.

3.2.2.3. Islanabilirlik

Islanabilirlik değerinin belirlenmesi amacıyla bir behere 100 ml saf su eklenmiş ve 1 gram enkapsüle haldeki biber ekstresi tozu belirli bir yükseklikten aktarılmıştır (Şekil 3.8). Enkapsüle tozun su yüzeyinden kaybolma süresi belirlenmiştir (Turchiuli ve ark., 2005).



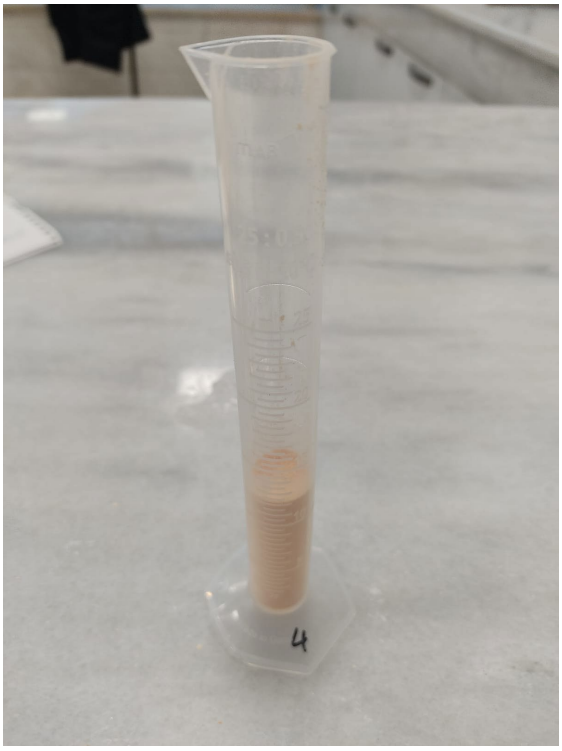
Şekil 3.8. Islanabilirlik analizi

3.2.2.4. Kütle yoğunluğu ve sıkıştırılmış kitle yoğunluğu

Enkapsüle edilmiş örneklerin kütle yoğunluğu ve sıkıştırılmış kitle yoğunluğu Tatar ve ark. (2014) tarafından kullanılan metodun kısmı modifikasyonuna göre yapılmıştır. Buna göre Şekil 3.9'da gösterildiği gibi 20 ml'lik mezür içerisine enkapsüle örnekten 5 gram belirli bir yükseklikten aktarılmıştır. Örneğin mezür içinde kapladığı hacim not edilmiştir. Ardından sıkıştırılmış kitle yoğunluğunu belirlemek amacıyla enkapsüle örneğin bulunduğu mezür düz bir zemine 200 defa vurularak işlem gerçekleştirilmiş ve sıkıştırılmış hacim not edilmiştir. Kütle yoğunluğu (3.2) ve sıkıştırılmış kitle yoğunluğu (3.3) aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$Kütle\ yoğunluğu = \frac{Örnek\ miktarı\ (g)}{İlk\ hacim\ (ml)} \tag{3.2}$$

$$Sıkıştırılmış\ kitle\ yoğunluğu = \frac{Örnek\ miktarı\ (g)}{Sıkıştırılmış\ hacim\ (ml)} \tag{3.3}$$



Şekil 3.9. Kütle yoğunluğu ve sıkıştırılmış kitle yoğunluğu analizi

3.2.2.5. Hausner oranı ve carr indeks

Toz haldeki ürünlerin akışkanlıkları hakkında bilgi veren (Çizelge 3.7) hausner oranı ve carr indeks değerleri için kütle ve sıkıştırılmış kitle yoğunluğu değerlerinden yararlanılmıştır. Bu değerler (3.4) ve (3.5)'te verilen formüllere göre hesaplanmıştır (Turchiuli ve ark., 2005).

$$\text{Carr indeks} = \frac{\text{Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu} - \text{Kütle yoğunluğu}}{\text{Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu}} * 100 \qquad (3.4)$$

$$\text{Hausner oranı} = \frac{\text{Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu}}{\text{Kütle yoğunluğu}} \qquad (3.5)$$

Çizelge 3.7. Carr indeks, hausner oranı ve akışkanlık ilişkisi

Carr indeks	Hausner Oranı	Akışkanlık
≤10	1.00-1.11	Mükemmel
11-15	1.12-1.18	İyi
16-20	1.19-1.25	Orta
21-25	1.26-1.34	Geçerli
26-31	1.35-1.45	Zayıf
32-37	1.46-1.59	Çok zayıf
38≥	1.60≥	Çok kötü

3.2.2.6. Verim analizi

Biber ekstresinin mikroenkapsüle edilmesi sonucunda enkapsüle edilmiş miktarı ve buna girdi oluşturan bileşenlerin kütleleri (3.6)'da verilen formüle göre hesaplanmıştır (Quispe- Condori ve ark., 2011).

$$\text{Verim } \% = \frac{\text{Kurutmadan elde edilen mikrokapsüllerin kütlesi}}{\text{Kurutmaya beslenen girdilerin kütlesi (KM)}} \times 100 \qquad (3.6)$$

3.2.2.7. Renk özellikleriyle ilgili analizler

Biber ekstresi ve enkapsüle tozlarda renk özellikleri olarak ekstrakte edilebilir renk (ASTA), kırmızılık/sarılık, esmerleşme indeksi ve yüzey renk analizleri yapılmıştır.

3.2.2.7.1. Ekstrakte edilebilir renk (ASTA) analizi

Örneklerin ekstrakte edilebilir rengi, ASTA (American Spice Trade Assocation) değerinin saptanmasıyla belirlenmiştir. 0.1 g örnek tartılarak 100 mL aseton içerisinde karıştırıldıktan sonra 16 saat karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Ardından aseton referans alınarak spektrofotometrede (Libra S70, Biochrom, İngiltere) 460 nm'de örneklerin absorbans değerleri okunmuştur. ASTA değeri (3.7)'deki eşitliğe göre hesaplanmıştır (AOAC, 2005b).

$$\text{ASTA} = \frac{A*16.4*Cf}{w} \quad (3.7)$$

A: Absorbans

Cf: Cihaz faktörü

W: 0.1 g örnekteki kuru madde miktarı

Cf'nin hesaplanması: 460 nm'de 1.8 M'lik H_2SO_4 içerisindeki 0.001 M $K_2Cr_2O_7$ ile 0.09 M $(NH_4)_2Co\ (SO_4)2.6H_2O$ standart renk çözeltisinin gerçek absorbansı (As) ile teorik absorbansı (At= 600) bölünmesiyle hesaplanmıştır.

3.2.2.7.2. Kırmızılık/sarılık oranı analizi

Kırmızılık/sarılık oranının belirlenmesinde ASTA analizi için hazırlanan örnek-aseton ekstraktı kullanılmıştır. Kırmızılık/sarılık değeri, ekstraktın spektrofotometrede 470 ve 455 nm'de sırasıyla kırmızı ve sarı pigmentler için okunan absorbansların birbirine oranının hesaplanmasıyla belirlenmiştir (Topuz ve ark., 2009).

3.2.2.7.3. Esmerleşme indeksi analizi

Enzimatik olmayan esmerleşme için 0.1 g örnek 50 mL saf su içerisine ilave edildikten sonra 25 ^oC'de 140 rpm hızda 2 saat boyunca yatay olarak çalkalanmıştır. Ardından 8000 rpm hızda 8 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Ardından oluşan süzüntü 0.45 µm'lik PTFE filtreden geçirilerek spektrofotometre ile 420 nm'de absorbans okunmuştur. Örnekler farklı nem oranlarına sahip olduğundan absorbans değerleri 0.1 g kuru madde üzerinden hesaplanmıştır (Topuz ve ark., 2009).

3.2.2.7.4. Yüzey renk analizi

Örneklerin renk parametreleri Color Quest XE HunterLab cihazıyla ölçüm yapılmıştır. Örneklerin renk parametreleri dikey eksende bulunan ±L* renksizlık-koyuluk, ±a* kırmızı-yeşil, ±b* sarılık-maviliği göstermektedir. Ayrıca (3.8) ve (3.9)'da verilen denklemlere göre C (yoğunluk) ve h^o (renk açısı) değerleri hesaplanmıştır (Vega-Galvez ve ark., 2009).

$$C\ (Chroma) = (a^{*2} + b^{*2})^{0.5} \quad (3.8)$$

$$h°\ (Hue\ angle) = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (3.9)$$

3.2.2.8. SEM analizi

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma ile elde edilen enkapsüllerin taramalı elektron mikroskopu aracılığı ile yüzey morfolojisi incelenmiştir (Zeiss Evo 50 SEM, Almanya). Mikrokapsüller çift taraflı yapışkan karbon bantlar üzerine monte edilmiş ve kaplamada yüksek iletkenlik için paladyum kullanılmıştır. Örnekler 20 kV'da 500, 1000, 3000 ve 5000 kat büyütülerek incelenmiştir.

3.2.2.9. XRD analizi

Enkapsüllerin yapı analizleri 40 kV / 30 mA'da çalışan bir difraktometre kullanılarak (Rigaku Ultima III) CuKα (1.54 nm) x-ışını kırınımı ile analiz edilmiştir. Tarama açısı 5 ile 40 (2θ) arasında seçilmiştir.

3.2.2.10. Uçucu bileşik analizi

Katı faz mikro-ekstraksiyon tekniği (Solid Phase Micro-extraction, HS- SPME) ile uçucu bileşiklerin ekstraksiyonu yapılmıştır. Bu ekstraksiyon metodunda, kimyasal çözücü, saflaştırma işlem basamakları ve purge-trap (süpürge-tuzak) gibi aparatları gerektirmeyen basit, hızlı ve güvenilir bir adsorpsiyon (tutunma) metodudur (Yang ve Peppard, 1994; Jia ve ark., 1998).

3.2.2.10.1. Ekstraksiyon

Uçucu bileşikler HS-SPME (tepe boşluğu katı faz mikro-ekstraksiyonu) tekniği ile Rodriguez-Burruezo ve ark. (2010) metoduna göre ekstrakte edilmiştir. 2 g örnek

tartılıp bekletilmeden vidalı ve PTFE/butyl bölmeli kapaklara sahip 15 mL hacimli SPME vialine (Supelco, Bellefonte, PA, USA) konulmuştur. Sonra tartımların üzerine saf su ile hazırlanmış 2 ml NaCl çözeltisi (%10) ilave edilmiştir. İç standart (İS) olarak, metanol içerisindeki 5 mg/kg konsantrasyonunda 2-metil-3-heptanon ($İS_1$) ve 2-metilpentanoik asit ($İS_2$), (Sigma-Aldrich Co. USA) bileşiklerini içeren çözeltiden 5 µL eklenerek vialin kapağı kapatılmıştır. Daha sonra, viale SPME örnekleme standına (Supelco) yerleştirilerek burada bir ısıtıcı tabla (Corning, PC-420D, New York, USA) üzerinde 30 dakika süre ile 40 ºC'de karıştırılarak (200 rpm) bekletilmiştir. Bu 30 dakikalık sürede örnekteki uçucu bileşikler vialin tepe boşluğunda birikerek gerekli dengeye ulaşmaktadır. Ekstraksiyon için Divinilbenzen/Karboksen/Polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS, 50/30 µm) fiberi (Supelco, Bellefonte, PA, USA) viale enjekte edilerek 30 dakika süre ve 40ºC sıcaklıkta karıştırılarak (200 rpm) bekletilmiştir. Bu ekstraksiyon işlemi, uçucu bileşiklerin fiber tarafından emilmesi (absorbsiyon) ilkesine dayanmaktadır.

3.2.2.10.2.Kromatografik analiz

Ekstrakte edilen uçucu bileşiklerin termal desorbsiyonu, GC-MS sistemi (Shimadzu GC-2010 gas kromatografisi ve QP-2010 kütle spektrometresi; Shimadzu Corp., Kyoto, Japonya) ile Demir ve ark. (2014) metoduna göre yapılmıştır. Dedektör olarak FID (Flame Ionization Detector) kullanılmıştır. Desorbsiyon için fiber iğnesi GC-MS sisteminin enjeksiyon girişine (250 ºC) yerleştirilmiş ve 5 dak. süre ile bekletilmiştir. Bileşikler DB-Wax kolonu (60 m × 0.25 mm × 0.25 mm; J&W Scientific, Folsom, CA, USA) ile ayrıştırılmış ve splitless mod kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1.05 mL/dakika hızındaki helyum gazı kullanılmıştır. Sıcaklık programı referans alınan metoda göre biraz modifiye edilerek uygulanmıştır. Fırın sıcaklığı önce 40 ºC'de 2 dakika tutulmuş ve daha sonra her dakikada 3 ºC artırılarak 80 ºC'ye kadar artırılmış ve bu sıcaklıkta da 1 dakika bekletilmiştir. Daha sonra dakikada 5 ºC artırılarak sıcaklık 240 ºC'ye kadar artırılmış ve 6 dakika bu derecede tutulmuştur. İyon kaynağının ve kütle spektrometresinin (MS) sıcaklıkları sırasıyla 201 ºC ve 250 ºC olarak ayarlandı. Elektron iyonlaşma (EI modu) enerjisi 70 eV'de kaydedildi ve kütle tarama aralığı mn/z 20-450 idi.

3.2.2.10.3.Uçucu bileşiklerin tanımlanması

Uçucu bileşikler, kütle spektrumlarının Wiley 9 ve NIST11 kütle spektral kütüphaneleriyle karşılaştırma yapılarak tanımlanmıştır. Ayrıca, tespit edilen uçucu bileşiklerin alıkonma indisleri (Retention Indice, RI) literatür verileriyle (Anonymous, 2014a) karşılaştırılarak doğrulama yapılmıştır. Bileşiklerin RI değerleri, aynı kromatografik şartlarda GC-MS sistemine n-alkan serisinin (C_{10}-C_{26}) verilmesiyle Van Den Dool ve Kratz (1963) metoduna göre hesaplanmıştır.

3.2.2.10.4.Hesaplama

Miktar tayini, her bir örnek için GC-MS'den elde edilen elektronik pik alanının iç standart metoduna göre hesaplanmasıyla bağıl olarak elde edilmiş ve µg/kg olarak ifade edilmiştir. Bu hesaplamada, asidik özelliğe sahip bileşiklerin için $İS_2$ ve diğer bileşikler için de $İS_1$ kullanılmıştır (Demir ve ark., 2014).

3.2.2.11.İstatistiksel analizler

Optimizasyon için oluşturulan deneme tasarımları, elde edilen cevapların yorumlanması ve optimum şartların bulunması yanıt yüzey metodolojisine göre Design Expert 7.0.0 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bağımlı değişkenler merkezi tümleşik tasarım kullanılarak analiz edilmiştir. En iyi modelin seçiminde belirleme katsayısı (R^2), düzeltilmiş belirleme katsayısı (R^2_{adj}), uyum eksikliği (lack of fit) ve varyans analizinden (ANOVA) elde edilen Fisher test değerinden (F değeri) yararlanılmıştır. Biber ekstresi ve optimum enkapsüle tozlarının analiz sonuçlarının yorumlanması için istatistik yapılmıştır. Uçucu bileşik profili yönünden örnekler arasındaki benzerlikler ve farklılıkların belirlenmesi amacıyla da Temel Bileşenler Analizi (TBA) yapılmıştır. İstatistik için SPSS (SPSS 16.0 for Windows, IBM, New York, USA) paket programı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında biber ekstresi ve optimum enkapsüle tozların analizleri 2 tekerrür olarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde önce biber ekstresinden püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle enkapsüle biber tozu üretiminin optimizasyon sonuçları incelenmiştir. İkinci bölümde ise optimum şartlarda üretilen enkapsüle biber tozlarının kuru madde, su aktivitesi, ıslanabilirlik, kütle yoğunluğu, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu, hausner oranı carr indeks, yüzey renk parametreleri, ekstrakte edilebilir renk (ASTA), kırmızılık/sarılık, esmerleşme indeksi, uçucu bileşik analizi, XRD ve SEM özellikleri tartışılmıştır.

4.1. Biber Ekstresinin Püskürtmeli ve Dondurarak Kurutma Koşullarının Optimizasyonu

Biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutma koşullarının optimizasyonu için Design Expert 7.0.0 programı kullanılmıştır. Yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak en uygun model belirlenmiştir. Modelin uygunluğunu ve modeldeki terimleri istatistiksel olarak açıklamak için regresyon analizi ve varyans analizi yapılmıştır. Regresyon analizi yapılarak optimizasyondaki bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eden matematiksel modeller oluşturulmuştur. Modellere sırasıyla her bir değişkenin lineer, etkileşim ve kuadratik etkisi terimleri eklenmiş kareler toplamındaki artış ve uyumsuzluk testi değerleri analiz edilmiştir.

4.1.1. Deneysel tasarım ve sonuçlar

Merkezi tümleşik tasarım kullanılarak oluşturulan püskürtmeli kurutmada 15 deneme noktası, dondurarak kurutmada 14 deneme noktası ve her bir nokta için verim, ıslanabilirlik, su aktivitesi, kütle yoğunluğu, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu, hausner oranı, carr indeks, a*değeri ve esmerleşme indeksi değerleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1.Püskürtmeli kurutmada elde edilen deneysel tasarım ve sonuçlar

		Bağımsız Değişkenler			Bağımlı Değişkenler								
Std	Run	A:Sıcaklık	B:MD/GA (MD)	C:TKM	Verim	Su aktivitesi	Islanabilirlik	Sıkıştırılmış Kitle Yoğunluğu	Kütle Yoğunluğu	a*	Carr İndex	Hausner Oranı	Esmerleşme İndeksi
11	1	155	50	60	27.92	0.188	120	0.588	0.416	24.1324	29.2517	1.41346	0.002384
5	2	130	50	60	36.36	0.177	195	0.666	0.357	19.6225	46.3964	1.86555	0.001433
2	3	180	30	70	28.71	0.212	102	0.625	0.384	23.4025	38.56	1.6276	0.002281
6	4	180	50	60	15.74	0.107	154	0.666	0.416	18.595	37.5375	1.60096	0.002121
8	5	155	70	60	21.05	0.102	195	0.666	0.434	20.7375	34.8348	1.53456	0.001059
13	6	155	50	60	21.96	0.154	182	0.666	0.454	20.0225	31.8318	1.46696	0.002551
4	7	130	30	50	28.55	0.138	300	0.625	0.454	22.5775	27.36	1.37665	0.001722
14	8	155	50	60	26.35	0.2	190	0.714	0.454	22.8075	36.4146	1.57269	0.000943
1	9	180	70	50	17.71	0.13	164	0.625	0.4	21.6775	36	1.5625	0.001427
9	10	155	50	50	26.1	0.158	192	0.666	0.434	22.9825	34.8348	1.53456	0.00132
7	11	155	30	60	32.42	0.173	292	0.526	0.344	20.2775	34.6008	1.52907	0.001235
10	12	155	50	70	18.6	0.167	181	0.714	0.4	22.1	43.9776	1.785	0.001979
12	13	155	50	60	21.03	0.162	188	0.526	0.357	22.8325	32.1293	1.47339	0.002363
3	14	130	70	70	27.6	0.185	192	0.666	0.416	22.6775	37.5375	1.60096	0.000853
15	15	155	50	60	26.86	0.203	194	0.714	0.434	23.99	39.2157	1.64516	0.001322
Model Değerleri		130	67.46	55.64	41.38	0.193	226.24	0.713	0.356				0.00085
Deney Değerleri					29.39	0.253	131.75	0.662	0.377				0.0185
% Sapma					28.98	-31.08	41.76	7.15	-5.89				-2076.47

Çizelge 4.2. Dondurarak kurutmada elde edilen deneysel tasarım ve sonuçlar

		Bağımsız Değişkenler		Bağımlı Değişkenler								
Std	Run	A:MD/GA (MD)	B:TKM	Verim	Su aktivitesi	Islanabilirlik	a*	Sıkıştırılmış Kitle Yoğunluğu	Kütle Yoğunluğu	Carr index	Hausner Oranı	Esmerleşme İndeksi
4	1	70.00	50.00	84.32	0.079	46	23.895	0.526	0.4	23.9544	1.315	0.001174
10	2	60.00	60.00	75.77	0.070	48	23.1675	0.476	0.416	12.605	1.14423	0.001854
7	3	70.00	70.00	82.53	0.102	39	23.9875	0.454	0.4	11.8943	1.135	0.000967
8	4	70.00	70.00	87.28	0.146	15	23.9875	0.434	0.37	14.7465	1.17297	0.000571
14	5	50.00	60.00	85.92	0.052	127	22.6375	0.555	0.454	18.1982	1.22247	0.000678
9	6	40.00	60.00	83.13	0.061	103	21.2975	0.555	0.454	18.1982	1.22247	0.000973
2	7	30.00	50.00	87.71	0.086	82	20.62	0.555	0.454	18.1982	1.22247	0.000673
12	8	50.00	65.00	82.97	0.036	125	21.365	0.588	0.5	14.966	1.176	0.001468
3	9	70.00	50.00	86.46	0.057	90	19.735	0.555	0.476	14.2342	1.16597	0.000873
1	10	30.00	50.00	86.7	0.066	111	20.2475	0.526	0.476	9.5057	1.10504	0.000586
13	11	50.00	60.00	85.25	0.079	134	21.7525	0.526	0.454	13.6882	1.15859	0.001155
11	12	50.00	55.00	83	0.048	154	22.4325	0.555	0.416	25.045	1.33413	0.000979
5	13	30.00	70.00	85.34	0.071	157	23.27	0.555	0.416	25.045	1.33413	0.000682
6	14	30.00	70.00	86.87	0.072	105	21.0025	0.588	0.5	14.966	1.176	0.000487
Model Değerleri		68.6	50.2	85.4	0.0625	84.853	22.075	0.5474	0.4269	19.403	1.2451	0.001
Deney Değerleri				90.3	0.146	26.5	20.97	0.59	0.477	19.09	1.23	0.017
% Sapma				-5.74	-133.6	68.77	5.0057	-7.78	-11.73	1.61	1.21	-1600

4.1.2. Yanıt yüzeyi metodolojisi model istatistik sonuçları

Biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutmada enkapsüle toz üretimi için optimizasyonda farklı matematiksel modeller test edilmiş ve model istatistik sonuçları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Püskürtmeli kurutmada model istatistik sonuçları

Bağımlı Değişken	Model	Standart Sapma	R^2	R^2_{adj}	F Değeri	p-Değeri	Lack of fit	Notlar
Verim	Lineer	4.34	0.5420	0.4171	4.3400	0.0301[a]	0.1976	
	2FI	**2.79**	**0.8619**	**0.7584**	**6.1800**	**0.0177[a]**	**0.6747**	**Önerilen**
	Kuadratik	**2.78**	**0.9145**	**0.7607**	**1.0300**	**0.4555[ns]**	**0.9765**	**Önerilen**
	Kübik	3.11	0.9146	0.7010	0.0010	0.9765[ns]		
Islanabilirlik	**Lineer**	**38.83**	**0.5557**	**0.4346**	**4.5900**	**0.0257[a]**	**0.2785**	**Önerilen**
	2FI	37.43	0.6998	0.4746	1.2800	0.3455[ns]	0.2703	
	Kuadratik	33.18	0.8525	0.5871	1.7300	0.2767[ns]	0.2562	
	Kübik	30.94	0.8975	0.6411	1.7500	0.2562[ns]		

a: p-değerinin 0.05'ten küçük olması modelin anlamlı olduğunu gösterir
ns: p-değerinin 0.05'ten büyük olması modelin anlamlı olmadığını gösterir

Püskürtmeli kurutmada farklı modellerle test edilen verim değerlerine ait istatistiki sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Uygun modelin seçiminde istatistiksel parametreler olan maksimum belirleme katsayısı (R^2), düzeltilmiş belirleme katsayısı (R^2_{adj}), Fisher test değeri (F değeri), p değeri ve anlamlı olmayan uyum eksikliği (lack of fit) dikkate alınmıştır. Korelasyon ve uyum eksikliği değerlerine göre en uygun modelin kuadratik model olduğu belirlenmiştir. Bu modele ait maksimum belirleme katsayısı (R^2) değeri 0.9145 ve (R^2_{adj}) değeri 0.7607 olarak belirlenmiş ve uyum eksikliğine ilişkin p değeri 0.4555 olarak tespit edilmiştir.

Püskürtmeli kurutmada ıslanabilirlik değerlerine ait model istatistik sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Korelasyon ve uyum eksikliği değerlerine göre en uygun modelin lineer model olduğu belirlenmiştir. Model için belirlenen uyum eksikliği (p= 0.0257) önemli olarak tespit edilmiştir ve maksimum belirleme katsayısı (R^2),

düzeltilmiş belirleme katsayısı (R^2_{adj}) değerleri sırasıyla 0.5557, 0.4345 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. Dondurarak kurutmada model istatistik sonuçları

Bağımlı Değişken	Model	Standart Sapma	R^2	R^2_{adj}	F Değeri	p-Değeri	Lack of fit	Notlar
Su Aktivitesi	Lineer	0.02	0.2294	0.0893	1.6400	0.2385^{ns}	0.1632	
	2FI	0.02	0.4260	0.2538	3.4300	0.0939^{ns}	0.2309	
	Kuadratik	**0.01**	**0.7438**	**0.5837**	**4.9600**	**0.0397^{a}**	**0.6573**	**Önerilen**
	Kübik	0.01	0.7753	0.5132	0.4200	0.6745^{ns}	0.3885	
Islanabilirlik	Lineer	37.38	0.3978	0.2883	3.6300	0.0615^{ns}	0.1022	
	2FI	35.39	0.5094	0.3623	2.2800	0.1623^{ns}	0.1198	
	Kuadratik	**22.57**	**0.8404**	**0.7407**	**8.3000**	**0.0112^{a}**	**0.6658**	**Önerilen**
	Kübik	24.14	0.8631	0.7033	0.5000	0.6320^{ns}	0.4333	
a* Değeri	**Lineer**	**1.14**	**0.4659**	**0.3687**	**4.8000**	**0.0318^{a}**	**0.9646**	**Önerilen**
	2FI	1.20	0.4699	0.3109	0.0770	0.7867^{ns}	0.9369	
	Kuadratik	1.33	0.4741	0.1455	0.0320	0.9687^{ns}	0.7870	
	Kübik	1.40	0.5661	0.0599	0.6400	0.5617^{ns}	0.9274	
Sıkıştırılmış Kitle Yoğunluğu	Lineer	0.03	0.4139	0.3073	3.8800	0.0529^{ns}	0.0333	
	2FI	**0.02**	**0.7003**	**0.6104**	**9.5600**	**0.0114^{a}**	**0.1115**	**Önerilen**
	Kuadratik	**0.02**	**0.8506**	**0.7573**	**4.0300**	**0.0617^{ns}**	**0.2547**	**Önerilen**
	Kübik	0.01	0.9279	0.8438	3.2100	0.1125^{ns}	0.7646	

a: p-değerinin 0.05'ten küçük olması modelin anlamlı olduğunu gösterir

ns: p-değerinin 0.05'ten büyük olması modelin anlamlı olmadığını gösterir

Dondurarak kurutmada su aktivitesine ait model istatistik sonuçlarına bakıldığında korelasyon ve uyum eksikliği değerlerine göre en uygun modelin kuadratik (ikinci dereceden) model olduğu belirlenmiştir. Bu modele ait maksimum belirleme katsayısı (R^2) değeri 0.7438 ve (R^2_{adj}) değeri 0.5837 olarak belirlenmiş ve uyum eksikliğine ilişkin p değeri 0.0397 olarak bulunduğundan önemli olarak tespit edilmiştir.

Dondurarak kurutmada ıslanabilirlik değerlerine ait model istatistik sonuçlarına bakıldığında korelasyon ve uyum eksikliği değerlerine göre en uygun modelin kuadratik (ikinci dereceden) model olduğu belirlenmiştir. Model için belirlenen uyum eksikliği (p= 0.0112) önemli olarak tespit edilmiştir ve maksimum belirleme katsayısı (R^2), düzeltilmiş belirleme katsayısı (R^2_{adj}) değerleri sırasıyla 0.8404, 0.7407 olarak belirlenmiştir.

Dondurarak kurutmada a* değerlerinin model istatistik sonuçlarında korelasyon ve uyum eksikliği değerlerine göre en uygun modelin lineer model olduğu tespit edilmiştir. Bu modele ait maksimum belirleme katsayısı (R^2) değeri 0.4659 ve (R^2_{adj}) değeri 0.3687 olarak belirlenmiş ve uyum eksikliğine ilişkin p değeri 0.0318 olarak bulunduğundan önemli olarak tespit edilmiştir.

Dondurarak kurutmada sıkıştırılmış kitle yoğunluğu değerlerinin model istatistik sonuçlarına bakıldığında korelasyon ve uyum eksikliği değerlerine göre en uygun modelin kuadratik model olduğu belirlenmiştir. Bu modele ait maksimum belirleme katsayısı (R^2) değeri 0.8506 ve (R^2_{adj}) değeri 0.7573 olarak belirlenmiş ve uyum eksikliğine ilişkin p değeri 0.0617 olarak bulunmuştur.

4.1.3. Model katsayıları ve varyans analizi (ANOVA) sonuçları

Püskürtmeli ve dondurarak kurutma koşullarına ait model katsayıları ve varyans analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Püskürtmeli kurutmada bağımsız değişkenlerin (sıcaklık, kaplama materyalleri oranı, toplam katı madde) verim değerleri için kuadratik modelin uygun olduğu tespit edilmiştir. Verim üzerine bağımsız değişkenlerden sıcaklık terimi yüksek oranda önemli bulunmuştur ($p<0.005$). Kaplama materyalleri oranının (MD/GA) önemli seviyede etkilediği bulunmuştur ($p<0.05$). Bağımsız değişken etkileşimlerinden sıcaklık×MD/GA ve MD/GA×TKM terimleri önemli olarak belirlenmiştir ($p<0.05$). Modelde bulunan diğer terimlerin önemli olmadığı tespit edilmiştir. Model denkleminde ilgili katsayılar denklemde kullanıldığında bağımlı değişken olan verimi tahmin etmek için kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir (4.1).

$$\begin{aligned}\text{Verim} = {} & 24.80 - 10.31(\text{sıcaklık}) - 5.69(\text{MD/GA}) - 3.75(\text{TKM}) \\ & - 6.26(\text{Sıcaklık}\times\text{MD/GA}) - 2.70(\text{Sıcaklık}\times\text{TKM}) - 7.88(\text{MD/GA}\times\text{TKM}) \\ & + 1.28(\text{Sıcaklık}\times\text{Sıcaklık}) + 1.97(\text{MD/GA}\times\text{MD/GA}) - 2.42(\text{TKM}\times\text{TKM})\end{aligned} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.5. Püskürtmeli kurutmada model katsayıları ve ANOVA sonuçları

Katsayı/Değer	Verim	Islanabilirlik
β_0	24.80*	189.40*
Lineer		
β_1 *(Sıcaklık)*	-10.31***	-44.50*
β_2 *(MD/GA)*	-5.69*	-23.83^{ns}
β_3 *(TKM)*	-3.75^{ns}	-30.17^{ns}
Etkileşim		
β_{12} *(Sıcaklık×MD/GA)*	-6.26*	
β_{13} *(Sıcaklık×TKM)*	-2.70^{ns}	
β_{23} *(MD/GAxTKM)*	-7.88*	
İkinci Derece		
β_{11} *(Sıcaklık×Sıcaklık)*	1.28^{ns}	
β_{22} *(MD/GA×MD/GA)*	1.97^{ns}	
β_{33} *(TKMxTKM)*	-2.42^{ns}	
R^2	0.9145	0.5557
Adjusted R^2	0.7607	0.4346
p-value	0.0320	0.0257
F value	5.9500	4.5900
Lack of fit	0.9765	0.2785

Model: Y (Bağımlı Değişken) = β_0 + β_1 (Sıcaklık) + β_2 (MD/GA) + β_3 (TKM) + β_{12} (Sıcaklık×MD/GA) + β_{13} (Sıcaklık×TKM) + β_{23} (MD/GAxTKM) + β_{11} (Sıcaklık×Sıcaklık) + β_{22} (MD/GA×MD/GA) + β_{33} (TKMxTKM)

İstatistiksel anlamlılık derecesi: $^{*}P<0.05$; $^{**}P<0.01$, $^{***}P<0.005$

ns: $P>0.05$

Püskürtmeli kurutmada bağımlı değişken olan ıslanabilirlik için lineer modelin uygun ve anlamlı olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$). Islanabilirlik için bağımsız değişkenlerden sadece sıcaklığın istatistiksel olarak önemli seviyede etkisinin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Modelde bulunan diğer terimlerin önemli olmadığı tespit edilmiştir. Model denklemi ve katsayıları kullanılarak elde edilen eşitlik aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur (4.2).

$$\text{Islanabilirlik} = 189.40 - 44.50(\text{sıcaklık}) - 23.83(\text{MD/GA}) \; 30.173.75(\text{TKM}) \quad (4.2)$$

Çizelge 4.6. Dondurarak kurutmada model katsayıları ve ANOVA sonuçları

Katsayı/Değer	Su Aktivitesi	Islanabilirlik	a* Değeri	Sıkıştırılmış Kitle Yoğunluğu
β_0	0.056*	118.940***	22.100*	0.540***
Lineer				
β_1 *(MD/GA)*	0.011^{ns}	-34.410***	0.870*	-0.035***
β_2 *(TKM)*	0.011^{ns}	-3.240^{ns}	0.850^{ns}	-0.013^{ns}
Etkileşim				
β_{12} *(MD/GAxTKM)*	0.015*	-18.870*	0.000^{ns}	-0.032***
İkinci Derece				
β_{11} *(MD/GA×MD/GA)*	0.061^{ns}	-147.370*	0.000^{ns}	-0.120*
β_{22} *(TKM×TKM)*	-0.033^{ns}	108.630*	0.000^{ns}	0.100^{ns}
R^2	0.7438	0.8404	0.4659	0.8506
Adjusted R^2	0.5837	0.7407	0.3687	0.7573
p-value	0.0276	0.0048	0.0318	0.0037
F value	4.6500	8.4300	4.8000	9.1100
Lack of fit	0.6573	0.6658	0.9646	0.2547

Model: Y (Bağımlı Değişken) = $\beta_0 + \beta_1$ (MD/GA) + β_2 (TKM) + β_{12} (MD/GA×TKM) + β_{11} (MD/GA×MD/GA) + β_{22} (TKM×TKM)

İstatistiksel anlamlılık derecesi: *P<0.05; **P<0.01, $^{***}P$<0.005
ns: P>0.05

Dondurarak kurutmada bağımlı değişken olan su aktivitesi için kuadratik (ikinci dereceden) modelin uygun ve anlamlı olduğu tespit edilmiştir (p<0.05). Su aktivitesine sadece bağımsız değişken etkileşiminden MD/GA×TKM teriminin önemli seviyede etkilediği belirlenmiştir (p<0.05). Modelde bulunan diğer terimlerin önemli olmadığı tespit edilmiştir. Model denkleminde ilgili katsayılar denklemde kullanıldığında bağımlı değişken olan su aktivitesini tahmin etmek için kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir (4.3).

$$\text{Su aktivitesi} = 0.056 + 0.011(\text{MD/GA}) + 0.011(\text{TKM}) + 0.015(\text{MD/GA}\times\text{TKM}) + 0.061(\text{MD/GA}\times\text{MD/GA}) - 0.033(\text{TKM}\times\text{TKM}) \quad (4.3)$$

Dondurarak kurutmada bağımlı değişken olan ıslanabilirlik için kuadratik (ikinci dereceden) modelin yüksek oranda anlamlı ve uygun olduğu tespit edilmiştir (p<0.005). Islanabilirlik üzerine bağımsız değişkenlerden kaplama materyalleri oranının (MD/GA) etkisi yüksek oranda önemli bulunmuştur (p<0.005). Bağımsız değişken etkileşiminden MD/GA×TKM terimi ve ikinci dereceden MD/GA×MD/GA

ve TKM×TKM terimlerinin önemli seviyede etkilediği bulunmuştur ($p<0.05$). Bağımsız değişkenlerden toplam katı maddenin (TKM) teriminin önemli olmadığı tespit edilmiştir. Model denklemi ve katsayıları kullanılarak elde edilen eşitlik aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur (4.4).

$$\text{Islanabilirlik} = 118.94 - 34.41(MD/GA) - 3.24(TKM) - 18.87(MD/GA \times TKM) - 147.37(MD/GA \times MD/GA) + 108.63(TKM \times TKM) \quad (4.4)$$

Dondurarak kurutmada bağımlı değişken olan a*değeri için lineer modelin uygun ve anlamlı olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$). a* değeri için sadece bağımsız değişkenlerden kaplama materyalleri oranının (MD/GA) önemli seviyede etkisinin olduğu bulunmuştur ($p<0.05$). Modelde bulunan diğer terimlerin önemli olmadığı tespit edilmiştir. Model denkleminde ilgili katsayılar denklemde kullanıldığında bağımlı değişken olan a*değerini tahmin etmek için kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir (4.5).

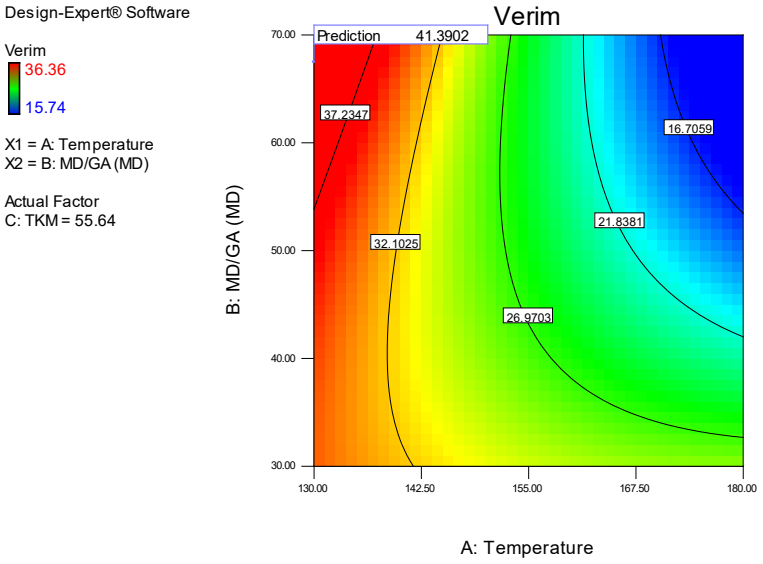
$$a^* \text{ değeri} = 22.10 + 0.87(MD/GA) + 0.85(TKM) \quad (4.5)$$

Dondurarak kurutmada bağımlı değişken olan sıkıştırılmış kitle yoğunluğu için kuadratik (ikinci dereceden) modelin yüksek oranda anlamlı ve uygun olduğu tespit edilmiştir ($p<0.005$). Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu üzerine bağımsız değişkenlerden kaplama materyalleri oranının (MD/GA) ve bağımsız değişken etkileşiminden MD/GA×TKM teriminin yüksek oranda önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.005$). İkinci dereceden MD/GA×MD/GA terimi önemli seviyede etkilediği bulunmuştur ($p<0.05$). Modelde bulunan diğer terimlerin önemli olmadığı tespit edilmiştir. Model denklemi ve katsayıları kullanılarak sıkıştırılmış kitle yoğunluğu için elde edilen eşitlik aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur (4.6).

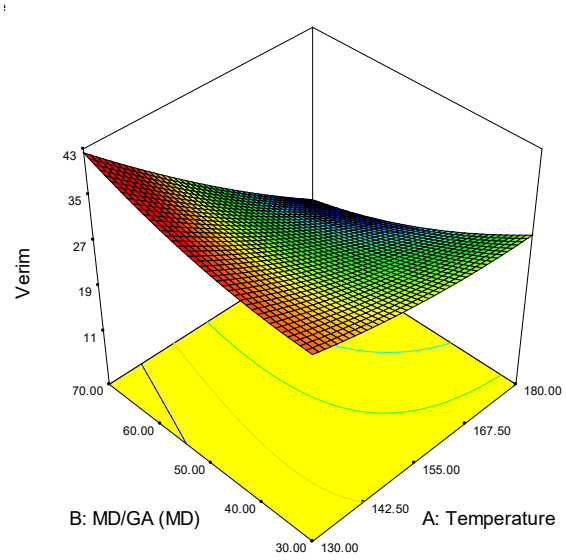
$$\text{Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu} = 0.54 - 0.035(MD/GA) - 0.013(TKM) - 0.032(MD/GA \times TKM) - 0.12(MD/GA \times MD/GA) + 0.10(TKM \times TKM) \quad (4.6)$$

4.1.4. Bağımsız değişkenlerin parametreler üzerindeki etkisinin grafiksel olarak incelenmesi

Püskürtmeli kurutmada sıcaklık ve MD/GA oranında meydana gelen artmaların ve azalmaların kapsülasyon verimine etkileri şekildeki yüzey değişim grafiği ve eş değişim eğrisinde gösterilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görüldüğü üzere genel olarak sıcaklığın azalması ve MD/GA oranının artması verimi arttırmaktadır.

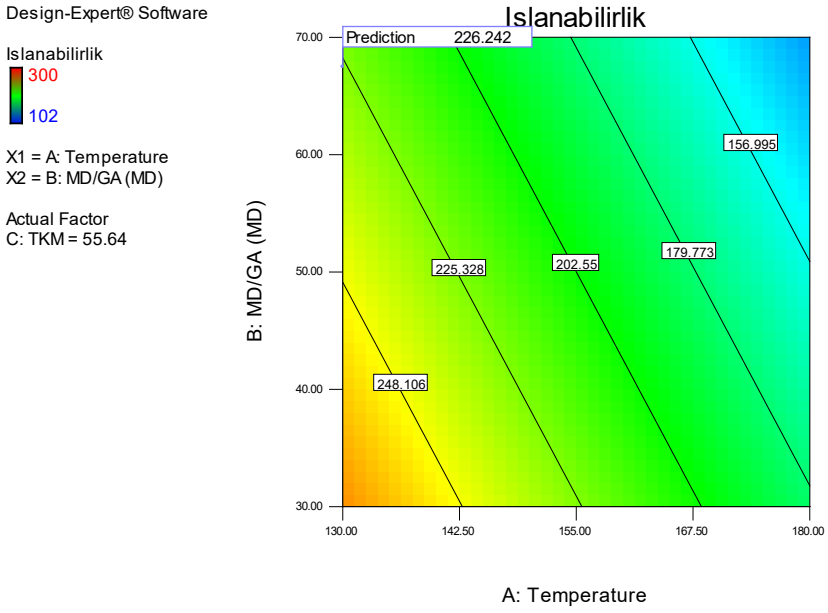


Şekil 4.1. Verim için eş değişim eğrisi

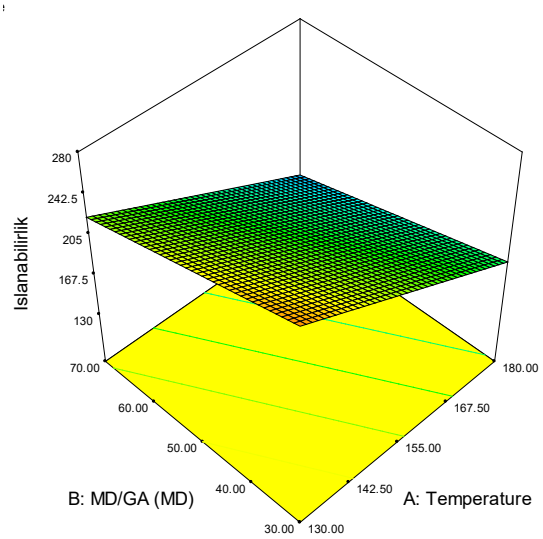


Şekil 4.2. Verim için yüzey değişim grafiği

Püskürtmeli kurutmada sıcaklık ve MD/GA oranında meydana gelen artmaların ve azalmaların ıslanabilirliğe etkileri şekildeki yüzey değişim grafiği ve eş değişim eğrisinde gösterilmiştir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Aşağıdaki şekilde de görüldüğü üzere sıcaklığın ve MD/GA oranının azalması ile ıslanabilirlik değeri artmaktadır.

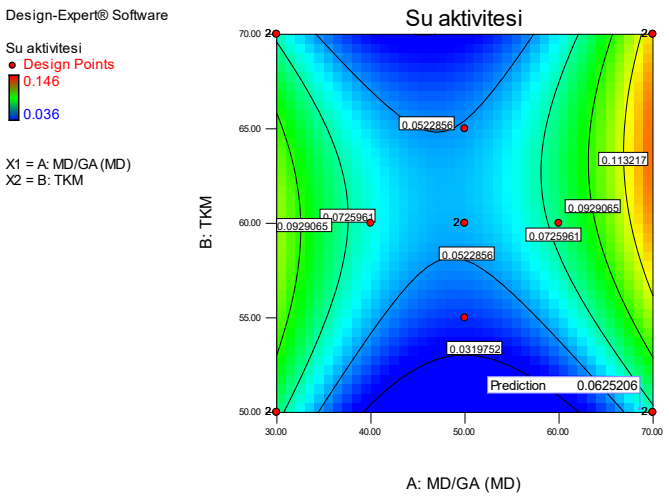


Şekil 4.3. Islanabilirlik için eş değişim eğrisi

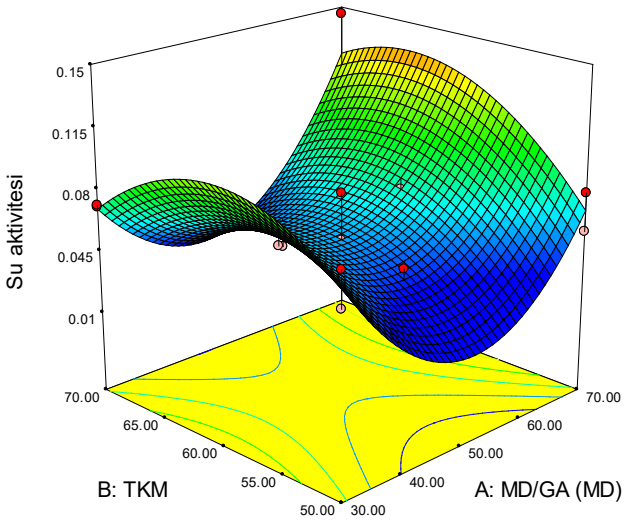


Şekil 4.4. Islanabilirlik için yüzey değişim grafiği

Dondurarak kurutmada toplam katı madde ve MD/GA oranında meydana gelen artmaların ve azalmaların su aktivitesine etkileri şekildeki yüzey değişim grafiği ve eş değişim eğrisinde gösterilmiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Grafiklere bakıldığı zaman sabit bir toplam katı madde miktarında MD/GA oranı arttıkça su aktivitesinde bir azalış, azalış minimum değere ulaştıktan sonra da artış gerçekleştiği görülmektedir veya tam tersi sabit bir MD/GA oranında toplam katı madde miktarı arttıkça su aktivitesinde bir artış, artış maksimum değere ulaştıktan sonra da azalış gerçekleştiği görülmektedir.

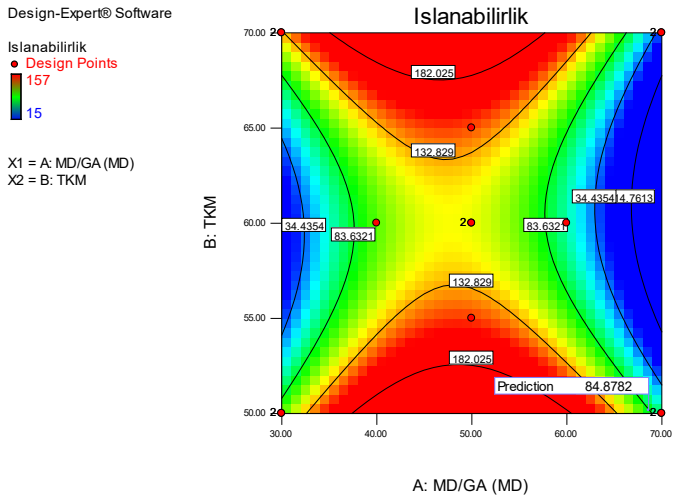


Şekil 4.5. Su aktivitesi için eş değişim eğrisi

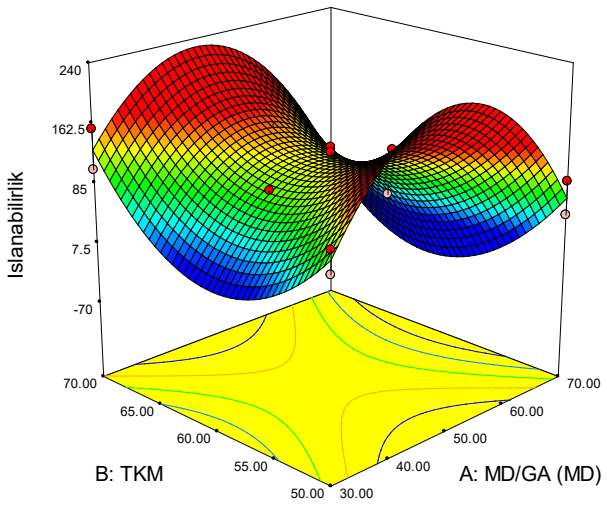


Şekil 4.6. Su aktivitesi için yüzey değişim grafiği

Dondurarak kurutmada toplam katı madde ve MD/GA oranında meydana gelen artmaların ve azalmaların ıslanabilirlik değerine etkileri şekildeki yüzey değişim grafiği ve eş değişim eğrisinde gösterilmiştir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8). Grafiklere bakıldığı zaman sabit bir toplam katı madde miktarında MD/GA oranı arttıkça ıslanabilirlik değerinde bir artış, artış maksimuma ulaştıktan sonra da azalma gerçekleştiği görülmektedir veya tam tersi sabit bir MD/GA oranında toplam katı madde miktarı arttıkça ıslanabilirlik değerinde bir azalış, azalış minimum değere ulaştıktan sonra da artış gerçekleştiği görülmektedir.

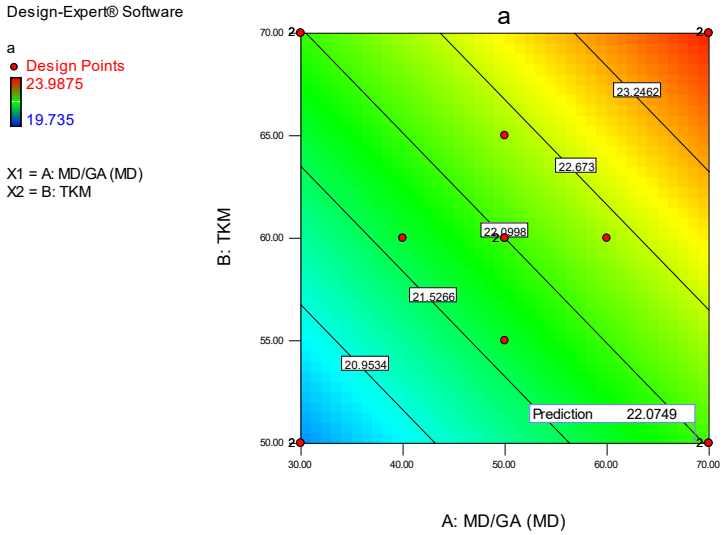


Şekil 4.7. Islanabilirlik için eş değişim eğrisi

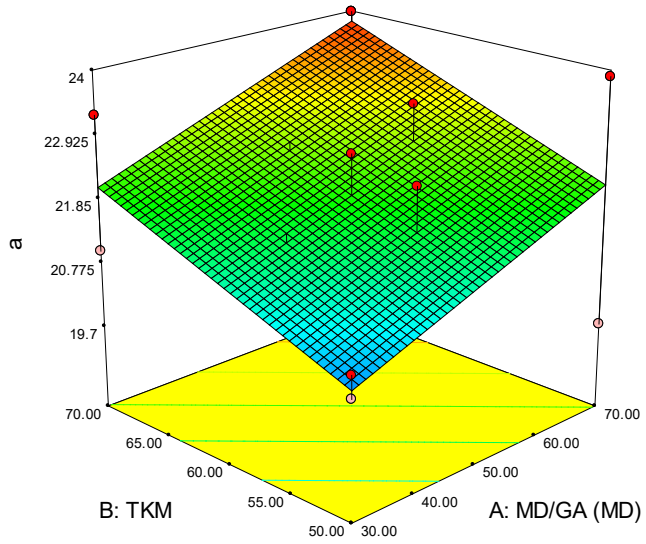


Şekil 4.8. Islanabilirlik için yüzey değişim grafiği

Dondurarak kurutmada toplam katı madde miktarı ve MD/GA oranında meydana gelen artmaların ve azalmaların a* değerine etkileri şekildeki yüzey değişim grafiği ve eş değişim eğrisinde gösterilmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). Grafiklerde de görüldüğü üzere sabit MD/GA oranında toplam katı maddenin artmasıyla veya sabit toplam katı madde miktarında MD/GA oranının artmasıyla a* değeri artmaktadır.

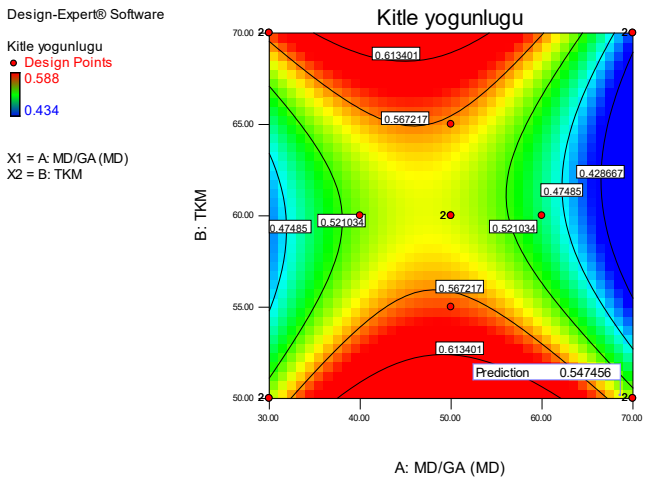


Şekil 4.9. a*değeri için eş değişim eğrisi

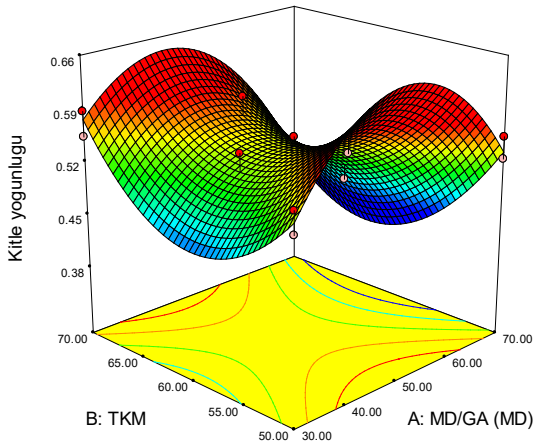


Şekil 4.10. a* değeri için yüzey değişim grafiği

Dondurarak kurutmada toplam katı madde miktarı ve MD/GA oranında meydana gelen artmaların ve azalmaların sıkıştırılmış kitle yoğunluğuna etkileri şekildeki yüzey değişim grafiği ve eş değişim eğrisinde gösterilmiştir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12). Grafiklere bakıldığı zaman sabit bir toplam katı madde miktarında MD/GA oranı arttıkça sıkıştırılmış kitle yoğunluğunda bir artış, artış maksimuma ulaştıktan sonra da azalma gerçekleştiği görülmektedir veya tam tersi sabit bir MD/GA oranında toplam katı madde miktarı arttıkça sıkıştırılmış kitle yoğunluğunda bir azalış, azalış minimum değere ulaştıktan sonra da artış gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.11. Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu için eş değişim eğrisi



Şekil 4.12. Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu için yüzey değişim grafiği

4.1.5. Optimizasyon Sonuçları

İstenilen verimin elde edilebilmesi için üretim prosesinden uygun giriş değişkenlerinin belirlenmesi amacıyla optimizasyon işlemi yapılmıştır. Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutmada sistemin önerdiği model ile yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu sistem tarafından sunulan çözümler Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Püskürtmeli Kurutmada Optimizasyon Sonucu Sistem Tarafından Sunulan Çözümler

No	Sıcaklık	MD/GA	TKM	Verim	Su aktivitesi	Islanabilirlik	Sıkıştırılmış Kitle Yoğunluğu	Kütle Yoğunluğu	Esmerleşme İndeksi	İstenirlik	Seçilen
1	**130**	**67.46**	**55.64**	**41.389481**	**0.19347037**	**226.2413245**	**0.713999992**	**0.356808033**	**0.00085203**	**0.8414791**	
2	130.38	67.5	55.52	41.21124	0.19280953	225.8701569	0.713971665	0.357766375	0.000852	0.84123435	
3	130.87	67.55	55.37	40.990163	0.19198793	225.4237717	0.714000063	0.358928147	0.00085201	0.8410026	
4	130	67.3	55.65	41.32475	0.19339219	226.4002804	0.71400046	0.357340978	0.00086218	0.84085605	
5	131.96	67.65	55.02	40.493598	0.19019042	224.4115082	0.714000663	0.361456117	0.000852	0.84029309	
6	132.41	67.7	54.87	40.288221	0.18946319	223.9945319	0.713999908	0.362466526	0.00085201	0.83995818	
7	130	66.68	55.69	41.077811	0.19308955	227.030204	0.714000346	0.359344201	0.00090105	0.83848197	
8	134.82	67.91	54.1	39.214354	0.18585618	221.7648689	0.713684828	0.367453294	0.00085201	0.83738652	
9	136.06	68	53.65	38.705861	0.18422112	220.8259193	0.714000593	0.369534014	0.00085202	0.83654094	
10	136.95	68.07	53.34	38.330603	0.18308705	220.090613	0.714000473	0.37102103	0.000852	0.83548569	
11	130	67.47	56.1	41.118908	0.19331416	224.8273525	0.709540479	0.358647769	0.000852	0.83412446	
12	138.71	68.18	52.72	37.608726	0.18104649	218.702726	0.714000891	0.373676628	0.000852	0.83315181	
13	130	67.48	56.42	40.927363	0.19320891	223.8568479	0.706592849	0.359897735	0.00085206	0.82898411	
14	132.19	63.53	55.02	38.889968	0.18777641	228.9064447	0.714000347	0.3748755	0.00109346	0.8261726	
15	142.31	68.33	51.39	36.190217	0.17767321	216.1078326	0.714000816	0.378104453	0.000852	0.82585031	
16	130	62.7	56.29	39.463682	0.19158189	229.9619064	0.708757094	0.370504566	0.00112947	0.81618706	
17	130	48.47	52.51	35.337051	0.17364286	258.3178346	0.714000963	0.407041527	0.00165241	0.78752401	
18	130	46.89	51.89	34.617212	0.16958652	262.0680117	0.714000718	0.414301841	0.00168459	0.77682475	
19	130	67.72	60.92	37.681885	0.19150088	209.9970387	0.675244461	0.376654863	0.000852	0.74750915	
20	130	40.9	50	31.583536	0.15292225	274.9113599	0.70450828	0.443084981	0.0017556	0.71188638	

Çizelge 4.8. Dondurarak Kurutmada Optimizasyon Sonucu Sistem Tarafından Sunulan Çözümler

No	MD/GA	TKM	Verim	Su aktivitesi	Islanabilirlik	a*	Sıkıştırılmış Kitle Yoğunluğu	Kütle Yoğunluğu	Carr İndex	Hausner Oranı	Esmerleşme İndeksi	İstenirlik	Seçilen
1	68.6	50.17	85.4	0.0625	84.853	22.07	0.5474	0.4269	19.40	1.2451	0.001	0.6409	

Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi püskürtmeli kurutmada optimizasyon çalışmaları sonucu sistem tarafından sunulan 0.841 kabul edilebilirlik seviyesinde çözüm değerleri; sıcaklık 130 °C, MD/GA 67.46, toplam katı madde 55.64 olarak elde edilmiştir. Bu değişkenlere karşılık tasarım modelinin sunduğu optimum verim 41.38, su aktivitesi 0.193, ıslanabilirlik 226.24, kütle yoğunluğu 0.356, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu 0.71, esmerleşme indeksi 0.00085'tir.

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi dondurarak kurutmada optimizasyon çalışmaları sonucu sistem tarafından sunulan 0.640 kabul edilebilirlik seviyesinde çözüm değerleri; MD/GA 68.6, toplam katı madde 50.17 olarak elde edilmiştir. Bu değişkenlere karşılık tasarım modelinin sunduğu optimum verim 85.4, su aktivitesi 0.062, ıslanabilirlik 84.85, kütle yoğunluğu 0.426, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu 0.547, a* değeri 22.07, carr indeks 19.40, hausner oranı 1.24, esmerleşme indeksi 0.001'dir.

4.2. Biber Ekstresi ve Optimum Şartlarda Üretilen Enkapsüle Tozların Özellikleri

4.2.1. Kuru madde ve su aktivitesi sonuçları

Biber ekstresi ve biber ekstresinin püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri kullanılarak elde edilen enkapsüle tozların kuru madde ve su aktivitesi sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Biber ekstresi ve enkapsüle tozların kuru madde ve su aktivitesi analiz sonuçları

Örnek	Kuru Madde (%. g/100g)	Su Aktivitesi
BE	4.29±0.01^{b}	0.981±0.005^{a}
SD	95.51±0.38^{a}	0.253±0.0007^{b}
FD	95.00±0.79^{a}	0.146±0.036^{c}

Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır. ($P<0.05$)

Biber ekstresinin (BE) kuru madde değeri enkapsüle tozlardan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ancak püskürtmeli kurutma (SD) ve dondurarak kurutma (FD)

yöntemiyle elde edilen enkapsüle tozlardaki kuru madde değerleri arasında fark bulunamamıştır.

Mikrokapsüllerin nem içeriği depolama sırasında tozun stabilitesini, su aktivitesini, akışkanlığını, bakteri üremesini ve kapsüllenmiş bileşenlerin oksidasyonunu etkileyen önemli bir parametredir. Bir gıda tozunu uzun süreli saklamak için nem içeriğinin yaklaşık %4-6'lık değerlerde olması gerekmektedir (Bajac ve ark., 2022). Bu çalışma kapsamında enkapsüle tozların nem içeriğinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kapsülleme ile biber ekstresinin kuru madde miktarı artmıştır. Bu duruma kapsüllemede besleme çözeltisindeki katıların artması ve serbest su miktarının azalmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Nem içeriğindeki değişimlerin taşıyıcı maddelerin türü ve konsantrasyonuna bağlı olduğu bildirilmektedir (Şahin-Nadeem ve ark., 2013).

Örneklerin su aktivitesi değerlerinin birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir. Biber ekstresinde su aktivesi değeri en yüksek değerde iken dondurarak kurutmayla elde edilen enkapsüle tozda en düşük değerde olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın düşmesiyle ürün yapısında bulunan serbest suyun dondurulması ile mikroorganizma faaliyetleri de önemli ölçüde engellenebilmektedir (Demiray ve Tülek, 2010). Bu sebeple dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda su aktivitesi değerinin daha düşük olduğu tahmin edilmektedir. Biber ekstresinde kurutmayla su aktivitesinin azalmasının nedeni kapsülasyon oranının artması olarak düşünülmektedir. Maltodekstrin katı oranının artması nem ve su aktivitesini düşürdüğü bildirilmektedir (Dinçer ve Temiz, 2023).

Toz ürünlerin raf ömrünü etkileyebileceği için su aktivitesi analizi önemli bir faktördür. Su aktivitesi değeri 0.6‘dan küçük olan gıdalar genelde mikrobiyolojik olarak kararlı kabul edilir (Alvarez Henao ve ark., 2018). Çalışma kapsamında enkapsüle tozlardaki su aktivitesi değerlerinin mikrobiyal gelişme sınırının altında olduğu tespit edilmiştir. Dondurarak kurutmada su aktivitesi değerinin püskürtmeli kurutmaya göre düşük olduğu belirlenmiştir.

Ramirez ve ark. (2015), bir model meyve suyunu farklı maltodekstrin ve gam arabik miktarlarında püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemlerini kullanarak enkapsüle toz forma getirmişler ve 200 gün boyunca depolamışlardır. Çalışmada depolamadan önce tozların nem içeriği püskürtmeli kurutmada %3.8-5.1 dondurarak kurutmada %2.1-3.1 bulunmuştur. Su aktivitesi değerleri ise sırasıyla 0.38-0.44 ve 0.29-0.37 bulunmuştur. Püskürtmeli kurutma ile üretilen enkapsüle tozların su aktivitesi değerlerinin dondurarak kurutmaya göre daha yüksek olması açısından çalışmamızla paralellik göstermektedir.

4.2.2. Enkapsüle tozların fiziksel analiz sonuçları

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemiyle elde edilen biber ekstresi enkapsüle tozların fiziksel analiz değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Enkapsüle tozların fiziksel analiz sonuçları

Örnek	Verim	Islanabilirlik	Kütle Yoğunluğu	Sıkıştırılmış Kitle Yoğunluğu	Hausner Oranı	Carr İndeks
BE	-	-	-	-	-	-
SD	29.39±1.88^{b}	131.75±1.767^{a}	0.377±0.009^{b}	0.662±0.038^{a}	1.75±0.063^{a}	42.61±2.356^{a}
FD	90.3±2.26^{a}	26.5±7.778^{b}	0.477±0.032^{a}	0.590±0.049^{a}	1.23±0.019^{b}	19.09±1.274^{b}

Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır. ($P<0.05$)

Dondurarak kurutma yöntemi kullanılarak üretilen enkapsüle tozların verimi püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozlardan daha yüksek bulunmuştur. Püskürtmeli kurutma esnasında partiküllerin kurutma alanında duvara yapışma fazla olduğu için kurutucu çıkışında çok az ürün çıkmasına ve verimin düşük olmasına neden olduğu tahmin edilmektedir. Püskürtmeli kurutucuda giriş sıcaklığının artmasının duvara daha fazla yapışmaya neden olduğu bundan dolayı verimin düştüğünü bildirmişlerdir (Chegini ve Ghobadian, 2005).

Rezende ve ark. (2018), Barbados kirazı (Malpighia emarginata DC) tortu ve özütünü püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemlerini kullanarak

enkapsüle toz forma getirip kimyasal ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada dondurarak kurutma işlemindeki mikrokapsülleme verimliliğinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların mikrokapsülleme verimliliğinin daha yüksek olması açısından çalışmamızla paralellik göstermektedir.

Mikrokapsüllerin ıslanabilirliği tozun suyu emme yeteneğini gösterir (Chew ve ark., 2018). Tozun yüzey özelikleri tozun ıslanabilme süresinde önemlidir. Büyük kütle yoğunluğu ıslanmayı güçlendirir (Hui ve ark., 2006). Bu çalışmada püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozun ıslanabilirlik değeri dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozdan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda sert bir yüzey tabakasının oluştuğu ve suyun toza girmesini engellediği, duvar malzemesi konsantrasyonunun artması tozun daha sıkı hale gelip suyun taneciklere nüfuz etmesini engellediğinden tozun ıslanabilirliğini etkilediği bildirilmektedir (Dinçer ve Temiz, 2023). Bu sebeple hava giriş sıcaklığının ve toplam katı madde konsantrasyonunun ıslanabilirlik süresine etkisi olduğu düşünülmektedir.

Kütle yoğunluğu bir tozun en önemli özelliklerinden biridir ve tozun konulacağı kabın hacmini etkiler (Dinçer ve Temiz, 2023). Tozun sıkıştırılabilirliği tozların paketlenmesi, taşınması ve ticarileştirilmesinde etkilidir. Sıkıştırılmış kitle yoğunluğu tozun bir kaba sığabilecek ağırlığını ve miktarını gösterir (Chew ve ark., 2018). Düşük kütle yoğunluğuna sahip tozların boşlukları arasında daha fazla hava bulunur. Bu durumda ürünün oksidasyon riski daha yüksek olur ve depolama süresi kısalır (Koç ve ark., 2011).

Biber ekstresi enkapsüle tozlarının kütle yoğunluğuna bakıldığında dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilenden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sıkıştırılmış kitle yoğunluğunda ise kurutma yöntemlerinde bir fark bulunmamıştır. Biber ekstresinin dondurarak kurutmada kütle yoğunluğunun artması, toplam katı madde miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tozların yığın yoğunluğunun parçacık morfolojisi ve taşıyıcı madde konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir (Şahin-Nadeem ve ark., 2013).

Saikia ve ark. (2015), püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile Averrhoa carambola (Karambola) bitkisini enkapsüle etmişlerdir. Çalışma sonucunda püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların kütle yoğunluğu değerlerini 0.21-0.33 g/ml arasında dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların ise 0.29-0.34 g/ml arasında bulmuşlardır. Çalışmamızdaki kütle yoğunluğu değerleri bu değerlerden yüksek bulunmuştur ve dondurarak kurutmada kütle yoğunluğunun yüksek olması açısından çalışmamızla paralellik göstermektedir.

Carr indeksi ve hausner oranı işleme ve depolama sırasında tozun özelliklerini belirlemek için kullanılır ve toz akışkanlığı hakkında bilgi sağlar (Quispe-Condori ve ark., 2011). Hausner oranı tozun yapışkanlığını değerlendirirken carr indeksi sıkıştırılabilirliği veya serbest akış özelliğini değerlendirir (Chew ve ark., 2018).

Biber ekstresinin püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda hausner oranı ve carr indeks değerleri sırasıyla 1.75 ve 42.61, dondurarak kurutma yöntemiyle üretin enkapsüle tozda ise sırasıyla 1.23 ve 19.09 bulunmuştur. Dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozun daha iyi hausner oranına ve akabilirlik derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Püskürtmeli kurutmayla üretilen enkapsüllerin dondurarak kurutmayla üretilen enkapsüllere göre daha kötü yapışkanlık ve akabilirlik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların daha iyi değerde olduğu tespit edilmiştir. Bunun toplam katı madde konsantrasyonundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Keten yağının zein ile kaplanmasında zein ve keten yağı konsantrasyonlarının akma özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olduğu bildirilmiştir (Quispe-Condori ve ark., 2011).

Chew ve ark. (2018), püskürtmeli kurutma ile rafine kenaf tohumu yağında farklı duvar malzemeleri ile β-siklodekstrin kombinasyonunun potansiyelini araştırmışlardır. Çalışma incelendiğinde hausner oranının 1.7-2 aralığında, carr indeksinin 40.9-48.9 aralığında ve korkunç akışkanlıkta olduğunu ifade etmişlerdir. Yüksek hausner oranında tozun daha yapışkan ve daha az serbestçe akabildiğini tespit

etmişlerdir. Aynı şekilde çalışmamızda püskürtmeli kurutma ile elde edilen tozların daha kötü akabilirlik ve yapışkanlık özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

Quispe-Condori ve ark. (2011), püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemlerini kullanarak keten yağını enkapsüle etmişlerdir. Çalışmada püskürtmeli kurutucu ile elde edilen tozlarda en iyi carr indeks ve hausner değerlerini sırasıyla 34.40 ve 1.23 olarak bulmuşlardır. Dondurarak kurutmada ise carr indeks ve hausner oranı değerlerini sırasıyla 29.04 ve 1.11 bulmuşlardır. Dondurarak kurutma ile elde edilen enkapsüle tozların daha iyi değerde olduklarını ifade etmişlerdir.

4.2.3. Yüzey renk parametreleri

Biber ekstresi ve biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri kullanılarak elde edilen enkapsüle tozların yüzey renk parametrelerine ait değerler Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Biber ekstresi ve enkapsüle tozların yüzey renk parametrelerine ait değerler

Örnek	L*	a*	b*	C*	h°
BE	31.24±0.21^{c}	21.03±0.22^{b}	14.41±0.36^{c}	25.49±0.39^{c}	0.60±0.007^{b}
SD	72.60±0.10^{b}	25.13±0.14^{a}	28.98±0.74^{a}	38.37±0.65^{a}	0.85±0.009^{a}
FD	77.00±1.47^{a}	20.97±1.31^{b}	23.98±1.43^{b}	31.86±1.94^{b}	0.85±0.001^{a}

Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır. ($P<0.05$)

Tozların rengi orijinal gıda ürününü temsil etmelerinde ve tüketiciler tarafından kabul görmelerinde çok önemli bir faktördür (Jafari ve ark., 2017).

L* değeri biber ekstresinde 31.24, püskürtmeli kurutma ile üretilen enkapsüle tozda 72.60, dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda ise 77.00 olarak bulunmuştur. Kapsülasyon işlemi ile biber ekstresinin L* (beyazlık-parlaklık) değeri artmıştır. Her iki kurutma yönteminde L* değeri biber ekstresinden yüksek bulunmuştur. Dondurarak kurutmayla elde edilen enkapsüle tozların püskürtmeli

kurutmayla elde edilen tozlara göre daha açık olduğu belirlenmiştir. Biber ekstresinin kurutmayla L* değerinin artmasında kaplama maddelerinin etkisinin olduğu ve toplam katı madde konsantrasyonunun artmasının da L* değerini arttırdığı tahmin edilmektedir. Ayrıca püskürtmeli kurutucuda yüksek sıcaklıktan dolayı pigmentlerin yok olması da yüzey renk parametrelerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

Sousa ve ark. (2008), domates posasından püskürtmeli kurutma yöntemiyle toz domates üretmişlerdir. Domates tozlarının püskürtmeli kurutmada giriş sıcaklığının artmasıyla L* değerinin arttığını ve bunun da pigment oksidasyonundan dolayı daha az karanlıkla sonuçlandığını tespit etmişlerdir.

a* değeri (kırmızılık-sarılık) biber ekstresinde 21.03, püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda 25.13 ve dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda 20.97 olarak bulunmuştur. Püskürtmeli kurutmayla üretilen enkapsüle tozda a* değerinin en yüksek olduğu, biber ekstresi ve dondurarak kurutmayla üretilen tozda ise herhangi bir fark bulunmadığı tespit edilmiştir.

b* değeri (sarılık-mavilik) biber ekstresinde 14.41, püskürtmeli kurutmada 28.98 ve dondurarak kurutmada 23.98 olarak bulunmuştur. Örneklerin b* değerlerinin birbirinden farklı olduğu ve püskürtmeli kurutmayla üretilen enkapsüle tozda en yüksek biber ekstresinde en düşük olduğu belirlenmiştir.

Püskürtmeli kurutmada a* ve b* değerlerinin daha yüksek olmasının sıcaklık ve toplam katı madde miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Püskürtmeli kurutucuda yüksek giriş hava sıcaklığı nedeniyle tozların renginin koyulaşmasıyla a* değerinin arttırdığı, taşıyıcı madde konsantrasyonunun artmasıyla L* değerinin arttığı, a* ve b* değerlerinin azaldığı bildirilmektedir (Şahin-Nadeem ve ark., 2013; Jafari ve ark., 2017).

C (yoğunluk) ve h° (renk açısı) değerleri sırasıyla biber ekstresinde 25.49 ve 0.60, püskürtmeli kurutmada 38.37 ve 0.85, dondurarak kurutmada 31.86 ve 0.85 olarak belirlenmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda C*

değerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleriyle üretilen tozlarda h° değerlerinde bir fark bulunmamıştır. a* ve b* değerlerine bağlı olarak kurutmayla C* ve h° değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Püskürtmeli kurutmada elde edilen kapsüllerin daha canlı renkte olduğu belirlenmiştir. C değeri, örneklerin donuktan canlı renge kadar değişen renk doygunluğunu temsil etmektedir (Topuz ve ark., 2009).

Woldemariam ve ark. (2022), yüksek basınçlı işlemenin kırmızı biber salçasının fizikokimyasal özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Çalışma incelendiğinde biber salçalarında L* değerini 29.89-31.83, a* değerini 12.62-14.12 ve b* değerini 5.88-8.89 aralığında bulmuşlardır. Çalışmamızda biber ekstresinde L* değeri bu aralıklardadır.

Ade-Omowaye ve ark. (2001), kırmızı biberden (*Capsicum annum* L.) elde edilen meyve suyunda darbeli elektrik alan işleminin verim ve bazı kalite parametrelerine etkisini araştırmışlardır. Kırmızı biberden elde edilen meyve suyunda L*, a* ve b* değerlerini sırasıyla 29.5, 15.3 ve 15.3 olarak bulmuşlardır. Çalışmamızda biber ekstresinde L* ve a* değeri bu değerlerden yüksek bulunmuştur.

Dinçer ve Temiz (2023), yaptıkları çalışmada dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen kapsüllerin püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen kapsüllere göre daha koyu olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmada mikrokapsüllerin açık sarı açık kahverengi renkte, a* değerleri 3.02-7.05 aralığında ve b* değerleri 6.71-15.73 aralığında bulunmuştur. Dondurarak kurutulmuş tozların püskürterek kurutulmuş tozlara göre a* değerinin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Dondurarak kurutma yönteminde C* değerinin daha yüksek olduğunu ve h° değerinin her iki kurutma yönteminde birbirine yakın olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmamızda püskürtmeli kurutmayla üretilen enkapsüle tozda C* değeri daha yüksek iken h° değerleri her iki kurutma yönteminde aynı bulunmuştur.

4.2.4. ASTA, kırmızılık/sarılık oranı ve esmerleşme indeksi

Biber ekstresi ve biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri kullanılarak elde edilen enkapsüle tozların ekstrakte edilebilir renk (ASTA), kırmızılık/sarılık oranı ve esmerleşme indeksine ait değerler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12 ASTA, kırmızılık/sarılık ve esmerleşme indeksi değerleri

Örnek	ASTA	Kırmızılık/ Sarılık	Esmerleşme İndeksi
BE	1.40±0.02^{c}	0.94±0.0007^{a}	0.0005±0.0007^{b}
SD	27.96±0.21^{a}	0.94±0.0098^{a}	0.0185±0.0007^{a}
FD	23.60±1.40^{b}	0.95±0.0007^{a}	0.0170±0.0000^{a}

Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır. ($P<0.05$)

ASTA yöntemi kırmızı biberin ticari kalitesini ölçmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Garcia ve ark. (2007), bunun seçim ve çeşit karakterizasyon çalışmalarında bir kalite parametresi olarak kullanıldığını ve toplam karotenoid içeriğini dolaylı olarak ölçtüğünü belirtmişlerdir.

Biber ekstresinde ASTA değeri 1.40 iken püskürtmeli kurutmayla üretilen enkapsüle tozda 27.96 ve dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda 23.60 olarak belirlenmiştir. ASTA değeri püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen enkapsüle tozda en yüksek biber ekstresinde en düşük olarak tespit edilmiştir. Örneklerdeki ASTA değerlerindeki farklılığın kaplama materyalleri oranından veya toplam karotenoid içeriğindeki farklılıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Püskürtmeli kurutmada tek başına arap sakızının kullanılmasının arap sakızı-peynir altı protein karışımının kullanılmasıyla elde edilen kapsüllere göre daha düşük pigment bozulmasına sahip partiküllerle sonuçlandığı bildirilmiştir (Santos ve ark., 2021).

Schweiggert ve ark. (2005), acı biber tozlarının ASTA birimlerinin 61-86 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. ASTA değerlerinin biberin çeşit ve olgunlaşma dönemine bağlı olarak önemli ölçüde farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir. Dondurularak kurutulan örneklerin düşük ASTA değeri gösterdiğini ve önemli karotenoid kayıplarına neden olmadığını tespit etmişlerdir.

Dondurulmuş ürünlerin karotenoid özelliklerinde meydana gelen kayıplara pH, meyve çeşidi, ortam koşulları (süre, sıcaklık, oksijen ve ışık) gibi faktörlerin neden olduğu bildirilmiştir (Demiray ve Tülek, 2010).

Perva-Uzunalic ve ark. (2004), acı biberin süperkritik CO_2 ile ekstraksiyonunda sıcaklık ve basıncın hammadde ve artık materyalde renk değeri ve kapsaisinoid içeriğini incelemişlerdir. Artık materyalde ASTA değerlerinin 8.4-52.4 arasında değiştiğini saptamışlardır.

Kırmızılık/sarılık değerleri biber ekstresi, püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleriyle üretilen enkapsüle tozlarda sırasıyla 0.94, 0.94 ve 0.95 olarak bulunmuştur. Örneklerdeki kırmızılık/sarılık değerleri arasında herhangi bir fark bulunmamıştır.

Topuz ve ark. (2009), kırmızı biberin tatlı ve orta acı çeşitlerinde kırmızılık/sarılık değerlerinin farklı kurutma yöntemlerinde sırasıyla 0.989-1.019 ve 0.978-1.108 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

ASTA ile ilgili sonuçlarımızın bazı çalışmalarla benzerlik gösterdiği ancak bazı çalışmalara göre de daha düşük olduğu saptanmıştır. Kırmızılık/sarılık oranı sonuçlarımızın yapılan çalışmalara göre düşük olduğu belirlenmiştir. Bu farklılıkların biber çeşidi, kurutma yöntemi, ortam koşulları ve hammaddeye uygulanan işlemden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Enzimatik esmerleşme sebze ve meyvelerde ısıl işlem sırasında önemli esmerleşme reaksiyonlarındandır ve hasattan sonraki işlemlerde istenmeyen renk ve tat değişikliklerine neden olabilir (Wang ve ark., 2017).

Esmerleşme indeksi biber ekstresinde 0.0005, püskürtmeli ve dondurarak kurutma ile üretilen enkapsüle tozlarda sırasıyla 0.018, 0.017 olarak tespit edilmiştir. Kurutmayla esmerleşme indeksinin arttığı belirlenmiştir. Biber ekstresinin püskürtmeli kurutmada sıcaklığın artmasıyla kahverengi ürün oluşmasının esmerleşme indeksini etkilediği düşünülmektedir. Ayrıca şeker miktarı ve su aktivitesinin de etkilediği tahmin edilmektedir. Topuz ve ark. (2009), kurutulmuş biberdeki esmerleşme indeksinin kurutma sıcaklığı, su aktivitesi ve biber çeşidi gibi faktörlerden etkilendiğini bildirmişlerdir.

Kırmızı biberde serbest şeker ve amino asitlerin varlığı nedeniyle kurutma sırasında Maillard reaksiyonlarından kaynaklanan kahverengi ürünler oluşmaktadır. Esmerleşme indeksinin kırmızı biberin şeker ve aminoasit konsantrasyonundan da kaynaklandığı bildirilmiştir (Lee ve ark., 1991; Topuz ve ark., 2009).

Vega-Galvez ve ark. (2009), havada kurutma sıcaklığının kırmızı biberde meydana gelen renk gelişimini incelemişlerdir. Sıcaklık artışının kahverengi ürün oluşumuna yol açtığını ve en yüksek enzimatik esmerleşme değerinin 90°C'de 0.19 olduğunu tespit etmişlerdir.

Cao ve ark. (2016), güneşte kurutulmuş kırmızı biberin enzimatik esmerleşme değerlerinin 0.16-0.42 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Güneşte kurutmanın sıcak hava ve kızılötesi kurutmaya göre biberin rengini daha iyi koruyabileceğini belirtmişlerdir.

4.2.5. Uçucu bileşik analizi

Bu çalışmada kullanılan Urfa biber ekstresinde tespit edilen uçucu bileşikler ve miktarları ile ekstrenin püskürtmeli ve dondurarak kurutma sırasındaki değişimleri

Çizelge 4.13'te verilmiştir. Biber ekstresinde toplam 18 farklı uçucu bileşik saptanmış ve kimyasal sınıf olarak aldehitler, ketonlar, alkoller, esterler, terpenler ve asitlerden oluştuğu ve bileşik sayılarının sırasıyla 3, 4, 3, 3, 2 ve 3 olduğu bulunmuştur. Püskürtmeli kurutma ile elde edilen enkapsüle tozda toplam 22 farklı uçucu bileşik saptanmış ve bunların kimyasal sınıf olarak aldehitler, ketonlar, alkoller, terpenler ve asitlerden oluştuğu ve bileşik sayılarının sırasıyla 10, 4, 3, 2 ve 3 olduğu belirlenmiştir. Dondurarak kurutma ile elde edilen enkapsüle tozda ise toplam 31 farklı uçucu bileşik saptanmış kimyasal sınıf olarak aldehitler, ketonlar, alkoller, esterler, terpenler ve asitlerden oluştuğu ve bileşik sayılarının sırasıyla 12, 5, 7, 1, 3 ve 3 olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13.Biber ekstresi ve enkapsüle tozların uçucu bileşik profili (µg/kg)

No	Bileşik	Bileşik Grubu	Aroma Tanımı	Alıkonma Zamanı	Alıkonma İndeksi	BE	SD	FD
1	Methyl 2-methylpropenoate	ester	meyvemsi	13.94	1018	128.65±12.01^{a}	te	te
2	1-Penten-3-one	keton		14.12	1059	te	22.48±1.41^{a}	17.75±0.23^{b}
3	Hexanal	aldehit	yağsı-çimen	16.71	1085	te	38.32±3.40^{a}	39.81±3.02^{a}
4	(E)-2-Pentenal	aldehit	çilek	19.08	1130	te	25.57±0.97^{a}	20.43±1.28^{b}
5	Isobutyl butyrate	ester	meyvemsi	20.67	1161	90.33±2.48^{a}	te	104.1±6.32^{a}
6	Heptanal	aldehit	narenciye	21.8	1186	te	te	5.17±1.14^{a}
7	D-Limonene	terpenoid	portakal	22.11	1200	67.16±5.72^{a}	47.06±1.35^{b}	30.91±1.38^{c}
8	(E)-2-Hexenal	aldehit		22.97	1225	19.58±0.65^{c}	122.14±2.16^{a}	44.02±2.83^{b}
9	Butyl butyrate	ester	ananas	23.02	1228	122.6±6.73^{a}	te	te
10	4-Octanone	keton		23.28	1230	11.4±1.07^{b}	9.57±0.54^{b}	20.2±1.83^{a}
11	2,2-Dimethyl-3-heptanone	keton		26.11	1296	18.39±0.78^{a}	9.54±1.24^{b}	17.2±0.93^{a}
12	Octanal	aldehit	yağ	26.11	1301	te	18.91±0.56^{a}	19.24±1.08^{a}
13	(E)-2-Heptenal	aldehit		27.26	1335	te	33.09±1.07^{b}	39.34±1.19^{a}
14	1-Hexanol	alkol	reçine-çiçek	27.9	1362	44.82±1.89^{a}	17.76±2.72^{b}	7.1±1.08^{c}
15	3-Methyl-hepta-1,6-dien-3-ol	alkol		27.92	1370	te	te	39.2±0.26^{a}
16	2-Nonanone	keton	peynirimsi	29.42	1386	6.17±1.84^{b}	te	14.01±1.19^{a}
17	Nonanal	aldehit	narenciye	29.68	1392	19.03±0.23^{c}	67.21±4.31^{a}	45.48±2.16^{b}
18	(Z)-2-Hexen-1-ol	alkol		30.09	1419	42.89±2.29^{b}	56.97±3.96^{a}	57.76±0.75^{a}
19	(E)-2-Octenal	aldehit		31.2	1439	16.17±1.11^{a}	57.68±4.07^{a}	40.87±4.03^{b}
20	Acetic acid	asit	keskin-ekşimsi	31.18	1482	593.02±58.31^{a}	te	te

Çizelge 4.13. (devam)

No	Bileşik	Bileşik Grubu	Aroma Tanımı	Alıkonma Zamanı	Alıkonma İndeksi	BE	SD	FD
21	2-Ethylhexanol	alkol	gül	32.47	1486	9.11±1.36^{c}	22.5±0.80^{a}	16.73±0.58^{b}
22	(E.E)-2.4-Heptadienal	aldehit	fındık-yağ	32.49	1492	te	111.19±4.76^{b}	149.07±5.59^{a}
23	4-Ethylcyclohexanol	alkol		33.32	1498	te	te	53.16±3.99^{a}
24	Phenylmethanal	aldehit	yanmış şeker	34.18	1534	te	9.9±1.02^{b}	14.35±0.95^{a}
25	Linalool	terpenoid	lavanta	34.32	1552	23.41±2.66^{c}	76.09±2.75^{a}	37.59±2.40^{b}
26	β-Yalangene	terpenoid		35.7	1580	te	te	332.44±12.69^{a}
27	Phenylethanal	aldehit		37.59	1650	te	te	15.59±2.79^{a}
28	1.6-Dihydrocarveol	alkol		39.12	1713	te	te	21.77±3.41^{a}
29	Carvotanacetone	keton		39.98	1718	51.35±0.14^{a}	te	te
30	(E.E)-2.4-Decadienal	aldehit		41.92	1842	te	14.31±1.7^{a}	14.7±1.22^{a}
31	Heptanoic acid	asit	peynirimsi	42.81	1946	17.44±1.72^{c}	556.37±14.81^{a}	307.18±11.73^{b}
32	Phenethyl alcohol	alkol	çiçeksi	44.02	1953	te	te	19±0.33^{a}
33	β-Ionone	keton		45.07	1971	te	35.85±2.47^{a}	19.94±2.84^{b}
34	Octanoic acid	asit		46.36	2064	te	127.3±8.03^{b}	234.72±9.33^{a}
35	Nonanoic acid	asit		49.98	2192	628.33±11.80^{b}	697.9±18.81^{a}	617.38±11.82^{b}
						1909.80±69.10^{c}	**2177.66±25.73^{b}**	**2416.11±17.22^{a}**

Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklıdır (P<0.05)
te: Tespit edilmedi
Aroma tanımları literatür çalışmalarından alınmıştır
Alıkonma İndeksi (AI), DB-WAX kolonu (60 m x 0.25 mm × 0.25 mm) ile standart alkanlara (C10-C26) göre hesaplanmıştır

Aldehit grubu bileşiklerden hexanal, (E)-2-pentenal, octanal, (E)-2-heptenal, (E.E)-2.4-heptadienal, phenylmethanal ve (E.E)-2.4-decadienal biber ekstresinde bulunmazken püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile üretilen enkapsüle tozlarda saptanmıştır. Hexanal, octanal, (E.E)-2.4-decadienal bileşikleri püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile üretilen enkapsüle tozlarda yaklaşık olarak aynı miktarlarda tespit edilirken. (E)-2-Pentenal püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen enkapsüle tozda en yüksek miktarda ve (E)-2-heptenal, (E.E)-2.4-heptadienal, phenylmethanal bileşikleri ise dondurarak kurutma yöntemi ile üretilen enkapsüle tozda en yüksek miktarda tespit edilmiştir. Heptanal ve phenylethanal ise sadece dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda saptanmıştır. (E)-2-hexenal, nonanal ve (E)-2-octenal biber ekstresinde, püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozlarda saptanmıştır ve bu bileşiklerin miktarları en yüksek püskürtmeli kurutma ile üretilen enkapsüle tozda saptanmıştır.

Keton grubu bileşiklerden 1-penten-3-one, β-Ionone püskürtmeli ve dondurarak kurutucuyla üretilen enkapsüle tozda 2-nonanone biber ekstresi ve dondurarak kurutucu ile üretilen enkapsüle tozda, carvotanacetone sadece biber ekstresinde saptanmıştır. 1-Penten-3-one, β-ionone bileşiklerinin miktarları en yüksek püskürtmeli kurutmada, 2-nonanone bileşiğinin miktarı ise en yüksek dondurarak kurutmada tespit edilmiştir. 4-Octanone, 2.2-dimethyl-3-heptanone biber ekstresi, püskürtmeli ve dondurarak kurutucuyla üretilen enkapsüle tozlarda saptanmış ve bu bileşiklerin miktarları en yüksek dondurarak kurutma ile üretilen enkapsüle tozda tespit edilmiştir.

Alkol grubu bileşiklerden 1-hexanol, (Z)-2-hexen-1-ol, 2-ethylhexanol biber ekstresinde püskürtmeli ve dondurarak kurutmayla üretilen enkapsüle tozlarda saptanmıştır. 1-Hexanol en yüksek biber ekstresinde ve 2-ethylhexanol ise en yüksek püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda saptanmıştır. 3-Methyl-hepta-1.6-dien-3-ol, 4-ethylcyclohexanol, 1.6-dihydrocarveol ve phenethyl alcohol bileşiklerine biber ekstresinde rastlanmamış fakat dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda saptanmıştır.

Asit grubu bileşiklerden heptanoic acid ve nonanoic acid biber ekstresi, püskürtmeli ve dondurarak kurutmayla üretilen enkapsüle tozlarda saptanmıştır. Heptanoic acid bileşiğinin kurutmayla çok yükseldiği ve 556.37 µg/kg miktarı ile en yüksek püskürtmeli kurutmayla üretilen enkapsüle tozda tespit edilmiştir. Nonanoic acid bileşiği 697.9 µg/kg miktarı ile en yüksek püskürtmeli kurutmayla üretilen enkapsüle tozda saptanmıştır. Acetic acid 593.02 µg/kg miktarı ile sadece biber ekstresinde tespit edilmiştir. Octanoic acid ise biber ekstresinde saptanmamış püskürtmeli ve dondurarak kurutma ile üretilen enkapsüle tozlarda saptanmıştır.

Ester grubu bileşiklerden methyl 2-methylpropenoate 128.65 µg/kg ve butyl butyrate 122.6 µg/kg miktarı ile sadece biber ekstresinde saptanmıştır. Isobutyl butyrate ise biber ekstresi ve dondurarak kurutma ile üretilen enkapsüle tozda tespit edilmiştir.

Terpenoid yapıdaki bileşiklerden D-limonene ve linalool her üç örnekte de rastlanmıştır. D-limonene en yüksek biber ekstresinde, linalool ise en yüksek püskürtmeli kurutma ile üretilen enkapsüle tozda saptanmıştır. β-Yalangene bileşiği 332.44 µg/kg miktarı ile sadece dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda saptanmıştır.

Biber ekstresinde bulunan methyl 2-methylpropenoate, butyl butyrate, acetic acid ve carvotanacetone bileşikleri püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozlarda saptanmamıştır. Kurutma işleminin uçucu bileşiklerde kayıplara neden olduğu tahmin edilmektedir. Dondurarak kurutmada buz kristallerinin oluşması uçucu bileşiklerin bozunmasını kolaylaştırdığı bildirilmiştir (Aguiar ve ark., 2021).

Biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle kapsüllemesinde uçucu bileşikler artmıştır. Bu artışın kaplama maddelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Biber ekstresinin toplam katı madde konsantrasyonunun artmasıyla yeni bileşiklerin oluştuğu tahmin edilmektedir. Uçucu

bileşiklerin tutulması taşıyıcı içeriği ve giriş havası sıcaklığından etkilendiği bildirilmiştir (Pino ve ark., 2020).

Çalışmamızda tespit edilen uçucu bileşikler biber çeşitleriyle ilgili yapılan çalışmalarla bazı benzerlik ve farklılıklar göstermektedir (Luning ve ark., 1994; Junior ve ark., 2012; Pino ve ark., 2007). Bu farklılıkların kurutma yöntemi ve biber çeşidinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aguiar ve ark. (2021), Brezilya bölgesindeki biberlerin (*Capsicum annum* L.) dondurarak kurutma işleminin kimyasal bileşimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Taze ve dondurarak kurutulmuş biberlerde toplamda 62 uçucu bileşik olduğunu ve uçucu bileşiklerin aldehitler, ketonlar, esterler, alkoller ve terpenler gruplarına ait olduklarını tanımlamışlardır. Taze biberlere kıyasla dondurarak kurutma işleminin uçucu bileşik içeriğini azalttığını tespit etmişlerdir.

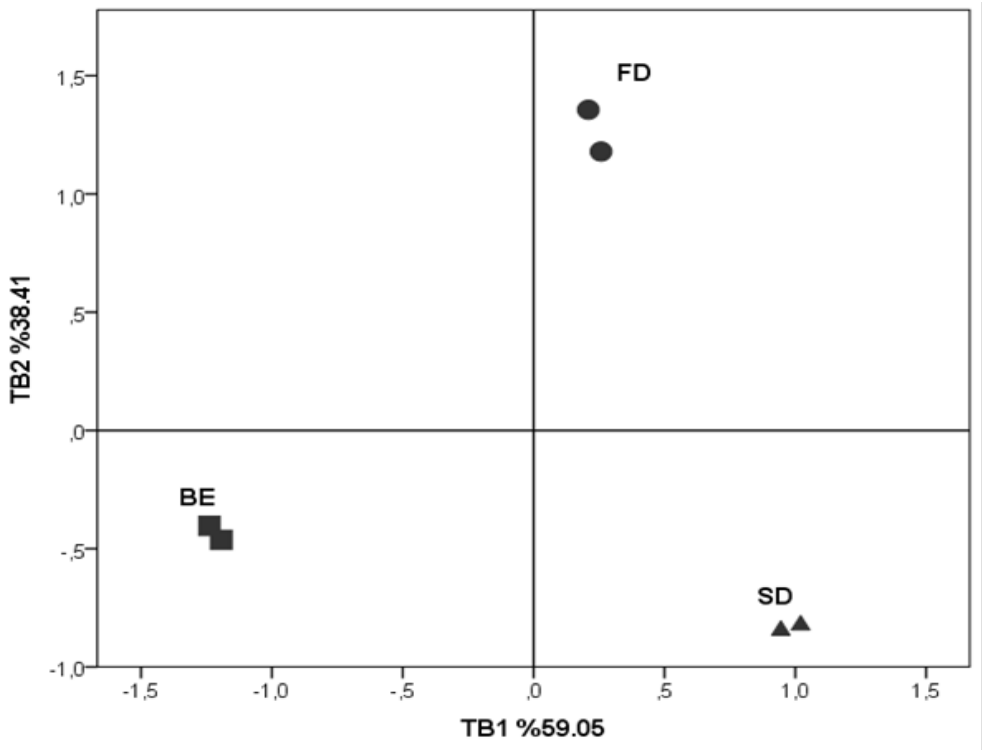
Yu ve ark. (2023), acı biber çeşitlerinin Sichuan güveç yağı uçucu bileşikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Acı biber çeşidinin asit içeriği ve profilini önemli ölçüde etkilediğini ve nonanoik asit, asetik asit ve 8-metil-6-nonenoik asit ana asitler olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmamızda biber ekstresinde nonanoik asit ve asetik asit yüksek miktarda saptanmıştır.

Pino ve ark. (2020), Habanero acı biber aromasını distile etmişler. Elde edilen aroma distilatını püskürtmeli kurutma ile kapsüllemişlerdir ve GC-MS analizi ile uçucu bileşenleri incelemişler. En yüksek taşıyıcı içeriği ve en yüksek giriş havası sıcaklığında uçucuların daha iyi tutulduğunu bildirmişlerdir. Tanımlanan uçucu bileşiklerin esterler, aldehitler, ketonlar, alkoller ve asitler olduğunu ve önemli aroma-aktif bileşiklerin (Z)-3-heksenil, 3-metilbütanoat, heksil pentanoat, (E)-2-hekzenal, 3.3-dimetilsikloheksanol ve heksil 3-metilbütanoat olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmamızda (E)-2-hekzenal örneklerimizde saptanmış ve en yüksek miktarı püskürtmeli kurutma ile üretilen enkapsüle tozda tespit edilmiştir.

4.2.6. Temel bileşen analizi (TBA)

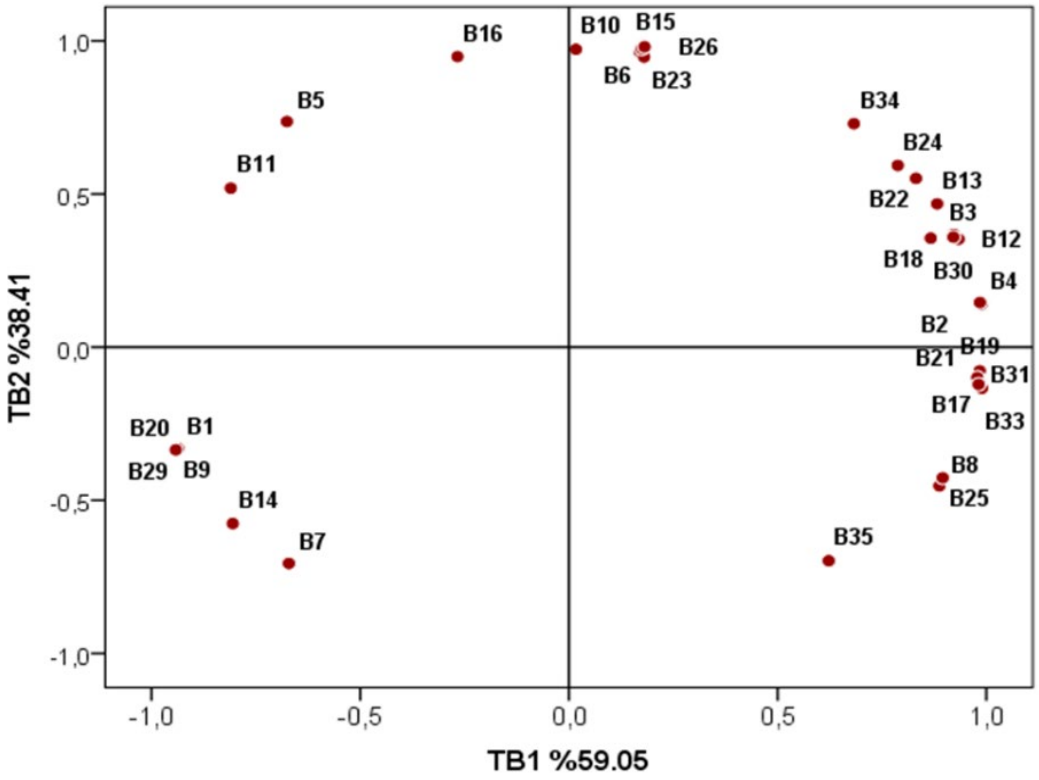
Temel bileşen analizi veri sıkıştırma, durum izleme ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılan çok değişkenli istatistiksel süreç izleme yöntemidir (Zhou ve Hou, 2022). Farklı partiler veya numune kaynakları arasında ayrım yapmayı amaçlar. Grup içindeki tekrarlanabilirliğin yeterince iyi olup olmadığına veya gruplar arasındaki farkın yeterince büyük olup olmadığına karar vermek için kullanılır (Xie ve ark., 2022).

Biber ekstresi, püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozlarda bulunan 35 farklı uçucu bileşiğin temel bileşen analizine ilişkin skor grafiği Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Grafiğe göre iki temel bileşenin toplam varyansın %97.46'sını oluşturduğu ve bunun %59.05'ini ilk temel bileşenin (TB1), %38.41'ini ikinci temel bileşenin (TB2) oluşturduğu belirlenmiştir. Biber ekstresinin (BE) diğer örneklerden TB1 ile ayrıldığı, FD'nin BE ve SD'den TB2 ile ayrıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.13 Biber ekstresi ve enkapsüle tozların temel bileşen skorlarına ait grafik

Biber ekstresi ve enkapsüle tozların temel bileşenler üzerindeki yüklerini gösteren grafik Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14 Biber ekstresi ve enkapsüle tozların temel bileşen yüklerine ait grafik

Grafiğe bakıldığında uçucu bileşiklerin en çok dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozlarda olduğu tespit edilmiştir. Methyl 2-methylpropenoate, D-limonene, butyl butyrate, 1-hexanol, acetic acid ve carvotanacetone biber ekstresi için ayırt edici bileşikler olduğu belirlenmiştir. (E)-2-Hexenal, nonanal, (E)-2-octenal, 2-ethylhexanol, linalool, heptanoic acid, β-Ionone, nonanoic acid püskürtmeli kurutmayla üretilen enkapsüle tozlar için ayırt edici olduğu ve hexanal, heptanal, 4-octanone, octanal, (E)-2-heptenal, 3-methyl-hepta-1,6-dien-3-ol, (E, E)-2,4-heptadienal, 4-ethylcyclohexanol, phenylmethanal, β-Yalangene, (E, E)-2,4-decadienal, octanoic acid dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozlar için ayırt edici olduğu tespit edilmiştir.

4.2.7. Enkapsüle tozların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle enkapsülasyonundan sonra tozların taramalı elektron mikroskobundan (SEM) alınan 500, 1000, 3000 ve 5000 kat büyütülerek çekilmiş görüntüleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Örneklerin fiziksel görünümleri bunlara göre yorumlanmıştır.

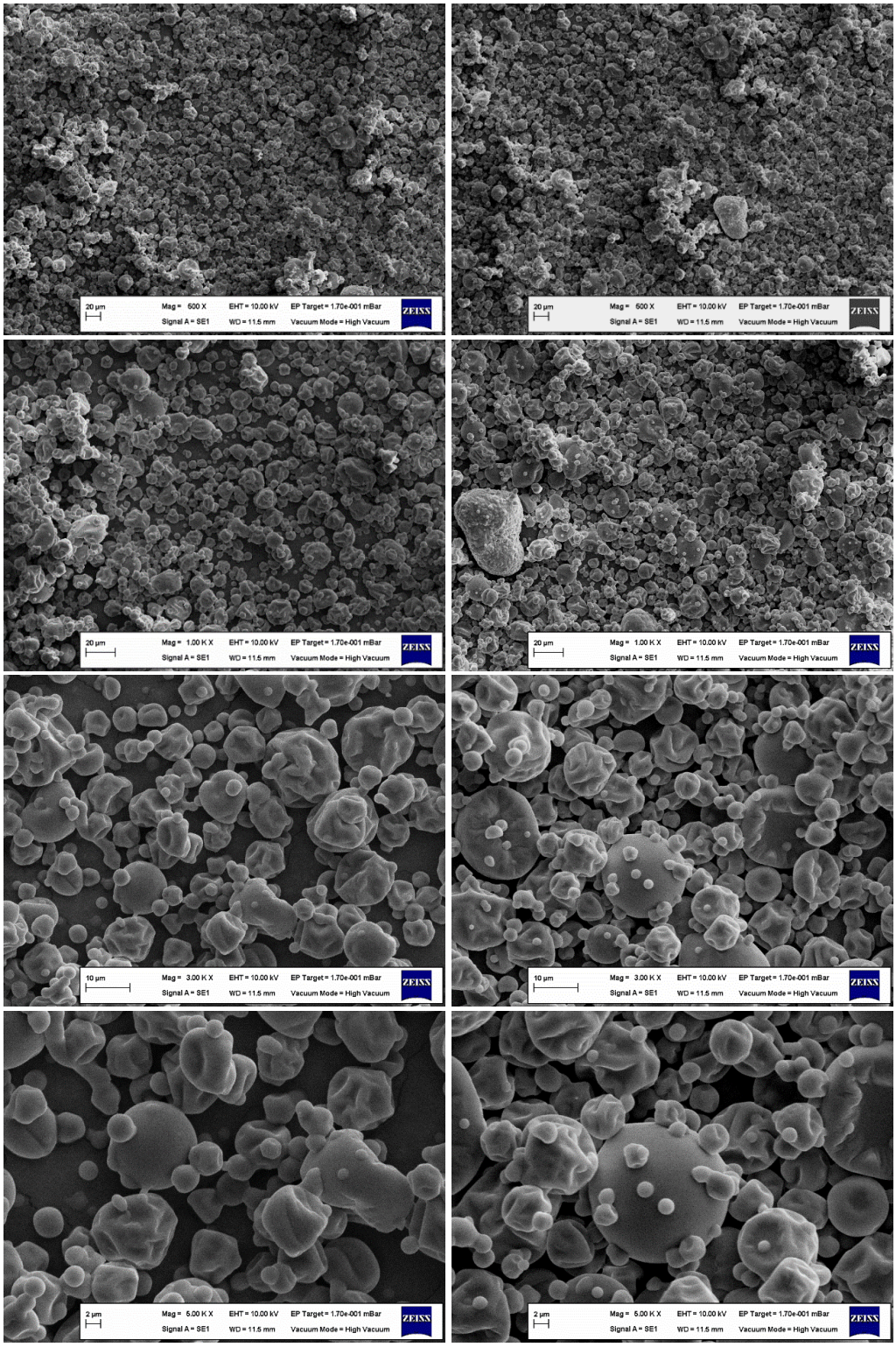
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen enkapsüle tozların görüntüleri incelendiğinde genel olarak kapsüllerin küresel ve düzenli bir şekle sahip oldukları tespit edilmiştir. Kapsüllerin yüzeylerinde nispeten girinti çıkıntılar, yüzey dalgalanmaları ve çukurlaşmalar olduğu belirlenmiştir. Kapsüllerin yüzey birikintileri püskürtmeli kurutucuda kurutma soğutma esnasında partiküllerin büzülmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Püskürtmeli kurutmayla elde edilen enkapsüllerde çentikli yüzey oluşumu kurutma sırasında parçacıkların büzülmesine bağlanmıştır (Saenz ve ark., 2009). Mikrokapsüllerde belirgin bir kopukluk ve çatlak olmadığı gözlemlenmiştir ve biber ekstresinin duvar materyali tarafından iyi kaplandığı sonucuna varılmıştır.

Dondurarak kurutma yöntemi ile üretilen enkapsüle tozların görüntüleri incelendiğinde kapsüllerin düzensiz, keskin ve kırık camsı yüzeylere sahip oldukları tespit edilmiştir. Bunun dondurarak kurutma sırasında buz kristallerinin süblimleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

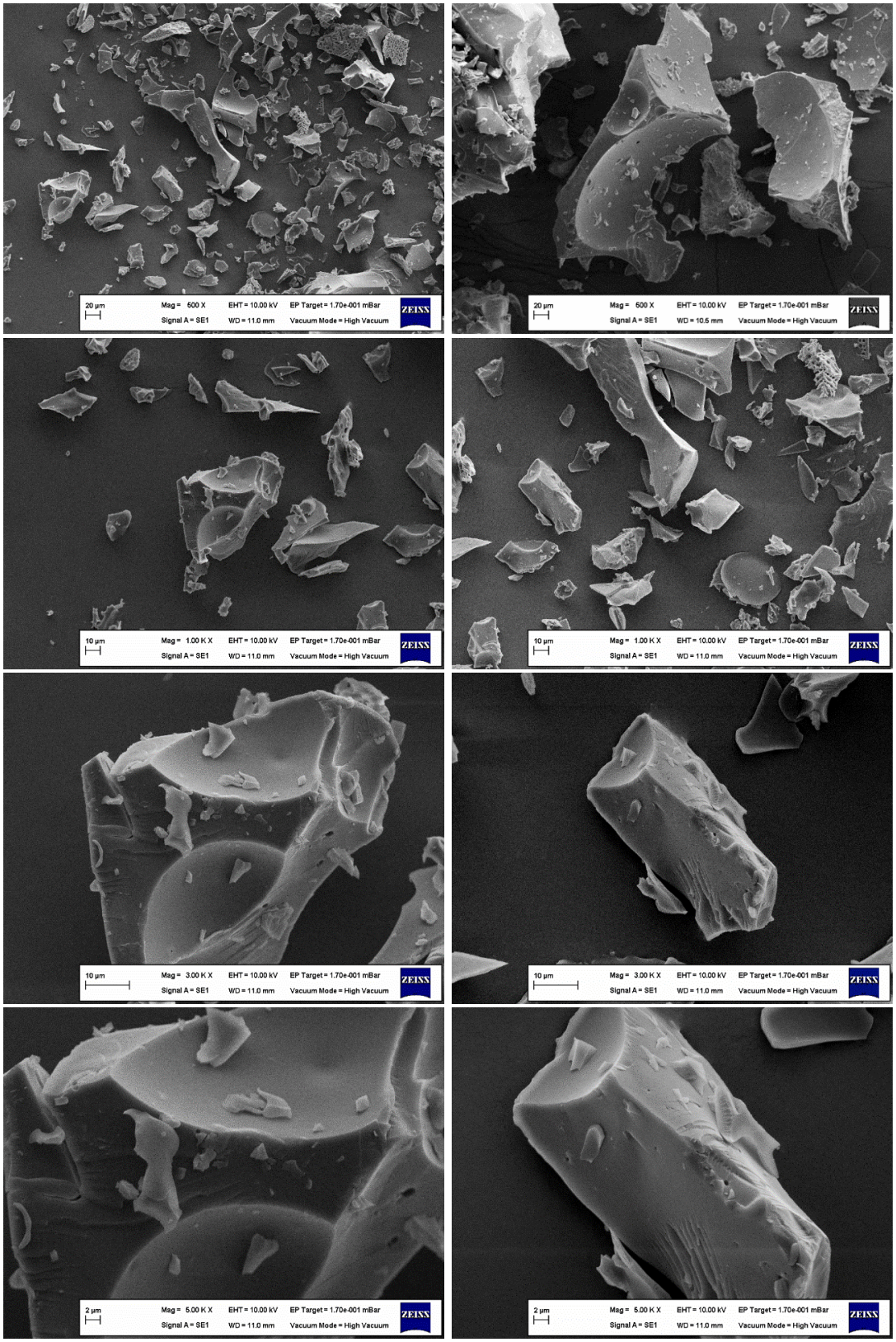
Chen ve ark. (2013), püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle balık yağını fitosterol esterleri ve limonen ile kapsüllemişlerdir. Sonuç olarak kapsüllerin düzensiz, kristal, kırık camsı yüzeye sahip olduğunu ve liyofilizasyondan dolayı kırılgan bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Tao ve ark. (2017), yaban mersini antosiyanin ekstraktlarını maltodekstrin, arap sakızı, β -siklodekstrin ve peynir altı suyu protein izolatı içeren dört duvarlı materyal kullanarak enkapsüle etmişlerdir. Örneklerin düzensiz büzülme ve pürüzlü yüzeyler

gösterdiğini ve parçacıkların dondurularak kurutulmuş katı malzemelerin tipik şekilleri olan amorf camsı şeklinde olduklarını belirtmişlerdir.



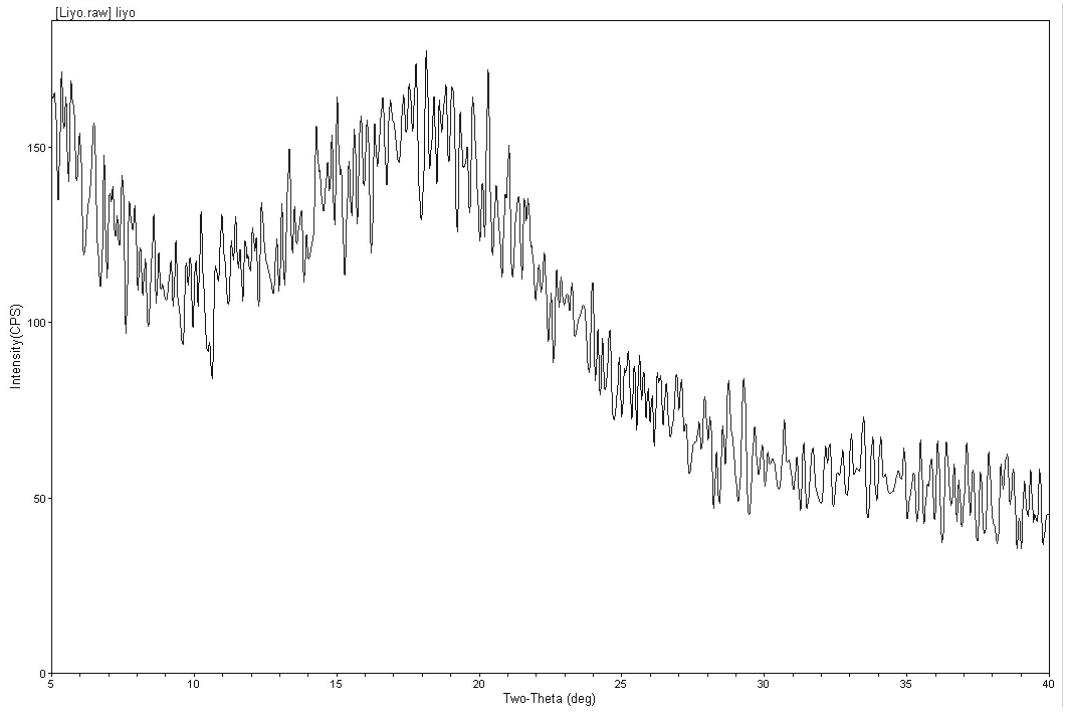
Şekil 4.15 Püskürtmeli kurutmayla elde edilen enkapsüle tozların SEM görüntüleri



Şekil 4.16 Dondurarak kurutmayla elde edilen enkapsüle tozların SEM görüntüleri

4.2.8. Dondurularak kurutulmuş enkapsüle tozun XRD sonucu

Dondurarak kurutma yöntemi kullanılarak üretilen enkapsüle biber ekstresi tozlarının SEM görüntüleri incelenmiştir. Sonuç olarak enkapsüle tozlarda mikrokürecik yapılar gözlenmemiştir. Bu sebeple dondurarak kurutmayla üretilen enkapsüle tozlara XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 4.17 Dondurarak kurutmayla elde edilen enkapsüllerin XRD diyagramı

Dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların X-ray diyagramı Şekil 4.17'de verilmiştir. Örneğimizde 18° ve 20° yakınında 2θ açısında amorf yapı gözlemlenmiştir.

Rashid ve ark. (2022), nar kabuğu ekstraktını maltodekstrin ve peynir altı suyu protein izolatı kullanarak dondurarak kurutma yöntemiyle nanokapsül haline getirmişlerdir. Örneklerin XRD grafiklerinde 2θ = 20° civarında amorf yapıda bir geniş tepe noktası gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu sonucun tüm numunelerde farklı duvar malzemelerinden bağımsız olarak çok düşük derecede kristallik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında biber ekstresi püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri kullanılarak maltodekstrin ve gam arabik kaplama materyalleri ile kapsüle edilmiştir. Püskürtmeli ve dondurarak kurutmada optimum koşullar merkezi kompozit tasarımının yanıt yüzeyi metodolojisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda üretilen enkapsüle tozların kuru madde, su aktivitesi, ıslanabilirlik, kütle yoğunluğu, sıkıştırılmış kitle yoğunluğu, hausner oranı, carr indeks, yüzey renk özellikleri, ASTA değeri, kırmızılık/sarılık oranı, esmerleşme indeksi, XRD, SEM ve uçucu bileşik analizleri yapılmıştır. Ayrıca uçucu bileşik sonuçlarına TBA analizi yapılmıştır.

Optimizasyonda elde edilen varyans analizi (ANOVA) sonuçlarına göre püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsülasyon verimine sıcaklığın yüksek oranda önemli ($p<0.01$), kaplama materyalleri oranının önemli oranda ($p<0.05$) etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Püskürtmeli kurutucuda sıcaklığın ıslanabilirlik üzerinde önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Dondurarak kurutucuda kaplama materyalleri oranının ıslanabilirlik ve sıkıştırılmış kitle yoğunluğuna yüksek oranda önemli ($p<0.01$), a* değerine önemli oranda ($p<0.05$) bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Biber ekstresi ve optimum koşullarda elde edilen tozlarda kuru madde ve su aktivitesi analizleri sonucunda biber ekstresinin kurutmayla kuru madde oranının arttığı, su aktivitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Enkapsüle tozların biber ekstresine göre kuru madde oranının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Dondurarak kurutma da su aktivitesinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Optimum şartlarda elde edilen enkapsüle tozların fiziksel analizleri sonucunda, püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların ıslanabilirlik değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle tozların daha iyi hausner oranına ve akabilirlik derecesine sahip olduğu

belirlenmiştir. Kapsülleme veriminin dondurarak kurutmada püskürtmeli kurutmaya göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Biber ekstresinin L*, b*, C* ve h° değerlerinin kurutmayla arttığı belirlenmiştir. a* değerinin püskürtmeli kurutmayla arttığı dondurarak kurutmayla değişmediği tespit edilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların daha açık olduğu belirlenmiştir. C* değeri ile ilgili sonuçlar püskürtmeli kurutma yöntemiyle elde edilen enkapsüle tozların dondurarak kurutma yöntemiyle elde edilen tozlara göre daha canlı ve parlak görünümde olduğunu, h° değeri (renk açısı) biber ekstresi ve enkapsüle tozların birbirine yakın (kırmızı bölge) olduğunu göstermiştir.

Ekstrakte edilebilir renk (ASTA) değeri püskürtmeli ve dondurarak kurutmayla arttığı tespit edilmiştir. Püskürtmeli kurutmayla elde edilen enkapsüle tozda ASTA değeri daha yüksek bulunmuştur. Örneklerin kırmızılık/sarılık oranında herhangi bir fark bulunmamıştır. Esmerleşme indeksi değerlerinin püskürtmeli ve dondurarak kurutmayla arttığı tespit edilmiştir.

Biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutmayla uçucu bileşik miktarının arttığı tespit edilmiştir. Biber ekstresinin kurutma esnasında bazı uçucu bileşiklerin kaybolduğu, yeni bazı uçucu bileşiklerin de oluştuğu saptanmıştır. Uçucu bileşik miktarının ve sayısının en çok dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozda olduğu belirlenmiştir. TBA analizi sonucunda püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle tozların uçucu aroma profili yönünden biber ekstresinden farklı karakterde olduğu tespit edilmiştir.

Püskürtmeli kurutmayla elde edilen enkapsüllerin küresel ve düzenli şekle sahip oldukları ve yüzeylerinde nispeten girinti çıkıntılar ve çukurlaşmalar olduğu belirlenmiştir. Dondurarak kurutmayla elde edilen enkapsüllerin düzensiz, keskin ve kırık camsı yüzeylere sahip oldukları tespit edilmiştir. Dondurularak kurutulmuş enkapsüle ürünün x-ray diyagramında 18° ve 20° yakınında 2θ açısında amorf yapı gösterdiği belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda kırmızı biber ekstresi püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle kapsüllenmiş ve kullanıma hazır yeni bir ürün elde edilmiştir. Katma değeri yüksek bu ürünün ülke ekonomisinde olumlu yönde katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Biber ekstresinin püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleriyle enkapsülasyonunda ikisinin iyi sonuçlar verdiği için iki yöntemin de kullanılması önerilmektedir. Bundan sonraki aşamalarda farklı mikroenkapsülasyon yöntemleri ve kaplama materyalleri kullanılarak mikroenkapsüle biber ekstresi elde edilebilir ve raf ömrü çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

ADE-OMOWAYE, B. I. O., ANGERSBACH, A., TAIWO, K. A., and KNORR, D., 2001. The use of pulsed electric fields in producing juice from paprika (*Capsicum annuum* L.). Journal of Food Processing Preservation, 25(5): 353-365.

AGUIAR, J. P. L., SILVA, E. P. D., SILVA, A. P. G. D., SGANZERLA, W. G., XIAO, J., and SOUZA, F. D. C. D. A., 2021. Influence of freeze-drying treatment on the chemical composition of peppers (Capsicum L.) from the Brazilian Amazonia region. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 38.

AKKUŞ, M.S., ve KARABUDAK, S., 2020. Biyoproses Çalışmalarında Deneysel Tasarım Yönteminin Uygulanması. İleri Mühendislik Çalışmaları ve Teknolojileri Dergisi, 1 (2): 188-197.

AKYAR, G., 2019. Farklı ambalajlama yöntemlerinin depolama sırasında isotun kalite parametrelerine etkisi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 109s.

AL, S., 2020. Trüf mantarı (*Tuber aestivum*) aroma ve ekstresinin mikro ve nanoenkapsülasyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 117s.

AL-ASHEH, S., JUMAH, R., BANAT, F., and HAMMAD, S., 2003. The use of experimental factorial design for analysing the effect of spray dryer operating variables on the production of tomato powder. Institution of Chemical Engineers, 81.

ALVAREZ-HENAO, M. V., SAAVEDRA, N., MEDINA, S., CARTAGENA, C. J., ALZATE, L. M., and LONDONO-LONDONO, J., 2018. Microencapsulation of lutein by spray-drying: Characterization and stability analyses to promote its use as a functional ingredient. Food Chemistry, 256: 181-187.

ANONYMOUS, 2014. National Institute of Standard and Technology (NIST), U.S. Department of Commerce.

AOAC, 2005a. Offical Methods of Analysis, 18th Edition, Association of Offical Analytical Chemist. Arlington VA, USA, 224s.

AOAC, 2005b. Official Methods of Analysis, 19th edition, Association of Official Analytical Chemists. Washington DC, USA

ASKIN, B., and YAZICI, S. O., 2021. Bioactive compounds, antioxidant potential and color properties of dried red pepper (capsicum annuum l.). International Journal of Innovative Approaches in Agricultural Research, 5(2): 158-171.

BAJAC, J., NIKOLOVSKI, B., LONCAREVIC, I., PETROVIC, J., BAJAC, B., DUROVIC, S., and PETROVIC, L., 2022. Microencapsulation of juniper berry essential oil (Juniperus communis L.) by spray drying: microcapsule characterization and release kinetics of the oil. Food Hydrolics, 125.

BAKRY, A. M., ABBAS, S., ALI, B., MAJEED, H., ABOUELWAFA, M. Y., MOUSA, A., and LIANG, L. 2016., Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 15:143–182.

BALLESTEROS, L. F., RAMIREZ, M. J., ORREGO, C. E., TEIXEIRA, J. A., and MUSSATTO, S. I., 2017. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. Food Chemistry, 237: 623-631.

BAŞÜNAL, H., 2016. Dilimlenerek dondurulan kırmızıbiberin bazı fiziksel ve kimyasal kalite özellikleri üzerin ön işlem olarak uygulanan ozmotik kurutmanın etkisi. Yüksek lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 80 s.

BHANDARI, B.R., DATTA, N., and HOWES, T., 1997. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods, Drying Technology, 15: 671-684.

BOZ, D., 2020. Kırmızıbiberin (*Capsicum annuum* l.) mikrodalga-vakum kurutma tekniği ile kurutulması ve kalite parametrelerinin incelenmesi. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde, 73s.

CAO, Z. Z., ZHOU, L. Y., BI, J. F., YI, J. Y., CHEN, Q. Q., WU, X. Y., ZHENG, J. K., and LI, S. R., 2016. Effect of different drying technologies on drying characteristics and quality of red pepper (Capsicum frutescens L.): a comparative study. Journal of the Science of Food and Agriculture, 96(10): 3596-3603.

CHEGINI, G. R., and GHOBADIAN, B., 2005. Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder. Drying Technology, 23(3): 657-668.

CHEN, Q., ZHONG, F., WEN, J. Y., MCGILLIVRAY, D., and QUEK, S.Y., 2013. Properties and Stability of Spray-Dried and Freeze-Dried Microcapsules Co-Encapsulated with Fish Oil, Phytosterol Esters, and Limonene. Drying Technology, 31(6): 707-716.

CHENG, A. W., XIE, H. X., QI, Y., LIU, C., GUO, X., SUN, J. Y., and LIU, L. N., 2017. Effects of Storage Time and Temperature on Polyphenolic Content and Qualitative Characteristics of Freeze-Dried and Spray-Dried Bayberry Powder. LWT Food Science and Technology, 78: 235-240.

CHEW, S.C., TAN, C. P., and NYAM, K. L., 2018. In-vitro digestion of refined kenaf seed oil microencapsulated in b-cyclodextrin/gum arabic/sodium caseinate by spray drying. Journal Of Food Engineering, 225: 34-41.

DAOOD H. G., KAPITANY, J., BIACS, P., and ALBRECHT, K., 2006. Drying temperature, endogenous antioxidants and capsaicinoids affect carotenoid stability in paprika (red pepper spice). Journal of Science of Food and Agriculture, 86: 2450-2457.

DEMİR, N., YILDIZ, O., ALPASLAN, M., and HAYALOGLU, A. A., 2014. Evaluation of Volatiles, Phenolic compounds and antioxidant activities of Rose Hip (Rosa L.) fruits in Turkey. LWT- Food Science and Technology, 57: 126-133.

DEMİRAY, E., ve TÜLEK, Y., 2010. Donmuş Muhafaza sırasında meyve ve sebzelerde oluşan kalite değişimleri. Akademik Gıda, 8 (2): 36-44.

DEMİRAY, E., ve TÜLEK, Y., 2012. Kurutma işleminin kırmızı biberdeki renk maddelerine etkisi. Gıda Teknolojisi Elektronik Dergisi, 7 (3): 1-10.

DESAI, K. G. H., and PARK, H. J., 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients, Drying Technology , 23, 1158-1162.

DINCER, E. I., and TEMIZ, H., 2023. Investigation of physicochemical, microstructure and antioxidant properties of firethorn (Pyracantha coccinea var.

lalandi) microcapsules produced by spray-dried and freeze-dried methods. South African Journal of Botany, 155: 340-354.
ERDOĞAN, B., 2013. Kırmızı biber salçası üretimi süresince antioksidan özelliklerdeki değişim. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun, 104s.
ERSUS, S., 2004. Karahavuç antosiyanin ekstraktının püskürtmeli kurutucu kullanılarak mikroenkapsülasyonu, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 191s.
GARCIA, M. I., LOZANO, M., ESPINOSA, V. M. D., AYUSO, M. C., BERNALTE, M. J., VIDAL-ARAGON, M. C., and PEREZ, M. M., 2007. Agronomic characteristics and carotenoid content of five Bola-type paprika red pepper (*Capsicum annuum* L.) cultivars. Sciencia Horticulturae, 113: 202-207.
GHARSALLAOUI, A., ROUDAUT, G., CHAMBİN, O., VOILLEY, A., and SAUREL, R., 2007. Application of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview, Food Research International, 40: 1107–1121.
GÖGÜS, F., and EREN, S., 1998. Effect of Temperature and pH on nonenzymic browning in minced dried pepper during storage. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 22: 33-38.
GUO, J., LI, P., KONG, L., and XU, B., 2020. Microencapsulation of curcumin by spray drying and freeze drying. LWT Food Science And Technology, 132.
HEINZELMANN, K., FRANKE, K., JENSEN, B., and HAAHR, A., 2000. Protection of fish oil from oxidation by microencapsulation using freeze-drying techniques. Eur. J. Lipid Sci. Tech. 114–121.
HUI, Y.H., NİP, W.K., NOLLET, L.M., PALIYATH, G., and SİMPSON, B.K., 2006. Food biochemistry and food processing. Blackwell Publishing Professional, 2121 State Avenue, Ames, Iowa 50014, USA, 769s.
IGUAL, M., RAMIRES, S., MOSQUERA, L. H., and MARTINEZ-NAVARRETE, N., 2014. Optimization of spray drying conditions for lulo (Solanum quitoense L.) pulp. Powder Technology, 256: 233-238.
INCEDAYI, B., 2020. Assessment of pretreatments on drying kinetics and quality characteristics of thin-layer dried red pepper. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 44: 543-556.
JAFARI, S. M., GHALENOEI, M. G., and DEHNAD, D., 2017. Influence of spray drying on water solubility index, apparent density, and anthocyanin content of pomegranate juice powder. Powder Technology, 311: 59-65.
JIA, M., ZHANG, Q. H., and MIN, D. B., 1998. Optimization of solid-phase micro extraction analysis for headspace flavor compounds of orange juice. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46: 2744-2747. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42: 1925-1930.
JUNIOR, S. B., TAVARES, A. M., FILHO, J. T., ZINI, C. A., and GODOY, H. T., 2012. Analysis of the volatile compounds of Brazilian chilli peppers (Capsicum spp.) at two stages of maturity by solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Food Research International, 48: 98-107.
KADAKAL, Ç., POYRAZOĞLU, E., YEMİŞ, O., ve ARTIK, N., 2001. Kırmızıbiberlerde acılık ve renk bileşikleri. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(3): 359-366.

KALAJAHI, S. E. M., and GHANDIBA, S., 2022. Optimization of spray drying parameters for encapsulation of Nettle (Urtica dioica L.) extract. LWT Food Science And Technology, 158.

KHA, T. C., NGUYEN, M. H., and ROACH, P. D., 2010. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (Momordica cochinchinensis) fruit aril powder. Journal of Food Engineering, 98: 385-392.

KINIK, Ö., KAVAŞ, G., ve YILMAZ, E., 2003. Mikroenkapsülasyon tekniği ve süt teknolojisindeki kullanım alanları, Gıda, 28(4): 401-407.

KOÇ, M., 2009. Pastörize sıvı yumurtanın püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum kurutma ko şullarının belirlenmesi ve mikroenkapsülasyonu, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 255s.

KOÇ, M., KOÇ, B., ve KAYMAK-ERTEKİN, F., 2011. Toz gıdaların fiziksel karakterizasyon özellikleri. Akademik Gıda, B (4): 60-70.

KOÇ, M., MET, A., SAKİN, M., ve ERTEKİN, F.K., 2008. Balık yağının dondurarak kurutma yöntemiyle mikroenkapsüle edilmesi, Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum, 643- 646.

KORKMAZ, A., 2016. Şanlıurfa pul biberlerinin (isot) üretim ve depolama aşamalarında meydana gelen bazı fizikokimyasal ve biyokimyasal değişimlerin saptanması. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şanlıurfa, 277s.

KRZYKOWSKI, A., DZİKİ, D., RUDY, S., GAWLİK-DZİKİ, U., POLAK, R., and BİERNACKA, B., 2018. Effect of pre-treatment conditions and freeze-drying temperature on the process kinetics and physicochemical properties of pepper. Lebensm. Wiss. Technol. 98: 25–30.

KUNZ, B., KRÜCKEBERG, S., and WEİSSBRODT, J., 2003. Chancen und grenzen der mikroverkapselung in der modernen lebensmittelverarbeitung. Chemie Ingenieur Technik, 75, 1733-1740.

LEE, D.S., CHUNG, S.K., and YAM, K.L., 1991. Nonenzymatic Browning İn Dried Red Pepper Products. Journal of Food Quality, 14(2): 99-185.

LUNING, P. A., RIJK, T. D., WICHERS, H. J., and ROOZEN, J. P., 1994. Gas Chromatography, Mass Spectrometry, and Sniffing Port Analyses of Volatile Compounds of Fresh Bell Peppers (Capsicum annuum) at Different Ripening Stages. Food Chemistry, 42: 977-983.

MADENE, A., JACQUOT, M., SCHER, J., and DESOBRY, S., 2006. Flavour encapsulation and controlled release – a review. Int. J. Food Sci. Tech., (41): 1–21.

MAHDAVEE KHAZAEI, K., JAFARI, S. M., GHORBANI, M., and KAKHKI, A. H., 2014. Application of maltodextrin and gum Arabic in microencapsulation of saffron petal's anthocyanins and evaluating their storage stability and color. Carbohydrate Polymers, 105: 57-62.

MINGUEZ-MOSQUERA, M.I, and HORNERO-MENDEZ, D., 1993. Separation and quantification of the carotenoid pigments in red peppers (Capsicum annuum L.), paprika, and oleoresin by reversed-phase HPLC. J Agr Food Chem, 41 (10): 1616-1620.

MORAIS, H., RAMOS, A. C., CSERHATI, T., and FORGACS, E., 2001. Effects of fluorescent light and vacuum packaging on the rate of decomposition of

pigments in paprika (Capsicum annuum) poder determined by reversed-phase high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 93:139-144.

PATIL, V., CHAUHAN, A. K., and SINGH, R. P., 2014. Optimization of the spray-drying process for developing guava powder using response surface methodology. Powder Technology, 253: 230-236.

PELLICER, J. A., FORTEA, M. I., TRABAL, J., RODRIGUEZ-LOPEZ, M. I., CARAZO-DIAZ, C., GABALDON, J. A., and NUNEZ-DELICADO, E., 2018. Optimization of the microencapsulation of synthetic strawberry flavour with different blends of encapsulating agents using spray drying. Powder Technology, 338: 591-598.

PEREZ-GALVEZ, A., HORNERO-MENDEZ, D., and MINGUEZ-MOSQUERA, M. I., 2009. Stability of paprika ithout supplementary antioxidants during storage under industrial controlled conditions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57:4718-4723.

PERVA-UZUNALIC, A., SKERGET, M., WEINREICH, B., and KNEZ, Z., 2004. Extraction of chilli pepper (var. Byedige) with supercritical CO2: Effect of pressure and temperature on capsaicinoid and colour extraction efficiency. Food Chemistry, 87: 51- 58.

PINO, J. A., SAURI- DUCH, E., SOSA-MOGUEL, O., CAN-CAUICH, C. A., MOO-HUCHIN, V. M., and CUEVAS-GLORY, L., 2020. Microencapsulation of the aroma from Capsicum Chinense jacq. Cv. Habanero. Acta Alimentaria, 49(3): 321-329.

PINO, J., GONZALEZ, M., CEBALLOS, L., CENTURION-YAH, A., R., TRUJILLO-AGUIRRE, J., LATOURNERIE-MORENO, L. and SAURI-DUCH, E., 2007. Characterization of Total capsaicinoids, colour and volatile compounds of Habanero chilli pepper (Capsicum Chinense Jack.) cultivars grown in Yucatan. Food Chemistry, 104: 1682-1686.

QUISPE-CONDORI, S., SALDAÑA, M. D., and TEMELLI, F., 2011. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. LWT-Food Science and Technology, 44(9): 1880-1887.

RAMIREZ, M. J., GIRALDO, G. I., and ORREGO, C. E., 2015. Modeling and stability of polyphenol in spray-dried and freeze-dried fruit encapsulates. Powder Technology, 277: 89-96.

RASHID, R., WANI, S. M., MANZOOR, S., MASOODI, F.A., and ALTAF, A., 2022. Nanoencapsulation of pomegranate peel extract using maltodextrin and whey protein isolate. Characterisation, release behaviour and antioxidant potential during simulated invitro digestion. Food Bioscience, 50(B).

REZENDE, Y. R. R. S., NOGUE IRA, J. P., and NARAİN, N., 2018. Microencapsulation of extracts of bioactive compounds obtained from acerola (Malpighia emarginata DC) pulp and residue by spray and freeze drying: Chemical, morphological and chemometric characterization. Food chemistry, 254:281-291.

RHIM, J-W., and HONG, S-I., 2011. Effect of water activity and temperature on the color change of red pepper (Capsicum annuum L.) powder. Food Science and Biotechnology, 20: 215-222.

RODRIGUEZ-BURRUEZO, A., KOLLMANNSBERGER, H., GONZALEZ-MAS, M. C., NITZ, S., and NUEZ, F., 2010. HS-SPME Comparative Analysis of

Genotypic Diversity in the Volatile Fraction and Aroma-Contributing Compounds of Capsicum Fruits from the C.annuum-chinense-frutescens Complex. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58: 4388–4400.

ROMO-HUALDE, A., YETANO-CUNCHILLOS, A. I., GONZALEZ-FERRERO, C., SAIZ-ABAJO, M. J., and GONZALEZ-NAVARRO, C. J., 2012. Supercritical fluid extraction and microencapsulation of bioactive compounds from red pepper (Capsicum annum L.) by-products. Food Chemistry, 133: 1045-1049.

SAHIN-NADEEM, H., DINCER, C., TORUN, M., TOPUZ, A., and OZDEMIR, F., 2013. Influence of inlet air temperature and carrier material on the production of instant soluble sage (Salvia fruticosa Miller) by spray drying. LWT- Food Science and Technology, 52: 31-38.

SAIKIA, S., MAHNOT, N. K., and MAHANTA, C. L., 2015. Optimisation of phenolic extraction from Averrhoa carambola pomace by response surface methodology and its microencapsulation by spray and freeze drying. Food Chemistry, 171: 144-152.

SANTOS, P. D. D. F., RUBIO, F. T. V., SILVA, M. P. D., PINHO, L. S., and FAVARO-TRINDADE, C. S., 2021. Microencapsulation of carotenoid-rich materials: A review. Food Research International, 147: 110571.

SCHWEIGGERT, U., MIX, K., SCHIEBER, A., and CARLE, R., 2005. An innovative process for the production of spices through immediate thermal treatment of the plant material. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 6: 143-153.

SINGH, C. S., PASWAN, V. K., and RAI, D. C., 2019. Process optimization of spray dried Jamun (Syzygium cumini L.) pulp powder. LWT Food Science And Technology, 109: 1-6.

SOUSA, A. S. D., BORGES, S. V., MAGALHAES, N. F., RICARDO, H. V., and AZEVEDO, A. D., 2008. Spray-Dried Tomato Powder: Reconstitution Properties and Colour. Brazilian Archives Of Biology And Technology, 51(4): 807-814.

ŞENGÜN, F., 2019. Şanlıurfa'da yetiştirilen biberlerden elde edilen tohum yağının arap zamkı ve maltodekstrin kompozisyonu ile enkapsülasyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 48s.

TAO, Y., WANG, P., WANG, J., WU, Y., HAN, Y., and ZHOU, J., 2017. Combining various wall materials for encapsulation of blueberry anthocyanin extracts: Optimization by artificial neural network and genetic algorithm and a comprehensive analysis of anthocyanin powder properties. Powder Technology, 311: 77-87.

TATAR, F., TUNÇ, M. T., DERVISOGLU, M., C EKMECELIOGLU, D., and KAHYAOGLU, T., 2014. Evaluation of hemicellulose as a coating material with gum arabic for food microencapsulation. Food research international, 57:168-175.

TOLEDO, R.T., 1979. Fundamentals of Food Process Engineering, AVI, Publishing Co., Wetsport, Conn.

TOLVE, R., GALGANO, F., CARUSO, M. C., TCHUENBOU-MAGAIA, F. L., CONDELLİ, N., FAVATİ, F., and ZHANG, Z., 2016. Encapsulation of health-promoting ingredients: Applications in foodstuffs. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 67(8), 888–918.

TOPUZ, A., 2002. Farklı gamma ışınlama dozlarının ve depolamanın kırmızı pul biberin (Capsicum annuum L.) bazı kimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal kalitesi üzeine etkileri. Doktora tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 149 s.

TOPUZ, A., and OZDEMIR, F., 2004. Influences of gamma irradiation and storage on the capsaicinoids of sun-dried and dehydrated paprika. Food Chem, 86: 509-515.

TOPUZ, A., 2008. A novel approach for color degradation kinetics of paprika as a function of water activity. LWT-Food Science and Technology, 41: 1672- 1677.

TOPUZ, A., FENG, H., and KUSHAD, M., 2009. The effect of drying method and storage on color characteristics of paprika. LWT-Food Science and Technology, 42: 1667-1673.

TURCHIULI, C., FUCHS, M., BOHIN, M., CUVE LIER, M. E., ORDONNAUD, C., PEYRAT-MAILLARD, M. N., and DUMOULIN, E., 2005. Oil encapsulation b y spray drying and fluidised bed agglomeration. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 6(1):29-35.

UĞURTAY, A., 2020. Kekik ekstresinde asetillendirilmiş nişastanın mikroenkapsüle özelliğinin araştırılması. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 161s.

VAN DEN DOOL, H., and KRATZ, P. D., 1963. A Generalization of the retention index system including Linear Temperature Programmed Gas-liquid Partition Chromatography. Journal of Chromatography A, 11: 463-471.

VARHAN, E., 2018. Sprey soğutma yöntemi ile kapsaisin mikroenkapsülasyonu üzerine farklı kaplama materyallerinin etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın, 117s.

VEGA-GALVEZ, A., DI SCALA, K., RODRIGUEZ, K., LEMUS-MONDACA, R., MIRANDA, M., LOPEZ, J., and PEREZ-WON, M., 2009. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper. Food Chemistry, 117: 647-653.

WANG, J., FANG, X. M., MUJUMDAR, A. S., QIAN, J. Y., ZHANG, Q., YANG, X. H., LIU, Y. H., GAO, Z. J., and XIAO, H. W., 2017. Effect of high-humidity hot air impingement blanching (HHAIB) on drying and quality of red pepper (Capsicum annuum L.). Food Chemistry, 220: 145-152.

WOLDEMARIAM, H. W., EMIRE, S. A., TESHOME, P. G., TOPFL, S., and AGANOVIC, K., 2022. Microbial inactivation and quality impact assessment of red pepper paste treated by high pressure processing. Heliyon, 8.

XIAO, H., PAN, Z., DENG, L., EL-MASHAD, H. M., YANG, X., and MUJUMDAR, A. S., 2017. Recent developments and trends in thermal blanching-A comprehensive review. Information Processing in Agriculture, 4(2): 101–127.

XIE, Y., CHEN, Z., HOU, X., and AISA, H.A., 2022. A new strategy based on PCA for inter-batches quality consistency evaluation. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 217.

YALÇIN, D., 2008. Kırmızı pul biber üretiminde kritik kontrol noktaları ve tehlike analizleri. KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 11, 129-137.

YANG, X., and PEPPARD, T., 1994. Solid-phase microextraction for flavor analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42: 1925-1930.

YAŞAR, M., 2008. Nar suyuna farklı oranlarda maltodekstrin eklenerek püskürtmeli kurutucu ile nar suyu tozu elde edilmesi üzerine bir çalışma, Harran Üniversitesi,

Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Şanlıurfa, 56s.

YEMİŞ, O., BAKKALBAŞI, E., ve ARTIK, N., 2004. Kapsaisinoid kaynağı olarak kırmızı biberler. Gıda Mühendisliği Dergisi, 8:30-37.

YU, J., ZHANG, Y., WANG, Q., YANG, L., KARRAR, E., JIN, Q., ZHANG, H., WU, G., WU, G., and WANG, X., 2023. Capsaicinoids and volatile flavor compounds profile of Sichuan hotpot as affected by cultivar of chili peppers during processing. Food Research International, 165.

ZHANG, L., XİE, W., ZHAO, X., LİU, Y., and GAO, W., 2009. Stud y on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. Thermochimica Acta, 495(1-2):57-62.

ZHOU, W., and HOU, J., 2022. Implementation of fault isolation for molten salt reactor using PCA and contribution analysis. Annals of Nuclear Energy, 173.