

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAMSİ YAĞI/SİKLODEKSTRİN KOMPLEKSLERİNİN OLUŞTURULMASI
VE OKSİDATİF KARARLILIKLARININ BELİRLENMESİ**

Eda ÖZER ANDIZ

**DOKTORA TEZİ
SU ÜRÜNLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2017

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAMSI YAĞI/SİKLODEKSTRİN KOMPLEKSLERİNİN OLUŞTURULMASI
VE OKSİDATİF KARARLILIKLARININ BELİRLENMESİ**

Eda ÖZER ANDIZ

**DOKTORA TEZİ
SU ÜRÜNLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**(Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi
tarafından FDK-2014-82 nolu proje ile desteklenmiştir.)**

2017

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAMSI YAĞI/SİKLODEKSTRİN KOMPLEKSLERİNİN OLUŞTURULMASI
VE OKSİDATİF KARARLILIKLARININ BELİRLENMESİ

Eda ÖZER ANDIZ

DOKTORA TEZİ
SU ÜRÜNLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 10/03/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN
Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU
Doç. Dr. Levent İZCİ
Doç. Dr. Ali GÜNLÜ
Doç. Dr. Numan HODA

ÖZET

HAMSİ YAĞI/SİKLODEKSTRİN KOMPLEKSLERİNİN OLUŞTURULMASI VE OKSİDATİF KARARLILIKLARININ BELİRLENMESİ

Eda ÖZER ANDIZ

Doktora Tezi, Su Ürünleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN

Mart 2017, 81 sayfa

Bu çalışmada ülkemizde avcılığı en çok yapılan ve avlanan miktarın %40'ı kadarını balık yağı ve balık unu olarak değerlendirilen hamsi (*Engraulis encrasicolus*) materyal olarak kullanılmıştır. Balık yağının kokusuz ve depolama esnasında oksidasyon stabilitesinin sağlanması amacıyla doğal bir materyal olan β -siklodekstrin ile kaplanması amaçlanmıştır.

Geleneksel ekstraksiyon yöntemiyle hamsiden yağ eldesi gerçekleştirilmiş ve β -siklodekstrin ile kaplanmıştır. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin kompleksleri molar oran olarak hesaplanmış ve 5 farklı grup (sırasıyla grup 3:1, grup 2:1, grup 1:1, grup 1:2 ve grup 1:3) oluşturulmuştur. Oluşturulan komplekslerin oksidatif kararlılıkları yapılan peroksit, renk, tiyobarbitirik asit reaktif bileşikler (TBARS), konjugedien, p-anisidin, UV-spektrum analizleri ile koku ve tat parametreleri ise duyu analizi ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca komplekslerin morfolojik yapıları SEM ile incelenmiş, yağ asidi kompozisyonları ve su içerikleri belirlenmiştir. Tüm bu analizlerde hamsi yağı kontrol grubu olarak kullanılmıştır.

Kompleksler 25 °C'de karanlıkta 11 hafta muhafaza edilmiş ve TBARS, p-anisidin ve peroksit değerlerinin hamsi yağı kadar yükselmediği kabul edilebilir sınır değerler içinde kaldığı tespit edilmiştir. Renk analizinde β -siklodekstrin ile kaplanan tüm grupların 'L' değerlerinin hamsi yağından önemli derecede ($p < 0,05$) farklı olduğu ve depolama süresince azalma gösterdiği 'a' ve 'b' değerlerinde ise artış olduğu saptanmıştır. Oluşturulan komplekslerin oksidasyon derecelerini belirlemek için yapılmış olan UV-spektrum konjugedien analizlerinde başlangıç değerlerine göre tüm gruplarda artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Fakat β -siklodekstrin oranı fazla olan gruplar grup 1:2 ve grup 1:3' de β -siklodekstrinin oksidasyonu önlediği bulunmuştur. Grupların su içeriklerinin ve kristalleşme oranının β -siklodekstrin oranına bağlı olarak arttığı görülmüştür.

Çalışmamızda β -siklodekstrin oranı arttıkça daha kaliteli, oksidasyona karşı daha korunaklı, balık yağı kokusundan arınmış bir ürün elde edilebildiği tespit edilmiştir. Grup 1:1, grup 1:2 ve grup 1:3' ün 11 hafta süresince kabul edilebilir sınır değerleri aşmadıkları belirlenmiştir. Muhafaza şartlarının değiştirilmesi durumunda komplekslerin 11 haftadan daha uzun süre oksidatif stabilitesini koruyabileceği düşünülmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: *Engraulis encrasicolus*, balık yağı, siklodekstrin, mikroenkapsülasyon, oksidatif kararlılık

JÜRİ: Prof. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN (Danışman)

Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU

Doç. Dr. Levent İZCİ

Doç. Dr. Ali GÜNLÜ

Doç. Dr. Numan HODA

ABSTRACT

FORMED OF ANCHOVY OIL/CYCLODEXTRIN COMPLEXES AND DETERMINATION OF OXIDATIVE STABILITY

Eda ÖZER ANDIZ

PhD Thesis in Fisheries Engineering
Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN
March 2017, 81 pages

In this study anchovy (*Engraulis encrasicolus*) which is caught abundantly in our country and 40% of this caught was evaluated as anchovy oil and anchovy flour was used as the material.

It is aimed to recover fish oil with β -cyclodextrin which is a natural material in order to be odour free and prevent oxidation stability while storage. Oil obtaining was carried out via traditional extraction method. Anchovy oil / β -cyclodextrin complexes were calculated as molar ratio and 5 different groups (group 3: 1, group 2: 1, group 1: 1, group 1: 2, group 1: 3 anchovy oil/ β -cyclodextrin respectively) were formed. The oxidative stability of complexes which formed were tried to be determined by peroxide, color, TBARS, conjugated-dien, p-anisidine, UV-spectrum analysis meanwhile odour and flavour parameters were detected by sensory analysis. The morphological structures of the complexes were determined by scanning electron microscopy (SEM), fatty acid compositions and water content analysis. Anchovy oil was used as the control group in all the analysis.

Complexes were stored at 25 °C in dark for 11 weeks and it was found TBARS, p-anisidine and peroxide values did not raise as much as anchovy oil did not exceed the acceptable limit values. At color analysis 'L' values of all the groups recovered by β -cyclodextrin are detected that they were importantly different ($p < 0,05$) than anchovy oil decreasing while storage and increasing at 'a' and 'b' values. Initial values of all the groups an increase was detected in UV-spectrum and conjugated-dien analysis which were done in order to determine oxidation degree of complexes that were formed. But it was found that group 1:2 and group 1:3 which have more β -cyclodextrin retard of oxidation. Water content and crystallization ratio of groups increased according to β -cyclodextrin ratio.

In our study it was determined that it is possible to obtain a product which is more qualified, more sheltered against oxidation and fish oil odour-free when β -cyclodextrin ratio increase. During 11 weeks, group 1: 1, group 1: 2 and group 1: 3 were determined that they did not exceed the acceptable limit values that is depending on quality standarts. In the case of changing storage conditions it is thought that the complexes would be able to protect their oxidative stability far more than 11 weeks.

KEY WORDS: *Engraulis encrasicolus*, fish oil, cyclodextrin, microencapsulation, oxidative stability

COMMITTEE: : Prof. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN (Supervisor)

Assoc. Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU

Assoc. Prof. Dr. Levent İZCİ

Assoc. Prof. Dr. Ali GÜNLÜ

Assoc. Prof. Dr. Numan HODA

ÖNSÖZ

Son yıllarda yapılan araştırmalar balık yağının kalitesi ve içeriği hakkında daha geniş bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. Sağlıklı yaşam ve beslenmeye önem verildiği günümüzde balık yağı tktiminin beslenme diyetimizde önemli bir yer aldığı görülmektedir. İçerdiği oklu doymamış yağ asitlerinin yapısı bakımından oksidatif bozulmaya açık olan balık yağlarının muhafaza sürelerinin uzatılması, taşınabilirliğinin kolaylaştırılması, biyo-yararlılığının arttırılması, rahatsız edici olabilen balık kokusunun giderilmesi bilim insanlarının araştırma konuları arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada ülkemizde bol miktarda avlanan hamsi (*E. encrasicolus*)’den balık yağı elde edilmiş, elde edilen bu yağ β -siklodekstrin ile enkapsüle edilmiştir. Uygun enkapsülasyon oranının belirlenmesinin ve balık yağı kokusunun maskelenmesinin amaçlandığı araştırmada oluşturulan komplekslerin oksidatif kararlılıkları incelenmiştir. Oluşturulan komplekslerin hedeflenen ürün kalitesine ulaştığı tespit edilmiştir. Sonuçta balık yağı kokusu olmayan, oksidatif kararlılığı yüksek bir ürün elde edilmiştir. Gelecekte bu ürünün tktine sunulması böylece hem su ürünleri sektörü hem ülkemize ekonomik açıdan fayda sağlaması düşünülmektedir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bilimsel fikir, bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman yol gösteren, sabır ve hoşgörüsüyle yanımda olan danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN’a, tez izleme komitesinde yer alan bilimsel anlamda bu çalışmada emekleri olan hocalarım Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU’na ve Doç. Dr. Levent İZCİ’ye, tez çalışmamı maddi yönden destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi’ne, tez yazım aşamasında sonsuz desteğini hissettiğim kuzenim Merve KARTAL’a, çok sevdiğim eşim Umut ANDIZ’a, laboratuvar çalışmalarım sırasında tekmeleriyle desteğini hissettiren ailemizin yeni yesi oğlum Mustafa Yağız ANDIZ’a ve hayatımın her döneminde sevgi ve desteklerini hissettiğim, bu günlere kadar maddi, manevi her zaman yanımda olan AİLEM’e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu alışma Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından FDK-2014-82 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI.....	13
2.1. Hamsinin Farklı İşleme Yöntemleri ve Balık Yağları Üzerine Yapılan Araştırmalar.....	13
2.2. Balık Yağında Uygulanan Mikroenkapsülasyon Yöntemleri İle İlgili Araştırmalar.....	16
2.3. Kaplama Materyalleri ve Siklodekstrinler Üzerine Yapılan Araştırmalar.....	18
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Materyal	26
3.2. Metot	26
3.2.1. Hamsi yağı eldesi	26
3.2.2. Hamsi yağı ve hamsi yağı/β-siklodekstrin su içeriklerinin belirlenmesi	26
3.2.3. Hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin oluşturulması	26
3.2.4. Hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin karakter özelliklerinin tespiti.....	31
3.2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	31
3.2.4.2. Hamsi yağı ve hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin yağ asidi analizi.....	31
3.2.4.3. Hamsi yağı ve hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin su içeriklerinin tespiti.....	32
3.3. Hamsi Yağı/β-Siklodekstrin Komplekslerinin Oksidatif Kararlıklarının Tespiti	33
3.3.1. Peroksit analizi.....	33
3.3.2. Renk analizi.....	33
3.3.3. Konjugedien analizi	33
3.3.4. UV spektrum analizi	33
3.3.5. Para-anisidin analizi.....	34
3.3.6. Tiyoarbitürik asit reaktif bileşikleri (TBARS) analizi	34
3.4. Duyusal Analiz.....	34
3.5. İstatistiksel Değerlendirme.....	35
4. BULGULAR.....	36
4.1. Hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin karakter özelliklerine ait bulgular .	36
4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) bulguları.....	36
4.1.2. Hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin yağ asidi analizi bulguları...	41
4.1.3. Hamsi yağı ve hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin su içerikleri bulguları	43
4.2. Hamsi Yağı/β-siklodekstrin Komplekslerinin Oksidatif Kararlılıklarına Ait Bulgular.....	44

4.2.1. Peroksit analizi bulguları	44
4.2.2. Renk analiz bulguları	47
4.2.3. Konjugedien analizi bulguları	53
4.2.4. UV Spektrum analizi bulguları	55
4.2.5. Para-anisidin analizi bulguları	58
4.2.6. Tiyobarbitürik asit reaktif bileşikleri (TBARS) analiz bulguları.....	60
4.3. Duyusal Analiz Bulguları.....	62
5. TARTIŞMA	63
5.1. Hamsi Yağı/β-Siklodekstrin Komplekslerinin Karakter Özellikleri.....	63
5.1.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	63
5.1.2. Hamsi yağı ve hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin yağ asidi.....	64
5.1.3. Hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin su içerikleri.....	67
5.2. Hamsi Yağı/β-siklodekstrin Komplekslerinin Oksidatif Kararlılıkları.....	67
5.2.1. Peroksit değeri (PV).....	67
5.2.2. Renk	70
5.2.3. Konjugedien	72
5.2.4. UV Spektrum	73
5.2.5. Para-anisidin	74
5.2.6. Tiyobarbitürik asit reaktif bileşikleri (TBARS).....	76
5.3. Duyusal Analiz.....	78
6. SONUÇ	80
7. KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
Δ	Delta
μ	Mikro
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Σ	Toplam

Kısaltmalar

TUİK	Türkiye İstatistik Kurumu
TBARS	Tiyobarbütirik asit reaktif bileşikleri
TVB-N	Toplam Uçucu Bazik Azot
TMA-N	Trimetil Amin Azot
SEM	Taramalı elektron mikrobisi (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Geçirmeli elektron mikrobisi (Transmission Electron Microscopy)
PUFA	Çoklu doymamış yağ asidi (Polyunsaturated fatty acid)
MUFA	Tekli doymamış yağ asidi (Monounsaturated fatty acid)
SFA	Doymuş yağ asidi (Saturated fatty acid)
FAMES	Yağ Asidi Metil Esterleri
EPA	Eikosapentatenoik asit
DHA	Dokosahekzanoik asit
n-3	Omega 3
n-6	Omega 6
SD	Siklodekstrin
BHT	Bütillendirilmiş hidrosi toluen
BHA	Bütillendirilmiş hidrosi anisol
TBHQ	Tersiyer bütihidrokinon
GRAS	Genel olarak güvenilir kabul edilen (Generally recognized as safe)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hamsi (<i>Engraulis encrasicolus</i> , Linnaeus, 1758).....	3
Şekil 1.2. Hamsi'nin dünya üzerindeki yaşam alanları.....	4
Şekil 1.3. Yağların genel oksidasyon mekanizması.....	6
Şekil 1.4. α , β , γ siklodekstrin tiplerinin açık formül ve modellemeleri.....	8
Şekil 1.5. Siklodekstrinlerde 1:1 ve 1:2 molar oranları kompleks yapısı modellemesi....	9
Şekil 1.6. β -siklodekstrin yapısal modellemesi.....	10
Şekil 3.1. Hamsi yağı eldesi aşamaları	27
Şekil 3.2. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin oluşturulması aşamasında kurulan düzenek.....	28
Şekil 3.3. β -siklodekstrin ile enkapsüle edilen örneklerin 4°C'de bir gece bekletilmek için hazırlanması aşaması.....	28
Şekil 3.4. Liyofilizatörde kurutma denemeleri	29
Şekil 3.5. Oluşturulan kompleks grupların etüvde kurutulması.....	30
Şekil 3.6. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulan örneğin, muhafaza şişesine aktarılması	30
Şekil 3.7. Örneklerin altın ile kaplanma aşaması.....	31
Şekil 3.8. Karl Fischer titrasyon cihazında örnek analizi	32
Şekil 4.1. Grup 3:1 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları	36
Şekil 4.2. Grup 2:1 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları	37
Şekil 4.3. Grup 1:1 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları	38
Şekil 4.4. Grup 1:2 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları	39

Şekil 4.5. Grup 1:3 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları	40
Şekil 4.6. Grupların Karl Fischer yöntemine göre su içeriği (%)	44
Şekil 4.7. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin depolama süresince peroksit değerlerindeki değişim (meq O ₂ /kg)	44
Şekil 4.8. Renk analizinde L değerindeki değişimler	47
Şekil 4.9. Renk analizinden elde edilen a değerlerindeki değişimler	47
Şekil 4.10. Grupların ve hamsi yağının depolama süresince b değerindeki değişimler ..	48
Şekil 4.11. Muhafaza süresi sonunda komplekslerin görünümü	52
Şekil 4.12. Oluşturulan grupların konjugedien değerleri	53
Şekil 4.13. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinde 232 nm absorban değerindeki değişimler	55
Şekil 4.14. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinde 270 nm absorban değerindeki değişimler	55
Şekil 4.15. Hamsi yağı ve oluşturulan komplekslerin <i>p</i> -anisidin değerindeki değişim ..	58
Şekil 4.16. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinde depolama süresince meydana gelen TBARS değişimleri	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Balık yağlarında bulunan doymuş ve doymamış bazı yağ asitleri.....	5
Çizelge 1.2. Siklodekstrinlerin özellikleri.....	11
Çizelge 2.1. Balık yağlarının sprey kurutma ile mikroankapsülasyonu üzerine bazı araştırmalar	24
Çizelge 2.2. Balık yağı enkapsülasyonunda diğer yöntemler	25
Çizelge 3.1. Farklı konsantrasyonda oluşturulan grupların hamsi yağı/β-siklodekstrin oranları	29
Çizelge 3.2 Kontrol grubu ve oluşturulan kompleksleri duyu analizi değerlendirme formu örneği.....	35
Çizelge 4.1. Hamsi yağı ve oluşturulan kompleks grupların yağ asidi içerikleri (%)	42
Çizelge 4.2. Oluşturulan grupların su içerikleri (%).....	43
Çizelge 4.3. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin depolama süresince değişen peroksit değerleri (meqO ₂ /kg)	46
Çizelge 4.4. L değerindeki değişim bulguları	49
Çizelge 4.5. a değerindeki değişim bulguları.....	50
Çizelge 4.6. b değerindeki değişim bulguları	51
Çizelge 4.7. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinde depolama süresince konjugedien değerindeki değişimler	54
Çizelge 4.8. UV- spektrum analizinde hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin 232 nm absorpsiyon değerleri	56
Çizelge 4.9. UV- spektrum analizinde hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin 270 nm absorpsiyon değerleri	57
Çizelge 4.10. Hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin ve kontrol grubunun <i>p</i> - anisidin değerlerinde meydana gelen değişim.....	59
Çizelge 4.11. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin muhafaza süresince TBARS değerleri (mgMA/kg)	61
Çizelge 4.12. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin duyu analizi değerlendirmeleri.....	62

1. GİRİŞ

Su ürünleri günümüzde özellikle gelişmiş ülkelerde insanların beslenmelerine dikkat etmelerinden dolayı tüketim sıralamasında diğer gıdalara göre üst sıralarda yer almaktadır. Avrupa ülkelerinde kişi başı tüketim miktarı 25 kg/yıl civarında olmakla birlikte, ülkemizde bu miktar 7-8 kg/yıl'dır (Yerlikaya vd 2005). Bu nedenle insanların beslenme listesinde balıklar en üst seviyede besin değerine sahip gıdalar olarak yerlerini almaktadır. Balıklar ve balık ürünleri yağ oranının içeriği bakımından ve sağlık açısından önemli olan mineralleri bol miktarda bulundurmaktadırlar. Ayrıca uzun zincirli doymamış yağ asitlerinden Omega-3 açısından (WHO 2003, Fournier vd 2007) ve protein deposu olmaları bakımından ideal kaynak besin maddeleridir (Belchior ve Vacca 2006). Temel besin maddelerinden vitamin B12, vitamin D, iyot ve selenyum gibi maddeleri de içermektedirler (Dahl vd 2006). Balık etinin önemli oluşu elzem amino asitleri içermesi, karbonhidrat ve yağ oranlarının düşük, doymamış yağ asitleri oranının ise yüksek olması, kolay sindirilmesi, vitamin ve mineral maddelerince zengin olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Köprücü ve Özdemir 2003).

Sadece denizlerde yaşayan canlılarda bulunan iki önemli yağ asidi, eikosapentaenoik asit (EPA) ve dokosaheksaenoik asit (DHA), linolenik serisi omega-3 yağ asitleridir. Bilim insanlarının Grönland'da yaşayan Eskimoların sağlığı üzerine yaptıkları çalışma ile omega-3'ün önemini fark etmişlerdir. Eskimoların, geleneksel gıdaları yüksek oranda yağ içermesine rağmen, kalp hastalığı, romatizmal kireçlenme, astım ve endüstriyel açıdan gelişmiş ülkelerde yaygın olan pek çok hastalığa karşı dirençli oldukları belirlenmiştir (Lau vd 1993, Simon 1994, Arıman ve Yandı 2006). Doğada bilinen doymamış yağ asitleri, omega-9, omega-6 ve omega-3 şeklinde olup bunlar oleik, linoleik ve linolenik olarak isimlendirilirler. Lopez-Ferrer vd'nin (1999) yılında yaptığı bir araştırmaya göre omega-3 serisinden çoklu doymamış yağ asitlerinin insanlarda koroner kalp hastalıklarının, kanserin, damar sertliğinin ve şeker hastalığının önlenmesinde etkili olduğu bildirilmiştir. Özellikle kolesterolün koroner kalp hastalıklarını, damar sertliği ve yüksek tansiyon hastalıklarını arttırdığı bilinmektedir. İnsan vücudunda sentezlenmediği için gıdalarla dışardan alınmak zorunda olan omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin yeterli düzeyde alınmaları durumunda kalp krizi riskinin azaldığı ve omega-3 yağ asitlerinin kandaki yüksek yoğunluklu lipidlerin miktarını artırıcı yönde etkide buldukları (Leaf ve Kang 1998, Ceylan vd 1999) ve omega-3 yağ asitlerince zenginleştirilmiş bir diyetle beslenmenin AIDS'li hastaların tedavisinde bile olumlu etkilerinin olduğu belirtilmektedir (Watkins vd 1996, Leskanich ve Noble 1997, Horrocks ve Yeo 1999, Watkins vd 2001). Ayrıca omega-3 yağ asitleri yeterli miktarda tüketilmesinin arteroskleroz oluşumunu geciktirdiği, kandaki kolesterolü düşürdüğü ve kalp krizi riskini önemli oranda azalttığı belirlenmiştir. Bu sebeple endüstriyel olarak balık yağı hapları üreterek pazarlanmaktadır (Nettleton 2000). Ancak özellikle beslenme zincirinin tepesinde yer alan bazı karnivor balık türlerinin (ton balığı, köpek balığı gibi) metil civa ve diğer çevresel kontaminatları içerebilmeleri göz önüne alındığında bu türlerden elde edilen balık yağlarında bu riskleri taşıyabilmeleri olasılığı dikkate alınmalıdır (Khris-Etherton vd 2002, Mol 2008).

Balıklarda bol miktarda bulunan omega-3 yağ asitlerinin faydaları ayrı bir önem taşımaktadır (Gapinski vd 1993). Yağda eriyen vitaminlerin (A, D, E, K) kaynağını oluşturması ayrıca insan vücudunun esansiyel yağ asitlerini sentezleyememesi bunların

gıdalar ile alınması gerekliliğini ortaya koymaktadır (Tayar ve Korkmaz 2004). Arıman ve Yandı'nın (2006) bildirdiğine göre; yağ asitlerinin fiziksel, kimyasal ve besin değeri özellikleri; molekül zincirinde bulunan karbon atomu sayısı, atomlar arası çift bağ sayısı ve bunların pozisyonu ile belirlenmektedir (Voet ve Voet 1990, Bilgüven 2002). Bu iki yağ asidinin vücutta önemli biyokimyasal ve fizyolojik değişikliklere neden olduğu belirtilmektedir (Gordon ve Ratliff 1992). Hardman 2004 yılında tümürlü fareler üzerinde yaptığı bir araştırmada beslenme diyetlerinde omega-3 içeren yağların veya saf halde n-3 yağ asidinin bulunan farelerin bazı kanser tiplerinde (akciğer, meme, kolon ve prostat gibi) tümör gelişiminde yavaşlama meydana geldiğini bildirmiştir. Diyetle alınan balık yağlarının damar yüzeyini genişletmesi sebebi ile dokulara daha fazla oksijen taşınabildiği için astım hastaları üzerinde olumlu etkiler yarattığı tespit edilmiştir (Broughton vd 1997). Kadınlarda yeterli miktarda omega-3 tüketiminin menstrual sendromun ve menopoz sonrası etkilerin önlenmesinde faydalı olduğu bildirilmiştir (Bourre 2007).

Beyin, retina, testis ve spermin yapısal bir bileşiği olan DHA, doku fonksiyonlarının işlevini sürdürebilmesinde görev almaktadır (Dewick 2002). Balık tüketiminin insan sağlığı üzerindeki olumlu etkisini ortaya çıkarmak ve deniz ürünlerinde bulunan iki baskın omega 3 yağ asidi EPA ile DHA'nın tedavi edici özelliği ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Esansiyel besin maddeleri olduğu belirtilen bu yağ asitlerinin migren türü baş ağrıları, eklem romatizması, bazı kanser türleri, yetişkinlerde şeker hastalığı, yüksek kolesterol, yüksek tansiyon, kalp damar hastalıkları ve bazı alerjilere karşı vücudu koruduğu bildirilmektedir. Kaya vd'nin (2004) bildirdiğine göre; son çalışmalar prematüre bebeklerin dokularındaki DHA düzeyinin, normal sürede doğan bebeklerden daha az olduğunu göstermiştir. Diyetlerinde yeterli miktarda omega-3 yağ asitleri olmayan bebeklerin görme ve sinir dokularının gelişiminin sınırlı olduğu ve su ürünleri tüketen emziren annelerin sütündeki omega-3 yağ asidi miktarının yüksek, vejetaryen tipi beslenenlerde ise düşük olduğu ifade edilmiştir.

Çoklu doymamış yağ asitlerinin gelişme çağındaki canlılarda büyümenin uyarılması, derinin canlılığının sürdürülmesi ve bazı deri hastalıklarının önlenmesinde etkili oldukları bildirilmektedir. Bu nedenle omega-3 yağ asitlerince zenginleştirilmiş bir rasyonla beslemenin prostaglandin E2'nin salınımını baskılayarak, kemik gelişimini teşvik ettiği ileri sürülmektedir (Sarıca 2003). Omega-3 serisinden çoklu doymamış yağ asitlerinin kalp hastalıklarının önlenmesi, erken dönemde beyin ve hücre gelişimi, vücut direncinin artırılması ve bunun gibi olumlu etkilerinin bulunduğu bildirilmektedir. (Simopoulos 1991)

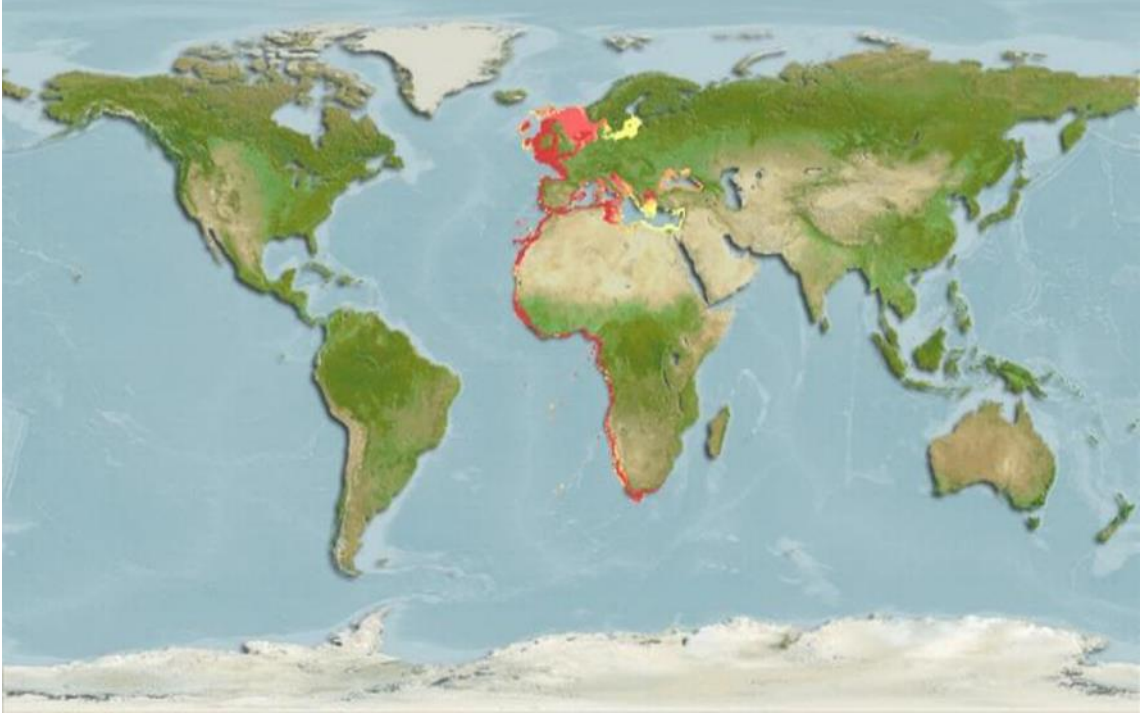
Ülkemiz üç tarafının denizlerle çevrili olduğu, tatlı su kaynakları doğal ve yapay göller bakımından zengin olmakla beraber farklı coğrafik şartları olan su ürünleri açısından önemli potansiyele sahiptir. Türkiye İstatistik Kurumu (TUİK) 2015 verilerine göre ülkemizde avcılık yolu ile denizden 266,078 ton, tatlı sudan 36,134 ton, yetiştiricilik yolu ile 235,133 ton su ürünü üretimi yapılmıştır. Avlanan deniz balıkları arasında ekonomik öneme sahip olan yaklaşık 24 tür bulunmaktadır. Bu türler arasından 96,440 ton ile hamsi önemli bir orana sahiptir.



Şekil 1.1. Hamsi (*Engraulis encrasicolus*, Linnaeus, 1758) (Anonim 2015)

Karadeniz bölgesinde yaşayan insanların temel protein kaynaklarından biri hamsidir. Ucuz olmasının yanısıra farklı şekillerde tüketilebilme imkanının bulunması tercih sebebinin arttırmaktadır (İnanlı vd 2011). Hamsi tropik ve subtropik denizlerde yaşamaktadır. Hamsi gece gündüz arasında dikey göç yaparak, gündüzleri derin suya (70-90 m) inerken, geceleri yüzeye (10-40 m) çıkmaktadır. Hamsi, plankton yiyerek beslenen bir balıktır. Hamsi sürüleri, Mart'ta Türkiye kıyılarındaki kışlama alanından kuzeydeki beslenme ve üreme alanına göçmektedirler. Nisan ortasından Ekim'e kadar tüm denize yayılmış olan hamsi özellikle Karadeniz'in kuzey kesiminde bulunmaktadır. Sıcaklık ve iklimsel değişimlere bağlı olarak genellikle Kasım'da güneye göçe başlamaktadırlar (Anon, 2016a). Dünya'da hamsi türlerinden *Engraulis ringens* 4,205,979 ton, *Engraulis japonicus* 1,202,212 ton, *Engraulis encrasicolus* 529,615 ton, *Engraulis capensis* 217,192 ton düzeylerinde avlanmaktadır (FAO 2010). Türkiye'de avlanılan hamsi *Engraulis encrasicolus* (Avrupa hamsisi) (Şekil 1.1) olarak bilinmektedir (Olgunoğlu 2007). Toplam hamsi üretiminin yaklaşık %60'ı gibi önemli bir kısmı insan gıdası olarak kullanılırken geri kalanı balık yağı ve balık unu olarak değerlendirilmektedir (Yerlikaya vd 2005).

Göçmen bir balık olan hamsi yaklaşık 3 yıl yaşamaktadır. Eşeyssel olgunluğa birinci yılın sonunda erişmektedir. Her yumurtlama döneminde yaklaşık 13,000-40,000 yumurta bırakmaktadır. Genellikle hamsi su sıcaklığı 17,5-27°C, tuzluluk oranı ‰ 12-18, pH 8,3-8,4 ve derinlik 5-10 m olan kıyı bölgelerde üreme faaliyeti göstermektedir. Kasım ayında denizlerimize girerler ve avlanmaları Mart ayı sonuna kadar sürmektedir (Anıl 1985) ve sonrasında Nisan, Mayıs aylarında Azak denizine doğru göç etmektedir. (Göğüş ve Kolsarıcı 1992) (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Hamsi'nin dünya üzerindeki yaşam alanları (Anonim 2016a)

Diğer su ürünleri türlerinde de olduğu gibi hamsinin kimyasal bileşimi yaş, cinsiyet, avlanıldığı bölge ve mevsimlere göre değişiklikler göstermektedir. Örneğin Gülyavuz ve Ünlüsayın'a (2008) göre hamsinin kimyasal kompozisyonu su %75, ham yağ %3, ham protein %20 ve ham kül %1,3 olarak verilirken; Ayas'a (2006) göre ise hamsinin ham protein %19,56, ham yağ %4,72, ham kül %1,39 ve su %73,80 oranları olarak belirtilmiştir.

Su ürünleri içerdikleri yağ miktarına göre (%2' den az ise yağsız, %5' den fazla ise yağlı) sınıflandırılmaktadırlar. Balık etinde bulunan yağın çoğunluğunu 3 molekül yağ asidinin gliserolle esterleşmesiyle meydana gelen trigliseridler oluşturmaktadır. Trigliseridlerin farklı uzunluktaki karbon zincirlerinden yağın doymuşluk oranını belirlenebilmektedir (Pigott ve Tucker 1990). Doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak iki çeşittirler (Çizelge 1.1) . Doymamış yağ asitleri de tekli doymamış (monounsature) ve çoklu doymamış (polyunsature) yağ asitleri olarak iki gruba ayrılmaktadır (Oğuz 2000).

Çizelge 1.1. Balık yağlarında bulunan doymuş ve doymamış bazı yağ asitleri (Gökalp vd 2002)

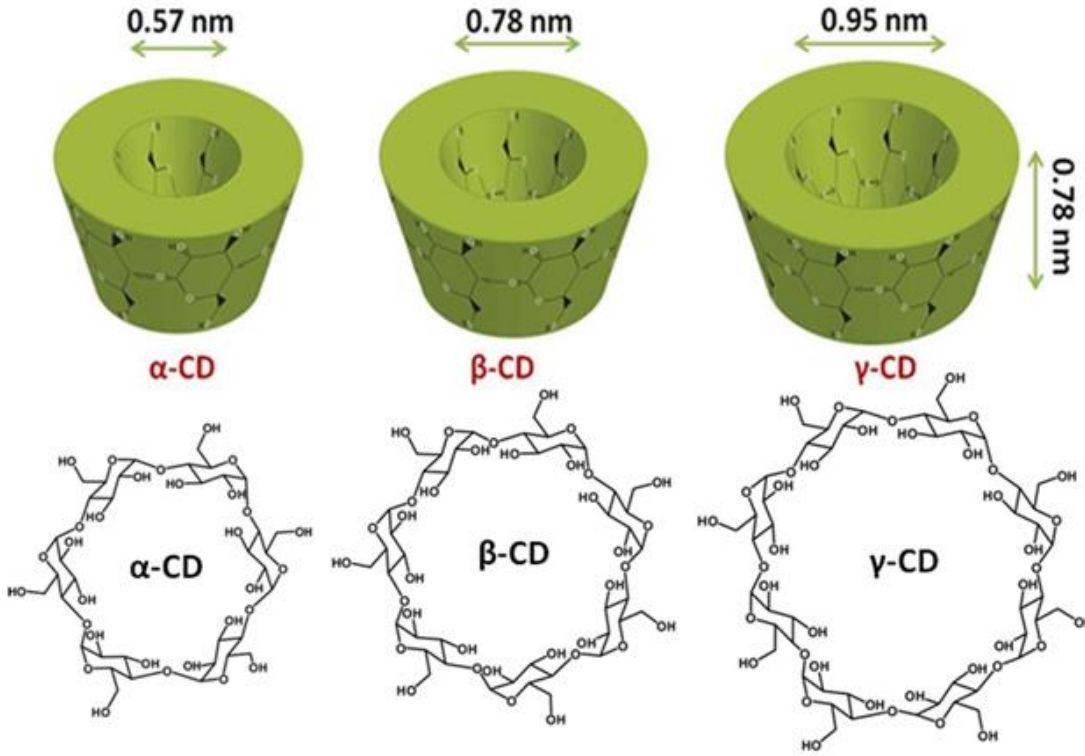
Yağ Asidi	Sistematik adı	Karbon sayısı (C)	Yağ asidi cinsi	Erime noktası (°C)
Laurik asit	n-Dodekanoik asit	12	Doymuş	44,2
Miristik asit	n-Tetradekanoik asit	14	Doymuş	54,4
Palmitik asit	n-Hekzadekanoik asit	16	Doymuş	63,1
Stearik asit	n-Oktadekanoik asit	18	Doymuş	69,6
Araşhidik asit	n-Eikosanoik asit	20	Doymuş	75,3
Serotik asit	n-Hekzakosanoik asit	26	Doymuş	87,7
Miristoleik asit	Cis, 9-Tetradekenoik asit	14:1	Doymamış	Sıvı
Palmitoleik asit	Cis, 9-Hekzadekenoik asit	16:1	Doymamış	Sıvı
Oleik asit	Cis, 9-Oktadekenoik asit	18:1	Doymamış	16,3
Gadoleik asit	Cis, 9-Eikosenoik asit	20:1	Doymamış	24,5
Linoleik asit	Cis, cis, 9-12-Oktadekadienoik asit	18:2	Dietilenik doymamış	-0,5
Linolenik asit	Cis, cis, cis, 9,12, 15-oktadekatrienoik asit	18:3	Trietilenik doymamış	-11,0
Araşhidonik asit	5, 8, 11, 14-Eikosatetraenoik asit	20:4	Tetraetilenik doymamış	-11,0

zarar verebilmektedirler (Dolatabadi ve Kashanian 2010, Sekhonloodu vd 2013). Bu sebeple Avrupa'nın bazı ülkelerinde ve Japonya'da gıdalarda TBHQ kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Bazı ülkelerde ise su ürünlerinde BHA ve BHT kullanımı kaldırılmıştır. Ülkemizde Türk gıda kodeksi (2013) yönetmeliğinde su ürünlerinde renklendirici maddelerin kullanımı yasaklanmış olup, balık yağlarında antioksidan kullanımına gallatlar, TBHQ ve BHA (E310-E320) tek başlarına ve birlikte maksimum 200 mg/l, BHT (E321) maksimum 100 mg/l, biberiye ekstraktları (E392) maksimum 50 mg/l olacak şekilde izin verilmiştir.

Son yıllarda toksikolojistlerin çalışmaları ve beslenme uzmanlarının tavsiyelerine göre daha bilinçli tüketim alışkanlıkları edinen insanlar tamamen organik veya doğala yakın ürünlerle beslenmeye özen göstermektedirler. Böylece gıda sanayi öncüleri doğal koruyucu katkı maddelerini araştırmaya ağırlık vermişlerdir. Gıdalarda doğal olarak bulunan flavonoidler, lignanlar, terpenler, rosmarinik asit, tokoferoller, karotenoidler, çok fonksiyonlu organik asitler ve fenoller üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca bitki ve baharatlardan elde edilen doğal antioksidan özlerin yağlar veya balık filetoları gibi ürünlerde antioksidan etkileri araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Susam yağı, biberiye, ısırgan otu, mersin bitkisi, tarçın kabuğu, karanfil tomurcuğu, elma kabuğu, nar kabuğu, yeşil çay, üzüm suyu, sarımsak ve domates ekstraktları balık yağı oksidasyonunu önlemede üzerinde çalışılan bazı doğal antioksidanlardır (Saito ve Nakamura 1990, Yerlikaya 2008, Turhan vd 2009, Serfert vd 2009, Rupasinghe vd 2010, Gökoğlu vd 2012a, Hill vd 2013, Topuz vd 2015).

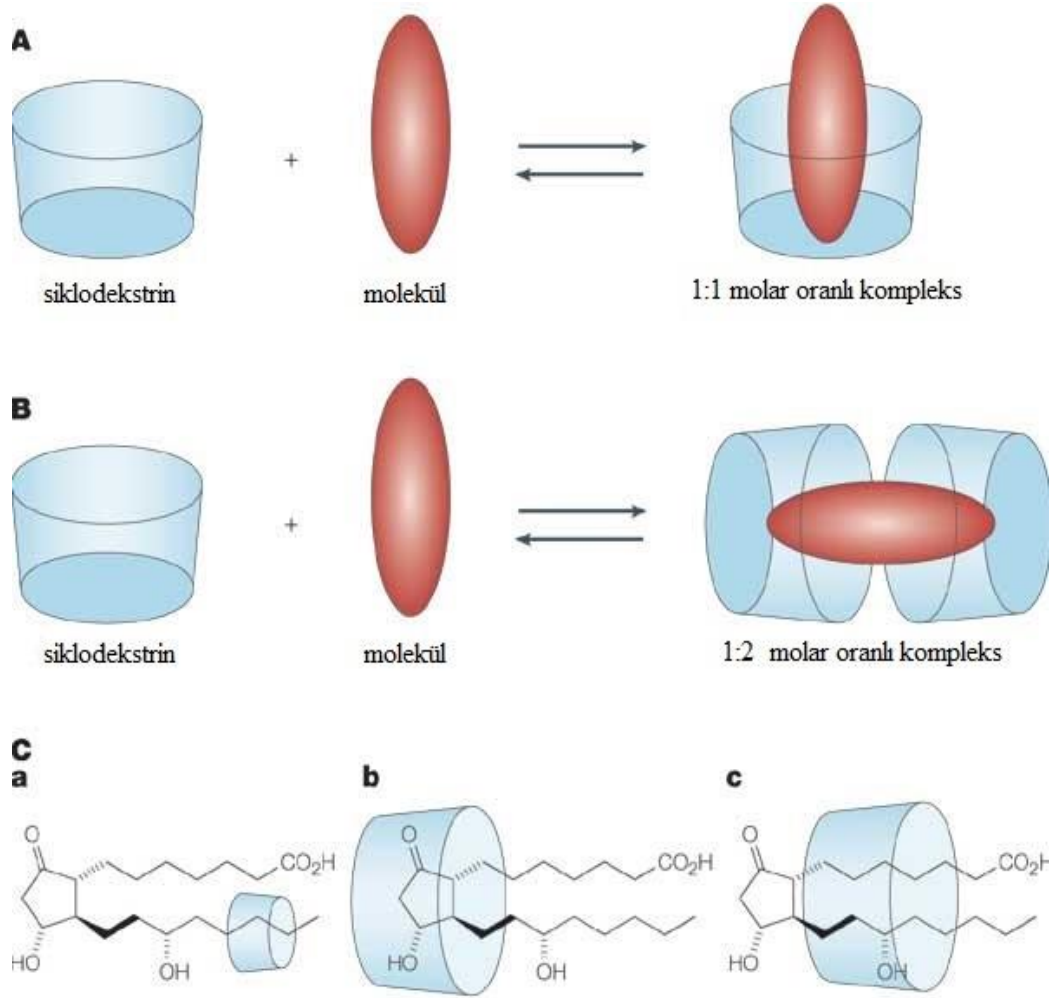
Siklodekstrinler doğal antioksidanlar olması nedeni ile araştırmacıların üzerinde çalışmaya değer buldukları bir konu haline gelmiştir. Nişasta moleküllerinin siklodekstrin glikoziltransferaz (SGTaz) enzimi ile parçalanması sonucu $\alpha(1-4)$ glikozidik bağlı, indirgen olmayan, siklik maltooligosakkarit özellikli siklodekstrinler oluşmaktadır (van der Veen vd 2000). Bu sebeple birçok alanda araştırma konusu haline gelmişlerdir. Tonkova 1998 yılında bakteri kökenli SGTaz'ların birçok fonksiyona sahip olduğunu siklizasyon, birleştirme, disproporsiyonasyon, hidroliz gibi farklı reaksiyonları katalizleyerek yiyecek, kozmetik, eczacılık gibi alanlarda kullanabilecekleri için endüstriyel açıdan önemli yer oluşturduklarını ifade etmiştir. Siklodekstrinlerin üretiminde kullanılan SGTaz enziminin elde edildiği 8 adet bakteri grubu bulunmaktadır. Bunlar *Bacillus macerans*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus circulans*, *Bacillus ohbensis*, *Bacillus stearothermophilus*, *Alkalophilic basillus 38-2*, *Micrococcus sp.*, *K. Pneumoniac M5 al'* dir. Bunlardan 6 adedi basil formdadır. *Thermoanaerobacter*'den izole edilen SGTaz'dan optimum pH 5,0-5,5 ve optimum sıcaklık değeri 80- 90 °C'de üretilen başlıca ürün β -siklodekstrin'dir (Yılmaz 2009). Ayrıca β -siklodekstrin daha ucuz olması ve biyojenik aminler için en uygun kavite boyutu ile diğer siklodekstrinlere göre daha fazla dikkat çekmektedir (Saghatforoush vd 2014).

Schardinger dekstrinleri olarak da isimlendirilen siklodekstrinler 6-12 glikoz ünitesinden oluşan sikloamilozlar, siklomaltozlardır (van de Manakker 2009). Siklodekstrinlerden endüstriyel anlamda üretimi yapılan sırası ile 6, 7 ve 8 glikoz ünitelerinden oluşan α , β ve γ -SD'lerdir ve üretim miktarları her geçen yıl artış göstermektedir (Biber ve Heinzle 2004).



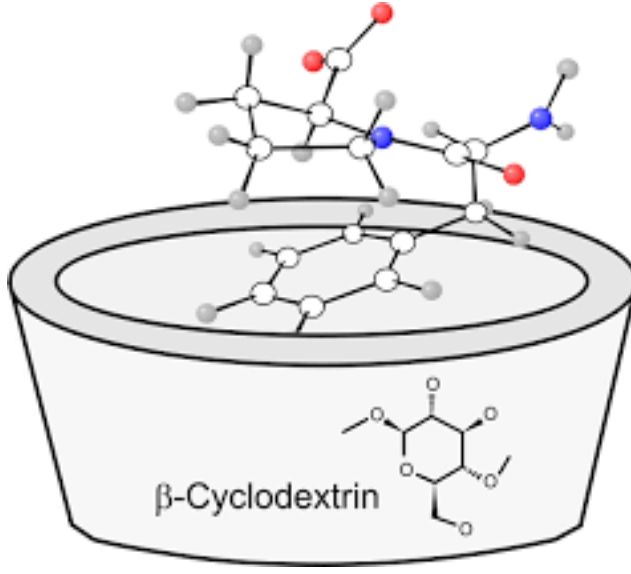
Şekil 1.4. α , β , γ siklodekstrin tiplerinin açık formül ve modellemeleri (Anon. 2016b)

Siklodekstrinler üç boyutlu konik silindir şekillidirler ve kavite olarak isimlendirilen iç yüzeyleri hidrofobik; dış yüzeyleri ise hidrofildir (Şekil 1.4). Bu yapısal özelliklerinden dolayı katı, sıvı ve gazlarla konuk-konak tipinde kristal inklüzyon kompleksi oluşturabilmektedirler (Starnes 1990). Siklodekstrinler kristal haldeyken kanal ve kafes formu olmak üzere iki farklı formda bulunmaktadır. Kanal formunda kafa-kuyruk veya kafa-kafa formunda birbirleri üzerine dizilip kavite boşlukları sayesinde kanal oluşmaktadır (Aslan 2012). Kompleks oluşturacak olan konuk moleküller bu kanal içerisine girerler. Kafes formunda ise bir siklodekstrin molekülünün boşluğu her iki taraftan siklodekstrinlerle kapatılmaktadır (Anonim 2016d, Şekil 1.5) ve kristal yapı çapraz veya duvar formdadır. Kristal yapıdaki siklodekstrinlerde su molekülleri hem siklodekstrin içerisindeki boşlukta hem de kristal yapının iç bölümlerinde bulunmaktadır. Konuk-konak kompleks oluşumu su moleküllerinin kavite boşluğuna uygun büyüklükteki konuk moleküller ile yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir (Szejtli 1989, Frömming ve Szejtli 1993, Taneri 2004).



Şekil 1.5. Siklodekstrinlerde 1:1 ve 1:2 molar oranlı kompleks yapısı modellemesi (Anonim 2016d)

Siklodekstrinler hakkındaki ilk yazılı belge Fransız bilim adamı Villier tarafından 1891 yılında bildirilmiştir (Szejtli 2004). Villier *Bacillus amylobacter* ile nişastadan ilk SD'leri elde etmiş ve bunları selülozin olarak isimlendirmiştir. Shardinger 1903 yılında SD'lerin siklik yapıda olduklarını tespit ederek; iki farklı SD'yi α ve β dekstrin olarak adlandırmıştır (Loftsson ve Duchene 2007). 1948 yılında ise SD'lerin inklüzyon kompleksi oluşturabildikleri anlaşılmış, 1970'lerde de endüstriyel olarak Japonya ve Macaristan'da endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır (Starnes 1990, Del Valle 2004). Sindirim sisteminin üst bağırsak kısmında absorbe edilemezler, kalın bağırsak mikroflorası tarafından tamamen metabolize edilmektedirler (Irie ve Uekama 1997, Szente ve Szejtli 2004). α , β ve γ -SD'ler gıda katkı maddesi olarak kullanılmak üzere genel olarak güvenilir zararsız kabul edilen (GRAS) listeye alınmıştır (Astray vd 2009). Siklodekstrinler ile oluşturulan komplekslerle ilaçlardaki mevcut etken maddelerin stabilizasyonu sağlanırken, çözünürlük ve biyolojik faydalanımları artırılabilirken ayrıca yan etkileri azatılabilmektedir (Kata vd 2000).



Şekil 1.6. β-siklodekstrin yapısal modellemesi (Anon. 2016c)

Siklodekstrinlere olan ilgi biyolojik bir ürün olmaları ve inklüzyon kompleksi oluşturabilmelerinden kaynaklanmaktadır (Eastburn ve Tao 1994, Del Valle 2004). Kimya alanında konakçı moleküllerden olan kriptandlar, taç eterleri, kalikserenler, siklofanlar ve siklodekstrinler gibi kafes yapısında olan bileşiklere supramoleküller olarak adlandırılmaktadır (Song vd 2009, Singh vd 2002).

Moleküller arası etkileşimlerin çoğu konakçı ve konuk tipinde olmaktadır (Szejtli 1998)(Şekil 1.6). SD'ler nişastanın enzimatik yolla parçalanması ile oluştuğundan konakçı moleküller arasında en önemli biyolojik bileşiklerdir (Eastburn ve Tao 1994). İnküzyonla konuk molekülün çözünürlük, ısı, ışık ve uçuculuk gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirilebilmektedir. Gıda, eczacılık, kozmetik, kimya, tarım ve tekstil gibi birçok endüstriyel alanda kullanılabilirler (Singh vd 2002).

En önemli doğal siklodekstrin β-siklodekstrin olup, 21 hidroksil grubu vardır. Bu hidroksil gruplarından 7 tanesi primer, 14 tanesi sekonder hidroksildir. Tüm bu hidroksil gruplar yapısal modifikasyonların başlangıç noktaları olması açısından ve makrosiklik halkaya pek çok fonksiyonel grubun sokulması için uygundur. Bu yüzden doğal ve kimyasal olarak modifiye edilmiş siklodekstrinler çözünürlük, dissolusyon hızı, kararlılık ve biyoyararlılık gibi ilaç özelliklerini arttırmak için yaygın olarak kullanılırlar (Hirayama ve Uekama 1999).

Çizelge 1.2. Siklodekstrinlerin özellikleri (Marques 2010)

Özellikler	α -siklodekstrin	β -siklodekstrin	γ -siklodekstrin
Glikoz ünite sayısı	6	7	8
Molekül ağırlığı	972	1135	1297
25 °C suda çözünürlük (%ağ/h)	14,5	1,85	23,2
Dış çap (A)	14,6	15,4	17,5
Kavite çapı (A)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Yüksekliği (A)	7,9	7,9	7,9
Kavite hacmi (A³)	174	262	427
Kavitedeki su molekülü sayısı	6	11	17
Yarı ömrü (1M HCL, 60 °C)	6,2	5,4	3

Konuk moleküllerin SD'ye bağlanması sabit veya kalıcı değildir fakat bir denge içindedir. Konakçı-konuk moleküllerin birbirlerine bağlanma oranı, yüzey atomlarının uygunluğuna göre değişmektedir. Çözgen olarak genellikle su kullanılan kompleks yapısı çözelti ve kristal şekilde olabilmektedir. Her üç SD'nin de kavite yükseklikleri aynı olduğu için, glikoz ünitesi sayısı sadece kavitenin çap ve hacmini belirlemektedir (Çizelge 1.2). Bu boyutlara göre α -SD'ler tipik olarak düşük molekülü veya alifatik yan zincirli bileşiklerle, β -SD'ler aromatik ve heterosiklik bileşiklerle, γ -SD ise makrosiklik ve steroidler gibi daha büyük moleküllerle kompleks oluşturabilmektedirler. SD'lerle kompleks oluşturulması esnasında konuk moleküller konakçı kavitesinde geçici olarak hapsedildiği veya kilitletiği için, konuk moleküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelmektedir (Avcı ve Dönmez 2010). Balık yağının oksidasyona karşı korunması için alternatif olarak mikroenkapsülasyon işlemi uygulanabilmektedir. Bu yöntem ile toz haline getirilen balık yağı, kolay taşınabilir ve oksidasyona karşı stabil hale getirilebilmektedir. Balık yağının püskürtmeli veya dondurarak kurutulması yöntemleriyle mikroenkapsüle edilmesinin oksidatif aktiviteyi azaltarak istenen raf ömrü kazandırılabilceği bildirilmiştir (Legako 2009, Tatar 2012).

1990 yılında dünya çapında siklodekstrinlerin üretimi 850 ton, 1998'de 6000 ton, 2007'de ise 10,000 tonun üzerine çıktığı bildirilmiştir (Loftsson ve Duchene 2007). Dünyada en fazla üretim ve tüketim oranına sahip olan Japonya'da 2000 yılındaki SD kullanımının 1800 ton olduğu bildirilmiştir (Starnes 1990, Hashimoto 2002). 6 glikoz ünitesinden daha az glikoz içeren SD'lerin üretiminin mümkün olmadığı bildirilmiştir (Crini ve Morcellet 2002). Ülkemizde ise siklodekstrinlerin endüstriyel olarak henüz üretimi bulunmamaktadır.

Çoklu doymamış yağ asitlerince zengin olan balık yağı oksidatif stabilitesinin sağlanabilmesi tüketiciye kaliteli ürün ulaştırılabilmesi oldukça önemlidir. Bu araştırmada hamsiden yağ elde edilmesi ve bu yağın oksidasyona karşı dayanımının artırılması için β -siklodekstrin ile kaplanması amaçlanmıştır. Kaplama materyalinin uygun dozda kullanımının tespit edilebilmesine yönelik 5 farklı molar oranda hamsi yağı/ β -siklodekstrin kompleksi oluşturulmuştur. Kompleks gruplarının oksidasyon stabilitesi kontrol grubu olarak değerlendirilen hamsi yağı ile istatistiki olarak

karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca β -siklodekstrin maddesinin koku maskeleyici özelliğinden faydalanarak balık yağının kendine has kokusunun baskılanması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

2.1. Hamsinin Farklı İşleme Yöntemleri ve Balık Yağları Üzerine Yapılan Araştırmalar

Ülkemizde 2015 yılı TUIK verilerine göre; toplam avlanan mali değeri olan deniz balıkları 345,765 tondur. Bunun içinde hamsi 193,492,3 ton ile büyük yere sahiptir. Bol miktarlarda avlandığı için yurtiçinde balık yağı ve hayvan yemi olarak da değerlendirilebilmektedir. Ayrıca TUIK'e (2008) göre Amerika, Almanya, Yunanistan, İtalya, Japonya ve Fransa gibi ülkelere ihracatı (taze, donmuş ve işlenmiş halde) yapılmaktadır. Hamsi araştırmacıların üzerinde çalıştığı önemli bir su ürünüdür.

İzci vd (2016) hamsiden döner yapımı üzerine yaptıkları çalışmada hamsi dönerinde % 52,17 su, % 24,79 ham protein, % 18,62 ham yağ ve % 4,28 oranında ham kül saptanmıştır. Muhafaza süresinin sonunda hamsi döner örneklerinde doymuş yağ asitleri (DYA) içerisinde C 16:0 , tekli doymamış yağ asitleri (TDYA) içerisinde C 18:1 n-9 ve çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDYA) içerisinde ise C 22:6 n-3' ün en yüksek orana sahip olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, hamsi dönerler örneklerinde $\sum n6/\sum n3$ oranında ve DHA/EPA (dekohegzaenoik asit, C 22:6 n-3 /eikosapentaenoik asit, C 20:5 n-3) oranında önemli bir değişim tespit edilmemiştir ($P>0,05$). Depolama sonunda hamsi döner örneklerinde pH, tiyobarbitürik asit (TBARS), toplam uçucu bazik azot (TVB-N) ve trimetilamin azot (TMA-N) değerleri sırasıyla 6,25, 3,53 mg MA/kg, 34,03 mg/100g ve 5,25 mg/100g olarak saptanmıştır. Hamsi döner örneklerinde toplam mezofilik aerob bakteri (TMAB) ve toplam psikrofilik aerob bakteri (TPAB) sayısı depolama ile birlikte artarak muhafaza süresi sonunda sırasıyla 4,82 logkob/g ve 4,39 logkob/g değerlerine ulaşmıştır. Maya-küf ve koliforma ise rastlanılmamıştır. Duyusal analiz sonuçlarına göre ise panelistlerce hamsi dönerin beğenildiği, hamsinin materyal olarak kullanıldığı çalışmada oluşturulan dönerin 63 günlük raf ömrüne sahip olduğu ifade edilmiştir.

Vaisali vd 2016 yılında balık yağına fenolik maddelerin antioksidan yapılarını karşılaştırdıkları ve oksidasyon stabilitesine etkisini araştırdıkları çalışmalarında; 6 farklı fenolik bileşik kullanmışlardır. Numunelerini 14 gün süre ile 37 °C'de karanlık ortamda muhafaza etmişlerdir. Sonuç olarak balık yağında oksidasyonu en iyi sınırlayan kafeik asit ardından kuersetin ve rutin olmuştur. Ferrolük asit ve sinapik asit orta etki gösterirken, kateşin oksidasyon üzerine hiç etkili olmamıştır.

Topuz vd (2015) nar kabuğu ekstraktının sıcaklık ile hızlandırılmış koşullar altında hamsi yağındaki lipid oksidasyonuna etkisini inceledikleri çalışmalarında; üç farklı konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı (100, 500 ve 1000 ppm) ve sentetik antioksidan olan Bütillenmiş hidrositoluen (BHT) içeren balık yağının yağ oksidasyonunu karşılaştırmışlardır. 60 °C'de muhafaza ettikleri örneklerinin birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerini peroksit değeri, UV-spektrum, tiyobarbitürik asit ve paranisidin analizleri ile tespit etmeye çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde 500 ve 1000 ppm konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı içeren balık yağında yağ oksidasyonunun doza bağlı olarak geciktiğini tespit etmişlerdir. 500 ppm nar kabuğu ekstraktının antioksidan kapasitesinin 100 ppm BHT ile aynı olduğunu, fakat 1000 ppm nar kabuğu ekstraktından daha zayıf olduğunu belirtmişlerdir.

İnat'ın (2013) yapmış olduğu çalışmada; tüketime hazır tuzlanmış hamsilerin mikrobiyolojik ve kimyasal kalitelerinin belirlendiği bir araştırmada; Samsun ilinde farklı satış yerlerinden alınan 50 adet hamsi örneğini incelemişlerdir. Örnekler aeromezofil genel canlı, mikrokok/stafilokok, koagulaz pozitif stafilokok, enterobakter, enterekok, koliform, laktik asit bakterileri ve maya-küf sayımı analizlerine tabi tutulmuştur. Çalışma sonucunda 50 örneğin %54'ünde 102–103 kob/g düzeylerinde aeromezofil genel canlı içerdiği belirlenirken, tamamının <102 kob/g enterobakter ve enterokok, %4'ünde 102 kob/g düzeyinde koliform, %38'inde 102 kob/g düzeyinde maya/küf, %32'inde 102 ila 103 kob/g düzeylerinde mikrokok/stafilokok içerdiği ve bunların %60'ının 102-103 kob/g düzeylerinde koagulaz pozitif stafilokok olduğunu saptamışlardır. Laktik asit bakterileri ise; örneklerin %42'sinde 102-103 kob/g düzeyinde belirlenmiştir. Uyguladıkları kimyasal analiz bulgularına göre, örneklerin ortalama pH, rutubet, yağ protein ve tuz oranları sırasıyla 5,67, %21,99, %17,24, %21,12 ve %39,03 olarak tespit edilmiştir.

Gökoğlu vd'nin 2012a yılında yapmış oldukları araştırmada hamsi yağı zenginleştirilmiş fonksiyonel bir emülsiyon ürün oluşturmayı amaçlamışlardır. Domates ve sarımsak ekstraktı ilave edilerek yağın oksidatif stabilitesini incelemişlerdir. Domates ve sarımsak ekstraktlarının ilave edildiği örneklerde oksidatif azalma meydana geldiğini ve bitkisel ekstraktların birincil ve ikincil oksidasyon oluşumunu ertelediğini ifade etmişlerdir. Uyguladıkları analizlerden elde edilen sonuçlara göre konjugedien değerinin (3,07) sarımsak ekstraktı ilave edilen grupta muhafaza süresince belirgin bir şekilde düşük olduğunu, p-anisidin değerinin ise ekstraktların uygulandığı grupların uygulanmayan gruplara göre önemli ($p<0,01$) derecede düşük bulunduğunu bildirmişlerdir. Tiyobarbütirik asit oluşumunun muhafaza süresince yavaş artış gösterdiğini bununla birlikte sarımsak ekstraktı ilave edilen örneklerde istatistiki açıdan bir fark tespit etmediklerini ifade etmişlerdir. Sarımsağın güçlü kokusu ve tadının balık yağı kokusunu bastırdığını ve panelistlerce ekstrakt uygulanan örneklerin tadının, kokusunun ve aromasının beğenildiğini bildirmişlerdir.

Rupansinghe vd'nin (2010) polifenolik zenginleştirilmiş elma kabuğu ekstraktının EPA (eikosapentanoik asit) emülsiyonlarına ve balık yağı oksidasyonunda antioksidan etkisi üzerine yaptıkları araştırmalarında iki farklı elma kabuğu ekstraktı kullanmışlardır. Örnek ekstraktlarının toplam fenolik madde konsantrasyonu ile oksidasyonunu 3 farklı yöntemle (sıcaklık, UV ışığı ve peroksi radikali) gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak, etanol bazlı elma kabuğu ekstraktlarının balık yağı ve PUFA'nın oksidasyon stabilitesini arttırmak için doğal bir antioksidan olabileceğini bildirmişlerdir. Daha önce yapılan epidemiyolojik çalışmalara göre diyetle az fenolik bileşiklerin olması kronik hastalıklara (kardiyovasküler hastalıklar ve kanser gibi) sebep olduğunu, elma kabuğu ekstraktının gıda katkı maddesi olarak kullanımının sağlık yönünden pozitif bir etkisi olacağını ifade etmişlerdir.

Öksüz ve Özyılmaz 2010 yılında hamsi yağ asidi kompozisyonunun av sezonu süresince değişimini araştırmışlardır. Hamsilerin nem oranının ekim ayında en düşük (%64,93), nisan ayında ise en yüksek seviyeye (%74,32) olduğu bildirmişlerdir. Tüm aylardaki yağ seviyeleri ve aralık, nisan aylarındaki kül miktarlarındaki değişimin istatistiksel açıdan önemli olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca avlanma mevsimi

süresince doymuş yağ asitlerinden (SFA) C16:0, C14:0 ve C18:0, tekli doymamış yağ asitlerinden (MUFA) C18:1_{n-9} ve çoklu doymamış yağ asitlerinden (PUFA) C22:6_{n-3} (DHA) ve C20:5_{n-3} (EPA) en yüksek oranlarda bulunduğunu; omega-3 ve omega-6 seviyeleri sırasıyla %30,33 ve %4,43 olarak tespit edildiğini bildirmişlerdir.

Turhan vd (2009) tarafından biberiye, ısırgan otu ve mersin bitkisi ile hazırlanan salamura solüsyonuna eklenen hamsilerin (*E. encrasicolus*) 4±1 °C'de 28 gün boyunca muhafazası sırasında oluşan oksidatif değişimleri incelenmiştir. Sonuç olarak bitki ekstraktları ile salamura edilmiş gruplardaki lipit oksidasyonu kontrol grubuna göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Depolama başlangıç ve son gününde yapılan yağ asitleri profilinin ise gruplar arası bir fark göstermediği tespit edilmiştir.

Boran vd (2008) yapmış oldukları bir çalışmada hamsinin avlanma sezonu boyunca yağlılık oranı değişimlerini ve hamsi yağının farklı sıcaklık koşulları altında muhafaza edilmesini incelenmiştir. Buna göre hamsi yağının 4 °C'de 90 gün, -18 °C'de ise 120 gün boyunca muhafaza edilebileceği tespit edilmiştir.

Kaya ve Turan (2008), hamsinin avlandığı aylara göre; yağ asidi kompozisyonunu incelemişlerdir. Bu araştırmanın sonucunda doymuş yağ asitleri kompozisyonunda etkin olan palmitik asit (C_{16:0}) ve miristik asit (C_{14:0})'in avlanma sezonuna göre önemli oranda değişim gösterdiği belirtilmiştir. Zlatanov ve Laskardis' in (2007) bildirdiğine göre, hamside bulunan yağ asitleri miktar olarak avlanma sezonuna göre değişim gösterse de baskın olan yağ asitleri miristik asit (C_{14:0}), palmitik asit (C_{16:0}), stearik asit (C_{18:0}), palmitoleik asit (C_{16:1n-7}), oleik asit (C_{18:1n-9}), EPA (C_{20:5n-3}) ve DHA (C_{22:6n-3}) olarak saptanmıştır.

Pak (2005) balık yağı stabilitesini arttırmak, peroksit değerini düşürmeye yönelik yaptığı araştırmasında balık yağına antioksidan ilave ederek örneklerinin peroksit değerlerini incelemiştir. Muhafaza süresinin ilk 30 gününde peroksit değerinde herhangi bir değişim saptanmadığını ancak 30 günden sonra hızlı bir artış olduğunu bildirmiştir.

Menoyo vd (2005) Atlantik salmonlarının beslenmesinde benzer doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asidi konsantrasyonuna sahip, fakat yağ farklı asidi profili olan hamsi yağı ve sardalya yağını kullanarak, Atlantik salmonlarının büyüme etkisi, sindirilebilirlik, fileto kalitesi ve lipid metabolizması açısından incelemişlerdir. Sardalya yağını palm stearin ve omega-3 yağ asidi konsantresi ile kaplamışlar, hamsi yağını saf halde tutmuşlardır. Ortalama ağırlıklarının 1,9 kg olduğu Atlantik salmonlarını 24 hafta süresince besledikleri bu çalışmanın sonucunda hamsi yağının büyümeye olumlu etkisinin olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca diyetle uygulanan hamsi yağının sindirilebilirlik oranının yüksek olduğunu ve Atlantik salmonlarının kalplerinde yüksek lipolitik kapasite gösterdiği ve fileto etlerinin ters korelasyon ile daha sıkı olduğunu rapor etmişlerdir.

Tüter vd (1998) çözücüsüz ayçiçek yağı ve hamsi yağını 1,3 spesifik lipaz enzimi ile katalize ettikleri araştırmalarında; bu yağların erime noktaları üzerine çıkılınca *Rhizopus delemar*'dan *D* 'Amano' 100 lipazın etkisini belirlemeye çalışmışlardır. Sonuç olarak molar yağ:gliserol oranı 1:2 olan ve 500 birim lipaz/g yağ

kullanılan çözücüsüz Ayçiçek yağı, lipaz D 'amano' 100 ile 40 °C' de en yüksek kısmi açilgliserol içeriğini (%53 w/w) 6 saat sonra verirken; aynı şartlar altındaki hamsi yağından 24 saat sonra %47 (w/w) oranında kısmi açilgliserol içeriği elde edilmiştir.

Köse vd'nin 1998 yılında Trabzon yöresinde yaygın olarak avlanan hamsi, istavrit, mezgıt ve tirsi türlerini buzdolabı koşullarında 3 gün süresince depolamışlardır. Çalışmaları süresince her gün alınan örnekler üzerinde pH, TBARS, TVB-N ve histamin tayinleri yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçları duyuşsal olarak parametrelerle kıyaslama yapmaları sonucunda buzdolabı koşullarında bekletilen örneklerin kaliteleri ilk tazeliklerine bağılı olarak değışkenlik gösterdiğini bildirmişlerdir.

Ovayolu (1997) yapmış olduğı bir çalışmada, marine edilmiş hamsilerin yağ asitlerinin muhafaza süresince değışimi araştırmıştır. Çalışmanın sonucuna göre; hamsi marinatlarının 90 günlük soğuk muhafazası sırasında yağ asitleri içeriğinde önemli bir değışim tespit edilmediğini bildirmiştir.

Saito ve Nakamura (1990) susam yağının balık yağı üzerindeki antioksidan etkisini peroksit analizi ile belirlemişlerdir. *Pollachius pollachius* (pollok, iri mezgıt) yağı üzerine eklenen susam yağının, α -tokoferol ve 3,4-dimetilfenol'e göre daha yüksek; 4-metil katekol ve metilhidroquinon'a göre daha düşük aktiviteye sahip olduğunu, sentetik türevleri (asetat ve triol) ile karşılaştırıldığında susam yağının antioksidan etkisinin daha yüksek olduğı bildirilmiştir.

2.2. Balık Yağında Uygulanan Mikroenkapsülasyon Yöntemleri İle İlgili Araştırmalar

Tatar ve Kahyaoğlu (2014) hamsi yağının mikroenkapsülasyonunun emülsiyon karakterizasyonu ve yanıt yüzey metodu ile optimizasyonunu inceledikleri çalışmalarında, arabik gam (akasya sakızı) ve maltodekstrin ile hamsi yağını mikroenkapsüle etmişlerdir. Bu çalışmada kurutma yöntemi olarak sprey kurutma kullanılmıştır. Elde ettikleri mikrokapsüllerin mikroenkapsülasyon verimi, peroksit değıeri, kütle yoğunluğu, akışkanlığı (Carr Index), kuru madde oranı ve morfolojik karakterlerini incelemişlerdir. Sonuç olarak yanıt yüzey metodunda denedikleri peristaltik pompa oranının %25, hava giriş sıcaklığının 164 °C ve kaplama materyalinin yağa oranının 4/1 olduğı durumun hamsi yağı mikroenkapsülasyonu için optimal kurutma şartları olduğunu ifade etmişlerdir.

Wang vd'nin (2012) yapmış oldukları bir çalışmada yüksek asitli yağdan elde edilen PUFA ile zenginleştirilmiş trigliseritlerin sentez prosedürünü incelemişlerdir. Enzimatik bir işlem için uygun endüstriyel proses oluşturmayı amaçladıkları bu çalışmada ticari olarak satın aldıkları immobilize lipaz (Novozym 435) katalizörü, sentezlenmiş gliserid olarak kullanıldığını ifade etmişlerdir. Sentezlenen gliseridlerin % 5,5 EPA ve % 74,6 DHA içerdiğini bunun, orijinal balık yağından sırasıyla 1,21 ve 2,71 kat daha fazla olduğunu tasarladıkları proses uygulamasının %100 başarıya ulaştığını belirtmişlerdir.

Anwar ve Kunz (2011) tarafından yapılan bir araştırmaya göre; balık yağı mikrokapsülasyonunda sprey kurutma, sprey granülasyon ve dondurarak kurutma

tekniklerinin balık yağının stabilizasyonu üzerine matriks kombinasyonu, kurutma sıcaklığının, kapsül morfolojisinin, işleme süresi gibi kritik faktörler olduğu belirtilmiştir. Kararsız emülsiyonların kurutulmasında ısıya maruz bırakılmasının kısıtlayıcı bir faktör olduğu belirlenmiştir.

Serfert vd'nin (2010) balık yağı ve mikroenkapsüle edilmiş balık yağının duyu koku profilini ve lipid oksidasyon durumunu ortaya koydukları çalışmalarında balık yağının kokusunu maskeleymesi için β -siklodekstrini, farklı aroma için ise vanilin ve elma aromasını kullanmışlardır. Sodyum kazeinat içeren mikroenkapsüle balık yağı grubunun muhafaza sırasında oksidatif statüye göre, nişasta bazlı n-oktenilsüksinat içeren mikroenkapsüllere nazaran düşük balık kokusuna sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Barrow vd'nin 2009 yılında yapmış oldukları bir araştırmaya göre; balık yağı mikroenkapsüllerinin bebek mamaları, yoğurt, süt gibi ürünlere katkı maddesi olarak ilave edilebileceğini ve standart balık yağı jel kapsülleri göre mikroenkapsüllerin biyo yararlılıklarının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Benzer çalışmalarda bebeklerin beyin görme gelişimlerinde DHA'nın önemli rol oynadığı bildirilmiştir (Arab-Tehrany vd 2012, Kralovec vd 2012, Lands 2005, Rubio-Rodriguez vd 2010) .

Koç vd'nin (2008) balık yağının, kaplama materyali olarak kullanılan laktoz ve pullulan ile mikroenkapsülasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada 25 °C'de 45 gün süre ile karanlık ortamda depoladıkları dondurularak kurutulmuş örnekleri incelemişlerdir. Elde ettikleri veriler ışığında laktozun pullulana göre daha yüksek mikroenkapsülasyon verimi (MV) sağladığı tespit edilmiştir. Her iki kaplama materyalinde de, depolama sırasında, nişastanın kullanıldığı kontrol örneğine göre oksidasyona karşı daha iyi bir koruma sağlanmıştır. Fakat pullulanın koruyuculuk oranının laktozlu örneğe göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Augustin vd (2006) balık yağı enkapsülasyonu için Maillard reaksiyonu ürünlerinin kullanılmasını araştırmışlardır. Isıtılmış sulu protein (sodyum kazeinat, peyniraltı suyu protein izolatu, soy protein izolatu veya yağsız süt tozu) ve karbonhidratlar (glukoz, kurutulmuş glukoz şurubu, oligosakkarit) ile emülsifiye edildiğini ve sprey kurutma yöntemiyle %50 yağ içeren tozları elde ettiklerini bildirmişlerdir. Elde ettikleri toz örnekleri 35 °C'de 4 hafta muhafaza süresince Maillard reaksiyonu tespiti için renk (L, a, b değerleri) ve 465 nm'de absorban değerlerini incelemişlerdir. Isı uygulamasının artması durumunda (60 °C'den 100 °C'ye, 30 dak.'dan 90 dak.'ya) sodyum kazeinat-glukoz-glukoz şurubu içeren örneğin Maillard kahverengileşmesinin (browning) arttığı fakat enkapsülasyon veriminin değişmediğini ifade etmişlerdir. Ancak, ağırlıkça (w) ısı uygulanmış sodyum kazeinat-glukoz-glukoz şurubu karışımının artmasının balık yağı tozunun oksidasyon hassasiyetini azalttığını bildirmişlerdir.

Fournier vd (2006) balık yağlarının deodorizasyon işlemi sırasında EPA ve DHA'nın geometrik izomer formunu incelemişlerdir. Araştırmalarında; gıdalara ilave edilmek üzere kullanılacak olan yağın ön arıtma işlemi sırasında uygulanan ısının uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitlerinin (LC-PUFA), bütünlüğünü etkileyen bir faktör olduğunu belirtmişlerdir. Deodorizasyonun, yüksek sıcaklıklar içeren yenilebilir katı ve sıvı yağların arıtılması için kullanılan yaygın bir işlem olduğunu ifade

etmişlerdir. Analizlerinde referans örnekler olarak kimyasal izomerize EPA ve DHA kullanmışlardır. Balık yağı numunelerini 180, 220 ve 250 °C'de 3 saat boyunca deodorize ettikten sonra, saf haldeki EPA ve DHA yağ asidi metil esterlerini katalizör olarak kullanılan p-toluensülfonik asit ile kimyasal olarak izomerleştirildiğini belirtmişlerdir. Termal şekilde indüklenen geometrik izomerizasyonun direkt bir reaksiyon ve bazı etilenik çift bağ pozisyonlarının hidrokarbon zinciri stereomütasyona daha yatkın olduğunu, EPA ve DHA trans izomerlerin içeriğinin ve 180 °C'de koku giderme sonrası dağılımında sadece küçük değişiklikler gözlemlendiğini bildirmişlerdir.

Mikroenkapsülasyon yapılmış balık yağlarının oksidasyona karşı dayanıklılığı üzerine antioksidanların ve nemin etkisi araştırılmış, herhangi bir antioksidan ilave edilmeden enkapsülasyon yapılmış balık yağının oksidasyona karşı korumasız olan yağdan 10 kat daha dayanıklı olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışma sonucunda mikroenkapsülasyon yapılmış balık yağlarının nemsiz ya da antioksidan ilaveli olarak düşük nem içeren ortamda saklanması uygun olduğu bildirilmiştir (Baik vd 2004).

Valesco vd (2000) kurutulmuş mikroenkapsüle balık yağlarında serbest ve enkapsüle yağın oksidasyonunu inceledikleri çalışmalarında; sodyum kazeinat, laktoz ve balık yağı içeren emülsiyonlarını dondurarak kurutma yöntemiyle kurutmuşlardır. Emülsiyonlarına antioksidan karışımı (askorbik asit, lesitin ve tokoferol) eklenen ve eklenmeyen gruplar şeklinde ayırmışlardır. Örnekler 25 veya 30 °C'de ışıklı veya karanlık ortam, hava temaslı veya vakum altında olarak farklı koşullarda muhafaza etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre; ışık verilen örneklerin tümünde (serbest ve enkapsüle) oksidasyonun çok hızlı geliştiğini belirtmişlerdir. Karanlık ortamda antioksidan eklenmiş grupların eklenmemiş gruplara ve serbest yağın enkapsüle edilmiş gruplara göre önemli ($p < 0,05$) derecede oksidasyon seviyelerine ulaştığı bildirilmiştir.

Heinzelmann ve Franke'nin (1999) dondurarak kurutma tekniğini kullanılarak mikroenkapsüle edilen balık yağı emülsiyonunun oksidasyon stabilitesini artırmaya yönelik yaptıkları çalışmada dondurarak kurutma yönteminin balık yağı oksidasyon stabilitesi üzerinde geleneksel sprey kurutma tekniğine göre daha etkili olduğunu vurgulamışlardır. Sprey kurutma tekniğinde kullanılan yüksek ısının çoklu doymamış yağ asitlerinde oksidasyon seviyesini arttıracaklarını belirtmişlerdir. Karbonhidratla enkapsüle edilen balık yağının hem pelet hem toz formda daha iyi raf ömrü stabilitesi gösterdiğini ancak saklama koşullarının göz ardı edilemeyeceğini ve vakum paketlerde düşük sıcaklıkta muhafaza edilmesinin uygun olacağını ifade etmişlerdir.

2.3. Kaplama Materyalleri ve Siklodekstrinler Üzerine Yapılan Araştırmalar

Gıda endüstrisinde ürünlerin raf ömürlerini uzatmaya yönelik yöntem arayışları araştırmacıların üzerinde yoğun bir şekilde çalıştığı konulardır. Özellikle ürünün üzerinde kaplama materyali olarak kullanılacak kısmının doğal olması yönünde titizlik gösterilmektedir. Siklodekstrinler; herbisitler, insektisitler, fungusitler, böcek kovucular, feromonlar ve hormonlar gibi bir çok tarımsal ilaç ile kompleks oluşturabilmektedir. Ayrıca tohumlarda bulunan nişastayı parçalayan enzimleri inhibe ederler ve tohumların geç çimlenmesini sağlamaktadırlar (Del Valle 2004, Ceylan 2009). Bu nedenle siklodekstrinler sadece gıda endüstrisinde değil tıp, eczacılık, kimya, ziraat, veterinerlik ve biyoteknoloji gibi birçok alanda kaplama materyali olarak kullanılmaktadır.

Siklodekstrinlerin yapısal özelliklerinden dolayı kompleks oluşturdukları moleküle çok çeşitli avantajlar sağlamaktadırlar. Bunlardan bazıları şu şekildedir;

- ✓ Uçucu özellikteki yağ molekülleri ile kompleks oluşturarak, uçuculuğu azaltırlar.
- ✓ Işık ve oksijene duyarlı moleküllerin, stabilitesini arttırırlar.
- ✓ Hoş olmayan koku ve tatların maskelenmesini sağlarlar.
- ✓ Suda çözünmeyen veya az çözünen bileşiklerin çözünürlüğünü arttırırlar.
- ✓ Bazı bileşiklerin mikrobiyolojik açıdan bozulmasına engel olurlar.
- ✓ Bileşiklerin sıvı haldeki formlarını fiziksel özelliklerini değiştirerek toz haline getirirler.
- ✓ Aromatik bileşiklerin aromalarını uzun süre muhafaza etmesine olanak sağlarlar.
- ✓ İlaçların uygun miktarda salınım düzeyi üzerinde etkin rol oynarlar.
- ✓ Hücre-membran geçirgenliği üzerinde etkindirler (Del Valle 2004, Marques 2010).

Enkapsülasyon kısaca sıvı, gaz veya katı materyallerin korunması, taşıma veya aktif bileşenlerinden ayrılması için kaplanması işlemine denilmektedir (Desai ve Park 2005). Farklı fiziksel, fiziko-kimyasal ve kimyasal metotlarla balık yağı enkapsülasyon işlemleri, yeterli miktarda enkapsülasyon ajanının oran tespiti, balık yağının enkapsülasyon kapasitesi ve yöntem uygunluğu araştırmacılar tarafından çalışma konusu olarak incelenmektedir.

Birçok araştırmacı balık yağının yağlı olan küçük soğuk su balıklarından (sardalya, hamsi, ringa, uskumru gibi) ayrıca az yağlı türlerinde karaciğerlerinden elde edildiğini bildirmiştir. Soğuk pres yöntemi ile rafine edilen balık yağının sprey kurutma ile mikroenkapsülasyonu çeşitli araştırmalara konu olmuştur (Drusch vd 2006a, Drusch 2007, Serfert vd 2009). Bazı çalışmalarda ise etil ester veya açilgliseridlerle EPA ve DHA konsantrasyonlarının mikroenkapsülasyonu incelenmiştir (Rodrigues vd 2011).

Ghorbanzade vd (2017) balık yağlarının besleyici değerinin yüksek olduğunu ancak baskın kokusu ve hızlı bozulması sebebiyle gıda formülasyonlarında uygulanmasının sınırlı olduğunu ifade etmişlerdir. Bu sebeple yaptıkları çalışmada nano-lipozom ile balık yağını nano enkapsüle ederek yoğurt içine ekleyerek yoğurdun besleyiciliğinin arttırılmasını hedeflemişlerdir. Ürettikleri yoğurdu 3 hafta süresince 4 °C'de muhafaza etmiş ve fizikokimyasal özelliklerinden pH, asitlik, serum ayrılması, yağ asidi kompozisyonu, peroksit değeri ve duyuşal özelliklerini analiz etmişlerdir. Sonuç olarak nano lipozom ile nano enkapsüle edilen balık yağı ile zenginleştirilmiş yoğurtta asitlik, serum ayrılması ve peroksit değerlerinde azalma saptanmıştır. Gaz kromatografisi analizi sonuçlarına göre 21 günlük muhafaza sonunda nano enkapsüle balık yağı ilave edilen yoğurttaki DHA ve EPA oranının enkapsüle edilmemiş balık yağı içeren yoğurda göre daha yüksek olduğunu, duyuşal testlerde ise her iki yoğurt çeşidinin birbirlerine yakın karakteristik özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir.

Hadaruga vd (2016) Atlantik salmon yağının termal ve oksidatif stabilitesi ve β -siklodekstrin ile kompleksleşmesini inceledikleri araştırmalarında; termogravimetrik (TG), differansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve Karl Fisher titrasyon (KFT) yöntemlerini kullanmışlardır. Temel omega 3 yağ asitlerinden EPA ve DHA'nın 50 °C'

de önemli ölçüde bozulduğunu 150 °C’ de ise EPA %6,1 oranından %1,7’ ye , DHA ise %4,1’ den %1,5’ e düştüğünü bildirmişlerdir. Diğer yandan palmitik asit miktarının %10,7 oranından %12,9’a yükseldiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca konak-konuk oranları 1:1 ve 1:3 olan Atlantik salmon yağı ile β -siklodekstrin etanol-su karışımında eş kristalleşme işlemine tabi tutmuşlar ve oluşturulan komplekslerin DSC parametreleri ile KFT kinetik verilerinin uygun korelasyonda olduğunu saptamışlardır.

Ünlüsayın vd (2016) Avrupa hamsisi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinde omega-3 yağ asitlerinin nano-enkapsülasyon gücünü, termal analiz korelasyonları ve Karl Fischer titrasyon metodlarını kullanarak tespit etmişlerdir. Kristalizasyon ve yoğurma yöntemleri ile elde ettikleri hamsi yağı/ β -siklodekstrin molar oranları 1:1 ve 1:3 olan örneklerin çok iyi kaplama alanına sahip olduklarını (sırasıyla %74-78 ve %85-99) bildirmişlerdir. Ham hamsi yağında yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asitleri konsantrasyonunun olduğunu (65,5 g/100g), EPA ve DHA oranlarının (sırasıyla 28,2 ve 22,3 g/100g) yüksek tespit edildiğini belirtmişlerdir. Termogravimetrik ve differansiyel taramalı kalorimetrik ölçümlerin Karl Fischer titrasyon parametreleri ile iyi bir korelasyon içinde olduğunu hamsi yağı bileşenleri ile yer değiştiren inklüzyon bileşenlerinin su içeriğini düşürdüğünü bildirmişlerdir.

Tirgar vd’nin (2015) yaptığı bir araştırmada sprey kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilen balık yağı için uygun kaplama materyalini bulmayı hedeflemişlerdir. Farklı oranlarda kullandıkları maltodekstrin (%15, 25 w/w), arabik gam (%2,5-7,5 w/w) ve metilselüloz (%0,5-1,5 w/w)’ un balık yağı emülsiyonlarında ve enkapsüle tozlarda fiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre %5 arabik gam eklenen grubun yüzey ortalama çapının en etkili ($p<0,05$) olduğunu bildirmişlerdir. Maltodekstrin santrifüj stabilitesinde ve %15 ve %20 (w/w) tozların yüzey yağ oranı miktarların önemli ($p<0,05$) etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Selülozun %0,5 w/w eklendiği grubun damlacıkların genişlik dağılımı bakımından önemli ($p<0,05$) farklar gösterdiğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak balık yağının beğenilen fiziksel özelliklere ulaşılabilmesi için en uygun kaplama materyalinin %16 (w/w) maltodekstrin, %6,5 (w/w) arabik gam, %0,88 w/w) metilselüloz kombinasyonu olduğunu belirtmişlerdir.

Li vd (2015) sprey kurutma yöntemini kullanarak arabik gam-kazein- β -siklodekstrin karışımı ile balık yağı enkapsülasyonunu araştırmışlardır. Mikroenkapsülasyon verimi, alanı, emülsiyon viskozitesi, emülsiyon stabilitesi üzerine katı maddelerin konsantrasyonun bariyer solüsyonlara etkisi, bariyer materyallerdeki yağ oranı, emülsifikasyon sıcaklığı ve hava giriş sıcaklığının etkilerine incelenmiştir. Çalışmaların sonucunda en doğru kombinasyonun %35 katı madde oranı, balık yağı bariyer materyaller oranının 3:7, emülsifikasyon sıcaklığının 55 °C ve hava giriş sıcaklığının 220 °C olduğunu saptamışlardır.

Wang vd (2015) A, D, E, K vitaminleri, zerdeçal ve koenzim Q₁₀ ilave edilmiş ton balığı yağını jelatin ve sodyum heksametafosfat ile mikroenkapsüle etmişler, oksidasyon stabilitesinin yükseldiğini ve mikroenkapsülasyon işleminin çoklu biyoaktif lipofilik içeriğe sahip koarservasyon komplekslerinin stabilizasyonu için uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Vestland vd (2014) omega-3 ve β -siklodekstrin kompakt tozlarının incelediği çalışmalarında, farklı oranlarda (%10 - % 40) omega-3 ile siklodekstrin tozları yüklenmiştir, oluşturdukları kompleksleri vakumda kurutma, dondurarak kurutma ve sprey granülasyon yöntemlerini kullanarak karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar omega-3 karakterindeki yağlardan ve β -siklodekstrinden çeşitli kuru ve kompakt tozlar elde edilebileceğini bulmuşlardır. Ayrıca uyguladıkları kurutma yöntemleri içinde en ideal olanının sprey kurutma yöntemi olduğunu vurgulamışlardır.

Hill vd'nin (2013) yaptığı çalışmada; esansiyel yağlar (trans-sinamaldehit, eugenol, tarçın kabuğu ve karanfil tomurcuğu ekstraktları) içeren β -siklodekstrin inklüzyon komplekslerinin antimikrobiyal verimini incelemiştir. Çalışmalarında bakteri olarak *Salmonella enterica*, *Typhimurium LT2* ve *Listeria innocua* kullanmışlardır. Tarçın kabuğu ve karanfil tomurcuğu ekstraktlarının düşük dozlarda yüksek antimikrobiyal etki gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Karl Fisher titrasyon metodu ve termal metodların karşılaştırılarak doğal siklodekstrin ve onların esansiyel yağlar ile oluşturulan komplekslerinin su içeriklerini belirlendiği çalışmada esansiyel yağlar olarak meyvelerde ve yapraklarında bulunan yağlar kullanılmıştır. Araştırmada siklodekstrinlerin metanol ve metanol-oktanol çözücülerini ile KF titrasyon metoduna göre α -siklodekstrin %10,6, β -siklodekstrin %14,4 su içeriğine sahip iken hidrofilik çözücü karışımı (metanol-formamide) ile %0,4-0,6 daha fazla tespit edilmiştir. Termogravimetrik yöntemde esansiyel yağ asidi/siklodekstrin komplekslerinin su içeriği %7,5-8,1 olarak tespit edilirken, KF titrasyon metodunda %6,4-8,1 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada yüksek su içeriklerinde KF titrasyon metodu ve termal analizlerin ortak sonuçlar verdiğini belirtilmiştir (Hadaruga vd 2012).

Gökmen vd'nin (2012) yapmış olduğu derleme çalışmasında; enkapsüle etme veya kaplama materyalleri olarak genellikle nişasta, nişasta türevleri, proteinler, gamlar, lipidler veya bunların herhangi bir kombinasyonundan yararlanıldığını ifade etmişlerdir. Ayrıca gıda ingredientlerinin enkapsülasyon metodlarının sprey kurutma, dondurarak kurutma, akışkan yatakta kaplama, ekstrüzyon, kokrsitalizasyon, moleküler kalıntı ve kümeleme olduğunu belirtmişlerdir.

Sajeesh vd (2010), polimetilakrilik asit ve hidrojel mikropartiküllerle enkapsüle edilmiş metil- β -siklodekstrin insülin kompleksinin, oral insülin dağılımının etkilerini araştırmışlardır. Sentezlenen bileşiğin, insülin geçirgenliğine etkisini inceleyerek, diyabetik hayvan modellerinde, kan şekeri seviyesinin düşürülmesinde, metil- β -siklodekstrin komplekslerinin etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Hadaruga vd'nin (2010) yapmış oldukları bir çalışmada yağ asitleri/siklodekstrin nanopartiküllerinin su içerikleri incelenmiştir. Çalışmada β -siklodekstrin komplekslerinin %7,2-7,5 oranında, α -siklodekstrin komplekslerinin %7,8 oranında su içeriğine sahip olduğu saptanmıştır.

Uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitlerini içeren yağların mikroenkapsülasyonu, homojenizasyonu ve muhafazası sırasındaki kimyasal stabilizasyonlarını incelendiği bir çalışmada mikroenkapsülasyon oluşturulmasının ilk

basamağında otooksidasyon işleminin başladığını belirtmişlerdir. Muhafaza esnasında kimyasal stabilizasyonun sağlanmasında tokoferollerin tek başına kullanımının çok etkili olmadığı; sinerjistik etki içinde olduğu askorbil palmitat ve lesitin ile birlikte kullanımının sulu faz üzerinde daha verimli olacağını ifade etmişlerdir. Sprey kurutma yöntemi ile elde edilen mikroenkapsüllerin karnosik asitçe zengin biberiye ekstraktı ile muamelesinde otooksidasyonun geciktirilmesi bakımından daha etkili olduğunu bildirmişlerdir (Serfert vd 2009).

Choi vd'nin (2009) β -siklodekstrin ve polikaprolakton ile enkapsüle edilmiş balık yağının morfolojik karakterini inceledikleri araştırmada, balık yağının β -siklodekstrin ile kaplanmadan fiziksel olarak karıştırılabileceğini önermişlerdir. Polikaprolakton formulasyonu için ise, daha düşük voltajlı uygulanan TEM (geçirmeli elektron mikroskopisi) balık yağı kapsüle edilirken PCL tabakasının daha ince (1-2 nm) olarak sağladığını bildirmişlerdir.

Namazi ve Kanani (2007), β -siklodekstrin ve polietilenglikol polimerleri ile kompleks oluşturmuşlardır. Bu polimerlere 3 farklı antibiyotik türeviden olan; ampisilin, amoksisilin ve sepeleksin bağlamışlardır. Bu komplekslerden izole edilen ön ilaçların, kontrollü salınımında potansiyel uygulamalara sahip olduğu vurgulanmıştır.

McNamee vd'nin (2001) kaplama materyali olarak arabik gam (akasya sakızı) kullandıkları araştırmada; arabik gamın % 50'si yerine glukozun kullanıldığı soya yağının mikroenkapsülasyonunda, mikroenkapsülasyon verimi % 74'den % 92'ye çıktığı tespit edilmiştir. Benzer bir çalışmada ise akasya sakızının maltodekstrin ve modifiye nişastaya göre daha iyi bir kaplama materyali olduğu belirtilmiştir (Krishnan vd 2005).

Seck vd'nin (2000) konjuge linoleik asit ile siklodekstrinin mikroenkapsülasyonu üzerine yaptıkları bir araştırmada, siklodekstrinin farklı tipleri (β , α ve γ) kullanılmıştır. Oluşturulan konjuge linoleik asit mikrokapsüllerini dondurarak kurutma yöntemi ile kurutmuşlar ve α siklodekstrinin oksidasyona karşı korumasının diğer siklodekstrin tiplerine göre daha güçlü olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Xue vd 1998 yılında yapmış oldukları bir araştırmada, aktif karbon ve β -siklodekstrini kullanarak enzimatik yolla elde ettikleri hamsi protein hidrolizatlarının acı tadını yok etmeyi ve beslenme yönünden değerliliğini incelemeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla hamsi (*E. japonicus*) yağından moleküler distilasyon yöntemi ile elde ettikleri çoklu doymamış yağ asitleri ile hidrolize hamsi proteinini su içerisinde birleştirmişlerdir. Sonuç olarak balık hidrolizatlarına acı tadı veren hidrofobik kısa zincirli peptidlere, farklı boyutlardaki ve miktarlardaki aktif karbonun ve β -siklodekstrinin ilavesi ile protein hidrolizatlarındaki acı tadın azaltılabileceğini belirtmişlerdir. Ek olarak yüksek PUFA içeriğine sahip balık yağının üretiminde üretilen metodu ve moleküler distilasyon yöntemlerinin kullanılabileceğini, yüksek vakum şartları sağlandığında moleküler distilasyon yönteminde %70'e kadar PUFA miktarına erişebileceğini bildirmişlerdir. Ratların beslenmesinde kullandıkları bu preparatların balık yağının yüksek protein içeriği ile birlikte kolay sindirilebilir olması ve besleyiciliği açısından uygun olduğunu Doğu Çin Denizi'nde, Batı Pasifik'te ve Sarı

deniz’de bol miktarlarda bulunan hamsinin bu şekilde değerlendirilebileceğini belirtmişlerdir.

Rosenberg ve Sheu (1996) peynir altı suyu proteinini esas alarak etil butirat, etil kaprilat gibi uçucu bileşikler ve laktozdan oluşan bir karışımın püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilmesini incelemişlerdir. Etil butirat ve etil kaprilat’ın, laktoz ve peynir altı suyu kullanılarak yapılan kaplama materyaline göre daha verimli olduğunu ortaya koymuşlardır.

Siklodekstrinlerin toksisite araştırmaları sonucunda; mide-bağırsak kanalından emilmediklerinden dolayı toksik olmadıkları bildirilmiştir. Doğal siklodekstrinlerin ağız yoluyla kullanılmaları sonucunda toksik reaksiyonlar ve yüksek dozlarda SD’ler ile beslenen hayvanlarda ölüm gözlenmemiştir. Uzun süre SD kullanımında dahi kan verilerinde ve organlarda önemli bir fizyolojik anomaliye rastlanmamıştır.

Fiziksel, fiziko-kimyasal ve kimyasal metotların içinde dondurarak kurutma, jelasyon, kompleks koaservasyonu, inklüzyon ile kompleks oluşturma, emülsifikasyon, nanoenkapsülasyon (sodyum kazeinat, arabik gam kompleksleri), elektro lif çekme yöntemi ve spreyci kurutma yöntemleri yer almaktadır. Bu yöntemlerle balık yağı enkapsülasyon uygulamalarından bazı örnekler Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’de verilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 2.1. Balık yağlarının sprey kurutma ile mikroankapsülasyonu üzerine bazı araştırmalar (Encina vd 2016)

Enkapsüle Ajanı	BY:EA	Sıcaklık	Uygulama koşulları	BY muhafaza stabilitesi	Referanslar
Glukoz şurubu	1:6	HG 180 °C HÇ 70 °C	Basınç 4 bar	20 °C/%33 bağıl nem/12 hafta Peroksit değeri	Morales-Medina vd (2016)
Sodyum kazeinat Arabik gam Karboksimetil selüloz	-	HG 180 °C HÇ 90 °C	-	Peroksit değeri p-anisidin değeri serbest yağ asitleri	Patrick vd (2013)
Yağsız süt tozu Maltodekstrin	1:2	HG 175 °C HÇ 95- 98 °C	Aspiratör oranı %65, peristaltik pompa oranı %10, hava akımı spreyleme oranı 700 L/saat	Peroksit değeri	Aghbashio vd (2012)
Arabik gam Tween 80	1:1,91:5,6	HG 155- 215 °C HÇ -	Aspiratör oranı %90, peristaltik pompa oranı %25-58, hava akımı spreyleme oranı 635- 730 L/saat	-	Rodrigues vd (2011)
Kitosan Lesitin	1:0,4-:4	HG 180 °C HÇ -	Besleme akımı 2,2 L/saat	37 °C/%33 bağıl nem	Shaw vd (2007)
Kalsiyum kazeinat Sodyum kazeinat Yağsız süt tozu Laktoz	1:1,91:5,6	HG 155- 215 °C HÇ -	Aspiratör oranı %90, peristaltik pompa oranı %25-58, hava akımı spreyleme oranı 635-730 L/saat	-	Keogh vd (2001)

*BY: Balık yağı, EA: Enkapsülasyon ajanı, HG: Hava girişi, HÇ: hava çıkışı

Çizelge 2.2. Balık yağı enkapsülasyonunda diğer yöntemler (Encina vd 2016)

Teknikler	Enkapsüle ajanı	Referanslar
Dondurarak kurutma	Sodyum kazeinat Arabik gam	İlyasoğlu ve Nehir El (2014)
Emülsifikasyon	Soy protein izolatu	Costa de Conto vd (2013)
Çift emülsifikasyon	Buğday glütenu	Liao vd (2012)
Isıl jelasyon		
Dondurarak kurutma	Sodyum kazeinat Yüksek amiloz dirençli nişasta	Chung vd (2011)
Kendi kendine birleşme	β -siklodekstrin	Choi vd (2010)
Emülsiyon-difüzyon metod	polykaprolakton	
Dondurarak kurutma	Kitosan Maltodekstrin	Klaypradit ve Huang (2008)
Koarservasyon transglutaminaz ile çapraz bağlanma	Soy protein Riboz Sukroz	Gan vd (2008)
Çift emülsifikasyon	Soy protein izola	Cho vd (2003)
Enzimatik/ısı jelasyon	peyniraltı suyu protein izolatu Sodyum kazeinat Buğday protein	
Dondurarak kurutma	Sodyum kazeinat Laktoz	Heinzelmann vd (2000)
Dondurarak kurutma	Sodyum kazeinat Laktoz	Marquez-Ruiz vd (2000)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Araştırmada ülkemizde Karadeniz ve Marmara bölgesinde bol miktarda avlanan ve yağlı bir tür olan Hamsi (*Engraulis encrasicolus*, Linnaeus, 1758) materyal olarak seçilmiştir. Antalya balık halinden taze olarak 100 kg hamsi alınmış ve buzlu strafor kutular içinde soğuk zincir kurallarına uygun biçimde Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri İşleme Teknolojisi laboratuvarına getirilmiştir.

Araştırmada kompleks oluşturmak için kullanılan ticari β -siklodekstrin (Sigma C4767-100g USA) satın alınarak temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Hamsi yağı eldesi

Geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre balık-su oranı 1:2 olacak şekilde basınçlı pişirme kabı ile 20 dakika kaynatıldıktan sonra geniş gözlü elek ile haşlanmış balıklar ayrılmıştır. Elde edilen süzüntü ise ayırma hunileri yardımıyla yağ/su olarak ayrılmıştır (AOAC 1990, Korkut vd 2004), (Şekil 3.1a,b,c,d). Bu işlemlerden sonra yaklaşık 50 kg hamsiden 0,5 kg yağ elde edilmiştir. Toplanan hamsi yağları koyu renkli cam şişelerde üzerine azot gazı basılarak oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

3.2.2. Hamsi yağı ve hamsi yağı/ β -siklodekstrin su içeriklerinin belirlenmesi

Araştırmada kullanılan hamsi yağı ve β -siklodekstrin maddesinin su içerikleri Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında Karl Fisher (Mettler Toledo D100) cihazında Hadaruga'ya (2012) göre belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında oluşturulan komplekslerin oranları belirlenmiştir.

3.2.3. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin oluşturulması

Costescu vd (2008) ve Hadaruga vd'ne (2016) göre kompleks oluşturmada kullanılacak olan hamsi yağı ve β -siklodekstrin maddelerinin su içerikleri tespit edildikten sonra, yağın molgram ağırlıkları tespit edilerek 5 farklı grup için yağ/ β -siklodekstrin oranları hesaplanmıştır. Çizelge 3.1'de grupların hamsi yağı/ β -siklodekstrin oranları verilmiştir.

Kompleks grupları oluşturulması için önce uygun düzenek kurulmuş, her grup iki paralelli olacak şekilde 5 farklı konsantrasyonda gruplar ayrılmıştır (Şekil 3.2). İkinci aşama olarak β -siklodekstrin maddesi yaklaşık 60 ml suda 50 °C'de, hamsi yağı ise 20 ml etanol içerisinde çözdürülmüştür. Kompleks oluşumunun tamamlanabilmesi için gruplar +4 °C'de bir gece bekletildikten (Şekil 3.3) sonra Whatman no 113 filtre kâğıdından vakum cihazı (Today's Rocher 300) yardımıyla süzümüştür (Hadaruga vd 2012).



Şekil 3.1. Hamsi yağı eldesi aşamaları a) Hamsilerin yıkanıp, süzülmesi b) Basınçlı pişirme kabında haşlama c) Ayırma hunileri yardımıyla yağ fazının ayrılması d) Ayırma hunilerinden elde edilen yağ fazının filtre kağıtlarından geçirilmesi



Şekil 3.2. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin oluşturulması aşamasında kurulan düzenek



Şekil 3.3. β -siklodekstrin ile enkapsüle edilen örneklerin 4°C'de bir gece bekletilmek için hazırlanması aşaması

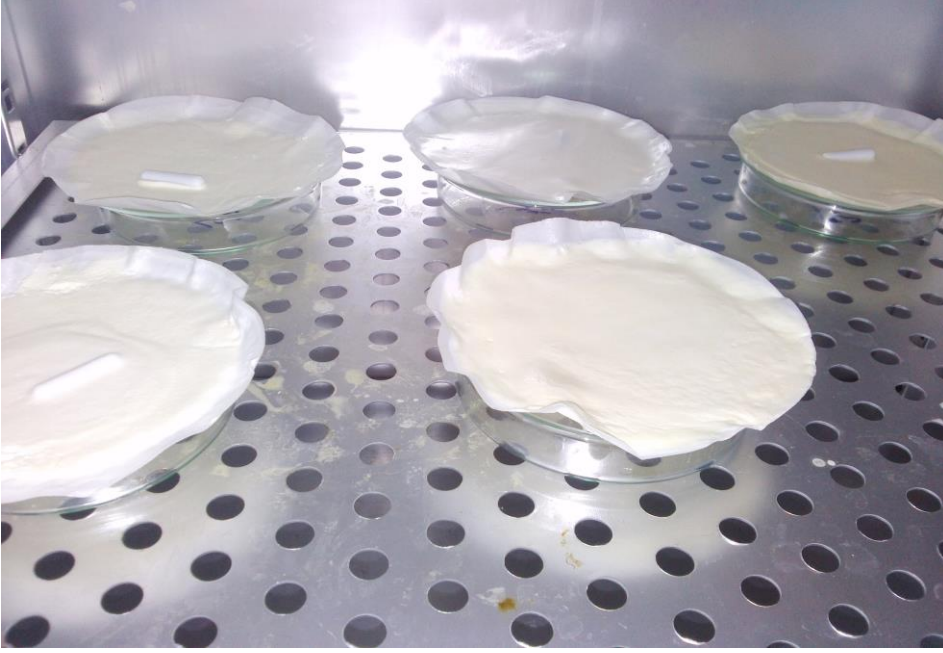
Çizelge 3.1. Farklı konsantrasyonda oluşturulan grupların hamsi yağı/ β -siklodekstrin oranları

Gruplar HY: β -SD	Hamsi yağı (g)	β -siklodekstrin (g)
1:1a	4,4942	6,4565
1:1b	4,5080	6,4513
2:1a	9,0655	6,4582
2:1b	9,0094	6,4548
3:1a	13,5169	6,4525
3:1b	13,5137	6,4534
1:2a	4,5130	12,9016
1:2b	4,5103	12,9366
1:3a	4,5133	19,3330
1:3b	4,5234	19,3473

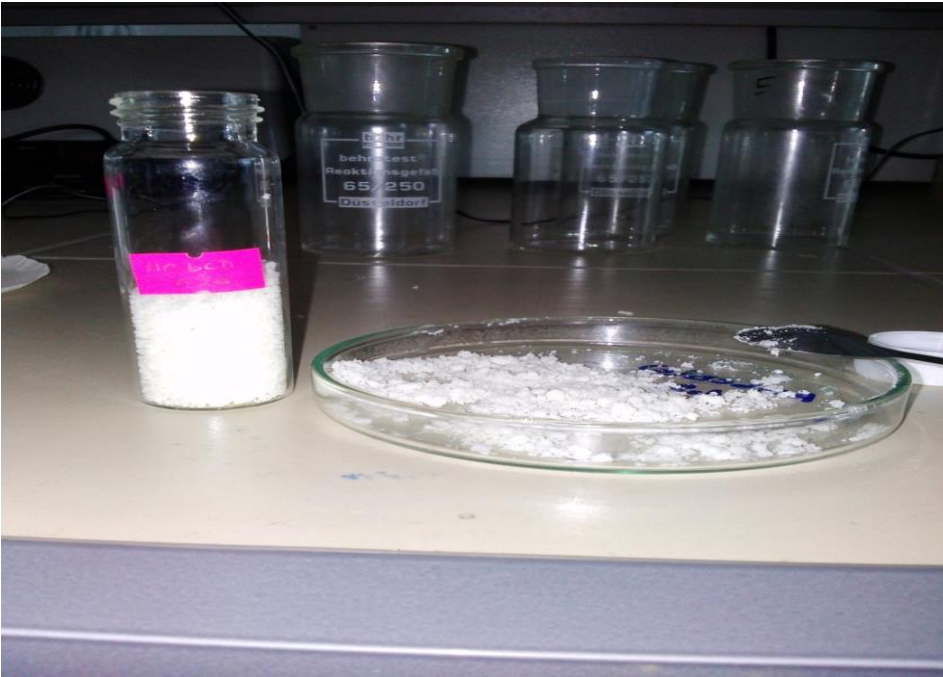
Oluşturulan komplekslerden etanol ve suyun uzaklaştırılması, liyofilizatörde (Telstar Lyoquest -550 Plus Eco, İspanya) dondurarak kurutma yöntemi ile denenmiş fakat istenen sonuç elde edilememiştir (Şekil 3.4). Bu sebeple örnekler 48 saat süre ile 50 °C'de etüv (Nüve, FN500 Türkiye) yardımıyla kurutulmuştur (Şekil 3.5). Desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen örnekler porselen havanda ezilerek toz haline getirilmiş ve örnek şişelerine aktarılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.4. Liyofilizatörde kurutma denemeleri



Şekil 3.5. Oluşturulan kompleks gruplarının etüvde kurutulması

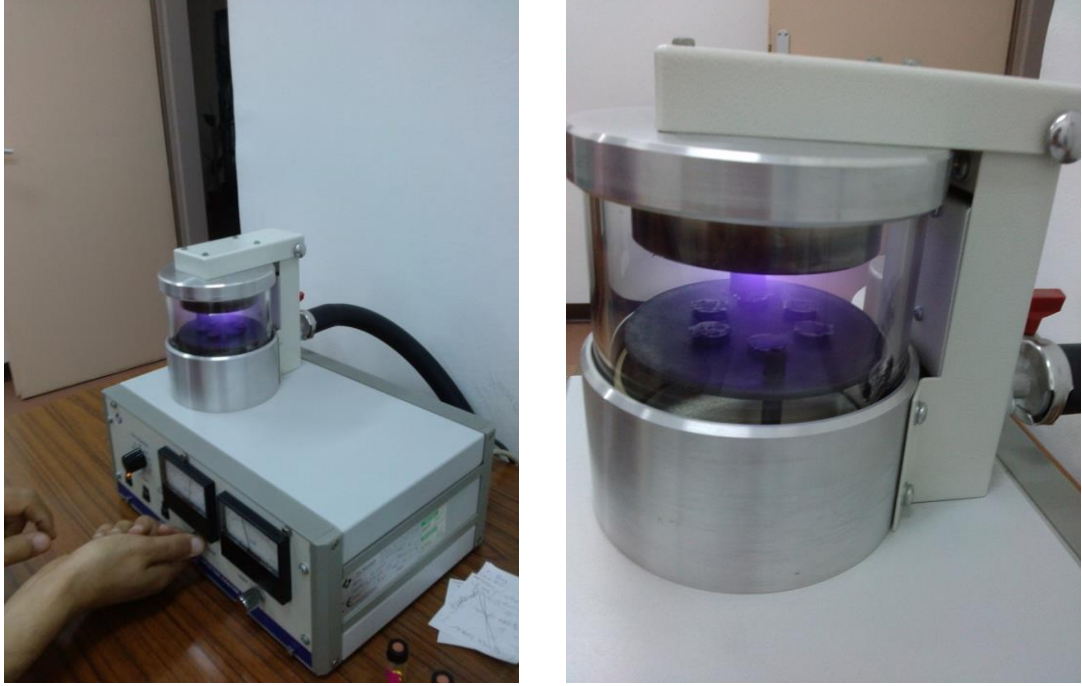


Şekil 3.6. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulan örneğin, muhafaza şişesine aktarılması

3.2.4. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin karakter özelliklerinin tespiti

3.2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Balık yağı/siklodekstrin kompleksleri Akdeniz Üniversitesi TEMGA laboratuvarlarında çözünürlük 3,5nm, 20kV voltaja ayarlanan, 3000x-12000x arası büyütme, 10-14,1mm odaklamalı taramalı elektron mikroskobunda (Zeiss Leo-14320) ölçümler yapılmıştır (Hadaruga vd 2012). Örnekler incelemeye alınmadan önce iletkenliğin artırılması için altın ile kaplanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Örneklerin altın ile kaplanma aşaması

3.2.4.2. Hamsi yağı ve hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin yağ asidi analizi

Gaz kromatografi (GC) cihazında örneklerin incelenmesi Özoğul vd'ne (2007) göre Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi araştırma laboratuvarında yapılmıştır. İlk olarak örneklerin metillendirilmesi için 10 mg örnek+ 2 ml heptan+ 4 ml 2M metanollü KOH (Potasyum hidroksit) 2 dakika vortekslenmiştir, daha sonra 4000 rpm hızda 10 dakika santrifüj (Heltrich Universal 320 R, Almanya) edilerek heptan fazı analiz için ayrı tüplere alınmıştır.

Bu işlemin ardından elde edilen heptan fazı SGE Inc., Victoria, Australia marka silikon BPX70 kolonu (50m uzunluk, 0,22mm iç çap) ve taşıyıcı gaz olarak He (Helyum) kullanılarak gaz kromatografisi (Varian CP 3800) cihazı ile sıcaklık 5 dakikada 140 °C'ye , ardından sırasıyla dakikada 4 °C olacak şekilde 200 °C'ye ve dakikada 1 °C ile 220 °C'ye artırılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar 1:50 büyütme oranı kullanılarak yağ asitlerinin FAME Mix (C4-C24 Supelco, Bellefonte, PA,USA) yağ asitleri standardına göre karşılaştırılmış ve % oran olarak verilmiştir.

3.2.4.3. Hamsi yağı ve hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin su içeriklerinin tespiti

Kontrol grubu olarak kullanılan hamsi yağı ve oluşturulan hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin su içeriği Karl Fischer titrasyonu Hadaruga vd'nin (2016) çalışmasındaki yöntemine göre Mettler Toledo D100 cihazı ile Kimya bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Karl Fischer titrasyon cihazında örnek analizi

3.3. Hamsi Yağı/β-Siklodekstrin Komplekslerinin Oksidatif Kararlıklarının Tespiti

Hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin oksidatif kararlılıklarının tespiti aşamasında kompleksler özelliklerinin yitirene kadar haftada bir kez olmak üzere analizlere tabi tutulmuştur. Kompleks oluşturma işlemi iki gün içinde tamamlanmıştır. Örnekler iki gün etüvde kuruması için bekletilmiş ardından porselen havanda ezilerek örnek şişelerine aktarılmıştır. Bu işlemin ardından komplekslerin yapısal özelliklerinden bir ya da bir kaç bozulma belirtisi gösterdiğinde analizler son verilmiştir.

3.3.1. Peroksit analizi

Erlenlerin içerisine 1g balık yağı/β-siklodekstrin kompleksinden ve 10 ml kloroform eklenmiştir. Erlenler çalkalamalı su banyosunda 200xg'de 60 dk çalkalandıktan sonra 15ml asetik asit ve 1ml potasyum iyodür çözeltileri eklenip 1dk daha karıştırılmıştır. Sonra karışım 5dk süre ile karanlıkta bekletilmiştir. Sürenin sonunda 75ml saf su ve nişasta çözeltisi ilave edilerek serbest hale geçen iyot, 0,01N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir (IUPAC 1991).

Peroksit değeri (meq O₂/kg) = (V x T x 1000)/ M formülünden hesaplanmıştır.

V= Sodyum tiyosülfat sarfiyatı (ml)

T= Sodyum tiyosülfatın normalitesi

M= Kullanılan balık yağı/siklodekstrin kompleksinin ağırlığı (g)

3.3.2. Renk analizi

Oluşturulan komplekslerin renk analizi Hunter L, a ve b skalası ile bir kolormetre (Konicaminolta, CR-400) kullanılarak değerlendirilmiştir. Kolormetre her ölçüm serisinden önce beyaz magnezyum oksit seramik plaka kullanılarak kalibre edilmiştir (L= 97,02, a= 0,08, b= 1,75). Komplekslerin renk ölçümleri 3 tekrarlı olacak şekilde yüzey kısımlarından yapılmış olup 'L' değeri parlaklık/koyuluk, '+a' değeri kırmızılık, '-a' değeri yeşillik, '+b' değeri sarılık, '-b' değeri mavilik belirteci olarak değerlendirilmiştir. Ölçülen L, a ve b değerleri ile Yin ve Tijang'ın (2001) belirtmiş olduğu formüle göre renk sonuç değeri hesaplanmıştır.

$$\text{Renk: } 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

3.3.3. Konjugedien analizi

Balık yağı/siklodekstrin komplekslerinden 0,013-0,021 g arasında tartılarak 10ml izooktan içerisinde çözdürülmüş ve 234 nm dalga boyunda spektrofotometrik (Thermo Scientific Evolution 160 Uv-Vis, Almanya) ölçümler yapılmıştır. Elde edilen her 50 mg yağ için absorbanstaki artış değerlendirilmiştir (IUPAC 1987 b).

3.3.4. UV spektrum analizi

Balık yağı/siklodekstrin komplekslerinden 0,05 g örnek alınarak 25 ml izo-oktan içerisinde çözdürülmüştür ve 220 ile 320 nm dalga boyları arasında örneğin UV

spektrumları çizdirilmiştir. Balık yağında gerçekleşen oksidasyona bağlı olarak grafikte ortaya çıkan UV 232 ve 270 nm absorbans değişimleri incelenmiştir (IUPAC 1987 b).

3.3.5. Para-anisidin analizi

Balık yağı/siklodekstrin komplekslerinin 0,5 g'ı 25 ml n-hekzan içerisinde çözdürülmüştür (A1). Çözeltiden 5ml alınarak üzerine 1 ml para-anisidin standardı eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dk süreyle karanlıkta bekletilmiştir (A2). Örneklere ait para-anisidin değeri 350 nm'deki spektrofotometrik ölçümlerle elde edilen absorbans değerleri yardımıyla aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır (IUPAC 1987a).

$$p-Av = 25 (1,2 \times (A2 - A1)) / \text{örnek ağırlığı (g)}$$

A1= Para-anisidin eklenmeden önce 350 nm'deki absorbans

A2= Para-anisidin eklendikten sonra 350 nm'deki absorbans

3.3.6. Tiyobarbitürik asit reaktif bileşikleri (TBARS) analizi

Balık yağı/siklodekstrin komplekslerinden 0,05-0,2 g örnek alınarak bütanolle 25 ml'ye tamamlanmıştır ve ultrasonik su banyosunda (GFL 1086, Almanya) iyice karıştırılmıştır. Karışımın 5 ml'si deney tüpüne alınarak üzerine yine aynı miktarda %0,2'lik TBARS reaktifi eklenmiş ve 2 saat 95 °C su banyosunda tutulmuştur. Soğutulan örnekler 532 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Sonuçlar mg malonaldehit/kg örnek olarak tespit edilmiştir (Wrolstad vd 2005).

3.4. Duyusal Analiz

Duyusal analiz Serfert vd (2010) ve Rubio-Rodriguez vd'ne (2012) göre modifiye edilerek yapılmıştır. 10 kişilik panelist grubuna yöneltilen sorulara verilen cevaplar değerlendirilerek; oluşturulan komplekslerin yapısal durumu, kokusu, tadı ve renk skorları belirlenmiştir. Panelistlere beklenen koku, kompleks yapısı, tad ve renk değerleri bakımından ön bilgi verilmiştir. Bu şartlar altında 3 rakamlı olacak şekilde kodlanmış halde içinde komplekslerin bulunduğu petri kapları masalara yerleştirilmiştir ve örneklere 1-5 aralığında puan verilmesi istenmiştir. Koku değerlendirmesi için; metalik=1, acı=2, balık gibi=3, tatlı bisküvi gibi=4, kokusuz=5 puan olacak şekilde panelistlerden algıladıkları kokuyu tanımlamaları istenmiştir. Tadım esnasında ağız tadının nötrlenmesi için ekmek ve su, koku algısının nötrlenmesi için ise kuru kahve petri kapları yanında hazır bulundurulmuştur. Panelistlere verilen formun örneği çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Kontrol grubu ve oluşturulan kompleksleri duyu analizi değerlendirme formu örneği

Gruplar	Koku	Yapısal Durum	Tad	Renk
Hamsi Yağı				
3:1				
2:1				
1:1				
1:2				
1:3				

Koku için değerlendirme puanları: metalik=1, acı=2, balık gibi=3, tatlı/bisküvi gibi=4, kokusuz=5

3.5. İstatistiksel Değerlendirme

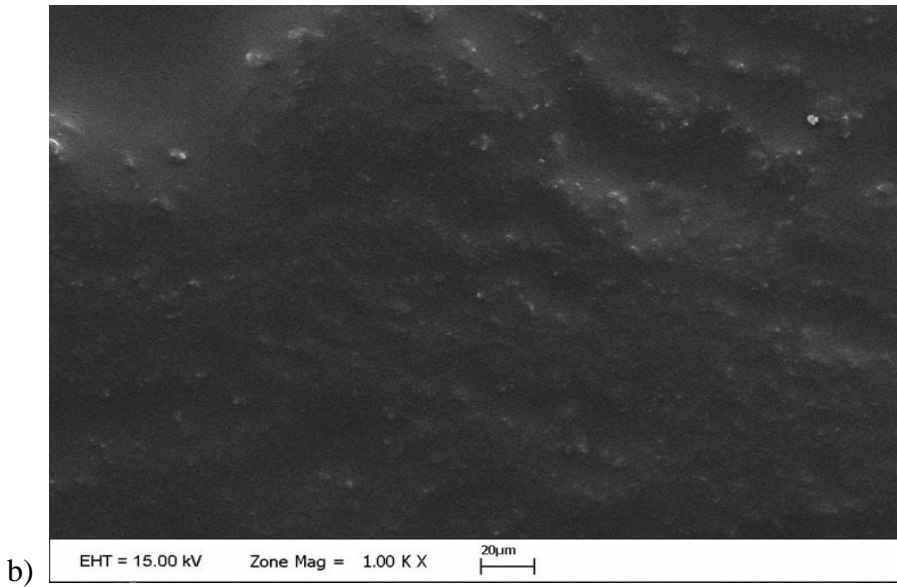
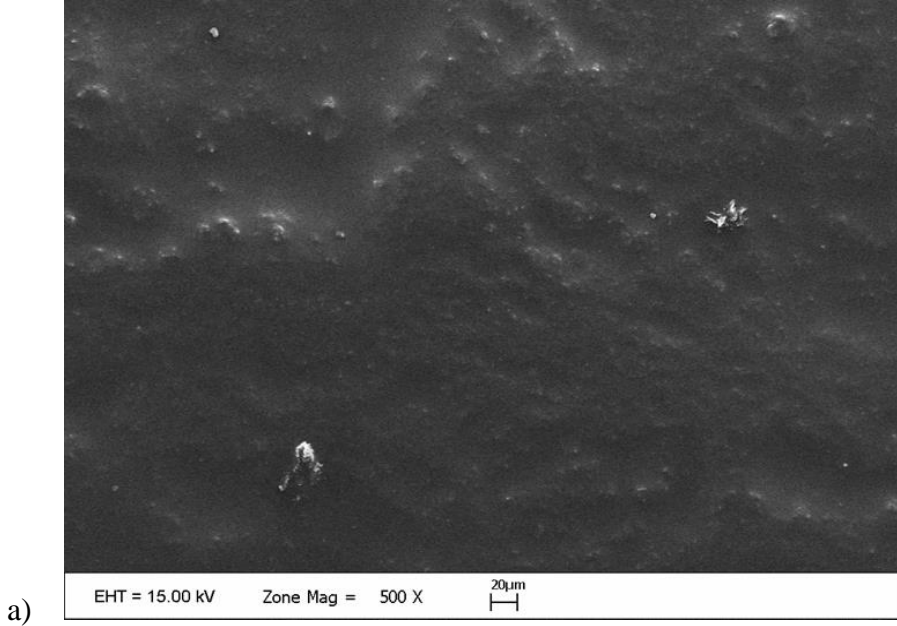
β -siklodekstrin oranlarının farklı olarak uygulandığı komplekslerin ve kontrol grubu olarak herhangi bir madde ilave edilmeden depolanan hamsi yağının 11 hafta süresince haftada bir yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar, SPSS 21 paket programı kullanılarak iki yönlü varyans analizine tabi tutulmuştur. Varyans analizinin sonucuna göre önemli düzeyde farklı bulunan değerler için Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmış ve sonuçlar buna göre yorumlanmıştır (Özdamar 2002).

4. BULGULAR

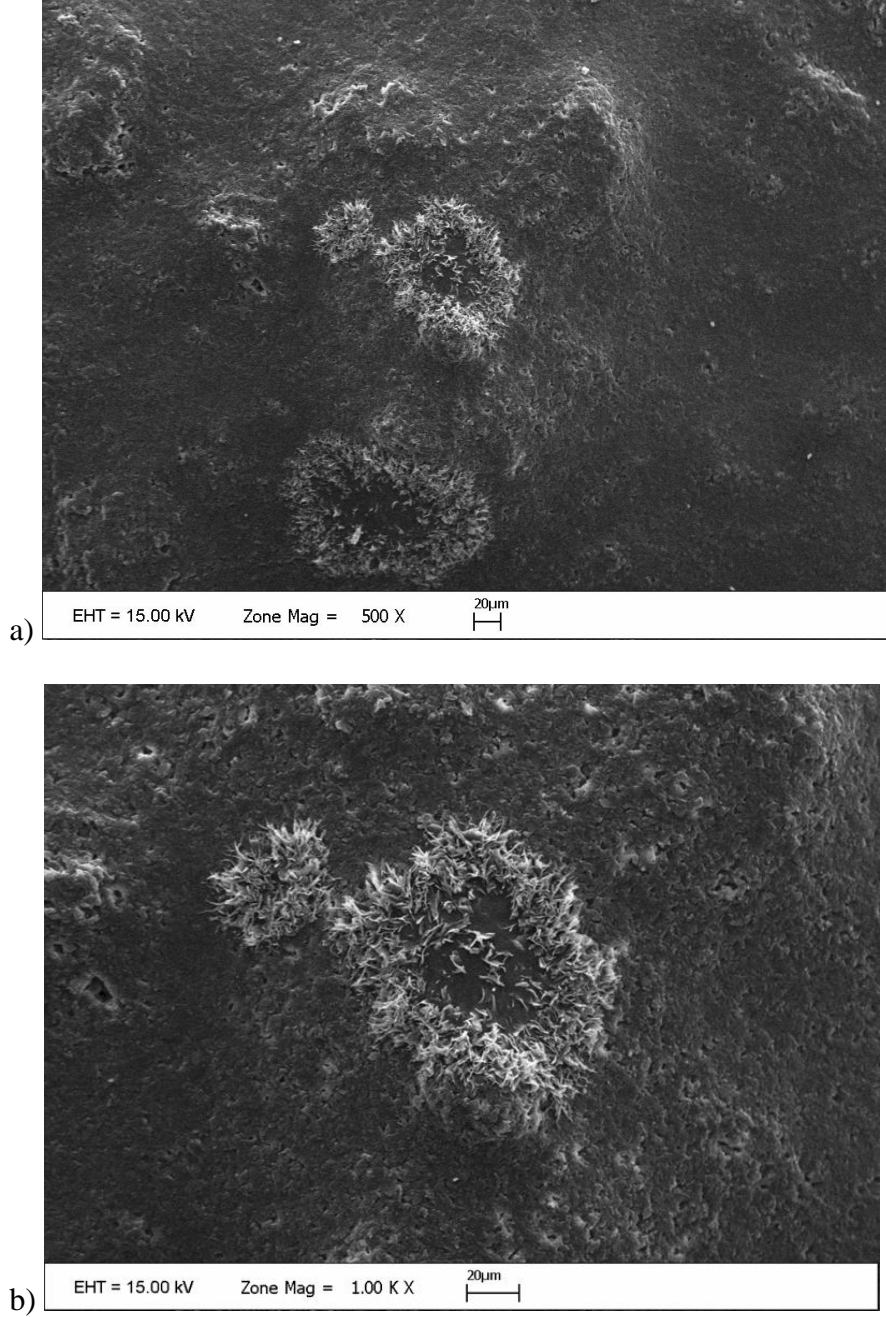
4.1. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin karakter özelliklerine ait bulgular

4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) bulguları

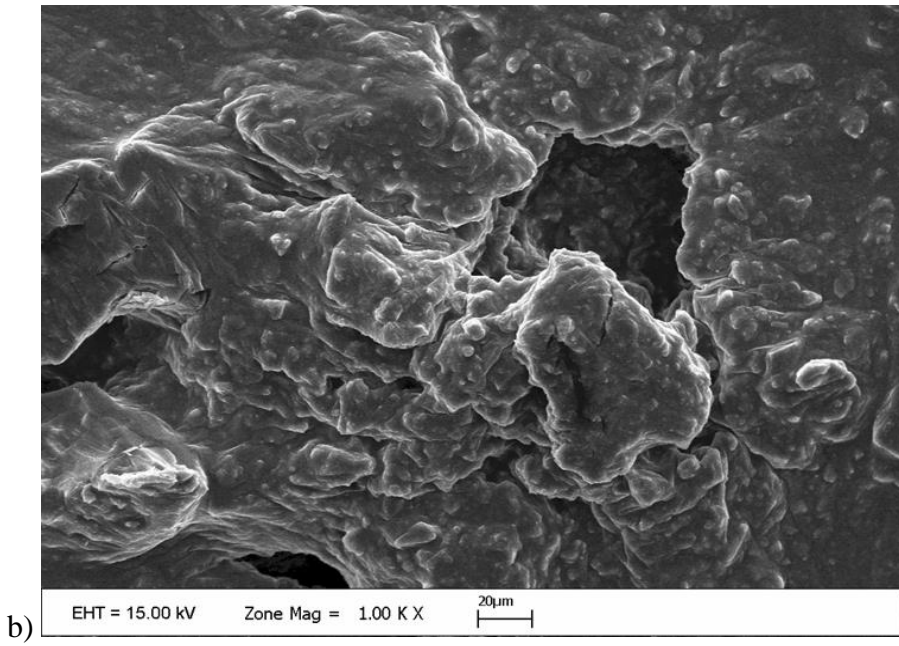
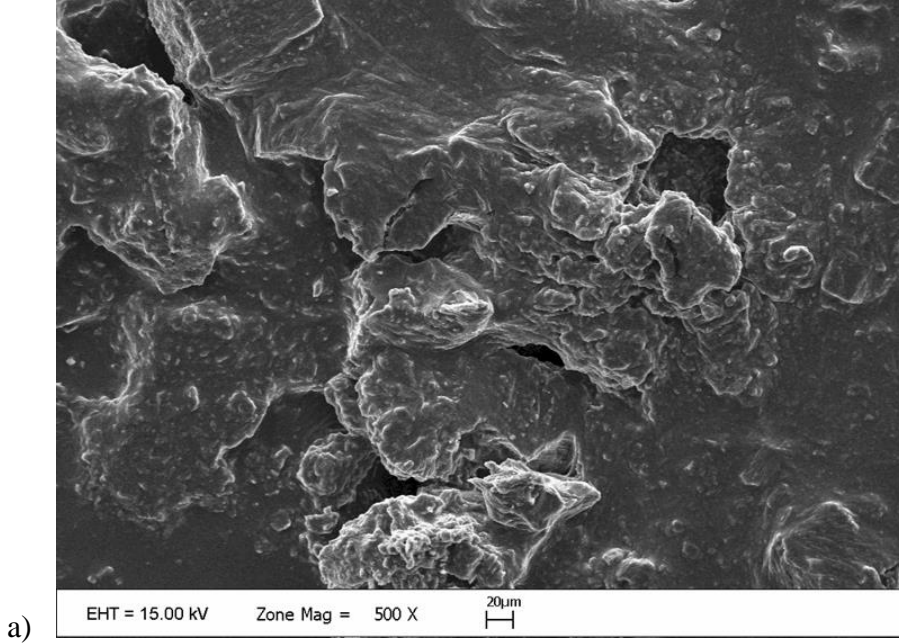
Oluşturulan komplekslerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek elde edilen fotoğraflar aşağıda verilmiştir (Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5).



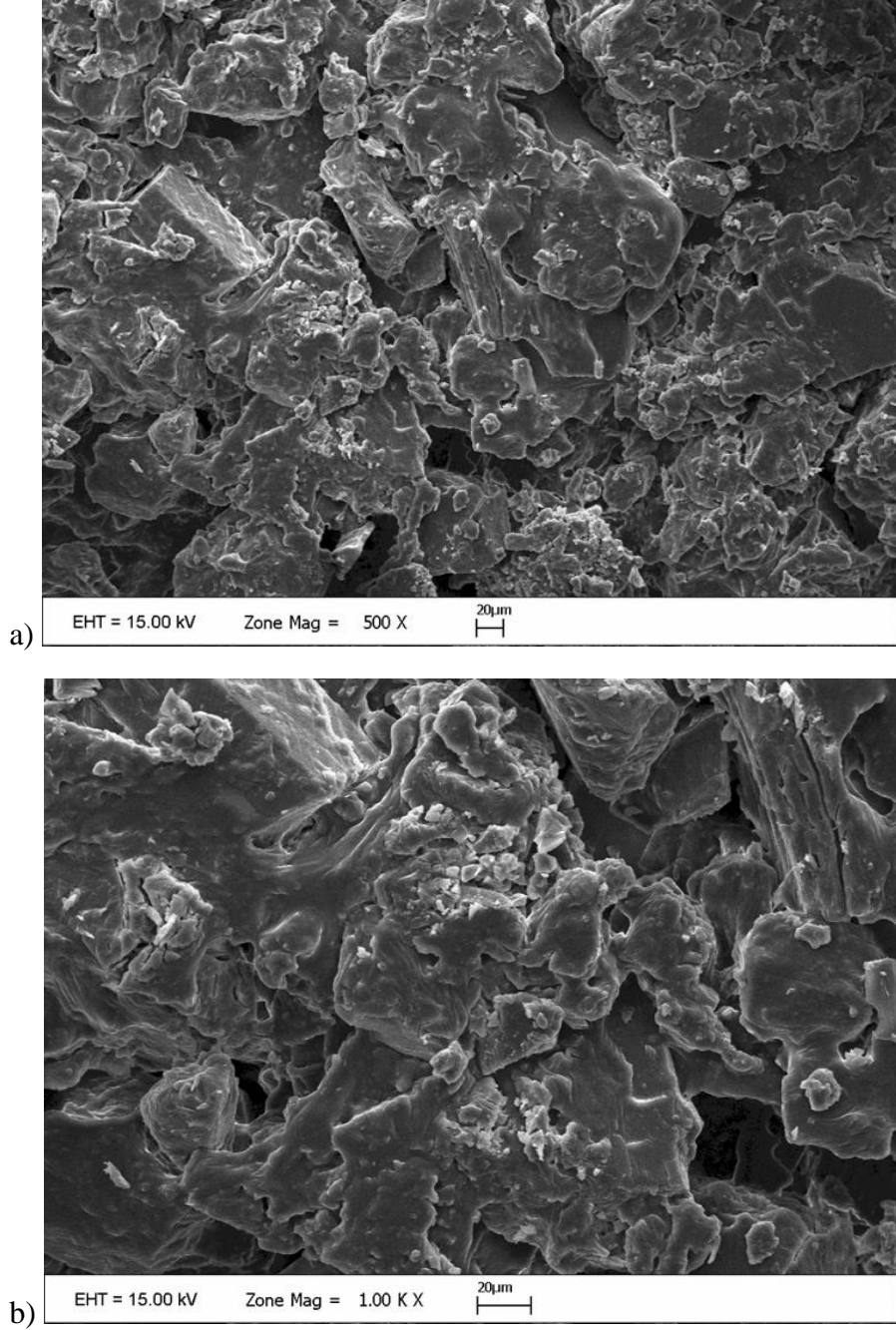
Şekil 4.1. Grup 3:1 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları



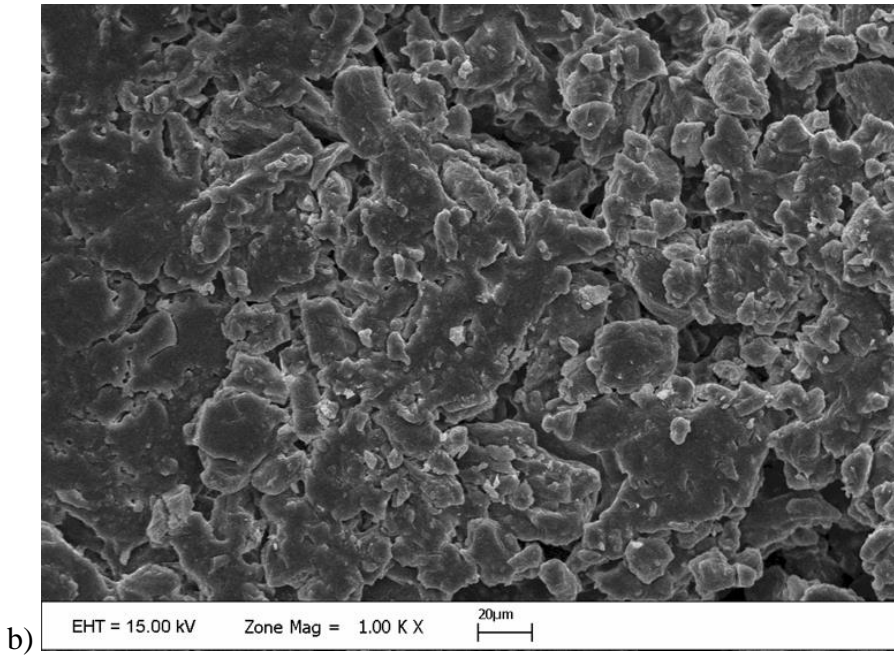
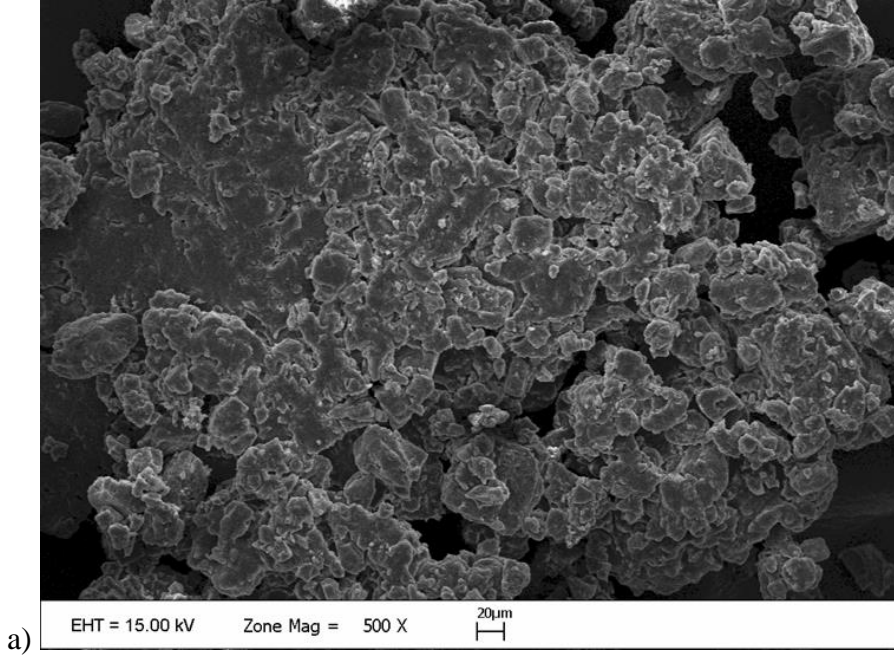
Şekil 4.2. Grup 2:1 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları



Şekil 4.3. Grup 1:1 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları



Şekil 4.4. Grup 1:2 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları



Şekil 4.5. Grup 1:3 taramalı elektron mikroskobu ile x500 (a) ve x1000 (b) büyütme çekilen fotoğrafları

Elde edilen bu bulgulara göre; hamsi yağının fazla olduğu gruplarda (3:1 ve 2:1) β -siklodekstrin kompleksi oluşturma yetisinin zayıf kaldığı β -siklodekstrin oranının fazla olduğu 1:2 ve 1:3 gruplarında, istenilen hekzanal yapının oluştuğu ve kristal görünümde olduğu görülmektedir.

4.1.2. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin yağ asidi analizi bulguları

Gaz kromatografi cihazında metillendirilmiş örneklerin incelenmesi ile elde edilen sonuçlar % olarak çizelge 4.1’de ifade edilmiştir. Bu sonuçlar istatistiki olarak değerlendirildiğinde tüm grupların ve hamsi yağının yağ asidi içeriği ve miktarı bakımından birbirlerine benzerlik göstermediği ($p<0,05$) görülmektedir. β -siklodekstrin ile kaplanan gruplarda EPA oranı hamsi yağına göre önemli ölçüde ($p<0,05$) azalma gösterirken; DHA miktarında önemli ölçüde ($p<0,05$) artış tespit edilmiştir. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin gruplarından grup 3:1, grup 2:1 ve grup 1:1’ in DHA değerleri grup 1:2 ve grup 1:3’e göre daha yüksek bulunmuştur. Kontrol grubu olarak değerlendirilen hamsi yağının EPA miktarı %9,55 iken grup 3:1, grup 2:1, grup 1:1, grup 1:2 ve grup 1:3 için EPA değerleri sırasıyla %8,02, %7,97, %7,62, %7,54, %7,46 olarak tespit edilmiştir. DHA oranları ise sırasıyla hamsi yağı %11,10 grup 3:1 %15,59, grup 2:1 %15,24, grup 1:1 %15,09, grup 1:2 %14,97, grup 1:3 %14,60 olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Hamsi yağı ve oluşturulan kompleks grupların yağ asidi içerikleri (%)

Yağ Asitleri	Hamsi Yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
C 14:0	7,75±0,03 ^{U,d}	8,47±0,16 ^{V,e}	8,69±0,14 ^{W,e}	8,94±0,05 ^{X,e}	9,06±0,05 ^{Y,e}	9,17±0,09 ^{Z,e}
C 16:0	21,67±0,06 ^{U,h}	25,53±0,10 ^{Y,h}	25,17±0,51 ^{W,h}	25,13±0,33 ^{V,h}	25,42±0,04 ^{X,h}	27,66±0,12 ^{Z,h}
C 18:0	3,65±0,06 ^{U,b}	6,19±0,09 ^{V,b}	6,29±0,01 ^{W,b}	6,53±0,20 ^{X,b}	6,78±0,08 ^{Y,b}	6,96±0,07 ^{Z,b}
Σ DYA	33,07±0,15	40,19±0,11	40,15±0,08	40,60±0,15	40,36±0,13	43,79±0,17
C 16:1	7,08±0,01 ^{V,c}	7,58±0,34 ^{Y,c}	7,21±0,02 ^{X,c}	7,14±0,03 ^{W,c}	7,02±0,02 ^{U,c}	7,07±0,05 ^{V,c}
C 18:1_{n-7}	13,36±0,01 ^{U,g}	17,37±0,20 ^{V,g}	17,68±0,03 ^{W,g}	18,03±0,07 ^{X,g}	20,01±0,26 ^{Y,g}	20,36±0,38 ^{Z,g}
Σ TDYA	20,44±0,04	24,95±0,20	24,89±0,09	25,17±0,11	27,03±0,20	27,43±0,25
C 18:2_{n-6}	2,65±0,09 ^{V,a}	2,63±0,03 ^{U,a}	2,70±0,01 ^{W,a}	2,74±0,45 ^{X,a}	2,80±0,08 ^{Y,a}	2,92±0,03 ^{Z,a}
C 20:5_{n-3} (EPA)	9,55±0,03 ^{Z,e}	8,02±0,13 ^{Y,d}	7,97±0,03 ^{X,d}	7,62±0,03 ^{W,d}	7,54±0,05 ^{V,d}	7,46±0,09 ^{U,d}
C 22:6_{n-3} (DHA)	11,10±0,25 ^{U,f}	15,59±0,02 ^{Z,f}	15,24±0,04 ^{Y,f}	15,09±0,01 ^{X,f}	14,97±0,19 ^{W,f}	14,60±0,11 ^{V,f}
Σ ÇDYA	23,30±0,08	26,24±0,09	25,91±0,11	25,45±0,32	25,31±0,13	24,98±0,08
Diğer yağ asitleri	23,19±0,12	8,62±0,08	9,05±0,06	8,78±0,16	7,30±0,05	3,8±0,09

Σ DYA toplam doymuş yağ asitleri, Σ TDYA toplam tekli doymamış yağ asitleri, Σ ÇDYA toplam çoklu doymamış yağ asitleri, aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistikî fark önemlidir (p<0,05), ± , standart hata

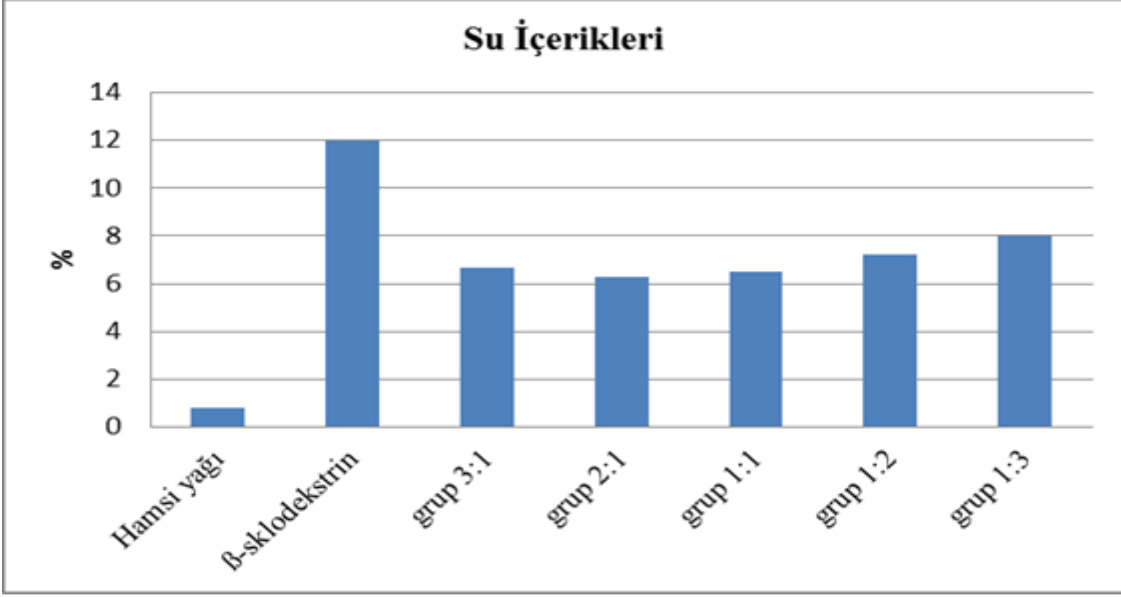
4.1.3. Hamsi yağı ve hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin su içerikleri bulguları

Grupların ve kaplama materyali β -siklodekstrinin su içerikleri Çizelge 4.2 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Gruplar arasında kaplama materyali olarak kullanılan β -siklodekstrinin su içeriği %12,01 ile en fazla tespit edilen örnek olmuştur ve en düşük su içeriği ise hamsi yağında %0,80 olarak, diğer grupların sırasıyla grup 3:1 %6,66, grup 2:1 %6,27, grup 1:1 %6,50, grup 1:2 %7,23, grup 1:3 %7,98 şeklinde tespit edilmiştir. Elde edilen veriler istatistiksel açıdan değerlendirildiğinde grup 3:1, grup 2:1 ve grup 1:1 arasındaki su içeriği farkları istatistiki açıdan önemsiz ($p>0,05$) kabul edilirken; diğer grupların (grup 1:2, grup 1:3 ve β -siklodekstrin, hamsi yağı) su içeriklerinde birbirleri ile olan farklılıkları önemli ($p<0,05$) bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Oluşturulan grupların su içerikleri (%)

Gruplar	Su içerikleri (%)
Hamsi yağı	0,80±0,01 ^a
β -siklodekstrin	12,01±0,08 ^e
3:1	6,66±0,05 ^b
2:1	6,27±0,09 ^b
1:1	6,50±0,09 ^b
1:2	7,23±0,11 ^c
1:3	7,98±0,10 ^d

Aynı sütunda bulunan farklı harflerle gösterilen değerler arasında istatistiki fark önemlidir ($p<0,05$), \pm , standart hata

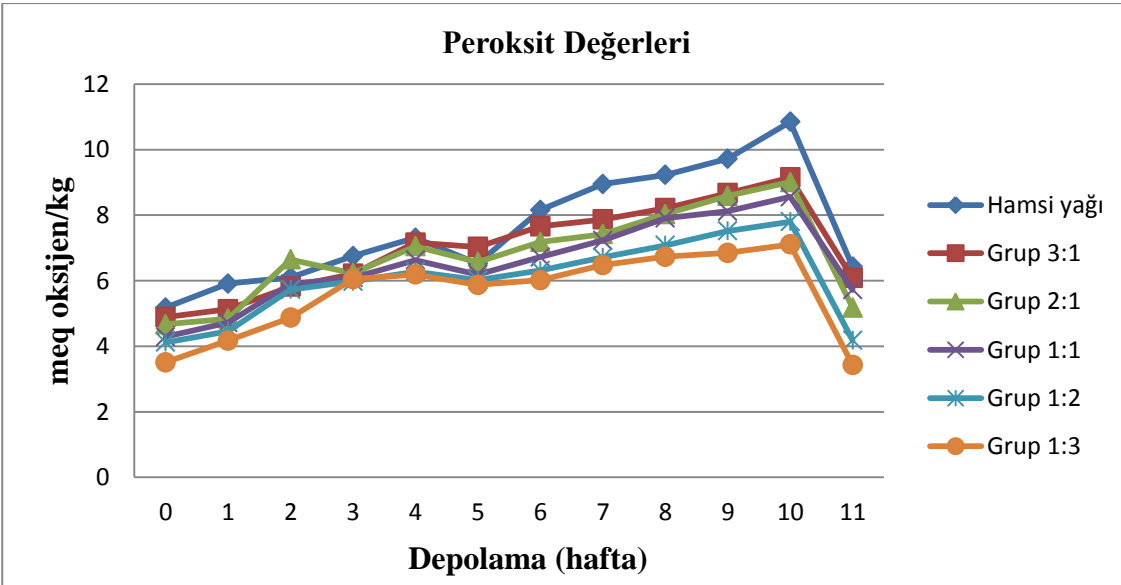


Şekil 4.6. Grupların Karl Fischer yöntemine göre su içeriği (%)

4.2. Hamsi Yağı/β-siklodekstrin Komplekslerinin Oksidatif Kararlılıklarına Ait Bulgular

4.2.1. Peroksit analizi bulguları

Bu araştırmada peroksit analizine ait sonuçlar Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3 ile sunulmuştur.



Şekil 4.7. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin depolama süresince peroksit değerlerindeki değişim (meq O₂/kg)

Peroksit analizinde elde edilen veriler değerlendirildiğinde oluşturulan komplekslerin 11 hafta süresinde peroksit değerlerinde dalgalanmalar meydana geldiği görülmektedir. 25 °C'de karanlık ortamda muhafaza edilen örneklerin, muhafaza süresince peroksit değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Ancak tüm gruplarda 10. haftada peroksit değerinin en yüksek seviyeye ulaştığı ardından ani bir düşüş gösterdiği görülmüştür, bu durum istatistiksel açıdan da önemli ($p<0,05$) bulunmuştur. Grup 3:1 ve hamsi yağının peroksit değerlerinin diğer gruplara göre daha hızlı yükseldiği, β -siklodekstrin oranının en fazla olduğu grup 1:3'de peroksit değerinin diğer gruplara göre daha düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür. β -siklodekstrin ile kompleks oluşturulan örneklerin peroksit değeri ürün tazelik sınır değerini (8-10 meqO₂/kg) muhafaza süresince aşmadığı, hamsi yağının ise lezzet değişim sınırını 10. hafta az miktarda aşarak 10,85 meqO₂/kg peroksit değerine ulaştığı tespit edilmiştir.

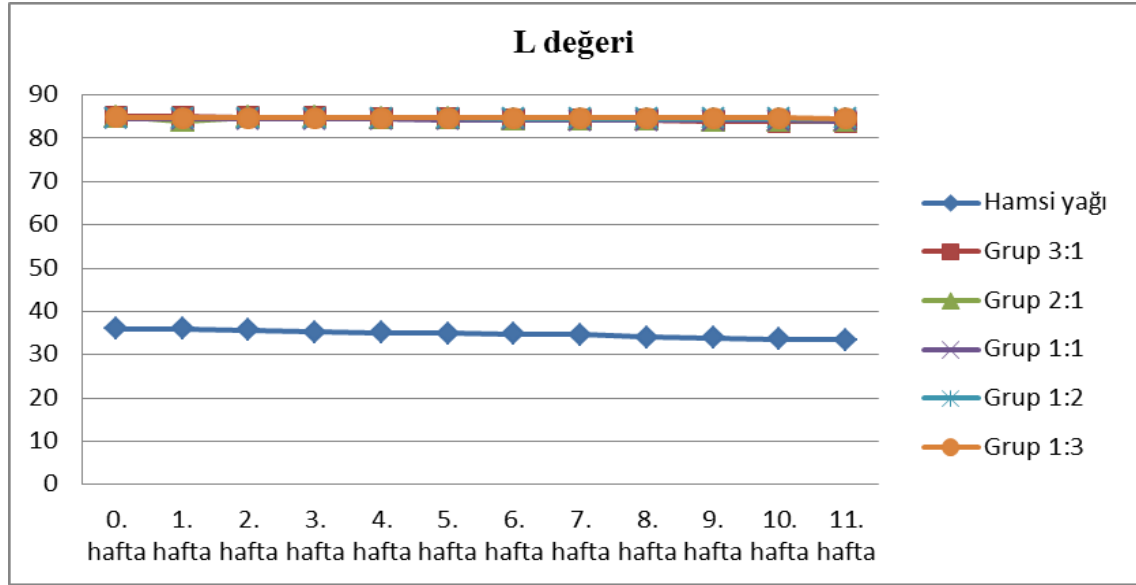
Çizelge 4.3. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin depolama süresince değişen peroksit değerleri (meqO₂/kg)

Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	5,18±0,21 ^{U,a}	4,89±0,41 ^{U,a}	4,67±0,36 ^{V,a}	4,29±0,39 ^{VW,a}	4,12±1,26 ^{W,a}	3,51±0,59 ^{X,a}
1. Hafta	5,91±0,09 ^{W,b}	5,13±0,06 ^{V,a}	4,84±1,23 ^{UV,a}	4,72±2,48 ^{UV,a}	4,46±2,05 ^{UV,b}	4,17±3,01 ^{U,b}
2. Hafta	6,10±0,14 ^{W,bc}	5,82±0,07 ^{V,b}	5,65±0,82 ^{V,b}	5,90±1,26 ^{VW,b}	5,73±0,34 ^{V,c}	4,87±0,22 ^{U,b}
3. Hafta	6,75±0,45 ^{W,d}	6,21±0,23 ^{U,c}	6,23±0,37 ^{UV,c}	6,09±0,04 ^{U,bc}	5,98±0,56 ^{V,c}	6,05±0,45 ^{UV,d}
4. Hafta	7,31±1,21 ^{V,5}	7,16±0,06 ^{V,d}	7,05±1,66 ^{V,d}	6,63±0,27 ^{V,de}	6,28±1,00 ^{U,d}	6,19±1,32 ^{U,d}
5. Hafta	6,52±0,80 ^{VW,cd}	7,03±1,03 ^{W,d}	6,57±1,00 ^{VW,c}	6,19±0,18 ^{UV,bc}	6,02±0,89 ^{UV,c}	5,87±0,17 ^{U,c}
6. Hafta	8,16±0,63 ^{W,f}	7,66±2,42 ^{U,de}	7,18±0,93 ^{V,d}	6,72±2,01 ^{U,cd}	6,31±1,08 ^{U,d}	6,02±1,34 ^{U,d}
7. Hafta	8,95±0,04 ^{X,g}	7,87±0,53 ^{W,e}	7,42±2,01 ^{b,d}	7,23±1,06 ^{V,ef}	6,71±1,21 ^{U,e}	6,48±0,78 ^{U,d}
8. Hafta	9,23±2,31 ^{X,g}	8,21±2,64 ^{W,f}	8,03±0,58 ^{W,e}	7,91±2,00 ^{VW,f}	7,08±0,67 ^{UV,f}	6,73±1,65 ^{U,de}
9. Hafta	9,72±0,10 ^{X,h}	8,67±0,17 ^{W,g}	8,59±1,07 ^{W,f}	8,12±0,45 ^{W,g}	7,52±0,54 ^{V,f}	6,85±0,73 ^{U,de}
10. Hafta	10,85±1,54 ^{Y,i}	9,15±0,41 ^{X,h}	9,01±0,76 ^{WX,g}	8,56±0,14 ^{W,g}	7,80±1,20 ^{V,f}	7,11±0,31 ^{U,e}
11. Hafta	6,43±0,13 ^{Z,cd}	6,08±2,24 ^{Y,bc}	5,18±0,94 ^{X,b}	5,72±0,29 ^{W,b}	4,18±6,10 ^{V,a}	3,43±0,66 ^{U,a}

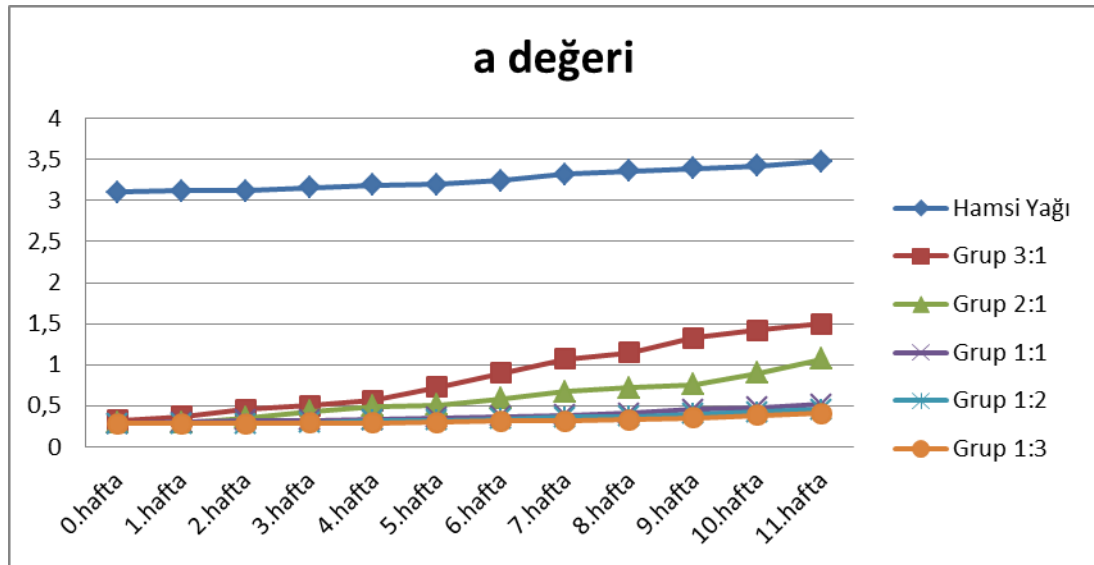
Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir (p<0,05), ± , standart hata

4.2.2. Renk analiz bulguları

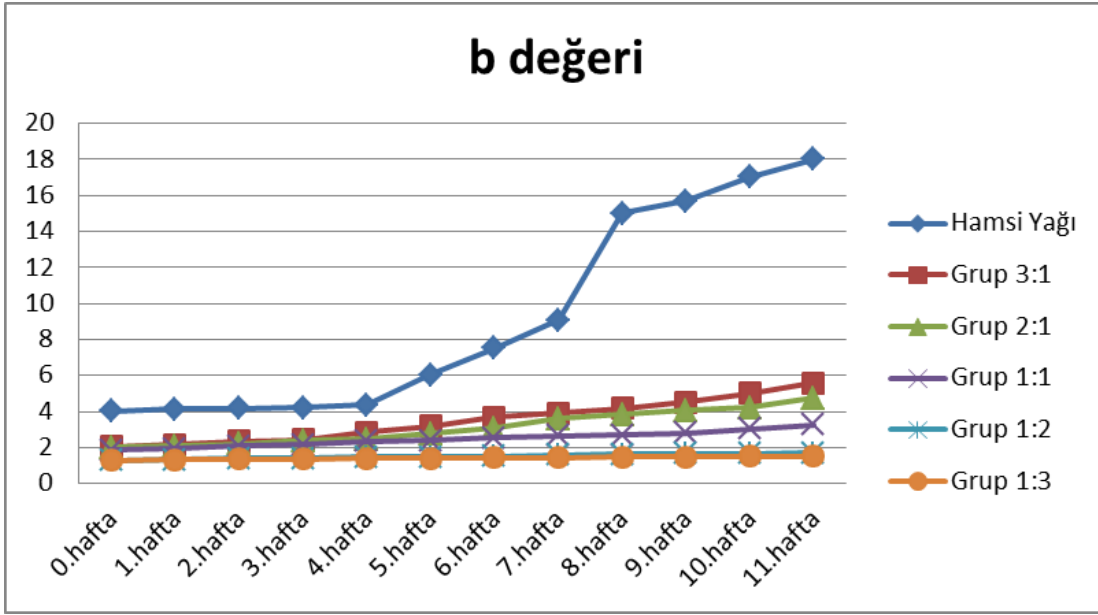
Çalışmamızda depolama süresince ölçülen L (parlaklık) değeri için çizelge 4.4, a (kırmızılık) değeri için çizelge 4.5, b (sarılık) değeri için çizelge 4.6 düzenlenmiştir. Ayrıca yine ayrı olarak L, a, b değerlerinin artış veya azalması grafik olarak sunulmuştur (Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10). Analiz sonuçlarına göre; hamsi yağının kompleks gruplarına oranla L, a ve b değerlerinin istatistiki açıdan farklı ($p<0,05$) olduğu görülmektedir. L değerinde en yüksek seviye $85,07\pm 0,21$ ile 0. haftada grup 2:1'de ölçülürken; en düşük seviye 11. haftada hamsi yağında ($33,52\pm 1,20$) ölçülmüştür. Grupların tümünde ve hamsi yağında analiz süresince L değerinde azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.8. Renk analizinde L değerindeki değişimler



Şekil 4.9. Renk analizinden elde edilen a değerlerindeki değişimler



Şekil 4.10. Grupların ve hamsi yağının depolama süresince b değerindeki değişimler

Çizelge 4.4. L değerindeki değişim bulguları

Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	36,01±0,52 ^{U,l}	85,07±0,21 ^{Y,l}	85,02±0,80 ^{X,l}	84,53±0,08 ^{V,f}	84,79±0,23 ^{W,j}	84,80±0,07 ^{Z,h}
1. Hafta	35,97±0,24 ^{U,k}	84,98±1,53 ^{Z,k}	84,93±0,19 ^{Y,k}	84,47±0,19 ^{V,f}	84,76±0,12 ^{W,i}	84,79±0,12 ^{X,h}
2. Hafta	35,63±0,41 ^{U,j}	84,91±0,12 ^{Z,j}	84,86±2,01 ^{Y,j}	84,41±0,25 ^{V,e}	84,75±0,16 ^{W,i}	84,77±0,04 ^{X,g}
3. Hafta	35,20±1,00 ^{U,i}	84,80±0,57 ^{Y,i}	84,80±0,30 ^{Y,i}	84,40±0,38 ^{V,d}	84,73±2,23 ^{W,h}	84,76±1,21 ^{X,g}
4. Hafta	35,04±0,18 ^{U,h}	84,67±0,22 ^{W,h}	84,72±2,43 ^{X,h}	84,35±0,16 ^{V,d}	84,70±0,18 ^{X,g}	84,74±0,19 ^{Y,f}
5. Hafta	34,92±0,13 ^{U,g}	84,55±1,04 ^{X,g}	84,52±0,20 ^{W,g}	84,30±2,11 ^{V,c}	84,67±0,22 ^{Y,f}	84,72±2,07 ^{Z,e}
6. Hafta	34,83±2,01 ^{U,f}	84,46±0,48 ^{W,f}	84,48±0,35 ^{X,f}	84,22±1,20 ^{V,bc}	84,64±0,13 ^{Y,e}	84,71±1,24 ^{Z,e}
7. Hafta	34,61±0,19 ^{U,e}	84,33±1,07 ^{X,e}	84,31±1,01 ^{W,e}	84,17±0,83 ^{V,b}	84,63±0,21 ^{Y,e}	84,69±1,33 ^{Z,d}
8. Hafta	34,03±1,05 ^{U,d}	84,24±2,16 ^{X,d}	84,20±0,64 ^{W,d}	84,13±0,50 ^{V,b}	84,61±0,09 ^{Y,d}	84,68±0,55 ^{Z,cd}
9. Hafta	33,89±0,78 ^{U,c}	84,03±0,97 ^{V,c}	84,12±1,00 ^{X,c}	84,07±1,09 ^{W,a}	84,58±0,11 ^{Y,c}	84,67±0,23 ^{Z,bc}
10. Hafta	33,64±1,03 ^{U,b}	83,89±1,55 ^{V,b}	84,09±0,04 ^{X,b}	84,05±0,32 ^{W,a}	84,57±2,02 ^{Y,b}	84,66±0,71 ^{Z,b}
11. Hafta	33,52±1,20 ^{U,a}	83,76±0,61 ^{V,a}	83,97±0,13 ^{W,a}	84,03±0,14 ^{X,a}	84,56±0,04 ^{Y,a}	84,64±1,08 ^{Z,a}

Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir (p<0,05), ± , standart hata

Çizelge 4.5. a değerindeki değişim bulguları

Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	3,10±0,21 ^{W,a}	0,32±0,09 ^{V,a}	0,29±0,05 ^{U,a}	0,28±0,11 ^{U,a}	0,28±0,08 ^{U,a}	0,28±0,10 ^{U,a}
1. Hafta	3,12±0,16 ^{X,b}	0,37±0,21 ^{W,b}	0,29±0,07 ^{UV,a}	0,30±0,09 ^{V,b}	0,28±0,05 ^{U,a}	0,28±0,04 ^{U,a}
2. Hafta	3,12±0,06 ^{Y,b}	0,45±0,49 ^{X,c}	0,35±0,06 ^{W,b}	0,32±0,05 ^{V,c}	0,28±0,03 ^{U,a}	0,28±0,08 ^{U,a}
3. Hafta	3,16±0,10 ^{Y,c}	0,50±0,03 ^{X,d}	0,43±0,10 ^{W,c}	0,32±0,07 ^{V,c}	0,29±0,07 ^{U,b}	0,29±0,03 ^{U,b}
4. Hafta	3,19±2,03 ^{Y,c}	0,56±0,27 ^{X,e}	0,49±0,18 ^{W,d}	0,33±0,09 ^{V,c}	0,32±0,03 ^{V,b}	0,29±0,07 ^{U,bc}
5. Hafta	3,20±1,05 ^{Z,d}	0,73±0,52 ^{Y,f}	0,51±0,09 ^{X,e}	0,35±0,11 ^{W,d}	0,32±0,01 ^{V,c}	0,30±0,05 ^{U,bc}
6. Hafta	3,24±0,06 ^{Z,e}	0,90±1,00 ^{Y,g}	0,59±0,23 ^{X,f}	0,37±0,10 ^{W,e}	0,34±0,15 ^{V,d}	0,31±0,02 ^{U,c}
7. Hafta	3,32±0,19 ^{Z,f}	1,07±0,05 ^{Y,h}	0,67±0,16 ^{X,g}	0,38±0,06 ^{W,e}	0,36±0,07 ^{V,d}	0,31±0,01 ^{U,c}
8. Hafta	3,36±1,02 ^{Z,g}	1,15±0,13 ^{Y,i}	0,72±0,19 ^{X,h}	0,41±0,04 ^{W,f}	0,37±0,05 ^{V,e}	0,33±0,20 ^{U,d}
9. Hafta	3,39±0,14 ^{Z,h}	1,33±0,07 ^{Y,j}	0,76±0,12 ^{X,i}	0,45±0,13 ^{W,g}	0,40±0,21 ^{U,c}	0,35±0,09 ^{U,e}
10. Hafta	3,42±0,08 ^{Z,i}	1,42±0,15 ^{Y,k}	0,90±0,20 ^{X,j}	0,48±0,16 ^{W,h}	0,42±0,09 ^{U,f}	0,38±0,11 ^{U,f}
11. Hafta	3,48±0,13 ^{Z,i}	1,50±0,04 ^{Y,l}	1,07±0,54 ^{X,k}	0,52±0,10 ^{W,i}	0,45±0,12 ^{V,g}	0,41±0,03 ^{U,g}

Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir (p<0,05), ± , standart hata

Çizelge 4.6. b değerindeki değişim bulguları

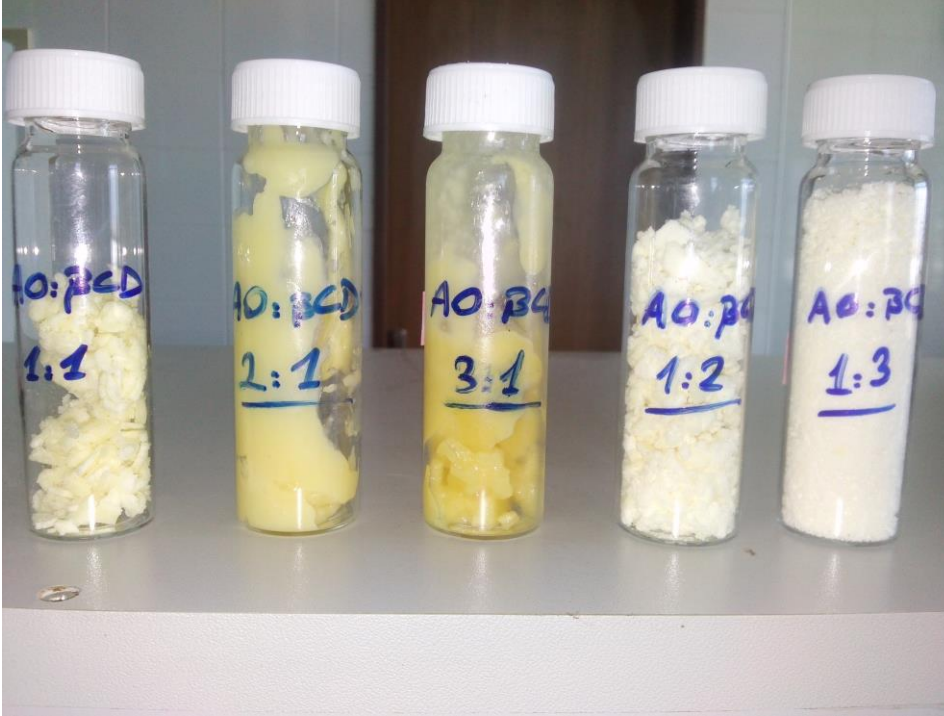
Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	4,02±0,01 ^{Y,a}	2,03±0,16 ^{X,a}	2,00±0,09 ^{W,a}	1,86±0,12 ^{V,a}	1,29±0,04 ^{U,a}	1,30±0,13 ^{U,a}
1. Hafta	4,13±0,20 ^{Z,b}	2,14±0,04 ^{Y,b}	2,08±0,03 ^{W,b}	1,93±0,08 ^{W,b}	1,34±0,41 ^{V,b}	1,32±0,01 ^{U,b}
2. Hafta	4,17±0,14 ^{Z,c}	2,35±0,09 ^{Y,c}	2,19±0,12 ^{W,c}	2,09±0,02 ^{W,c}	1,38±0,05 ^{V,c}	1,35±0,08 ^{U,c}
3. Hafta	4,22±0,03 ^{Z,d}	2,42±0,11 ^{Y,d}	2,37±0,15 ^{W,d}	2,16±0,05 ^{W,d}	1,40±0,02 ^{V,d}	1,36±0,04 ^{U,d}
4. Hafta	4,38±1,02 ^{Z,e}	2,86±0,52 ^{Y,e}	2,46±0,07 ^{W,e}	2,33±0,18 ^{W,e}	1,47±0,01 ^{V,e}	1,38±0,07 ^{U,e}
5. Hafta	6,03±0,05 ^{Z,f}	3,18±0,12 ^{Y,f}	2,78±0,19 ^{W,f}	2,39±0,02 ^{W,f}	1,49±0,05 ^{V,f}	1,39±0,03 ^{U,f}
6. Hafta	7,52±0,45 ^{Z,g}	3,67±0,51 ^{Y,g}	3,06±1,05 ^{W,g}	2,52±0,08 ^{W,g}	1,53±0,03 ^{V,g}	1,42±0,01 ^{U,g}
7. Hafta	9,07±0,19 ^{Z,h}	3,89±0,20 ^{Y,h}	3,61±0,09 ^{W,h}	2,65±0,04 ^{W,h}	1,57±0,07 ^{V,h}	1,43±0,06 ^{U,h}
8. Hafta	15,00±0,17 ^{Z,i}	4,16±1,00 ^{Y,i}	3,82±0,13 ^{W,i}	2,70±1,30 ^{W,i}	1,62±0,01 ^{V,i}	1,47±0,52 ^{U,i}
9. Hafta	15,68±1,01 ^{Z,j}	4,53±0,62 ^{Y,j}	4,05±0,34 ^{W,j}	2,81±0,24 ^{W,j}	1,65±0,11 ^{V,j}	1,49±0,29 ^{U,j}
10. Hafta	17,02±1,20 ^{Z,k}	5,01±0,87 ^{Y,k}	4,22±0,41 ^{W,k}	3,02±0,14 ^{W,k}	1,66±0,06 ^{V,k}	1,50±0,43 ^{U,k}
11. Hafta	18,03±0,53 ^{Z,l}	5,59±0,16 ^{Y,l}	4,73±1,01 ^{W,l}	3,25±0,16 ^{W,l}	1,70±0,02 ^{V,l}	1,52±0,21 ^{U,l}

Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir (p<0,05), ± , standart hata

Çalışmamızda elde edilen renk değişim bulgularına göre; tüm grupların L değerinde muhafaza süresince bir azalma meydana gelmiştir. Muhafaza başlangıç L değerleri sırasıyla hamsi yağı 36,01-33,52, grup 3:1 85,07-83-76, grup 2:1 85,02-83,97, grup 1:1 84,53-84,03, grup 1:2 84,79-84,56, grup 1:3 84,80-84,64 olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın başında hamsi yağı daha transparan bir görünüme sahip iken, muhafaza sonunda mat bir görünüme dönüşmüştür. β -siklodekstrin ile muamele edilen kompleks gruplarında beyaz toz görünümü olduğu tespit edilmiştir.

Grupların muhafaza süresince a değeri değişimlerinde artış meydana gelmiştir. Buna göre elde edilen değerler hamsi yağı 3,10-3,48, grup 3:1 0,32-1,50, grup 2:1 0,29-1,07, grup 1:1 0,28-0,52, grup 1:2 0,28-0,45, grup 1:3 0,28-0,41 olarak ölçülmüştür. Tüm grupların haftalara göre artış gösteren a değerleri istatistiki olarak da değerlendirildiğinde bu artış önemli ($p < 0,05$) bulunmuştur.

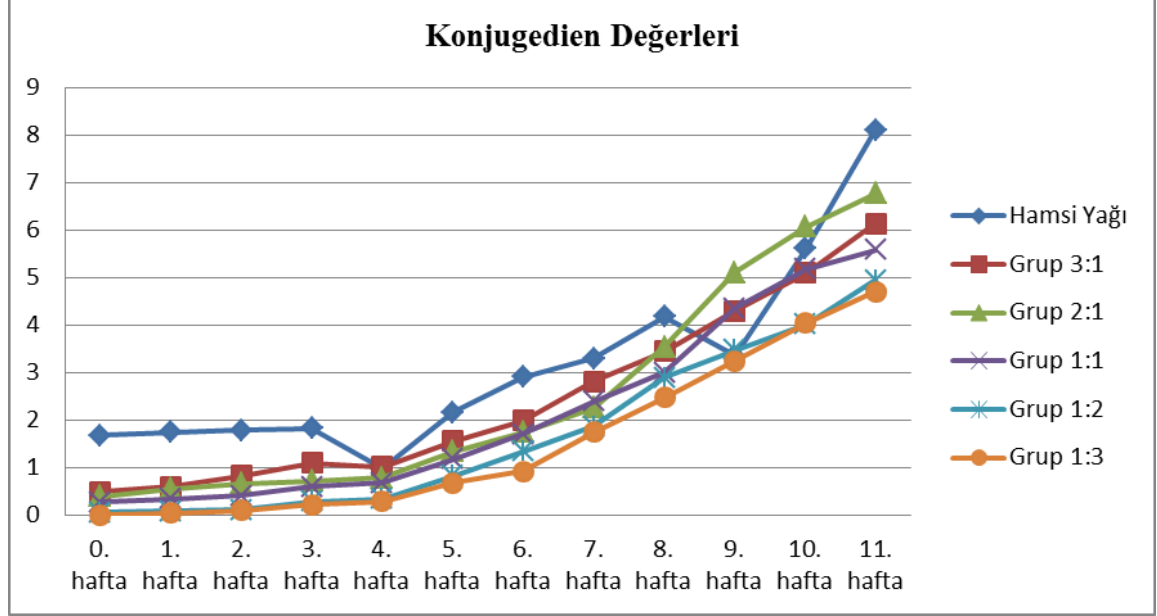
Renk ölçümlerinde sarılık değerini veren b değeri bulgularına göre tüm gruplarda muhafaza süresince bir artış olduğu belirlenmiştir. Grupların b değerleri hamsi yağı 4,02-18,03, grup 3:1 2,03-5,59, grup 2:1 2,00-4,73, grup 1:1 1,86-3,25, grup 1:2 1,29-1,70, grup 1:3 1,30-1,52 olarak tespit edilmiştir. Muhafaza süresince tespit edilen bu artışın haftalara göre önemli ($p < 0,05$) olduğu istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. β -siklodekstrin oranının fazla olduğu gruplarda (grup 1:2 ve grup 1:3) b değerinin diğer kompleksler kadar yükselmediği görülmüştür (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Muhafaza süresi sonunda komplekslerin görünümü

4.2.3. Konjugedien analizi bulguları

Yağların oksidasyonunda önemli bir yere sahip olan bu analize ait bulgular Şekil 4.12 ve Çizelge 4.7’ de verilmiştir.



Şekil 4.12. Oluşturulan grupların konjugedien değerleri

Konjugedien analizinde elde edilen veriler değerlendirildiğinde 0. gün tüm gruplar arasında fark istatistiksel açıdan önemsiz ($p>0,05$) bulunmuştur. Hamsi yağının haftalık periodlardaki analiz sonuçlarına göre; 0-11 hafta arası konjugedien değerleri sırasıyla 1,68, 1,76, 1,79, 1,84, 0,98, 2,17, 2,91, 3,31, 4,18, 3,96, 5,60, 8,12 olarak tespit edilmiştir bu verilere göre 4. ve 9. haftalarda önemli ($p<0,05$) ölçüde azalma meydana geldiği görülmektedir. β -siklodekstrin ile kompleks oluşturulan gruplarda konjugedien değerlerinde muhafaza süresince haftalık düzenli bir artış söz konusudur. Grup 1:3 grup 1:2 siklodekstrin oranı fazla olan gruplarda 5. haftadan itibaren 11. haftaya kadar elde edilen değerler farkı istatistiksel uygulamada önemli ($p<0,05$) olarak tespit edilmiştir.

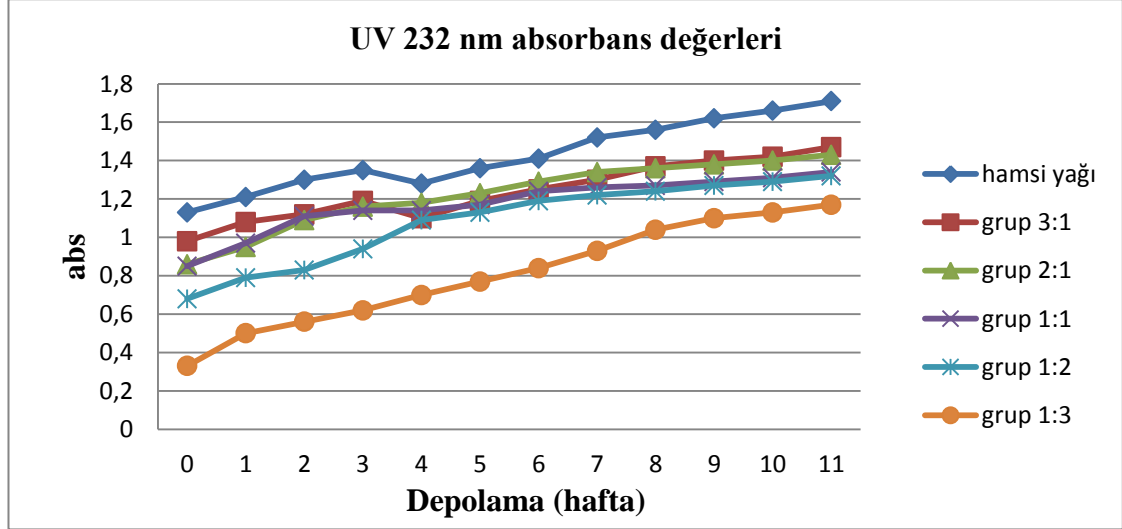
Çizelge 4.7. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinde depolama süresince konjugedien değerindeki değişimler

Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	1,68±0,04 ^{U,e}	0,50±0,04 ^{U,f}	0,40±0,01 ^{U,g}	0,28±0,01 ^{U,h}	0,07±0,00 ^{U,h}	0,01±0,01 ^{U,i}
1. Hafta	1,76±0,07 ^{X,e}	0,61±0,04 ^{W,f}	0,56±0,03 ^{W,g}	0,35±0,07 ^{V,h}	0,09±0,00 ^{U,h}	0,05±0,00 ^{U,i}
2. Hafta	1,79±0,04 ^{Y,e}	0,83±0,03 ^{X,f}	0,67±0,01 ^{W,g}	0,42±0,035 ^{V,h}	0,12±0,01 ^{U,h}	0,11±0,02 ^{U,h}
3. Hafta	1,84±0,01 ^{U,e}	1,11±0,07 ^{U,e}	0,73±0,12 ^{U,g}	0,61±0,04 ^{U,h}	0,29±0,03 ^{U,h}	0,22±0,01 ^{U,h}
4. Hafta	0,98±0,16 ^{W,e}	1,03±0,10 ^{X,e}	0,80±0,03 ^{VW,f}	0,69±0,03 ^{V,h}	0,35±0,00 ^{U,h}	0,29±0,03 ^{U,h}
5. Hafta	2,17±0,25 ^{X,d}	1,56±0,14 ^{W,e}	1,35±0,11 ^{VW,f}	1,18±0,07 ^{V,g}	0,83±0,01 ^{U,g}	0,69±0,01 ^{U,g}
6. Hafta	2,91±0,15 ^{Y,d}	2,00±0,12 ^{X,d}	1,76±0,02 ^{WX,e}	1,71±0,04 ^{W,f}	1,35±0,01 ^{V,f}	0,93±0,01 ^{U,f}
7. Hafta	3,31±0,10 ^{W,c}	2,82±0,09 ^{W,d}	2,27±0,01 ^{V,e}	2,40±0,05 ^{V,e}	1,88±0,01 ^{U,e}	1,76±0,01 ^{U,e}
8. Hafta	4,18±0,04 ^{X,c}	3,46±0,26 ^{WX,d}	3,55±0,06 ^{W,d}	3,01±0,02 ^{V,d}	2,90±0,02 ^{UV,d}	2,49±0,04 ^{U,d}
9. Hafta	3,96±0,48 ^{U,b}	4,31±0,09 ^{V,c}	5,12±0,08 ^{W,c}	4,36±0,02 ^{V,c}	3,49±0,02 ^{U,c}	3,25±0,04 ^{U,c}
10. Hafta	5,60±0,30 ^{V,b}	5,10±0,27 ^{W,b}	6,08±0,23 ^{V,b}	5,19±0,10 ^{V,b}	4,03±0,03 ^{U,b}	4,05±0,10 ^{U,b}
11. Hafta	8,12±0,27 ^{X,a}	6,15±0,21 ^{VW,a}	6,78±0,11 ^{W,a}	5,59±0,20 ^{V,a}	4,96±0,22 ^{U,a}	4,71±0,03 ^{U,a}

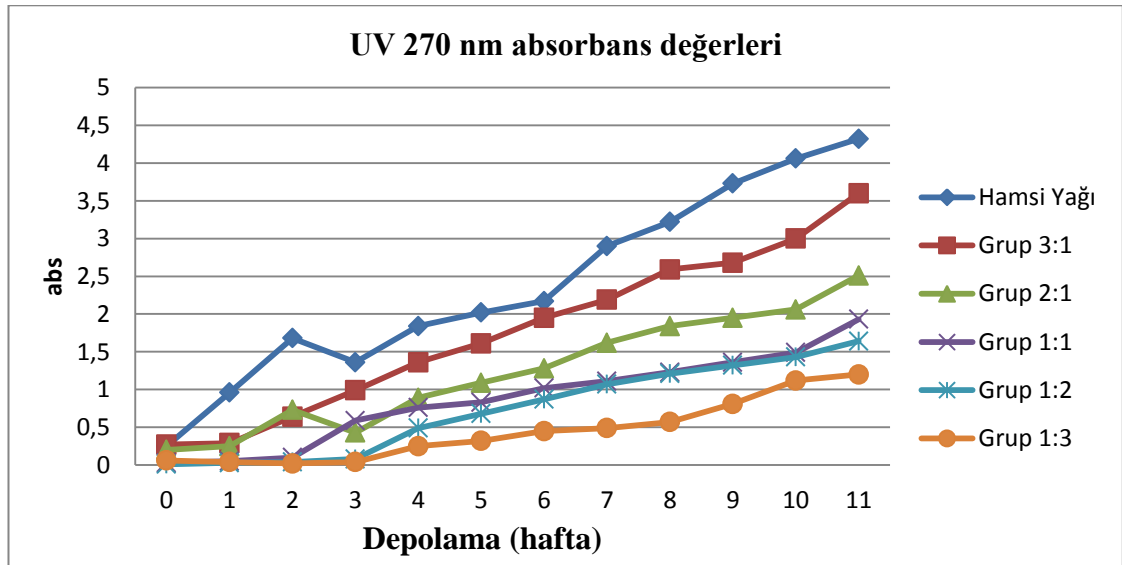
Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir (p<0,05), ± , standart hata

4.2.4. UV Spektrum analizi bulguları

Yapılan araştırmada elde edilen hamsi yağı ve hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin UV-spektrum değerleri Şekil 4.13 ve Çizelge 4.8'de 232 nm'de; Şekil 4.14 ve Çizelge 4.9'da ise 270 nm'deki ölçümleri belirtmektedir.



Şekil 4.13. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinde 232 nm absorbans değerindeki değişimler



Şekil 4.14. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinde 270 nm absorbans değerindeki değişimleri

Çizelge 4.8. UV- spektrum analizinde hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin 232 nm absorbands değerleri

Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	1,13±0,01 ^{X,a}	0,98±0,02 ^{W,a}	0,86±0,02 ^{W,a}	0,85±0,01 ^{W,a}	0,68±0,05 ^{V,a}	0,33±0,01 ^{U,a}
1. Hafta	1,21±0,01 ^{Y,b}	1,08±0,03 ^{X,b}	0,95±0,06 ^{W,b}	0,97±0,02 ^{W,b}	0,79±0,08 ^{V,b}	0,50±0,06 ^{U,a}
2. Hafta	1,30±0,01 ^{Y,c}	1,12±0,01 ^{X,b}	1,09±0,07 ^{W,c}	1,11±0,02 ^{W,c}	0,83±0,03 ^{V,b}	0,56±0,02 ^{U,a}
3. Hafta	1,35±0,02 ^{Y,d}	1,19±0,02 ^{X,c}	1,16±0,03 ^{X,c}	1,14±0,11 ^{W,c}	0,94±0,03 ^{V,c}	0,62±0,00 ^{U,b}
4. Hafta	1,28±0,01 ^{Y,c}	1,10±0,02 ^{V,b}	1,18±0,03 ^{X,d}	1,15±0,05 ^{WX,c}	1,09±0,04 ^{VW,d}	0,70±0,12 ^{U,c}
5. Hafta	1,36±0,00 ^{W,d}	1,19±0,01 ^{V,c}	1,23±0,02 ^{V,d}	1,17±0,09 ^{V,c}	1,13±0,13 ^{V,e}	0,77±0,05 ^{U,d}
6. Hafta	1,41±0,01 ^{X,d}	1,25±0,01 ^{V,c}	1,29±0,03 ^{W,e}	1,24±0,03 ^{V,d}	1,19±0,07 ^{V,e}	0,84±0,08 ^{U,d}
7. Hafta	1,52±0,03 ^{Y,e}	1,30±0,04 ^{X,d}	1,34±0,11 ^{X,e}	1,26±0,04 ^{W,d}	1,22±0,03 ^{V,e}	0,93±0,01 ^{U,d}
8. Hafta	1,56±0,02 ^{Y,f}	1,37±0,00 ^{X,d}	1,36±0,05 ^{U,e}	1,27±0,02 ^{W,e}	1,24±0,04 ^{V,f}	1,04±0,50 ^{U,d}
9. Hafta	1,62±0,01 ^{X,g}	1,40±0,05 ^{W,e}	1,38±0,04 ^{U,e}	1,29±0,01 ^{V,e}	1,27±0,01 ^{V,f}	1,10±0,10 ^{U,d}
10. Hafta	1,66±0,01 ^{X,h}	1,42±0,10 ^{W,e}	1,40±0,02 ^{U,e}	1,31±0,06 ^{V,f}	1,29±0,01 ^{V,f}	1,13±0,05 ^{U,d}
11. Hafta	1,71±0,06 ^{X,h}	1,47±0,08 ^{W,f}	1,43±0,06 ^{U,e}	1,34±0,01 ^{V,f}	1,32±0,08 ^{V,f}	1,17±0,06 ^{U,d}

Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir (p<0,05), ± , standart hata

Çizelge 4.9. UV- spektrum analizinde hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin 270 nm absorbands değerleri

Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	0,25±0,01 ^{W,a}	0,27±0,06 ^{X,a}	0,20±0,01 ^{V,a}	0,03±0,00 ^{U,a}	0,03±0,00 ^{U,a}	0,04±0,01 ^{U,a}
1. Hafta	0,96±0,05 ^{Y,b}	0,29±0,02 ^{X,a}	0,25±0,00 ^{W,b}	0,05±0,01 ^{V,a}	0,03±0,01 ^{U,a}	0,06±0,01 ^{V,a}
2. Hafta	1,68±0,00 ^{Z,c}	0,64±0,11 ^{Y,b}	0,73±0,09 ^{W,c}	0,10±0,06 ^{X,b}	0,04±0,01 ^{V,a}	0,05±0,01 ^{U,a}
3. Hafta	1,36±0,01 ^{Z,d}	0,99±0,05 ^{Y,c}	0,43±0,12 ^{W,d}	0,59±0,13 ^{X,c}	0,28±0,03 ^{V,b}	0,08±0,04 ^{U,a}
4. Hafta	1,84±0,00 ^{Z,e}	1,36±0,03 ^{Y,d}	0,89±0,04 ^{X,e}	0,76±0,01 ^{Y,d}	0,49±0,08 ^{V,c}	0,25±0,09 ^{U,b}
5. Hafta	2,02±0,02 ^{Z,f}	1,61±0,08 ^{Y,e}	1,09±0,06 ^{X,f}	0,83±0,07 ^{Y,e}	0,68±0,03 ^{V,d}	0,32±0,05 ^{U,c}
6. Hafta	2,17±0,02 ^{Z,g}	1,95±0,01 ^{Y,f}	1,28±0,02 ^{X,g}	1,02±0,12 ^{Y,f}	0,87±0,17 ^{V,e}	0,45±0,10 ^{U,d}
7. Hafta	2,90±0,01 ^{Z,h}	2,19±0,00 ^{Y,g}	1,62±0,01 ^{X,h}	1,11±0,02 ^{Y,g}	1,07±0,03 ^{V,f}	0,49±0,07 ^{U,d}
8. Hafta	3,22±0,90 ^{Z,i}	2,59±0,03 ^{Y,h}	1,84±0,25 ^{X,i}	1,23±0,01 ^{Y,h}	1,21±0,53 ^{V,g}	0,57±0,13 ^{U,e}
9. Hafta	3,73±0,05 ^{Z,j}	2,68±0,10 ^{Y,i}	1,95±0,08 ^{X,j}	1,36±0,00 ^{Y,i}	1,32±0,20 ^{V,h}	0,81±0,33 ^{U,f}
10. Hafta	4,06±0,16 ^{Z,k}	3,00±0,21 ^{Y,j}	2,06±0,00 ^{X,k}	1,49±0,04 ^{Y,j}	1,43±0,05 ^{V,i}	1,12±0,07 ^{U,g}
11. Hafta	4,32±0,03 ^{Z,l}	3,60±0,07 ^{Y,k}	2,51±0,05 ^{X,l}	1,93±0,01 ^{Y,k}	1,64±0,09 ^{V,j}	1,20±0,01 ^{U,h}

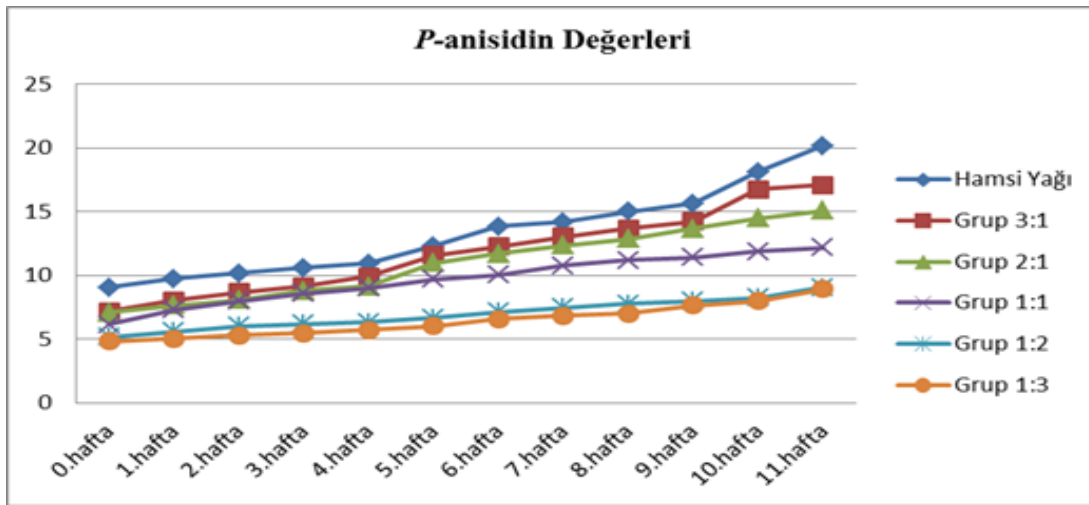
Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir (p<0,05), ± , standart hata

Araştırmamızda muhafaza süresince elde edilen 232 nm UV absorbans değerlerinde tüm gruplarda bir artış olmuştur. 0. hafta UV₂₃₂ bulgularına göre; hamsi yağı 1,13, grup 3:1 0,98, grup 2:1 0,86, grup 1:1 0,85, grup 1:2 0,68, grup 1:3 0,33 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde grup 3:1, grup 2:1 ve grup 1:1 arasında fark önemsiz ($p>0,05$) diğer grupların aralarındaki fark önemli ($p<0,05$) bulunmuştur. Ayrıca β -siklodekstrin komplekslerinin UV₂₃₂ absorbans değerlerinin hamsi yağı kadar yükselmediği tespit edilmiştir.

Grupların UV analizinde 270 nm absorbans değerleri ise muhafaza süresince düzenli bir artış göstermiştir. Hamsi yağında muhafaza başlangıç ve sonu UV₂₇₀ absorbans değeri 0,25-4,32 olarak tespit edilmiştir. Grupların ise sırasıyla grup 3:1 0,27-3,60, grup 2:1 0,20-2,51, grup 1:1 0,03-1,93, grup 1:2 0,03-1,64, grup 1:3 0,04-1,20'dir. Grupların muhafaza süresince kontrol grubu kadar UV₂₇₀ absorbans değerlerinin yükselmediği tespit edilmiştir.

4.2.5. Para-anisidin analizi bulguları

Peroksitler oksidasyona uğramış bir yağın ileri safhalarında karbonil gibi dekompoze olmuş ikincil türlere dönüşmektedir. *p*- anisidin değeri, yüksek molekül ağırlıklı karbonil bileşiklerini (aldehitler, alkenler vs.) ifade etmektedir (Akoğlu 2012). Şekil 4.15'de ve çizelge 4.10' da çalışmamızın depolama süresi boyunca elde edilen *p*-anisidin değerleri verilmiştir. Buna göre 0. haftada en yüksek *p*-anisidin değeri hamsi yağında $9,03\pm 1,13$ ölçülürken, sırasıyla grup 3:1 $7,15\pm 0,09$, grup 2:1 $7,08\pm 0,04$, grup 1:1 $6,13\pm 0,45$, grup 1:2 $5,17\pm 0,56$ ve grup 1:3 $4,81\pm 1,02$ olarak tespit edilmiştir. Grupların 0. haftada istatistiksel olarak *p*-anisidin değerlerinin farklı ($p<0,05$) olduğu bulunmuştur. Kompleks oluşturulmasını takiben haftada bir gün yapılan analizlerde tüm grupların birbirleriyle olan *p*-anisidin değeri farkı önemli ($p<0,05$) olarak tespit edilirken; depolama süresi sonunda 11. hafta *p*- anisidin ölçümlerinde hamsi yağı $20,15\pm 1,03$, grup 3:1 $17,08\pm 1,52$, grup 2:1 $15,03\pm 1,16$, grup 1:1 $12,17\pm 0,06$, grup 1:2 $9,04\pm 0,80$, grup 1:3 $8,92\pm 1,13$ olarak hesaplanmıştır. 11 hafta boyunca grupların tümünde *p*-anisidin değerinde düzenli bir artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.15. Hamsi yağı ve oluşturulan komplekslerin *p*-anisidin değerindeki değişim

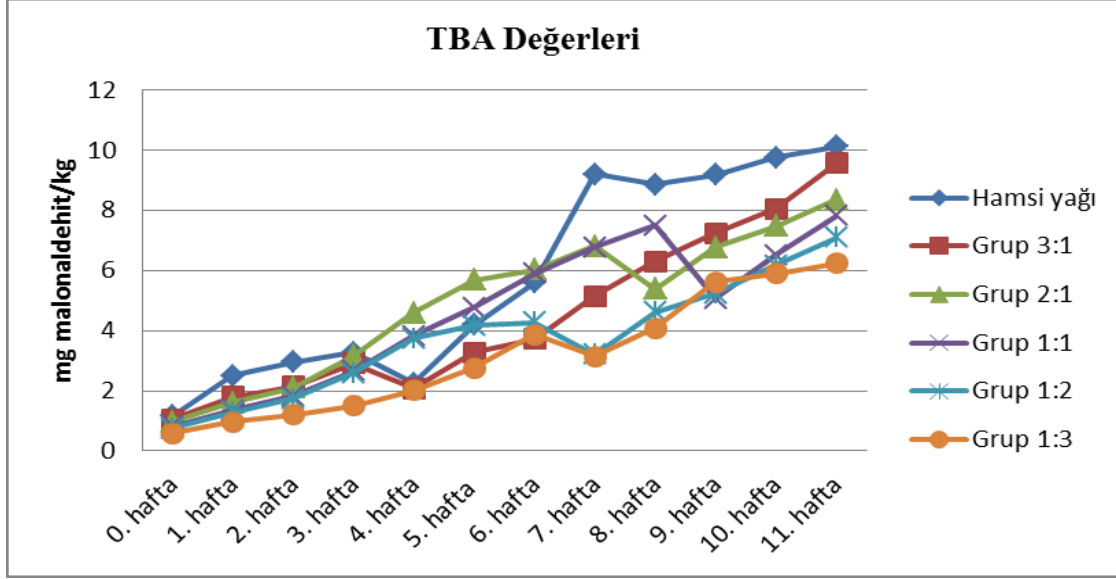
Çizelge 4.10. Hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin ve kontrol grubunun *p*-anisidin değerlerinde meydana gelen değişim

Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	9,03±1,13 ^{Z,a}	7,15±0,09 ^{Y,a}	7,08±0,04 ^{X,a}	6,13±0,45 ^{W,a}	5,17±0,56 ^{V,a}	4,81±1,02 ^{U,a}
1. Hafta	9,75±0,62 ^{Z,b}	8,01±0,16 ^{Y,b}	7,63±0,37 ^{X,b}	7,31±1,10 ^{W,b}	5,59±1,14 ^{V,b}	5,04±0,08 ^{U,b}
2. Hafta	10,16±1,09 ^{Z,c}	8,68±0,28 ^{Y,c}	8,06±0,59 ^{X,c}	7,98±0,09 ^{W,c}	6,02±0,09 ^{V,c}	5,27±0,63 ^{U,c}
3. Hafta	10,58±0,58 ^{Z,d}	9,13±0,05 ^{Y,d}	8,71±1,07 ^{X,d}	8,59±0,17 ^{W,d}	6,17±1,13 ^{V,d}	5,46±0,39 ^{U,d}
4. Hafta	10,92±0,07 ^{Z,e}	9,90±1,04 ^{Y,e}	9,12±0,38 ^{X,e}	9,00±0,36 ^{W,e}	6,33±0,08 ^{V,e}	5,71±0,05 ^{U,e}
5. Hafta	12,28±0,09 ^{Z,f}	11,55±1,33 ^{Y,f}	10,96±2,01 ^{X,f}	9,67±1,09 ^{W,f}	6,65±0,07 ^{V,f}	6,02±0,37 ^{U,f}
6. Hafta	13,83±2,02 ^{Z,g}	12,27±0,08 ^{Y,g}	11,70±0,15 ^{X,g}	10,04±0,54 ^{W,g}	7,11±1,03 ^{V,g}	6,56±0,26 ^{U,g}
7. Hafta	14,19±0,17 ^{Z,h}	13,02±0,13 ^{Y,h}	12,33±0,53 ^{X,h}	10,78±0,08 ^{W,h}	7,47±0,81 ^{V,h}	6,84±0,93 ^{U,h}
8. Hafta	15,01±0,24 ^{Z,i}	13,66±0,09 ^{Y,i}	12,87±0,69 ^{X,i}	11,20±1,00 ^{W,i}	7,76±0,07 ^{V,i}	7,00±1,17 ^{U,i}
9. Hafta	15,61±0,16 ^{Z,j}	14,21±0,65 ^{Y,j}	13,67±1,01 ^{X,j}	11,42±0,51 ^{W,j}	8,00±0,53 ^{V,j}	7,65±0,39 ^{U,j}
10. Hafta	18,09±2,04 ^{Z,k}	16,73±0,81 ^{Y,k}	14,49±0,59 ^{X,k}	11,85±2,03 ^{W,k}	8,24±1,41 ^{V,k}	8,00±0,72 ^{U,k}
11. Hafta	20,15±1,03 ^{Z,l}	17,08±1,52 ^{Y,l}	15,03±1,16 ^{X,l}	12,17±0,06 ^{W,l}	9,04±0,80 ^{V,l}	8,92±1,13 ^{U,l}

Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir ($p<0,05$), \pm , standart hata

4.2.6. Tiyobarbitürik asit reaktif bileşikleri (TBARS) analiz bulguları

Çalışmamızda on bir hafta süresince elde edilen kontrol grubu ve kompleks grupların TBARS analiz değerleri Şekil 4.16 ve Çizelge 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.16 Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinde depolama süresince meydana gelen TBARS değişimleri

Çalışmamızda elde edilen TBARS değerlerine göre muhafaza başlangıç değerleri hamsi yağı 1,17, grup 3:1 1,05, grup 2:1 0,97, grup 1:1 0,83, grup 1:2 0,75 ve grup 1:3 0,58 mgMA/kg olarak tespit edilmiştir. 11 hafta sonunda bu değerlerin artış göstererek sırasıyla 10,12, 9,57, 8,34, 7,82, 7,10, 6,23 mgMA/kg’a yükseldiği yapılan analizler sonucu hesaplanmıştır.

Çizelge 4.11. Hamsi yağı ve hamsi yağı/siklodekstrin komplekslerinin muhafaza süresince TBARS değerleri (mgMA/kg)

Süre	Hamsi yağı	Grup 3:1	Grup 2:1	Grup 1:1	Grup 1:2	Grup 1:3
0. Hafta	1,17±0,02 ^{W,a}	1,05±0,09 ^{VW,a}	0,97±0,10 ^{VW,a}	0,83±0,09 ^{UV,a}	0,75±0,07 ^{UV,a}	0,58±0,11 ^{U,a}
1. Hafta	2,50±0,11 ^{W,bc}	1,80±0,21 ^{V,b}	1,62±0,12 ^{V,b}	1,36±0,11 ^{UV,ab}	1,28±0,09 ^{UV,b}	0,97±0,22 ^{U,ab}
2. Hafta	2,96±0,18 ^{W,cd}	2,15±0,03 ^{V,c}	2,09±0,11 ^{V,b}	1,82±0,29 ^{UV,b}	1,73±0,23 ^{UV,b}	1,21±0,11 ^{U,bc}
3. Hafta	3,28±0,13 ^{W,d}	2,92±0,23 ^{VW,d}	3,16±0,55 ^{W,c}	2,65±0,13 ^{V,c}	2,58±0,11 ^{V,c}	1,50±0,15 ^{U,c}
4. Hafta	2,25±0,12 ^{U,b}	2,08±0,09 ^{U,bc}	4,59±0,17 ^{W,d}	3,83±0,21 ^{V,d}	3,75±0,22 ^{V,d}	2,01±0,11 ^{U,d}
5. Hafta	4,18±0,02 ^{W,e}	3,27±0,09 ^{V,e}	5,68±0,25 ^{X,ef}	4,77±0,23 ^{W,e}	4,16±0,06 ^{W,e}	2,77±0,23 ^{U,e}
6. Hafta	5,60±0,17 ^{W,f}	3,76±0,21 ^{U,e}	6,02±0,08 ^{W,f}	5,89±0,26 ^{W,f}	4,28±0,08 ^{V,e}	3,86±0,20 ^{UV,g}
7. Hafta	9,21±0,06 ^{X,h}	5,15±0,03 ^{V,f}	6,82±0,29 ^{W,g}	6,76±0,25 ^{W,g}	3,20±0,09 ^{U,d}	3,15±0,08 ^{U,f}
8. Hafta	8,86±0,35 ^{Y,g}	6,30±0,12 ^{W,g}	5,38±0,14 ^{V,e}	7,49±0,16 ^{X,h}	4,61±0,23 ^{U,e}	4,08±0,10 ^{U,g}
9. Hafta	9,18±0,06 ^{Y,h}	7,23±0,13 ^{X,h}	6,76±0,10 ^{W,g}	5,07±0,15 ^{U,e}	5,24±0,06 ^{UV,f}	5,62±0,15 ^{V,h}
10. Hafta	9,75±0,16 ^{X,h}	8,06±0,14 ^{W,i}	7,48±0,21 ^{V,h}	6,51±0,19 ^{U,g}	6,17±0,13 ^{U,g}	5,90±0,17 ^{U,hi}
11. Hafta	10,12±0,05 ^{Y,i}	9,57±0,22 ^{X,j}	8,34±0,18 ^{W,i}	7,82±0,28 ^{VW,h}	7,10±0,14 ^{V,h}	6,23±0,08 ^{U,i}

Aynı satırda farklı büyük harfleri (U,V,W) ve aynı sütunda farklı küçük harfleri (a,b,c) bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir ($p<0,05$), ± , standart hata

4.3. Duyusal Analiz Bulguları

Çalışmada hamsi yağı ve oluşturulan hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin duyusal değerlendirmeleri, kompleks oluşumu tamamlandığı gün 10 kişilik panelist ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerin ortalamaları alınarak, istatistiksel olarak değerlendirilmesinin sonuçları ise Çizelge 4.13’ de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Örneklerin duyusal analiz puanları

Gruplar	Koku	Yapısal Durum	Tad	Renk
Hamsi Yağı	3,10±0,23 ^a	1,00±0,01 ^a	3,40±0,26 ^a	2,80±0,29 ^a
3:1	3,30±0,21 ^a	2,30±0,15 ^b	3,70±0,21 ^a	2,80±0,29 ^a
2:1	3,20±0,24 ^a	2,70±0,15 ^b	4,00±0,25 ^{ab}	3,10±0,17 ^a
1:1	4,50±0,16 ^b	3,40±0,16 ^c	4,00±0,21 ^{ab}	3,50±0,30 ^{ab}
1:2	4,70±0,15 ^b	3,60±0,16 ^c	4,60±0,16 ^b	4,00±0,25 ^{bc}
1:3	4,70±0,15 ^b	4,70±0,16 ^d	4,60±0,16 ^b	4,60±0,16 ^c

Aynı sütunda farklı harfleri bulunduran değerler arasında istatistiki fark önemlidir ($p < 0,05$), \pm , standart hata

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde panelistler tarafından koku değerlendirmesinde en yüksek puanı 4,70±0,15 ile grup 1:3 ve grup 1:2’nin aldığı fakat grup 1:1’den (4,50±0,16) istatistiki olarak farklı olmadığı ($p > 0,05$) görülmektedir. Kompleks yapısı oluşturma açısından grup 1:3’ün yüksek puan (4,70±0,16) aldığı görülmektedir. Tad bakımından en düşük beğeniyi hamsi yağı 3,40±0,26 puanla alırken, en yüksek puanı β -siklodekstrin oranı en fazla olan grup 1:3 4,60±0,16 puan almıştır. Hamsi yağının kendine has rengi panelistlerin değerlendirmesinde 2,80±0,29 puan alırken, oluşturulan komplekslerden grup 1:2 ve grup 1:3 sırasıyla 4,00±0,25 ve 4,60±0,16 puan almışlardır.

5. TARTIŞMA

5.1. Hamsi Yağı/ β -Siklodekstrin Komplekslerinin Karakter Özellikleri

5.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Binsi vd' nin (2017) gam arabik (akasya sakızı) ve adaçayı polifenollerini ile spreyle kurutma yöntemini kullanarak hamsi yağın mikroenkapsüle etmişlerdir. Emülsiyonlarını oluştururken sodyum kazeinat ve arabik gam konak polimer, adaçayı ekstraktını ise konak stabilizatörü olarak kullanmışlardır. Arabik gam ve adaçayı ekstraktı ile oluşturdukları balık yağı enkapsüllerinin, sadece arabik gam ile kaplanan gruba göre daha yüksek oranda enkapsülasyon verimine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında mikroenkapsüllerin morfolojik yapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskobunu (SEM) kullanmışlardır. Elde ettikleri SEM görüntülerine göre; her iki numunede de geniş değişken aralığına sahip partikül boyutları gözlemlenmiştir. İki numunenin boyutlarındaki bu fark, arabik gam ve adaçayı ile kaplanan grup için daha yüksek tespit edilmiştir; bu da, atomize edilmiş yalnız arabik gam içeren grubun emülsiyon damlacıklarının bozulmamış polimerler (yağ kapsüllemesine girmemiş olan), serbest yağ damlaları ve yağ kapsüllerinin bir karışımı olduğundan kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir.

Tatar ve Kahyaoglu (2014) hamsi yağının mikroenkapsülasyonunun emülsiyon karakterizasyonu ve yanıt yüzey metodu ile optimizasyonunu inceledikleri çalışmalarında, arabik gam ve maltodekstrin ile hamsi yağın mikroenkapsüle etmişlerdir. Kurutma yöntemi olarak spreyle kurutmanın kullanıldığı çalışmada yanıt yüzey metodu için hava giriş sıcaklığının 160-190 °C, peristatik pompa oranının % 20-40 yağın kaplanma oranının 2/1-4/1 w/w olduğu şartlardaki etkilerini araştırmışlardır. Örneklerinin morfolojik yapılarını incelemek için uyguladıkları SEM analizine göre; arabik gam ve maltodekstrin ile kaplanan örneklerin benzer şekilde yuvarlak partiküller olduğunu fakat farklı partikül boyutlarına sahip olduklarını, ayrıca mikrokapsüllerin yüzeylerinin fazla pürüzlü yapıda olduklarını ifade etmişlerdir.

Pourshouri vd (2014) konak materyallerinin kompozisyonunun 180 °C spreyle kurutma ile mikroenkapsüle edilen balık yağları üzerindeki fizikokimyasal etkilerini incelemişlerdir. Dört farklı kaplama materyali kombinasyonlarını (balık jelatin, kitosan, jelatin-kitosan kombinasyonu ve mikrobiyal transglutaminaz (MTGase) maltodekstrin karışımı), iki farklı balık yağına uygulamışlardır ve %40 katı emülsiyonlar elde etmişlerdir. Toz örneklerinin mikro yapılarını SEM ile incelediklerinde, tüm örneklerin yüzeylerinde bazı çatlaklar tespit ettiklerini belirtmişlerdir. Bunun sebebinin kaplama materyallerinin zayıf mikroelastik özelliklerinden dolayı spreyle kurutmanın son basamağında genişlemeye uğramasından kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Chen vd'nin (2013) fitosterol ve limonen ile kapladıkları balık yağını sprey kurutma ve dondurarak kurutma yöntemine göre elde ettikleri örneklerinin stabilitesini ve özelliklerini incelemişlerdir. Elektron mikroskopu sonuçlarında iki farklı yöntem kullanarak kuruttukları örneklerde farklı yapıların oluştuğunu görmüşlerdir. Sprey kurutma yöntemiyle elde edilen örneklerin yuvarlak ve düzgün şekilli, dış yüzeylerinde pürüzlü kıvrımların veya hafif büzölmelerin olduğunu, dondurarak kurutma (liyofilize) yöntemiyle elde ettikleri örneklerin düzensiz, keskin ve kırılmış cam görüntüsünde olduğunu belirtmişlerdir.

Choi vd (2009) β -siklodekstrin ve polikaprolakton (PCL) ile enkapsüle edilmiş balık yağının morfolojik karakterini inceledikleri araştırmalarında TEM (geçirmeli elektron mikroskopisi) kullanmışlardır. β -siklodekstrin ve PCL ile kaplanan balık yağlarını PTA ile boyanan grup ve boyanmayan grup olarak ve düşük voltajda (60 kV) ve yüksek voltajda (200 kV) görüntülenmesini incelemişlerdir. Elde ettikleri TEM görüntülerinde %0,2 PTA ile boyanan grupların hem düşük hem yüksek voltajda düzenli olmayan bir morfolojide oldukları ayrıca koyu siyah renkte göründüklerini ifade etmişlerdir. 60 kV'da PTA ile boyanan yağın yuvarlak şekilli görüldüğünü bunun sebebinin kuruma hazırlığı esnasında yağın buharlaşması nedeniyle olduğunu belirtmişlerdir.

Koç vd'nin 2008 yılında yapmış oldukları araştırmada balık yağının mikroenkapsülasyon işlemini gerçekleştirmek için laktoz-pulluan-jelatin ve pulluan-sakkaroz-jelatin içeren iki farklı karışım hazırlamışlardır. 3000 rpm/dk hava üfleli dondurucuda dondurdukları örneklerini -50 °C kondensör, 10 °C plaka sıcaklığı koşullarında vakum altında 10 saat süre ile kurutmuşlardır. Bu yöntemle hazırladıkları örneklerinin SEM incelemelerinde laktozlu örnekte tanecikli yapı, pulluanlı örnekte ise pelet bir yapının oluştuğunu bildirmişlerdir.

Yapılan bu çalışmada elde edilen SEM görüntülerinde yağ oranı fazla olan grup 3:1 HY/ β -SD'nin istenen hekzanal yapıyı oluşturamadığı, β -siklodekstrin oranına bağlı olarak grupların yüzey morfolojilerinde farklılıklar görüldüğü tespit edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda konakçı-konuk moleküllerinin özelliklerinin farklı olması sebebiyle elde edilen görüntülerde, morfolojik yapı farkları ve partikül boyutlarında farklar mevcuttur. Grup 1:3 HY/ β -SD ve grup 1:2 HY/ β -SD'de β -siklodekstrin kristal şekilli bağlanma yapısı net bir şekilde görülmekle beraber Choi vd'nin (2009) yapmış oldukları çalışmada elde ettikleri SEM görüntüsü ile kıyaslandığında benzerlik göstermektedir.

5.1.2. Hamsi yağı ve Hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin yağ asidi

Safakar vd'nin 2016 yılında fenolik greyfurt çekirdeğinin balık yağı ve palm yağına antioksidan etkisini karşılaştırdıkları çalışmalarında balık yağı olarak hamsi yağının kullanmışlardır. Kullandıkları materyalin yağ asidi kompozisyonunu tespit etmişlerdir. Hamsi yağında en baskın iki yağ asidinin sırasıyla %19,21 ile C16:0 (palmitik asit) ve % 18,5 ile 20:5_{n-3} (EPA) olduğunu rapor etmişlerdir. 22:6_{n-3} (DHA) %12,3, çoklu doymamış yağ asidi %42,52, doymuş yağ asidi %30,87 olarak bildirilmiştir.

Ünlüsayın vd (2016) çalışmalarında oluşturdukları molar oranları 1:1 ve 1:3 olan hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinde kristalizasyon ve yoğurma yöntemlerini uygulayarak elde ettikleri örneklerin çok iyi kaplama alanına sahip olduklarını (sırasıyla %74-78 ve %85-99) bildirmişlerdir. Ham hamsi yağında yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asitleri konsantrasyonunun olduğunu (65,5 g/100g), EPA ve DHA oranlarının (sırasıyla 28,2 ve 22,3 g/100g) yüksek tespit edildiğini belirtmişlerdir. β -siklodekstrin ile oluşturdukları komplekslerde EPA ve DHA değerinin enkapsülasyondan sonra azalma gösterdiği bunun sebebinin ise omega-3 yağ asidinin β -siklodekstrin tarafından rezidü şeklinde değerlendirilip molekül bağlanmasının gerçekleşmemesinden kaynaklanabileceğini düşündüklerini ifade etmişlerdir.

Tatar ve Kahyaoğlu (2014) hamsi yağı ile akasya sakızını mikroenkapsüle ettikleri araştırmalarında hamsi yağının ve mikrokapsüllerin yağ asidi kompozisyonlarını incelemişlerdir. Bu araştırma elde edilen sonuçlara göre enkapsülasyondan önce hamsi yağının çoklu doymamış yağ asitleri konsantrasyonunun daha yüksek fakat tekli doymamış yağ asitleri ile doymuş yağ asitleri kompozisyonunun yüzde oranının daha az olduğunu ifade etmişlerdir. Hamsi yağındaki başlıca yağ asitlerinden C16:0, C18:2_{n-6c}, C20:5_{n-3} ve C22:6_{n-3} azaldığını, EPA ve DHA toplam miktarının enkapsüle balık yağı tozlarına göre %31,50 g/100g'dan %13,64 g/100g'a düştüğünü belirtmişlerdir. Sonuç olarak enkapsülasyon yönteminin TDYA'ları koruduğunu fakat EPA ve DHA değerlerinde büyük azalma olduğunu rapor etmişlerdir.

Kaya ve Turan (2008) Sinop/Türkiye'de üretilen hamsi yağının yağ asidini inceledikleri araştırmalarında mevsimsel olarak analizlerini yürütmüşlerdir. Buna göre; Kasım ayında C14:0 %6,50, C16:0 %18,74, C17:0 %1,27, C18:0 %3,43 Σ DYA %32,33, C16:1 %6,16, C18:1_{n-9c} %14,73 Σ TDYA %23,32, C18:2_{n-6c} %1,76, C20:5_{n-3} %9,16, C22:6_{n-3} %16,23 Σ ÇDYA %30,97 olarak, Şubat ayında ise C14:0 %6,66, C16:0 %18,20, C17:0 %1,17, C18:0 %3,20 Σ DYA %31,59, C16:1 %6,64, C18:1 %15,11 Σ TDYA %24,07, C18:2 %1,53, C20:5_{n-3} %9,85, C22:6_{n-3} %14,67 Σ ÇDYA %29,57 olarak tespit edilmiştir.

2007 yılında Korkut vd'nin balık yemlerinde kullanılan balık yağı ve özelliklerini aktardıkları derlemeye göre hamsi yağı yağ asidi profili C14:0 %7,4, C16:0 %17,4, C18:0 %4,00, C16:1 %10,05, C18:1 %4,00 C18:2 %1,20, C20:5_{n-3} %17,00, C22:6_{n-3} %8,8 oranlarında bildirilmiştir.

Menoyo vd (2005) Atlantik salmonlarının beslenmesinde benzer yağ asidi konsantrasyonuna sahip, farklı yağ asidi profili olan hamsi yağı ve sardalya yağını kullanarak, Atlantik salmonlarının büyüme etkisi, sindirilebilirlik, fileto kalitesi ve lipid metabolizması açısından etki mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışmada materyal olarak kullanılan hamsinin yağ asidi profili; C14:0 %7, C16:0 %17,6, C18:0 %3,80 Σ DYA %30,2, C16:1 %7,3, C18:1 %10,5 Σ TDYA %25,01, C18:2 %2,9, C20:5_{n-3} %13,3, C22:6_{n-3} %10 Σ ÇDYA %34,5 olarak saptanmıştır.

Kaya vd'nin 2004 yılında yaptıkları derleme çalışmasında ifade edilen Pigott ve Tucker'den (1990) alıntı yapılan verilere göre hamsi yağ asidi kompozisyonu; doymuş yağ %1,3, tekli doymamış yağ %1,2, çoklu doymamış yağ %1,6, EPA %0,5 ve DHA %0,9 şeklinde belirtilmiştir.

Üstün vd (1997) çoklu doymamış yağ asitlerinde zengin gliseridlerin üretimini inceledikleri araştırmalarında hamsi yağını enzimatik yolla hidroliz etmişlerdir. Hidroliz işleminden sonra örneklerinin trigliserid, digliserid, monogliserid ve serbest yağ asidi analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Çoklu doymamış yağ asitleri içeren gliserid karışımında hidroliz işleminden sonra, ÇDYA oranının arttığını, hidroliz işlemine etki eden parametreleri (ısı, pH, zaman ve enzim konsantrasyonu gibi) de incelenmiş ve araştırmanın sonucunda optimal koşullarda (pH 4,0, 35 °C, 3 saat ve enzim konsantrasyonu 500 U/g yağ) gliserid içindeki ÇDYA miktarının %40 seviyesine kadar yükseldiğini bildirmiştir.

Xue vd'nin (1998) yaptıkları bir araştırmada hamsi yağının yağ asidi profili şu şekilde ifade edilmiştir; C14:0 %7,1, C16:0 %18,6, C18:0 %3,7, C16:1 %6,09, C18:1 %12,3, C18:2 %3,6, C20:5_{n-3} %9,5, C22:6_{n-3} %17,2. Üretimde balık yağının 1,5 katı oranında üretilen hamsi yağı yağ asidi profili; C14:0 %0,8, C16:1 %8,2, C18:1 %14,6, C18:2 %10,6, C20:5_{n-3} %16,7, C22:6_{n-3} %18,4 iken moleküler distilasyon ile elde edilen hamsi yağı yağ asidi profili C14:0 %15,4, C16:0 %31,4, C18:0 %3,5, C16:1 %12,1, C18:1 %12,00, C18:2 %3,5, C20:5_{n-3} %4,2, C22:6_{n-3} %3,5 olarak rapor edilmiştir.

Tüter vd (1998) çözücüsüz ayçiçek yağı ve hamsi yağını 1,3 spesifik lipaz enzimi ile katalize ettikleri araştırmalarında hamsi yağı yağ asidi profili C14:0 %7,3, C16:0 %20,9, C18:0 %4,4, C16:1 %7,7, C18:1 %22,5, C18:2 %3,5, C20:5_{n-3} %8, C22:6_{n-3} %11,6 şeklinde tespit etmiştir.

Çalışmamızda gaz kromatografi analizi ile elde edilen hamsi yağı yağ asidi kompozisyonu; C14:0 %7,75, C16:0 %21,67, C18:0 %3,65 ΣDYA %33,07, C16:1 %7,08, C18:1 %13,36 ΣTDYA %20,44, C18:2_{n-6} %2,65 C20:5_{n-3} %9,55, C22:6_{n-3} %11,10 ΣÇDYA %23,30 olarak saptanmıştır. Hamsi yağında C16:0 en fazla oranda bulunan doymuş yağ asidi olmuştur. Bu bulgu bazı araştırmacıların (Xue vd 1998, Menoyo vd 2005, Korkut vd 2007, Kaya ve Turan 2008) yapmış oldukları çalışmalarda elde ettikleri hamsi yağı yağ asidi profiline benzerlik göstermektedir. Yapılan diğer çalışmalarda elde edilen verilerle bulgularımız arasındaki farkın, materyalin avlandığı bölge, tükettiği besin, avlanılan mevsim gibi farklılardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinden v/w en fazla β-siklodekstrin içeren grup 1:3'ün hamsi yağına göre toplam doymuş yağ asidi, toplam tekli doymamış yağ asidi miktarının ve toplam çoklu doymamış yağ asidi miktarlarının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tatar ve Kahyaoğlu'nun akasya sakızı ile yapmış olduğu balık yağı enkapsülasyon çalışmasında belirtmiş olduğu toplam doymamış yağ asitlerinin ve tekli doymamış yağ asitlerinin korunduğu ancak çoklu doymamış yağ asitlerinden EPA ve DHA miktarlarının önemli ölçüde azaldığı sonucu ile çalışmamızda elde edilen bulgular benzerlik göstermemektedir. Bu farklılığın kullanılan kaplama materyalinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu durumda β-siklodekstrin maddesi istenilen şekilde yağ asitlerini koruması yönüyle başarılı sonuç elde edilmiştir.

5.1.3. Hamsi yağı/β-siklodekstrin komplekslerinin su içerikleri

Su içeriğinin yüksek olması balık yağı enkapsüllerinde lipid oksidasyonunu arttıracığı için önemli bir parametre olarak değerlendirilmektedir. Lipid oksidasyonunu arttırmasının yanı sıra yüksek su içeriği kaplama materyalinin yüksek moleküler hareketlilik ile camsı formdan şekilsiz kauçukumsu forma geçmesine ve muhafaza esnasında kapsüllenmiş yağın serbest kalmasına neden olmaktadır (Valesco vd 2003).

Hadaruga vd (2016) Atlantik salmon yağının termal ve oksidatif stabilitesi ve β-siklodekstrin ile kompleksleşmesini inceledikleri araştırmalarında β-siklodekstrin/Atlantik salmon yağı (β-SD/ASO) 1:1 ve 1:3 oranlarında kaplama ve yoğurma (kneading) metodu ile 3 farklı grup oluşturmuşlardır. Her grup için iki paralelli olacak şekilde yürüttükleri çalışmalarından elde edilen su içerikleri sonuçları; β-siklodekstrin %13,69, β-SD/ASO 1:1a %7,49, β-SD/ASO 1:1b %7,11, β-SD/ASO 3:1a %9,06, β-SD/ASO 3:1b %8,85, β-SD/ASO 1:1a (k) %8,88, β-SD/ASO 1:1a (k) %8,31, β-SD/ASO 3:1a (k) %11,84, β-SD/ASO 3:1(k) b %11,36 şeklinde verilmiştir.

Ünlüsayın vd (2016) araştırmalarında oluşturdukları hamsi yağı/β-siklodekstrin (HY/β-SD) komplekslerinin omega-3 yağ asitleri ve korelasyonlarının nano-enkapsülasyon ile rekabetini termal analizler ve Karl Fischer titrasyon yöntemine göre incelemişlerdir. Araştırmanın sonuçlarına göre oluşturdukları komplekslerin ve kaplama materyali olarak kullandıkları β-siklodekstrinin su içerikleri (%) sırasıyla, HY/β-SD 1:1a %6,32, HY/β-SD 1:1b %6,80, HY/β-SD 1:3a %6,81, HY/β-SD 1:3b %6,94, HY/β-SD 1:1a (k) %8,26, HY/β-SD 1:1a (k) %9,20, β-siklodekstrin %13,69'dur.

Bu çalışmada hamsi yağı %0,80, β-siklodekstrin %12,01, grup 3:1 %6,66, grup 2:1 %6,27, grup 1:1 %6,50, grup 1:2 %7,23, grup 1:3 %7,98 su içeriğine sahip olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızda KF titrasyon yöntemiyle elde edilen su içeriği Ünlüsayın vd (2016) bildirdiği değerlere yakın olmakla beraber, analizde kullanılan titrant farkı, ortamın ısı ve nem düzeyi sonuçları etkileyeceği için birebir aynı bulguların tespit edilmesi beklenmemektedir. Oluşturulan komplekslerin Valesco vd'nin (2003) bildirdiği gibi kaplama materyalinin formunun değişmesini sağlayacak kadar yüksek su içeriğine sahip olmadığı tespit edilmiştir.

5.2. Hamsi Yağı/β-siklodekstrin Komplekslerinin Oksidatif Kararlılıkları

5.2.1. Peroksit değeri (PV)

Balık yağında peroksit değerinin tespit edilmesi oldukça önemlidir. Peroksit oksidasyon reaksiyonları sonucu açığa çıkan hidroperoksit bileşikleri için kullanılan bir terimdir. Peroksit değerinin yükselmesi oksidasyon aşamasının ilk evrede olduğunu belirtir. Oksidasyonun ilerlemesi sonucu peroksitler yıkıma uğrar ve peroksit değerinde azalma gözlemlenir. Peroksit değerindeki artış duyusal anlamda acı tat alınmasına sebep olmaktadır. Peroksit değeri 1 kg yağda bulunan oksijenin milimol yada miliekivilan miktarı (meq/kg) olarak ifade edilmektedir (Erkan 2002). Peroksit değerinin 5'ten küçük olduğu durumlarda balığın taze, 8-10 arasında lezzet değişim sınırı, 10-20 arasında tüketilebilir, 20'den büyük olduğu durumlarda ise bozuk olarak kabul edilmektedir (Schörmüller 1968).

Binsi vd'nin (2017) arabik gam ve adaçayı polifenollerini ile sprey kurutma yöntemini kullanarak hamsi yağını mikroenkapsüle ettikleri araştırmalarında, adaçayı ekstractının yağ oksidasyonuna karşı koruyucu etkisini anlamak amacıyla, enkapsülasyonda kullanılan saf balık yağı (PFO) ve %1 oranında adaçayı ekstractı içeren balık yağı enkapsülünü (SFO) karşılaştırmışlar, PFO'nun peroksit değerini 4,56 meqO₂/kg olarak tespit edilirken, bu değer akasya sakızı ve adaçayı ekstractı ile enkapsüle edilen balık yağı örneğinde 10,89 meqO₂/kg'a, sadece adaçayı ekstractı ile enkapsüle edilen balık yağı örneğinde 12,32 meqO₂/kg'a yükseldiğini bildirmişlerdir. Bu durumun sprey kurutma sırasında örneklerin enkapsüle olmadan önce oksidasyona uğradığını ve bu aşamada eklenen antioksidanın koruma yapamadığını açıkça gösterdiğini vurgulamışlardır.

Safakar vd'nin (2016) hamsi yağı ve palm yağına fenolik greyfurt çekirdeğinin antioksidan etkisini karşılaştırdıkları çalışmalarında peroksit değerini incelemişlerdir. Kullanılan yağ çeşidinin peroksit değeri üzerinde etkisinin önemli (p<0,05) olduğunu ifade etmişlerdir. Her iki yağ çeşidinde de 2000 ppm konsantrasyonda uygulanan greyfurt ekstractında, 100 ppm uygulanan TBHQ'ya göre yüksek antioksidan etkiye ve düşük peroksit değerine ulaşıldığını bu değerlerin istatistiki anlamda önemli (p<0,05) olduğunu bulmuşlardır. 70 °C'de 9 gün süre ile muhafaza ettikleri palm yağı ve hamsi yağının 0, 48, 96, 144 ve 196. saatlerde yapılan peroksit ölçümlerine göre; hamsi yağının ortalama peroksit değeri (192. saatte 6 meqO₂/kg'dan fazla) palm yağına göre (192. saatte 2 meqO₂/kg'dan az) daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi olarak ise hamsi yağındaki yüksek çoklu doymamışlık oranı ve doğal antioksidanların düşük seviyede olmasının, hamsi yağını palm yağına göre oksidasyona karşı daha hassas hale getirdiğini ifade etmişlerdir.

Topuz vd (2015) nar kabuğu ekstractının sıcaklık ile hızlandırılmış koşullar altında hamsi yağındaki lipid oksidasyonuna etkisini inceledikleri çalışmalarında; üç farklı konsantrasyonda nar kabuğu ekstractı (100, 500 ve 1000 ppm) ve sentetik antioksidan olan Bütillenmiş hidrositoluen (BHT) içeren balık yağının yağ oksidasyonunu araştırmıştır. 60 °C sıcaklıkta muhafaza edilen örneklerin peroksit analizi sonuçlarına göre; hamsi yağının başlangıçtaki peroksit değeri 1,51 meqO₂/kg olarak tespit etmişlerdir. İlk 6 gün tüm örneklerin peroksit değerlerinin artış gösterdiği; kontrol grubunun peroksit değerinin daha hızlı yükseldiği ve 8. günün sonunda 16,28 meqO₂/kg'a ulaştığı, diğer tüm örneklerin peroksit değerlerinin 15,0 meqO₂/kg'ın altında kaldığı bildirilmiştir. Kontrol örneğinin 12. günün sonunda keskin bir şekilde 12,37 meqO₂/kg'a yükseldiği 1000 ppm nar kabuğu ekstractı içeren örneğin BHT içeren örneğe göre gösterdiği antioksidan etkinin önemli (p<0,05) bulunmuştur.

Fakir ve Wangmare (2015) çözücü ekstraksiyonu ile elde ettikleri orkinos yağında çeşitli antioksidanların etkisini araştırdıkları çalışmalarında, antioksidan olarak sitrik asit, BHA, BHT ve TBHQ kullanmışlardır. 4 °C ve 25 °C'de muhafaza ettikleri örneklerinin peroksit değerleri ölçümlerinde ilk hafta antioksidanların etkisinin görülmediği, muhafaza süresi arttıkça etkininde gözlemlenebildiğini ifade etmişlerdir. 30 gün sonunda 4 °C'de muhafaza edilen örneklerin peroksit değerleri sırasıyla; kontrol 11,5 meqO₂/kg, BHT 10,9 meqO₂/kg, sitrik asit 9,5 meqO₂/kg, BHA 8,6 meqO₂/kg, TBHQ 8,1 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir. 25 °C' de muhafaza edilen örneklerin ise

antioksidan etkisindeki sıralamanın değişmediğini peroksit değerlerinin, kontrol 11,8 meqO₂/kg, BHT 11,2 meq/kg, sitrik asit 9,8 meqO₂/kg, BHA 8,9 meqO₂/kg, TBHQ 9 meqO₂/kg olarak hesaplandığını bildirmişlerdir.

Tatar ve Kahyaoğlu (2014) hamsi yağının arabik gam ve maltodekstrin ile mikroenkapsülasyonunun emülsiyon karakterizasyonu ve yanıt yüzey metodu ile optimizasyonunu inceledikleri çalışmalarında, balık yağı mikrokapsüllerinin peroksit değerlerinin 1,83 ile 37,58 meqO₂/kg arasında değişim gösterdiğini tespit etmişlerdir. Peroksit değerinin hava giriş sıcaklığı ve kaplanan yağ oranından önemli (p<0,05) derecede etkilendiğini, PV'deki azalmanın, hava giriş sıcaklığının düşmesi, peristaltik pompa derecesinin ve kaplanan yağ oranının artırılması ile olduğunu rapor etmişlerdir. Genel olarak daha düşük oranda kaplanan yağ yüksek peroksit değerini etkilediğini ayrıca yüksek hava giriş sıcaklığının lipid oksidasyonu prosesinde ve daha sonra peroksitlerin artmasında enerji sağladığını belirtmişlerdir.

Chen vd (2013) fitosterol ve limonen ile kapladıkları balık yağını sprey kurutma ve dondurarak kurutma yöntemine göre elde ettikleri örneklerin stabilitesini ve özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri toz örnekleri 45 °C'de yaklaşık %30 nemde doymuş oksijen içeren desikatörde 7 gün süre ile depolamışlar ve oksidasyon stabilitesini değerlendirmek için 0, 1, 4 ve 7. günlerde peroksit analizine tabi tutmuşlardır. Sprey kurutma yöntemi uygulanan örneklerdeki peroksit değişimi, dondurarak kurutma yöntemi uygulanan örneklerle göre istatistiki olarak önemli (p<0,05) bulunmuştur. Liyofilizasyon işleminin kurutma işlemi sırasındaki oksidasyonu önlediğini bunun nedeninin düşük sıcaklık uygulaması olduğunu belirtmişlerdir. 7 günlük depolama sonunda hem sprey kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi uygulanan örneklerin peroksit değerleri 75 meqO₂/kg'dan az tespit edilmiştir. Ancak toplam yağın mikrokapsüllere göre 1,1'den 2,4 kata kadar daha yüksek peroksit değerine sahip olduğunu, bu yüksek oksidasyonun sebebinin de mikrokapsüllerin kolay okside olabilen yüzey yağlarının oksijene maruz bırakılmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Koç vd (2008) dondurarak kurutma yöntemiyle mikroenkapsüle ettikleri balık yağını iki farklı karışım kullanmışlardır. Bunlardan birincisi laktoz-sakkaroz-jelatin diğeri pulluan-sakkaroz-jelatindir. Kurutulmuş balık yağı mikroenkapsüllerini 25 °C'de karanlık ortamda 45 gün depolama süresince oksidasyon derecesini belirlemek için peroksit değerini izlemişlerdir. Peroksit değeri analiz sonuçlarına göre; nişastanın kaplama materyali olarak kullanıldığı kontrol grubunun en yüksek oranda oksidasyona uğradığını, kaplama materyali olarak laktoz içeren grubun, pulluan içeren gruba göre daha yüksek oranda oksidasyona uğradığını tespit etmişlerdir. Mikroenkapsülasyon verimi daha yüksek olan laktoz içeren grubun peroksit değerinin yüksek çıkmasını ise depolama sırasında mikrokapsüllerin kırılma oranının daha fazla olmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca pulluanın sağladığı bu yüksek korumanın pelet yapısından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir.

Frankel vd (2002) yapmış oldukları uzun zincirli doymamış yağ asitleri içeren balık ve alg yağlarının kütle ve yağ-su emülsiyonları içindeki oksidasyon stabilitesi araştırmasında balık yağı, alg yağı, uskumru, kum yılan balığı yağı, somon yağ-su emülsiyonu örneklerinin 40 °C sıcaklıkta lesitin içindeki peroksit değerlerinin 24, 48, 72

ve 96. saatlerde belirlemişlerdir. İlk 48 saatte tüm emülsiyonların oksidasyon stabilitesinin düşük olduğunu, 48 saatten sonra artış gösterdiğini; alg emülsiyonun peroksit değerinin 48 saat sonra 40 kat yükseldiğini belirtmişlerdir. Alg emülsiyonlarının gaz kromotografi yardımıyla antioksidanlardan ve karotenoidlerden ayrılması ile oksidatif stabilitesini tamamen kaybettiğini ifade etmişlerdir.

Daha önce yapılan araştırmalarla birlikte çalışmamızda elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, kaplama materyalinin çeşidi, eklenen antioksidan maddelerin türü ve miktarı, muhafaza sıcaklığı, kurutma yöntemi ve balık yağının cinsinin oksidasyon üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Araştırmamızda birincil oksidasyon ürünlerinin tespiti için uygulanan peroksit analizi sonuçlarından hamsi yağı 0. Hafta 5,18 meq/kg peroksit değerine sahip iken muhafaza süresi boyunca bu değerde artış meydana geldiği 10. haftada peroksit değerinin en üst düzeye ulaşarak 10,85 meqO₂/kg' a yükseldiği 11. haftada ise 6,43 meqO₂/kg'a düştüğü tespit edilmiştir.

β-siklodekstrin ile enkapsüle edilen hamsi yağındaki peroksit değeri değişimlerinin muhafaza süresi boyunca kontrol grubu kadar yükselmediği, kaplama materyalinin miktarına bağlı olarak peroksit değerlerinin önemli bir şekilde değiştiği görülmüştür (p<0,05). Tüm grupların 4. hafta ve 10. haftalarda peroksit değerlerinde önemli (p<0,05) bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi Lin (1991) tarafından oksidasyon derecesinin peroksit değeri ile tespitinde absorbe edilmiş olan oksijen miktarı ile peroksit değerinin doğru orantılı artış gösterirken; üssel fazın belli bir aşamasında hidroperoksitlerin parçalanmaya başlamasından dolayı peroksit sayısında azalma meydana geldiği şeklinde açıklanmaktadır.

5.2.2. Renk

Binsi vd (2017) arabik gam ve adaçayı polifenollerini ile sprey kurutma yöntemini kullanarak hamsi yağını mikroenkapsüle etmişlerdir. Emülsiyonlarını oluştururken sodyum kazeinat ve arabik gamı konak polimer, adaçayı ekstraktını ise konak stabilizatörü olarak kullanmışlardır. 60 °C'de muhafaza ettikleri mikrokapsüllerin L değerlerinde azalma meydana geldiğini, balık yağı- arabik gam (FOE) grubunun kirli beyaz renkte; balık yağı-arabik gam-adaçayı ekstraktı (SOE) grubunun daha koyu renkte olduğunu bildirmişlerdir. 0. gün FOE grubunun L, a, b değerleri sırasıyla 82,76, 1,37, 18,97; SOE grubunun L, a, b değerleri sırasıyla 82,7, 0,73, 16,32 olarak tespit edilmiştir. Depolama sonunda 7. gün FOE grubunun L, a, b değerleri sırasıyla 78,01, 2,17, 24,23; SOE grubunun L, a, b değerleri 80,58, 1,73 ve 23,36 olarak ölçülmüştür. Depolama süresince artış gösteren a ve b değerleri için yağdaki oksidasyonun bir göstergesi olduğunu, FOE grubundaki yüksek b değerinin yüzey yağlarındaki hızlı oksitlenmeden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Pourshouri vd (2014) konak materyallerinin kompozisyonunun 180 °C sprey kurutma ile mikroenkapsüle edilen balık yağları üzerindeki fizikokimyasal etkilerini incelenmişlerdir. Dört farklı kaplama materyali kombinasyonlarını (balık jelatin, kitosan, jelatin ve kitosan kombinasyonu ve mikrobiyal transglutaminaz (MTGase) ile maltodekstrin karışımı), iki farklı balık yağına uygulamışlardır ve %40 katı emülsiyonlar elde etmişlerdir. Oluşturdukları örnek gruplarının renk değişim değerleri ise sprey kurutma yöntemi ile oluşturulan kitosan maltodekstrin mikrokapsüllerinin b

değerini 3,53 ve 3,79 olarak tespit etmişlerdir ve sarımtırak renkte tozlar elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Chen vd'nin (2013) fitoserol ve limonen ile kapladıkları balık yağını spreyle kurutma ve dondurarak kurutma yöntemine göre elde ettikleri örneklerinin 45 °C'de oksijenli ortamda muhafazasındaki stabilitesini ve özelliklerini inceledikleri araştırmalarında numunelerine renk analizi uygulamışlardır. Spreyle kurutma uyguladıkları örneklerin L değerini 97,3, a değerini -0,8, b değerini 7,9, depolama sonunda Δb değerini 10,7, ΔE değerini 11,6 olarak, dondurarak kurutma uyguladıkları örneklerin L değerini 91,1, a değerini -0,8, b değerini 15,0, depolama sonunda Δb değerini 15,3, ΔE değerini 19,5 olarak tespit etmişlerdir. b değerindeki değişimin aldehitler ve proteinlerin amino grupları arasında enzimatik olmayan kararmadan kaynaklandığı şeklinde yorumlamışlardır.

Tatar (2012) balık yağının mikroenkapsülasyonunda hemiselülozun kaplayıcı madde olarak kullanım olanakları araştırdığı çalışmada balık yağı olarak hamsi yağını kullanmıştır. Faktöriyel tasarım içinde elde ettiği mikrokapsüllerin renklerini L, a ve b değerlerine göre belirlemiştir. Mikrokapsüllerin L, a ve b değerleri arasında istatistiksel açıdan önemli farklılıklar tespit edilmiştir ($p < 0,05$). L değerleri, 74,13 ile 80,51 arasında ve L değerlerinin, hemiselüloz içeren örneklerde daha düşük olduğu görülmüştür. a değerleri, 1,72 ile 2,24 arasında değişim gösterdiğini ve hemiselüloz oranı arttıkça a değerinde arttığını rapor etmiştir. Oluşturduğu mikrokapsüllerin b değerlerini ise, 6,35 ile 10,95 arasında ve hemiselüloz oranı arttıkça daha yüksek b değerine ulaşıldığını mikrokapsüllerin rengi üzerine hemiselülozun önemli bir etkisi olduğunu ve sarılık değerini arttırdığını tespit etmiştir.

Koç vd'nin (2008) kaplama materyali olarak laktoz ve pullulanı kullandıkları balık yağı mikroenkapsülasyonu üzerine yaptıkları bir araştırmada dondurarak kurutma yöntemi ile kuruttukları örneklerini 25 °C'de 45 gün süre ile karanlık ortamda muhafaza etmişlerdir. Örneklerini Hunter L, a, b değerlerini kullanarak renk analizine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri renk değerleri sonuçlarına göre; depolama süresinde laktoz içeren örnekte ΔE değeri 6,66, pullulan içeren örnekte ΔE değeri 1,95 olarak tespit edilmiştir.

Drusch vd'nin (2006a) yaptıkları bir araştırmada %33 uzun zincirli çoklu doymamış yağ asidi içeren balık yağının n-oktenilsüksinat türevi nişasta ve glukoz şurubu ile mikroenkapsüle ettikleri örneklerini farklı sıcaklık (5, 20, 40 °C) ve bağıl nem (%11, 33, 48-59 ve 75) koşullarında muhafaza etmişlerdir. Renk analizi uyguladıkları örneklerden elde edilen değerlerin sıcaklık ve bağıl nem ile değişim gösterdiğini bildirmişlerdir. Buna göre yeniden oluşturulan emülsiyonların L değeri 75,8-77,0, -a değeri 0,9- 1,6, b değeri 1,9-9,4 ve toz örneklerin L değeri 94,4-85,9, -a değeri 0,77-2,17, b değeri 3,21-20,92 arasında değişim gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Xue vd (1998), aktif karbon ve β -siklodekstrini kullanarak enzimatik yolla elde ettikleri hamsi protein hidrolizatlarının acı tadını yok etmeyi ve beslenme yönünden değerliliğini incelemeyi amaçladıkları araştırmalarında oluşturdukları farklı oranlarda üre ekledikleri (1,5-2 ve 3 kat) ve moleküler distilasyon uyguladıkları örnek gruplarında renk tespiti yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre; ham hamsi yağının L değeri

38,2, a değeri 8,9, b değeri 3,2 olarak ölçülürken, eklenen üre oranına göre b ve a değerlerinde artış meydana geldiğini, oluşturdukları ürünün sarı ve transparan olduğunu belirtmişlerdir.

Çalışmamızda elde edilen renk bulguları değerlendirildiğinde; örneklerin oluşturulduğu 0. hafta hamsi yağı L değeri 36,01 olarak tespit edilirken Xue vd'ne (1998) benzer bir değer olduğu görülmektedir. Depolama sonunda 11. hafta hamsi yağı L değerinde azalma meydana gelmiş ve L değeri 33,52 olarak tespit edilmiştir. Tüm grupların L değerlerinde depolama süresince azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. β -siklodekstrin ile oluşturulan komplekslerin beyaz renkte olduğu ve L değerleri grup 3:1 85,07, grup 2:1 85,02, grup 1:1 84,53, grup 1:2 84,79, grup 1:3 84,80 olarak ölçülmüştür bu değerlerin Binsi vd (2017) ve Tatar (2012) ile benzer olduğu görülmektedir. Depolama süresi sonunda L değerlerinin sırasıyla 83,67, 83,97, 84,03, 84,56, 84,64 değerlerine azaldığı hesaplanmıştır. Bu azalmanın fazla yağ içeren gıdalarda okside olmuş trigliserollerin ve serbest yağ asitlerinin oksidasyon esnasında meydana getirdiği uçucu olmayan bozulma ürünlerinden kaynaklandığı Binsi vd (2017) tarafından rapor edilmiştir.

Hamsi yağı ve oluşturulan komplekslerin a ve b değerlerinin depolama süresince artış gösterdiği tespit edilmiştir. Depolama başlangıcı ve sonunda ölçülen a değerleri sırasıyla hamsi yağı 3,10-3,48, grup 3:1 0,32-1,50, grup 2:1 0,29-1,07, grup 1:1 0,28-0,52, grup 1:2 0,28-0,45, grup 1:3 0,28-0,41 şeklindedir. Depolama başlangıcı ve sonunda ölçülen b değerleri sırasıyla hamsi yağı 4,02-18,03, grup 3:1 2,03-5,59, grup 2:1 2,00-4,73, grup 1:1 1,86-3,25, grup 1:2 1,29-1,70, grup 1:3 1,30-1,52' dir. Hamsi yağı ve oluşturulan komplekslerin a ve b değerleri arasında ölçülen bu farklar istatistiksel olarak da önemli ($p < 0,05$) bulunmuştur. Binsi vd (2017) b değerlerindeki bu artışın yüzeyde bulunan yağın ikincil ve üçüncül oksidasyon ürünlerine karşı koyamayarak hızlı oksidasyonundan kaynaklandığını bildirmiştir.

5.2.3. Konjugedien

Chaijan vd (2006) doymamış yağ moleküllerinde konjuge olmayan çift bağların doğal görünümü ($C=C-C-C=C$) iken peroksitlerin yapılarının değişime uğramasıyla ($C=C-C-C=C$) formuna dönüşmektedir. Birincil oksidasyon ürünlerinden konjugedien değeri UV 232-234 nm absorpsiyon ile ölçülmektedir.

Vaisali vd (2016) yılında sardalya yağına fenolik maddelerin antioksidan yapılarını karşılaştırdıkları ve oksidasyon stabilitesine etkisini araştırdıkları çalışmalarında; 6 farklı fenolik bileşik kullanmışlardır. Numunelerini 14 gün süre ile 37 °C' de karanlık ortamda muhafaza etmişlerdir. Oksidasyon sırasında bazı serbest radikal yağların orijinal pentadienoik çift bağlarının izomerik olarak yeniden yapılanması ile konjugedien bağlarının oluştuğunu ve maksimum 232 nm absorpsiyonda tespit edilebileceğini bildirmişlerdir. Depolama süresince konjugedien değerlerinde artış meydana geldiği, tespit edilen konjugedien değerlerinin sırasıyla ferulik asit 5,06, kafeik asit 10,38, sinapik asit 10,89, kateşin 15,05, kuersetin 30,64 ve rutin 30,64 olduğu ve bu değerlerden kuersetin ve rutin flavonoidlerinin konjugedien değerleri üzerinde maksimum indirgenlik gösterdiği bildirilmiştir.

Gökoğlu vd'nin (2012a) zenginleştirilmiş hamsi yağı emülsiyonlarının buzdolabında muhafazası sırasındaki lipid oksidasyon değişimlerini inceledikleri çalışmalarında; hamsi yağına domates ve sarımsak ekstraktı ilave edilmiş örneklerinin konjugedien analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Taze hamsi yağının konjugedien değerinin 3,43 olarak tespit edildiğini, oluşturulan emülsiyonların ise 24. gün depolama sonunda 4,31 ile en yüksek seviyeye ulaştığını, balık yağı sarımsak ekstraktı grubunun depolama sonunda en düşük konjugedien değerine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Domates ekstraktı ilave edilen grup ve Ayçiçek yağı konjugedien değerleri arasında istatistiksel olarak fark bulunmadığını ($p>0,05$), sarımsak ilave edilen grubun oksidasyon stabilitesini sağladığını ifade etmişlerdir.

Drusch vd'nin (2006b) yaptıkları bir araştırmada %33 uzun zincirli çoklu doymamış yağ asidi içeren balık yağını n-oktenilsüksinat türevi nişasta ve glukoz şurubu ile mikroenkapsüle ettikleri örneklerini farklı sıcaklık (5, 20, 40 °C) ve bağıl nem (%11, 33, 48-59 ve 75) koşullarında muhafaza etmişlerdir. Çalışmalarında oluşturdukları örneklerin konjugedien analizine yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre; başlangıçta ham yağın konjugedien değerini 25,6 mmol/kg yağ olarak tespit etmişlerdir, 20 °C'de depolanan örneklerin, 5 °C'de depolanan örneklere göre 14. günden sonra daha hızlı konjugedienleri yükselttiğini bildirmişlerdir. 30 gün sonunda 5 °C'de depolanan örneklerin konjugedien değerleri 41,6 mmol/kg, 20 °C'de depolanan örneklerin ise 147 mmol/kg olarak hesaplanmıştır. 40 °C'de depolanan örneklerin başlangıç konjugedien değerleri 32 mmol/kg iken 17. gün sonunda %11 bağıl nem altında 39,2 mmol/kg, %33 bağıl nem ile 36,7 mmol/kg, %48 bağıl nem ile 51,1 mmol/kg şeklinde tespit edilmiştir.

Araştırmamızda hamsi ve β -siklodekstrin komplekslerinin muhafaza süresince konjugedien değerlerinde artış meydana gelmiştir. β -siklodekstrin oranı fazla olan grupların (grup 1:1, grup 1:2, grup 1:3) konjugedien miktarlarının kontrol grubu kadar yükselmediği tespit edilmiştir. Aralarındaki fark istatistiki açıdan da önemli ($p<0,05$) bulunmuştur. Muhafaza süresinin başlangıç ve sonunda tespit edilen konjugedien değerleri sırasıyla hamsi yağında 1,68-8,12 mmol/kg, grup 3:1 0,50-6,15 mmol/kg, grup 2:1 0,40-6,78 mmol/kg, grup 1:1 0,28-5,59 mmol/kg, grup 1:2 0,07-4,96 mmol/kg, grup 1:3 0,01-4,71 mmol/kg'dir. β -siklodekstrin ile muamele edilen grupların başlangıç konjugedien değerlerinin azaldığı görülmüştür. Yapılan diğer çalışmalarda elde edilen konjugedien değerlerinden daha az değerlerin tespit edilmesinin kaplama materyalinin, muhafaza koşullarının (sıcaklık, nem) ve uygulanan kurutma metodlarının farklı olmasından ileri gelebileceği düşünülmektedir. Ayrıca muhafaza sırasında konjugedienlerin, konjugetrienlere dönüşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Topuz vd 2015). Bu durumun UV-spektrum analizi ile de uyumlu olduğu görülmektedir.

5.2.4. UV Spektrum

Lipoksigenaz ile yükseltgenmiş peroksidasyon ara bileşiklerinin analizi UV 232 nm absorbansta, hidroperoksitler ve ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarı ise UV 270 nm absorbansta tespit edilmektedir (Topuz vd 2015).

Topuz vd (2015) nar kabuğu ekstraktının sıcaklık ile hızlandırılmış koşullar altında hamsi yağındaki lipid oksidasyonuna etkisini araştırdıkları çalışmalarında; üç farklı konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı (100, 500 ve 1000 ppm) ve sentetik antioksidan olan BHT içeren balık yağının (1,5 ml) yağ oksidasyonunu incelemişlerdir. 60 °C'de 12 gün süre ile koyu renkli ağzı kapalı cam şişelerde muhafaza ettikleri örneklerinin başlangıçta UV-spektrum 232 nm'de absorbans değerleri 2,01 olarak tespit edilmiştir. Muhafaza sırasında tüm örnek gruplarının UV₂₃₂ değerlerinin yükseldiğini, 8. gün analizlerinde elde ettikleri değerlerin en yüksek hamsi yağı (3,91), sırasıyla 0,1 konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı (3,71), 0,1 BHT (3,42), 0,5 konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı (3,35) ve 1,0 konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı (3,06) içeren grupların takip ettiğini bildirmişlerdir. Tüm örnek gruplarının 0,1 konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı içeren gruba göre konjugedienler üzerinde daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. UV₂₇₀ değerlerinin sonuçlarına göre ise muhafaza sırasında ilk gün tüm grupların değerlerinde artış tespit edilmiş, daha sonraki günlerde yavaş bir artış olduğu bildirilmiştir. Ancak 8. Günden sonra UV₂₇₀ değerlerinde tekrar bir yükselme olduğu rapor edilmiştir. Bu durumun 8. günden sonra birincil oksidasyon ürünlerinde hidroperoksit ve konjugedienlerin konjugetrien formuna dönüşmesinden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Gökoğlu vd (2012a) zenginleştirilmiş hamsi yağı emülsiyonlarının buzdolabında muhafazası sırasındaki lipid oksidasyon değişimlerini inceledikleri çalışmalarında; hamsi yağına domates ve sarımsak ekstraktı ilave edilmiş örneklerini 4 °C'de buzdolabı koşullarında düşük yoğunluklu polietilen poşetlerde muhafaza etmişlerdir. Örneklerinin UV 270 nm'de absorbans değerlerini ise başlangıç ölçümlerinde hamsi yağı 0,01, ay çiçek yağı 0,12 olarak tespit etmişlerdir. Bu değerlerin ikincil oksidasyon ürünlerinin belirteci olduğunu ve muhafaza süresince (12 gün) önemli derecede (p<0,01) artış gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Çalışmamızda hamsi yağı ve β-siklodekstrin ile oluşturulan komplekslerin başlangıçta UV₂₃₂ absorbans değerleri hamsi yağı 1,13, grup 3:1 0,98, grup 2:1 0,86, grup 1:1 0,85, grup 1:2 0,68, grup 1:3 0,33 olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerin muhafaza süresince artış gösterdiği ve bu artışın istatistiki açıdan önemli (p<0,05) olduğu belirlenmiştir. Muhafaza süresi sonunda UV₂₃₂ değerlerinin hamsi yağı 1,71, grup 3:1 1,47, grup 2:1 1,43, grup 1:1 1,34, grup 1:2 1,32, grup 1:3 1,17' ye yükseldiği tespit edilmiştir. Örneklerin ikincil oksidasyon ürünleri tespiti için yapılmış olan UV₂₇₀ değerleri ise başlangıçta ve muhafaza süresi sonunda sırasıyla hamsi yağı 0,25-4,32, grup 3:1 0,27-3,60, grup 2:1 0,20-2,51, grup 1:1 0,03-1,53, grup 1:2 0,03-1,64, grup 1:3 0,04-1,20 şeklinde tespit edilmiştir. Muhafaza süresince meydana gelen bu artış istatistiki olarak önemli (p<0,05) bulunmuştur. Oluşturulan komplekslerin UV değerlerinde 11 hafta boyunca meydana gelen artışın kontrol grubu kadar yüksek olmadığı, β-siklodekstrinin hamsi yağını oksidasyona karşı koruduğu görülmüştür. Başlangıç hamsi yağı UV₂₃₂ değerinin Topuz vd'ne (2015) göre düşük olmasının materyalin tazelik farkından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

5.2.5. Para-anisidin

Para-anisidin değeri yağlardaki oksidatif acılaşmayı değerlendirmek için yapılan bir analizdir. Bu değer lipit oksidasyonunun ikincil ürünlerini tespit etmek amacıyla

kullanılır. P-anisidin değerindeki artış birincil lipid oksidasyonu ürünlerinin (hidroperoksitler), lipid oksidasyonunun gelişimi ile meydana gelen ikincil oksidasyon ürünlerine (karboniller, alkoller, ketonlar, asitler ve hidrokarbonlar) dekompozite olmasının göstergesi olarak nitelendirilir. Temel olarak p-anisidin amine grubunun aldehit karboksi bağının reaksiyonundan ileri gelen ürünler 350 nm absorpsiyonda tespit edilmektedir (Wang vd 2011). Kabul edilebilir para-anisidin değerinin 20' nin altında olması gerekmektedir (Gökoğlu vd 2012a).

Vaisali vd (2016) sardalya yağına fenolik maddelerin antioksidan yapılarını karşılaştırdıkları ve oksidasyon stabilitesine etkisini araştırdıkları çalışmalarında; 6 farklı fenolik bileşik kullanmışlardır. Numunelerini 14 gün süre ile 37 °C'de karanlık ortamda muhafaza etmişlerdir. Örneklerin depolanmasının 10. gününde p-anisidin değerleri keskin bir artış sergileyerek kuersetin ve rutin sırasıyla 63 ve 69 grubu ise 147 p-anisidin değerine ulaşmıştır. Kateşin birincil oksidasyon aşamasında etki göstermiş ikincil oksidasyonda hafif etki göstermiştir. Muhafaza süresi sonunda p-anisidin analizinde elde ettikleri verilere göre rutin (42,79), kuersetin (43,27), kafeik asit (26,24), sinapik asit (17,99), ferulik asit (13,04) ve kateşin (12,71) olarak hesaplanmıştır. Bu veriler ışığında farklı antioksidanlar kuersetin>rutin>kafeik asit>sinapik asit>ferulik asit sıralamasıyla sardalya yağında oksidatif stabilite gösterdikleri bildirilmiştir.

Fakir ve Wangmare (2015) çözücü ekstraksiyonu ile elde ettikleri orkinos yağında çeşitli antioksidanların etkisini araştırdıkları çalışmalarında, antioksidan olarak sitrik asit, BHA, BHT ve TBHQ kullanmışlardır. 4 °C'de muhafaza edilen örneklerinin p-anisidin değerlerini başlangıçta 15,6 olarak bulmuşlardır, muhafaza süresince çok az yükselen p-anisidin değeri 17,2 (kontrol), 17,1 (BHA), 17,1 (sitrik asit), 17 (BHT) ve 17 (TBHQ) olarak tespit edilmiştir. 25 °C' de muhafaza edilen örneklerin 30 gün muhafaza süresi sonunda sırasıyla 17,2 (kontrol), 17,2 (BHA), 17,2 (sitrik asit), 17,1 (BHT), 17,1 (TBHQ) olarak ölçülmüştür. Örneklerin p-anisidin değerleri istatistiki açıdan değerlendirildiğinde antioksidan eklenen ve eklenmeyen gruplar arasında fark bulunmadığını ($p>0,05$) ifade edilmiştir.

Topuz vd (2015) nar kabuğu ekstraktının sıcaklık ile hızlandırılmış koşullar altında hamsi yağındaki lipid oksidasyonuna etkisini inceledikleri çalışmalarında; üç farklı konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı (100, 500 ve 1000 ppm) ve sentetik antioksidan olan Bütilenmiş hidrositoluen (BHT) içeren balık yağının yağ oksidasyonunu araştırmışlardır. Başlangıç p-anisidin değerini hamsi yağı için 2,18 tespit eden araştırmacılar muhafaza süresince bu değer artış gösterdiğini bildirmiştir. En yüksek p-anisidin değerini kontrol grubunda (20,91) muhafaza süresi sonunda tespit ettiklerini bildirmişlerdir. Araştırmanın sonunda 500 ppm nar kabuğu ekstraktı ve 100 ppm BHT eklenen grupların p-anisidin oluşumunu yavaşlatıcı benzer antioksidan etki gösterdiklerini tespit edilmiştir.

Chen vd'nin (2013) fitoserol ve limonen ile kapladıkları balık yağını spreyle kurutma ve dondurarak kurutma yöntemine göre elde ettikleri örneklerinin stabilitesini ve özelliklerini incelemişlerdir. 0, 1, 4 ve 7. günlerde 45 °C' de doymuş oksijenli desikatörde muhafaza ettikleri örneklerinin p-anisidin değerlerini ölçmüşlerdir. Spreyle kurutma tekniği ile elde edilen örneklerin dondurarak kurutulan örneklerle göre daha fazla paraanisidin değerine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Hesaplanan p-anisidin

değerlerinin peroksit değerleri ile uyumlu bir korelasyon içinde muhafaza süresince artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

Gökoğlu vd'nin (2012a) domates ve sarımsak ekstraktı ilave edilerek zenginleştirilmiş hamsi yağı emülsiyonlarının buzdolabında muhafazası sırasındaki lipid oksidasyon değişimlerini inceledikleri çalışmalarında; başlangıçta hamsi yağı 8,72, ayçiçek yağının 6,45 p-anisidin değerine sahip olduğunu, depolama süresi sonunda en yüksek değere ulaştığını ifade etmişlerdir. Domates ve sarımsak ekstraktı ilave edilmiş ve edilmemiş tüm gruplarının depolama süresi sonunda kabul edilebilir limit değerlerde kaldığını belirtmişlerdir.

Heinzelmann ve Franke (1999) dondurarak kurutma tekniğini kullanarak mikroenkapsüle edilen balık yağı emülsiyonunun oksidasyon stabilitesini artırmaya yönelik yaptıkları çalışmalarında materyal olarak kum yılan balığını seçilmiştir. Oluşturulan emülsiyonlarda askorbik asit-lesitin-tokoferol (ALT1) antioksidan karışımı ve enkapsülasyon materyali olarak laktoz veya maltodekstrin kullanılmıştır. Farklı dondurma oranlarında (yavaş, orta, hızlı) dondurularak kurutulan örneklerin p-anisidin değerlerinde 12 haftalık muhafaza süresince yükselme meydana gelmiştir, ancak diğer tüm gruplarda antioksidan eklenmeyen grup kadar yüksek değere ulaşılmadığı ifade edilmiştir. 12 hafta sonunda antioksidan eklenmeyen grubun pelet ve toz formdaki p-anisidin değerleri 500 olarak tespit edilmiştir. Laktoz ve antioksidan içeren $-30^{\circ}C$ 'de yavaş dondurulan grubun pelet ve toz formdaki p-anisidin değerleri sırasıyla 80-50 olarak tespit edilmiştir. Pelet formdaki grupların p-anisidin değerleri toz formdaki gruplara göre daha yüksek bulunmuştur. Para-anisidin değerinin 350 ve daha yüksek olmasının lipid oksidasyonun kabul edilemez düzeyde olduğunu göstergesi olduğunu rapor etmişlerdir. Sonuç olarak kurutulmuş mikroenkapsüle balık yağlarının raf ömrünü uzatmak amacıyla karbonhidratların ikinci enkapsüle ajanı olarak seçilebileceğini bildirmişlerdir.

Araştırmamızda hamsi başlangıç p-anisidin değeri 9,03 olarak tespit edilmiştir. Bu değer Gökoğlu vd'ne (2012a) yakın olduğu görülmektedir. β -siklodekstrin ile oluşturulan komplekslerin başlangıç p-anisidin değerleri hamsi yağına göre daha düşük olup sırasıyla grup 3:1 7,15, grup 2:1 7,08, grup 1:1 6,13, grup 1:2 5,17, grup 1:3 4,81 tespit edilmiştir. Tüm grupların muhafaza süresince p-anisidin değerlerinde artış tespit edilmiş istatistiki açıdan önemli ($p<0,05$) bulunmuştur. 11 hafta muhafaza edilen örneklerden hamsi yağının 20,15 p-anisidin değeri ile kabul edilebilir sınır değeri (20) aştığı tespit edilmiştir. Oluşturulan kompleks gruplarının araştırma süresince kabul edilebilir sınır değer altında kaldığı görülmüştür.

5.2.6. Tiyobarbitürik asit (TBARS)

Yapılan bir çalışmada bildirildiğine göre; TBARS ileri oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde önemli bir indikatördür. Çoklu doymamış yağ asitleri ile oksidasyondan ileri gelen β - γ doymamış peroksit radikalleri 'malondialdehit' oluşturmaktadır. Malonaldehit molekülü 2-tiyobarbitürik asit ile reaksiyona girerek pembe renkli kompleksler oluşturmaktadır. Çok iyi bir materyalde TBARS değerleri 3'ten az olmalı, iyi bir materyalde ise 5'ten fazla olmamalıdır. Tüketilebilirlik sınır değeri ise 7-8 mg MA/kg arasındadır (Erdilal 2014).

Binsi vd (2017) gam arabik ve adaçayı polifenollerini ile sprey kurutma yöntemini kullanarak hamsi yağını mikroenkapsüle etmişlerdir. Emülsiyonlarını oluştururken sodyum kazeinat ve arabik gam konak polimer, adaçayı ekstraktını ise konak stabilizatörü olarak kullanmışlardır. Araştırmada analiz edilen örneklerin TBARS başlangıç değerleri arabik gam-adaçayı ekstraktı-balık yağı grubu için 0,92 mg MA/kg, arabik gam-balık yağı grubu için 1,03 mg MA/kg olarak ölçüldüğü bildirilmiştir. Muhafaza süresinin ilk gününde değerler yaklaşık olarak artış gösterirken iki günün ardından adaçayı ekstraktı-balık yağı ve ham balık yağı grubunda arabik gam-adaçayı-balık yağı grubuna göre daha keskin bir artış meydana geldiği rapor edilmiştir. Araştırmacılar sprey kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen balık yağlarının yeterli derecede antioksidan etkisi gösterip muhafaza süresince stabilitesini koruyamadığını bildirmişlerdir.

Vaisali vd (2016) yılında sardalya yağına fenolik maddelerin antioksidan yapılarını karşılaştırdıkları ve oksidasyon stabilitesine etkisini araştırdıkları çalışmalarında; 6 farklı fenolik bileşik kullanmışlardır. Numunelerini 14 gün süre ile 37 °C’de karanlık ortamda muhafaza etmişlerdir. Muhafaza süresi sonunda elde edilen TBARS değerlerine göre ferulik asit 18,86, kafeik asit 30,48, sinapik asit 20,23, kateşin tespit edilemiş, kuersetin 22,23, rutin 32,24 mg MA/kg olarak hesaplanmıştır. TBARS değerlerinin 8. günde p-anisidin değerleriyle benzer şekilde pik yaptığı belirtilmiştir. Rutin ve kuersetinin ikincil oksidasyon ürünleri oluşumun yaklaşık olarak aynı olduğunu bildirmişlerdir.

Topuz vd (2015) nar kabuğu ekstraktının sıcaklık ile hızlandırılmış koşullar altında hamsi yağındaki lipid oksidasyonuna etkisini araştırdıkları çalışmalarında; üç farklı konsantrasyonda nar kabuğu ekstraktı (100, 500 ve 1000 ppm) ve sentetik antioksidan olan Bütillenmiş hidrositoluen (BHT) içeren balık yağının (1,5 ml) yağ oksidasyonunu incelemişlerdir. 60 °C’ de 12 gün süre ile koyu renkli ağzı kapalı cam şişelerde muhafaza ettikleri örneklerinin başlangıçta TBARS değerlerini hamsi yağı 3,02 mg malonaldehit/kg olarak tespit edildiğini bildirmişlerdir. Tüm grupların 8. güne kadar benzer şekilde TBARS değerlerinde artış meydana geldiğini ifade etmişlerdir. 100 ppm nar kabuğu ekstraktı içeren grubun 8. günden muhafaza süresi sonuna kadar (12 gün) oldukça yükselerek maksimum değer 8,75 mg MA/kg’ a ulaştığı rapor edilmiştir. En yüksek TBARS değeri muhafaza süresi sonunda kontrol grubunun (9,47 mg MA/kg), en düşük TBARS değeri ise 1000 ppm nar kabuğu ekstraktı içeren grubunun (5,71 mg MA/kg) olduğunu bildirmişlerdir.

Gökoğlu vd (2012a) domates ve sarımsak ekstraktı ilave edilerek zenginleştirilmiş hamsi yağı emülsiyonlarının buzdolabında muhafazası sırasındaki lipid oksidasyon değişimlerini incelemişlerdir. Başlangıç TBARS değerlerinin hamsi yağı için 0,972 MDA/kg, ayçiçek yağı için 0,073 olarak hesaplamışlardır. TBARS değerinin ikincil oksidasyon ürünlerinin bir göstergesi olduğunu, birincil oksidasyon ürünlerinin değişime uğraması ikincil oksidasyon ürünlerinin artmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu sebeple depolama süresi boyunca TBARS değerlerinde değişim meydana gelmiştir ve istatistiksel açıdan değerlendirildiğinde balık yağı-sarımsak grubunda bu değişim önemli bulunmazken ($p>0,05$) diğer gruplarda önemli bulunmuştur ($p<0,05$).

Rupansinghe vd (2010) polifenolik zenginleştirilmiş elma kabuğu ekstraktının EPA ve balık yağı oksidasyonunda antioksidan etkisi üzerine yaptıkları araştırmalarında iki farklı elma kabuğu ekstraktı kullanmışlardır. Örneklerin oksidasyonu 3 farklı yöntemle a) 50 °C' de 2 dak. su banyosunda karıştırılarak, b)oda sıcaklığında 20 dak. yatay şekilde 150 rpm'de çalkalanırken 18 cm'den UV ışığı tutarak, c) 150 rpm yatay düzlemde 40 dak. çalkalanırken peroksil radikal jeneratörü eklenmesi uygulamalarıyla tetiklenmiştir. Tüm oksidasyon uygulamaları sonunda etanol içinde 1000 ppm' lik BHT' den 100 ve 10 µL eklenmiş balık yağı ve emülsiyonlarda oksidasyonu anında durdurduğunu tespit etmişlerdir.

Çalışmamızda elde edilen TBARS değerlerine bakıldığında muhafaza süresince tüm gruplarda dalgalanmalar meydana geldiği görülmektedir. Hamsi yağının 25 °C'de karanlık ortamda muhafazasında 7. hafta 9,08 mg MA/kg değerine pik yaparak ulaştığı tespit edilmiştir, bunun sebebinin ise ikincil oksidasyon ürünlerinin otooksidasyonu ile karboksilik asit veya aldehitleri açığa çıkarması şeklinde açıklanmaktadır (Taghavaei vd 2014). Muhafaza süresi sonunda (11 hafta) hamsi yağı 10,01, grup 3:1 9,13, grup 2:1 9,13, grup 1:1 7,29, grup 1:2 6,82, grup 1:3 6,07 mg MA/kg olarak tespit edilmiştir. Kontrol grubunun kabul edilir sınır değeri aştığı belirlenmiştir. β-siklodekstrin oranı fazla olan gruplarda ikincil oksidasyon ürünlerine karşı korumanın daha etkili olduğu ve TBARS değerlerinin kontrol grubu kadar yükselmediği tespit edilmiştir.

5.3. Duyusal Analiz

Rubio-Rodriguez vd'nin (2012) balık atıklarından süper kritik sıvı ekstraksiyonu ile balık yağı eldesinin diğer ekstraksiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığı çalışmalarında örneklere duyusal analiz yapılmıştır. Soğuk ekstraksiyon, enzimatik ekstraksiyon ve süper kritik sıvı ekstraksiyonu yöntemlerinin değerlendirildiği araştırmada süper kritik sıvı ekstraksiyonunun özellikle yüksek oranda omega-3 içeren materyallerin (salmon yağı) ve belli kirlilik miktarını (arsenikten etkilenen bazı türler) azaltmak için uygun bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. 10 kişilik panelist ekibine 6 farklı koku tarifi (balık gibi, ransit/acı, haşlanmış, asidik, tatlı ve diğer tatlar) sorularını sorduklarını 0-5 arası skalada değerlendirme yapıldığını belirtmişlerdir. Duyusal analiz sonuçlarına göre; örneklerinden enzimatik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen grubun ransit (acı) kokuya sahip olduğunu, süper kritik sıvı ekstraksiyonu ile elde edilen örneklerin balık gibi koktuğunu bildirmişlerdir.

Chen vd'nin (2013) fitosol ve limonen ile kapladıkları balık yağını sprey kurutma ve dondurarak kurutma yöntemine göre elde ettikleri örneklerinin stabilitesini ve özelliklerini incelemişlerdir. Duyusal analiz yaşları 21-31 arası değişen 9 kişi (5 bayan, 4 bay) panelist ekibine her bölümün 2 saatten oluştuğu 7 bölümlük bir eğitim vermişlerdir. Panelistlerin %100 başarıya ulaştığı duo-trio testini uygulamışlardır. Daha sonra panelistlere süt tadı, balık kokusu, diğer tat (okside olmuş balık yağı tadı), limonen tadı, karvon ve limonen oksit kokusu nitelikleri ifade eden sorulara 0-9 (yok-çok güçlü) arası lineer skalada puan vermeleri istendiği bildirilmiştir. Elde edilen verilere göre ilk gün sprey kurutma uygulanan örneklerin sırasıyla süt tadı 0,3, okside balık yağı tadı 0,8, limonen 0,2 puan alırken; dondurarak kurutma uygulanan örneklerin süt tadı 0,2, okside balık yağı tadı 0,7, limonen 1,1 puan aldığı ifade edilmiştir. Elde

edilen verilere göre sprey kurutma yönteminde örneklerin daha fazla okside balık yağı tadında olduğu, dondurarak kurutmada limonenin balık yağı kokusunu baskıladığı rapor edilmiştir.

Gökoğlu vd'nin (2012a) zenginleştirilmiş hamsi yağı emülsiyonlarının buzdolabında muhafazası sırasındaki lipid oksidasyon değişimlerini inceledikleri çalışmalarında; hamsi yağına domates ve sarımsak ekstraktı ilave edilmiş örneklerinin duyu analizi gerçekleştirilmiştir. Emülsiyon kalitesi konusunda uzman 10 kişilik panelist ekibi ile yapılan analizde örnekler aroma, koku, tat ve genel kabul edilebilirlik yönünden değerlendirildiği ifade edilmiştir. Parametrelerin 9 puanlık hedonik skala ile değerlendirildiği 0 puanın red etmeyi simgelediği bildirilmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirilmesine göre; hamsi yağının domates ve sarımsak ile zenginleştirilmesi panelistler tarafından onaylandığını, muhafaza süresince acı koku ve tadın hissedilmediği belirtilmiştir. Aroma, tat ve kabul edilebilirlik puanlarına göre ayçiçek yağının birinci olduğu balık yağı sarımsak emülsiyonunun ikinci olduğu, muhafaza süresince duyu kabul edilebilirliğin oluşturulan tüm gruplar için önemli ($p<0,01$) düşüş sergilediği rapor edilmiştir.

Serfert vd'nin (2010) balık yağı ve mikroenkapsüle edilmiş balık yağının duyu koku profilini ve lipid oksidasyonunu inceledikleri çalışmalarında balık yağının kokusunu maskeleyen için β -siklodekstrini, farklı aroma için ise vanilin ve elma aromasını kullanmışlardır. yaşları 27-54 arası değişen 7 bayan ve 2 baydan oluşan 9 kişik panelist ekibine yöneltilen sorular neticesinde; depolama süreci başlamadan önce balık yağında balık kokusunun neredeyse hissedilmediğini, keskin kokuların ve metalik kokuların yoğunluklarının çok hafif, tatlı bisküvi gibi kokuların ve yosun kokusunun hafif algılanabildiği belirtilmiştir. 20 °C'de muhafaza sırasında balık kokusunun ve tatlı-bisküvi kokusunun önemli ($p<0,05$) derecede artış gösterdiği bildirilmiştir. Sonuç olarak 20 °C'de ve -18 °C'de muhafaza edilen örneklerin duyu analiz puanları karşılaştırıldığında önemli ($p<0,05$) derecede koku farkı olduğu test edilmiştir.

Araştırmada elde edilen veriler yorumlanacak olursa, hamsi yağı $3,10\pm 0,23$ puan olarak balık kokusunun hissedilir derecede olduğu, grup 1:2 ve grup 1:3 hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinin $4,70\pm 0,15$ puan olarak kokusuz nitelikte değerlendirildiği görülmektedir. Bu sebeple β -siklodekstrin oranı arttıkça hamsi yağının kendine özgü balık kokusunun maskelendiği söylenebilir. Ayrıca kompleks oluşturma kabiliyetinin yine β -siklodekstrin oranına bağlı olarak artış gösterdiği ifade edilebilir. Tad olarak balık tadından uzak, tatlı/bisküvi tadında olduğu $4,60\pm 0,16$ puan alan 1:2 ve 1:3 gruplarının panelistlerin beklentisini karşıladığı düşünülmektedir. 1:3 hamsi yağı/ β -siklodekstrin grubunun balık yağının anımsatmayacak şekilde farklı renkte olduğu hamsi yağının aldığı $2,80\pm 0,29$ puan ile grup 1:3'ün aldığı $4,60\pm 0,16$ puanının istatistiksel olarak da farklı ($p<0,05$) olduğu görülmektedir.

6. SONUÇ

Bu araştırma; ülkemizde bol miktarda avlanan ve çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olan hamsi yağının çabuk oksitlenmeye uygun yapısının değiştirilerek raf ömrünün uzatılabilmesi, balık yağı tadının ve kokusunun maskelenebilmesi, toz haline getirilen hamsi yağının farklı gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılabilmesi, gelecekte tablet haline getirebilmesi durumunda insan tüketimine sunulması ve ülke ekonomisine katkıda bulunulması hedefleriyle gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan β -siklodekstrin kompleksleri, kontrol grubu olarak kullanılan hamsi yağı ile istatistiki olarak karşılaştırılarak yapılan analizlerin sonuçları yorumlanmıştır. Daha önceden yapılmış olan literatür çalışmaları ile sonuçlar değerlendirilmiştir.

Çalışmamızda oluşturulan kompleksler yapısal bakımdan incelendiğinde; hamsi yağına göre β -siklodekstrin komplekslerinin yapılarının değiştiği ($p<0,05$), β -siklodekstrin oranı fazla olan gruplarda (grup 1:1, grup 1:2, grup 1:3) istenen toz kıvamın elde edildiği görülmüştür. Dondurularak kurutma yönteminin denendiği örneklerin basınç, dondurma sıcaklığı, nem gibi etmenlerden etkilenerek istenilen şekilde toz haline gelmediği düşünülmektedir. Bu durumda kurutma işlemi yeniden oluşturulan örnekler üzerinde 50 °C'de etüv yardımıyla uygulanmıştır. Desikatörde oda sıcaklığına kadar bekletilen örnekler toz halinde örnek stok şişelerine alındıktan sonra 25 °C'de karanlık ortamda 11 hafta süresince muhafaza edilmiştir. Komplekslerin mikro düzeyde yapısal durumu taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde β -siklodekstrin maddesinin sıcaklık ile kurutma yöntemiyle enkapsüle edildiği durumlarda oluşan kristal yapının β -siklodekstrin oranının artışına göre daha belirgin olduğu görülmüştür. Hamsi yağı ve komplekslerin yağ asidi profili karşılaştırıldığında ise doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asitleri toplam miktarları hamsi yağı/ β -siklodekstrin komplekslerinde artış göstermiştir. Elde edilen bu veriye göre β -siklodekstrin maddesinin yağ asitleri ile kompleks oluşturmada ve korumada etkili sonuç verdiği yorumlanabilir.

Muhafaza sırasında grup 1:2 ve grup 1:3'ün oksidatif stabilitesinin hamsi yağına daha göre daha güçlü olduğu, toz yapılarını korudukları tespit edilmiştir. Oksidatif bozulma göstergelerinin araştırıldığı çeşitli analizlerde grupların peroksit değerlerinin hamsi yağı kadar yükselmediği, β -siklodekstrin oranı arttıkça peroksit sayısının daha yavaş yükseldiği tespit edilmiştir. Peroksit değerinin 4. haftada artması ve bir sonraki hafta azalmasıyla oluşan dalgalanmalar oksidasyonun birincil basamağında oluşan hidroperoksitlerin yıkıma uğradığını ifade etmektedir. Bu durum 10. haftada en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Komplekslerin yağ oranı yüksek olan grupların peroksit sayısı değeri, hamsi yağının peroksit sayısı değerine yakındır. Komplekslerin yağ oranı düşük olan gruplar ise peroksit sayısı değerleri hamsi yağının peroksit değerlerinden daha az olduğu saptanmıştır.

İkincil oksidasyon ürünlerin tespiti için uygun bir yöntem olan TBARS değerleri incelendiğinde grup 1:3'ün TBARS değerlerinin muhafaza süresince en az artış gösteren grup olduğu görülmüştür. Aynı şekilde aldehitler, karboniller ve ketonlar gibi ikincil oksidasyon ürünlerinin tespiti için uygulanan p-anisidin analizinde TBARS analizine

paralel bir artış olduğu tespit edilmiştir. Muhafaza süresince kontrol grubu olarak değerlendirilen hamsi yağının p-anisidin değeri diğer kompleks gruplara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Absorbans değeri 232 nm dalga boyunda ikincil oksidasyon ürünlerinden konjugedienlerin tespiti mümkündür. 270 nm absorbans değerinde oksidasyonun ileri aşamasında oluşan konjugetrienler tespit edilmektedir. UV-spektrum analizinde oksidasyon ürünlerinin tespiti için yapılan 232 nm ve konjugedien analizinde elde edilen bulgular paralellik göstermektedir. Oluşturulan kompleks gruplarında ise oksidasyonun hamsi yağına göre daha yavaş geliştiği görülmüştür. Kompleks yapılarından grup 1:1, grup 1:2 ve grup 1:3' ün 11 hafta süresince kalite standartlarıncı belirlenen kabul edilebilir sınır değerleri aşmadıkları belirlenmiştir.

Hamsi yağının β -siklodekstrin ile enkapsülasyonunda fiziksel yapısının değişerek sıvı halden katı toz haline dönüştüğü ve renginin balık yağı renginden uzaklaşarak, beyaz rengini aldığı tespit edilmiştir. Renk analizindeki b değerinde ise muhafaza süresince artış meydana gelmiş fakat yağ oranı fazla olan gruplarda oksidasyonun daha fazla olmasından meydana gelen sarı renk b değerinde daha fazla artış meydana getirmiştir.

Grupların duyu analizinde β -siklodekstrinin fazla olduğu grupların balık tadı ve kokusundan uzak oldukları panelistler tarafından grup 1:2 ve grup 1:3' ün beğenildiği belirlenmiştir.

Kaplanan materyalin; istenmeyen kokusunu maskeleyme, acı tadını değiştirme, depolama sırasında kimyasal bozulma ve diğer bileşiklerle reaksiyon oluşturmasını engelleme, kolesterolü uzaklaştırma, fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklerini önemli ölçüde modifiye etme, kontrollü ilaç salınımını destekleme gibi özelliklerinden dolayı gıda ve eczacılık alanlarında sıklıkla kullanılan bu maddenin su ürünleri alanında da kullanımının artacağı düşünülmektedir. Doğru enkapsülasyon dozunun tespit edilmesi elde edilecek ürünün kalitesini, oksidasyon stabilitesini, kompleks oluşturma verimini etkileyeceğinden oldukça önemlidir.

Tüm bu değerlendirmeler ışığında çalışmamızda balık yağı enkapsülasyonunda β -siklodekstrin oranının arttıkça daha kaliteli oksidasyona karşı daha korunaklı, balık yağı kokusundan arınmış bir ürün elde edilebildiği tespit edilmiştir. Gelecekte balık yağı siklodekstrin komplekslerinin daha verimli bir şekilde kullanılabileceği, yapılacak diğer mikroenkapsülasyon çalışmalarına kaynak oluşturabileceği, muhafaza şartlarının değiştirilmesi ile komplekslerin 11 haftadan daha uzun süre oksidatif stabilitesini koruyacağı böylece ticari anlamda tüketime sunularak ülke ekonomisine katkıda bulunabileceği kanısındayız.

7. KAYNAKLAR

- AGHBASHLO, M., MOBILI, H., MADADLOU, A., & RAFIEE, S. 2012. The correlation of wall material composition with flow characteristics and encapsulation behaviour of fish oil emulsion. *Food Research International*, 49: 379-388.
- AKOĞLU, İ. T. 2012. Konjuge Linoleik Asidin (KLA) Mikroenkapsülasyonu ve Kaplamalı Tavuk Eti Ürünlerinin KLA ile Zenginleştirilmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ANIL, N. 1985. Kokusu Giderilmiş Hamsi Kıymasının Derin Dondurucuda Saklanması, Dondurmanın Mikrobiyolojik Ve Kimyasal Kalitesi Üzerinde Araştırmalar. *Selçuk Üniv. Vet. Fak. Derg.*, 1: 25-33.
- ANONİM, 2015. <https://baliklakonusanadam.com/2015/10/09/hamsi-baligi/25.10.2015>
- ANONİM, 2016a. <http://biriz.biz/rize/hamsi.htm/19.12.2016>
- ANONİM, 2016b. <http://www.neoloji.com/teknoloji/cyclodextrin/11.02.2016>
- ANONİM, 2017. Türk Gıda Kodeksi. 2013/20.01.2017
- ANONYMUS, 2016c. <http://docnum.univ-lorraine.fr/14.07.2016>
- ANONYMUS, 2016d. <http://www.nature.com/nrd/journal/v3/n12/full/nrd1576.html/03.04.2016>
- ANWAR, S.H. and KUNZ, B. 2011. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying and freeze drying. *Journal of Food Engineering*, 105: 367-378.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists), 1990. Official Methods of Analysis, 15th ed. AOAC, Arlington, VA, USA.
- ARAB-TEHRANY, E., JACQUOT, M., GAIANI, C., IMRAN, M., DESOBRY, S. and LINDER, M. 2012. Beneficial effects and oxidative stability of omega-3 long chain polyunsaturated fatty acids. *Trends in Food Science and Technology*, 25: 24-33.
- ARIMAN, K.H. ve YANDI, İ. 2006. Su Ürünlerindeki Omega-3 Yağ Asitlerinin Önemi ve Sağlık Üzerine Etkisi. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 23 (1/3): 339-342.
- ASLAN, M. 2012. Manyetik β -siklodekstrin nanopartiküllerin sentezi ve bazı kiral karboksilik asitlere karşı ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- ASTRAY, G. BARREIORO, C.G., MEJUTO, J.C., OTERO, R.R., GANDARA, J.S. 2009. A review on the use of cyclodextrins in foods. *Food Hydrocolloids*, 23: 1631-1640.
- AUGUSTIN, M. A., SANGUANSRI, L. and BODE, O. 2006. Maillard reaction products as encapsulants for fish oil powders. *Journal of Food Science*, 71 (2): 25-32.
- AVCI, A. ve DÖNMEZ, S. 2010. Siklodekstrinler ve gıda endüstrisinde kullanımları. *Gıda*, 35 (4): 305-312.
- AYAS, D. 2006. Gökkuşığı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*), hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ve sardalya (*Sardina pilchardus*)'nın sıcak tütsülenmesi sonrasındaki kimyasal kompozisyon oranlarındaki değişimleri. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 23 (1/3): 343-346.
- BAIK, M.Y., SUHENDRO, E.L., NAWAR, W.W., MCCLEMENTS, D.J., DECKER, E.A., CHINACHOTI, P. 2004. Effects of Antioxidants and Humidity on the Oxidative Stability of microencapsulated Fish Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 81 (4): 355-360.
- BARROW, C. J., NOLAN, C., HOLU, B. J. 2009. Bioequivalence of encapsulated and microencapsulated fish-oil supplementation. *Journal Of Functional Foods* 1 (38): 43.
- BELCHIOR, S.G. and VACCA, G. 2006. Fish protein hydrolysis by a psychrotrophic marine bacterium isolated from the gut of hake (*Merluccius hubbsi*). *Can. Journal Microbiology*, 52: 1266–1271.
- BINSI, P. K., NAYAK, N., SARKAR, P. C., JEYAKUMARI, A., ASHRAF, P. M., NINAN, G., RAVISHANKAR, C. N. 2017. Structural and oxidative stabilization of spray dried fish oil microencapsulates with gam arabic and sage polyphenols: Characterization and release kinetics. *Food Chemistry* 219: 158-168.
- BIWER, A. and HEINZLE E. 2004. Process modeling and simulation can guide process development: case study a-cyclodextrin. *Enzyme Microb Technol*, 34: 642-650.
- BİLGÜVEN, M. 2002. Food Information, Food Technology and Fish Nutrition (in Turkish). Yayın No:1, Akademisyen Yayın Evi, Rize.
- BORAN, G., BORAN, M. ve KARAÇAM, H. 2008. Seasonal Changes In Proximate Composition Of Anchovy And Storage Stability Of Anchovy Oil. *Journal of Food Quality* 31: 503–513.
- BOURRE, J. M. 2007. Dietary omega-3 fatty acids for women. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 61: 105-112.

- BROUGHTON, K. S., JOHNSON, C. S., PACE, B. K., LEIBMAN, M., KLEPPINGER, K. M. 1997. Reduced asthma symptoms with n-3 fatty acid ingestion are related to 5-series leukotriene production. *American Journal of Clinical Nutrition*, 65: 1011-1017.
- CHAIJAN, M., BENJAKUL, S., VISESSANGUAN, W. and FAUSTMAN, C. 2006. Changes of lipids in sardine (*Sardinella gibbosa*) muscle during iced storage. *Food chemistry*, 99: 83-91.
- CEYLAN, N., YENİCE, E., GÖKÇEYREK, D., TUNÇER, E. 1999. İnsan beslenmesinde daha sağlıklı yumurta üretimi yönünde kanatlı besleme çalışmaları. VIV Poultry YUTAV'99.
- CEYLAN, D. 2009. Bazı bacillus izolatlarının siklodekstrin glukanotransferaz enziminin saflaştırılması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- CHEN, Q., ZHANG, F., WEN, J., MCGILLIVRAY, D. and QUEK, S. Y. 2013. Properties and stability of spray-dried and freeze-dried microcapsules co-encapsulated with fish oil, phytosterol ester and limonene. *Drying Technology* 31: 707-716.
- CHO, Y. H., SHIM, H. K. and PARK, J. 2003. Encapsulation of fish oil by an enzymatic gelation process using transglutaminase cross-linked proteins. *Journal of Food Science*, 68: 2717-2723.
- CHOI, M. J., RUKTANONCHAI, U., SOOTTITANTAWAT, A., MIN, S. G. 2009. Morphological characterization of encapsulated fish oil with β -cyclodextrin and polycaprolactone. *Food Research International*, 42: 989-997.
- CHOI, M. J., RUKTANONCHAI, U., MIN, S. G., CHUN, J. Y. and SOOTTITANTAWAT, A. 2010. Physical characteristics of fish oil encapsulated by β -cyclodextrin using an aggregation method or polycaprolactone using an emulsified diffusion method. *Food Chemistry*, 119: 1694-1703.
- CHUNG, C. H., SANGUANSRI, L. and AUGUSTIN, M. A. 2011. In vitro lipolysis of fish oil microcapsules containing protein and resistant starch. *Food Chemistry*, 124: 1480-1489.
- COSTA de CONTO, L., FERREIRA GROSSO, C. R. and GUARALDO-GONCALVES, L. A. 2013. Chemometry as applied to the production of omega-3 microcapsules by complex coacervation with protein isolate and gum Arabic. *LWT-Food Science and Technology*, 53: 218-224.
- COSTESCU, C.I., HĂDĂRUGĂ N.G., HĂDĂRUGĂ D.I., RÎVÎS A., ARDELEAN A., LUPEA A. X. 2008. Bionanomaterials: synthesis, physico-chemical and multivariate analyses of the dicotyledonatae and pinatae essential oil/ β -cyclodextrin nanoparticles, *Revista de Chimie Bucharest* 59: 739-744.

- CRINI, G. and MORCELLET, M. 2002. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *J. Sep. Sci.*, 25: 789-813.
- ÇAKMAK, B. 2003. Yemlik Yağlarda Oksidasyon ve Korunma Yöntemleri. İstanbul Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, NRA-Üniversite İşbirliği, National Randerers Association (NRA) Bülteni, 8 s.
- DAHL, L., BJORKKJAER, T., GRAFF, I.E., MALDE, M.K. and KLEMENTSEN B. 2006. Fish more than just omega 3. *Tidsskr. Nor. Laegeforen*, 126: 309–311.
- DEL VALLE, E. 2004. Cyclodextrins and their uses. *Process Biochem*, 39: 1033-1046.
- DESAI, K. and PARK, H. 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23 (7): 1361-1294.
- DEWICK, P. M. 2002. Natural products a biosynthetic approach. 2nd edition. John wiley and sons ltd., England, 509 p.
- DOLATABADI, J. E. N. and KASHANIAN, S. 2010. A review on DNA interaction with synthetic phenolic food additives. *Food Res. Int.* 43: 1223-1230.
- DRUSCH, S., SERFERT, Y., VAN DEN HEUVEL, A. and SCHWARZ, K. 2006a. Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trehalose. *Food Research International*, 39: 807-815.
- DRUSCH, S., SERFERT, Y., SCHWARZ, K. 2006b. Microencapsulation of fish oil with n-octanoylsuccinate-derivatised starch: flow properties and oxidative stability. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108: 501-512.
- DRUSCH, S., SERFERT, Y., SCAMPICCHIO, M., SCHMIDT-HANSBERG, B. and SCHWARZ, K. 2007. Impact of physicochemical characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 11044-11051.
- EASTBURN, S. D. and TAO, B. Y. 1994. Applications of modified cyclodextrins. *Biotechnol Adv*, 12: 325-339.
- ENCINA, C., VERGARA, C., GIMENEZ, B., OYARZUN-AMPUERO, F. 2016. Conventional spray-drying and future trends for the microencapsulation of fish oil. *Trends in Food Science & Technology*, 56: 46-60.
- ERDİLAL, R. 2014. İşleme yan ürünlerinden hidrolize balık proteini eldesi ve gıda katkı maddesi olarak kullanım olanaklarının araştırılması. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

- ERKAN, N. 2002. Soğukta Depolanan Bazı Balık Cinslerinde Kullanılan Koruyucu Katkı Maddelerinin Raf Ömrüne Etkisi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- FAKIR A. D. and WAGHMARE J. S. 2015. Effects of various antioxidants on solvent extracted Indian Mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) fish oil. *Pelagia research library*. 6 (5): 37-42.
- FAO (Food And Drug Administration), 2010. Fishery and Aquaculture Statistics. Yearbook Anuario Anuario. Food And Agriculture Organization Of The United Nations. Rome.
- FOURNIER, V., JUNEDA, P., DESTAILLATS, F., DIONISI, F., LAMBELET, P., SEBEDIO, J. L., BERDEAUX, O. 2006. Analysis of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acid geometrical isomers formed during fish oil deodorization. *Journal of Chromatography A*, 1129: 21-28.
- FOURNIER, V., DESTAILLATS, F., HUG, B., GOLAY, P.A., JOFFRE, F., JAUNEDA, P., SEMON, E., DIONESI, F., LAMBELET, P. AND SEBEDIO J.L. 2007. Quantification of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acid geometrical isomers formed during fish oil deodorization by gas-liquid chromatography. Science Direct, *Journal of Chromatography A* (1154): 353–359.
- FRANKEL, E. N., SATUE-GRACIA, T., MEYER, A. S. and GERMAN, J. B. 2002. Oxidative Stability Of Polyunsaturated Oils. *J. Agric. Food Chem.* 50 (7).
- FRÖMMING and SZEJTLI, 1993. Cyclodextrins in pharmacy, Kluwer Academic Publisher, Springer, Netherlands.
- GAPINSKI, J.P., J.V. VANRUISWYK, G.R. HEUDEBERT 1993. Preventing Restenosis with Fish Oils Following Coronary Angioplasty, A metaanalysis, *Arch. Int. Med.*, 153: 1595-601.
- GAN, C. Y., Cheng, L. H. and Easa, A. M. 2008. Evaluation of microbial transglutaminase and ribose cross-linked soy protein isolate-based microcapsules containing fish oil. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9 (4): 563-569.
- GHORBANZADE, T., JAFARI, S. M., AKHAVAN, S., HADAVI, R. 2017. Nano-encapsulation of fish oil in nano-liposomes and its application in fortification of yogurt. *Food Chemistry*, 216: 146-152.
- GORDON, D.T. and RATLIFF, V. 1992. The implications of omega 3 fatty acids in human health. In G.J. Flick, R.E. Martin (eds.), *Advances in seafood biochemistry composition and quality*, Technomic Publishing Co. Inc. p. 69-98.

- GÖĞÜŞ, A.K. ve KOLSARICI N. 1992. Su Ürünleri Teknolojisi. A.Ü.Zir. Fak. Yay. No:1243, Ders Kitabı No:358, Ankara 261 sayfa.
- GÖKALP, H. Y., NAS, S., CERTEL, M. 2002. Biyokimya-I Temel Yapılar ve Kavramlar, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, DENİZLİ.
- GÖKMEN, S., PALAMUTOĞLU, R., SARIÇOBAN, C. 2012. Gıda endüstrisinde enkapsülasyon uygulamaları. *Gıda teknolojileri dergisi*, 7 (1): 36-50.
- GÖKOĞLU, N., TOPUZ, O. K., BÜYÜKBENLİ, H. A. and YERLİKAYA, P. 2012a. Inhibition of lipid oxidation in anchovy oil (*Engraulis encrasicolus*) enriched emulsions during refrigerated storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 47: 1398-1403.
- GÖKOĞLU, N., YERLİKAYA, P., TOPUZ, O. K., BÜYÜKBENLİ, H. A. 2012b. Effects of plant extracts on lipid oxidation in fish croquette during frozen storage. *Food Sci. Biotechnol.* 21 (6): 1641–1645.
- GÜLYAVUZ, H. ve ÜNLÜSAYIN, M. 2008. Su ürünleri teknolojisi ders kitabı, Şahin Matbaası, Ankara.
- HADARUGA, N. G., HADARUGA, I. D., MERKH, G., ISENGARD, H. D. 2010. Water content of fatty acid/cyclodextrin nanoparticles. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 16 (2): 230-235.
- HÄDÄRUGĂ, N .G., HÄDÄRUGĂ, D. I., ISENGARD, H. D. 2012. Water content of natural cyclodextrins and their essential oil complexes: A comparative study between Karl Fischer titration and thermal methods, *Food Chemistry*, 132: 1741-1748.
- HADARUGA, D. I., ÜNLÜSAYIN, M., GRUIA, A. T., BIRAU (MITROI), C., RUSU, G. and HADARUGA, N. G. 2016. Thermal and oxidative stability of Atlantic salmon oil (*Salmo salar L.*) and complexation with β -cyclodextrin. *Beilstein J. Org. Chem.* 12: 179–191. doi:10.3762/bjoc.12.20
- HARDMAN, W. E. 2004. (n-3) Fatty acids and cancer therapy. *Journal of Nutrition*, 34 (12): 3427-3430.
- HASHIMOTO, H. 2002. Present status of industrial application of cycdextrins in Japan. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem*, 44: 57-62.
- HEINZELMANN, K. and FRANKE, K. 1999. Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 12: 223-229.
- HEINZELMANN, K., VELASCO, J. MARQUEZ-RUIZ, G. 2000. Microencapsulation of fish oil by freeze-drying techniques and influence of process parameters on

- stability oxidative during storage. *European Food Research Technology*, 211: 234-239.
- HILL, L. E., GOMES, C., TAYLOR, M. T. 2013. Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing essential oils (trans-cinnamaldehyde, eugenol, cinnamon bark and clove bud extracts) for antimicrobial delivery applications. *LWT-Food Science and Technology*, 51: 86-93.
- HIRAYAMA, F., UEKAMA, K. 1999. Cyclodextrin-based controlled drug release system. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 36 (1): 125-141.
- HORROCKS, L.A., YEO, Y.K. 1999. Health benefits of docosahexaenoic acid. *Pharmacol Res.* 40 (3): 211-215.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). 1987a. Method Number 2.504, Determination of the p-anisidine value (P-Av), In: Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 7th Edition (edited by C. Paquet and A. Hautfenne), Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, Pp. 143-144.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). 1987b. Method Number 2.505, Evidence of purity and deterioration from ultraviolet spectrometry, In: Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 7th Edition (edited by C. Paquet and A. Hautfenne), Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, Pp. 144-145.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). 1991. Method Number 2.501, Determination of the peroxide value, In: Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 1st supplement to 7th Edition (edited by A. Dieffenbacher and W.D. Pocklington), Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, Pp 215-216.
- ILYASOGLU, H. and NEHIR EL, S. 2014. Nanoencapsulation of EPA/DHA with sodium caseinate-gum Arabic complex and its usage in the enrichment of fruit juice. *LWT-Food Science and Technology*, 56: 461-468.
- IRIE, T., UEKAMA K. 1997. Pharmaceutical applications of cyclodextrins. III. Toxicological issues and safety evaluation. *J Pharm Sci*, 86 (2): 147-162.
- İNAT, G., PAMUK, Ş., SIRIKEN, B., DEMİREL, N. Y. 2013. Tüketime hazır tuzlanmış hamsi balıklarının (*Engraulis encrasicolus*) mikrobiyolojik ve kimyasal kalitelerinin belirlenmesi. *Vet. Hekim Der. Derg.* 84 (1): 26-35.
- İNANLI, A.G, KARATON N, ÇOBAN Ö.E. 2011. Sensorial, chemical and microbiological quality of anchovy cake. *Afr. J. Biotechnol.*, 10 (48): 9870-9874.
- İZCİ, L., BİLGİN, Ş., GÜNLÜ, A., ÇETİNKAYA, S., DİLER, A., GENÇ, İ. Y., BOLAT, Y. 2016. Hamsi balığı (*Engraulis encrasicolus*) dönerinin soğuk depolama sırasındaki kalite değişimleri. *Tarım bilimleri dergisi*, 22: 360-369.

- KATA, M., GYÖKÉR, D., AIGNER, Z., NOVÁK, C.S., ERÖS, I. 2000. Study of piroxicam and cyclodextrin inclusion complexes. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 35-58.
- KAYA, Y., DUYAR, H. A., ERDEM, M. E. 2004. Balık yağ asitlerinin insan sağlığı için önemi. *Ege Üni. Su Ürünleri Dergisi*, 21 (3-4): 365-370.
- KAYA, Y. ve TURAN, H. 2008. Fatty acids composition of anchovy (*Engraulis encrasicolus* L. 1758) oil produced in Sinop-Turkey. *Journal of Fisheries Sciences.com*, 2 (5): 693-697.
- KEOGH, M. K., O'KENNEDY, B. T., KELLY, J., AUTY, M. A., KELLY, P. M., FUREBY, A., et al. 2001. Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *Journal of Food Science*, 66: 217-224.
- KHRIS-ETHERTON, P. M., WILLIAM-HARRIS, W. S., APPEL, L. J. 2002. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids and cardiovascular disease. *Journal of the American Heart Association*, 106 (21): 2747-2757.
- KLAYPRADIT, W. and HUANG, Y. W. 2008. Fish oil encapsulation with chitosan using ultrasonic atomizer. *LWT- Food Science and Technology*, 41: 1133-1139.
- KOÇ, M., MET, A., SAKIN, M., KAYMAK, F. 2008. Balık Yağının Dondurarak Kurutma Yöntemiyle Mikroenkapsüle Edilmesi. Türkiye 10. Gıda Kongresi, 21-23 Mayıs, Erzurum, Türkiye, 643-646.
- KORKUT, A.Y., HOŞSU, B., KOP, A. 2004. Balık Besleme ve Yem Teknolojisi II (Laboratuar Uygulamaları ve Yem Yapım Teknolojisi). E.U SÜF Yayınları No: 54, Ders Kitabı Dizini No: 23, 148 s.
- KORKUT, A. Y., KOP A, DEMİR P. 2007. Balık Yemlerinde Kullanılan Balık Yağı ve Özellikleri. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 24 (1-2): 195-199.
- KÖPRÜCÜ, K. ve ÖZDEMİR, Y. 2003. *Capoeta capoeta umbra* (Heckel, 1843)'nın Keban baraj gölü ve Hazar gölü (Elazığ)'nde yaşayan populasyonlarının et verimi ve bazı büyüme özelliklerinin karşılaştırılması. Ege Üniv. Su Ürünleri Dergisi, E.U. *Journal Of Fisheries & Aquatic Sciences*, 20 (3-4): 337-343.
- KÖSE, S., AY, S., KUTLU, S. 1998. Trabzon yöresinde yaygın olarak avlanan bazı balık türlerinin buzdolabı koşullarında depolama sonucu meydana gelen kimyasal ve duyuşal değişimler üzerine bir araştırma. Doğuanadolu Bölgesi 3. Su ürünleri sempozyumu, *Akuademi.net*, 383-394.
- KÜÇÜKGÜLMEZ, A. 2011. Kırmızı dev karides (*Aristaeomorpha foliacea*) kabuklarından elde edilen ekstraktın buzdolabında depolanan hamsi (*Engraulis encrasicolus*)'nin kimyasal, fiziksel ve duyuşal özelliklerine etkileri, Doktora

Tezi, Çukurova Üniv. Su ürünleri avlama ve işleme teknolojisi anabilim dalı , ADANA.

- KRISHNAN, S., BHOSALE, R. and SINGHAL, R.S. 2005. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. *Carbohydr. Polym.* (61): 95–102.
- KRALOVEC, J., ZHANG, S., ZHANG, W. and BARROW, C. 2012. A review of the progress in enzymatic concentration and microencapsulation of omega-3 rich oil from fish and microbial sources. *Food Chemistry*, 131: 639-644.
- LAU, C. S., MORLEY, K. D., BELCH, J. J., 1993. Effects of Fish Oil Supplementation on non-steroidal anti-inflammatory Drug Requirement in Patients with Mild Rheumatoid Arthritis-a double-blind Placebo Controlled Study. *Br. J. Rheumatol.*, 32: 982-989.
- LEAF, A., KANG, J.X. 1998. Omega-3 fatty acids and cardiovascular disease. In: the return of omega-3 fatty acids into the food supply. A.P. Simopoulos, ed. S. Karger AG, Basel. pp.24–37.
- LESKANICH, C.O. and NOBLE, R.C. 1997. Manipulating of the n-3 polyunsaturated fatty acid composition of eggs and meat. *World's Poultry Science Journal*, 53: 155-183.
- LI, J., XIONG, S., WANG, F., REGENSTEIN, J. M. and LIU, R. 2015. Optimization of microencapsulation of fish oil with gum arabic/casein/beta-cyclodextrin mixtures by spray drying. *Journal of Food Science*, 80 (7): 14445-1452.
- LIAO, L., LUO, Y., ZHAO, M. and WANG, Q. 2012. Preparation and characterization of succinic acid deamidated wheat gluten microspheres for encapsulation of fish oil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92: 305-314.
- LOFTSSON, T. and DUCHENE, D. 2007. Cyclodextrins and their pharmaceutical application. *Int J Pharm*, 329 (1-2): 1-11.
- LOPEZ-FERRER, S., BAUCCELLS, M.D., BARROETA, A.C., GRASHORN, M.A. 1999. n-3 enrichment of chicken meat using fish oil: Alternative. *Poultry Science*, 78: 356-365
- LEGAKO, J. 2009. Effect of Production Method on Characteristics and Oxidative Stability of Microencapsulated Fish Oil. Texas Tech. University. Lubbock, Texas. p 84.
- MARQUES, H. M. C. 2010. A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. *Flavour and Fragrance Journal*, (wileyonlinelibrary.com) doi 10.1002/ffj.2019.

- MARQUEZ-RUIZ, G., VELASCO, J., DOBARGANES, C. 2000. Evaluation of oxidation in dried microencapsulated fish oils by a combination of adsorption and size exclusion chromatography. *European Food Research and Technology*, 211: 13-18.
- MENOYO, D., LOPEZ-BOTE, C. J., BAUTISTA, J. M. and OBACH, A. 2005. Quality and metabolic implications of including anchovy oil or a blend of herring oil, n-3 PUFA concentrate and palm stearin in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) diets. *Spanish journal of Agricultural Research* 3 (4); 377-386.
- McNAMEE, B. F., WHITE, L. E., O'RIORDAN, E. D. and O'SULLIVAN, M. 2001. Effect of partial replacement of gum arabic with carbohydrates on its microencapsulation properties. *J. Agric. Food Chem.*, 49: 3385–3388.
- MOL, S. 2008. Balık yağı tüketimi ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Journal of Fisheriesciences.com*, 2 (4): 601-607.
- MORALES-MEDINA, R., TAMM, F., GUADIX, A. M., GUADIX, E. M. and DRUSH, S. 2016. Functional and antioxidant properties of hydrolysates of sardine (*S. pilchardus*) and horse mackerel (*T. Mediterraneus*) for the microencapsulation of fish oil by spray-drying. *Food chemistry*, 194: 1208-12016.
- NAMAZI, H., KANANI, A. 2007. Synthesis of New Prodrugs Based on β -CD as the Natural Compounds Containing β -lactam Antibiotics. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 22: 77–88.
- NETTLETON, J. A. 2000. Seafood nutrition in the 1990's issues for the consumer, *Seafood Science and Technology*, chapter 4, Ed. By Graham Bligh Canadian Inst. of fish Tech., 32-39.
- OĞUZ, A. 2000. Plazma lipoproteins and their measurement methods, hiperlipidemia and atherosclerosis (in Turkish), 30-31.
- OLGUNOĞLU, İ. A. 2007. Marine Edilmiş Hamside (*Engraulis Engrasicolus* L., 1758) Duyusal, Kimyasal Ve Mikrobiyolojik Değişimler. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi. Adana.
- OVAYOLU, H. 1997. Marine edilmiş hamsilerde depolama süresinde yağ asitleri değişiminin incelenmesi. Doktora Tezi. İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Su Ürünleri İşleme Teknolojisi Programı, sayfa sayısı 81.
- ÖKSÜZ, A. ve ÖZYILMAZ, A. 2010. Changes in Fatty Acid Compositions of Black Sea Anchovy (*Engraulis encrasicolus* L. 1758) During Catching Season. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 10:381-385.
- ÖZDAMAR, K., 2002. Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi 1. Yayın No 1. Eskisehir.

- ÖZOĞUL, Y., ÖZOĞUL, F., ALAGÖZ, S. 2007. Fatty acid profiles and fat contents of commercially important seawater and freshwater fish species of Turkey: A comparative study. *Food Chemistry*, 103: 217–223.
- PAK, C. S. 2005. Stability and Quality of Fish Oil During Typical Domestic Application. Fisheries Training Programme, P.O. Box 1390, Skulagata 4 120 Reykjavik, Iceland.
- PATRICK, K. E., LV, Y., MUHAMYANKAKA, V., DENIS, O., NTSAMA, I. S. B. and ZHANG, X. 2013. Development of EPA-DHA microcapsules supplemented probiotic fermented milk. *Akademik Gıda*, 11: 6-15.
- PIGOTT, G.M. and TUCKER, B.W. 1990. Seafood effects of technology on nutrition. Marcel Dekker, Inc. New York.
- POURSHOURI, P., SHAHANPOUR, 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 and Bioprocess Technology* 7 (8): 2354-2365.
- RODRIGUES, R. A., RODRIGUES, M. V., OLIVEIRA, T. I., BUENO, C. Z., SOUZA, I. M., SARTORATTO, A., et. al. 2011. Docosahexaenoic acid ethyl ester (DHAEE) microcapsule production by spray-drying: Optimization by experimental design. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, 31: 589-596.
- RUBIO-RODRIGUEZ, N., BELTRAN, S., JAIME, I., DE DIEGO, S. M., SANZ, M. T. and ROVIRA-CARBALLIDO, J. 2010. Production of omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11: 1-12.
- RUBIO-RODRIGUEZ, N., DE DIEGO, S. M., BELTRAN, S., JAIME, I., SANZ, M. T., ROVIRA, J. 2012. Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: A comparison with other extraction methods. *Journal of food engineering*, 109: 238-248.
- ROSENBERG, M. and SHEU, T. Y. 1996. Microencapsulation of volatiles by spray-drying in whey protein-based wall systems. *Int. Dairy J.* 6: 273-284.
- RUPANSINGHE, V. H. P., ERKAN, N. and YASMIN, A. 2010. Antioxidant protection of eicosapentaenoic acid and fish oil oxidation by polyphenolic-enriched apple skin extract. *J. Agric. Food Chem.* 58: 1233-1239.
- SAFAKAR, A. Y., HAGHSHENAS, M., JAVANMARD, M. 2016. Comparison of antioxidant effects of phenolic grapefruit seed extract in fish oil and palm oil. *American journal of food science and nutrition research*, 3 (6): 143-149.

- SAGHATFOROUSH, L., HASANZADEH, M., SHADJOU, N. 2014. β -cyclodextrin/graphene oxide grafted sulfonic acid: application for electro-oxidation and determination of cadaverine in fish samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 714-715: 79-84.
- SAJEESH, S., BOUCHEMAL, K., MARSAUD, V., VAUTHIER, C., SHARMA, C.P. 2010. Cyclodextrin complexed insulin encapsulated hydrogel microparticles: An oral delivery system for insulin, *Journal of Controlled Release*, 147: 377–384.
- SAITO, H. and NAKAMURA, K. 1990. Antioxidative Effect of Sesamol on Fish Oil Oxidation. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 56 (11): 1893.
- SARICA, Ş. 2003. Omega-3 Yağ Asitlerinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri ve Tavuk Etinin Omega-3 Yağ Asitlerince Zenginleştirilmesi. *Hayvansal Üretim*, 44 (2): 1-9.
- SCHORMÜLLER, J. 1968. Handbuch der Lebensmittelchemie. Band III/2. pp 1482-1537. Teil Springer-Verlag Berlin, Heidelberg New York.
- SECK, J.K., GU, B. P., CHUNG, B. K., SANG, D. P., MUN, Y. J., JEONG, O. K and YEONG, L. H. 2000. Improvement of oxidative stability of conjugated linoleic acid (CLA) by microencapsulation in cyclodextrins. *J. Agric. Food Chem.*,48 (9): 3922-3929
- SEKHONLOODU, S., WARNAKULASURIYA, S. N., RUPANSINGHE, H. P. Y., SHAHIDI, F. 2013. Antioxidant ability of fractionated apple peel phenolics to inhibit fish oil oxidation. *Food Chem.*, 140: 189-196.
- SERFERT, Y., DRUSH, S., SCHWARZ, K. 2009. Chemical stabilisation of oils rich in long-chain polyunsaturated fatty acids during homogenisation, microencapsulation and storage. *Food Chemistry*, 113: 1106-1112.
- SERFERT, Y., DRUSH, S., SCHWARZ, K. 2010. Sensory odour profiling and lipid oxidation status of fish oil and microencapsulated fish oil. *Food Chemistry*, 123: 968-975.
- SHAW, L. A., McCLEMENTS, D. J. and DECKER, E. A. 2007. Spray-dried multilayered emulsions as a delivery method for w-3 fatty acids into food systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 3112-3119.
- SHAHIDI, F. 2000. Antioxidants in Food and Food Antioxidants. *Nahrung*, 44(3):158-163.
- SINGH, M., SHARMA, R., BANERJEE, U. C. 2002. Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnol Adv.*, 20: 341-359.

- SIMON, H. B. 1994, Patient-directed, non-prescription approaches to cardiovascular disease, *Arch. Intern. Med.*, Vol. 154: 2283-2296.
- SIMOPOULOS, A. P. 1991. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Amer. J. of Clin. Nutr.* 54: 438-463.
- SONG, L. X., BAI, L., XU, X. M., HE, J., PAN, S. Z. 2009. Inclusion complexation, encapsulation interaction and inclusion number in cyclodextrin chemistry. *Coord Chem Rev*, 253: 1276-1284
- STARNES, R. L. 1990. Industrial potential of cyclodextrin glycosyltransferases. *Cereal Food World*, 35 (11): 1094-1099.
- SZEJTLI, J. 1989. Downstream processing using cyclodextrins. *Trends in Biotechnology*, 7 (7): 170-174.
- SZEJTLI, J. 1998. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem Rev*, 98: 1743-1753.
- SZEJTLI, J. 2004. Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure Appl Chem*, 76: 1825-1845.
- SZENTE, L. and SZEJTLI, J. 2004. Cyclodextrins as food ingredients. *Food Sci. Technol.*, 15: 137-142.
- TANERİ, F. 2004, Bazı antimikrobiyal maddelerin siklodekstrin komplekslerinin hazırlanması ve bunların farmasötik formülasyonlarda kullanımı, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1-28
- TATAR, F. 2012. Balık (*Engraulis encrasicolus* L.) yağının mikroenkapsülasyonunda hemiselülozun kaplayıcı madde olarak kullanılması. Ondokuz Mayıs Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. Samsun.
- TATAR, F. and KAHYAOĞLU, T. 2014. Microencapsulation of anchovy (*Engraulis encrasicolus* L.) oil: emulsion characterization and optimization by response surface methodology. *Journal of Food Processing and Preservation*, ISSN 1745-4549.
- TAYAR, M. ve ŞEN, M. K. C. 1995. Hayvansal ürünler teknolojisi ders kitabı. Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi önlisans programı, Eskişehir.
- TAYAR, M. ve KORKMAZ, N. H. 2004. Beslenme ve sağlıklı yaşam. 1. Baskı, Akmat yayın evi, Bursa, 42-48.
- TIRGAR, M., JINAP, S., ZAIDUL, I. S. M, MIRHOSSEINI, H. 2015. Suitable coating material for microencapsulation of spray-dried fish oil. *J. Food sci. Technol.* 52 (7): 4441-4449.

- TONKOVA, A. 1998. Bacterial cyclodextrin glucanotransferase. *Enzyme and Microbial Technology*, 22: 678-686.
- TOPUZ, O. K., YERLİKAYA, P., UÇAK, İ., GÜMÜŞ, B., BÜYÜKBENLİ, H. A., GÖKOĞLU, N. 2015. Influence of pomegranate peel (*Punica granatum*) extract on lipid oxidation in anchovy fish oil under heat accelerated conditions. *J. Food Sci. Technol.*, 52 (1): 625-632.
- TUİK, Türkiye İstatistik Kurumu. 2015. Su Ürünleri İstatistikleri http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1005
- TUİK, Türkiye İstatistik Kurumu. 2008. Su ürünleri İstatistikleri. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Ankara.
- TURHAN, S., SAĞIR, I. and TEMİZ, H. 2009. Oxidative Stability of Brined Anchovies (*Engraulis encrasicolus*) with Plant Extracts. *International Journal of Food Science and Technology*, 44: 386-393.
- TURHAN, S., EVREN, M., and YAZICI, F. 2001. Shelf-Life of Refrigerated Raw Anchovy (*Engraulis encrasicolus*) Patties. *E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 18 (3-4): 391-398
- TÜRK GIDA KODEKSİ. 2013. Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği, <https://kms.kaysis.gov.tr/Home/Goster/42410?AspxAutoDetectCookieSupport=1>
- TÜTER, M., ARAT, F., DANDİK, L. and AKSOY, H. A. 1998. Solvent-free glycerolysis of sun flower oil and anchovy oil catalyzed by a 1,3-specific lipase. *Biotechnology Letters*, 20 (3): 291-294.
- ÜNLÜSAYIN, M. HADARUGA, N. G., RUSU, G., GRUIA, A. T., PAUNESCU, V., HADARUGA, D. I. 2016. Nano-encapsulation competitiveness of omega-3 fatty acids and correlations of thermal analysis and karl fischer water titration for european anchovy (*Engraulis encrasicolus* L.) oil/ β -cyclodextrin complexes. *Food Science and technology*, 68: 135-144.
- ÜSTÜN, G., GÜNER, S., ARER, G., TÜRKAY, S. and ERCİYES. 1997. Enzymatic hydrolysis of Anchovy oil: production of glicerides enriched in polyunsaturated fatty acids. *Applied biochemistry and biotechnology*, 68: 171-186.
- VAISALI, C., BELUR, D. .P., REGUPATHI, I. 2016. Comparison of antioxidant properties of phenolic compounds and their effectiveness in imparting oxidative stability to sardine oil during storage. *LWT-Food Science and Technology*, 69: 153-160.

- VALESCO, J., DOBARGANES, C. and MARQUEZ-RUIZ, G. 2003. Variables affecting lipid oxidation in dried microencapsulated oils. *Grasas y aceites*, 543: 304-314.
- VALESCO, J., DOBARGANES, M. C. and MARQUEZ-RUIZ, G. 2000. Oxidation of free and encapsulated oil fractions in dried microencapsulated fish oils. *Grasas y Aceites*, 51 (6): 439-446.
- VAN DE MANAKKER, F., VERMONDEN, T., VAN NOSTRUM, C. F., HENNINK, W. E. 2009. Cyclodextrin-based polymeric materials: synthesis, properties, and pharmaceutical/biomedical applications. *Biomolecules*, 10 (12): 3157-3175.
- VAN DER VEEN, B. A., UITDEHAAG, J. C. M., DIJKSTRA, B. W., DIJKHUZEN, L. 2000. Engineering of cyclodextrin glycosyltransferase reaction and product specificity. *Biochim. Biophys Acta*, 1543:336-360.
- VARLIK, C., UĞUR, M., GÖKOĞLU, N., GÜN, H. 1993. Su ürünlerinde kalite kontrol ile ve yöntemleri. *Gıda Teknolojisi Derneği*, 17.
- VESTLAND, L. T., JACOBSEN, Q., SANDE, S. A., MYRSET, A. H., KLAVENESS, J. 2015. Compactible powders of omega-3 and β -cyclodextrin. *Food Chemistry*, 185: 151-158.
- VOET, D. and VOET, J. G. 1990, *Biochemistry*, Willey, New York
- WANG, H., LIU, F., YANG, L., ZU, Y., WANG, H., QU, S. Et al. 2011. Oxidative stability of fish oil supplement with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during long-term storage. *Food Chemistry*, 128: 93-99.
- WANG, W., LI, T., NING, Z., WANG, Y., YANG, B., MA, Y., YANG, X. 2012. A process for synthesis of PUFA-enriched triglycerides from high-acid crude fish oil. *Journal of Food Engineering*, 109: 366-371.
- WANG, B., VONGSVIVUT, J., ADHIKARI, B., BARROW, C. J. 2015. Microencapsulation of tuna oil fortified with the multiple lipophilic ingredients vitamins A, D₃, E, K₂, curcumin and coenzyme Q₁₀. *Journal of functional foods*, 19: 893-901.
- WATKINS, B. A., CHWAN, L. S., ALLEN, K. G. C., SEIFFERT, M. F. 1996. Dietary (n-3) and (n-6) polyunsaturates and acetylsalicylic acid alter ex vivo PGE 2 biosynthesis, tissue IGF-I levels and bone morphometry in chicks. *J. Bone Mineral Res.*, 11: 1321-1332.
- WATKINS, B. A., LI, Y., LIPPMAN, H. E., SEIFFERT, M. F. 2001. Omega-3 polyunsaturated fatty acids and skeletal health. *Experimental Biology and Medicine*, 226: 485-497.
- WHO, 2003. DÜNYA SAĞLIK ÖRGÜTÜ Çalışma grubu, *Teknik rapor serisi* No:916.

- WROLSTAD, R. E., ACREE, T. E., DECKER, E.A., PENNER M. H., REID, D. S., SCHWARTZ, S. J., SHOEMAKER, C. F., SMITH, D.M. and SPORNS, P. 2005. Handbook of Food Analytical Chemistry. 768 p. Wiley -Interscience, Hoboken, N. J
- XUE, C., CAO, Y., LIU, Y., WANG, C. and CHEN, X. 1998. The utilization of fish protein and oil from anchovy (*Engraulis japonicus*) for human consumption. RAP Publication, fao.org.
- YERLİKAYA, P., GÖKOĞLU, N., URAN, H. 2005. Quality changes of fish patties produced from anchovy during refrigerated storage. *Eur. Food. Res .Technol.*, 220, 287–291.
- YERLİKAYA, P. 2008. Bazı bitki ekstraktlarının dondurulmuş palamut balığı (*Sarda sarda*) filetolarının fiziksel, kimyasal ve duyuşal niteliklerine etkisinin incelenmesi. Doktora Tezi. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya.
- YILMAZ, Ş. 2009. İmmobilize siklodekstrin glikotransferaz kullanılarak α , β , γ siklodekstrin üretimi. Yüksek lisans tezi. Çukurova üniversitesi, Gebze ileri teknoloji enstitüsü Mühendislik ve fen bilimleri enstitüsü, Adana.
- YIN, L. J. and JIANG, S. T. 2001. *Pediococcus pentosaceus* L and S Utilization in Fermentation and Storage of Mackerel Sausage. *Journal of Food Science*, 66: 5
- ZLATANOS, S. and LASKARIDIS, K. 2007. Seasonal Variation in the Fatty Acid Composition of Three Mediterranean Fish–Sardine (*Sardina pilchardus*), Anchovy (*Engraulis encrasicolus*) and Picarel (*Spicara smaris*). *Food Chemistry*, 103: 725-728.

ÖZGEÇMİŞ



1984 yılında Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2003 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi'nde başladığı üniversite öğrenimi 2007 yılının Haziran ayında tamamladı. Aynı yıl Eylül ayında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı bölümde 2012 yılı Bahar döneminde doktora eğitimine başladı. Evli ve bir çocuk annesidir.