**T.C.**
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**
**2020-YL-053**

# PÜSKÜRTMELİ KURUTMA YÖNTEMİ İLE PROPOLİS ENKAPSÜLASYONU

**Necmiye Öznur COŞKUN**

**Tez Danışmanı:**
**Doç. Dr. Mehmet KOÇ**

**AYDIN**

**T.C.**
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

21/12/2020

Necmiye Öznur COŞKUN

# ÖZET

## PÜSKÜRTMELİ KURUTMA YÖNTEMİ İLE PROPOLİS ENKAPSÜLASYONU

Necmiye Öznur COŞKUN

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet KOÇ

2020, 191 sayfa

Propolis, arıların farklı bitkisel salgılardan ürettikleri, antimikrobiyal, anti-inflamatuar, lokal anestetik, antiparojenik, antiviral, antikanserojenik, antioksidan ve bağışıklığı destekleyici özelliklere sahip olan bitter tada sahip reçinemsi bir maddedir. Propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyonu ile acı (bitter) ve hoş olmayan tadının maskelenerek, gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesi, antioksidan ve fenolik madde içeriğinin korunması amaçlanmıştır. Kaplama materyali (maltodekstrin (MD) ve peyniraltı suyu protein izolatı (WPI)) kombinasyonunun karışım oranları karışım değişkeni olarak seçilirken, homojenizasyon hızı, hava giriş ve çıkış sıcaklıkları püskürtmeli kurutma işlemi için proses değişkenleri olarak seçilmiş ve optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen enkapsüle propolis tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Propolisin püskürtmeli kurutucu ile enkapsülasyonu işleminde; toz mikropartiküllerin ürün veriminin, enkapsülasyon etkinliğinin, antioksidan aktivitenin maksimum olmasını ve *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının açılımının minimum olmasını sağlayan koşullar dikkate alınarak optimum nokta belirlenmiştir. Optimum nokta için koşullar; MD oranı %36.02, WPI oranı %63.98, homojenizasyon hızı ~13200 rpm, hava giriş sıcaklığı 175°C ve hava çıkış sıcaklığı 80°C olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Propolis, mikroenkapsülasyon, püskürtmeli kurutma, maltodekstrin, peynir altı suyu protein izolatı, optimizasyon

# ABSTRACT

## ENCAPSULATION OF PROPOLIS BY SPRAY DRYING METHOD

Necmiye Öznur COŞKUN

MSc Thesis, Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Mehmet KOÇ

2020, 191 pages

Propolis is a resinous substance with a bitter taste that is produced by bees from different herbal secretions, has antimicrobial, anti-inflammatory, local anesthetic, antiparogenic, antiviral, anticarcinogenic, antioxidant and immunity-supporting properties. It is aimed to mask the bitter and unpleasant taste of propolis with the spray drying method by microencapsulation, to be used as an ingredient in food systems and to protect the antioxidant and phenolic content. While the mixing ratio of the coating material (maltodextrin (MD) and whey protein isolate (WPI)) combination was selected as the mixture variable, homogenization rate, air inlet and outlet temperatures were selected as process variables for spray drying and optimization was carried out. Physical and chemical properties of the obtained encapsulated propolis powders were determined. In the process of encapsulation of propolis with a spray dryer, the optimum point was determined by considering the conditions that ensure maximum product yield, encapsulation efficiency, antioxidant activity of powder microparticles and minimum propolis powder release in the oral medium *in vitro* model gastrointestinal system. The conditions for the optimum point are MD ratio 36.02%, WPI ratio 63.98%, homogenization speed ~ 13200 rpm, air inlet temperature 175°C and air outlet temperature 80°C.

**Key Words:** Propolis, microencapsulation, spray drying, maltodextrin, whey protein isolate, optimization

# ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince her daim bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mehmet KOÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Hilal ŞAHİN NADEEM, Arş. Gör. Dr. Aslı ZUNGUR BASTIOĞLU'na ve Arş. Gör. Dilara KONUK TAKMA'ya teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince analizlerimin yürütülmesinde sağlamış oldukları desteklerden dolayı canım arkadaşım Bengisu DUMANOĞLU'na, Ulaş BAYSAN'a ve Eda ÜLKERYILDIZ BALÇIK'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan canım annem Nurten DURAK'a, artık yanımda olamasa da her daim varlığını ve desteğini yanımda hissettiğim rahmetli babam Mehmet DURAK'a ve hayat boyu bana yol gösteren canım ablam İlknur KURTULMUŞ'a çok teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimime başlamam konusunda bana en büyük motivasyonu sağlayan, bu süreçte desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Zafer COŞKUN'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK 218 O 024 numaralı projenin bir kısmı olarak gerçekleştirilmiştir. Sağlamış olduğu maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Necmiye Öznur COŞKUN

# İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... vii

ABSTRACT ..... ix

ÖNSÖZ ..... xi

SİMGELER DİZİNİ ..... xvii

KISALTMALAR DİZİNİ ..... xix

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... xxi

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... xxv

1 . GİRİŞ ..... 1

2. KAYNAK ÖZETLERİ ..... 5

2.1. Propolis ..... 5

2.1.1. Propolisin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ..... 6

2.1.2. Propolisin Sağlık Üzerine Etkisi ..... 9

2.1.3. Propolisin Kullanım Alanları ..... 11

2.2. Enkapsülasyon ..... 14

2.2.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon ..... 16

2.2.2. Kaplama Materyalleri ..... 20

2.2.2.1. Karbonhidratlar ..... 22

2.2.2.2. Proteinler ..... 24

2.2.2.3. Gamlar ..... 26

2.3. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) ..... 27

2.3.1. D-Optimal Dizayn ..... 30
2.4. Optimizasyon ..... 32
2.5. Propolisin Enkapsülasyonu ile İlgili Çalışmalar ..... 33
3. MATERYAL VE YÖNTEM ..... 39
3.1. Materyal ..... 39
3.2. Yöntem ..... 39
3.2.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Propolisin Enkapsülasyonu ..... 39
3.2.2. Emülsiyon Hazırlama ..... 39
3.2.3. Püskürtmeli Kurutma ..... 40
3.2.4. Optimizasyon ..... 41
3.2.5. İstatistiksel Analiz ..... 43
3.2.6. Analiz Yöntemleri ..... 44
3.2.6.1. Nem İçeriği ..... 44
3.2.6.2. Su Aktivitesi Tayini ..... 44
3.2.6.3. Yığın ve Sıkıştırılmış Yığın Yoğunluğu ..... 44
3.2.6.4. Akabilirlik ..... 44
3.2.6.5. Partikül Yoğunluğu ..... 45
3.2.6.6. Parçacık Boyutunun ve Boyut Dağılımının Ölçümü ..... 45
3.2.6.7. Partikül Morfolojisi ..... 46
3.2.6.8. Ürün Verimi ..... 46

3.2.6.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile Camsı geçiş sıcaklığının (Tg) ve Erime sıcaklığının (ES) belirlenmesi .....46

3.2.6.10. Mikroenkapsülasyon Etkinliği .....47

3.2.6.11. Toplam Fenolik ve Yüzey Fenolik Bileşiklerinin Ekstraksiyonu 47

3.2.6.12. Toplam Fenolik ve Yüzey Fenolik Madde Miktarı Tayini .....48

3.2.6.13. Antioksidan Aktivite Tayini .....49

3.2.6.14. *In vitro* sindirim.....50

3.2.6.15. Fenolik Madde Kompozisyonunun Belirlenmesi .....51

3.2.6.16. Bitter Tat Duyusal Değerlendirmesi.....54

4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....55

4.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon İşlem Değişkenlerinin Propolis Tozu Üzerine Etkisi .....55

4.1.1. Enkapsüle Propolis Tozlarının Fiziksel Özellikleri.....55

4.1.1.1. Nem İçeriği ve Su Aktivitesi .....55

4.1.1.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı .....58

4.1.1.3. Partikül Boyut Dağılımı .....64

4.1.1.4. Partikül Yoğunluğu .....66

4.1.1.5. Yığın Yoğunluğu, Sıkıştırılmış Yoğunluk ve Akabilirlik .....71

4.1.1.6. Islanabilirlik .....74

4.1.1.7. L*, a*, b*,C* ve Hue° Renk Değerleri.....79

4.1.1.8. Partikül Morfolojisi .....84

4.1.2. Enkapsüle Propolis Tozlarının Kimyasal Özellikleri ..... 90

4.1.2.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı, Yüzey Fenolik Madde Miktarı ve Mikroenkapsülasyon Etkinliği..... 91

4.1.2.2. Antioksidan Aktivite ..... 101

4.1.2.3. İn Vitro Model Gastrointestinal Sistem İçinde Yer Alan Ağız, Mide ve Bağırsak Ortamında Enkapsüle Propolis Tozlarının % Açılımı.... 104

4.1.2.4. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilen Propolis Mikrokapsüllerinin Fenolik Madde Profilinin Belirlenmesi ..... 111

4.1.2.5. Püskürtmeli Kurutma ile Enkapsüle Edilen Propolis Tozlarından *İn Vitro* Sindirim Koşullarında Fenolik Madde Salınımı ..... 128

4.1.3. Bitter Tat Duyusal Değerlendirmesi..... 151

4.2. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Propolisin Enkapsülasyonu İşlemi için Model Oluşturulması, Karışım ve Proses Değişkenlerinin Optimizasyonu ve Doğrulama Denemeleri ..... 154

5. SONUÇ ..... 159

**KAYNAKLAR**..... 163

**ÖZGEÇMİŞ**..... 191

# SİMGELER DİZİNİ

$a_w$: Su aktivitesi

$T_g$: Camsı geçiş sıcaklığı

$\rho_b$: Yığın yoğunluğu (kg/m³)

$\rho_t$: Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (kg/m³)

$m_o$: Boş piknometre ağırlığı (g)

$m_s$: 2-propanol'ün ağırlığı (g)

$\rho$: 2-propanol'ün yoğunluğu (kg/m³)

$m_l$:piknometre ve 2- propanolun ağırlığı (g)

$m_{sl}$:2-propanol ve toz ürün ile piknometre ağırlığı (g)

CI: Akabilirlik

$D_{[4,3]}$ (µm): Partikül boyut dağılımı

$n_i$; $d_i$ çapına sahip partikül sayısı

# KISALTMALAR DİZİNİ

GA : Arap gamı

MD : Maltodekstrin

DE : Dekstroz eşdeğeri

WPI : Peynir altı suyu protein izolatı

RSM : Yanıt yüzeyi metodolojisi

CCD : Merkezi kompozit dizayn

PGPR : Poligliserol polirisinolat

AA : Antioksidan aktivite

LLD : Lazer ışığı kırınımı

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

EE/ME : Mikrokapsülasyon etkinliği asit/flavanoid bileşen

TFM : Toplam fenolik madde miktarı

YFM : Yüzey fenolik madde miktarı

DPPH : 2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil

ABTS : 2,2-azinobis (3-etilbenzothiazollin-6-sulfonik asit)

SSF : Simüle edilmiş tükürük sıvıları

SGF : Simüle edilmiş mide sıvıları

SIF : Simüle edilmiş bağırsak sıvıları

HPLC : Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

PQ : p-kumarik asit

HS : Hidroksisinnamik asit

CHR : Krisin

Q : Quersetin

2,5-HB : 2.5-dihidroksibenzoik asit

MS : Trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit

P : Pinokembrin

A : Apigenin

CA : Kafeik asit

G : Galangin

HB : 4-hidroksibenzoik asit

AOA : Ağız ortamındaki açılım oranı

MOA : Mide ortamındaki açılım oranı

BOA : Bağırsak ortamındaki açılım oranı

# ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kapsül Tipleri ……. 14

Şekil 2.2 Püskürtmeli kurutucu……...18

Şekil 2.3 Yanıt Yüzey Yönteminin Akış Şeması…….29

Şekil 3.1 Analiz edilen fenolik madde standartlarının kalibrasyon eğrileri……..53

Şekil 4.1 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi ($a_w$) ve camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$) pertürbasyon grafikleri …….63

Şekil 4.2 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül yoğunluğu ($\rho_p$), partikül boyutu ($D_{3,4}$) ve homojenlik değerleri pertürbasyon grafikleri……....70

Şekil 4.3 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin açıklık, yığın yoğunluğu ($\rho_b$) ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ($\rho_t$), değerleri pertürbasyon grafikleri…….....77

Şekil 4.4 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin akabilirlik (CI), ıslanabilirlik (WT) ve ürün verimi değerleri pertürbasyon grafikleri……....78

Şekil 4.5 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*,a*ve b* renk değerleri pertürbasyon grafikleri…….83

Şekil 4.6 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin C* ve Hue° renk değerleri pertürbasyon grafikleri…….84

Şekil 4.7 Deneme planına göre üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları…….….87

Şekil 4.8 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri……100

Şekil 4.9 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının iki farklı yöntemle belirlenen antioksidan aktivite değerleri üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri……....104

Şekil 4.10 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirimi üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri ……...…110

Şekil 4.11 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının MS miktarları üzerinden hesaplanan toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri……..…..127

Şekil 4.12 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının MS miktarları üzerinden hesaplanan ağız, mide ve bağırsak ortamlarında açılımları üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri……...146

Şekil 4.13 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının HPLC'de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3:

Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)……..147

Şekil 4.14 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız sindirimi sonucu HPLC'de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)……...148

Şekil 4.15 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide sindirimi sonucu HPLC'de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin)……...149

Şekil 4.16 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak sindirimi sonucu HPLC'de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (1: 4-Hidroksibenzoik asit, 2: 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı, 3: Hidroksisinnamik asit, 4: Krisin, 5: Kafeik asit, 6: p-Kumarik asit, 7: Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, 8: Apigenin, 9: Pinokembrin, 10: Quersetin, 11: Galangin) …….150

# ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Propoliste tespit edilen bileşik grupları……..8

Çizelge 2.2 Propolisin biyoaktif kimyasal bileşenleri ve aktiviteleri……..…10

Çizelge 2.3 D-optimal bileşik dizayn kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmaları……...31

Çizelge 3.1 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu optimizasyonuna özgü D-optimal bileşik dizayn deneme planı……...42

Çizelge 3.2 Gradyan elüsyon koşulları……52

Çizelge 4.1 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi($a_w$), camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$),partikül yoğunluğu($\rho_p$), partikül boyutu ($D_{3,4}$), homojenlik ve açıklık değerleri…….. 60

Çizelge 4.2 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi ($a_w$) ve camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$) ANOVA analiz sonuçları……..62

Çizelge 4.3 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül boyutu ($D_{3,4}$),homojenlik ve açıklık değerleri ANOVA analiz sonuçları……66

Çizelge 4.4 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin ıslanabilirlik (WT), partikül yoğunluğu($\rho_p$) ve ürün verimi değerleri ANOVA analiz sonuçları…….68

Çizelge 4.5 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin ıslanabilirlik (WT), yığın yoğunluğu ($\rho_b$), sıkıştırılmış yığın

yoğunluğu ($\rho_t$), akabilirlik (CI) ve ürün verimi değerleri……..73

Çizelge 4.6 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerinyığın yoğunluğu($\rho_b$), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ($\rho_t$) ve akabilirlik (CI) değerleri ANOVA analiz sonuçları…….75

Çizelge 4.7 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*,a*,b*,C* ve Hue° renk değerleri…….....80

Çizelge 4.8 Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*,a*,b*,C* ve Hue° renk değerleri ANOVA analiz sonuçları……..82

Çizelge 4.9 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), ortalama enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA)…….…98

Çizelge 4.10 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine ANOVA değerlendirmesi……...99

Çizelge 4.11 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının DPPH ve ABTS yöntemleri ile elde edilen antioksidan aktivite değeri üzerine ANOVA değerlendirmesi……..101

Çizelge 4.12 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının sindirim analizi sonuçları……....105

Çizelge 4.13 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirimi üzerine ANOVA değerlendirmesi…….....106

Çizelge 4.14 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)……...…112

Çizelge 4.15 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM)……..113

Çizelge 4.16 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi……..114

Çizelge 4.17 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi……....114

Çizelge 4.18 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam flavonoid (CHR, A ve P) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi…….115

Çizelge 4.19 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam flavonoid (Q ve G) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi…….116

Çizelge 4.20 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM)……...…117

Çizelge 4.21 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)……..118

Çizelge 4.22 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi……..119

Çizelge 4.23 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi…….119

Çizelge 4.24 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey flavonoid (CHR, A ve P) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi…….120

Çizelge 4.25 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey flavonoid (Q ve G) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi…….....121

Çizelge 4.26 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının enkapsülasyon etkinlikleri (%)……..…122

Çizelge 4.27 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi…….....123

Çizelge 4.28 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının fenolik asit (CA, PQ ve MS) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi……..123

Çizelge 4.29 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının favonoid (CHR, A ve P) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi……..…124

Çizelge 4.30 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının favonoid (Q ve G) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi…….125

Çizelge 4.31 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)……128

Çizelge 4.32 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)……..129

Çizelge 4.33 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi……..130

Çizelge 4.34 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi…….131

Çizelge 4.35 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi……..132

Çizelge 4.36 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi…….132

Çizelge 4.37 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)……...133

Çizelge 4.38 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)……..134

Çizelge 4.39 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi…….....135

Çizelge 4.40 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi……..136

Çizelge 4.41 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi…….137

Çizelge 4.42 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi…….137

Çizelge 4.43 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)…….....…138

Çizelge 4.44 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)……....139

Çizelge 4.45 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi…….140

Çizelge 4.46 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi……..141

Çizelge 4.47 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi……..142

Çizelge 4.48 Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi……..…142

Çizelge 4.49 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesi…….…...152

Çizelge 4.50 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesinin (Seyreltme Faktörü (w/v)) ANOVA analiz sonuçları……...153

Çizelge 4.51 Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler…….156

Çizelge 4.52 Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar…….158

Çizelge 4.53 Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları…….…...159

Çizelge 4.54 Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması……..159

# 1. GİRİŞ

Propolis, farklı bitkisel salgılar kullanılarak arılar tarafından üretilen, kovan içindeki delikleri kapamak ve kovan girişini korumak için kullandıkları kuvvetli yapıştırıcı özellikte reçinemsi bir maddedir. Propolis, antimikrobiyal (Rice-Evans ve Packer, 1998), anti-inflamatuar (Miyataka vd., 1997; Öztürk vd., 2000; Sosa vd., 1997) lokal anestetik (Paintz, 1979), antiparojenik, antiviral (Amoros, 1992), antikanserojenik (El-khawaga vd., 2003; Kimoto vd., 2001), antioksidan etkileri (Scheller vd., 1990; Sun vd. 2000) ve bağışıklığı kuvvetlendirmesi (Munker vd., 1996; Bratter vd., 1999) gibi sağlık açısından faydalı birçok özelliğe sahiptir (Moreno vd., 2000; Burdock, 1998). Propolisin tadı, kokusu ve rengi coğrafi bölgeye ve bitki kaynaklarına göre değişkenlik göstermektedir (Castro, 2001). Propolisin elde edildiği bölgenin bitki örtüsü ve iklim koşullarına bağlı olarak kimyasal bileşimi de farklılaşmaktadır. Propolis antioksidan ve fenolik madde bakımından zengin olup; özellikle karasal iklime sahip bölgelerden elde edilen propolislerde, çeşitli flavonoidleri içeren fenolik bileşikler, aromatik asitler ve onların esterleri bakımından daha da zengin olduğu belirlenmiştir (Yavuz, 2011).

Propolis, farklı amaçlar için birçok farklı endüstride kullanılmakta (Yavuz, 2011) olup, en yaygın kullanım alanı farmakolojidir. Propolisin yapısında bulunan flavonoidler ve fenolik asitler; bakteri, mantar ve virüs üzerine etkilidir (Kujumgiev vd., 1999; Ghisalberti, 1979). Ayrıca vücudun enfeksiyonlara karşı direncini arttırmak ve gastrik ülseri tedavi etmek için yüksek biyolojik aktiviteye sahip olan propolisin anti-bakteriyel, anti-fungal, anti-viral, hepatoprotektif ve anti-inflamatuar özelliklerinden faydalanılmaktadır. Kozmetik endüstirisinde ise propolis kişisel bakım ürünlerinde kullanılmaktadır (Castaldo ve Capasso, 2002).

Son zamanlarda gıda endüstrisinde propolise olan ilgi giderek artmaktadır. Propolis sahip olduğu antimikrobiyal ve antioksidan özellikleri, lipid oksidasyonunu geciktirmesindeki potansiyel etkisi, gıda ürünü stabilitesi ve raf ömrü üzerindeki olumlu etkileri nedeni ile gıda endüstrisinde çok değerli bir ürün olarak yerini almaktadır. Fakat fonksiyonel gıdaların bir bileşeni olma potansiyeline sahip

propolisin hoş olmayan tat ve kokusu nedeniyle gıda uygulamalarında kullanımı sınırlı kalmaktadır. Son ürünün piyasada ticari bir başarıya kavuşabilmesi için tat maskeleme, önemli formülasyon sorunlarından biri olarak ortaya çıkmaktadır. Hoş olmayan tat ve kokuyu maskelemek için en yararlı ve üretken yöntemin ise farklı teknikler ile kapsülleme yöntemi olduğu bilinmektedir (Fei-qian vd., 2007). Ayrıca yüksek antioksidan aktiviteye sahip olan propolis kolayca bozulabildiği için çevresel faktörlere karşı da korunması gerekmektedir (Silva vd.,2013). Enkapsülasyon işlemi biyoaktif bileşiklerin ışık, sıcaklık ve relatif rutubet gibi çevresel koşullara karşı stabilitesini artırmaktadır (Ünal ve Erginkaya, 2010; Sagis, 2015).

Enkapsülasyon; bir maddenin veya karışımın başka bir madde veya sistem ile kaplanması olarak tanımlanırken (Madene vd., 2006), mikroenkapsülasyon ise aktif bir maddeyi bir veya daha fazla kaplama maddesi ile sarıp mikrometre ile milimetre aralığında büyüklüğe sahip kapsüllerin (mikrokapsül) elde edilmesinde kullanılan bir teknoloji olarak tanımlanmaktadır. Enkapsülasyon teknolojisi başta gıda ve ilaç olmak üzere, tarım, enerji ve savunma sanayi gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Sıvı materyalin katı hale getirilmesi, olumsuz çevre koşullarına karşı stabilitenin arttırılması, hoş olmayan tat ve kokusunun maskelenmesi, uçucu bileşenlerin korunması, kontrollü salınımının sağlanması, kaplanan çekirdek materyalin diğer bileşenlerle reaksiyonlara girmesinin önlenmesi, malzemenin daha kolay taşınması ve depolanması gibi avantajlar sağlar (Shahidi ve Han, 1993; Ünal ve Erginkaya, 2010; Sagis, 2015).

Enkapsülasyon teknolojisi gıda endüstrisinde sıvı damlacıkları, katı parçacıkları ve gaz bileşenlerini gıda sınıfı kaplama malteryalleri ile kapsülleyerek işlevsel özelliklerini geliştirmek ve gıdaların raf ömrünü uzatmak için kullanılır. Çoğunlukla mikrokapsüle edilmiş gıdalar veya gıda maddeleri; katı ve sıvı yağlar, aroma bileşenleri, vitaminler, mineraller, renklendirici bileşikler, enzimler ve biyoaktif bileşiklerdir. Kaplama materyali olarak genellikle karbonhidrat yapısında nişasta, maltodekstrin, pullulan, sakkaroz, maltoz, gam arabik; protein yapısında jelatin,

peynir altı suyu proteinleri, kazein ve kazeinatlar; lipit yapısında hidrojenize bitkisel yağlar, yağ asitleri ve mumlar kullanılmaktadır (Rokka ve Rantamaki, 2010). Gıda bileşenlerinin enkapsülasyonunda birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma, püskürtmeli soğutma ve koazervasyon en çok kullanılan enkapsülasyon yöntemleridir. Gıda bileşeni ve kaplama materyallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve kaplanacak olan gıda bileşeninin kullanılacağı yer, mikroenkapsülasyon yönteminin seçilmesi konusunda oldukça önem arz etmektedir (Koç vd., 2010). Farmokoloji veya kozmetik endüstrisine kıyasla gıda endüstrisinde gerçekleştirilen enkapsülasyon işlemlerinde (Desai ve Park, 2005) kullanılacak olan kaplama materyallerinin ve enkapsülasyon yöntemlerinin bir arada değerlendirilmesi gerekmektedir.

Akışkan formdaki gıda ürünlerinin toz ürüne dönüştürülmesinde sıklıkla tercih edilen püskürtmeli kurutma işlemi, gıda maddelerinin enkapsülasyonununda da sağlamış olduğu avantajlardan dolayı en çok tercih edilen enkapsülasyon yöntemlerinin başında gelmektedir. Gıda endüstrisinde püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon uygulamasında tadın maskelenmesi (Cho vd., 2000), lipidler ve karotenoidler gibi bileşenlerin oksidasyonunun (Calvo vd., 2010; Drush vd., 2006; Desorby, 1997; Beatus, 1985) önlenmesi ve aromanın korunumu (Baik, 2004; Kanakdande vd., 2007) için kullanılır.

Sıvıların toz ürüne dönüştürülmesinde kullanılan püskürtmeli kurutma işleminde taşıyıcı gaz olarak genellikle hava veya azot kullanılmaktadır (Gharsallaoui vd., 2007). Püskürtmeli kurutucuya beslenen süspansiyon veya emülsiyon atomizör yardımı ile çok küçük damlacıklar halinde sıcak hava ortamına verilmekte ve yapıdaki su yüksek buharlaşma hızından dolayı kısa süre içerisinde üründen uzaklaştırılmaktadır. Ürünün teorik olarak yaş termometre sıcaklığını aşmaması, ürünün uygulanan yüksek kurutma sıcaklıklarından zarar görmesini engellemektedir (Koç vd., 2010). Su içeriğini ve su aktivitesini düşürmesi nedeni ile püskürtmeli kurutma işlemi ürünlerin mikrobiyolojik stabilitesini sağlamakta,

kimyasal ve biyolojik bozulma riskini ortadan kaldırmakta, gıda maddesinin taşıma ve depolama maliyetlerini düşürmektedir.

Tez kapsamında propolisin mikroenkapsülasyonu ile acı ve hoş olmayan tadının maskelenerek, gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesi, antioksidan aktivitesinin ve fenolik madde içeriğinin korunması amaçlanmaktadır. Bu amaçla propolis, kaplama materyallerinin farklı kombinasyonları ve işlem parametreleri kullanılarak püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiştir. Kaplama materyalleri oranı ve püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemlerine özgü proses değişkenlerinin optimizasyonuna yönelik bir çalışma literatürde mevcut değildir. Ayrıca mikroenkapsüle propolis partiküllerinin gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesinin yanı sıra *in vitro* gastrointestinal model içerisinde yer alan ağız ortamında salınımının engellenmesi de tez çalışmasının amaçlarındandır.

# 2. KAYNAK ÖZETLERİ

## 2.1. Propolis

Propolis kelimesi, Yunancadan gelen savunma için veya savunmada anlamındaki pro- ve şehir anlamındaki –polis kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşmuştur, yani kentin (veya kovanın) savunması anlamına gelmektedir (Burdock, 1998). Propolis, çeşitli bitki kaynaklarından *Apis mellifera* türünden bal arıları tarafından toplanan, kovan içindeki delikleri kapamak, nem kaybını en aza indirmek için kovanın iç yüzeyini düzeltmek ve öldürülen böcekleri veya istilacıları mumyalamak amacıyla kullandıkları kuvvetli yapıştırıcı özellikte reçinemsi maddelerin genel adıdır (Durán vd., 2007; Ghisalberti, 1979). Bal arıları, reçineyi yaprak sürgünlerinden ve ağaçların kabuğundaki çatlaklardan toplar. Bu reçine arılar tarafından çiğnenir ve tükürük enzimleriyle birlikte kısmen sindirilen malzeme, balmumu ile karıştırılır ve kovanlarda kullanılır (Ghisalberti, 1979). Propolis, bir miktar polen içerebilmesine rağmen polen değildir ve kovanın tamamen farklı ürünleri olan arı ekmeği veya arı sütü ile karıştırılmamalıdır (Burdock, 1998).

Propolis için en önemli kaynaklar; çam (*Pinus* spp.) reçineleri, huş (*Betula* spp.), kavak (*Populus* spp.,), at kestanesi (*Aesculus hippocastanum*), söğüt (*Salix* spp.), kızılağaç (*Alnus* spp.), göknar (*Abies* spp.), erik (*Prunus* spp.), karaağaç (*Ulmus* spp.), akağaç (*Alnus glutinosa*), meşe (*Quercus* spp.), dişbudak (*Fraxinus excelsior*) ve çeşitli koniferlerdir (Bankova vd., 2000). Silici vd. (2007), yaptıkları çalışmada çeşitli bölgelerden toplanmış Türk propolislerinin bitki kaynağını ak kavak (*Populus alba*), titrek kavak (*Populus tremuloides*) ve ak söğüt (*Salix alba)* olarak bildirmişlerdir. Başka çalışmada ise, kara kavak (*Populus nigra*) ve Fırat kavağının *(Populus Euphratica)* önemli propolis kaynakları olduğu bildirilmiştir (Popova vd., 2005).

Propolis, değişken renk ve kıvamlarda olup, çiçek tomurcukları ve reçine gibi bitkilerin farklı kısımlarından oluşur (Ghisalberti, 1979). Propolis yapısında 300'den fazla bileşen içermekte olup; %50 reçine, %30 mum, %10 esansiyel ve

aromatik yağlar, %5 polen ve %5 organik artıklar da dahil olmak üzere çeşitli maddelerden oluşmaktadır (Engür, 2007).

### 2.1.1. Propolisin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Propolis, 15ºC'nin altındaki sıcaklıklarda kısmen donmuş veya donmaya yakın halde, sert ve kırılgan bir yapıdadır. 25-45ºC arasındaki sıcaklıklarda yumuşak, esnek ve çok yapışkandır. 45ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapışkanlığı artarken, 60-70ºC sıcaklık aralığında ise sıvı hale geçmektedir. Ancak bazı örneklerde erime noktası 100ºC'ye ulaşmaktadır. Propolis ve ekstraktları koyu renkli kapta, karanlıkta, 1-12ºC sıcaklık aralığında depolanmalıdır. Ayrıca etanol ekstraktlarının daha uzun süre depolanabileceği bildirilmiştir (Krell, 1996).

Propolisin rengi ise toplandığı bölgeye, mevsime ve bitki kaynağına göre açık sarıdan koyu kahverengiye kadar değişebilir (Burdock, 1998). Örneğin ılıman iklime sahip ülkelerde elde edilen propolis genel olarak kahverengi renkte iken, tropikal iklime sahip yerlerde ise propolis rengi siyah olarak bildirilmektedir (Bağdatlı, 2019). Uçucu fenolik asit fraksiyonu, güçlü yapışma özellikleri ve kompleks kimyasının yanı sıra mekanik safsızlıklar nedeniyle propolis, güçlü ve karakteristik bir kokuya ve bitter tada sahiptir (Banskota vd., 2001; Thomson, 1990).

Propolisin işlenmesinde ilk aşama, malzemenin değerlendirilmesidir. Malzeme çok mumsu ise dışsal (ikincil) balmumunu uzaklaştırmak için bir soğuk su yıkama işleminden geçirilmelidir. Daha sonra kalan propolis paslanmaz çelik elekler üzerinde hava ile kurutulur. Eğer çok az ikincil balmumu bulunursa, hemen ikinci aşamaya geçilir. İkinci aşama, propolisin çözücü içerisinde çözdürülmesidir. Özel bir işlemle, kalan balmumu, arı parçaları ve talaşlar çıkarılır. Son aşama filtrasyon işlemidir. Propolis tentürü, kalan küçük yabancı maddeleri uzaklaştırmak için bir dizi filtreden geçirilir (Burdock, 1998).

Propolis, eter, kloroform, aseton ve diğer organik çözücülerde kısmen, %95'lik alkolde büyük ölçüde çözünmekte, suda neredeyse hiç çözünme göstermemektedir

ve tıbbi alanda %70'lik alkolde çözünmüş çözelti olarak kullanılır (Kumova, 2002). Ticari ekstraksiyon için kullanılan en yaygın çözücüler etanol (etil alkol), eter ve glikoldür. Propolisin kompleks yapısı ve kimyasal içeriğinin değişkenliği sebebiyle fraksiyonlarına ayrılarak incelenmesi oldukça önemlidir. Kimyasal analiz için, çeşitli fraksiyonları ekstrakte etmek için çok çeşitli solventler kullanılabilmektedir. Bakterisit bileşenlerin çoğu suda veya alkolde çözünebilmektedir (Krell ve Nations, 1996; Marcucci, 1995). Fiziksel özelliklerde (renk gibi) olduğu gibi kimyasal özelliklerindeki değişkenlik de elde edildiği bölgeyle doğrudan ilişkilidir.

Propolisin kimyasal bileşimi, kovanın etrafındaki flora, bölgedeki coğrafi ve iklim özellikleri, bal arısı türleri, botanik ve coğrafi faktörler ile yakından ilişkili olan örneğin kökeni gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Propolisin biyoaktivitesindeki değişiklikler de içerdiği kimyasal bileşenlerin çeşitliliği ile ilişkilidir (Ahn vd., 2007; Moreno vd., 2000; Silici ve Kutluca, 2005).

Her ülkede, o ülkenin ekolojik koşullarına adapte olmuş yerel ekotip bal arısı ırkları bulunmaktadır. Bal arıları, her ırkta birbirinden farklı özelliklere sahiptir (Silici ve Kutluca, 2005). Ilıman bölgelerden elde edilen propolis, kavak tipi propolis olarak da adlandırılır; ağırlıklı olarak aglikon flavonoidler, aromatik asitler ve bunların esterleri gibi fenolik bileşikleri içerir. Öte yandan, tropikal bölgelerden elde edilen propolis, prenillenmiş ρ-kumarik asit türevleri, flavonoidler, benzofenonlar, lignanlar ve terpenler gibi farklı fenolik bileşikleri içerir (Ozdal vd., 2019). Coğrafi farklılıklar nedeniyle Avrupa, Güney Amerika ve Asya'dan elde edilen propolis örnekleri birbirinden farklı kimyasal bileşimlere sahiptir. Avrupa ve Çin'den gelen propolis, birçok çeşit flavonoid ve fenolik asit ester içerir (Bankova vd., 2000). Buna karşılık, Brezilya menşeli propolisteki ana bileşenler terpenoidler ve ploumarik asitlerin prenillenmiş türevleridir (Marcucci ve Bankova, 1999; Tazawa, Warashina, Noro ve Miyase, 1998; Tazawa, Warashina ve Noro, 1999) .

Propolisin içeriğinde bulunan temel bileşikler genel olarak fenolik asitler ve bunların esterleri, flavonoidler (flavonlar, flavononlar, flavonoller, dihidroflavonoller, kalkonlar), terpenler, β steroidler, aromatik aldehidler, alkoller,

seskiterpenler, naftalen, stilopen benzopiran türevleri, benzofenon, kafeik asit, sinnamik asit türevleri ve benzoik asit olarak sınıflandırılabilir (Castro vd., 2009). Propolisin kimyasal içeriğinde kafeik asit, sinnamik asit, pinosembrin, pinobanksin, akasetin, krisin, rutin, kateşin, naringenin, galangin, luteolin, kamferol, apigenin, mirisetin, kuarsetin, miristik asit, benzoik asit, benzil alkol, vanilin, sinamik asit, kamferide ve izovanilin bulunduğu bilinmektedir (Castaldo ve Capasso, 2002; Helbling vd., 1992; Scheller, 1990; Walker ve Crane, 1987). Ayrıca propolisin bileşiminde kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), potasyum (K), sodyum (Na), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), gümüş (Ag), sezyum (Cs), cıva (Hg), lantan (La), antimon (Sb), manganez (Mn), alüminyum (Al), vanadyum (V) ve silikon mineral elementleri tanımlanmış ve B1, B2, B6, C ve E vitaminlerinin varlığı tespit edilmiştir (Bankova vd., 1982; Kumova, 2002; Marcucci, 1995; Speciale vd., 2006). Bu bileşenlere ek olarak dehidrojenaz, glukoz-6-fosfotaz, adenozin trifosfotaz ve asit fosfotaz gibi enzimler de propolisin yapısında yer almaktadır (Kumova, 2002; Tikhonov ve Mamontova, 1987).

**Çizelge 2.1.** Propoliste tespit edilen bileşik grupları (Kumova, 2002)

| **Bileşikler** | **Tanımlanan Bileşik Sayısı** |
|---|---|
| Flavanoidler | 38 |
| Hidroksiflavonlar | 27 |
| Hidroksiflavononlar | 11 |
| Kalkonlar | 2 |
| Benzoik Asit ve Türevleri | 12 |
| Asitler | 8 |
| Esterler | 4 |
| Benzaldehit Türevleri | 2 |
| Sinamil ve Sinamik Asit ile türevleri | 14 |
| Alkoller, Ketonlar, Fenoller | 8 |
| Heteroaromatik Bileşikler | 12 |
| Terpen ve Sekuterpen ve Türevler | 7 |

| | |
|---|---|
| Alifatik Hidrokarbonlar | 6 |
| Sekuterpen ve Triterpen Hidrokarbonlar | 11 |
| Steroller ve Steroid Hidrokarbonlar | 6 |
| Mineraller | 22 |
| Şekerler | 7 |
| Aminoasitler | 24 |

### 2.1.2. Propolisin Sağlık Üzerine Etkisi

Propolis özütü, MÖ 300'den beri popüler tıpta kullanılmaktadır (Banskota vd., 1998) ve dünya çapında tüketimi yılda yaklaşık 700-800 tondur (da Silva vd., 2006). Özellikle enfeksiyonları tedavi etmek ve yara iyileşmesini desteklemek amacıyla yüzyıllardır kullanılmaktadır (Alencar vd., 2007). Yara iyileşmesi, doku rejenerasyonu, yanıkların tedavisi, nörodermatit, bacak ülserleri, sedef hastalığı, kaşıntı, romatizma, burkulmalar ile dermatofitlere karşı yararlı etkisinin olduğu ve diş tedavilerinde ise kokain kadar etkili bir anestezi süresi olduğu iddia edilmiştir. Diş eti iltihabı, kilitis ve stomatit tedavisinde kullanılan diş macunu ve gargaralarda yer almaktadır. Aynı zamanda yüz kremleri (yağsız kremler ve güzellik kremleri), merhemler, losyonlar ve çözeltiler gibi farmasötik ve kozmetik ürünlerde de kullanılmaktadır (Burdock, 1998).

Propolis, antimikrobiyal, antienflamatuar, iyileştirici, anestezik, antitrippanozomal (Alencar vd., 2007; Bankova vd., 1989; Castro vd., 2009; Kujumgiev vd., 1999; Marcucci vd., 2001; Silva vd., 2008), antikarsinojenik (Duarte vd., 2003; Hayacibara vd., 2005; Koo vd., 2000), antiviral, antikarsinojenik, antidiyabetik, antioksidan (Aso vd., 2004; Burdock, 1998; Hamasaka, T. Nakayama, T. ve Kumazawa, S., 2004) ve fitotoksik (Ghisalberti, 1979; Johnson vd., 1994) aktiviteler gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir. Bu özellikler, propolisin kimyasal bileşiminde yer alan flavonoid aglikonlar, fenolik asitler ve esterleri, aldehitler ve ketonlar gibi fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Bodini vd., 2013).

Propolis spreylerinin solunum yoluyla alındığında romatizmaya ve astıma iyi geldiği, gut hastalığının tedavisinde ve sinirleri yatıştırmada kullanıldığı, ayrıca propolisin beyin cerrahisinde kanamayı engellediği bildirilmiştir (Ghisalberti, 1979; Krell ve Nations, 1996).

Propolisin başta kafeik asit olmak üzere içerisinde bulunan bazı bileşiklerden kaynaklı olarak özellikle uçuk ve grip etmeni bazı virüs türleri üzerinde etkili olduğu; kafeik asitin antitümör özelliğe sahip olduğu ve bu nedenle akciğer kanserine karşı etkili olduğu tespit edilmiştir (Albayrak ve Albayrak, 2008).

Propolisin, özellikle tüberküloz basili gibi Gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu (Marcucci vd., 2001) ve bu aktivitenin propolisin içeriğinde bulunan flavonoidler, aromatik asitler ve esterlerine bağlı olduğu bilinmektedir (Burdock, 1998). Ancak propolis bileşenlerinin yapısı ve antibakteriyel aktivitesi arasındaki ilişki bilinmemektedir (Marcucci vd., 2001). Ayrıca propolisin ayrıca kapilleri güçlendirdiği, doku yenilenmesini sağladığı, habis tümör hücrelerinin gelişimini engellediği bilinmektedir (Krell ve Nations, 1996).

**Çizelge 2.2** Propolisin biyoaktif kimyasal bileşenleri ve aktiviteleri (Toreti vd., 2013)

| **Kimyasal Bileşenler** | **Aktiviteleri** |
|---|---|
| Akasetin | Anti-inflamatuar |
| Apigenin | Anti-inflamatuar, antibakteriyel |
| Artepillin C | Anti-tümör, antioksidan |
| Kafeik asit ve fenil esterleri | Anti-tümör, anti-inflamatuar |
| Krisin | Anti-inflamatuar, antifungal |
| Kafeik asit | Anti-inflamatuar, antiviral |
| Sinnamik asit | Anti-inflamatuar |
| Dicaffeoylquinic acid derivatives | Anti-inflamatuar ve karaciğer koruyucu |
| Ferulik asit | Anti-inflamatuar |

| | |
|---|---|
| Galangin | Anti-inflamatuar |
| Gallik asit | Anti-inflamatuar |
| Moronik asit | Anti-HIV |
| İzoferulik asit | Anti-inflamatuar |
| Pinostrobin | Lokal anestezi |
| Protocatechuik asit | Anti-inflamatuar, antibakteriyel |
| Pinocembrin | Lokal anestezi, Antifungal |
| Propofol | Antioksidan |
| *ρ*-Kumaric asit | Antibakteriyel |
| m-Kumaric asit | Anti-inflamatuar |
| o-Kumaric asit | Anti-inflamatuar, antiviral |
| Quersetin | Antihistaminik, ülser iyileştirici, damarları kuvvetlendirici |
| Uçucu bileşenler (fenoller, esterler, terpenoidler, vd.) | Antibakteriyel |
| 2,2-Dimetil-6-karboksietil-2H-1-benzopiran | Antimikrobiyal |
| 3-[3,4-Dihidroksi-5-prenilfenil]-2-(E)-propenoik asit | Antioksidan |

### 2.1.3. Propolisin Kullanım Alanları

Günümüzde, birçok alanda sentetik bileşiklerin yerine doğal ürünlerin kullanılmasına karşı ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle gıda, eczacılık ve kozmetik gibi endüstriler, doğal ürünlerden elde edilen biyoaktif bileşikleri araştırmaktadır (Silva vd., 2011). Farmasötik ve gıda endüstrilerinde doğal bir katkı maddesi (antioksidan ve antimikrobiyal) ve fonksiyonel bileşen olarak kullanılabilen bir ürün olan propolise karşı olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Nori vd., 2011).

Propolis, gıda, eczacılık, kozmetik, tıbbi uygulamalar gibi birçok kullanım alanına sahiptir, özellikle sağlık üzerinde birçok olumlu etkisinin olduğu bilinmektedir. Tıpta kardiyovasküler ve dolaşım sistemi hastalıklarında, dermatolojide (doku yenilenmesi, ülser, egzama, yara ve yanıklara karşı), kanser tedavisinde, immun sistem ve sindirim sistemi hastalıklarında tedavi edici olarak, karaciğer rahatsızlıklarına karşı ise koruyucu olarak kullanılmaktadır (Krell ve Nations, 1996; Iwasaki, 1990). Propolisin osteoartrit, göz hastalıkları, anjiyoloji ve ortopedik tedavi gibi diğer hastalıklar için kullanımı da rapor edilmiştir (Marcucci, 1995).

Propolis, cildi nemlendirici, kırışıklıkları giderici, doku yenileyici, bakterisit ve fungusit özelliği ile kozmetikte çeşitli kremlerin yapımında kullanılabilmektedir (Krell ve Nations, 1996). Günümüzde şampuanlar, cilt kremleri, antiseptik solüsyonlar, losyonlar, sabunlar, yüz maskeleri, burun spreyleri, diş macunları ve ticari kozmetik preparatlar gibi propolis içeren çeşitli kozmetik ürünler bulunmaktadır (Nori vd., 2011). Diş macunlarına %1-10 oranında propolis çözeltisi ilave edilmesi, normal şartlarda iki saat süren ağız mikroflorasının oluşumunu altı saate kadar uzatmaktadır (Albayrak ve Albayrak, 2008). Kozmetik alanının yanı sıra mobilya alanında da kullanımı mevcuttur (Bankova vd., 2000).

Propolisin kişisel ürünlerde veya tıbbi uygulamalarda kullanımının dışında da kullanım alanları mevcuttur. 17. yüzyılda İtalya'da Stradivari propolisi yaylı enstrümanların verniğinde bir bileşen olarak kullanmıştır. Günümüzde de telli çalgılar için reçine olarak ve akordeonların onarımında kullanılmaktadır (Monti vd., 1983; Van Ketel ve Bruynzeel, 1992).

Propolis, şeker, çikolata, sakız, konserve ürünleri, mineral destekli diyetetik ürünler gibi bazı gıda ürünlerinde de kullanılabilmektedir (Burdock, 1998; Rodríguez vd., 1999). Propolis içeren gıdalara genellikle kanserden, diyabetten, inflamasyondan ve çeşitli kalp hastalıklarından korunmak isteyen tüketiciler ilgi göstermektedirler (Banskota vd., 2001). Ayrıca propolis gıda sektöründe antioksidan, antibakteriyel, çürümeyi ve bozulmayı önleyici özelliklere sahip olması nedeniyle de tercih edilmektedir (Bankova vd., 2000; Ghisalberti, 1979; Nedji ve Loucif-Ayad, 2014).

Et ürünleri üzerinde yapılmış bir çalışmada, yağ ilaveli et ürünleri 8 haftalık muhafaza sırasında %0.02 ve %0.4'lük ethanolik propolis ekstraktı (EEP) ve %0.28 potasyum sorbate (PS) ile muamele edilmiştir. Et ürünlerinin muhafaza süresince %0.4'lük EEP'nin %0.28 PS ile muamele edilenlerden daha uzun süre koruyucu etkisi olduğu rapor edilmiştir. Farklı bir çalışmada da donmuş balığın muhafaza süresini üç kat arttırdığı görülmüştür. Ayrıca piliçlerin yemlerine belli miktarda propolis ilave edilmesinin piliçlerin kilo artışına katkı sağladığı saptanmıştır (Kutluca vd., 2006). Çimlenme engelleyici etkisi nedeniyle yumrulu bitkilerin saklanması için de kullanılabilmektedir (Kumova, 2002). Propolisin gıda ürünleri paketleme materyallerinde kullanımı konusunda da çalışmalar mevcuttur.

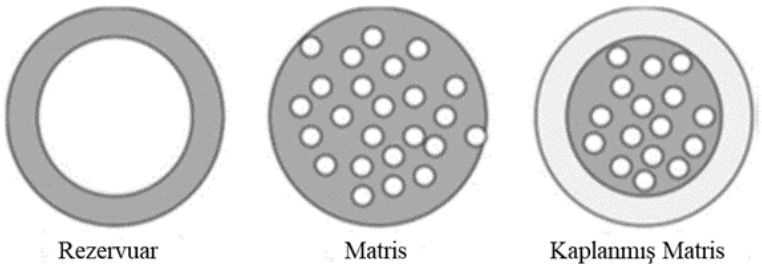
Meyve sularında propolisin koruyucu etkisi üzerine yapılan bir çalışmada, portakal suyunda propolis ilavesiyle sağlanan koruma sodyum benzoat, potasyum sorbat gibi kimyasal koruyucu maddelerin sağladığı koruma ile kıyaslanmıştır. Aynı miktarlarda propolis, sodyum benzoat ve potasyum sorbat portakal suyu örneklerine ilave edilmiş ve propolis ilave edilen örneklerde bakteri gelişiminin önemli ölçüde engellendiği görülmüştür. Başka bir çalışmada, 4 farklı meyve suyuna (elma, portakal beyaz üzüm ve mandalina suyu) propolis ve sodyum benzoat ilavesi yapılmış, farklı küf türlerinin gelişimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu örneklerde propolisin sodyum benzoata göre daha yüksek antifungal etki gösterdiği gözlemlenmiştir (Koc vd., 2007; Yang vd., 2017).

Propolisin içerdiği antioksidan bileşikler, gıdaların depolama sırasında bozulmasının en önemli nedenlerinden biri olan lipit peroksidasyon sürecini yavaşlatarak, ürünlerin raf ömrünü artırabilir (Halliwell ve Gutteridge, 2015). Ancak, alkolde çözünür olmasının yanı sıra bitter tat ve aromaya sahip olması, gıdada propolis uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Nori vd., 2011).Bu bağlamda, propolis gibi doğal özütlerin toz formunda elde edilmesi, farmasötik formülasyonlarda değerlendirilmesi için de önemlidir (Marquele vd., 2006). Enkapsülasyon işlemi, propolisi toz formda elde edebilmek ve kullanım alanlarını genişletmek için bir alternatif olabilir (Nori vd., 2011).

## 2.2. Enkapsülasyon

Enkapsülasyon, sıvı damlacıkların, katı partiküllerin veya gaz bileşiklerinin, gıda sınıfı bir kapsülleme ajanının ince tabakaları içine tutuklandığı bir tekniktir (Balasubramani vd., 2015). Enkapsülasyon, çevresel koşullara duyarlı aktif bileşikler için koruyucu bir yöntem olarak da tanımlanabilir. Enkapsülasyon işleminde aktif bileşikler bir matris veya zar içinde paketlenir (Rajabi vd., 2015). Aktif bileşen genellikle "çekirdek" ve çevreleyen materyal "duvar" olarak adlandırılır. Çekirdek ve duvar enkapsülasyonun yapısal elemanlarıdır (Anandharamakrishnan, 2015). Çekirdek, bir veya birkaç çeşit malzemeden oluşabilir, duvar materyali de tek veya çift katmanlı olabilir (Gharsallaoui vd., 2007).

Rezervuar, matris ve kaplamalı matris olmak üzere farklı kapsül tipleri mevcuttur (Şekil 1) (Zuidam ve Nedovic, 2010). Rezervuar tipi kapsülde, çekirdek malzeme etrafında bir tabaka mevcuttur. Matris tipi kapsülde, aktif madde taşıyıcı madde üzerinde dağılmış haldedir ve yüzeyde de bulunabilir. Rezervuar tipi ve matris tipi kapsüllerin kombinasyonuyla kaplanmış (örtülü) matris adı verilen kapsül oluşur. Bu tip kapsüllerde, aktif madde taşıyıcı madde içinde dağılmış ve ek bir tabaka ile kaplanmış haldedir (Ray vd., 2016).




**Şekil 2.1** Kapsül Tipleri (Zuidam ve Nedovic, 2010)

Enkapsülasyon teknolojisi ilk kez 1954'te karbonsuz kopya kağıdı oluşturmak için ticari olarak kullanılmıştır (Jafari vd., 2008). Daha sonra enkapsülasyon teknolojisi ilaç, kimya, kozmetik, gıda, veterinerlik, biyoteknoloji, kozmetik ve baskı endüstrilerinde geliştirilmiş ve kabul görmüştür (Madene vd., 2006). Enkapsülasyon tekniği, uzun yıllardır ilaç endüstrisinde formülasyonların kontrollü salınımı, ürün stabilitesinin arttırılması ve aromaların maskelenmesi için kullanılmaktadır. Ayrıca toksik maddelerin güvenli kullanımını ve ilacın hedefli salımını sağlamak, ilacın mide tahrişi gibi olumsuz etkilerini önlemek amacıyla da ilaç sanayinde tercih edilir.

Enkapsülasyon teknolojisi gıda endüstrisinde genellikle biyoaktif bileşiklerin gıda sistemlerine dahil edilmesi, ürünlerin nem, oksijen, ışık, serbest radikaller gibi çevresel koşullardan korunması ve raf ömrünün uzatılması için kullanılan yararlı bir tekniktir (Desai ve Jin Park, 2005; Jyothi vd., 2010; Nori vd., 2011). Enkapsülasyon işlemi, kapsüllenmekte olan gıda bileşenlerine çok sayıda fayda sağlayabilir. Aktif maddelerin çeşitli özellikleri kapsülleme yoluyla değiştirilebilir. Örneğin, bir sıvıyı kapsüllenmiş ve toz haline getirilmiş bir forma dönüştürerek taşıma ve akış özellikleri geliştirilebilir (Jafari vd., 2008). Bu işlem gıda endüstrisinde kontrollü salınımı sağlamak amacıyla da kullanılabilir. Kontrollü salınım, bir veya daha fazla aktif maddenin istenen bir yerde ve zamanda belirli bir hızda serbest bırakılması olarak tanımlanabilir. Kontrollü salınım teknolojisiyle birlikte, ısı, sıcaklık veya pH'a duyarlı katkı maddeleri gıda sistemlerinde elverişli bir şekilde kullanılabilmektedir. Kapsül içinde mevcut olan katkı maddesi, belirtilen bir aşamada belirli bir uyaranın etkisi altında salınır (Desai ve Jin Park, 2005).

Gıda endüstrisinde katı ve sıvı yağlar, aroma bileşikleri ve oleoresinler, vitaminler, mineraller, renklendiriciler ve enzimler kapsüllenebilmektedir (Madene vd., 2006). Gıda endüstrisinde gıdanın bir bileşeninin (aroma gibi) yanı sıra bir bütün olarak gıda maddesi (örneğin çikolata) için de kapsülleme işlemi yapılabilir. Bu sebeple, kapsülleme teknolojisi makro-, mikro- veya nanokapsülasyon olarak sınıflandırılır (Anandharamakrishnan, 2015). Partikül boyutu 1 µm'nin altında olduğunda elde edilen kapsüller nanokapsüller, 3-800 µm arasında çapa sahip kapsüller

mikrokapsüller, 1000 μm'den daha büyük kapsüller de makropartiküller olarak adlandırılır (Jyothi vd., 2010).

Gıda endüstrisinde enkapsülasyon için farklı yöntemler vardır. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanlar; püskürtmeli kurutma, püskürtmeli soğutma, akışkan yataklı kurutma, ekstrüzyon, santrifüj ekstrüzyon, koaservasyon, lipozom tutuklama, ko-kristalizasyon, liyofilizasyon, rotasyonel süspansiyon ayırma, moleküler enklüzyon ve emülsifikasyondur (Vaidya vd., 2006). Bu yöntemler uygulanacak prosese, çekirdek materyalin yapısına, mikro veya nanokapsül için uygulanmasına, elde edilmesi istenen partikül boyutuna, çekirdek ve çekirdeği kaplayan duvar materyalinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, istenen serbest salım mekanizmasına, üretim ölçeğine ve maliyet hesaplamasına göre seçilir ve uygulanır (Atak vd., 2017). Kullanılan enkapsülasyon işlemine göre, kapsülleme matrisleri, çeşitli şekiller (filmler, küreler, düzensiz parçacıklar), çeşitli yapılar (gözenekli veya kompakt) ve çeşitli fiziksel yapılar (amorf veya kristal susuz katı, lastik veya camsı matris) sunmaktadır. Bu durum çekirdek maddenin veya dışarıdan gelen maddelerin (oksijen, çözücü) difüzyonunu ve depolama sırasında gıdanın stabilitesini etkilemektedir (Madene vd., 2006).

Enkapsülasyon teknikleri arasında püskürtmeli kurutma, gıda endüstrisinde etkili ve en yaygın olanıdır (Jafari vd., 2008; Pang vd., 2014). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon, istenmeyen duyusal özellikleri önlemek, biyoaktiviteyi korumak ve toz formda bir ürün elde etmek yaygın olarak kullanılmaktadır (Bruschi vd., 2003).

### 2.2.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon

Püskürtmeli kurutma ile enkapsülasyon, gıda endüstrisinde 1950'lerin sonlarından beri kullanılmaktadır (Desai ve Jin Park, 2005). Püskürtmeli kurutma, sıvı haldeki bir beslemenin (çözelti, emilsüyon veya dispersiyon) sıcak bir kurutma ortamına püskürtülmesiyle toz forma dönüştürülmesidir. Kurutma ortamında taşıyıcı gaz olarak genellikle hava, bazı durumlarda ise inert bir gaz olan azot gazı

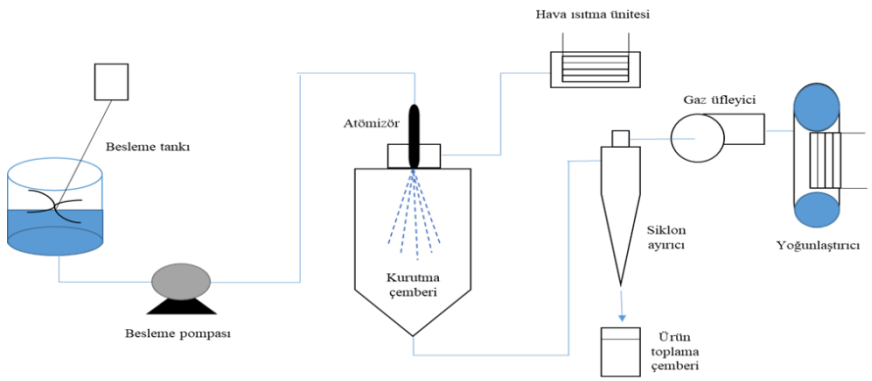
kullanılmaktadır (Gharsallaoui vd., 2007). Bu işlem, birkaç aşamadan oluşan sürekli bir işlemdir. İşlemin ilk aşaması atomizasyon, ikinci aşama ise atomize edilen beslemenin ve sıcak havanın karşılaşmasıdır. Son olarak oluşan damlacıklardan suyun buharlaşması, ürün ve havanın birbirinden ayrılması gerçekleşir (Gibbs, 1999; Ré, 1998).

Püskürtmeli kurutma, kurutulan ve / veya enkapsüle edilen materyalin korunması açısından etkili ve ekonomik bir yöntemdir, özel bir ekipman gerektirmez, özellikle aroma maddelerinin enkapsülasyonunda ve süt tozu gibi maddelerin dehidrasyonunda kullanılır (Gibbs, 1999). Bu yöntem ile kaliteli, düşük su aktivitesine sahip, kullanımı ve depolaması kolay tozlar elde edilir (Carneiro vd., 2013).

Püskürtmeli kurutma, suyun damlacıklardan hızlı bir şekilde uzaklaştırılabilmesi nedeniyle gıdaların, ilaçların ve diğer maddelerin kapsüllenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Teorik olarak, ürün sıcaklığı ıslak termometre sıcaklığını aşmadığından ürün yüksek kurutma sıcaklığından kaynaklanan bir hasara uğramaz (Baysan vd., 2019). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen toz ürünler oldukça düşük bir nem içeriği ve su aktivitesine sahiptir, bu durum ürünlerin mikrobiyolojik stabilitesinin artmasını sağlar, ürünlerin kimyasal ve mikrobiyolojik açıdan bozulma riskini ortadan kaldırır. Ayrıca toz formda elde edilen ürünün nakliye ve depolama maliyetlerini azaltılmış olur (Gharsallaoui vd., 2007).

Püskürtmeli kurutmanın bir dezavantajı, kurutma sırasında bazı düşük kaynama noktasına sahip aromatiklerin, sıcaklığa duyarlı mikroorganizmaların kaybedilebilmesi ve çekirdek malzemenin kapsül yüzeyinde de bulunabilmesidir, bu durum ürünün oksidasyona uğramasına, mikroorganizmaya zarar vermesine, lezzet değişikliklerine ve aroma kayıplarına sebep olabilir. Bu nedenle uçucu yağlar ve mikroorganizmalar için püskürtmeli kurutma işleminin kullanımı sınırlıdır (Madene vd., 2006). Püskürtmeli kurutmanın diğer bir dezavantajı, genellikle 10-100 µm çapında çok ince bir toz üretmesidir ve bu toz ürünü daha çözünür hale getirebilmek için genellikle aglomerasyon işlemi gerekmektedir.

Farklı tiplerde birçok püskürtmeli kurutucu mevcuttur. Boyut, şekil, hava akışı, atomizasyon türü, vb. bakımından farklılık gösterse de, hepsi Şekil 2.2'de gösterilen aynı temel parçalara sahiptir. Gelen havayı ısıtmak için bir ısıtıcıya, bu havaya kurutulacak malzemeyi atomize etmek için bir atomizöre sahip olmalıdırlar, kurutmaya yönelik bir bölme (kurutma çemberi) ve bir toz / hava ayırma aracına(bir siklon ayırıcı ve / veya filtre kısmı) ihtiyaç vardır. Kurutulacak materyal (besleme), malzemeler sıvı bir faz içerisinde çözdürülerek ve yüksek hızda bir mikser kullanılarak kaba bir emülsiyon şeklinde ayrı bir yerde hazırlanır. Besleme duruma bağlı olarak homojenize edilebilir veya edilmeyebilir ve daha sonra atomizör içine pompalanır (Reineccius, 2004).




**Şekil 2.2** Püskürtmeli kurutucu (Anveharamakrishnan, 2015)

Atomizör seçimi, püskürtmeli kurutucu tasarımındaki en önemli kriterlerden biridir ve elde edilen toz partiküllerinin boyut dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ürün kalitesi açısından uygun bir atomizör, partikül boyutunun tekdüzeliğini, partikül boyut dağılımının kontrolünü ve püskürtmenin homojenliğini sağlamalıdır. Atomizörlerin yaygın formları basınçlı atomizörler, santrifüj (disk) atomizörler ve

pnömatik (iki akışkan) atomizörlerdir (Ré, 1998). Bazı uygulamalarda iki akışkanlı (pnömatik) bir atömizör kullanılırken, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaz. İki akışkanlı bir atomizör, tek akışkanlı bir nozuldan daha büyük bir açıklığa sahiptir ve tek bir sıvı nozulunu tıkayacak iri parçacıklı veya kristalli malzemeler için tercih edilir. Santrifüj (disk) atomizörler, çok viskoz, aşındırıcı veya iri partiküllü besleme malzemeleri için kullanılabilirken, basınçlı püskürtme sistemleri kurutucudaki püskürtme modeli ve elde edilen tozun fiziksel özellikleri bakımından daha fazla esneklik sunar. Tek akışkan nozulunun disk atomizöre göre ek bir avantajı, ortalama partikül boyutunun daha büyük olmasıdır (Reineccius, 2004). Her bir atomizör türünün avantajları ve dezavantajları olmasına rağmen, atömizör seçimi kurutulacak ürünün özellikleri (viskozite gibi) ve elde edilmek istenen ürünün özellikleri (partikül boyutu gibi) dikkate alınarak yapılmalıdır. Atomize damlacıklar, kurutma odasının içindeki sıcak hava ortamı içerisinde ilerledikçe küresel bir şekil alırlar. Genellikle püskürtmeli kurutma işleminde eş yönlü akım hava akışı uygulanır. Yüzey filmi katılaşması, suyun bu damlacıklardan hızlı buharlaşması sırasında işlemde kullanılan yüksek sıcaklıklara rağmen çekirdek sıcaklığını 100°C'nin altında tutar. Partiküllerin ısıya maruz kalması en fazla birkaç saniyedir (McKernan, 1973; Reineccius, 2004, 2001).

Püskürtmeli kurutma işleminde önemli olan diğer bir kriter, hava giriş sıcaklığıdır. Hava giriş sıcaklığı çok düşükse, su kısa sürede tam olarak buharlaşamaz ve püskürtülerek kurutulmuş toz hala ıslaktır ve kapsülleme verimi düşüktür. Sıcaklık çok yüksekse, mikrokapsüllerin yüzeyinde çatlamalar meydana gelir (Ray vd., 2016; Tuyen vd., 2014). Hava çıkış sıcaklığı ise ürünün en düşük neme sahipken maruz kaldığı sıcaklık olması sebebiyle önemlidir ve son ürün kalitesini büyük ölçüde etkiler.

Genel olarak mükemmel bir stabilite ve damlacık boyutu dağılımına sahip uygun bir emülsiyon hazırlanarak, giriş havası sıcaklığı ve atomizasyon koşulları dahil en iyi kurutma parametreleri seçilerek püskürtülerek kurutulmuş tozların enkapsülasyon verimliliği en üst düzeye çıkarılabilir (Shamaei vd., 2017). Ancak

püskürtmeli kurutma işlemi ile enkapsülasyon işlemini etkin bir şekilde gerçekleştirebilmek için öncelikle uygun bir kaplama materyali seçilmelidir.

### 2.2.2. Kaplama Materyalleri

Uygun kaplama materyallerinin seçimi, enkapsülasyon işleminin en önemli aşamalarından biridir (Pang vd., 2014). Kaplama materyali seçimi, kurutma ve depolama sırasında hem emülsiyon özelliklerini hem de elde edilen partiküllerin özelliklerini etkiler. Kararlılık, viskozite, damlacık büyüklüğü gibi emülsiyon karakteristiklerinin yanı sıra yüzey yağı, partikül büyüklüğü, yoğunluk, morfoloji ve oksidatif kararlılık gibi toz özellikleri de kullanılan kaplama materyalinden etkilenmektedir (Jafari vd., 2008). İdeal bir kaplama malzemesi aşağıdaki özellikleri göstermelidir:

1. Yüksek konsantrasyonda iyi reolojik özellikler göstermeli ve enkapsülasyon işlemi sırasında kolay işlenebilmeli.

2. Aktif materyali dağıtma veya emülsiyon haline getirme yeteneğine sahip olmalı, üretilen emülsiyonun stabilizasyonunu sağlamalı.

3. Hem işlem sırasında hem de uzun süreli depolama esnasında enkapsüle edilen madde ile tepkimeye girmemeli.

4. İşlem veya depolama sırasında aktif malzemeyi yapısı içinde tutma yeteneğine sahip olmalı.

5. Kurutma veya diğer solventsizleştirme koşulları altında kapsülleme işlemi sırasında kullanılan çözücüyü veya diğer malzemeleri tamamen serbest bırakma yeteneğine sahip olmalı.

6. Çevresel koşullara (oksijen, ısı, ışık, nem gibi) karşı aktif maddeye maksimum koruma sağlamalı.

7. Gıda endüstrisinde kabul edilebilir çözücüler içinde çözünebilmeli (örneğin su, etanol).

8. Aktif madde ile kimyasal reaksiyona girmemeli.

9. Ucuz ve gıda sınıfı olmalıdır (Carneiro vd., 2013; de Barros Fernandes vd., 2014; Desai ve Jin Park, 2005; Kagami vd., 2003).

Tek bir kaplama malzemesi bu kriterlerin tümünü karşılayamadığından, pratikte kaplama materyalleri oksijen tutucu, antioksidan ve yüzey aktif madde gibi maddelerle ve/veya kombinasyon halinde kullanılmaktadır. Kaplama materyallerinin kombinasyonu genellikle mikrokapsülleme verimliliğini arttırmak için kullanılır (Kolanowski vd., 2004). Bazı durumlarda mevcut kaplama materyallerinin özelliklerini değiştirmek için kimyasal modifikasyonları da dikkate alınmalıdır. Modifiye edilmiş bazı kaplama materyalleri, daha iyi fiziksel ve mekanik özellikler sergiler.

Kaplama materyalleri seçilirken film oluşturma, biyolojik olarak bozunabilirlik, gastrointestinal sisteme direnç, viskozite, katı içeriği, higroskopiklik ve maliyet gibi bazı özellikler göz önünde bulundurulmalıdır (da Silva vd., 2013). Püskürtmeli kurutma ile üretilen bir kapsülün duvar materyalinin yüksek çözünürlük, film oluşturma ve kurutma özellikleri sergilemesi istenmektedir. Ayrıca duvar materyalinin konsantre çözeltisinin düşük bir viskoziteye sahip olması arzu edilmektedir (Kagami vd., 2003).

Enkapsüle edilen maddenin stabilitesi de kaplama materyalinin bileşiminden etkilenmektedir (Anandaraman ve Reineccius, 1986; Beatus vd., 1985). Enkapsülasyon sırasında çekirdek materyalin kaplama materyalinin içindeki ince damlacıklarının kararlı bir emülsiyon oluşturması kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, kaplama materyalinin emülsifiye edici özelliklere sahip olması gerekir (Kagami vd., 2003).

Püskürterek kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işleminde kaplama materyalleri olan karbonhidratlar (maltodekstirinler, kitozan, dekstran, laktoz, pullulan...), selülozlar (karboksimetilselüloz, metilselüloz, etilselüloz...), gamlar (Arap gamı, sodyum aljinat…) ve proteinler (peynir altı suyu proteini, gluten, kazein, jelatin) kullanılabilirler (Desai ve Jin Park, 2005).

#### 2.2.2.1. Karbonhidratlar

Karbonhidratlar, kaplama materyali veya taşıyıcı olarak püskürtmeli kurutucu ile kurutulmuş gıda bileşenlerinin kapsüllenmesinde yaygın olarak kullanılır. Nişasta, maltodekstrin, β-siklodekstrin, mısır şurubu tozu, pektin ve pullulan gibi karbonhidratlar, aroma (lezzet) maddelerini bağlama yeteneği, çeşitlilikleri, düşük maliyetleri ve gıdalarda yaygın kullanımları nedeniyle ile tercih edilen kaplama materyalleridir. Ayrıca karbonhidratlar, kaplama materyallerinde arzu edildiği gibi yüksek katı madde içeriklerinde düşük viskozite ve iyi çözünürlük özelliklerine sahiptir (Madene vd., 2006). Karbonhidratlar, küresel ve pürüzsüz bir kapsül oluşumunu sağlamakla birlikte kaplama materyali ile çekirdek materyalinin arasındaki yapışma kuvvetini arttırır (Koç vd., 2010). Genellikle emülsifikasyon özelliklerine sahip olmadıkları için, yüzey aktif bir duvar bileşeninin yokluğunda duvar malzemesi olarak kullanılamazlar (Bangs ve Reineccius, 1988). Bununla birlikte, laktoz ve maltodekstrin gibi karbonhidratların, kurutma esnasında damlacıkların etrafında kabuk oluşumunun zamanını, prosedürünü değiştirerek hızlı bir kabuk oluşumu sağladığı, kurutma özelliklerini geliştirdiği ve nihai ürün üzerinde etkili olduğu gösterilmiştir (Kagami vd., 2003; Sheu ve Rosenberg, 1995).

Nişasta ve nişasta bazlı bileşenler (modifiye nişastalar, maltodekstrinler, β-siklodekstrinler) gıda endüstrisinde oksidasyondan kolaylıkla etkilenen ve uçuculuğu yüksek bileşikleri yapıda tutmak ve korumak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aroma enkapsülasyonu, yağ ikame maddeleri ve ayrıca emülsiyon stabilizatörleri için taşıyıcı görevi görebilirler (Koç vd., 2010; Madene vd., 2006).

Maltodekstrin (MD), gıda bileşenlerinin mikrokapsülasyonunda genellikle duvar malzemesi olarak kullanılan hidrolize bir nişastadır (Gharsallaoui vd., 2007). Maltodekstrin, mısır nişastasının asitler veya enzimler ile kısmen hidrolize edilmesiyle oluşturulur ve dekstroz eşdeğerleri (DE'ler) olarak sağlanır. DE değeri, nişasta polimer hidroliz derecesinin bir ölçüsüdür (Madene vd., 2006). Maltodekstrin çeşitli uzunluklarda glikoz polimerleri içerebilir. 10 DE'nin (dekstroz eşdeğeri) molekül ağırlığı yaklaşık 1800 daltondur. Viskoziteleri Arap gamına göre daha düşüktür ve lipofilik grupları yoktur. Bu nedenle emülsifikasyon özellikleri zayıftır (Gibbs, 1999). Nispeten düşük maliyet, nötr aroma ve tat, yüksek katı konsantrasyonlarında düşük viskozite, oksidasyona karşı iyi koruma ve iyi çözünürlük gibi avantajlar sunar. Bununla birlikte, bu kaplama materyalinin en büyük sorunu zayıf ara yüzey özellikleri ve düşük emülsiyon oluşturma kapasitesidir (Balasubramani vd., 2015; Bule vd., 2010; Fernandes vd., 2008). Bu nedenle maltodekstrinin Arap gamı, modifiye nişastalar ve proteinler gibi diğer yüzey aktif biyopolimerlerle kombinasyon halinde kullanılması tercih edilir (Carneiro vd., 2013). Maltodekstrin, özellikle meyve suları ve ekstraktlarının kapsüllenmesi için yaygın olarak kullanılan bir materyaldir (Rezende vd., 2018).

Pektin, düşük konsantrasyonda stabil emülsiyonlar üretebilen bir polimerdir. Pektinin emülsifiye edici özellikleri, pektin zinciri içinde bulunan protein kalıntılarından ve daha yüksek bir asetil grubu içeriği ile karakterize edilen kimyasal bileşiminden kaynaklanmaktadır. Püskürtmeli kurutma için kararlı bir emülsiyonun hazırlanması için %1-2'lik bir pektin içeriğinin yeterli olduğu düşünülmektedir (Drusch ve Schwarz, 2006; Leroux vd., 2003).

Pullulan, kuvvetli film oluşturarak oksijen geçirgenliğini azaltması sebebiyle oksidasyona karşı duyarlı olan bileşiklerin enkapsülasyonunda kaplama materyali olarak kullanılabilir (Koç vd., 2010). Kimyasal olarak modifiye edilmiş nişastaların da (yani moleküllerine lipofilik bir grubun dahil edilmesi ve emülsifiye edici özellikler kazandırılması) uçucu maddelerin kurutma sırasında çok iyi tutulmasını sağladığı çok sayıda çalışmada gösterilmiştir.

#### 2.2.2.2. Proteinler

Karbonhidratların aksine proteinler, hidrofobik çekirdek malzemelerin mikrokapsülasyonu için gerekli fizikokimyasal ve fonksiyonel özellikleri sunan mükemmel bir amfifilik karaktere sahiptir (Shamaei vd., 2017). Proteinler, farklı kimyasal grupları, amfifilik özellikleri, çeşitli maddelerle kendi kendine birleşebilme ve bunlarla etkileşime girme kabiliyeti, yüksek moleküler ağırlık ve moleküler zincir esnekliği ve çözünürlük, viskozite, emülsifikasyon ve film oluşturma gibi fonksiyonel özelliklere sahip olmaları nedeniyle kapsüllemede kullanılabilmektedir. Emülsiyon oluşumu sırasında, protein molekülleri yeni oluşan yağ-su ara yüzeyinde hızla adsorbe olur. Elde edilen sterik stabilize edici tabaka, yağ damlacıklarını hemen yeniden birleşmeye karşı korur ve daha sonra işleme ve depolama sırasında emülsiyona fiziksel stabilite sağlar (Dalgleish, 1997; Dickinson, 2001).

Soya proteini, bezelye proteini, arpa proteini, zein, gluten gibi bitkisel kaynaklı proteinler ve kazein, peynir altı suyu proteini, jelatin gibi hayvansal kaynaklı proteinler yaygın olarak kullanılan kaplama materyalleridir (Özbek ve Ergönül, 2017). Süt proteinleri (peynir altı suyu proteinleri, kazeinler) mükemmel besin değerine sahiptir ve suda çözünürlüğü ve emülgatör olarak hareket etme yeteneği gibi yenilebilir filmlerin oluşumu için önemli olan çok sayıda fonksiyonel özelliğe sahiptir (McHugh ve Krochta, 1994). Polipepton, soya proteini ve jelatin türevleri gibi protein bazlı malzemeler kararlı emülsiyonlar oluşturabilir. Bununla birlikte, soğuk sudaki çözünürlükleri, karbonillerle reaksiyona girme potansiyeli ve yüksek maliyetleri potansiyel uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Gibbs, 1999).

Peynir altı suyu proteinleri, 1990'lı yıllardan beri enkapsülasyon işleminde kaplama materyali olarak kullanılmaktadır (Moreau ve Rosenberg, 1993). Peynir altı suyu proteinleri (WPI), kaplama materyali olarak istenen fonksiyonel özellikleri gösterir (Dabur ve Kapoor, 1999). Peynir altı suyu proteinleri, piyasada peynir altı suyu protein izolatları (%95-96 protein) veya peynir altı suyu protein konsantresi (WPI-50, WPI-70) tozları şeklinde mevcuttur. Peynir altı suyu proteini izolatlarının,

portakal yağı enkapsülasyonunda oksidasyona karşı iyi bir koruma sağladığı (Kim ve Morr, 1996) ve püskürtmeli kurutma ile uçucu maddelerin mikroenkapsülasyonu için uygun ve etkili oldukları gösterilmiştir. WPI 70, emülsiyonların stabilizasyonu için gereken yüzey özelliklerini sağlar (Madene vd., 2006). Karbonhidratlar ile peynir altı suyu proteinleri kombinasyon halinde uçucu bileşenlerin kapsüllenmesinde taşıyıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bu tür sistemlerde, peynir altı suyu proteinleri, emülsifiye edici ve film oluşturucu bir madde olarak rol alırken, karbonhidratlar (maltodekstrinler veya mısır şurubu tozu), matris oluşturucu materyal olarak işlev görmektedir (Sheu ve Rosenberg, 1998). β-Laktoglobulin en önemli peynir altı suyu proteinidir, önemli emülsifiye edici ve köpürme özelliklerine sahiptir ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Jouenne ve Crouzet, 2000).

Püskürtmeli kurutma sırasında gıda bileşenlerinin mikrokapsülasyonu için en yaygın olarak kullanılan süt proteinleri yağsız süt tozudur. Yağsız süt tozu, gıda bileşenleri için ucuz, kolay erişilebilir ve yüksek verimli bir duvar malzemesi olduğu için iyi bir kapsülleme ajanı olarak kabul edilir (Aghbashlo vd., 2013).

Sodyum kazeinat, amfifilik karakteri ve emülsifikasyon özellikleri ile yağları kapsüllemek için gereken fiziksel ve fonksiyonel özellikleri göstermektedir (Hogan vd., 2001). Önceki çalışmalar, sodyum kazeinatın turunç yağının tutulması için etkili bir duvar materyali oluşturduğunu göstermektedir (Kim ve Morr, 1996). Maltodekstrin ve mısır şurubu tozu gibi karbonhidratların kazeinle karışımı, uygun maliyetli ve fonksiyonel bir kaplama materyali olarak potansiyel sunmaktadır (Hogan vd., 2001).

Bir kolajen hidroliz ürünü olan jelatin ise, kompleks koaservasyonda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ducel vd., 2004). Ayrıca iyi emülsiyon oluşturma ve film oluşturma özellikleri, suda çözünebilirliğinin yüksek olması ve yenilebilir olması sebebiyle püskürterek kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyon için de iyi bir kaplama materyalidir (Bruschi vd., 2003). Yapılan bir çalışmada, maltodekstrin ve Arap gamı taşıyıcı madde karışımına jelatin (%1) ilave edilmesi, püskürtmeli

kurutma ile kurutulan etil butiratın yapıda tutulmasını arttırdığı ve daha iyi kontrollü salınım kabiliyeti sağladığı gösterilmiştir. Bu durum, jelatinin damlacık yüzeyinde kabuk oluşumunu desteklediğini göstermektedir (Yoshii vd., 2001).

#### 2.2.2.3. Gamlar

Gamlar, enkapsülasyon işleminde hem film oluşturma hem de emülsiyonu stabilize etme özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Gamlar ve kıvam arttırıcılar genellikle yumuşak veya tatsızdır, ancak gıdaların tadı ve lezzeti üzerinde belirgin bir etkiye sahip olabilirler. Genel olarak, hidrokolloidler tatlılığın azalmasına neden olur, bu etki çoğunlukla viskoziteye ve difüzyonun engellenmesine bağlanmaktadır (Godshall, 1997). Arap gamı, agar, aljinatlar, karagenanlar fonksiyonel özellikleri sebebiyle enkapsülasyon işleminde tercih edilen gamlardan bazılarıdır.

Akasya ağaçlarından bir eksüda olan Arap gamı, püskürtmeli kurutma ile mikrokapsülasyonda en yaygın kullanılan duvar materyallerinden biridir. Toksik olmayan, kokusuz ve tatsız bir kaplama materyalidir (da Silva vd., 2013). Akasya gamı olarak da bilinen Arap gamı geniş bir pH aralığında birçok farklı yağ ile stabil emülsiyonlar oluşturabilmektedir. Yüksek çözünürlük, düşük viskozite, iyi emülsifiyon oluşturma ve film oluşturma gibi arzu edilen birçok kaplama materyali özelliğine sahiptir (Gharsallaoui vd., 2007). Arap gamı, esas olarak polisakkaritlerin ve proteoglikanların bir karışımıdır (Stoll vd., 2016). Arap gamı, yaklaşık %2 protein içeren D-glukuronik asit, L-ramnoz, D-galaktoz ve L-arabinozdan oluşan bir polimerdir. Arap gamının emülsifikasyon özellikleri, bu protein fraksiyonunun varlığına dayandırılmaktadır (Dickinson, 2003). Ek olarak, hem yüzey aktif maddenin hem de kurutma matrisinin rollerini yerine getirdiğinden ve böylece atmosferle temas eden uçucuların kaybını önlediğinden özellikle lipitlerin kapsüllenmesi için idealdir. Bununla birlikte, gıda endüstrisindeki uygulaması sınırlıdır, çünkü Arap gamı maltodekstrinden daha pahalıdır. Bu kaplama materyalinin maliyetinin yüksek olması, ikamelerinin araştırılmasına veya farklı kaplama materyalleriyle kombinasyon halinde kullanılmasına yönlendirmiştir (Charand ve Reineccius, 2009; Kenyon, 1995; Shiga vd., 2001).

Arap gamı ve maltodekstrin karışımları, kakule yağının püskürtmeli kurutmayla mikrokapsülasyonu üzerinde yapılan çalışmalarda kabul edilebilir viskozite sağlamıştır (Sankarikutty vd., 1988). Ayrıca son zamanlarda Arap gamının kimyon oleoresinin püskürtmeli kurutmayla kapsüllenmesi için iyi bir duvar materyali olduğu bildirilmiştir (Kanakdande vd., 2007).

## 2.3. Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM)

Yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM), proses parametrelerinin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimizasyonu için faydalı istatistiksel ve matematiksel modelleme tekniklerinin bir birleşimidir. RSM'nin uygulaması, çoklu yanıt parametrelerinin belirlenmesi, etkili seviyelerinin belirlenmesi, deneysel tasarım seçimi, model denklemlerinin tahmini ve doğrulanması, tepki yüzeylerinin oluşturulması, kontur çizimleri ve optimum koşulların belirlenmesine yönelik belirli bir matematiksel ve istatistiksel yöntemler kümesidir (Maran vd., 2013).

Yalnız bir parametrenin zamana bağlı olarak değiştirildiği, diğer parametrelerin sabit tutulduğu geleneksel optimizasyon yöntemlerinin aksine yanıt yüzey yöntemi, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişkeni bir arada ve eşzamanlı olarak inceleyebilmektedir. Böylece, prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde belirlenebilmektedir. Geleneksel optimizasyon yöntemleri hem maliyet hem de zaman açısından önemli dezavantajlara sahiptir. En büyük dezavantajı, incelenen değişkenler arasındaki etkileşimli etkileri içermemesidir. Ayrıca, çeşitli işlem parametreleri arasındaki interaksiyonların belirlenmesi ve prosesin tam olarak tanımlanabilmesi için yeterli veri elde etmek oldukça zordur (Bezerra vd., 2008; Cochran ve Cox, 1957).

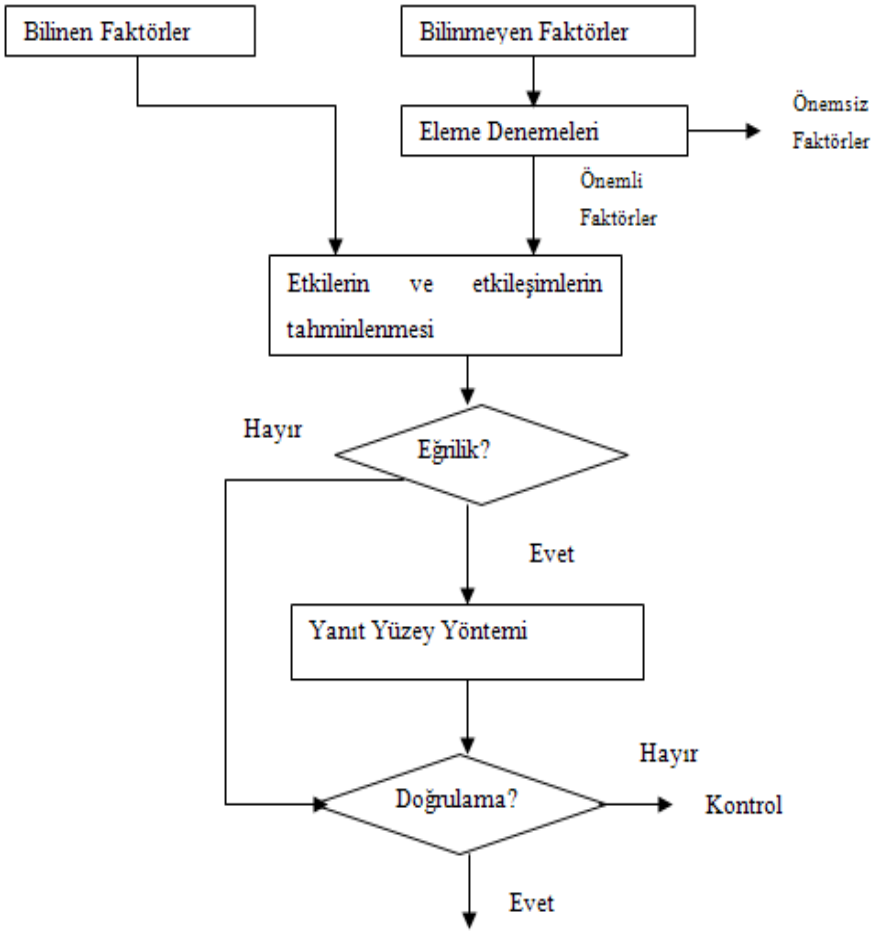
Yanıt yüzey yöntemi, 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş, "Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması" şeklinde isimlendirilmiştir. İlk uygulaması kimya endüstrisinde gerçekleştirilmiştir (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010). RSM, deneysel tasarımın önemli bir dalıdır ve yeni süreçler geliştirmek, performanslarını optimize etmek ve yeni ürünlerin tasarımını ve formülasyonunu

geliştirmek için kritik bir araçtır. Endüstriyel araştırmalarda özellikle çok sayıda değişkenin sistem özelliğini etkilediği durumlarda önemli bir rol oynamaktadır. Yanıt olarak adlandırılan ve normalde sürekli bir ölçekte ölçülen bu özellik, sistemin en önemli işlevini temsil eder (Danion vd., 2004; Körbahti ve Rauf, 2008). RSM'nin ana avantajı, yeni / geliştirilmiş ürünlerin veya sürecin minimum maliyet ve zamanla geliştirilmesi ve yüksek verimlilik elde edilmesidir (Balasubramani vd., 2015).

Yanıt yüzeyi metodolojileri, bir tepki fonksiyonu aracılığıyla teorik tasarımda incelenen deneysel alana matematiksel olarak uyan çok değişkenli tekniklerdir, bir veya daha fazla yanıt değişkeni ile bir dizi nicel deneysel değişken veya faktör arasındaki ilişkiyi incelemek için kullanılır. Bu tip tasarımlar genellikle tepki yüzeyinde eğrilik olması gerektiğinde seçilir (Hanrahan ve Lu, 2006; Oztop vd., 2007).

Yanıt yüzey yöntemi, genel olarak 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve optimizasyon) oluşmaktadır. Eleme denemeleri yapılarak daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasını amaçlanmaktadır. Bölge araştırmasındaki amaç ise, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Üçüncü aşama olan optimizasyon ise optimum noktaya yaklaşıldığında başlar (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010). RSM metodolojisini uygulamadan önce, ilk olarak incelenen deney bölgesinde hangi deneylerin yapılması gerektiğini tanımlayacak deneysel bir tasarım seçmek gerekmektedir. Bu amaçla bazı deneysel matrisler vardır. Veri seti eğrilik göstermediğinde birinci dereceden modeller için deneysel tasarımlar kullanılabilir (Hanrahan ve Lu, 2006). Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik oluşturmuşsa, lineer fonksiyonlarla tarif edilemeyen deneysel verilere bir cevap fonksiyonuna yaklaşmak ve bu eğriliği tahminleyebilmek için lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomiyal modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın

araştırılmasında kullanılır (Bezerra vd., 2008; Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010). Yanıt yüzey yönteminin akış şeması Şekil 2.3'te gösterilmiştir.




**Şekil 2.3** Yanıt Yüzey Yönteminin Akış Şeması (Koç, 2009)

Yanıt yüzey yöntemi, bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenebilmesi, daha az deney yaparak, daha fazla bilgi sahibi olunabilmesi ve sistemin matematiksel bir model ile tanımlanarak bağımlı değişken ve bağımsız değişken arasındaki ilişkinin ifade edilebilmesi gibi bazı avantajlara sahiptir. Bu yöntemin dezavantajı ise, elde edilen modelin doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde kullanılamamasıdır. Hiperbolik ya da çan eğrisi şeklindeki simetrik olmayan fonksiyonlar, polinomiyal modeller ile modellenememektedir (Myers vd., 1995). İkinci dereceden tepki yüzeyleri için üç faktörlü yüzey, Box-Behnken, merkezi kompozit dizayn (central composite design (CCD)) ve Doehlert tasarımları gibi deneysel tasarımlar kullanılır.

Yanıt yüzey yönteminde zaman ve işlem maliyetini azaltmak için bağımsız değişkenler farklı deneme dizaynları kullanılarak incelenir. Literatürde gıda uygulamalarıyla ilgili gerçekleştirilen yanıt yüzey çalışmalarında sıklıkla CCD (Aktaş vd., 2006; Boyacı vd., 2004; Lee vd., 2006), Box-Behnken (Fan vd., 2008; Moerman vd., 2001; Ozmutlu vd., 2001; Oztop vd., 2007), iki faktöriyel (Alara vd., 2020; Prasad vd., 2012; Shafi'i vd., 2013), karışım dizaynları (Gupta ve Premavalli, 2012; Nikzade vd., 2012; Toker vd., 2013; Yoshiara vd., 2012), karışım ve proses dizaynlarının bir arada incelendiği D-optimal (Bretag vd., 2009; Frías vd., 1998; Geerkens vd., 2015) dizaynlar tercih edilmektedir.

### 2.3.1. D-Optimal Dizayn

D-optimal dizayn, bir bilgisayar algoritması tarafından sağlanan bir tasarım şeklidir. Bu tür bilgisayar destekli tasarımlar, klasik simetrik tasarımlar kullanılamadığında, örneğin deneysel bölge düzenli olmadığında, klasik bir tasarım tarafından seçilen deney sayısı çok fazla olduğunda veya olağan birinci veya ikinci dereceden sapan modeller uygulanmak istediğinde bir tasarım olarak kullanılır (de Aguiar vd., 1995). Ayrıca yapılan denemelerin dahil edileceği, özel regresyon modellerinin fit edilmesi gerektiği ve proses ve karışım faktörleri aynı dizayn içerisinde kullanılacağı durumlarda D-optimal dizayn tercih edilmektedir. Faktörler ve kesirli faktörler gibi stveart klasik tasarımların aksine, D-optimal tasarım matrisleri genellikle dik

değildir ve etki tahminleri ilişkilendirilir. D-optimal dizayn oluşturulan matematiksel modeli temel alarak muhtemel yeni alt bölgeler yaratmaktadır ve bu alt bölgelerde de tarama işlemi gerçekleştirilir (Eriksson, 2008). D-optimal dizayn kullanılarak karışım ve proses değişkenlerinin bir arada incelendiği gıda uygulamalarına ilişkin çalışmalar Çizelge 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 2.3** D-optimal bileşik dizayn kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmaları

| **Örnek** | **Karışım değişkenleri** | **Proses değişkenleri** | **Referans** |
|---|---|---|---|
| Ekstrüde atıştırmalıkların geliştirilmesi | Pirinç tanesi (%67), durum berrak unu (%8-20), kısmen yağsız fındık unu (PDHF) (%5-15) ve meyve atıkları (%3-7) | Tambur sıcaklığı (150-175°C) ve vida hızı (200-280 rpm) | (Yağcı ve Göğüş, 2009) |
| Natürel sızma zeytinyağının mikroenkapsülasyonu | Kaplama materyali oranı (MD (%0-100), WPI (%0-100)) | Homojenizasyon hızı (10000 - 20000 rpm) ve pompa hızı (%15- %25) | (Koç vd., 2015) |
| Yenilebilir Karnauba balmumu kaplaması geliştirilmesi | Karnauba mumu (ağırlıkça %10-15), su (ağırlıkça %80-85), yüzey aktif madde (ağırlıkça %5-8) | Karıştırıcı hızı (450-1850 rpm), yüksek kesme homojenizatör (HSH) hızı (3050-8050 rpm) , yüksek kesme süresi aralığı (0-55 dk), soğutma hızı (-1,0,1), ters faz ekleme hızı (3-4 L/s) ve sıcaklık (100-120 °C) | (Steyn ve Knoetze, 2016) |
| Greyfurt yapraklarından fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu | Etanol konsantrasyonu (%0-50), katı:sıvı oranı (50–100 g $L^{-1}$ ) | Ekstraksiyon sıcaklığı (25-50°C), ekstraksiyon süresi (15-60 dk) ve ultrasesin kalorimetrik enerji yoğunluğu (0.25-0.50 $kWL^{-1}$), | (Ciğeroğlu vd., 2018) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Transglutaminaz enziminin mikroenkapsülasyonu | Kaplama materyali oranı (mannitol (%0-100), arap gamı (%0-100) ve kazein (%0-100)) | Homojenizasyon süreleri (1-5 dk) ve homojenizasyon hızları (11200-20000 rpm) | (Isleroglu vd., 2019) |
| Nanolipozomlar ile C vitamini kapsüllenmesi | Süt fosfolipidleri (%50-100), kolesterol (%0-50) ve fitosteroller (Campesterol) tozunun (%0-50) karışım oranları | Sonikasyon süresi (20, 25, 30, 35 ve 40 dk) | (Amiri vd., 2019) |

## 2.4. Optimizasyon

Optimizasyon, sistemden maksimum fayda elde etmek için bir sistemin, sürecin veya ürünün performansını iyileştirmeyi ifade eder (Bezerra vd., 2008). Başka bir deyişle, endüstriyel açıdan önem taşıyan, zaman ve maliyet artışı olmaksızın sistemin performansını iyileştirmek ve proses verimini artırmak için kullanılan yöntemdir. Optimizasyonun temel amacı, sistem için en iyi ve uygun yanıtları sağlayan koşulları belirlemektir (Baş ve Boyacı, 2007; Yolmeh ve Jafari, 2017). Prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıta) olan etkileri de göz önünde bulundurularak optimizasyon işlemi gerçekleştirilir (Koç, 2008).

Optimizasyonun temel avantajları; prosesin daha kısa sürede gerçekleşmesinin sağlanması, enerji tasarrufu sağlayarak prosesin ekonomik yükünün azaltılması, arzu edilen kalitede ürün elde edilebilmesi, bir ekipman veya bir proses için gerekli ve doğru bilgilerin elde edilebilmesi ve daha kısa sürede, daha etkin bir çalışmanın sağlanabilmesidir (Koç, 2008).

Optimizasyon, bütün parametreler sabit tutulup tek bir parametrede yapılan değişikliğin yanıt üzerindeki etkisi araştırılarak gerçekleştirildiğinde değişkenler arasındaki etkileşim açıklanamamakta ve tüm parametrelerin proses üzerindeki toplam etkisi tanımlanamamaktadır. Ayrıca fazla sayıda deneme gerçekleştirilirken

gereken zaman ve maliyet de artmaktadır. Karşılaşılan bu sorunları çözmek amacıyla optimizasyon çalışmaları RSM gibi çok değişkenli istatistiksel yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu sayede bağımsız değişkenler arasındaki etkileşim belirlenebilir, sistem matemetiksel olarak modellenebilir ve deneme sayısı azaltılarak zaman ve maliyet tasarrufu sağlanır (Baş ve Boyacı, 2007; Yolmeh ve Jafari, 2017).

Proseslerin optimizasyonunda sistemin performansını veya ürünün kalite kriterlerini etkileyen birçok yanıtla eş zamanlı olarak çalışılırken yanıtlardan bazılarının maksimum seviyede, bazılarının ise minimum seviyede tutulması, bazılarının da kabul edilebilir değerler veya hedef değer alması istenmektedir. Bu durumda, bir yanıtın geliştirilmesi diğer bir yanıt üzerinde istenmeyen bir etkiye neden olabilmektedir. Optimizasyon çalışmalarında en uygun çözüme ulaşmak için sistemde önem arz eden tüm yanıtların birlikte ele alınması ise optimizasyon işlemini karmaşık bir hale getirmektedir. Bu sorunu çözebilmek için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Bu yaklaşımlardan bazıları; lineer olmayan programlama, yanıtların izohips eğrileri çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing), desirability fonksiyonudur.

## 2.5. Propolisin Enkapsülasyonu ile İlgili Çalışmalar

Propolis, lipit oksidasyonunu geciktirmesi, raf ömrünü ve gıda ürünlerinin işlevselliğini iyileştirmesi, ekonomik olması gibi birçok avantajlarından dolayı püskürtmeli kurutma yoluyla kapsüllenebilmektedir (Baysan vd., 2019). Ayrıca biyoaktif bileşikler, hidrofobik özelliklerinden dolayı genellikle çok düşük çözünürlük ve biyoyararlanım gösterdiğinden, püskürtmeli kurutma ile kurutulmuş toz, biyoaktif bileşiklerin termal bozulmalarını azaltmanın yanı sıra flavonoid bileşiklerin çözünürlüğünü ve emilimini de arttırmaktadır. Literatürde propolisin enkapsülasyonu üzerine yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Bruschi vd. (2003), püskürtmeli kurutma tekniği ile propolis özütleme çözeltisi (PES) içeren jelatin mikropartikülleri hazırlamışlardır. Püskürtmeli kurutma

çalışma koşullarının optimizasyonu ile jelatin ve mannitol oranları araştırılmıştır. Mannitol kullanıldığında düzenli partikül morfolojisi elde edilirken, mannitol yokluğu önemli sayıda birleşmiş ve aglomere mikropartikül üretilmesine neden olmuştur. Mikropartiküllerin ortalama çapı manitol olmadan 2,70 µm ve mannitol ile 2,50 µm'dir. Mikropartiküllerin yapısında propolisin tutulma etkinliği mannitol olmadan %41 ve mannitol ile %39'dur. Ayrıca püskürtmeli kurutma tekniği ile mikrokapsülleme, Staphylococcus aureus'a karşı propolis aktivitesini korumuştur. Propolis içeren bu jelatin mikropartiküller, PES'in güçlü ve hoş olmayan tadı, aromatik kokusu ve etanol varlığı olmadan propolis formunun geliştirilmesi için faydalıdır.

Marquele vd. (2006), tarafından yapılan bir çalışmada, püskürtmeli kurutma yöntemi kullanılarak kurutulmuş propolis özütleri elde edilmiş ve çeşitli giriş hava sıcaklıkları altında atomizasyondan sonra, sırasıyla %45.1'den %54.9'a ve %30.6'dan %40.8'e kadar değişen toplam fenolik ve flavonoid kayıplarının olduğunu kaydetmiştir. Souza vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise propolis püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulmuş ve elde edilen örneğin DPPH yöntemi ile belirlendiği üzere etanolik ekstrakt ile benzer bir antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiş, bu çalışmada örneğin fizikokimyasal özellikleri veya depolama sırasındaki stabilitesi üzerine değerlendirme yapılmamıştır.

Spinelli vd. (2015), yaptıkları çalışmada enkapsüle propolis ile balık ununun antioksidan özelliklerini geliştirmeyi amaçlamıştır. Etanol ile ekstrakte edilen propolis püskürtmeli kurutma yöntemi (giriş sıcaklığı 120°C, çıkış sıcaklığı 88±2°C, aspirasyon oranı %100 ve pompa akış hızı %25) ile enkapsüle edilmiştir.

Busch vd. (2017), püskürterek kurutma yöntemi ile propolis kapsülleme karakterizasyonu ve stabilizasyonunun belirlenmesi çalışmasında, kurutucu sistem değişkeni olarak kaplama materyalini belirlemişlerdir. Etanol ile ekstrakte edilen propolis örnekleri, tek başına maltodekstrin, maltodekstrin-vinal gam ve maltodekstrin-Arap gamı olmak üzere üç farklı kaplama materyali ile kapsüllenmiştir. Giriş ve çıkış sıcaklığı olarak sırasıyla, 120 ve 74°C kullanılan

çalışmada, enkapsülasyon etkinliği toplam fenolik madde üzerinden belirlenmiştir. Reis vd. (2017)'nin yaptığı çalışmada ise etanol ile ekstrakte edilen propolisin püskürtmeli kurutucu ile kapsüllenmesinde giriş sıcaklığının 150°C ve çıkış sıcaklığının 100°C olduğu görülmektedir. Enkapsülasyon verimliliği toplam fenolik madde üzerinden belirlenmiş, %76.86 olarak hesaplanmıştır. Silva vd. (2011), hava giriş sıcaklığı 120°C ve çıkış sıcaklığı 91°C olan püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında propolisi enkapsüle etmişlerdir. Etanol ile ekstrakte edilen propolis; nişasta bazlı oktenil süksinik anhidrit (OSA) ve Arap gamı ile kaplanmış ve bu kaplama materyallerinin, ürün depolama stabilitesi, enkapsülasyon verimi ve ürün fiziko-kimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, enkapsülasyon verimi toplam fenolik madde üzerinden verilmiş ve fenolik madde kaybının Arap gamı ile kaplanmış ürünlerde daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Nascimento vd. (2019), yaptıkları çalışmada püskürtmeli kurutma tekniği kullanılarak kırmızı propolis özütü (RPE) yüklü modifiye salınımlı mikrokapsüller geliştirilmeyi amaçlamıştır. RPE, bir biyopolimer çözeltisine ilave edilmiş ve püskürtmeli kurutma tekniği ile mikokapsüller elde edilmiştir. Daha sonra SEM analizi, FTIR, termal analiz (Tg ve DSC), çözünme testi ve fitokimyasal analizleri yapılmıştır. Kırmızı propolis mikrokapsülleri, SEM tekniği ile analiz edildiğinde parçacık boyutu 2.5 ila 35 µm arasında küresel bir morfoloji sunmuştur. Termal analiz, kaplama materyalinin mikrokapsüllerde RPE'nin termoksidatif bozulmasını azalttığını göstermiştir. Kırmızı propolis mikrokapsülleri, yüksek bir antioksidan kapasite (%90.6) sergilemiştir

Šturm vd. (2019), dondurarak kurutma veya püskürtmeli kurutma ile yüksek fenolik madde içerriğine sahip, propolis özütünden alkolsüz, suda dağılabilir propolis tozu elde etmeyi amaçlamıştır. Optimizasyon, farklı duvar materyalleri, santrifüjleme ayarları ve propolis: taşıyıcı oranları ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, dondurarak kurutmanın propolisin kapsüllenmesi için püskürtmeli kurutmaya bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Jansen-Alves vd. (2019b), propolis özütü (PE) ve taşıyıcı olarak bezelye proteinini farklı (CPP) konsantrasyonlarda kullanarak püskürtmeli kurutmayla mikropartiküller üretmeyi amaçlamıştır. Mikropartiküllerin antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteleri değerlendirilmiştir. En iyi sonuç PE %5 (w/v) ve CPP %2 (w/v) konsantrasyonunda elde edilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda CPP kullanımı, atomizasyon işlemi sırasında fenolik bileşiklerin kaybına neden olmaktadır. Başka bir çalışmada ise Jansen-Alves vd. (2019a), kaplama materyali olarak farklı konsantrasyonlarda konsantre bezelye proteini (CPP) kullanarak propolis ekstraktının (PE) mikrokapsüllerini üretmiş ve fiziksel, morfolojik ve termal stabilite özelliklerini incelemişlerdir. Ek olarak, en yüksek kapsülleme verimliliğine sahip mikropartiküller bir keki içine ilave edilmiş ve keklerin fiziksel özellikleri, fenolik bileşik içeriği, antioksidan aktivitesi ve duyusal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen tüm mikropartiküller, farklı pürüzlülük ve ebatlarda olmasına rağmen saf PE'ye göre üstün termal stabiliteye sahip benzer morfolojiler sunmuştur. Kekin yapımı sırasında %2 CPP formülasyonu ilave edilmiştir. Toplam fenolik bileşik içeriğinde (<%49) ve mikropartiküllerin antioksidan aktivitesinde (<%44) bir azalma görülmüştür. Mikrokapsül ilave edilen kek, kontrol kekine benzer şekilde lezzet, koku, renk ve doku özellikleri sergilemiştir.

Zhang vd. (2019), propolisi zein / kazeinat / aljinat ile enkapsüle ederek nanopartiküller üretmişlerdir. Protondan arındırılmış propolis, çözünür zein, ayrışmış sodyum kazeinat miselleri (NaCas) ve alkalin pH'ta aljinat içeren bir çözelti hazırlanarak organik çözücüler ve komplike bir ekipman kullanılmadan kompozit nanopartikülleri üretmek için bu alkalin çözeltisi 0.1 M sitrat tamponuna (pH 3.8) ilave edilmiştir. Propolisin kapsülleme verimliliği (EE) %86.5'e ulaşmıştır. Serbest propolis ile karşılaştırıldığında, kapsüllenmiş propolisin biyoyararlanımı %80'e çıkarılmıştır.

Pratami vd. (2019), Tetragonula türünden propolis mikrokapsüllerinin toplam fenolik içeriğini (TPC) ve antioksidan aktivitesini (AA) belirlemek amacıyla bir

çalışma yapmıştır. Püskürtme-kurutma yöntemi ile kaplama malzemesi olarak maltodekstrin ve Arap gamı kullanılarak yapılan mikroenkapsülasyon için çekirdek malzeme olarak yüksek TPC ve AA'ya sahip akıcı bir propolis özütü kullanılmıştır. Sonuçlar, propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile bir kaplama malzemesi olarak maltodekstrin ve Arap gamı kullanılarak yapılan enkapsülasyonun, toplam fenolik bileşikleri ve propolisin antioksidan aktivitesini koruyabileceğini göstermiştir. Ayrıca enkapsülasyon ile fiziksel görünüm ve çözünürlük indeksleri de geliştirilmiştir. SEM görüntüleri, 0.8 ila 4 μm arasında değişen boyutlarda düzgün küresel kapsüller elde edildiğini göstermiştir.

Başka bir çalışmada ise, propolisin etanol ekstraktı sodyum-aljinat kullanılarak kapsüllenmiştir. Propolis aljinat kapsüllerinin üretimi stveardize edilmiştir. Simüle edilmiş mide ve bağırsak sistemlerindeki kapsüllerin salınım özellikleri değerlendirilmiştir. SEM analizi ile kapsül büyüklüğü 500 ila 800 μm arasında bulunmuştur. İn vitro salınım çalışması, aljinat-propolis taneciklerinin pH 7.40'da tamamen yok olduğunu göstermiştir (Keskin vd., 2019).

Baysan vd. (2019), püskürtmeli kurutma ile propolis enkapsülasyonunda homojenizasyon hızı, giriş ve çıkış sıcaklığı bağımsız değişkenlerinin toz ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmayı ve antioksidan ve fenolik içeriğin korunmasıyla propolisin stabilitesinin arttırılmasını amaçlamıştır. Bu çalışmada, kurutucu hava giriş sıcaklığı 150-180°C aralığında, çıkış sıcaklığı 65-85 °C aralığında değiştirilerek çalışma gerçekleştirilmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolisin enkapsülasyonu haricinde literatürde koaservayon yöntemi ile de propolis enkapsüle edilmiştir (Nori vd., 2011). Çalışmada soya proteini ve pektini kaplama materyali olarak kullanılmış, koaservasyon işlem parametrelerinden pH'nın etkisi incelenmiştir. Koaservasyon işlemi sonrası elde edilen örnekler dondurarak kurutma yöntemi ile toz forma dönüştürülmüştür. Elde edilen toz örneklerin enkapsülasyon etkinlikleri toplam fenolik madde üzerinden hesaplanmış ve %66 ile %72 aralığında bulunmuştur.

Literatürde kaplama materyalleri oranı ve püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemlerine özgü proses değişkenlerinin optimizasyonuna yönelik bir çalışma mevcut değildir.

Piyasada hali hazırda propolis, damla ve kapsül (tablet ve makrokapsül olarak) şeklinde takviye edici gıda ürünü olarak yer almaktadır. Fakat bu ürünler, propolisin acı (bitter) ve hoş olmayan tadı nedeniyle yaygın olarak tüketilememektedir. Ayrıca, gıdaların bir bileşeni olma potansiyeline sahip propolisin hoş olmayan ve acı (bitter) tadı nedeniyle gıda uygulamalarında da kullanımı sınırlı düzeyde kalmaktadır.

Bu tez çalışmasında propolisin mikroenkapsülasyonu ile acı ve hoş olmayan tadının maskelenerek, gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesi, antioksidan aktivitesi ve fenolik madde içeriğinin korunması amaçlanmaktadır. Kaplama materyallerinin farklı oranlarda kombinasyonları ve işlem parametreleri denenerek propolis enkapsülasyonun optimizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Gerçekleştirilecek propolis enkapsülasyon işlemi ile birlikte propolis stabilitesinin artacağı ve ilave edildiği model gıdaların stabilitesini, raf ömrünü, dayanıklılığını arttıracağı ve ürüne farklı kullanım alanları yaratacağı öngörülmektedir. Günümüzde önemi giderek artan fonksiyonel gıdalara kazveırılacak yeni ürün grupları ile birlikte propolisin enkapsüle edilmesi önem arz etmektedir.

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1. Materyal

Tez kapsamında suda çözünür formda ve %15 saflıkta propolis BEEO/bioactive (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Denemeler öncesinde temin edilen propolis, buzdolabı (+4°C) sıcaklığında ve ışık geçirmeyen bir ortamda muhafaza edilmiştir.

Propolisin enkapsülasyonunda kaplama materyali olarak protein bazlı peynir altı suyu protein izolatı (Hardline, Türkiye) ve karbonhidrat bazlı maltodekstrin (12 DE) (Smart Kimya, Türkiye), emülsiyon stabilizatörü olarak ise poligliserol polirisinolat (PGPR) kullanılmıştır. Ayrıca, çift katmanlı emülsiyon oluşturmak için kullanılacak olan ayçiçek yağı da yerel bir firmadan (Orkide, Türkiye) temin edilmiştir.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Propolisin Enkapsülasyonu

Propolis, püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işleminde kurutucu işlem değişkenlerinden hava giriş ve çıkış sıcaklıkları ile homojenizasyon hızı proses bağımsız değişkeni olarak incelenmiştir. Enkapsülasyon işleminde kullanılan kaplama materyalinin oranları ise karışım değişkeni olarak incelenmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi temel olarak iki basamaktan oluşmaktadır; (a) emülsiyon hazırlanması (b) püskürtmeli kurutma.

### 3.2.2. Emülsiyon Hazırlama

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi için çift katmanlı propolis emülsiyonu hazırlanmıştır. İlk aşamasında; propolis, %1 emülsiyon stabilizatörü (poligliserol polirisinolat) içeren ayçiçeği yağı (%6) içerisine damla damla olacak şekilde ilave edilmiş ve klasik homojenizatörde (IKA T25 Ultra Turrax, Almanya) 4000 dev/dak'da 2 dakika süresince oda sıcaklığında karıştırma işlemi

uygulanmıştır. Elde edilen yağlı propolis karışımı peynir altı suyu protein izolatı içeren sulu çözelti (%50-100) içerisine yine damla damla olacak şekilde ilave edilmiş ve klasik homojenizatörde oda sıcaklığında 10000 dev/dak hızla 8 dakika süresince karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım son olarak maltodekstrin (%0-50) içeren sulu çözelti içerisine aynı şekilde ilave edilmiş ve klasik homojenizatör ile farklı homojenizasyon hızları (10000-15000 dev/dak) uygulanarak 7 dakika süresince oda sıcaklığında homojenize edilmiştir. Wagh (2013) dikkate alınarak 50 kg kiloya sahip bir insan için güvenli seviyede günlük propolis alımı 70 mg olarak belirlenmiştir. Bu bilgi üzerine enkapsülasyon işlemi sonrasında elde edilecek propolis mikropartiküllerinden 5 g ürünün tüketilmesi ile günlük propolis ihtiyacının karşılanması öngörülerek emülsiyon içerisine propolis %4 oranında ilave edilmiştir. Ayrıca propolis emülsiyonun kuru madde içeriği %30 (yaş temel) düzeyindedir.

### 3.2.3. Püskürtmeli Kurutma

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon denemeleri 1.35 m yüksekliğe sahip laboratuvar ölçekli püskürtmeli kurutucuda (Bakon-B15, İzmir, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Atomizörün bulunduğu haznenin iç çapı 0.15 m ve nozulun çapı 0.5 mm'dir. Basınçlı hava ile ayarlanabilen nozul, kurutulacak materyali çok küçük damlacıklar halinde kurutma kabinine dağıtmaktadır. Fan yardımı ile emilen hava, elektrikli ısıtıcılar yardımı ile istenilen giriş sıcaklığına ısıtılmakta ve kurutma haznesine yukarıdan paralel akımlı olarak beslenmektedir. Kurutulmuş ürün havadan bir siklon separatörde ayrılmakta, ürün kabinin alt kısmındaki ürün toplama kabından alınmakta ve kullanılan sıcak hava uzaklaştırılmaktadır.

"3.2.2. Emülsiyon Hazırlama" bölümünde belirtildiği şekilde propolis emülsiyonları hazırlanmıştır. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi için hazırlanan propolis emülsiyonları peristaltik pompa yardımı ile püskürtmeli kurutucuya beslenmiştir. Kaplama materyallerinin tipinin önemi kadar kaplama materyallerinin karışım oranları da önemli olduğundan dolayı en uygun kaplama materyalleri oranları (maltodekstrin (%0-50), peyniraltı suyu protein

izolatı (%50-100)), emülsiyon hazırlama işleminde uygulanan homojenizasyon hızı (10000-15000 dev/dak) ve püskürtmeli kurutucu işlem değişkeni olarak hava giriş (145-175°C) ve çıkış sıcaklığı (65-80°C) bağımsız karışım ve proses değişkenleri olarak seçilmiştir. Çizelge 3.1'de verilen propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonuna özgü D-optimal birleşik dizayn karışım deneme planına göre 45 deneme gerçekleştirilmiştir. Püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinden olan aspirasyon hızı 400 L/dak ve hava hızı 40 L/dak olacak ve tüm denemelerde sabit tutulmuştur.

### 3.2.4. Optimizasyon

Propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonuna özgü birleşik D-optimal dizayn deneme planı için değişkenler ve seviyeleri Çizelge 3.1'de görülmektedir. Belirlenen deneme planına göre propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonu işlemi için 45 deneme gerçekleştirilmiştir. Farklı kaplama materyali karışım oranları ve farklı proses koşullarında gerçekleştirilen püskürtmeli kurutma ile enkapsülasyon işlemlerinde elde edilen mikroenkapsüle propolis tozlarının yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, akabilirlik, partikül yoğunluğu, parçacık boyut ve boyut dağılımı, partikül morfolojisi, camsı geçiş sıcaklığı, nem içeriği, su aktivitesi, ürün verimi, fenolik madde profili, toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivite (DPPH ve ABTS), mikroenkapsülasyon etkinliği, mikroenkapsülasyon verimi, *in vitro* sindirim analizleri ve acı (bitter) tat duyusal değerlendirme analizleri gerçekleştirilmiştir. Design Expert paket programı ile propolisin enkapsülasyon etkinliği, ürün verimi ve antioksidan aktivitesi (DPPH) maksimum, *in vitro* analizlerde ağız ortamında fenolik bileşiklerin salınımının minimum olması hedeflenerek bağımsız işlem değişkenlerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Regresyon analizi, istatistiksel analizler, izohips ve yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon Design Expert Version 10.0 (Statease Inc.) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Optimizayon için sayısal yöntemler (desirability function) kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu optimizasyonuna özgü D-optimal bileşik dizayn deneme planı

| Deneme No | MD (%) | WPI (%) | Homojenizasyon Hızı (rpm) | Hava Giriş Sıcaklığı (°C) | Hava Çıkış Sıcaklığı (°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 0 (-1) | 100 (+1) | 10000 (-1) | 145.0 (-1) | 72.50 (0) |
| **2** | 0 (-1) | 100 (+1) | 11250 (-0.5) | 167.5 (+0.5) | 72.50 (0) |
| **3** | 50 (+1) | 50 (-1) | 10000 (-1) | 175.0 (+1) | 80.00 (+1) |
| **4** | 0 (-1) | 100 (+1) | 15000 (+1) | 175.0 (+1) | 65.00 (-1) |
| **5** | 50 (+1) | 50 (-1) | 12500 (0) | 167.5 (+0.5) | 76.25 (+0.5) |
| **6** | 50 (+1) | 50 (-1) | 12500 (0) | 145.0 (-1) | 65.00 (-1) |
| **7** | 50 (+1) | 50 (-1) | 10000 (-1) | 160.0 (0) | 65.00 (-1) |
| **8** | 50 (+1) | 50 (-1) | 10000 (-1) | 145.0 (-1) | 80.00 (+1) |
| **9** | 50 (+1) | 50 (-1) | 15000 (+1) | 175.0 (+1) | 65.00 (-1) |
| **10** | 50 (+1) | 50 (-1) | 15000 (+1) | 145.0 (-1) | 80.00 (+1) |
| **11** | 0 (-1) | 100 (+1) | 15000 (+1) | 175.0 (+1) | 80.00 (+1) |
| **12** | 0 (-1) | 100 (+1) | 10000 (-1) | 160.0 (0) | 80.00 (+1) |
| **13** | 25 (0) | 75 (0) | 10000 (-1) | 175.0 (+1) | 80.00 (+1) |
| **14** | 0 (-1) | 100 (+1) | 10000 (-1) | 175.0 (+1) | 65.00 (-1) |
| **15** | 0 (-1) | 100 (+1) | 15000 (+1) | 145.0 (-1) | 65.00 (-1) |
| **16** | 50 (+1) | 50 (-1) | 15000 (+1) | 175.0 (+1) | 80.00 (+1) |
| **17** | 25 (0) | 75 (0) | 15000 (+1) | 175.0 (+1) | 80.00 (+1) |
| **18** | 25 (0) | 75 (0) | 10000 (-1) | 145.0 (-1) | 80.00 (+1) |
| **19** | 50 (+1) | 50 (-1) | 10000 (-1) | 145.0 (-1) | 72.50 (0) |
| **20** | 0 (-1) | 100 (+1) | 10000 (-1) | 175.0 (+1) | 80.00 (+1) |
| **21** | 50 (+1) | 50 (-1) | 10000 (-1) | 175.0 (+1) | 65.00 (-1) |
| **22** | 0 (-1) | 100 (+1) | 12500 (0) | 145.0 (-1) | 80.00 (+1) |
| **23** | 0 (-1) | 100 (+1) | 15000 (+1) | 145.0 (-1) | 80.00 (+1) |
| **24** | 25 (0) | 75 (0) | 15000 (+1) | 145.0 (-1) | 72.50 (0) |
| **25** | 25 (0) | 75 (0) | 10000 (-1) | 175.0 (+1) | 65.00 (-1) |
| **26** | 25 (0) | 75 (0) | 15000 (+1) | 175.0 (+1) | 65.00 (-1) |
| **27** | 25 (0) | 75 (0) | 10000 (-1) | 160.0 (0) | 72.50 (0) |
| **28** | 25 (0) | 75 (0) | 12500 (0) | 160.0 (0) | 80.00 (+1) |
| **29** | 25 (0) | 75 (0) | 12500 (0) | 175.0 (+1) | 72.50 (0) |
| **30** | 25 (0) | 75 (0) | 10000 (-1) | 145.0 (-1) | 65.00 (-1) |
| **31** | 12.5 (-0.5) | 87.5 (+0.5) | 12500 (0) | 160.0 (0) | 65.00 (-1) |
| **32** | 0 (-1) | 100 (+1) | 15000 (+1) | 160.0 (0) | 72.50 (0) |
| **33** | 50 (+1) | 50 (-1) | 15000 (+1) | 160.0 (0) | 72.50 (0) |
| **34** | 37.5 (+0.5) | 62.5 (-0.5) | 12500 (0) | 152.5 (-0.5) | 72.50 (0) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **35** | 0 (-1) | 100 (+1) | 12500 (0) | 152.5 (-0.5) | 72.50 (0) |
| **36** | 25 (0) | 75 (0) | 12500 (0) | 160.0 (0) | 72.50 (0) |
| **37** | 25 (0) | 75 (0) | 12500 (0) | 160.0 (0) | 72.50 (0) |
| **38** | 25 (0) | 75 (0) | 12500 (0) | 160.0 (0) | 72.50 (0) |
| **39** | 25 (0) | 75 (0) | 12500 (0) | 160.0 (0) | 72.50 (0) |
| **40** | 25 (0) | 75 (0) | 12500 (0) | 160.0 (0) | 72.50 (0) |
| **41** | 0 (-1) | 100 (+1) | 15000 (+1) | 175.0 (+1) | 80.00 (+1) |
| **42** | 0 (-1) | 100 (+1) | 10000 (-1) | 145.0 (-1) | 72.50 (0) |
| **43** | 50 (+1) | 50 (-1) | 10000 (-1) | 175.0 (+1) | 80.00 (+1) |
| **44** | 25 (0) | 75 (0) | 15000 (+1) | 145.0 (-1) | 72.50 (0) |
| **45** | 50 (+1) | 50 (-1) | 15000 (+1) | 175.0 (+1) | 80.0 +1) |

### 3.2.5. İstatistiksel Analiz

İstatistiksel analizler gerçekleştirilirken yanıtlar ile bağımsız proses ve karışım değişkenleri arasındaki ilişki bilinmediğinden ikinci dereceden polinomiyal bir modelle gerçek yanıt fonksiyonuna yaklaşılacağı varsayılır. Böyle bir modelin fit edilebilmesi için gerekli deneysel veriler D-optimal birleşik dizayn deneme planı izlenerek elde edilmiştir.

Bir matematiksel model oluşturulduktan sonra her bir yanıt için model çoklu lineer regresyon analizi ile değerlendirilmiştir. Her bir yanıt için modeldeki önemli terimler varyans analizi (ANOVA) ile bulunmuş ve polinomların maksimize ve minimize edilmesi yani optimum noktanın aranmasına geçilmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi için optimum noktanın deneysel doğrulanması aşamasında matematiksel olarak belirlenen proses ve karışım değişkenlerinde 5 doğrulama denemesi gerçekleştirilmiştir. Optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek t–testi uygulanarak belirlenmiştir. Tek örnek t–testi SPSS (21.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.6. Analiz Yöntemleri

#### 3.2.6.1. Nem İçeriği

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilen propolis tozlarının nem içerikleri halojen kurutmalı nem tayin cihazında (Radwag Wagi MAC 50, Polonya) belirlenmiştir.

#### 3.2.6.2. Su Aktivitesi Tayini

Toz propolis örneklerinin su aktivitesi, ±0.001 hassasiyete sahip su aktivitesi ölçüm probu (Testo- AG 400, Almanya) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, yaklaşık 3-4 g toz örnek hızlı bir şekilde aletin paslanmaz çelikten yapılmış sızdırmaz haznesine yerleştirilmiştir. 10 dakika süresince su aktivitesi değerinde 0.001'den az bir değişim olduğunda, sistemin dengeye ulaştığı kabul edilerek ve cihazın göstergesinden su aktivitesi değeri okunmuş ve kaydedilmiştir.

#### 3.2.6.3. Yığın ve Sıkıştırılmış Yığın Yoğunluğu

Enkapsüle edilen toz propolis örneklerinin yığın yoğunlukları, kütle hacim oranı kullanılarak hesaplanmıştır. 10 ml hacme sahip mezür içerisine yaklaşık olarak 2 g örnek yerleştirilmiş, örneğin kütlesinin mezür içerisindeki hacmine oranlanması yoluyla yığın yoğunluğu belirlenmiştir. Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ise örneklerin yığın yoğunluğu sonrasında mezürün sabit bir hızla düz bir zemine yaklaşık olarak 100 defa vurulması sonucunda kütle hacim oranı kullanılarak tespit edilmiştir (Goula vd., 2004; Jinapong vd., 2008).

#### 3.2.6.4. Akabilirlik

Toz propolis örneklerinin akabilirlikleri Carr indekse göre Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır (Carr, 1965).

$$CI = \frac{(\rho_t - \rho_b)}{\rho_t} \times 100 \quad \textbf{(1)}$$

$\rho_b$: Yığın yoğunluğu (kg/m³), $\rho_t$: Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (kg/m³)

### 3.2.6.5. Partikül Yoğunluğu

Örneklerin partikül yoğunlukları sıvı piknometresi kullanılarak belirlenmiştir ve bu analiz gerçekleştirilirken 2-propanol (Carlo Erba, Fransa) kullanılmıştır (Barbosa-Cánovas vd., 2005). Eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_p = \frac{(m_s - m_0)\rho}{(m_1 - m_0) - (m_{sl} - m_s)} \quad \textbf{(2)}$$

$m_o$: boş piknometre ağırlığı (g), $m_s$: 2-propanol'ün ağırlığı (g), ρ: 2-propanol'ün yoğunluğu, $m_l$:piknometre ve 2- propanol (g), $m_{sl}$:2-propanol ve toz ürün (g) ile piknometre ağırlığı

### 3.2.6.6. Parçacık Boyutunun ve Boyut Dağılımının Ölçümü

Mikroenkapsüle edilen propolis örneklerin partikül boyut dağılımı $D_{[4,3]}$ (µm), açıklık ve tekdüzelik değerleri analizi, LLD (Laser Light Diffraction) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözgen olarak 2-propanol (Carlo Erba, Fransa) kullanılmıştır. Propolis mikropartiküllerinin partikül boyutu ortalama hacimsel alan boyutu ($D_{[4,3]}$) olarak ifade edilmiş ve Eşitlik (3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \textbf{(3)}$$

$n_i$; $d_i$ çapına sahip partikül sayısını ifade etmektedir.

Açıklık yığın içindeki partiküllerin dağılımını ifade etmekte olup Eşitlik (4)'e göre hesaplanmıştır.

$$Açıklık = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad \textbf{(4)}$$

$d_{90}$, $d_{10}$ ve $d_{50}$ sırasıyla %90, %10 ve %50 kümülatif hacme sahip eşdeğer hacimsel çapları ifade etmektedir.

#### 3.2.6.7. Partikül Morfolojisi

Mikroenkapsüle propolis örneklerinin partikül morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI, QUANTA 250 FEG) kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler, vakum altında ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır.

#### 3.2.6.8. Ürün Verimi

Elde edilen propolis ürün verimi, aşağıdaki Eşitlik (5)'e göre hesaplanmıştır (Sahin-Nadeem ve Afşin Özen, 2014).

$$\text{Ürün } verimi\ (\%) = \left(\frac{Toz\ miktarı(g)}{Beslemenin\ toplam\ kuru\ madde\ miktarı\ (g)}\right) \times 100 \qquad \textbf{(5)}$$

#### 3.2.6.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile Camsı geçiş sıcaklığının (Tg) ve Erime sıcaklığının (ES) belirlenmesi

Mikroenkapsüle edilen örneklerin Tg değerleri DSC (DSC 6000 PerkinElmer) ile belirlenecektir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiş mikropartiküllerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), uzun süreli depolama süreleri boyunca ürünün stabilite derecesini değerlendirmek için önemli bir özellik olarak kabul edilir. Bu amaçlar ile yaklaşık 6-7 mg örnek azot gazı altında sızdırmaz alüminyum kaplar içerisine yerleştirilecek ve -20 °C sıcaklık ile başlanan analizde dakikada 20 °C'lik artışla 200°C' lik son sıcaklık sağlanacaktır. Cihazın yazılımı yardımıyla örneklerin kütleleri normalize edilerek termogramlar belirlenecektir.

### 3.2.6.10. Mikroenkapsülasyon Etkinliği

Mikroenkapsülasyon etkinliği, enkapsüle propolis tozlarının toplam ve yüzey fenolik madde miktarı kullanılarak, aşağıdaki Eşitlik (6)'ya göre hesaplanmıştır (Consoli vd., 2016).

$$ME(\%) = \frac{(TF-YF)}{TF} \times 100 \quad \textbf{(6)}$$

Burada ME, TF ve YF sırası ile mikrokapsülasyon etkinliğini, toplam fenolik madde miktarı, yüzey fenolik madde miktarını göstermektedir.

Buna ek olarak, litertürdeki propolis mikroenkapsülasyon çalışmaları incelendiğinde, mikroekapsülasyon etkinliğinin toplam fenolik madde içeriğine bağlı olarak hesaplandığı fakat yapılan enkapsülasyon işlemleri süresince oluşabilecek bozulma ve/veya yeni bileşik oluşumunun dikkate alınmaması bulunan mikroenkapsülasyon etkinliğinin güvenirliliği açısından yeterli olmadığı görülmüştür. Doğru ve güvenilir mikroenkapsülasyon etkinliği verilerine ulaşılabilmesi ve enkapsülasyon işlem koşullarına en dayanıklı olan organik asitin belirlenmesi amacıyla propolis içerisinde yer alan 11 farklı fenolik asit ve flavanoidler üzerinden ayrı ayrı mikroenkapsülasyon etkinlikleri (Eş. 7) hesaplanmıştır.

$$ME(\%) = \frac{(TF-YF)}{TF} \times 100 \quad \textbf{(7)}$$

Burada ME, TF ve YF sırası ile mikrokapsülasyon etkinliğini, toplam fenolik asit/flavanoid bileşen miktarı, yüzey fenolik asit/flavanoid bileşen miktarını gösterir.

### 3.2.6.11. Toplam Fenolik ve Yüzey Fenolik Bileşiklerinin Ekstraksiyonu

Toplam fenolik ve yüzey fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu, çözücü tipi ve oranı ön denemeler sonucu belirlenerek modifiye edilen (Saénz vd., 2009) yöntemine

göre gerçekleştirilmiştir. Yüzey fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu için %100 (v/v) metanol (Carlo Erba, Fransa) 1:10 oranında 1 g örneğin üzerine ilave edilmiştir. Karışım vorteks (JEIO TECH, VM-96B, Güney Kore) yardımıyla 2000 rpm'de 10 saniye karıştırılmıştır. Ardından örnekler bekletilmeden 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir ve süpernatant yeni bir tüpe aktarılmıştır. Elde edilen ekstrakt 0.45 µm aralığına sahip şırınga filtresi kullanılarak süzüldükten sonra analizlerde kullanılmıştır. Toplam fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için, asitleştirilmiş (%0.1 HC1(Carlo Erba, Fransa)) %80 (v/v) metanol (Carlo Erba, Fransa) 1:10 oranında 2 g örneğin üzerine ilave edilmiştir. Karışım, su banyosunda 60°C'de 20 dakika süreyle inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda örnekler bekletilmeden 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiş ve süpernatant yeni bir tüpe aktarılmıştır. Elde edilen ekstrakt 0.45 µm aralığına sahip şırınga filtresi kullanılarak süzüldükten sonra analizlerde kullanılmıştır.

#### 3.2.6.12. Toplam Fenolik ve Yüzey Fenolik Madde Miktarı Tayini

Toplam fenolik madde miktarı, toz partikülünün (kapsülün) içindeki fenolik madde miktarı ile partikülün yüzeyinde bulunan fenolik madde miktarının toplamını ifade etmektedir. Yüzey fenolik madde miktarı ise toz partiküllerinin (kapsüllerin) yalnızca yüzeyinde bulunan fenolik madde miktarını ifade etmektedir. Toplam ve yüzey fenolik madde miktarı, spektofotometrik olarak (de la Rosa vd., 2011) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Süzülen ekstraktlardan 100µL alınarak üzerine 1.25 mL %10 Folin-Ciocalteu'nun reaktifi (Carlo Erba, İspanya) ve 1 mL %7.5'lik sodyum karbonat (Merck, Türkiye) eklenerek karışım oda sıcaklığında 2 saat süreyle karanlıkta bekletilmiştir. Ardından spektrofotometrede (ShimadzuUV-1800, Japonya) 760 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Standard olarak gallik asit kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Toplam fenolik madde içeriği (TPM) ve yüzey fenolik madde içeriği (YFM), kuru bazda g numune başına miligram gallik asit eşdeğeri (mg gallik asit/ g kurumadde) olarak ifade edilmiştir.

### 3.2.6.13. Antioksidan Aktivite Tayini

***DPPH Radikal Süpürme Kapasite Yöntemi***

Örneklerin antioksidan aktivitesi (AA), (Sangsrichan ve Wanson, 2008) tarafından gerçekleştirilen DPPH (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil) (Sigma, Almanya) radikal süpürme kapasitesi yöntemi ile belirlenmiştir. Antioksidan özelliklere sahip olan bileşikler DPPH çözeltisinde renk değişikliğine neden olmaktadır ve bu yöntemle renk değişikliği spektrofotometrik olarak belirlenmektedir. Antioksidan aktivite tayinlerinde toplam fenolik bileşiklerin ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlar kullanılmıştır. Ekstrakttan 100 µl alınarak 1.5 mL 6x10-5M DPPH çözeltisi içerisine aktarılmıştır. Karanlıkta oda sıcaklığında 30 dk bekletildikten sonra UV spektrofotometrede (SHIMADZU UV-1800, Japonya) 515 nm'de absorbans değeri (Aörnek) ölçülmüştür. Kontrol olarak ekstrakt içermeyen DPPH çözeltiside aynı işlemlere tabi tutulmuştur ve absorbans değeri (Akontrol) kaydedilmiştir. Serbest radikalin inhibisyon yüzdesi aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır. Stveart kalibrasyon eğrisi, troloks (6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit) kullanılarak elde edilmiş ve numunelerin antioksidan aktivitesi (AA), kurubazda g numune başına miligram troloks eşdeğeri (mg troloks/g kurumadde) olarak ifade edilmiştir.

$$\%\ inhibisyon = \frac{(A_{kontrol} - A_{örnek})}{A_{kontrol}} \times 100 \qquad \textbf{(8)}$$

***Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAK veya ABTS) Yöntemi***

Antioksidan aktiviteyi belirlemek üzere kullanılan diğer yöntemlerden biri olan TEAK (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi) yöntemi ile de örneklerin antioksidan aktiviteleri belirlenmiştir (Cemeroglu, 2010). 2,2-azinobis (3-etilbenzothiazollin-6-sulfonik asit) (Sigma,Almanya) (ABTS)'den ABTS*+ radikal katyonu oluşturulduktan sonra, seyreltilmiş ve absorbansı 0.70±0.2 değerine ayarlanmış olan ABTS*+ radikal çözeltisinden 1000 µL mikroküvete konularak, çözeltinin başlangıç absorbans değeri kaydedilmiştir. Mikroküvet içindeki radikal

çözelti üzerine 10 µl ekstrakt eklenerek 6dk karanlıkta inkübasyona bırakılmıştır. Bu yöntemde mavi/yeşil renkli ABTS*+ radikali antioksidan bileşikler ile reaksiyona girerek radikal çözeltisinin rengi zamanla açılmaktadır. Karanlıkta 6 dk inkübasyon süresi sonunda 734 nm dalga boyunda spektrofotometrede (SHIMADZU UV-1800, Japonya) saptanmış olan absorbans değeri ve başlangıç absorbans değeri esas alınarak, aşağıdaki denkleme göre yüzde radikal süpürme aktvitesi hesaplanmıştır. Ekstrakt hacmi değiştirilerek (15 µl, 20 µl, 25 µl) aynı işlemler tekrarlanmıştır. Standart olarak troloks (6-hidroksil-, 5, 7, 8, tetramethilikroman-2-karboksilik asit) kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Örneğe ilişkin eğrinin eğimi troloks kalibrasyon eğrisinin eğimine oranlanarak örneğin troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi belirlenmiştir. Sonuçlar kuru bazda g numune başına mM troloks (mM troloks/g kuru madde) olarak ifade edilmiştir.

$$\%\ radikal\ süpürme\ aktivitesi = \frac{(A_{başlangıç} - A_{6dk})}{A_{başlangıç}} \times 100 \quad \textbf{(9)}$$

#### 3.2.6.14. *In vitro* sindirim

Ağız, mide ve ince bağırsakta sindirim sırasında kapsüllenmiş propolis tozundan fenolik bileşiklerin salımındaki değişiklikler, (Sumeri vd., 2008) ve (Minekus vd., 2014) tarafından belirlenen yöntemin kısmen değiştirilmiş bir versiyonu olan statik *in vitro* gastrointestinal model kullanılarak belirlenmiştir. Ağız, mide ve ince bağırsak ortamlarını temsil eden uygun pH ve enzim kombinasyonlarına sahip stok çözeltiler, simüle edilmiş tükürük sıvısı (SSF), simüle edilmiş mide sıvısı (SGF) ve simüle edilmiş bağırsak sıvısı (SIF) olarak hazırlanmıştır. Tüm stok çözeltiler, sindirim analizinden önce su banyosunda 37°C'ye ısıtılmıştır ve daha sonra numune, her faz için 1:10 oranında stok çözeltisi (SSF / SGF / SIF) ile karıştırılmıştır.

Ağız ortamında sindirim için 1 g numune, 290 mg α-amilaz (Sigma, USA), 10 mL KCl (0.5 mL/L) (Merck, Almanya), 10 mL KH2P04 (0.5 mL/L) (Merck, Almanya), 1.7 mL NaCl (2 mol/L) (Merck, Almanya), 20 ml NaHC03 (1mol/L) (Merck, Almanya),10 mL NH4C03 (0.5 mol/L) ile hazırlanan ve pH değeri 7.0'ye

ayarlanmış olan 10 mL SSF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37°C'de ve 100 rpm'de 20 sn süreyle inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur.

Mide ortamında sindirim için 1 g numune, 1.6 g pepsin (Sigma, Çin), 1 g NaCl (Merck, Almanya), 3.5 ml HC1 (Carlo Erba, Fransa) (36.46 g/mol) ile hazırlanan ve 500 mL hacim elde etmek için saf su ile tamamlanarak pH 1.2'ye ayarlanmış olan 10 mL SGF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37°C'de ve 100 rpm'de 2 saat süreyle inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur.

Bağırsak ortamında sindirim için 1g numune, 6.67g pankreatin (Sigma, USA), 4.53g KH2P04 (Merck, Almanya), 51.3 ml NaOH (Merck, Almanya) (0.2N) ile hazırlanan ve 500 mL hacim elde etmek için saf su ile tamamlanarak pH 6.8'e ayarlanmış olan 10 mL SIF ile karıştırılmıştır. Karışım, su banyosunda (Daihan, Kore) 37°C'de ve 100 rpm'de 2 saat süreyle inkübe edilmiştir ve ardından sindirim durdurulmuştur.

*In vitro* sindirim sonrasında, sindirimi çözücü ile seyreltilerek durdurulan örnekler 0.45 µm şırınga filtresi kullanılarak süzüldükten sonra HPLC'de analiz edilmiştir. Ağız, mide ve bağırsak model sisteminde gerçekleşen % açılım değerleri Eş. 10 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Ağız/Mide/ Bağırsak Ortamında Açılımı (\%)} = \frac{\text{Ağız/Mide/Bağırsak Ortamında Salınan Fenolik Madde Miktarı}}{\textit{Toplam Fenolik Madde Miktarı}} \times 100 \quad \textbf{(10)}$$

### 3.2.6.15. Fenolik Madde Kompozisyonunun Belirlenmesi

Hammade olarak kullanılan propolis ekstraktının ve bu ekstraktın püskürtmeli kurutma ile enkapsüle edilmesiyle elde edilen propolis mikrokapsüllerinin fenolik madde kompozisyonunun belirlenmesi yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile gerçekleştirilmiştir. Tanımlama çalışmalarında kullanılmak üzere propolise özgün 11 farklı fenolik bileşik standard olarak kullanılmıştır. Fenolik madde standardları; p-kumarik asit (PQ), hidroksisinnamik asit (HS), krisin (CHR) ve

quersetin (Q) Sigma-Aldrich'ten (Almanya); 2.5-dihidroksibenzoik asit (2,5-HB), trans-4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit (MS), pinokembrin (P) ve apigenin (A) ABCR-GmbH'den (Almanya); kafeik asit (CA) ve galangin (G) Carl Roth'dan (Almanya); 4-hidroksibenzoik asit (HB) Alfa Aesar'dan (ABD) satın alınmıştır. Mobil faz olarak kullanılan HPLC sınıfı asetonitril (ACN), saf su ve %99 saflıkta glasiyel asetik asit Carlo Erba'dan (Milan-İtalya) temin edilmiştir.

Örneklerin HPLC, (LC-20AD, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) ile analizinde zıt faz C18 kolon (Intersil ODS-3,5 µm), DAD (SPD-M20A, Shimadzu) dedektör ve proje kapsamında satın alınan otomatik örnekleyici (SIL-20A HT, Shimadzu) kullanılmıştır. Her bir fenolik madde DAD dedektörde yüksek absorbans verdiği dalga boylarında analiz edilmiştir. Örneklerin HPLC ile analizinde (Galeotti vd., 2018) tarafından bildirilen yöntem kısmen modifiye edilerek kullanılmıştır. Kromatografik analiz şartları aşağıdaki şekilde ve Çizelge 3.2'de verilen gradyan elusyon koşullarında yürütülmüştür:

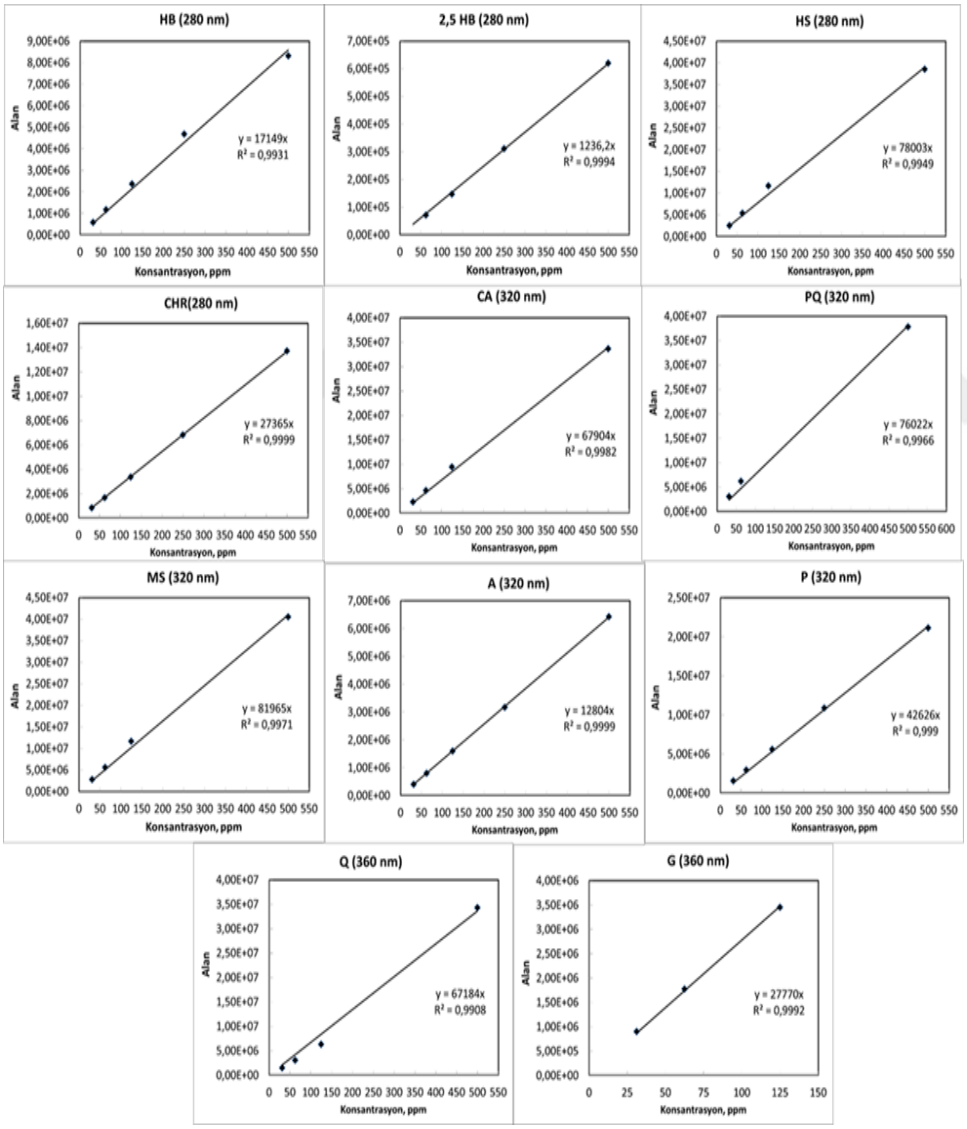
- Mobil faz akış hızı: 1.2 mL/dakika
- Kolon fırın sıcaklığı: 30°C
- Örnek enjeksiyon hacmi: 20µL

**Çizelge 3.2** Gradyan elüsyon koşulları

| **Süre (dakika)** | **Mobil faz A % (su içinde %0.1 glasiyel asetik asit)** | **Mobil faz B % (su içinde %70 ACN)** |
|---|---|---|
| **2** | 95 | 5 |
| **10** | 60 | 40 |
| **20** | 45 | 55 |
| **25** | 40 | 60 |
| **35** | 25 | 75 |
| **60** | 20 | 80 |
| **65** | 95 | 5 |

HPLC analizi ile elde edilen örnek kromatogramları 280 nm (HB, 2,5-HB, HS ve CHR için), 320 nm (CA, PQ, MS, A, ve P için) ve 360 nm (Q ve G için) dalga

boylarında standart fenolik maddelerin kromatogramları ile karşılaştırılmış ve örneklerde bulunan bireysel fenolik madde miktarları standart kalibrasyon eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Analiz edilen fenolik maddelerin standart kalibrasyon eğrileri Şekil 3.1'de verilmiştir.




**Şekil 3.1** Analiz edilen fenolik madde standartlarının kalibrasyon eğrileri

### 3.2.6.16. Bitter Tat Duyusal Değerlendirmesi

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında elde edilen propolis mikropartiküllerin bitter tat değerlendirmesi için Turnbull ve Matisoo-Smith (2002)'nin propolis içeriğindeki 6-n-propiltioürasiye tat hassasiyetinin belirlenebilmesi için kullandıkları yöntem kullanılmıştır. Bu doğrultuda propolis mikropartiküllerinden bir ana stok oluşturularak, bu ana stoktan on beş farklı seyreltik çözelti (Çözelti 1 - 0.0051 mmol / L saf su ile Çözelti 2 - 3.2 mmol / L saf su) hazırlanmıştır. Analiz konusunda eğitilmiş 5 adet paneliste, örnekler bitter acı tat bakımından en seyreltik olandan başlamak koşulu ile sırasıyla tattırılmış ve panelistlerin acılığı tanımlayabildiği çözeltinin seyreltme faktörü belirlenmiştir. 5 panelistten en az 3'ünün hissedebildiği en seyreltik çözeltinin konsantrasyonu seyreltme faktörü olarak kabul edilmiştir.

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon İşlem Değişkenlerinin Propolis Tozu Üzerine Etkisi

Propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonuna özgü D-optimal dizayn karışım deneme planı için değişkenler ve seviyeleri Çizelge 3.1'de görülmektedir. Belirlenen deneme planına göre propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonu işlemi için 45 deneme gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin aralıkları ön denemelerle belirlenmiştir. Farklı kaplama materyali karışım oranları ve farklı proses koşullarında gerçekleştirilen püskürtmeli kurutma ile enkapsülasyon işlemlerinde elde edilen mikroenkapsüle propolis tozlarının fiziksel, kimyasal ve duyusal analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 4.1.1. Enkapsüle Propolis Tozlarının Fiziksel Özellikleri

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında elde edilen enkapsüle propolis tozlarının fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için; nem içeriği, su aktivitesi, yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, akabilirlik, partikül yoğunluğu, parçacık boyutu ve boyut dağılımı, partikül morfolojisi, camsı geçiş sıcaklığı, renk değerleri ve ürün verimi analizleri uygulanmıştır. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozlarının fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen analizlerin her biri ayrı ayrı incelenerek istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir.

#### 4.1.1.1. Nem İçeriği ve Su Aktivitesi

Nem içeriği ve su aktivitesi değerleri toz ürünlerin depolanması sırasında önemli ve kritik bir faktördür (Alvarenga Botrel vd., 2012). Çünkü nem içeriğinin yüksek olması, üründe yağ oksidasyonuna sebep olmakla birlikte, toz ürünün akabilirliğini de etkilemektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen tozların çoğu %1-6 nem içeriğine sahiptir (Reineccius, 2004).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin nem içerikleri ve su aktivitesi değerleri Çizelge-4.1'de verilmiştir. 45 farklı koşulda üretilen enkapsüle propolis tozlarının nem içerikleri %4.10 ile %5.70 arasında, su aktivitesi değerleri ise 0.267 ile 0.402 arasında değişmektedir. Nem ve su aktivitesi değerleri arasında pozitif bir korelasyon bulunmaktadır (r=0.932).

Proses değişkenlerinden homojenizasyon hızının propolis tozlarının nem içerikleri ve su aktiviteleri üzerine etkisi bulunmazken, hava giriş ve çıkış sıcaklıklarındaki değişim örneklerin nem içeriklerini buna paralel olarak da su aktivitelerini önemli düzeyde değiştirmiştir. Nem içeriğinin ve su aktivitesi değerlerinin proses koşullarına bağlı olarak değişimini ifade eden sırasıyla Şekil 4.1'de verilen pertürbasyon grafiklerine göre hava giriş sıcaklığının yükselmesiyle birlikte örneklerin nem içeriği ve su aktivitesi artarken, hava çıkış sıcaklığının yükselmesi ile birlikte bu değerler azalmaktadır. Hava girişi sıcaklığının yüksek olması durumda kurutma ortamına püskürtülen damlacıkların yüzeyinde hızlı bir şekilde kabuk oluşmakta ve bu kabuk nem transferine engel teşkil etmektedir. Bu durum nem içeriği ve su aktivitesi değerlerinin artmasına sebep olmaktadır.

Frascareli vd. (2012), kapsülleme ajanı olarak Arap gamını kullanarak püskürtmeli kurutma yöntemi ile kahve yağını enkapsüle etmiş ve proses koşullarının kahve yağının mikrokapsülasyonu üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Proses değişkenlerinden biri olan giriş hava sıcaklığı 150-190°C arasında değiştirilmiştir. Elde edilen toz ürünlerin nem içeriği %0.76 ile %3.23 arasında değişmektedir. Giriş hava sıcaklığı, nem içeriğini en fazla etkileyen değişken olmuştur. Giriş hava sıcaklığındaki 175°C'ye kadar olan artış, toz ürünün nem içeriğinin azalmasına neden olmuştur. Bu durum yüksek sıcaklıklar uygulandığında, atomize edilmiş ürün ile kurutma havası arasında büyük bir sıcaklık gradyanı oluşması, daha fazla ısı ve kütle aktarımının gerçekleşmesine sebep olması ve sonuç olarak partikülden daha fazla suyun buharlaşması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte, 175°C'nin üzerindeki sıcaklıklar için, giriş hava sıcaklığındaki artış partikül nem içeriğinde bir artışa yol açmıştır. Bu durum ise, partikül içindeki su difüzyonunu zorlaştıran,

böylece suyun buharlaşmasını azaltan ve daha yüksek nem içeriğine sahip partiküller ile sonuçlanan daha hızlı bir kabuk oluşumuna bağlanarak açıklanmıştır. Aghbashlo vd. (2013), yaptıkları bir çalışmada giriş hava sıcaklığının arttırılmasıyla partiküllerden nem buharlaşma hızının arttığını ve son ürünün daha düşük bir nem içeriğine sahip olduğunu bulgulamışlardır. Benzer şekilde Shamaei vd. (2017) da yaptıkları çalışmada kullanılan farklı kaplama materyallerinin tamamı için giriş hava sıcaklığının artmasıyla son ürünün nem içeriğinin düştüğü sonucuna ulaşmışlardır. Bu durumu, sıcak hava ile partikül yüzeyi arasındaki sıcaklık farkının artmasıyla partiküllere ısı aktarım hızında meydana gelen bir artışa dayandırılmıştır. Başka bir deyişle, daha yüksek kurutma havası sıcaklıklarında, kurutma havasının su tutma kapasitesi, yani, kurutma havasının nem içeriği ile partikül yüzeyindeki doyma nem içeriği arasındaki fark artar ve sonuç olarak damlacıklardan daha fazla nem uzaklaştırılır. Goula vd. (2004), tarafından domates posasının spreyle kurutulmasında da benzer bir bulgu bildirilmiştir.

Hava çıkış sıcaklığı ise, nihai ürünün nihai nem içeriği ve yüzey özellikleri ile ilişkilidir (Maas vd., 2011) Örneğin, aglomere edilmiş instant toz ürünler elde etmek üzere yüksek nem içeriğini sağlamak için yüksek çıkış sıcaklığında çalışma gerçekleştirilir. Bunun nedeni, iç çekirdeğin kurutulması hala tamamlanmamışken, daha yüksek çıkış havası sıcaklığının hızlı kabuk oluşumunu teşvik etmesidir. Ayrıca, çıkış sıcaklığındaki bir artış, psikrometrik çizelgede ıslak termometre çizgilerini kaydırarak partikül sıcaklığını da arttırır (Anandharamakrishnan, 2015).

Karışım değişkenleri olarak seçilen peynir altı suyu protein izolatının ve maltodekstrinin oranlarındaki değişim enkapsüle propolis tozlarının nem içeriklerini ve su aktivitesi değerlerini istatiksel olarak önemli düzeyde ekilemektedir ($p<0.05$) (Çizelge 4.2). Kaplama materyalleri içerisinde maltodekstrin oranındaki artış, propolis tozlarının nem içeriklerinde ve su aktivitesi değerlerinde azalmaya sebep olmuştur (Şekil 4.1). Maltodekstrin içeriğindeki artış ile birlikte kurutma işlemi esnasında damlacıklardan suyun uzaklaşması hızlanmış olup, bu durum da son üründe nem içeriğinin ve su aktivitesinin azalmasına neden

olmuştur. Peynir altı suyu protein izolatı oranındaki artış ile birlikte yapıdaki suyun bağlanması arttığından dolayı son ürünün nem içeriği ve su aktivitesi değerleri daha yüksektir.

Premi ve Sharma (2017), ben yağı (*Moringa oleifera*) enkapsülasyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada MD (maltodekstrin): WPC (peyniraltı suyu protein konsantresi) taşıyıcı ajanlı mikrokapsüllerin, MD: GA (Arap gamı) taşıyıcı ajanlı mikrokapsüllere kıyasla nispeten daha yüksek nem içeriği gösterdiğini bulgulamışlardır. Bu durumun sebebi, proteinlerin su tutma kapasitesinin amorf durumda daha fazla olmasının, WPC oranındaki artışla birlikte ürünlerin daha yüksek nem içeriğine sahip olmasına yol açmış olabileceği şeklinde açıklanmıştır. GA oranındaki artış da, nem içeriğinde bir artışa neden olmuştur, ancak MD: WPC ile elde edilen ürünlerde gözlenen artıştan daha düşüktür. GA oranındaki artışın, daha yüksek emülsiyon viskozitesine neden olarak püskürtmeli kurutma sırasında su molekülünün difüzyon hızını azalttığı ve nem içeriğini arttırdığı bildirilmiştir.

Silva vd. (2013) de propolis ile yaptıkları çalışmada taşıyıcı ajan tipinin nemi ve aw' yi önemli ölçüde etkilediğini bildirmiştir. GA ile püskürtmeli kurutma yoluyla elde edilen tozların, OSA (octenyl succinic anhydride) nişastasıyla elde edilenlerden önemli ölçüde daha yüksek nem içeriğine ve aw'ye sahip olduğu bulgulanmıştır. Bu durum, GA'nın kimyasal yapısına atfedilmiş ve su bağlama kapasitesinin daha yüksek olması ile açıklanmıştır.

#### 4.1.1.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$), bir ürünün camsı (katı benzeri) bir durum ile kauçuksu (sıvı benzeri) bir durum arasında değiştiği sıcaklıktır (Roos, 2010). Kurutulmuş gıda ürünleri genellikle amorf bir durumdadır. Amorf katıların camsı geçiş sıcaklığı, nem içeriğindeki artışla azalır. Camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından daha düşük olduğunda, camsı malzeme kauçuksu bir malzemeye dönüşür (Fongin vd., 2017). Ayrıca, şeker içeriği yüksek olan gıdaların düşük moleküler ağırlıkları nedeniyle düşük bir camsı geçiş sıcaklığına sahip oldukları bilinmektedir (Roos, 1993).

Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi ($T_g$), topaklanma gibi olayları önleyecek şekilde en uygun depolama sıcaklığının belirlenmesi açısından da oldukça önemlidir (Silva vd., 2011). Topaklanma (kekleşme) aşaması, deforme olmuş bir yüzey ve partiküller arasında yapışma ile sonuçlanan köprü oluşumu ile başlar. Bu aşamada, partiküller arasındaki küçük köprüler herhangi bir hafif sallanma ile parçalanabilir. Bir sonraki aşamada, köprülerin geri dönüşümlü bir birleşimi anlamına gelen aglomerasyon gözlenir. Bu aşama yapısal bütünlüğe sahip partikül grupları ile sonuçlanır. Bu nedenle, ürün bağıl nemin yüksek olduğu koşullarda saklanamaz veya kullanılamaz (Aguilera vd.,1995).

Çizelge 4.1'de püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları ($T_g$) verilmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının camsı geçiş sıcaklıkları 44.05°C ile 53.48°C arasında değişmektedir. Elde edilen enkapsüle propolis örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları, karışımda yer alan peynir altı suyu protein izolatının ve maltodekstrinin oranlarındaki değişim ile istatiksel olarak önemli düzeyde değişmektedir ($p<0.05$) (Çizelge 4.2). Maltodekstrin miktarındaki artış ve peynir altı suyu protein izolatının miktarınındaki azalma ile birlikte camsı geçiş sıcaklıklarının arttığı görülmektedir. Proteinlerin su bağlama kapasitesinin yüksek olması ile birlikte yapıda tutulan su miktarı yani nem içeriği ve su aktivitesi artmaktadır. Nem içeriğindeki ve su aktivitesi değerlerindeki artış, ürün içerisindeki mobiliteyi arttırarak ürünün camsı geçiş sıcaklıklarında düşüşe sebep olmaktadır. Ürünlerin üretim ve depolama esnasında stabilitesinin sağlanması amacıyla camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek, nem ve su aktivitesi değerlerinin düşük olması beklenmektedir. Şekil 4.1'de verilen pertürbasyon grafiklerine göre proses değişkenlerinden homojenizasyon hızı, hava giriş sıcaklığı ve çıkış sıcaklığının elde edilen ürünlerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde etkisi görülmesine rağmen proses değişkenlerinin karışım değişkenleri kadar propolis tozlarının camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak karışım değişkenlerinin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde daha önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.

Barros Fernandes vd. (2014), yaptıkları çalışmada biberiye esansiyel yağını Arap gamı (GA), modifiye nişasta (MS), maltodektrin (MD) ve inülin (IN) kullanarak püskürtmeli kurutma yoluyla enkapsüle etmişlerdir. En yüksek $T_g$ değerleri GA ve GA:IN uygulamaları için bulunmuştur. Bu çalışmada Arap gamı $T_g$'yi arttırmıştır, bu durum en yüksek molar kütleye sahip olmaları ve $T_g$ ile molar kütlenin pozitif olarak ilişkili olmasıyla açıklanmıştır. Maltodekstrinin (DE 10) çalışılan kaplama materyalleri arasında en düşük molar kütleye sahip kapsülleyici olduğu için tozların $T_g$'sini düşürdüğü bulgulanmıştır. Benzer şekilde Yousefi vd. (2011) nar suyunun püskürtmeli kurutulması için yaptıkları çalışmalarında maltodekstrin (DE 20) kullanıldığında daha düşük $T_g$ değerleri ve Arap gamı kullanıldığında daha yüksek $T_g$ değerleri elde ettiklerini bildirmişlerdir (sırasıyla 40.0◦C ve 52.8◦C).

Başka bir çalışmada, püskürtmeli kurutma ile farklı koşullarda kapsüllenen propolisin camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin hemen hemen aynı olduğu bildirilmiştir. Ancak giriş hava sıcaklığındaki ve homojenizasyon oranındaki artışla ve çıkış hava sıcaklığındaki azalmayla birlikte camsı geçiş sıcaklığının azaldığı bulgulanmıştır. Bu durum, propolisin nem içeriği ve su aktivitesi ile ilişkilendirilmiştir (Baysan vd., 2019).

**Çizelge 4.1** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi($a_w$), camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$), partikül yoğunluğu($\rho_p$), partikül boyutu ($D_{3.4}$), homojenlik ve açıklık değerleri

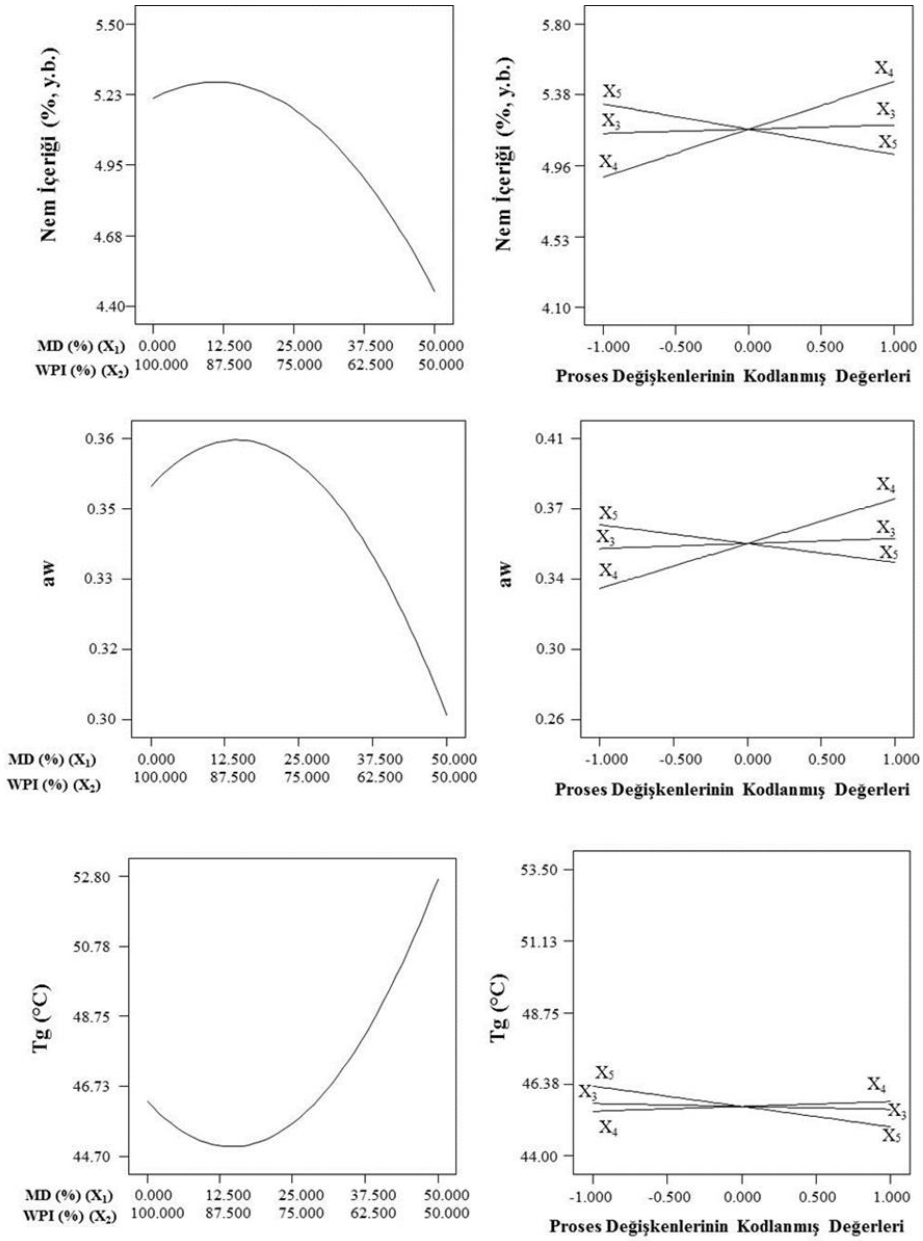
| No | Nem (%) | $a_w$ | $T_g$(°C) | $\rho_p$ (g/ml) | $D_{3.4}$ (µm) | Homojenlik | Açıklık Değeri |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 5.38±0.42 | 0.356±0.038 | 46.155±1.167 | 0.823±0.025 | 135.183±4.428 | 2.444±0.139 | 7.482±0.583 |
| **2** | 5.23±0.24 | 0.354±0.003 | 46.095±0.361 | 0.817±0.012 | 165.621±4.428 | 2.667±0.026 | 8.285±0.222 |
| **3** | 4.34±0.26 | 0.304±0.003 | 53.480±0.127 | 0.825±0.047 | 113.238±5.130 | 2.273±0.180 | 7.059±0.301 |
| **4** | 5.17±0.02 | 0.346±0.006 | 45.785±1.407 | 0.774±0.042 | 152.491±6.373 | 2.745±0.101 | 9.459±0.435 |
| **5** | 4.21±0.23 | 0.267±0.003 | 53.080±0.156 | 0.833±0.011 | 101.932±8.466 | 2.376±0.167 | 7.821±0.212 |
| **6** | 4.66±0.25 | 0.323±0.004 | 53.220±0.127 | 0.928±0.023 | 54.709±6.292 | 2.117±0.322 | 6.726±0.300 |
| **7** | 4.53±0.26 | 0.315±0.006 | 53.100±0.042 | 0.865±0.072 | 67.972±5.001 | 2.185±0.184 | 6.394±0.162 |
| **8** | 4.64±0.26 | 0.328±0.002 | 52.935±0.148 | 0.893±0.028 | 112.976±5.400 | 2.491±0.327 | 8.624±0.474 |
| **9** | 4.27±0.10 | 0.282±0.006 | 51.845±0.078 | 0.891±0.020 | 57.725±5.789 | 2.095±0.310 | 5.648±0.204 |
| **10** | 4.52±0.23 | 0.314±0.010 | 53.225±0.021 | 0.927±0.074 | 106.066±10.711 | 2.539±0.114 | 8.386±0.330 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **11** | 4.96±0.24 | 0.342±0.003 | 46.850±0.792 | 0.809±0.051 | 120.239±7.599 | 2.117±0.137 | 6.106±0.570 |
| **12** | 5.13±0.28 | 0.345±0.005 | 49.885±4.066 | 0.942±0.110 | 159.140±4.575 | 2.270±0.055 | 7.490±0.048 |
| **13** | 5.24±0.32 | 0.351±0.002 | 45.915±1.761 | 0.819±0.087 | 182.486±3.174 | 2.678±0.148 | 8.591±0.258 |
| **14** | 5.26±0.18 | 0.352±0.004 | 46.735±0.573 | 0.770±0.041 | 203.846±4.870 | 3.448±0.046 | 11.266±0.003 |
| **15** | 5.36±0.24 | 0.351±0.019 | 44.185±0.064 | 0.869±0.008 | 94.272±5.911 | 2.105±0.141 | 7.373±0.578 |
| **16** | 4.26±0.15 | 0.274±0.004 | 52.865±0.488 | 0.765±0.004 | 104.747±8.945 | 2.503±0.142 | 7.960±0.213 |
| **17** | 5.41±0.30 | 0.369±0.009 | 44.335±0.007 | 0.796±0.049 | 183.528±3.531 | 2.790±0.403 | 8.808±0.835 |
| **18** | 4.78±0.44 | 0.329±0.015 | 44.050±0.099 | 0.880±0.158 | 130.240±3.680 | 2.645±0.046 | 7.831±0.632 |
| **19** | 4.80±0.36 | 0.335±0.005 | 52.840±0.495 | 0.882±0.012 | 82.578±4.208 | 2.075±0.138 | 7.219±0.250 |
| **20** | 5.07±0.32 | 0.346±0.006 | 47.195±0.049 | 0.828±0.055 | 175.795±1.702 | 2.621±0.007 | 8.668±0.057 |
| **21** | 4.43±0.09 | 0.319±0.010 | 52.775±0.049 | 0.856±0.013 | 70.068±7.774 | 2.136±0.214 | 5.729±0.021 |
| **22** | 5.28±0.36 | 0.350±0.006 | 47.255±0.898 | 0.855±0.053 | 106.953±11.580 | 1.708±0.262 | 5.406±0.048 |
| **23** | 5.19±0.49 | 0.348±0.022 | 47.080±0.071 | 0.892±0.006 | 82.380±5.207 | 1.499±0.153 | 4.760±0.359 |
| **24** | 5.03±0.29 | 0.346±0.005 | 45.365±0.799 | 0.885±0.115 | 98.170±3.195 | 2.684±0.073 | 8.235±0.699 |
| **25** | 5.63±0.48 | 0.387±0.005 | 46.275±1.308 | 0.804±0.226 | 109.596±5.067 | 1.976±0.137 | 6.614±0.741 |
| **26** | 5.70±0.29 | 0.402±0.002 | 46.760±0.085 | 0.823±0.020 | 107.540±8.013 | 2.117±0.163 | 6.608±0.650 |
| **27** | 5.23±0.22 | 0.371±0.011 | 47.005±0.078 | 0.870±0.024 | 121.023±8.158 | 2.328±0.332 | 7.364±0.057 |
| **28** | 5.09±0.24 | 0.348±0.002 | 45.075±0.332 | 0.868±0.016 | 161.383±6.466 | 2.829±0.007 | 8.729±0.049 |
| **29** | 5.52±0.33 | 0.378±0.005 | 44.695±0.049 | 0.779±0.004 | 146.658±6.328 | 2.270±0.056 | 7.012±0.017 |
| **30** | 5.06±0.46 | 0.323±0.009 | 45.970±0.311 | 0.856±0.021 | 60.135±7.420 | 2.186±0.240 | 6.982±0.604 |
| **31** | 5.45±0.17 | 0.370±0.013 | 44.440±0.212 | 0.860±0.031 | 104.354±4.203 | 2.260±0.038 | 6.564±0.480 |
| **32** | 5.13±0.19 | 0.349±0.007 | 46.845±0.049 | 0.835±0.031 | 116.559±9.714 | 2.073±0.060 | 7.196±0.156 |
| **33** | 4.38±0.14 | 0.285±0.007 | 52.015±1.266 | 0.904±0.288 | 79.386±4.811 | 2.306±0.248 | 7.524±0.167 |
| **34** | 4.86±0.06 | 0.337±0.011 | 46.245±1.280 | 0.886±0.005 | 84.422±5.552 | 2.292±0.176 | 7.201±0.143 |
| **35** | 5.20±0.47 | 0.354±0.006 | 45.370±1.937 | 0.829±0.022 | 129.909±2.452 | 2.424±0.070 | 7.856±0.372 |
| **36** | 5.19±0.65 | 0.348±0.009 | 45.205±1.153 | 0.826±0.079 | 114.434±1.342 | 2.625±0.206 | 7.715±0.308 |
| **37** | 4.69±0.50 | 0.345±0.005 | 46.920±0.339 | 0.833±0.010 | 121.352±5.418 | 2.593±0.057 | 7.691±0.291 |
| **38** | 4.99±0.58 | 0.355±0.044 | 46.570±0.311 | 0.866±0.010 | 112.511±11.113 | 2.540±0.330 | 7.602±0.007 |
| **39** | 5.46±0.51 | 0.352±0.021 | 46.835±0.346 | 0.853±0.060 | 120.895±3.121 | 2.377±0.047 | 7.771±0.392 |
| **40** | 4.89±0.11 | 0.351±0.005 | 44.715±0.247 | 0.873±0.001 | 115.311±9.113 | 2.415±0.318 | 7.829±0.612 |
| **41** | 4.86±0.32 | 0.321±0.012 | 45.695±1.803 | 0.791±0.169 | 145.187±6.162 | 2.123±0.140 | 6.308±0.076 |
| **42** | 5.36±0.29 | 0.363±0.003 | 45.630±1.117 | 0.849±0.050 | 134.130±6.079 | 2.423±0.243 | 7.482±0.290 |
| **43** | 4.36±0.26 | 0.279±0.008 | 52.820±0.014 | 0.829±0.008 | 111.833±7.891 | 2.445±0.112 | 7.534±0.499 |
| **44** | 4.86±0.32 | 0.315±0.005 | 46.230±0.566 | 0.897±0.016 | 90.453±9.215 | 2.459±0.293 | 7.865±0.398 |
| **45** | 4.10±0.15 | 0.277±0.004 | 52.310±0.396 | 0.757±0.112 | 102.087±2.649 | 2.508±0.156 | 7.702±0.233 |

**Çizelge 4.2** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw) ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ANOVA analiz sonuçları

| Varyasyon Kaynağı | | Nem (%) | | $a_w$ | | $T_g$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | SD | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 7.03 | <0.0001* | 0.037 | < 0.0001* | 441.11 | < 0.0001* |
| **Linear Mixture** | 1 | 3.95 | <0.0001* | 0.016 | < 0.0001* | 260.78 | < 0.0001* |
| **$X_1X_2$** | 1 | 1.10 | <0.0001* | $7.308x10^{-3}$ | < 0.0001* | 146.55 | < 0.0001 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 0.068 | 0.0514 | $1.304x10^{-3}$ | 0.0015 | 0.81 | 0.3337 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 0.29 | 0.0002* | $2.808x10^{-3}$ | < 0.0001* | 0.085 | 0.7528 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 0.016 | 0.3347 | $3.069x10^{-4}$ | 0.1029 | 0.27 | 0.5736 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 0.039 | 0.1343 | $2.370x10^{-4}$ | 0.1499 | 2.71 | 0.0829 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 0.13 | 0.0076* | $2.914x10^{-4}$ | 0.1116 | 0.62 | 0.3968 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 0.093 | 0.0242* | $2.233x10^{-4}$ | 0.1618 | 7.89 | 0.0044* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 0.057 | 0.0719 | $7.056x10^{-4}$ | 0.0158 | 0.52 | 0.4383 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 1.15 | <0.0001* | $7.735x10^{-3}$ | < 0.0001* | 0.046 | 0.8172 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 0.032 | 0.1715 | $1.160x10^{-4}$ | 0.3098 | 8.00 | 0.0042* |
| **Kalıntı** | 33 | 0.55 | | $3.598x10^{-3}$ | | 27.93 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 0.17 | 0.9998 | $2.513x10^{-3}$ | 0.6326 | 22.24 | 0.2826 |
| **Saf Hata** | 9 | 0.38 | | $1.085x10^{-3}$ | | 5.69 | |
| **Toplam** | 44 | 7.58 | | 0.041 | | 469.04 | |
| **$R^2$** | | 0.9278 | | 0.9119 | | 0.9405 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.9037 | | 0.8825 | | 0.9206 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 22.077 | | 22.399 | | 18.246 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli




**Şekil 4.1** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin nem, su aktivitesi (aw) ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) pertürbasyon grafikleri

#### 4.1.1.3. Partikül Boyut Dağılımı

Püskürtülerek kurutulmuş toz partiküllerin boyutları; görünümleri, akışkanlıkları ve dağılabilirlikleri üzerindeki güçlü etkisi nedeniyle önemli bir faktördür (Reineccius, 2004). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis örneklerinin partikül boyutu ($D_{3.4}$), homojenlik (tekdüzelik) ve açıklık (açıklık) değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. $D_{3.4}$ değerleri 54.709 µm ile 203.846 µm arasında değişmektedir. Karışımdaki peynir altı suyu protein izolatı oranının azaltılmasıyla ve maltodekstrin oranının arttırılmasıyla tozların partikül boyutu küçülmüştür. Proses değişkenlerinden olan hava giriş ve çıkış sıcaklıkları arttıkça $D_{3,4}$ değerleri artmıştır (Şekil 4.2). Enkapsüle propolis örneklerinin homojenlik değerleri 1.499 ile 3.448 arasında değişiklik göstermektedir ve değerler arasında önemli bir farklılık görülmemektedir. Homojenizasyon hızının $D_{3.4}$, homojenlik ve açıklık değerleri üzerinde etkisinin istatistiksel olarak önemsiz olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3). Örneklerin açıklık değerleri 4.760 ile 11.266 arasında yer almaktadır. Homojenlik ve açıklık değeri üzerinde en etkili olan proses değişkeni hava çıkış sıcaklığıdır. Hava çıkış sıcaklığının artması homojenlik ve açıklık değerlerini arttırmaktadır. $D_{3.4}$ değerleri, homojenlik ve açıklık değerleriyle pozitif bir korelasyon göstermektedir (sırasıyla r=0.636 ve r=0.652). Bu sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, partikül boyutlarının püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilmesi beklenen partikül boyutlarına kıyasla nispeten daha büyük olduğu ve bu durumun partiküllerin birbirlerine yapışarak kümeleşmelerinden kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Partikül morfolojisi bölümünde (4.1.1.8) detaylandırılarak incelenen SEM görüntüleri de bu durumu doğrulamaktadır ve bazı partiküllerin iç içe geçmiş durumda olduğunu göstermektedir. Hava giriş ve çıkış sıcaklıklarındaki artış da daha fazla topaklanmaya sebep olmaktadır.

Püskürtmeli kurutma ile elde edilen partiküllerin çapı kullanılan atomizasyon yöntemine, kurutma koşullarına, malzemenin özelliklerine, kapsüllenmiş malzemenin yoğunlaşmasına ve viskozitesine bağlıdır. Daha büyük partiküllerin kapsülleme verimliliğinin arttırdığına dair bilgiler de literatürde mevcuttur (Cai ve Corke, 2000; Jafari vd., 2008). Masters (1991) göre, beslemenin viskozitesi ne kadar

yüksek olursa, atomizasyon sırasında oluşan damlacıklar da o kadar büyük olur ve elde edilen toz ürünün partikül boyutu da artar. Barros Fernandes vd. (2014), çalışmalarında partikül büyüklüğünün, kaplama materyali tipinden önemli ölçüde etkilendiğini ve en büyük partiküllerin kaplama materyali olarak nişasta veya Arap gamı kullanımından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Sadece nişasta veya Arap gamı kullanılarak en yüksek ortalama boyuta sahip partiküllerin üretimi, bu polimerlerin daha yüksek viskozitesi ile açıklanabilir. Propolisin enkapsülayonunda peynir altı suyu protein izolatı oranın artması durumunda da elde edilen emülsiyonların vizkositesi yükselmektedir. Böylece elde edilen propolis tozlarının partikül boyutları artmaktadır. Ayrıca inulin veya maltodekstrin varlığının, partikül boyutunun azalmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Bu durum, maltodekstrinin yüksek konsantrasyonlarda düşük viskoziteye sahip olma özelliğine dayandırılabilir (Jafari vd., 2008). Nitekim propolis tozlarının maltodekstrin içeriğinin artması durumunda da örneklerin partikül boyutu azalmaktadır. Frascareli vd. (2012) de emülsiyon vizkositesine etki eden toplam katı içeriğideki değişimi inceledikleri çalışmada toplam katı içeriğindeki artış ile daha büyük partikül boyutunda toz ürünlerin elde edildiğini belirtmişlerdir. Ding vd. (2020), mikrokapsüllenmiş lutein tozlarını (LMP'ler) elde etmek için kaplama materyali olarak yedi farklı karbonhidrat ile denemeler gerçekleştirmişlerdir. Modifiye nişasta içeren LMP'lerin nispeten daha büyük partikül boyutu sergilediği bildirilmiştir. Bu durum, modifiye nişastanın nispeten daha yüksek viskoziteye sahip olmasına dayandırılmıştır. Beslemenin karbonhidrat ilavesi sebebiyle daha yüksek viskoziteye sahip olması, atomizasyon sırasında daha büyük damlacıkların oluşmasına neden olmakta ve sonuç olarak kurutma işlemi sırasında daha büyük partiküller oluşmaktadır (Carneiro vd., 2013; Tao vd., 2019).

**Çizelge 4.3** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül boyutu ($D_{3,4}$), homojenlik ve açıklık değerleri ANOVA analiz sonuçları

| Varyasyon Kaynağı | SD | $D_{3,4}$ (µm) | | Homojenlik | | Açıklık Değeri | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *HKT* | *p- değeri* | *HKT* | *p- değeri* | *HKT* | *p- değeri* |
| **Model** | 11 | 52524.70 | < 0.0001* | 4.16 | < 0.0001* | 50.47 | < 0.0001* |
| **Linear Mixture** | 1 | 15648.65 | < 0.0001* | $1.928x10^{-3}$ | 0.6492 | 0.33 | 0.1332 |
| **$X_1X_2$** | 1 | 324.78 | 0.0002* | 0.093 | 0.0032* | 0.088 | 0.4321 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 220.96 | 0.0016* | 0.019 | 0.1592 | 0.17 | 0.2735 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 40.15 | 0.1513 | $2.931x10^{-3}$ | 0.9858 | 1.88 | 0.0009* |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 5393.08 | < 0.0001* | 0.25 | < 0.0001* | 7.45 | < 0.0001* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 5908.69 | < 0.0001* | 0.97 | < 0.0001* | 8.76 | < 0.0001* |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 7862.40 | < 0.0001* | 0.98 | < 0.0001* | 9.79 | < 0.0001* |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 584.69 | < 0.0001* | 1.06 | < 0.0001* | 16.22 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 884.34 | < 0.0001* | 0.26 | < 0.0001* | 2.07 | 0.0005* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 1025.57 | < 0.0001* | 0.28 | < 0.0001* | 0.74 | 0.0279* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 4741.95 | < 0.0001* | 0.93 | < 0.0001* | 8.02 | < 0.0001* |
| **Kalıntı** | 33 | 613.88 | | 0.30 | | 4.61 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 408.40 | 0.7319 | 0.21 | 0.6044 | 4.34 | 0.0038* |
| **Saf Hata** | 9 | 205.48 | | 0.088 | | 0.26 | |
| **Toplam** | 44 | 53138.58 | | 4.46 | | 55.08 | |
| **$R^2$** | | 0.9884 | | 0.9324 | | 0.9163 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.9846 | | 0.9098 | | 0.8885 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 64.884 | | 38.600 | | 33.492 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

### 4.1.1.4. Partikül Yoğunluğu

Partikül yoğunluğu, toplam partikül ağırlığının toplam hacmine oranıdır (Bhandari vd., 1992). Enkapsüle edilen propolis örneklerinin partikül yoğunlukları incelendiğinde değerlerin Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi 0.757 g/ml ile 0.942 g/ml arasında değiştiği ve elde edilen enkapsüle propolis örneklerinin yoğunluğunun suyun yoğunluğundan daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum tozlar arasında gerçekleşen elektriksel çekme ve itme kuvvetlerinden veya tozların yüzeyinde yer alan bileşenlerden kaynaklanan bir yapışmadan dolayı partiküller arasında oluşan boşluklar sebebiyle gerçekleşebilmektedir. Şekil 4.2'de verilen pertürbasyon grafikleri incelendiğinde karışım değişkenlerinden olan peynir altı suyu protein

izolatı oranındaki artış ile birlikte partikül yoğunluğu değerleri azalmakta, maltodekstrin oranındaki artış ile birlikte ise partikül yoğunluğu değerleri artmaktadır. Karışım içerisinde WPI miktarı arttıkça ürünlerde partiküllerin birbirine yapışma oranının daha fazla olması sebebiyle partikül yoğunluğunda düşüş gözlenmiştir. Karışım içerisinde karbonhidrat (MD) miktarı arttıkça ürünün fiziksel özellikleri iyileşmekte, camsı geçiş sıcaklıkları yükselmekte ve ürün sıcaklığa karşı daha dayanıklı hale gelmektedir, bu durum WPI miktarı yüksek olan ürünlerde görülen yapışmanın azalmasının sağlamaktadır. Proses değişkeni olan hava giriş sıcaklığı arttıkça partikül yoğunluğu azalmıştır. Bu durum giriş sıcaklığının artmasıyla hızlı bir kabuk oluşumunun sağlanması ve partikül içerisinde kalan su buharının partikül yoğunluğunu düşürmesi ile açıklanabilir. Reineccius (2004) de kurutulan partikülün içindeki buhar oluşumu ile partikül yoğunluğunun azaldığını bildirmiştir. Hava çıkış sıcaklığının ve homojenizasyon hızının tek başına partikül yoğunluğu üzerinde etkisi belirgin bir fark göstermezken, karışım değişkenleriyle olan interaksiyonlarının etkisi istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) düzeydedir (Çizelge 4.4). Alvarenga Botrel vd. (2012) tozun yoğunluğunun sadece tozun kimyasal bileşimine, partikül büyüklüğüne ve nemine değil, aynı zamanda işlem koşullarına ve ambalajlama prosedürlerine de bağlı olduğunu bildirmiştir.

Koç vd. (2015), yaptıkları çalışmada kaplama materyali olarak yüksek oranda WPI içeren mikroenkapsüle edilmiş sızma zeytinyağı tozunun (MEVOP), yüksek oranda MD içeren MEVOP'tan daha yüksek partikül yoğunluğuna sahip olduğunu bildirmişlerdir. Daha ağır kaplama materyalinin, partiküller arasındaki boşluklarda daha kolay barındığı ve bu durumun da daha yüksek partikül yoğunluğuna neden olduğu rapor edilmiştir (Tonon vd., 2010). Ayrıca, mikrokapsüllerin partikül yoğunluklarının sadece kaplama materyali bileşiminden değil, aynı zamanda nem içeriğinden de etkilendiği bulgulanmıştır.

Küçük partiküller, genellikle büyük partiküllerden daha yoğundur (Reineccius, 2004). Genel olarak, daha yüksek hava giriş sıcaklıkları ve daha düşük sıcaklık farkı daha düşük yoğunluklu toz ürünlerin elde edilmesine neden olur. Bu durum,

partikülün daha hızlı kuruması ve dolayısıyla partikül boyutlarının, su fazla buharlaştırılmadan önce sabitlenmesinden kaynaklanmaktadır (Reineccius, 2004).

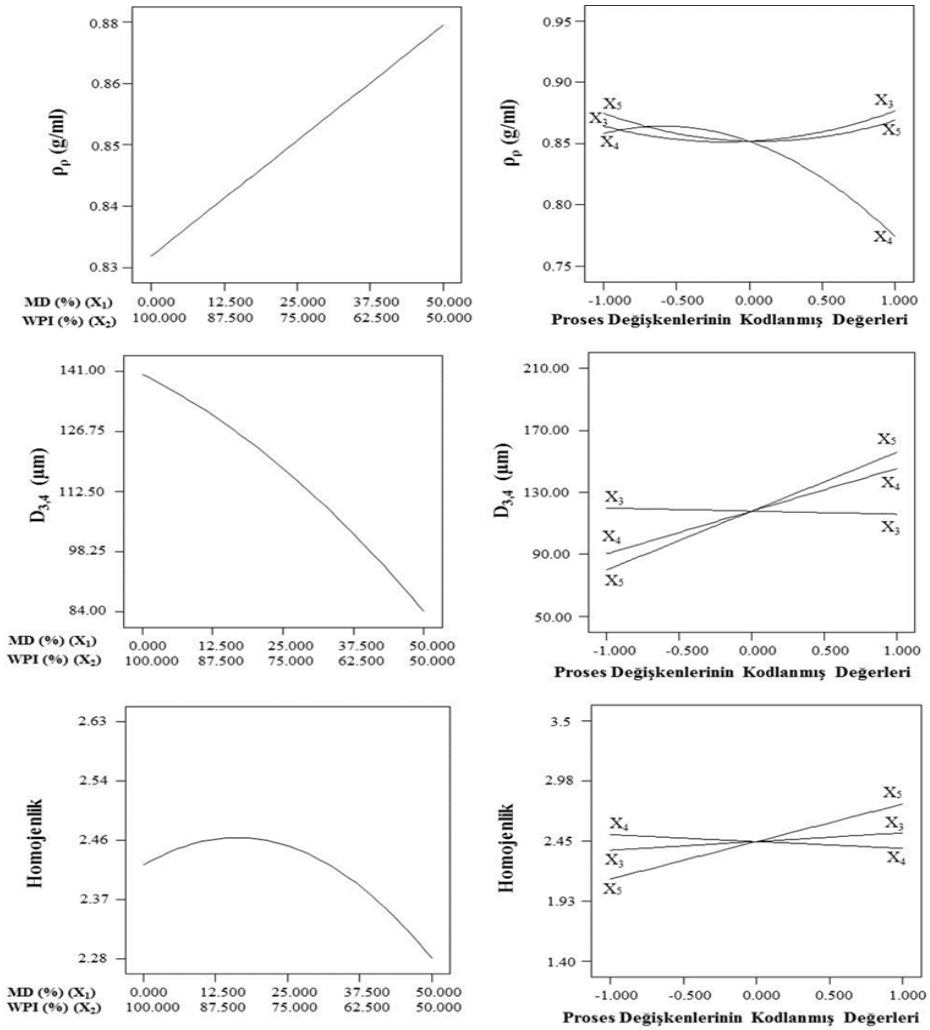
Partikül yoğunluğu her ne kadar fiziksel bir özellik olsa da enkapsüle edilen toz ürünlerin enkapsülasyon etkinliğini de etkileyebilir. Nitekim Bhandari vd. (1992), enkapsülasyon işleminde hava çıkış sıcaklığının artmasının, uçucu maddelerin daha az tutulmasına ve partiküllerin yüzey yağı içeriğinin daha yüksek olmasına yol açtığını bildirmiştir. Hava çıkış sıcaklığının artmasının partiküllerde çatlaklar geliştirebileceği ve tozun partikül yoğunluğunda azalmaya sebep olabileceğini belirtmnişlerdir. (Anker ve Reineccius, 1988) tarafından da benzer bir eğilim rapor edilmiştir.

**Çizelge 4.4** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin ıslanabilirlik (WT), partikül yoğunluğu ($\rho_p$) ve ürün verimi değerleri ANOVA analiz sonuçları

| Varyasyon Kaynağı | SD | WT(dk) | | Ürün verimi(%) | | $\rho_p$ (g/ml) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 19 | 5245.49 | < 0.0001* | 1769.02 | < 0.0001* | 0.083 | < 0.0001* |
| **Linear Mixture** | 1 | 3585.80 | < 0.0001* | 100.24 | < 0.0001* | $3945x10^{-3}$ | < 0.0001* |
| $X_1 X_3$ | 1 | 43.03 | 0.0328* | 2.98 | 0.4290 | $3.135x10^{-3}$ | 0.0002* |
| $X_1 X_4$ | 1 | 254.99 | < 0.0001* | 11.84 | 0.1217 | 0.016 | < 0.0001* |
| $X_1 X_5$ | 1 | 176.34 | 0.0001* | 435.31 | < 0.0001* | $5.688x10^{-3}$ | < 0.0001* |
| $X_2 X_3$ | 1 | 41.88 | 0.0350* | 37.55 | 0.0086* | $3.584x10^{-4}$ | 0.1445 |
| $X_2 X_4$ | 1 | 8.36 | 0.3288 | 42.41 | 0.0056* | 0.015 | < 0.0001* |
| $X_2 X_5$ | 1 | 83.51 | 0.0042* | 185.81 | < 0.0001* | $3.405x10^{-3}$ | < 0.0001* |
| $X_1 X_3 X_4$ | 1 | 5.46 | 0.4286 | 18.11 | 0.0587 | $5.185x10^{-3}$ | < 0.0001* |
| $X_1 X_3 X_5$ | 1 | 33.86 | 0.0560 | 20.45 | 0.0455* | $4.710x10^{-3}$ | < 0.0001* |
| $X_1 X_4 X_5$ | 1 | 328.43 | < 0.0001* | 4.25 | 0.3464 | $1.126x10^{-3}$ | 0.0131* |
| $X_2 X_3 X_4$ | 1 | 9.83 | 0.2905 | 76.70 | 0.0004* | $7.418x10^{-5}$ | 0.4995 |
| $X_2 X_3 X_5$ | 1 | 35.42 | 0.0510 | $4.756x10^{-3}$ | 0.9746 | $3.237x10^{-4}$ | 0.1646 |
| $X_2 X_4 X_5$ | 1 | 47.13 | 0.0261* | 176.47 | < 0.0001* | $1.318x10^{-4}$ | 0.3697 |
| $X_1 X_3^2$ | 1 | 5.33 | 0.4339 | 23.15 | 0.0342* | $1.163x10^{-4}$ | 0.3991 |
| $X_1 X_4^2$ | 1 | 7.24 | 0.3630 | 0.34 | 0.7875 | $3.695x10^{-5}$ | 0.6328 |
| $X_1 X_5^2$ | 1 | 11.80 | 0.2478 | $8.259x10^{-3}$ | 0.9666 | $2.645x10^{-5}$ | 0.6859 |
| $X_2 X_3^2$ | 1 | 8.84 | 0.3156 | 20.61 | 0.0447* | $1.823x10^{-3}$ | 0.0023* |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$X_2 X_4^2$** | 1 | 92.88 | 0.0028* | 31.65 | 0.0148* | $8.517x10^{-3}$ | < 0.0001* |
| **$X_2 X_5^2$** | 1 | 0.23 | 0.8709 | 33.14 | 0.0128* | $4.154x10^{-3}$ | < 0.0001* |
| **Kalıntı** | 25 | 210.69 | | 115.36 | | $3.949x10^{-3}$ | |
| **Lack of Fit** | 16 | 65.24 | 0.9919 | 78.67 | 0.4002 | $1.686x10^{-3}$ | 0.9380 |
| **Saf Hata** | 9 | 145.45 | | 36.69 | | $2.263x10^{-3}$ | |
| **Toplam** | 44 | 5456.19 | | 1884.38 | | 0.087 | |
| **$R^2$** | | 0.9614 | | 0.9388 | | 0.9547 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.9320 | | 0.8923 | | 0.9203 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 19.659 | | 15.297 | | 20.068 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli




**Şekil 4.2** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin partikül yoğunluğu (ρp), partikül boyutu (D3,4) ve homojenlik değerleri pertürbasyon grafikleri

#### 4.1.1.5. Yığın Yoğunluğu, Sıkıştırılmış Yoğunluk ve Akabilirlik

Partiküllerin fiziksel özellikleri açısından değerlendirilmesi gereken diğer özelliklerin başında toz ürünün yığın özellikleri gelmektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ve akabilirlik değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Enkapsüle propolis örneklerinin yığın yoğunluğu değerleri 0.209 g/ml ile 0.248 g/ml arasında değişmektedir ve bu değerler oldukça düşüktür. Yığın yoğunluklarının düşük olması ürün içerisinde hava miktarının fazla olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum ürünü oksidayona yatkın hale getirmektedir ve depolama sırasında sorun yaratabilir (Tonon vd., 2011). Karışım değişkenleri dikkate alındığında maltodekstrin miktarı arttıkça yığın yoğunluğunun arttığı, peynir altı suyu protein izolatının miktarı arttıkça yığın yoğunluğunun azaldığı görülmektedir (Şekil 4.3). WPI içeriği fazla olan ürünlerde partiküller daha fazla birbirine yapıştığı için gözeneklilik artmakta, dolayısıyla ürün içerisindeki hava miktarı artmakta ve yığın yoğunlukları daha düşük olmaktadır. Maltodekstrin miktarı fazla olan ürünlerde ise camsı geçiş sıcaklığı daha yüksek olduğu için yapışma daha az görülmekte, gözeneklilik azalmakta ve yığın yoğunluğu daha yüksek olmaktadır. Proses değişkenleri incelendiğinde ise hava giriş ve çıkış sıcaklıklarının artmasıyla birlikte yığın yoğunluğunun azaldığı görülmektedir (Şekil 4.3). Hava giriş ve çıkış sıcaklıklarının artmasıyla birlikte yapışma ve gözeneklilik arttığı için yığın yoğunlukları da azalmaktadır.

Sıkıştırılmış yoğunluk, bir kaba sığacak malzemenin ağırlığının ve miktarının belirlenmesi dolayısıyla ürünlerin taşınması, paketlenmesi ve pazarlanması için önemli bir faktördür (Finney vd., 2002). Yüksek yoğunluklu kuru bir ürün, düşük yoğunluklu bir ürünle karşılaştırıldığında daha küçük bir kapta saklanabilir (Quispe-Condori vd., 2011). Elde edilen enkapsüle ürünlerin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları, 0.293 ile 0.396 arasında değişmektedir. Enkapsüle propolis örneklerinin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları, yığın yoğunlukları ile paralel bir sonuç vermektedir.

Bir tozun akışkanlığı, toz parçacıklarının birbirine göre hareket etme kolaylığı, yani akışa karşı gösterdiği direnç anlamına gelmektedir (Kim vd., 2005; Royal ve Carson, 2000). Bu özellik, bir tozun serbest akış karakteristiğinin ölçüsüdür ve genellikle iyi akış özelliklerine sahip tozlar, büyük aglomeratlara ve çok az ince parçaya sahip olanlardır (Sharma vd., 2012). Örneklerin akabilirlik değerleri ise 30.67 ile 39.67 arasında değişiklik göstermektedir, partiküllerin birbirine yapışması ve topaklanma sorunlarından dolayı ürünlerin akabilirliği kötüdür. Bu durum püskürtmeli kurutma ile elde edilen ürünlerde görülebilmektedir, genellikle aglomerasyon işlemi uygulanarak durum düzeltilebilmektedir. Ayrıca propolis tozunun yüksek şeker içeriği ve nem içeriğine sahip olması, buna paralel olarak da camsı geçiş sıcaklığının düşük olması yapışkanlığa neden olabilmektedir.

Aghbashlo vd. (2012), farklı kaplama materyalleri ve oranları ile yaptıkları enkapsülasyon çalışmalarında yağsız süt tozu (SMP) – maltodekstrin kaplı mikrokapsüllerin, partikül boyutlarının diğerlerinden daha küçük olması nedeniyle en yüksek yığın yoğunluğuna sahip olduğunu bildirmişlerdir. Benzer şekilde en düşük yığın yoğunluğunun da daha büyük partikül boyutları nedeniyle SMP-laktoz ve SMP-sükroz kaplı mikrokapsüllere ait olduğunu rapor etmişlerdir. Chegini ve Ghobadian (2005), Goula vd. (2004), Tonon vd. (2011) da artan partikül büyüklüğünün yığın yoğunluğunu azalttığını doğrulamıştır.

Tonon vd. (2011), giriş hava sıcaklığının tozların yığın yoğunluğunu etkilediğini bildirmiştir. Bu durumu, yüksek sıcaklıkların partiküllerin daha hızlı kurumasına neden olarak daha büyük bir hacme ve daha düşük yığın yoğunluğuna sebep olduğu şeklinde açıklamışlardır. Goula vd. (2004) da tozların düşük yığın yoğunluğunu, yüksek sıcaklıklar kullanıldığında beslemenin sergilediği damlacık yüzey özelliklerine bağlamışlardır. Cai ve Corke (2000) 'ye göre ise, daha yüksek kurutma sıcaklığında elde edilen daha yüksek kurutma hızı püskürtülerek kurutulmuş tozlar için daha yüksek yüzey / hacim oranı oluşturarak daha düşük toz yığın yoğunluğuna yol açmaktadır.

Propolis enkapsülasyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada düşük homojenizasyon hızının, daha büyük damlacık ve partikül boyutunun oluşturulmasına neden olduğu bildirilmiştir. Daha büyük boyutlu partiküllerin, yığın içinde partiküller arasında daha fazla boşluğa sebep olması nedeniyle düşük yığın yoğunluğuna sahip olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, yüksek giriş sıcaklıklarındaki yüksek buharlaşma hızının daha gözenekli veya parçalanmış bir yapı oluşturduğu, bu yüzden de toz daha düşük bir kütle yoğunluğuna sahip toz ürünler elde edildiği bildirilmiştir (Baysan vd., 2019).

**Çizelge 4.5** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin ıslanabilirlik (WT), yığın yoğunluğu ($\rho_b$), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ($\rho_t$), akabilirlik (CI) ve ürün verimi değerleri

| No | $\rho_b$ (g/ml) | $\rho_t$ (g/ml) | CI | WT(dk) | Ürün verimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 0.214±0.000 | 0.323±0.005 | 33.70±0.33 | 39.00±1.41 | 77.78 |
| **2** | 0.213±0.005 | 0.327±0.006 | 33.07±0.07 | 46.00±0.83 | 78.60 |
| **3** | 0.219±0.007 | 0.330±0.002 | 33.66±0.38 | 22.50±1.54 | 81.53 |
| **4** | 0.212±0.004 | 0.325±0.004 | 34.82±0.02 | 30.00±1.85 | 62.56 |
| **5** | 0.229±0.011 | 0.341±0.010 | 34.79±0.03 | 16.00±1.41 | 75.80 |
| **6** | 0.247±0.003 | 0.396±0.017 | 38.68±0.99 | 14.50±2.12 | 69.83 |
| **7** | 0.244±0.001 | 0.383±0.007 | 36.36±0.38 | 15.50±2.12 | 61.11 |
| **8** | 0.223±0.010 | 0.376±0.006 | 39.65±0.31 | 42.50±2.12 | 78.41 |
| **9** | 0.248±0.002 | 0.371±0.005 | 33.18±0.21 | 19.00±1.49 | 63.33 |
| **10** | 0.232±0.010 | 0.371±0.012 | 37.34±0.19 | 33.50±2.12 | 78.82 |
| **11** | 0.211±0.008 | 0.313±0.007 | 32.53±0.08 | 51.50±2.12 | 80.64 |
| **12** | 0.210±0.005 | 0.313±0.002 | 33.01±0.25 | 45.00±0.70 | 73.02 |
| **13** | 0.215±0.003 | 0.318±0.006 | 32.22±0.20 | 32.50±1.54 | 82.99 |
| **14** | 0.213±0.005 | 0.323±0.014 | 34.11±0.59 | 35.00±1.41 | 65.12 |
| **15** | 0.225±0.005 | 0.349±0.005 | 36.50±0.02 | 41.50±2.12 | 83.07 |
| **16** | 0.228±0.006 | 0.330±0.002 | 32.50±0.24 | 13.50±2.12 | 75.56 |
| **17** | 0.215±0.003 | 0.313±0.015 | 32.15±0.82 | 28.00±1.41 | 79.94 |
| **18** | 0.218±0.005 | 0.344±0.007 | 36.63±0.16 | 39.50±0.95 | 73.49 |
| **19** | 0.235±0.000 | 0.389±0.011 | 39.67±0.78 | 28.00±1.90 | 69.70 |
| **20** | 0.209±0.001 | 0.293±0.005 | 30.67±0.30 | 38.50±1.41 | 81.83 |
| **21** | 0.239±0.002 | 0.365±0.014 | 34.61±0.89 | 17.00±1.83 | 62.67 |
| **22** | 0.216±0.005 | 0.322±0.004 | 32.97±0.12 | 46.00±0.66 | 81.73 |
| **23** | 0.211±0.011 | 0.329±0.017 | 34.71±0.44 | 43.50±1.12 | 80.81 |
| **24** | 0.231±0.006 | 0.364±0.006 | 36.65±0.01 | 32.50±1.54 | 78.56 |
| **25** | 0.223±0.003 | 0.343±0.007 | 34.91±0.27 | 26.00±2.16 | 61.33 |
| **26** | 0.231±0.008 | 0.349±0.009 | 33.91±0.12 | 25.00±1.95 | 61.72 |
| **27** | 0.228±0.003 | 0.342±0.002 | 35.15±0.08 | 31.50±1.41 | 74.16 |
| **28** | 0.219±0.000 | 0.340±0.008 | 35.51±0.50 | 35.50±1.54 | 78.82 |
| **29** | 0.224±0.006 | 0.338±0.004 | 33.79±0.16 | 25.75±1.47 | 72.87 |
| **30** | 0.234±0.004 | 0.364±0.014 | 37.66±0.71 | 26.00±1.83 | 65.90 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **31** | 0.229±0.007 | 0.337±0.001 | 34.93±0.41 | 37.50±1.55 | 67.56 |
| **32** | 0.213±0.007 | 0.323±0.006 | 34.00±0.07 | 51.25±0.09 | 75.38 |
| **33** | 0.240±0.011 | 0.377±0.015 | 36.42±0.29 | 14.75±1.12 | 70.58 |
| **34** | 0.234±0.008 | 0.375±0.036 | 37.47±0.92 | 24.50±1.32 | 79.87 |
| **35** | 0.213±0.007 | 0.330±0.017 | 35.53±0.76 | 45.50±1.82 | 77.28 |
| **36** | 0.222±0.003 | 0.347±0.004 | 35.92±0.07 | 30.00±1.44 | 73.48 |
| **37** | 0.224±0.007 | 0.339±0.021 | 34.79±1.04 | 32.50±1.02 | 75.64 |
| **38** | 0.230±0.008 | 0.354±0.013 | 34.91±0.34 | 33.50±0.78 | 77.31 |
| **39** | 0.226±0.006 | 0.336±0.019 | 34.66±0.95 | 32.00±0.54 | 78.21 |
| **40** | 0.221±0.010 | 0.357±0.014 | 35.03±0.28 | 29.00±0.86 | 79.94 |
| **41** | 0.213±0.022 | 0.315±0.007 | 32.42±0.54 | 43.50±1.12 | 81.27 |
| **42** | 0.213±0.003 | 0.335±0.002 | 35.51±0.07 | 36.50±1.83 | 74.57 |
| **43** | 0.221±0.002 | 0.335±0.003 | 34.01±0.07 | 10.00±1.41 | 78.05 |
| **44** | 0.232±0.002 | 0.371±0.004 | 37.50±0.14 | 31.50±1.34 | 79.76 |
| **45** | 0.226±0.007 | 0.340±0.014 | 33.40±0.52 | 7.50±1.85 | 75.06 |

#### 4.1.1.6. Islanabilirlik

Islanabilirlik, tozun yüzeyi ile su penetrasyonu arasındaki açı olarak tanımlanmaktadır (Bicudo vd., 2015). Islanma esnasında tozun içindeki boşluklar su ile yer değiştirir. Toz ürünlerin çözünürlük, ıslanabilirlik gibi rekonstitüsyon özellikleri, proses koşullarından ve tozun partikül boyutu, yoğunluğu, gözenekliliği, yüzey yükü, yüzey alanı, amfifilik maddelerin varlığı, partiküllerin yüzey aktivitesi gibi diğer partıkül ve yığın özelliklerinden etkilenmektedir. Bununla birlikte kaplama materyali türü de nihai ürünün ıslanabilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Bicudo vd., 2015; Sharma vd., 2012).

Enkapsüle propolis tozlarının ıslanabilirlik değerleri Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi 7.50 dk ile 51.50 dk arasında değişmektedir. Ürünlerin ıslanabilirlik değerleri, karışımda yer alan peynir altı suyu protein izolatın ve maltodekstrin oranlarındaki değişim ile istatiksel olarak önemli düzeyde değişmektedir ($p<0.05$) (Çizelge 4.4). Toz örneklerin WPI oranı arttıkça ıslanabilirliği zorlaşmakta, ıslanabilirlik süreleri uzamaktadır. Örneklerin maltodekstrin oranı arttıkça ıslanabilirlikleri iyileşmekte, ıslanabilirlik süreleri kısalmaktadır (Şekil 4.4). Propolis, su gibi kuvvetli polarize çözücülerde iyi çözünme özellikleri göstermediği için enkapsülasyon işleminde hidrofilik bir kaplama malzemesi olan maltodekstrin tercih edilmiştir. Baysan vd. (2019), Cano-Chauca vd. (2005) ve Loksuwan (2007) da kaplama materyali olarak

maltodekstrin kullanıldığında yüksek çözünürlük ve ıslanabilirliğe sahip enkapsüle ürünler elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Karışım değişkenlerinin, ıslanabilirlik üzerinde proses değişkenlerine kıyasla daha etkili olduğu görülmektedir. Özellikle homojenizasyon hızı, ıslanabilirlik üzerine en az etkili olan proses değişkenidir. Kuck ve Noreña (2016), homojenizasyon hızındaki artışın ıslanabilirlikte artışa yol açtığını bildirmiş, bu durumu daha küçük partiküllerin daha fazla yüzey alanına sahip olması ve ıslanabilirliği kolaylaştırması ile ilişkilendirmişlerdir.

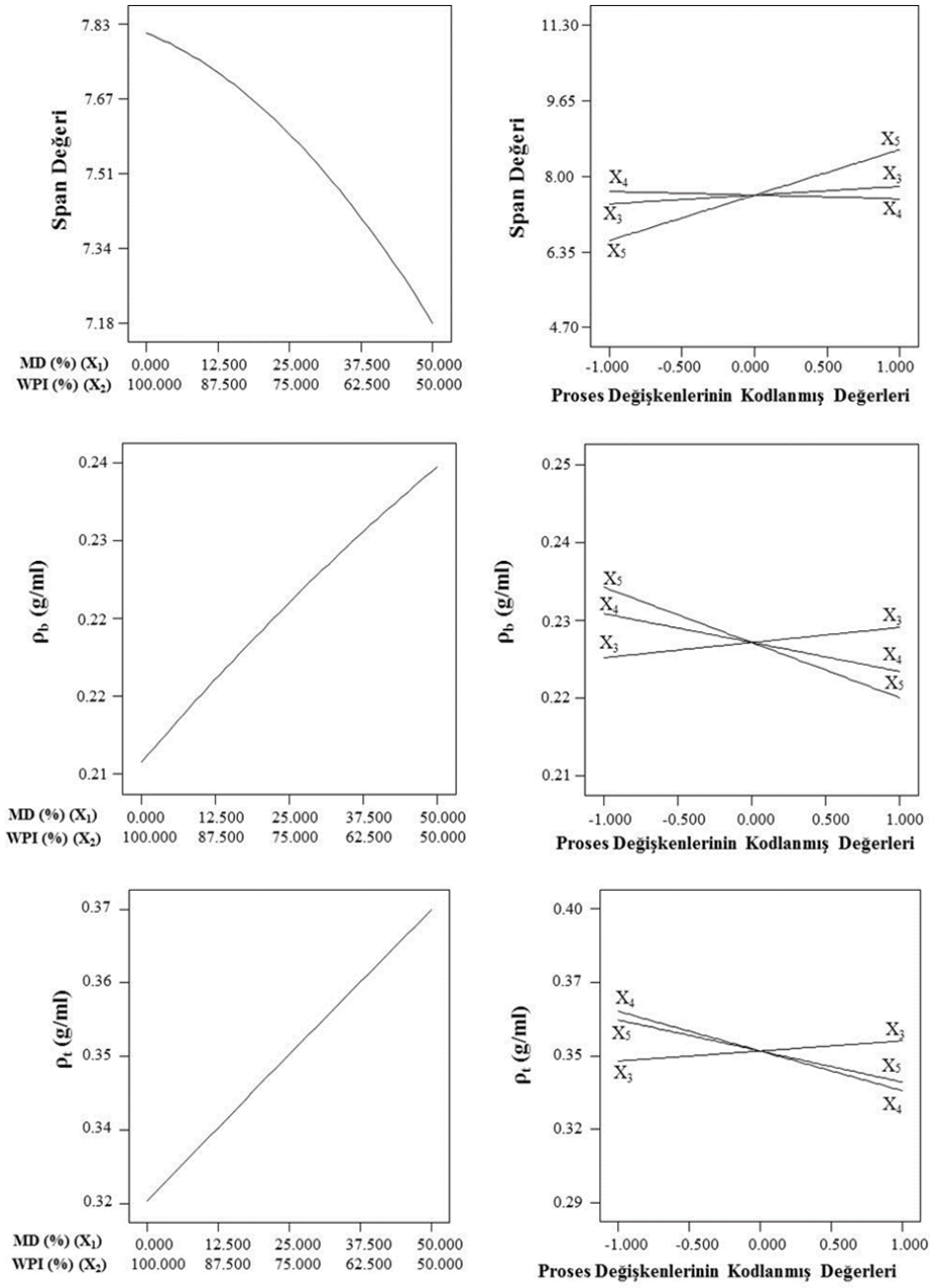
Hava giriş ve çıkış sıcaklıkları, ıslanabilirlik değerleri üzerinde karışım değişkenleriyle birlikte etkili olmaktadır. Örneklerin ıslanabilirlik değerleri, partikül yoğunluklarıyla doğrudan ilişkilidir. Partikül yoğunluğu sudan düşük olan toz ürünler, su üzerinde yüzeceği için suya batmayacaktır ve ıslanabilirlik süresi uzundur. Partikül yoğunluğu sudan fazla olan toz ürünler, su içerisinde doğrudan batacağı için ıslanabilirlik süreleri oldukça kısadır. Elde edilen enkapsüle propolis tozlarının partikül yoğunluğu sudan daha düşük olduğu için ıslanabilirlik sürelerinin uzun olduğu görülmektedir. Ürünlerin ıslanabilirlik sürelerinin mümkün olduğunca kısa olması istenmektedir ancak doğrudan dibe çöken, birbirine yapışmış ürünler de tercih edilmemekte, aynı zamanda ürünün kolayca çözünebilmesi istenmektedir. Baysan vd. (2019), çıkış sıcaklığının arttırılmasının, ıslanabilirlik süresini azaltırken çözünürlük değerlerini arttırdığını bildirmiştir. Bu durumu partikül yoğunluğundaki artış ile ilişkilendirmişlerdir.

**Çizlege 4.6** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerinyığın yoğunluğu(ρb), sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (ρt) ve akabilirlik (CI) değerleri ANOVA analiz sonuçları

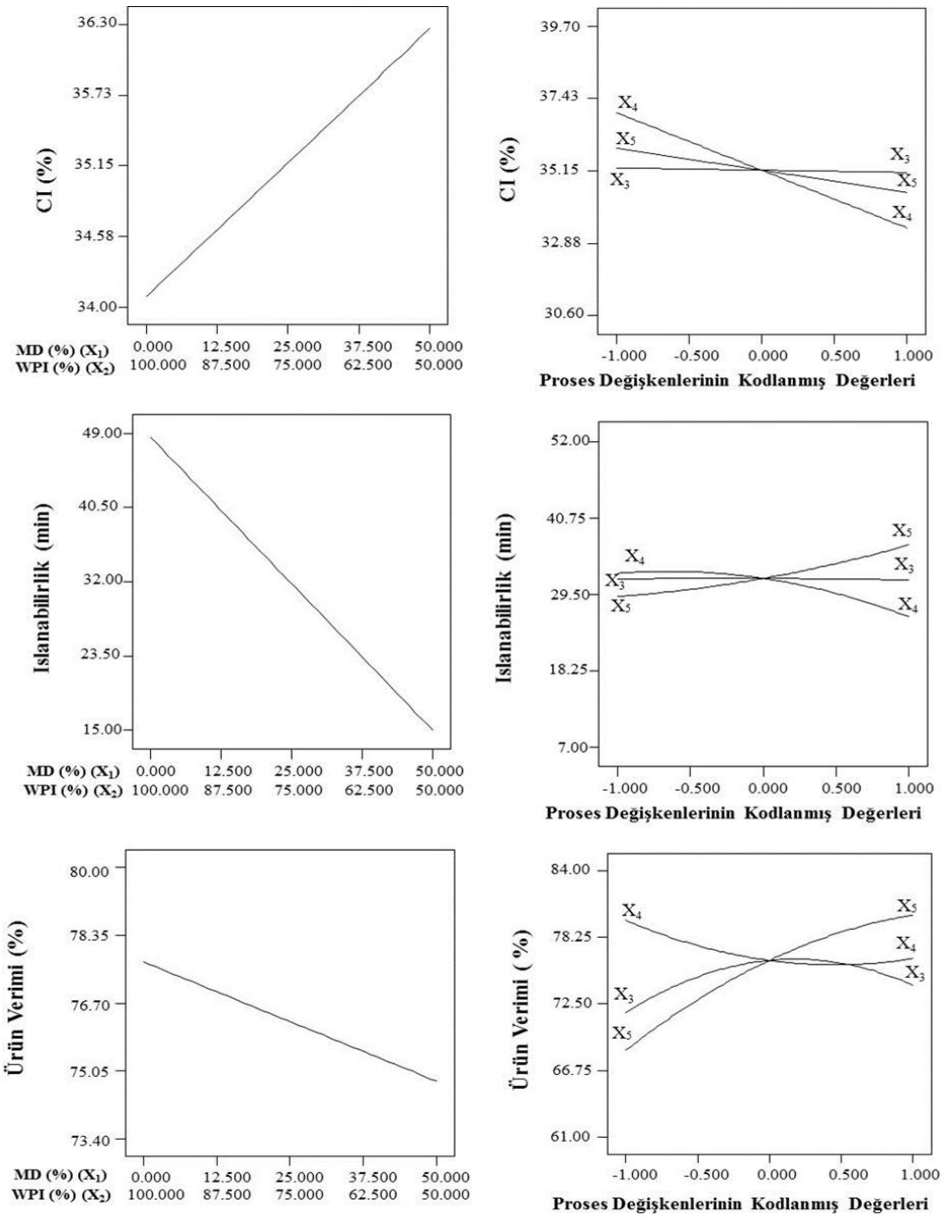
| Varyasyon Kaynağı | | $\rho_b$ (g/ml) | | ρt (g/ml) | | CI | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | $4.433x10^{-3}$ | < 0.0001* | 0.022 | < 0.0001* | 163.28 | < 0.0001 |
| **Linear Mixture** | 1 | $2.654x10^{-3}$ | < 0.0001* | 0.011 | < 0.0001* | 26.36 | < 0.0001 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | $7.734x10^{-6}$ | 0.2951 | $1.207x10^{-7}$ | 0.9586 | 0.098 | 0.6078 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | $1.466x10^{-4}$ | < 0.0001* | $1.573x10^{-5}$ | 0.5550 | 3.32 | 0.0049 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | $4.923x10^{-5}$ | 0.0113* | $3.548x10^{-3}$ | < 0.0001* | 64.49 | < 0.0001 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | $9.734x10^{-4}$ | < 0.0001* | $2.471x10^{-3}$ | < 0.0001* | 0.28 | 0.3909 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | $1.667x10^{-5}$ | 0.1278 | $1.939x10^{-4}$ | 0.0440* | 2.36 | 0.0158 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | $4.300x10^{-5}$ | 0.0172* | $8.238x10^{-4}$ | 0.0001* | 10.26 | < 0.0001 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | $5.483x10^{-5}$ | 0.0078* | $6.833x10^{-4}$ | 0.0004* | 12.77 | < 0.0001 |
| **$X_1$ $X_2X_3$** | 1 | $2.056x10^{-6}$ | 0.5870 | $7.390x10^{-6}$ | 0.6853 | 0.035 | 0.7586 |
| **$X_1$ $X_2X_4$** | 1 | $1.387x10^{-5}$ | 0.1636 | $4.064x10^{-6}$ | 0.7637 | 0.053 | 0.7050 |
| **$X_1$ $X_2X_5$** | 1 | $2.072x10^{-6}$ | 0.5855 | $3.692x10^{-6}$ | 0.7744 | $3.31\ x10^{-3}$ | 0.9247 |
| **Kalıntı** | 33 | $2.255x10^{-4}$ | | $1.459x10^{-3}$ | | 12.04 | |
| **Lack of Fit** | 24 | $1.668x10^{-4}$ | 0.4889 | $9.594x10^{-4}$ | 0.7529 | 8.57 | 0.5858 |
| **Saf Hata** | 9 | $5.869x10^{-5}$ | | $4.999x10^{-4}$ | | 3.46 | |
| **Toplam** | 44 | $4.659x10^{-3}$ | | 0.024 | | 175.51 | |
| **$R^2$** | | | 0.9516 | | 0.9386 | | 0.9303 |
| **Adj. $R^2$** | | | 0.9355 | | 0.9181 | | 0.9171 |
| **Yeterli Tahminleme** | | | 29.582 | | 29.636 | | 33.217 |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli




**Şekil 4.3** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin açıklık, yığın yoğunluğu ($\rho_b$) ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu ($\rho_t$), değerleri pertürbasyon grafikleri




**Şekil 4.4** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin akabilirlik (CI), ıslanabilirlik (WT) ve ürün verimi değerleri pertürbasyon grafikleri

#### 4.1.1.7. L*, a*, b*,C* ve Hue° Renk Değerleri

Renk, tozların duyusal çekiciliğini ve kalitesini yansıttığı için önemli kalite özelliklerinden biridir (Quek vd., 2007). Enkapsüle propolis örneklerine ait L*, a*, b*, C*, Hue° renk değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir ve Çizelge-4.8'de bu değerlerin ANOVA analiz sonuçları görülmektedir. L* değeri açıklık (lightness) göstergesidir, L*=0 siyah ve L*=100 beyaz renge karşılık gelir. a* değeri ise kırmızılık/yeşillik göstergesidir, +a* kırmızılığı, -a* ise yeşilliği belirtir. b* sarılık/mavilik göstergesidir, +b* sarıyı, -b* ise maviyi belirtir. C*, rengin doygunluğunu (chroma) ve Hue ise bir açı ölçüm değeri olan renk tonu açısını (hue angle) tanımlar. Elde edilen enkapsüle ürünlerde kullanılan kaplama materyallerinin (maltodekstrin ve peynir altı suyu protein izolatı) renkleri beyaza yakın olduğu için toz üründe de mümkün olduğunca açık bir renk hedeflenmektedir. Ürün renginin propolisin rengine yakın bir renk olması etkin bir kaplama yapılamadığını gösterir. Toz örneklerin L* değerleri 84.29 ile 90.48 arasında, a* değerleri ise 0.21 ile 3.58 arasında, b* değerleri 16.14 ile 19.64 arasında, C* değerleri 16.14 ile 19.78 arasında, Hue° değerleri ise 79.56 ile 89.25 arasında değişiklik göstermektedir. Bu değerler incelendiğinde, ürünlerin L* değerinin yüksek olduğu yani kaplama materyallerinin rengine yakın açık ve parlak renkli oldukları görülmektedir. Proses parametreleri ele alındığında hava giriş sıcaklığının ve homojenizasyon hızının, L* değeri üzerinde çok etkili olmadığı, hava çıkış sıcaklığının etkisinin daha önemli olduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Hava çıkış sıcaklığı ürünlerin sahip oldukları en düşük nem oranlarında maruz kaldıkları sıcaklık olduğu için ürün rengini önemli düzeyde etkilemektedir (Baysan vd., 2019). Hava çıkış sıcaklığı arttıkça L* değeri azalmaktadır. Bu durum Maillard reaksiyonlarıyla ilişkilendirilebilir. Karışım değişkenleri incelendiğinde %75 WPI ve %25 maltodekstrin oranında en yüksek L* değerinin elde edildiği görülmektedir. Karışım değişkenlerinin oranı üründe camsı yapının oluşması açısında önemlidir, camsı yapı oluşursa ürün parlaklığı artacaktır. a* değerleri, hem karışım değişkenleri hem de proses değişkenleri açısından L* değerleri ile benzer sonuçlar göstermektedir. En düşük a* değeri %75 WPI ve %25

maltodekstrin oranında görülmüştür ve bu ürün en düşük kırmızılık değerine sahiptir. a* değerinin yani kırmızılığın yüksek olması üründe yanmadan kaynaklı bir renk değişimine işaret etmektedir. b*, C* ve Hue° değerleri de incelendiğinde tüm renk değerleri üzerinde en etkili olan değişkenin hava çıkış sıcaklığı olduğu görülmektedir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).

Bhusari vd. (2014), Hint hurması posası tozlarının (TPP) açıklığının (L*), taşıyıcı ajanın (maltodekstrin (MD), Arap gamı (GA) ve peyniraltı suyu protein konsantresi (WPC)) miktarındaki artışla birlikte arttığını bildirmişlerdir. Bu durumu taşıyıcı ajanların doğal renklerinin açıklığıyla ilişkilendirmişlerdir. Fazaeli vd. (2013), Kha vd. (2010) ve Tze vd. (2012) tarafından da benzer sonuçlar gözlenmiştir. Ayrıca Bhusari vd. (2014) WPC'li TPP'lerin, MD ve GA'lı TPP'lere kıyasla düşük açıklık değerleri (L*) gösterdiğini rapor etmişlerdir ve bu farkı WPC'nin doğal renginin MD ve GA'ya kıyasla daha sarımsı olmasına dayandırmışlardır. a* değerinin ise taşıyıcı ajanın ilave oranındaki artışla azaldığını, dolayısıyla taşıyıcı ajan miktarındaki artışın TPP'lerin kızarıklığını azalttığını bildirmişlerdir. WPC ile üretilen TPP'ler daha yüksek a* değerleri gösterirken, MD'li TPP'ler daha düşük a* değerleri göstermiştir. Taşıyıcı ajanın miktarındaki artışla b* değerinin azaldığı, WPC'li TPP'lerin, MD ve GA'lı TPP'lerden daha yüksek b* değerleri gösterdiği bulgulanmıştır.

**Çizelge 4.7** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*,a*,b*,C* ve Hue° renk değerleri

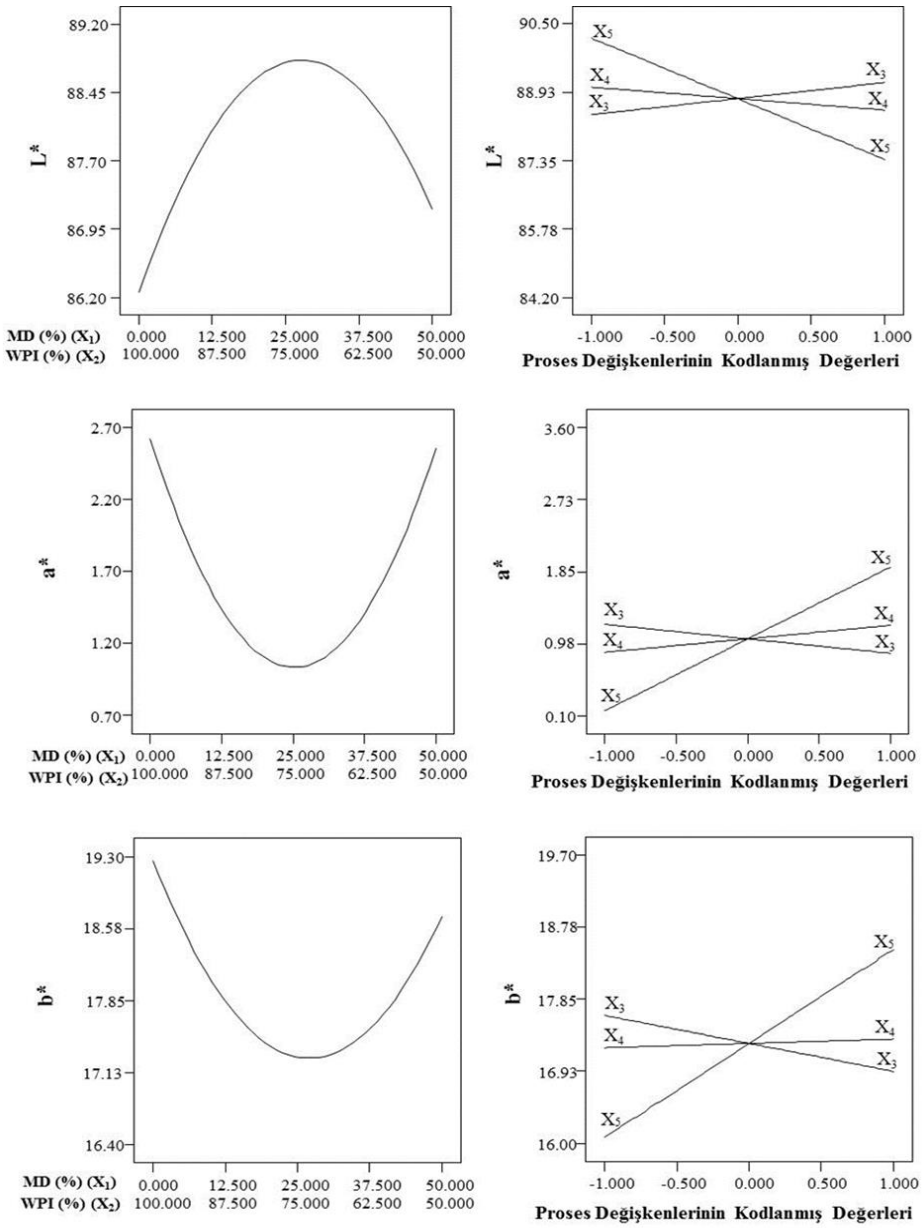
| No | L* | a* | b* | C* | Hue° |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 86.80±0.15 | 2.68±0.24 | 19.50±0.38 | 19.69±0.46 | 82.19±0.86 |
| **2** | 85.83±0.38 | 2.83±0.04 | 19.24±0.38 | 19.44±0.38 | 81.63±0.21 |
| **3** | 87.37±0.13 | 2.88±0.04 | 18.99±0.25 | 19.21±0.26 | 81.38±0.23 |
| **4** | 84.82±0.59 | 3.51±0.15 | 19.35±0.43 | 19.67±0.46 | 79.72±0.28 |
| **5** | 87.05±0.17 | 3.27±0.11 | 18.57±0.28 | 18.86±0.30 | 80.02±0.29 |
| **6** | 87.39±0.08 | 2.17±0.10 | 18.22±0.16 | 18.35±0.19 | 83.22±0.40 |
| **7** | 87.11±0.54 | 2.18±0.28 | 17.84±0.63 | 17.97±0.69 | 83.04±1.05 |
| **8** | 86.44±0.36 | 3.11±0.42 | 19.22±0.31 | 19.47±0.53 | 80.80±1.14 |
| **9** | 87.49±0.44 | 2.66±0.14 | 18.28±0.60 | 18.48±0.62 | 81.74±0.39 |
| **10** | 86.34±0.70 | 2.98±0.08 | 19.54±0.19 | 19.77±0.22 | 81.32±0.31 |
| **11** | 86.58±0.84 | 2.25±0.14 | 18.88±0.43 | 19.01±0.46 | 83.20±0.49 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **12** | 87.15±0.10 | 2.30±0.24 | 19.43±0.10 | 19.56±0.26 | 83.25±0.65 |
| **13** | 86.69±0.22 | 2.34±0.06 | 18.71±0.12 | 18.85±0.14 | 82.88±0.19 |
| **14** | 84.29±0.12 | 3.58±0.07 | 19.41±0.27 | 19.74±0.28 | 79.56±0.30 |
| **15** | 86.09±0.47 | 2.42±0.15 | 19.64±0.34 | 19.78±0.37 | 82.97±0.32 |
| **16** | 87.04±0.23 | 2.87±0.04 | 19.40±0.07 | 19.61±0.09 | 81.58±0.10 |
| **17** | 87.63±0.45 | 1.92±0.02 | 18.33±0.15 | 18.43±0.16 | 84.01±0.09 |
| **18** | 87.29±0.13 | 1.98±0.03 | 18.86±0.10 | 18.96±0.11 | 84.02±0.08 |
| **19** | 87.23±0.17 | 2.17±0.11 | 18.90±0.12 | 19.02±0.16 | 83.46±0.31 |
| **20** | 86.25±0.40 | 2.89±0.37 | 18.80±0.58 | 19.02±0.69 | 81.26±1.27 |
| **21** | 88.05±0.25 | 1.83±0.16 | 17.95±0.09 | 18.04±0.18 | 84.19±0.48 |
| **22** | 87.99±0.24 | 1.76±0.24 | 18.95±0.70 | 19.03±0.74 | 84.70±0.89 |
| **23** | 88.09±0.12 | 1.51±0.05 | 19.24±0.12 | 19.30±0.13 | 85.51±0.17 |
| **24** | 89.65±0.05 | 0.68±0.03 | 16.67±0.06 | 16.69±0.07 | 87.66±0.12 |
| **25** | 89.55±0.06 | 0.52±0.11 | 16.35±0.09 | 16.36±0.15 | 88.19±0.41 |
| **26** | 90.48±0.14 | 0.21±0.43 | 16.14±0.46 | 16.14±0.64 | 89.25±1.59 |
| **27** | 88.65±0.37 | 1.34±0.28 | 18.11±0.67 | 18.16±0.73 | 85.78±0.97 |
| **28** | 87.48±0.34 | 1.83±0.45 | 18.66±0.13 | 18.75±0.47 | 84.39±0.35 |
| **29** | 88.32±0.03 | 1.27±0.01 | 17.32±0.04 | 17.36±0.05 | 85.81±0.04 |
| **30** | 90.23±0.13 | 0.24±0.03 | 16.57±0.06 | 16.57±0.07 | 89.18±0.10 |
| **31** | 88.43±0.74 | 0.94±0.36 | 16.77±0.70 | 16.80±0.79 | 86.78±1.17 |
| **32** | 86.57±0.31 | 2.32±0.09 | 19.34±0.31 | 19.47±0.33 | 83.15±0.20 |
| **33** | 87.46±0.17 | 2.44±0.10 | 18.65±0.11 | 18.80±0.15 | 82.54±0.28 |
| **34** | 88.21±0.31 | 1.05±0.44 | 17.61±0.58 | 17.64±0.73 | 86.59±1.57 |
| **35** | 86.63±0.79 | 2.27±0.14 | 19.45±0.09 | 19.58±0.17 | 83.36±0.35 |
| **36** | 89.13±0.20 | 0.74±0.09 | 17.37±0.05 | 17.39±0.11 | 87.56±0.30 |
| **37** | 88.21±0.16 | 1.25±1.48 | 17.96±0.02 | 18.00±1.48 | 86.02±0.25 |
| **38** | 88.42±2.22 | 0.79±0.67 | 16.64±0.83 | 16.66±1.07 | 87.27±2.43 |
| **39** | 88.85±0.40 | 0.81±0.16 | 17.27±0.07 | 17.29±0.17 | 87.33±0.46 |
| **40** | 89.06±0.72 | 1.16±0.29 | 16.46±0.46 | 16.50±0.55 | 85.96±1.28 |
| **41** | 86.76±0.95 | 2.41±0.26 | 18.57±0.66 | 18.72±0.71 | 82.62±1.04 |
| **42** | 86.91±0.30 | 2.48±0.12 | 19.22±0.03 | 19.38±0.13 | 82.65±0.34 |
| **43** | 87.33±0.40 | 2.85±0.37 | 18.79±0.24 | 19.01±0.44 | 81.38±0.22 |
| **44** | 89.19±0.19 | 0.98±0.13 | 16.94±0.09 | 16.97±0.16 | 86.71±0.44 |
| **45** | 87.14±0.25 | 2.87±0.06 | 19.57±0.05 | 19.77±0.08 | 81.65±0.18 |

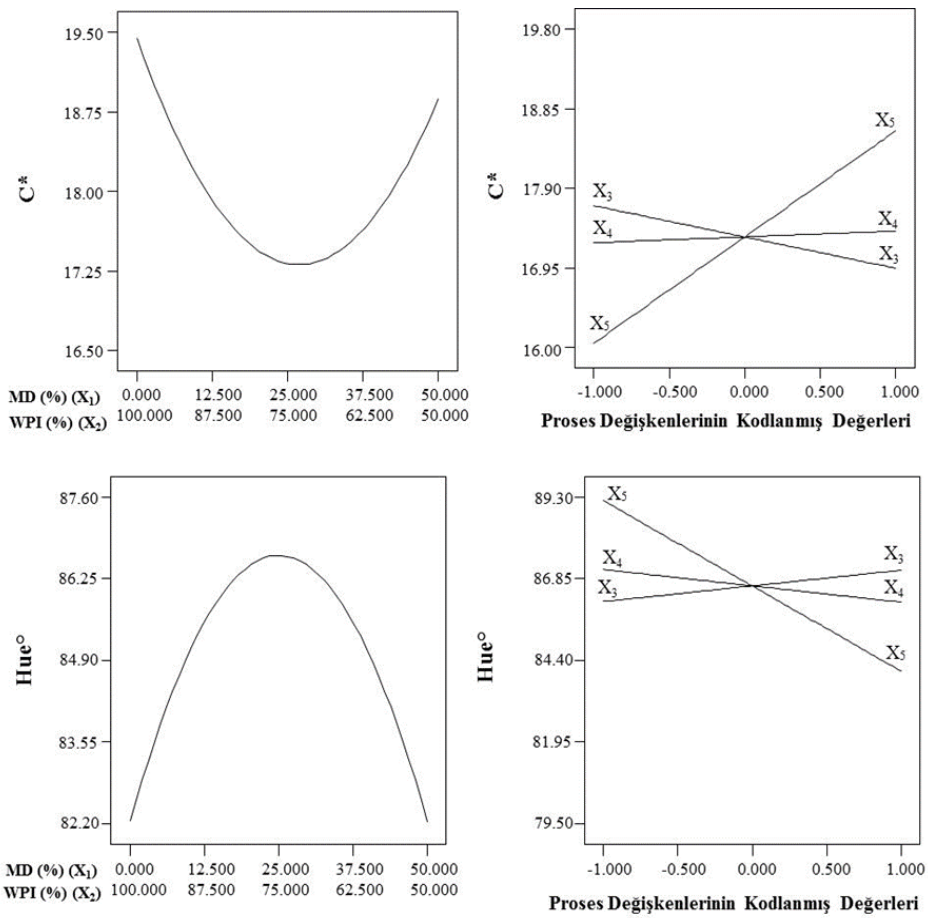
**Çizelge 4.8** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*,a*,b*,C* ve Hue° renk değerleri ANOVA analiz sonuçları

| Varyasyon Kaynağı | SD | L* | | a* | | b* | | C* | | Hue° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ***HKT*** | ***p-değeri*** | ***HKT*** | ***p-değeri*** | ***HKT*** | ***p-değeri*** | ***HKT*** | ***p-değeri*** | ***HKT*** | ***p-değeri*** |
| **Model** | 11 | 70.46 | < 0.0001* | 34.19 | < 0.0001* | 45.19 | < 0.0001* | 51.82 | < 0.0001* | 274.78 | < 0.0001* |
| **Linear Mixture** | 1 | 3.73 | < 0.0001* | 0.045 | 0.3165 | 1.46 | 0.0003* | 1.38 | 0.0004* | 1.14 | 0.1142 |
| **$X_1X_2$** | 1 | 41.74 | < 0.0001* | 23.79 | < 0.0001* | 28.20 | < 0.0001* | 33.23 | < 0.0001* | 189.77 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 0.069 | 0.2725 | 0.082 | 0.1794 | 0.36 | 0.0541 | 0.39 | 0.0434* | 0.41 | 0.3397 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 0.90 | 0.0003* | $6.770x10^{-3}$ | 0.6966 | 0.14 | 0.2156 | 0.13 | 0.2313 | 0.16 | 0.5472 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 0.89 | 0.0003* | 1.36 | < 0.0001* | 2.97 | < 0.0001* | 3.47 | < 0.0001* | 7.93 | 0.0002* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 0.36 | 0.0155* | 0.57 | 0.0010* | 0.020 | 0.6410 | 0.054 | 0.4391 | 4.66 | 0.0025* |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 5.69 | < 0.0001* | 1.69 | < 0.0001* | 0.25 | 0.1069 | 0.10 | 0.2933 | 15.91 | < 0.0001* |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 8.40 | < 0.0001* | 1.90 | < 0.0001* | 0.51 | 0.0230* | 0.79 | 0.0052* | 14.15 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 0.65 | 0.0017* | 0.073 | 0.2054 | 1.17 | 0.0010* | 1.20 | 0.0008* | 0.38 | 0.3560 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 0.014 | 0.6178 | 0.016 | 0.5491 | 0.23 | 0.1168 | 0.20 | 0.1455 | 0.23 | 0.4729 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 15.74 | < 0.0001* | 4.42 | < 0.0001* | 5.76 | < 0.0001* | 6.52 | < 0.0001* | 39.20 | < 0.0001* |
| **Kalıntı** | 33 | 1.83 | | 1.44 | | 2.96 | | 2.93 | | 14.31 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 1.05 | 0.9130 | 1.14 | 0.2968 | 1.34 | 0.9894 | 1.30 | 0.9913 | 11.18 | 0.3370 |
| **Saf Hata** | 9 | 0.78 | | 0.30 | | 1.62 | | 1.63 | | 3.13 | |
| **Toplam** | 44 | 72.29 | | 35.64 | | 48.15 | | 54.75 | | 289.09 | |
| **$R^2$** | | 0.9747 | | 0.9595 | | 0.9386 | | 0.9465 | | 0.9505 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.9663 | | 0.9460 | | 0.9182 | | 0.9286 | | 0.9340 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 48.798 | | 33.094 | | 24.867 | | 26.221 | | 29.798 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli




**Şekil 4.5** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin L*,a*ve b* renk değerleri pertürbasyon grafikleri




**Şekil 4.6** Püskürtmeli kurutma yöntemiyle propolis enkapsülasyonu ile elde edilen örneklerin C* ve Hue° renk değerleri pertürbasyon grafikleri

### 4.1.1.8. Partikül Morfolojisi

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis örneklerinin partikül morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. SEM görüntüleri Şekil 4.7'de görülmektedir. Farklı karışım ve proses koşullarında elde edilen propolis tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, karışım oranlarına ve proses koşullarına göre partiküllerin morfolojisindeki değişim belirgin bir şekilde tespit edilmiştir. Partikül morfolojisine hem proses

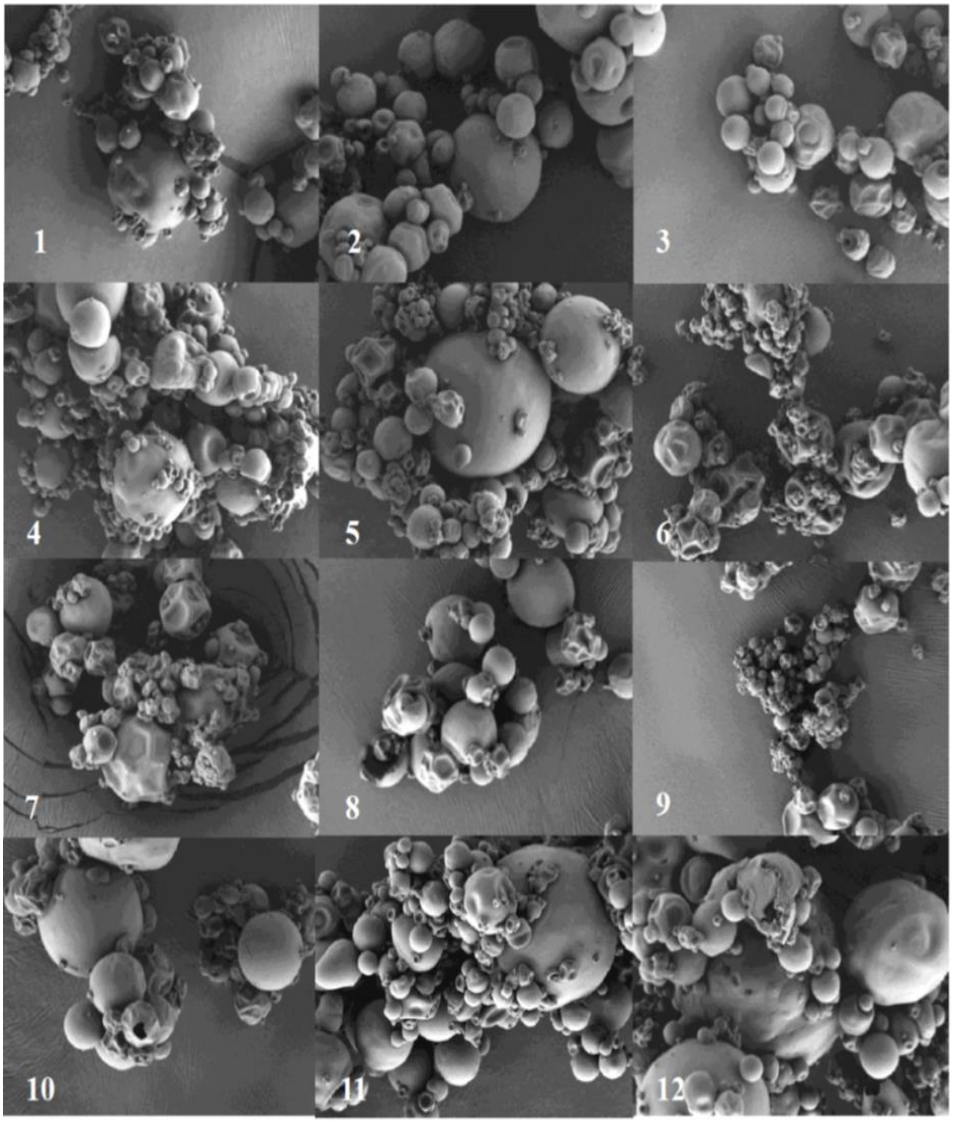
değişkenlerinin hem de karışım değişkenlerinin birlikte etki ettiğini söylemek mümkündür. Giriş sıcaklığı 175°C, çıkış sıcaklığı 80°C ve homojenizasyon hızı 15000 rpm olan 11,16 ve 17 nolu denemeler karışım değişkenleri oranları farklı olduğu için farklı yüzey özellikleri sergilemişlerdir. Maltodekstrin oranı en yüksek olan 16 nolu denemede 11 ve 17 nolu denemelere kıyasla daha düzgün küresel partiküller elde edildiği görülmektedir. Aynı proses koşullarında gerçekleştirilen 45 nolu denemede de maltodekstrin oranının yüksek olması sebebiyle düzgün küresel partiküller elde edilmiştir. Bu denemelerde, kaplama materyali olarak kullanılan maltodekstrin varlığı ve uygulanan hızlı kurutma sebebiyle partikül yapısı, kurutmanın erken aşamalarında hızlı bir şekilde sabitlenmiştir. Bu sebeple su buharı partiküllerin dışına yeterince difüze olamamıştır. Bu durum balonlaşma olarak adlandırılmaktadır (Pourashouri vd., 2014). Balasubramani vd. (2015), sarımsak oleoresin tozunu optimize edilmiş koşullarda mikroenkapsüle ederek partikül morfolojisini taramalı elektron mikroskobu ile incelemişlerdir. %10 sarımsak oleoresin, %60 maltodekstrin konsantrasyonu ile 200°C giriş hava sıcaklığında elde edilen mikrokapsüllenmiş sarımsak oleoresin tozunun pürüzsüz, küresel şekilli olduğunu ve yüzeyde çöküntülerin olmadığını bildirmişlerdir. Shaikh vd. (2006) da karabiber oleoresini için benzer sonuçlar bildirilmiştir. Keten tohumu yağı enkapsülasyonu ile ilgili yapılan bir çalışmanın sonucunda partiküllerin çeşitli boyutlarda küresel şekiller gösterdiği ve partiküllerde belirgin çatlak veya kırık olmadığı bildirilmiştir. Bu durumun kapsüllerin gazlara karşı daha düşük geçirgenliğe sahip olduğunu gösterdiği ve böylelikle aktif materyalin korunmasını ve tutulmasını arttırdığı rapor edilmiştir (Carneiro vd., 2013).

Bazı durumlarda yüzeylerde kusurlar (çukurlar,dişler) oluşmaktadır. Ré (1998)'ye göre, bu tür kusurlar, atomize damlacıkların kurutulması sırasında yavaş bir film oluşum süreci olduğunda meydana gelmektedir ve yüzey çöküntülerinin varlığı kurutmanın ilk aşamalarında damlacıkların maruz kaldığı çöküşle ilişkilidir. 6 ve 30 nolu denemelerde proses değişkenlerinden olan giriş sıcaklığı 145°C, çıkış sıcaklığı 65°C olarak uygulanmış, yavaş bir kurutma işlemi gerçekleştirilmiş ve yüzeylerde çöküntüler (çukurlar) oluştuğu gözlenmiştir. Uygulanan yavaş kurutma işlemi

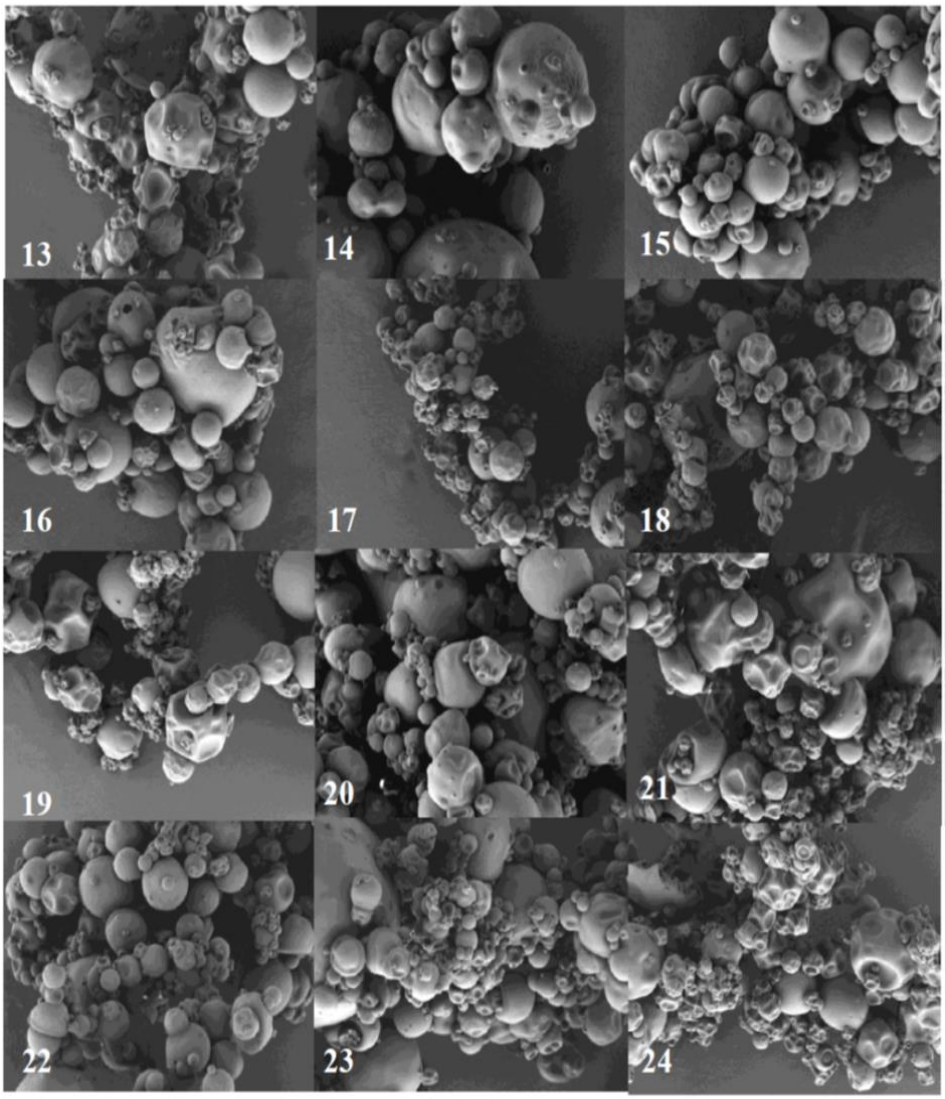
sırasında su buharı difüze olurken, hızlı bir kabuk oluşumu gerçekleştirilemediği için yüzeyde çöküntüler oluşmuştur. Aynı proses koşullarında gerçekleştirilen 15 nolu denemede homojenizasyon hızı 15000 rpm uygulanarak daha küçük partiküller elde edilmiş, 6 nolu denemede 12500 rpm homojenizasyon hızı uygulanarak daha büyük partiküller elde edilmiştir. 15 nolu denemede elde edilen nispeten küçük partiküller küreselliğe daha yakındır. Kagami vd. (2003) ve Klinkesorn vd. (2006), doymamış yüzeylerin kurutma işlemi sırasında nem hareketinin mekanizması olabileceğini ve bunun partiküllerin büzülmesine yol açabileceğini belirtmişlerdir. Kagami vd. (2003), % 83 yağ içeren mikrokapsüllerin her tür kaplama materyali için partiküllerde daha az büzülme ve yüzeysel çukurlara sahip olduğunu, yağ yükündeki bir artışın mikrokapsül direncini geliştireceğini bildirmişlerdir. Jafari vd. (2007)'na göre yüzey morfolojisi için kaplama materyali özellikleri ve kurutma koşulları, emülsifikasyon yöntemi gibi diğer faktörlere göre daha önemlidir.

Gerçekleştirilen denemelerin sonucunda elde edilen SEM görüntülerinde çok yüksek sıcaklıklardan kaynaklanan partiküllerin patlaması ve enkapsülasyon işlemi gerçekleştirilemeyerek kırıklı yapıların oluşması durumuna rastlanmamıştır. Bu durum gerçekleştirilen ön denemelerle partiküllerin dayanabileceği maksimum sıcaklığın belirlenmiş olması ve denemelerin bu sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Vaidya vd. (2006), GA: MD: MS (modifiye nişasta) (4:1:1) oranında kaplama materyali kullanarak elde ettikleri mikrokapsüllerin küre şeklinde ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu, Arap gamı kullanılan partiküllerin neredeyse küresel olduğunu, ancak yüzeyinde çok sayıda çentik bulunduğunu, maltodekstrin ve modifiye nişasta kullanılarak elde edilen mikrokapsüllerin kırıldığını bildirmişlerdir. Pourashouri vd. (2014), mikrokapsüllerin yüzeyinde çatlak oluşumunu, mikrokapsülleri kırılgan hale getiren yüksek çapraz bağlama yoğunluğuna dayandırmıştır.

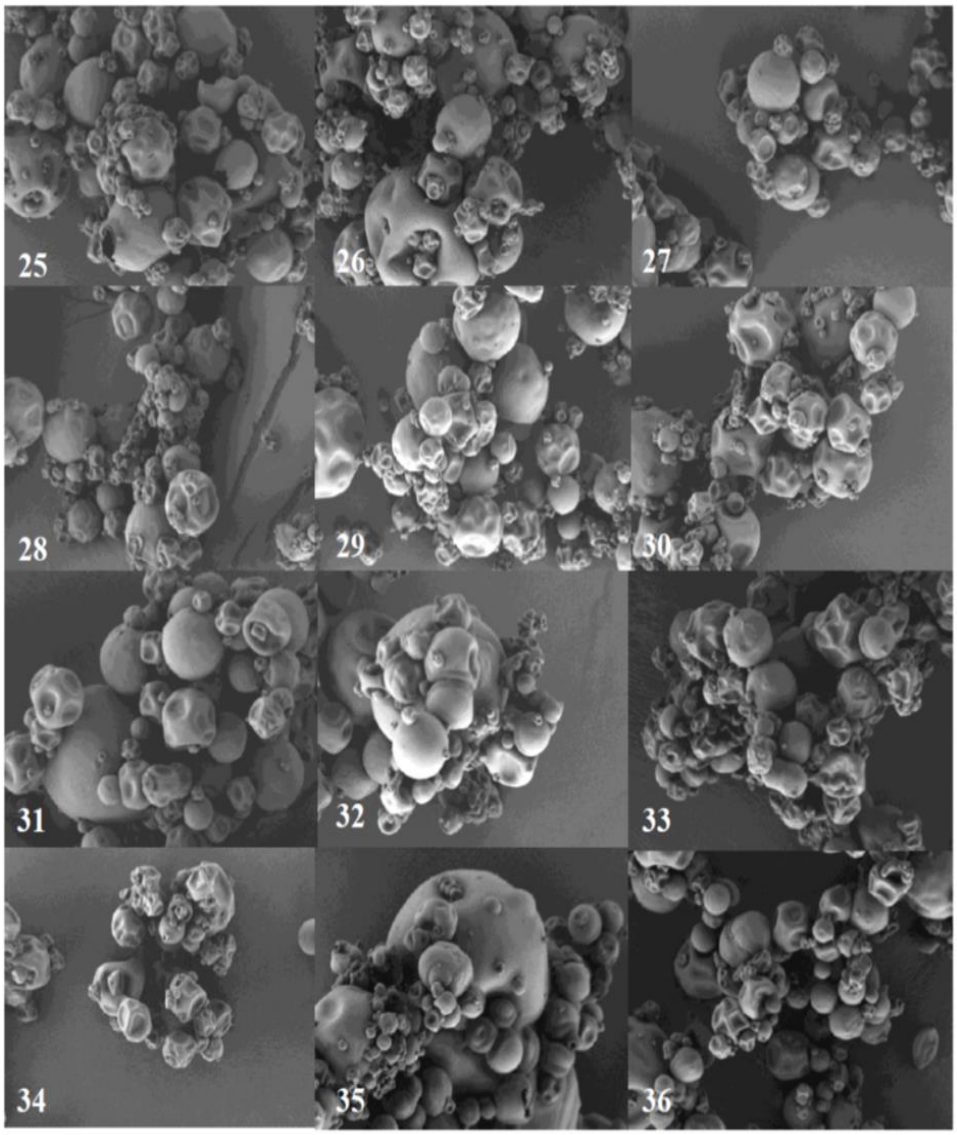
Tüm denemeler için partikül morfolojisi incelendiğinde genel olarak partiküllerin aglomerasyon (topaklaşma) gösterdiği görülmektedir. Akabilirlik özelliklerinin kötü olması, partiküllerin birbirine yapışması ve topaklanma sorunları SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlarla da doğrulanmaktadır.



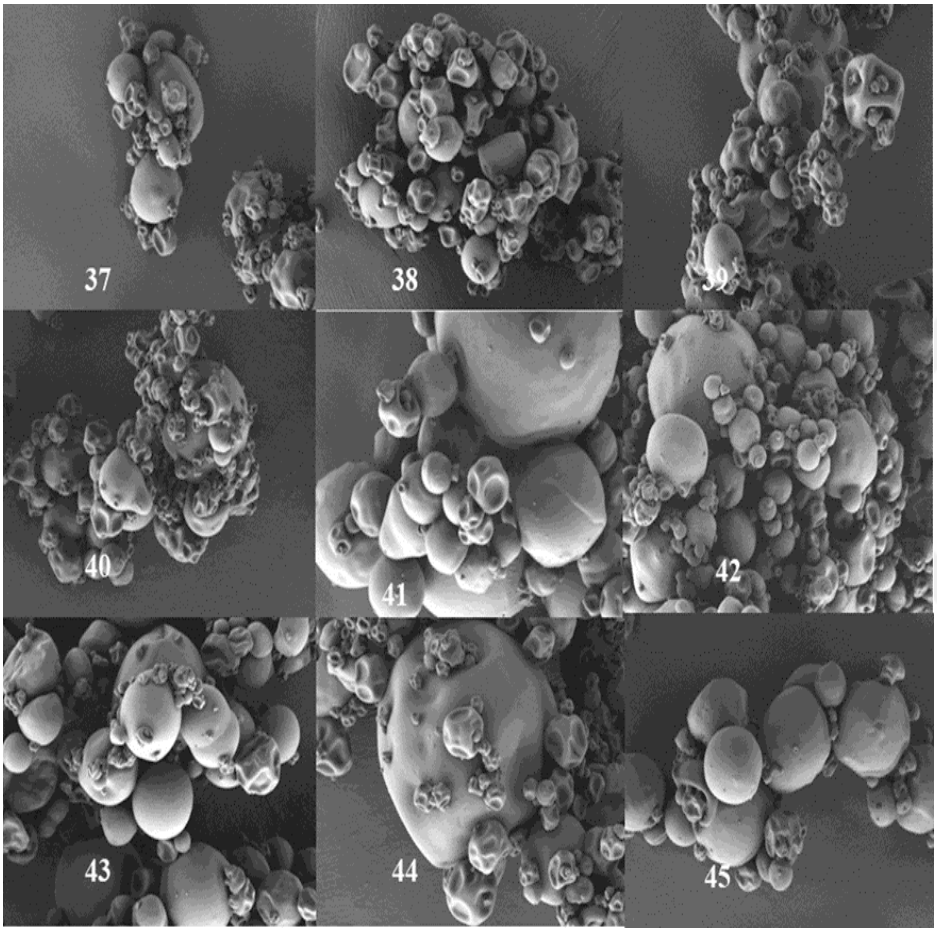

**Şekil 4.7** Deneme planına göre üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları (devam ediyor).




**Şekil 4.7** Deneme planına göre üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları (devam ediyor).




**Şekil 4.7** Deneme planına göre üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları (devam ediyor).




**Şekil 4.7** Deneme planına göre üretilen enkapsüle propolis tozlarına ait SEM fotoğrafları

### 4.1.2. Enkapsüle Propolis Tozlarının Kimyasal Özellikleri

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında elde edilen enkapsüle propolis tozlarının kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için; toplam ve yüzey fenolik madde miktarı, antioksidan aktivitenin DPPH ve ABTS yöntemleri ile analizleri, *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortamında propolis tozlarının % açılımı analizleri ve enkapsüle propolis örneklerinde fenolik madde profili analizleri gerçekleştirilmiş ve enkapsülasyon

etkinlikleri hesaplanmıştır. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen enkapsüle propolis tozlarının kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen analizlerin her biri ayrı ayrı incelenerek istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir.

#### 4.1.2.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı, Yüzey Fenolik Madde Miktarı ve Mikroenkapsülasyon Etkinliği

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile 45 farklı proses koşulunda enkapsüle edilmiş propolis tozlarının spektrofotometrik yöntemlerle belirlenen toplam fenolik madde miktarı 47.26 ile 79.32 mg GAE/ g km aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Toplam fenolik madde miktarı geniş bir aralıkta değişim göstermiştir ve bu durum karışım ve proses değişkenlerinin toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisinden kaynaklanmaktadır. Karışım değişkenlerinden MD oranı ve WPI oranı ile proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı, hava giriş ve çıkış sıcaklığının toplam fenolik madde üzerine önemli ölçüde ($p<0.05$) etkisi olduğu görülmektedir (Çizgelge 4.10). Püskürtmeli kurutucu hava giriş ve çıkış sıcaklıklarının artışı enkapsüle propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarında artışa neden olmuştur. Bununla birlikte, maltodekstrin oranının artması ile hava giriş ve/veya çıkış sıcaklığının da artması sonucu yüksek fenolik madde miktarına sahip ürünler elde edilmiştir. Franceschinis vd. (2014), püskürtmeli kurutma işlemiyle elde edilen toz ürünlerin işlem sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalmasının ürünlerde önemli bir biyoaktif bileşik kaybına neden olduğunu rapor etmişlerdir. Ancak beklenilenin aksine enkapsüle edilen propolis tozlarında yüksek hava sıcaklıklarında, düşük hava sıcaklıklarına kıyasla daha düşük fenolik madde miktarı gözlemlenmemiştir. Bu durum kaplama materyalinde yer alan karbonhidratların yüksek oranlarda kullanıldığı durumlarda yüksek hava sıcaklığı ile karşılaşması sonucu gerçekleşebilen kabuk oluşumu ile açıklanabilir. Propolisin püskürtmeli kurutma işlemiyle enkapsülasyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda, formülasyona Arap gamı eklenmesinin propoliste yer alan polifenol içeriğinin daha yüksek oranda yapıda tutulmasını sağladığı bildirilmiştir (Busch vd., 2017; da Silva vd., 2013). Ayrıca yüksek hava giriş ve çıkış sıcaklıklarında oluşan kabuğun ısı transferini sınırlandırmasının yanı sıra karbonhidrat oranının artması da kabuk kalınlığını

arttırarak ısı transferini önemli ölçüde sınırlandırmıştır. Janiszewska ve Witrowa-Rajchert (2009), kaplama materyalindeki MD oranındaki artışla birlikte kapsüllenmiş aromaların daha yüksek oranda kapsül içerisinde tutulduğunu, bu duruma kapsüllerden aromanın uzaklaşmasını önleyen daha bir kalın kabuğun daha hızlı bir şekilde oluşturulmasının ve çözeltinin daha fazla viskoziteye sahip olmasının sebep olduğunu bildirmişlerdir. Şekil 4.8'de verilen karışım değişkenleri için pertürbasyon grafiği incelendiğinde de kaplama materyalindeki maltodekstrin oranı arttıkça ürünün toplam fenolik madde miktarının arttığı görülmektedir. Kaplama materyali olarak karbonhidrat bazlı maltodekstrinin tercih edilmesinin sebebi, yüksek çözünürlüğe, yüksek konsantrasyonda düşük viskoziteye ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmasıdır (Gharsallaoui vd., 2007). Camsı geçiş sıcaklığının ($T_g$) altındaki sıcaklıklarda karbonhidrat moleküllerinin hemen hemen hiç hareketliliği yoktur yani amorf yapıdadırlar. Camsı yapılar, fiziksel olarak $T_g$'nin altında stabildirler ve şekillerini korurlar (Heinrich ve Palzer, 2011). Enkapsülasyon işleminde kullanılan maltodekstrinlerin DE'leri (dekstroz eşdeğeri) de enkapsüle tozların fenolik madde içeriklerinin korunması üzerinde etkilidir. (Ersus ve Yurdagel, 2007), yaptıkları bir çalışmada yüksek düzeyde antosiyanin içeren siyah havuç ekstraktlarını, kaplama materyali olarak farklı DE değerlerine sahip maltodekstrinleri kullanarak püskürtmeli kurutma yötemi ile kurutmuşlardır. Çalışma sonucunda yüksek hava giriş sıcaklıklarının (>160-180°C) daha fazla antosiyanin kaybına neden olduğunu, ayrıca 20-21 DE'ye sahip maltodekstrin kullanıldığında kurutma işleminin sonunda en yüksek antosiyanin içerikli toz ürünün elde edildiğini bildirmişlerdir. Sütün püskürtmeli kurutma ile kurutulması işlemi, bir mikrokapsülleme olarak düşünüldüğünde; süt yağı, laktoz ve süt proteinlerinin bir karışımından oluşan bir duvar malzemesi ile oksidasyona karşı korunan çekirdek malzemedir. Bu karışımda karbonhidratlar camsı yapı oluşumunu sağlarken, proteinler emülsifikasyon ve film oluşturma özellikleri sağlar (Gharsallaoui vd., 2007). Camsı mikrokapsülatlar oluşturmak için disakkaritler, oligosakaritler, maltodekstrinler, glikoz şurupları, nişastalar gibi karbonhidratlar yaygın olarak tercih edilmektedir (Heinrich ve Palzer, 2011). Enkapsüle propolis tozlarının SEM görüntülerinde yer alan pürüzsüz ve düzgün küresel partiküller,

kaplama materyali olarak kullanılan maltodekstrinin, yapısında yer alan düşük molekül ağırlıklı şekerlerden kaynaklı olarak, hızlı bir şekilde camsı yapıya geçmesi ve kabuk oluşumunun kısa sürede tamamlanmış olması ile ilişkilendirilebilir. Maltodekstrinin yapısındaki düşük molekül ağırlıklı şekerler, püskürtmeli kurutma sırasında partikül yüzeyinde bir plastikleştirici etki göstermektedir (Koç vd., 2015; Loksuwan, 2007). Bu mekanizma ile partikül içerisine ısı transferinin azalması sonucunda yapıda bulunan fenolik bileşikler korunmuştur.

Benzer şekilde, proses değişkenlerine ait pertürbasyon grafiği incelendiğinde de hava giriş ve çıkış sıcaklıkları arttıkça toplam fenolik madde miktarının arttığı açıkça görülmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklar kullanıldığında kurutma hızı artacağından dolayı kurutma işlem süresi kısalacaktır. Rezende vd. (2018), püskürtmeli kurutma işleminde daha yüksek giriş sıcaklıkları kullanılmasına rağmen, kurutma süresinin çok kısa olması nedeniyle işlem sırasında biyoaktif bileşik kayıplarının oldukça düşük olduğunu ve böylece toplam fenolik madde içeriği yüksek ürünler elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bununla birlikte pertürbasyon grafiğinde homojenizasyon hızının da toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisi olduğu görülmesine rağmen bu değişken hava giriş ve çıkış sıcaklıkları kadar etkili değildir. Fakat homojenizasyon hızlarının kaplama materyalleri ile olan etkileşimi ise istatistiksel olarak toplam fenolik madde içeriği üzerine etkilidir. WPI oranının maksimum olduğu durumda yani kaplama materyalinin sadece WPI'dan oluşması durumunda homojenizasyon hızının artmasıyla birlikte toplam fenolik madde miktarında azalma gerçekleşmektedir. Bu durumun sebebi emilsüyon hazırlama aşamasında proteinlerin köpürme özelliklerinden dolayı daha fazla havanın emilsüyon içerisine girerek fenolik maddelerin bozulmasına imkan sağlamasıdır. WPI içeriğinin artmasıyla birlikte daha fazla hava kabarcıklarının sisteme girdiğinin kanıtı olarak da elde edilen partiküllerin yoğunluklarındaki kaplama materyali oranındaki değişim gösterilebilir (Şekil 4.2). Kabuk oluşumu aynı zamanda kütle transferini de sınırlandırdığından fenolik bileşiklerin enkapsüle yapıdan dışarıya çıkarak zarar görmesini engellemektedir. Nitekim bu durumda kabuk oluşumuyla partikülün nem miktarı da artmıştır, böylece üründen nem ile birlikte fenolik

maddelerin kabuk dışına çıkışı büyük ölçüde engellenmiştir. Bu durum toplam fenolik madde içeriğinde artışa sebep olmuştur.

Enkapsüle toz ürünlerin yüzey fenolik madde miktarının belirlenmesi, enkapsülasyon etkinliğini hesaplanması için gereklidir. Propolisin enkapsülasyon etkinliği de göz önünde bulundurulduğunda, yüzey fenolik madde miktarının az olması, etkili bir enkapsülasyon işleminin gerçekleştirildiğinin göstergesi olarak kabul edilebilir (Baysan vd., 2019). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile 45 farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik madde miktarı 1.82 ile 4.67 mg GAE/ g km aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Çizelge 4.10'da verilen ANOVA sonuçları değerlendirildiğinde maltodekstrin oranı ve WPI oranı karışım değişkenleri ile homojenizasyon hızı, hava giriş ve çıkış sıcaklığı proses değişkenlerinin yüzey fenolik madde üzerine önemli ölçüde ($p<0.05$) etkisi olduğu görülmektedir. Yapılan denemeler sonucunda püskürtmeli kurutucu hava giriş ve çıkış sıcaklıklarının artışının, enkapsüle propolis tozlarının yüzey fenolik madde miktarında artışa neden olduğu görülmüştür. Püskürtmeli kurutma işlemi sırasında, giriş havası sıcaklığının çok yüksek olması, biyoaktif maddelerin miktarını önemli ölçüde azaltabilirken, çok düşük olması ise yüksek nem içeriğine ve istenmeyen, yapışkan bir toz ürün elde edilmesine yol açmaktadır (Fang ve Bhandari, 2010). Damlacık yüzeyinde hızlı bir şekilde yarı geçirgen bir zarın oluşumunun sağlanması için giriş hava sıcaklığının yüksek olması istenir. Ancak yine de kuru üründe termal hasara, kurutma sırasında kayıpları artıran aşırı kabarcık büyümesine ve yüzey bozulmalarına neden olacak kadar yüksek olmaması arzu edilir (Reineccius, 2004). Her ne kadar proses değişkenlerinin yüzey fenolik madde miktarlarının değişimi üzerine etkili olduğu görülse de propolis tozlarının yüzey fenolik madde miktarları çok dar bir aralıkta değişmektedir.

Karışım değişkenlerinden WPI miktarlarının artmasıyla birlikte proses değişkenlerinin yüzey fenolik madde üzerine olan etkisi sınırlı düzeyde kalmıştır. Fakat WPI oranının maksimum olduğu durumda yüzey fenolik madde miktarı maksimuma ulaşmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde tüm proses değişkenleri

aynıyken sadece WPI miktarı arttırıldığında (örneğin 16 ve 17. denemelerde) partiküllerin yüzeyindeki dişli yapının arttığı görülmektedir. Kurutma esnasında partikül içerisindeki su buharı dışarı çıkamadığı için yüzeyde proses değişkenlerine bağlı olarak herhangi bir çatlama, patlama veya kırılma mevcut değildir. WPI miktarı maksimum olduğunda yüzey fenolik madde miktarının fazla olması ise emilsüyon aşamasındaki değişim ile ilişkilidir.

MD oranı arttığında ise pürüzsüz yapının arttığı, aynı zamanda da nem miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durum partiküller içerisindeki su buharının toz üründen dışarı rahat bir şekilde hareket edebilmesiyle ilişkilidir. Bu sebeple MD miktarının artmasıyla birlikte yüzeydeki fenolik madde miktarındaki değişim proses değişkenlerinden daha fazla etkilenmektedir. MD oranı fazla olduğu durumda hava sıcaklıklarının artmasıyla birlikte yüzey fenolik madde miktarı artış göstermektedir. Bu durumun sebebi olarak damlacıkların kuruması esnasında yüzeyde oluşan kabukta meydana gelen çatlama, patlama veya kırılmalar gösterilebilir. Baysan vd. (2019) da giriş ve çıkış sıcaklıklarının artmasıyla yüzey fenolik madde miktarının arttığını bildirmiştir. Bu durumun, püskürtmeli kurutma işlemi sırasında partiküllerin parçalanması nedeniyle çekirdek materyalin yüzeye taşınmasıyla ilişkili olduğu rapor edilmiştir.

Karışım ve proses değişkenlerinin yüzey fenolik madde miktarı üzerine etkisinin beklendiği gibi toplam fenolik madde miktarına etkisi ile uyumlu olduğu görülmüştür. Kaplama materyalindeki maltodekstrin miktarının artması sonucu toz üründe tespit edilen yüzey fenolik madde miktarında azalma bulunmuştur. Bu durum toplam fenolik madde miktarı için açıklanan kabuk oluşumu mekanizması ile ilişkili olup, fenolik bileşiklerin partikül içerisinde etkili bir şekilde enkapsüle edilmesini sağlamıştır.

Mikroenkapsülasyon çalışmalarında incelen en önemli faktörlerden biri enkapsülasyon etkinliğidir (EE). Enkapsülasyon işleminin etkinliğini belirleyen parametrelerin başında kullanılan kaplama materyallerinin ve stabilizatörlerin tipi gelmektedir (de Barros Fernandes vd., 2014; Gharsallaoui vd., 2007; Jafari vd.,

2008). Peynir altı suyu proteini izolatı ve maltodekstrinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolisin enkapsülasyonunda kaplama materyali olarak tercih edilmelerinin nedeni; yüksek konsantrasyonda düşük viskoziteye sahip olmaları, kapsülleme işlemi esnasında kolay işlenebilmeleri, emülsiyon ve dispersiyon özelliği göstermeleri, yüksek emülsiyon stabilitesi sağlama potansiyelleri, propolis ile işlem esnasında ve depolama sırasında propolisin özelliğini bozacak şekilde reaksiyona girmemeleri, düşük maliyetlileri ve kolay tedarik edilebilir olmasıdır. Stabilizatör olarak kullanılan poligliserol polirisinolat, emülsiyonların yağ ve su arasındaki serbest enerji ara yüzündeki azalmayı sağlaması ve iyi bir stabilizasyon sağlaması yönünden tercih edilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar dikkate alındığında püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonu için tek bir kaplama materyali kullanmak yerine protein bazlı peynir altı suyu protein izolatı ve karbonhidrat bazlı maltodekstrinin ve bir stabilizatörün birlikte kullanılmasının daha uygun olduğu belirlenmiştir. Peynir altı suyu proteini izolatı yüzey aktif özelliği, kurutma işlemi esasında film oluşturma yeteneği ile birleştiğinde özellikle şeker-protein solüsyonlarının yapışkanlığının üstesinden gelebilme özelliğinden dolayı tercih edilmiştir. Karbonhidrat bazlı maltodekstrin ise yüksek çözünürlük, düşük viskozite, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu için kullanılması uygun görülmüştür.

Toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak belirlenen enkapsülasyon etkinliği ise %91.80 ile 97.53 aralığında değişmektedir (Çizelge 4.9). Toplam fenolik madde miktarları geniş bir aralıkta değişim göstermesine rağmen enkapsülasyon etkinliği daha sınırlı değişim göstermiştir.

Elde edilen enkapsüle propolis tozlarının enkapsülasyon etkinliği, toplam fenolik madde miktarıyla pozitif bir korelasyon (r=0.600), yüzey fenolik madde miktarıyla negatif bir korelasyon göstermektedir (r=-0.830). Enkapsülasyon etkinliğinin, yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak daha fazla değişim gösterdiği görülmektedir. Literatürde gerçekleştirilen özellikle yağ bazlı materyallerin çekirdek materyal olarak kullanıldığı enkapsülasyon çalışmalarında da EE,

yüzeydeki yağa bağlı olarak değişim göstermekte, toplam yağ miktarından ise sınırlı düzeyde etkilenmektedir (Premi ve Sharma, 2017). Bu durum bize sıcaklığa duyarlı biyoaktif bileşiklerle çalışıldığında, biyoaktif bileşen miktarının ciddi bir şekilde prosesten etkilendiğini, bu durumda proses koşullarının EE üzerine önemli düzeyde etkisi olduğunu göstermektedir. Koç vd. (2015), sızma zeytinyağının mikroenkapsülasyonu ile ilgili çalışmalarında toplam ve yüzey yağ içeriklerinin, kapsüllenmiş tozun mikroenkapsülasyon etkinliğini etkileyen ana parametreler olduğunu ve numunelerin yüzey yağ içeriğinin mikroenkapsülasyon etkinliği ile oldukça yüksek bir korelasyon gösterdiğini bildirmiştir.

Enkapsülasyon etkinliği (EE) için Şekil 4.11'de verilen iki bileşenli karışım pertürbasyon grafiği incelendiğinde artan maltodekstrin miktarına bağlı olarak enkapsülasyon etkinliğinin de arttığı görülmektedir. Tüm proseslerde %90'ın üzerinde tespit edilen enkapsülasyon etkinliği, propolisin içerdiği fenolik bileşiklerde etkili bir enkapsülasyon işlemi gerçekleştirildiğini göstermektedir. En yüksek enkapsülasyon etkinliği değerleri yüksek MD miktarı ve yüksek hava giriş ve çıkış sıcaklıklarında çalışılan koşullarda elde edilmiştir. Bununla birlikte EE, proses değişkenlerine göre sınırlı bir aralıkta değişiklik göstermiştir. Çünkü yüzey fenolik madde miktarı dar bir aralıkta değiştiği için, EE de dar bir aralıkta değişiklik göstermiştir. Propolis gibi bileşenlerin enkapsülasyonunda proses değişkenlerinin toplam biyoaktif bileşiklere etkisi fazladır. Bu sebeple proses koşullarının etkisinin, biyoaktif bileşikler içerisinden bir bileşenin seçilip (fenolik madde) enkapsülasyon etkinliğinin onun üzerinden değerlendirilmesi daha uygun olacaktır.

**Çizelge 4.9** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), ortalama enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesi (AA)

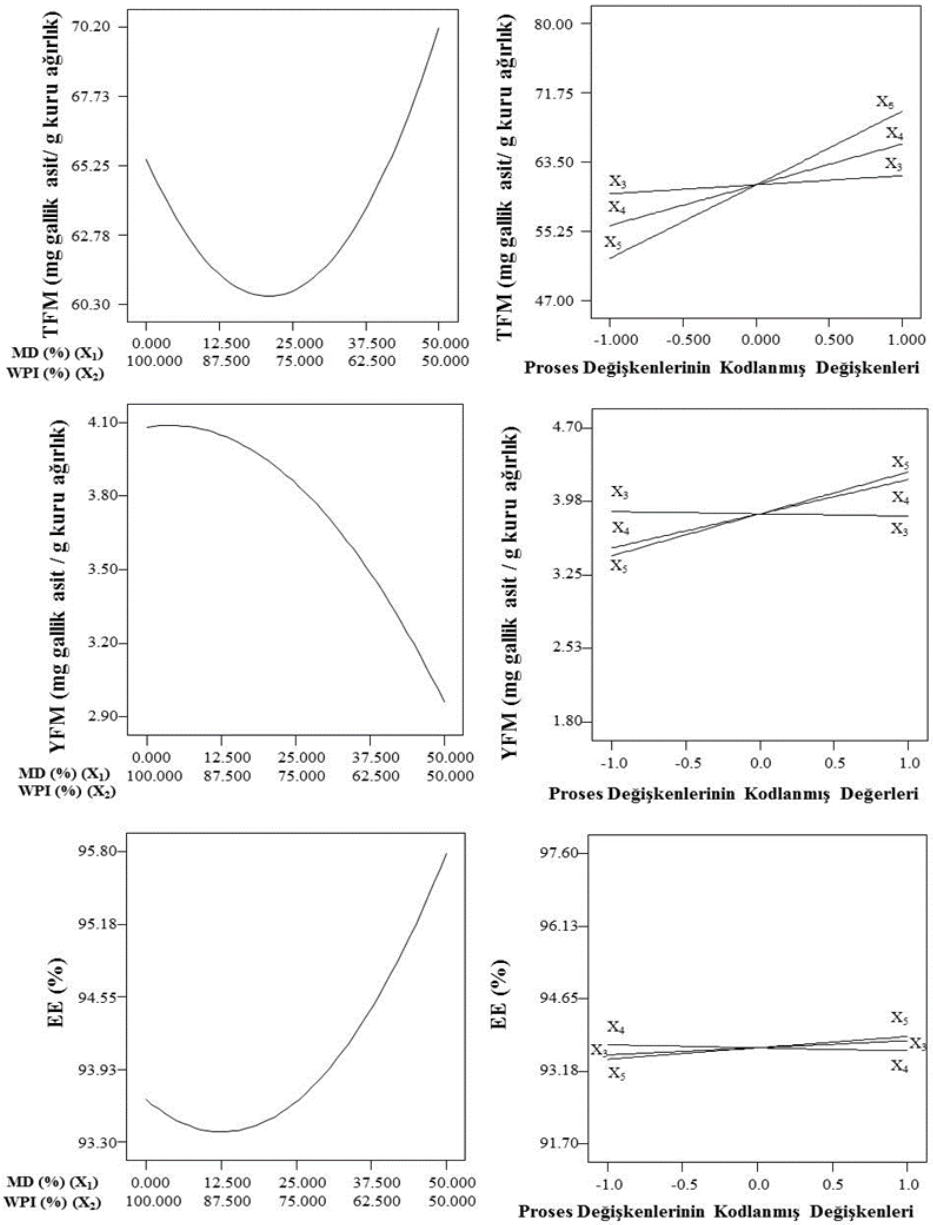
| No | TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) | YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) | EE (%) | DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık) | ABTS (mM troloks/ g kuru ağırlık) |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 67.17±0.32 | 4.09±0.10 | 93.91 | 242.05±0.44 | 58.15±1.45 |
| **2** | 70.18±0.42 | 4.13±0.02 | 94.12 | 247.41±1.99 | 58.47±0.86 |
| **3** | 70.77±0.21 | 4.67±0.02 | 93.41 | 257.45±6.71 | 59.10±1.73 |
| **4** | 72.90±0.21 | 3.71±0.01 | 94.91 | 256.6±3.48 | 61.59±0.83 |
| **5** | 73.65±0.21 | 3.52±0.01 | 95.22 | 256.01±7.67 | 59.87±1.13 |
| **6** | 73.42±0.32 | 1.82±0.09 | 97.53 | 246.11±2.01 | 58.52±1.48 |
| **7** | 66.28±1.27 | 2.29±0.01 | 96.55 | 247.04±5.56 | 60.86±0.60 |
| **8** | 72.26±0.74 | 3.75±0.01 | 94.82 | 243.95±4.24 | 59.63±1.94 |
| **9** | 69.97±0.74 | 2.04±0.01 | 97.08 | 255.53±2.11 | 60.30±0.26 |
| **10** | 70.62±0.42 | 3.26±0.01 | 95.39 | 256.16±3.83 | 60.46±1.17 |
| **11** | 55.05±0.74 | 4.11±0.01 | 92.54 | 222.80±0.79 | 57.36±1.55 |
| **12** | 62.27±1.45 | 4.12±0.01 | 93.38 | 232.03±0.39 | 56.33±1.73 |
| **13** | 72.15±0.96 | 4.50±0.01 | 93.76 | 255.78±4.89 | 59.62±0.44 |
| **14** | 79.32±0.21 | 3.91±0.03 | 95.07 | 271.66±5.78 | 60.90±0.07 |
| **15** | 64.49±0.32 | 4.05±0.02 | 93.72 | 243.98±4.36 | 61.26±0.59 |
| **16** | 71.10±0.21 | 4.19±0.01 | 94.11 | 264.82±1.55 | 60.94±0.97 |
| **17** | 77.09±0.32 | 4.66±0.07 | 93.95 | 252.58±2.35 | 60.21±0.61 |
| **18** | 64.15±0.21 | 4.02±0.01 | 93.74 | 248.58±0.39 | 58.91±0.63 |
| **19** | 66.56±0.21 | 2.83±0.02 | 95.75 | 244.54±1.56 | 57.32±0.69 |
| **20** | 62.46±0.21 | 4.05±0.04 | 93.51 | 236.12±3.26 | 55.93±1.82 |
| **21** | 68.45±0.32 | 2.71±0.01 | 96.04 | 248.59±0.78 | 58.35±1.20 |
| **22** | 54.22±0.85 | 4.18±0.01 | 92.30 | 220.83±0.83 | 55.56±0.24 |
| **23** | 52.98±0.21 | 4.35±0.02 | 91.80 | 226.28±1.24 | 56.05±1.10 |
| **24** | 54.46±0.53 | 3.92±0.01 | 92.81 | 232.49±1.45 | 55.44±0.83 |
| **25** | 56.08±0.21 | 4.01±0.01 | 92.85 | 233.71±3.29 | 55.96±0.87 |
| **26** | 59.18±0.21 | 3.69±0.01 | 93.76 | 234.44±1.46 | 57.06±1.12 |
| **27** | 60.18±0.43 | 3.88±0.01 | 93.56 | 234.19±2.55 | 56.55±1.29 |
| **28** | 70.05±0.11 | 4.37±0.01 | 93.77 | 251.31±1.45 | 59.60±0.57 |
| **29** | 63.87±0.21 | 4.16±0.06 | 93.49 | 238.65±1.09 | 57.83±1.10 |
| **30** | 47.26±0.03 | 3.01±0.01 | 93.63 | 219.84±1.45 | 53.04±0.30 |
| **31** | 56.07±1.51 | 3.91±0.01 | 93.03 | 234.97±2.19 | 55.36±0.36 |
| **32** | 60.32±1.28 | 4.24±0.01 | 92.97 | 232.19±2.17 | 58.26±0.84 |
| **33** | 68.45±1.04 | 2.57±0.02 | 96.25 | 259.85±1.08 | 59.83±0.57 |
| **34** | 62.03±1.03 | 3.53±0.01 | 94.30 | 240.30±1.09 | 56.69±1.17 |
| **35** | 63.97±0.54 | 4.19±0.03 | 93.46 | 237.76±1.82 | 58.49±0.95 |
| **36** | 60.47±0.53 | 3.80±0.01 | 93.72 | 241.50±0.36 | 56.81±0.83 |
| **37** | 60.31±0.11 | 3.61±0.01 | 94.01 | 235.03±1.71 | 57.13±1.09 |
| **38** | 60.75±0.43 | 3.74±0.01 | 93.84 | 235.12±3.43 | 57.23±0.53 |
| **39** | 60.35±0.21 | 3.85±0.03 | 93.61 | 233.82±2.00 | 58.05±1.05 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **40** | 61.72±0.95 | 3.85±0.03 | 93.75 | 234.48±1.14 | 56.39±0.89 |
| **41** | 60.00±1.37 | 4.44±0.02 | 92.60 | 223.05±1.14 | 56.87±0.56 |
| **42** | 68.09±0.32 | 4.02±0.05 | 94.09 | 245.11±2.29 | 57.07±1.50 |
| **43** | 70.12±0.84 | 4.41±0.01 | 93.72 | 256.18±0.56 | 57.70±1.04 |
| **44** | 58.03±1.48 | 3.10±0.09 | 94.66 | 229.9±1.14 | 55.58±0.16 |
| **45** | 71.69±0.53 | 3.86±0.03 | 94.62 | 263.48±2.26 | 60.99±1.27 |

**Çizelge 4.10** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | **SD** | **TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)** | | **YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)** | | **EE (%)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 2061.69 | <0.0001* | 18.48 | <0.0001* | 62.94 | <0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 279.26 | <0.0001* | 5.35 | <0.0001* | 26.23 | <0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 488.12 | <0.0001* | 1.09 | <0.0001* | 11.40 | <0.0001* |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 4.04 | 0.2700 | 0.82 | <0.0001* | 1.95 | 0.0001* |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 0.11 | 0.8560 | 1.23 | <0.0001* | 2.47 | <0.0001* |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 7.68 | 0.1311 | 8.22 | <0.0001* | 15.14 | <0.0001* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 166.73 | <0.0001* | 0.033 | 0.2756 | 2.72 | <0.0001* |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 78.55 | <0.0001* | 0.026 | 0.3370 | 1.16 | 0.0020* |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 452.99 | <0.0001* | 0.18 | 0.0161* | 7.48 | <0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 46.34 | 0.0006* | 0.051 | 0.1812 | 0.20 | 0.1728 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 78.05 | <0.0001* | 0.21 | 0.0090* | $3.419 \times 10^{-3}$ | 0.8564 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 743.06 | <0.0001* | 0.074 | 0.1078 | 9.14 | <0.0001* |
| **Kalıntı** | 33 | 105.81 | | 0.90 | | 3.39 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 85.03 | 0.2573 | 0.37 | 0.9955 | 1.38 | 0.9962 |
| **Saf Hata** | 9 | 20.78 | | 0.52 | | 2.01 | |
| **Toplam** | 44 | 2167.50 | | 19.38 | | 66.33 | |
| **$R^2$** | | 0.9512 | | 0.9537 | | 0.9489 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.9349 | | 0.9383 | | 0.9319 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 35.997 | | 34.634 | | 34.105 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli




**Şekil 4.8** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri

#### 4.1.2.2. Antioksidan Aktivite

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri DPPH yöntemi ve TEAK yöntemi olmak üzere iki yöntemle belirlenmiştir. Propolis tozlarının antioksidan aktivite değerlerinin DPPH yöntemine göre 219.84 ile 271.66 mg troloks/g kuru ağırlık; TEAK yöntemine göre ise 53.04 ile 61.59 mM troloks/g kuru ağırlık aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Antioksidan aktivite değerlerinin belirlenen aralıklarda değişim göstermesi karışım ve proses değişkenlerinin antioksidan aktivite değerleri üzerine etkisini göstermektedir. Karışım değişkenleri olan MD ve WPI kaplama materyallerinin oranı ile proses değişkenleri olan homojenizasyon hızı, hava giriş ve çıkış sıcaklığının propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri üzerine etkisinin değerlendirildiği model uyumlu bulunmuştur (Çizelge 4.11).

**Çizelge 4.11** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının DPPH ve ABTS yöntemleri ile elde edilen antioksidan aktivite değeri üzerine ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | | DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite | | ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite | |
|---|---|---|---|---|---|
| | SD | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 6504.38 | <0.0001* | 150.58 | <0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 1563.46 | <0.0001* | 15.03 | <0.0001* |
| $X_1 X_2$ | 1 | 1017.57 | <0.0001* | 42.45 | <0.0001* |
| $X_1 X_3$ | 1 | 199.46 | <0.0001* | 6.91 | 0.0014* |
| $X_1 X_4$ | 1 | 171.31 | 0.0002* | 0.29 | 0.4824 |
| $X_1 X_5$ | 1 | 90.03 | 0.0046* | 0.049 | 0.7711 |
| $X_2 X_3$ | 1 | 429.11 | <0.0001* | 1.59 | 0.1048 |
| $X_2 X_4$ | 1 | 163.09 | 0.0003* | 1.69 | 0.0943 |
| $X_2 X_5$ | 1 | 1983.47 | <0.0001* | 45.27 | <0.0001* |
| $X_1 X_2 X_3$ | 1 | 0.66 | 0.7970 | 1.37 | 0.1304 |
| $X_1 X_2 X_4$ | 1 | 8.17 | 0.3668 | 5.45 | 0.0041* |
| $X_1 X_2 X_5$ | 1 | 1663.14 | <0.0001* | 60.46 | <0.0001* |
| **Kalıntı** | 33 | 322.13 | | 18.84 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 273.32 | 0.1238 | 15.64 | 0.1739 |
| **Saf Hata** | 9 | 48.82 | | 3.20 | |
| **Toplam** | 44 | 6826.52 | | 169.42 | |
| **$R^2$** | | 0.9528 | | 0.9344 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.9371 | | 0.9125 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 31.469 | | 26.095 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli kurutma yöntemi kullanılarak bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri

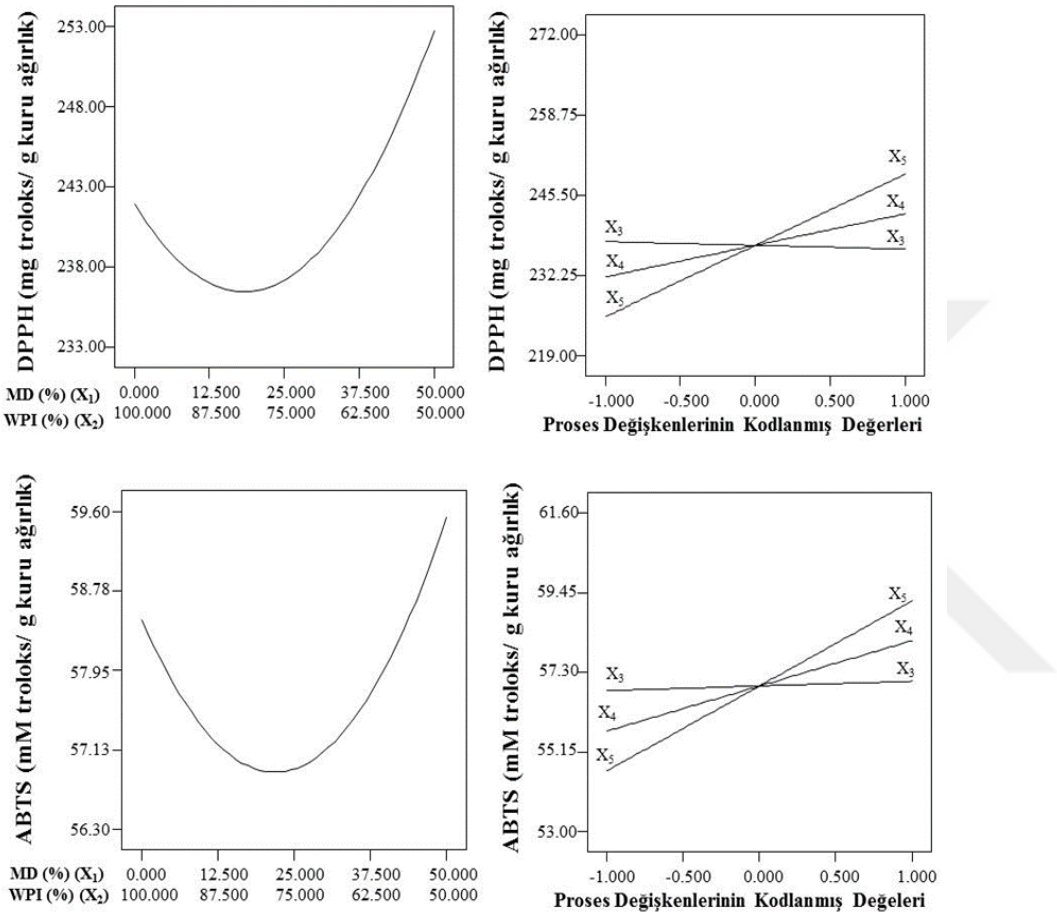
üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri Şekil 4.9'da sunulmuştur. DPPH ve ABTS yöntemlerinin antioksidan aktivite sonuçları yüksek bir korelasyon göstermektedir(r=0.750). DPPH ve ABTS yöntemlerinin sonuçlarına göre karışım ve proses değişkenlerinin antioksidan aktivite değerleri üzerine etkisi iki yönteme göre de benzer yönde değişim göstermiştir. Kaplama materyalinde yer alan MD ve WPI oranlarının her iki yöntemde de propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri üzerine önemli etkisi olduğu görülmüştür (Çizelge 4.11). İki bileşenli karışım pertürbasyon grafikleri incelendiğinde, MD oranının %0'dan yaklaşık %25 oranına kadar artan oranlarda kullanılması antioksidan madde miktarında azalmaya neden olmasına karşın; yaklaşık %25'den %50 oranına kadar kullanılması antioksidan aktivitede artış sağlamıştır. Busch vd. (2017), propolisin püskürtmeli kurutma yöntemiyle enkapsülasyonu işleminde formülasyona Arap gamının eklenmesinin, propolisin indirgeme gücünün, polifenol içeriğinin ve radikal temizleyici aktivitesinin daha yüksek oranda korunmasını sağladığını bildirmiştir.

Pertürbasyon grafikleri incelendiğinde hava giriş ve çıkış sıcaklıklarının artışı ile enkapsüle propolis tozlarının antioksidan aktivite değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Marquele vd. (2006), püskürtülerek kurutulmuş propolisin antioksidan aktivitesinin, ekstrakt besleme hızı ve hava çıkış sıcaklığından %0.1'lik bir anlamlılık düzeyinde etkilendiğini rapor etmiştir. Hava giriş ve çıkış sıcaklıklarının artışı ile propolis tozlarının sahip olduğu yüksek antioksidan aktivite değeri, aynı şekilde fenolik maddeleri de daha yüksek miktarda içermesi sebebiyle bu sonucu desteklemektedir. Fenolik madde miktarlarının gıdanın antioksidan aktivitesini etkileyebileceği bilinmektedir. Enkapsüle propolis tozlarının antioksidan aktivitesi ile toplam fenolik madde miktarı arasında yüksek korelasyon görülmektedir (r=0.890). Huang vd. (2006), Ahmed vd. (2010), Camire vd. (2002), Moyer vd. (2002) ve Oki vd. (2002) toplam antioksidan aktivitenin, toplam fenolik ve antosiyanin içeriği ile oldukça ilişkili olduğunu bildirmiştir. Toplam fenolik madde miktarında olduğu gibi yüksek hava giriş ve çıkış sıcaklıklarındaki kabuk oluşumunun ısı transferini sınırlandırması ve karbonhidrat oranının artması ile de kabuk kalınlığının artması, antioksidan aktivitenin yüksek sıcaklıklarda ve belirli

bir maltodekstrin konsantrasyonu üzerinde daha iyi korunmasına sebep olarak gösterilebilir. Baysan vd. (2019), hava giriş ve çıkış sıcaklıklarındaki artışla antioksidan aktivitenin arttığını, bu durumun Maillard reaksiyonu ile ilişkilendirilebileceğini, Maillard reaksiyon ürününün oldukça yüksek antioksidan kapasitesine sahip olduğunu (Morales ve Jiménez-Pérez, 2001) bildirmişlerdir. Propolis tozlarının antioksidan aktivite değerlerine homojenizasyon hızının etkisinin hava giriş ve çıkış sıcaklıklarının etkisine kıyasla daha az olduğu bulgulanmıştır.

aw değerleri ile DPPH ile belirlenen antioksidan aktivite değerleri (r=-0.480) arasında negatif bir korelasyon mevcuttur. Düşük aw değerlerinde antioksidan aktivitenin daha yüksek olduğu görülmektedir. Busch vd. (2017), radikal temizleyici aktivitenin daha düşük aw'de daha iyi korunduğunu belirtmişlerdir. Enkapsüle propolis tozlarının nem ve su aktivitesi değerlerinin yüksek bir korelasyon (r=0.930) gösterdiği de göz önünde bulundurulduğunda nem değerleri azaldıkça antioksidan aktivite artış göstermektedir(r=-0.470). Bu durum da beklenenin aksine bir durumdur ve nem miktarının yüksek hava giriş ve çıkış sıcaklıklarına bağlı olarak azalması ve bu esnada oluşan Maillard ürünlerinin yüksek antioksidan kapasitesine sahip olmasıyla ilişkilendirilebilir (Morales ve Jiménez-Pérez, 2001).

EE ile DPPH ile belirlenen antioksidan aktivite arasında pozitif bir korelasyon görülmektedir (r=0.580). EE etkinliği arttıkça toplam fenolik madde miktarında olduğu gibi antioksidan aktivitede de artışın gözlenmesi beklenen bir durumdur. Kapsül içerisindeki toplam fenolik maddelerin korunması, yüzeyde bulunan fenolik madde miktarının minimum olması ve antioksidan aktivitenin yüksek olması, propolisin yararlanılmak istenilen özelliklerinin önemli ölçüde korunduğunun, enkapsülasyonun iyi gerçekleştirilmiş olduğunun yani enkapsülasyon etkinliğinin yüksek olduğunun göstergesidir.




**Şekil 4.9** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının iki farklı yöntemle belirlenen antioksidan aktivite değerleri üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri

#### 4.1.2.3. İn Vitro Model Gastrointestinal Sistem İçinde Yer Alan Ağız, Mide ve Bağırsak Ortamında Enkapsüle Propolis Tozlarının % Açılımı

Enkapsüle edilen toz ürünlerde bulunan biyoaktif maddelerin gastro-intestinal sistemin (GIT) belirli kısımlarına hedeflenmiş bir şekilde salınmasını değerlendirmek için, GIT geçişi sırasında mikrokapsüllerin stabilitesini ve salınım davranışını in vivo denemelere geçmeden önce *in vitro* olarak test etmek

gerekmektedir (Kosaraju vd., 2006). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki açılım değerleri Çizelge- 4.12'de verilmiştir. Deneme planına göre farklı koşullarda üretilen enkapsüle propolis tozlarının ağız ortamındaki açılım oranları (AOA) %4.93 ile %11.15 arasında, mide ortamındaki açılım (MOA) %21.04 ile %36.72 ve bağırsak ortamındaki açılım (BOA) değerleri ise %14.64 ile %26.08 arasında değişmektedir (Çizelge 4.12). Karışım değişkenleri olarak seçilen peynir altı suyu protein izolatının ve maldodekstrinin oranlarındaki değişim enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortamındaki açılım değerlerini istatiksel olarak önemli düzeyde ($p<0.05$) etkilemektedir (Çizelge 4.13).

**Çizelge 4.12** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının sindirim analizi sonuçları

| No | AOA(%) | MOA (%) | BOA (%) |
|---|---|---|---|
| **1** | 8.62±0.12 | 32.56±0.28 | 20.80±0.04 |
| **2** | 9.30±0.13 | 26.90±0.15 | 19.96±0.02 |
| **3** | 8.18±0.92 | 23.35±0.05 | 20.56±0.14 |
| **4** | 7.66±0.11 | 21.20±0.62 | 19.80±0.05 |
| **5** | 7.82±0.41 | 24.98±0.15 | 18.17±0.07 |
| **6** | 9.82±0.47 | 21.90±0.98 | 17.95±0.09 |
| **7** | 10.10±0.52 | 21.34±0.08 | 17.22±0.04 |
| **8** | 10.62±0.06 | 26.16±0.37 | 18.62±0.08 |
| **9** | 7.57±0.18 | 21.16±0.75 | 17.37±0.05 |
| **10** | 8.00±0.88 | 23.62±0.71 | 16.64±0.08 |
| **11** | 9.38±0.86 | 25.64±0.03 | 21.28±0.05 |
| **12** | 9.86±0.17 | 29.27±0.04 | 21.14±0.05 |
| **13** | 5.12±0.85 | 24.76±0.02 | 15.98±0.06 |
| **14** | 7.40±0.14 | 23.88±0.01 | 16.26±0.03 |
| **15** | 5.72±0.16 | 25.18±0.27 | 19.56±0.01 |
| **16** | 5.91±0.46 | 23.07±0.07 | 17.45±0.02 |
| **17** | 4.93±0.23 | 24.28±0.90 | 14.64±0.04 |
| **18** | 6.88±1.66 | 31.29±0.71 | 19.30±0.07 |
| **19** | 11.15±0.08 | 24.80±0.51 | 18.79±0.01 |
| **20** | 9.20±1.53 | 26.72±1.09 | 21.39±0.04 |
| **21** | 8.06±0.58 | 24.62±0.70 | 17.14±0.02 |
| **22** | 8.50±1.20 | 30.99±0.25 | 22.86±0.03 |
| **23** | 7.71±0.58 | 29.12±0.71 | 25.00±0.03 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **24** | 9.49±1.34 | 36.72±0.26 | 23.44±0.09 |
| **25** | 7.71±0.24 | 30.51±0.06 | 22.15±0.05 |
| **26** | 8.29±2.63 | 29.66±0.37 | 21.51±0.10 |
| **27** | 7.67±1.33 | 30.09±0.19 | 21.82±0.03 |
| **28** | 5.82±0.30 | 30.90±0.17 | 19.41±0.06 |
| **29** | 7.22±0.97 | 23.40±0.44 | 17.96±0.03 |
| **30** | 11.05±0.94 | 33.33±0.23 | 26.08±0.09 |
| **31** | 8.75±0.49 | 31.25±0.18 | 23.59±0.26 |
| **32** | 8.49±0.95 | 21.04±0.31 | 20.03±0.08 |
| **33** | 8.03±0.45 | 24.94±0.26 | 17.82±0.05 |
| **34** | 8.99±0.70 | 29.21±0.40 | 20.28±0.03 |
| **35** | 7.14±0.40 | 31.98±0.17 | 20.55±0.03 |
| **36** | 7.87±0.14 | 30.20±0.65 | 21.99±0.04 |
| **37** | 8.78±0.46 | 30.30±0.08 | 21.85±0.04 |
| **38** | 8.67±0.01 | 30.53±0.03 | 21.19±0.07 |
| **39** | 7.92±0.80 | 30.43±0.53 | 21.58±0.01 |
| **40** | 8.65±0.96 | 32.91±0.01 | 21.50±0.05 |
| **41** | 8.74±0.11 | 26.49±0.20 | 23.78±0.12 |
| **42** | 7.74±0.04 | 30.90±0.64 | 17.01±0.05 |
| **43** | 7.69±0.12 | 27.38±0.12 | 20.94±0.10 |
| **44** | 9.03±0.01 | 34.25±0.44 | 24.01±0.07 |
| **45** | 6.84±0.31 | 24.79±0.16 | 18.75±0.04 |

**Çizelge 4.13** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirimi üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | **SD** | **Ağız** | | **Mide** | | **Bağırsak** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 76.56 | <0.0001* | 600.78 | <0.0001* | 253.75 | < 0.0001* |
| ***Linear Mixture*** | 1 | 0.25 | 0.3549 | 68.19 | <0.0001* | 40.93 | < 0.0001* |
| **$X_1X_2$** | 1 | 1.24 | 0.0442* | 274.62 | <0.0001* | 46.15 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 7.55 | <0.0001* | 5.24 | 0.2051 | 6.34 | 0.0162* |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 12.84 | <0.0001* | 0.010 | 0.9553 | 1.73 | 0.1940 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 1.33 | 0.0379* | 16.28 | 0.0293* | 5.59 | 0.0233* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 1.55 | 0.0257* | 34.38 | 0.0023* | 15.01 | 0.0004* |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 2.83 | 0.0034* | 64.46 | <0.0001* | 1.46 | 0.2329 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 7.60 | <0.0001* | 30.49 | 0.0037* | 37.96 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 3.61 | 0.0011* | 21.52 | 0.0132* | 0.39 | 0.5331 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 5.36 | 0.0001* | 38.44 | 0.0013* | 36.62 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 21.55 | <0.0001* | 62.48 | <0.0001* | 109.89 | < 0.0001* |
| **Kalıntı** | 33 | 9.35 | | 103.42 | | 32.56 | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Lack of Fit** | 24 | 7.32 | 0.3294 | 83.80 | 0.2351 | 20.77 | 0.8002 |
| **Saf Hata** | 9 | 2.03 | | 19.62 | | 11.78 | |
| **Toplam** | 44 | 85.91 | | 704.20 | | 286.31 | |
| **$R^2$** | | 0.8912 | | 0.8531 | | 0.8863 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.8549 | | 0.8042 | | 0.8484 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 21.786 | | 16.132 | | 21.898 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere maltodekstrin miktarı arttıkça ağız ortamındaki fenolik maddelerin açılımı artmış, hava giriş ve çıkış sıcaklığı arttığında ise ağız ortamındaki açılım düşmüştür. Fakat hava giriş sıcaklığının maksimum olduğu durumda WPI konstantrasyonunun artması da ağız ortamında fenolik maddelerin açılımını arttırmıştır. Bu sebeple ağız ortamında propolis tozlarının açılımı sadece kaplama materyallerinin tipine ve oranına bağlı olmayıp, proses koşullarından da etkilenmektedir. Hava giriş ve çıkış sıcaklığına kıyasla homojenizasyon hızının ağız ortamındaki açılıma etkisi sınırlı düzeyde kalmıştır. Genel olarak ağız ortamındaki açılım, mide ve bağırsak ortamlarındaki açılım oranlarına göre hedeflendiği gibi düşüktür.

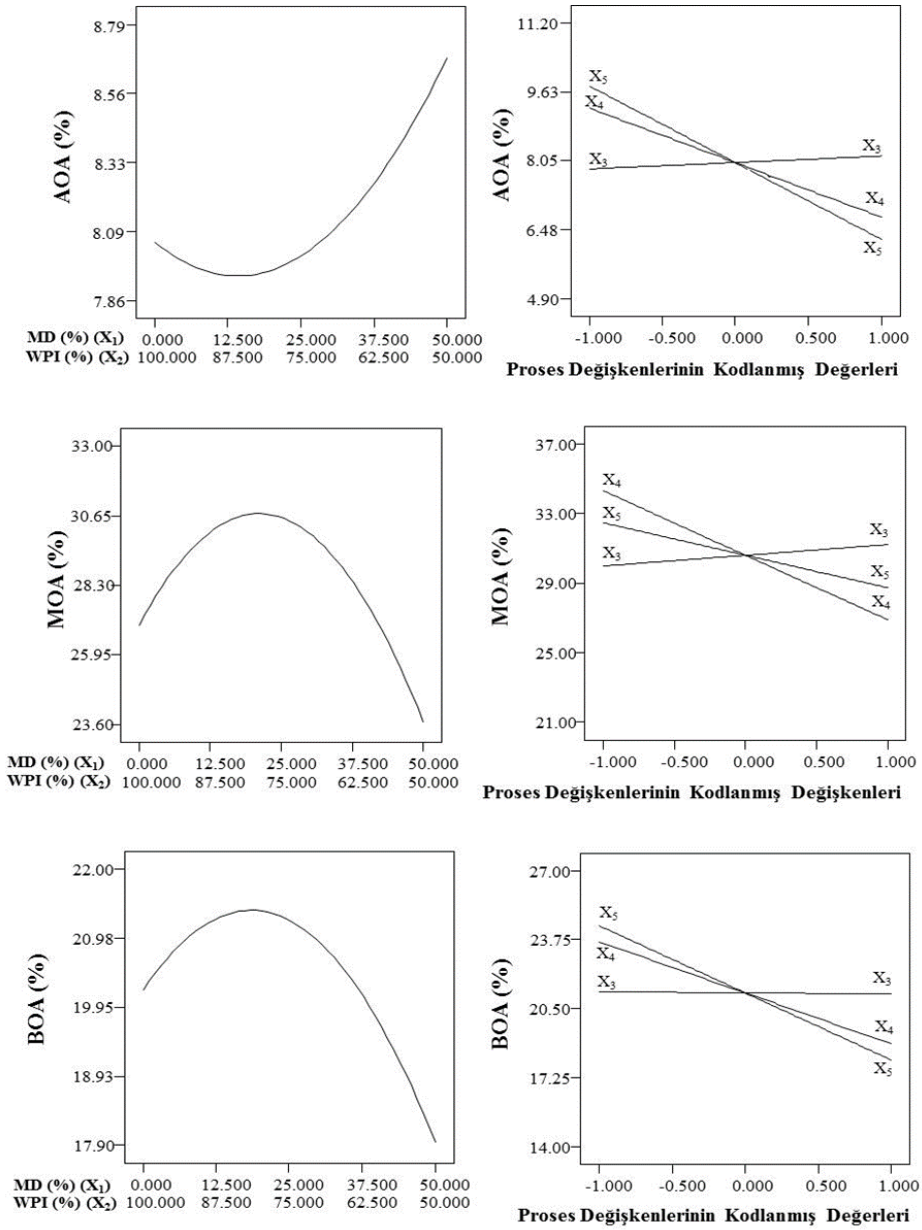
Mide ve bağırsak ortamında ise maltodekstrin oranı arttıkça fenolik maddelerin açılımı azalmıştır (Şekil 4.10). Hava giriş ve çıkış sıcaklığının artması ile birlikte mide ve bağırsak ortamlarındaki açılım oranları düşmüştür. Maltodekstrinin sağladığı kabuk oluşumu fenolik maddelerin mide ortamındaki salınımını ve asidik özellikte olan mide ortamından etkilenmesini büyük ölçüde engellemiştir. Ancak WPI konstantrasyonu maksimum olduğunda hava giriş sıcaklığının artması ile birlikte mide ve bağırsak ortamlarındaki açılım oranları artmıştır. WPI maksimum olduğunda yani kaplama materyali içerisinde MD oranı sıfır olduğunda, MD varlığında giriş ve çıkış hava sıcaklıklarının artmasıyla birlikte hızlı bir şekilde gerçekleşen kabuk oluşumu sağlanamadığı için enkapsülasyon işlemiyle gerçekleştirilmek istenilen fenolik maddelerin korunması işlemi tam anlamıyla sağlanamamıştır. Bu durum ağız ortamında WPI konsantrasyonu maksimumken, giriş ve çıkış hava sıcaklıkları arttırıldığında da geçerlidir. Ancak proteinlerin sindiriminin midede başlamasından dolayı ağızdaki açılım midedeki açılıma kıyasla

daha sınırlı düzeydedir. Diğer bir proses koşulu olan homojenizasyon hızının artması ile mide ortamındaki açılım artmıştır. Homojenizasyon hızının bağırsak ortamındaki açılım üzerine etkisi ise mide ortamındakine kıyasla oldukça azdır ve sınırlı düzeyde kalmıştır.

Genel olarak hava giriş ve çıkış sıcaklığının yükselmesi ile birlikte püskürtmeli kurutma sonucu ile elde edilen enkapsüle propolis tozlarının yüzeyinde kalın bir kabuk tabakası oluşmaktadır. Bu durum kurutma işlemi esnasında fenolik maddeleri korurken, *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki tozların açılımını düşürmektedir. Karışım değişkenleri olarak seçilen peynir altı suyu protein izolatının ve maltodekstrinin oranlarındaki değişim ile birlikte proses değişkenleri de enkapsüle propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamındaki açılım değerlerini istatiksel olarak önemli düzeyde ($p<0.05$) etkilemektedir (Çizelge 4.13). Ayrıca enkapsülasyon etkiliği, mide ($r=-0.510$) ve bağırsak ($r=-0.470$) ortamlarındaki açılımlar ile negatif bir korelasyon göstermiştir, enkapsülasyon etkinliği arttıkça açılım miktarları azalmıştır. Binsi vd. (2017), yaptıkları bir çalışmada Arap gamı ve adaçayı özütü (SOE) ile stabilize edilmiş ve sadece Arap gamı (FOE) ile stabilize edilmiş balık yağı kapsüllerinden yağın salınmasının esas olarak mide sıvılarında bulunan asitler ve enzimler tarafından gerçekleştirilen duvar matrisi yüzeyinin parçalanma derecesine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. SOE kapsüllerinde oluşan güçlü polimer matrisinin mide sıvısında dahi mikrokapsüllerden yağ salınımını geciktirdiği bildirilmiştir. FOE'den daha yüksek yağ salınımı, enzimlerin daha kolay erişimine ve daha hızlı kapsül bozunmasına neden olan yüksek miktardaki kırık kapsüllerin varlığına dayandırılmıştır. Bu çalışmada ise enkapsüle propolis tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde protein miktarındaki artışla birlikte partikül yüzeyinde büyük diş oluşumları ve kabukta büzülmeler görülmüştür. Ancak SEM görüntülerinde kırık kapsüllerin varlığına rastlanmamıştır (Şekil 4.7).

Wang vd. (2018), şakayık tohumu yağını duvar materyali olarak peynir altı suyu protein izolatı, mısır şurubu ve soya lesitini (%0.75) kombinasyonu kullanarak püskürtmeli kurutma yöntemi ile kapsüllemiştir. 2 saat süren SGF (pH=1.2)

sindirimi sonucunda mikrokapsüllerden yaklaşık %31.82 yağ salınımı gerçekleştiği ve kullanılan duvar materyalleri kombinasyonunun, insan midesinden geçiş sırasında biyoaktif maddeleri koruduğu bildirilmiştir. 3 saatlik bağırsak sindiriminden sonra ise mikrokapsüllerden salınan yağda keskin bir artış (%52.18±%3.82) görüldüğü rapor edilmiştir. Bu durum, WPI ve MD karışımından oluşan kapsül duvarının pankreatinin içinde yer alan amilaz ve proteaz enzimleri tarafından sindirilmesiyle ve yapıdan yağ salınımın gerçekleştirilmesiyle açıklanmıştır (Can Karaca vd., 2013; Karaca vd., 2013). Shen vd. (2011) ise mikrokapsüllenmiş ton balığı yağının *in vitro* sindirimi sırasında mide ortamındaki salınımının (%5.2±4.1), mideyle bağırsak ortamındaki toplam salınıma göre (%78.3±1.7) oldukça düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Binsi vd. (2017) ise, kapsüllere yüklenen yağın %80'inden fazlasının GI yolunda salındığını, bu sebeple kapsüllerin bağırsak ortamında salımının araştırılmadığını bildirmişlerdir. Enkapsüle propolis tozlarında da benzer bir durum mevcuttur, mide ortamındaki açılım oranları bağırsak ortamındaki açılım oranlarından daha fazladır. Sıvı propolis ekstraktında yer alan fenolik maddelerin *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki salınımı incelendiğinde ise ağız ortamında fenolik madde salınımının %11.96, mide ortamındaki fenolik madde salınımının %8.68, bağırsak ortamındaki fenolik madde salınımının ise %10.51 olduğu görülmüştür. Sıvı propolis ekstraktında yer alan fenolik maddelerin salınımı en fazla ağız ortamında gerçekleşmektedir ve bu durum enkapsüle edilmeden doğrudan tüketildiğinde sıvı propolis ekstraktının ağızda yarattığı acılık (bitter tad) hissiyle ilişkilendirilebilir. Elde edilen enkapsüle propolis tozları ile propoliste yer alan fenolik maddelerin ağızda salınımı minimuma indirilerek ağızda yarattığı acılık hissi de büyük ölçüde engellenmiştir.




**Şekil 4.10** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız, mide ve bağırsak ortamlarında sindirimi üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri

#### 4.1.2.4. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilen Propolis Mikrokapsüllerinin Fenolik Madde Profilinin Belirlenmesi

Enkapsüle propolis tozlarının içeriğindeki fenolik asitlerin ve flavonoidlerin miktarı, HPLC yöntemiyle 280 nm, 320 nm ve 360 nm'de gerçekleştirilen analizler sonucunda belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında incelenen fenolik asitler; 4-hidroksibenzoik asit (HB), 2,5-dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı (2,5 HB), hidroksisinnamik asit (HS), kafeik asit (CA), p-kumarik asit (PQ) ve trans-4-hidroksi-3-metoksinnamik asittir (MS). Flavonoidler ise krisin (CHR), apigenin(A), pinokembrin(P), quersetin(Q) ve galangindir(G). Busch vd. (2017), alkolsüz Arjantin propolisini maltodekstrin (w-oG), maltodekstrin- vinal gam (VG) ve maltodekstrin - Arap gamı olmak üzere üç farklı kaplama materyali karışımı kullanarak püskürtmeli kurutma ile yöntemi ile kurutmuşlardır. Kurutma işleminden önce ve sonra HPLC kullanılarak propoliste tanımlanan ana bileşenlerin galangin ve pinocembrin olduğu bildirilmiştir. Propolisin kimyasal bileşimi elde edildiği bölgenin bitki örtüsü ve iklim koşullarına bağlı olarak de farklılık göstermektedir. Örneğin; karasal iklime sahip bölgelerden elde edilen propolislerin, fenolik bileşikler, aromatik asitler ve onların esterleri bakımından daha zengin olduğu belirlenmiştir (Yavuz,2011).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis mikrokapsüllerinin fenolik asit miktarları Çizelge 4.14'te, flavonoid miktarları Çizelge 4.15'te ve bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit ve flavonoid miktarları üzerine ANOVA sonuçları Çizelge 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da verilmiştir. 45 farklı proses koşulunda üretilen enkapsüle propolis tozlarından toplam fenolik madde ekstraksiyon yöntemine göre ekstrakte edilen özütlerdeki fenolik asit ve flavonoid miktarları proses değişkenlerinden istatiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir (Çizelge 4.16-4.19) (MS ve A hariç). Enkapsüle propolis tozlarının spektrofotometrik yöntem ile belirlenen toplam fenolik madde miktarlarının ise proses değişkenlerinden önemli

düzeyde etkilendiği görülmektedir. Bu durumda makro boyutta incelendiğinde enkapsüle propolis tozlarının toplam fenolik madde içeriğinin proses değişkenlerinden etkilendiği ancak minör düzeyde yani fenolik asit ve flavonid madde miktarları bazında incelendiğinde proses değişkenlerinden etkilenmediği görülmektedir. Farklı üretim koşullarında elde edilen propolis tozlarının fenolik madde konsantrasyonundaki değişim sınırlı düzeyde kalmıştır. Fenolik asitlerin içerisinde kafeik asit (CA) miktarı (Çizelge 4.14) baskın olarak karşımıza çıkarken, flavonoidler içerisinde ise pinokembrin (P) ve krisin (CHR) miktarlarının (Çizelge 4.15) baskın olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.14** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

| No | HB | 2,5-HB | HS | CA | PQ | MS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 14.40±0.31 | 98.05±7.34 | 103.95±1.94 | 234.46±3.93 | 112.33±0.71 | 54.05±0.57 |
| **2** | 10.41±0.30 | 98.79±2.49 | 103.27±0.68 | 233.12±8.12 | 113.70±3.51 | 53.74±1.78 |
| **3** | 16.26±0.25 | 109.99±8.97 | 107.74±0.54 | 233.04±0.27 | 114.92±0.18 | 53.58±0.03 |
| **4** | 14.72±0.76 | 107.45±10.22 | 105.65±0.92 | 227.55±4.03 | 111.94±1.05 | 54.10±1.21 |
| **5** | 15.77±3.37 | 111.89±4.72 | 100.83±0.68 | 215.77±3.87 | 107.75±0.34 | 49.73±0.08 |
| **6** | 14.33±0.47 | 86.52±12.04 | 103.84±2.46 | 229.52±7.07 | 111.10±1.76 | 52.26±1.56 |
| **7** | 15.01±0.81 | 120.86±3.29 | 101.02±1.28 | 213.67±1.57 | 103.78±0.76 | 49.87±0.34 |
| **8** | 15.31±0.74 | 116.84±0.89 | 103.99±2.03 | 230.71±6.55 | 111.37±0.17 | 53.00±1.13 |
| **9** | 16.20±0.39 | 115.77±5.90 | 103.53±4.42 | 222.97±6.00 | 109.88±2.84 | 51.08±2.44 |
| **10** | 17.17±0.48 | 78.81±0.45 | 105.50±4.36 | 225.67±10.02 | 111.74±2.25 | 52.56±1.31 |
| **11** | 18.02±2.79 | 105.59±22.69 | 103.98±5.61 | 210.98±6.34 | 112.34±3.17 | 52.64±2.96 |
| **12** | 14.83±1.32 | 99.44±27.57 | 101.83±1.20 | 211.70±0.34 | 108.94±0.23 | 52.23±0.12 |
| **13** | 14.04±2.83 | 93.31±17.14 | 97.76±3.86 | 201.36±8.32 | 105.03±2.28 | 49.19±0.96 |
| **14** | 14.63±0.54 | 101.63±3.33 | 110.53±1.69 | 237.18±5.60 | 118.19±1.05 | 56.86±1.39 |
| **15** | 13.24±0.16 | 91.43±5.92 | 99.16±1.56 | 208.14±2.30 | 105.07±0.26 | 50.45±0.49 |
| **16** | 15.13±0.30 | 98.42±0.95 | 100.95±0.84 | 214.89±1.92 | 109.11±0.44 | 50.72±0.42 |
| **17** | 16.30±0.54 | 101.74±1.09 | 106.20±1.70 | 225.35±6.61 | 113.15±1.48 | 53.65±1.18 |
| **18** | 16.83±0.37 | 93.98±0.37 | 103.20±4.08 | 211.72±5.21 | 111.98±2.66 | 51.63±1.48 |
| **19** | 14.84±1.65 | 100.11±4.06 | 104.83±7.43 | 210.24±12.02 | 112.39±4.81 | 48.03±2.07 |
| **20** | 15.08±0.004 | 82.41±5.05 | 103.98±0.06 | 216.42±0.65 | 111.29±0.56 | 52.52±0.02 |
| **21** | 15.41±0.36 | 99.06±2.39 | 100.18±1.27 | 206.48±6.20 | 106.65±0.54 | 49.04±0.78 |
| **22** | 12.62±0.62 | 76.47±1.96 | 97.25±2.72 | 194.13±1.21 | 98.98±0.26 | 47.42±0.24 |
| **23** | 16.98±0.87 | 85.88±6.20 | 107.36±0.70 | 224.80±1.80 | 116.84±0.23 | 54.60±0.60 |
| **24** | 16.43±0.07 | 100.13±1.38 | 103.36±1.45 | 228.23±4.65 | 111.51±1.07 | 52.41±0.85 |
| **25** | 16.96±0.24 | 93.62±2.28 | 101.14±0.89 | 219.44±2.46 | 110.46±0.67 | 51.31±0.11 |
| **26** | 14.82±0.65 | 102.56±4.96 | 102.55±2.19 | 219.59±4.69 | 111.02±1.04 | 51.35±0.92 |
| **27** | 16.47±0.68 | 89.10±2.18 | 97.10±2.39 | 206.05±5.08 | 105.93±1.57 | 49.25±1.46 |
| **28** | 16.46±0.95 | 91.98±0.79 | 102.65±3.92 | 219.67±8.94 | 110.13±1.85 | 52.77±1.63 |
| **29** | 16.24±1.74 | 88.62±8.30 | 100.58±10.81 | 196.04±11.62 | 107.26±5.45 | 48.21±2.49 |
| **30** | 15.11±1.44 | 88.02±2.41 | 99.34±2.50 | 207.78±3.79 | 106.54±0.73 | 49.57±1.02 |
| **31** | 15.83±0.05 | 84.51±4.91 | 98.81±1.02 | 210.02±5.40 | 108.81±1.63 | 50.33±1.13 |
| **32** | 16.61±0.31 | 78.63±1.70 | 108.56±2.51 | 232.18±7.01 | 117.62±1.27 | 55.23±1.08 |
| **33** | 15.75±1.06 | 106.38±4.10 | 104.92±1.86 | 217.18±6.26 | 110.49±1.32 | 52.49±0.52 |
| **34** | 15.74±0.80 | 92.33±6.48 | 102.57±4.58 | 205.54±10.68 | 103.84±5.54 | 50.04±2.41 |
| **35** | 18.09±0.57 | 95.14±2.16 | 113.22±0.27 | 239.80±2.15 | 121.35±0.92 | 56.96±0.99 |
| **36** | 18.88±0.27 | 100.65±0.54 | 103.24±3.57 | 219.04±9.45 | 110.45±1.28 | 50.38±0.36 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **37** | 15.17±0.17 | 101.11±5.95 | 107.45±3.17 | 230.40±5.14 | 119.52±0.90 | 54.22±0.19 |
| **38** | 16.93±1.23 | 99.89±4.07 | 104.86±1.78 | 224.10±5.71 | 111.53±1.67 | 53.68±1.39 |
| **39** | 15.69±1.36 | 100.07±9.61 | 103.19±0.61 | 228.12±0.29 | 110.49±0.69 | 52.40±0.21 |
| **40** | 15.30±1.11 | 109.47±1.02 | 104.37±0.81 | 230.95±1.78 | 109.59±0.50 | 52.17±0.42 |
| **41** | 14.29±1.30 | 96.86±6.45 | 109.75±3.60 | 241.45±5.94 | 115.77±2.65 | 55.58±1.24 |
| **42** | 14.43±0.28 | 97.54±0.33 | 104.65±8.25 | 228.34±9.80 | 111.01±4.84 | 52.97±4.54 |
| **43** | 14.94±1.53 | 99.16±11.86 | 102.23±0.38 | 212.65±1.24 | 108.39±0.21 | 49.73±0.28 |
| **44** | 14.19±1.59 | 97.86±13.53 | 105.17±11.96 | 211.81±12.11 | 107.66±5.55 | 53.80±3.00 |
| **45** | 15.25±1.32 | 111.82±2.77 | 103.27±2.07 | 215.14±5.02 | 111.73±0.89 | 51.75±0.49 |

**Çizelge 4.15** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının toplam flavonoid miktarları (mg/kg KM)

| No | CHR | A | P | Q | G |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 1444.53±124.34 | 179.39±8.56 | 1323.86±6.42 | 15.70±2.07 | 660.01±13.91 |
| **2** | 2061.31±41.67 | 188.89±7.25 | 1304.77±32.46 | 17.27±1.27 | 667.58±6.79 |
| **3** | 1279.86±14.22 | 174.87±1.49 | 1374.08±4.17 | 15.73±0.03 | 687.35±13.17 |
| **4** | 1219.34±24.43 | 188.22±8.46 | 1295.73±11.14 | 16.66±1.13 | 685.37±7.32 |
| **5** | 1220.88±21.06 | 166.34±8.95 | 1293.53±7.76 | 14.87±1.57 | 644.32±19.89 |
| **6** | 1277.55±52.32 | 198.28±21.59 | 1367.64±18.95 | 18.90±1.89 | 651.60±25.04 |
| **7** | 1162.52±14.99 | 126.85±12.77 | 1286.30±7.54 | 11.46±1.06 | 556.82±4.22 |
| **8** | 1258.72±18.08 | 185.62±1.27 | 1362.94±12.15 | 19.18±1.63 | 679.87±27.07 |
| **9** | 1262.60±49.74 | 175.00±21.79 | 1344.40±21.37 | 14.60±2.07 | 668.10±52.09 |
| **10** | 1183.07±99.12 | 175.55±26.02 | 1349.24±31.69 | 17.50±2.21 | 568.93±46.30 |
| **11** | 1022.91±68.33 | 176.40±13.70 | 1228.24±27.88 | 16.02±1.44 | 484.20±36.42 |
| **12** | 1089.08±10.06 | 165.28±14.46 | 1220.26±0.74 | 13.82±1.68 | 561.78±26.07 |
| **13** | 1120.76±94.02 | 185.65±9.79 | 1247.23±34.42 | 17.44±1.39 | 566.91±27.25 |
| **14** | 1166.44±47.67 | 198.95±11.22 | 1380.87±9.19 | 17.88±1.53 | 630.88±20.50 |
| **15** | 1147.37±9.12 | 168.20±9.54 | 1236.03±8.31 | 15.97±1.24 | 567.81±19.84 |
| **16** | 1221.02±1.10 | 208.24±7.54 | 1318.29±5.61 | 21.50±0.73 | 649.77±0.45 |
| **17** | 1256.99±36.52 | 196.55±13.68 | 1344.88±24.09 | 18.76±1.55 | 635.89±44.55 |
| **18** | 1221.00±45.99 | 177.42±6.62 | 1298.31±25.60 | 17.44±1.03 | 601.52±4.72 |
| **19** | 1207.74±34.57 | 164.32±17.53 | 1260.34±59.74 | 12.98±2.77 | 606.89±14.06 |
| **20** | 1170.56±7.90 | 147.07±0.10 | 1301.61±1.34 | 11.84±0.28 | 553.14±8.48 |
| **21** | 1137.41±9.02 | 78.16±16.37 | 1272.29±8.57 | 4.85±0.60 | 424.33±36.08 |
| **22** | 1036.95±0.45 | 151.65±13.72 | 1164.16±9.10 | 3.68±0.06 | 508.50±1.19 |
| **23** | 1282.96±10.70 | 171.68±6.79 | 1328.16±9.58 | 17.70±1.50 | 612.23±29.10 |
| **24** | 1246.60±28.44 | 182.68±13.88 | 1356.98±14.08 | 18.58±1.66 | 657.79±36.14 |
| **25** | 1209.66±18.24 | 195.54±14.97 | 1315.69±8.42 | 4.69±0.91 | 609.39±23.82 |
| **26** | 1256.86±25.61 | 217.05±6.35 | 1331.34±14.27 | 21.64±0.16 | 658.53±8.10 |
| **27** | 1175.38±26.38 | 197.83±6.80 | 1273.84±24.29 | 18.09±1.86 | 583.66±2.20 |
| **28** | 1214.55±34.15 | 175.95±14.39 | 1361.42±21.60 | 18.52±1.53 | 594.50±39.08 |
| **29** | 1104.56±12.69 | 181.53±19.03 | 1177.68±71.30 | 16.53±1.82 | 522.83±42.32 |
| **30** | 1127.16±48.53 | 201.55±0.46 | 1286.90±15.04 | 21.12±0.22 | 609.58±1.93 |
| **31** | 1166.37±24.94 | 192.05±3.35 | 1293.08±11.83 | 20.63±1.01 | 592.59±4.58 |
| **32** | 1132.40±33.60 | 168.62±16.15 | 1350.93±21.49 | 19.34±1.99 | 536.39±26.48 |
| **33** | 1221.12±21.55 | 178.30±31.63 | 1345.36±3.69 | 7.28±1.81 | 519.75±35.67 |
| **34** | 1153.52±50.72 | 180.76±21.20 | 1247.22±51.70 | 18.78±2.06 | 604.48±39.14 |
| **35** | 1288.13±4.47 | 196.34±14.14 | 1411.35±3.24 | 18.77±1.52 | 627.13±27.06 |
| **36** | 1231.31±54.99 | 191.61±10.06 | 1365.80±23.85 | 19.53±1.46 | 640.26±30.59 |
| **37** | 1277.32±20.89 | 159.76±4.05 | 1400.42±18.98 | 18.82±1.42 | 689.02±5.87 |
| **38** | 1286.73±41.77 | 168.28±8.03 | 1390.10±17.65 | 18.27±2.00 | 642.79±34.28 |
| **39** | 1248.59±27.22 | 161.53±5.13 | 1336.48±3.60 | 19.39±1.03 | 637.42±16.69 |
| **40** | 1225.74±52.32 | 173.71±10.91 | 1353.79±9.84 | 18.74±3.16 | 632.54±21.46 |
| **41** | 1256.23±44.93 | 179.06±12.40 | 1342.51±13.53 | 15.15±0.93 | 635.29±21.25 |
| **42** | 1137.60±12.17 | 179.67±10.83 | 1361.65±56.02 | 17.99±1.21 | 623.32±32.35 |
| **43** | 1204.78±20.80 | 166.41±6.80 | 1297.37±3.85 | 15.66±0.67 | 608.61±6.51 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **44** | 1215.27±19.99 | 189.15±1.76 | 1358.58±37.25 | 17.55±0.70 | 629.49±14.46 |
| **45** | 1202.59±11.73 | 171.17±22.09 | 1320.22±1.37 | 13.31±2.16 | 572.26±0.11 |

**Çizelge 4.16** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | **SD** | **HB** | | **2,5- HB** | | **HS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 18.88 | 0.6831 | 1725.70 | 0.0831 | 159.74 | 0.2289 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 2.60 | 0.2937 | 733.90 | 0.0058 | 22.53 | 0.1531 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 7.58 | 0.0776 | 59.78 | 0.4060 | 30.44 | 0.0986 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 0.77 | 0.5661 | 112.54 | 0.2564 | 0.26 | 0.8760 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | $8.716 \times 10^{-3}$ | 0.9511 | 288.40 | 0.0735 | 7.88 | 0.3935 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 0.40 | 0.6788 | 18.17 | 0.6457 | 5.21 | 0.4868 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 5.46 | 0.1317 | 15.47 | 0.6713 | 1.48 | 0.7104 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 0.046 | 0.8882 | 208.65 | 0.1254 | 25.04 | 0.1327 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 2.42 | 0.3111 | 118.46 | 0.2446 | 2.98 | 0.5983 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 2.85 | 0.2720 | 287.38 | 0.0740 | 28.02 | 0.1124 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 0.023 | 0.9210 | 117.14 | 0.2471 | 5.05 | 0.4938 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 0.50 | 0.6430 | 73.10 | 0.3588 | 5.00 | 0.4958 |
| **Kalıntı** | 33 | 75.37 | | 2784.75 | | 347.69 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 55.37 | 0.5070 | 2529.12 | 0.0229 | 299.29 | 0.0952 |
| **Saf Hata** | 9 | 19.99 | | 255.63 | | 48.40 | |
| **Toplam** | 44 | 94.24 | | 4510.45 | | 507.43 | |
| **$R^2$** | | 0.4065 | | 0.7713 | | 0.6397 | |
| **Adj. $R^2$** | | -0.7409 | | 0.3291 | | -0.0570 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 2.121 | | 6.348 | | 4.716 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.17** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | **SD** | **CA** | | **PQ** | | **MS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 1323.89 | 0.5573 | 173.50 | 0.6194 | 92.18 | 0.0456* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 204.39 | 0.2271 | 52.25 | 0.1084 | 41.29 | 0.0027* |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 282.72 | 0.1572 | 18.64 | 0.3315 | 6.32 | 0.2132 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 7.45 | 0.8157 | 1.64 | 0.7717 | 3.37 | 0.3608 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 93.75 | 0.4105 | 5.11 | 0.6094 | 1.28 | 0.5713 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 41.30 | 0.5838 | 22.79 | 0.2836 | 3.31 | 0.3650 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 20.10 | 0.7020 | 0.87 | 0.8326 | 0.021 | 0.9420 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 156.36 | 0.2895 | 41.42 | 0.1513 | 10.50 | 0.1114 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 211.25 | 0.2196 | 7.31 | 0.5414 | 4.68 | 0.2825 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 260.55 | 0.1739 | 8.13 | 0.5197 | 7.01 | 0.1905 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 13.63 | 0.7526 | 1.30 | 0.7966 | 4.44 | 0.2950 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 18.59 | 0.7129 | 0.41 | 0.8842 | 3.13 | 0.3781 |
| **Kalıntı** | 33 | 4452.47 | | 633.22 | | 129.48 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 3527.64 | 0.2966 | 527.67 | 0.1643 | 106.74 | 0.1903 |
| **Saf Hata** | 9 | 924.83 | | 105.55 | | 22.73 | |
| **Toplam** | 44 | 5776.36 | | 806.72 | | 221.66 | |
| **$R^2$** | | 0.6673 | | 0.6366 | | 0.7265 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.0242 | | -0.0659 | | 0.1976 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 4.638 | | 4.865 | | 5.199 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.18** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam flavonoid (CHR, A ve P) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | | **CHR** | | **A** | | **P** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 80017.42 | 0.9869 | 11031.00 | 0.0066* | 26758.99 | 0.7096 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 5804.92 | 0.6435 | 516.53 | 0.2199 | 1994.40 | 0.4472 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 7610.18 | 0.5964 | 1492.09 | 0.0411* | 487.95 | 0.7060 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 272.36 | 0.9200 | 2694.80 | 0.0074* | 1834.77 | 0.4658 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 279.12 | 0.9190 | 1354.73 | 0.0510 | 550.07 | 0.6888 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 436.72 | 0.8988 | 2547.45 | 0.0090* | 701.50 | 0.6512 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 34101.77 | 0.2658 | 1.49 | 0.9469 | 1269.11 | 0.5436 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 4200.83 | 0.6937 | 120.85 | 0.5494 | 676.48 | 0.6570 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 18576.27 | 0.4094 | 969.90 | 0.0960 | 6272.71 | 0.1817 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 24314.57 | 0.3461 | 259.62 | 0.3818 | 6189.08 | 0.1845 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 1022.78 | 0.8458 | 471.46 | 0.2408 | 2396.38 | 0.4051 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 4390.03 | 0.6872 | 670.63 | 0.1636 | 780.13 | 0.6336 |
| **Kalıntı** | 33 | $8.781 \times 10^5$ | | 10902.21 | | $1.112 \times 10^5$ | |
| **Lack of Fit** | 24 | $7.973 \times 10^5$ | 0.0231 | 9499.25 | 0.0739 | 98275.22 | 0.0526 |
| **Saf Hata** | 9 | 80761.11 | | 1402.96 | | 12918.96 | |
| **Toplam** | 44 | $9.581 \times 10^5$ | | 21933.22 | | $1.380 \times 10^5$ | |
| **$R^2$** | | 0.4573 | | 0.8941 | | 0.6687 | |
| **Adj. $R^2$** | | -0.5918 | | 0.6894 | | 0.0281 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 3.929 | | 13.262 | | 4.190 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.19** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının toplam flavonoid (Q ve G) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | Q | | G | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 296.63 | 0.0914 | 34041.93 | 0.5309 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 7.82 | 0.4732 | 346.77 | 0.7498 |
| $X_1 X_2$ | 1 | 84.22 | 0.0232* | 3174.41 | 0.3377 |
| $X_1 X_3$ | 1 | 5.05 | 0.5637 | 1.71 | 0.9821 |
| $X_1 X_4$ | 1 | 21.52 | 0.2373 | 1028.11 | 0.5835 |
| $X_1 X_5$ | 1 | 62.84 | 0.0477* | 8085.80 | 0.1300 |
| $X_2 X_3$ | 1 | 3.78 | 0.6175 | 1902.12 | 0.4567 |
| $X_2 X_4$ | 1 | 2.75 | 0.6699 | 200.50 | 0.8084 |
| $X_2 X_5$ | 1 | 48.12 | 0.0811 | 10953.81 | 0.0799 |
| $X_1 X_2 X_3$ | 1 | 8.10 | 0.4656 | 6614.54 | 0.1696 |
| $X_1 X_2 X_4$ | 1 | 7.24 | 0.4900 | 642.21 | 0.6645 |
| $X_1 X_2 X_5$ | 1 | 2.02 | 0.7149 | 160.08 | 0.8284 |
| **Kalıntı** | 33 | 490.32 | | $1.107x10^5$ | |
| **Lack of Fit** | 24 | 452.25 | 0.0123 | 89966.93 | 0.2267 |
| **Saf Hata** | 9 | 38.07 | | 20710.64 | |
| **Toplam** | 44 | 786.95 | | $1.447x10^5$ | |
| $R^2$ | | 0.8781 | | 0.6534 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.6424 | | -0.0168 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 8.471 | | 5.426 | |

*$p<0.05$ seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarından yüzey fenolik madde ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen özütlerin fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.20 ve 4.21'de verilmiştir. Çizelge 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'te verilen ANOVA sonuçlarına göre kaplama materyali oranındaki değişime bağlı olarak enkapsüle propolis tozlarının yüzeyinde bulunan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları önemli seviyede değişmiştir ($p<0.05$). Enkapsüle propolis tozlarının spektrofotometrik ile belirlenen yüzey fenolik madde miktarları incelendiğinde de karışım değişkenlerinden önemli düzeyde etkilendiği görülmektedir. Karışım değişkenlerinin yüzey fenolik madde miktarları üzerindeki etkisi hem minör düzeyde ve hem de makro düzeyde incelediğinde görülebilmektedir. Kaplama materyali içinde yer alan maltodekstrin oranının artmasıyla birlikte, yüzeydeki fenolik asit ve flavonoidlerin konsantrasyonu azalmıştır. Nitekim örneklerin toplam fenolik madde miktarları da

maltodekstrin oranının artmasıyla birlikte artmıştır. Proses değişkenlerinin etkisi her ne kadar karışım değişkenleri kadar önemli düzeyde olmasa da, hava giriş ve çıkış sıcaklığının yükselmesiyle birlikte propolis tozlarının yüzeyindeki fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları artmıştır. Homojenizasyon hızının etkisi ise istatiksel olarak önemsiz düzeyde kalmıştır.

**Çizelge 4.20** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yüzey fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

| No | HB | 2,5-HB | HS | CA | PQ | MS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 10.71±0.44 | 52.31±7.52 | 94.22±0.33 | 206.00±3.45 | 98.59±1.65 | 48.79±0.16 |
| **2** | 7.46±0.31 | 66.29±0.36 | 101.75±0.97 | 227.51±0.17 | 107.59±0.89 | 52.39±0.42 |
| **3** | 10.39±0.18 | 74.62±0.65 | 91.65±1.68 | 193.36±5.03 | 97.74±3.13 | 45.81±0.83 |
| **4** | 4.90±0.03 | 56.06±0.49 | 71.34±2.82 | 149.97±12.12 | 75.02±6.45 | 34.93±1.50 |
| **5** | 9.14±0.06 | 60.21±1.86 | 48.74±0.55 | 101.05±1.06 | 56.24±0.55 | 24.42±0.08 |
| **6** | 2.77±0.001 | 28.35±0.54 | 28.37±2.32 | 54.94±3.07 | 30.75±2.29 | 12.85±0.53 |
| **7** | 5.64±0.49 | 34.31±4.88 | 28.82±5.87 | 59.75±12.17 | 33.54±6.97 | 11.58±1.40 |
| **8** | 10.28±0.53 | 69.99±1.85 | 61.98±1.18 | 131.62±5.27 | 68.23±2.64 | 31.58±0.45 |
| **9** | 5.37±1.00 | 40.00±21.49 | 33.90±5.84 | 72.05±23.98 | 37.02±6.28 | 11.11±2.88 |
| **10** | 10.83±0.99 | 62.53±16.16 | 66.06±5.26 | 130.44±18.50 | 71.40±10.94 | 29.98±2.66 |
| **11** | 9.33±0.79 | 77.04±6.52 | 69.71±6.31 | 143.60±12.03 | 73.84±13.33 | 39.92±2.61 |
| **12** | 9.99±0.32 | 67.05±8.15 | 70.91±0.48 | 145.79±2.38 | 74.77±0.62 | 35.53±0.22 |
| **13** | 11.82±0.01 | 54.02±1.40 | 83.05±0.31 | 166.26±3.73 | 88.83±0.28 | 42.77±0.03 |
| **14** | 10.72±0.21 | 58.43±11.01 | 87.74±3.99 | 190.57±8.30 | 91.72±5.20 | 47.82±2.64 |
| **15** | 7.36±0.25 | 50.16±0.84 | 68.37±1.08 | 145.37±4.02 | 73.33±1.92 | 35.72±0.47 |
| **16** | 11.42±0.78 | 76.15±2.34 | 80.10±2.02 | 161.34±6.58 | 86.36±2.19 | 41.23±0.33 |
| **17** | 12.25±0.10 | 81.09±3.63 | 81.78±1.16 | 164.57±3.83 | 88.15±1.01 | 41.50±0.23 |
| **18** | 11.72±0.09 | 78.26±2.01 | 76.49±0.18 | 152.74±1.06 | 82.80±0.68 | 38.58±0.31 |
| **19** | 9.96±1.08 | 54.91±2.27 | 56.44±2.84 | 119.94±5.26 | 61.23±5.96 | 24.58±1.39 |
| **20** | 12.28±0.72 | 76.27±7.55 | 93.10±2.21 | 171.87±15.51 | 96.58±5.74 | 48.53±2.87 |
| **21** | 7.49±0.37 | 40.48±6.77 | 43.26±1.82 | 90.45±6.44 | 47.37±6.73 | 21.08±0.55 |
| **22** | 10.69±0.35 | 67.61±3.06 | 83.22±0.74 | 170.93±5.56 | 88.70±2.17 | 41.80±0.58 |
| **23** | 13.16±0.16 | 75.82±2.27 | 101.770.22 | 213.61±1.10 | 107.05±0.54 | 51.44±0.38 |
| **24** | 10.96±0.08 | 60.17±4.14 | 70.47±0.61 | 140.11±1.99 | 75.23±0.98 | 36.09±0.30 |
| **25** | 10.94±0.28 | 66.31±1.99 | 69.78±1.36 | 138.74±5.04 | 74.85±2.72 | 35.40±0.81 |
| **26** | 10.83±0.26 | 65.77±3.73 | 64.24±2.67 | 126.94±6.28 | 71.44±6.09 | 34.88±1.45 |
| **27** | 12.78±0.43 | 71.48±2.16 | 80.10±1.58 | 164.28±5.35 | 88.47±3.67 | 41.38±0.87 |
| **28** | 12.66±0.25 | 71.14±3.54 | 77.63±2.23 | 160.92±5.64 | 83.90±4.75 | 39.86±1.09 |
| **29** | 9.25±0.31 | 59.54±3.07 | 59.15±0.28 | 120.14±0.63 | 64.01±0.02 | 30.00±0.07 |
| **30** | 7.63±0.52 | 41.99±1.87 | 48.96±2.25 | 97.28±2.50 | 53.70±1.93 | 25.42±1.14 |
| **31** | 11.02±0.35 | 56.38±1.57 | 75.64±2.63 | 153.84±11.21 | 79.98±5.78 | 38.79±2.69 |
| **32** | 13.81±0.31 | 68.17±2.32 | 93.00±2.43 | 201.64±2.07 | 101.04±3.39 | 49.63±1.55 |
| **33** | 4.65±0.08 | 29.86±1.76 | 29.95±2.08 | 60.94±8.75 | 32.62±4.54 | 14.49±0.88 |
| **34** | 4.90±0.51 | 24.41±5.72 | 26.37±2.87 | 52.58±11.45 | 29.76±6.54 | 13.56±1.44 |
| **35** | 10.02±0.28 | 50.81±3.15 | 59.53±1.84 | 132.64±3.40 | 62.70±4.48 | 30.03±1.20 |
| **36** | 9.70±0.43 | 51.59±0.92 | 52.73±1.67 | 99.86±5.08 | 56.82±3.50 | 28.27±1.33 |
| **37** | 6.86±0.22 | 48.11±3.05 | 52.35±1.40 | 99.72±3.28 | 57.95±3.34 | 26.39±0.46 |
| **38** | 15.75±0.88 | 102.51±6.69 | 106.53±1.99 | 95.08±1.70 | 56.82±6.44 | 33.42±2.13 |
| **39** | 8.59±0.59 | 55.02±10.63 | 57.72±5.91 | 115.46±12.24 | 63.76±6.72 | 29.76±3.05 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **40** | 6.34±0.08 | 68.51±9.82 | 47.04±2.70 | 96.92±4.02 | 50.28±2.60 | 34.08±1.36 |
| **41** | 13.68±0.15 | 94.43±1.76 | 102.251.59 | 215.41±7.65 | 106.77±3.49 | 53.44±0.02 |
| **42** | 9.80±0.41 | 59.74±1.92 | 76.94±2.09 | 162.45±7.04 | 80.96±3.97 | 38.12±0.91 |
| **43** | 11.91±0.51 | 84.37±1.80 | 71.85±2.67 | 139.75±5.29 | 78.43±6.89 | 34.47±1.57 |
| **44** | 9.36±0.68 | 58.49±1.44 | 57.21±2.17 | 110.27±4.83 | 61.04±6.06 | 28.90±1.39 |
| **45** | 12.19±0.14 | 81.19±3.90 | 73.19±1.35 | 144.36±6.88 | 80.02±4.03 | 36.64±0.86 |

**Çizelge 4.21** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının yüzey flavonoid miktarları (mg/kg KM)

| No | CHR | A | P | Q | G |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 1120.27±13.35 | 171.37±14.12 | 1152.20±10.26 | 12.63±0.92 | 619.60±12.30 |
| **2** | 1201.33±10.20 | 177.04±9.61 | 1233.38±18.99 | 13.53±1.24 | 671.50±7.88 |
| **3** | 1246.28±51.81 | 192.22±7.08 | 1269.10±34.41 | 17.40±1.02 | 733.48±18.72 |
| **4** | 750.21±38.54 | 133.07±10.87 | 861.57±38.31 | 9.49±0.45 | 455.94±31.48 |
| **5** | 832.02±3.00 | 118.57±0.95 | 871.63±5.27 | 11.17±0.12 | 406.02±0.16 |
| **6** | 433.97±42.35 | 57.55±2.78 | 374.85±22.79 | 5.28±0.01 | 220.74±8.25 |
| **7** | 484.12±51.64 | 61.00±11.51 | 392.61±53.12 | 5.67±1.07 | 170.64±31.23 |
| **8** | 866.89±18.77 | 128.25±9.26 | 884.23±24.77 | 11.95±0.90 | 438.96±11.23 |
| **9** | 258.96±92.28 | 57.58±8.83 | 386.27±32.15 | 5.16±0.77 | 204.30±45.82 |
| **10** | 932.65±79.16 | 123.27±7.86 | 848.98±30.43 | 11.85±0.75 | 426.74±51.84 |
| **11** | 825.93±67.79 | 125.19±10.10 | 927.24±50.12 | 9.27±0.10 | 467.59±44.23 |
| **12** | 834.30±16.68 | 129.01±7.21 | 846.32±0.52 | 10.41±1.10 | 425.49±1.85 |
| **13** | 1087.14±5.94 | 150.26±6.32 | 1115.56±2.56 | 14.21±0.86 | 538.12±15.74 |
| **14** | 998.95±78.00 | 184.58±9.69 | 1033.74±57.30 | 15.25±1.20 | 534.78±45.53 |
| **15** | 814.37±19.66 | 122.61±6.83 | 831.86±23.15 | 10.22±0.74 | 386.80±4.04 |
| **16** | 1053.78±4.79 | 176.89±3.93 | 1099.34±25.85 | 16.86±0.80 | 494.43±4.09 |
| **17** | 1078.82±11.08 | 137.33±7.96 | 1102.09±14.78 | 12.24±1.04 | 545.96±9.47 |
| **18** | 1059.12±15.84 | 160.19±3.30 | 1038.45±15.55 | 13.44±0.16 | 540.52±5.12 |
| **19** | 785.19±45.06 | 118.77±3.45 | 746.64±39.75 | 10.87±0.41 | 372.31±21.10 |
| **20** | 1104.61±43.19 | 170.72±7.92 | 1026.00±58.29 | 14.97±0.79 | 588.03±40.06 |
| **21** | 647.60±21.85 | 85.60±6.77 | 534.06±29.09 | 7.93±0.71 | 320.16±26.67 |
| **22** | 975.67±23.87 | 141.16±9.12 | 987.08±19.95 | 11.85±0.81 | 489.43±15.25 |
| **23** | 1182.12±5.22 | 182.74±2.56 | 1209.97±3.99 | 14.88±0.25 | 622.84±1.57 |
| **24** | 901.58±17.12 | 134.27±5.53 | 934.72±13.97 | 11.20±0.23 | 471.67±1.98 |
| **25** | 868.15±20.78 | 148.86±5.55 | 942.55±27.89 | 12.26±0.28 | 474.35±3.31 |
| **26** | 937.69±34.93 | 153.02±0.44 | 1019.33±28.58 | 13.47±0.79 | 488.66±45.85 |
| **27** | 1035.52±42.42 | 177.01±4.89 | 1131.41±35.84 | 15.38±0.96 | 526.87±0.14 |
| **28** | 1046.62±26.88 | 175.15±11.52 | 1080.63±31.12 | 14.92±0.28 | 598.51±5.49 |
| **29** | 756.14±5.41 | 122.29±9.25 | 787.12±10.89 | 9.50±0.88 | 418.28±4.84 |
| **30** | 634.05±13.07 | 111.70±1.04 | 672.83±24.82 | 8.62±0.49 | 346.97±5.48 |
| **31** | 888.04±45.79 | 156.03±14.69 | 936.31±16.80 | 11.91±0.71 | 514.81±13.16 |
| **32** | 1139.84±18.36 | 180.40±5.57 | 1171.54±22.13 | 13.99±0.14 | 570.63±5.91 |
| **33** | 426.61±61.70 | 62.58±3.22 | 440.53±35.47 | 5.70±0.24 | 221.61±13.76 |
| **34** | 398.97±42.61 | 65.54±14.20 | 416.46±45.77 | 5.33±0.88 | 192.74±25.62 |
| **35** | 710.77±52.08 | 118.60±11.23 | 749.82±26.46 | 10.20±0.53 | 391.11±5.90 |
| **36** | 805.61±46.02 | 134.49±0.05 | 825.84±45.86 | 9.22±0.52 | 416.85±20.82 |
| **37** | 847.56±25.53 | 120.86±10.62 | 748.63±31.63 | 9.46±0.68 | 350.28±9.06 |
| **38** | 773.07±46.02 | 193.88±20.72 | 937.57±66.74 | 16.16±1.05 | 434.74±44.19 |
| **39** | 754.85±53.53 | 148.41±14.95 | 815.44±86.35 | 11.48±0.99 | 370.10±37.32 |
| **40** | 642.89±37.56 | 126.54±4.97 | 656.97±42.26 | 7.50±0.73 | 340.64±10.28 |
| **41** | 1147.05±25.58 | 173.24±0.56 | 1192.34±33.91 | 13.25±0.65 | 685.32±13.43 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **42** | 876.36±50.27 | 130.74±16.15 | 870.98±52.11 | 9.33±0.43 | 422.52±13.26 |
| **43** | 900.51±32.86 | 143.76±6.58 | 958.03±23.96 | 12.10±0.04 | 489.46±11.26 |
| **44** | 773.09±31.31 | 118.13±15.17 | 774.57±30.98 | 9.94±0.69 | 411.83±18.92 |
| **45** | 1016.83±29.10 | 156.47±14.35 | 1016.91±28.71 | 13.97±0.71 | 527.16±28.61 |

**Çizelge 4.22** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | | **HB** | | **2,5- HB** | | **HS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 168.70 | 0.0087* | 7434.67 | 0.0003* | 12252.05 | 0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 23.07 | 0.0443* | 688.88 | 0.0364* | 6293.17 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 18.84 | 0.0676 | 318.96 | 0.1473 | 0.12 | 0.9816 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 4.71 | 0.3516 | 182.75 | 0.2695 | 215.89 | 0.3258 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 5.70 | 0.3059 | 453.75 | 0.0860 | 427.43 | 0.1698 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 87.80 | 0.0003* | 3865.71 | < 0.0001* | 4063.85 | 0.0001* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 2.819 x$10^3$ | 0.9817 | 132.81 | 0.3453 | 9.63 | 0.8344 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 0.52 | 0.7549 | 339.22 | 0.1355 | 36.84 | 0.6830 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 25.59 | 0.0347* | 1135.29 | 0.0085* | 175.34 | 0.3752 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 0.22 | 0.8398 | 28.70 | 0.6592 | 2.43 | 0.9164 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 1.37 | 0.6131 | 29.51 | 0.6547 | 9.31 | 0.8372 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 8.67 | 0.2089 | 406.45 | 0.1034 | 56.13 | 0.6144 |
| **Kalıntı** | 33 | 174.06 | | 4780.65 | | 7161.87 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 104.51 | 0.8738 | 2555.93 | 0.9518 | 3779.61 | 0.9570 |
| **Saf Hata** | 9 | 69.55 | | 2224.72 | | 3382.25 | |
| **Toplam** | 44 | 342.76 | | 12215.32 | | 19413.92 | |
| **$R^2$** | | 0.2957 | | 0.7459 | | 0.7636 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.2441 | | 0.2547 | | 0.3065 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 6.713 | | 4.920 | | 5.253 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.23** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | | **CA** | | **PQ** | | **MS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 59056.72 | < 0.0001* | 13209.48 | < 0.0001* | 4003.71 | < 0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 31502.56 | < 0.0001* | 6136.77 | < 0.0001* | 2211.24 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 1920.20 | 0.1321 | 74.21 | 0.5299 | 0.96 | 0.8793 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 1283.18 | 0.2157 | 266.60 | 0.2374 | 69.48 | 0.2013 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 1674.18 | 0.1588 | 487.45 | 0.1133 | 130.28 | 0.0834 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 16342.00 | < 0.0001* | 4667.72 | < 0.0001* | 1255.43 | < 0.0001* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 10.03 | 0.9118 | 1.84 | 0.9210 | 0.72 | 0.8953 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 31.22 | 0.8451 | 25.48 | 0.7123 | 35.45 | 0.3585 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 146.60 | 0.6724 | 170.44 | 0.3430 | 48.80 | 0.2824 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 0.017 | 0.9963 | 0.027 | 0.9905 | 1.03 | 0.8749 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 144.06 | 0.6751 | 23.78 | 0.7216 | 0.41 | 0.9207 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 24.90 | 0.8615 | 59.60 | 0.5733 | 30.92 | 0.3907 |
| **Kalıntı** | 33 | 26572.94 | | 6076.80 | | 1348.75 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 20757.47 | 0.3364 | 4980.21 | 0.2054 | 1055.97 | 0.3300 |
| **Saf Hata** | 9 | 5815.47 | | 1096.59 | | 292.79 | |
| **Toplam** | 44 | 85629.66 | | 19286.29 | | 5352.47 | |
| **$R^2$** | | 0.8561 | | 0.6762 | | 0.8899 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.5778 | | 0.6149 | | 0.6770 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 6.681 | | 12.849 | | 7.955 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.24** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey flavonoid (CHR, A ve P) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | | **CHR** | | **A** | | **P** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | $1.456 \times 10^6$ | < 0.0001* | 37421.76 | 0.0001* | $1.693 \times 10^6$ | < 0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | $3.674 \times 10^5$ | 0.0006* | 11674.31 | 0.0002* | $4.836 \times 10^5$ | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 6441.37 | 0.6160 | 2000.10 | 0.0929 | 27004.98 | 0.2945 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 73011.41 | 0.0977 | 1126.20 | 0.2032 | 46021.11 | 0.1737 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 34870.83 | 0.2472 | 2295.15 | 0.0728 | 79246.52 | 0.0771 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | $7.862 \times 10^5$ | < 0.0001* | 19392.61 | < 0.0001* | $8.916 \times 10^6$ | < 0.0001* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 2453.04 | 0.7567 | 134.73 | 0.6563 | 1593.17 | 0.7975 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 829.51 | 0.8569 | 421.38 | 0.4328 | 3846.95 | 0.6903 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 35093.04 | 0.2458 | 39.57 | 0.8092 | 20915.62 | 0.3553 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 6810.46 | 0.6061 | 0.49 | 0.9787 | 251.02 | 0.9188 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 8169.11 | 0.5724 | 75.81 | 0.7383 | 6401.25 | 0.6075 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 8806.72 | 0.5579 | 1098.78 | 0.2086 | 22022.82 | 0.3431 |
| **Kalıntı** | 33 | $8.293 \times 10^5$ | | 22045.82 | | $7.854 \times 10^5$ | |
| **Lack of Fit** | 24 | $6.557 \times 10^5$ | 0.3022 | 15119.10 | 0.6722 | $6.033 \times 10^5$ | 0.3843 |
| **Saf Hata** | 9 | $1.736 \times 10^5$ | | 6926.72 | | $1.822 \times 10^5$ | |
| **Toplam** | 44 | $2.285 \times 10^6$ | | 59467.58 | | $2.479 \times 10^6$ | < 0.0001 |
| **$R^2$** | | 0.8453 | | 0.8283 | | 0.8546 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.5462 | | 0.4962 | | 0.5736 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 7.593 | | 6.181 | | 6.732 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.25** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının yüzey flavonoid (Q ve G) miktarları üzerine ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | Q | | G | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 235.18 | 0.0031* | $4.715x10^5$ | 0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 23.26 | 0.0631 | $1.477x10^5$ | 0.0002* |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 6.00 | 0.3358 | 2029.68 | 0.6218 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 6.25 | 0.3260 | 23649.12 | 0.0986 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 14.34 | 0.1406 | 29029.28 | 0.0685 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 160.67 | < 0.0001* | $2.172x10^5$ | < 0.0001* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 1.91 | 0.5858 | 34.59 | 0.9486 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 2.37 | 0.5432 | 9755.43 | 0.2829 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 1.09 | 0.6795 | 10544.81 | 0.2645 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | $7.664x10^5$ | 0.9724 | 1862.62 | 0.6365 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 0.10 | 0.8998 | 329.78 | 0.8421 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 5.08 | 0.3752 | 5647.24 | 0.4122 |
| **Kalıntı** | 33 | 207.56 | | $2.701x10^5$ | |
| **Lack of Fit** | 24 | 130.81 | 0.8174 | $1.880x10^5$ | 0.6397 |
| **Saf Hata** | 9 | 76.75 | | 82074.16 | |
| **Toplam** | 44 | 442.75 | | $7.416x10^5$ | |
| **$R^2$** | | 0.7806 | | 0.8085 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.3564 | | 0.4381 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 5.175 | | 5.679 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile 45 farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının her bir fenolik madde bazında hesaplanan enkapsülasyon etkinlikleri Çizelge 4.26'da verilmiştir. Çizelge 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30'da verilen ANOVA sonuçlarına göre kaplama materyali içindeki maltodekstrin oranının artmasıyla birlikte azalan yüzey fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonlarına bağlı olarak enkapsülasyon etkinliği artmıştır ($p<0.05$). Bu durum, yüzeydeki fenolik maddelerin değişiminin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisinin negatif yönlü güçlü korelasyona sahip olduğunu göstermiştir. Fakat bu korelasyon toplam fenolik madde miktarı ile herhangi bir ilişki göstermemiştir.

**Çizelge 4.26** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının enkapsülasyon etkinlikleri (%)

| No | HB | 2,5-HB | HS | CA | PQ | MS | CHR | A | P | Q | G |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 25.63 | 46.65 | 9.36 | 12.14 | 12.22 | 9.73 | 22.45 | 4.47 | 12.97 | 19.56 | 6.12 |
| **2** | 28.36 | 32.90 | 1.48 | 2.41 | 5.37 | 2.51 | 41.72 | 6.28 | 5.47 | 21.65 | 0.00 |
| **3** | 36.06 | 32.16 | 14.93 | 17.03 | 14.94 | 14.49 | 2.62 | 0.00 | 7.64 | 0.00 | 0.00 |
| **4** | 66.72 | 47.82 | 32.47 | 34.09 | 32.98 | 35.44 | 38.47 | 29.30 | 33.51 | 43.02 | 33.47 |
| **5** | 42.04 | 46.18 | 51.66 | 53.17 | 47.80 | 50.90 | 31.85 | 28.72 | 32.62 | 24.86 | 36.98 |
| **6** | 80.71 | 67.24 | 72.68 | 76.06 | 72.32 | 75.42 | 66.03 | 70.98 | 72.59 | 72.05 | 66.12 |
| **7** | 62.44 | 71.61 | 71.47 | 72.03 | 67.68 | 76.78 | 58.36 | 51.91 | 69.48 | 50.55 | 69.35 |
| **8** | 32.85 | 40.10 | 40.40 | 42.95 | 38.73 | 40.42 | 31.13 | 30.91 | 35.12 | 37.71 | 35.43 |
| **9** | 66.87 | 65.45 | 67.26 | 67.69 | 66.31 | 78.24 | 79.49 | 67.10 | 71.27 | 64.63 | 69.42 |
| **10** | 36.92 | 20.65 | 37.38 | 42.20 | 36.10 | 42.96 | 21.17 | 29.78 | 37.08 | 32.28 | 24.99 |
| **11** | 48.21 | 27.04 | 32.96 | 31.94 | 34.27 | 24.16 | 19.26 | 29.03 | 24.51 | 42.11 | 3.43 |
| **12** | 32.60 | 32.57 | 30.36 | 31.14 | 31.36 | 31.98 | 23.39 | 21.95 | 30.64 | 24.67 | 24.26 |
| **13** | 15.79 | 42.11 | 15.05 | 17.43 | 15.42 | 13.06 | 3.00 | 19.06 | 10.56 | 18.51 | 5.08 |
| **14** | 26.73 | 42.51 | 20.62 | 19.65 | 22.39 | 15.91 | 14.36 | 7.22 | 25.14 | 14.70 | 15.23 |
| **15** | 44.44 | 45.13 | 31.05 | 30.16 | 30.21 | 29.19 | 29.02 | 27.10 | 32.70 | 35.97 | 31.88 |
| **16** | 24.53 | 22.63 | 20.66 | 24.92 | 20.85 | 18.71 | 13.70 | 15.05 | 16.61 | 21.56 | 23.91 |
| **17** | 24.81 | 20.29 | 22.99 | 26.97 | 22.10 | 22.65 | 14.17 | 30.13 | 18.05 | 34.77 | 14.14 |
| **18** | 30.37 | 16.72 | 25.88 | 27.86 | 26.07 | 25.27 | 13.26 | 9.71 | 20.01 | 22.93 | 10.14 |
| **19** | 32.88 | 45.15 | 46.16 | 42.95 | 45.52 | 48.83 | 34.99 | 27.72 | 40.76 | 16.23 | 38.65 |
| **20** | 18.58 | 7.44 | 10.46 | 20.58 | 13.21 | 7.59 | 5.63 | 0.00 | 21.17 | 0.00 | 0.00 |
| **21** | 51.38 | 59.13 | 56.82 | 56.20 | 55.58 | 57.02 | 43.06 | 0.00 | 58.02 | 0.00 | 24.55 |
| **22** | 15.29 | 11.59 | 14.43 | 11.95 | 10.39 | 11.86 | 5.91 | 6.92 | 15.21 | 0.00 | 3.75 |
| **23** | 22.51 | 11.72 | 5.20 | 4.98 | 8.38 | 5.79 | 7.86 | 0.00 | 8.90 | 15.94 | 0.00 |
| **24** | 33.28 | 39.91 | 31.82 | 38.61 | 32.53 | 31.15 | 27.68 | 26.50 | 31.12 | 39.69 | 28.30 |
| **25** | 35.52 | 29.18 | 31.01 | 36.78 | 32.24 | 31.00 | 28.23 | 23.87 | 28.36 | 0.00 | 22.16 |
| **26** | 26.94 | 35.87 | 37.36 | 42.19 | 35.66 | 32.08 | 25.39 | 29.50 | 23.44 | 37.75 | 25.80 |
| **27** | 22.39 | 19.77 | 17.51 | 20.27 | 16.48 | 15.97 | 11.90 | 10.52 | 11.18 | 15.00 | 9.73 |
| **28** | 23.05 | 22.66 | 24.38 | 26.74 | 23.82 | 24.47 | 13.83 | 0.45 | 20.62 | 19.41 | 0.00 |
| **29** | 43.05 | 32.82 | 41.19 | 38.71 | 40.32 | 37.78 | 31.54 | 32.63 | 33.16 | 42.52 | 20.00 |
| **30** | 49.53 | 52.30 | 50.71 | 53.18 | 49.60 | 48.71 | 43.75 | 44.58 | 47.72 | 59.18 | 43.08 |
| **31** | 30.37 | 33.29 | 23.45 | 26.75 | 26.49 | 22.92 | 23.86 | 18.76 | 27.59 | 42.25 | 13.13 |
| **32** | 16.84 | 13.31 | 14.34 | 13.15 | 14.10 | 10.13 | 0.00 | 0.00 | 13.28 | 27.65 | 0.00 |
| **33** | 70.47 | 71.94 | 71.46 | 71.94 | 70.47 | 72.39 | 65.06 | 64.90 | 67.26 | 21.72 | 57.36 |
| **34** | 68.85 | 73.56 | 74.29 | 74.42 | 71.34 | 72.91 | 65.41 | 63.74 | 66.61 | 71.64 | 68.11 |
| **35** | 44.62 | 46.59 | 47.42 | 44.69 | 48.33 | 47.28 | 44.82 | 39.60 | 46.87 | 45.64 | 37.63 |
| **36** | 48.60 | 48.74 | 48.92 | 54.41 | 48.56 | 43.88 | 34.57 | 29.81 | 39.53 | 52.76 | 34.89 |
| **37** | 54.78 | 52.42 | 51.28 | 56.72 | 51.51 | 51.33 | 33.65 | 24.35 | 46.54 | 49.74 | 49.16 |
| **38** | 6.93 | 0.00 | 0.00 | 57.57 | 49.06 | 37.73 | 39.92 | 0.00 | 32.55 | 11.53 | 32.37 |
| **39** | 45.24 | 45.02 | 44.07 | 49.39 | 42.29 | 43.20 | 39.54 | 8.12 | 38.99 | 40.79 | 41.94 |
| **40** | 58.59 | 37.42 | 54.93 | 58.03 | 54.12 | 34.67 | 47.55 | 27.15 | 51.47 | 59.98 | 46.15 |
| **41** | 4.26 | 2.51 | 6.83 | 10.79 | 7.77 | 3.84 | 8.69 | 3.25 | 11.19 | 12.57 | 0.00 |
| **42** | 32.05 | 38.76 | 26.48 | 28.86 | 27.07 | 28.04 | 22.96 | 27.23 | 36.03 | 48.16 | 32.21 |
| **43** | 20.25 | 14.91 | 29.71 | 34.28 | 27.64 | 30.68 | 25.26 | 13.61 | 26.16 | 22.72 | 19.58 |
| **44** | 34.04 | 40.23 | 45.60 | 47.94 | 43.30 | 46.28 | 36.39 | 37.55 | 42.99 | 43.37 | 34.58 |
| **45** | 20.09 | 27.39 | 29.13 | 32.90 | 28.38 | 29.19 | 15.45 | 8.59 | 22.97 | 0.00 | 7.88 |

**Çizelge 4.27** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | HB | | 2,5- HB | | HS | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 7157.92 | 0.0046* | 8974.09 | 0.0005* | 10922.46 | 0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 1554.66 | 0.0092* | 1998.78 | 0.0026* | 5415.58 | < 0.0001* |
| $X_1 X_2$ | 1 | 260.29 | 0.2654 | 373.89 | 0.1686 | 12.08 | 0.8053 |
| $X_1 X_3$ | 1 | 293.20 | 0.2377 | 33.29 | 0.6772 | 185.38 | 0.3373 |
| $X_1 X_4$ | 1 | 276.34 | 0.2514 | 126.59 | 0.4187 | 449.76 | 0.1389 |
| $X_1 X_5$ | 1 | 3483.51 | 0.0002* | 3928.16 | < 0.0001* | 3661.95 | 0.0001* |
| $X_2 X_3$ | 1 | 114.99 | 0.4568 | 228.18 | 0.2795 | 19.56 | 0.7538 |
| $X_2 X_4$ | 1 | 22.92 | 0.7388 | 74.81 | 0.5333 | 2.85 | 0.9047 |
| $X_2 X_5$ | 1 | 840.52 | 0.0498* | 1950.20 | 0.0029* | 187.34 | 0.3348 |
| $X_1 X_2 X_3$ | 1 | 104.52 | 0.4778 | 44.11 | 0.6320 | 5.91 | 0.8630 |
| $X_1 X_2 X_4$ | 1 | 63.37 | 0.5799 | 3.81 | 0.8879 | 28.23 | 0.7064 |
| $X_1 X_2 X_5$ | 1 | 308.79 | 0.2259 | 645.51 | 0.0734 | 70.10 | 0.5534 |
| **Kalıntı** | 33 | 6691.38 | | 6228.46 | | 6453.53 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 3851.06 | 0.9101 | 3729.13 | 0.8766 | 3679.21 | 0.9169 |
| **Saf Hata** | 9 | 2840.32 | | 2499.33 | | 2774.33 | |
| **Toplam** | 44 | 13849.30 | | 15202.55 | | 17375.99 | |
| $R^2$ | | 0.4681 | | 0.7364 | | 0.7537 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.3675 | | 0.2267 | | 0.2774 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 8.476 | | 5.215 | | 4.980 | |

*$p<0.05$ seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.28** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının fenolik asit (CA, PQ ve MS) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | CA | | PQ | | MS | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 11381.10 | < 0.0001* | 10070.89 | < 0.0001* | 13389.65 | < 0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 5796.09 | < 0.0001* | 4499.25 | < 0.0001* | 6780.76 | < 0.0001* |
| $X_1 X_2$ | 1 | 194.20 | 0.2629 | 20.53 | 0.7076 | 42.97 | 0.5864 |
| $X_1 X_3$ | 1 | 252.72 | 0.2028 | 217.49 | 0.2269 | 296.64 | 0.1582 |
| $X_1 X_4$ | 1 | 416.99 | 0.1046 | 435.85 | 0.0906 | 528.65 | 0.0626 |
| $X_1 X_5$ | 1 | 3166.25 | < 0.0001* | 3583.27 | < 0.0001* | 4513.30 | < 0.0001* |
| $X_2 X_3$ | 1 | $2.645 \times 10^{-3}$ | 0.9967 | 5.30 | 0.8488 | 2.82 | 0.8890 |
| $X_2 X_4$ | 1 | 7.93 | 0.8194 | 0.30 | 0.9638 | 34.00 | 0.6282 |
| $X_2 X_5$ | 1 | 108.77 | 0.4001 | 185.50 | 0.2637 | 267.91 | 0.1793 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$X_1 X_2 X_3$** | 1 | 33.53 | 0.6391 | 5.71 | 0.8431 | 4.62 | 0.8581 |
| **$X_1 X_2 X_4$** | 1 | 70.38 | 0.4977 | 40.49 | 0.5988 | 24.90 | 0.6784 |
| **$X_1 X_2 X_5$** | 1 | 10.03 | 0.7973 | 55.62 | 0.5378 | 174.60 | 0.2760 |
| **Kalıntı** | 33 | 4940.05 | | 4733.91 | | 4696.21 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 4302.10 | 0.0748 | 4028.04 | 0.1179 | 3857.83 | 0.1994 |
| **Saf Hata** | 9 | 637.95 | | 705.87 | | 838.38 | |
| **Toplam** | 44 | 16321.15 | | 14804.80 | | 18085.86 | |
| **$R^2$** | | 0.7169 | | 0.6802 | | 0.8712 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.6225 | | 0.5737 | | 0.6221 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 10.707 | | 9.899 | | 7.370 | |

*$p<0.05$ seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.29** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının favonoid (CHR, A ve P) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | **SD** | **CHR** | | **A** | | **P** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **HKT** | ***p*-değeri** | **HKT** | ***p*-değeri** | **HKT** | ***p*-değeri** |
| **Model** | 11 | 9843.00 | < 0.0001* | 8789.22 | 0.0021* | 10185.83 | < 0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 2337.05 | 0.0006* | 2323.91 | 0.0028* | 3104.33 | < 0.0001* |
| **$X_1 X_2$** | 1 | 92.72 | 0.4534 | 82.56 | 0.5467 | 125.53 | 0.3296 |
| **$X_1 X_3$** | 1 | 450.02 | 0.1041 | 1493.46 | 0.0142* | 287.99 | 0.1435 |
| **$X_1 X_4$** | 1 | 241.20 | 0.2298 | 1670.87 | 0.0098* | 475.20 | 0.0629 |
| **$X_1 X_5$** | 1 | 5000.57 | < 0.0001* | 2692.40 | 0.0014* | 4873.18 | < 0.0001* |
| **$X_2 X_3$** | 1 | 25.89 | 0.6911 | 28.82 | 0.7213 | 21.99 | 0.6815 |
| **$X_2 X_4$** | 1 | 0.033 | 0.9887 | 15.83 | 0.7914 | 6.96 | 0.8172 |
| **$X_2 X_5$** | 1 | 553.35 | 0.0728 | 216.47 | 0.3312 | 246.51 | 0.1749 |
| **$X_1 X_2 X_3$** | 1 | 9.40 | 0.8106 | 32.63 | 0.7043 | 14.71 | 0.7369 |
| **$X_1 X_2 X_4$** | 1 | 96.93 | 0.4435 | 164.75 | 0.3958 | 90.48 | 0.4069 |
| **$X_1 X_2 X_5$** | 1 | 109.10 | 0.4164 | 34.55 | 0.6961 | 155.74 | 0.2784 |
| **Kalıntı** | 33 | 5316.25 | | 7345.79 | | 4231.29 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 4842.25 | 0.0206 | 5894.91 | 0.2612 | 3399.78 | 0.2578 |
| **Saf Hata** | 9 | 474.00 | | 1450.89 | | 831.51 | |
| **Toplam** | 44 | 15159.25 | | 16135.01 | | 14417.12 | |
| **$R^2$** | | 0.6566 | | 0.8185 | | 0.8420 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.5421 | | 0.4677 | | 0.5366 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 10.221 | | 7.002 | | 6.651 | |

*$p<0.05$ seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.30** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının favonoid (Q ve G) enkapsülasyon etkinlikleri üzerine ANOVA değerlendirmesi

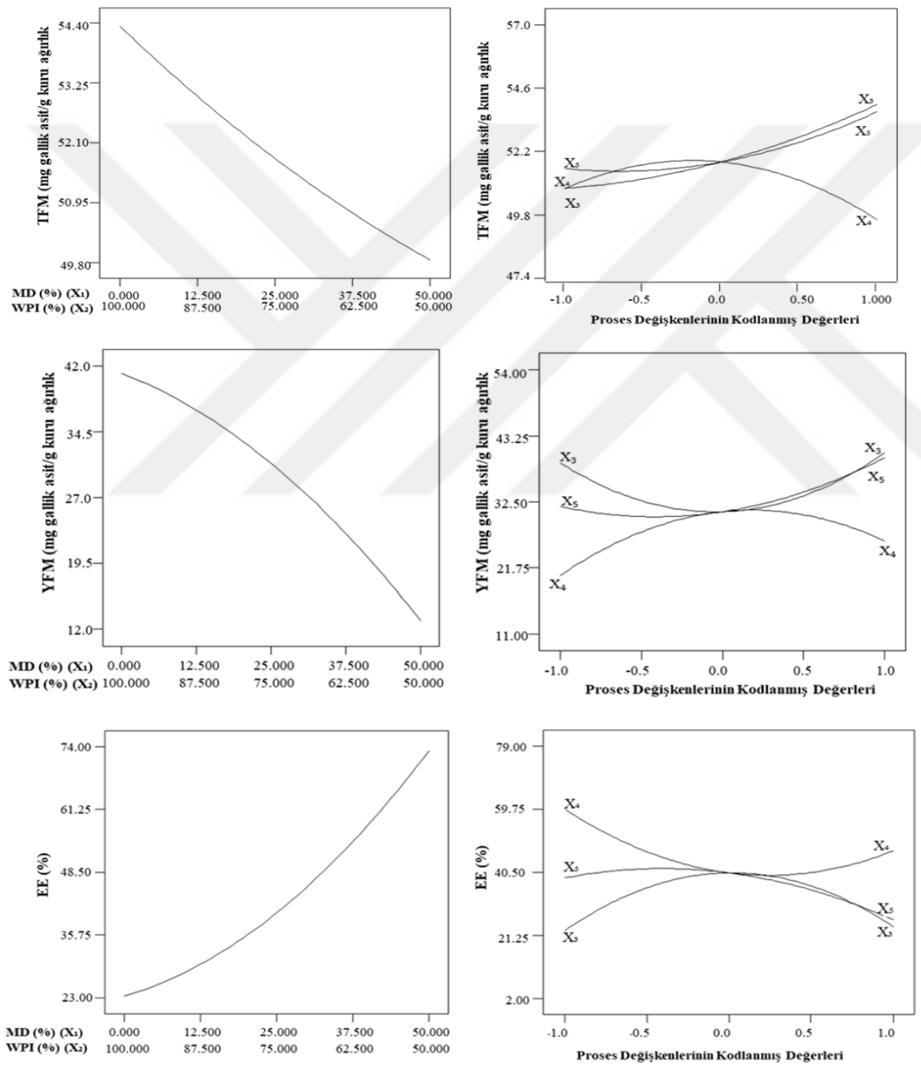
| Varyasyon Kaynağı | SD | Q | | G | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 6953.37 | 0.0555 | 11891.08 | < 0.0001* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 122.30 | 0.5336 | 4195.49 | < 0.0001* |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 451.70 | 0.2352 | 13.64 | 0.7940 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 456.43 | 0.2329 | 419.87 | 0.1537 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 1267.39 | 0.0510 | 864.73 | 0.0439* |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 1736.94 | 0.0237* | 3840.11 | 0.0001* |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 199.18 | 0.4278 | 16.69 | 0.7728 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 40.14 | 0.7208 | 136.66 | 0.4108 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 664.67 | 0.1519 | 800.22 | 0.0520 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 64.50 | 0.6508 | 25.14 | 0.7232 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 28.61 | 0.7628 | 5.81 | 0.8646 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 148.62 | 0.4928 | 78.05 | 0.5333 |
| **Kalıntı** | 33 | 10197.53 | | 6498.62 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 7430.54 | 0.5287 | 5606.81 | 0.0909 |
| **Saf Hata** | 9 | 2766.99 | | 891.81 | |
| **Toplam** | 44 | 17150.90 | | 18389.70 | |
| **$R^2$** | | 0.4054 | | 0.8278 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.2072 | | 0.4948 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 6.205 | | 6.142 | |

*$p<0.05$ seviyesinde istatistiksel olarak önemli

"3.2.6.9. Mikroenkapsülasyon Etkinliği" kısmında da belirtildiği gibi doğru ve güvenilir mikroenkapsülasyon etkinliği verilerine ulaşılabilmesi için enkapsülasyon işlem koşullarına en dayanıklı olan organik asitin belirlenmesi gerekmektedir. İşlem koşullarına en dayanıklı olan organik asitin belirlenmesi için organik asitlerin bozunma oranları tespit edilmiştir. HPLC yöntemiyle gerçekleştirilen analizler sonucunda termal stabilitesi en yüksek olan organik asitler arasında yer alan ve propoliste bulunan trans-4-hidroksi-3-metoksinnamik asitin (MS) (Kulik vd., 2011) dikkate alınması gerektiği belirlenmiştir. Enkapsüle edilmiş propolis tozlarının MS miktarları üzerinden hesaplanan toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine proses ve

karışım değişkenlerinin etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Pertürbasyon grafikleri incelendiğinde karışım değişkenlerinden olan MD miktarı arttıkça enkapsüle edilen propolis tozlarının toplam fenolik madde ve yüzey fenolik madde miktarlarının azaldığı görülmektedir. Toplam fenolik madde miktarındaki değişim dar bir aralıkta gerçekleşmekle birlikte yüzey fenolik madde miktarındaki azalma önemli düzeydedir. Daha önce de belirtildiği gibi yüzey fenolik madde miktarındaki azalma arzu edilen bir durumdur, fenolik maddelerin kapsül içerisinde tutuklanması ve yüzeye taşınmaması istenmektedir. Bu sebeple toplam fenolik madde miktarındaki ufak bir azalmanın yanı sıra yüzey fenolik madde miktarının önemli düzeyde azalması, enkapsülasyon etkinliğinde önemli bir artışla sonuçlanmıştır. Pertürbasyon grafiklerinde de görüldüğü gibi enkapsülasyon etkinliği MD miktarındaki artışla birlikte önemli düzeyde artmıştır (Şekil 4.11). Bu durum önceki kısımlarda da belirtildiği gibi kaplama materyalinde MD varlığının kabuk oluşumunu sağlayarak fenolik madde içeriğinin daha iyi korunmasını sağlamasıyla ve böylece enkapsülasyon etkinliğinin de artmasıyla ilişkilendirilebilir. Proses değişkenlerinin enkapsüle edilmiş propolis tozlarının MS miktarları üzerinden hesaplanan TFM, YFM ve EE üzerine etkisini gösteren pertürbasyon grafikleri (Şekil 4.11) incelendiğinde ise homojenizasyon hızındaki ve hava çıkış sıcaklığındaki artışın TFM miktarında az miktarda da olsa artışa sebep olduğu görülmektedir. Hava giriş sıcaklığının arttırılması ise TFM miktarında azalmaya sebep olmuştur ancak bu değişim çok dar bir aralıktadır. WPI miktarı maksimum olduğunda hava giriş sıcaklığındaki artış yüzey fenolik madde miktarında önemli bir artışa ve enkaspülasyon etkinliğinde azalmaya sebep olmaktadır. Bu durum kaplama materyalinde MD olmadığında kabuk oluşumunun sağlanamaması ve hava giriş sıcaklığının da arttırılması ile fenolik maddelerin kapsül içerisinde tutuklanamayarak yüzeye çıkmasıyla ilişkilendirebilir. Yüzey fenolik madde miktarındaki artışla birlikte EE de beklenildiği gibi azalmıştır. MD miktarı maksimum olduğunda homojenizasyon hızının YFM miktarı üzerine etkisinin oldukça az olduğu görülürken, WPI miktarı maksimum olduğunda homojenizasyon hızındaki artışla birlikte YFM miktarının da arttığı görülmektedir.

Bununla birlikte MD miktarı maksimum olduğunda homojenizasyon hızındaki artışla birlikte TFM miktarının ve EE'nin arttığı görülmektedir.




**Şekil 4.11** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının MS miktarları üzerinden hesaplanan toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM) ve enkapsülasyon etkinliği (EE) üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri

#### 4.1.2.5. Püskürtmeli Kurutma ile Enkapsüle Edilen Propolis Tozlarından *İn Vitro* Sindirim Koşullarında Fenolik Madde Salınımı

Püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilen enkapsüle propolis tozları, fenolik maddelerin salınımının izlenmesi bakımından *in vitro* koşullarda ağız (20 s), mide (2 h) ve bağırsak (2 h) sindirimine maruz bırakılmıştır. Sindirim süresi sonunda örneklerin fenolik madde salınımları HPLC'de analiz edilerek izlenmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.31 ve 4.32'de verilmiştir. Çizelge 4.33, 4.34, 4.35 ve 4.36'da verilen ANOVA sonuçlarına göre, enkapsüle propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları dar aralıkta değişim göstermiş ve proses değişkenlerinden istatiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir. Enkapsüle propolis tozlarının spektrofotometrik yöntemle belirlenen *in vitro* ağız ortamındaki açılım oranları incelendiğinde karışım ve proses değişkenlerinden önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. Bu durum, makro boyutta incelendiğinde enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamındaki açılım oranları üzerinde işlem koşullarının etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.31** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

| No | HB | 2,5-HB | HS | CA | PQ | MS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 13.15±3.02 | Tespit edilemedi | 19.16±0.82 | 43.19±1.68 | 22.10±1.18 | 9.91±0.41 |
| **2** | 10.70±3.82 | Tespit edilemedi | 16.35±0.97 | 34.75±1.63 | 18.02±1.07 | 7.98±0.38 |
| **3** | 15.66±0.74 | Tespit edilemedi | 13.37±1.09 | 31.86±1.57 | 17.07±1.33 | 7.49±0.46 |
| **4** | 115.85±3.35 | 40.17±3.72 | 23.98±0.41 | 53.09±1.53 | 26.37±0.99 | 11.64±0.30 |
| **5** | 19.49±2.23 | 40.49±22.85 | 16.08±0.28 | 34.94±0.56 | 17.34± | 8.54±0.17 |
| **6** | 22.97±2.10 | 49.70±3.15 | 13.98±1.08 | 32.42±2.60 | 13.83±1.69 | 7.32±0.55 |
| **7** | 29.53±12.17 | 25.46±5.19 | 15.96±2.12 | 36.13±4.67 | 21.05±2.27 | 8.48±1.06 |
| **8** | 6.97±0.65 | 22.42±8.27 | 15.10±0.14 | 32.48±0.58 | 16.84±0.31 | 7.86±0.09 |
| **9** | 14.36±2.05 | 44.72±19.04 | 17.36±0.33 | 39.41±0.26 | 19.50±0.54 | 9.03±0.16 |
| **10** | 11.35±5.96 | 47.78±6.95 | 10.25±1.52 | 22.70±3.36 | 13.66±1.67 | 5.30±0.79 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **11** | 12.30±7.73 | 40.97±9.89 | 16.64±1.20 | 36.60±2.69 | 16.20±1.77 | 8.44±0.58 |
| **12** | 17.47±0.39 | Tespit edilemedi | 14.89±0.58 | 33.26±1.38 | 17.52±0.88 | 7.76±0.32 |
| **13** | 17.42±0.31 | 20.94±3.80 | 10.91±0.38 | 25.23±0.74 | 11.55±0.48 | 5.80±0.12 |
| **14** | 6.91±7.17 | 18.43±20.42 | 10.36±3.21 | 24.16±0.76 | 10.93±0.47 | 5.46±0.17 |
| **15** | 12.94±6.05 | 37.66±3.95 | 6.53±0.11 | 15.03±0.27 | 6.99±0.12 | 3.37±0.04 |
| **16** | 7.80±0.51 | 24.32±16.48 | 11.78±1.63 | 25.74±3.65 | 10.36±1.78 | 6.10±0.83 |
| **17** | 23.24±5.55 | 14.26±2.03 | 11.92±1.02 | 26.05±2.43 | 11.39±1.64 | 5.80±0.53 |
| **18** | 10.24±0.54 | 13.45±3.99 | 9.19±0.34 | 19.48±0.63 | 9.50±0.47 | 4.48±0.13 |
| **19** | 27.46±0.57 | 81.66±11.66 | 16.98±0.58 | 39.31±1.41 | 19.61±1.00 | 8.94±0.30 |
| **20** | 17.98±4.75 | 103.59±0.10 | 11.78±1.47 | 26.45±2.49 | 10.81±1.54 | 5.67±0.76 |
| **21** | 38.39±5.88 | 73.97±2.29 | 14.54±1.51 | 32.75±3.42 | 13.65±1.68 | 7.82±0.85 |
| **22** | 7.40±3.02 | 23.09±9.26 | 8.06±2.76 | 17.34±0.67 | 8.75±3.01 | 4.12±1.44 |
| **23** | 12.48±2.85 | 42.41±6.21 | 8.39±1.17 | 18.86±2.12 | 7.63±1.83 | 4.45±0.61 |
| **24** | 11.36±1.17 | 50.55±19.35 | 12.69±2.40 | 28.51±2.53 | 17.61±2.41 | 6.72±1.22 |
| **25** | 13.13±1.88 | 97.98±15.63 | 6.85±0.68 | 15.32±1.48 | 8.52±1.05 | 3.58±0.36 |
| **26** | 6.60±4.37 | 23.05±16.43 | 6.54±0.21 | 14.58±0.56 | 6.75±0.29 | 3.37±0.11 |
| **27** | 7.99±3.94 | 29.77±18.85 | 7.15±1.10 | 15.85±2.48 | 7.91±1.71 | 3.77±0.59 |
| **28** | 24.58±3.64 | 5.87±3.67 | 7.65±0.61 | 17.80±1.60 | 7.66±1.11 | 4.11±0.36 |
| **29** | 21.86±3.34 | 43.65±2.15 | 10.96±1.83 | 25.22±3.63 | 12.28±2.11 | 6.51±0.99 |
| **30** | 18.19±6.44 | 27.26±18.72 | 10.97±2.43 | 25.09±4.50 | 12.35±2.67 | 5.74±1.28 |
| **31** | 16.14±5.64 | 38.38±3.26 | 12.95±2.04 | 32.47±4.78 | 14.27±2.37 | 7.52±1.09 |
| **32** | 18.09±1.87 | 35.93±32.64 | 15.12±0.94 | 33.45±2.13 | 18.12±1.48 | 7.68±0.50 |
| **33** | 12.40±5.43 | 41.95±32.47 | 10.36±2.42 | 21.35±5.16 | 10.22±2.98 | 4.75±1.49 |
| **34** | 18.29±4.48 | 68.30±3.13 | 8.43±0.58 | 20.23±1.42 | 8.75±0.93 | 4.39±0.23 |
| **35** | 9.12±2.75 | 32.36±24.03 | 10.83±1.24 | 25.01±2.77 | 12.11±1.96 | 5.73±0.6 |
| **36** | 35.33±5.91 | 107.70±33.31 | 11.78±0.39 | 21.85±0.83 | 25.30±0.80 | 6.29±0.30 |
| **37** | 18.83±2.20 | 63.65±21.49 | 12.27±2.64 | 27.05±4.60 | 13.78±2.87 | 6.54±1.40 |
| **38** | 21.43±0.74 | 43.27±26.44 | 11.56±0.89 | 26.87±2.09 | 11.98±1.44 | 6.29±0.50 |
| **39** | 23.70±7.58 | 56.20±4.96 | 11.34±1.00 | 24.60±1.94 | 11.01±1.39 | 5.93±0.50 |
| **40** | 24.43±19.24 | 33.54±22.57 | 10.50±1.08 | 23.71±2.66 | 10.37±1.87 | 5.51±0.55 |
| **41** | 2.55±1.80 | 37.74±26.81 | 8.27±1.49 | 18.63±1.46 | 7.29±2.05 | 6.64±1.84 |
| **42** | 16.39±14.71 | 99.11±30.63 | 10.68±0.51 | 23.83±0.84 | 11.99±1.48 | 5.66±0.26 |
| **43** | 28.56±21.28 | 40.20±21.80 | 7.65±0.42 | 16.43±0.19 | 9.38±1.06 | 3.93±0.13 |
| **44** | 22.96±17.53 | 110.33±44.33 | 10.63±1.34 | 23.89±1.93 | 9.84±1.96 | 5.64±0.55 |
| **45** | 17.71±11.06 | 66.93±58.18 | 8.39±0.69 | 17.30±1.84 | 8.09±1.15 | 4.32±0.41 |

**Çizelge 4.32** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

| **No** | **CHR** | **A** | **P** | **Q** | **G** |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 188.82±2.67 | 16.85±2.17 | 197.81±4.26 | 1.23±0.46 | 78.43±7.91 |
| **2** | 153.53±4.61 | 15.19±1.20 | 166.50±6.06 | 0.76±0.13 | 59.18±2.60 |
| **3** | 138.15±4.78 | 11.71±1.16 | 141.52±5.86 | 0.42±0.05 | 45.68±1.04 |
| **4** | 141.06±12.53 | 15.81±3.46 | 199.86±12.91 | 1.26±0.30 | 52.25±9.84 |
| **5** | 147.91±8.41 | 9.01±3.51 | 150.01±6.93 | 0.42±0.16 | 40.65±7.72 |
| **6** | 123.43±4.39 | 6.30±2.64 | 115.45±2.62 | 0.31±0.11 | 34.59±8.37 |
| **7** | 160.66±30.24 | 19.79±3.74 | 175.32±11.49 | 0.53±0.20 | 70.08±9.88 |
| **8** | 153.82±2.21 | 22.06±2.96 | 159.37±0.49 | 0.91±0.21 | 64.40±0.40 |
| **9** | 164.07±6.26 | 17.85±3.04 | 170.20±14.52 | 1.23±0.09 | 64.77±3.13 |
| **10** | 100.68±9.70 | 5.59±2.64 | 109.71±8.71 | 0.56±0.19 | 40.88±5.05 |
| **11** | 126.98±4.45 | 11.93±3.87 | 138.53±5.95 | 0.76±0.36 | 47.70±8.35 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **12** | 151.74±2.56 | 24.96±1.65 | 162.35±2.78 | 1.27±0.55 | 81.77±4.36 |
| **13** | 114.91±5.96 | 11.51±4.66 | 114.95±8.16 | 0.98±0.50 | 46.27±1.41 |
| **14** | 96.19±1.94 | 5.84±1.77 | 98.56±6.27 | 0.29±0.08 | 31.96±6.52 |
| **15** | 55.30±0.61 | 4.26±1.57 | 62.05±0.84 | 0.23±0.10 | 21.47±4.20 |
| **16** | 119.66±16.13 | 15.09±0.81 | 113.20±8.81 | 1.21±0.04 | 47.69±4.41 |
| **17** | 121.11±15.33 | 14.81±1.97 | 103.34±13.77 | 0.78±0.36 | 40.17±8.32 |
| **18** | 86.22±0.31 | 9.95±2.20 | 85.61±0.20 | 0.76±0.17 | 40.16±4.38 |
| **19** | 159.47±10.73 | 26.62±6.37 | 189.75±8.48 | 2.17±0.62 | 79.81±10.45 |
| **20** | 112.54±14.57 | 14.39±1.43 | 115.31±12.37 | 1.10±0.28 | 43.34±9.44 |
| **21** | 129.25±11.61 | 4.97±2.40 | 120.49±10.34 | 0.46±0.00 | 27.34±4.34 |
| **22** | 103.31±25.26 | 5.28±2.86 | 71.52±20.56 | 0.71±0.00 | 25.67±9.63 |
| **23** | 80.94±11.70 | 6.25±2.13 | 73.71±12.00 | 0.43±0.18 | 27.79±8.30 |
| **24** | 123.33±28.86 | 23.26±5.10 | 139.48±15.19 | 1.08±0.49 | 64.57±3.98 |
| **25** | 73.99±3.67 | 4.15±3.23 | 73.49±3.22 | 0.60±0.30 | 35.76±6.14 |
| **26** | 70.49±2.19 | 10.96±1.72 | 69.92±2.16 | 0.66±0.23 | 32.37±1.67 |
| **27** | 92.28±12.67 | 8.05±2.18 | 67.15±11.46 | 0.59±0.20 | 32.19±7.05 |
| **28** | 66.18±5.71 | 3.73±0.21 | 68.60±6.83 | 2.36±1.12 | 18.63±2.41 |
| **29** | 119.21±14.54 | 16.76±0.86 | 95.73±15.46 | 1.28±0.27 | 50.32±4.38 |
| **30** | 114.12±23.85 | 17.06±3.89 | 131.56±14.61 | 1.20±0.34 | 56.28±3.96 |
| **31** | 144.22±17.90 | 19.90±3.16 | 126.94±7.61 | 1.16±0.41 | 60.53±3.46 |
| **32** | 138.45±9.96 | 18.85±2.19 | 143.85±9.78 | 1.80±0.34 | 68.75±6.32 |
| **33** | 93.80±23.02 | 16.89±4.98 | 107.10±15.36 | 1.48±0.50 | 49.37±4.80 |
| **34** | 83.50±4.97 | 11.86±2.22 | 81.92±4.98 | 0.55±0.19 | 29.59±3.29 |
| **35** | 121.76±13.90 | 14.86±2.41 | 106.86±12.79 | 1.77±0.30 | 43.80±4.16 |
| **36** | 140.50±2.13 | 71.61±4.34 | 129.01±1.29 | 2.56±0.68 | 114.69±5.64 |
| **37** | 130.23±20.41 | 38.17±4.19 | 130.69±20.43 | 1.35±0.45 | 55.51±3.78 |
| **38** | 127.77±9.00 | 37.84±3.23 | 130.99±6.92 | 1.07±0.49 | 64.34±3.08 |
| **39** | 117.81±12.60 | 29.50±4.95 | 120.74±12.98 | 0.37±0.22 | 40.38±3.80 |
| **40** | 100.82±2.07 | 26.58±4.12 | 95.83±9.20 | 0.68±0.10 | 46.86±2.02 |
| **41** | 97.64±8.54 | 15.13±0.02 | 76.74±5.88 | 1.15±0.01 | 43.39±2.84 |
| **42** | 118.77±14.58 | 24.71±6.07 | 98.31±0.65 | 1.63±0.57 | 68.00±4.23 |
| **43** | 85.05±3.36 | 24.73±0.67 | 73.36±4.83 | 2.09±0.25 | 54.85±1.02 |
| **44** | 121.07±9.45 | 15.04±3.11 | 91.32±12.87 | 1.30±0.11 | 59.69±4.12 |
| **45** | 72.79±8.32 | 3.39±0.32 | 75.48±8.39 | 3.31±0.19 | 32.03±2.51 |

**Çizelge 4.33** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | **SD** | **HB** | | **2,5- HB** | | **HS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **HKT** | ***p*-değeri** | **HKT** | ***p*-değeri** | **HKT** | ***p*-değeri** |
| **Model** | 11 | 3980.40 | 0.1961 | 5500.25 | 0.8751 | 211.15 | 0.1435 |
| ***Linear mixture*** | 1 | $7.687x10^5$ | 0.9956 | 406.88 | 0.5195 | $6.653x10^5$ | 0.9813 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 59.28 | 0.6287 | 586.47 | 0.4400 | 103.05 | 0.0060* |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 323.60 | 0.2624 | 149.81 | 0.6953 | 8.08 | 0.4173 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 65.67 | 0.6109 | 170.83 | 0.6758 | 2.43 | 0.6554 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 276.20 | 0.2998 | 716.10 | 0.3939 | 34.00 | 0.1014 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 558.29 | 0.1437 | 2.49 | 0.9597 | 1.65 | 0.7128 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 746.45 | 0.0926 | 53.66 | 0.8145 | 42.07 | 0.0697 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 1780.96 | 0.0115* | 299.12 | 0.5804 | 19.72 | 0.2083 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 5.83 | 0.8793 | 140.27 | 0.7047 | 12.33 | 0.3176 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 182.07 | 0.3985 | 171.10 | 0.6756 | 11.27 | 0.3388 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 913.28 | 0.0641 | 1548.37 | 0.2129 | 25.46 | 0.1541 |
| **Kalıntı** | 33 | 8212.12 | | 31671.10 | | 394.96 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 7800.48 | 0.0022 | 19972.86 | 0.8166 | 298.08 | 0.4336 |
| **Saf Hata** | 9 | 411.64 | | 11698.24 | | 96.87 | |
| **Toplam** | 44 | 12192.52 | | 37171.35 | | 606.11 | |
| **$R^2$** | | 0.3265 | | 0.1480 | | 0.3484 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.1019 | | -0.1360 | | 0.1312 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 6.488 | | 3.119 | | 5.009 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.34** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | | **CA** | | **PQ** | | **MS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*-değeri** | **HKT** | ***p*-değeri** | **HKT** | ***p*-değeri** |
| **Model** | 11 | 1116.94 | 0.1175 | 244.40 | 0.5584 | 53.77 | 0.1418 |
| ***Linear mixture*** | 1 | $3.078x10^3$ | 0.9943 | 1.43 | 0.8125 | $3.276x10^4$ | 0.9918 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 513.00 | 0.0061* | 88.56 | 0.0684 | 23.82 | 0.0085* |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 62.00 | 0.3160 | 28.87 | 0.2898 | 4.15 | 0.2508 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 13.54 | 0.6374 | 8.86 | 0.5552 | 0.32 | 0.7468 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 204.37 | 0.0735 | 30.48 | 0.2769 | 8.92 | 0.0960 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 10.39 | 0.6794 | 6.02 | 0.6265 | 0.022 | 0.9334 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 200.09 | 0.0764 | 28.60 | 0.2921 | 12.32 | 0.0522 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 120.18 | 0.1657 | 42.33 | 0.2017 | 2.46 | 0.3750 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 70.79 | 0.2845 | 25.88 | 0.3158 | 3.39 | 0.2981 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 50.84 | 0.3632 | 11.00 | 0.5112 | 3.13 | 0.3170 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 124.99 | 0.1577 | 20.27 | 0.3738 | 3.85 | 0.2684 |
| **Kalıntı** | 33 | 1973.45 | | 823.06 | | 100.21 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 1439.98 | 0.5251 | 517.34 | 0.8210 | 80.41 | 0.2612 |
| **Saf Hata** | 9 | 533.46 | | 305.72 | | 19.79 | |
| **Toplam** | 44 | 3090.38 | | 1067.46 | | 153.97 | |
| **$R^2$** | | 0.6589 | | 0.2290 | | 0.3492 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.3746 | | -0.0281 | | 0.1323 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 8.785 | | 3.584 | | 4.398 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.35** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | CHR | | A | | P | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*-değeri | HKT | *p*-değeri | HKT | *p*-değeri |
| **Model** | 11 | 9901.22 | 0.4467 | 953.97 | 0.8645 | 17203.32 | 0.3480 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 86.54 | 0.7555 | 0.20 | 0.9725 | 254.37 | 0.6663 |
| $X_1 X_2$ | 1 | 2747.08 | 0.0861 | 562.93 | 0.0711 | 6989.42 | 0.0292* |
| $X_1 X_3$ | 1 | 1506.86 | 0.1991 | 123.27 | 0.3891 | 1418.75 | 0.3116 |
| $X_1 X_4$ | 1 | 146.44 | 0.6855 | 6.51 | 0.8422 | 974.66 | 0.4005 |
| $X_1 X_5$ | 1 | 1592.34 | 0.1871 | 6.45 | 0.8430 | 1827.81 | 0.2518 |
| $X_2 X_3$ | 1 | 2531.61 | 0.0988 | 77.10 | 0.4949 | 1619.35 | 0.2802 |
| $X_2 X_4$ | 1 | 260.15 | 0.5897 | 5.12 | 0.8599 | 2495.11 | 0.1822 |
| $X_2 X_5$ | 1 | 0.11 | 0.9910 | 12.56 | 0.7823 | 1176.73 | 0.3562 |
| $X_1 X_2 X_3$ | 1 | 2651.53 | 0.0915 | 298.55 | 0.1836 | 1542.62 | 0.2917 |
| $X_1 X_2 X_4$ | 1 | 161.58 | 0.6706 | 46.49 | 0.5956 | 838.38 | 0.4352 |
| $X_1 X_2 X_5$ | 1 | 173.24 | 0.6597 | 43.04 | 0.6095 | 563.09 | 0.5219 |
| **Kalıntı** | 33 | 28953.48 | | 5341.23 | | 44340.64 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 22659.92 | 0.3310 | 3823.19 | 0.5740 | 32397.61 | 0.5216 |
| **Saf Hata** | 9 | 6293.56 | | 1518.04 | | 11943.03 | |
| **Toplam** | 44 | 38854.69 | | 6295.20 | | 61543.96 | |
| **$R^2$** | | 0.6722 | | 0.5749 | | 0.6645 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.0386 | | -0.2469 | | 0.0157 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 4.446 | | 3.067 | | 4.488 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.36** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının ağız ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | Q | | G | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*-değeri | HKT | *p*-değeri |
| **Model** | 11 | 2.34 | 0.9366 | 2026.86 | 0.9168 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 0.081 | 0.6931 | 1.88 | 0.9461 |
| $X_1 X_2$ | 1 | 0.017 | 0.8539 | 0.15 | 0.9847 |
| $X_1 X_3$ | 1 | 0.28 | 0.4650 | 246.86 | 0.4400 |
| $X_1 X_4$ | 1 | 0.33 | 0.4291 | 161.96 | 0.5310 |
| $X_1 X_5$ | 1 | 0.92 | 0.1886 | 2.20 | 0.9417 |
| $X_2 X_3$ | 1 | 0.049 | 0.7588 | 838.81 | 0.1591 |
| $X_2 X_4$ | 1 | $2.281 \times 10^3$ | 0.9470 | 9.48 | 0.8792 |
| $X_2 X_5$ | 1 | 0.025 | 0.8247 | 13.49 | 0.8561 |
| $X_1 X_2 X_3$ | 1 | $8.679 \times 10^3$ | 0.8968 | 734.78 | 0.1867 |
| $X_1 X_2 X_4$ | 1 | 0.22 | 0.5173 | 141.35 | 0.5582 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | $1.045x10^3$ | 0.9641 | 148.72 | 0.5482 |
| **Kalıntı** | 33 | 16.76 | | 13334.70 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 10.15 | 0.8648 | 9602.32 | 0.5590 |
| **Saf Hata** | 9 | 6.61 | | 3732.38 | |
| **Toplam** | 44 | 19.10 | | 15361.57 | |
| **$R^2$** | | | 0.1614 | 0.6022 | |
| **Adj. $R^2$** | | | 0.0289 | -0.1668 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | | 4.370 | 3.683 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.37 ve 4.38'de verilmiştir. Çizelge 4.39, 4.40, 4.41 ve 4.42'de verilen ANOVA sonuçlarına göre proses ve karışım değişkenlerinden, 2,5-HB dışındaki fenolik asit konsantrasyonları istatiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ($p$<0.05). Kaplama materyalinde MD miktarının artmasıyla birlikte *in vitro* mide ortamında tespit edilen HS, CA, PQ ve MS fenolik asitlerin konsantrasyonları daha yüksek bulunmuştur. Bununla birlikte, flavonoidlerin *in vitro* mide ortamında salınımlarının proses koşullarından istatiksel olarak önemli düzeyde etkilenmediği görülmüştür. Enkapsüle propolis tozlarının spektrofotometrik yöntemle belirlenen *in vitro* mide ortamındaki açılım oranları incelendiğinde ise karışım ve proses değişkenlerinden önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. Mikro boyutta incelendiğinde proses değişkenlerinin enkapsüle propolis tozlarının yalnızca fenolik asit içeriklerinin *in vitro* mide ortamındaki açılım oranları üzerinde etkisinin olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.37** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

| No | HB | 2,5-HB | HS | CA | PQ | MS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 108.98±4.15 | 150.68±9.03 | 24.54±0.92 | 54.14±2.75 | 26.35±1.23 | 12.12±0.67 |
| **2** | 190.45±0.76 | 103.99±49.89 | 24.43±0.52 | 55.07±1.60 | 26.82±1.46 | 12.39±0.47 |
| **3** | 69.46±2.99 | 44.88±7.09 | 27.39±0.11 | 63.00±0.40 | 29.92±0.27 | 13.81±0.11 |
| **4** | 115.85±1.68 | 40.17±3.72 | 24.56±0.41 | 55.26±2.16 | 26.37±1.41 | 12.07±0.42 |
| **5** | 81.53±2.54 | Tespit edilemedi | 25.66±0.32 | 57.75±2.28 | 27.86±1.18 | 12.73±0.35 |
| **6** | 60.31±0.04 | 137.59±20.33 | 26.02±0.26 | 57.57±0.59 | 28.12±0.04 | 12.80±0.13 |
| **7** | 67.38±6.83 | 36.02±7.25 | 21.97±1.02 | 49.49±2.23 | 23.67±1.02 | 10.76±0.65 |
| **8** | 68.67±3.39 | 41.63±2.22 | 22.40±0.15 | 50.27±0.28 | 24.23±0.11 | 11.24±0.02 |
| **9** | 78.13±1.55 | 36.42±18.22 | 25.28±0.81 | 56.27±1.65 | 27.15±1.16 | 12.19±0.31 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **10** | 70.13±4.20 | 25.01±16.80 | 21.61±0.55 | 47.30±1.20 | 23.16±0.94 | 10.66±0.34 |
| **11** | 140.68±3.42 | 89.32±10.50 | 23.82±0.41 | 51.83±1.47 | 25.84±0.96 | 11.79±0.28 |
| **12** | 165.70±3.40 | 78.11±19.38 | 26.15±0.39 | 56.60±1.90 | 28.06±1.15 | 12.80±0.19 |
| **13** | 95.54±2.69 | 80.25±17.25 | 19.93±1.34 | 44.98±2.82 | 21.48±1.23 | 10.04±0.67 |
| **14** | 118.29±0.15 | 88.09±17.20 | 25.25±0.38 | 56.42±1.12 | 27.16±0.84 | 12.66±0.40 |
| **15** | 53.71±1.55 | 105.27±16.59 | 16.70±0.49 | 37.50±1.29 | 18.01±1.10 | 8.36±0.35 |
| **16** | 41.94±2.42 | 17.70±1.85 | 19.47±1.06 | 44.87±3.45 | 21.72±1.26 | 9.88±0.78 |
| **17** | 190.40±4.39 | 35.80±0.15 | 21.92±1.94 | 49.18±4.62 | 23.69±2.07 | 11.10±0.90 |
| **18** | 235.46±4.37 | 26.96±2.91 | 22.81±0.50 | 51.00±2.02 | 24.50±1.19 | 11.47±0.38 |
| **19** | 81.00±2.94 | 33.91±10.36 | 26.36±0.17 | 58.71±0.94 | 28.42±0.69 | 13.11±0.24 |
| **20** | 51.26±2.41 | 14.32±4.68 | 24.47±0.63 | 52.65±1.72 | 26.16±1.35 | 12.13±0.47 |
| **21** | 83.39±2.29 | 54.56±14.51 | 26.70±0.70 | 59.22±2.13 | 28.90±1.38 | 13.21±0.49 |
| **22** | 37.09±2.57 | 118.91±17.02 | 18.01±0.49 | 38.86±1.36 | 19.46±1.14 | 9.03±0.41 |
| **23** | 40.35±0.32 | 28.28±2.88 | 15.25±1.54 | 42.34±0.23 | 16.48±3.34 | 7.58±1.64 |
| **24** | 87.48±2.19 | 165.76±63.81 | 25.68±0.10 | 55.77±0.86 | 27.49±0.63 | 12.87±0.18 |
| **25** | 97.88±2.31 | 91.30±30.04 | 23.24±0.20 | 50.62±0.33 | 24.78±0.24 | 11.41±0.17 |
| **26** | 59.60±13.87 | 62.42±66.85 | 16.33±1.03 | 35.39±2.11 | 17.57±4.46 | 8.03±2.09 |
| **27** | 58.72±12.33 | 133.49±19.84 | 21.84±1.26 | 47.50±2.76 | 23.53±2.83 | 10.91±0.98 |
| **28** | 132.00±6.33 | 211.71±53.55 | 25.32±0.16 | 57.92±0.60 | 27.29±0.89 | 12.40±0.18 |
| **29** | Tespit edilemedi | 45.09±17.13 | 14.84±0.01 | 33.80±0.28 | 16.61±0.29 | 7.51±0.05 |
| **30** | Tespit edilemedi | Tespit edilemedi | 19.73±3.76 | 44.35±6.93 | 21.95±4.30 | 9.90±1.89 |
| **31** | 89.92±11.50 | Tespit edilemedi | 20.32±3.03 | 43.92±5.23 | 21.61±3.10 | 9.84±1.45 |
| **32** | 55.08±7.99 | Tespit edilemedi | 17.68±0.81 | 37.88±2.50 | 19.00±1.82 | 8.65±0.52 |
| **33** | 64.20±2.34 | 25.35±3.73 | 25.63±0.36 | 59.12±1.40 | 28.05±0.85 | 12.78±0.24 |
| **34** | 71.93±7.48 | 68.47±37.51 | 18.92±1.50 | 42.40±5.09 | 20.93±2.86 | 9.63±1.41 |
| **35** | 114.25±6.35 | 97.26±28.23 | 20.55±1.60 | 45.82±2.04 | 23.31±1.97 | 10.38±0.82 |
| **36** | 123.60±3.08 | 57.67±15.95 | 26.12±0.36 | 57.86±1.76 | 28.59±1.28 | 13.05±0.44 |
| **37** | 101.80±5.98 | 51.51±19.45 | 26.49±1.27 | 57.32±2.22 | 28.65±1.36 | 13.39±0.87 |
| **38** | 41.57±1.80 | Tespit edilemedi | 22.97±2.04 | 49.60±3.58 | 24.59±2.29 | 11.34±1.52 |
| **39** | 52.01±2.39 | Tespit edilemedi | 20.58±1.61 | 44.32±2.79 | 21.95±1.70 | 10.03±1.26 |
| **40** | 117.09±4.40 | 102.57±39.19 | 23.42±1.55 | 51.72±2.98 | 25.67±1.60 | 11.89±1.01 |
| **41** | 115.07±4.75 | Tespit edilemedi | 24.88±0.24 | 53.28±0.59 | 26.99±0.65 | 12.24±0.12 |
| **42** | 167.07±8.74 | Tespit edilemedi | 24.96±0.83 | 53.34±1.31 | 26.77±0.95 | 12.35±0.42 |
| **43** | 67.63±2.51 | 37.04±4.47 | 24.30±0.59 | 53.59±1.17 | 26.60±1.00 | 12.08±0.29 |
| **44** | 73.31±12.79 | 65.39±40.57 | 22.26±1.18 | 50.37±3.11 | 25.16±1.95 | 11.38±1.36 |
| **45** | 18.78±2.82 | 132.85±13.45 | 25.80±0.30 | 54.59±1.34 | 27.90±0.94 | 12.75±0.20 |

**Çizelge 4.38** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

| No | CHR | A | P | Q | G |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 245.48±12.62 | 19.79±2.89 | 265.00±13.73 | 0.76±0.34 | 72.02±17.60 |
| **2** | 246.94±6.75 | 8.04±0.49 | 275.69±11.92 | 0.46±0.01 | 70.83±3.80 |
| **3** | 233.38±4.71 | 22.01±1.61 | 272.93±2.23 | 1.70±0.25 | 81.89±4.06 |
| **4** | 176.50±12.53 | 15.81±4.24 | 199.86±12.91 | 1.26±0.25 | 52.25±9.84 |
| **5** | 162.67±6.32 | 17.73±5.35 | 203.54±5.99 | 1.45±0.48 | 50.00±8.19 |
| **6** | 274.70±19.77 | 15.13±7.95 | 285.48±20.12 | 1.15±0.60 | 88.46±6.02 |
| **7** | 217.94±2.79 | 13.90±2.09 | 224.19±6.75 | 0.70±0.13 | 74.23±0.51 |
| **8** | 231.93±24.31 | 8.40±0.57 | 247.73±18.25 | 0.47±0.00 | 67.88±14.26 |
| **9** | 229.03±10.62 | 16.22±2.70 | 264.18±11.09 | 1.51±0.39 | 89.62±5.86 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **10** | 226.32±0.90 | 15.37±3.93 | 239.01±4.13 | 0.86±0.18 | 77.86±5.36 |
| **11** | 244.03±8.81 | 14.23±0.02 | 252.58±5.29 | 1.10±0.02 | 85.76±3.39 |
| **12** | 242.54±16.16 | 25.75±5.77 | 276.41±11.67 | 1.75±0.78 | 85.96±7.79 |
| **13** | 215.14±17.59 | 6.77±0.38 | 233.78±12.15 | 0.34±0.03 | 61.65±1.16 |
| **14** | 253.26±2.43 | 6.38±1.13 | 270.05±0.65 | 0.67±0.14 | 67.74±4.46 |
| **15** | 146.52±2.30 | 6.74±0.65 | 155.09±1.13 | 0.41±0.05 | 39.90±1.79 |
| **16** | 246.07±12.96 | 47.26±0.73 | 235.18±11.81 | 5.44±0.06 | 125.38±2.62 |
| **17** | 203.35±6.50 | 2.48±0.36 | 229.25±15.03 | 0.24±0.03 | 33.35±0.76 |
| **18** | 235.53±7.14 | 5.74±1.16 | 253.08±13.57 | 0.25±0.06 | 49.55±5.68 |
| **19** | 238.78±10.55 | 5.06±1.18 | 283.24±15.48 | 0.34±0.04 | 65.98±7.29 |
| **20** | 219.89±3.13 | 8.12±1.52 | 262.74±13.94 | 0.52±0.07 | 63.56±4.37 |
| **21** | 256.01±1.20 | 7.41±0.15 | 300.17±4.75 | 0.49±0.01 | 65.07±0.59 |
| **22** | 185.84±9.13 | 5.65±1.70 | 170.88±14.91 | 0.36±0.11 | 46.36±4.00 |
| **23** | 202.16±0.25 | 8.62±0.74 | 186.03±13.57 | 0.75±0.31 | 50.17±2.77 |
| **24** | 241.12±15.16 | 11.14±2.86 | 264.68±10.00 | 0.48±0.16 | 58.72±3.01 |
| **25** | 225.55±12.13 | 5.71±2.78 | 247.66±8.33 | 0.41±0.10 | 52.41±2.95 |
| **26** | 243.88±5.47 | 10.34±0.59 | 222.84±23.46 | 0.78±0.06 | 56.96±1.80 |
| **27** | 215.78±17.42 | 9.10±1.95 | 218.09±17.82 | 0.48±0.07 | 61.12±2.35 |
| **28** | 215.64±22.20 | 11.43±0.76 | 274.30±10.12 | 1.00±0.12 | 80.36±3.67 |
| **29** | 165.04±3.24 | 15.89±1.64 | 163.98±3.65 | 0.98±0.14 | 56.60±3.30 |
| **30** | 269.40±7.47 | 20.14±0.97 | 231.22±11.16 | 1.82±0.83 | 71.54±2.71 |
| **31** | 191.80±20.94 | 9.78±3.03 | 231.85±24.60 | 1.14±0.28 | 81.60±0.74 |
| **32** | 195.30±5.63 | 15.14±0.20 | 211.14±6.59 | 1.37±0.00 | 70.41±0.61 |
| **33** | 177.54±14.54 | 11.48±1.22 | 220.88±14.81 | 1.40±0.05 | 47.00±2.18 |
| **34** | 184.12±23.44 | 8.42±3.19 | 188.62±24.87 | 0.82±0.26 | 45.89±1.80 |
| **35** | 189.75±4.03 | 19.20±4.66 | 208.84±3.00 | 2.91±0.97 | 71.92±5.70 |
| **36** | 217.11±24.20 | 12.71±0.48 | 264.00±19.68 | 0.99±0.08 | 63.58±2.77 |
| **37** | 254.51±13.23 | 10.78±0.44 | 275.77±15.26 | 0.30±0.02 | 67.82±2.46 |
| **38** | 228.91±26.36 | 9.58±2.70 | 245.88±24.60 | 0.84±0.49 | 47.76±6.96 |
| **39** | 218.77±10.08 | 12.01±0.83 | 238.60±13.50 | 1.40±0.12 | 31.78±1.06 |
| **40** | 207.16±18.08 | 12.7±2.20 | 255.03±15.59 | 1.46±0.04 | 77.79±3.24 |
| **41** | 238.76±4.27 | 20.10±0.15 | 269.09±3.71 | 1.50±0.06 | 80.01±4.08 |
| **42** | 255.60±7.76 | 11.21±3.10 | 270.35±8.48 | 1.11±0.22 | 88.95±3.17 |
| **43** | 240.43±2.99 | 40.36±4.85 | 264.86±4.94 | 3.63±0.25 | 110.18±1.72 |
| **44** | 233.73±21.77 | 28.24±3.87 | 245.54±25.26 | 2.88±0.31 | 104.75±5.99 |
| **45** | 223.52±1.91 | 12.07±2.60 | 257.96±6.47 | 0.84±0.08 | 67.94±2.88 |

**Çizelge 4.39** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | | **HB** | | **2,5- HB** | | **HS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 44109.34 | 0.0441* | 14214.42 | 0.9341 | 231.80 | 0.0120* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 10706.96 | 0.0224* | 1404.28 | 0.5017 | 31.41 | 0.0509 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 42.92 | 0.8803 | 710.65 | 0.6322 | 21.23 | 0.1052 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 705.74 | 0.5426 | 261.22 | 0.7714 | 4.25 | 0.4612 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 70.72 | 0.8468 | 129.30 | 0.8380 | 4.37 | 0.4549 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 350.51 | 0.6674 | 942.19 | 0.5817 | 4.85 | 0.4314 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 5679.92 | 0.0902 | 1781.09 | 0.4497 | 68.27 | 0.0053* |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 3363.35 | 0.1884 | 2367.14 | 0.3842 | 69.36 | 0.0050* |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 589.99 | 0.5775 | 738.40 | 0.6256 | 0.085 | 0.9168 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 1779.40 | 0.3357 | 772.88 | 0.6177 | 16.41 | 0.1524 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 884.27 | 0.4958 | 387.88 | 0.7234 | 64.86 | 0.0064* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 20062.27 | 0.0024* | 6125.59 | 0.1654 | 15.13 | 0.1690 |
| **Kalıntı** | 33 | 61515.62 | | $1.005x10^5$ | | 252.43 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 53377.96 | 0.0808 | 65880.33 | 0.7569 | 197.32 | 0.3346 |
| **Saf Hata** | 9 | 8137.66 | | 34569.98 | | 55.12 | |
| **Toplam** | 44 | $1.056x10^5$ | | $1.147x10^5$ | | 484.23 | |
| **$R^2$** | | 0.4176 | | 0.1240 | | 0.4787 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.2235 | | -0.1680 | | 0.3049 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 5.771 | | 2.408 | | 7.207 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.40** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | | **CA** | | **PQ** | | **MS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 1052.10 | 0.0122* | 273.00 | 0.0083* | 57.72 | 0.0092* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 180.67 | 0.0294* | 40.24 | 0.0366* | 7.83 | 0.0460* |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 130.13 | 0.0619 | 22.86 | 0.1100 | 4.02 | 0.1468 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 27.61 | 0.3798 | 5.00 | 0.4477 | 1.40 | 0.3867 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 23.60 | 0.4165 | 6.76 | 0.3782 | 1.04 | 0.4546 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 24.98 | 0.4033 | 4.25 | 0.4841 | 0.53 | 0.5921 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 230.02 | 0.0149* | 76.19 | 0.0051* | 17.49 | 0.0040* |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 243.62 | 0.0124* | 79.13 | 0.0044* | 16.68 | 0.0048* |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 0.41 | 0.9142 | 0.059 | 0.9340 | 0.047 | 0.8732 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 62.62 | 0.1892 | 20.68 | 0.1278 | 4.81 | 0.1136 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 287.14 | 0.0071* | 84.68 | 0.0034* | 17.02 | 0.0044* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 107.00 | 0.0890 | 15.77 | 0.1818 | 4.04 | 0.1461 |
| **Kalıntı** | 33 | 1149.84 | | 279.73 | | 60.10 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 915.13 | 0.2840 | 219.41 | 0.3248 | 45.87 | 0.4019 |
| **Saf Hata** | 9 | 234.71 | | 60.32 | | 14.23 | |
| **Toplam** | 44 | 2201.94 | | 552.73 | | 117.81 | |
| **$R^2$** | | 0.4778 | | 0.4939 | | 0.4899 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.3037 | | 0.3252 | | 0.3199 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 6.288 | | 7.244 | | 7.428 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.41** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | CHR | | A | | P | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*-değeri | HKT | *p*-değeri | HKT | *p*-değeri |
| **Model** | 11 | 13150.25 | 0.1382 | 1297.34 | 0.0666 | 23043.32 | 0.0206* |
| ***Linear mixture*** | 1 | 647.87 | 0.3553 | 134.18 | 0.1448 | 2188.94 | 0.1154 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 16.37 | 0.8824 | 62.65 | 0.3148 | 103.45 | 0.7274 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 601.63 | 0.3729 | 7.70 | 0.7227 | 1287.63 | 0.2236 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 3.62 | 0.9446 | 385.23 | 0.0163* | 179.75 | 0.6461 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 305.25 | 0.5244 | 260.99 | 0.0451* | 551.39 | 0.4228 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 5713.36 | 0.0088* | 0.19 | 0.9551 | 10444.51 | 0.0012* |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 1843.13 | 0.1234 | 4.44 | 0.7874 | 6383.40 | 0.0093* |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 1598.91 | 0.1503 | 29.40 | 0.4893 | 855.94 | 0.3193 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 1099.28 | 0.2307 | 13.60 | 0.6376 | 3286.31 | 0.0559 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 2727.68 | 0.0631 | 327.45 | 0.0259* | 4573.08 | 0.0256* |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 1020.46 | 0.2478 | 199.49 | 0.0776 | 141.10 | 0.6840 |
| **Kalıntı** | 33 | 24328.09 | | 1984.65 | | 27620.99 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 22651.30 | 0.0078 | 989.41 | 0.9741 | 26134.47 | 0.0030 |
| **Saf Hata** | 9 | 1676.80 | | 995.24 | | 1486.52 | |
| **Toplam** | 44 | 37478.34 | | 3281.98 | | 50664.31 | |
| **$R^2$** | | 0.3509 | | 0.3953 | | 0.4548 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.1345 | | 0.1937 | | 0.2731 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 7.071 | | 6.140 | | 8.741 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.42** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının mide ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | Q | | G | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 15.32 | 0.1092 | 4419.36 | 0.3876 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 1.31 | 0.2105 | 488.07 | 0.2548 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 0.49 | 0.4391 | 868.58 | 0.1316 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 0.68 | 0.3636 | 2.77 | 0.9309 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 5.04 | 0.0174* | 533.87 | 0.2341 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 2.67 | 0.0775 | 178.50 | 0.4883 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 0.055 | 0.7961 | 467.84 | 0.2647 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 0.013 | 0.9007 | 285.22 | 0.3821 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 0.028 | 0.8541 | 196.20 | 0.4677 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 0.026 | 0.8579 | 165.84 | 0.5040 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 3.70 | 0.0395* | 1379.49 | 0.0599 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 1.80 | 0.1440 | 415.47 | 0.2927 |
| **Kalıntı** | 33 | 26.52 | | 11992.42 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 10.16 | 0.9980 | 7411.57 | 0.8423 |
| **Saf Hata** | 9 | 16.37 | | 4580.84 | |
| **Toplam** | 44 | 41.84 | | 16411.78 | |
| **$R^2$** | | 0.3661 | | 0.2693 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.1548 | | 0.0257 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 5.978 | | 4.105 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları Çizelge 4.43 ve 4.44'te verilmiştir. Çizelge 4.45, 4.46, 4.47 ve 4.48'de verilen ANOVA sonuçlarına göre, enkapsüle propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları dar aralıkta değişim göstererek proses değişkenlerinden istatiksel olarak önemli düzeyde etkilenmemiştir. Enkapsüle propolis tozlarının spektrofotometrik yöntemle belirlenen *in vitro* bağırsak ortamındaki açılım oranları incelendiğinde ise karışım ve proses değişkenlerinden önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. Mikro boyutta incelendiğinde proses değişkenlerinin enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak ortamındaki açılım oranları üzerinde etkisinin olmadığı görülmektedir.

**Çizelge 4.43** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit miktarları (mg/kg KM)

| No | HB | 2,5-HB | HS | CA | PQ | MS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 17.25±0.63 | 424.93±21.99 | 27.54±0.30 | 65.13±0.72 | 31.79±0.25 | 14.61±0.13 |
| **2** | 26.57±0.27 | 387.52±30.45 | 28.16±0.37 | 66.50±1.54 | 31.88±0.52 | 14.68±0.38 |
| **3** | 18.26±1.40 | 164.76±7.01 | 18.99±1.85 | 55.31±4.35 | 23.50±2.23 | 9.81±1.00 |
| **4** | 35.84±0.90 | 231.71±32.30 | 26.62±0.26 | 62.47±0.76 | 30.16±0.69 | 13.91±0.47 |
| **5** | 43.95±1.20 | 181.42±18.49 | 25.27±0.88 | 57.81±1.71 | 29.24±1.66 | 12.99±0.83 |
| **6** | 38.55±2.96 | 285.04±10.90 | 24.89±0.02 | 58.41±0.29 | 27.49±0.11 | 12.75±0.15 |
| **7** | 26.52±1.22 | 259.29±1.43 | 18.87±0.58 | 45.11±2.03 | 21.00±1.06 | 9.97±0.62 |
| **8** | 46.17±10.84 | 220.38±30.18 | 18.75±2.55 | 43.49±4.27 | 23.15±2.93 | 9.68±1.33 |
| **9** | 43.34±5.35 | 359.02±17.60 | 24.99±1.65 | 59.95±3.34 | 28.65±2.02 | 13.26±0.99 |
| **10** | 45.96±1.86 | 282.92±7.43 | 20.80±0.19 | 47.96±0.11 | 23.35±0.16 | 10.87±0.17 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **11** | Tespit edilemedi | 254.45±41.85 | 16.90±0.11 | 46.09±0.68 | 18.73±3.01 | 8.65±1.36 |
| **12** | 11.29±1.36 | 225.61±28.40 | 17.32±1.95 | 39.21±2.74 | 19.31±0.33 | 8.90±1.01 |
| **13** | 64.37±0.14 | 307.35±25.14 | 23.20±0.15 | 54.04±0.11 | 26.07±0.25 | 12.19±0.11 |
| **14** | 24.52±1.60 | 301.10±15.34 | 25.95±0.29 | 59.08±0.27 | 28.63±0.29 | 13.52±0.18 |
| **15** | 18.58±1.17 | 333.36±10.25 | 22.98±1.86 | 52.27±4.78 | 25.38±2.82 | 11.90±1.37 |
| **16** | 47.28±6.64 | 262.05±3.79 | 20.82±1.38 | 47.08±2.76 | 23.61±1.52 | 10.76±1.38 |
| **17** | 19.91±1.20 | 276.52±14.61 | 22.98±1.62 | 52.02±3.26 | 23.15±1.76 | 11.38±0.89 |
| **18** | 56.68±2.02 | 347.84±14.76 | 23.82±0.61 | 50.00±2.07 | 25.63±1.32 | 11.84±0.59 |
| **19** | 36.46±2.68 | 330.00±3.16 | 22.59±0.39 | 53.38±0.96 | 25.81±0.98 | 11.51±0.44 |
| **20** | 19.42±2.76 | 397.98±1.74 | 28.42±1.09 | 60.67±3.65 | 31.87±1.38 | 14.30±1.19 |
| **21** | 34.36±2.85 | 319.31±10.46 | 27.55±1.20 | 63.85±2.07 | 30.40±1.23 | 14.21±1.24 |
| **22** | 29.57±2.17 | 407.64±10.42 | 26.61±0.67 | 59.15±1.19 | 28.71±1.04 | 13.56±0.69 |
| **23** | 28.69±2.39 | 430.57±21.01 | 26.95±1.54 | 61.81±3.25 | 30.05±1.93 | 14.03±0.97 |
| **24** | 40.86±0.86 | 385.89±15.56 | 28.22±1.31 | 65.53±2.66 | 29.11±1.55 | 14.68±1.32 |
| **25** | 51.08±1.13 | 371.29±22.77 | 22.65±0.99 | 54.10±2.34 | 25.92±1.38 | 12.09±1.42 |
| **26** | 33.04±1.37 | 375.51±18.35 | 22.38±1.88 | 53.23±4.14 | 28.53±1.99 | 12.51±0.94 |
| **27** | 55.11±0.77 | 315.71±3.14 | 23.36±0.80 | 54.31±3.14 | 24.59±2.11 | 12.19±1.03 |
| **28** | 30.52±1.55 | 317.99±35.80 | 25.63±1.74 | 60.99±3.89 | 28.64±2.18 | 13.55±1.06 |
| **29** | 21.60±3.85 | 153.61±37.90 | 16.82±0.08 | 29.85±5.77 | 14.02±3.28 | 6.50±1.54 |
| **30** | 40.13±0.92 | 274.71±2.70 | 22.84±0.25 | 51.72±2.14 | 25.43±1.17 | 11.49±0.39 |
| **31** | 23.33±4.44 | 248.85±25.52 | 20.46±1.73 | 44.05±2.05 | 20.41±1.28 | 9.86±0.53 |
| **32** | 23.26±4.43 | 248.02±25.44 | 20.39±2.44 | 45.09±3.81 | 20.69±2.41 | 9.38±1.21 |
| **33** | 61.79±5.68 | 295.78±25.45 | 24.52±1.79 | 55.11±4.07 | 27.68±1.72 | 11.84±1.53 |
| **34** | 53.93±2.78 | 171.14±6.91 | 15.37±0.33 | 33.97±1.84 | 17.42±1.40 | 7.80±0.47 |
| **35** | 29.10±5.32 | 266.79±55.12 | 20.84±2.35 | 50.55±2.17 | 23.55±3.24 | 10.99±1.65 |
| **36** | 36.52±1.06 | 380.60±16.10 | 25.06±0.72 | 59.18±2.50 | 22.70±1.17 | 13.56±0.75 |
| **37** | 54.31±2.81 | 336.54±7.40 | 24.87±0.38 | 57.63±0.95 | 24.55±1.28 | 13.32±0.31 |
| **38** | 66.26±9.03 | 272.68±85.69 | 26.46±1.03 | 61.41±6.63 | 23.42±4.08 | 13.53±1.81 |
| **39** | 45.85±0.09 | 362.62±38.56 | 26.84±0.05 | 64.65±0.16 | 29.45±0.03 | 13.10±0.26 |
| **40** | 50.94±6.85 | 316.04±3.79 | 25.05±1.49 | 56.08±8.44 | 31.07±3.52 | 14.03±1.88 |
| **41** | 65.59±2.05 | 385.03±9.13 | 22.88±0.11 | 60.43±3.65 | 25.63±0.30 | 11.98±0.17 |
| **42** | 18.40±0.21 | 145.18±50.34 | 18.06±0.91 | 41.94±2.11 | 19.97±0.73 | 9.23±1.09 |
| **43** | 76.83±3.90 | 268.74±17.73 | 20.17±1.34 | 47.45±4.81 | 24.83±1.39 | 10.53±1.18 |
| **44** | 67.15±1.58 | 316.25±23.79 | 24.00±0.16 | 56.26±0.60 | 27.18±0.27 | 12.25±0.21 |
| **45** | 56.05±0.98 | 327.34±8.75 | 24.02±1.18 | 50.83±2.68 | 28.10±1.14 | 11.96±0.61 |

**Çizelge 4.44** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid miktarları (mg/kg KM)

| **No** | **CHR** | **A** | **P** | **Q** | **G** |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 268.90±14.21 | 32.14±4.16 | 310.67±11.09 | 2.31±0.68 | 113.89±22.58 |
| **2** | 296.47±11.99 | 28.75±9.29 | 317.23±9.67 | 2.54±0.96 | 111.94±4.29 |
| **3** | 14.97±2.00 | 10.76±1.81 | 16.29±3.32 | 0.85±0.14 | 19.85±2.64 |
| **4** | 230.37±6.94 | 29.39±5.26 | 262.18±6.00 | 2.11±0.50 | 93.45±1.19 |
| **5** | 165.65±9.89 | 98.27±5.63 | 222.54±13.13 | 2.60±1.44 | 36.85±4.74 |
| **6** | 243.90±7.15 | 24.39±0.10 | 261.85±4.81 | 0.99±0.48 | 82.89±24.82 |
| **7** | 192.04±2.26 | 29.18±0.21 | 202.44±2.56 | 1.70±0.81 | 79.17±7.02 |
| **8** | 171.89±26.88 | 12.74±1.10 | 203.63±29.38 | 0.87±0.12 | 67.70±1.48 |
| **9** | 285.73±0.28 | 35.33±8.09 | 291.55±16.46 | 3.12±1.22 | 141.36±11.71 |
| **10** | 235.16±1.42 | 29.34±5.18 | 241.18±1.55 | 2.22±0.93 | 110.67±13.25 |
| **11** | 140.56±4.98 | 20.39±3.39 | 164.04±16.66 | 1.43±0.54 | 63.10±4.64 |
| **12** | 177.54±20.14 | 20.21±3.35 | 162.35±18.21 | 1.42±0.53 | 67.31±8.69 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **13** | 249.34±1.55 | 10.82±2.34 | 262.82±2.74 | 0.54±0.18 | 72.00±3.27 |
| **14** | 263.63±11.80 | 25.72±3.11 | 284.60±7.15 | 1.06±0.42 | 84.47±14.24 |
| **15** | 221.52±9.25 | 8.48±2.65 | 234.76±15.27 | 0.47±0.15 | 62.60±4.21 |
| **16** | 184.04±5.14 | 25.32±5.20 | 217.16±5.80 | 2.57±0.71 | 83.47±9.47 |
| **17** | 192.33±1.85 | 27.35±3.99 | 225.21±6.25 | 2.08±0.66 | 82.71±3.82 |
| **18** | 225.71±3.53 | 33.45±3.99 | 250.27±4.07 | 2.76±0.73 | 101.04±8.06 |
| **19** | 195.04±11.89 | 38.93±1.34 | 229.36±11.20 | 3.35±1.09 | 102.86±6.38 |
| **20** | 262.12±6.78 | 8.39±0.30 | 310.84±9.41 | 0.73±0.04 | 78.65±1.12 |
| **21** | 201.29±1.53 | 10.12±1.54 | 245.36±11.94 | 0.54±0.04 | 60.36±0.31 |
| **22** | 271.22±2.93 | 37.51±3.37 | 291.88±12.12 | 2.97±0.64 | 127.47±2.42 |
| **23** | 254.28±13.26 | 22.85±4.57 | 285.89±16.11 | 2.88±0.60 | 110.85±3.43 |
| **24** | 249.94±18.96 | 33.12±7.87 | 266.77±20.26 | 2.02±0.74 | 80.88±4.13 |
| **25** | 238.74±3.98 | 31.80±4.14 | 257.83±7.35 | 2.54±1.20 | 111.55±4.40 |
| **26** | 282.85±20.26 | 44.39±3.10 | 281.80±17.21 | 3.01±1.08 | 116.65±3.85 |
| **27** | 250.06±10.56 | 35.85±0.66 | 247.40±8.98 | 2.40±0.82 | 101.23±3.46 |
| **28** | 276.34±16.17 | 90.12±6.39 | 292.17±16.06 | 0.84±0.12 | 86.76±2.31 |
| **29** | 163.90±10.06 | 54.65±7.25 | 184.15±8.64 | 1.48±0.71 | 62.38±1.37 |
| **30** | 240.49±1.39 | 71.58±0.92 | 259.70±4.74 | 3.49±0.29 | 115.29±3.08 |
| **31** | 219.05±18.13 | 77.17±2.94 | 209.98±9.83 | 2.17±0.60 | 88.11±3.15 |
| **32** | 205.76±8.84 | 58.90±7.91 | 208.46±17.76 | 3.03±0.24 | 87.43±5.31 |
| **33** | 210.96±0.76 | 73.29±5.26 | 245.86±5.32 | 3.85±0.55 | 99.88±5.57 |
| **34** | 158.92±7.15 | 43.05±5.59 | 158.53±6.25 | 2.18±0.01 | 69.69±6.66 |
| **35** | 251.40±4.61 | 44.73±9.43 | 255.65±17.70 | 1.90±0.49 | 78.00±17.08 |
| **36** | 298.99±4.42 | 83.41±3.74 | 231.04±6.13 | 0.58±0.03 | 57.93±0.76 |
| **37** | 267.31±3.72 | 87.51±4.54 | 289.52±0.41 | 4.45±0.52 | 115.93±21.09 |
| **38** | 331.19±4.66 | 55.52±6.25 | 272.27±18.17 | 4.50±0.67 | 140.10±17.61 |
| **39** | 284.08±8.11 | 93.32±3.03 | 309.81±3.86 | 2.86±1.14 | 124.34±19.89 |
| **40** | 298.99±17.48 | 98.07±5.88 | 331.62±8.61 | 6.95±0.14 | 182.75±4.36 |
| **41** | 240.29±4.81 | 40.86±2.52 | 252.69±2.02 | 4.09±0.51 | 128.09±4.33 |
| **42** | 168.27±10.73 | 32.85±1.33 | 175.46±13.06 | 2.94±0.14 | 83.47±3.67 |
| **43** | 244.48±5.57 | 37.73±5.62 | 254.51±2.62 | 4.27±0.30 | 135.41±4.30 |
| **44** | 277.47±2.40 | 43.89±0.82 | 279.91±2.07 | 3.10±0.21 | 119.00±1.69 |
| **45** | 224.64±11.01 | 36.53±2.24 | 236.42±8.42 | 1.90±0.35 | 101.41±3.95 |

**Çizelge 4.45** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit (HB, 2,5-HB ve HS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | **SD** | **HB** | | **2,5- HB** | | **HS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **HKT** | ***p*-değeri** | **HKT** | ***p*-değeri** | **HKT** | ***p*-değeri** |
| **Model** | 11 | 5952.39 | 0.0231* | 46996.15 | 0.6831 | 93.76 | 0.7583 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 2879.96 | 0.0010* | 14084.59 | 0.1250 | 10.28 | 0.3763 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 1287.28 | 0.0215* | 3441.78 | 0.4421 | 1.80 | 0.7099 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 251.53 | 0.2937 | 6590.13 | 0.2895 | 12.27 | 0.3342 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 8.55 | 0.8453 | 33.42 | 0.9394 | 6.71 | 0.4739 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 254.95 | 0.2905 | 10264.77 | 0.1882 | 32.85 | 0.1184 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 254.97 | 0.2905 | 211.05 | 0.8484 | 3.94 | 0.5823 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 75.76 | 0.5621 | 1423.87 | 0.6201 | 0.47 | 0.8490 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 7.23 | 0.8575 | 11368.00 | 0.1667 | 4.67 | 0.5498 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 853.58 | 0.0578 | 526.13 | 0.7629 | 0.76 | 0.8091 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 467.79 | 0.1551 | 267.82 | 0.8295 | 19.88 | 0.2210 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 9.39 | 0.8379 | 349.43 | 0.8057 | 24.70 | 0.1737 |
| **Kalıntı** | 33 | 7289.91 | | $1.876x10^5$ | | 421.64 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 2559.32 | 0.9992 | $1.229x10^5$ | 0.7587 | 340.70 | 0.2425 |
| **Saf Hata** | 9 | 4730.59 | | 64697.64 | | 80.94 | |
| **Toplam** | 44 | 13242.30 | | $2.346x10^5$ | | 515.40 | |
| **$R^2$** | | 0.4495 | | 0.2003 | | 0.1819 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.2660 | | -0.0662 | | -0.0908 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 5.739 | | 3.665 | | 4.068 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.46** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan fenolik asit (CA, PQ ve MS) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| **Varyasyon Kaynağı** | | **CA** | | **PQ** | | **MS** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SD** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** | **HKT** | ***p*- değeri** |
| **Model** | 11 | 428.86 | 0.8981 | 78.47 | 0.9663 | 26.05 | 0.8603 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 47.26 | 0.4479 | 1.10 | 0.8179 | 2.70 | 0.4371 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | $2.964x10^3$ | 0.9952 | 9.50 | 0.4996 | 0.55 | 0.7240 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 3.72 | 0.8308 | 6.68 | 0.5710 | 2.30 | 0.4738 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 67.08 | 0.3668 | 12.73 | 0.4350 | 2.16 | 0.4868 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 167.88 | 0.1571 | 17.34 | 0.3631 | 9.87 | 0.1425 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | $3.821x10^3$ | 0.9945 | 9.32 | 0.5037 | 1.57 | 0.5528 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 21.79 | 0.6054 | 1.13 | 0.8154 | 0.073 | 0.8982 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 7.68 | 0.7588 | 5.07 | 0.6211 | 1.45 | 0.5680 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 15.40 | 0.6639 | 2.77 | 0.7145 | 0.59 | 0.7152 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 155.89 | 0.1723 | 25.90 | 0.2678 | 5.69 | 0.2620 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 88.73 | 0.3002 | 9.84 | 0.4921 | 5.71 | 0.2613 |
| **Kalıntı** | 33 | 2643.44 | | 672.78 | | 144.28 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 2146.00 | 0.2301 | 509.34 | 0.4249 | 119.85 | 0.1718 |
| **Saf Hata** | 9 | 497.44 | | 163.44 | | 24.43 | |
| **Toplam** | 44 | 3072.30 | | 751.25 | | 170.32 | |
| **$R^2$** | | 0.1396 | | 0.1044 | | 0.1529 | |
| **Adj. $R^2$** | | -0.1472 | | -0.1941 | | -0.1294 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 3.204 | | 2.815 | | 3.612 | |

**Çizelge 4.47** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid (CHR, A ve P) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | CHR | | A | | P | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*-değeri | HKT | *p*-değeri | HKT | *p*-değeri |
| **Model** | 11 | 46204.95 | 0.1459 | 8313.59 | 0.3033 | 34013.13 | 0.4414 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 8493.10 | 0.0816 | 208.34 | 0.5633 | 6725.89 | 0.1434 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 11271.75 | 0.0464* | 5961.44 | 0.0037* | 3350.25 | 0.2978 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 11822.41 | 0.0417* | 790.29 | 0.2638 | 10864.02 | 0.0656 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 971.06 | 0.5477 | 1.24 | 0.9644 | 1132.64 | 0.5427 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 8505.58 | 0.0814 | 5.04 | 0.9282 | 9212.86 | 0.0887 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 1092.11 | 0.5239 | 99.23 | 0.6896 | 1300.06 | 0.5145 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 48.25 | 0.8931 | 38.19 | 0.8042 | 7.06 | 0.9616 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 344.68 | 0.7197 | 14.11 | 0.8802 | 297.67 | 0.7545 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 223.91 | 0.7723 | 67.92 | 0.7410 | 285.57 | 0.7594 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 86.67 | 0.8571 | 267.14 | 0.5132 | 41.69 | 0.9068 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 708.91 | 0.6072 | 341.87 | 0.4599 | 1990.26 | 0.4208 |
| **Kalıntı** | 33 | 86841.17 | | 20175.40 | | 98810.31 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 47042.29 | 0.9460 | 18373.85 | 0.0207 | 51227.57 | 0.9632 |
| **Saf Hata** | 9 | 39798.88 | | 1801.55 | | 47582.74 | |
| **Toplam** | 44 | $1.330x10^5$ | | 28488.99 | | $1.328x10^5$ | |
| **$R^2$** | | 0.3473 | | 0.2918 | | 0.2561 | |
| **Adj. $R^2$** | | 0.1297 | | 0.0558 | | 0.0081 | |
| **Yeterli Tahminleme** | | 5.154 | | 3.652 | | 4.450 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

**Çizelge 4.48** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının bağırsak ortamında açılan flavonoid (Q ve G) miktarları ANOVA değerlendirmesi

| Varyasyon Kaynağı | SD | Q | | G | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | HKT | *p*- değeri | HKT | *p*- değeri |
| **Model** | 11 | 13.81 | 0.7474 | 7176.66 | 0.7553 |
| ***Linear mixture*** | 1 | 0.064 | 0.8534 | 255.59 | 0.6117 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 4.11 | 0.1454 | 1918.63 | 0.1696 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 1.41 | 0.3890 | 2499.69 | 0.1185 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 0.13 | 0.7887 | 64.15 | 0.7989 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | 0.23 | 0.7266 | 353.47 | 0.5508 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 1.03 | 0.4603 | 32.72 | 0.8556 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 0.42 | 0.6377 | 128.76 | 0.7183 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 1.79 | 0.3318 | 531.71 | 0.4650 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_3$** | 1 | 0.25 | 0.7150 | 442.61 | 0.5047 |
| **$X_1$ $X_2$ $X_4$** | 1 | 1.16 | 0.4348 | 92.27 | 0.7601 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **$X_1$ $X_2$ $X_5$** | 1 | 5.40 | 0.0968 | 999.67 | 0.3181 |
| **Kalıntı** | 33 | 60.99 | | 32107.11 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 28.52 | 0.9857 | 13826.73 | 0.9935 |
| **Saf Hata** | 9 | 32.47 | | 18280.38 | |
| **Toplam** | 44 | 74.80 | | 39283.78 | |
| **$R^2$** | | | 0.1847 | | 0.1827 |
| **Adj. $R^2$** | | | -0.0871 | | -0.0897 |
| **Yeterli Tahminleme** | | | 3.909 | | 3.635 |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Sonuç olarak, püskürtmeli kurutma yöntemi ile 45 farklı işlem koşullarında üretilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız ve bağırsak ortamlarının benzer bazik özellik göstermeleri nedeniyle, bu ortamlarda salınan fenolik asit ve flavonoid konsantrasyonları değişimi de benzer özellik göstermiştir. İn vitro mide ortamında salınan fenolik asitlerin konsantrasyonları mide ortamında salınan flavonoidlere göre daha belirgin ($p<0.05$) olarak değişmiştir. Bu durum, asidik ortamda fenolik asitlerin daha belirgin korunduğunu ancak flavonoiderin ortam pH'sına daha duyarlı olduğunu göstermiştir.

"4.1.2.4. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsüle Edilen Propolis Mikrokapsüllerinin Fenolik Madde Profilinin Belirlenmesi" bölümünde de belirtildiği gibi HPLC yöntemiyle gerçekleştirilen analizler sonucunda işlem koşullarına en dayanıklı organik asit olarak belirlenen trans-4-hidroksi-3-metoksinnamik asit (MS) (Kulik vd., 2011) dikkate alınarak ağız, mide ve bağırsak ortamlarındaki açılım oranları değerlendirilmiştir. Karışım ve proses değişkenlerinin enkapsüle edilmiş propolis tozlarının MS miktarları üzerinden hesaplanan ağız, mide ve bağırsak ortamlarındaki açılımları üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Pertürbasyon grafikleri incelendiğinde kaplama materyalinde yer alan MD:WPI oranı 1:3 olduğunda ağız ortamındaki açılım oranı en düşüktür. WPI maksimum olduğunda da MD maksimum olduğunda da ağız ortamındaki açılım oranlarının maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir. MD oranı maksimum olduğunda homojenizasyon hızının arttırılması ağız ortamındaki açılımın bir miktar azalmasına sebep olmuştur ancak

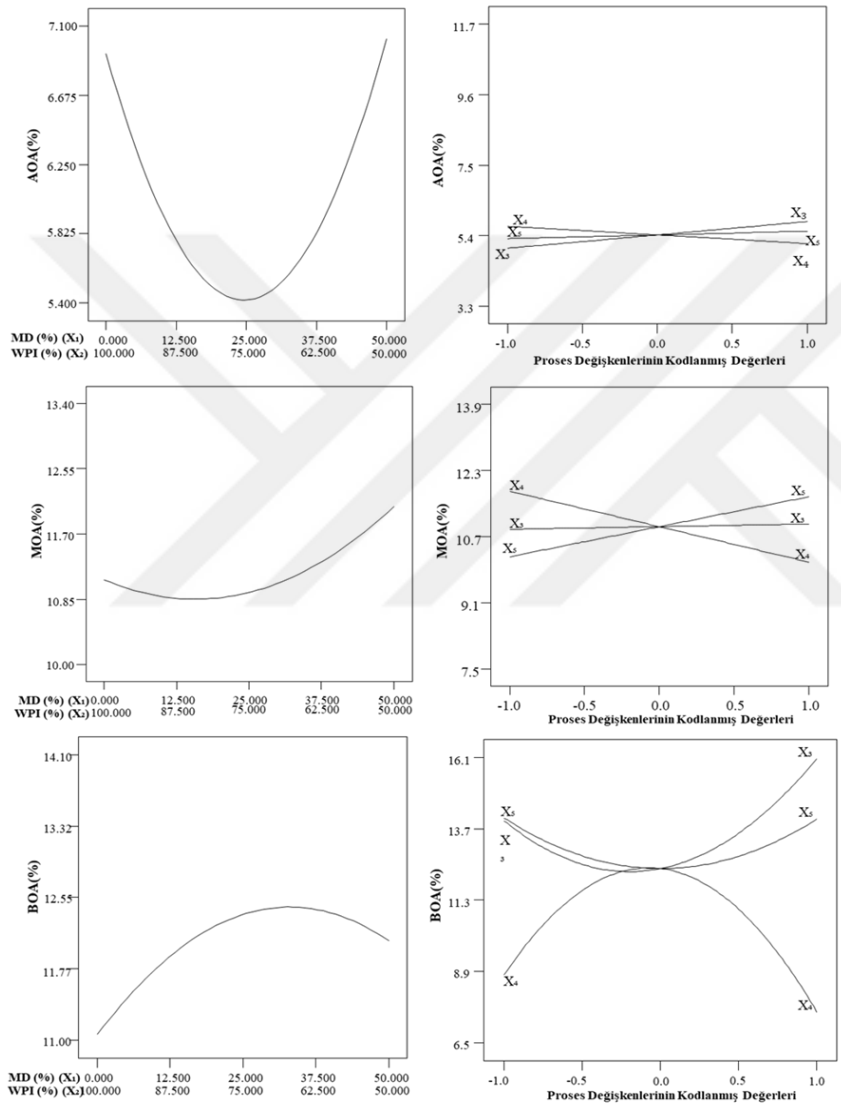
bu değişim dar bir aralıkta gerçekleşmiştir. Benzer şekilde MD oranı maksimum olduğunda hava çıkış sıcaklığının arttırılması ile ağız ortamındaki açılım oranı azalmıştır ve hava çıkış sıcaklığının etkisi homojenizasyon hızının etkisine kıyasla daha fazladır. Bununla birlikte, MD oranı maksimum olduğunda hava giriş sıcaklığının ağızdaki açılım oranı üzerine etkisinin önemsiz olduğu görülmektedir. Kaplama materyalindeki WPI oranı maksimum olduğunda ise en etkili proses değişkeni hava giriş sıcaklığı olmaktadır. Hava giriş sıcaklığı arttıkça ağızdaki açılım oranı da artmaktadır. Bu durumda hava giriş sıcaklığı ve homojenizasyon hızında gerçekleşen artış, ağız ortamındaki açılımı bir miktar azaltmıştır. Mide ortamındaki açılım oranları incelendiğinde MD miktarındaki artışla birlikte midedeki açılım oranının bir miktar arttığı görülmektedir. WPI oranı maksimize edildiğinde hava çıkış sıcaklığının etkisi önemsiz olurken, homojenizasyon hızı arttıkça mide ortamındaki açılım oranı azalmış ve hava giriş sıcaklığı arttıkça midedeki açılım oranı artmıştır. MD oranı maksimize edildiğinde homojenizasyon hızının mide ortamındaki açılım oranı üzerinde etkisinin çok az olduğu ve hava giriş sıcaklığının artmasıyla mide ortamındaki açılım oranının arttığı görülmektedir. Bağırsak ortamındaki açılım oranları incelendiğinde ise karışım değişkenlerinin açılım üzerindeki etkisinin oldukça az olduğu görülmektedir. MD oranı maksimize edildiğinde hava çıkış sıcaklığındaki artış bağırsaktaki açılım oranını azaltmakta, hava giriş sıcaklığı ve homojenizasyon hızındaki artış ise açılım oranını arttırmaktadır. WPI oranı maksimum olduğunda proses değişkenlerinin bağırsak ortamındaki açılım üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu görülmektedir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile bir sonraki bölümde detaylı olarak açıklanacak olan optimum koşullarda (MD:WPI= 36.02:68.98, hava giriş sıcaklığı=175°C, hava çıkış sıcaklığı= 80°C, homojenizasyon hızı=~13200 dev/dak) elde edilen enkapsüle propolis tozlarının farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Propolis tozlarının kromatogramları hammadde propolisle benzer fenolik madde profili göstermiştir.

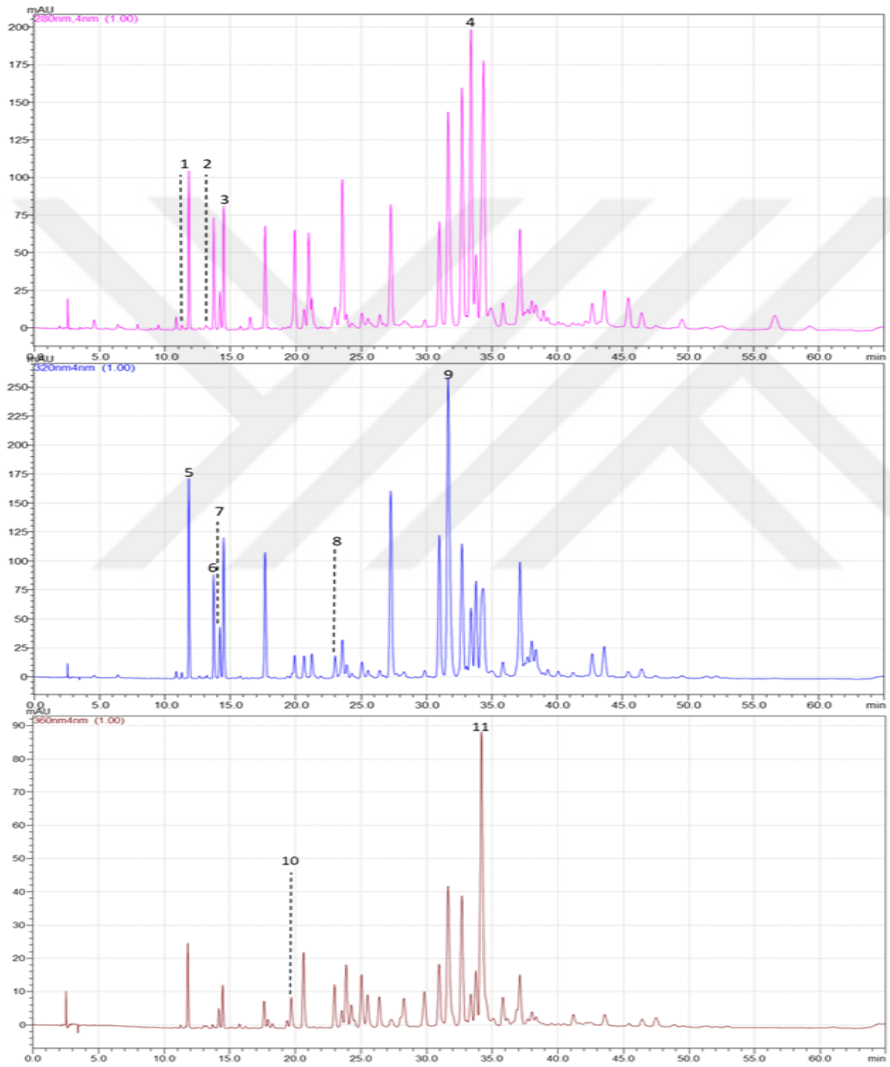
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız ortamında ve farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.14'te verilmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide ortamında ve farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.15'te verilmiştir. Propolis tozlarının *in vitro* mide ortamında fenolik madde salınımına ait HPLC kromatogramları hammadde propolisle benzer fenolik madde profili göstermiştir. Ham propolis ekstraktında olduğu gibi mide sindirim kromatogramlarında flavonoid absorbans değerleri azalmasının fenolik asit absorbans değerleri azalmasına göre daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar, absorbans değerlerinden hesaplanan fenolik madde konsantrasyon miktarları ile desteklenen bir korelasyon göstermiştir.

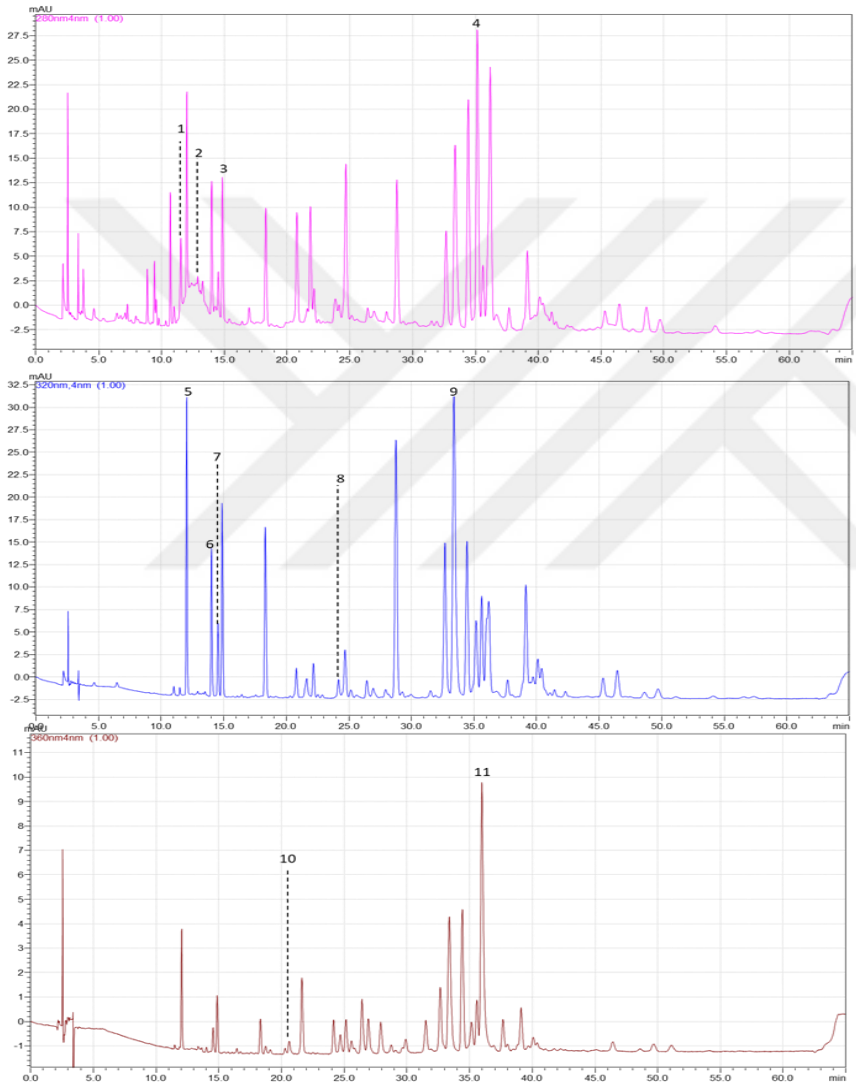
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak ortamında ve farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde profili kromatogramları Şekil 4.16'da verilmiştir. İn vitro bağırsak sindirim kromatogramları hammadde propolis ile benzer fenolik madde profili göstermiştir. Propoliste olduğu gibi enkapsüle propolis tozlarında da kromatogramlar üzerinde gözlenen fenolik asit ve flavonoid absorbans değerleri ağız ve bağırsak ortamlarının benzer pH seviyesine sahip olmalarına bağlı olarak benzer değişim göstermiştir. Sonuçlar, absorbans değerlerinden hesaplanan fenolik madde konsantrasyon miktarları ile desteklenen bir korelasyon göstermiştir.



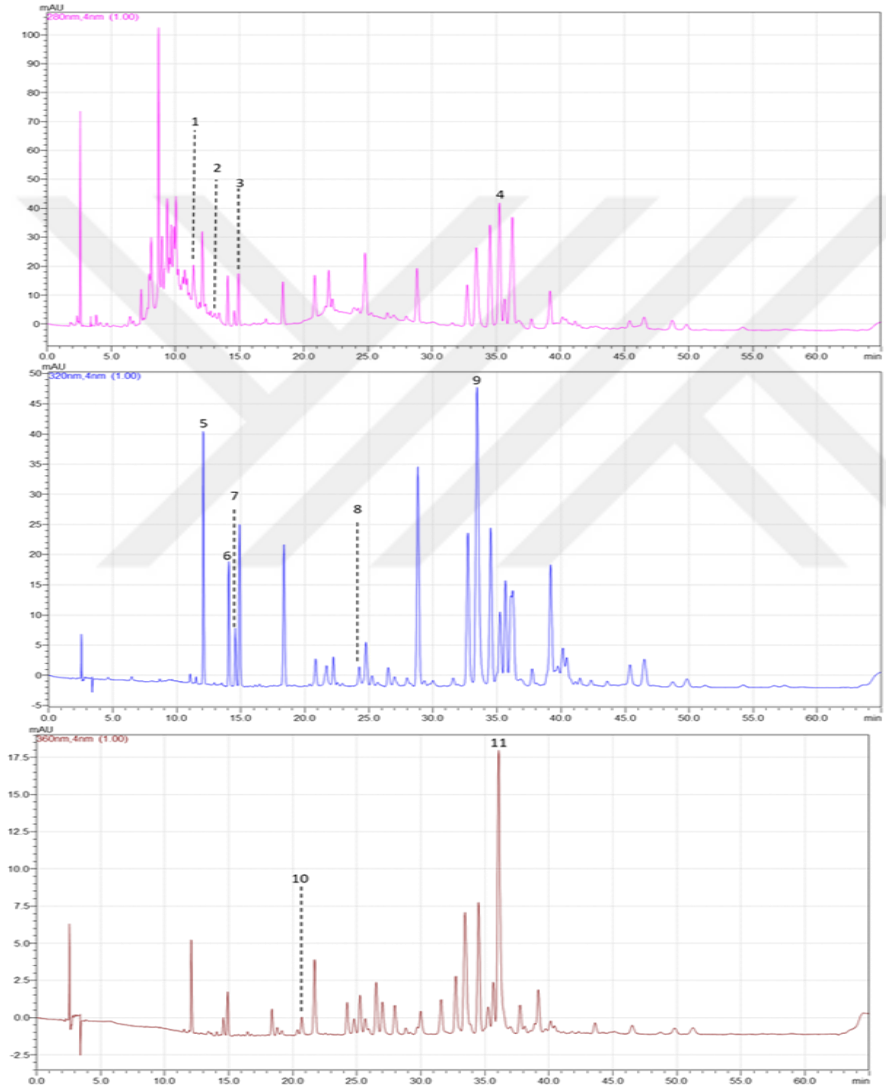

**Şekil 4.12** Bağımsız değişkenlerin farklı proses koşullarında enkapsüle edilmiş propolis tozlarının MS miktarları üzerinden hesaplanan ağız, mide ve bağırsak ortamlarında açılımları üzerine etkilerini gösteren pertürbasyon grafikleri



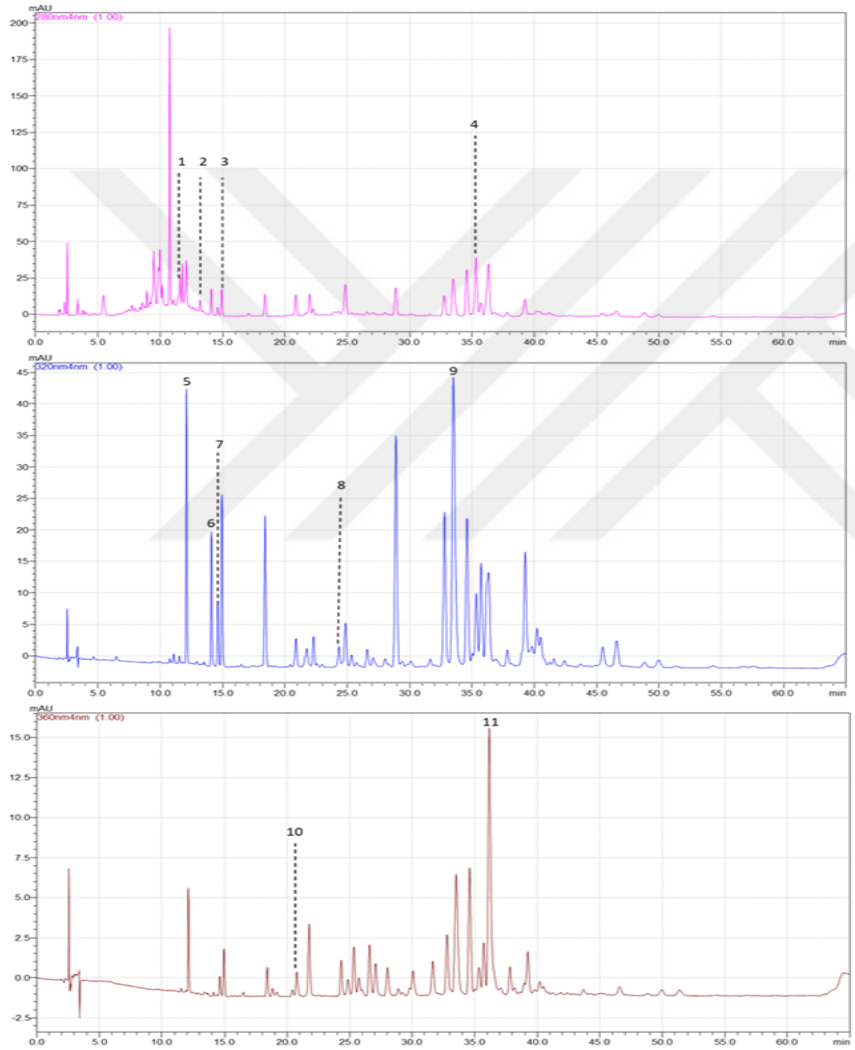

**Şekil 4.13** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının HPLC'de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (**1:** 4-Hidroksibenzoik asit, **2:** 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı**, 3:** Hidroksisinnamik asit, **4:** Krisin, **5:** Kafeik asit, **6:** p-Kumarik asit, **7:** Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, **8:** Apigenin, **9:** Pinokembrin, **10:** Quersetin, **11:** Galangin)




**Şekil 4.14** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* ağız sindirimi sonucu HPLC'de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar: (**1:** 4-Hidroksibenzoik asit, **2:** 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı**, 3:** Hidroksisinnamik asit, **4:** Krisin, **5:** Kafeik asit, **6:** p-Kumarik asit, **7:** Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, **8:** Apigenin, **9:** Pinokembrin, **10:** Quersetin, **11:** Galangin)




**Şekil 4.15** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* mide sindirimi sonucu HPLC'de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (**1:** 4-Hidroksibenzoik asit, **2:** 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı**, 3:** Hidroksisinnamik asit, **4:** Krisin, **5:** Kafeik asit, **6:** p-Kumarik asit, **7:** Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, **8:** Apigenin, **9:** Pinokembrin, **10:** Quersetin, **11:** Galangin)




**Şekil 4.16** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile optimum koşullarda elde edilen enkapsüle propolis tozlarının *in vitro* bağırsak sindirimi sonucu HPLC'de farklı dalga boylarında (280 nm, 320nm, 360nm) incelenen fenolik madde kompozisyonuna ait kromatogramlar (**1:** 4-Hidroksibenzoik asit, **2:** 2,5-Dihidroksibenzoik asit sodyum tuzu hidratı**, 3:** Hidroksisinnamik asit, **4:** Krisin, **5:** Kafeik asit, **6:** p-Kumarik asit, **7:** Trans-4-Hidroksi-3-Metoksinnamik asit, **8:** Apigenin, **9:** Pinokembrin, **10:** Quersetin, **11:** Galangin)

### 4.1.3. Bitter Tat Duyusal Değerlendirmesi

Propolis, antioksidan aktivitesi yüksek ve fenolik madde içeriği bakımından oldukça zengin olmasına karşın sahip olduğu acı (bitter) ve hoş olmayan tadı sebebiyle gıda uygulamalarında sınırlı düzeyde kullanılabilmektedir. Tez kapsamında püskürtmeli kurutma yöntemi kullanılarak propolisin acı ve hoş olmayan tadının maskelenmesi ve böylece gıda uygulamalarında kullanımının ve tüketici kabulünün arttırılması amaçlanmaktadır. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile 45 farklı koşulda üretilen enkapsüle propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirilmesi analiz konusunda eğitilmiş 5 panelist tarafından yapılmıştır. Duyusal analiz doğrutusunda propolis mikropartiküllerinden bir ana stok oluşturularak bu ana stoktan farklı seyreltik çözeltiler hazırlanmıştır. Analiz edilen çözeltiler, bitter acı tat bakımından en seyreltik olandan başlamak koşulu ile panelistler tarafından tadılmış ve panelistlerin acılığı tanımlayabildiği çözeltinin seyreltme faktörü kaydedilmiştir. 5 panelist içinden en az üçünün hissedebildiği en seyreltik çözeltinin konsantrasyonu seyreltme faktörü olarak kabul edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.49'da verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde proses ve karışım değişkenlerinin enkapsüle propolis örneklerinin bitter tat duyusal analiz sonuçlarını istatiksel olarak önemli düzeyde etkilemediği görülmektedir (Çizelge 4.50). Duyusal analiz sonuçları incelendiğinde bitter tadın en fazla hissedilen ve en yüksek seyreltme faktörüne (-5) sahip olan örneğin 3 no'lu deneme olduğu bulgulanmıştır. Bu enkapsülasyon işleminde kaplama materyali olarak %50 oranında MD ve %50 oranında WPI kullanıldığı, homojenizasyon hızının 10000 rpm, hava giriş sıcaklığının 175°C ve hava çıkış sıcaklığının 80°C olduğu görülmektedir. Bu koşullarda enkapsülasyon işleminin yeterince gerçekleştirilemediği, bu sebeple propolisin bitter tadının -5 seyreltme faktörüne sahip çözeltilerde dahi hissedilebildiği görülmektedir. Bitter tadın en az hissedildiği ve en düşük seyreltme faktörüne (-1) sahip olan örneklerin 8, 10, 15, 16, 18, 19, 20, 27 ve 42 no'lu denemeler olduğu bulgulanmıştır. Bu deneme koşullarında

enkapsülasyon işleminin gerçekleştirilebildiği ve bitter tadın maskelenebildiği görülmektedir.

**Çizelge 4.49** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesi

| Deneme No | Bitter Tat Duyusal Değerlendirmesi (Seyreltme Faktörü (w/v)) |
|---|---|
| **1** | -3 |
| **2** | -3 |
| **3** | -5 |
| **4** | -3 |
| **5** | -2 |
| **6** | -2 |
| **7** | -2 |
| **8** | -1 |
| **9** | -2 |
| **10** | -1 |
| **11** | -2 |
| **12** | -2 |
| **13** | -3 |
| **14** | -2 |
| **15** | -1 |
| **16** | -1 |
| **17** | -2 |
| **18** | -1 |
| **19** | -1 |
| **20** | -1 |
| **21** | -2 |
| **22** | -2 |
| **23** | -2 |
| **24** | -2 |
| **25** | -2 |
| **26** | -2 |
| **27** | -1 |
| **28** | -2 |
| **29** | -2 |
| **30** | -2 |
| **31** | -2 |
| **32** | -2 |
| **33** | -2 |
| **34** | -2 |

| | |
|---|---|
| **35** | -2 |
| **36** | -2 |
| **37** | -2 |
| **38** | -2 |
| **39** | -2 |
| **40** | -2 |
| **41** | -2 |
| **42** | -1 |
| **43** | -2 |
| **44** | -2 |
| **45** | -2 |

**Çizelge 4.50** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozlarının bitter tat duyusal değerlendirmesinin (Seyreltme Faktörü (w/v)) ANOVA analiz sonuçları

| Varyasyon Kaynağı | SD | HKT | *p*- değeri |
|---|---|---|---|
| **Model** | 11 | 4.91 | 0.5794 |
| **Linear Mixture** | 1 | 0.04 | 0.7830 |
| **$X_1$ $X_2$** | 1 | 0.012 | 0.8783 |
| **$X_1$ $X_3$** | 1 | 1.26 | 0.1271 |
| **$X_1$ $X_4$** | 1 | 3.08 | 0.0201 |
| **$X_1$ $X_5$** | 1 | $2.052x10^{-3}$ | 0.9501 |
| **$X_2$ $X_3$** | 1 | 0.013 | 0.8749 |
| **$X_2$ $X_4$** | 1 | 0.211 | 0.5262 |
| **$X_2$ $X_5$** | 1 | 0.116 | 0.6377 |
| **$X_1$ $X_2X_3$** | 1 | 0.428 | 0.3687 |
| **$X_1$ $X_2X_4$** | 1 | 0.117 | 0.6365 |
| **$X_1$ $X_2X_5$** | 1 | 0.020 | 0.8445 |
| **Kalıntı** | 33 | 17.00 | |
| **Lack of Fit** | 24 | 10.00 | 0.8928 |
| **Saf Hata** | 9 | 7.00 | |
| **Toplam** | 44 | 21.91 | |

*$p$<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

## 4.2. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Propolisin Enkapsülasyonu İşlemi için Model Oluşturulması, Karışım ve Proses Değişkenlerinin Optimizasyonu ve Doğrulama Denemeleri

Optimizasyon çalışmasında yer alan işlem değişkenleri ile her bir yanıt arasındaki ilişkiyi ifade eden matematiksel model regresyon analizi yapılarak oluşturulmuştur. Bunun için modellere her bir karışım ve proses değişkenin öncelikle lineer etki terimleri, daha sonra quadratik ve interaksiyon etki terimleri sırası ile toplu halde eklenmiş ve kareler toplamındaki artış ve model uygunsuzluğu testi (lack of fit) değerleri analiz edilmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle propolis tozunun üretimi için optimum karışım ve proses değişkenlerini belirlemek amacı ile ürün verimi, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan aktivite değeri (DPPH) ve *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı yanıt olarak seçilmiş bu yanıtlara ilişkin sonuçlar sırası ile Çizelge 4.5, 4.9 ve 4.12'de verilmiştir. ANOVA analiz sonuçları incelendiğinde enkapsülasyon etkinliği (Çizelge 4.10), antioksidan aktivite değeri (DPPH) (Çizelge 4.11) ve *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı (Çizelge 4.13) değerlerinin tahminlenmesi için en uygun model tipinin karışım değişkenleri düzeyinde quadratik, proses değişkenleri düzeyinde ise lineer düzeyde olduğu ve değişkenlerin bütün halde değerlendirilmesi sonucunda elde edilen denklemin modifiye ikinci dereceden polinomiyal model olduğu belirlenmiştir. Fakat püskürtmeli kurutma işlemi esnasında ortaya çıkan ürün miktarına bağlı olarak hesaplanan ürün verimi sonuçları incelendiğinde ise ANOVA sonuçlarına göre karışım ve proses değişkenleri quadratik düzeyde etki etmiş olup (Çizelge 4.4), değişkenlerin bütün halde değerlendirilmesi sonucunda elde edilen denklemin modifiye ikinci dereceden polinomiyal model olduğu belirlenmiştir. Burada, her bir yanıt için elde edilen tüm regresyon modellerinin %99 güven seviyesinde önemli olduğu görülmektedir. Etkilerin istatistiksel olarak model açısından önemliliği F ve p-değerlerinden bulunmuştur. p-değeri 0.05'ten büyük olan etkiler önemsiz kabul edilmiştir. Ayrıca, yanıtlar için elde edilen ANOVA sonuçlarına ait çizelgelerde

kalıntı hata, deneysel dizaynın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanmasıyla saf deneysel hata ve model uygunsuzluğu (lack of fit) da gösterilmiştir. İdeal olarak modelin, matematiksel formunun uygunsuzluğu (lack of fit) için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir (Myers ve Montgomery, 1995). Her dört yanıt için modifiye ikinci dereceden polinomiyal model, %99 güven seviyesinde önemli ve model uygunsuzluğu (lack of fit) %95 güven seviyesinde önemsiz çıkmıştır.

Modellerin deneysel veriyi ne ölçüde karşıladığı regresyon katsayısı $R^2$, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve varyasyon katsayısı (C.V.) hesaplanarak belirlenmiştir. Modellerin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler ve değerleri Çizelge 4.51'de özetlenmiştir. Regresyon katsayısı $R^2$, deneysel verideki model tarafından açıklanabilen varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmıştır (Myers ve Montgomery, 1995; Khuri ve Cornell, 1996). Elde edilen modellerin tümünde varyasyonun büyük bir kısmı ($R^2$>0.882) modeller tarafından açıklanabilmektedir

Ancak modele yeni terimlerin eklenmesi, bu terimler istatistiksel olarak önemsiz olsa da $R^2$'yi her zaman arttırmaktadır. Bu nedenle düzeltilmiş regresyon katsayısı değerlerinin modelin uygunluğunun değerlendirilmesinde kullanılması önerilmektedir (Myers ve Montgomery, 1995). Tüm modeller için düzeltilmiş regresyon katsayısı değeri; ürün verimi için 0.892, enkapsülasyon etkinliği için 0.932, antioksidan aktivite değeri (DPPH) için 0.937 ve *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı için 0.843 olarak hesaplanmış ve kabul edilebilir sınırlar içerisinde çıkmıştır. $R^2$ ve değerlerinin birbirlerine yakın olması (%5'in altında olması) modellerin istatistiksel olarak önemsiz terimleri içermediğini göstermektedir. Varyasyon katsayısı deneysel verilerdeki kalıntı varyasyonun ortalamaya bağlı bir ölçüsüdür. Büyük varyasyon katsayısı değerleri, verilerin ortalamadan çok fazla saptıklarını, küçük varyasyon katsayısı değerleri ise verilerin hemen hemen ortalamayla aynı değere sahip olduğunu göstermektedir (Lazić, 2004). Tüm modeller için varyasyon katsayısı (C.V.) değeri; ürün verimi için %2.88, enkapsülasyon etkinliği için %0.34,

antioksidan aktivite değeri (DPPH) için %1.29 ve *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının % açılımı için %6.84 olarak hesaplanmıştır.

Myers ve Montgomery (1995) yeterli tahminleme (adequate precision) ve PRESS istatistiklerinin daha sonra yapılacak gözlemlerin tahminlenmesi için kullanılabileceğini ve yeterli tahminleme (adequate precision) değerinin 4'ten büyük olması gerektiğini belirtmiştir. Tüm modeller için yeterli tahminleme (adequate precision) değeri 4'ten büyük bulunmuştur (Çizelge 4.51).

**Çizelge 4.51** Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler

| | **Ürün verimi (%)** | **Enkapsülasyon Etkinliği (%)** | **DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık)** | **AOA (%)** |
|---|---|---|---|---|
| **$R^2$** | 0.939 | 0.949 | 0.953 | 0.882 |
| **$R^2_{adj}$** | 0.892 | 0.932 | 0.937 | 0.843 |
| **C.V. %** | 2.88 | 0.34 | 1.29 | 6.84 |
| **PRESS** | 392.76 | 7.09 | 688.50 | 21.22 |
| **Yeterli Tahminleme** | 15.297 | 34.105 | 31.469 | 20.795 |

Propolisin püskürtmeli kurutucu ile enkapsülasyonu işleminde; toz mikropartiküllerin ürün verimi, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan aktivitenin maksimum olması ile *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında propolis tozlarının açılımının minimum olmasını sağlayan koşullar optimum noktanın belirlenmesinde hedef olarak seçilmiştir. D-optimal birleşik dizayn deneme planına göre yapılan diğer enkapsüle propolis tozu analizleri optimizasyon çalışmasına ve modele katılmamıştır. Ürün veriminin hedef olarak seçilmesinin sebebi; karışım ve proses değişkenlerine bağlı olarak elde edilen ürün miktarındaki değişim aralığının oldukça yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. DPPH yöntemi ile propolis tozlarının antioksidan aktiviteleri belirlenerek hedef kriterler içerisine alınmasının nedeni ise; üretimler sonucunda elde edilen ürünün kimyasal kalitesini etkin bir şekilde belirlemektir. Propolis gibi birçok bileşeni bünyesinde barındıran sistemlerin enkapsüle edilmesi durumunda enkapsülasyon

etkinliğinin yapıdaki tek bir bileşen üzerinden ifade edilmesi oldukça önemlidir. Bu tez çalışması kapsamında da propolisin bünyesinde bulunan ve kurutma parametrelerine karşı en dayanıklı olduğu literatür ile doğrulanan MS dikkate alınarak enkapsülasyon etkinliği hesaplanmıştır. Fakat bu tez çalışmasının optimizasyon aşamasında MS nin EE değerlerine ait modellin kullanılması durumunda her ne kadar model uygunluğu bulunsa da MS üzerinden hesaplanan enkapsülasyon etkinlik değerleri için, $R^2$ ve Adj-$R^2$ sırası ile 0.740 ve 0.65 olarak belirlenmiştir. Bu durumda $R^2$ ve Adj-$R^2$ değerleri birbirine yakın olmasına rağmen; optimizasyon işlemi içerisinde kullanıldığı takdirde optimum nokta modelin uygunsuzluğuna ve modelden tahminlenecek optimum değerlerde sapma olmasına sebep olacaktır. Optimizasyon çalışmasında MS üzerinden hesaplanmış mikroenkapsülasyon etkinliklerinin yer alması ayrıca Desirability değerinde de ciddi oranda azalmaya sebep olmaktadır. Bu durumda matematiksel olarak belirlenen optimum nokta değerlerinin uygulamada kullanılamamasına neden olacaktır.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile propolis mikropartiküllerinin enkapsülasyon çalışmasında, karışım değişkeni olarak WPI oranı %50 - 100 ve MD oranı %0 - 50 olarak seçilirken, proses değişkeni olarak da homojenizasyon hızı 10000-15000 rpm, hava giriş sıcaklığı 145 - 175°C ve hava çıkış sıcaklığı da 65-80°C seçilmiştir. Desirability fonksiyonu yaklaşımı uygulandığında optimum nokta için birbirine yakın 5 çözüm bulunmuştur. Bu çözümler Çizelge 4.52'de verilmiştir. Optimum nokta olarak, Design Expert programı yardımıyla belirlenen bu çözümlerden, birinci çözüm seçilmiştir. Bu noktada, MD oranı %36.02, WPI oranı %63.98, homojenizasyon hızı 13211.47 rpm, hava giriş sıcaklığı 175°C ve hava çıkış sıcaklığı 80°C olarak tespit edilmiştir.

Optimum noktada propolisin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyonunda ürün verimi %81.36, enkapsülasyon etkinliği %94.07, antioksidan aktivite değeri (DPPH) 259.41 mg troloks/g km, *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız ortamında açılımı %5.11 olarak tahminlenmiştir (Çizelge 4.52).

Optimum nokta sonuçlarının doğrulanması; MD oranı %36.02, WPI oranı %63.98, homojenizasyon hızı ~13200 rpm, hava giriş sıcaklığı 175°C ve hava çıkış sıcaklığı 80°C olarak belirlenen matematiksel optimum noktada gerçekleştirilmiştir. Optimum noktada yapılan 5 doğrulama denemesinin sonuçları, sonuçların ortalaması ve modelden tahmin edilen değerler Çizelge 4.53'te görülmektedir.

Her bir yanıt için, optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek t-testi uygulanarak belirlenmiştir. Tek örnek t–testi SPSS (21.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için tek örnek t–testi sonuçları Çizelge 4.54 'te görülmektedir.

Doğrulama denemeleri sonucunda elde edilen analiz sonuçlarına göre, hedef kriter olarak belirlenen tüm yanıtların analiz sonuçları ile modelden tahminlenen değerleri birbirlerine oldukça yakın olup, istatistiksel olarak da aralarındaki fark önemsizdir ($p>0.05$).

**Çizelge 4.52** Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar

| Çözüm Sayısı | MD (%) | WPI (%) | Homojenizasyon Hızı (rpm) | Hava Giriş Sıcaklığı (°C) | Hava Çıkış Sıcaklığı (°C) | Ürün verimi (%) | Enkapsülasyon Etkinliği (%) | DPPH (mgtroloks/ g kuru ağırlık) | AOA (%) | Desirability |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 36.02 | 63.98 | 13211.47 | 175.00 | 80.00 | 81.36 | 94.07 | 259.41 | 5.11 | 0.721 |
| **2** | 36.61 | 63.39 | 13107.76 | 175.00 | 80.00 | 81.46 | 94.07 | 259.53 | 5.15 | 0.721 |
| **3** | 36.51 | 63.49 | 13464.21 | 175.00 | 80.00 | 80.87 | 94.16 | 259.75 | 5.12 | 0.721 |
| **4** | 35.57 | 64.43 | 12941.95 | 175.00 | 80.00 | 81.79 | 94.03 | 259.10 | 5.09 | 0.721 |
| **5** | 37.37 | 62.63 | 13578.51 | 175.00 | 79.97 | 80.54 | 94.13 | 260.06 | 5.18 | 0.720 |

**Çizelge 4.53** Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları

| Deneme No | Ürün verimi (%) | Enkapsülasyon Etkinliği (%) | DPPH (mg troloks/ g kuru ağırlık) | AOA (%) |
|---|---|---|---|---|
| **1** | 81.29 | 95.25 | 255.02 | 5.10 |
| **2** | 82.88 | 94.77 | 261.83 | 5.15 |
| **3** | 85.82 | 93.91 | 252.68 | 5.10 |
| **4** | 82.12 | 96.10 | 250.74 | 5.06 |
| **5** | 81.48 | 94.86 | 260.47 | 5.16 |
| **Ortalama** | 82.72 | 94.98 | 256.15 | 5.11 |

**Çizelge 4.54** Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması

| Yanıtlar | Tahminlen en değer | Deneysel değer[a] | SH[b] | Fark | % Hata[c] | *p*-değeri |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ürün verimi (%)** | 81.36 | 82.72±1.84 | 0.823 | 1.358 | 1.64 | 0.175 |
| **Enkapsülasyon Etkinliği (%)** | 94.07 | 94.98±0.83 | 0.355 | 0.908 | 0.95 | 0.063 |
| **DPPH (mgtroloks/ g kuru ağırlık)** | 256.15 | 256.15±7.04 | 2.162 | -3.263 | 1.27 | 0.206 |
| **AOA (%)** | 5.11 | 5.11±0.04 | 0.018 | 0.004 | 0.00 | 0.838 |

a Deneysel sonuçlar standart sapma ile birlikte verilmiştir

b Ortalama standart hata

c % Hata = ( | yden - ytah | / yden ) * 100

# 5. SONUÇ

Tez kapsamında propolisin mikroenkapsülasyonu ile acı ve hoş olmayan tadının maskelenerek, gıda sistemlerinde bileşen olarak kullanılabilmesi, antioksidan aktivitesi ve fenolik madde içeriğinin korunması amaçlanmıştır. Ayrıca mikroenkapsüle propolis partiküllerinin *in vitro* gastrointestinal model içerisinde yer alan ağız ortamında salınımının engellenmesi de tez çalışmasının amaçlarındandır. Bu amaçlarla propolis, kaplama materyallerinin farklı kombinasyonları ve farklı işlem parametreleri kullanılarak püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmiştir.

Püskürtmeli kurutma işlemi ile propolis enkapsülasyonu için kaplama materyali bileşiminde kullanılan maltodekstrin (MD) ve peyniraltı suyu protein izolatı (WPI)

kombinasyonunun karışım oranları karışım değişkeni olarak seçilirken, homojenizasyon hızı, hava giriş ve çıkış sıcaklıkları proses değişkenleri olarak seçilmiş ve optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Enkapsüle propolis tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine proses ve karışım değişkenlerinin etkisi değerlendirilmiştir. Nem ve su aktivitesi değerleri, homojenizasyon hızından etkilenmezken, hava giriş sıcaklığının arttırılmasıyla birlikte artmış, hava çıkış sıcaklığının yükselmesi ile birlikte azalmıştır. MD oranındaki artış ise propolis tozlarının nem ve su aktivitesi değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. Bununla birlikte proses değişkenlerinin elde edilen propolis tozlarının camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$) değerleri üzerinde karışım değişkenleri kadar etkili olmadığı görülmüştür. Karışım içerisinde MD miktarı arttıkça $T_g$ değerleri yükselmiş ve WPI miktarı yüksek olan ürünlere kıyasla partiküllerin birbirine yapışması azalmıştır. Bu durumun bir sonucu olarak, MD oranındaki artış ile birlikte partikül yoğunluğu değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri de partikül yoğunluğu değerlerine paralel bir sonuç göstermiş ve MD miktarı arttıkça bu değerler de artmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde ise partikül morfolojisi üzerine proses değişkenlerinin ve karışım değişkenlerinin birlikte etki ettiğini söylemek mümkündür.

Propolis tozlarının kimyasal özellikleri incelendiğinde ise hava giriş/çıkış sıcaklıklarının ve MD oranının arttırılmasının toplam ve yüzey fenolik madde miktarlarında artışa sebep olduğu görülmüştür. Enkapsülasyon etkinliğinin ise yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak daha fazla değişim gösterdiği belirlenmiştir. Fenolik madde miktarlarında olduğu gibi, hava giriş ve çıkış sıcaklıklarındaki artış ile birlikte propolis tozlarının antioksidan aktivite değerleri de artmıştır. Genel olarak hava giriş ve çıkış sıcaklığının yükselmesi ile enkapsüle propolis tozlarının yüzeyinde kalın bir kabuk tabakası oluşmaktadır. Bu durum kurutma işlemi esnasında fenolik maddeleri korurken, *in vitro* model gastrointestinal sistem içinde yer alan ağız, mide ve bağırsak ortam koşullarındaki

tozların açılımını düşürmektedir. Bununla birlikte, ağız ortamındaki açılımın, mide ve bağırsak ortamlarındaki açılım oranlarına göre hedeflendiği gibi düşük olduğu bulgulanmıştır.

Gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucunda optimum koşullar; %36.02 MD oranı, %63.98 WPI oranı, 13211.47 dev/dak homojenizasyon hızı, 175°C hava giriş sıcaklığı ve 80°C hava çıkış sıcaklığı olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ürünlerin enkapsülasyon etkinliği yüksektir ve böylelikle propolisin neden olduğu acılık hissi büyük ölçüde engellenmiş, antioksidan aktivitesi ve fenolik madde içerikleri yüksek oranda korunmuş, çeşitli gıda maddelerinde bileşen olarak kullanımı için olanak sağlayan ürünler elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasının, propolisin farklı enkapsülasyon teknikleriyle ve/veya farklı kaplama materyalleri kullanılarak enkapsüle edilmesi konusunda yapılacak çalışmalara öncülük etmesi beklenmektedir. Ayrıca elde edilen toz ürünlerin depo çalışmalarının gerçekleştirilmesi ve bu toz ürünlerin gıda sistemleri içerisinde davranışlarının incelenmesi hakkında gerçekleştirilecek çalışmalara da ışık tutması öngörülmektedir.

# KAYNAKLAR

Aghbashlo, M., Mobli, H., Madadlou, A., Rafiee, S., 2013. Influence of wall material ve inlet drying air temperature on the microencapsulation of fish oil by spray drying. **Food Bioprocess Technology**, 6, 1561–1569.

Aghbashlo, M., Mobli, H., Madadlou, A., Rafiee, S., 2012. The correlation of wall material composition with flow characteristics ve encapsulation behavior of fish oil emulsion. **Food Research International,** 49, 379–388.

Aguilera, J., del Valle, J., Karel, M., 1995. Caking phenomena in amorphous food powders. **Trends in Food Science & Technology,** 6, 149–155.

Ahmed, M., Akter, M.S., Lee, J.-C., Eun, J.-B., 2010. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical ve morphological properties from purple sweet potato. **LWT- Food Science and Technology,** 43, 1307–1312.

Ahn, M.-R., Kumazawa, S., Usui, Y., Nakamura, J., Matsuka, M., Zhu, F., Nakayama, T., 2007. Antioxidant activity ve constituents of propolis collected in various areas of China. **Food Chemistry,** 101, 1383–1392. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.03.045

Aktaş, N., Boyacı, İ.H., Mutlu, M., Tanyolaç, A., 2006. Optimization of lactose utilization in deproteinated whey by Kluyveromyces marxianus using response surface methodology (RSM). **Bioresource Technology,** 97, 2252–2259.

Alara, O.R., Abdurahman, N.H., Olalere, O.A., 2020. Ethanolic extraction of flavonoids, phenolics ve antioxidants from Vernonia amygdalina leaf using two-level factorial design. **Journal of King Saud University – Science,** 32, 7–16.

Albayrak, Songül, Albayrak, Sevil, 2008. Propolis: Natural Antimicrobial Matter. **Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi,** 37, 201–215.

Alencar, S.M., Oldoni, T.L.C., Castro, M.L., Cabral, I.S.R., Costa-Neto, C.M., Cury, J.A., Rosalen, P.L., Ikegaki, M., 2007. Chemical composition ve biological activity of a new type of Brazilian propolis: Red propolis. **Journal of Ethnopharmacology,** 113, 278–283. https://doi.org/10.1016/j.jep.2007.06.005

Alvarenga Botrel, D., Vilela Borges, S., Victória de Barros Fernandes, R., Dantas Viana, A., Maria Gomes da Costa, J., Reginaldo Marques, G., 2012. Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. **International Journal of Food Science & Technology,** 47, 2289–2296.

Amiri, Samaneh, Rezazadeh-Bari, M., Alizadeh-Khaledabad, M., Amiri, Saber, 2019. New formulation of vitamin C encapsulation by nanoliposomes: production ve evaluation of particle size, stability ve control release. **Food Science and Biotechnology,** 28, 423–432.

Anandaraman, S., Reineccius, G.A., 1986. Stability of encapsulated orange peel oil. **Food Technology,** 40(11), 88-93.

Anandharamakrishnan, C., Ishwarya, P. S. 2015. Spray drying techniques for food ingredient encapsulation (1st edition). Chicago: IFT Press.

Aso, K., Kanno, S., Tadano, T., Satoh, S., Ishikawa, M., 2004. Inhibitory effect of propolis on the growth of human leukemia U937. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, 27, 727–730.

Atak, E., Yıldız, E., Uslu, M.E., 2017. FENOLİK BİLEŞİKLERİN ENKAPSÜLASYONU. **Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi,** 2, 82–92.

Bağdatlı, M., 2019. Enkapsüle Propolisin Fonksiyonel Gıda Üretiminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Balasubramani, P., Palaniswamy, P.T., Visvanathan, R., Thirupathi, V., Subbarayan, A., Maran, J.P., 2015. Microencapsulation of garlic oleoresin using maltodextrin as wall material by spray drying

technology**. International Journal of Biological Macromolecules,** 72, 210–217.

Bangs, W.E., Reineccius, G.A., 1988. Corn starch derivatives: possible wall materials for spray-dried flavor manufacture. 1st Edition. **ACS Publications**. Chapter 3, pp 12-28.

Bankova, V.S., Castro, S.L. de, Marcucci, M.C., 2000. Propolis: recent advances in chemistry ve plant origin. **Apidologie** 31, 3–15. https://doi.org/10.1051/apido:2000102

Bankova, V.S., Popov, S.S., Marekov, N.L., 1989. Isopentenyl cinnamates from poplar buds ve propolis. **Phytochemistry** 28, 871–873.

Bankova, V.S., Popov, S.S., Marekov, N.L., 1982. High-performance liquid chromatographic analysis of flavonoids from propolis. **Journal of Chromatography A,** 242, 135–143.

Banskota, A.H., Tezuka, Y., Kadota, S., 2001. Recent progress in pharmacological research of propolis. **Phytotherapy Research,**15, 561–571.

Banskota, A.H., Tezuka, Y., Prasain, J.K., Matsushige, K., Saiki, I., Kadota, S., 1998. Chemical constituents of Brazilian propolis ve their cytotoxic activities. **Journal of Natural Products,** 61, 896–900.

Barbosa-Cánovas, G.V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H., 2005. Food powders: physical properties, processing, ve functionality. 1st Edition. US: Springer.

Baş, D., Boyacı, İ.H., 2007. Modeling ve optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering,** 78, 836–845. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024

Baysan, U., Elmas, F., Koç, M., 2019. The effect of spray drying conditions on physicochemical properties of encapsulated propolis powder. **Journal of Food Process Engineering,** 42, e13024. https://doi.org/10.1111/jfpe.13024

Beatus, Y., Raziel, A., Rosenberg, M., Kopelman, I.J., 1985. Spray-drying microencapsulation of paprika oleoresin. **LWT - Food Science and Technology,** 18, 28–34.

Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta,** 76, 965–977.

Bhandari, B.R., Dumoulin, E.D., Richard, H.M.J., Noleau, I., Lebert, A.M., 1992. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. **Journal of Food Science,** 57, 217–221.

Bhusari, S.N., Muzaffar, K., Kumar, P., 2014. Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder. **Powder Technology,** 266, 354–364.

Bicudo, M.O.P., Jó, J., Oliveira, G.A. de, Chaimsohn, F.P., Sierakowski, M.R., Freitas, R.A. de, Ribani, R.H., 2015. Microencapsulation of juçara (Euterpe edulis M.) pulp by spray drying using different carriers ve drying temperatures. **Drying Technology,** 33, 153–161.

Binsi, P.K., Nayak, N., Sarkar, P.C., Jeyakumari, A., Ashraf, P.M., Ninan, G., Ravishankar, C.N., 2017. Structural ve oxidative stabilization of spray dried fish oil microencapsulates with gum arabic ve sage polyphenols: Characterization ve release kinetics. **Food Chemistry,** 219, 158–168.

Bodini, R.B., Sobral, P.J. do A., Fávaro-Trindade, C.S., Carvalho, R.A. de, 2013. Properties of gelatin-based films with added ethanol–propolis extract. **LWT - Food Science and Technology,** 51, 104–110.

Boyacı, İ.H., Williams, P.C., Köksel, H., 2004. A rapid method for the estimation of damaged starch in wheat flours. **Journal of Cereal Science,** 39, 139–145.

Bretag, J., Kammerer, D.R., Jensen, U., Carle, R., 2009. Evaluation of the adsorption behavior of flavonoids and phenolic acids onto a food-

grade resin using a D-optimal design. **European Food Research and Technology,** 228, 985–999.

Bruschi, M.L., Cardoso, M.L.C., Lucchesi, M.B., Gremião, M.P.D., 2003. Gelatin microparticles containing propolis obtained by spray-drying technique: preparation and characterization. **International Journal of Pharmaceutics,** 264, 45–55.

Bule, M.V., Singhal, R.S., Kennedy, J.F., 2010. Microencapsulation of ubiquinone-10 in carbohydrate matrices for improved stability. **Carbohydrate Polymers,** 82, 1290–1296.

Burdock, G.A., 1998. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis (propolis). **Food and Chemical Toxicology,** 36, 347–363. https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)00145-2

Busch, V.M., Pereyra-Gonzalez, A., Šegatin, N., Santagapita, P.R., Ulrih, N.P., Buera, M.P., 2017. Propolis encapsulation by spray drying: Characterization and stability. **LWT - Food Science and Technology,** 75, 227–235.

Cai, Y.-Z., Corke, H., 2000. Production and properties of spray-dried Amaranthus betacyanin pigments. **Journal of Food Science,** 65, 1248–1252.

Camire, M.E., Chaovanalikit, A., Dougherty, M.P., Briggs, J., 2002. Blueberry and grape anthocyanins as breakfast cereal colorants. **Journal of Food Science,** 67, 438–441.

Can Karaca, A., Low, N., Nickerson, M., 2013. Encapsulation of flaxseed oil using a benchtop spray dryer for legume protein–maltodextrin microcapsule preparation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** 61, 5148–5155.

Cano-Chauca, M., Stringheta, P.C., Ramos, A.M., Cal-Vidal, J., 2005. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies,** 6, 420–428.

Carneiro, H.C., Tonon, R.V., Grosso, C.R., Hubinger, M.D., 2013. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. **Journal of Food Engineering,** 115, 443–451.

Carr, R.L., 1965. Evaluating flow properties of solids. **Chemical Engineering,** 18, 163–168.

Castaldo, S., Capasso, F., 2002. Propolis, an old remedy used in modern medicine. **Fitoterapia,** 73, S1–S6.

Castro, M.L., do Nascimento, A.M., Ikegaki, M., Costa-Neto, C.M., Alencar, S.M., Rosalen, P.L., 2009. Identification of a bioactive compound isolated from Brazilian propolis type 6. **Bioorganic & Medicinal Chemistry,** 17, 5332–5335.

Cemeroglu, B., 2010. Gıda Analizleri, **Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları,** No: 34, 480 s. Ankara.

Charand, J., Reineccius, G.A., 2009. Encapsulation performance of proteins and traditional materials for spray dried flavors**. Journal of Agricultural and Food Chemistry,** 57, 2486–2492.

Chegini, G.R., Ghobadian, B., 2005. Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder. **Drying Technology,** 23, 657–668.

Ciğeroğlu, Z., Aras, Ö., Pinto, C.A., Bayramoglu, M., Kırbaşlar, Ş.İ., Lorenzo, J.M., Barba, F.J., Saraiva, J.A., Şahin, S., 2018. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grapefruit (Citrus paradisi Macf.) leaves via D-optimal design and artificial neural network design with categorical and quantitative variables. **Journal of the Science of Food and Agriculture,** 98, 4584–4596.

Cochran, W.G., Cox, G.M., 1957. Experimental Designs. 2nd Edition. John Wiley & Sons.

Consoli, L., Grimaldi, R., Sartori, T., Menegalli, F.C., Hubinger, M.D., 2016. Gallic acid microparticles produced by spray chilling technique: Production

and characterization. **LWT - Food Science and Technology,** 65, 79–87.

da Silva, F.C., da Fonseca, C.R., de Alencar, S.M., Thomazini, M., de Carvalho Balieiro, J.C., Pittia, P., Favaro-Trindade, C.S., 2013. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. **Food and Bioproducts Processing,** 91, 28–36.

da Silva, J.F.M., de Souza, M.C., Matta, S.R., de Verade, M.R., Vidal, F.V.N., 2006. Correlation analysis between phenolic levels of Brazilian propolis extracts and their antimicrobial and antioxidant activities. **Food Chemistry,** 99, 431–435.

Dabur, R.S., Kapoor, C.M., 1999. Applıcatıon Of Mıcro Encapsulatıon Technology In Dairy Industry. **Indian Food Industry,**18, 57–64.

Dalgleish, D.G., 1997. Adsorption of protein and the stability of emulsions. **Trends in Food Science and Technology,** 8, 1–6.

Danion, A., Bordes, C., Disdier, J., Gauvrit, J.-Y., Guillard, C., Lantéri, P., Jaffrezic-Renault, N., 2004. Optimization of a single TiO2-coated optical fiber reactor using experimental design. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology,** 168, 161–167.

de Aguiar, P.F., Bourguignon, B., Khots, M.S., Massart, D.L., Phan-Than-Luu, R., 1995. D-optimal designs. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,** 30, 199–210. https://doi.org/10.1016/0169-7439(94)00076-X

de Barros Fernandes, R.V., Borges, S.V., Botrel, D.A., 2014. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate Polymers,** 101, 524–532.

de la Rosa, L.A., Alvarez-Parrilla, E., Shahidi, F., 2011. Phenolic compounds and antioxidant activity of kernels and shells of Mexican pecan (Carya

illinoinensis). **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** 59, 152–162.

Desai, K.G.H., Jin Park, H., 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology,** 23, 1361–1394.

Dickinson, E., 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids,** 17, 25–39.

Dickinson, E., 2001. Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,** 20, 197–210.

do Nascimento, T.G., Redondo, G.D., de Araujo Abreu, C.T., Silva, V.C., Lira, G.M., Grillo, L.A.M., da Conceição, M.M., Freitas, J.D., Souza, J.S., Júnior, J.X.A., 2019. Modified release microcapsules loaded with red propolis extract obtained by spray-dryer technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,**138, 3559–3569.

dos Reis, A.S., Diedrich, C., de Moura, C., Pereira, D., de Flório Almeida, J., da Silva, L.D., Plata-Oviedo, M.S.V., Tavares, R.A.W., Carpes, S.T., 2017. Physico-chemical characteristics of microencapsulated propolis co-product extract and its effect on storage stability of burger meat during storage at- 15° C. **LWT - Food Science and Technology,** 76, 306–313.

Drusch, S., Schwarz, K., 2006. Microencapsulation properties of two different types of n-octenylsuccinate-derivatised starch. **European Food Research and Technology,** 222, 155–164.

Duarte, S., Koo, H., Bowen, W.H., Hayacibara, M.F., Cury, J.A., Ikegaki, M., Rosalen, P.L., 2003. Effect of a novel type of propolis and its chemical fractions on glucosyltransferases and on growth and adherence of mutans streptococci. **Biological and Pharmaceutical Bulletin,** 26, 527–531.

Ducel, V., Richard, J., Saulnier, P., Popineau, Y., Boury, F., 2004. Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins:

application to the microencapsulation of oil droplets. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** 232, 239–247.

Durán, N., Durán, N., Marcato, P.D., Buffo, C.M.S., De Azevedo, M.M.M., Esposito, E., 2007. Poly (ε-caprolactone)/propolis extract: microencapsulation and antibacterial activity evaluation. **An International Journal of Pharmaceutical Sciences**, 62:4, 287-290. https://doi.org/info:doi/10.1691/ph.2007.4.6058

Engür, T., 2007. Kayseri Propolisinin Kimyasal Yapısı ve Standardizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Eriksson, L., 2008. Design of experiments: principles and applications. Sweden: MKS Umetrics AB.

Ersus, S., Yurdagel, U., 2007. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (Daucus carota L.) by spray drier. **Journal of Food Engineering,** 80, 805–812.

Fan, G., Han, Y., Gu, Z., Chen, D., 2008. Optimizing conditions for anthocyanins extraction from purple sweet potato using response surface methodology (RSM). **LWT - Food Science and Technology,** 41, 155–160.

Fang, Z., Bhandari, B., 2010. Encapsulation of polyphenols–a review. **Trends in Food Science and Technology,** 21, 510–523.

Fazaeli, M., Emam-Djomeh, Z., Omid, M., Kalbasi-Ashtari, A., 2013. Prediction of the physicochemical properties of spray-dried black mulberry (Morus nigra) juice using artificial neural networks. **Food and Bioprocess Technology,** 6, 585–590.

Fernandes, L.P., Turatti, I.C., Lopes, N.P., Ferreira, J.C., Candido, R.C., Oliveira, W.P., 2008. Volatile retention and antifungal properties of spray-dried microparticles of Lippia sidoides essential oil. **Drying Technology,** 26, 1534–1542.

Finney, J., Buffo, R., Reineccius, G.A., 2002. Effects of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. **Journal of Food Science,** 67, 1108–1114.

Fongin, S., Kawai, K., Harnkarnsujarit, N., Hagura, Y., 2017. Effects of water and maltodextrin on the glass transition temperature of freeze-dried mango pulp and an empirical model to predict plasticizing effect of water on dried fruits. **Journal of Food Engineering,** 210, 91–97.

Franceschinis, L., Salvatori, D.M., Sosa, N., Schebor, C., 2014. Physical and functional properties of blackberry freeze-and spray-dried powders. **Drying Technology,** 32, 197–207.

Frascareli, E.C., Silva, V.M., Tonon, R.V., Hubinger, M.D., 2012. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing,** 90, 413–424. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2011.12.002

Frías, J.M., Oliveira, J.C., Cunha, L.M., Oliveira, F.A., 1998. Application of D-optimal design for determination of the influence of water content on the thermal degradation kinetics of ascorbic acid at low water contents. **Food and Bioproducts Processing,** 38, 69–85.

Galeotti, F., Maccari, F., Fachini, A., Volpi, N., 2018. Chemical composition and antioxidant activity of propolis prepared in different forms and in different solvents useful for finished products. **Foods,** 7, 41.

Geerkens, C.H., Matejka, A.E., Schweiggert, R.M., Kammerer, D.R., Carle, R., 2015. Optimization of polyphenol recovery from mango peel extracts by assessing food-grade adsorbent and ion exchange resins and adsorption parameters using a D-optimal design. **European Food Research and Technology,** 241, 627–636.

Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R., 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International,** 40, 1107–1121.

Ghisalberti, E.L., 1979. Propolis: a review. **Bee World,** 60, 59–84.

Gibbs, B.F., 1999. Encapsulation in the food industry: a review**. International Journal of Food Sciences and Nutrition,** 50, 213–224.

Godshall, M.A., 1997. How carbohydrates influence food flavor: The chemistry of flavor interactions. **Food Technology Chicago**, 51, 63–67.

Goula, A.M., Adamopoulos, K.G., Kazakis, N.A., 2004. Influence of spray drying conditions on tomato powder properties. **Drying Technology,** 22, 1129–1151.

Gupta, P., Premavalli, K.S., 2012. Development of radish fibre based snack by response surface methodology (RSM). **Journal of Food Science and Technology,** 49, 58–65.

Halliwell, B., Gutteridge, J.M., 2015. Free radicals in biology and medicine.5th Edition. USA: **Oxford University Press**.

Hamasaka, T. Nakayama, T., Kumazawa, S., 2004. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. **Food Chemistry,** 84, 329–339. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00216-4

Hanrahan, G., Lu, K., 2006. Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry,** 36, 141–151.

Hayacibara, M.F., Koo, H., Rosalen, P.L., Duarte, S., Franco, E.M., Bowen, W.H., Ikegaki, M., Cury, J.A., 2005. *In vitro* and in vivo effects of isolated fractions of Brazilian propolis on caries development. **Journal of Ethnopharmacology,** 101, 110–115.

Heinrich, E., Palzer, S., 2011. Microencapsulation of active ingredients in solid particles, in: Proceedings of the 5th International Granulation Workshop. pp. 20–22.

Helbling, A., Peter, C.H., Berchtold, E., Bogdanov, S., Müller, U., 1992. Allergy to honey: relation to pollen and honey bee allergy. **Allergy,** 47, 41–49.

Hogan, S.A., McNamee, B.F., O'riordan, E.D., O'sullivan, M., 2001. Microencapsulating properties of whey protein concentrate 75. **Journal of Food Science,** 66, 675–680.

Huang, Y.-C., Chang, Y.-H., Shao, Y.-Y., 2006. Effects of genotype and treatment on the antioxidant activity of sweet potato in Taiwan. **Food Chemistry,** 98, 529–538.

I Ré, M., 1998. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology,** 16, 1195–1236.

Isleroglu, H., Turker, I., Koc, B., Tokatli, M., 2019. Optimization of microencapsulation conditions of transglutaminase by freeze drying. **Journal of Food Science and Technology,** 56, 4925–4937.

Iwasaki, M., 1990. Propolis-containing antibiotic ointments for atopic dermatitis treatment. Japanese Patent 1990 No.JP 02 142 734 [90 142 734] pp.2 pp.

Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y., Bhveari, B., 2008. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology,** 26, 816–835.

Janiszewska, E., Witrowa-Rajchert, D., 2009. The influence of powder morphology on the effect of rosemary aroma microencapsulation during spray drying. **International Journal of Food Science & Technology,** 44, 2438–2444.

Jansen-Alves, C., Krumreich, F.D., Zveoná, G.P., Gularte, M.A., Borges, C.D., Zambiazi, R.C., 2019a. Production of Propolis Extract Microparticles with Concentrated Pea Protein for Application in Food. **Food and Bioprocess Technology,** 12, 729–740. https://doi.org/10.1007/s11947-019-2246-2

Jansen-Alves, C., Maia, D.S.V., Krumreich, F.D., Crizel-Cardoso, M.M., Fioravante, J.B., da Silva, W.P., Borges, C.D., Zambiazi, R.C., 2019b. Propolis microparticles produced with pea protein: Characterization and evaluation of antioxidant and antimicrobial

activities. **Food Hydrocolloids,** 87, 703–711. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.004

Jinapong, N., Suphantharika, M., Jamnong, P., 2008. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering,** 84, 194–205. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.032

Johnson, K.S., Eischen, F.A., Giannasi, D.E., 1994. Chemical composition of North American bee propolis and biological activity towards larvae of greater wax moth (Lepidoptera: Pyralidae). **Journal of Chemical Ecology,** 20, 1783–1791.

Jouenne, E., Crouzet, J., 2000. Effect of pH on retention of aroma compounds by β-lactoglobulin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** 48, 1273–1277.

Jyothi, N.V.N., Prasanna, P.M., Sakarkar, S.N., Prabha, K.S., Ramaiah, P.S., Srawan, G.Y., 2010. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of Microencapsulation,** 27, 187–197.

Kagami, Y., Sugimura, S., Fujishima, N., Matsuda, K., Kometani, T., Matsumura, Y., 2003. Oxidative stability, structure, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials**. Journal of Food Science,** 68, 2248–2255.

Kanakdande, D., Bhosale, R., Singhal, R.S., 2007. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. **Carbohydrate Polymers,** 67, 536–541.

Karaca, A.C., Nickerson, M., Low, N.H., 2013. Microcapsule production employing chickpea or lentil protein isolates and maltodextrin: Physicochemical properties and oxidative protection of encapsulated flaxseed oil. **Food Chemistry,** 139, 448–457.

Kenyon, M.M., 1995. Modified starch, maltodextrin, and corn syrup solids as wall materials for food encapsulation. 1st Edition. Chapter 4, pp 42-50. Washington, D.C.: **ACS Publications**.

Keskin, M., Keskin, Ş., Kolayli, S., 2019. Preparation of alcohol free propolis-alginate microcapsules, characterization and release property. **LWT - Food Science and Technology,** 108, 89–96.

Kha, T.C., Nguyen, M.H., 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. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.016.

Khuri, A., Cornell, J. 1996. Response surfaces: Designs and analyses. 1st Edition. CRC Press LLC.

Kim, E.H.-J., Chen, X.D., Pearce, D., 2005. Effect of surface composition on the flowability of industrial spray-dried dairy powders. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,** 46, 182–187.

Kim, Y.D., Morr, C.V., 1996. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particles**. Journal of Agricultural and Food Chemistry,** 44, 1314–1320.

Klinkesorn, U., Sophanodora, P., Chinachoti, P., Decker, E.A., McClements, D.J., 2006. Characterization of spray-dried tuna oil emulsified in two-layered interfacial membranes prepared using electrostatic layer-by-layer deposition. **Food Research International,** 39, 449–457.

Koc, A.N., Silici, S., Mutlu-Sariguzel, F., Sagdic, O., 2007. Antifungal activity of propolis in four different fruit juices. **Food Technology and Biotechnology,** 45, 57–61.

Koç, B., 2008. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile yoğurt tozu üretim koşullarının optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Koç, B., Kaymak-Ertekin, F., 2010. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. **Gıda** 35, 1–8.

Koç, M., 2009. Pastörize Sıvı Yumurtanın Püskürtmeli Kurutma Yöntemi İle Optimum Kurutma Koşullarının Belirlenmesi Ve Mikroenkapsülasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Koç, M., Güngör, Ö., Zungur, A., Yalçın, B., Selek, İ., Ertekin, F.K., Ötles, S., 2015. Microencapsulation of Extra Virgin Olive Oil by Spray Drying: Effect of Wall Materials Composition, Process Conditions, and Emulsification Method. **Food and Bioprocess Technology,** 8, 301–318. https://doi.org/10.1007/s11947-014-1404-9

Koç, M., Sakin, M., Ertekin, F.K., 2010. Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi,** 16, 77–86.

Kolanowski, W., Laufenberg, G., Kunz, B., 2004. Fish oil stabilisation by microencapsulation with modified cellulose. **International Journal of Food Sciences and Nutrition,** 55, 333–343.

Koo, H., Rosalen, P.L., Cury, J.A., Ambrosano, G.M., Murata, R.M., Yatsuda, R., Ikegaki, M., Alencar, S.M., Park, Y.K., 2000. Effect of a New Variety of Apis mellifera Propolis on Mutans Streptococci. Curr. **Microbiology,** 41, 192–196.

Körbahti, B.K., Rauf, M.A., 2008. Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toludine blue. **Chemical Engineering Journal,** 136, 25–30.

Kosaraju, S.L., D'ath, L., Lawrence, A., 2006. Preparation and characterisation of chitosan microspheres for antioxidant delivery. **Carbohydrate Polymers,** 64, 163–167.

Krell, R., 1996. Value-added Products from Beekeeping. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Kuck, L.S., Noreña, C.P.Z., 2016. Microencapsulation of grape (Vitis labrusca var. Bordo) skin phenolic extract using gum Arabic, polydextrose, and partially hydrolyzed guar gum as encapsulating agents. **Food Chemistry,** 194, 569–576.

Kujumgiev, A., Tsandtkova, I., Serkedjieva, Y., Bankova, V., Christov, R., Popov, S., 1999. Antibacterial, antifungal and antiviral activity of propolis of different geographic origin. **Journal of Ethnopharmacology,** 64, 235–240.

Kulik, T.V., Barvinchenko, V.N., Palyanytsya, B.B., Lipkovska, N.A., Dudik, O.O., 2011. Thermal transformations of biologically active derivatives of cinnamic acid by TPD MS investigation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** 90, 219–223.

Kumova, U., 2002. Önemli bir arı ürünü: Propolis. **Uludağ Arıcılık Dergisi,** 2 (2), 10-24.

Kutluca, S., Genç, F., Korkmaz, A., 2006. Propolis. Samsun Tarım İl Müdürlüğü Lazić, L. ,2004. Applying simulation and design of experiments to the embedded software testing process. **Software: Testing, Verification and Reliability,** 14:4, 257-282.Çiftçi Eğitimi Ve Yayım Şubesi Samsun 57.

Lee, W.C., Yusof, S., Hamid, N.S.A., Baharin, B.S., 2006. Optimizing conditions for hot water extraction of banana juice using response surface methodology (RSM). **Journal of Food Engineering,** 75, 473–479.

Leroux, J., Langendorff, V., Schick, G., Vaishnav, V., Mazoyer, J., 2003. Emulsion stabilizing properties of pectin. **Food Hydrocolloids,** 17, 455–462.

Loksuwan, J., 2007. Characteristics of microencapsulated β-carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin**. Food Hydrocolloids,** 21, 928–935.

Maas, S.G., Schaldach, G., Littringer, E.M., Mescher, A., Griesser, U.J., Braun, D.E., Walzel, P.E., Urbanetz, N.A., 2011. The impact of spray drying

outlet temperature on the particle morphology of mannitol. **Powder Technology,** 213, 27–35.

Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S., 2006. Flavour encapsulation and controlled release–a review. **International Journal of Food Science & Technology,** 41, 1–21.

Maran, J.P., Manikvean, S., Thirugnanasambveham, K., Nivetha, C.V., Dinesh, R., 2013. Box–Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide. **Carbohydrate Polymers,** 92, 604–611.

Marcucci, M.C., 1995. Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity. **Apidologie,** 26, 83–99.

Marcucci, M.C., Ferreres, F., Garcıa-Viguera, C., Bankova, V.S., De Castro, S.L., Dantas, A.P., Valente, P.H.M., Paulino, N., 2001. Phenolic compounds from Brazilian propolis with pharmacological activities. **Journal of Ethnopharmacology,** 74, 105–112.

Marquele, F.D., Stracieri, K.M., Fonseca, M.J.V., Freitas, L.A.P. de, 2006. Spray-dried propolis extract. I: physicochemical and antioxidant properties. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences,** 61, 325–330.

Masters, K., 1991. Spray Drying Handbook. 5th Edition. London: Longman Scientific and Technical.

McHugh, T.H., Krochta, J.M., 1994. Milk-protein-based edible films and coatings. **Food Technology Chicago,** 48, 97–103.

McKernan, W.M. 1973. Microencapsulation in the flavour industry-II. Flavour Ind., 4(2): 7072–74.

Minekus, M., Alminger, M., Alvito, P., Ballance, S., Bohn, T., Bourlieu, C., Carriere, F., Boutrou, R., Corredig, M., Dupont, D., 2014. A standardised static *in vitro* digestion method suitable for food–an international consensus. **Food and Function,** 5, 1113–1124.

Moerman, F., Mertens, B., Demey, L., Huyghebaert, A., 2001. Reduction of Bacillus subtilis, Bacillus stearothermophilus and Streptococcus faecalis in meat batters by temperature-high hydrostatic pressure pasteurization. **Meat Science,** 59, 115–125.

Monti, M., Bertt, E., Carminati, G., Cusini, M., 1983. Occupational and cosmetic dermatitis from propolis. **Contact Dermatitis** 9, 163–163.

Morales, F.J., Jiménez-Pérez, S., 2001. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence. **Food Chemistry,** 72, 119–125.

Moreau, D.L., Rosenberg, M., 1993. Microstructure and fat extractability in microcapsules based on whey proteins or mixtures of whey proteins and lactose. **Food Structure,** 12, 6.

Moreno, M.I.N., Isla, M.I., Sampietro, A.R., Vattuone, M.A., 2000. Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina. **Journal of Ethnopharmacology,** 71, 109–114.

Moyer, R.A., Hummer, K.E., Finn, C.E., Frei, B., Wrolstad, R.E., 2002. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: Vaccinium, Rubus, and Ribes. J. Agric. **Food Chemistry,** 50, 519–525.

Myers, R.H., Montgomery, D.C., Veerson-Cook, C.M., 1995. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, **John Wiley& Sons. Inc N. Y. NY** 134–174.

Nedji, N., Loucif-Ayad, W., 2014. Antimicrobial activity of Algerian propolis in foodborne pathogens and its quantitative chemical composition. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease,** 4, 433–437.

Nikzade, V., Tehrani, M.M., Saadatmand-Tarzjan, M., 2012. Optimization of low-cholesterol–low-fat mayonnaise formulation: Effect of using soy milk and some stabilizer by a mixture design approach. **Food Hydrocolloids,** 28, 344–352.

Nori, M.P., Favaro-Trindade, C.S., de Alencar, S.M., Thomazini, M., de Camargo Balieiro, J.C., Castillo, C.J.C., 2011. Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. **LWT - Food Science and Technology,** 44, 429–435.

Oki, T., Masuda, M., Furuta, S., Nishiba, Y., Terahara, N., Suda, I., 2002. Involvement of anthocyanins and other phenolic compounds in radical-scavenging activity of purple-fleshed sweet potato cultivars. **Journal of Food Science,** 67, 1752–1756.

Özbek, Z.A., Ergönül, P.G., 2017. A review on encapsulation of oils. **Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi,** 13, 293–309.

Ozdal, T., Ceylan, F.D., Eroglu, N., Kaplan, M., Olgun, E.O., Capanoglu, E., 2019. Investigation of antioxidant capacity, bioaccessibility and LC-MS/MS phenolic profile of Turkish propolis. **Food Research International,** 122, 528–536.

Ozmutlu, O., Sumnu, G., Sahin, S., 2001. Effects of different formulations on the quality of microwave baked breads. **European Food Research and Technology,** 213, 38–42.

Oztop, M.H., Sahin, S., Sumnu, G., 2007. Optimization of microwave frying of osmotically dehydrated potato slices by using response surface methodology. **European Food Research and Technology,** 224, 707–713.

Pang, S.F., Yusoff, M.M., Gimbun, J., 2014. Assessment of phenolic compounds stability and retention during spray drying of Orthosiphon stamineus extracts. **Food Hydrocolloids,** 37, 159–165.

Popova, M., Silici, S., Kaftanoglu, O., Bankova, V., 2005. Antibacterial activity of Turkish propolis and its qualitative and quantitative chemical composition. **Phytomedicine**, 12, 221–228.

Pourashouri, P., Shabanpour, B., Razavi, S.H., Jafari, S.M., Shabani, A., Aubourg, S.P., 2014. Impact of wall materials on physicochemical properties of

microencapsulated fish oil by spray drying. **Food Bioprocess Technology,** 7, 2354–2365.

Prasad, K.N., Kong, K.W., Ramanan, R.N., Azlan, A., Ismail, A., 2012. Selection of experimental domain using two-level factorial design to determine extract yield, antioxidant capacity, phenolics, and flavonoids from Mangifera pajang Kosterm. **Separation Science and Technology,** 47, 2417–2423.

Pratami, D.K., Mun'im, A., Yohda, M., Hermansyah, H., Gozan, M., Putri, Y.R.P., Sahlan, M., 2019. Total phenolic content and antioxidant activity of spray-dried microcapsules propolis from Tetragonula species. AIP Conference Proceedings, 2085, 020040.

Premi, M., Sharma, H.K., 2017. Effect of different combinations of maltodextrin, gum arabic and whey protein concentrate on the encapsulation behavior and oxidative stability of spray dried drumstick (Moringa oleifera) oil. **International Journal of Biological Macromolecules,** 105, 1232–1240.

Oki, T., Masuda M., Furuta S., Nishiba, Y. Terahara , N., Suda I. (2002). Involvement of Anthocyanins and other Phenolic Compounds in Radical-Scavenging Activity of Purple-Fleshed Sweet Potato Cultivars. **Journal Of Food Science**, 67:5,1752-1756.

Quek, S.Y., Chok, N.K., Swedlund, P., 2007. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. Chem. Eng. Process. Process Intensif., Advances in the Application of Chemical Engineering **Principles in Food Industry**, 46,386–392. https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.06.020

Quispe-Condori, S., Saldaña, M.D., Temelli, F., 2011. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. **LWT - Food Science and Technology,** 44, 1880–1887.

Rajabi, H., Ghorbani, M., Jafari, S.M., Mahoonak, A.S., Rajabzadeh, G., 2015. Retention of saffron bioactive components by spray drying

encapsulation using maltodextrin, gum Arabic and gelatin as wall materials. **Food Hydrocolloids,** 51, 327–337.

Ray, S., Raychaudhuri, U., Chakraborty, R., 2016. An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. **Food Bioscience,** 13, 76–83.

Reineccius, G.A., 2004. The spray drying of food flavors. **Drying Technology,** 22, 1289–1324.

Reineccius, G.A., 2001. The spray drying of food ingredients, in: The Encapsulation of Food Ingredients. **Leatherhead Publication,** 151–184.

Rezende, Y.R.R.S., Nogueira, J.P., Narain, 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.

Ré, M. I. 1998. Microencapsulation by Spray Drying. **Drying Technology,** 6, 1195-1236.

Risch, S. J., Reineccius, G.A. 1988. Flavor Encapsulation. Anker, M.H., Reineccius, G.A., Encapsulated orange oil: Influence of spray-dryer air temperatures on retention ve shelf life (78-86).1st edition. ACS Publications.

Rodríguez, E.G., Abellán, G.B., Villanueva, M.O., 1999. Macroelements in dietetic products containing propolis**. Food Chemistry,** 66, 15–19.

Roos, Y.H., 2010. Glass transition temperature and its relevance in food processing. **Annual Review of Food Science and Technology,** 1, 469–496.

Roos, Y.H., 1993. Water activity and physical state effects on amorphous food stability**. Journal of Food Processing and Preservation,** 16, 433–447.

Royal, T.A., Carson, J.W., 2000. Fine powder flow phenomena in bins, hoppers and processing vessels, in: Conference: Bulk. **Jenike And Johanson Science Engineering Design,** 1-10.

Saénz, C., Tapia, S., Chávez, J., Robert, P., 2009. Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (Opuntia ficus-indica). **Food Chemistry,** 114, 616–622.

Sahin-Nadeem, H., Afşin Özen, M., 2014. Physical properties and fatty acid composition of pomegranate seed oil microcapsules prepared by using starch derivatives/whey protein blends. **European Journal of Lipid Science and Technology,** 116, 847–856.

Sangsrichan, S., Wanson, W., 2008. The antioxidant capacity of honey samples collected in the north part of Thailand in relationship with its total polyphenol. **KMITL Science and Technology Journal,** 8, 68–73.

Scheller, S., 1990. Plant origins of propolis: A report of work at Oxford. **Bee World**, 30.

Shafi'i, S.N., Ahmad, N., Abidin, M.Z., Hani, N.M., Ismail, N., 2013. Optimization of hydrocolloids and maltodextrin addition on roselle-based fruit leather using two-level full factorial design. **International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics,** 3, 387.

Shaikh, J., Bhosale, R., Singhal, R., 2006. Microencapsulation of black pepper oleoresin. **Food Chemistry,** 94, 105–110.

Shamaei, S., Seiiedlou, S.S., Aghbashlo, M., Tsotsas, E., Kharaghani, A., 2017. Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material and drying conditions on physicochemical properties of microcapsules. **Innovative Food Science and Emerging Technologies,** 39, 101–112.

Sharma, A., Jana, A.H., Chavan, R.S., 2012. Functionality of Milk Powders and Milk-Based Powders for End Use Applications—A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,** 11, 518–528. https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2012.00199.x

Shen, Z., Apriani, C., Weerakkody, R., Sanguansri, L., Augustin, M.A., 2011. Food matrix effects on *in vitro* digestion of microencapsulated tuna oil powder. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** 59, 8442–8449.

Sheu, T.-Y., Rosenberg, M., 1998. Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. **Journal of Food Science,** 63, 491–494.

Sheu, T.-Y., Rosenberg, M., 1995. Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. **Journal of Food Science,** 60, 98–103.

Shiga, H., Yoshii, H., Nishiyama, T., Furuta, T., Forssele, P., Poutanen, K., Linko, P., 2001. Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic. **Drying Technology,** 19, 1385–1395.

Silici, S., Kutluca, S., 2005. Chemical composition and antibacterial activity of propolis collected by three different races of honeybees in the same region. **Journal of Ethnopharmacology,** 99, 69–73.

Silici, S., Ünlü, M., Vardar-Ünlü, G., 2007. Antibacterial activity and phytochemical evidence for the plant origin of Turkish propolis from different regions. **World Journal of Microbiology and Biotechnology,** 23, 1797–1803.

Silva, B.B., Rosalen, P.L., Cury, J.A., Ikegaki, M., Souza, V.C., Esteves, A., Alencar, S.M., 2008. Chemical composition and botanical origin of red propolis, a new type of Brazilian propolis. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine,** 5, 313–316.

Silva, F.C. da, Favaro-Trindade, C.S., Alencar, S.M. de, Thomazini, M., Balieiro, J.C.C., 2011. Physicochemical properties, antioxidant activity and stability of spray-dried propolis**. Journal of Apiproduct and Apimedical Science,** 3, 94–100.

Souza, J.P.B., Tacon, L.A., Correia, C.C., Bastos, J.K., Freitas, L.A.P. de, 2007. Spray-dried propolis extract, II: Prenylated components of green propolis**. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences,** 62, 488–492.

Speciale, A., Costanzo, R., Puglisi, S., Musumeci, R., Catania, M.R., Caccamo, F., Iauk, L., 2006. Antibacterial activity of propolis and its active principles alone and in combination with macrolides, beta-lactams and fluoroquinolones against microorganisms responsible for respiratory infections. **Journal of Chemotherapy,** 18, 164–171.

Spinelli, S., Conte, A., Lecce, L., Incoronato, A.L., Del Nobile, M.A., 2015. Microencapsulated propolis to enhance the antioxidant properties of fresh fish burgers. **Journal of Food Process Engineering,** 38, 527–535.

Steyn, L., Knoetze, J., 2016. Optimization of an Edible Carnauba Wax Coating by means of a Screening Experimental Design of Experiments. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**,1, 32-39.

Stoll, L., Costa, T.M.H., Jablonski, A., Flôres, S.H., de Oliveira Rios, A., 2016. Microencapsulation of anthocyanins with different wall materials and its application in active biodegradable films. **Food Bioprocess Technology,** 9, 172–181.

Šturm, L., Črnivec, I.G.O., Istenič, K., Ota, A., Megušar, P., Slukan, A., Humar, M., Levic, S., Nedović, V., Deželak, M., 2019. Encapsulation of non-dewaxed propolis by freeze-drying and spray-drying using gum Arabic, maltodextrin and inulin as coating materials. **Food and Bioproducts Processing,** 116, 196–211.

Sumeri, I., Arike, L., Adamberg, K., Paalme, T., 2008. Single bioreactor gastrointestinal tract simulator for study of survival of probiotic bacteria. **Applied Microbiology and Biotechnology,** 80, 317–324.

Thomson, W.M., 1990. Propolis. **Medical Journal of Australia,** 153.

Tikhonov, A.I., Mamontova, I.N.S., 1987. Production and study of a lyophilized phenolic polysaccharide preparation from propolis. **Farmatsevtichnii Zhurnal** 3, 67–68.

Toker, O.S., Dogan, M., Canıyılmaz, E., Ersöz, N.B., Kaya, Y., 2013. The effects of different gums and their interactions on the rheological properties of a dairy dessert: a mixture design approach. **Food Bioprocess Technology,** 6, 896–908.

Tonon, R.V., Brabet, C., Hubinger, M.D., 2010. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (Euterpe oleracea Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International,** 43, 907–914.

Tonon, R.V., Grosso, C.R., Hubinger, M.D., 2011. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying**. Food Research International,** 44, 282–289.

Toreti, V.C., Sato, H.H., Pastore, G.M., Park, Y.K., 2013. Recent progress of propolis for its biological and chemical compositions and its botanical origin. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine,** 1-13.

Turnbull, B., Matisoo-Smith, E., 2002. Taste sensitivity to 6-n-propylthiouracil predicts acceptance of bitter-tasting spinach in 3–6-y-old children. **The American Journal of Clinical Nutrition,** 76, 1101–1105.

Tuyen, C.K., Nguyen, M.H., Roach, P.D., Stathopoulos, C.E., 2014a. Microencapsulation of Gac oil: Optimisation of spray drying conditions using response surface methodology. **Powder Technology,** 264, 298–309.

Tze, N.L., Han, C.P., Yusof, Y.A., Ling, C.N., Talib, R.A., Taip, F.S., Aziz, M.G., 2012. Physicochemical and nutritional properties of spray-dried pitaya fruit powder as natural colorant. **Food Science and Biotechnology,** 21, 675–682.

Vaidya, S., Bhosale, R., Singhal, R.S., 2006. Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. **Drying Technology,** 24, 983–992.

Van Ketel, W.G., Bruynzeel, D.P., 1992. Occupational dermatitis in an accordion repairer. **Contact dermatitis,** 27-3, 186.

Wagh, V.D., 2013. Propolis: a wonder bees product and its pharmacological potentials. **Advances in Pharmacological Sciences**, p. 308249.

Walker, P., Crane, E., 1987. Constituents of propolis. **Apidologie,** 18, 327–334.

Wang, S., Shi, Y., Han, L., 2018. Development and evaluation of microencapsulated peony seed oil prepared by spray drying: Oxidative stability and its release behavior during in-vitro digestion. **Journal of Food Engineering,** 231, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.03.007

Yağcı, S., Göğüş, F., 2009. Development of extruded snack from food by-products: a response surface analysis. **Journal of Food Process Engineering,** 32, 565–586.

Yavuz, C., 2011. Türkiye'nin Bazı İllerinden Toplanan Propolislerin Antimikrobiyal, Antioksidan Aktiviteleri Ve Biyoaktif Bileşenlerinin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ordu.

Yang, W., Wu, Z., Huang, Z.Y., Miao, X., 2017. Preservation of orange juice using propolis. **Journal of Food Science and Technology,** 54, 3375–3383.

Yolmeh, M., Jafari, S.M., 2017. Applications of response surface methodology in the food industry processes. **Food and Bioprocess Technology,** 10, 413–433.

Yoshiara, L.Y., Madeira, T.B., Delaroza, F., da Silva, J.B., Ida, E.I., 2012. Optimization of soy isoflavone extraction with different solvents using the simplex-centroid mixture design. **International Journal of Food Sciences and Nutrition,** 63, 978–986.

Yoshii, H., Soottitantawat, A., Liu, X.-D., Atarashi, T., Furuta, T., Aishima, S., Ohgawara, M., Linko, P., 2001. Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. **Innovative Food Science and Emerging Technologies,** 2, 55–61.

Yousefi, S., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S.M., 2011. Effect of carrier type and spray drying on the physicochemical properties of powdered and reconstituted pomegranate juice (Punica Granatum L.). **Journal of Food Science and Technology,** 48, 677–684.

Zhang, H., Fu, Y., Xu, Y., Niu, F., Li, Z., Ba, C., Jin, B., Chen, G., Li, X., 2019. One-step assembly of zein/caseinate/alginate nanoparticles for encapsulation and improved bioaccessibility of propolis. **Food and Function,** 10, 635–645.

Zuidam, N.J., Nedovic, V., 2010. Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing. New York: Springer.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Necmiye Öznur COŞKUN

Doğum Yeri Ve Tarihi : Turhal / 05.08.1993

## EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Gıda Mühendisliği

Yabancı Diller : İngilizce

## BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- Ulaş Baysan, Necmiye Öznur Coşkun, Feyza Elmas, Mehmet Koç. Frequently Used Membrane Processing Techniques for Food Manufacturing Industries. In book: Applications of Membrane Technology for Food Processing Industries, Publisher: CRC Press. 1st Edition (2020).

- Ulaş Baysan, Necmiye Öznur Coşkun, Eda Ülkeryıldız Balçık, Dilara Konuk Takma, Aslı Zungur Bastıoğlu, Hilal Şahin Nadeem, Mehmet Koç. Enkapsüle Propolis Tozu Üretiminde Kaplama Materyallerinin Etkisi. Türkiye 13. Gıda Kongresi, Çanakkale. Poster Sunumu (2020).

## İLETİŞİM

E-Posta Adresi : necmiyeoznurdurak@gmail.com

Tarih :7/12/2020