ALGLERDEN SELÜLOZ ELDESİNİN VE GIDA ALANINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ANALİTİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

Azat AKBAL

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALGLERDEN SELÜLOZ ELDESİNİN VE GIDA ALANINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ANALİTİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

Azat AKBAL
0000-0003-3717-1455

Prof. Dr. Saliha ŞAHİN
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA– 2025
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

ALGLERDEN SELÜLOZ ELDESİNİN VE GIDA ALANINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ANALİTİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

Azat AKBAL

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Saliha ŞAHİN

Tez çalışmasında yenilebilir deniz yosunu türleri arasında yer alan *Ulva rigida* yeşil makroalg ve *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türleri ile çalışılarak saflaştırma prosesi ile nanolifli yapılar elde edilmiştir. *Ulva rigida* yeşil makroalg türü ile saflaştırma prosesinin ulvan ekstraksiyonu ve ağartma işlemi basamaklarında merkezi kompozit tasarımı yanıt yüzey yöntemi uygulanmış ve saflaştırma işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Ulvan bileşenlerinin elde edildiği optimum koşullar pH 4,92; ekstraksiyon sıcaklığı 73 ºC, zaman 126 dk ve sıvı/katı oranı 68 mL/g olarak elde edilirken, ağartma işlemi için optimum koşullar pH 3,92, ekstraksiyon sıcaklığı 78 ºC, zaman 117 dk ve $NaClO_2$ derişimi % 1,54 olarak belirlenmiştir. *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türü ile yapılan saflaştırma prosesinde, hücre çeperi soyularak ön işlemden geçirilmiş örnek kullanılmıştır. Yapı karakterizasyon analizleri, *Ulva rigida* için elde edilen lifli ve nanolifli yapıların selülozun karakteristik özelliklerini, *Chlorella vulgaris* için elde edilen lifli ve nanolifli yapıların ise glukozamin gruplarının varlığını göstermiştir. Nanolifli yapılar, aljinat ve kitosan polisakkaritleri ile karıştırılarak biyonanokompozit karışımlar elde edilmiştir. Elde edilen karışımlar film ve kaplama işlemlerinde kullanılmıştır. Film eldesine yönelik yapılan çalışmalarda % 0,5'lik nanolifli yapının %0,5 aljinat ve kitosana ilave edildiği formülasyonların, daha homojen bir karışımla daha yüksek gerilme potansiyeline ve daha düşük su buharı geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. Bursa siyah inciri kullanılarak, *Ulva rigida* yeşil makroalg türünden elde edilen nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla gerçekleştirilen kaplama işlemlerinin, meyvenin buzdolabı koşullarında 30'uncu gün sonunda, soğuk hava deposu koşullarında 42'nci günün sonunda kalite özelliklerini ve dayanıklılığını koruyarak raf ömrünü uzatmıştır. Bunun yanı sıra duyusal analizler sonucunda panalistler tarafından verilen beş ve üzeri yüksek puanlar meyvenin kabul edilebilirliği noktasında tüketicinin beğenisini olumlu yönde etkilemiştir. Elde edilen sonuçlar her iki türden elde edilen nanolifli yapıların, polisakkarit odaklı bir karışımda kuvvetlendirici dolgu materyali olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Makroalg, mikroalg, biyonanokompozit, selüloz, nanolif
2025, xv + 213 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF OBTAINING CELLULOSE FROM ALGAE AND ITS USABILITY IN FOOD FIELD BY ANALYTICAL METHODS

Azat AKBAL

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Saliha ŞAHİN

In this thesis study, edible seaweed species *Ulva rigida* green macroalgae and *Chlorella vulgaris* green microalgae were studied and nanofibrous structures were obtained through the purification process. In the ulvan elimination and bleaching process steps of the purification process with *Ulva rigida* green macroalgae species, the response surface method with central composite design was applied and the purification process was successfully carried out. While the optimum conditions for obtaining Ulvan components were obtained as pH 4.92, extraction temperature 73 ºC, time 126 minutes and liquid/solid ratio 68 ml/g, the optimum conditions for bleaching process were determined as pH 3.92, extraction temperature 78 ºC, time 117 min and $NaClO_2$ concentration 1.54%. In the purification process with *Chlorella vulgaris* green microalgae species, the sample that was pretreated by peeling the cell wall was used. Structure characterization analyses showed that fibrous and nanofibrous structures obtained for *Ulva rigida* had characteristic features of cellulose, while fibrous and nanofibrous structures obtained for *Chlorella vulgaris* had glucosamine groups. Bionanocomposite mixtures were obtained by mixing nanofibrous structures with alginate and chitosan polysaccharides. The mixtures obtained were used in film and coating processes. In studies conducted for film production, it was observed that formulations in which 0.5% nanofibrous structure was added to 0.5% alginate and chitosan had higher tensile potential and lower water vapor permeability with a more homogeneous mixture. The coating processes carried out with formulations to which nanofibrous structure obtained from the green macroalgae species Ulva rigida was added, using Bursa black fig, extended the shelf life of the fruit by preserving its quality characteristics and durability at the end of the 30th day in refrigerator conditions and at the end of the 42nd day in cold storage conditions. In addition, the high scores of five and above given by the panelists as a result of sensory analyses positively affected the consumer's taste in terms of acceptability of the fruit... The results obtained showed that nanofibrous structures obtained from both species can be used as reinforcing filling material in a polysaccharide-based mixture.

Key Words: Macroalgae, microalgae, bionanocomposite, cellulose, nanofibrous
2025, xv + 213 pages.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmasında yeşil makroalg ve yeşil mikroalg türlerinden elde edilen nanolifli yapılar, aljinat ve kitosan polisakkaritleri ile karıştırılarak biyonanokompozit karışımlar elde edilmiştir. Elde edilen karışımlar uygulamaya yönelik olarak film ve kaplama işlemlerinde kullanılmış ve ilave edilen nanolifli yapıların kuvvetlendirici dolgu materyali olarak kullanılabilme özelliği incelenmiştir. Çalışmada, Trabzon Su Ürünleri Merkez Araştırma Enstitüsü Yetiştiricilik Birimi ve Armutlu Su Ürünleri Meslek Yüksek Okulu kurumlarından teknik ve altyapı desteği alınmıştır. Çalışmalar hem Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kromatografi Araştırma Laboratuvarı hem de Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nde sürdürülmüştür.

Doktora tezimin her aşamasında beni tecrübesi ve bilgi birikimiyle yönlendiren, motive eden, desteğini ve ilgisini her zaman yanımda hissettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Saliha ŞAHİN'e şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin gelişmesinde bilimsel anlamda bilgilerini ve desteklerini paylaşan Tez İzleme Komitesi hocalarım Doç. Dr. Önder AYBASTIER'e ve Doç. Dr. Burçak KAYA ÖZSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Alg ve mikroalg örneklerinin temin edilmesi noktasında destek sağlayan Yalova Üniversitesi Armutlu Meslek Yüksek Okulu Gıda İşleme Bölümü'nden Prof. Dr. Betül GÜROY hocama ve Trabzon Su Ürünleri Merkez Araştırma Enstitüsü Yetiştiricilik Birimi'nden Atila HAŞİMOĞLU'na, soğuk hava deposunun kullanımına yönelik olarak alt yapı desteğinin sağlanması noktasında yardımcı olan Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü'nden Prof. Dr. Ümran ERTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım esnasında yakın desteklerini gördüğüm Dr. Büşra KARKAR'a ve Yüksek Kimyager Gizem BAYAÇLI UYGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasında TAGEM/HSGYAD/Ü/21/A3/P5/2305 proje numarası ile desteklerini sağlayan Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'ne ve tez çalışmasının analiz kısımlarında katkıları olan değerli çalışma arkadaşlarım Dr. H. Özgül UÇURUM'a, Esma KORKMAZ'a, Özgür AKMAN'a ve İsmail HAZAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımızın en zor anlarında yanımızda olan, bizleri büyüten, emekleriyle yetiştiren annem Netice AKBAL'a, varlığını her zaman yanımda hissettiğim merhum babam Kutbettin AKBAL'a, tez süreci boyunca beni her zaman destekleyen, zorlu ve stresli anlarıma katlanan beni yalnız bırakmayan değerli eşim Hamiyet AKBAL'a ve bu zorlu süreçte onlara yeteri kadar zaman ayıramadığım canım oğullarım Ömer Kerem AKBAL'a ve Hasan Ali AKBAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Azat AKBAL
23/01/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 4
2.1. Selüloz 4
2.2. Nanoselüloz ve türleri 6
2.3. Nanoselüloz ekstraksiyon prosesleri 7
2.4. TEMPO ortamında oksidasyon 9
2.5. Yenilebilir film ve kaplamalar 11
2.6. Aljinat 12
2.7. Kitosan 13
2.8. Ulvan bileşenleri 14
2.9. Algler 16
2.10. Yeşil makroalg türü *Ulva rigida* 17
2.11. Mikroalgler 17
2.12. Yeşil mikroalg türü *Chlorella vulgaris* 18
2.13. Literatür Araştırması 21
3. MATERYAL ve YÖNTEM 30
3.1. Materyal 30
3.1.1. *Ulva rigida* makroalgi 30
3.1.2. *Chlorella vulgaris* mikroalgi 30
3.1.3 .Bursa siyah inciri meyvesi 30
3.1.4. Cihazlar 30
3.1.5. Kimyasallar 32
3.1.6. Sarf malzemeler 34
3.1.7. Çözeltiler 34
3.2. Yöntem 35
3.2.1. *Ulva rigida* yeşil makroalg türü ile yapılan çalışmalar 39
3.2.2. Örneğin temin edilmesi ve kurutulup toz haline getirme işlemi 40
3.2.3. Besin içeriklerinin mevsimsel olarak değişiminin incelenmesi 40
3.2.3.1. Karbohidrat analizi 40
3.2.3.2. Protein analizi 41
3.2.3.3. Lipit analizi 42
3.2.3.4. Kül analizi 42
3.2.4.Mineral içeriklerinin mevsimsel olarak değişiminin incelenmesi 43
3.2.5. Toplam karotenoid, klorofil a ve klorofil b içeriklerinin mevsimsel olarak değişiminin incelenmesi 44
3.2.6. Lipitlerin uzaklaştırılması ve ulvan bileşenlerinin elde edilmesinde merkezi kompozit tasarımının kullanılmasıyla optimizasyon işleminin gerçekleştirilmesi 44
3.2.6.1. Deneysel tasarım 46
3.2.6.2. FTIR spektroskopisi 47
3.2.6.3 SEM analiz ve görüntüleri 48

3.2.7. Toz halinde elde edilen örneklerin radikal tarama aktivitesi ve toplam fenolik madde içeriklerinin belirlenmesi 48
3.2.7.1. DPPH radikal tarama aktivitesi 48
3.2.7.2. ABTS radikal tarama aktivitesi 48
3.2.7.3. Toplam fenolik madde tayini 49
3.2.7.4. İstatiksel analizler 49
3.2.8. Saflaştırma basamağında ağartma işleminin merkezi kompozit tasarımı ile optimizasyonunun gerçekleştirilmesi 49
3.2.9. Optimum koşullarda elde edilen alg selülozunun TEMPO ortamında oksidasyonu.. 51
3.2.10. Yapı karakterizasyon analizleri 52
3.2.10.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 52
3.2.10.2. FTIR 52
3.2.10.3. X ışını kırınımı difraksiyonu (XRD) 52
3.2.10.4. Termogravimetri analizleri 53
3.2.10.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) 53
3.2.10.6. Su buharı adsorpsiyonu ve spesifik yüzey alanı analizleri 53
3.2.10.7. Viskozite ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi 54
3.3. *Ulva rigida* yeşil makroalg türünden elde edilen nanolifli yapı ile uygulamaya yönelik çalışmalar 55
3.3.1. Kompozit karışımların hazırlanması ve formülasyonların belirlenmesi 55
3.3.2. Film eldesine yönelik çalışmalar 56
3.3.3. Elde edilen filmlerin SEM analizi 57
3.3.4. Film kalınlığı ölçümü 57
3.3.5. Elde edilen filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyellerinin belirlenmesi 58
3.3.6. Elde edilen filmlerin su buharı geçirgenlik analizlerinin yapılması 58
3.3.7. Bursa siyahı incirinin temin edilmesi ve kaplama işlemine hazır hale getirilmesi……..…..59
3.3.8. Kaplama işleminin gerçekleştirilmesi 60
3.3.9. Kaplanan incir örneklerinin buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarında bekletilmesi 60
3.3.10. Bekleme günlerinin sonunda incir örneklerinin fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik analizlerinin gerçekleştirilmesi 61
3.3.10.1. Ağırlık kaybı analizi 61
3.3.10.2. Renk analizi 61
3.3.10.3. Tekstür analizi 62
3.3.10.4. Toplam çözülebilir katı madde (Briks) analizi 62
3.3.10.5. Titre edilebilir asitlik ve pH 63
3.3.10.6. Toplam şeker analizi 63
3.3.10.7. Toplam antosiyanin analizi 64
3.3.10.8. Aerobik koloni sayımı analizi 64
3.3.10.9. Duyusal analiz 65
3.4. *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türü ile yapılan çalışmalar 66
3.4.1. Örneklerin üretim aşaması ve temin edilmesi 66
3.4.2. Üretimi yapılan tür ile ticari olarak satışı gerçekleştirilen türün besin içerikleri yönünden karşılaştırılması 68
3.4.2.1. Karbohidrat analizi 68

3.4.2.2. Protein analizi 69
3.4.2.3. Lipit analizi 69
3.4.2.4. Kül analizi 70
3.4.2.5. Mineral içerikleri yönünden karşılaştırılması 70
3.4.2.6. Klorofil a klorofil b ve toplam karatenoid içerikleri yönünden karşılaştırılması 71
3.4.3. Hücre çeperi ön işlemden geçmiş ticari tür ile saflaştırma işleminin gerçekleştirilmesi 71
3.4.3.1. Lipitlerin ve proteinlerin uzaklaştırılması 72
3.4.3.2. Ağartma işleminin gerçekleştirilmesi 72
3.4.3.3 Ağartılmış mikroalg kalıntısının TEMPO ortamında oksidasyon işleminin gerçekleştirilmesi 73
3.4.4. Toz halinde ağartılmış ve okside olmuş nanolifli mikroalg kalıntılarının yapı karakterizasyon analizlerinin gerçekleştirilmesi 74
3.4.4.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 74
3.4.4.2. FTIR 74
3.4.4.3. X ışını kırınımı difraksiyonu(XRD) 74
3.4.5. *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türünden elde edilen nanolifli yapı ile uygulamaya yönelik çalışmalar 74
3.4.5.1. Kompozit karışımların hazırlanması ve formülasyonların belirlenmesi 74
3.4.5.2. Film eldesine yönelik çalışmalar 75
3.4.5.3. Elde edilen filmlerin SEM analizi 76
3.4.5.4. Film kalınlığı ölçümü 76
3.4.5.5. Filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyellerinin belirlenmesi 76
3.4.5.6. Filmlerin su buharı geçirgenlik analizi 77
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 78
4.1. *Ulva rigida* yeşil makroalg türü ile yapılan çalışmalar 78
4.1.1. Besin ve mineral içeriklerinin mevsimsel olarak değişimi 78
4.1.2. Ulvan bileşenlerinin ekstraksiyonu ve optimum koşulların belirlenmesi 82
4.1.2.1. İstatiksel analiz 83
4.1.2.2. FTIR spektrumları 88
4.1.2.3. SEM görüntüleri 89
4.1.2.4. Antioksidan aktivite 89
4.1.3. Ağartma işleminin optimizasyonu ve selüloz eldesi 91
4.1.3.1. Ağartma işleminin optimum koşullarının belirlenmesi ve deneysel tasarım 92
4.1.3.2. Yüzey analiz grafikleri 94
4.1.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 97
4.1.5. FTIR 99
4.1.6. X Işını kırınımı difraksiyonu(XRD) 100
4.1.7. Termogravimetri analizleri 100
4.1.8. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) 102
4.1.9. Su buharı adsorpsiyonu ve spesifik yüzey alanı 103
4.1.10. Viskozite ortalama molekül ağırlığı 106
4.2. Ekstrakte edilen nanolifli yapı ile uygulamaya yönelik yapılan çalışmalar 108
4.2.1. Film eldesine yönelik yapılan çalışmalar 108
4.2.1.1. Filmlerin SEM analizi 108
4.2.1.2. Filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyelleri 109
4.2.1.3. Filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri 110

4.2.2. Kaplama işlemine yönelik çalışmalar 111
4.2.2.1. Ağırlık kaybı 111
4.2.2.2. Sertlik analizi 116
4.2.2.3. Renk analizleri 120
4.2.2.4. Titre edilebilir asitlik ve pH 133
4.2.2.5. Toplam çözülebilir katı madde 140
4.2.2.6. Olgunlaşma indeksi 143
4.2.2.7. Toplam şeker analizi 146
4.2.2.8. Toplam antosiyanin analizi 149
4.2.2.9. Aerobik koloni sayısı 153
4.2.2.10 Duyusal analiz 161
4.3. *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türü ile yapılan çalışmalar 181
4.3.1. Üretimi gerçekleştirilen tür ile ticari türün besin ve mineral analizleri yönünden karşılaştırılması 181
4.3.2. Yapı karakterizasyon analizleri 183
4.3.2.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi 183
4.3.2.2. FTIR analizi 183
4.3.2.3. X ışını kırınımı difraksiyonu (XRD) analizi 184
4.3.3. Film eldesine yönelik çalışmalar 186
4.3.3.1. Filmlerin SEM analizi 186
4.3.3.2. Filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyelleri 186
4.3.3.3. Filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri 188
5. SONUÇ 189
KAYNAKLAR 199
ÖZGEÇMİŞ 213

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ssp	Alt tür
cm^{-1}	Dalga sayısı
g	Gram
kg	Kilogram
kV	Kilovolt
F	Kjeldahl Protein Dönüşüm Faktörü
Kob	Koloni Oluşturan Birim
L	Litre
Mg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
Mpa	Megapaskal
ppm	Milyonda bir
M	Molarite
n	Örnek Sayısı
R^2	Korelasyon Katsayısı
Rpm	Dakikadaki devir sayısı

Kısaltmalar	Açıklama
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal
ABTS	2,2'-Azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)
DPPH	2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
FE-SEM	Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu
TEM	Geçirimli elektron mikroskopu
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçişken elektron mikroskopu
AFM	Atomik kuvvet mikroskopu
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
XRD	X ışını kırınımı
MFC	Mikrofibrile edilmiş selüloz
NCC	Nanokristalin selüloz
BNC	Bakteriyel nanoselüloz
CNF	Selüloz nanolif

0,5A	%0,5 Aljinat
0,5K	%0,5 Kitosan
0,5 CNF K	%0,5 Selüloz nanolif + %0,5 Kitosan
0,5 CNF A	%0,5 Selüloz nanolif + %0,5 Aljinat
1CNF 0,5A	%1 Selüloz nanolif + %0,5 Aljinat
1CNF 0,5K	%1 Selüloz nanolif + %0,5 Kitosan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Lignoselülozik biyokütle hücre duvarı yapısı (Brethauer ve ark., 2020)	4
Şekil 2.2.	Selüloz moleküllerinin demetler halinde yapısal birleşiminin şematik gösterimi (Barbash ve Yaschenko, 2021)	6
Şekil 2.3.	Nanoselüloz yapısal türleri (Hubbe ve ark., 2017)	7
Şekil 2.4.	TEMPO ortamında oksidasyon basamakları (Isogai ve ark., 2011)	10
Şekil 2.5.	Aljinat yapısı, monomerleri ve zincir oluşumu (Tavassoli-Kafrani ve ark., 2016)	13
Şekil 2.6.	Kitin ve kitosanın yapısı (Nilsen-Nygaard ve ark., 2015)	14
Şekil 2.7.	Tekrar eden disakkarit birimleri ile ulvanoburonik asit ve ulvanobiyozlar (Kidgell ve ark. 2019)	15
Şekil 2.8.	*Ulva rigida* yeşil makroalg (https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=145990)	17
Şekil 2.9.	*Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg (https://www.akuatik.com.tr/content/16-chlorella-nedir)	18
Şekil 3.1.	*Ulva rigida* yeşil makro alg türünden nano lifli yapının eldesine yönelik ekstraksiyon basamakları	39
Şekil 3.2.	Örneğin temin edilmesi ve kurutulup toz haline getirilmesi	40
Şekil 3.3.	480 nm ve 490 nm dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrileri	41
Şekil 3.4.	Ulvan bileşenlerinin ekstraksiyon prosesinin şematik gösterimi	46
Şekil 3.5.	Alg selülozunun elde edilme izolasyon prosesinin şemetik gösterimi	51
Şekil 3.6.	Yaş alg selülozunun TEMPO ortamında oksidasyon izolasyon basamakları	52
Şekil 3.7.	Film ve kaplama çözeltilerinin hazırlanma aşamaları	56
Şekil 3.8.	Farklı formülasyonlarda (a),(b) sırasıyla % 0,5 ve % 1 nanolifli yapının % 0,5 aljinata ve (c), (d) % 0,5 ve % 1 nanolifli yapının % 0,5 kitosana ilave edilmesiyle elde edilen kompozit filmler	57
Şekil 3.9.	Elde edilen kompozit filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma uzamasının belirlenmesi için kullanılan cihaz aparatları	58
Şekil 3.10.	Su buharı geçirgenlik analizinin şematik gösterimi	59
Şekil 3.11.	Kaplama prosesinin gerçekleştirme basamakları	60
Şekil 3.12.	Buz dolabı ve soğuk hava deposu koşullarında kaplanmış örneklerin polipropilenli kapların içine yerleştirilip etrafı perfore film ile kaplandıktan sonra depolanması	61
Şekil 3.13.	Duyusal muayene form örneği	65
Şekil 3.14.	*Chlorella vulgaris* mikroalgi kültür ortamında üretim aşamaları	67
Şekil 3.15.	Konsantre edilen (membran göz açıklığı 0,1mm) ve dondurularak muhafaza edilen (-18 °C) kütlenin görünümü	67

Şekil 3.16.	Ticari *Chlorella vulgaris* mikroalgi (https://www.akuatik.com.tr/besin-takviyeleri/74-100-dogal-algee-chlorella-toz-50-gr-8698623220411.html)	68
Şekil 3.17.	*Chlorella vulgaris* ekstraksiyon basamakları şematik gösterimi	73
Şekil 3.18.	Farklı formülasyonlarda (a),(b) sırasıyla % 0,5 ve % 1 nanolifli yapının % 0,5 aljinata ve (c), (d) % 0,5 ve % 1 nanolifli yapının % 0,5 kitosana ilave edilmesiyle elde edilen kompozit filmler	76
Şekil 4.1.	Ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi, sıvı/katı oranı ve pH'ın karşılıklı etkilerini gösteren yüzey analiz grafikleri (a-d)	87
Şekil 4.2.	Toz halindeki, lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki ve optimum koşullarda ekstrakte edilmiş ulvan bileşenlerinin FTIR spektrumları	88
Şekil 4.3.	Toz halindeki (a), lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki (b) ve optimum koşullarda ekstrakte edilmiş ulvan bileşenlerinin (c) SEM görüntüleri	89
Şekil 4.4.	Toz halindeki, lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki ve optimum koşullarda ekstrakte edilmiş ulvan bileşenlerinin IC_{50} değerleri ve toplam fenol içerikleri	91
Şekil 4.5.	Selüloz verimine, zaman (dk), sıcaklık(°C), $NaClO_2$ (%) ve pH'nin karşılıklı etkilerini gösteren yüzey analiz grafikleri (a-d)	95
Şekil 4.6.	(a), (b), (c) ticari mikrokristalin selülozun sırasıyla 10.00 KX, 1.00KX ve 100X katlı yakından SEM gösterimi (d), (e), (f) alg selülozunun sırasıyla 10.00 KX, 1.00KX VE 100X katlı yakından gösterimi	98
Şekil 4.7.	Alg selüloz nanolifli yapının (a), (b) ve (c) sırasıyla 1.00KX, 5.00 KX ve 10.00KX katlı yakından SEM gösterimi	98
Şekil 4.8.	Ticari mikrokristalin selüloz, alg selülozu ve nanolifli yapının FTIR spektrumları	99
Şekil 4.9.	Ticari mikrokristalin selüloz , alg selülozu ve alg nanoselülozun XRD difraktogramları	100
Şekil 4.10.	Ticari selüloz alg selülozu ve alg nanoselülozunun termogravimetri ve DTG termogramları	101
Şekil 4.11.	Ticari selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozunun DSC eğrilerinin termal davranışı	102
Şekil 4.12.	Mikrokristalin selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozunun adsorpsiyon izotermleri ve BET modeli kullanılarak elde edilen doğrusal eğriler	104
Şekil 4.13.	Ticari selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozu için derişimin indirgenmiş viskoziteye bağlı değişimi	107
Şekil 4.14.	(a) 0,5 A,(b) 0,5 CNF A ve (c) 1CNF 0,5A ile (d) 0,5 K, (e) 0,5 CNF K ve (f) 1CNF 0,5K formülasyonlarında elde edilen filmlerin SEM görüntüleri	108
Şekil 4.15.	İlave edilen nanolifli yapının derişimine bağlı olarak filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	110
Şekil 4.16.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki ağırlık kaybı değişimleri	112
Şekil 4.17.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki sertlik değeri değişimleri	116

Şekil 4.18.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki L değeri değişimleri	120
Şekil 4.19.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki C değeri değişimleri	123
Şekil 4.20.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki ΔE değeri değişimleri	126
Şekil 4.21.	Buzdolabı koşullarında 7 farklı formülasyonda kaplanmış incir örneklerinin bekleme günlerinin sonunda yüzeydeki renk değişimleri	130
Şekil 4.22.	Soğuk hava deposu koşullarında 7 farklı formülasyonda kaplanmış incir örneklerinin bekleme günlerinin sonunda yüzeydeki renk değişimleri	131
Şekil 4.23.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki titre edilebilir asitlik (sitrik asit cinsinden %) değeri değişimleri	134
Şekil 4.24.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki pH değeri değişimleri	137
Şekil 4.25.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki briks değeri değişimleri	140
Şekil 4.26.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki olgunlaşma indeksi değeri değişimleri	143
Şekil 4.27.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki toplam şeker değeri değişimleri	146
Şekil 4.28.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki toplam antosiyanin değeri değişimleri	150
Şekil 4.29.	Kitosan ile yapılan kaplama işleminde kaplama çözeltisinin alt kısımda birikmesi sonucu renk açılımının meydana gelmesi ve nanolifli yapının ilave edildiği kitosan ile yapılan kaplanmış örneklerde aynı durumun gözlemlenmemesi	153
Şekil 4.30.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki aerobik koloni sayısı değeri değişimleri	154
Şekil 4.31.	Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarında, puanlamadaki her bir parametrenin hedonik skala genel ortalama değer değişimleri	181
Şekil 4.32.	(a), (b), (c) ağartılmış mikroalg kalıntısının sırasıyla 30X, 100X ve 500X ve (d),(e),(f) mikroalg nanolif kalıntısının sırasıyla 10.000X, 20.000X ve 40.000X katlı yakından SEM gösterimi	183
Şekil 4.33.	Ağartılmış ve okside olmuş mikroalg kalıntılarının FTIR spektrumları	184
Şekil 4.34.	Ağartılmış ve okside olmuş mikroalg kalıntılarının XRD difraktogramları	185
Şekil 4.35.	(a) 0,5 K, (b) 0,5 CNF K ve (c) 1CNF 0,5K ile (d) 0,5 A, (e) 0,5 CNF A ve (f) 1CNF 0,5A formülasyonlarında elde edilen filmlerin SEM görüntüleri	186
Şekil 4.36.	İlave edilen nanolifli yapının derişimine bağlı olarak filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	187

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 3.1.	Cihazların özellikleri ve kullanım amaçları	31
Çizelge 3.1.	Cihazların özellikleri ve kullanım amaçları (devam)	32
Çizelge 3.2.	Kimyasallar	33
Çizelge 3.3.	Sarf malzemeler	34
Çizelge 3.4.	Çalışma metodolojisi	37
Çizelge 3.4	Çalışma metodolojisi (devam)	38
Çizelge 3.5.	Bağımsız değişkenler ve yanıt seviyeleri	47
Çizelge 3.6.	Ağartma işlemi için bağımsız değişkenler ve kodlanmış seviyeler	50
Çizelge 4.1.	Besin bileşenlerinin mevsimsel değişimi	79
Çizelge 4.2.	Klorofil a, klorofil b ve toplam karatenoid içeriğinin mevsimsel değişimi	80
Çizelge 4.3.	Makroelement içeriğinin mevsimsel değişimi	81
Çizelge 4.4.	Mikroelement içeriğinin mevsimsel değişimi	81
Çizelge 4.5.	Merkezi Kompozit Tasarım matrisi, beş kodlanmış seviyedeki değişiklikler ve verimlilik için yanıt değerleri	84
Çizelge 4.6.	Yanıt değerleri için ANOVA analizi sonuçları	85
Çizelge 4.7.	Ulvan bileşenleri ekstraksiyonu için optimum koşullar	87
Çizelge 4.8.	Merkezi Kompozit Tasarım matrisi, beş kodlanmış seviyedeki değişiklikler ve verimlilik için yanıt değerleri	93
Çizelge 4.9.	Yanıt değerleri için ANOVA analizi sonuçları	94
Çizelge 4.10.	Ağartma işleminin optimum koşulları ve bu koşullar üzerinden elde edilen tahmini ve deneysel değerler	96
Çizelge 4.11.	Tek katmanlı nem içeriği ve su buharı spesifik yüzey alanı değerleri	105
Çizelge 4.12.	Viskozite ortalama molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi değerleri	107
Çizelge 4.13.	Aljinat ile elde edilen film formülasyonlarının gerilme potansiyeli ve kopma uzaması	110
Çizelge 4.14.	Kitosan ile elde edilen film formülasyonlarının gerilme potansiyeli ve kopma uzaması	110
Çizelge 4.15.	Aljinat ile elde edilen film formülasyonlarının film kalınlığı ve su buharı geçirgenliği	111
Çizelge 4.16.	Kitosan ile elde edilen film formülasyonlarının film kalınlığı ve su buharı geçirgenliği	111
Çizelge 4.17.	Buzdolabı koşulları ağırlık kaybı değişimi	114
Çizelge 4.18.	Soğuk hava deposu koşulları ağırlık kaybı değişimi	115
Çizelge 4.19.	Buzdolabı koşulları sertlik değeri değişimi	118
Çizelge 4.20.	Soğuk hava deposu koşulları sertlik değeri değişimi	119
Çizelge 4.21.	Buzdolabı koşulları L değeri değişimi	121

Çizelge 4.22.	Soğuk hava deposu koşulları L değeri değişimi	122
Çizelge 4.23.	Buzdolabı koşulları C değeri değişimi	124
Çizelge 4.24.	Soğuk hava deposu koşulları C değeri değişimi	125
Çizelge 4.25.	Buzdolabı koşulları ΔE değeri değişimi	127
Çizelge 4.26.	Soğuk hava deposu koşulları ΔE değeri değişimi	128
Çizelge 4.27.	Buzdolabı koşullarındaki fiziksel analizlerin istatiksel sonuçları	132
Çizelge 4.28.	Soğuk hava deposu koşullarındaki fiziksel analizlerin istatiksel sonuçları	133
Çizelge 4.29.	Buzdolabı koşulları titre edilebilir asitlik değeri değişimi	135
Çizelge 4.30.	Soğuk hava deposu koşulları titre edilebilir asitlik değeri değişimi	136
Çizelge 4.31.	Buzdolabı koşulları pH değeri değişimi	138
Çizelge 4.32.	Soğuk hava deposu koşulları pH değeri değişimi	139
Çizelge 4.33.	Buzdolabı koşulları Briks değeri değişimi	141
Çizelge 4.34.	Soğuk hava deposu koşulları Briks değeri değişimi	142
Çizelge 4.35.	Buzdolabı koşulları olgunlaşma indeksi değeri değişimi	144
Çizelge 4.36.	Soğuk hava deposu koşulları olgunlaşma indeksi değeri değişimi	145
Çizelge 4.37.	Buzdolabı koşulları toplam şeker değeri değişimi	147
Çizelge 4.38.	Soğuk hava deposu koşulları toplam şeker değeri değişimi	148
Çizelge 4.39.	Buzdolabı koşulları toplam antosiyanin değeri değişimi	151
Çizelge 4.40.	Soğuk hava deposu koşulları toplam antosiyanin değeri değişimi	152
Çizelge 4.41.	Buzdolabı koşulları aerobik koloni sayımı değeri değişimi	155
Çizelge 4.42.	Soğuk hava deposu koşulları aerobik koloni sayımı değeri değişimi	156
Çizelge 4.43.	Buzdolabı koşulları kimyasal ve mikrobiyolojik analizlerin istatiksel sonuçları	158
Çizelge 4.44.	Soğuk hava deposu koşulları kimyasal ve mikrobiyolojik analizlerin istatiksel sonuçları	160
Çizelge 4.45.	Buzdolabı koşulları dış renk hedonik skala puan değeri değişimi	162
Çizelge 4.46.	Soğuk hava deposu koşulları dış renk hedonik skala puan değeri değişimi	163
Çizelge 4.47.	Buzdolabı koşulları iç renk hedonik skala puan değeri değişimi	165
Çizelge 4.48	Soğuk hava deposu koşulları iç renk hedonik skala puan değeri değişimi	166
Çizelge 4.49.	Buzdolabı koşulları kabuk kalınlığı hedonik skala puan değeri değişimi	168
Çizelge 4.50.	Soğuk hava deposu koşulları kabuk kalınlığı hedonik skala puan değeri değişimi	169
Çizelge 4.51.	Buzdolabı koşulları tat ve aroma hedonik skala puan değeri değişimi	171

Çizelge 4.52.	Soğuk hava deposu koşulları tat ve aroma hedonik skala puan değeri değişimi	172
Çizelge 4.53.	Buzdolabı koşulları yumuşama hedonik skala puan değeri değişimi	174
Çizelge 4.54.	Soğuk hava deposu koşulları yumuşama hedonik skala puan değeri Değişimi	175
Çizelge 4.55.	Buzdolabı koşulları genel beğeni hedonik skala puan değeri değişimi	177
Çizelge 4.56.	Soğuk hava deposu koşulları genel beğeni hedonik skala puan değeri değişimi	178
Çizelge 4.57.	Buzdolabı koşulları duyusal analizlerin istatiksel sonuçları	179
Çizelge 4.58.	Soğuk hava deposu koşulları duyusal analizlerin istatiksel sonuçları	180
Çizelge 4.59.	Üretilmiş mikroalg ve ticari mikroalgin besin bileşenleri yönünden karşılaştırılması	181
Çizelge 4.60.	Üretilmiş mikroalg ve ticari mikroalgin makroelement içeriği yönünden karşılaştırılması	182
Çizelge 4.61.	Üretilmiş mikroalg ve ticari mikroalgin mikroelement içeriği yönünden karşılaştırılması	182
Çizelge 4.62.	Aljinat ile elde edilen film formülasyonlarının gerilme potansiyeli ve kopma uzaması	187
Çizelge 4.63.	Kitosan ile elde edilen film formülasyonlarının gerilme potansiyeli ve kopma uzaması	187
Çizelge 4.64.	Aljinat ile elde edilen film formülasyonlarının film kalınlığı ve su buharı geçirgenliği	188
Çizelge 4.65.	Kitosan ile elde edilen film formülasyonlarının film kalınlığı ve su buharı geçirgenliği	188

1. GİRİŞ

Tekstil ve kâğıt sanayisi başta olmak üzere birçok selüloz esaslı ürünün üretimi, farklı endüstrilerde geleneksel selüloz kaynakları olarak pamuk ve odunsu bitkisel ürünlerden karşılanmaktadır. Enerji, inşaat ve tekstil gibi rekabet eden endüstrilerde pamuk ve odunsu bitkilerin aşırı kullanımı ve birçok bölgede bu ürünlerin üretiminin olmadığı göz önüne alındığında tüm endüstriler için gerekli miktarda bu ürünlerin tedarik edilmesini imkânsız kılmaktadır. Bu nedenle, su ve otsu bitkiler ve tarımsal ürünler gibi diğer kaynaklara artan bir ilgi bulunmaktadır. Son zamanlarda araştırmacılar selüloz ekstraksiyonu için odunsu olmayan bitkiler üzerine odaklanmışlardır. Bu bitkisel kaynaklar daha az lignin içerdikleri için selüloz ekstraksiyonunu ve saflaştırılmasını kolaylaştırır. Bu kaynaklarda ekstraksiyon prosesi, selüloz saflaştırılmasında delignifikasyon basamağına ihtiyaç duymadığı için zararsızdır ve daha az enerji tüketilir (Jmel ve ark., 2019).

Polimer matriksinin içine dağılmış nanoboyuttaki partiküller tarafından sağlanan kuvvetlendirici etki sayesinde saf haldeki biyopolimerlerle karşılaştırıldığında biyonanokompozitler fark edilir bir şekilde gelişmiş fizikokimyasal, mekaniksel ve termal karakteristikler sergilerler. Selüloz nanolifler, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, güçlü mekanik özellikler ve düşük termal uzama katsayısı gibi karakteristik özelliklerinden dolayı biyolojik olarak parçalanabilir kompozitlerin kullanımında çok etkindir.

Selüloz nanolif üretim metotları kimyasal özütleme işlemini takip eden mekaniksel işlemlerle gerçekleşir. Bu durum fazla miktarda kimyasal madde kullanımına ve enerji tüketimine neden olur. Üretim metotlarındaki bu sınırlamaların üstesinden gelmek için çalışmada kaynak olarak makroalg ve mikroalg kullanımı amaçlanmıştır. Mikroalg ve makroalgler yıl boyunca fotosentez ile kitlesel olarak, hızlı büyüme, kısa hasat döngüsü ve yüksek biyokütle verimliliği gibi avantajlara sahiptir. Deniz yosunu türleri genel olarak hücre çeperleri daha az miktarda hemiselüloz ve lignin içerip büyük oranda selülozdan ibarettir. Bu yüzden selüloz nanolif üretimi basit bir prosesle saflaştırılabilir ve selüloz

nanolif odaklı biyonanokompozit üretimi ile yenilebilir film ve kaplamaların eldesinde kullanılabilir.

Yenilebilir filmler ve kaplamalar polisakkaritler, proteinler, lipitler ve reçineler gibi çeşitli biyopolimer ürünlerin yanı sıra plastikleştirici ve yüzey aktif maddeleri gibi bileşenlerin ilave edilmesiyle veya edilmemesiyle üretilen yenilebilir bileşenlerden yapılır. Bu yüzden güvenilir ve biyobozunur yapıdadırlar ve gıda ambalajlama uygulamalarında biyopolimerlerin kullanımı, çevre dostu bir teknoloji olarak yenilebilir filmler üretmek için film oluşturma özelliklerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır.
Meyve ve sebzelerin raf ömürlerini uzatmak için çeşitli yöntemler mevcuttur. Soğukta ya da kontrollü atmosferde depolama, modifiye atmosferde paketleme ve antimikrobiyal kimyasal maddelerle muamele bu amaçla yaygın olarak kullanılan muhafaza yöntemleridir.

Uygun kaplama filmleri oluşturularak meyve ve sebzelerin kaplanmasıyla üründen nem, oksijen, karbondioksit çıkış ve girişleri kontrol edilip meyve ve sebze etrafında modifiye atmosfer koşulları sağlanabilir. Böylece su kaybı ve solunum hızı azaltılarak raf ömrü uzatılabilir. Kaplama filmiyle kaplanmış meyve ve sebzelerin fiziksel zararlara karşı dayanıklılığı artacağından depolama ve nakliye esnasında meydana gelebilecek ürün kaybını azaltmak da mümkün olacaktır.

Meyve ve sebzelerin hasat sonrası korunmalarının arttırılması için yenilebilir filmlerin uygulanması uygun bir alternatiftir. Liflerin fraksiyonu ve bileşenlerinin kullanımı araştırma alanı içerisinde selüloz nanolifler, polimerler içinde kuvvetlendirici olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Selüloz nanokompozitler ambalajlama alanında en umut verici yapılardan biridir. Selüloz nanolifler materyallerin bariyer etkilerini, mekaniksel performanslarını ve su direncini geliştirmek için gıda ambalajlamanın çeşitli tiplerinde kuvvetlendirici olarak katılmaktadır.

Çalışmada biyopolimer kaynağı olarak, alg türlerinden elde edilen aljinat polisakkariti ve bunun yanında güçlü antimikrobiyal etki gösteren kitosan polisakkaritinin kullanımı amaçlanmıştır. Bu polisakkaritlerin belirli oranlarda çözeltileri hazırlanarak *Chlorella*

vulgaris mikroalg türünden ve *Ulva rigida* makroalg türünden elde edilen nanoliflerin belirli yüzdeleriyle karıştırılıp biyonanokompozit ürün elde edilmiş ve meyve ürününün biyonanokompozit solüsyonuna daldırma metodu ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada alg türlerinden elde edilen nanoliflerin yapı karakterizasyon analizleri yapılmış, yenilebilir kaplamalarda kullanılan kitosan ve aljinat polisakkaritleri ile karıştırılarak kompozit bir ürün sentezlenmiştir. Bu ürünlerle belirli oranlarda kaplanan meyve örneklerinin kalite özellikleri ve kaplamanın etkinliği üzerinde fiziksel, kimyasal, mikrobiyojik ve duyusal analizler yapılmıştır.

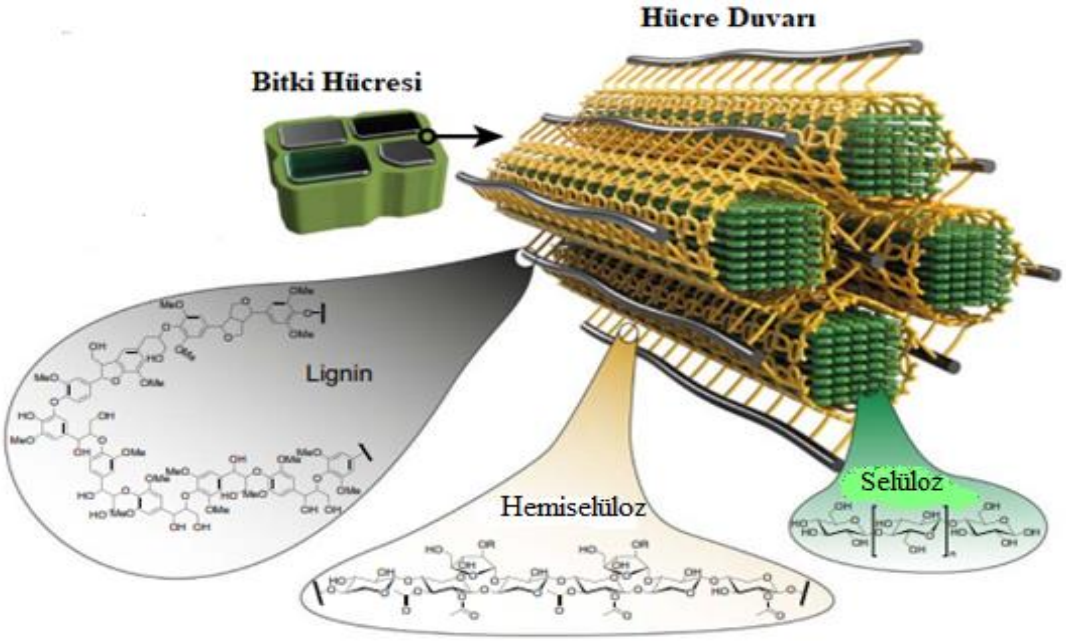
Bursa siyah inciri meyvesinin depolanması esnasında, raf ömrü ve kalite özelliklerinin arttırılması amacıyla sentezlenen selüloz nanolif biyonanokompozit kaplamaların incelenmesi ile ürünün depolanabilirliğinin arttırılması ve sentetik ambalajlama filmlerine alternatif olarak selüloz nanolif odaklı nanokompozitlerin kullanımının araştırılarak incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Selüloz

Lignoselülozik biyokütle çevre dostu özelliklerinden dolayı petrol odaklı polimerlerin yerini alabilen doğal bir lif kaynağıdır. Tarımsal atıklar ve orman kalıntıları gibi biyokütleli atıklar, insan ve hayvan gıda zincirini etkilemeyecek şekilde yüksek değerlikli ilave materyallerin üretiminde hammaddeleri yeniden kullanmak için büyük bir potansiyele sahiptir. Lignoselülozik biyokütlenin hücre duvarı yapısı lignin, hemiselüloz ve selüloz polimerlerinin üç çeşidinden ibarettir. Bu üç bileşenin içeriği lignoselülozik biyokütlenin türüne, tipine ve kaynağına göre değişir (Rol ve ark., 2019).

Lignin, hemiselüloz ve selüloz kompleks yapısının etrafında ve arasında tutularak bağlayıcı madde olarak bulunur. Bağlayıcı fonksiyonuyla lignin bitkinin hücre duvarına sertlik, basınç dayanımı, çürümeye dayanıklılık ve su geçirmezliği sağlar. Lignin, bir ya da iki metoksil grubundan ibaret sinapil alkoller, *p*-kumaril, koniferil gibi üç farklı fenil propan monomerinin rastgele çapraz bağlı amorf kopolimer sentezinden ibarettir (Terrett ve Dupree, 2019).

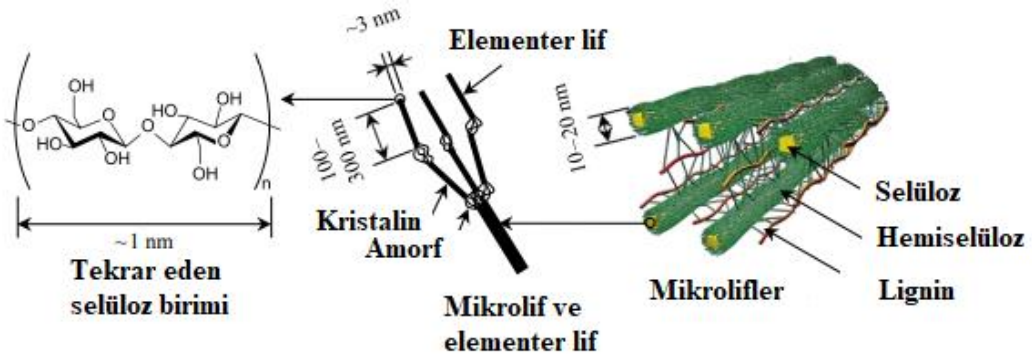


Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütle hücre duvarı yapısı (Brethauer ve ark., 2020)

Hemiselüloz, pentoz ve hegsoz gibi monomerlerin kısa doğrusal ve dallanmış farklı çeşitteki monomerlerinden oluşan heteropolimer yapıdadır. Yaygın tipleri ksilanlar ve glukomannanlardır. Hemiselüloz ılımlı koşullarda asit, baz ve enzim ortamlarında hidroliz edilebilir (Terrett ve Dupree, 2019).

Selüloz sistemi, ß-1,4 glikozidik bağı ile bağlı glukoz anhidrit birimlerinden ($C_6H_{10}O_5$) oluşan zincir biçimindeki selüloz moleküllerinden meydana gelmektedir. Bir selüloz molekülünde ortalama 10.000 glukoz birimi bulunur. Glikoz anhidrit birimleri, aynı zincirdeki bitişik glikoz birimleriyle kuvvetli molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı oluşturan üç hidroksil grubu bulundurur. Hidrojen bağları, bitkinin hücre duvarındaki organik solventlerin çoğuna yüksek direnç, sertlik, dayanıklık, lifli yapı ve suda çözünmez olmasına yol açarak selüloz liflerinin kristalin kısımlarının güçlü ve sıkıca paketlenmiş olmasını sağlar. Selülozun herhangi bir işlem görmemiş doğal haldeki kristal formuna selüloz I (doğal selüloz) adı verilmiştir. Selülozun kristal formu uygulanan kimyasal işlem ve sıcaklık gibi etkenlerle değişime uğramaktadır. Bu işlemlerin çeşidine göre selülozun değişik kristalen modifikasyonları meydana gelmektedir. Selüloz II konsantre alkali çözeltisi ile selülozun merserizasyonu sonucu meydana gelmektedir. Selüloz III ise sıvı amonyak ile selüloz I veya II'nin şişirilmesi ve sonuçta bileşenlere ayrılması sonucunda oluşmaktadır. Selüloz IV ise yüksek sıcaklık formu olup selüloz I, II ve III'ün gliserol içinde ısıtılması sonucunda hazırlanmaktadır. Selülozun çeşitli kristalen modifikasyonları 250 ^{o}C'ye kadar ısıtıldığında molekül içi hidrojen bağı gevşemekte ve buna bağlı olarak kristal yapı değişmektedir (Gümüşkaya, 2005).

Selüloz molekülleri demetler biçiminde bir araya gelerek daha büyük yapılar meydana getirir ve bu yapılar genel olarak fibril (lif) olarak isimlendirilmektedir. Elementer liflerde bir araya gelerek daha büyük demetleri, mikro lifleri oluştururlar. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları selüloz fiberlerine (liflerine) olağanüstü fiziksel ve mekaniksel özellikler sağlar.



Şekil 2.2. Selüloz moleküllerinin demetler halinde yapısal birleşiminin şematik gösterimi (Barbash ve Yaschenko, 2021)

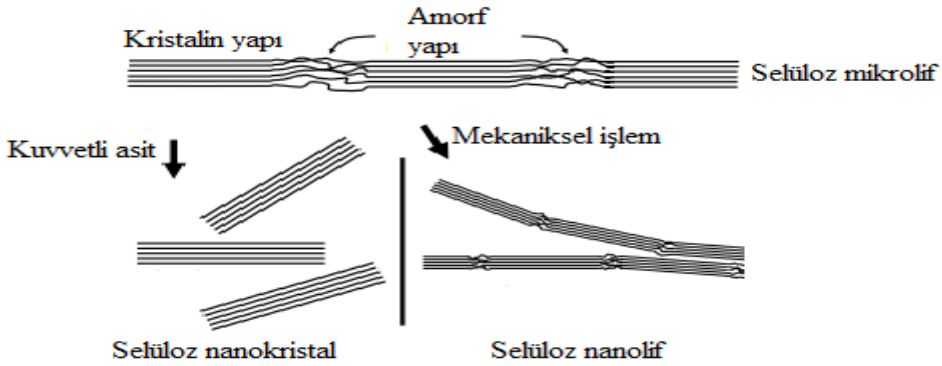
2.2. Nanoselüloz ve türleri

Nanoselüloz bitkinin hücre duvarlarından eksrakte edilebilen doğal bir nano materyaldir. Çaplarının nano boyutta olması yüksek mukavemet, mükemmel sertlik ve yüksek yüzey alanı gibi çekici özellikler meydana getirir. Bu duruma ek olarak yapıda çoklu hidroksil gruplarının varlığı yüzey modifikasyonlarına da elverişli olmasını sağlar. Nanoselüloz yaşamımızda biyomedikal ürünler, nanokompozit materyaller, tekstil, ambalajlama gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir. Nanoselüloz çalışmaları sadece biyokütleden ekstraksiyon değil aynı zamanda çeşitli alanlarda yeni uygulamalara da elverişlidir.

Nanoselüloz liflerinin çapları 100 nm'den az, uzunlukları birkaç mikrometredir. Nanoselüloz hafif, yüksek yoğunluklu yüksek çekme dayanımına, yüksek yüzey alanı/hacim oranına ve olağanüstü güç özelliklerine sahiptir. Bunun yanısıra hidroksil gruplarının reaktif yüzeylerinin çokluğu, çeşitli yüzey özelliklerine göre işlevsel olmasını sağlar (Phanthong ve ark., 2018). Nanoselüloz mikrofibrillenmiş selüloz (MFC), nanokristalin selüloz (NCC) ve bakteriyel nanoselüloz (BNC) olmak üzere üç farklı tipte üretilmekte ve bu ürünler farklı boyutlarda olup, farklı özellikleri ve farklı üretim metotlarını kapsamaktadırlar. MFC ve NCC, mikrofibriler materyalleri ayırmak ve izole etmek için doğal liflerin delaminasyonuyla (tabakaların birbirinden ayrılmasıyla) elde edilmektedirler.

BNC Gluconacetobacter (*Acetobacter xylinum*) türü aerobik bir bakteri türünden elde edilmektedir. BNC diğer iki nanoselüloz türünden farklı olarak "biyoteknolojik build-up" yöntemleriyle elde edilmektedir. Bakteri tarafından düşük molekül ağırlıklı şekerlerin biyosentez yoluyla inşa edilmesiyle birkaç gün ya da hafta boyunca bottom up prosesiyle üretilir.

Nanokristalin selüloz, asit hidrolizi ile selüloz liflerinden ekstrakte edilebilir. Amorf bölgeler hidroliz ile uzaklaştırılarak kristal bölgeler kalır. Nanolif selüloz, mikrofibril selüloz olarakta bilinir ve uzun, esnek, dolaşmış yapıda selüloz liflerinden mekaniksel metotlarla ekstrakte edilebilirler. Kristalin ve amorf bölgeler bir arada bulunur ve amorf bölge tam olarak uzaklaştırılmış değildir. Nanokristalin selüloz ile karşılaştırıldığında nanolif selüloz, yüksek boy oranına (uzunluk / çap), yüksek yüzey alanına ve yüzey modifikasyonu için kolayca erişilebilen yüksek kapsamlı hidroksil gruplarına sahiptir (Phanthong ve ark. 2018).



Şekil 2.3. Nanoselüloz yapısal türleri (Hubbe ve ark., 2017)

2.3. Nanoselüloz ekstraksiyon prosesleri

Lignoselülozik biyokütleden nanoselüloz ekstraksiyonu iki ana basamaktan oluşur. Önce lignin, hemiselüloz ve diğer selülozik olmayan bileşenleri ön işlem ile uzaklaştırmak sonra nanoselülozu çeşitli ekstraksiyon metotlarıyla selüloz liflerinden ekstrakte etmektir (Phanthong ve ark. 2018).

Selüloz nanolifleri eksrakte etmek için genel prosedür, alkali işlem, ağartma işlemi, asitle hidroliz ve bunları takip eden mekaniksel yöntemlerle defibrilasyon işleminin uygulanmasıdır. Biyokütleye yapılan ön işlem için iki klasik yöntem; asit-klorit işlem ve alkali işlem gerçekleştirilir. Asit-klorit işlemi delignifikasyon prosesi ya da ağartma prosesi olarak da bilinir.

Lignin ve diğer bileşenlerin çoğu lignoselülozik biyokütleyle distile su, sodyum klorit ve asetik asit karıştırılarak 70-80 ^{o}C'de ve 4-12 saat arasında uzaklaştırılabilir. Asetik asit ve sodyum klorit belirli zaman aralıklarında karışıma ilave edilir. Her saate pH değeri kontrol edilir. Zaman sonunda nötral pH'ye gelene kadar destile suyla yıkama işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen katı ürün toplanır ve 50 ^{o}C 'de kurutulur. Beyaz renkli fiberler ligninin ve diğer safsızlıkların başarılı bir şekilde uzaklaştığını gösterir (Phanthong ve ark. 2018).

Alkali işlem hemiselüloz ve ligninin geri kalan amorf polimer kısımlarının uzaklaştırılması için yapılan bazik bir uygulamadır. Genel olarak NaOH (% 4-20) kullanılarak 1-5 saat arasında karıştırılır ve elde edilen katı ürünler nötral pH'ye gelene kadar destile su ile yıkanır ve 50 ^{o}C'de kurutulur.

Elde edilen nanoselülozun özelliklerine ve tipine göre farklı ekstraksiyon metotları için farklı sonuçlar elde edilir. Ekstraksiyon metotları üç teknikle kategorize edilir. Asit hidrolizi, enzimatik hidroliz ve mekaniksel proses. Asitle hidrolizde düzgün olmayan bölgeler yapıdan uzaklaştırılarak düzgün olan kristal bölge kalır. Sülfirik asit, asitle hidrolizde en çok kulanılan asittir. Bununla selüloz nanokristaller kuvvetli bir şekilde izole edilir ve aynı zamanda sülfat grupları tarafından hidroksil gruplarının esterifikasyonundan dolayı stabil kolloidal bir sistemle nanoselülozun dağılımı sağlanır. Elde edilen nanoselülozun özelliklerini etkileyen ana kontrol faktörü reaksiyon zamanı, sıcaklığı ve asit derişimidir. Asit hidrolizinin dezavantajı pH'yi nötralize etmek için yıkama esnasında üretilen asitli atık suyun meydana gelmesidir (Phanthong ve ark. 2018). Enzimatik hidroliz biyolojik işlemli bir prosestir. Enzimler selüloz liflerini modifiye etmek ya da parçalamak için kullanılır. Enzimle biyolojik işlem ılımlı koşullarda yapılır. İşlem için uzun zamana ihtiyaç vardır. Bu problemi çözmek için enzimatik hidroliz başka

metotlarla birleştirilerek yapılır.

Mekaniksel proseste, boyuna eksendeki selüloz liflerini bölmek için yüksek kesim kuvveti uygulanarak selüloz lifleri izole edilir. En çok kullanılan mekaniksel yaklaşımlar; yüksek basınçlı homojenizasyon, ultrasonikasyon ve bilyeli öğütme metotlarıdır.
Yüksek basınçlı homojenizasyon, yüksek hız ve basınçta bir bölme içerisinde selüloz süspansiyonunun geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Akış içerisindeki kesim ve etki kuvveti, selüloz mikroliflerinin nanometre boyutundaki çaplara bölünmesini sağlar.

Ultrasonikasyon, ultrason hidrodinamik kuvvetleriyle selüloz liflerinin defibrilasyonu için uygulanan bir prosestir. Bu metotta mekaniksel titreşim kuvvetleri üretilir. Sıvı moleküller ultrasonik enerjiyi soğurduğu zaman bu durum mikroskobik gaz kabarcıklarının oluşumu, genişlemesi ve patlaması ile sonuçlanır.

Bilyeli değirmen (bill milling), selüloz liflerinin defibrilasyonu için başka bir mekaniksel metottur. Kendi ekseni etrafında dönen içi boş silindirik bir oyuktan ibarettir. Oyuk kısmi olarak çelik, paslanmaz çelik veya kauçuktan yapılmış toplarla (bilyelerle) doldurulmuştur. Dönmenin etkisiyle meydana gelen merkezkaç kuvveti nedeniyle oyuk yüzeyi - bilyeler arasında ve bilyeler boyunca kesme kuvveti oluşturulur. Bunun bir sonucu olarak selüloz lifleri çap olarak daha küçük boyutlara parçalanır (Phanthong ve ark. 2018).

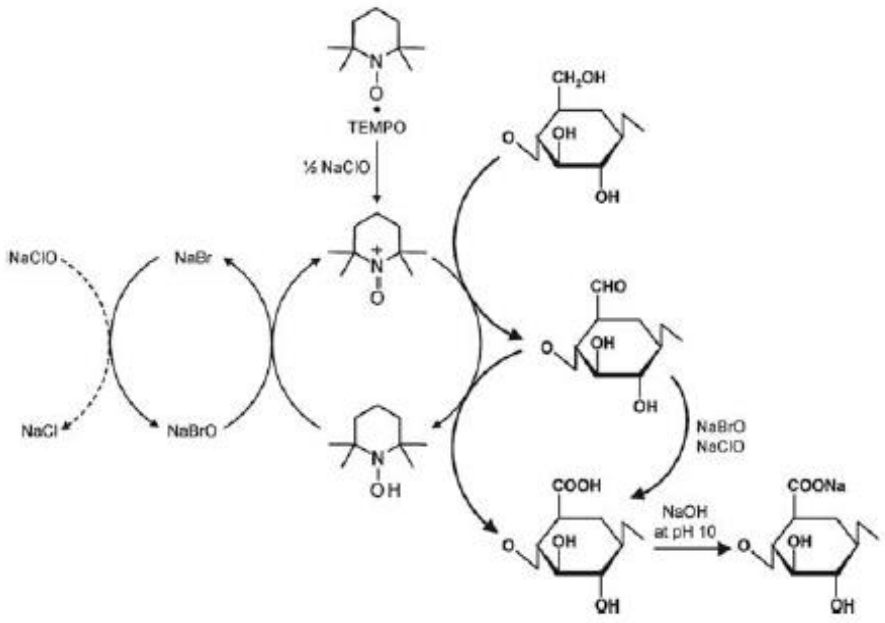
Mekaniksel proseslerin dezavantajı yüksek enerji tüketimini gerektirir. Enerji tüketimini azaltmak için mekaniksel prosesler genel olarak diğer ön işlemli metotlarla kombine edilir.

2.4. TEMPO ortamında oksidasyon

TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal), suda çözülebilir stabil nitroksil radikallerinden biridir. Sulu şartlar altında alkolik hidroksilleri karboksillere seçimli ve etkili bir şekilde dönüştürerek katalitik oksidasyonda yaygın bir şekilde kullanılır (Barbier ve ark., 2006; Bragd ve ark., 2004).

Selülozik lif demetlerinin mikro ve nano boyuta indirgenmesi için mekaniksel prosesler üzerinden selüloz nanolifli yapılar elde edilir. Bununla birlikte bu proseslerin yüksek enerji maliyeti, mekaniksel, enzimatik ve kimyasal ön işlemlerin uygulanmasını gerektirir (Kargarzadeh ve ark., 2018). Mekaniksel prosesin yoğunluğuyla birlikte ön işlemlerin seçimi fibrilasyon verimliliğini önemli ölçüde etkiler ve bu durum nanolifli yapının kullanımını belirleyecek farklı niteliklere sahip olmasını sağlar (Sanchez-Salvador ve ark., 2020). Yüksek yatırım ve üretim maliyeti nedeniyle selülozik malzemelerin defibrilasyonuyla nanolifli yapıların üretimi hala sınırlıdır. Bu problemin üstesinden gelebilmenin önemli bir faktörü, ön işlem aşamasının etkinliğini maksimize etmektir.

Yüksek kalitede nanolifli yapının elde edilmesi için TEMPO ortamında oksidasyon, yüksek homojeniteden dolayı en yaygın olarak kullanılan ön işlemlerdendir. TEMPO ortamında katalizlenen selülozun oksidasyonu ilk olarak Isogai ve Kato (1998) tarafından gerçekleştirildi. Yükseltgeyici olarak NaClO ve yardımcı katalizör olarak NaBr kullanıldı. NaClO/TEMPO/NaBr sistemi içerisinde selülozun tekrar eden glikoz anhidrit birimlerinin altıncı karbon atomuna bağlı hidroksil grupları önce aldehit gruplarına daha sonra karboksil gruplarına oksitlenir (Saito ve Isogai, 2004).



Şekil 2.4. TEMPO ortamında oksidasyon basamakları (Isogai ve ark., 2011)

Oksidasyon primer yükseltgeyici olarak NaClO ilave edilmesiyle başlar. Bu tepkime pH'nin yaklaşık olarak 10 olduğu koşullarda oda sıcaklığında gerçekleşir. Bu durum selülozun oksitlenmiş altıncı karbon atomları arasında elektrostatik itmelerin oluşmasına neden olur ve sonraki mekaniksel işlem esnasında naoliflerin ayrışmasını kolaylaştırır (Isogai ve ark., 2018). NaOH ilave edilmeksizin pH 10'da sabit kalıncaya kadar tepkime devam eder. Doğal selüloza TEMPO ortamında oksidasyon işlemi uygulandığında suda çözülebilir bir ürün elde edilmezken aynı işlem rejenere olmuş, merserize olmuş ve sıvı amonyakla işlem görmüş doğal selüloza uygulandığında oksidasyon prosesi boyunca berrak bir çözelti elde edilir (da Silva Perez ve ark., 2003). Oksitlenmiş ürünler, D-glukuronosil birimlerinden oluşan sodyum (1→4)-β-D-poliglukuronat veya selüronik asidin Na tuzunun (CUA) homojen kimyasal yapılarından ibarettir (Isogai ve Kato 1998).

2.5. Yenilebilir film ve kaplamalar

Yenilenebilir kaynakların kullanımında, atıkların yok edilmesi probleminin azaltılabilmesi için biyopolimer film ve kaplamaların üretimi araştırılabilir. Yenilenebilir olması, biyolojik olarak bozunabilir olması ve yenilebilir olması böyle film ve kaplamaları gıda ambalajlama uygulamaları için önemli hale getirir.

Modern yenilebilir koruyucu film ve kaplamaların şu özellikleri taşıması gerekir: iyi duyusal özelliklere sahip olması, şeffaf, tatsız ve kokusuz olması, bariyer ve mekaniksel etkinlikleri üstün olması, yeterli ölçüde biyokimyasal, fiziko-kimyasal ve mikrobiyal stabiliteye sahip olması, toksik olmaması, sağlık açısından güvenilir olması, çevreyi kirletmemesi ve düşük maliyette kolay üretilebilir olması gerekmektedir (Debeaufort ve ark., 1998).

Polisakkaritler gibi suda çözülebilir hidrokolloidler, yenilebilir film ve kaplamalar için genellikle iyi mekaniksel özellikler sergilerler. Ayrıca iyi istiflenmiş ve düzgün hidrojen bağı ağ yapıları nedeniyle oksijen ve karbondioksit için çok iyi bariyer özellikleri gösterirler. Bu yüzden yüzeyde esmerleşme, dehidratasyon ve oksidatif kayıpları önleyerek yiyeceklerin raf ömürlerini uzatmak için kullanılabilirler. Bunlara ek olarak besleyici besin bileşenleri olarak işlev görebilmelerinin yanı sıra kardiyovasküler hastalık, immün işlev bozukluğu, kilo yönetimi ve bağırsak sorunları için risk

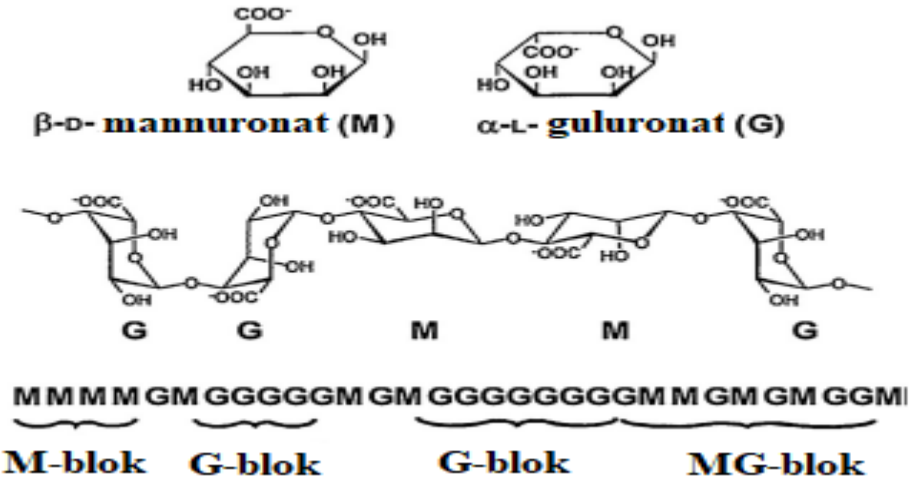
faktörlerinin azaltılmasında da etkin rol oynarlar (Rhim ve ark., 2013).

Polisakkaritler; ticari olarak kullanılabilir birçok formülasyonda mevcut olarak meyveler için yenilebilir kaplamalarda bulunan ve en yaygın olarak kullanılan bileşenlerdir. Polisakkarit filmlerin içeriğini nişasta türevleri, nişasta hidrolizatları, selüloz türevleri, aljinat, pektin, agar, karragenan, dekstrin, kitosan gibi maddeler oluşturmaktadır (Bolívar-Monsalve ve ark., 2019).

2.6. Aljinat

Aljinat, toksik olmayan, biyobozunur, biyouyumlu ve düşük fiyatı nedeniyle iyi film oluşturan biyopolimerlerden biridir. Koyulaştırıcı, dengeleyici, süspanse edici gibi fonksiyonel özellikleri ve jel üreten, emülsiyon dengeleyici ve film oluşturucu özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Doğrusal yapısına dayanarak; katı halde güçlü filmler ve yeterli lifli yapılar oluşturabilir, bu yönüyle iyi bir filmolojik malzeme olması önemlidir. Aljinat anyonik ve suda çözünebilen bir polisakkarittir. 1-4 bağlı α-D mannurat (M) ve β –L guluronat (G) monomerik birimlerinden oluşmuştur. Aljinat polimer zinciri, zincir içerisinde farklı oranlarda ve farklı dağılımlarda 3 çeşit bölge ya da bloklardan oluşmuştur. G blokları sadece L guluronik asitten türevlenmiş birimleri içerir ve bu birim daha fazla jel gücüne neden olur. M blokları mannuronik asit birimlerinden oluşur. MG blokları aljinatların asit içinde çözünürlüğünü belirleyen D mannuronik asit ve L guluronik asit birimlerinden oluşur. Her bir birimin bağıl fraksiyonu izole edildiği algin türüne göre değişir. Biyolojik kaynak, büyüme ve mevsim koşulları da etkilidir. Aljinatların kullanılışı ve benzersiz özelliği, güçlü jel oluşturma ve bu durumun düşük çözünürlüklü polimer olmasına yol açmasıdır. Bu durum çok değerlikli metal katyonları ile özellikle kalsiyum ile reaksiyona girme kabiliyetini belirtir. Bu iyonlar M ve G blokları arasındaki bağlantının oluşmasına neden olur. G bloklarının uzunluğu bu etkileşimleri oluşturmak için seçiciliği belirler. M ve MG blokları neredeyse hiç seçici değillerdir. Aljinat çözeltilerinin içerisine iyonların difüzyonu, iyon değiştirme prosesine neden olur. Bu iyonik çapraz bağlanma hızlı ve soğuk bir ortam oluşturur ve ısıya dayanıklı jel meydana gelir. Aljinat jelleri oluşurken iki bitişik, iki eksenli olarak bağlı guluronik kalıntı, kalsiyum iyonları için bir bağlanma bölgesi olarak işlev gören bir boşluk oluşturur. Bu düzenleme "yumurta kutusu" modeli olarak ifade edilmiştir. Filmlerin

mekaniksel özellikleri doğrudan yumurta kutusu alanlarının sayısıyla ilgilidir. Bunun bir sonucu olarak yapışkanlık, sertlik, su ve mekaniksel direnç ve bariyer özellikleri geliştirilebilir. Aljinat, jelleşmesi esnasında katyon derişiminin arttırılmasıyla daha yoğun çapraz bağlı yapılar oluşturur ve bu durum su içeriği ve jelin geçirgenliğinin azalmasının yanı sıra, daha az gözenekli bir yapıya neden olur (Tavassoli-Kafrani ve ark., 2016).

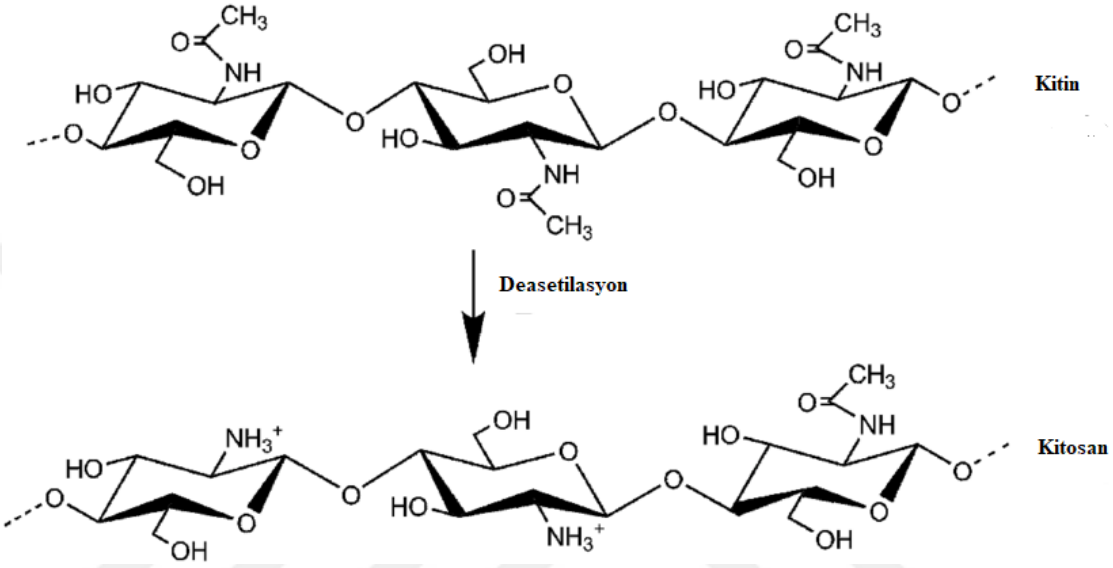


Şekil 2.5. Aljinat yapısı, monomerleri ve zincir oluşumu (Tavassoli-Kafrani ve ark., 2016)

2.7. Kitosan

Kitin, doğal olarak oluşan bir biyopolimerdir. Kabukluların dış iskeletinde, mantar hücre duvarlarında ve başka biyolojik materyallerde bulunur. Kitin (polyβ (1-4)-2 –asetamid D-glukoz) selüloza yapısal olarak özdeştir ancak tekrar eden heksoz birimlerinin ikinci karbon atomu üzerinde ikinci bir hidroksil grubu asetamid grubu ile yer değiştirmiştir. Kitosan alkali ortamda deasetilasyonla kitinden elde edilir. Kitosan β- (1-4) – 2 – asetamid- D – glukoz ve β- (1-4) – 2- amino-D – glukoz birimlerinden oluşan bir kopolimerdir. Kitosan, deasetilasyon derecesi ve ortalama molekül ağırlığı cinsinden ifade edilir. Önemi katyonikliği ve film oluşturma özellikleriyle birlikte antimikrobiyal özelliğinde bulunmasıdır. Karmaşık matrisli gıdalarda doğrudan uygulanmasının yanı sıra *in* vitro denemelerde kitosanın doğal kaynaklı bir gıda koruyucusu olarak etki etme potansiyeli olduğu yapılan çalışmalarla gösterilmiştir. İyi bir film oluşturma materyali ve gazlara karşı seçici bir geçirgenliğe sahip iyi mekaniksel özellikler gösterir. Kitosanın

antimikrobiyal ve antifungal aktivitesinin polikatyonik doğasından kaynaklandığına inanılır. Antimikrobiyal etki, kitosandaki protonlu amino grubu ile hücre yüzeylerindeki negatif kalıntılar arasındaki elektrostatik kuvvetlerin aracılık ettiği varsayılır. Protonlanmış amino gruplarının sayısı deasetilasyon derecesinin artmasıyla artar ve bu durum antimikrobiyal aktiviteyi etkiler (Elsabee ve Abdou, 2013).

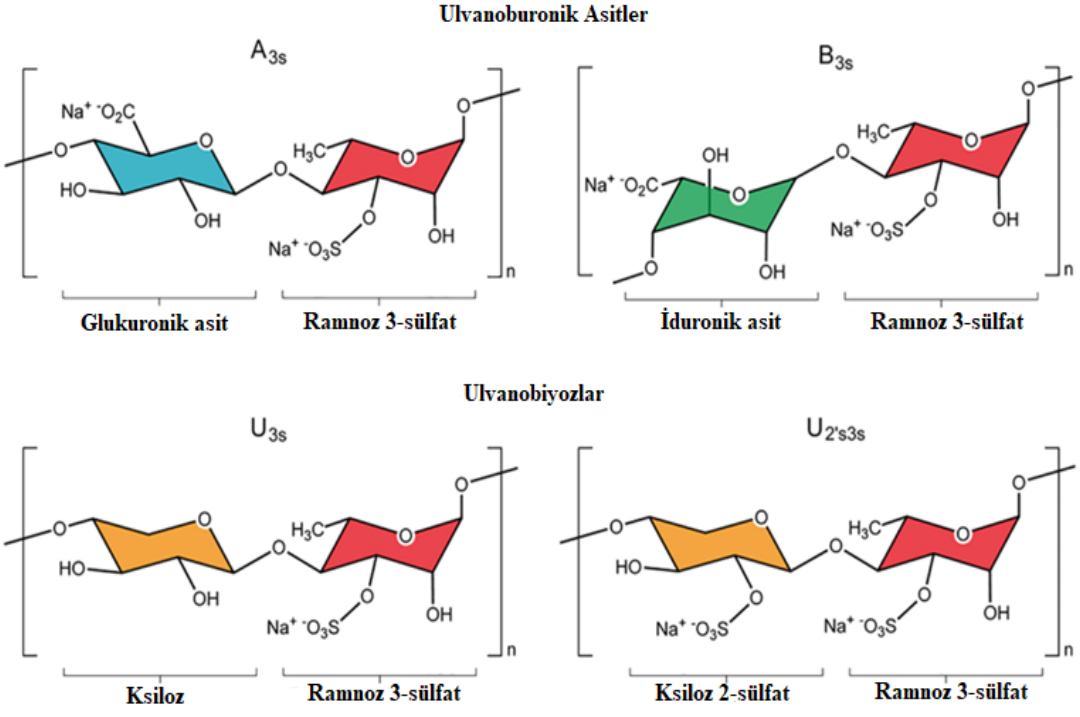


Şekil 2.6. Kitin ve kitosanın yapısı (Nilsen-Nygaard ve ark., 2015)

2.8. Ulvan bileşenleri

Yeşil deniz yosunu türleri, yüksek orandaki biyokimyasal profilleri ile çeşitli jeo-iklim koşullarında yüksek büyüme oranlarına ve üretkenliklere sahiptir. Son yıllarda yenilenebilir polimer ve kimyasal kaynakları olarak da büyük bir ilgiyle karşı karşıya kalmaktadırlar. Doğal olarak meydana gelen polisakkaritler, spesifik özelliklerinden dolayı gıda ve farmakoloji endüstrisi gibi farklı alanlarda kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Polisakkaritlerin makro moleküler özellikleri, şeker bileşenleri ve bununla meydana gelen glikozidik bağları, dallanma dereceleri, moleküler ağırlıkları, sülfat esterleri, metil eterler, amidler ve aminler gibi fonksiyonel grupların varlıkları ile belirlenen primer yapıları tarafından etkilenir. Yapısal özellikler daha sonradan polisakkaritlerin fizikokimyasal özelliklerini ve biyolojik aktivitelerini belirler. Bu bağlamda ulvan bileşenleri, ramnoz, glukuronik asit, iduronik asit ve ksiloz şeker bileşenleriyle polianyonik hetero polisakkaritlerdir (Kidgell ve ark., 2019).

Anyonik polisakkaritler, deniz yosunlarının hücre duvarı matrislerinde bulunan baskın bileşenlerdir (Li ve ark., 2014). Yeşil deniz yosunlarında ulvan bileşenlerinin iskeleti, karakteristik olarak tekrar eden disakkarit birimleriyle monosakkaritlerin α ve β – (1-4) glikozidik bağıyla yaygın olarak bağlanmalarından meydana gelir. İki majör tekrar eden disakkarit aldoburonik asit, ulvanoburonik asit (tip A ve tip B) olarak gösterilir. Minör disakkarit aldobiyozlar, ulavanobiyoz (tip U) olarak gösterilir. Ulvanoburonik asit tipi A3S en yaygın disakkarit birimlerinden biridir. α – L-ramnoz 3- sülfata (1-4) glikozidik bağıyla bağlı β – D- glukuronik asitten meydana gelir. B3S tipi, α – L-iduronik asitin α – L- ramnoz 3 – sülfata (1-4) glikozidik bağıyla bağlanmasından meydana gelir. Ulvanobiyozlar U3S, β – D- ksilozun α – L- ramnoz 3- sülfata (1-4) glikozidik bağıyla bağlanmasından meydana gelir. U2S; 3S, β – D- ksiloz- 2- sülfatın α – L-ramnoz 3- sülfata (1-4) glikozidik bağıyla bağlanmasından meydana gelir. 1-4 glikozidik bağları baskın bağlar iken 1-2 ve 1-3 glikozidik bağlarıda meydana gelir.



Şekil 2.7. Tekrar eden disakkarit birimleri ile ulvanoburonik asit ve ulvanobiyozlar (Kidgell ve ark. 2019)

Ulvan bileşenleri tarım, ilaç ve biyomedikal uygulamalarda biyolojik özelliklerinin yanı sıra kendine özgü kimyasal bileşimleri nedeniyle büyük bir ilgi görmektedir (Cunha ve Grenha, 2016). Bu biyomakromoleküllerin, anti-inflamatuar, antivirüs, antitümör, immünomodülatör ve antikoagülan aktiviteleri içeren çeşitli biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir (Aguilar-Briseño ve ark., 2015; Arata ve ark., 2015; Ropellato ve ark., 2015; Tabarsa ve ark., 2013). Ulvan bileşenlerinin yapısal özellikleri, filogenetik farklılıklar ve alglerin büyüme koşulları gibi içsel ve dışsal belirleyiciler nedeniyle farklılık gösterebilir (Lahaye ve Robic, 2007).

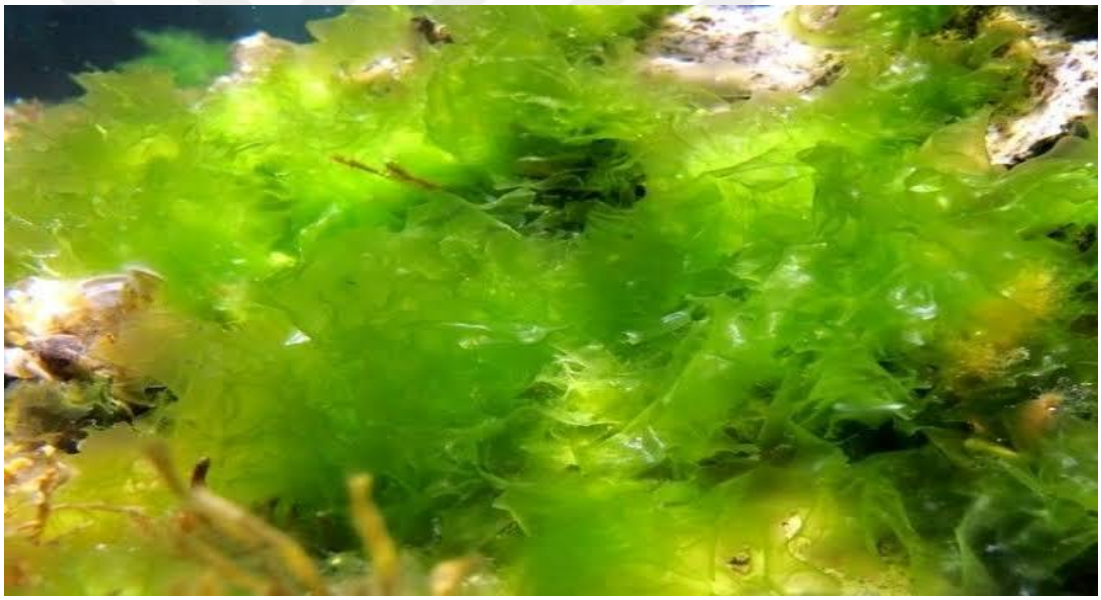
2.9. Algler

Makroalg olarak da bilinen deniz yosunları, pigmentlerine, beslenmelerine ve kimyasal bileşimlerine göre kırmızı, yeşil ve kahverengi olarak sınıflandırılırlar. Deniz yosunlarının avantajı çok hızlı büyümeleri ve arazi ya da tarım ürünleriyle rekabet etmemeleridir. Gübre ve gıda zincirini etkilemeyen herhangi bir ek gereksinimi yoktur ve üretim maliyetide düşüktür. Yakıt, kimyasallar ve ilaç gibi biyo bazlı ürünler için alternatif bir yenilenebilir yem stoğu olarak kullanılabilir. Bunun yanında sahil alanlarındaki ötrofikasyon zamanımızdaki en büyük çevresel tehditlerden biridir. Yeşil alglerin aşırı çoğalması sudaki endüstriyel kirleticiler tarafından tetiklenen ekosistemlerin kırılgan dengesini tehlikeye atar. Balıklar için ekolojik işlevler, yeşil alglerin yoğun olduğu gelgit olaylarının çoğalmasıyla tehdit altındadır. Bu gelgitler esas olarak su ürünleri ve ekonomi için ciddi çevresel tehditlere neden olan Ulva türünden kaynaklanmaktadır (Bhutiya ve ark, 2018). Bu nedenle çeşitli endüstrilerde uygulanabilecek ve ekonomik değer oluşturacak yeşil deniz yosunlarının doğru kullanımının araştırılması gerekir.

Genel olarak yeşil deniz yosunları çeşitli iklim koşullarında geniş çapta dağılım gösterirler ve antioksidan, antimikrobiyal ve antifungal gibi çeşitli özelliklere sahiptir. Hücre duvarı polisakkarit, lipit, protein ve mineralleri yanı sıra kristalinitesi yüksek selüloz içerir ve lignin bulunmaz. Alg selülozları kozmetik, filtre malzemesi, ilaç taşıyıcı, yapı malzemesi özellikleri nedeniyle geniş uygulama alanına sahiptir (Jmel ve ark. 2019).

2.10. Yeşil makroalg türü *Ulva rigida*

Ulva rigida deniz marulu olarakta bilinen, Türkiye kıyılarında özellikle sığ ve kayalık bölgelerde azot ve fosfor gibi besleyici elementlerin bol olduğu kısımlarda doğal olarak yayılım gösteren kozmopolit bir türdür. Tuzluluğa dayanıklı bir tür olup, hem tuzlu hem de acı sularda bulunabilmektedir. Özellikle B vitamini bakımından çok zengin olup, gübre olarak tarımda, yem sanayisinde, cilt bakım ürünleri olarak kozmetikte ve jel olarak kâğıt yapımında kullanılmaktadır. Zengin besinsel içerikleri nedeniyle farklı sektörlerde değerlendirilme potansiyeli bulunur ve Türkiye kıyılarında her mevsim doğal olarak yayılım gösterir (Ova Kaykaç ve ark., 2008). Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında yeşil deniz yosunlarının *Ulva* türleriyle ilgili selüloz eldesine yönelik çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülür.



Şekil 2.8. *Ulva rigida* yeşil makroalg
(https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=145990)

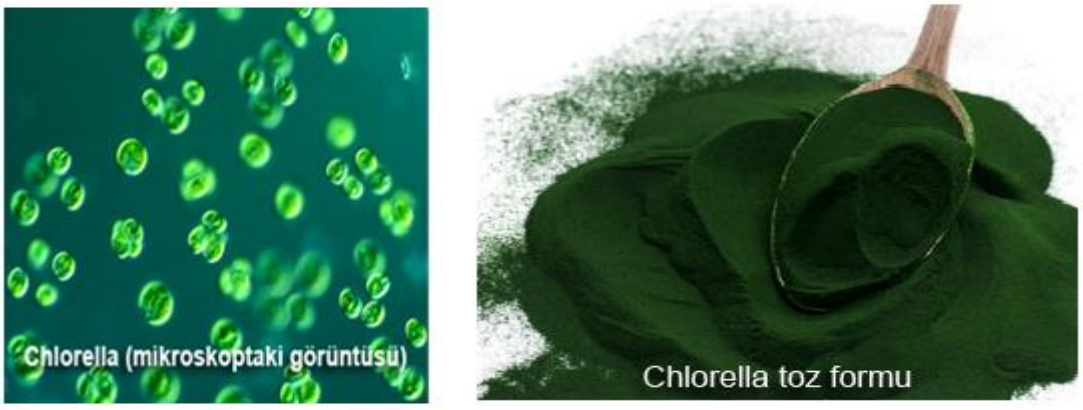
2.11. Mikroalgler

Mikroalgler, sucul ortamda gelişen deniz yosunlarından farklı olarak tek hücreli ve çok hücreli yapılarda olabilen, basit mikroskobik heterotrofik ve/veya ototrofik fotosentetik organizmadır. Prokaryotik veya ökaryotik yapıda bulunabilen mikroalgler, hızlı bir şekilde çoğalabilmekte ve tek hücreli veya basit çok hücreli yapıları sayesinde olumsuz

şartlarda bile yaşayabilmektedir. Mikroalglerin 50000'den fazla türü olduğu tahmin edilmektedir, ancak yaklaşık 30000'e yakın tür belirlenebilmiştir. Mikroalglerin yapısında başlıca lipitler (%4-55), karbohidratlar (%6-57), proteinler (%10-63) olmak üzere birçok bileşen yer almaktadır. Mikroalgin kimyasal kompozisyonu çoğunlukla türe ve kültür şartlarına göre değişiklik göstermektedir. Mikroalgler, genellikle ototrofik olarak yaşarlar ve pigmentlerini kullanarak fotosentez yaparlar. Fotosentez yaparak, karbondioksit, su ve güneş ışığını biyokütleye dönüştürürler. Heterotrofik mikroalgler, karanlık şartlarda karbon kaynağı olarak organik karbonu kullanırlar. Miksotrofik algler, ototrofik ve heterotrofik beslenmenin birleşimi bir karakteristik gösterirler, karbon kaynağı olarak hem organik karbonu hem de inorganik karbonu kullanırlar (Elcik ve Çakmakcı, 2017).

2.12. Yeşil mikroalg türü *Chlorella vulgaris*

Chlorella vulgaris yeşil alglerden küre veya elips şeklinde mikroskobik bir alg türüdür. Zengin vitamin, mineral ve protein içeriği ve düşük kalorisi ile diyet programları için ideal bir besin takviyesidir. Biotin, multivitamin, mineraller, B12 vitamini, A vitamini, E vitamini, demir, klorofil, C vitamin, RNA ve DNA nükleik asitlerini içeren önemli bir besin takviyesidir. Ayrıca hayvansal ürünler tüketmeyen ve bu nedenle B12 vitamini eksikliği yaşayan vejetaryenler için de önemli bir besin desteğidir (Belasco ve ark. 1997).



Şekil 2.9. *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg (https://www.akuatik.com.tr/content/16-chlorella-nedir)

Yeşil mikroalgler hücre içi bileşenlerinin umut verici ve çeşitli özelliklerinden dolayı gıda, farmakoloji ve biyo yakıt endüstrisinde ilgi çekici olmaya devam etmektedirler. Şimdiki biyoteknolojik uygulamalarda görülen darboğazlar, hücre parçalama ve hücre toplama adımlarıdır. Bu proseslerin her ikisinde de verilen mücadele direkt olarak mikroalg hücre duvarının özellikleri ile bağlantılıdır.

Mikroalgler polimerler, vitaminler, peptitler, karatenoidler ve steroller gibi değerli biyoaktif bileşenlerin umut verici kaynaklarından biridir (Dolganyuk ve., 2020). Bazı mikroalgal bileşenler, antimikrobiyal, antioksidan ve antikanser reaktifler gibi davranış sergileyebilirler (Domínguez, 2013). Mikroalglerin bu etkileyici özellikleri iyi bilinmesine rağmen, yüksek ekstraksiyon verimlerine olanak tanıyan etkili bir saflaştırma basamağı bulunmadığı için daha büyük ölçeklerde kullanımı hala zordur. Günümüzde deniz yosunu arıtma proseslerinde iki ana darboğaz bulunmaktadır. Deniz yosunun hasat edilmesi ve hücre içinden yüksek değerlikli bileşenlerin ekstraksiyonu. Bu iki basamak enerji ve zaman gerektirir ve algin hücre duvarına bağlıdır (Mathys ve ark., 2021).

Mikroalgler genellikle oldukça kalın ve dayanıklı bir hücre duvarı ile çevrilidir ve bu duvarın yapısı ve moleküler bileşenleri türe bağlı olarak büyük çeşitlilik gösterir. Hücre duvarı koruyucu rolünü gerektiği gibi yerine getirirken ve hücre canlılığı sağlarken, aynı zamanda hücre içinde bulunan bileşenlerin biyoerişilebilirliğini ve dolayısıyla ekstrakte edilebilirliğini sınırlar. Biyoteknoloji uygulamalarındaki önemi açıkça görünmesine rağmen, şimdilerde biyoteknolojik uygulamalarda kullanılan mikroalglerin hücre duvarlarının ultra yapısı ve bileşimi hakkında az şey bilinmektedir. Bununla beraber aynı hücre duvarı parametreleri, hücrenin büyüme koşullarına ve yaşam evresine bağlı olarak cins, tür ve hatta aynı suş içinde bile değişkenlik gösterir (Baudelet ve ark., 2017).
Chlorella cinsi, biyoteknolojik uygulamalar için en yaygın ve en iyi çalışılmış mikroalg grubudur. Küçük, küresel ve hareketsiz hücrelerle karakterize edilir. *Chlorella vulgaris* biyokütle üretiminde çok iyi performans gösterir. Soğuk stresine dayanıklıdır, hetero ve miksotrofik olarak büyür ve atık sudan besinleri ve ilaçları etkin bir şekilde alır(Ferro ve ark., 2018, 2019; Gojkovic ve ark., 2019).

Mikroalg hücre duvarının kalınlığı, hücre duvarı dayanıklılığını belirleyen bir değişkendir ve bu nedenle hücre duvarının parçalanması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak hücre duvarının kalınlığı büyüme aşaması ve şartlarıyla değişebilir.

Chlorella vulgaris mikroalg türü ile yapılan çalışmada hücre duvarı kalınlığının eksponansiyel büyüme fazı ve durağan büyüme fazı arasında artış gösterdiği ifade edilmiştir. Alg hücrelerinin etrafında sabit büyüme fazına doğru görünen hücre duvarının üç katmanlı dış katmanlarında selüloz gözlemlenmediği ifade edilmiştir (Voigt ve ark., 2014). Bu nedenle selüloz içeriğinin sert dış katmanların oluşumuna katkıda bulunan diğer polisakkaritler veya glikoproteinler nedeniyle azalma eğilimi göstermiş olabileceği ifade edilmiştir (Spain ve Funk, 2022). Başka bir çalışmada chlorella türlerinin hücre çeperindeki mikroliflerin, hiyalüronanandan (β-1,4-glukuronik asit ve β-1,3-N-asetilglukozamin gruplarının doğrusal polisakkaritleri) oluştuğunu ve *Paramesyum bursaria Chlorella virüsü 1*'e karşı bir savunma mekanizması olarak görev yapabileceği bildirilmiştir (Graves ve ark., 1999).

Ramnozun önceki çalışmalarda *C.vulgaris* hücre duvarındaki en bol monosakkarit olduğu bildirilmiştir. Yüksek miktarda ramnoz içeren polisakkaritler hücre duvarı sertliğine ve direncine katkıda bulunabileceği ifade edilmiştir (Rashidi ve Trindade, 2018).

Chlorella türleri polisakkarit duvarlara sahiptir (Corre ve ark., 1996; Yamamoto ve ark., 2005). Mikroalglerin hücre duvarları genellikle hemiselüloz adı verilen alkalide çözünür bir fraksiyona ve sert duvar adı verilen ve çözünmeyen bir kalıntıya bölünebilir. Gerçek *chlorella*, kitin benzeri bir polisakkarite esas olarak glukozaminden oluşan sert duvarlara sahiptir (Kapaun ve Reisser 1995; Takeda, 1993). Glukozaminin yanı sıra nötr şekerler olarak galaktoz ve ramnoz yer alır. Büyüme fazı sırasında, katı duvarın kütlesi sabit kalırken, hemiselülozik matrisin kütlesi kademeli olarak artar. Şu ana kadar test edilen farklı miktarlarda glukozamin içeren tüm *chlorella* hücre duvarları selüloz veya mannoz içermediği ifade edilmiştir (Kapaun ve ark., 1992).

Endüstriyel skalada tek hücreli mikroorganizmaların hücre duvarlarının yıkımında geleneksel olarak mekaniksel ya da termal metotlar kullanılır(Cerón ve ark., 2008;

Mendes-Pinto ve ark., 2001; Molina Grima ve ark., 2003). Hücre duvarının yıkımı, hücre içi ürünlerin kültür suyuna salınması ve bunların daha ileri ayırma işlemlerine, özellikle kromatografi veya çözücü ekstraksiyonuna hazır hale getirilmesi için gerçekleştirilir. Endüstriyel olarak kullanılan mekanik hücresel parçalama yöntemleri arasında bilyeli öğütme, yüksek basınçlı ekstrüzyon ve daha az ölçüde ultrasonikasyon yer alır (Borowitzka ve Borowitzka, 1988; Molina Grima ve ark., 2003). Termal işlemler hücreleri parçalamanın yanı sıra kalan suyuda uzaklaştırma gibi bir amaca hizmet eder (Richmond 1986).

2.13. Literatür Araştırması

Tarımsal atık kaynaklarından olan badem sapları ile kimyasal ve mekaniksel işlemlerin kombinasyonuyla selüloz nanolif elde edilmiştir. Mikroskobik lifler ilk önce delignifikasyon – ağartma prosesi ile izole edilmiş bu işlemlerin ardından TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi) ortamında oksitleme işlemi gerçekleştirilmiş ve nano boyutta lif eldesi için mekaniksel bir işlem olarak 600 bar basınçta ve 10 kez geçiş gerçekleşecek şekilde yüksek basınçlı homojenizasyon prosesi uygulanmıştır. Elde edilen selüloz nanolifler geçişken elektron mikroskobu, karboksil içeriği ve fibrilasyon derecesi gibi bazı metotlarla karakterize edilmiştir. Selüloz nanolif süspansiyon karışımları matriks olarak ticari akrilik lateks ile karıştırılarak farlı nanokompozitler hazırlanmıştır. Kompozit ürünlerin gerilim gücünü arttırdığı ve badem saplarından elde edilen selüloz nanoliflerin ticari bir polimer ile karıştırıldığında kuvvetlendirici bir etki gösterdiği ifade edilmiştir (Khiari, 2017).

Yapılan bir başka çalışmada buhar patlaması (liflerin buhar basıncına maruz kalması), mikro dalga destekli hidroliz ve mikrofuldizasyon (mikroakışkanlaştırıcı) ile kombine edilmiş çoklu basamaklı proses ile çevre dostu bir yöntem ile buğday samanlarından selüloz nanolif elde edilmiştir. Özütleme esnasında lignin ve hemiselüloz yapılarının uzaklaştırılmasıyla liflerin kristalinitesinin arttığı, işlem görmüş liflerin termal özelliklerinin güçlendiği ifade edilmiştir (Liu ve ark., 2017).

Kenaf lifleri ve buğday samanın formik asit/asetik asit, peroksiformik asit/peroksiasetik asit ve hidrojen peroksit ile işlem gördükten sonra bilyeli öğütme işlemi uygulanarak selüloz nanolifler elde edilmiştir. Ekstrakte edilen selüloz ve selüloz nanolifin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçişken elekron mikroskobu (TEM), X ışınları difraksiyonu ve termogravimetrik analizlerle yapı karektarizasyon analizleri yapılmıştır. Ekstrakte edilen selüloz nanoliflerin 8-100 nm aralığında olduğu görülmüşür. FTIR ve X ışınları difraksiyon analizleri ile hemiselüloz ve ligninin lignoselülozik biyokütleden uzaklaştığı ve kristalinitenin arttığı sonucuna varılmıştır. Termogravimetrik analizler selüloz nanoliflerin bozunma sıcaklığının işlem görmemiş biyokütleyle karşılaştırıldığında yaklaşık 27 °C arttığı görülmüştür. Bilyeli öğütme işleminden sonra ağartılmış selülozun bozunma sıcaklığında önemli bir değişiklik görülmemiştir (Nuruddin ve ark., 2016).

Selüloz nanolif, mısır nişastası ve kitosan kullanılarak biyopolimer odaklı yenilebilir filmin geliştirildiği çalışmada nanokompozit filmin özellikleri üzerine selüloz nanolifin mekanizması ve etkisi incelenmiştir. Filmin önemli fonksiyonel özellikleri ölçülmüş ve filmler taramalı elektron mikroskobu ve FTIR ile karakterize edilmiştir. %60'ın üzerinde selüloz nanolif ilave edildiğinde, biyopolimer filmlerin yapısı üzerinde kuvvetlendirilmiş dolgu materyali etkisi göstermiştir. Bu durumun önemli derecede biyopolimer filmlerin ışık bariyeri, oksijen bariyeri ve su buharı bariyer kapasitelerini geliştirildiği görülmüş. Sonuçlar selüloz nanolifin etkin bir şekilde antimikrobiyal etkisini ve bariyer özelliklerini güçlendirdiğini göstermiştir (Yu ve ark., 2017).

Çevre dostu bir yöntem ile şeker pancarı küspelerinden selüloz nanolif eldesi amaçlanmış ve ön işlem prosesi olarak küspeler yüksek buhar basıncına maruz kaldıktan sonra ksilinaz enzimi kullanılmıştır. Ksilinaz enzimi selüloz izole edilmeden önce ön işleme yardımcı olmak amacıyla ve izolasyon prosesi esnasında kimyasal kullnımını azaltmak amacıyla kullanılmıştır. Ksilinaz enzimi ile liflerin ağartma işleminin daha kısa zamanda ve kimyasal kullanımını % 44 oranında azalttığı görülmüş bununla beraber X ışınları difraksiyonu ile kristalinite indeksinin arttığı SEM ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile elde edilen sonuçlarda liflerin her işlem görme aşamasında çaplarının azaldığı görülmüştür (Saelee ve ark., 2016).

Şeker pancar küspesi kullanılarak başka bir çalışmada selüloz eldesi için lignoselülozik biyokütleden ligninin uzaklaştırılması için organik solventin kullanıldığı organosolv metodu kullanılmış ve mikrofuldizerden 6 defa geçirildikten sonra selüloz nanolif elde edilmiş. Morfolojik işlemler özütleme işleminden önce ve sonra olmak üzere ayrı incelenmiştir. Özütleme işlemi esnasında elde edilen selüloz süspansiyonlarının bitişik partiküller arasındaki itme derecesini gösteren ve süspansiyon stabilitesinin bir ölçüsü olan zeta potansiyel değerleri ölçülmüş negatif zeta değeri ağartma işleminden sonra – 30 iken selüloz nanolif eldesi ile – 42 olarak ölçülmüş, liflerin boyutu azaldıkça negatif değer artış göstermiştir (Palacios Hinestroza ve ark., 2019).

Bir başka çalışmada selüloz nanolifler; odun, buğday samanı, bambu ve keten liflerinden kimyasal ön işlem ve ultrasonikasyon işlemiyle elde edilmiştir. Düzgün boyutlarda 10-40 nm çaplarında selüloz nanolifler elde edilmiştir. Keten liflerinde başlangıçtaki yüksek selüloz içeriğinden dolayı düzgün boyutlarda nanolifler elde edilememiştir. Hemiselüloz ve ligninin kimyasal işlem esnasında önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Kimyasal işlem görmüş odun, bambu ve buğday samanı örneklerindeki selüloz içeriğinde %30'luk bir artış gözlemlenirken keten ham örneğindeki yüksek selüloz miktarı kimyasal işlem esnasında hemiselüloz ve ligninin az miktarda uzaklaşmasına neden olmuş ve %13,4 lük bir artış elde edilmiştir. 4 örneğin 30 dakikalık ultrasonikasyon işleminden sonraki alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüleri bütün nanoliflerin örümcek ağına benzer bir ağ yapısıyla çok uzun ve dolaşmış selülozik lifler şeklinde meydana geldiğini göstermiştir. Keten nanoliflerin diğerlerinden farklı olarak geniş mikrometre aralığında liflerin elde edildiği görülmüştür. Bunun nedeni yüksek selüloz içeriğinden dolayı olduğu ifade edilmiştir (Chen ve ark., 2011).

Bir başka çalışmada kitosan/selüloz nanolif nanokompozit karışımı elde edilerek kaplama işlemi uygulanan çileklerin hasat sonrası kalite değerleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. % 1 kitosan, %1 kitosan + %3 selüloz nanolif (CNF), %1 kitosan + %5 CNF üç kaplamalı formülasyon hazırlanmış ve çilekler filmojenik çözeltilerin içine daldırılarak 1 ^{0}C'de soğuk depoda muhafaza altına alınmıştır. Üç günlük arayla 21 gün boyunca renk analizi, sertlik/doku analizi, çözülebilir katı madde içeriği, pH ve titre edilebilir asitlik analizleri yapılmıştır. Filmin renginin CNF derişiminin artmasıyla etkilenmediği görülmüştür.

Bunun yanında CNF derişiminin artmasıyla su buharı geçirgenliği ve sertlik etkilenmiş, pH ve titre edilebilir asitlikte önemli bir farklılık görülmemiştir. Kitosan ve CNF nin karışımı filmin mekaniksel ve bariyer özelliklerini geliştirmiştir. Bu uygulama hasat sonrası çileklerin kalitesinin devam etmesinde etkili olmuştur. Çileklerin kalite kaybını ve yumuşamasını azaltmıştır (Resende ve ark., 2018).

Selüloz nanolifleri izole etmek için ananas yapraklarından, asitle hidroliz işlemi için limon suyu kullanılmış ve defibrilasyon için bilyeli öğütme tekniği kullanılarak çevre dostu etkin bir yol izlenmiştir. Çalışmanın ana amacı tehlikeli asitlerin kullanımından kaçınmak ve selüloz nanoliflerin izolasyonu için yüksek enerji tüketimini azaltmak olarak ifade edilmiştir. Özütlenen liflerin termal analiz ve FTIR sonuçları hemiselüloz ve ligninin yapıdan uzaklaştırılarak selüloz nanoliflerin izole edildiğini göstermiştir. Termal analiz sonuçları izole edilen selüloz nanoliflerin termal stabilitesinin arttığını göstermiştir. AFM, FE-SEM ve yüksek çözünürlüklü geçişgen elektron mikroskobu (HRTEM) ile gerçekleştirilen yüzey morfoloji analizleri, polimer nanokompozitlerin hazırlanması için etkin bir kuvvetlendirici metaryal olarak selüloz nanoliflerin elde edilmesinde asitle hidroliz aşamasında limon suyunu kullanmanın sonraki aşamada ise bilyeli öğütme tekniğini kullanmanın başarılı bir metot olduğunu göstermiştir (Ravindran ve ark., 2019).

Biyonanokompozit film geliştirmek için çözelti dökme metodu kullanılarak selüloz nanokristal ile kuvvetlendirilmiş korboksi metil selüloz/ nişasta polisakkarit matriksli filmler elde edilmiştir. Selüloz nanokristaller şeker pancarı küspesinden sülfirik asitle hidroliz edilmiş ve kuvvetlendirici faz olarak farklı yüzdelerde karboksi metil selüloz/nişasta + selüloz nanokristal biyonanokompozit film üretmek için kullanılmıştır. Film oluşturma çözeltisinin dinamik viskoelastik ölçümleri ve sabit kayma viskozitesi ölçülmüştür. Biyonanokompozit filmlerin optik saydamlığı, su buharı geçirgenliği ve gerilim özellikleri üzerine ilave edilen selüloz nanokristallerin etkisi incelenmiştir. Su buharı geçirgenliğinin azaldığı, elastik modülü ve gerilim gücünün selüloz nanokristalin ilavesiyle arttığı görülmüştür (El Miri ve ark., 2015).

Çilek meyvesinin raf ömrünü uzatmak için polisakkarit odaklı nişasta, karragenan ve kitosan kaplamaları ile çalışılmıştır. En uygun kaplama bileşimini optimize etmek için kaplamalar ve çilekler fiziksel özelliklerine göre karakterize edilmiştir. Optimize edilen kaplamalar daha sonra hem laboratuvar hem de hasat alanında meyveye uygulanmıştır. Her bir polisakkarit odaklı kaplamalar için en iyi ıslanabilirlik %2 nişasta ve %2 sorbitol; %0,3 karragenan, % 0,75 gliserol ve % 0,02 Tween 80; %1 kitosan ve %0,1 Tween 80 birleşimleri için elde edilmiştir. Karragenan filmlerinin oksijen geçirgenliği nişasta filmiyle elde edilenin yaklaşık %40'ı kadar olduğu gözlemlenmiştir. Taze meyvelere bu kaplamaların etkisi renk değişimi, meyvenin sertliği, ağırlık kaybı, çözülebilir katı ve 6 günün üzerindeki mikrobiyal gelişme miktarı incelenerek değerlendirilmiştir. Önemli bir renk farklılığı görülmemiş, minimum sertlik kaybı karragenan ve kalsiyum klorürle kaplı çileklerde elde edilmiş. % 1'lik kalsiyum klorür dihidrat ilavesiyle meyve üzerindeki mikrobiyal gelişme hızı azaldığı görülmüştür. Mikrobiyal gelişmenin miumum hızı kitosan ve kalsiyum klorürle kaplı çileklerde elde edilmiştir (Ribeiro ve ark., 2007).

Dört çeşit erik örneği depolanmadan önce %1 ve %3'lük aljinat ile işlem görmüş ve analizler 7, 14, 21, 28 ve 35. günde 2 ºC'de depolanmış örnekler için gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde 3 günlük periyotlarla 20 ºC'de 4 çeşit eriğin raf ömürleri üzerine kaplamaların etkisi incelenmiştir. Her iki işlemdede tüm erik çeşitleri için etilen üretiminin etkin bir şekilde inhibe edildiği görülmüş özellikle % 3 aljinat kullanıldığı zaman etkinliğin daha iyi olduğu görülmüştür. Her iki yenilebilir kaplamanın kullanılmasıyla ağırlık ve asitlik kaybı, yumuşama ve renk değişiklikleri hasat edildikten sonra olgunlaşmayla ilgili meyvenin kalite parametrelerindeki değişimlerin önemli derecede geciktirildiği görülmüştür. Olgunlaşma prosesindeki gecikme düşük antosiyanin ve karatenoid birikimiyle ilişkilendirilmiştir (Valero ve ark., 2013).

Depolama esnasında taze kesilmiş nektarin meyvelerinin kalitesi üzeine farklı kaplamaların etkisi incelenmiştir. Üç farklı kaplama % 2 asetik asitte çözülmüş kitosan, %1,5 sodyum aljinat ve %3 kitosan + %2 sodyum aljinat ile çalışılmıştır. Nektarin parçaları kaplandıktan sonra polietilenli plastik bir ambalajda 9 gün boyunca 4 ºC'de % 95'lik bağıl nemde depolanmıştır. Titre edilebilir asitlik, çözülebilir katı içeriği, sertlik, ağırlık kaybı, renk, esmerleşme potansiyeli ve polifenol oksidaz aktivitesi incelenmiştir.

Nektarin sertliği bütün analiz gruplarında eşit olarak gerçekleşmiştir. Renk parametresi, aljinat ve aljinat+kitosan kaplı meyvelerde depolama süresinin artmasıyla azalma eğilimi göstermiştir. Kitosan kaplamada meyve kalitesinde önemli bir değişme olmaksızın soğukta depolama esnasında meyvenin metabolizma aktivitesi yavaşlamış ve mikroorganizma büyümesinin kontrol altına alındığı gözlemlenmiştir. Kitosan kaplamanın taze kesilmiş nektarin meyvelerinin raf ömrünü ve kalitesini geliştirmek için etkin bir metot ve umut verici bir koruma alternatifi olduğu vurgulanmıştır (Chiabrando ve Giacalone, 2016).

Şeftalinin kuruma hızı, toplam çözülebilir katı, pH, asitlik, sertlik ve solunum hızı üzerine sodyum aljinat ve metil selüloz kaplamasının etkinliği incelenmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış meyve örnekleri % 40'lık bağıl nemde 15 ºC'de depolanmıştır. Analizler 3 gün arayla gerçekleştirilmiştir. Solunum hızı, nem kaybı ve kalite parametrelerindeki değişiklikler kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında kaplanmış şeftalierde oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Maksimum kabul edilebilir raf ömrü 15 ºC'de kontrol örnekleri için 15 gün iken kaplanmış örneklerde kabul edilebilirlik sodium aljinat için 21 gün, metil selüloz için 24 gün olarak gözlemlenmiştir (Maftoonazad ve ark., 2008).

Tekstil ve kâğıt sanayisi başta olmak üzere birçok selüloz esaslı ürünün üretimi, farklı endüstrilerde geleneksel selüloz kaynakları olarak pamuk ve odunsu bitkisel ürünlerden karşılanmaktadır. Enerji, inşaat ve tekstil gibi rekabet eden endüstrilerde pamuk ve odunsu bitkilerin aşırı kullanımı ve birçok bölgede bu ürünlerin üretiminin olmadığı göz önüne alındığında tüm endüstriler için gerekli miktarda bu ürünlerin tedarik edilmesini imkânsız kılmaktadır. Bu nedenle, su ve otsu bitkiler ve tarımsal ürünler gibi diğer kaynaklara artan bir ilgi duyulmaktadır. Son zamanlarda araştırmacılar selüloz ekstraksiyonu için odunsu olmayan bitkiler üzerine odaklanmışlardır. Bu bitkisel kaynaklar daha az lignin içerdikleri için selüloz ekstraksiyonunu ve saflaştırılmasını kolaylaştırır. Bu kaynaklarda ekstraksiyon prosesi, selüloz saflaştırılmasında delignifikasyon basamağına ihtiyaç duymadığı için zararsızdır ve daha az enerji tüketilir (Jmel ve ark. 2019).

Yeşil bir makroalg olan ve verimli bir şekilde bulunan *Ulva lactuca* türünden selüloz özütlenmiştir. Asit hidrolizi ile özütlenen selüloz saflığı kontrol edilmiştir. FTIR analizleri hemiselüloz kontaminasyonlarından olan üronik esterlerin olmadığını ve ticari selüloz AVICEL ile aynı fonksiyonel gruplar gösterdiği gözlemlenmiştir. Kristalinite indeksi ticari selülozda % 82 iken makroalgden elde edilen selülozda % 59 olarak ölçülmüştür. Termogravimetrik analiz sonucu her iki selülozun termal davranışı 360 ^{o}C'deki bozunma piki ile aynı olduğu görülmüştür. Fizokimyasal özelliklerinin yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanı ve bunun sonucu olarak yüksek su alıkoyması gibi reolojik özellikler gözlemlenmiş. Sonuçlar odunsu bir selüloz kaynağına alternatif bir kaynak olarak alglerin kullanılabileceğini göstermiştir (Jmel ve ark. 2019).

Yeşil makroalg olan *Enteromorpha sp.* türünden selüloz izole edilmiş ve fizokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Selüloz içeriği yaklaşık % 21,4 olarak elde edilmiştir. FTIR analizleri, hemiselüloz kontaminasyonunun olmadığını teyit eden asetil veya üronik asit esterlerinin olmadığını göstermiş. % 36'lık kristalinite indeksi özütlenen selülozun, X ışınları difraksiyonuyla elde edilen sonuçları yüksek derecede amorf bir karaktere sahip olduğunu göstermiştir (Jmel ve ark., 2016).

Başka bir çalışmada *Cladophora glomerata* yeşil makroalg türünün, selüloz nanoliflerin elde edilmesinde umut verici bir metaryal olarak ifade edilmiştir. Selüloz nanoliflerin üretilmesi için enzimatik ön işlem ile ve ön işlem olmaksızın mikroakışkanlaştırıcı ile özütleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Mikroakışkanlaştırıcının geçiş sayısı arttırılarak aynı boyutlarda ve düşük kristalinitede selüloz nanolif elde edilmiştir. Enzimatik hidrolizli ön işlemle kombine edilmiş mikroakışkanlaştırıcı yöntem ile elde edilen selüloz nanoliflerin kristalinitesinde azalma olmasına rağmen çap dağılımında küçük değişiklikler gözlemlenmiştir. Alg selüloz nanolifi, ağartılmış okaliptus pulpundan elde edilen selüloz nanolif ile karşılaştırılmış ve alg selüloz nanoliflerin önemli derecede daha yüksek kristaliniteye daha küçük çapta ve daha iyi termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür (Xiang ve ark., 2016).

Yapılan başka bir çalışmada ham materyal kaynağı olarak yüksek kaliteli selüloz nanokristalleri üretmek için atık haldeki kırmızı algler kullanılmış ve izole edilen selüloz

nanokristallerin kuvvetlendirici etkisi üzerinde çalışılmıştır. Kırmızı alg atıkları saf selüloz mikroliflerin elde edilmesi için kimyasal olarak alkali ve ağartma işlemlerinden sonra kristal yapının elde edilmesi için asitle hidroliz işlemlerinden geçirilmiştir. Ham haldeki atık kısım ile özütleme işleminden sonra elde edilen selüloz nanokristaller farklı aşamalarda analitik teknikler kullanılarak karakterize edilmiş, nanometrik skalada çap ve uzunluklar elde edilmiştir. Özütlenen selüloz nanokristaller optik saydamlığın yanı sıra termal ve gerilim özellikleri ile polivinil alkol nanokompozit film üretimi için nano dolgu materyali olarak kullanılmıştır (El Achaby ve ark., 2018).

Selüloz nanolif üretiminde mekaniksel işlemler için gerekli enerji ve zaman tüketimini azaltmak amacıyla selüloz nanolif kaynağı olarak *Nannochloropsis oceanica* türü mikroalg ile çalışılmıştır. Lipit ve protein ekstraksiyonuyla, saflaştırmayla ve yüksek enerjili mekaniksel bir işlem kulanılmadan TEMPO ortamında oksitleme işlemi ile hafif karıştırma altında selüloz nanolif elde edilmiştir. Mikroalg selüloz nanolifin kuvvetlendirici dolgu metaryali olarak uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi için liflerin mekaniksel gücü sonikasyonla indüklenmiş kesme metoduyla tahmin edilmiştir. Kesin bir tahmin elde edebilmek için düz lifleri ve bükülmüş lifleri ayırmada etkin bir yöntem geliştirilmiştir. Sonikasyonun neden olduğu kesme yönteminde mekanik dayanımı hesaplamak için sadece düz lifler kullanılmıştır. Sonuç olarak kuvvetlendirici dolgu metaryali olarak mekaniksel dayanımının odunsu selüloz nanoliflerinden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Lee ve ark., 2018).

Kuvvetlendirici dolgu materyali olarak selüloz nanolif gıda ambalajlamada kullanılmasının yanı sıra kağıt üretimi, kompozit üretimi, tıp, kozmetik, ecza sanayisi ve yiyecek gibi birçok farklı alanlarda da kullanılma potansiyeline sahiptir. Özel bir selüloz lifi olarak, selüloz nanolif sağlığa yararlarından dolayı hidroliz ve sindirimden kaçınmayı, zararlı maddeyi emmeyi, ve kolesterolü azaltmayı içeren gıdalarda diyet lifin yeni bir tipi olarak kullanılabilir. Sağlığa yararlı olmasının nedenlerinden biri olan yağ tutma kapasitesi diyet lifin önemli bir özelliğidir. Yağ tutma kapasitesi lifin toplam yük yoğunluğuna ve hidrofobikliğine bağlıdır. Geleneksel diyet lifin aksine, selüloz nanolif yüzeyi daha fazla hidroksil grupları içerir. Hidrofobik gruplar selüloz nanolifin yağ tutma kapasitesini geliştirmek için lifli selülozun yüzeyine potansiyel olarak ilave edilebilir

(Yan ve ark., 2018).

Yapılan bir çalışmada diyet lif olarak kullanımının sağlanması için bambu yaprakları kullanılarak selüloz nanolif elde edilmesi amaçlanmıştır. Yağ tutma kapasitesi gibi sağlığa yararlı olma durumunu güçlendirmek ve diyet lif olarak kullanılmasında yenilikçi selüloz nanolif hazırlanması için selüloz nanolifin yüzeyine oktenil süksinik anhidrat bağlanmıştır. Yüzeyin bu şekilde hidrofobikliğinin arttırılmasıyla selüloz nanolifin yağ tutma kapasitesinin 13 g'dan 18g'a kadar arttığı gözlemlenmiştir (Yan ve ark., 2018).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. *Ulva rigida* makroalgi

Ulva rigida yeşil makro alg türü Yalova Armutlu ilçesinde, (40º 50,946' K - 28º 82, 943'D) 2021-2022 yılı içerisinde dört farklı istasyonda ve her mevsimin sonundaki aya (Ağustos, Kasım, Şubat ve Mayıs) karşılık gelen zaman diliminin sonlarında toplanmış ve örnekler ayrı ayrı kurutularak oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

3.1.2. *Chlorella vulgaris* mikroalgi

Yeşil mikroskobik alg türü olan *Chlorella vulgaris* mikroalgleri Trabzon Su Ürünleri Merkez Araştırma Enstitüsü Yetiştiricilik Biriminde Üretim tesislerinde üretimi gerçekleştirilip, kurutulup toz haline getirildikten sonra kullanıldı. Bunun yanı sıra AKUATİK Su Ürünleri Gıda Kozmetik Mühendislik şirketinden temin edilen, hücre duvarına ön işlem uygulanmış, selüloz hücre duvarı soyulmuş, besin takviyesi olarak kullanılan ve ticari olarak satışı gerçekleştirilen *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türü de tez çalışmasında kullanılmıştır.

3.1.3 .Bursa siyah inciri meyvesi

İhracat aşamasındaki Bursa Siyahı incirleri, Bursa'nın Gürsu ilçesinde yer alan Alara Fabrikasından temin edildi. Yaklaşık 60 kg incir örnekleri, soğuk hava deposu ve buz dolabı koşullarında depolanması için iki gruba ayrılarak kullanılmıştır.

3.1.4. Cihazlar

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan cihazlar, özellikleri ve kullanım amaçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Cihazların özellikleri ve kullanım amaçları

Cihaz Adı	**Özellikleri**	**Kullanım Amacı**
Ultrasonik destekli su banyosu	Lab Companion UCP-20	Ulvan bileşenlerini ekstrakte etmek için kullanılmıştır.
pH Metre	WTW İnoLab pH7110	Tampon çözeltilerin hazırlanmasında ve homojen hale getirilmiş örneklerin pH değerlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır.
Santrifüj	Hitachi CF15RN	Süpernatant kısım ile katı kısımların ayrılması için kullanılmıştır.
Etüv	Heraues Kendro 63505	Elde edilen ulvan bileşenlerinin ve filmlerin kurutulması için kullanılmıştır.
Kül Fırın	Protherm Furnaces	Kül analizi için kullanılmıştır.
Spektrofotometre	Termo Scientific Genesys 10S UV-VIS/ Cary 50 Conc, Varian	Toplam antosiyanin ve radikal tarama aktivitesi analizleri için kullanılmıştır.
Vorteks Karıştırıcı	VM-10, Wisd	Örnek karıştırmada kullanılmıştır.
Liyofilizatör	FreeZone 2,5 Plus, Labconco	Saflaştırılan örneklerin kurutulması için kullanılmıştır.
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Heidolph MF 3002	Toplam şeker analizi için kullanılmıştır.
Tekstür cihazı	TA-XT Plus Texture Analyser	Filmlerin mekaniksel analizleri ve meyvenin sertlik analizleri için kullanılmıştır.
Renk ölçüm cihazı	Konica Minolta CM-5	Meyvenin renk ölçüm analizleri için kullanılmıştır.
Analitik terazi	Precisa XB 220A	Analizlerde kullanılacak kimyasalların ve örneklerin tartımında kullanılmıştır.
Saf su cihazı	Elga DV 25	Analizlerde kullanılacak saf su eldesi için kullanılmıştır.
Protein yakma ünitesi	Buchi KjelDigester K-446	Protein analizi için kullanılmıştır.
Protein distilasyon ve Titrasyon ünitesi	Buchi KjelMaster K-375	Protein analizi için kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Cihazların özellikleri ve kullanım amaçları (devam)

Su banyosu	Kottermann	Sabit sıcaklıkta anlizleri gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır.
SEM	Carl Zeiss Evo 40, Germany	Saflaştırılan örneklerin yapı analizleri için kullanılmıştır.
FTIR	Thermoscientific, Nicolet 6700/ Perkin Elmer-Spectrum Two	Saflaştırılan örneklerin yapı analizleri için kullanılmıştır.
XRD	Bruker,D8 Advance	Saflaştırılan örneklerin yapı analizleri için kullanılmıştır.
TGA	TA Instruments / SDT 650	Saflaştırılan örneklerin yapı analizleri için kullanılmıştır.
DSC	Perkin Elmer DSC 4000	Saflaştırılan örneklerin yapı analizleri için kullanılmıştır.
ICP/MS	Agilent 7500CX	Mineral analizleri için kullanılmıştır.
Refraktometre	A.Krüss Optronic GmbH	Meyve örneklerinin suda çözülebilir kattı madde içeriklerinin belirlenmesi için kullanılmıştır.
Su aktivitesi cihazı	NOVASINA AG / LABMASTER-AW	Saflaştırılan örneklerin su tutma kapasitesi ve spesifik yüzey alanı analizi için kullanılmıştır.
Viskozimetre	Ubbelohde viskozimetresi	Viskozite ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

3.1.5. Kimyasallar

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kimyasallar

Kimyasal Adı	**Firma**	**Katalog Numarası**
ABTS	Sigma-Aldrich	A1888
Asetik asit	Sigma-Aldrich	27225
Aseton	Sigma-Aldrich	34850
Bakır sülfat penta hidrat	Merck	63211297
Borik asit	Sigma-Aldrich	B6768
Çinko asetat	Sigma-Aldrich	25044
Dietil eter	Sigma-Aldrich	60-29-7
DPPH	Sigma-Aldrich	D9132-56
Etanol	İsolab	920.027
Fenol	Tekkim	201122.01002
Gliserol	İsolab	927.023
Fenolftalein	Merck	107233
Folin reaktifi	Sigma-Aldrich	F9252
Fosforik asit	Sigma-Aldrich	7664-38-2
Gallik asit	Sigma-Aldrich	27645
Glikoz	Merck	6000209394
Hidroklorik asit	Merck	100314
Kalsiyum (II) klorür	Merck	1203638
Kitosan	AFG Bioscience	9012-76-4
Kloroform	Sigma-Aldrich	67-66-3
Kostik	İnovyn	1310-73-2
Metilen mavisi	İsolab	947.D05
Metanol	Merck	106007
Nitrik asit	Sigma-Aldrich	30709
Petrol eteri	Honeywell	32299
Potasyum hidrojen fosfat	AFG Bioscience	6281
Potasyum dihidrojen fosfat	Sigma-Aldrich	7778-77-0
Potasyum ferro-siyanit	Sigma-Aldrich	31254
Potasyum klorür	Codex Panreac	192151280
Sodyum aljinat	Sigma-Aldrich	9005-38-3
Sodyum bromür	Fisher Chemical	5/2640/53
Sodyum hidroksit	Sigma-Aldrich	795429
Sodyum hipoklorit	Tekkim	170520.0250
Sodyum klorit	Sigma-Aldrich	71388
Sodyum karbonat	İsolab	LR1430802AJW
Sodyum poatasyum tartarat	Fisher Chemical	2030479
Sülfürik asit	Honeywell	07208
TEMPO	Acros organics	200380250

3.1.6. Sarf malzemeler

Tez kapsamında kullanılan sarf malzemeler Çizelge 3.3 ’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Sarf malzemeler

Malzeme Adı	Firma	Katalog Numarası	Özellikleri
Kuvartz küvet	Borox Floresan Kuvars	G11411.035	3,5 mL, 190 - 2.500 nm
Kaynama taşı	Isolab	030.60.006	3,0-3,5 mm
Kjeldahl tartım kabı	Whatman	10313032	55 x 10 x 10 mm
Magnet	Isolab	057.01.040	40 x 8 mm
Mikropipet	Transferpette	20F08438	0,5 – 5 mL
Mikropipet	Transferpette	20C45497	100 – 1000 µL
Mikropipet	Eppendorf	2678677	100 – 1000 µL

3.1.7. Çözeltiler

Radikal tarama kapasitesi tayininde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

DPPH Yöntemi

- DPPH stok çözeltisi: $1x10^{-3}$mol/L DPPH stok çözeltisi metanol içinde 100 mL’ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

ABTS yöntemi

- ABTS radikal çözeltisi: 7 mM ABTS çözeltisi içinde 2,45 mM $K_2S_2O_8$ su ile çözülerek 24 saat boyunca karanlık ortamda bekletilmiştir. 24 saat sonra ABTS radikal çözeltisi su ile 1:10 oranında seyreltilerek hazırlanmıştır.
- Troloks çözeltisi: 0,1 g Troloks az miktarda metil alkol ile çözülüp toplam hacim 100 mL’ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Toplam fenolik madde tayininde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

- Lowry A çözeltisi: 0,1 M NaOH içinde %2’lik Na2CO3 çözülerek hazırlanmıştır.

- Lowry B çözeltisi: %1'lik NaKC4H4O6 içinde %5'lik CuSO4'ın çözünmesiyle hazırlanmıştır.
- Lowry C çözeltisi: Lowry A ve Lowry B çözeltileri 50:1 oranında karıştırılarak hazırlanmıştır.
- Folin-Ciocalteu çözeltisi: Folin-Ciocalteu reaktifinin 1:3 oranında saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.
- Gallik asit çözeltisi: 0,1 g Gallik asit az miktarda metil alkol ile çözülüp toplam hacim 100 mL'ye metil alkolle tamamlanarak hazırlanmıştır.

Kimyasal analizler için kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Protein Analizi için Kjeldahl Yöntemi

- %33'lük NaOH: 337 g NaOH 860 ml saf su içerisinde çözünrülür.
- %2'lik Borik asit: 20 g tartılır ve saf suyla 1000 mL'ye tamamlanır.
- 0,1 M HCl: %37' lik HCl den 8,28 mL alınır ve 1 litreye tamamlanır.

Toplam şeker analizi

- Fehling A**:** 35.64 g $CuSO_4.5H_2O$ destile suda çözündürülür. 500 mL'ye tamamlanır. Süzüldükten sonra renkli şişede saklanır.
- Fehling B**:** 173 g sodyum-potasyum tartarat (senyat tuzu) ve 50 g NaOH birlikte distile suda çözündürülür ve 500 mL 'ye tamamlanır. İki gün kendi halinde bırakıldıktan sonra süzülür.
- 5N NaOH**:** 200 g NaOH saf suda çözündürülüp 1000 mL 'ye tamamlanır.
- Stok İnvert Şeker Çözeltisi**:** 9.5 g sakkaroz 1 L'lik bir balonda yaklaşık 50 mL su ile çözdürülür. Üzerine 5 mL derişik HCl konulduktan sonra 3 gün 20-25°C'da inversiyona bırakılır. Bu süre sonunda balon çizgisine tamamlanır.
- Standart invert şeker çözeltisi**:** Stok invert şeker çözeltisinden 50 mL alınır. 5N NaOH ile nötürlendirdikten sonra 200 mL 'ye tamamlanır. Bunun 1 mL 'sinde 2,5 mg invert şeker vardır.
- *Carrez I (çinko asetat çözeltisi)**:*** 21.9 g çinko asetat destile su ile çözündürülür. Üzerine 3 mL glacial asetik asit eklendikten sonra 100 ml ye tamamlanır.

- *Carrez II (*potasyum ferro-siyanit*):* 10.6 g potasyum ferro-siyanid destile suda çözülür ve ve 100 mL ‘ye tamamlanır.
- Metilen Mavisi Çözeltisi**:** 2 g metilen mavisi suda çözülür ve saf su ile 1 litreye seyreltilir.
- Fenolftalein çözeltisi: %1’lik, 1 g Fenolftalein 100 mL %96 (v/v) etil alkolde çözündürülür.

Suda çözülebilir karbohidrat analizi

- %5’lik Fenol: 5 g fenol 100 mL saf suda çözündürülerek hazırlanır.

Titre edilebilir asitlik analizi

- 0,1 N NaOH: 4 g NaOH bir miktar saf suda eritilip 1000 mL’lik ölçü balonuna alınıp saf su ile 1000 mL’ye tamamlanır.

Toplam antosiyanin analizi

- 0,025 M pH 1,0 KCl tamponu: 1,86 g KCl 980 mL saf suda çzündürülür ve pH derişik HCl ile 1’e ayarlanır. Karışım saf su ile 1000 mL’ye tamamlanır.
- 0,4 M pH 4,5 Sodyum asetat tamponu: 54,43 g $CH_3CO_2Na{\cdot}3\ H_2O$ 960 mL saf suda çözündürülür ve pH derişik HCl ile 4,5’e ayarlanır. Karışım saf su ile 1000 mL’ye tamamlanır.

3.2. Yöntem

Tezde kullanılan yöntemler Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Çalışma metodolojisi

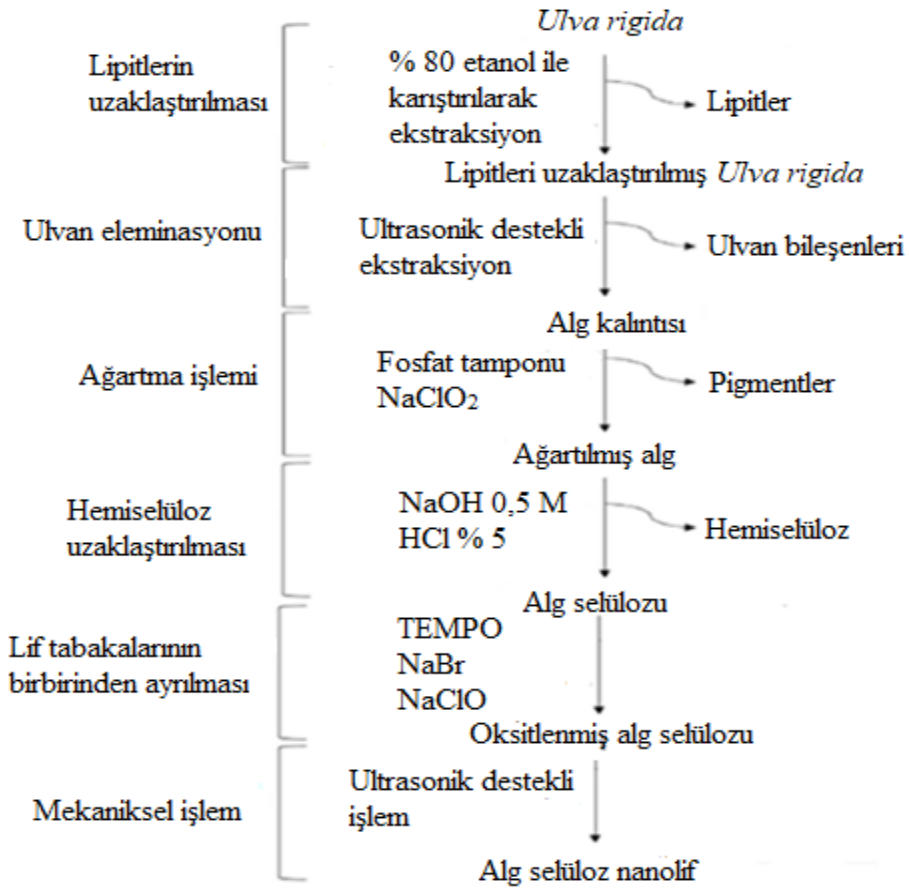
Yöntemler		**Analizin Yapıldığı Kurum**
	Örneğin temin edilmesi ve kurutulup toz haline getirme işlemi	Yalova-Armutlu/Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
Ulva rigida ile yapılan çalışmalar	Besin içeriklerinin mevsimsel olarak değişiminin incelenmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Toz halinde elde edilen örneklerin radikal tarama aktivitesi ve toplam fenol içeriklerinin belirlenmesi	Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
	Saflaştırma basamağında ağartma işleminin merkezi kompozit tasarımı ile optimizasyonunun gerçekleştirilmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Optimum koşullarda elde edilen alg selülozunun TEMPO ortamında oksidasyonu	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Yapı karakterizasyon analizleri	Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Labaratuvarı/ Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
Ulva rigida yeşil makroalg türünden elde edilen nanolifli yapı ile uygulamaya yönelik çalışmalar	Kompozit karışımların hazırlanması ve formülasyonların belirlenmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Film eldesine yönelik çalışmalar	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Elde edilen filmlerin SEM analizi	Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Labaratuvarı
	Film kalınlığı ölçümü	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Elde edilen filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyellerinin belirlenmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Elde edilen filmlerin su buharı geçirgenlik analizlerinin yapılması	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Bursa sihayı incirinin temin edilmesi ve kaplama işlemine hazır hale getirilmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Kaplama işleminin gerçekleştirilmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü

Çizelge 3.4. Çalışma metodolojisi (devam)

	Kaplanan incir örneklerinin dolap ve soğuk hava deposu koşullarında bekletilmesi	Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi/ Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Bekleme günlerinin sonunda incir örneklerinin fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal analizlerinin gerçekleştirilmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
Chlorella vulgaris ile yapılan çalışmalar	Örneklerin üretim aşaması ve temin edilmesi	Trabzon Su Ürünleri Merkez Araştırma Ensitüsü/AKUATİK Su Ürünleri Gıda Kozmetik Mühendislik Şirketi
	Üretimi yapılan tür ile ticari olarak satışı gerçekleştirilen türün besin içerikleri yönünden karşılaştırılması	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Hücre çeperi ön işlemden geçmiş ticari tür ile saflaştırma işleminin gerçekleştirilmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Toz halinde ağartılmış ve okside olmuş nanolifli mikroalg kalıntılarının yapı karakterizasyon analizlerinin gerçekleştirilmesi	Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Labaratuvarı/ Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
Chlorella vulgaris yeşil mikroalg türünden elde edilen nanolifli yapı ile uygulamaya yönelik çalışmalar	Kompozit karışımların hazırlanması ve formülasyonların belirlenmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Film eldesine yönelik çalışmalar	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Elde edilen filmlerin SEM analizi	Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Labaratuvarı
	Film kalınlığı ölçümü	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyellerinin belirlenmesi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
	Filmlerin su buharı geçirgenlik analizi	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü

3.2.1. *Ulva rigida* yeşil makroalg türü ile yapılan çalışmalar

Tez çalışması boyunca *Ulva rigida* yeşil makro alg türü, yenilebilir deniz yosunu türleri arasında yer alması nedeniyle besin ve mineral içeriklerinin mevsimsel değişimi incelendi. Saflaştırma basamağının ilk basamağında lipitler uzaklaştırıldıktan sonra ikinci basamağında sülfatlı polisakkaritlerden olan ulvan bileşenlerinin eleminasyonu optimizasyon işlemi ile gerçekleştirildi. Lipitler ve ulvan bileşenleri uzaklaştırıldıktan sonra üçüncü basamakta ağartma işlemi optimizasyon işlemi ile gerçekleştirildi. Saflaştırmanın dördüncü ve beşinci basamaklarında sırasıyla ağartılmış alg kalıntısı alkali ve asitli ortamlarda bekletilerek saf halde alg selülozu elde edildi. Son basamakta elde edilen alg selüloz lif demetlerinin çap olarak nano boyuta indirgemek için TEMPO ortamında oksidasyon işlemi gerçekleştirilerek alg nanoselülozu elde edildi.



Şekil 3.1. *Ulva rigida* yeşil makro alg türünden nano lifli yapının eldesine yönelik ekstraksiyon basamakları

3.2.2. Örneğin temin edilmesi ve kurutulup toz haline getirme işlemi

Ulva rigida yeşil makro alg türü Yalova Armutlu ilçesinde, (40º 50,946' K - 28º 82, 943'D) 2021-2022 yılı içerisinde dört farklı istasyonda ve her mevsimin sonundaki aya karşılık gelen zaman diliminin sonlarında toplanmıştır. Toplanan deniz yosunları deniz suyu içerisinde tutulduktan sonra çeşme suyu ile iyice yıkanıp sucul organizmalar, kum tanecikleri ve epifit bitkiler gibi istenmeyen canlılardan temizlendikten sonra güneş ışığı değmeyecek şekilde 3 gün boyunca gölgede kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kurutulduktan sonra öğütülüp toz haline getirildi ve 350 µm'lik elek açıklığından geçirilmiş toz halindeki deniz yosunları karanlıkta oda sıcaklığında muhafaza edilerek analiz işlemlerinde kullanıldı.



Şekil 3.2. Örneğin temin edilmesi ve kurutulup toz haline getirilmesi

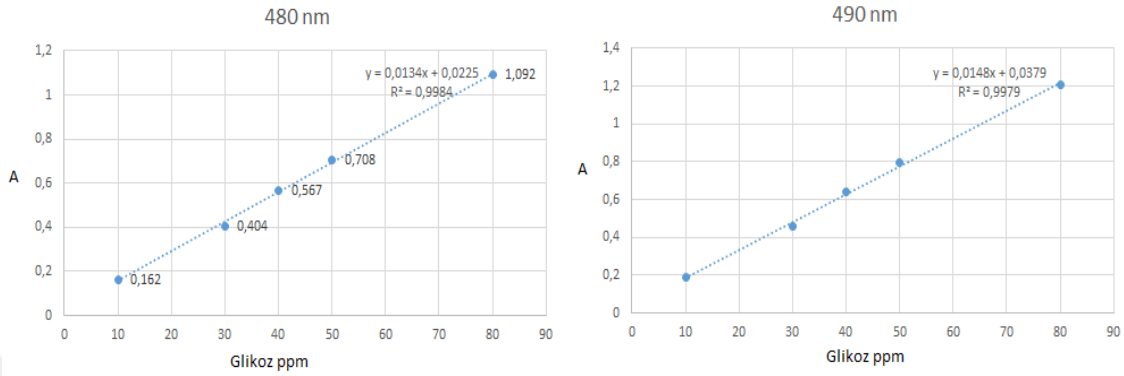
3.2.3. Besin içeriklerinin mevsimsel olarak değişiminin incelenmesi

Çevresel parametreler ve mevsim değişimlerinin deniz yosunlarının biyokimyasal bileşenleri ve büyümeleri üzerine önemli etkiye sahip olduklarını gözlemlemek amacıyla her mevsimin sonundaki aya karşılık gelen dönemlerde deniz yosunu *Ulva rigida* belirlenmiş bölgelerden toplanarak analize hazır hale getirildikten sonra karbohidrat, protein, lipit ve kül içerikleri belirlenmiştir.

3.2.3.1. Karbohidrat analizi

Karbohidrat içeriği, DuBois ve ark. (1956) tarafından geliştirilen kolorimetrik bir yöntem olan H_2SO_4 - fenol yöntemiyle belirlenmiştir. Bunu için glikoz çözeltisi standart olarak kullanılmış 480 nm ve 490 nm dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla 480 nm'ye karşılık gelen absorbans değeri ile toplam pentoz miktarı ve 490 nm'ye karşılık gelen absorbans değeri

ile toplam heksoz miktarı ayrı olarak belirlendikten sonra yüzde olarak hesaplanıp toplanarak sonuç g/100g kuru maddede glikoz miktarı cinsinden verilmiştir.



Şekil 3.3. 480 nm ve 490 nm dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrileri

3.2.3.2. Protein analizi

Protein içeriği AOAC 990.03 metoduna göre belirlenmiştir. Bunun için yaklaşık 1 g kadar kurutulmuş toz örnek 25 mL derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek yaş yakma yöntemiyle yakma işlemi gerçekleştirildi. İçerisinde yanmış halde örnekler bulunan tüpler, Buchi protein cihazına takılmıştır. Analiz sonunda harcanan ayarlı 0,1N HCl asitten sarf edilen miktar kaydedilmiştir. Aşağıdaki formüle göre protein içeriği hesaplanmış azot çevirme faktörü 6,25 olarak alınmıştır ve sonuç g/100g kuru maddede yüzde olarak verilmiştir.

Protein Miktarı (%) = $[(V_1-V_0)$ x F_1xF_2x 0,014007xNx 100] /M (3.1)

Burada;

V_1 = Harcanan 0,1 M HCI hacmi (mL)

V_0 = Kör Harcanan 0,1 M HCI hacmi (mL)

F_1 = Azotun proteine çevirme faktörü

F_2 = HCl'nin faktörü

N = HCl'nin Normalitesi

M = Numune ağırlığı (g)'dır.

3.2.3.3. Lipit analizi

Lipit içeriği TS EN ISO 659 standardına göre belirlenmiştir. Bunun için yaklaşık 10 g kurutulmuş toz örneklerinin ektraksiyon kartuşlarına tartımı yapılmış ve soxhelet ekstraksiyon cihazına yerleştirilmiştir. Bu esnada önceden 105 ºC'de kurutulmuş ve boş tartımı alınmış balona yeterli miktarda çözücü (petrol eteri) ilave edilmiştir. Balon ekstraksiyon cihazına bağlanıp ve cihaz elektrikli ısıtıcı tabla üzerine yerleştirilmiştir. Sıcaklık, geri damıtma hızı dakikada en az üç damla olacak şekilde ayarlanmıştır (orta derecede kaynama). Ekstraksiyon süresi 4 saat olarak uygulandıktan sonra balon ve muhtevası desikatörde 1 saat soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra balonun son tartımı alınarak lipit içeriği aşağıdaki formüle göre gravimetrik olarak hesaplanmış ve sonuç g/100g kuru maddede yüzde olarak verilmiştir.

Lipit (%) = (c-b) x 100/A (3.2)

A: Tartılan numune

b: Balonun darası

c: Balonun darası + Ham yağ

3.2.3.4. Kül analizi

Kül içeriği TS EN ISO 2171 standardına göre belirlenmiştir. Bunun için yaklaşık 3 g kadar toz örnek porselen krozelerde tartılarak etanol ile ön yakma işleminden geçirilmiştir. Yaklaşık 6 saat boyunca 550 ºC deki kül fırında bekletildikten sonra kül içeriği gravimetrik olarak hesaplanmış ve sonuçlar g/100 g kuru maddede yüzde olarak verilmiştir.

Kül miktarı (K) yüzde ağırlık olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$\% K = (m_1-m_0) /m \times 100$ (3.3)

Burada:

K: Kül miktarı, %

m_0: Kül krozesinin ağırlığı, g

m: Küllendirmeden önce deney numunesinin ağırlığı, g

m_1: Küllendirmeden sonra deney numunesinin ve kül krozesinin ağırlığı

3.2.4.Mineral içeriklerinin mevsimsel olarak değişiminin incelenmesi

Mineral içerikleri NMKL 186 metoduna göre Agilent 7500CX ICP/MS cihazı ile belirlenmiştir. Örnekler mikrodalga vessel kaplarına 0,5 g civarında tartılmış, üzerine 4 mL HNO_3 ve 1 mL H_2O_2 ilave edildikten sonra karıştırılmış ve 15-20 dk beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra vessel hücreleri kapatılıp, yakma işlemi mikrodalga koşullarında gerçekleştirilmiştir. Yakma işlemi sonunda, vessel kapları soğuduktan sonra kapakları dikkatlice açılıp, vessel içeriği 50 mL'lik bir balon jojeye süzülmüştür. Tamamen aynı işlemler uygulanarak örnek olmadan bir de kör numune hazırlanmıştır. Cihaz (ICP – MS) çalışma koşullarına uygun olarak %0,5 HCl olacak şekilde üzerine 675 µL HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen süzüntü 50 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra cihaza verilmek üzere kör ve numuneler Millipore Millex-HV (Hydrophilic PVDF 0,45 µm) membran filtreden viallere süzülmüştür.

Analize hazırlanmış ve viallere süzülmüş olan örnekler, oto örnekleyici üzerindeki yerlerine yerleştirilip, metot çalıştırılıp ve enjeksiyon yapılmıştır. Sonuçlar makro elementler için kuru ağırlıkta mg/g olarak mikro elementler için µg/g olarak verilmiştir.

Analitik standardın konsantrasyonuna karşılık gelen RATIO değeri veya CPS (countpersecond) değerine göre çizilen kalibrasyon eğrisinden örnekteki kalıntı miktarı hesaplanmıştır. Örnekteki miktar aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur. Sonuç hesaplanırken cihazda numune için okunan konsantrasyon değerinden kör numunenin konsantrasyonu çıkarılıp seyreltme faktörü ile çarpılması sonucu numunedeki elemente ait miktar hesaplanmıştır.

$$X\ (\mu g\ /kg) = (C - K) \times (V/W) \qquad (3.4)$$

X = Örnekteki metal miktarı (µg /kg)

C = Kalibrasyon eğrisinden okunan örnek konsantrasyonu (µg/L)

K = Kalibrasyon eğrisinden okunan kör konsantrasyonu (µg /L)

V = Analize hazırlanmış örnek hacmi (mL)

W = Örnek miktarı (g)

3.2.5. Toplam karotenoid, klorofil a ve klorofil b içeriklerinin mevsimsel olarak değişiminin incelenmesi

Toplam karotenoid, klorofil a ve klorofil b içerikleri Lichtenthaler ve Wellburn (1985) tarafından geliştirilen spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Bunun için toz halindeki örneklerden 1 g alınarak saf dietil eter çözücüsüyle muamele edildi. Karışım 10.000 rpm'de 4 ºC'de 15 dk boyunca santrifüj edildi. Ayrılan supernatantların aşağıdaki eşitliklerde belirtilen absorbans değerleri okutularak sonuçlar klorofil a ve klorofil b için kuru ağırlık mg/100g olarak, toplam karotenoid için kuru ağırlık mg/kg olarak verilmiştir.

$$C_a = 10{,}05A_{662} - 0{,}766A_{644} \quad (3.5)$$

$$C_b = 16{,}37A_{644} - 3{,}140A_{662} \quad (3.6)$$

$$C_{x+c} = 1000A_{470} - 1{,}280C_a - 56{,}7\ C_b/230 \quad (3.7)$$

3.2.6. Lipitlerin uzaklaştırılması ve ulvan bileşenlerinin elde edilmesinde merkezi kompozit tasarımının kullanılmasıyla optimizasyon işleminin gerçekleştirilmesi

Ulvan bileşenlerinin nicel verimi ve kalitesi uygulanan ekstraksiyon ve saflaştırma işlemlerine bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Ekstraksiyon koşullarının seçimi genellikle ulvan bileşenlerinin fizikokimyasal özelliklerine ve bitki hücre duvarının diğer bileşenleri ile spesifik etkileşimlerine dayanır (Robic ve ark., 2009). Ekstraksiyon işlemi için optimum şartların belirlenmesinde yüksek verimlilik, yüksek seçicilik ve düşük degredasyon olmak üzere üç kriter göz önünde bulundurulur (Kidgell ve ark., 2019). Ekstraksiyon verimliliği, biyokütlenin ön arıtma işleminden, ekstraksiyon sıcaklığından, parçacık boyutu katı/sıvı oranından ve ekstraksiyon süresinden etkilenir.

Polisakkaritlerin ekstraksiyon verimliliği üzerine kuaterniyum amonyum tuzları, organik solventler, basınçlı sıvı ekstraksiyonu gibi tamamlayıcı tekniklere araştırmacılar uzun yıllardır odaklanmışlardır (Santoyo ve ark., 2011). Son zamanlarda ultrasonik destekli ekstraksiyon, farklı bitkisel materyallerden polisakkaritleri izole etmek için kullanılan alternatif bir metot olarak kullanılmaktadır. Geleneksel metotlarla karşılaştırıldığında sıcak su ile yapılan ekstraksiyon işlemi zamanın uzun olmasının yanı sıra düşük bir verimle gerçekleşir. Bu nedenle ultrasonik destekli ekstraksiyon ulvan bileşenlerinin izole

edilmesi için alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu durum düşük frekansta kütle transferini kolaylaştırarak ekstraksiyon verimliliğinin arttırılmasına, zamanın kısaltılmasına ve daha termostabil bileşenlerin elde edilmesine imkân tanır (Vinatoru ve ark., 1997). Ayrıca bu teknoloji atmosferik basınç koşulları altında sıcaklık gelişiminin kontrol edilerek kullanımı nedeniyle kolay, güvenli, ekonomik ve tekrarlanabilirdir (Vieira ve ark., 2013). Bununla beraber ekstraksiyon işleminden sonra gerekli filtrasyon basamağı ve yüksek frekanslarda çalışılması durumunda bileşenlerin olası bozunmaları ultrasonik destekli ekstraksiyonun dezavantajlı tarafını oluşturmaktadır. Ultrasonik destekli ekstraksiyon ile optimum şartlara erişilmesinde bitki orjininin hücre duvarındaki yapısal farklılıkların önemli bir rol oynadığı yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Babamoradi ve ark., 2018; Chen ve ark., 2011; Nuerxiati ve ark., 2019).

Çalışmada, orta düzeyde bir güç üreten (37 kHz) ultrasonik banyo kullanarak sıcaklık, zaman, kütle/solvent oranı ve pH değişkenleri temel parametreler olarak değerlendirip yüzey yanıt metodolojisinin istatiksel teknikleri kullanılarak *Ulva rigida* yeşil makroalg türünden sülfatlı polisakkaritlerin ultrasonik destekli ekstraksiyonu ile farklı değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Ek olarak izole edilmiş sülfatlı polisakkaritlerin karakterizasyon işleminin yanı sıra antioksidan aktivitelerinin test edilmesi amaçlanmıştır.

Öğütülmüş 30 g örnek ve %80 etanol ile oda sıcaklığında gece boyunca sabit mekaniksel karıştırıcıyla karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Sıvı kısmın (supernatant) 10 dk boyunca 6000 rpm'de 10 °C'de santrifüj işlemiyle ayırma işlemi gerçekleştirildi. Ayrılan katı kısım yeniden etil alkol ile yıkama işleminden geçirildi ve asetonla durulandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kurutulmuş örnekler pH 2-10, sıvı/katı oranı (mL/g) 15-75, sıcaklık 40-80 (°C) ve zaman 50-130 (dk) olacak şekilde ultrasonik destekli su banyosunda (Isolab, Germany, 37 kHz, 120 W) sonikasyon ile ekstraksiyon işleminden geçirildi. Ekstraklar 10 dakika için 10.000 rpm' de 10 °C'de santrifüj edildi. Supernatant ayrıldıktan sonra %99'luk etanol, %70'lik etanol konsantrasyonu elde edecek şekilde sıvı kısmın üzerine ilave edildi ve daha sonra 4 °C'de gece boyunca muhafaza edildi. Çöken kısım, 9400 rpm' de 10 dk için 10 °C'de santrifüj edilerek ayırma işlemi gerçekleştirildi. Ayrılan kısım %99 etanol ile yıkama işleminden geçirildi ve daha sonra aseton ile

durulama işlemi yapıldı. Elde edilen katı kısım 40 °C'de kurumaya bırakıldı. Sabit bir tartıma gelinceye kadar elde edilen polisakkaritler analitik bir terazi ile tartılarak ileri analizler için oda sıcaklığında muhafaza edildi.



Şekil 3.4. Ulvan bileşenlerinin ekstraksiyon prosesinin şematik gösterimi

3.2.6.1. Deneysel tasarım

Kodlanmış seviyeler ile dört faktörlü ekstraksiyon değişkenlerinin optimal kombinasyonlarının belirlenmesi için yüzey yanıt yöntemlerinden (RSM) merkezi kompozit dizaynı kullanıldı.

Merkezi kompozit tasarımında toplam deney sayısını hesaplamak için $N = 2^k + 2k + 1$ eşitliği kullanılır. Burada k değişken sayısıdır. Merkezi kompozit tasarımı ile tahmini değerlerin hesaplanmasında tüm etkileşim terimlerini içeren ikinci dereceden polinom denklemi kullanılır.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2$$

Burada y yanıtkan değişkenidir, bo kesim değerini; x_1 , x_2 , x_3, x_4 seçilen değişkenlerin temel etkilerini; x_1x_2 ,x_1x_3 , x_1x_4, x_2x_3, x_2x_4, x_3x_4 seçilen değişkenlerin birbirleriyle etkileşimlerini; x_1^2, x_2^2, x_3^2, x_4^2'de eşitliğin star noktalarını ifade etmektedir

(Montgomery, 2005; Myers ve ark., 2016). Değişkenler belirlendikten sonra oluşturulan deneysel dizayn tablosuna göre deneyler yapılır. Ekstraksiyon sıcaklığı (40-80 °C), ekstraksiyon zamanı (50-130 dk), sıvı/katı oranı (15-75 mL/g) ve pH (2-10) aralıklarında olacak şekilde *Ulva rigida* yeşil makroalg türünden sülfatlı polisakkaritlerin ekstraksiyonunun optimize edilmesi için bağımsız değişkenler seçildi. Ekstraksiyon verimliliğinin belirlenmesi için DuBois ve ark. (1956) tarafından geliştirilen H_2SO_4-Fenol yönetimiyle kolorimetrik olarak geçekleştirilen ve spektrofotometre ile elde edilen 480 nm' deki absorbans değerleri, toplam kütleyle ilişkilendirilmiş ve her bir deney koşulu içinde elde edilen toplam ulvan miktarı, kalibrasyon eğrisinden toplam pentoz miktarı cinsinden yüzde bileşimi olarak ifade edilmiştir.

Kodlanmış bağımsız değişkenler Çizelge 3.5' de gösterildiği gibidir. 4 Faktör ve her bir faktör için kodlanmış seviyeler 4 faktör için: $2^4 + 2*4 + 1 = 25 + 5$ (tekrarlanan deney) =30 deney yapılmıştır.

Çizelge 3.5. Bağımsız değişkenler ve yanıt seviyeleri

Faktör	Kodlanmış seviyeler				
	-2	-1	0	1	2
pH (x_1)	2	4	6	8	10
Sıcaklık (°C) (x_2)	40	50	60	70	80
Zaman (dk)(x_3)	50	70	90	110	130
Sıvı/katı oranı (mL/g) (x_4)	15	30	45	60	75

3.2.6.2. FTIR spektroskopisi

İşlem görmemiş toz halindeki örnek, lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örnek ve ekstrakte edilmiş sülfatlı ulvan bileşenlerinin 1 gramı 300 mg KBr ile öğütüldü ve geçişken kızıl ötesi spektroskopisi için diske preslenme işleminden geçirildi. FT-IR spektrumu (Thermoscientific, Nicolet 6700) için 2 cm^{-1}'lik bir çözünürlükte 450-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ölçümler gerçekleştirildi.

3.2.6.3 SEM analiz ve görüntüleri

İşlem görmemiş toz halindeki örnek, lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örnek ve ekstrakte edilmiş sülfatlı ulvan bileşenlerinin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için SEM (Carl Zeiss Evo 40, Germany) kullanılmıştır. Örnekler altın ile kaplanarak vakum altında, iletken bir yapıştırıcı aracılığıyla SEM plakasına tutturularak analiz edildi.

3.2.7. Toz halinde elde edilen örneklerin radikal tarama aktivitesi ve toplam fenolik madde içeriklerinin belirlenmesi

3.2.7.1. DPPH radikal tarama aktivitesi

İşlem görmemiş toz halindeki örnek, lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örnek ve ekstrakte edilmiş sülfatlı ulvan bileşenlerinin DPPH radikal tarama aktivitesi Şahin ve ark. (2012) geliştirdiği yöntemle ölçülmüştür. Saf suda çözündürülmüş x mL örnek, metanolde çözündürülmüş 1 mM DPPH çözeltisinin 0,18 mL'si ile karıştırılmış, toplam hacim metanol ile 3 mL'ye tamamlanmış ve karıştırılmıştır. Test tüpü 30 dk karanlıkta bekletilmiş ve süre sonunda UV-VIS spektrofotometrede (Cary 50 Conc, Varian) 515 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur ($A_{örnek}$). Aynı işlem kör örnek için 0,18 mL DPPH ve (3-0,18) mL metanol ilavesi ile tekrarlanmış ve okunan absorbans değeri $A_{kör}$ olarak kaydedilmiştir. Ekstraktların % inhibisyon değeri hesaplanmıştır.

DPPH· radikal tarama aktivitesi % inhibisyon değeri = $(A_{kör} - A_{örnek}) / A_{kör}$

Troloks derişimine göre % inhibisyon değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiğinden antioksidan aktivite değerleri mg troloks/g örnek şeklinde hesaplanmıştır.

3.2.7.2. ABTS radikal tarama aktivitesi

İşlem görmemiş toz halindeki örnek, lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örnek ve ekstrakte edilmiş sülfatlı ulvan bileşenlerinin antioksidan radikal tarama aktivitesini belirlemek için antioksidanların radikal katyonlarını inhibe etmesi esasına dayanan ABTS yöntemi kullanılmıştır (Re ve ark., 1999; Şahin ve ark., 2012). Bu yöntemde 0,2 mL saf

suda çözündürülmüş ulvan bileşenleri 3,8 mL etanol ile karıştırılır ve ardından 1,0 mL ABTS· radikal katyon çözeltisi eklenerek 6 dk beklenmiştir ($A_{örnek}$). UV-VIS spektrofotometrede (Cary 50 Conc, Varian) 734 nm de örneklerin absorbansı ölçülmüştür. Daha sonra 4,0 mL etanol ile 1,0 mL ABTS· karıştırılıp 6 dk beklenmiştir. ($A_{kör}$). Örneklerin ve standart troloks çözeltilerinin % inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

ABTS· radikal tarama aktivitesi % inhibisyon değeri = $(A_{kör} - A_{örnek}) / A_{kör}$

Troloks derişimine göre % inhibisyon değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiğinden antioksidan kapasite değerleri troloks eşdeğeri olarak belirlenmiştir.

3.2.7.3. Toplam fenolik madde tayini

Örneklerin toplam fenolik madde tayini için Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılmıştır (Şahin ve ark., 2015; Singleton ve ark., 1999). Saf suda çözündürülmüş örneklerden 0,2 mL alınarak 1,8 mL saf su ve 2,5 mL Lowry C çözeltileri karışıma eklenerek iyice karıştırılır. UV-VIS spektrofotometre (Cary 50 Conc, Varian) kullanılarak 750 nm'de absorbans ölçümleri alınan örneklerin, kalibrasyon grafiği için gallik asitin artan derişimlerine ait çözeltiler standart olarak kullanılmış ve fenolik madde miktarları gallik asit eşdeğeri (GE) olarak ifade edilmiştir.

3.2.7.4. İstatiksel analizler

İstatiksel analizler Design Expert programı (7.0.0 versiyonu) kullanılarak gerçekleştirildi. Bütün deneyler üç tekerrürlü olacak şekilde yapıldı ve elde edilen veriler standart sapma değerleri ile verildi. Nicel verilerin karşılaştırılmasında varyans (ANOVA) analizi kullanıldı. Farklılıklar Duncan's testi ($p < 0.05$) kullanılarak hesaplandı.

3.2.8. Saflaştırma basamağında ağartma işleminin merkezi kompozit tasarımı ile optimizasyonunun gerçekleştirilmesi

Saflaştırma basamağının daha verimli bir şekilde gerçekleşmesi için Ulvan bileşenlerinin elde edildiği optimum koşullar belirlendikten sonra ağartma işleminin en uygun

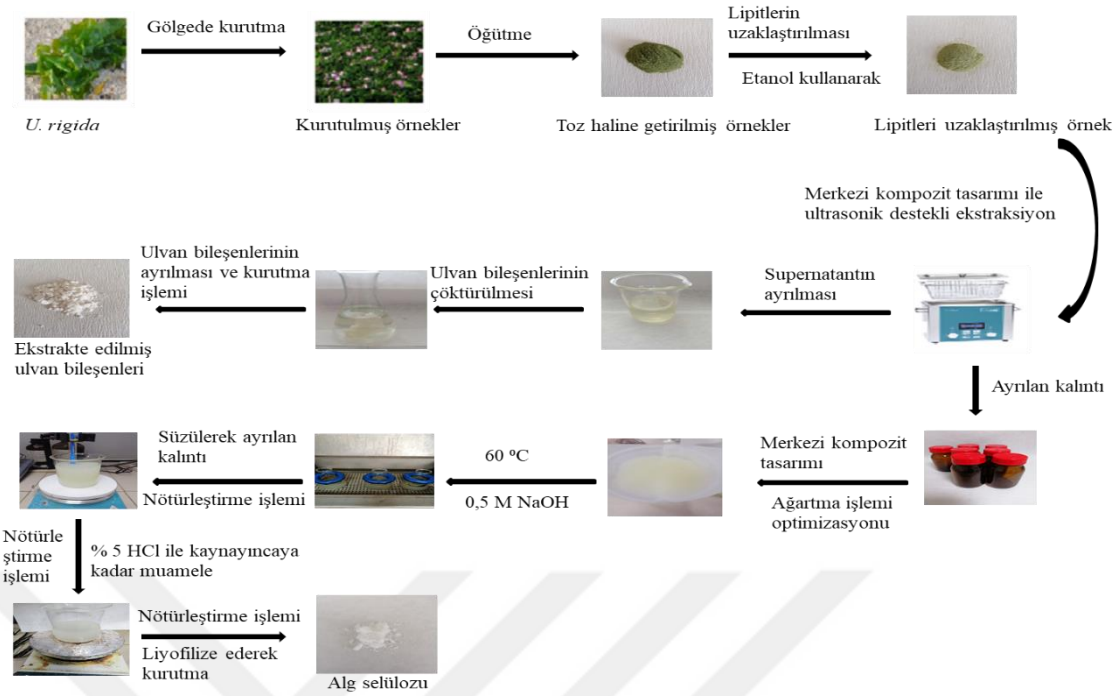
koşullarının belirlenmesi için selüloz eldesinin gerçekleştirilmesine yönelik merkezi kompozit tasarımı ile optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Ulvan bileşenlerinin elde edildiği optimum koşullar uygulandıktan sonra elde edilen alg kalıntısından ağartma işleminin gerçekleştirilmesi için, en uygun koşulların belirlenmesinde merkezi kompozit tasarımı ile optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Bunun için kodlanmış seviyeler ve buna karşılık gelen faktörler aşağıdaki gibidir.

Çizelge 3.6. Ağartma işlemi için bağımsız değişkenler ve kodlanmış seviyeler

Faktör	**Kodlanmış seviyeler**				
	-2	-1	0	1	2
pH (0,1 M Fosfat tamponu)	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Zaman (dk)	40	60	80	100	120
Sıcaklık (°C)	60	65	70	75	80
$NaClO_2$(%)	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50

4 faktör için:$2^4 + 2*4+1$= 25 + 5 (tekrarlanan deney) =30 deney yapılmıştır.

25 farklı ve 5 tekrarlanan toplamda 30 kodlanmış deney koşullarında ağartma işleminden sonra elde edilen ağartılmış alg kalıntıları, kalıntı hemiselüloz miktarının uzaklaştırılması için 0,5 M NaOH alkali ortamında 60 °C'de su banyosunda bir gece bekletildi. Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirilip elde edilen kalıntılar fosfat tamponuyla nötürleştirilip saf suyla yıkama işlemi geçekleştirildi. Bu işlemden sonra elde edilen kalıntılar % 5'lik HCl ile kaynayıncaya kadar muamele edildikten sonra bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirilip elde edilen kalıntı fosfat tamponuyla nötürleştirildikten sonra saf suyla yıkama işlemi gerçekleştirildi. Son aşamada her bir deney koşulunda elde edilen alg selülozu kurutulduktan sonra, başlangıçta lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki miktar dikkate alınarak saflaştırılmış selülozun verim hesabı gerçekleştirilmiştir. Selüloz miktarı (%) = (kurutulmuş alg selülozu/lipitleri uzaklaştırılmış alg kalıntısı) x 100 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Alg selülozunun elde edilme prosesinin şemetik gösterimi

3.2.9. Optimum koşullarda elde edilen alg selülozunun TEMPO ortamında oksidasyonu

Optimum koşullar uygulanarak elde edilen alg selülozu yaş haldeyken TEMPO ortamında oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu işlem için 1,2-1,3 g arlığında yaş alg selülozu, 0,019 g TEMPO ve 0,18 g NaBr 100 mL saf su ile karıştırıldıktan sonra oksidasyon işleminin başlaması için 4,7 mL (5 mmol) NaClO ilave edildi. pH nin yaklaşık olarak 10 da sabit kalması için 0,5 M NaOH ilave edildi. NaOH ilave edilmeksizin sabit kalan pH değeri gözlemlendikten sonra fosfat tamponu ile nötürleştirme işlemi gerçekleştirildi. Nano boyuta indirgenmiş lif demetleri Ultrasonik destekli su banyosunda 15 dk bekletildikten sonra santrifüj edilerek ayırma işlemi gerçekleştirildi. Saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildikten sonra tekrar santrifüj edilerek ayrılan nanolifli yapı liyofilize edilerek kurutma işleminden geçirildi. Yaklaşık olarak 1 gram nanolifli yapının elde edildiği tepkimenin %85-%75 verim aralığında gerçekleştiği gözlemlendi.



Şekil 3.6. Yaş alg selülozunun TEMPO ortamında oksidasyon izolasyon basamakları

3.2.10. Yapı karakterizasyon analizleri

3.2.10.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Alg selülozu, alg nanoselülozu ve ticari mikrokristalin selülozunun yüzey morfolojik karakteristikleri SEM (Carl Zeiss Evo 40, Germany) cihazı kullanılarak incelendi. Analizden önce numuneler iletken bir yapıştırıcı üzerine yayıldı ve ardından altınla kaplandı. Aynı prosedür, yüzey morfolojisini değerlendirmek ve ekstrakte edilmiş selülozla karşılaştırmak amacıyla ticari AVICEL selülozuna da uygulandı.

3.2.10.2. FTIR

FTIR spektrometresi (Perkin Elmer- Spectrum Two) ile alg selülozu, alg nanoselüloz ve ticari mikrokristalin selülozun kimyasal bileşimindeki fonksiyonel grupların değişiklikleri gözlemlendi. Ölçümler ATR (zayıflatılmış toplam yansıma) metodu kullanılarak herhangi bir ön hazırlama işlemi uygulanmadan gerçekleştirildi. Dalga sayısı 400-4000 cm^{-1} aralığında olacak şekilde spektral çözünürlük 4 cm^{-1} olarak ayarlandı.

3.2.10.3. X ışını kırınımı difraksiyonu (XRD)

Kristal indeksi değerleri X ışını difraktometresi (Bruker, D8 Advance) kullanılarak, 40 kV ve 40 mA'de CuKα radyasyonuyla ve 0,02 basamak boyutuyla 1°'den 50°'ye kırınım açısı aralığında gerçekleştirildi. Kristallik indeksi (CrI), kristalinite değerinin belirlenmesi için Segal ve ark. (1951) tarafından kullanılan pik yüksekliği (Peak height) ve Curve Fitting metodundan yararlanılmıştır.

$$KrI = [\ 1 - (I_m/I_{002})\ ] \times 100 \qquad (3.8)$$

Burada I_{002} kırınımın maksimum yoğunluğu ve Im 002 ve 101 kafesleri arasındaki minimum kırınımın minimum yoğunluğudur. I_{002} kristal ve amorf bölgeyi temsil ederken Im sadece amorf kısmı göstermektedir.

Im: yaklaşık 2θ kırınım düzlemindeki yoğunluk: 18°

I_{002}: yaklaşık 2θ kırınım düzlemindeki yoğunluk: 22,5°

3.2.10.4. Termogravimetri analizleri

Termal analiz cihazı (TA Instruments / SDT 650) kullanılarak numunenin sıcaklığa bağlı kütle değişimi incelendi. Yaklaşık 10 mg örnek ile nitrojen atmosferinde 25 ºC'den 900 ºC'ye kadar 10 ºC/dk ısıtma hızıyla termogramlar alındı.

3.2.10.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)

DSC cihazı (Perkin Elmer DSC 4000) ile 30°C'de 1 dk bekletme, 10°C/dk ile 30°C'den 400°C'ye ısıtma, 400°C'de 5 dk bekletme ve 400°C'den 30°C'ye 10°C/dk soğutma hızıyla 20ºC-400ºC sıcaklık aralığında analizler gerçekleştirildi.

3.2.10.6. Su buharı adsorpsiyonu ve spesifik yüzey alanı analizleri

Ticari mikrokristalin selüloz, alg selülozu ve alg nano selülozunun su adsorpsiyon izotermleri için nem içerikleri altı farklı bağıl nem koşulunda sırasıyla; silika jel, LiCl, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, NaCl ve $BaCl_2$ doygun tuz çözeltileri kullanılarak statik gravimetrik metotla belirlendi. Yaklaşık 0,5 g örnek, geniş bir su aktivitesi aralığı veren doygun tuz çözeltileri ile birlikte ölçüm kabında sabit bağıl nem atmosferinde saklandı ve analitik bir terazide sabit bir ağırlığa ulaşıncaya kadar periyodik olarak tartıldı.

Katılar üzerindeki gazların adsorpsiyonu, katı malzemenin erişilebilir yüzey alanını belirlemek için kullanılabilir. Teknik, katı malzemeyi analiz gazının artan kısmi basınçlarına maruz bırakmaya ve bir adsorpsiyon izotermi oluşturmak için yüzeye adsorbe edilen gaz miktarını ölçmeye dayanır. Belirli bir basınçta, bir gaz monokatmanı

numunenin tüm yüzeylerini kaplar. Bu noktada spesifik yüzey alanı Brunauer, Emmet ve Teller tarafından 1938'de geliştirilen bir model kullanılarak belirlenebilir (Brunauer ve ark., 1938). Spesifik yüzey alanı, kullanılan gaz molekülünün alanı verildiğinde, substrat üzerinde bir mono katman oluşturmak için gereken gaz hacminden hesaplanır. BET yöntemi, sıvı nitrojen sıcaklıklarında nitrojen adsorpsiyon izotermlerinden katıların yüzey alanını belirlemek için kullanıldığı gibi, aynı amaçla diğer gaz ve buharlarla da kullanılabilir. Çalışmada su buharı adsorpsiyonuna BET modeli uygulanarak BET H_2O spesifik yüzey alanları belirlendi.

3.2.10.7. Viskozite ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi

Çalışmada viskozite ortalama molekül ağırlığının ticari selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozu için belirlenmesinde, Ubbelohde tipi bir kapiler viskozimetre kullanıldı. Selülozun iyi bir şekilde çözünebilmesi için metal kompleksli alkali çözeltiler kullanılır. Bunlar kararsız, renkli veya toksiktir bu da selülozun seyreltik çözelti özelliklerinin araştırılmasını zorlaştırmaktadır (Kamide ve Saito, 1986). Bu nedenle çalışmada selülozun çözünebilmesi için NaOH/üre karışımı kullanılmıştır. Bu karışımın çözünürlük değeri sıcaklığın azalmasıyla artar ve sulu çözeltisinde ön soğutma ile tamamıyla çözülebilir. Çözülmenin aktivasyon enerjisi negatif bir değerdir. NaOH/üre sulu çözeltisi selüloz için çevre dostu ve ekonomik bir çözeltidir (Zhou ve ark., 2004).

%6 NaOH + %4 üre sulu çözeltisi ile 1 mg/mL, 2 mg/mL, 4 mg/mL, 8 mg/mL, 10 mg/mL ve 20 mg/mL konsantrasyonlarda selüloz çözeltileri hazırlanarak – 18 ºC 'de bir gece bekletildi. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilerek karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Çözünmüş haldeki örnekler viskozimetreden geçirilerek geçen zamandan ve K ve α sabitleri için Zhou ve ark. (2004) tarafından aynı çözücü kullanılarak hesaplanmış değerlerden yola çıkılarak viskozite ortalama molekül ağırlıkları belirlendi.

3.3. *Ulva rigida* yeşil makroalg türünden elde edilen nanolifli yapı ile uygulamaya yönelik çalışmalar

3.3.1. Kompozit karışımların hazırlanması ve formülasyonların belirlenmesi

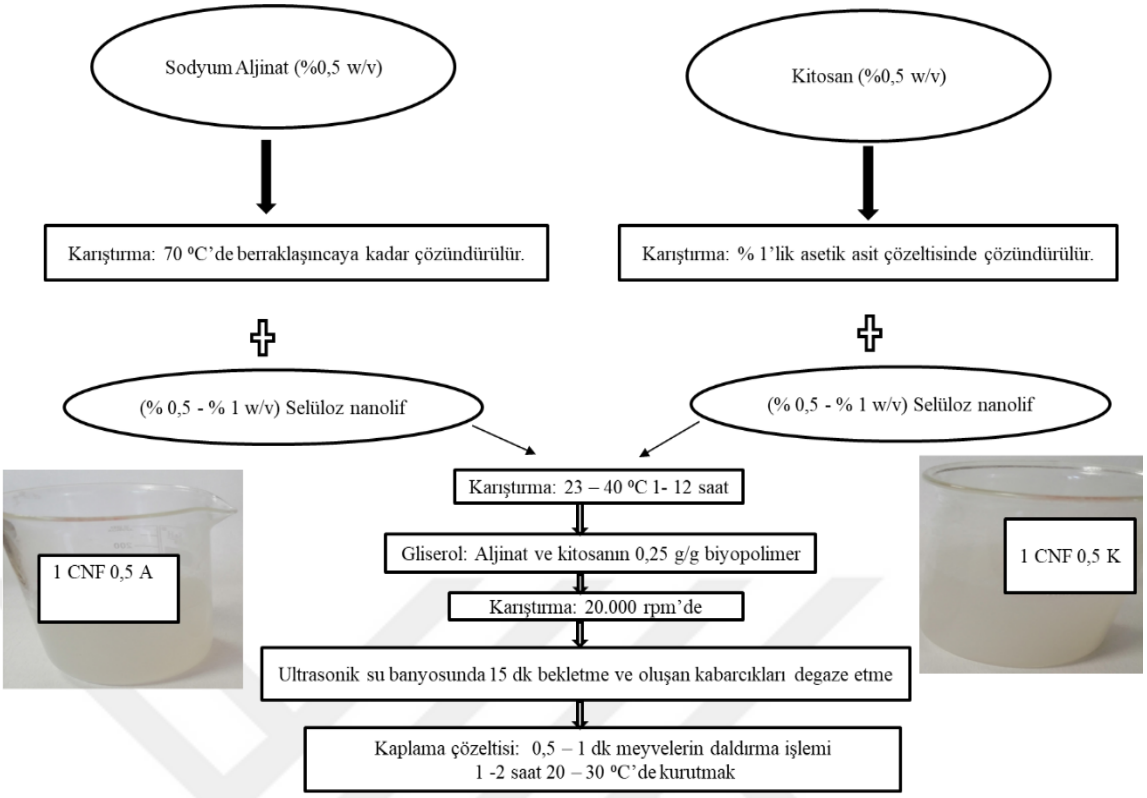
Nanokompozit karışımların hazırlanması için optimum koşullarda alg selülozundan elde edilen nanolifli yapıya (%1 ve %0,5) ultra saf suyun 100 mL'si ilave edilerek 10 dk boyunca sonikasyondan geçirildi. Önceden hazırlanmış aljinat ve kitosan çözeltileri (%0,5) ilave edilerek 24 saat boyunca karıştırıcı altından karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra karışım 15 dk boyunca 20.000 rpm'de oda sıcaklığında ultratraks cihazı kullanılarak homojen hale getirildi. Bu işlemden sonra elde edilen homojen karışım tekrardan 10 dk sonikasyondan geçirildi ve 30 dk degaze edildi. Bu işlemden sonra bütün kabarcıkların uzaklaştırılması için 4 saat boyunca yavaşça karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemlerden sonra;

%0,5 Aljinat (0,5A) %0,5 Kitosan (0,5 K)

%0,5 Aljinat + %0,5 CNF (0,5 CNF A) %0,5 Kitosan + %0,5 CNF (0,5 CNF K)

%0,5 Aljinat + %1 CNF (1CNF 0,5A) %0,5 Kitosan + %1 CNF (1 CNF 0,5K)

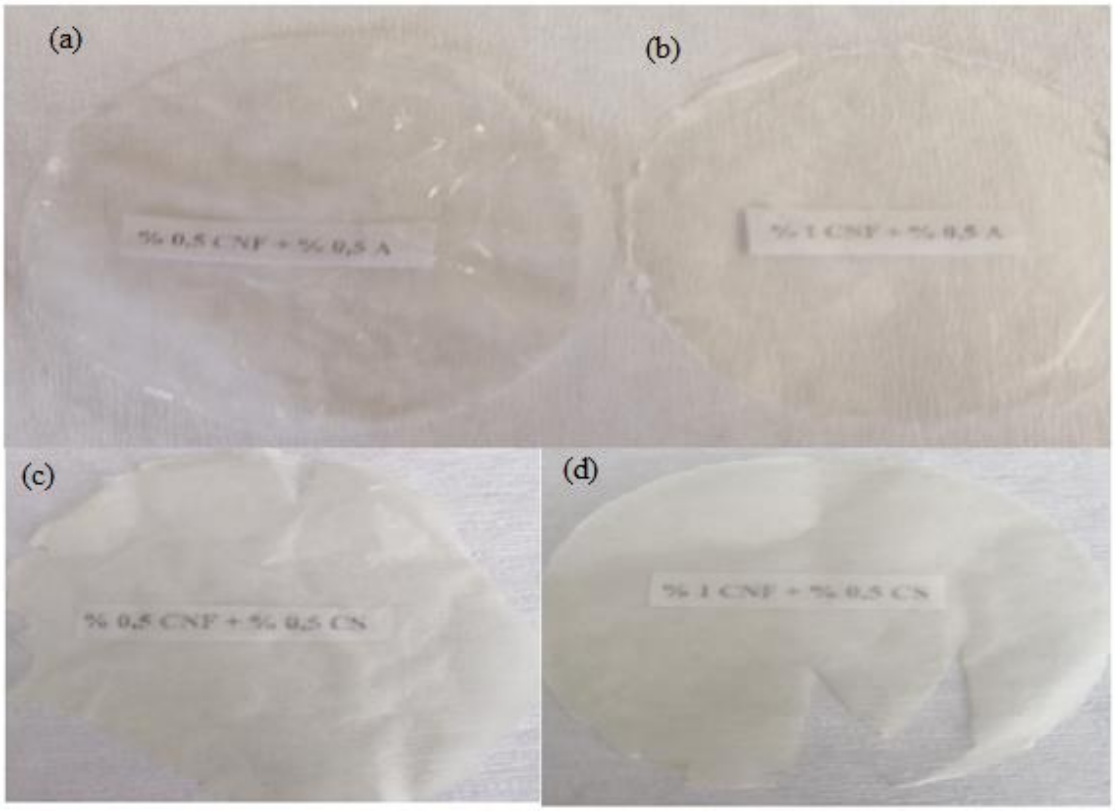
Formülasyonunda 6 farklı karışım elde edildi. Bu karışımlar kaplama ve film eldesine yönelik çalışmalarda kullanıldı.



Şekil 3.7. Film ve kaplama çözeltilerinin hazırlanma aşamaları

3.3.2. Film eldesine yönelik çalışmalar

Ulva rigida makro alg türünden optimum koşullarda elde edilen selüloz nanolifli yapı %0,5 ve %1 oranında %0,5'lik aljinat ve kitosan biyopolimerlerine ilave edilerek biyonanokompozit karışımlar elde edildi. Sodyum aljinat çözeltisi (%1) 30 dk 70 °C'de karıştırıcı altında çözündürülerek hazırlandı. Kitosan çözeltisi (%1) %1'lik asetik asit çözeltisinde çözündürülerek hazırlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra plastikleştirici olarak gliserol (0,25 g/g biyopolimer) filmin esnekliğini arttırmak, kırılganlığını azaltmak ve petri kabından çıkarımını kolaylaştırmak için ilave edildi. Film oluşturma çözeltisi 9 cm çapındaki petri kaplarının üstüne 0,15 mL /cm^2 olacak şekilde döküldü ve ortalama 24 saat boyunca 40 °C'de etüvde kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kurutulmuş filmler petri kabından çıkarılarak %50 bağıl nem ve 25 °C'de falkon tüplerin içinde muhafaza edildi.



Şekil 3.8. Farklı formülasyonlarda (a),(b) sırasıyla % 0,5 ve % 1 nanolifli yapının % 0,5 aljinata ve (c), (d) % 0,5 ve % 1 nanolifli yapının % 0,5 kitosana ilave edilmesiyle elde edilen kompozit filmler

3.3.3. Elde edilen filmlerin SEM analizi

Aljinat, kitosan ve her iki polisakkarite %0,5 ve %1 oranlarında ilave edilen nanolifli yapıyla elde edilen filmlerin yüzey morfolojik karakteristikleri SEM (Carl Zeiss Evo 40, Germany) cihazı kullanılarak incelendi. Analizden önce elde edilen filmler iletken bir yapıştırıcı üzerine yayıldı ve ardından altınla kaplandı.

3.3.4. Film kalınlığı ölçümü

Elde edilen kompozit filmlerin kalınlığı dijital bir mikrometre (MiniTest 730/Sensor FN1.5, Germany) ile ölçüldü. Her bir filmin 10 farklı yerinden ölçümler alındı ve sonuçlar ortalama değerleri alınarak verildi.

3.3.5. Elde edilen filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyellerinin belirlenmesi

Elde edilen kompozit filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma anındaki uzama analizleri ASTM D822 standardına göre tekstür cihazı (TA-XT Plus Texture Analyser) ile gerilme potansiyeli Şekil 3.9'da görüldüğü gibi paslanmaz çelik küresel bir test probu ile 20 mm/s dönüş hızı ve 50 g temas kuvveti ile gerçekleştirildi. Kopma anındaki uzama işlemi için film örnekleri 15 mm x 50 mm boyutlarında kesilerek şekilde de görüldüğü gibi filmlerin çekilmesi esnasında 10 mm/s dönüş hızı ve 50 g temas kuvveti ile gerçekleştirildi. Ölçümler her kompozit film için altı kez gerçekleştirildi.



Şekil 3.9. Elde edilen kompozit filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma uzamasının belirlenmesi için kullanılan cihaz aparatları

3.3.6. Elde edilen filmlerin su buharı geçirgenlik analizlerinin yapılması

Kompozit filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri ASTM E96-92 metoduna göre gravimetrik olarak gerçekleştirildi. Şekil 3.10' da görüldüğü gibi 30 mm lik tüpün içi ultra saf su ile doldurularak üst kısmı farklı formülasyonlardaki kompozit filmlerle örtüldü. Tüpler silika jelli desikatörün içine yerleştirildi ve ağırlık kaybının belirlenmesi için oda sıcaklığında 1 er saat arayla tutularak tartımları 8 saat içinde alındı.

$$SBG = (w/t) \times (x/ \Delta P \times A) \quad (3.9)$$

Burada; w/t: zamana bağlı ağırlık değişimini (g/saat), x: film kalınlığını (m), A: film yüzey alanını (m^2), ΔP: basınç farkını (Pa) göstermektedir.



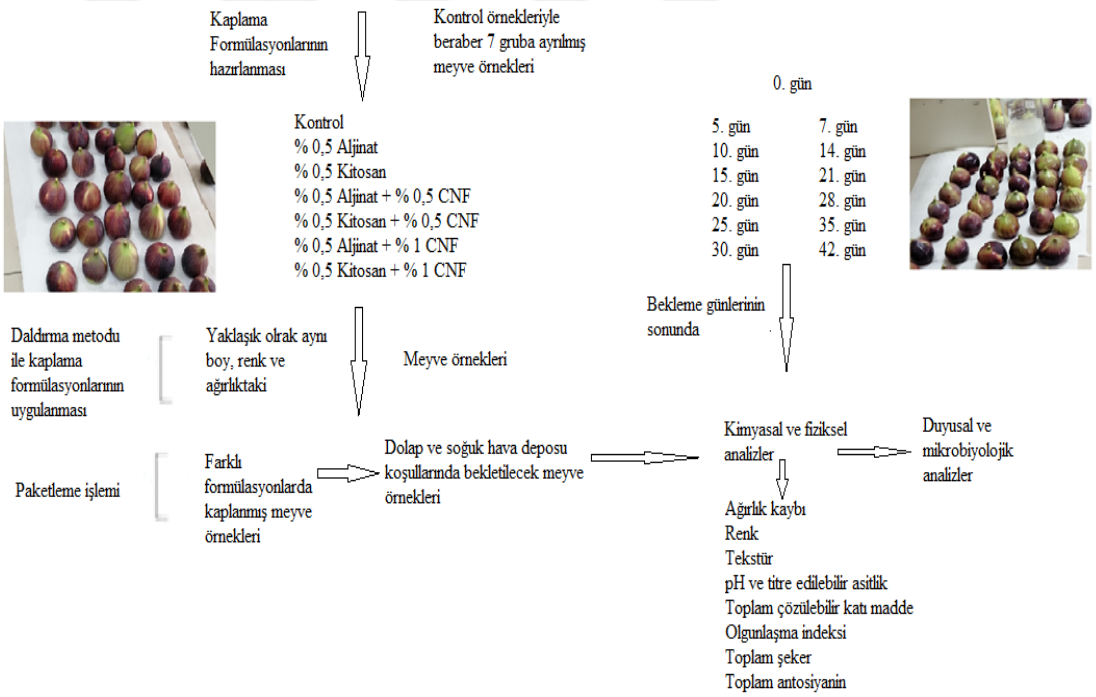
Şekil 3.10. Su buharı geçirgenlik analizinin şematik gösterimi

3.3.7. Bursa siyahı incirinin temin edilmesi ve kaplama işlemine hazır hale getirilmesi

İhracat aşamasındaki Bursa Siyahı incirleri, Bursa'nın Gürsu ilçesinde yer alan Alara Fabrikasından temin edildi. Yaklaşık 60 kg incir örnekleri soğuk hava deposu ve buzdolabı koşullarında depolanması için iki gruba ayrıldı. Kontrol örnekleriyle beraber 7 farklı formülasyonda kaplama işlemi gerçekleştirildi. Belirlenen formülasyonlarda kaplama işlemi gerçekleştirilmeden önce incir örnekleri 150 ppm NaClO ile dezenfekte için yıkama işleminden geçirildi. Bu şekilde yüzeyi temizlenen incir örneklerinin oda sıcaklığında kurumaya bırakıldıktan sonra kaplama işlemi gerçekleştirildi. Soğuk hava deposu için Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümüne bağlı ilgili yerlerde, yedişer gün arayla 0, 7, 14, 21, 28, 35 ve 42'nci gün boyunca depolama işlemi gerçekleştirildi. Buzdolabı koşullarında depolamak için, beşer gün arayla 0,5,10,15,20,25 ve 30'uncu gün boyunca belirlenen günlerde bekletilerek depolama işlemi gerçekleştirildi. Kontrol örnekleriyle beraber yedi farklı formülasyonda 10 tane incir örneği olacak şekilde; sıfırıncı gün için toplamda 70 tane aynı şekilde 7, 14, 21, 28, 35 ve 42'nci günler içinde yetmişer tane olacak şekilde toplamda 420 tane incir örneği soğuk hava deposunda; 5, 10, 15, 20, 25 ve 30'uncu günler içinde yetmişer tane olacak şekilde 420 tane incir örneği de buzdolabı koşullarında kaplandıktan sonra bekleme günlerinin sonuna kadar depolanarak bekletildi.

3.3.8. Kaplama işleminin gerçekleştirilmesi

Kaplama işleminden önce seçilen örneklerin yaklaşık olarak aynı boyda, aynı renkte ve hasar görmemiş olanlarında seçilmesine dikkat edildi. Yukarıda belirlenerek hazırlanmış karışımlarda onar tane incir örneği, 6 farklı formülasyon ve kontrol örnekleriyle beraber toplamda 7 farklı formülasyonda daldırma metodu ile 60 sn daldırılarak kaplama işlemi gerçekleştirildi. Kaplama işleminden sonra kaplanmış meyveler oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. % 0,5 aljinat ile yapılan kaplama işleminde kaplanan örnekler, aljinat moleküllerinin çapraz bağlanarak jelleşmesinin gerçekleştirilmesi için % 0,5 $CaCl_2$ çözeltisine de daldırıldı. Kontrol örneklerinin kaplama işlemi ultra saf suya daldırarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.11. Kaplama prosesinin gerçekleştirme basamakları

3.3.9. Kaplanan incir örneklerinin buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarında bekletilmesi

6 farklı formülasyon ve kontrol örnekleriyle beraber 7 farklı formülasyonda kaplanan örnekler onar tane olacak şekilde polipropilenli kapların içine kurutulduktan sonra

yerleştirilerek etrafı perfore bir film ile kaplandı. Buz dolabı koşullarında (4 °C ve %60-%70 bağıl nem) ve soğuk hava deposu (0-2 °C ve %85-%95 bağıl nem) koşullarında kaplanmış örnekler belirlenen günlerde beklemeye bırakıldı.



Şekil 3.12. Buz dolabı ve soğuk hava deposu koşullarında kaplanmış örneklerin polipropilenli kapların içine yerleştirilip etrafı perfore film ile kaplandıktan sonra depolanması

3.3.10. Bekleme günlerinin sonunda incir örneklerinin fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik analizlerinin gerçekleştirilmesi

Bekleme günlerinin sonunda depolandıkları soğuk hava ve buzdolabı koşullarından alınan örnekler, 16 saat oda koşullarında bekletildikten sonra her bir formülasyonda kaplanmış 10 tane örnekten 4 tanesi fiziksel ve kimyasal analizlerde, 3 tanesi mikrobiyolojik analizlerde ve 3 tanesi de duyusal analizlerde kullanıldı.

3.3.10.1. Ağırlık kaybı analizi

Her bir formülasyonda yer alan 10 tane incir örneği kaplandıktan sonra başlangıçtaki ağırlıkları tartıldı. Depolandıkları bekleme günlerinin sonunda 10 tane olan her bir incir örneği tekrardan tartılarak ağırlık kaybı, başlangıçtaki ağırlık kaybının yüzdesi olarak ifade edildi.

3.3.10.2. Renk analizi

Kaplama işleminin uygulanmasıyla ve depolama zamanının sonunda meydana gelen meyve derisinin yüzeyindeki renk değişimleri kolorimetre (Minolta CM-5) kullanılarak ölçüldü. Her bir formülasyondaki kaplanmış 4 incir örneği üst, orta ve alt kısımlarından olmak üzere en az 6 farklı yerden L, a ve b değerleri ölçüldü. L* (lightness) aydınlık

derecesini ölçmektedir. Ölçülen bu değerler 0-100 arasında değişmektedir. 0 siyahlığı 100 ise tam beyazlığı gösterirken, Minolta +a*kırmızılığı, Minolta –a* yeşilliği, Minolta +b* sarılığı ve Minolta –b* maviliği göstermektedir. Cihazın kalibrasyonu siyah blok ile karanlık kalibrasyonu ve hiçbir şey yokken aydınlık kalibrasyonu yapılmıştır. Toplam renk farklılığı (ΔE) değerleri, 0. Gün kaplanmış örneklerin L, a ve b değerlerine bağlı olarak belirlendi.

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (3.10)$$

Toplam renk farklılığının yanında Kroma(C) değeri de belirlendi. Kroma değeri yüzeydeki renk pigmentlerinin depolama zamanına bağlı olarak ne oranda değişime uğradığı ile ilgili bir ön bilgi verir. Kolorimetrede ölçülen a ve b değerlerinin kareleri toplamının karekökü alınarak kroma değeri belirlendi.

$$C = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (3.11)$$

3.3.10.3. Tekstür analizi

Tekstür cihazı (TA-XT Plus Texture Analyser) 2 kg'lık yükleme hücresiyle ve 2 mm çaplı silindir bir probla donatılmış ekipmanlarla, farklı formülasyonlarda kaplanmış incir örneklerinin bekleme günlerinin sonunda yüzeyindeki sertlik değerleri ölçüldü. Her bir formülasyonda kaplanmış 4 incir örneği üst, orta ve alt kısımlarından olmak üzere en az 6 farklı yerden ölçümler alındı. Ölçümlerde kullanılan probla, 2 mm/saniye sabit hızında 3 mm'lik bir derinlikte penantrasyon işlemi uygulandı. Bütün ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Her bir örneğe sabit hızda ve derinlikte uygulanan kuvvetin maksimum değeri ile sertlik doku ölçümleri gerçekleştirildi.

3.3.10.4. Toplam çözülebilir katı madde (Briks) analizi

Bekleme günlerinin sonunda her bir formülasyonda kaplanmış 4 incir örneği blender kullanılarak homojen hale getirildi. Toplam çözülebilir katı madde (Briks olarak ifade edilir) değeri AOAC 932.12 yöntemine göre refraktometre (Krüss) kullanılarak belirlendi.

3.3.10.5. Titre edilebilir asitlik ve pH

Titre edilebilir asitlik için, homojen hale getirilmiş örneklerden 10 g alınarak ultra saf suda karıştırıldı. Karışım süzüldükten sonra süzüntüden 10 mL alınarak 0,1 N NaOH ile titre edilerek, titre edilebilir asitlik miktarı TS 1125 ISO 750 standardına göre belirlendi. Sonuçlar 100 g taze ağırlıkta sitrik asit cinsinden verildi.

%Toplam asitlik = V x N x K x F x100/M (3.12)

V = 0,1 N NaOH 'un sarfiyatı

N = NaOH 'in normalitesi

F= Faktör

K = Hâkim asitin kat sayısı: Sitrik asit için 0,064

pH ölçümleri, probun homojen hale getirilmiş örneklere daldırılmasıyla TS 1728 ISO 1842 standart yöntemine göre gerçekleştirildi.

3.3.10.6. Toplam şeker analizi

Toplam Şeker analizi homojen hale getirilmiş örneklerden 10 g alınarak AOAC 968.28 yöntemine göre Lane- Enon metodu kullanılarak titrimetrik olarak gerçekleştirilmiştir. 250 mL'lik cam balona joje içerisine bir miktar saf su konulup çalkalanmıştır. Üzerine 10 mL Carrez I ve 10 mL Carrez II çözeltileri ilave edilip balon çizgisine kadar saf su ile tamamlanıp, iyice çalkalandıktan sonra kaba filtre kâğıdı ile süzülmüştür. Hazırlanan bu süzüntüden 50 mL alınıp,100 mL'lik balon jojeye konulmuştur. Üzerine 5 mL HCI balon jojeye eklenmiştir. Balon joje su banyosunda 67 ºC'da 5 dakika tutularak inversiyon gerçekleştirilmiştir. Sonrasında hızlıca soğutulduktan sonra 5 N NaOH ile nötrlenmiştir. Soğuyan balon joje çizgisine saf su ile tamamlanmıştır. Bir erlene 5 mL Fehling A ve 5 mL Fehling B ve kaynama taşı konulup kaynatılmıştır. Kaynama başladıktan 1,5-2 dk sonra 6-7 damla metilen mavisi damlatılıp, önceden nötürlenen süzüntü ile kaba titrasyona gerçekleştirilmiştir. Harcanan miktar kaydedilmiştir. Sonuç aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

Toplam Şeker % = (250 x 100 x F x 100)/N x 50 x V x1 000 (3.13)

N: Alınan numune miktarı

F: Fehling çözeltilerinin faktörü

V: Titrasyon sarfiyatı (mL)

3.3.10.7. Toplam antosiyanin analizi

Antosiyaninlerin spektrofotometrik olarak ölçümleri, asidik koşullarda 520 nm civarında görünür ışığın soğurumuyla gerçekleşir. İncir örneklerinin toplam antosiyanin içeriği pH farklılığı yöntemine göre gerçekleştirildi (Giusti ve Wrolstad, 2001). Ekstraksiyon işleminde homojen hale getirilmiş örneklerden 10 g alınarak 25 mL ekstraksiyon çözeltisi (80: 20: 1 oranlarında metanol: deiyonize su: HCl karışımı) ilave edilerek karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında karanlık bir ortamda 1 saat bekletilmiştir. Süzme işleminden sonra her ekstraksiyon örneğinden 0,5'er mL alınarak üzerine pH 1 ve pH 4,5 olduğu tampon çözeltilerinden 10'ar mL ilave edilerek 20 dakika oda sıcaklığında bekletildi. Bu şekilde pH'nin 1 ve pH'nin 4,5 olduğu karışımların 520 nm ve 700 nm dalga boyundaki absorbans değerleri arasındaki farktan elde edilen sonuçlar taze meyve ağırlığında µg/g cyanidin-3-glikozit eşdeğeri olarak antosiyanin içeriği belirlendi.

$$T.A.C = (A \times MW \times DF \times 1000) / (\varepsilon \times 1) \quad (3.14)$$

$$A = (A_{520}-A_{700})\ pH_{1.0}-(A_{520}-A_{700})\ pH_{4.5}$$

MW= 449,2 g/mol

ε = 26900 L/mol/cm

DF= Seyrelme katsayısı

3.3.10.8. Aerobik koloni sayımı analizi

Bekleme günlerinin sonunda her bir formülasyonda kaplanmış 3 incir örneği için aerobik koloni sayım analizi yapılarak, kaplamanın mikrobiyal gelişmeyi kontrol örnekleri ile beraber ne derecede geciktirdiği gözlemlenmeye çalışıldı. İncir örneklerinin yüzeyinden 10 g alınarak 90 mL Maximum Recovery Diluent ile gıda mikrobiyolojisi laboratuvar kurallarına uygun olarak homojenize edilmiş ve 1/10'luk seri dilüsyonlar olmak üzere numunede beklenen sayıya göre dilüsyonlar hazırlanmıştır (1/10,1/100,1/1000). Her dilüsyondan 2 steril petri kutusuna 1'er mL paralel ekim yapılmıştır. Her petri kabına 44 ºC- 47ºC'ye soğutulan PSA/PCA besiyerinden 12-15 mL dilüsyon konulmuş petri

kutularına dökülüp ve hemen sonra petri kutusu dairesel hareket ettirilerek besiyeri ile dilüsyonun homojen şekilde karışması sağlanmıştır. Sonrasında petriler 30±1 ºC'de 72±3 saat inkübasyona bırakılır. İnkübasyon sonrası petride gelişen tüm koloniler sayılarak sonuç verilmiştir.

3.3.10.9. Duyusal analiz

Bursa siyah inciri meyvesinin duyusal analizleri, depolama zamanlarının sonunda eğitim almış 11 panelist tarafından hedonik skala beğenme yöntemiyle 1-9 aralığında (**9**-Son derece beğendim, **8**-Çok beğendim, **7**-Orta derecede beğendim, **6**-Az beğendim, **5**-Ne beğendim ne beğenmedim, **4**-Biraz beğenmedim, **3**-Orta derecede beğenmedim, **2**-Beğenmedim, **1**-Hiç beğenmedim), meyvenin iç ve dış rengi, kabuk kalınlığı, yumuşama, tat ve aroma özellikleri dikkate alınıp puan verilerek gerçekleştirilmiştir.

İncir Örnekleri-Kod	Dış Rengi	İç Rengi	Kabuk Kalınlığı	Yumuşama	Tat ve Aroma
A1					
A2					
A3					
A4					
A5					
A6					
A7					
A8					
A9					
A10					
A11					
A12					
A13					
A14					
Genel Kabul Edilebilirlik					

*Aşağıdaki kriterleri dikkate alarak 1 en düşük 9 en yüksek olacak şekilde 1-9 arası puanlayınız.
9-Son derece beğendim, **8**-Çok beğendim, **7**-Orta derecede beğendim, **6**-Az beğendim, **5**-Ne beğendim ne beğenmedim, **4**-Biraz beğenmedim, **3**-Orta derecede beğenmedim, **2**-Beğenmedim, **1**-Hiç beğenmedim

Şekil 3.13. Duyusal muayene form örneği

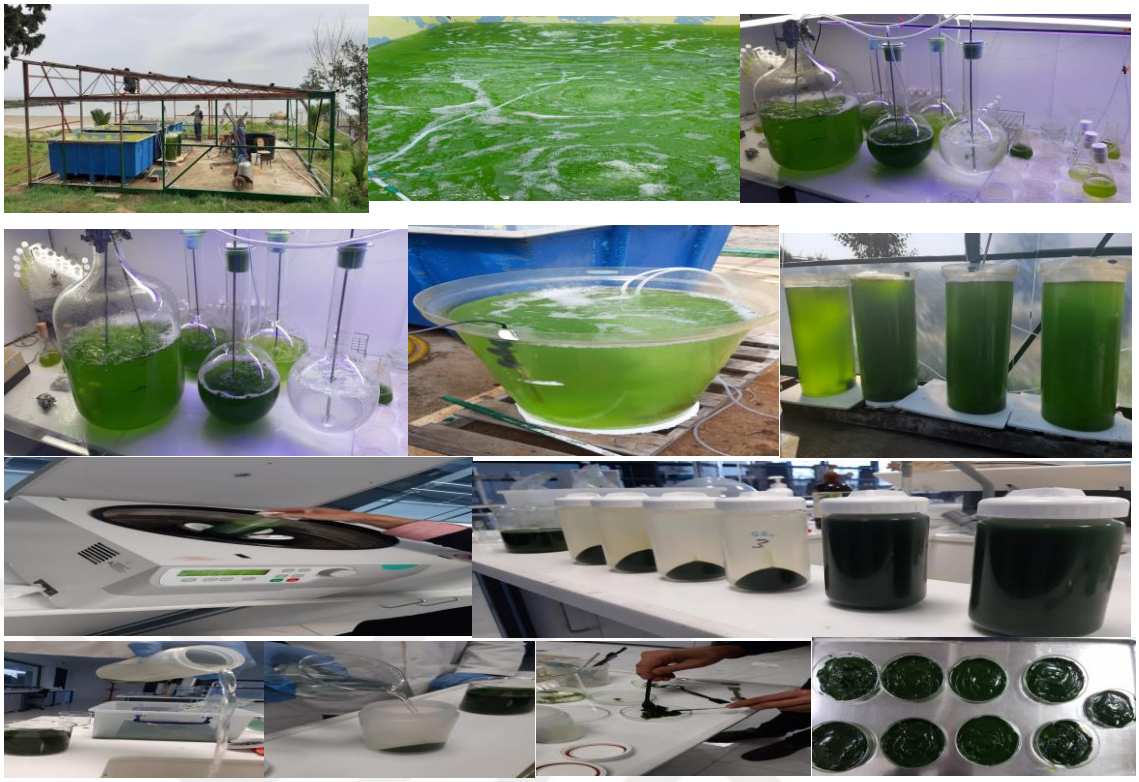
Kontrol örnekleriyle beraber her bir formülasyonda kaplanmış üçer tane incir örneği kodlanmış durumları ile değerlendirmeye alınmıştır. Sunum sırası her jüri üyesi için rastgele seçilmiş ve meyve örnekleri arasında durulama için su sağlanmıştır.

3.4. *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türü ile yapılan çalışmalar

3.4.1. Örneklerin üretim aşaması ve temin edilmesi

Yeşil mikroskobik alg türü olan *Chlorella vulgaris* mikroalgleri Trabzon Su Ürünleri Merkez Araştırma Enstitüsü Yetiştiricilik Biriminde Üretim tesislerinde üretimi gerçekleştirilip, kurutulup toz haline getirildikten sonra kullanıldı. Bu şekliyle elde edilen toz halindeki örnekler etkin bir ön işlem ile hücre duvarı parçalama işleminden geçirilmediği için, ticari olarak satışı gerçekleştirilen ve besin takviyesi olarak kullanılan, bunun yanı sıra etkin bir ön işlemden geçirilerek hücre duvarı parçalanmış örnekle beraber çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hücre duvarı işlem görmüş ve görmemiş iki örnekle besin ve mineral içerikleri analizleri gerçekleştirilmiştir.

Chlorella vulgaris mikroalgi, Trabzon Su Ürünleri Merkez Araştırma Enstitüsü Yetiştiricilik Biriminin Üretim tesislerinde, şekilde görüldüğü gibi stok ve aşı kültürleri Walne kültür ortamında (Guilard 1975) yetiştirilmiştir. Kültür ortamında üretimi gerçekleştirildikten sonra çözündürülen kütleninin santrifüjlenme işlemi Hermle Z 446 K cihazı ile 4x500ml ve 8000 devir 5 dk süreyle yepılmıştır. Santrifüj sonrası supernatant deşarj edilmiş ve 500ml steril destile su ilave edilmiş, iyice karıştırılarak homojenize edilmiş ve tekrar santrifüjlenmiştir. Santrijüj sonrası tabana toplanmış biyokütle spatula ile petri kaplarına alınmıştır. Petri içerisindeki yaş *C. Vulgaris* kütlesi kurutma işlemi için etüve konulmuştur. 65 ^{o}C ve 24 saat süreyle etüv'de kurutulmuştur. Kurutulmuş biyokütle petrilerden spatula ile kazınarak buzdolabı poşetlerinde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.14. *Chlorella vulgaris* mikroalgi kültür ortamında üretim aşamaları



Şekil 3.15. Konsantre edilen (membran göz açıklığı 0,1mm) ve dondurularak muhafaza edilen (-18 °C) kütlenin görünümü

Ticari olarak satışı gerçekleştirilen ve besin takviyesi olarak kullanılan şekilde de görülen *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türü de tez çalışmasında kullanılmıştır. Hücre duvarına ön işlem uygulandığı, selüloz hücre duvarı soyulmuş ve hücre zarı bulunan bununla birlikte protein, mineral ve vitamin içeriği yönünden bu şekliyle yüksek içerikli bir besin takviyesi elde edildiği ifade edilmiştir (https://www.akuatik.com.tr/besin-takviyeleri/74-100-dogal-algee-chlorella-toz-50-gr-8698623220411.html).



Şekil 3.16. Ticari *Chlorella vulgaris* mikroalgi (https://www.akuatik.com.tr/besin-takviyeleri/74-100-dogal-algee-chlorella-toz-50-gr-8698623220411.html)

3.4.2. Üretimi yapılan tür ile ticari olarak satışı gerçekleştirilen türün besin içerikleri yönünden karşılaştırılması

Ulva rigida yeliş makro alg türüyle yapılan analiz ve metotların aynısı yeşil mikro alg türü olan *Chlorella vulgaris* için de gerçekleştirilmiştir.

3.4.2.1. Karbohidrat analizi

Karbohidrat içeriği, Dubois ve ark. (1956) tarafından geliştirilen kolorimetrik bir yöntem olan H_2SO_4- Fenol yöntemiyle belirlenmiştir. Bunu için glikoz çözeltisi standart olarak kullanılmış 480 nm ve 490 nm dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla 480 nm'ye karşılık gelen absorbans değeri ile toplam pentoz miktarı ve 490 nm'ye karşılık gelen absorbans değeri ile toplam heksoz miktarı ayrı olarak belirlendikten sonra yüzde olarak hesaplanıp toplanarak sonuç g/100g kuru maddede glikoz miktarı cinsinden verilmiştir.

3.4.2.2. Protein analizi

Protein içeriği AOAC 990.03 metoduna göre belirlenmiştir. Bunun için yaklaşık 1 g kadar kurutulmuş toz örnek 25 mL derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek yaş yakma yöntemiyle yakma işlemi gerçekleştirildi. İçerisinde yanmış halde örnekler bulunan tüpler, Buchi protein cihazına takılmıştır. Analiz sonunda harcanan ayarlı 0.1N HCl asitten sarf edilen miktar kaydedilmiştir. Aşağıdaki formüle göre protein içeriği hesaplanmış azot çevirme faktörü 6,25 olarak alınmıştır ve sonuç g/100g kuru maddede yüzde olarak verilmiştir.

Protein Miktarı (%) = $[(V_1-V_0)x\ F_1xF_2x\ 0{,}014007xNx\ 100]/M$ (3.15)

Burada;

V_1 = Harcanan 0,1 M HCI hacmi (mL)

V_0 = Kör harcanan 0,1 M HCI hacmi (mL)

F_1 = Azotun proteine çevirme faktörü

F_2 = HCl'nin faktörü

N = HCl'nin normalitesi

M = Numune ağırlığı (g)'dır.

3.4.2.3. Lipit analizi

Lipit içeriğinin belirlenmesinde Folch ve ark. (1957) tarafından geliştirilen modifiye edilmiş yöntem kullanıldı. Toz halindeki kurutulmuş örneklerden 2 g alınarak üzerine 2:1 kloroform: metanol karışımının 40 mL'si ilave edildi. Örnekler ultra destekli su banyosunda 15 dakika sonikasyona bırakıldı. Örnekler sonikasyon işleminden sonra 12 saat boyunca karıştırıldı. Süzülerek ayrılan sıvı kısım 50 mL'lik falkon tüplere alınarak üzerine 8 mL ultra saf su ilave edildikten sonra santrifüj edilerek iki fazın ayrılması sağlandı. Üstte kalan sıvı kısım uzaklaştırıldı ve geriye kalan kısım önceden sabit tartıma getirilmiş balon ekstraktöre ilave edilerek lipit kısmın solventten ayrılması için etüvde kurutma işlemi gerçekleştirildi. Solvent kısım tamamen uzaklaştırıldıktan sonra dipte kalan lipit gravimetrik olarak hesaplanarak sonuç g/100g kuru maddede yüzde olarak verilmiştir.

3.4.2.4. Kül analizi

Kül içeriği TS EN ISO 2171 standardına göre belirlenmiştir. Bunun için yaklaşık 3 g kadar toz örnek porselen krozelerde tartılarak etanol ile ön yakma işleminden geçirilmiştir. Yaklaşık 6 saat boyunca 550 ºC deki kül fırında bekletildikten sonra kül içeriği gravimetrik olarak hesaplanmış ve sonuçlar g/100 g kuru maddede yüzde olarak verilmiştir.

Kül miktarı (K) yüzde ağırlık olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% K = (m_1-m_0) /m \times 100 \quad (3.16)$$

Burada:

K : Kül miktarı, %

m_0 : Kül krozesinin ağırlığı , g

m : Küllendirmeden önce deney numunesinin ağırlığı , g

m_1 : Küllendirmeden sonra deney numunesinin ve kül krozesinin ağırlığı

3.4.2.5. Mineral içerikleri yönünden karşılaştırılması

Mineral içerikleri NMKL 186 metoduna göre Agilent 7500CX ICP/MS cihazı ile belirlenmiştir. Örnekler mikrodalga vessel kaplarına 0,5 g civarında tartılmış, üzerine 4 mL HNO_3 ve 1 mL H_2O_2 ilave edildikten sonra karıştırılmış ve 15- 20 dk beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra vessel hücreleri kapatılıp, yakma işlemi mikrodalga koşullarında gerçekleştirilmiştir. Yakma işlemi sonunda, vessel kapları soğuduktan sonra kapakları dikkatlice açılıp, vessel içeriği 50 mL'lik bir balon jojeye süzülmüştür. Tamamen aynı işlemler uygulanarak örnek olmadan bir de kör numune hazırlanmıştır. Cihaz (ICP – MS) çalışma koşullarına uygun olarak %0,5 HCl olacak şekilde üzerine 675 µL HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen süzüntü 50 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra cihaza verilmek üzere kör ve numuneler Millipore Millex-HV (Hydrophilic PVDF 0,45 µm) membran filtreden viallere süzülmüştür.

Analize hazırlanmış ve viallere süzülmüş olan örnekler, oto örnekleyici üzerindeki yerlerine yerleştirilip. Metot çalıştırılıp ve enjeksiyon yapılmıştır. Sonuçlar makro elementler için kuru ağırlıkta mg/g olarak mikro elementler için µg/g olarak verilmiştir.

Analitik standardın konsantrasyonuna karşılık gelen RATIO değeri veya CPS (countpersecond) değerine göre çizilen kalibrasyon eğrisinden örnekteki kalıntı miktarı hesaplanmıştır. Örnekteki miktar aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur. Sonuç hesaplanırken cihazda numune için okunan konsantrasyon değerinden kör numunenin konsantrasyonu çıkarılıp seyreltme faktörü ile çarpılması sonucu numunedeki elemente ait miktar hesaplanmıştır.

$$X\ (\mu g\ /kg) = (C - K) \times (V/W) \quad (3.17)$$

X = Örnekteki metal miktarı (µg /kg)

C = Kalibrasyon eğrisinden okunan örnek konsantrasyonu (µg/L)

K = Kalibrasyon eğrisinden okunan kör konsantrasyonu (µg /L)

V = Analize hazırlanmış örnek hacmi (mL)

W = Örnek miktarı (g)

3.4.2.6. Klorofil a klorofil b ve toplam karatenoid içerikleri yönünden karşılaştırılması

Toplam karotenoid, klorofil a ve klorofil b içerikleri Lichtentaler ve Welburn (1985) tarafından geliştirilen spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Bunun için toz halindeki örneklerden 1 g alınarak saf dietil eter çözücüsüyle muamele edildi. Karışım 10.000 rpm'de 4 ºC'de 15 dk boyunca santrifüj edildi. Ayrılan supernatantların aşağıdaki eşitliklerde belirtilen absorbans değerleri okutularak sonuçlar klorofil a ve klorofil b için kuru ağırlık mg/100g olarak, toplam karotenoid için kuru ağırlık mg/kg olarak verilmiştir.

$$C_a = 10{,}05A_{662} - 0{,}766A_{644} \quad (3.18)$$

$$C_b = 16{,}37A_{644} - 3{,}140A_{662} \quad (3.19)$$

$$C_{x+c} = 1000A_{470} - 1{,}280C_a - 56{,}7\ C_b/230 \quad (3.20)$$

3.4.3. Hücre çeperi ön işlemden geçmiş ticari tür ile saflaştırma işleminin gerçekleştirilmesi

Çalışmamızda, ticari olarak satışı gerçekleştirilen ve besin takviyesi olarak ta kullanılan bunu yanı sıra etkin bir hücre duvarını parçalama ön işleminden geçirilmiş olan *Chlorella*

vulgaris yeşil mikroalg türü ile çalışıldı. Öncelikli olarak lipitleri uzaklaştırma basamağından sonra protein ve hemiselüloz uzaklaştırma basamağı ve son olarak ağartma işlemi basamağı ile ağartılmış mikro alg kalıntısı elde edilmiştir. Elde edilen ağartılmış mikro alg kalıntısı TEMPO ortamında oksidasyona uğratılarak nanolifli mikro alg kalıntısı elde edilmiştir. Elde edilen nanolifli yapı aljinat ve kitosan biyopolimerlerine %0,5 ve %1 oranıda ilave edilerek kompozit film elde edilmiştir. Elde edilen kompozit filmlerin SEM, mekaniksel ve su buharı geçirgenlik analizleri yapılmıştır.

3.4.3.1. Lipitlerin ve proteinlerin uzaklaştırılması

23 g toz halindeki örnek 1:2 oranında metanol: kloroform çözeltisinin 200 mL'si ile karıştırıldı ve 30 dakika ultrasonik su banyosunda ultrasondan geçirildi. Elde edilen karışım 24 saat boyunca karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra süzme işlemiyle katı kısım ayrıldı ve aseton ile durulandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Lipitleri uzaklaştırılmış örnek 200 mL %2'lik NaOH ile 80 °C'de 2 saat muamele edildi. Bu zamanın sonunda katı kısım 9600 rpm de 5 dakika boyunca 10 °C'de santrifüj edilerek ayrıldı ve daha sonra ultra saf su ile muamele edilerek nötrleştirildikten sonra yeniden santrifüj edilerek ayrılan katı kısım ağartma işleminden geçirildi.

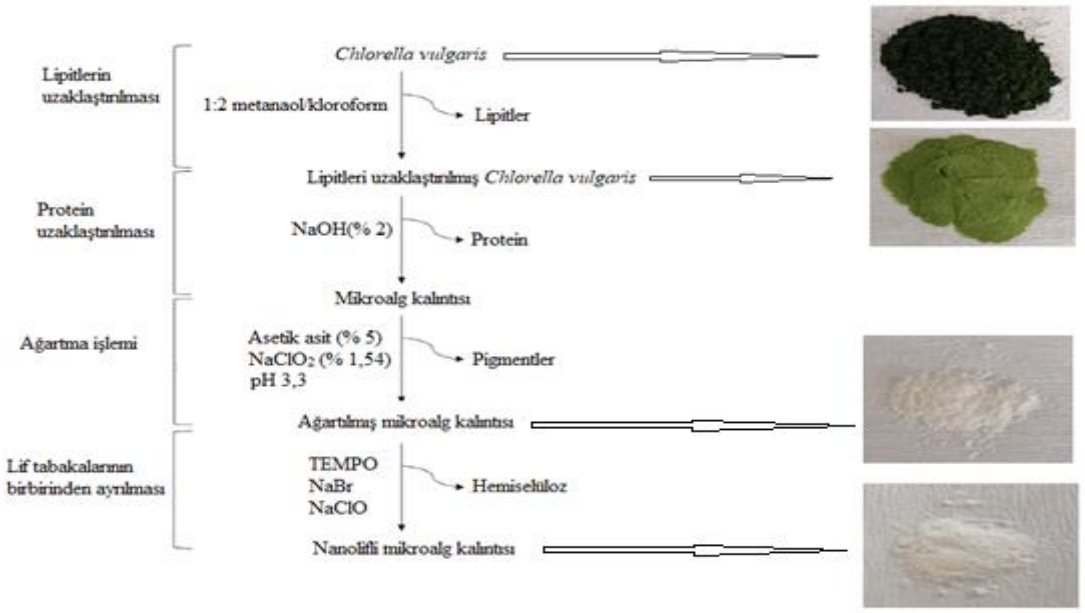
3.4.3.2. Ağartma işleminin gerçekleştirilmesi

Proteini uzaklaştırılmış katı kalıntı kısım ultra saf su ile muamele edilerek nötrleştirildikten sonra yeniden santrifüj edilerek ayrılan katı kısım ağartma işleminden geçirildi. Ağartma işlemi %5'lik asetik asit çözeltisi içerisinde çözündürülmüş pH' nin 3,3 olduğu 200 ml %1,54 $NaClO_2$ ile 78 °C'de 2 saat boyunca gerçekleştirildi. Elde edilen ağartılmış mikroalg kalıntısı 9600 rpm'de 5 dk boyunca 10 °C'de santrifüj edilerek ayrıldı ve daha sonra ultra saf su ile muamele edilerek nötrleştirildikten sonra yeniden santrifüj edilerek ayrılan katı kısım verim hesabı için liyofilize edilerek kurutma işleminden geçirildi. Yapılan hesaplamalarda 23 g toz halindeki örnekten tekrar edilerek yapılan çalışmalarda ortalama 1,37 ± 0,08 g ve yüzde olarak %5,98 ± 0,35 ağartılmış mikro alg kalıntısının elde edildiği görüldü.

3.4.3.3 Ağartılmış mikroalg kalıntısının TEMPO ortamında oksidasyon işleminin gerçekleştirilmesi

Ağartılmış mikroalg kalıntısı yaş haldeyken TEMPO ortamında oksidasyon işleminden geçirildi. Bunun için 0,019 g (0,1 mmol) TEMPO ve 0,12 g (1 mmol) NaBr, yaş haldeki ağartılmış mikroalg kalıntısıyla muamele edilerek üzrine 100 mL ultra saf su ilave edildi. Daha sonra oksidasyon işleminin başlaması için karışıma 5,7 mL (5 mmol) NaClO ilave edildi ve oksidasyon işlemi boyunca pH 10 da sabit tutulaması için 0,5 M NaOH ilavesi sabit pH değeri gözlemleninceye kadar damla damla ilave edildi. Oksidasyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen nanolifler 9600 rpm'de 5 dk boyunca 10 °C'de santrifüj edilerek ayrıldı ve daha sonra ultra saf su ile muamele edilerek nötrleştirildikten sonra yeniden santrifüj edilerek ayrılan katı kısım verim hesabı için liyofilize edilerek kurutma işleminden geçirildi.

23 g toz halindeki etkin ön işlemden geçirilmiş ve hücre duvarı parçalanmış örnekten yaklaşık 1,3-1,4 g arası ağartılmış mikro alg kalıntısı elde edildiği görülmüştür. Bu miktardaki ağartılmış mikroalg kalıntısı yaş haldeyken TEMPO ortamında okside edilerek yaklaşık %50'lik bir verim ile 0,57 ± 0,08 g nanolifli mikro alg kalıntısı elde edilmiştir.



Şekil 3.17. *Chlorella vulgaris* ekstraksiyon basamakları şematik gösterimi

3.4.4. Toz halinde ağartılmış ve okside olmuş nanolifli mikroalg kalıntılarının yapı karakterizasyon analizlerinin gerçekleştirilmesi

3.4.4.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Ağartılmış mikro alg kalıntısı ve nanolifli mikroalg kalıntısının yüzey morfolojik karakteristikleri SEM (Carl Zeiss Evo 40, Germany) cihazı kullanılarak incelendi. Analizden önce numuneler iletken bir yapıştırıcı üzerine yayıldı ve ardından altınla kaplandı.

3.4.4.2. FTIR

FTIR spektrometresi (Perkin Elmer- Spectrum Two) ile ağartılmış mikroalg kalıntısı ve mikroalg nanolif kalıntısının kimyasal bileşimindeki fonksiyonel grupların değişiklikleri gözlemlendi. Ölçümler ATR (Zayıflatılmış Toplam Yansıma) metodu kullanılarak herhangi bir ön hazırlama işlemi uygulanmadan gerçekleştirildi. Dalga sayısı 400-4000 cm^{-1} aralığında olacak şekilde spektral çözünürlük 4 cm^{-1} olarak ayarlandı.

3.4.4.3. X ışını kırınımı difraksiyonu(XRD)

Ağartılmış mikroalg kalıntısı ve mikroalg nanolif kalıntısının difraktogramları X ışını difraktometresi (Bruker, D8 Advance) kullanılarak, 40 kV ve 40 mA'de CuKα radyasyonuyla ve 0,02 basamak boyutuyla 1°'den 50°'ye kırınım açısı aralığında elde edildi. .

3.4.5. *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türünden elde edilen nanolifli yapı ile uygulamaya yönelik çalışmalar

3.4.5.1. Kompozit karışımların hazırlanması ve formülasyonların belirlenmesi

Chlorella vulgaris mikroalg türünden elde edilen nanolifli kalıntı %0,5 ve %1 oranında %0,5'lik aljinat ve kitosan biyopolimerlerine ilave edilerek biyonanokompozit karışımlar elde edildi.

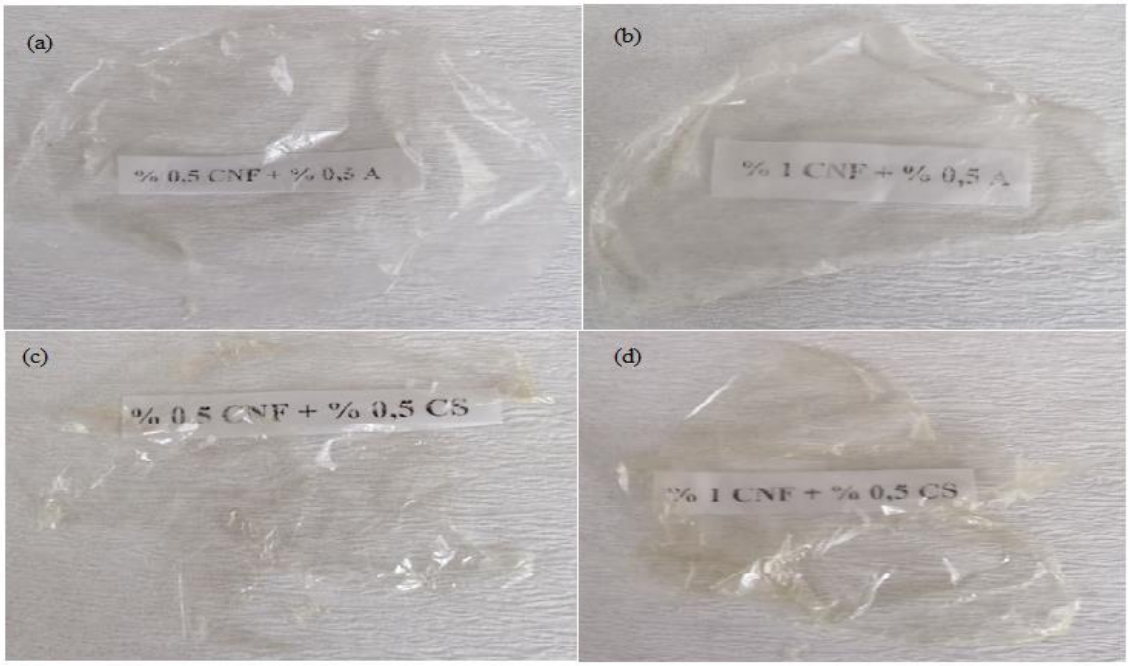
Sodyum aljinat çözeltisi (%1) 30 dakika 70 °C'de karıştırıcı altında çözündürülerek hazırlandı. Kitosan çözeltisi (%1) %1'lik asetik asit çözeltisinde çözündürülerek hazırlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra plastikleştirici olarak gliserol (0,25 g/g biyopolimer) filmin esnekliğini arttırmak, kırılganlığını azaltmak ve petri kabından çıkarımını kolaylaştırmak için ilave edildi. Film oluşturma çözeltisi 9 cm çapındaki petri kaplarının üstüne 0,15 mL /cm^2 olacak şekilde döküldü ve ortalama 24 saat boyunca 40 °C'de etüvde kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kurutulmuş filmler petri kabından çıkarılarak %50 bağıl nem ve 25 °C'de falkon tüplerin içinde muhafaza edildi.

3.4.5.2. Film eldesine yönelik çalışmalar

Nanokompozit karışımların hazırlanması için ağartılmış mikroalg kalıntısından elde edilen nanolifli yapıya (%1 ve %0,5) ultra saf suyun 100 mL' si ilave edilerek 10 dk boyunca sonikasyondan geçirildi. Önceden hazırlanmış aljinat ve kitosan çözeltileri (%0,5) ilave edilerek 24 saat boyunca karıştırıcı altından karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra karışım 15 dk boyunca 20.000 rpm'de oda sıcaklığında ultratraks cihazı kullanılarak homojen hale getirildi. Bu işlemden sonra elde edilen homojen karışım tekrardan 10 dk sonikasyondan geçirildi ve 30 dakika degaze edildi. Bu işlemden sonra bütün kabarcıkların uzaklaştırılması için 4 saat boyunca yavaşça karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemlerden sonra;

%0,5 Aljinat	%0,5 Kitosan
%0,5 Aljinat + %0,5 NF	%0,5 Kitosan + %0,5 NF
%0,5 Aljinat + %1 NF	%0,5 Kitosan + %1 NF

Formülasyonunda 6 farklı karışım elde edildi. Bu karışımlar kaplama ve film eldesine yönelik çalışmalarda kullanıldı.



Şekil 3.18. Farklı formülasyonlarda (a),(b) sırasıyla % 0,5 ve % 1 nanolifli yapının % 0,5 aljinata ve (c), (d) % 0,5 ve % 1 nanolifli yapının % 0,5 kitosana ilave edilmesiyle elde edilen kompozit filmler

3.4.5.3. Elde edilen filmlerin SEM analizi

Aljinat, kitosan ve her iki polisakkarite %0,5 ve %1 oranlarında ilave edilen nanolifli yapıyla elde edilen filmlerin yüzey morfolojik karakteristikleri SEM (Carl Zeiss Evo 40, Germany) cihazı kullanılarak incelendi. Analizden önce elde edilen filmler iletken bir yapıştırıcı üzerine yayıldı ve ardından altınla kaplandı.

3.4.5.4. Film kalınlığı ölçümü

Elde edilen kompozit filmlerin kalınlığı dijital bir mikrometre (MiniTest 730/Sensor FN1.5, Germany) ile ölçüldü. Her bir filmin 10 farklı yerinden ölçümler alındı ve sonuçlar ortalama değerleri alınarak verildi.

3.4.5.5. Filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyellerinin belirlenmesi

Elde edilen kompozit filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma anındaki uzama analizleri Tekstür cihazı (TA-XT Plus Texture Analyser) kullanılarak, gerilme potansiyeli paslanmaz çelik küresel bir test probu ile 20 mm/s dönüş hızı ve 50 g temas kuvveti ile

gerçekleştirildi. Kopma anındaki uzama işlemi için film örnekleri 15 mm x 50 mm boyutlarında kesilerek filmlerin çekilmesi esnasında 10 mm/ s dönüş hızı ve 50 g temas kuvveti ile gerçekleştirildi. Ölçümler her kompozit film için altı kez gerçekleştirildi.

3.4.5.6. Filmlerin su buharı geçirgenlik analizi

Kompozit filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri ASTM E96-92 metoduna göre gravimetrik olarak gerçekleştirildi. 50 mm lik tüpün içi ultra saf su ile doldurularak üst kısmı farklı formülasyonlardaki kompozit filmlerle örtüldü. Tüpler silika jelli desikatörün içine yerleştirildi ve ağırlık kaybının belirlenmesi için oda sıcaklığında 1'er saat arayla tutularak tartımları 8 saat içinde alındı.

$$SBG = (w/t) \times (x/ \Delta P \times A) \quad (3.21)$$

Burada; w/t: zamana bağlı ağırlık değişimini (g/saat), x: film kalınlığını (m), A: film yüzey alanını (m^2), ΔP: Su buharı basınç farkını (Pa) göstermektedir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. *Ulva rigida* yeşil makroalg türü ile yapılan çalışmalar

4.1.1. Besin ve mineral içeriklerinin mevsimsel olarak değişimi

Deniz yosunlarının beslenme açısından gerekli maddeleri istenilen düzeyde bulundurması özellikle protein ve mineral içeriği yönünden tüketilmesini cazip hale getirmektedir. Bu bağlamda özellikle yeşil deniz yosunları daha çok gıda sektöründe kullanılmaktadır (Prakash ve Amla, 1998). Deniz marulu olarak bilinen *Ulva rigida* (*C. Agardh*) türü, cins olarak *Ulva*, aile olarak *Ulvaceae*, takım olarak *Ulvales* ve Chlorophyceae sınıfında yer alır. Türkiye kıyılarında özellikle sığ ve kayalık bölgelerde azot ve fosfor gibi besleyici elementlerin bol olduğu kısımlarda doğal olarak yayılım gösteren kozmopolit bir türdür (Cirik ve Cirik, 1999). Zengin besinsel içerikleri yönünden farklı endüstrilerde kullanılma potansiyeline sahip *Ulva rigida* çalışmamızda materyal olarak kullanılmıştır. Çalışmada deniz yosununun protein, karbohidrat, kül, lipit, klorofil a, klorofil b, toplam karotenoid ve mineral içeriklerinin mevsimsel değişimlere bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Tez çalışmasının ilk aşamasında besin ve mineral içeriklerindeki değişime bağlı olarak en uygun mevsimlerin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Deniz yosunlarının makroalg türlerinin lipit içeriği genellikle düşük olup %1-%5 arsında değişiklik gösterir (Aguilera-Morales ve ark., 2005). Lipit içeriği, sonbahar mevsiminin sonuna doğru %1,01 ile en yüksek miktarda elde edilirken, yaz mevsiminin sonuna doğru %0,63 ile düştüğü gözlemlenmiştir. Lipit içeriğindeki değişimin yüksek sıcaklıklarda azalma eğilimi gösterdiği Sánchez-Machado ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada da ifade edilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar sıcaklığın yüksek olduğu yaz mevsiminde lipit içeriğinin düştüğünü göstermiştir.

Suda çözülebilir karbohidrat içeriği, %20,66 ile yaz mevsiminin sonuna doğru en yüksek seviyeye ulaşırken sonbahar ve kış mevsimlerinde yaklaşık olarak aynı, ilkbahar mevsiminin sonuna doğru %17,53 ile düşüş eğilimi göstermiştir. Foster ve Hodgson

(1998) *Ulva rigida* yeşil makro alg türüyle yapmış oldukları çalışmada yaz mevsiminde karbohidrat içeriğinde artış meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Özellikle ışığa daha fazla maruz kalma ve fotosentez hızıyla daha fazla miktarda karbohidrat biyosentezinin yaz mevsiminin sonuna doğru artığı sonucuna varabiliriz.

Kül içeriği değerleri arasında mevsimsel olarak farklılıklar bulunmuştur. Yaz mevsiminin sonundan kış mevsiminin sonuna doğru kül içeriğinde düşüş meydana gelmiştir. Bu durumun özellikle deniz yosununun bulunmuş olduğu ortamın sıcaklığı, tuzluluk ve besin bileşenleri gibi faktörlerin değişiminden kaynaklandığı sonucuna varılabilir.

Protein içeriği, deniz yosununun büyümesine ve üremesine bağlı olarak azot miktarındaki artış ve azalışla beraber mevsimsel olarak değiştiği görülmüştür. Kış aylarında deniz suyundaki nütrient seviyesinin maksimum olmasından dolayı azot birikimi, dolayısıla protein miktarında artış meydana gelebilir (Cirik ve Cirik 1999). Yaz aylarına doğru ise besin miktarı yönünden deniz suyunda meydana gelen azalma protein miktarında düşüşe neden olabilir. Elde ettğimiz sonuçlar protein değerinin yaz mevsiminin sonundan kış mevsiminin sonuna doğru arttığını göstermiştir. Ova Kaykaç ve ark. (2008) yapmış oldukları çalışmada benzer bir eğilimle protein içeriğinin değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Çizelge 4.1. Besin Bileşenlerinin Mevsimsel Değişimi

Analiz (kuru ağırlık g/100g)	**İlkbahar**	**Yaz**	**Sonbahar**	**Kış**
Kül (TS EN ISO 2171)	17,96 ± 0,42	18,97 ± 0,44	17,25 ± 0,40	13,85 ± 0,32
Lipit (TS EN ISO 659)	0,92 ± 0,01	0,63 ± 0,01	1,01 ± 0,03	0,88 ± 0,01
Protein (AOAC 990.03)	12,22 ± 0,30	11,48 ± 0,28	14,80 ± 0,37	18,21 ± 0,46
Karbohidrat (Fenol-H_2SO_4)	17,53 ± 0,75	20,66 ± 0,92	19,06 ± 0,83	19,10 ± 0,80

Klorofil a, klorofil b ve toplam karotenoid içeriğinin mevsimsel olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Korofil a ve klorofil b miktarlarının ilkbahar ve yaz mevsimlerinde daha yüksek miktarlarda olduğu görülmüştür. Toplam karotenoid içeriğinin yaz mevsiminde diğer mevsimlere göre daha yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Karotenoid miktarı, çevresel streslere karşı fotosentez sürecindeki klorofil a ve klorofil b pigmentleri dâhil diğer bileşenlerin korunmasına yönelik (Ansari ve Ghanem, 2017) ışık şiddetinin yoğun olduğu yaz mevsimi boyunca artış göstermiştir. Vinuganesh ve ark. (2022) tarafından *Chaetomorpha antennina* yeşil makro alg türüyle yapılan çalışmada da benzer eğilim elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Klorofil a, klorofil b ve toplam karotenoid içeriğinin mevsimsel değişimi

Analizler	**İlkbahar**	**Yaz**	**Sonbahar**	**Kış**
Klorofil a (kuru ağırlık mg/100g)	0,44 ± 0,04	0,38 ± 0,03	0,32 ± 0,02	0,21 ± 0,01
Klorofil b (kuru ağırlık mg/100g)	0,23 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,01
Toplam karotenoid (kuru ağırlık mg/kg)	0,61 ± 0,06	0,94 ± 0,09	0,35 ± 0,03	0,30 ± 0,02

Beslenmek için ihtiyaç duyulan iz elementler ve esansiyel elementler deniz yosunlarında bulunur (Ruperez, 2002). Deniz yosunlarında mineral içeriği, çevresel ve fizyolojik varyasyonlar, coğrafik dağılım ve mevsimsel değişim gibi faktörlere bağlıdır (Mabeau ve Fleurence, 1993). Sodyum, kalsiyum, magnezyum ve potasyum mineralleri makro elementler olarak deniz yosunlarında önemli miktarlarda bulunurlar. Bu makro elementler arasından Mg ilkbahar mevsiminin sonuna doğru en verimli bir şekilde 25,27 mg/g olarak tespit edilmiştir. İkinci en verimli makro element K ilkbahar mevsiminin sonuna doğru 17,12 mg/g olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Makroelement içeriğinin mevsimsel değişimi

Makroelementler (kuru ağırlık mg/g)	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış
Na	2,57 ±0,31	6,65 ± 0,80	3,21 ±0,38	3,90 ±0,47
K	17,12 ±1,03	11,78 ± 0,71	16,60 ± 0,99	11,40 ±0,68
Ca	8,75 ± 0,61	9,22 ± 0,64	7,95±0,56	8,06 ± 0,56
Mg	25,27 ± 3,03	20,88 ± 2,50	23,86 ± 2,86	20,59 ± 2,47

Mikro element olarak en yüksek miktarda Fe elementi 873 µg/g ile yaz mevsiminin sonuna doğru elde edilmiştir. Benzer sonuç Çanakkale boğazından aynı alg türüyle yaş haldeyken yapılan çalışmada Mg, K ve Fe içerikleri yönünden Berik ve Çankırılıgil (2019) tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Mikroelement içeriğinin mevsimsel değişimi

Elementler (kuru ağırlık µg/g)	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış
Fe	261,00 ±26,10	873,00 ± 87,30	398,00 ± 39,80	264,00 ± 26,40
Zn	6,60 ± 0,79	8,30 ± 0,99	8,30 ± 0,99	7,50 ± 0,90
Se	0,02 ± 0,001	0,08 ± 0,003	0,10 ± 0,005	0,09 ± 0,004
Cu	5,10 ± 0,71	6,60 ± 0,92	1,94 ± 0,27	1,46 ± 0,20
Al	118,00 ± 11,80	668,00 ± 66,80	310,00 ± 31,00	116,00 ± 11,6
Sn	Tespit Edilemedi	Tespit Edilemedi	0,04 ± 0,006	0,02 ± 0,003
As	4,10 ± 0,37	3,40 ± 0,31	5,90 ± 0,53	7,30 ± 0,66
Cd	Tespit Edilemedi	Tespit Edilemedi	0,02 ± 0,001	0,05 ± 0,002
Hg	Tespit Edilemedi	Tespit Edilemedi	0,003	Tespit Edilemedi
Pb	0,30 ± 0,009	0,70 ± 0,022	0,54 ± 0,017	0,28 ± 0,009

Elde edilen sonuçlar makro element içeriğinin birçok karasal bitki türüyle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğunu (Tee ve Lim, 1991) ve mevsimsel değişimlerin derişimler üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Özellikle kül içeriğineki değişime bağlı olarak mineral içeriklerininde genellikle aynı oranda değiştiği görülmüştür. İncelenen birçok element için sonbahar mevsiminin sonundan kış mevsiminin sonuna doğru kül içeriğindeki düşüşe bağlı olarak mineral içeriklerinde azalma eğilimi meydana gelmiştir. Ilkbahar mevsiminin sonundan yaz mevsiminin sonuna doğru ise mineral içeriklerinde artış meydana geldiği görülmüştür. Mikro element içerikleri bakımından değerlendirildiğinde Türk Gıda Kodeksi Gıda Bulaşanları Yönetmeliğinde As için bir limit değer belirtilmemekle birlikte Pb, Cd ve Hg ağır metallerinin içeriklerinin belirtilen limit değerlerinin (Hg için 0,1 ppm Pb ve Cd için 3 ppm) altında tespit edildiği görülmüştür.

Genel olarak değerlendirildiğinde *Ulva rigida* yeşil makro alg türünün yenilebilir bir tür olmasını (Sánchez-García ve ark., 2019) da dikkate aldığımızda besin ve mineral içeriği bakımından zengin olduğu görülmüştür. Protein içeriğinin kış mevsimi boyunca, karbohidrat içeriğinin yaz mevsimi boyunca, lipit içeriğinin sonbahar mevsimi boyunca, kül içeriğinin mineral içeriği ile beraber genellikle orantılı bir değişim göstererek yaz mevsimi boyunca, toplam karotenoid içeriğinin klorofil a ve klorofil b içerikleri ile beraber genellikle yaz mevsimi boyunca yüksek değerlerde elde edildiği görülmüştür.

4.1.2. Ulvan bileşenlerinin ekstraksiyonu ve optimum koşulların belirlenmesi

Ulvan bileşenlerinin nicel verimi ve kalitesi uygulanan ekstraksiyon ve saflaştırma işlemlerine bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Ekstraksiyon koşullarının seçimi genellikle ulvan bileşenlerinin fizikokimyasal özelliklerine ve bitki hücre duvarının diğer bileşenleri ile spesifik etkileşimlerine dayanır (Robic ve ark., 2009). Ekstraksiyon işlemi için optimum şartların belirlenmesinde yüksek verimlilik, yüksek seçicilik ve düşük degredasyon olmak üzere üç kriter göz önünde bulundurulur (Kidgell ve ark. 2019). Ekstraksiyon verimliliği, biyokütlenin ön arıtma işleminden, ekstraksiyon sıcaklığından, parçacık boyutu katı/sıvı oranından ve ekstraksiyon süresinden etkilenir.
Polisakkaritlerin ekstraksiyon verimliliği üzerine kuaterniyum amonyum tuzları, organik solventler, basınçlı sıvı ekstraksiyonu gibi tamamlayıcı tekniklere araştırmacılar uzun

yıllardır odaklanmışlardır (Santoyo ve ark., 2011). Son zamanlarda ultrasonik destekli ekstraksiyon, farklı bitkisel materyallerden polisakkaritleri izole etmek için kullanılan alternatif bir metot olarak kullanılmaktadır. Geleneksel metotlarla karşılaştırıldığında sıcak su ile yapılan ekstraksiyon işlemi zamanın uzun olmasının yanı sıra düşük bir verimle gerçekleşir. Bu nedenle ultrasonik destekli ekstraksiyon ulvan bileşenlerinin izole edilmesi için alternatif bir yöntem olarak kullanılablir. Bu durum düşük frekansta kütle transferini kolaylaştırarak ekstraksiyon verimliliğinin arttırılmasına zamanın kısaltılmasına ve daha termostabil bileşenlerin elde edilmesine imkân tanır (Vinatoru ve ark. 1997). Ayrıca bu teknoloji atmosferik basınç koşulları altında sıcaklık gelişiminin kontrol edilerek kullanımı nedeniyle kolay, güvenli, ekonomik ve tekrarlanabilirdir (Vieira ve ark. 2013). Bununla beraber ekstraksiyon işleminden sonra gerekli filtrasyon basamağı ve yüksek frekanslarda çalışılması durumunda bileşenlerin olası bozunmaları ultrasonik destekli ekstraksiyonun dezavantajlı tarafını oluşturmaktadır. Ultrasonik destekli ekstraksiyon ile optimum şartlara erişilmesinde bitki orjininin hücre duvarındaki yapısal farklılıkların önemli bir rol oynadığı yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Babamoradi ve ark. 2018; Chen ve ark. 2011; Nuerxiati ve ark. 2019).

Çalışmamızda, orta düzeyde bir güç üreten (37 kHz) ultrasonik banyo kullanarak sıcaklık, zaman, kütle/solvent oranı ve pH değişkenleri temel parametreler olarak değerlendirip yüzey yanıt metodolojisinin istatiksel teknikleri kullanılarak *Ulva rigida* yeşil makroalg türünden sülfatlı polisakkaritlerin ultrasonik destekli ekstraksiyonu ile farklı değişkenlerin etkisi incelenecektir. Ek olarak izole edilmiş sülfatlı polisakkaritlerin karakterizasyon işleminin yanı sıra antioksidan aktivitelerinin test edilmesi amaçlanmıştır.

4.1.2.1. İstatiksel analiz

Merkezi kompozit tasarımındaki dört bağımsız parametrenin optimizasyonu için 30 deney gerçekleştirildi. Tasarım, dört bağımsız değişken üzerinden ultrasonik destekli su ekstraksiyonu ile ekstrakte edilmiş sülfatlı polisakkaritlerin üretimi için uygulandı. Veriler Dizayn Expert Programı 7.0.0 ile çoklu regresyon analizleri kullanılarak elde edildi. Test edilen bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak polisakkaritlerin verimliliğinin belirlenmesi için türevlendirilmiş polinomal eşitlikler kullanıldı. x_1, x_2, x_3

ve x_4 sırasıyla pH, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon zamanı ve katı/sıvı oranını gösteren ekstraksiyon için kodlanmış değerleri temsil etmektedir.

Çizelge 4.5. Merkezi kompozit tasarım matrisi, beş kodlanmış seviyedeki değişiklikler ve verimlilik için yanıt değerleri

Deney	x_1	x_2	x_3	x_4	**Ekstraksiyon verimliliği (%)**	
	pH	**Sıcaklık (°C)**	**Zaman (dk)**	**Sıvı/ham materyal oranı (mL/g)**	**Deneysel değerler**	**Tahmini değerler**
1	-1	-1	-1	-1	6,42	6,3
2	1	-1	-1	-1	8,68	8,98
3	-1	1	-1	-1	8,69	8,6
4	1	1	-1	-1	9,46	9,46
5	-1	-1	1	-1	6,63	7,07
6	1	-1	1	-1	8,48	8,39
7	-1	1	1	-1	9,38	9,28
8	1	1	1	-1	8,86	8,79
9	-1	-1	-1	1	6,26	6,58
10	1	-1	-1	1	7,33	7,57
11	-1	1	-1	1	9,13	9,36
12	1	1	-1	1	8,73	8,54
13	-1	-1	1	1	9,12	9,27
14	1	-1	1	1	8,57	8,91
15	-1	1	1	1	12,01	11,96
16	1	1	1	1	9,52	9,79
17	-2	0	0	0	8,06	7,87
18	2	0	0	0	8,58	8,38
19	0	-2	0	0	8,90	8,31
20	0	2	0	0	11,28	11,48
21	0	0	-2	0	8,68	8,53
22	0	0	2	0	10,79	10,54
23	0	0	0	-2	6,46	6,52
24	0	0	0	2	8,25	7,80
25	0	0	0	0	9,40	9,65
26	0	0	0	0	9,02	9,65
27	0	0	0	0	9,84	9,65
28	0	0	0	0	10,69	9,65
29	0	0	0	0	9,43	9,65
30	0	0	0	0	9,52	9,65

Çizelge 4.5. deneysel verileri ve proses değişkenlerini gösterir. Ekstrakte edilen sülfatlı polisakkaritlerin yüzde verimliliği % 6,26 - 12,01 aralığında gerçekleşirken maksimum verimlilik, ekstraksiyon sıcaklığının 70 0C' de, ekstraksiyon zamanının 110 dk, sıvı/ ham materyal katı oranının 60 mL/g olduğu ve pH'ninde 4 olduğu koşullarda elde edildi.Yanıt analiz teknikleri, test değişkenleri ve yanıt değerleri arasındaki deneysel bir ilişki sağlar. Deneysel veriler üzerine uygulanan çoklu regresyon analizi ve test değişkenleri aşağıdaki ikinci dereceden polinomal eşitlikle ilişkilendirildi.

$$y = 9{,}65 + 0{,}13x_1 + 0{,}79x_2 + 0{,}50\,x_3 + 0{,}32x_4 - 0{,}45x_1x_2 - 0{,}34x_1x_3 - 0{,}42x_1x_4 + 0{,}48x_3x_4 - 0{,}38x_1^2 - 0{,}62x_4^2$$

Varyans analizi (ANOVA), değişkenleri ve tahmini modeli değerlendirmek için gerçekleştirildi. çizelge de görüldüğü gibi F değeri 16,80 ve *p* değeri 0,0001 den daha küçük değerlerinin elde edilmesi, yüzey yanıt kuadratik modelin önemini ve ekstraksiyon değişkenlerinin optimize etmekte kullanılabilir olduğunu gösterir. Lack of fit değeri yüzey yanıt modelinin veriye uyum eksikliğinin bir ölçümüdür. Bu değer ne kadar küçükse model veriye o kadar iyi uyum sağlamıştır. Yapılan çalışmada, uyum eksikliği (0.8535), modelde seçilen değişkenler için anlamlı bir *p* değeri ile sonuçlanmamıştır, bu da modelin ilgili yanıtı tahmin etmede önemli ölçüde doğru olduğu anlamına gelir.

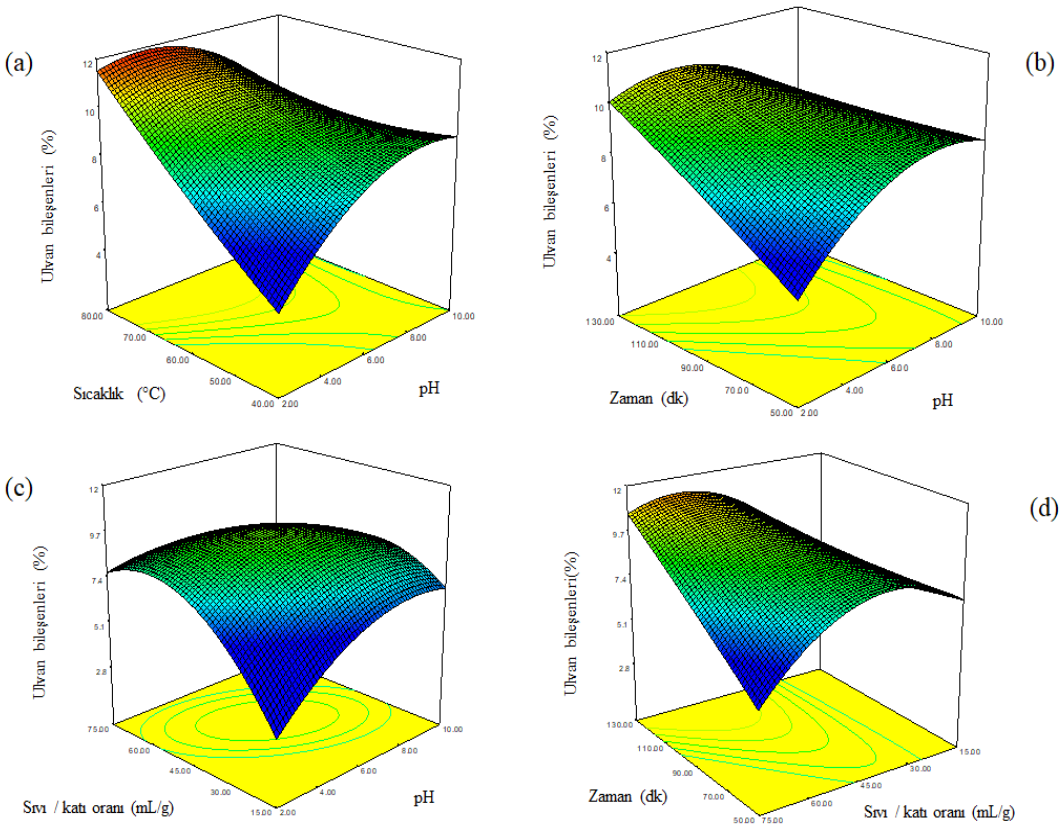
Çizelge 4.6. Yanıt değerleri için ANOVA analizi sonuçları

Yöntem (R^2= 0,9401)					
	Serbestlik derecesi (DF)	**Kareler toplamı (SS)**	**Kareler ortalaması (MS)**	**F değeri**	***p* değeri**
Model	14	50,09	3,58	16,8	<0,0001
Uyum eksikliği	10	1,55	0,16	0,47	0,8535
Saf hata	5	1,64	0,33		

Regresyon denklemlerinin grafik temsilleri üç boyutlu yüzey analizleri kullanılarak gösterilmiştir. Bu durum, her bir değişkenin yanıtları ve deneysel seviyeleri arasındaki korelasyonu ve iki test değişkeni arasındaki etkileşimlerin görselleştirilmesini sağlar. Sıcaklık ve pH ikili etkileşimlerin grafikleri Şekil 4.1 a'da görülmektedir. Sıcaklığın 60-

80 ^{o}C arasında pH ‘nin 4-6 olduğu aralıklarda ekstrakte edilmiş ulvan bileşenleri miktarının en yüksek değerlerde olduğu görülüyor. Sıcaklık artışıyla ulvan bileşenlerinin miktarı artarken pH değeri 6 olduktan sonraki artışlarda ulvan bileşenleri yüzde olarak azaldığı görülüyor. Zaman ve pH ikili etkileşimlerin grafikleri Şekil 4.1. b’de görülmektedir. Zamanın 90-130 dk olduğu aralık ile pH’ nin 4-6 olduğu arlıkta ulvan bileşenleri miktarının en yüksek değerlerde olduğu görülüyor. Zamanın artışıyla ulvan bileşenlerini miktarı artarken pH değerinin 6 dan yüksek olduğu durumlarda ulvan bileşenlerinin yüzde olarak miktarının azaldığı görülüyor. Sıvı/katı oranı ve pH ikili etkileşimlerin grafikleri Şekil 4.1. c’de görülmektedir. Sıvı/katı oranı 45-70 mL/g arasında ve pH’ nin 4-6 olduğu aralıklarda ulvan bileşenlerinin en yüksek değerlerde olduğu görülüyor. Sıvı/katı oranının artmasıyla ulvan bileşenlerinin miktarı 60-70 mL/g arasında kadar artış gösterirken belirli bir maksimumdan sonra azalma eğilimi göstermiştir. pH’nin 6’dan sonraki artışına bağlı olarakta ulvan bileşenlerinin yüzde olarak miktarında azalma eğilimi görülüyor. Sıvı/katı oranı ve zaman etkileşimlerin grafikleri Şekil 4.1.d’de görülmektedir. İz düşüm alındığında zamanın 90-130 dk arasında olduğu sıvı/katı oranının 45 -75 mL/g olduğu aralıkta ulvan bileşenlerinin miktarı artış gösteriyor. Zaman arttıkça ulvan bileşenlerinin miktarının arttığı sıvı/katı oranı arttıkça azaldığı görülüyor.

Ekstrakte edilmiş sülfatlı polisakkaritlerin maksimum verimliliğin elde edilmesinde model tarafından desteklenen optimum şartlardaki tahmini yüzde verim değeri %12,91 olarak elde edilirken bu koşullarda sıcaklık 73 oC, ekstraksiyon zamanı 126 dk, sıvı/katı (ml/g) oranı 68 ve pH değeride 4,92 olarak elde edildi. Bu şartlar altında deneysel olarak gerçekleştirilen ekstraksiyon verimliliği %13,22 olarak elde edildi. Bu değer tahmini değere oldukça yakın ve standart sapma değeri ile deneysel olarak elde edilen sonuç tahmini değer aralığına girmiş oldu.



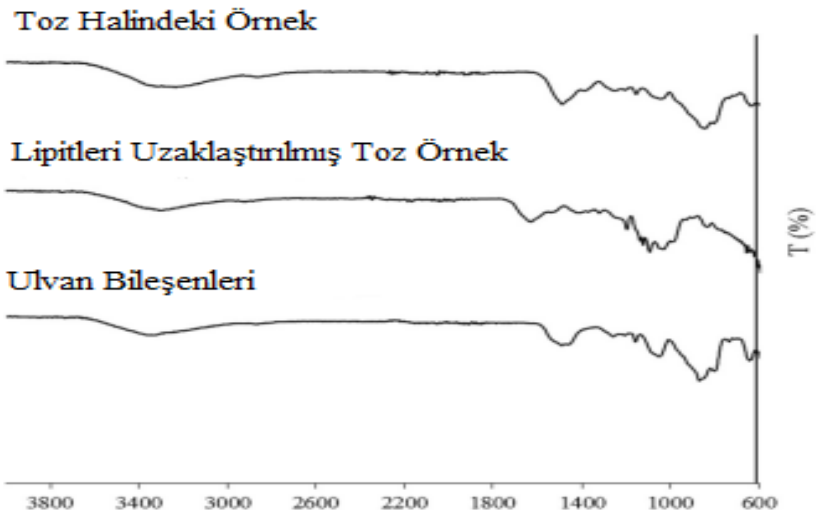
Şekil 4.1. Ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi, sıvı/katı oranı ve pH'ın karşılıklı etkilerini gösteren yüzey analiz grafikleri (a-d)

Çizelge 4.7. Ulvan bileşenleri ekstraksiyonu için optimum koşullar

Yanıt	**Optimum ultrasonik destekli ekstraksiyon koşulları**					
	pH	**Sıcaklık (°C)**	**Zaman (dk)**	**Sıvı/katı oranı (mL/g)**	**Tahmini değer (%)**	**Deneysel değer (%)**
Ulvan bileşenleri miktarı (%)	4,92	73	126	68	12,91	13,22±0,51

4.1.2.2. FTIR spektrumları

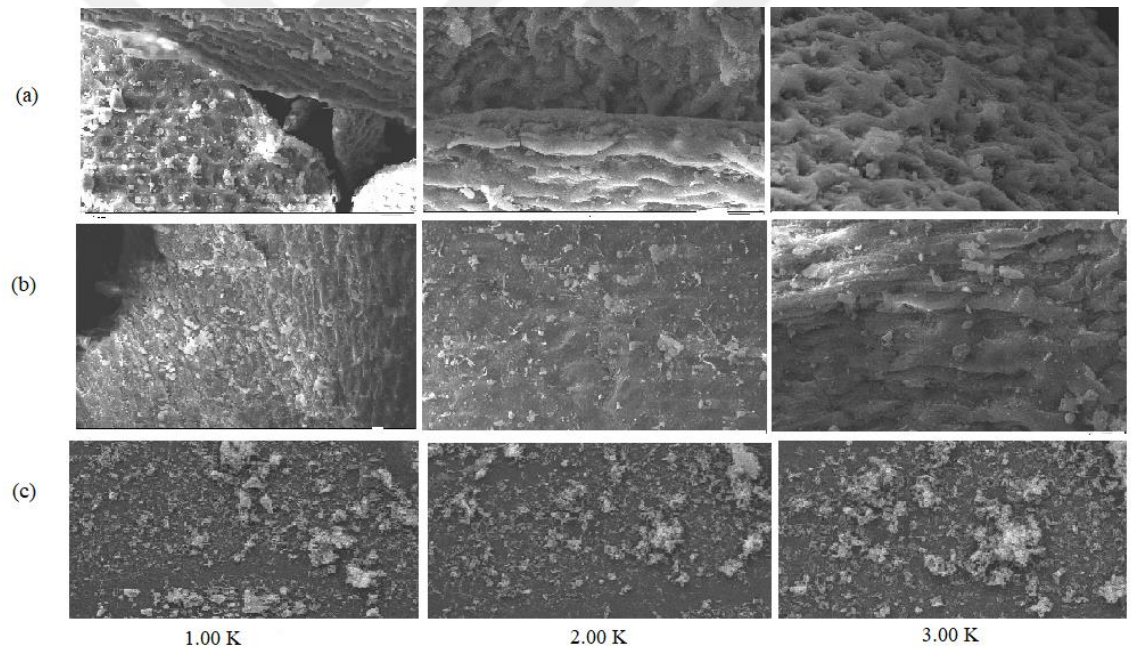
Ekstrakte edilmiş sülfatlı polisakkaritlerin, lipitleri uzaklaştırılmış toz haldeki ve toz haldeki deniz yosunu örneklerinin FTIR spektrumlarında 850 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler, aksiyal pozisyondaki sülfatın C-O-S bağlarının titreşimine karşılık gelir ve ulvan bileşenleri için elde edilen spektrumda daha belirgin bir şekilde ekstraksiyonunda etkisiyle elde edildiği görülmüştür. 1256 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler, sülfatın S-O gerilim titreşimine karşılık gelir ve ulvan bileşenleri için alınan spektrumda belirgin bir şekilde elde edilmiştir. 3445 cm^{-1} ve 2942 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler her üç örnek içinde sırasıyla O-H ve C-H bağlarının titreşim etkisiyle gözlemlenmiştir. 1053 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen piklerde ulvan bileşenleri için C-O bağlarında daha belirgin pikler elde edilmiştir. Bununla beraber 1660 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler uronik asitlerin asimetrik gerilim titreşimleri ile ilişkilidir. 1446 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler COO^- grubunun simetrik gerilim titreşimi ile ilgilidir ve ulvan bileşenleri için elde edilen spektrumda bu dalga sayısına karşılık gelen pikler daha belirgin bir şekilde elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Toz halindeki, lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki ve optimum koşullarda ekstrakte edilmiş ulvan bileşenlerinin FTIR spektrumları

4.1.2.3. SEM görüntüleri

Ulva rigida yeşil deniz yosunundan ekstrakte edilen ulvan bileşenlerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopuyla, toz haldeki ve lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örneklerle 1000K, 2000K ve 3000K büyütmeyle karşılaştırılarak SEM mikrografları Şekil 6 a, b ve c'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Toz halindeki deniz yosununda ulvan bileşenleri hücre duvarının iç kısımlarında, farklı boyutlarda ve çok sayıda oval ve çubuk şeklinde pürüzsüz tabaka benzeri bir morfolojide yüzeylere tutunmuş halde bulunurken, lipitler uzaklaştırıldıktan sonra iç kısımda bulunan bileşenlerin serbest halde yüzeye tutunmuş olarak elde edildiği görülmektedir. Ekstrakte edildikten sonra ulvan bileşenlerinin yüzeyden uzaklaştırılarak daha belirgin bir şekilde elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.3. Toz halindeki (a), lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki (b) ve optimum koşullarda ekstrakte edilmiş ulvan bileşenlerinin (c) SEM görüntüleri

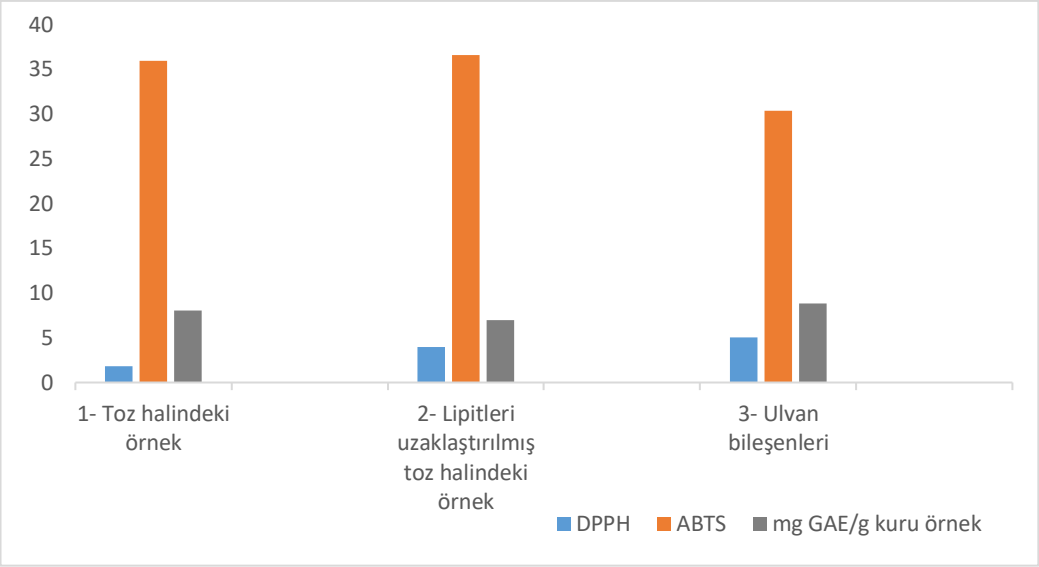
4.1.2.4. Antioksidan aktivite

Antioksidan aktivitenin değerlendirilmesinde tek test kullanımı etkin değildir. Bu bağlamda ekstrakte edilmiş sülfatlı polisakkaritlerin, toz halindeki ve lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örneklerin antioksidan aktiviteleri ve toplam fenol içerikleri DPPH, ABTS ve Folin yöntemleri ile incelendi.

DPPH serbest radikalinin 515 nm deki absorbans değerinin düşmesi, antioksidanların anti radikal aktivitesinin incelenmesini sağlar. Örneklerdeki serbest radikal aktivitesinin %50 inhibisyonu IC_{50} değeri ile ifade edilir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi optimum koşullarda elde edilen sülfatlı polisakkaritlerin ortlama IC_{50} değeri %5,02 elde edilirken toz halindeki ve lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örneklerin ortalama IC_{50} değerleri sırasıyla %1,79 ve %3,99 olarak elde edilmiştir. Bu durum sülfatlı polisakkaritlerin daha etkin antioksidan aktivite sergilediklerini göstermiştir.

ABTS serbest radikalinin 734 nm deki absorbans değerindeki düşüşe bağlı olarak örneklerdeki serbest radikal tarama aktivitelerinin ortalama IC_{50} değerleri sülfatlı polisakkaritler için %30,37, toz halindeki ve lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örnekler için sırasıyla %35,96 ve % 36,55 olarak elde edilmiştir. Bu durumda değerler birbirine yakın olmakla beraber toz halindeki örneklerin sülfatlı polisakkaritlerden daha iyi antioksidan aktivite sergiledikleri görülmüştür.

Örneklerdeki toplam fenolik madde tayini kuru maddede gallik asit eşdeğeri olarak hesaplanmıştır. Bu durumda sülfatlı polisakkaritlerin ortalama toplam fenol içeriği 8,84 mg GAE/g kuru örnek olarak elde edilirken toz halindeki ve lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki örneklerin toplam fenol içeriği sırasıyla 8,04 mg GAE/ g kuru örnek ve 6,96 mg GAE/ g kuru örnek olarak elde edilmiştir. Bu durum toplam fenolik madde içeriğinin etanol ile gerçekleştirilen çöktürme işlemininde etkisini göz önünde bulundurarak sülfatlı polisakkaritlerde daha yüksek olduğu görülmüştür. Sülfatlı polisakkaritlerin antioksidan etkinliği sülfat içeriğine ve molekül ağırlığına önemli oranda bağlıdır (Wijesekara ve ark., 2011). Düşük molekül ağırlıklı ulvan bileşenlerinin yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlarına göre daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu bazı çalışmalarda ifade edilmiştir (Zhang ve ark., 2013; Qi ve ark., 2005). Bununla birlikte, ulvan bileşenlerinin antioksidan aktivitesi için genel ve tutarlı bir yapı-aktivite durumunu göz önünde bulundurarak ekstraksiyon koşullarının, saflaştırma proseslerinin ve test edilme durumlarının gerekli olduğunun vurgulandığı çalışmalarda mevcuttur.



Şekil 4.4. Toz halindeki, lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki ve optimum koşullarda ekstrakte edilmiş ulvan bileşenlerinin IC_{50} değerleri ve toplam fenolik madde içerikleri

4.1.3. Ağartma işleminin optimizasyonu ve selüloz eldesi

Ham materyallerden polimer üretimi için artan talep, araştırmacıları yenilenebilir kaynaklardan ekstrakte edilen polimerlere odaklanmalarına neden olmuştur. Verimli biyo kaynaklardan ekstrakte edilen biyopolimerler, fosil kaynakların ve petrokimyasalların azalmasıyla sonuçlanacak bazı problemleri çözebilir (Alemdar ve Sain, 2008).

Selüloz bitkiler ve mikroorganizmalar tarafından sentezlenen yeryüzündeki en verimli biyopolimerdir (Klemm ve ark., 2005). Yenilenebilir, biyobozunur ve çevre dostu selüloz, kristalin ve amorf bölgelerden oluşan bir glikoz homopolimeridir.
Selülozun ana konvansiyonel kaynakları pamuk ve odundur. Selüloz bazlı ürünler özellikle tekstil ve kağıt endüstrisinde yıllardır üretilmeye devam etmektedir (Klemm ve ark. 2005). Bununla beraber son zamanlarda meyve ve sebze posalarından da selüloz üretimi gerçekleştirilmiştir (Berglund ve ark., 2016; Fan ve ark., 2020; Melikoğlu ve ark., 2019).

Selüloz ekstraksiyonunu ve saflaştırılmasını kolaylaştıracak daha az lignin içeriğine sahip odunsu olmayan selüloz kaynaklarına son zamanlarda araştırmacılar odaklanmıştır (Tyagi ve Suresh, 2016). Bu durum daha az enerji tüketerek delignifikasyon basamağının daha kolay bir şekilde gerçekleşmesine neden olur (Arvidsson ve ark., 2015). Bu

bağlamda algal biyokütle sürdürülebilir üretim şekli ve lignin içreiğininde çok düşük olması nedeniyle selüloz eldesinde ilgi çekici bir alternatif olmayı temsil eder.

Kimyasal birleşimine bağlı olarak selülozu ekstrakte etmek için çeşitli metotlar uygulanmasına rağmen ekstraksiyon prosedürü dört ana basamaktan oluşur. Suda çözünebilir bileşenleri uzaklaştırmak için ön işlem, polisakkaritleri uzaklaştırmak için asitle işlem, hemiselülozu uzaklaştırmak için alkali işlem ve ligni uzaklaştırmak için ağartma işlemi. Bu basamaklar arasından ağartma işlemi, hemiselüloz uzaklaştırıldıktan sonra ya da önce ligninin uzaklaştırılması için uygulanan kimyasal bir prosestir. Hipoklorit veya peroksit gibi oksitleyici kimyasallar ağartıcı reaktifler olarak yaygın kullanılır. Ağartma mekanizması, aril eter bağları, karbon – karbon bağları gibi seçimli bağların kırılması için suda çözünmeyen ligninin oksidasyonunu içerir (Dai ve ark., 2016). Oksidatif ağartıcı reaktifler lignini uzaklaştırıp selülozun parlaklığını arttırırken aynı zamanda ağartma koşulları uygun şekilde kontrol edilmezse bu durum selülozun yapısını bozabilir dolayısıyla verimi düşürebilir ve selüloz liflerinin mukavemetini zayıflatabilir (Topalovic ve ark., 2007).

Saflaştırma basamağının daha verimli bir şekilde gerçekleşmesi için Ulvan bileşenlerinin elde edildiği optimum koşullar belirlendikten sonra (Akbal ve ark., 2024) ağartma işleminin en uygun koşullarının belirlenmesi için selüloz eldesinin gerçekleştirilmesine yönelik merkezi kompozit tasarımı ile optimizasyon işlemi gerçekleştirildi.

4.1.3.1. Ağartma işleminin optimum koşullarının belirlenmesi ve deneysel tasarım

Türevlendirilmiş polinom denklemleri, test edilen bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak ekstrakte edilen selülozun verimini belirlemek için kullanıldı. *x1, x2, x3 ve x4*, sırasıyla pH, ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon sıcaklığı ve $NaClO_2$ yüzde derişimini gösteren kodlanmış bağımsız değişkenkleri temsil eder. Çizelge 4.8. deneysel verileri ve proses değişkenlerini göstermektedir. Ekstrakte edilen selülozun yüzde verimi %4,43 ile %5,71 arasında iken, maksimum verim, ekstraksiyon sıcaklığının 75 ºC, ekstraksiyon süresinin 100 dk, $NaClO_2$ yüzdesi %1,75 ve pH'ın 3,50 olduğu koşullarda elde edilmektedir (deney 8).

Çizelge 4.8. Merkezi kompozit tasarım matrisi, beş kodlanmış seviyedeki değişiklikler ve verimlilik için yanıt değerleri

Deney	Faktörler				Ekstraksiyon verimliliği (%)	
	x_1	x_2	x_3	x_4		
	pH	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	$NaClO_2$ (%)	Deneysel değerler	Tahmini değerler
1	-1	-1	-1	-1	4,91	4,74
2	1	-1	-1	-1	4,95	4,91
3	-1	1	-1	-1	4,43	4,49
4	1	1	-1	-1	5,24	5,21
5	-1	-1	1	-1	4,77	4,76
6	1	-1	1	-1	5,16	5,01
7	-1	1	1	-1	4,91	4,85
8	1	1	1	-1	5,71	5,64
9	-1	-1	-1	1	5,43	5,41
10	1	-1	-1	1	4,93	4,97
11	-1	1	-1	1	4,82	4,94
12	1	1	-1	1	5,13	5,05
13	-1	-1	1	1	5,02	5,03
14	1	-1	1	1	4,81	4,66
15	-1	1	1	1	4,95	4,9
16	1	1	1	1	4,92	5,07
17	-2	0	0	0	4,69	4,7
18	2	0	0	0	4,94	5,05
19	0	-2	0	0	4,78	4,96
20	0	2	0	0	5,18	5,11
21	0	0	-2	0	4,98	4,99
22	0	0	2	0	4,93	5,04
23	0	0	0	-2	4,75	4,93
24	0	0	0	2	5,11	5,54
25	0	0	0	0	5,44	5,54
26	0	0	0	0	5,41	5,54
27	0	0	0	0	5,58	5,54
28	0	0	0	0	5,56	5,54
29	0	0	0	0	5,69	5,54
30	0	0	0	0	5,55	5,54

RSM, test değişkenleri ile yanıt değerleri arasında deneysel bir ilişki sağlar. Deneysel veriler ve test değişkenleri üzerindeki çoklu regresyon analizi, aşağıdaki ikinci dereceden polinom denklemiyle ilişkilendirilmiştir.

$$y = 5{,}54 + 0{,}088x_1 + 0{,}14x_1x_2 - 0{,}15x_1x_4 + 0{,}083x_2x_3 - 0{,}10x_3x_4 - 0{,}17x_1^2 - 0{,}13x_2^2 - 0{,}13x_3^2 - 0{,}14x_4^2$$

Çizelge de görüldüğü gibi F değeri 10,40 ve *p* değeri 0,0001'den daha küçük değerlerinin elde edilmesi, yüzey yanıt kuadratik modelin önemini ve ağartma işlemindeki değişkenlerin optimize etmekte kullanılabilir olduğunu gösterir. Yapılan çalışmada, uyum eksikliği (0.1860), anlamlı bir *p* değeri ile sonuçlanmamıştır, bu da modelin ilgili yanıtı tahmin etmede önemli ölçüde doğru olduğu anlamına gelir.

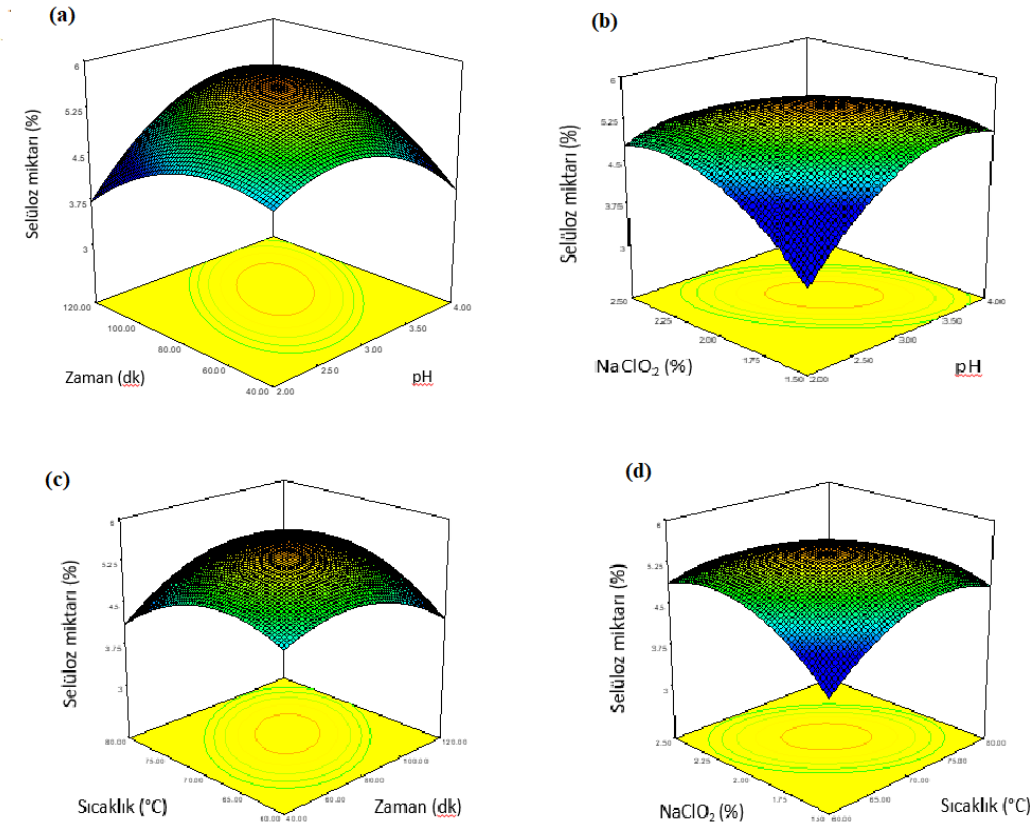
Çizelge 4.9. Yanıt değerleri için ANOVA analizi sonuçları

Yöntem (R^2= 0,9066)					
	Serbestlik derecesi (DF)	**Kareler toplamı (SS)**	**Kareler ortalaması (MS)**	**F değeri**	***p* değeri**
Model	14	2,79	3,58	10,40	<0,0001
Uyum eksikliği	10	0,24	0,024	2,29	0,186
Saf hata	5	0,051	0,01		

4.1.3.2. Yüzey analiz grafikleri

İki test değişkeni arasındaki etkileşim ve herbir değişkenin yanıtları ve deneysel seviyeleri arasındaki korelasyon üç boyutlu yüzey analizleri kullanılarak gösterilmiştir. Zaman ve pH arasındaki etkileşim Şekil 4.5.a'da görülmektedir. Zamanın 80-120 dk arasında ve pH'nin 3-4 arasında olduğu düzlemde selüloz veriminde artışın meydana geldiği; pH'nin 3,5-4 ve zamanın 100-120 dk olduğu aralıklarda selüloz veriminin en yüksek değerlerde olduğu görülüyor. pH'nin 2-3 ve zamanın 40-80 dk olduğu aralıklarda selüloz verimi düşük değerlerde yer almaktadır. $NaClO_2$ yüzde derişimi ile pH arasındaki etkileşim Şekil 4.5.b'de görülmektedir. Yüzde derişimin 1,5-2 arasında ve pH'nin 2-4 arasında olduğu düzlemde selüloz veriminde artış meydana geldiği; pH'nin 3-4 arasında olduğu yüzde derişimin 1,5-1,75 arasında olduğu düzlemin iz düşümü alındığında selüloz veriminin en yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Şekil 4.5.c'de sıcaklık ve zaman arasındaki ikili etkileşime bakıldığında, zamanın 80-120 dk arasında olduğu sıcaklığın 70-80 °C arasında olduğu düzlemde selüloz veriminde artış görülmektedir. Bu aralıklardaki iz düşümlerde selüloz verimi yüksek değerlerde yer almaktadır. Sıcaklığın

60-70 °C arasında olduğu ve zamanında 40-80 dk arasında olduğu düzlemin iz düşümleri alındığında selülozun düşük verimlerde elde edildiğini göstermektedir. $NaClO_2$ yüzde derişimi ile sıcaklık arasındaki etkileşim Şekil 4.5.d'de görülmektedir. Yüzde derişimin 1,5-2 arasında ve sıcaklığın 70-80 °C arasında olduğu düzlemde selüloz veriminde artış meydana geldiği; scaklığın 75-80 °C arasında olduğu yüzde derişimin 1,5-1,75 arasında olduğu düzlemin iz düşümü alındığında selüloz veriminin en yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. pH ve zaman ile sıcaklık ve zaman arasındaki etkileşimlerin benzer bir şekilde değişiklik gösterdiği aynı şekilde pH ve $NaClO_2$ yüzde derişimi ile sıcaklık ve $NaClO_2$ yüzde derişimi arasındaki etkileşimlerin benzer bir şekilde değişim gösterdiği görülmektedir. Bu durum kuadratik polinom denklemlerinde, pH ve zaman ile sıcaklık ve zaman ikili etkileşimlerinin pozitif yönde; pH ve $NaClO_2$ yüzde derişimi ile sıcaklık ve $NaClO_2$ yüzde derişimi ikili etkileşimlerinin negatif yönde katkı sağladıkları ve benzer ikili etkileşimlerin yüzey analiz grafiklerine yansıdığı görülmektedir.



Şekil 4.5. Selüloz verimine, zaman (dk), sıcaklık(°C), $NaClO_2$ (%) ve pH'nin karşılıklı etkilerini gösteren yüzey analiz grafikleri (a-d)

Merkezi kompozit dizaynı ile 30 deney yapılıp optimum faktörler pH 3,92, zaman 117 dk, sıcaklık 78 °C ve $NaClO_2$ derişimi %1,54 olarak belirlendi. Tahmini değer %5,71 iken, optimum koşullar dikkate alınarak yapılan çalışmada deneysel değer %5,70 olarak elde edildi. Standart sapma değeri ile deneysel olarak elde edilen sonuç tahmini değer aralığına girmiş oldu.

Çizelge 4.10. Ağartma işleminin optimum koşulları ve bu koşullar üzerinden elde edilen tahmini ve deneysel değerler

Yanıt	**Ağartma işleminin optimum koşulları**				**Tahmini değer (%)**	**Deneysel değer (%)**
	pH	**Zaman (dk)**	**Sıcaklık (°C)**	**$NaClO_2$ (%)**		
Selüloz miktarı (%)	3,92	117	78	1,54	5,71	5,70±0.17

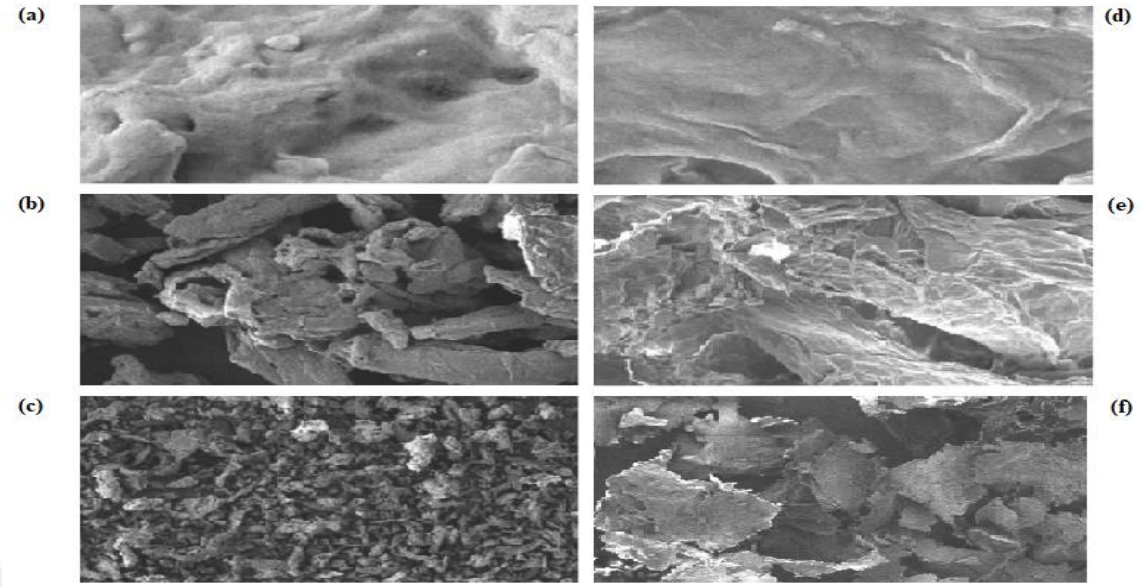
TEMPO ortamında oksidasyon işlemi için yaklaşık 1 g nanolifli yapının elde edilmesi için lipitleri uzaklaştırılmış toz halindeki deniz yosunu örneklerinden; 7 tane 100 mL' lik şişeler içerisine ayrı ayrı 1,33 g tartıldı. Sıvı/katı oranın 68 mL/g olması için pH'nin 4,92 olduğu asetat tampon çözeltisinden 90 mL şişelere ilave edildi ve sıcaklığın 73 °C olduğu ultrasonik destekli su banyosunda 126 dk bekletildi. Bu şekilde optimum koşullar uygulandıktan sonra 7 şişe beherin içerisinde karıştırıldı ve üstte kalan ulvan bileşenlerinin bulunduğu sıvı kısım uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı kısım 0,1 M fosfat tamponu ile nötürleştirilip saf su ile yıkandıktan sonra ağartma işleminin uygulandığı optimum koşullar (sıcaklık 78 °C, $NaClO_2$ derişimi %1,54, zaman 117 dk ve pH 3,92) uygulandı. Ağartma işleminin sonucunda elde edilen alg kalıntısı, kalıntı hemiselüloz kısımlarının da uzaklaştırılması için 150 ml 0,5 M NaOH ile 60 °C'de su banyosunda bir gece bekletildi. Süzme işleminden sonra elde edilen kalıntı 0,1 M fosfat tamponu ile nötürleştirilip saf su ile yıkandı ve yeniden süzüldükten sonra 100 mL %5'lik HCl ile kaynayıncaya kadar muamele edildi. Oda sıcaklığında bir gece bekletildikten sonra süzme işlemi ile elde edilen kalıntı, 0,1 M fosfat tamponu ile nötürleştirildi ve saf suyla yıkandıktan sonra yeniden süzülen alg selülozu liyofilize edilerek kurutuldu. Yaklaşık olarak 1,2-1,3 g aralığında alg selülozu elde edildi. Alg selülozunun miktarı bu şekliyle belirlendikten sonra yukarıdaki işlemler aynı şekilde uygulanarak elde edilen alg

selülozu yaş haldeyken TEMPO ortamında oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu işlem için alg selülozu, 0,019 g TEMPO ve 0,18 g NaBr 100 mL saf su ile karıştırıldıktan sonra oksidasyon işleminin başlaması için 4,7 mL (5 mmol) NaClO ilave edildi. pH nin yaklaşık olarak 10 da sabit kalması için 0,5 M NaOH ilave edildi. NaOH ilave edilmeksizin sabit kalan pH değeri gözlemlendikten sonra fosfat tamponu ile nötürleştirme işlemi gerçekleştirildi. Nano boyuta indirgenmiş lif demetleri ultrasonik destekli su banyosunda 15 dk bekletildikten sonra santrifüj edilerek ayırma işlemi gerçekleştirildi. Saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildikten sonra tekrar santrifüj edilerek ayrılan nanolifli yapı liyofilize edilerek kurutma işleminden geçirildi. Yaklaşık olarak 1 g nanolifli yapının elde edildiği tepkimenin %85-%75 verim aralığında gerçekleştiği gözlemlendi.

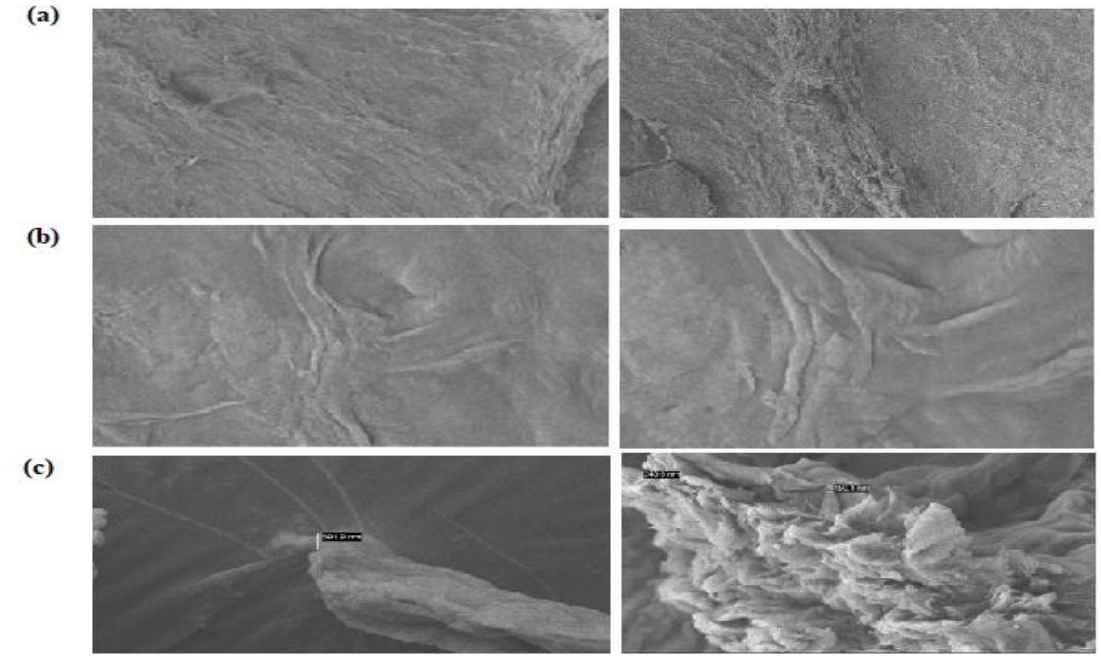
Ulvan bileşenlerinin elde edildiği optimum koşullar ve ardından ağartma işleminin uygulandığı optimum koşullar üzerinden ekstrakte edilen alg selülozunun, TEMPO ortamında oksidasyon sonucu elde edilen nanolifli yapının ve ticari mikro kristalin selülozun termal kararlılığını, kristalinitesini ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için karşılaştırmalı olarak sırasıyla TGA, DSC, XRD ve FTIR analizleri yapıldı. Ayrıca SEM görüntüleri, spesifik yüzey alanı, su buharı adsorpsiyonu ve viskozite ortalama molekül ağırlığı analizleri de karşılaştırmalı olarak gerçekleştirildi.

4.1.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

SEM görüntüleri selüloz liflerinin düz bir morfolojide olduğunu göstermiştir. Ticari selüloz ile alg selülozuna yakından bakıldığında düzgün ve tekdüze bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Tekdüzelik bakımından alg selülozunun daha iyi bir yüzey özelliği sergilediği gözlemlenirken kurutmanında etkisiyle lif demetlerinin alg selülozunda topaklaşma eğilimi gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.6. (a), (b), (c) ticari mikrokristalin selülozun sırasıyla 10.00 KX ,1.00KX ve 100X katlı yakından SEM gösterimi (d), (e), (f) alg selülozunun sırasıyla 10.00 KX ,1.00KX VE 100X katlı yakından gösterimi



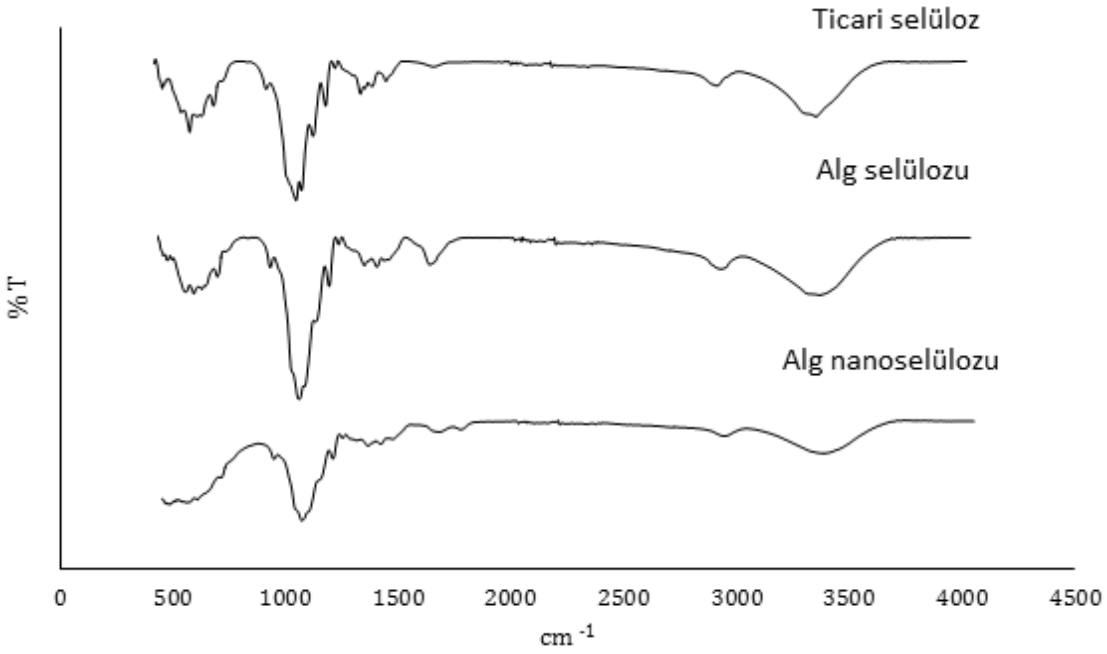
Şekil 4.7. Alg selüloz nanolifli yapının (a), (b) ve (c) sırasıyla 1.00KX, 5.00 KX ve 10.00KX katlı yakından SEM gösterimi

Elde edilen alg selüloz nanolifli yapının SEM görüntüleri incelendiğinde, TEMPO ortamında oksidasyon işlemiyle lif demetlerinin çap olarak nano boyuta indirgendiğini, lif demetlerinin kurutma işlemininde etkisiyle yüzeyde topaklaşma eğilimi gösterdiği

görülmüştür.

4.1.5. FTIR

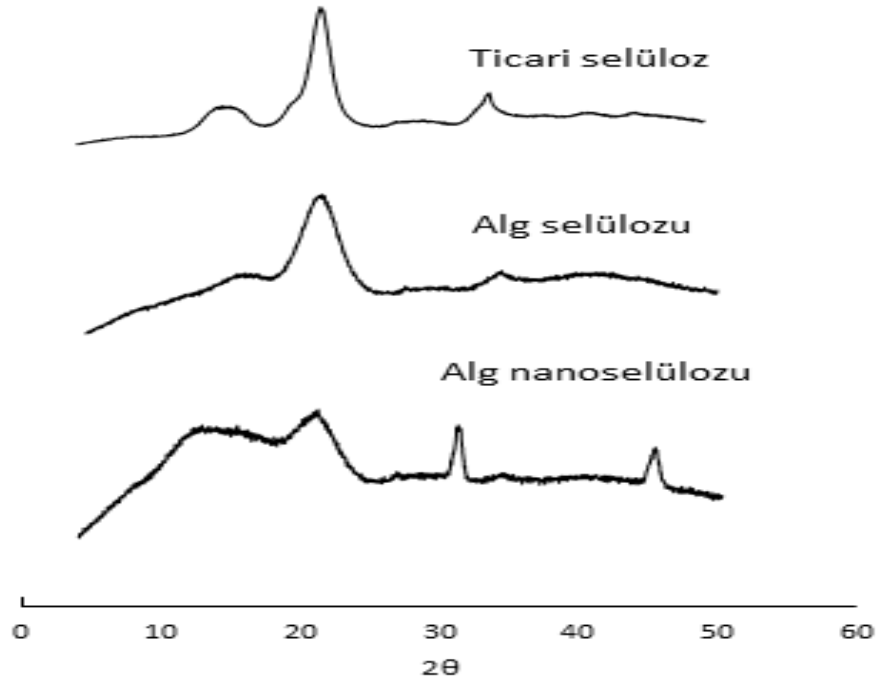
Aynı fonksiyonel grupların varlığı ile FTIR spektrumları benzer görünümde elde edilmiştir. Özellikle 1730 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen hemiselüloz yapısında bulunan asetil ve üronik ester gruplarının titreşimine karşılık gelen piklerin olmayışı ekstrakte edilen selülozun saflığını gösterir. 850 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler glikozidik bağlarını gösterir. 1430, 1380, 950 ve 1030 cm^{-1}'e karşılık gelen pikler selüloz I'in karakteristik pikleridir. Bu durum saflaştırma prosesinin yapıyı etkilemediğini gösterir. Yaklaşık 1732 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pik karboksil grubunun C=O titreşim gerilimine karşılık gelir. Nanolifli yapının spektrumunda bu titreşime karşılık gelen pik belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu durum TEMPO ortamında oksidasyon sonucunda lifli yapının yüzeyinde karboksil gruplarının meydana geldiğini göstermektedir. Yaklaşık olarak 1640 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen gerilim titreşimi selülozun yüzeyinde adsorbe ettiği su moleküllerine karşılık gelir. Bu dalga sayısındaki pik ticari mikrokristalin selülozunda da meydana gelmiştir.



Şekil 4.8. Ticari mikrokristalin selüloz, alg selülozu ve nanolifli yapının FTIR spektrumları

4.1.6. X Işını kırınımı difraksiyonu(XRD)

X ışını kırınımı ile selülozun karakteristik pikleri 14,6 16,5 22,9 ve 34,7 derecelik kırınım açılarına karşılık gelir. Elde edilen difraktogramlar selülozun yapısının değişmediğini selüloz II yapısına dönüşmediğini göstermiştir. Ticari mikrokristalin selüloz %78,96'lık kristal indeksi değerine sahipken alg selülozunun %41,84 lik kristal indeksi değeri selülozun yarı kristalin bir yapıya sahip olduğu amorf kısımlardan oluştuğunu gösterir. Alg nanoselülozun kristal indeksi %4,83 olarak belirlenmiştir. Bu durum lif demetlerinin nano boyuta indirgenmesiyle birlikte depolimerizasyon sonucunda kristal indeksi değerinde düşüşe neden olmuştur.

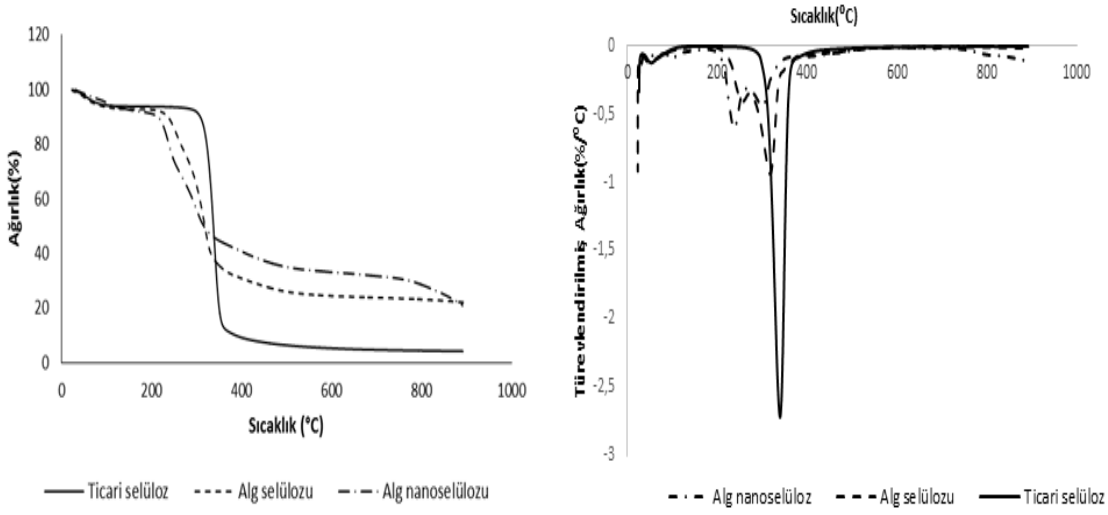


Şekil 4.9. Ticari mikrokristalin selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozun XRD difraktogramları

4.1.7. Termogravimetri analizleri

Termal davranışlar incelendiğinde ticari selüloz için iki basamaklı bir degredadsyon düzlemi görülürken alg selülozu için üç basamaklı bir degredasyon görülmüştür. İlk bozunma selüloza bağlı nemin buharlaşmasından dolayı 30-110 °C arasında meydana gelen ağırlık kaybını gösterir. Ulva türlerinin hücre duvarları, selüloz, ksiloglukan, glukuronan ve ulvan bileşenlerinden oluşan dört polisakkarit ailesinden ibarettir (Bobin-

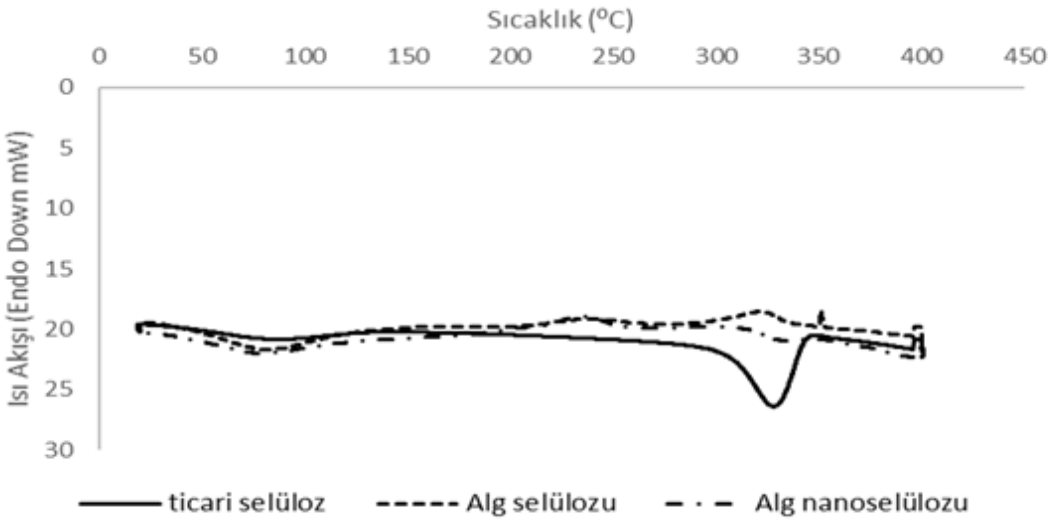
Dubigeon ve ark., 1997). Bu polisakkaritler arasından selüloz amorf bir yapıda ve ksiloz kalıntılarını içerir. Dennis ve Preston (1961) yapmış oldukları çalışmada selüloz I morfolojik yapısında meydana gelen selüloz mikroliflerinin ksilan veya ksilan glukan polimerleri tarafından çevrelendiğini öne sürmüşlerdir. Ray ve Lahaye (1995) yapmış oldukları çalışmada, *Ulva rigida*'nın hücre duvarlarında suda çözünür ulvan bileşenlerinin ve hemiselülozik (glukuronan ve glukoksilan) polisakkaritlerin bulunduğu bu şekliyle saf selüloz kalıntılarının elde edilemediği bunun yerine glikoz ve ksiloz bakımından zenginleştirilmiş α selülozun elde edildiğini ifade etmişlerdir. Yapılan bu çalışmalardan elde edilen sonuçlardan yola çıkarak alg selülozu ve nanoselülozunda 220-240 ºC aralığında meydana gelen ikinci bozunma, saflaştırılan selülozda ksiloz veya hemiselülozik kalıntıların yer alabileceğini ve yapıdaki amorf kısımların varlığıyla birlikte termal yönden karşılaştırıldığında ticari selülozdan daha düşük bir termal stabiliteye sahip olduklarını göstermiştir. Buna rağmen kütle miktarındaki düşüşün maksimum olduğu sıcaklık ticari mikrokristalin selülozda yaklaşık olarak 337 °C'de meydana gelirken alg selülozunda bu sıcaklık yaklaşık olarak 318 °C'ye karşılık gelir.
Alg nanoselülozunda, lif demetlerinin birbirinden ayrılması ve depolimerizasyon ile birlikte kütle miktarındaki düşüşler 300°C'de ve maksimum olduğu sıcaklık 237 °C'de meydana gelmiştir.



Şekil 4.10. Ticari selüloz alg selülozu ve alg nanoselülozunun termogravimetri ve DTG termogramları

4.1.8. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)

DSC sıcaklık artışı ve ısı akışı faz geçişlerini gösterir ve ekzotermik ve endotermik kimyasal ve fiziksel değişimler hakkında bilgi sağlar. Doğal selülozun DSC analizleri endotermik pikleri gösterir. Ticari selülozda 337 °C'de maksimum pik gözlemlenirken, alg selülozunun yapısındaki amorf kısımların varlığı maksimum egzotermik pikin yaklaşık 318 °C'de gözlemlenmesine neden olmuştur. Düşük termal stabilite selülozun düşük kristalinitesini gösterir. 350 °C'de meydana gelen egzotermik pik selülozun bozunmasına karşılık gelen sıcaklığı gösterir. Bozunduktan sonra alınan ısı endotermik piklerin meydana gelmesine neden olmuştur. Ticari mikrokristalin selülozda endotermik pik belirgin bir şekilde meydana gelirken alg selülozunda daha yayvan bir şekilde meydana gelmiştir. Bu durumu alg selülozunun amorf kısımlarından dolayı termal stabilitesinin düşüklüğüne bağlayabiliriz. Alg nanoselülozunda maksimum egzotermik pik lif demetlerinin birbirinden ayrılması ve depolimerizasyon ile birlikte 237 °C'de meydana gelmiştir. 100 °C'ye doğru meydana gelen endotermik pik adsorbe olmuş su moleküllerinin alınan ısı ile buharlaşması sonucu meydana gelmiştir. Alg selülozunda ve alg nanoselülozunda daha belirgin ve yayvan bir şekilde meydana gelmesi su tutma kapasitesinin ticari mikrokristalin selüloza göre daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. Ticari selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozunun DSC eğrilerinin termal davranışı

4.1.9. Su buharı adsorpsiyonu ve spesifik yüzey alanı

Yüzey alanı, katı bir cismin çevresiyle, özellikle sıvılar ve gazlarla etkileşime girdiği alandır. Katı bir materyalin yüzey alanı, katı yüzeyine bir gazın fiziksel adsorpsiyonu ve yüzeydeki mono moleküler bir tabakaya karşılık gelen adsorbat gaz miktarının hesaplanmasıyla belirlenir. Buhar – katı ara yüzeyinde, yüzeye düzensizlikler ve gözenek içleri dâhil, adsorplanan adsorbat miktarı, sabit sıcaklıktaki kismi basınca karşı adsorplanan miktarın bir fonksiyonu olan adsorpsiyon izotermi ile tanımlanır. Bu nedenle bir adsorpsiyonun oluşma eğilimi; buhar basıncına, sıcaklığa ve arayüz moleküler arası etkileşimlerin gücüne büyük ölçüde bağlı olduğu bilinmektedir (Zografi' ve ark., 1984). Kaplanacak alan, molekül sayısı ve boyutlarının yanı sıra mono katman oluşturmak için kullanılan gaz/buhar miktarının dikkate alınmasıyla hesaplanabilir. Çeşitli fizikokimyasal alanlar içinde mono katman ve spesifik alan değerlerinin belirlenmesi için en yaygın kullanılan BET eşitliği,

$$X/V(1-X) = 1/V_m C_{BET} + X(C_{BET} - 1)/ V_m C_{BET} \quad (4.1)$$

V: Adsorplanan moleküllerin hacmi

V_m: Mono katman hacmi

X: P/P_0 Bağıl basınç

C_{BET}: BET sabiti

BET sabiti, adsorbat – adsorban etkileşim kuvvetiyle dolayısıyla adsorpsiyon ısısıyla ilşkilidir. C_{BET} değeri ne kadar yüksekse, etkileşimde o kadar yüksektir. Sorpsiyon analiz cihazlarında gelen veriler genellikle örnek yüzde ağırlığı ve bağıl nem açısından verildiğinden denklem;

$$RH\ M_w/W_t\,(100 - RH) = 1/W_m\ C_{BET} + ((C_{BET} - 1) / W_m\ C_{BET})\ RH/100 \quad (4.2)$$

Burada M_w adsorbantın molekül ağırlığıdır. W_m numunenin yüzeyinde bir mono katman oluşturmak için gereken adsorbatın mono katman kapasitesi veya kütlesidir. W_t (g / g kuru madde) adsorplanan adsorbatın miktarıdır. Bu nedenle $RH\ M_w/W_t\,(100 - RH)$ 'nin RH/100' e karşı çizimi belirli bir bağıl nem aralığında doğrusal bir eğim verir. Doğrunun

eğiminden ve kesişiminden W_m ve C_{BET} için değerler doğrunun yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$W_m = 1/(\text{eğim} + \text{kesişim noktası})$ (4.3)

$C_{BET} = \text{eğim/kesişim noktası} + 1$ (4.4)

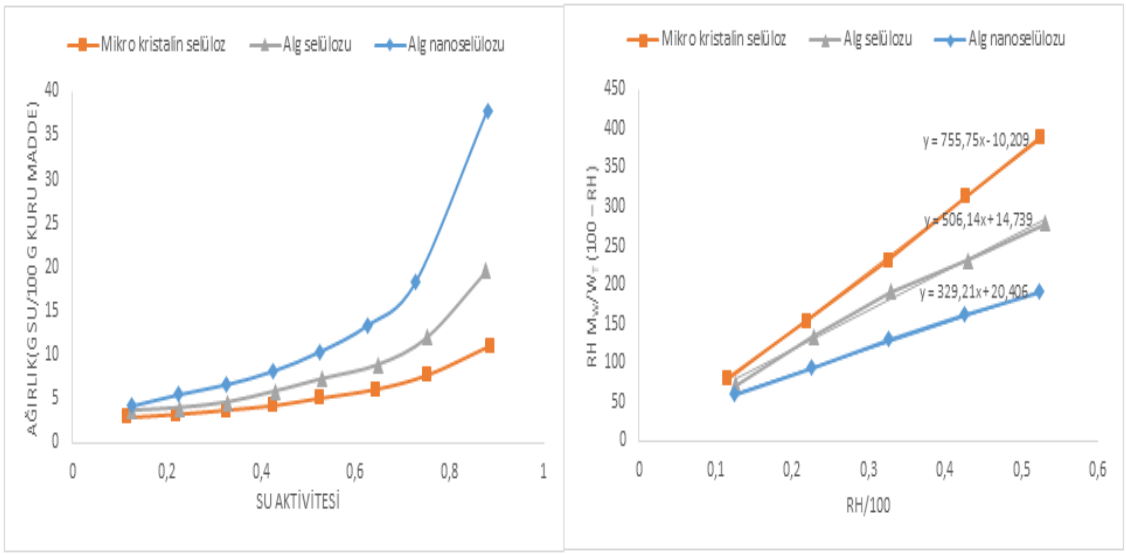
Mono katman kapasitesinden spesifik yüzey alanı aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

Spesifik yüzey alanı $= W_m . N . a_m$ (4.5)

W_m: Yüzeyin mono katman kapasitesi mol/g

N: Avogadro sayısı 6,02 x 10^{23} molekül/mol

a_m: Adsorbat molekülünün kesit alanıdır. Bu değer su için 12,5 x 10^{-20} m^2/molekül



Şekil 4.12. Mikrokristalin selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozunun adsorpsiyon izotermleri ve BET modeli kullanılarak elde edilen doğrusal eğriler

Sorpsiyon izotermlerinden alg selülozu ve alg nanoselülozu yaklaşık olarak %90 bağıl nemde sırasıyla 19,55 g su / 100 g kuru madde ve 37,84 g su/100 g kuru madde değerleri, mikrokristalin selülozun 11,06 g su/100 g kuru madde değeri ile karşılaştırıldığında daha yüksek değerlerde elde eilmiştir. Su alıkoyma değeri, alg nanoselülozunda oksidasyon işlemininde etkisiyle lif demetlerinin çap olarak küçülmesi sonucu yüzey alanınında büyümesiyle daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. *Ulva rigida* alg selülozunun su alıkoyma değeri, diğer çalışmalardan *Ulva lactuca* ile 43,07 g su/ 100 g kuru madde (Jmel ve ark 2019) ve *Enteromorpha sp* ile 42,87 g su/100 g kuru madde (Jmel ve ark 2016)

değerleri ile yeşil makroalg türlerinden elde edilen selülozdan daha düşük değerlerde elde edilmiştir.

Sorpsiyon izotermlerinden elde edilen ilk bölge selüloza bağlı olan tek katmanlı neme, ikinci bölge çok katmanlı neme ve üçüncü bölge kimyasal reaksiyonlar için geçerli olan serbest neme karşılık gelir (J. Rhim ve Lee, 2009). Mikrokristalin selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozunun tek katmanlı nem ve su buharı ile nitrojen (N_2) ortamında elde edilen spesifik yüzey alanları tabloda görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.11. Tek katmanlı nem içeriği ve su buharı spesifik yüzey alanı değerleri

Örnek	**Kristalinite indeksi (%)**	**Tek katmanlı nem içeriği (g su/100 g kuru madde)**	**BET H_2O (g/m^2)**
Ticari selüloz	78,96	11,06	100,84
Alg selülozu	41,84	19,55	142,98
Alg nanoselülozu	4,83	37,84	218,23

Alg nanoselülozu, alg selülozu ve mikrokristalin selüloz ile karşılaştırıldığında tek katmanlı nem içeriğinin ve spesifik yüzey alanının daha yüksek değerlerde elde edildiği görülmüştür. Bu durum alg nanoselülozunun çap olarak küçülmesi sonucu kristal indeksi değerindeki düşüşe bağlı olarak daha yüksek tek katmanlı nem içeriğine ve spesifik yüzey alanına sahip olduğu söylenebilir. Benzer durum mikrokristalin selüloz ile karşılaştırıldığında kristal indeksi değerindeki düşüşe bağlı olarak alg selülozu içinde söylenebilir.

Mihranyan ve ark. (2004) yapmış olduları çalışmada nem sorpsiyon derecesinin, %75 'in altındaki bağıl nemlerde numunelerin kristalliğinin artmasıyla azaldığı gösterilmiştir. Selüloz parçacıkları bol miktarda lifli temas yüzeylerine sahip koaksiyel liflerden oluşan topaklaşmış yapılardır. Su molekülleri lifli temas yüzeylerine adsorbe edildiğinde, şişmeye ve böylece kütlenin daha fazla açığa çıkmasına neden olur. Suyun yapıya nüfuz etme ve şişmeye neden olma durumu, mevcut hidroksil gruplarının sayısına, başka bir deyişle kristallik derecesine bağlı olacaktır (Mihranyan ve ark 2004). BET gaz

adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılan N_2, Kr ve Ar gibi gazlar selüloz ile etkileşime girmediğinden, bunların emilimi için mevcut yüzey alanı topaklaşan lifin dış yüzeyi ile sınırlı olacaktır. Bu nedenle BET H_2O yüzey alanı daha yüksek değerlerde elde edilmiştir.

4.1.10. Viskozite ortalama molekül ağırlığı

Viskozite bir akışkanın akmaya karşı direncidir. Bir sıvının viskozitesi sıvının içindeki moleküllerarası çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bir çözeltinin viskozitesi ise çözücü içinde çözünmüş olan maddenin cinsine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Bir kapiler viskozimetre içinde sabit hacimdeki bir sıvının veya çözeltinin yerçekimi etkisi altında akması için geçen zaman ölçülür. Sabit hacimde seyreltik polimer çözeltileri için çözeltinin yoğunluğu saf çözücü yoğunluğundan çok az farklı olduğundan yoğunluklar ihmal edilerek,

$$\eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (4.6)$$

Buradaki $\eta/\eta_0 = \eta_r$ relatif viskozite denir. Spesifik viskozite ise;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \text{ olarak tanımlanır.} \quad (4.7)$$

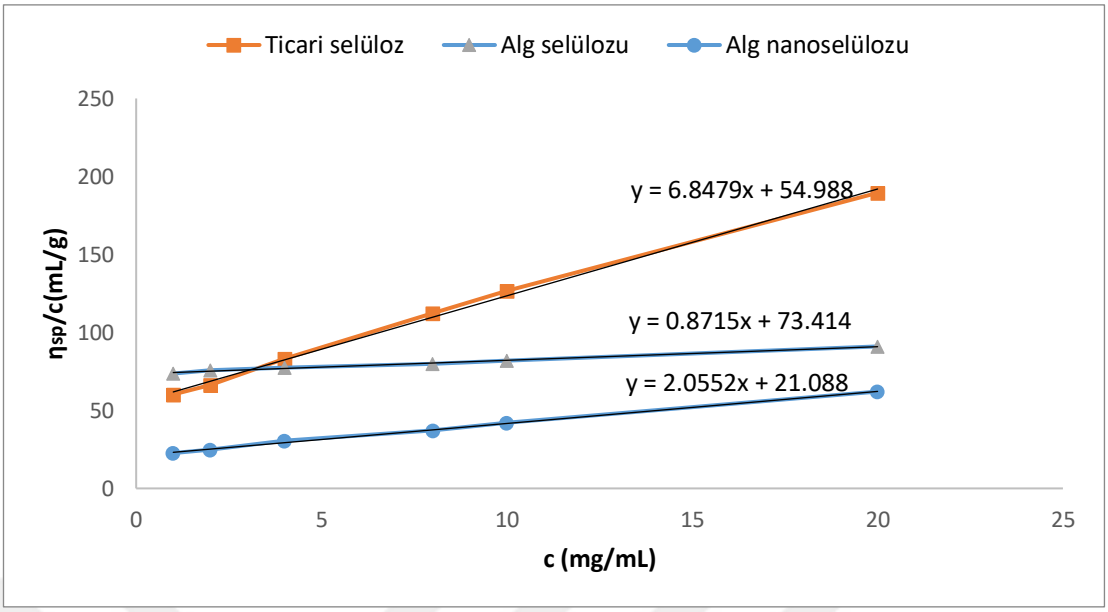
Düşük konsantrasyonlu polimer çözeltiler için, çözeltinin viskozitesinin konsantrasyona bağımlılığı,

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k[\eta]^2c^2 \quad (4.8)$$

eşitliği ile verilir. Burada [η] intrinsic viskozite olarak tanımlanır. c ise mg/ml cinsinden çözelti konsantrasyonudur. Yukarıdaki denklem, $\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2c$ şeklinde yazılıp y-eksenine η_{sp}/c x- eksenine de c konularak bir grafik çizilirse $c \rightarrow 0$ için, y ekseni intrinsic viskoziteyi verir. İntrinsic viskozite bir çözücü ile çözünen maddenin arasındaki etkileşimi gösteren bir büyüklüktür. Bu aynı zamanda Mark-Houwink eşitliği yardımıyla polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı tayininde de kullanılır.

$$[\eta] = K (M_v)^{\alpha} \quad (4.9)$$

Burada K ve α birer sabittir. K polimer- solvent etkileşimine bağlıyken, α sabiti makromolekülün şekline bağlıdır.



Şekil 4.13. Ticari selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozu için derişimin indirgenmiş viskoziteye bağlı değişimi

Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak, % 6 NaOH + % 4 Üre çözeltisinde ($K=2,45 \times 10^{-2}$, $\alpha=0,815$) 1 mg/mL, 2 mg/mL, 4 mg/mL, 8 mg/mL, 10 mg/mL ve 20 mg/mL derişimlerinde çözündürülmüş, ticari selüloz, alg selülozu ve alg nanoselülozunun vizkozite ortalama molekül ağırlıkları ve polimerizasyon dereceleri Çizelge 4.12.' de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Viskozite ortalama molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi değerleri

Örnek	**[η](ml/g)**	**α**	**K x 10^2**	**Viskozite ortalama molekül ağırlığı (g/mol)**	**Polimerizasyon derecesi $(C_6H_{10}O_5)_n$**
Ticari selüloz	54,988	0,815	2,45	1,288 x 10^4	79,44
Alg selülozu	73,414	0,815	2,45	1,862 x 10^4	114,84
Alg nanoselülozu	21,088	0,815	2,45	0,398 x 10^4	24,55

Elde edilen sonuçlar alg selülozunun, oksidasyon işleminin de etkisiyle selülozik lif demetlerinin yapıdaki amorf kısımların varlığı ile beraber çap olarak ayrılması sonucu, polimerizasyon derecesinde yaklaşık olarak 5 katlık bir düşüşün meydana gelmesine

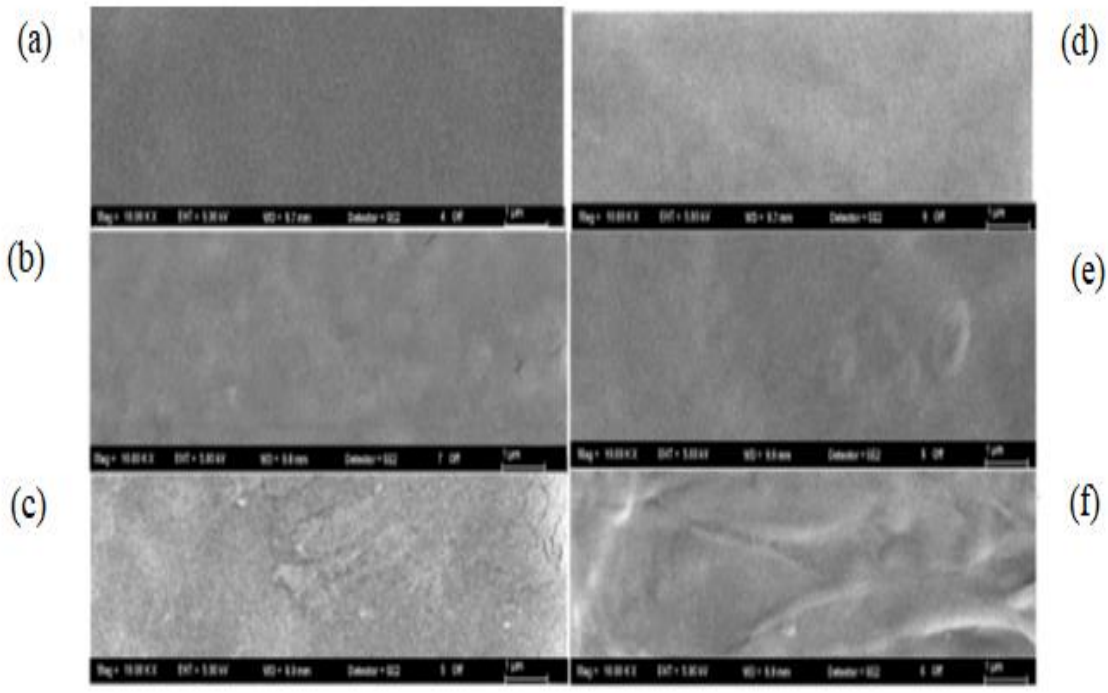
neden olmuştur. Bu durum alg selülozunun, ticari selülozdan daha düşük polimerizasyon derecesi ile TEMPO ortamında oksidasyon işlemi sonucu selülozik lif demetlerinin çap olarak nano boyuta indirgendiğini göstermiştir.

4.2. Ekstrakte edilen nanolifli yapı ile uygulamaya yönelik yapılan çalışmalar

4.2.1. Film eldesine yönelik yapılan çalışmalar

4.2.1.1. Filmlerin SEM analizi

SEM görüntüleri sonucu Aljinat ve kitosan filmlerinin yüzeyinin şeffaf, esnek ve homojen bir morfoloide olduğu, buna ek olarak film yüzeyinde hava kabarcığının ve nanopartikül sedimentasyonunun meydana gelmediği görülmüştür. Aljinat ve kitosana ilave edilen %0,5 ve %1'lik nanolifli yapıların SEM görüntülerinde %0,5'lik nanolifli yapının ilavesinde polimer matriksinin içinde daha homojen bir yapı ile dağılım meydana gelirken %1 lik nanolifli yapının ilavesinde yüksek yükleme seviyesinden dolayı tek düze olmayan görünümde topaklaşmaların meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 4.14. (a) 0,5 A, (b) 0,5 CNF A ve (c) 1CNF 0,5A ile (d) 0,5 K, (e) 0,5 CNF K ve (f) 1CNF 0,5K formülasyonlarında elde edilen filmlerin SEM görüntüleri

4.2.1.2. Filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyelleri

Kitosan ve aljinata % 0,5 ve %1 oranlarında nanolifli yapı ilave edilerek elde edilen kompozit filmlerin gerilme potansiyeli değerlerinin nanolifli yapının konsantrasyonuna bağlı etkisi Şekil 4.15'de görüldüğü gibidir.

%0,5 nanolifli yapının ilavesiyle aljinat ve kitosan için sırasıyla 5,27 x 10^{-2} MPa ve 6,24 x 10^{-2} MPa 'dan 21,51 x 10^{-2} MPa ve 20,08 x 10^{-2} MPa'ya artış elde edilirken %1 nanolifli yapının ilavesiyle düşüş görülmüştür. Gerilme potansiyelindeki artış nanolifli yapının geometrisiyle beraber hidrojen bağıyla birbirine bağlanmış selülozik nanoliflerin sürekli bir ağının oluşumuyla ilgilidir. Bununla beraber selülozun kitosan ve aljinata benzer kimyasal yapıları, fonksiyonel gruplar arasında kuvvetli etkileşimlere neden olur. Bu durum fonksiyonel gruplar ile selüloz arasında arayüzeyde hidrojen ve iyonik etkileşimler yoluyla güçlü etkileşimlere yol açar (Cao ve ark., 2008). Bu etkileşimler biyonanokompozit filmlerin mekaniksel özelliklerini geliştirir. Bununla beraber, %1'lik nanolifli yapının ilavesiyle her iki formülasyonda da kuvvetlendirici etkinin azaldığı görülmüştür. Dolgu materyalinin düzensiz dağılımı ve topaklaşmadan dolayı yüksek miktarda nanolifli yapının ilavesi nanolifli yapı ile polimer matrisi arasındaki etkileşimleri azaltabilir. Elde edilen bu sonuç maksimum gerilme potansiyelinin elde edilmesinde dolgu materyalinin optimum bir konsantrasyonunun olduğunu göstermiştir. Benzer çalışmalar, selüloz nanokristal yapının pektin, kitosan, aljinat ve nişasta gibi biyopolimerlere ilave edildiğinde de görülmüştür (Abdollahi ve ark., 2013; Agustin ve ark., 2013; Azeredo ve ark., 2010; Chaichi ve ark., 2017; Wan ve ark., 2009). Bu çalışmalarda nanokristal yapının % 5 ve % 7 gibi daha yüksek miktarlarda ilave edilmesiyle gerilme potansiyellerinde düşüşler meydana geldiği ifade edilmiştir. Bu çalışmada diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında daha düşük bir miktarda % 1 nanolifli yapının ilave edilmesiyle benzer bir düşüş eğilimi gözlemlenmiştir.

Kopma anındaki uzama değeri, ilave edilen nanolifli yapının konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen kompozit filmlerin esnekliğinin bir ölçüsünü gösterir. Kontrol filmiyle karşılaştırıldığında her iki formülasyonda da nanolifli yapının konsantrasyonu arttıkça kopma anındaki uzama değerininde arttığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen sonuçlardan nanolifli yapının miktarı arttıkça dayanıklılığının azaldığı bunıunla beraber

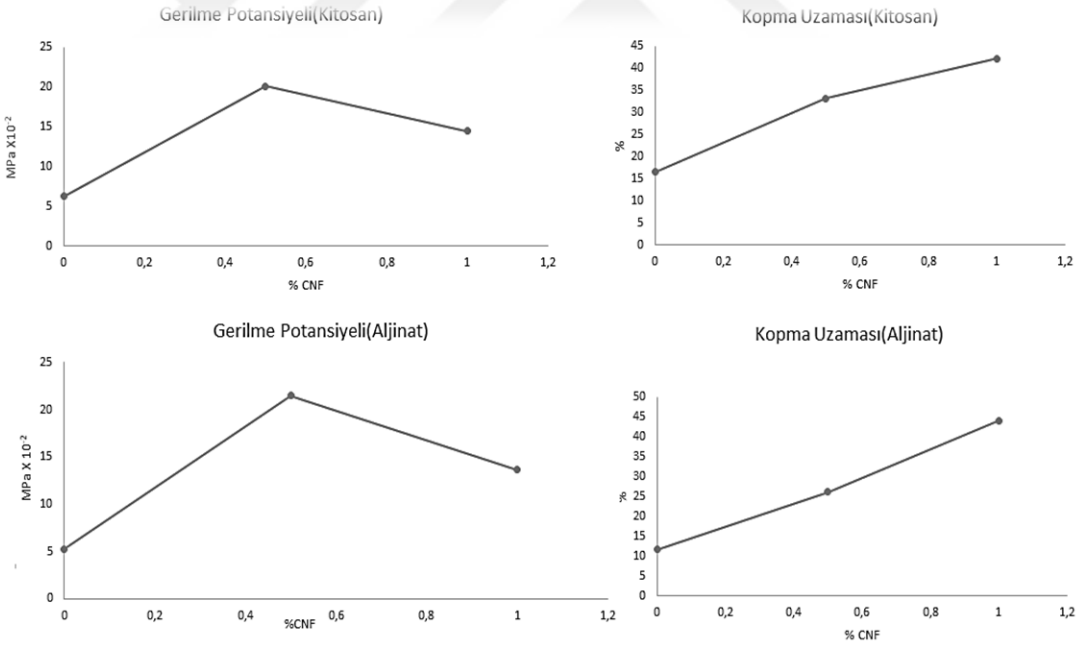
kopma anındaki uzama değerinde artışın meydana geldiği söylenebilir.

Çizelge 4.13. Aljinat ile elde edilen film formülasyonlarının gerilme potansiyeli ve kopma uzaması

U. rigida	Gerilme Potansiyeli (MPa x 10^{-2})	Kopma uzaması (%)
0,5 A	5,27±0,09	11,71±0,12
0,5 CNF A	21,51±1,25	26,18±0,68
1CNF 0,5 A	13,66±0,58	44,22±1,24

Çizelge 4.14. Kitosan ile elde edilen film formülasyonlarının gerilme potansiyeli ve kopma uzaması

U. rigida	Gerilme Potansiyeli (MPa x 10^{-2})	Kopma uzaması (%)
0,5 K	6,24±0,14	16,61±0,20
0,5 CNF K	20,08±1,18	33,25±1,06
1CNF 0,5 K	14,44±0,42	42,24±1,35



Şekil 4.15. İlave edilen nanolifli yapının derişimine bağlı olarak filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma uzaması değerlerindeki değişim

4.2.1.3. Filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri

Su buharı geçirgenliği, gıdaların bozulma tepkimelerinden dolayı gıda ambalajlama

uygulamalarında en önemli özelliklerden biridir. Kontrol örneğiyle karşılaştırıldığında % 0,5'lik nanolifli yapının ilavesiyle elde edilen kompozit filmlerin su buharı geçirgenliği her iki formülasyonda da aljinat ve kitosan için sırasıyla 6,20 $x10^{-11}$g/msPa ve 5,80 $x10^{-11}$g/msPa'den 3,00 $x10^{-11}$g/msPa ve 2,90 $x10^{-11}$g/msPa 'ye düşüş eğilimi göstermiştir. Selüloz nanolifli yapıların varlığı, aljinat ve kitosan filmlerindeki kıvrımlığı arttırarak daha yavaş su buharı difüzyonu ve böylece daha düşük bir geçirgenliğe yol açtığı söylenebilir. Bununla beraber %1'lik nanolifli yapının ilavesiyle elde edilen kompozit filmlerde su buharı geçirgenliğinde artış meydana gelmiştir. Bu durumun, nanolifli yapının yüksek konsantrasyonlarda toplanması ve kendi kendine yoğunlaşması dolayısıyla kompozit matriste boşluklar oluşturması sonucu olduğu söylenebilir. Topaklaşma eğiliminin sonucu olarak toplanma durumu ile boşlukların oluşması sonucu daha hızlı bir difüzyon oluşur ve filmlerin kalınlığının da artışına bağlı olarak su buharı geçirgenliğinde artış meydana geldiği söylenebilir. Benzer sonuçlar önceki çalışmalarla da uyum içindedir (Chaichi ve ark., 2017; Mandal ve Chakrabarty, 2015; Reddy ve Rhim, 2014).

Çizelge 4.15. Aljinat ile elde edilen film formülasyonlarının film kalınlığı ve su buharı geçirgenliği

U. rigida	**Film Kalınlığı (µm)**	**Su buharı geçirgenliği($x10^{-11}$g/msPa)**
0,5 A	17,40±0,88	6,20±2,45
0,5 CNF A	7,85±0,48	3,00±1,15
1CNF 0,5 A	9,50±0,56	3,96±1,54

Çizelge 4.16. Kitosan ile elde edilen film formülasyonlarının film kalınlığı ve su buharı geçirgenliği

U. rigida	**Film Kalınlığı (µm)**	**Su buharı geçirgenliği($x10^{-11}$g/msPa)**
0,5 K	16,60±0,79	5,80±1,96
0,5 CNF K	7,75±0,42	2,90±1,05
1CNF 0,5 K	14,52±0,68	5,68±1,34

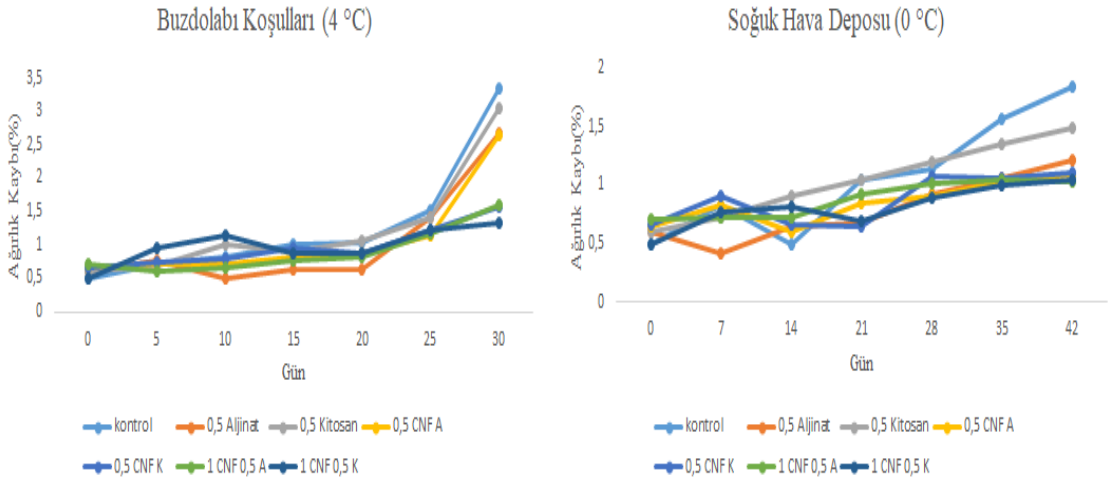
4.2.2. Kaplama işlemine yönelik çalışmalar

4.2.2.1. Ağırlık kaybı

Meyve ve sebzelerde ağırlık kaybı, kalite kaybında en kritik faktörlerden biri olarak kabul

edilen ve dikkate alınması gereken terleme ve solunum ile yakından ilişkilidir (Guilbert ve ark., 1996). Meyvelerdeki ağırlık kaybı, onu çevreleyen hava ve meyve arasındaki buhar basıncı gradiyentinden dolayıdır. Bu basınç genellikle hem epidermal hücre tabakası hem de kütikül tarafından azaltılmaktadır. Bununla birlikte yenilebilir kaplama, stomayı da kaplayan ekstra bir tabaka gibi davranış göstererek terlemeyi azaltır. Bu durum yenilebilir kaplamanın etkinliğini göstermesi sonucu ağırlık kaybında düşüşe neden olur (Díaz-Mula ve ark., 2012).

Şekil 4.16'da kontrol örnekleriyle beraber 6 farklı formülasyonda kaplanmış örneklerin buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki ağırlık kaybı değerleri ve değişimleri görülmektedir. Buzdolabı koşullarında muhafaza edilen örneklerin 20'nci günden sonra, soğuk hava deposunda muhafaza edilen örneklerin 28'inci günden sonra ağırlık kaybında arttışın meydana geldiği görülmektedir. Her iki depolama koşulunda da nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda yapılan kaplama işlemlerinde ağırlık kaybının daha düşük düzeyde meydana geldiği bu şekilde kaplamanın meyvenin solunumunu yavaşlatıp ağırlık kaybını düşük düzeyde tuttuğu söylenebilir. Soğuk hava deposu koşullarındaki ağırlık kaybı buzdolabı koşullarındaki ile karşılaştırdığımızda daha düşük bir hızda gerçekleşmiştir. Bu durum özellikle sıcaklığın daha düşük ve bağıl nemin daha yüksek olmasından dolayı soğuk hava deposundaki ağırlık kaybının daha düşük bir seviyede gerçekleşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.16. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki ağırlık kaybı değişimleri

Çizelge 4.17 ve 4.18'de ağırlık kaybında, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Kontrol örneklerinin buzdolabı koşullarında 30'uncu günün sonundaki ağırlık kaybı % 3,33 iken; soğuk hava deposu koşullarında 42'nci günün sonunda 12 günlük bir fark olmasına rağmen ağırlık kaybı % 1,84 olmuştur. Aljinat ve kitosana ilave edilen %1 CNF naolifli yapı karışımlarıyla kaplanmış örneklerde buzdolabı koşullarında 30'uncu günün sonunda sırasıyla %1,60 ve %1,32 iken soğuk hava deposu koşullarında 42'inci günün sonuda % 1,03 ve %1,05 olarak ağırlık kaybı elde edilmiştir.

Çizelge 4.17. Buzdolabı koşulları ağırlık kaybı değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Ağırlık Kaybı(%)**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	$0,49\pm0,02^{dF}$	$0,70\pm0,02^{dE}$	$0,83\pm0,03^{cD}$	$1,00\pm0,03^{aC}$	$1,03\pm0,01^{aC}$	$1,51\pm0,03^{aB}$	$3,33\pm0,03^{aA}$
0,5 A	$0,60\pm0,01^{cD}$	$0,77\pm0,02^{bC}$	$0,51\pm0,01^{gE}$	$0,62\pm0,02^{fD}$	$0,63\pm0,01^{dD}$	$1,42\pm0,03^{bB}$	$2,66\pm0,03^{cA}$
0,5 K	$0,60\pm0,01^{cG}$	$0,69\pm0,01^{dF}$	$1,00\pm0,04^{bD}$	$0,91\pm0,02^{cE}$	$1,06\pm0,02^{aC}$	$1,41\pm0,03^{bB}$	$3,04\pm0,02^{bA}$
0,5 CNF A	$0,65\pm0,02^{bF}$	$0,72\pm0,03^{cdE}$	$0,71\pm0,03^{eE}$	$0,82\pm0,03^{dD}$	$0,86\pm0,02^{bC}$	$1,13\pm0,03^{eB}$	$2,63\pm0,03^{cA}$
0,5 CNF K	$0,66\pm0,02^{bF}$	$0,75\pm0,01^{bcE}$	$0,78\pm0,03^{dE}$	$0,96\pm0,02^{bC}$	$0,87\pm0,02^{bD}$	$1,22\pm0,02^{cB}$	$1,58\pm0,02^{dA}$
1 CNF 0,5 A	$0,71\pm0,03^{aE}$	$0,60\pm0,02^{eG}$	$0,66\pm0,02^{fF}$	$0,77\pm0,02^{eD}$	$0,82\pm0,02^{cC}$	$1,17\pm0,02^{dB}$	$1,60\pm0,02^{dA}$
1 CNF 0,5 K	$0,49\pm0,01^{dF}$	$0,96\pm0,03^{aD}$	$1,14\pm0,03^{aC}$	$0,88\pm0,03^{cE}$	$0,86\pm0,02^{bE}$	$1,21\pm0,03^{cB}$	$1,32\pm0,02^{eA}$
En Büyük	0,71±0,03	0,96±0,03	1,14±0,03	1,00±0,03	1,06±0,02	1,51±0,03	3,33±0,03
En Küçük	0,49±0,01	0,6±0,02	0,51±0,01	0,62±0,02	0,63±0,01	1,13±0,03	1,32±0,02
Ortalama	0,6±0,02	0,74±0,02	0,80±0,03	0,85±0,02	0,88±0,02	1,29±0,03	2,31±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.18. Soğuk hava deposu koşulları ağırlık kaybı değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Ağırlık Kaybı(%)**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	$0,49\pm0,02^{dF}$	$0,83\pm0,02^{bE}$	$0,50\pm0,01^{fF}$	$1,05\pm0,03^{aD}$	$1,14\pm0,03^{bC}$	$1,56\pm0,03^{aB}$	$1,84\pm0,03^{aA}$
0,5 A	$0,60\pm0,01^{cE}$	$0,42\pm0,01^{eF}$	$0,65\pm0,02^{dD}$	$0,67\pm0,02^{deD}$	$0,93\pm0,03^{eC}$	$1,06\pm0,02^{cB}$	$1,21\pm0,03^{cA}$
0,5 K	$0,60\pm0,01^{cG}$	$0,72\pm0,01^{dF}$	$0,91\pm0,03^{aE}$	$1,05\pm0,02^{aD}$	$1,20\pm0,03^{aC}$	$1,35\pm0,03^{bB}$	$1,49\pm0,03^{bA}$
0,5 CNF A	$0,65\pm0,02^{bE}$	$0,83\pm0,02^{bD}$	$0,60\pm0,02^{eF}$	$0,85\pm0,02^{cD}$	$0,90\pm0,02^{efC}$	$1,03\pm0,02^{cdB}$	$1,09\pm0,02^{dA}$
0,5 CNF K	$0,66\pm0,02^{bD}$	$0,91\pm0,02^{aC}$	$0,66\pm0,02^{dD}$	$0,65\pm0,02^{eD}$	$1,08\pm0,03^{cAB}$	$1,06\pm0,02^{cB}$	$1,10\pm0,02^{dA}$
1 CNF 0,5 A	$0,71\pm0,03^{aE}$	$0,72\pm0,02^{dD}$	$0,73\pm0,02^{cD}$	$0,92\pm0,03^{bC}$	$1,01\pm0,03^{dB}$	$1,05\pm0,02^{cA}$	$1,03\pm0,02^{eAB}$
1 CNF 0,5 K	$0,49\pm0,01^{dF}$	$0,77\pm0,02^{cE}$	$0,82\pm0,03^{bD}$	$0,69\pm0,02^{dF}$	$0,89\pm0,03^{fC}$	$1,00\pm0,02^{dB}$	$1,05\pm0,02^{eA}$
En Büyük	0,71±0,03	0,91±0,02	0,91±0,03	1,05±0,03	1,20±0,03	1,56±0,03	1,84±0,03
En Küçük	0,49±0,01	0,42±0,01	0,50±0,01	0,65±0,02	0,89±0,03	1,00±0,02	1,03±0,02
Ortalama	0,6±0,02	0,74±0,02	0,69±0,02	0,84±0,02	1,02±0,03	1,16±0,02	1,26±0,02

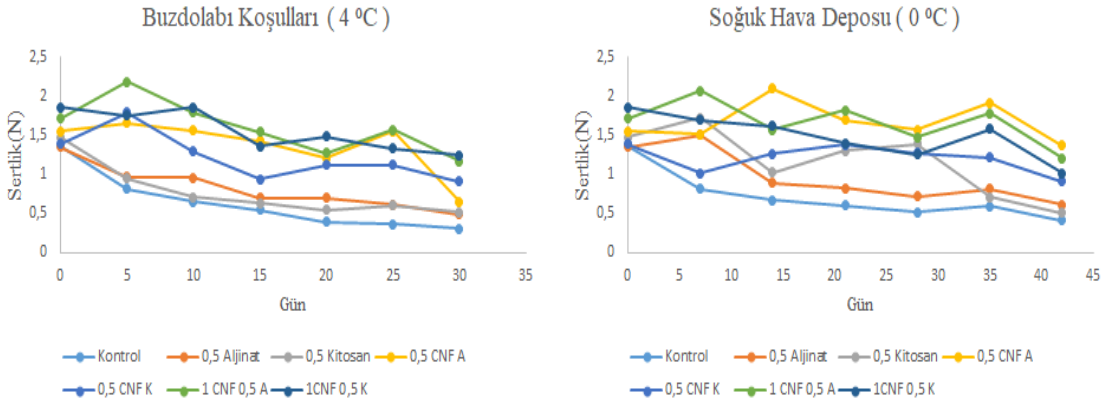
a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

4.2.2.2. Sertlik analizi

Meyvelerdeki suyun alıkonulması hücre bütünlüğünün korunmasıyla sonuçlanırken, daha düşük bir solunum hızı, meyve dokularında depolanan karbohidrat rezervlerinin daha az tükenmesiyle ilişkilidir (Maftoonazad ve Ramaswamy, 2019). Bunun bir sonucu olarak kaplanmış meyvelerdeki sertliğin alıkonulması, meyvenin yumuşamasından sorumlu hücre duvarı hidrolizatlarının aktivitesindeki azalmaya bağlı olarak hücre duvarındaki bileşenlerin bozunumunun geciktirilmesiyle ifade edilebilir(Valero ve Serrano, 2010). Bu duruma bağlı olarak Elde edilen sonuçlar nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda yapılan kaplama işlemlerinin her iki depolama koşulunda da meyvenin özellikle solunum hızını azaltarak sertlik değerinin bekleme günlerinin sonunda yüksek değerlerde elde edilmesine neden olduğu söylenebilir.

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi genel olarak sertlik değeri, kontrol örnekleriyle beraber 6 farklı formülasyonda kaplanmış incir örneklerinde buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarında bekleme günlerinin sonlarına doğru azalma eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir. Kontrol örneklerindeki sertlik değeri buzdolabı koşullarında, soğuk hava deposu koşullarındaki ile karşılaştırıldığında daha düşük değerlerde elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki sertlik değeri değişimleri

Çizelge 4.19 ve 4.20'de sertlik değerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). 30. günün sonunda 0,31 N iken 42'nci günün sonuda 0,41 N olarak sonuç elde edilmiştir. Aradaki 12 günlük farka rağmen soğuk hava deposunda kontrol örnekleri için

daha yüksek bir değer elde edilmiştir. Özellikle buzdolabı koşullarında 20'nci günden sonra soğuk hava deposunda 28'inci günden sonra, nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda yapılan kaplama işlemelerinden elde edilen sonuçlar nanolifli yapının ilave edilmediği kaplanmış örneklerden elde edilen sonuçlardan daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Bu duruma bağlı olarak elde edilen sonuçlar nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda yapılan kaplama işlemlerinin her iki depolama koşulunda da meyvenin özellikle solunum hızını azaltarak sertlik değerinin bekleme günlerinin sonunda yüksek değerlerde elde edilmesine neden olduğu söylenebilir. Bununla birlikte soğuk hava deposundaki koşulların özellikle solunum hızını daha düşük tutmasının bir sonucu olarak 42'nci günde elde edilen sonuçların, buzdolabı koşullarında 30'uncu günde elde edilen sonuçlara, arada 12 günlük fark olmasına rağmen yakın değerlerde elde edildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.19. Buzdolabı koşulları sertlik değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Sertlik Analizi (N)**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	$1,37\pm0,05^{eA}$	$0,81\pm0,05^{eB}$	$0,65\pm0,02^{fC}$	$0,55\pm0,02^{gD}$	$0,39\pm0,02^{fE}$	$0,36\pm0,02^{eEF}$	$0,31\pm0,01^{fF}$
0,5 A	$1,35\pm0,03^{eA}$	$0,97\pm0,03^{dB}$	$0,96\pm0,02^{eB}$	$0,70\pm0,02^{eC}$	$0,70\pm0,02^{dC}$	$0,61\pm0,02^{dD}$	$0,49\pm0,02^{eE}$
0,5 K	$1,47\pm0,07^{dA}$	$0,95\pm0,02^{dB}$	$0,71\pm0,05^{fC}$	$0,63\pm0,02^{fD}$	$0,55\pm0,02^{eEF}$	$0,60\pm0,02^{dDE}$	$0,52\pm0,02^{eF}$
0,5 CNF A	$1,55\pm0,04^{cB}$	$1,66\pm0,02^{cA}$	$1,56\pm0,05^{cB}$	$1,43\pm0,05^{bC}$	$1,21\pm0,04^{bD}$	$1,55\pm0,03^{aB}$	$0,65\pm0,02^{dE}$
0,5 CNF K	$1,39\pm0,03^{eB}$	$1,79\pm0,03^{bA}$	$1,29\pm0,04^{dC}$	$0,94\pm0,03^{dE}$	$1,12\pm0,03^{cD}$	$1,12\pm0,03^{cD}$	$0,91\pm0,03^{cE}$
1 CNF 0,5 A	$1,71\pm0,02^{bC}$	$2,18\pm0,04^{aA}$	$1,79\pm0,04^{bB}$	$1,54\pm0,05^{aD}$	$1,27\pm0,03^{bE}$	$1,57\pm0,04^{aD}$	$1,17\pm0,03^{bF}$
1 CNF 0,5 K	$1,86\pm0,05^{aA}$	$1,75\pm0,05^{bB}$	$1,86\pm0,05^{aA}$	$1,36\pm0,06^{cD}$	$1,48\pm0,05^{aC}$	$1,33\pm0,03^{bD}$	$1,24\pm0,03^{aE}$
En Büyük	1,86±0,05	2,18±0,04	1,86±0,05	1,54±0,05	1,48±0,05	1,57±0,04	1,24±0,03
En Küçük	1,35±0,03	0,81±0,05	0,65±0,02	0,55±0,02	0,39±0,02	0,36±0,02	0,31±0,01
Ortalama	1,53±0,03	1,44±0,03	1,26±0,04	1,02±0,04	0,96±0,03	1,02±0,03	0,76±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.20. Soğuk hava deposu koşulları sertlik değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Sertlik Analizi (N)**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	1,37±0,05^{eA}	0,81±0,02^{eB}	0,67±0,02^{fC}	0,60±0,02^{fD}	0,52±0,02^{fE}	0,59±0,02^{gD}	0,41±0,02^{gF}
0,5 A	1,35±0,03^{eB}	1,50±0,04^{cA}	0,89±0,03^{eC}	0,82±0,03^{eD}	0,72±0,02^{eE}	0,81±0,02^{eD}	0,61±0,02^{eF}
0,5 K	1,47±0,07^{dB}	1,72±0,05^{bA}	1,02±0,03^{dE}	1,30±0,03^{dD}	1,39±0,03^{cC}	0,71±0,02^{fF}	0,51±0,02^{fG}
0,5 CNF A	1,55±0,04^{cD}	1,51±0,03^{cD}	2,10±0,04^{aA}	1,69±0,03^{bC}	1,57±0,05^{aD}	1,91±0,03^{aB}	1,37±0,03^{aE}
0,5 CNF K	1,39±0,03^{eA}	1,01±0,03^{dC}	1,26±0,02^{cB}	1,38±0,02^{cA}	1,27±0,03^{dB}	1,22±0,03^{dB}	0,91±0,03^{dD}
1 CNF 0,5 A	1,71±0,02^{bC}	2,07±0,05^{aA}	1,57±0,03^{bD}	1,82±0,04^{aB}	1,47±0,04^{bE}	1,78±0,03^{bB}	1,21±0,04^{bF}
1 CNF 0,5 K	1,86±0,05^{aA}	1,69±0,03^{bB}	1,62±0,03^{bC}	1,40±0,04^{cD}	1,25±0,04^{dE}	1,58±0,03^{cC}	1,01±0,03^{cF}
En Büyük	1,86±0,05	2,07±0,05	2,10±0,04	1,82±0,04	1,57±0,05	1,91±0,03	1,37±0,03
En Küçük	1,35±0,03	0,81±0,02	0,67±0,02	0,6±0,02	0,52±0,02	0,59±0,02	0,41±0,02
Ortalama	1,53±0,03	1,47±0,04	1,30±0,03	1,29±0,03	1,17±0,03	1,230,03	0,86±0,03

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A;Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

4.2.2.3. Renk analizleri

Renk, meyve kalitesinin en önemli özelliklerinden biridir. Meyve yüzeyindeki renk aydınlığı (L), renk farklılığı (ΔE) ve kroma (C) değerleri, kontrol örnekleriyle beraber 6 farklı formülasyonda kaplanmış incir örneklerinin, her iki depolama koşuluna bağlı olarak bekleme günlerinin sonunda kolorimetre ile ölçülerek belirlendi.

Çizelge 4.21 ve 4.22'de L değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). L değeri kontrol örneklerinde yüzeydeki kararmaya bağlı olarak buzdolabı koşullarında özellikle 15'inci günden sonra düşüş eğilimi göstererek 30'uncu günün sonunda 28,61 değerine düşmüştür. Soğuk hava deposu koşullarında 21. günden sonra yüzeydeki kararmaya bağlı olarak 42'nci günün sonunda 30,48 değerine düşmüştür. Naolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinin yüzeyindeki renk aydınlığı özellikle aljinata ilave edilen nanolifli karışımlarda her iki depolama koşulunda da 30'uncu ve 42'nci günlerin sonunda en yüksek değerlerde elde edilmiştir.



Şekil 4.18. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki L değeri değişimleri

Çizelge 4.21. Buzdolabı koşulları L değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**L Değeri**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	39,86±0,06^{fA}	37,81±0,03^{fB}	37,23±0,03^{gC}	35,07±0,02^{fD}	30,53±0,02^{gF}	32,66±0,02^{gE}	28,61±0,02^{gG}
0,5 A	45,75±0,07^{aA}	43,26±0,07^{cB}	42,40±0,05^{cC}	41,83±0,07^{bD}	35,49±0,02^{eG}	37,66±0,02^{fE}	35,82±0,02^{fF}
0,5 K	45,35±0,04^{bA}	43,34±0,06^{bB}	39,77±0,04^{eD}	38,90±0,05^{eE}	37,26±0,02^{cG}	40,64±0,03^{cC}	37,85±0,02^{dF}
0,5 CNF A	42,18±0,05^{dD}	43,20±0,07^{cA}	42,81±0,05^{bC}	43,07±0,04^{aB}	35,27±0,01^{fG}	41,58±0,03^{aE}	39,42±0,02^{bF}
0,5 CNF K	41,00±0,04^{eB}	42,52±0,02^{dA}	37,46±0,02^{fE}	39,35±0,03^{dC}	36,68±0,03^{dF}	38,78±0,04^{eD}	36,54±0,02^{eG}
1 CNF 0,5 A	42,12±0,06^{dD}	44,13±0,05^{aA}	43,46±0,02^{aB}	43,09±0,05^{aC}	37,88±0,03^{bG}	41,22±0,03^{bE}	39,84±0,03^{aF}
1 CNF 0,5 K	43,50±0,05^{cA}	41,25±0,05^{eE}	42,26±0,02^{dB}	41,63±0,02^{cC}	41,38±0,02^{aD}	39,78±0,03^{dF}	38,31±003^{cG}
En Büyük	45,75±0,07	44,13±0,05	43,46±0,02	43,09±0,05	41,38±0,02	41,58±0,03	39,84±0,03
En Küçük	39,86±0,06	37,81±0,03	37,23±0,03	35,07±0,02	30,53±0,02	32,66±0,02	28,61±0,02
Ortalama	42,82±0,05	42,21±0,05	40,77±0,03	40,42±0,04	36,36±0,02	38,90±0,03	36,63±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

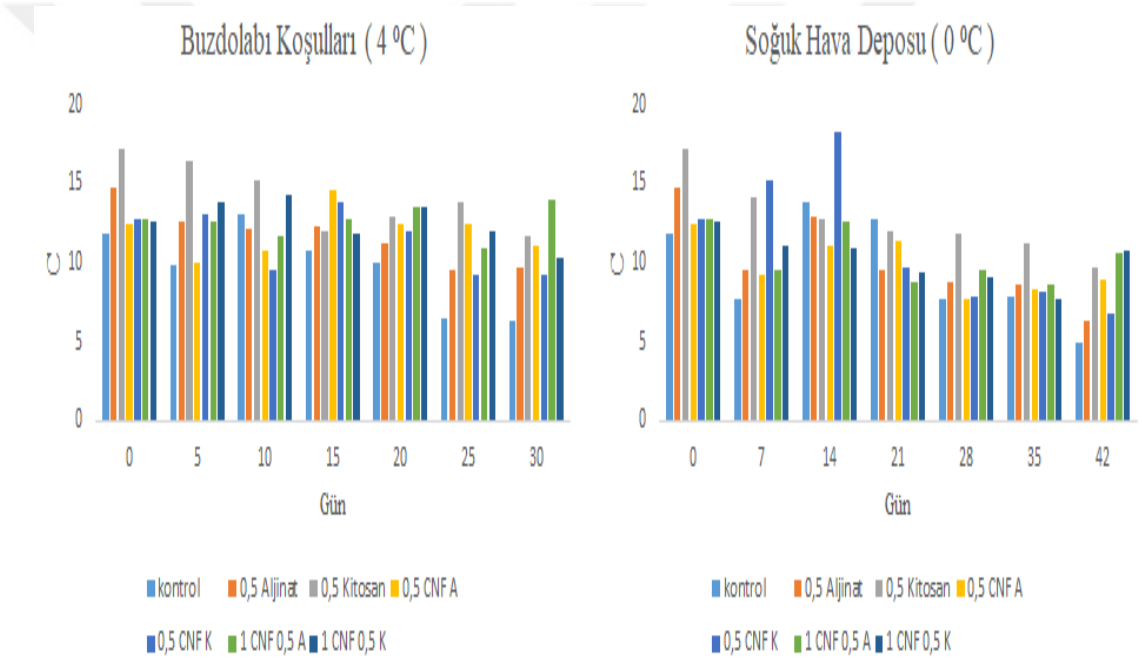
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.22. Soğuk hava deposu koşulları L değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**L Değeri**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	39,86±0,06^{fA}	38,67±0,02^{gB}	36,18±0,02^{eC}	35,03±0,02^{gD}	31,48±0,02^{gE}	30,93±0,02^{fF}	30,48±0,02^{gG}
0,5 A	45,75±0,07^{aA}	41,46±0,04^{eB}	41,19±0,03^{bC}	39,08±0,02^{eD}	37,62±0,02^{dE}	37,00±0,02^{dF}	36,74±0,02^{eG}
0,5 K	45,35±0,04^{bA}	42,91±0,05^{aB}	40,49±0,04^{cD}	42,46±0,03^{aC}	38,91±0,03^{aE}	36,91±0,02^{eG}	37,98±0,03^{dF}
0,5 CNF A	42,18±0,05^{dC}	41,67±0,05^{dD}	43,20±0,05^{aA}	42,31±004^{bB}	37,43±0,02^{eG}	40,05±0,03^{aE}	39,42±0,03^{aF}
0,5 CNF K	41,00±0,04^{eB}	42,45±0,04^{bA}	40,31±0,03^{dC}	37,77±0,03^{fE}	36,48±0,02^{fF}	38,02±0,02^{cD}	36,29±0,02^{fG}
1 CNF 0,5 A	42,12±0,06^{dB}	41,95±0,02^{cC}	43,14±0,02^{aA}	40,90±0,02^{cD}	38,55±0,02^{cG}	40,02±0,03^{aE}	39,29±0,03^{bF}
1 CNF 0,5 K	43,50±0,05^{cA}	41,34±0,02^{fB}	40,29±0,02^{dC}	39,32±0,02^{dD}	38,74±0,04^{bF}	39,17±0,02^{bE}	38,77±0,02^{cF}
En Büyük	45,75±0,07	42,91±0,05	43,20±0,05	42,46±0,03	38,91±0,03	40,05±0,03	39,42±0,03
En Küçük	39,86±0,06	38,67±0,02	36,18±0,02	35,03±0,02	31,48±0,02	30,93±0,02	30,48±0,02
Ortalama	42,82±0,05	41,49±0,03	40,68±0,03	39,55±0,03	37,03±0,02	37,44±0,02	36,99±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.23 ve 4.24'te kroma (C) değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Kroma (C) değerleri, kontrol örneklerinde a ve b değerlerindeki düşüşe bağlı olarak düşük değerlerde elde edilmiştir. Buzdolabı koşullarında 20'nci günden sonra, soğuk hava deposu koşullarında 21'inci günden sonra kroma değerlerinde düşüş meydana geldiği görülmüştür. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde özellikle aljinata ilave edilen nanolifli karışımlarda her iki depolama koşulunda da 30'uncu ve 42'nci günlerin sonunda yüksek kroma değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.19. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki C değeri değişimleri

Çizelge 4.23. Buzdolabı koşulları C değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	C Değeri						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	11,89±0,73^{gB}	9,90±0,45^{fE}	13,09±0,80^{cA}	10,68±0,50^{gC}	10,03±0,30^{gD}	6,50±0,46^{gF}	6,30±0,30^{gG}
0,5 A	14,77±0,85^{bA}	12,54±0,65^{dB}	12,19±0,70^{dC}	12,22±0,65^{dC}	11,27±0,35^{fD}	9,46±0,45^{eF}	9,72±0,53^{eE}
0,5 K	17,24±0,75^{aA}	16,39±0,75^{aB}	15,23±0,65^{aC}	12,02±0,60^{eF}	12,89±0,45^{cE}	13,76±0,65^{aD}	11,60±0,65^{bG}
0,5 CNF A	12,42±0,65^{fA}	9,99±0,50^{eF}	10,70±0,55^{fE}	14,62±0,70^{aA}	12,46±0,65^{dB}	12,38±0,48^{bC}	11,00±0,55^{cD}
0,5 CNF K	12,71±0,69^{dC}	12,99±0,75^{cB}	9,57±0,35^{gE}	13,87±0,76^{bA}	11,93±0,50^{eD}	9,28±0,57^{fF}	9,16±0,46^{fG}
1 CNF 0,5 A	12,79±0,70^{cC}	12,57±0,70^{dD}	11,64±0,50^{eE}	12,76±0,35^{cC}	13,48±0,72^{bB}	10,84±0,55^{dF}	13,91±0,65^{aA}
1 CNF 0,5 K	12,54±0,68^{eD}	13,83±0,55^{bB}	14,35±0,85^{bA}	11,82±0,25^{fF}	13,57±0,66^{aC}	11,92±0,48^{cE}	10,23±0,62^{dG}
En Büyük	17,24±0,75	16,39±0,75	15,23±0,65	14,62±0,70	13,57±0,66	13,76±0,65	13,91±0,65
En Küçük	11,89±0,73	9,9±0,45	9,57±0,35	10,68±0,50	10,03±0,30	6,50±0,46	6,30±0,30
Ortalama	13,48±0,72	12,60±0,62	12,39±0,63	12,57±0,54	12,23±0,52	10,59±0,52	10,27±0,54

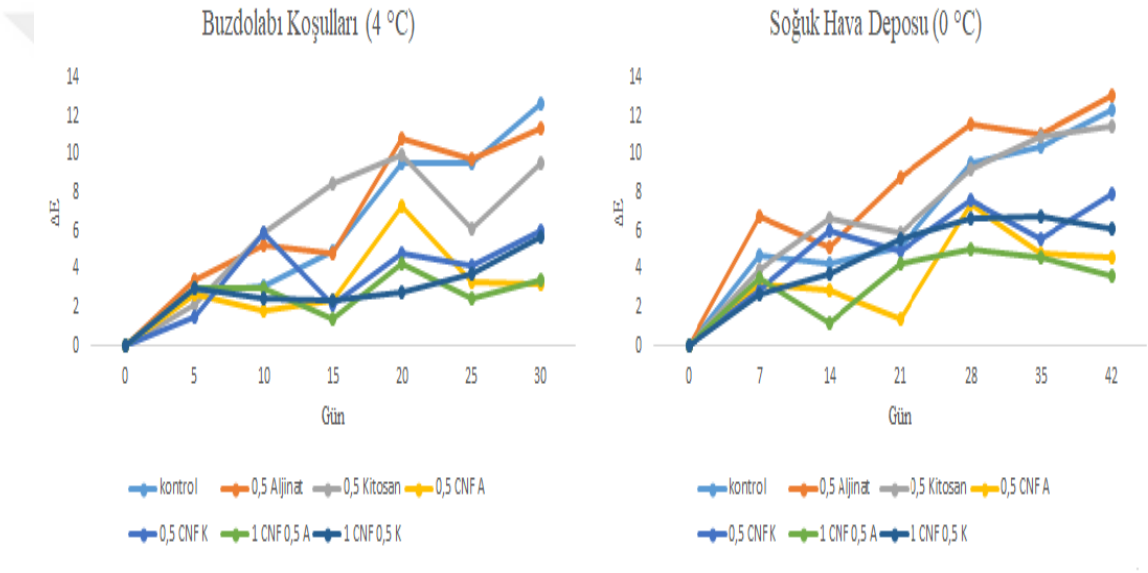
a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.24. Soğuk hava deposu koşulları C değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**C Değeri**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	11,89±0,73^{gC}	7,74±0,45^{fE}	13,86±0,65^{bA}	12,77±0,58^{aB}	7,68±0,45^{fE}	7,92±0,40^{eD}	4,94±0,20^{gF}
0,5 A	14,77±0,85^{bA}	9,55±0,56^{dC}	12,84±0,70^{cB}	9,55±0,45^{eC}	8,79±0,50^{dD}	8,58±0,49^{bE}	6,28±0,30^{fF}
0,5 K	17,24±0,75^{aA}	14,05±0,65^{bB}	12,71±0,55^{dC}	12,03±0,50^{bD}	11,76±0,60^{aE}	11,14±0,60^{aF}	9,69±0,32^{cG}
0,5 CNF A	12,42±0,65^{fA}	9,27±0,40^{eD}	11,10±0,75^{fC}	11,35±0,49^{cB}	7,76±0,54^{eG}	8,38±0,55^{cF}	8,89±0,45^{dE}
0,5 CNF K	12,71±0,69^{dC}	15,15±0,85^{aB}	18,31±0,85^{aA}	9,74±0,37^{dD}	7,81±0,45^{eF}	8,09±0,35^{dE}	6,70±0,32^{eG}
1 CNF 0,5 A	12,79±0,70^{cA}	9,55±0,45^{dD}	12,55±0,60^{eB}	8,70±0,45^{gF}	9,46±0,40^{bE}	8,63±0,55^{bG}	10,54±0,70^{bC}
1 CNF 0,5 K	12,54±0,68^{eA}	11,08±0,60^{cB}	10,93±0,50^{gC}	9,39±0,45^{fE}	9,07±0,55^{cF}	7,63±0,35^{fG}	10,74±0,75^{aD}
En Büyük	17,24±0,75	15,15±0,85	18,31±0,85	12,77±0,58	11,76±0,60	11,14±0,60	10,74±0,75
En Küçük	11,89±0,73	7,74±0,45	10,93±0,50	8,70±0,45	7,68±0,45	7,63±0,35	4,94±0,20
Ortalama	13,48±0,72	10,91±0,57	13,18±0,66	10,50±0,47	8,90±0,50	8,62±0,47	8,25±0,43

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.25 ve 4.26'da renk farklılığı (ΔE) değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Renk farklılığı (ΔE), kontrol örneklerinde buzdolabı koşullarında 15'inci günden sonra, soğuk hava deposu koşullarında ise 21'inci günden sonra artış göstermiştir. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde özellikle aljinata ilave edilen nanolifli karışımlarda renk farklılığının her iki depolama koşulunda da 30'uncu ve 42'nci günlerin sonunda düşük değerlerde kaldığı görülmüştür. Bu durum renk farklılığının sıfırıncı gün ile karşılaştırıldığında çok büyük olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.20. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki ΔE değeri değişimleri

Çizelge 4.25. Buzdolabı koşulları ΔE değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**ΔE Değeri**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	0	$2,86\pm0,12^{cE}$	$3,18\pm0,21^{cD}$	$4,94\pm0,13^{bC}$	$9,54\pm0,35^{cB}$	$9,51\pm0,45^{bB}$	$12,68\pm0,65^{aA}$
0,5 A	0	$3,48\pm0,10^{aF}$	$5,31\pm0,15^{bD}$	$4,80\pm0,17^{cE}$	$10,86\pm0,46^{aB}$	$9,78\pm0,53^{aC}$	$11,33\pm0,63^{bA}$
0,5 K	0	$2,18\pm0,06^{eF}$	$5,93\pm0,24^{aE}$	$8,44\pm0,32^{aC}$	$9,95\pm0,28^{bA}$	$6,12\pm0,21^{cD}$	$9,59\pm0,45^{cB}$
0,5 CNF A	0	$2,68\pm0,08^{dD}$	$1,87\pm0,18^{fF}$	$2,40\pm0,05^{dE}$	$7,36\pm0,32^{dA}$	$3,35\pm0,12^{fB}$	$3,19\pm0,12^{gC}$
0,5 CNF K	0	$1,57\pm0,13^{fF}$	$5,93\pm0,06^{aB}$	$2,11\pm0,06^{eE}$	$4,80\pm0,12^{eC}$	$4,23\pm0,15^{dD}$	$6,07\pm0,21^{dA}$
1 CNF 0,5 A	0	$3,06\pm0,20^{bC}$	$3,02\pm0,29^{dC}$	$1,37\pm0,03^{fE}$	$4,35\pm0,16^{fA}$	$2,46\pm0,07^{gD}$	$3,50\pm0,09^{fB}$
1 CNF 0,5 K	0	$3,01\pm0,35^{bC}$	$2,44\pm0,04^{eE}$	$2,42\pm0,10^{dE}$	$2,80\pm0,09^{gD}$	$3,77\pm0,16^{eB}$	$5,72\pm0,19^{eA}$
En Büyük	0	3,48±0,10	5,93±0,24	8,44±0,32	10,86±0,46	9,78±0,53	12,68±0,65
En Küçük	0	1,57±0,13	1,87±0,18	1,37±0,03	2,80±0,09	2,46±0,07	3,19±0,12
Ortalama	0	2,69±0,15	3,95±0,17	3,78±0,12	7,09±0,25	5,60±0,24	7,44±0,33

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.26. Soğuk hava deposu koşulları ΔE değeri değişimi

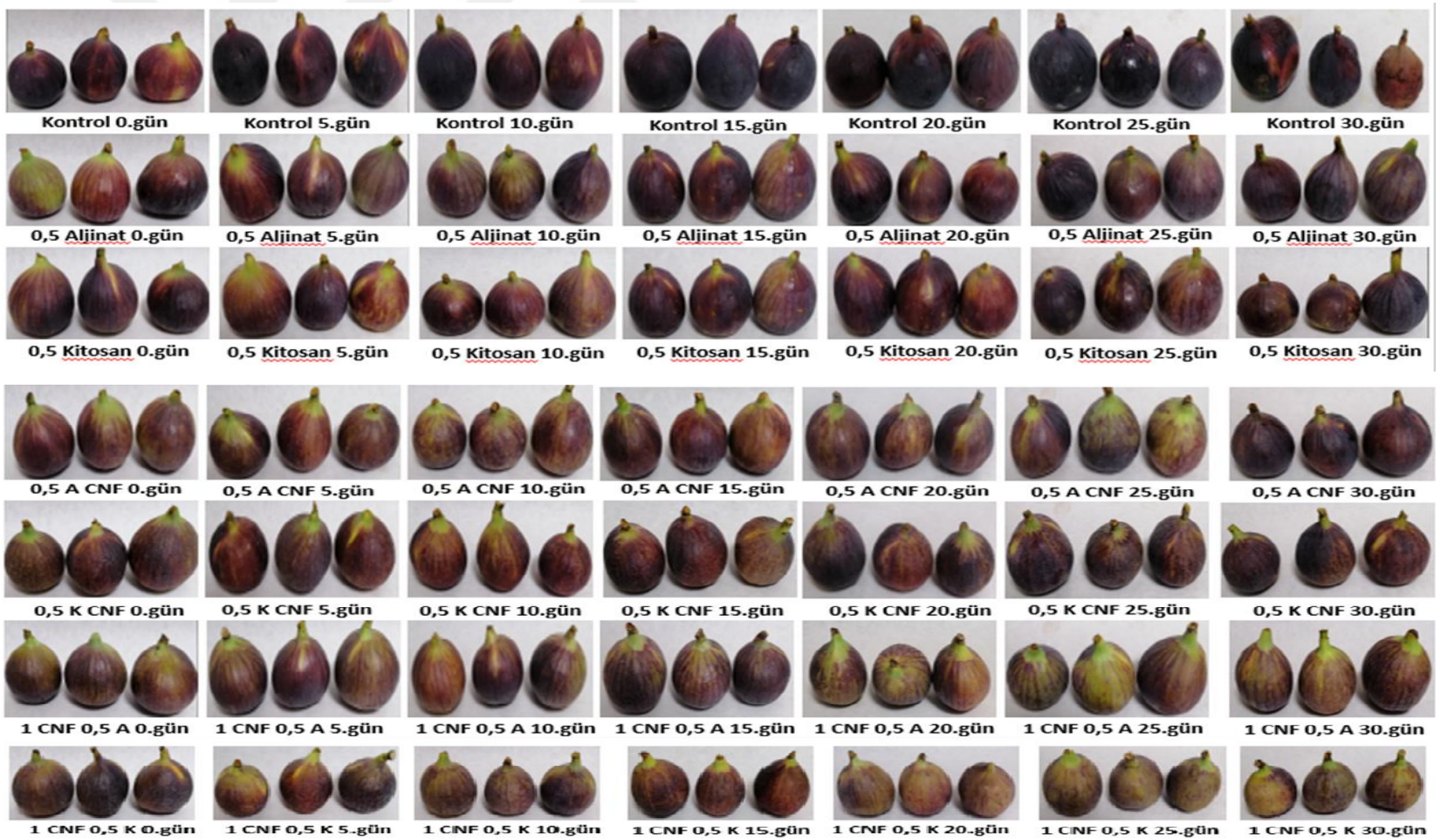
Kaplama Formülasyonu	**ΔE Değeri**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	0	$4,70\pm0,14^{bE}$	$4,28\pm0,25^{dF}$	$5,16\pm0,29^{dD}$	$9,55\pm0,54^{bC}$	$10,37\pm0,60^{cB}$	$12,36\pm0,66^{bA}$
0,5 A	0	$6,77\pm0,20^{aE}$	$5,13\pm0,30^{cF}$	$8,85\pm0,41^{aD}$	$11,56\pm0,63^{aB}$	$11,10\pm0,62^{aC}$	$13,07\pm0,70^{aA}$
0,5 K	0	$4,01\pm0,15^{cF}$	$6,63\pm0,23^{aD}$	$5,94\pm0,25^{bE}$	$9,27\pm0,50^{cC}$	$10,97\pm0,54^{bB}$	$11,47\pm0,59^{cA}$
0,5 CNF A	0	$3,19\pm0,17^{eD}$	$2,87\pm0,10^{fE}$	$1,40\pm0,04^{gF}$	$7,40\pm0,40^{eA}$	$4,87\pm0,10^{fB}$	$4,68\pm0,17^{fC}$
0,5 CNF K	0	$2,93\pm0,10^{fF}$	$6,07\pm0,12^{bC}$	$4,97\pm0,24^{eE}$	$7,61\pm0,42^{dB}$	$5,54\pm0,32^{eD}$	$7,99\pm0,40^{dA}$
1 CNF 0,5 A	0	$3,59\pm0,12^{dD}$	$1,18\pm0,04^{gE}$	$4,35\pm0,15^{fC}$	$5,05\pm0,26^{gA}$	$4,66\pm0,20^{gB}$	$3,62\pm0,12^{gD}$
1 CNF 0,5 K	0	$2,74\pm0,06^{gF}$	$3,74\pm0,15^{eE}$	$5,61\pm0,30^{cD}$	$6,62\pm0,32^{fB}$	$6,82\pm0,35^{dA}$	$6,17\pm0,39^{eC}$
En Büyük	0	6,77±0,20	6,63±0,23	8,85±0,41	11,56±0,63	11,1±0,62	13,07±0,70
En Küçük	0	2,74±0,06	1,18±0,04	1,40±0,04	5,05±0,26	4,66±0,20	3,62±0,12
Ortalama	0	3,99±0,13	4,27±0,17	5,18±0,20	8,15±0,44	7,76±0,39	8,48±0,43

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda yapılan kaplama işlemlerinde incir örneklerinin yüzeyindeki renk pigmentlerinin bekleme zamanına bağlı olarak, kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında korunduğu gözlemlenmiştir.

Bazı çalışmalarda L ve C değerlerindeki düşüşün meyvenin olgunlaşma prosesi ile bağlantılı olabileceği sonuçlarına varılmıştır (Durmaz ve ark., 2010; Mikulic-Petkovsek ve ark., 2015). Bu durum kontrol örneklerinin, bekleme zamanına bağlı olarak her iki depolama koşulunda da düşen L ve C değerleri bakımından olgunlaştığını; nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde ise bu değerlerin yüksek kalması olgunlaşmayı geciktirdiği sonuçları çıkarılabilir.

Buzdolabı koşullarında depolama boyunca gerçekleştirilen ağırlık kaybı, sertlik analizi ve renk analizleri (L, ΔE ve C) değerlerinin değişimine ilişkin istatiksel analiz sonuçlarına bakıldığında, kaplama formülasyonu, depolama süresi ve kaplama süresi x depolama süresi bakımından tüm sonuçlar istatiksel olarak anlamlı bulunmuştur (p<0.05) (Çizelge 4.27). Özellikle %1'lik nanolifli yapının aljinat ve kitosana ilave edilen formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerinde ağırlık kaybının daha düşük değerlerde kaldığı, sertlik analizinde ise daha yüksek değerlerde kaldığı görülmüştür. Renk farklılığının (ΔE) aynı şekilde daha düşük değerlerde kaldığını, meyve yüzeyindeki rek aydınlığının(L) ise daha yüksek değerlerde elde edildiği görülmüştür. Kroma (C) değerinin kitosan ile yapılan kaplama işleminde daha yüksek değerde elde edilmesi, kaplama formülasyonunda kullanılan %1'lik asetik asit çözeltisinin etkisiyle meyve yüzeyinde renk açıklığına sebebiyet vermesinden dolayı elde edilen yüksek a ve b değerleri nedeniyle gerçekleştiği söylenebilir. Bununla birlikte %1'lik nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarda kroma değeri diğer formülasyonlara göre daha yüksek değerlerde elde edilmiştir.



Şekil 4.21. Buzdolabı koşullarında 7 farklı formülasyonda kaplanmış incir örneklerinin bekleme günlerinin sonunda yüzeydeki renk değişimleri



Şekil 4.22. Soğuk hava deposu koşullarında 7 farklı formülasyonda kaplanmış incir örneklerinin bekleme günlerinin sonunda yüzeydeki renk değişimleri

Çizelge 4.27. Buzdolabı koşullarındaki fiziksel analizlerin istatiksel sonuçları

Kaplama Formülasyonu	**N**	**Ağırlık Kaybı (%)**	**Sertlik(N)**	**L**	**ΔE**	**C**
Kontrol	14	$1,27^{a}$	$0,63^{g}$	$34,54^{g}$	$6,10^{b}$	$9,77^{g}$
0,5 A	14	$1,03^{d}$	$0,83^{e}$	$40,32^{e}$	$6,51^{a}$	$11,74^{e}$
0,5 K	14	$1,24^{b}$	$0,78^{f}$	$40,44^{d}$	$6,03^{c}$	$14,16^{a}$
0,5 CNF A	14	$1,07^{c}$	$1,37^{c}$	$41,08^{c}$	$2,98^{e}$	$11,94^{d}$
0,5 CNF K	14	$0,97^{e}$	$1,22^{d}$	$38,90^{f}$	$3,53^{d}$	$11,36^{f}$
1 CNF 0,5 A	14	$0,90^{f}$	$1,60^{a}$	$41,68^{a}$	$2,54^{g}$	$12,57^{c}$
1 CNF 0,5 K	14	$0,98^{e}$	$1,55^{b}$	$41,16^{b}$	$2,88^{f}$	$12,61^{b}$
Depolama Süresi (gün)						
0.gün	14	$0,60^{g}$	$1,53^{a}$	$42,82^{a}$	$0,00^{g}$	$13,48^{a}$
5. gün	14	$0,74^{f}$	$1,44^{b}$	$42,22^{b}$	$2,69^{f}$	$12,60^{b}$
10.gün	14	$0,80^{e}$	$1,26^{c}$	$40,77^{c}$	$3,95^{d}$	$12,40^{d}$
15.gün	14	$0,85^{d}$	$1,02^{d}$	$40,42^{d}$	$3,78^{e}$	$12,57^{c}$
20.gün	14	$0,88^{c}$	$0,96^{e}$	$36,36^{g}$	$7,09^{b}$	$12,23^{e}$
25.gün	14	$1,30^{b}$	$1,02^{d}$	$38,90^{e}$	$5,60^{c}$	$10,59^{f}$
30.gün	14	$2,31^{a}$	$0,76^{f}$	$36,63^{f}$	$7,44^{a}$	$10,27^{g}$
ANOVA						
Kaplama Formülasyonu		*	*	*	*	*
Depolama Süresi		*	*	*	*	*
Kaplama Formülasyonu x Depolama Süresi		*	*	*	*	*

Soğuk hava deposu süresi boyunca ağırlık kaybı, renk aydınlığı (L), renk farklılığı (ΔE) ve kroma (C) değerlerinin değişimine ilişkin istatiksel analiz sonuçlarına bakıldığında kaplama formülasyonu, depolama süresi ve kaplama formülasyonu x depolama süresi bakımından istatiksel olarak anlamlı bulunmuştur (p<0,05). Kaplama formülasyonu, depolama süresi ve kaplama formülasyonu x depolama süresi bakımından sertlik analizi sonuçları istatiksel olarak önemsiz bulunmuştur (p>0,05) (Çizelge 4.28). Soğuk hava deposunda fiziksel analizlerin yapıldığı sonuçlar karşılaştırıldığında nanolifli yapının %0,5 ve %1 aljinata ilave edildiği formülasyonlarla yapılan kaplama işlmlerinde renk farklılığı (ΔE) analizinin daha düşük değerlerde, sertlik ve renk aydınlığı (L) analizlerinin daha yüksek değerlerde elde edildiği görülmüştür. Nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarda ağırlık kaybı analizinin, birbirine yakın olmakla beraber %1 oranında kitosana ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işleminde en düşük değerde elde edildiği görülmüştür. Buzdolabı koşullarındakine benzer şekilde kroma (C) analizinin

kitosanla yapılan kaplama işleminde aynı nedenlerden dolayı daha yüksek değerde elde edildiği görülmüştür.

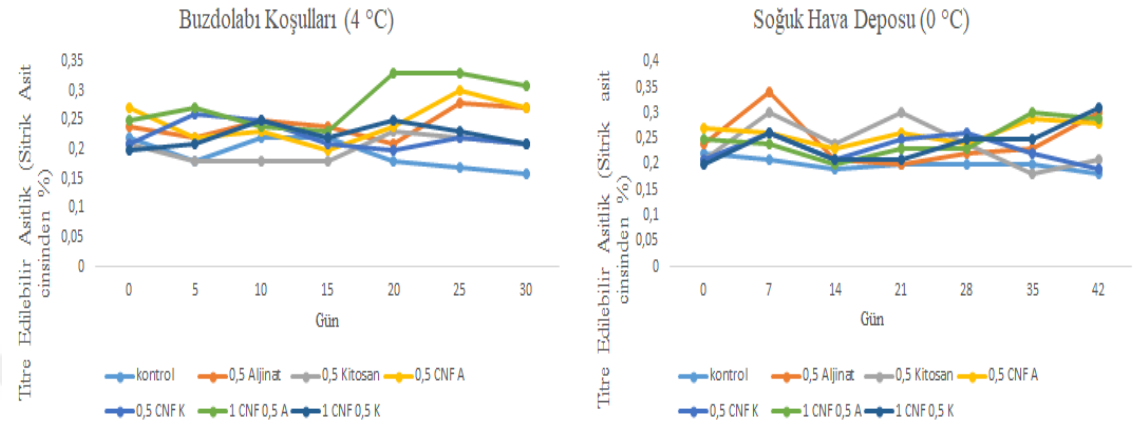
Çizelge 4.28. Soğuk hava deposu koşullarındaki fiziksel analizlerin istatiksel sonuçları

Kaplama Formülasyonu	**N**	**Ağırlık Kaybı(%)**	**Sertlik(N)**	**L**	**ΔE**	**C**
Kontrol	14	$1,06^{a}$	$0,71^{f}$	$34,66^{g}$	$6,63^{c}$	$9,54^{g}$
0,5 A	14	$0,79^{e}$	$0,96^{e}$	$39,83^{e}$	$8,07^{a}$	$10,05^{e}$
0,5 K	14	$1,05^{a}$	$1,16^{d}$	$40,72^{c}$	$6,90^{b}$	$12,66^{a}$
0,5 CNF A	14	$0,85^{c}$	$1,67^{a}$	$40,89^{a}$	$3,49^{f}$	$9,88^{f}$
0,5 CNF K	14	$0,87^{b}$	$1,21^{c}$	$38,90^{f}$	$5,02^{d}$	$11,22^{b}$
1 CNF 0,5 A	14	$0,88^{b}$	$1,66^{a}$	$40,85^{b}$	$3,21^{g}$	$10,32^{c}$
1 CNF 0,5 K	14	$0,82^{d}$	$1,49^{b}$	$40,16^{d}$	$4,53^{e}$	$10,20^{d}$
Depolama Süresi (gün)						
0.gün	14	$0,60^{g}$	$1,53^{a}$	$42,82^{a}$	$0,00^{g}$	$13,48^{a}$
7. gün	14	$0,74^{e}$	$1,47^{b}$	$41,49^{b}$	$3,99^{f}$	$10,91^{c}$
14.gün	14	$0,70^{f}$	$1,30^{c}$	$40,69^{c}$	$4,27^{e}$	$13,19^{b}$
21.gün	14	$0,84^{d}$	$1,29^{c}$	$39,55^{d}$	$5,18^{d}$	$10,50^{d}$
28.gün	14	$1,02^{c}$	$1,17^{e}$	$37,03^{f}$	$8,15^{b}$	$8,90^{e}$
35.gün	14	$1,16^{b}$	$1,23^{d}$	$37,44^{e}$	$7,76^{c}$	$8,62^{f}$
42.gün	14	$1,26^{a}$	$0,86^{f}$	$37,00^{g}$	$8,48^{a}$	$8,25^{g}$
ANOVA						
Kaplama Formülasyonu		*	Önemsiz	*	*	*
Depolama Süresi		*	Önemsiz	*	*	*
Kaplama Formülasyonu x Depolama Süresi		*	Önemsiz	*	*	*

4.2.2.4. Titre edilebilir asitlik ve pH

Çizelge 4.29 ve 4.30'da titre edilebilir asitlik değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Her iki depolama koşulunda, kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığı zaman 6 farklı formülasyonda kaplanmş incir örneklerinin titre edilebilir asitlik değerini geciktirerek alıkoyduğu sonuçlarına varılmıştır. Buzdololabı koşullarında kontrol örneklerinin asitlik değeri 30'uncu günün sonunda % 0,16 iken soğuk hava deposu koşullarında 42'nci günün sonunda % 0,18 olarak elde edildiği görülmüştür. Soğuk hava deposunda kontrol örneklerinin asitlik değerindeki düşüşün daha düşük bir hızda gerçekleştiği görülmüştür. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde özellikle aljinata ilave edilen nanolifli karışımlarda, titre edilebilir asitlik

değerlerinde her iki depolama koşulunda da buzdolabı koşullarında 15'inci günden sonra soğuk hava deposu koşullarında ise 21'inci günden sonra artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.23. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki titre edilebilir asitlik (sitrik asit cinsinden %) değeri değişimleri

Çizelge 4.29. Buzdolabı koşulları titre edilebilir asitlik değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Titre Edilebilir Asitlik(% sitrik asit cinsinden)**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	0,22±0,02^{abA}	0,18±0,01^{bA}	0,22±0,01^{abA}	0,22±0,02^{aA}	0,18±0,02^{cA}	0,17±0,02^{cA}	0,16±0,01^{cA}
0,5 A	0,24±0,02^{abAB}	0,22±0,01^{abAB}	0,25±0,02^{aAB}	0,24±0,01^{aAB}	0,21±0,01^{bcB}	0,28±0,01^{abA}	0,27±0,02^{abAB}
0,5 K	0,21±0,02^{abA}	0,18±0,02^{bA}	0,18±0,01^{bA}	0,18±0,02^{aA}	0,23±0,02^{bcA}	0,22±0,02^{bcA}	0,21±0,02^{bcA}
0,5 CNF A	0,27±0,01^{aAB}	0,22±0,02^{abBC}	0,23±0,01^{abBC}	0,20±0,01^{aC}	0,24±0,02^{bcABC}	0,30±0,01^{aA}	0,27±0,02^{abAB}
0,5 CNF K	0,21±0,01^{abA}	0,26±0,02^{aA}	0,25±0,02^{aA}	0,21±0,02^{aA}	0,20±0,02^{bcA}	0,22±0,02^{bcA}	0,21±0,02^{bcA}
1 CNF 0,5 A	0,25±0,01^{abBC}	0,27±0,01^{aABC}	0,24±0,02^{abC}	0,23±0,02^{aC}	0,33±0,01^{aA}	0,33±0,02^{aA}	0,31±0,02^{aAB}
1 CNF 0,5 K	0,20±0,02^{bA}	0,21±0,02^{abA}	0,25±0,02^{aA}	0,22±0,02^{aA}	0,25±0,01^{bA}	0,23±0,02^{bcA}	0,21±0,01^{bcA}
En Büyük	0,27±0,01	0,27±0,01	0,25±0,02	0,24±0,01	0,33±0,01	0,33±0,02	0,31±0,02
En Küçük	0,20±0,02	0,18±0,02	0,18±0,01	0,18±0,02	0,18±0,02	0,17±0,02	0,16±0,01
Ortalama	0,23±0,02	0,22±0,02	0,23±0,02	0,21±0,01	0,23±0,02	0,25±0,02	0,23±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0,05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0,05$)

Çizelge 4.30. Soğuk hava deposu koşulları titre edilebilir asitlik değeri değişimi

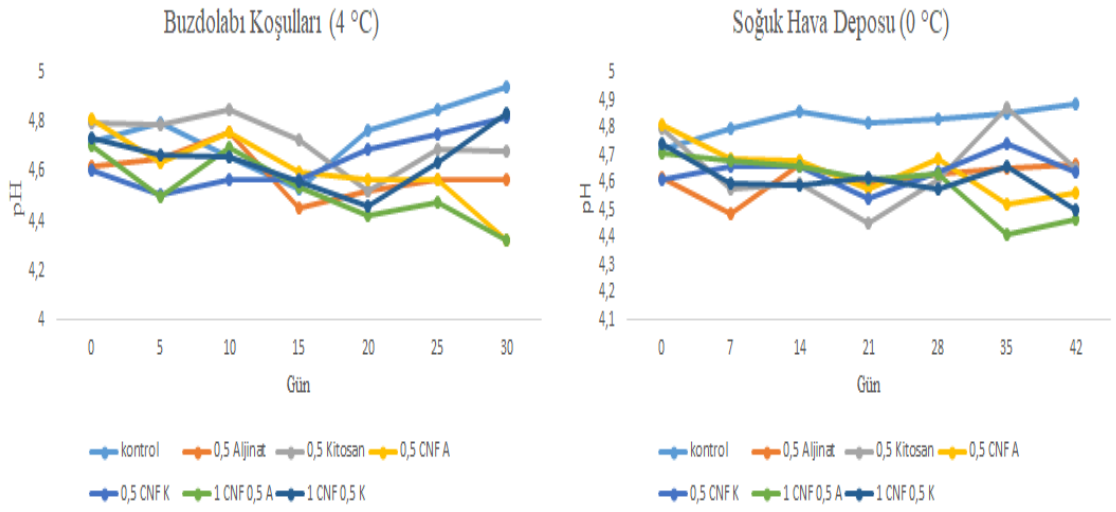
Kaplama Formülasyonu	Titre Edilebilir Asitlik(% sitrik asit cinsinden)						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	0,22±0,02^{abA}	0,21±0,01^{cA}	0,19±0,01^{aA}	0,20±0,02^{bA}	0,20±0,02^{aA}	0,20±0,02^{cdA}	0,18±0,01^{bA}
0,5 A	0,24±0,02^{abBC}	0,34±0,02^{aA}	0,21±0,01^{aC}	0,20±0,02^{bC}	0,22±0,01^{aC}	0,23±0,01^{bcdC}	0,30±0,02^{aAB}
0,5 K	0,21±0,02^{abB}	0,30±0,02^{abA}	0,24±0,02^{aAB}	0,30±0,01^{aA}	0,24±0,02^{aAB}	0,18±0,02^{dB}	0,21±0,02^{bB}
0,5 CNF A	0,27±0,01^{aA}	0,26±0,02^{bcA}	0,23±0,02^{aA}	0,26±0,01^{abA}	0,24±0,02^{aA}	0,29±0,02^{abA}	0,28±0,01^{aA}
0,5 CNF K	0,21±0,01^{abAB}	0,26±0,01^{bcA}	0,21±0,01^{aAB}	0,25±0,02^{abAB}	0,26±0,01^{aA}	0,22±0,02^{cdAB}	0,19±0,02^{bB}
1 CNF 0,5 A	0,25±0,01^{abABC}	0,24±0,01^{bcABC}	0,20±0,02^{aC}	0,23±0,02^{bBC}	0,23±0,02^{aBC}	0,30±0,01^{aA}	0,29±0,02^{aAB}
1 CNF 0,5 K	0,20±0,02^{bB}	0,26±0,02^{bcAB}	0,21±0,02^{aB}	0,21±0,01^{bB}	0,25±0,01^{aAB}	0,25±0,02^{abcAB}	0,31±0,02^{aA}
En Büyük	0,27±0,01	0,34±0,02	0,24±0,02	0,30±0,01	0,26±0,01	0,30±0,01	0,31±0,02
En Küçük	0,20±0,02	0,21±0,01	0,19±0,01	0,20±0,02	0,20±0,02	0,18±0,02	0,18±0,01
Ortalama	0,23±0,02	0,27±0,02	0,21±0,02	0,23±0,02	0,23±0,01	0,24±0,02	0,25±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0,05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0,05$)

Bitki hücresindeki oksijenli solunum esnasında birçok tepkimede organik asitler substrat olarak kullanıldığı için asitliğin alıkonulması üzerine kaplama işleminin etkinliği, kaplanmış meyvelerde gözlemlenen düşük solunum hızının bir sonucu olabilir (Díaz-Mula ve ark., 2012). Düşük solunum hızı enzim aktivitesindeki düşüşe de bağlı olarak, bekleme günlerinin sonuna doğru kaplanmış meyvelerde konrtol örnekleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek miktarda organik asitin titre edilebilir miktarda olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.31 ve 4.32'de pH değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). pH değişimlerine baktığımız zaman, titre edilebilir asitlik değerindeki düşüşe bağlı olarak kontrol örneklerinde buzdolabı koşullarındaki artışın soğuk hava deposundaki arttıştan daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Buzdolabı koşullarında 30'uncu günün sonunda kontrol örneklerinin pH değeri 4,94'e ulaşırken soğuk hava deposunda 42'nci günde pH değeri 4,89 olarak elde edilmiştir. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde özellikle aljinatın ilave edildiği karışımlarda titre edilebilir asitlik değerindeki arttışla beraber pH değerlerinin düşük seviyelerde elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.24. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki pH değeri değişimleri

Çizelge 4.31. Buzdolabı koşulları pH değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	pH						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	$4,72\pm0,02^{cDE}$	$4,80\pm0,02^{aBC}$	$4,66\pm0,02^{cE}$	$4,53\pm0,02^{cF}$	$4,77\pm0,02^{aCD}$	$4,85\pm0,01^{aB}$	$4,94\pm0,02^{aA}$
0,5 A	$4,62\pm0,02^{dBC}$	$4,65\pm0,02^{bB}$	$4,76\pm0,02^{bA}$	$4,45\pm0,01^{dE}$	$4,52\pm0,02^{cdD}$	$4,57\pm0,02^{dCD}$	$4,57\pm0,02^{dCD}$
0,5 K	$4,80\pm0,02^{abA}$	$4,79\pm0,02^{aAB}$	$4,85\pm0,01^{aA}$	$4,73\pm0,02^{aBC}$	$4,52\pm0,01^{cdD}$	$4,69\pm0,02^{bcC}$	$4,68\pm0,01^{cC}$
0,5 CNF A	$4,81\pm0,01^{aA}$	$4,64\pm0,01^{bB}$	$4,76\pm0,01^{bA}$	$4,60\pm0,02^{bBC}$	$4,57\pm0,02^{cC}$	$4,57\pm0,01^{dC}$	$4,32\pm0,02^{eD}$
0,5 CNF K	$4,61\pm0,01^{dC}$	$4,51\pm0,02^{cD}$	$4,57\pm0,02^{dCD}$	$4,57\pm0,02^{bcCD}$	$4,69\pm0,01^{bB}$	$4,75\pm0,02^{bB}$	$4,82\pm0,02^{bA}$
1 CNF 0,5 A	$4,71\pm0,02^{cA}$	$4,50\pm0,01^{cB}$	$4,70\pm0,02^{bcA}$	$4,54\pm0,01^{bcB}$	$4,42\pm0,02^{eC}$	$4,48\pm0,02^{eBC}$	$4,32\pm0,01^{eD}$
1 CNF 0,5 K	$4,74\pm0,02^{bcB}$	$4,67\pm0,02^{bC}$	$4,66\pm0,02^{cC}$	$4,56\pm0,02^{bcD}$	$4,46\pm0,02^{deE}$	$4,64\pm0,01^{cC}$	$4,84\pm0,02^{bA}$
En Büyük	4,81±0,01	4,80±0,02	4,85±0,01	4,73±0,02	4,77±0,02	4,85±0,01	4,94±0,02
En Küçük	4,61±0,01	4,50±0,01	4,57±0,02	4,45±0,01	4,42±0,02	4,48±0,02	4,32±0,01
Ortalama	4,71±0,02	4,65±0,02	4,71±0,02	4,57±0,02	4,56±0,02	4,65±0,02	4,64±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.32. Soğuk hava deposu koşulları pH değeri değişimi

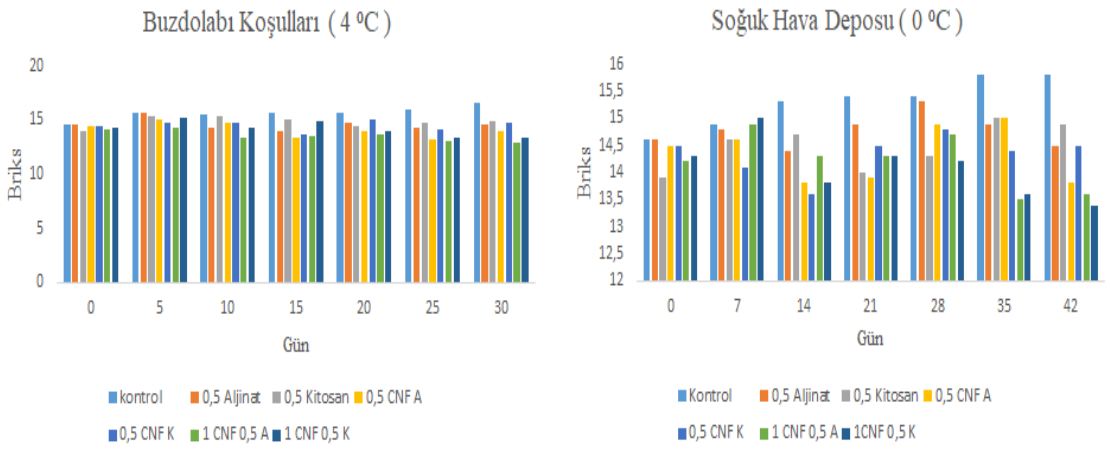
Kaplama Formülasyonu	**pH**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	4,72±0,02^{cC}	4,80±0,02^{aB}	4,86±0,02^{aAB}	4,82±0,02^{aB}	4,83±0,02^{aAB}	4,85±0,02^{aAB}	4,89±0,02^{aA}
0,5 A	4,62±0,02^{dAB}	4,49±0,02^{eC}	4,67±0,01^{bA}	4,60±0,01^{bcB}	4,63±0,02^{bcAB}	4,65±0,01^{cAB}	4,67±0,02^{bA}
0,5 K	4,80±0,02^{abB}	4,58±0,01^{dD}	4,60±0,02^{cdCD}	4,45±0,02^{dE}	4,61±0,01^{cCD}	4,87±0,02^{aA}	4,65±0,01^{bC}
0,5 CNF A	4,81±0,01^{aA}	4,69±0,02^{bB}	4,68±0,01^{bB}	4,58±0,02^{bcC}	4,69±0,01^{bB}	4,52±0,02^{dC}	4,56±0,02^{cC}
0,5 CNF K	4,61±0,01^{dB}	4,66±0,01^{bcB}	4,66±0,02^{bcB}	4,54±0,01^{cC}	4,64±0,02^{bcB}	4,74±0,01^{bA}	4,64±0,01^{bB}
1 CNF 0,5 A	4,71±0,02^{cA}	4,68±0,02^{bAB}	4,66±0,02^{bcABC}	4,61±0,02^{bC}	4,63±0,01^{bcBC}	4,41±0,01^{eD}	4,47±0,02^{dD}
1 CNF 0,5 K	4,74±0,02^{bcA}	4,60±0,02^{cdBC}	4,59±0,02^{dC}	4,62±0,01^{bBC}	4,58±0,02^{cC}	4,66±0,02^{cB}	4,50±0,02^{cdD}
En Büyük	4,81±0,01	4,80±0,02	4,86±0,02	4,82±0,02	4,83±0,02	4,87±0,02	4,89±0,02
En Küçük	4,61±0,01	4,49±0,02	4,59±0,02	4,45±0,02	4,58±0,02	4,41±0,01	4,47±0,02
Ortalama	4,71±0,02	4,64±0,02	4,67±0,02	4,60±0,02	4,66±0,02	4,67±0,02	4,63±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

4.2.2.5. Toplam çözülebilir katı madde

Çizelge 4.33 ve 4.34'te briks değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Toplam çözülebilir katı madde içeriği, Briks değeri, kontrol örneklerinde her iki depolama koşulunda da bekleme zamanına bağlı olarak artış göstermiştir. Buzdolabı koşullarındaki artış hızı daha yüksek gerçekleşmiştir. Kontrol örneklerinde buzdolabı koşullarında 30'uncu günün sonunda 16,6 briks değeri elde edilirken, soğuk hava deposu koşullarında 42'nci günde 15,8 briks değeri elde edilmiştir. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde, daha düşük briks değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu durum, her iki depolama koşulunda da gözlemlenen olgunlaşma hızındaki düşüşe bağlı olarak kaplanmış meyve örneklerinde daha düşük bir solunum hızı ile daha düşük bir ağırlık kaybının gözlemlenmesiyle ifade edilebilir.



Şekil 4.25. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki briks değeri değişimleri

Çizelge 4.33. Buzdolabı koşulları Briks değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	Briks						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	14,60±0,02^{aF}	15,60±0,02^{bD}	15,50±0,02^{aE}	15,70±0,02^{aC}	15,70±0,02^{aC}	16,00±0,02^{aB}	16,60±0,04^{aA}
0,5 A	14,60±0,04^{aC}	15,70±0,03^{aA}	14,30±0,02^{dD}	14,00±0,03^{dE}	14,80±0,03^{cB}	14,30±0,04^{cD}	14,60±0,04^{dC}
0,5 K	13,90±0,03^{eF}	15,30±0,03^{cA}	15,30±0,03^{bA}	15,00±0,04^{bB}	14,40±0,03^{dE}	14,70±0,03^{bD}	14,90±0,03^{bC}
0,5 CNF A	14,50±0,02^{bC}	15,10±0,03^{eA}	14,70±0,04^{cB}	13,40±0,03^{gE}	14,00±0,04^{eD}	13,20±0,03^{fF}	14,00±0,02^{eD}
0,5 CNF K	14,50±0,04^{bD}	14,70±0,04^{fC}	14,70±0,05^{cC}	13,60±0,04^{eF}	15,00±0,02^{bA}	14,10±0,02^{dE}	14,80±0,02^{cB}
1 CNF 0,5 A	14,20±0,04^{dB}	14,30±0,02^{gA}	13,40±0,02^{eE}	13,50±0,04^{fD}	13,60±0,02^{gC}	13,10±0,02^{gF}	12,90±0,02^{gG}
1 CNF 0,5 K	14,30±0,03^{cC}	15,20±0,03^{dA}	14,30±0,03^{dC}	14,90±0,02^{cB}	13,90±0,03^{fD}	13,30±0,02^{eF}	13,40±0,02^{fE}
En Büyük	14,60±0,02	15,70±0,03	15,50±0,02	15,70±0,02	15,70±0,02	16,00±0,02	16,60±0,04
En Küçük	13,90±0,03	14,30±0,02	13,40±0,02	13,40±0,03	13,60±0,02	13,10±0,02	12,90±0,02
Ortalama	14,37±0,03	15,13±0,03	14,60±0,03	14,30±0,03	14,49±0,03	14,10±0,03	14,46±0,03

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

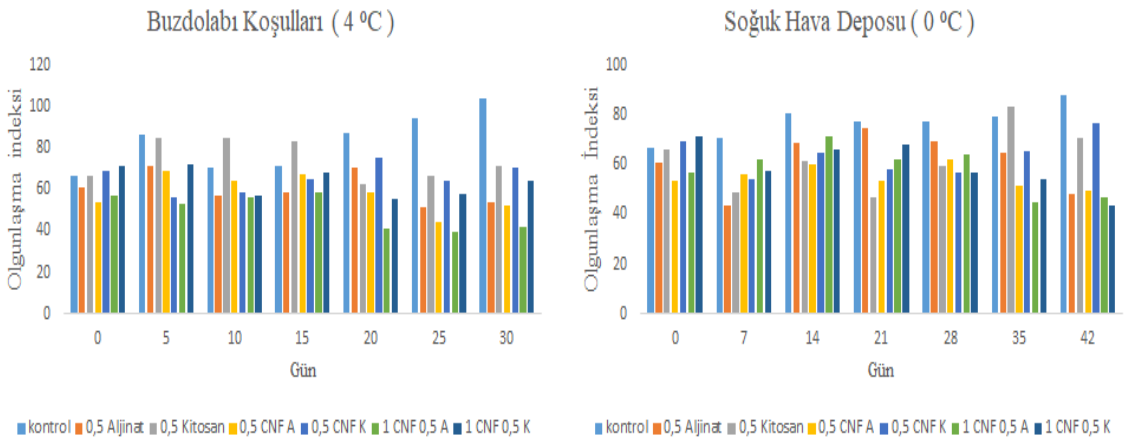
Çizelge 4.34. Soğuk hava deposu koşulları Briks değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Briks**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	14,60±0,02^{aE}	14,90±0,02^{bD}	15,30±0,02^{aC}	15,40±0,01^{aB}	15,40±0,02^{aB}	15,80±0,02^{aA}	15,80±0,02^{aA}
0,5 A	14,60±0,04^{aD}	14,80±0,02^{cC}	14,40±0,02^{cF}	14,90±0,02^{bB}	15,30±0,02^{bA}	14,90±0,01^{cB}	14,50±0,02^{cE}
0,5 K	13,90±0,03^{eG}	14,60±0,03^{dD}	14,70±0,02^{bC}	14,00±0,01^{eF}	14,30±0,02^{fE}	15,00±0,02^{bA}	14,90±0,04^{bB}
0,5 CNF A	14,50±0,02^{bD}	14,60±0,03^{dC}	13,80±0,03^{eF}	13,90±0,02^{fE}	14,90±0,03^{cB}	15,00±0,02^{bA}	13,80±0,01^{dF}
0,5 CNF K	14,50±0,04^{bB}	14,10±0,04^{eD}	13,60±0,02^{fE}	14,50±0,03^{cB}	14,80±0,03^{dA}	14,40±0,01^{dC}	14,50±0,01^{cB}
1 CNF 0,5 A	14,20±0,04^{dD}	14,90±0,02^{bA}	14,30±0,04^{dC}	14,30±0,03^{dC}	14,70±0,02^{eB}	13,50±0,02^{fF}	13,60±0,02^{eE}
1 CNF 0,5 K	14,30±0,03^{cB}	15,00±0,03^{aA}	13,80±0,04^{eD}	14,30±0,02^{dB}	14,20±0,04^{gC}	13,60±0,03^{eE}	13,40±0,02^{fF}
En Büyük	14,60±0,02	15,00±0,03	15,30±0,02	15,40±0,01	15,40±0,02	15,80±0,02	15,80±0,02
En Küçük	13,90±0,03	14,10±0,04	13,60±0,02	13,90±0,02	14,20±0,04	13,50±0,02	13,40±0,02
Ortalama	14,37±0,03	14,70±0,03	14,27±0,03	14,47±0,02	14,80±0,03	14,60±0,02	14,36±0,02

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

4.2.2.6. Olgunlaşma indeksi

Olgunlaşma indeksi değeri, toplam çözülebilir katı madde içeriğinin titre edilebilir asitlik değerine oranı olarak ifade edilir. Bu değer meyvenin lezzetinden sorumlu ve kalitesini belirleyen ana belirteçlerden biridir (Alonso ve Alique, 2006). Çizelge 4.35 ve 4.36'da olgunlaşma indeksi değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Kaplanmış incir örneklerinde geciktirilmiş briks değeri ile beraber yüksek titre edilebilir asitlik değeri, olgunlaşma indeksi değerinin düşük oranlarda elde edilmesine neden olmuştur. Olgunlaşma indeksi oranı her iki depolama koşulunda da kontrol örneklerinin zamanla olgunlaşmaya başlamasıyla birlikte yüksek değerlerde elde edilmiştir. Bu değer buzdolabı koşullarında 30'uncu günün sonunda 103,75 olarak elde edilirken, soğuk hava deposunda olgunlaşma hızındaki düşüşe de bağlı olarak 42'nci günün sonunda 87,78 olarak elde edilmiştir. Bu değere yaklaşık olarak yakın değerin arada 22 günlük fark olmasına rağmen buzdolabı koşullarında 20'nci günün sonunda elde edildiği görülmüştür. Bu durum soğuk hava deposu koşullarının, özellikle solunum hızını da düşük tutarak olgunlaşma hızını düşük seviyede tutmuş olduğu söylenebilir. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde özellikle aljinata ilave edilen nanolifli karışımlarda, olgunlaşma indeksi değerlerinde her iki depolama koşulunda da bekleme günlerinin sonunda düşük değerlerin elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.26. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki olgunlaşma indeksi değeri değişimleri

Çizelge 4.35. Buzdolabı koşulları olgunlaşma indeksi değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Olgunlaşma İndeksi**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	66,36±1,00^{cG}	86,67±2,00^{aD}	70,45±2,00^{bF}	71,36±1,00^{bE}	87,22±1,00^{aC}	94,12±1,00^{aB}	103,75±4,00^{aA}
0,5 A	60,83±2,00^{eC}	71,36±3,00^{dA}	57,20±1,00^{eE}	58,33±3,00^{gD}	70,48±3,00^{cB}	51,07±4,00^{eG}	54,07±2,00^{eF}
0,5 K	66,19±1,50^{dE}	85,00±1,50^{bA}	85,00±3,00^{aA}	83,33±2,00^{aB}	62,61±1,50^{dF}	66,82±1,50^{bD}	70,95±1,50^{bC}
0,5 CNF A	53,70±2,00^{gE}	68,64±1,50^{eA}	63,91±4,00^{cC}	67,00±3,00^{dB}	58,33±2,00^{eD}	44,00±3,00^{fG}	51,85±1,00^{fF}
0,5 CNF K	69,05±4,00^{bC}	56,54±2,00^{fG}	58,80±2,50^{dF}	64,76±2,00^{eD}	75,00±1,00^{bA}	64,09±1,00^{cE}	70,48±1,00^{cB}
1 CNF 0,5 A	56,80±4,00^{fB}	52,96±2,00^{gD}	55,83±1,00^{fC}	58,69±2,00^{fA}	41,21±2,00^{gF}	39,70±1,00^{gG}	41,61±1,00^{gE}
1 CNF 0,5 K	71,50±1,50^{aB}	72,38±1,50^{cA}	57,20±1,50^{eF}	67,72±1,00^{cC}	55,60±3,00^{fG}	57,83±1,00^{dE}	63,81±2,00^{dD}
En Büyük	71,50±1,50	86,67±2,00	85,00±3,00	83,33±2,00	87,22±1,00	94,12±1,00	103,75±4,00
En Küçük	53,70±2,00	52,96±2,00	55,83±1,00	58,33±3,00	41,21±2,00	39,70±1,00	41,61±1,00
Ortalama	63,49±2,29	70,51±1,93	64,06±2,14	67,31±2,00	64,35±1,93	59,66±1,79	65,22±1,79

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.36. Soğuk hava deposu koşulları olgunlaşma indeksi değeri değişimi

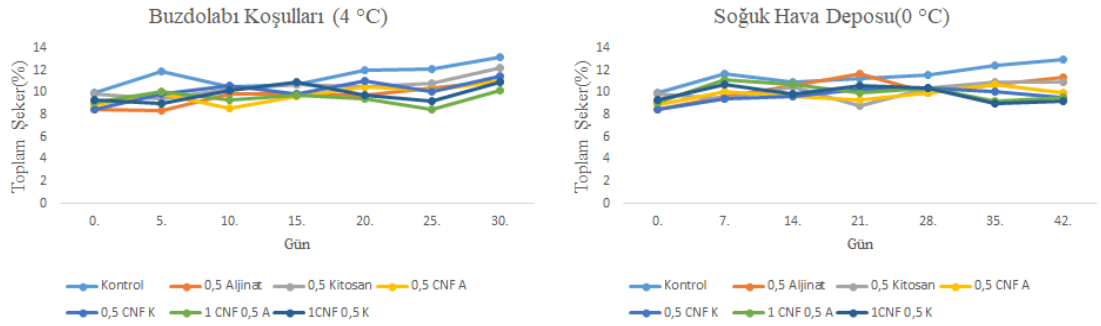
Kaplama Formülasyonu	**Olgunlaşma İndeksi**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	66,36±1,00^{cF}	70,95±2,00^{aE}	80,53±2,00^{aB}	77,00±0,50^{aD}	77,00±1,00^{aD}	79,00±1,00^{bC}	87,78±2,00^{aA}
0,5 A	60,83±2,00^{eE}	43,53±1,00^{gG}	68,57±2,00^{cC}	74,50±1,00^{bA}	69,54±2,00^{bB}	64,78±1,00^{dD}	48,33±1,00^{eF}
0,5 K	66,19±1,50^{dC}	48,67±1,50^{fF}	61,25±1,00^{fD}	46,67±1,00^{gG}	59,58±1,00^{eE}	83,33±1,00^{aA}	70,95±2,00^{cB}
0,5 CNF A	53,70±2,00^{gD}	56,15±1,50^{dC}	60,00±1,50^{gB}	53,46±2,00^{fE}	62,08±1,50^{dA}	51,72±1,00^{fF}	49,28±1,00^{dG}
0,5 CNF K	69,05±4,00^{bB}	54,23±4,00^{eG}	64,76±2,00^{eD}	58,00±1,50^{eE}	56,92±3,00^{fF}	65,45±0,50^{cC}	76,31±0,50^{bA}
1 CNF 0,5 A	56,80±4,00^{fE}	62,08±2,00^{bD}	71,50±2,00^{bA}	62,17±1,50^{dC}	63,91±1,00^{cB}	45,00±2,00^{gG}	46,90±1,00^{fF}
1 CNF 0,5 K	71,50±1,50^{aA}	57,69±1,50^{cD}	65,71±2,00^{dC}	68,09±2,00^{cB}	56,80±4,00^{gE}	54,40±1,50^{eF}	43,22±1,00^{gG}
En Büyük	71,50±1,50	70,95±2,00	80,53±2,00	77,00±0,50	77,00±1,00	83,33±1,00	87,78±2,00
En Küçük	53,70±2,00	43,53±1,00	60,00±1,50	46,67±1,00	56,80±4,00	45,00±2,00	43,22±1,00
Ortalama	63,49±2,29	56,19±1,93	67,47±1,79	62,84±1,36	63,69±1,93	63,38±1,14	60,39±1,21

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

4.2.2.7. Toplam şeker analizi

Çizelge 4.37 ve 4.38'de toplam şeker içeriği değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Toplam şeker içeriği, her iki depolama koşulunda kontrol örnekleri için bekleme günlerinin sonunda artış eğilimi göstermiştir. Buzdolabı koşullarında 30'uncu günün sonunda % 13,17 iken soğuk hava deposu koşullarında 42'nci günün sonunda % 12,97 değeri elde edilmiştir. Bu durum özellikle olgunlaşma indeksi değeri yönünden karşılaştırıldığında soğuk hava deposunda olgunlaşma indeksi değerinin daha düşük olması arada 12 günlük fark olmasına rağmen toplam şeker içeriğinde daha düşük bir değerin elde edilmesine neden olduğu söylenebilir. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde toplam şeker içeriğindeki değişim özellikle soğuk hava deposu koşullarında daha düşük bir hızda gerçekleşmiştir. Özellikle % 1 oranında ilave edilen nonolifli yapı ile yapılan karışımlarda kaplanmış örneklerde buzdolabı koşullarında 15'inci günün sonundan 25'inci günün sonuna kadar düşüş eğilimi meydana gelirken 30'uncu günün sonunda artış meydana gelmiştir. Aynı durum soğuk hava deposu koşullarında 21'inci günün sonundan 35'inci günün sonuna kadar düşüş eğilimi meydana gelirken 42'nci günün sonunda hafif bir artış meydana gelmiştir.

Özellikle nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örnekleri olgunlaşma indeksi değerindeki düşüşe bağlı olarak toplam şeker içeriğinde, kontrol örnekleriyle ve nanolifli yapının ilave edilmediği karışımlarda kaplanan incir örnekleriyle karşılaştırıldığında daha düşük bir toplam şeker içeriğinin elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.27. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki toplam şeker değeri değişimleri

Çizelge 4.37. Buzdolabı koşulları toplam şeker değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	Toplam Şeker (%)						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	10,02±0,04^{aF}	11,91±0,06^{aC}	10,52±0,05^{bE}	10,71±0,07^{bD}	12,06±0,08^{aB}	12,11±0,09^{aB}	13,17±0,08^{aA}
0,5 A	8,46±0,03^{gE}	8,41±0,04^{gE}	9,91±0,06^{eC}	9,88±0,08^{cC}	9,81±0,04^{dD}	10,39±0,08^{cB}	11,06±0,08^{dA}
0,5 K	9,88±0,05^{bF}	9,50±0,05^{eG}	10,36±0,05^{cE}	10,77±0,08^{bC}	10,52±0,05^{cD}	10,89±0,07^{bB}	12,20±0,07^{bA}
0,5 CNF A	8,95±0,06^{eF}	9,93±0,04^{cD}	8,60±0,05^{gG}	9,62±0,04^{eE}	10,53±0,08^{cB}	10,17±0,05^{dC}	11,05±0,05^{dA}
0,5 CNF K	8,54±0,08^{fF}	9,84±0,02^{dE}	10,60±0,08^{aC}	9,88±0,04^{cE}	11,08±0,04^{bB}	10,13±0,06^{dD}	11,51±0,06^{cA}
1 CNF 0,5 A	9,11±0,04^{dF}	10,13±0,08^{bB}	9,31±0,07^{fE}	9,81±0,02^{dC}	9,44±0,08^{eD}	8,46±0,08^{fG}	10,20±0,06^{fA}
1 CNF 0,5 K	9,34±0,05^{cD}	9,07±0,04^{fF}	10,26±0,04^{dB}	10,91±0,05^{aA}	9,81±0,06^{dC}	9,20±0,06^{eE}	10,91±0,05^{eA}
En Büyük	10,02±0,04	11,91±0,06	10,60±0,08	10,91±0,05	12,06±0,08	12,11±0,09	13,17±0,08
En Küçük	8,46±0,03	8,41±0,04	8,60±0,05	9,62±0,04	9,44±0,08	8,46±0,08	10,20±0,06
Ortalama	9,18±0,05	9,83±0,05	9,94±0,06	10,23±0,05	10,46±0,06	10,19±0,07	11,44±0,06

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.38. Soğuk hava deposu koşulları toplam şeker değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	Toplam Şeker (%)						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	10,02±0,04^{aG}	11,75±0,05^{aC}	10,92±0,05^{aF}	11,26±0,07^{bE}	11,60±0,07^{aD}	12,43±0,04^{aB}	12,97±0,05^{aA}
0,5 A	8,46±0,03^{gG}	9,71±0,07^{eF}	10,65±0,02^{cD}	11,72±0,05^{aA}	10,04±0,08^{cE}	10,79±0,06^{cC}	11,38±0,04^{bB}
0,5 K	9,88±0,05^{bC}	9,42±0,05^{gD}	10,48±0,02^{dB}	8,78±0,02^{gE}	10,44±0,04^{bB}	10,95±0,07^{bA}	10,94±0,04^{cA}
0,5 CNF A	8,95±0,06^{eF}	10,09±0,02^{dB}	9,66±0,02^{fD}	9,38±0,04^{fE}	10,01±0,05^{cC}	10,70±0,08^{dA}	9,95±0,02^{dC}
0,5 CNF K	8,54±0,08^{fF}	9,50±0,02^{fE}	9,68±0,04^{fD}	10,33±0,05^{dB}	10,47±0,04^{bA}	10,07±0,02^{eC}	9,55±0,02^{eE}
1 CNF 0,5 A	9,11±0,04^{dG}	11,18±0,06^{bA}	10,79±0,07^{bB}	10,02±0,02^{eD}	10,46±0,04^{bC}	9,20±0,02^{fF}	9,53±0,03^{eE}
1 CNF 0,5 K	9,34±0,05^{cD}	10,72±0,05^{cA}	9,92±0,05^{eC}	10,66±0,04^{cA}	10,44±0,05^{bB}	9,08±0,03^{gF}	9,24±0,05^{fE}
En Büyük	10,02±0,04	11,75±0,05	10,92±0,05	11,72±0,05	11,60±0,07	12,43±0,04	12,97±0,05
En Küçük	8,46±0,03	9,42±0,05	9,66±0,02	8,78±0,02	10,01±0,05	9,08±0,03	9,24±0,05
Ortalama	9,18±0,05	10,34±0,05	10,30±0,04	10,31±0,04	10,49±0,05	10,46±0,05	10,51±0,04

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

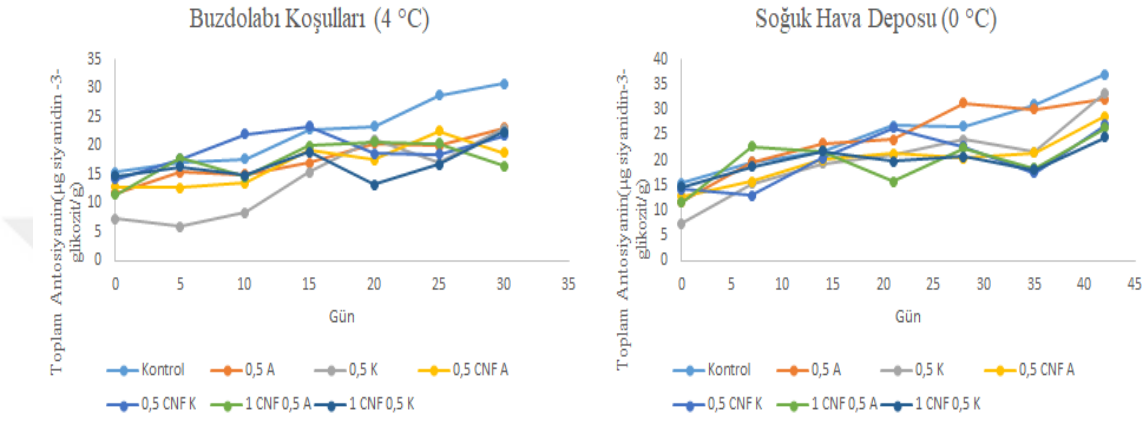
4.2.2.8. Toplam antosiyanin analizi

Antosiyanin içeriğindeki değişimler yönünden karşılaştırma yapıldığında, her iki depolama koşulunda da depolama günlerinin sonlarına doğru kontrol örneklerinin antosiyanin içeriğinde artış meydana gelmiştir. Çizelge 4.39 ve 4.40'da toplam antosiyanin içeriği değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Buzdolabı koşullarında 30'uncu günün sonunda 30,72 µg/g siyanidin-3-glikozit eşdeğeri olarak elde edilmişken soğuk hava deposu koşullarında 42'nci günde 37,07 µg/g siyanidin-3-glikozit eşdeğeri olarak elde edilmiştir. Buzdolabı koşullarında aljinata ilave edilen nanolifli yapıyla kaplanmış incir örneklerinin antosiyanin içeriği 30'uncu günün sonunda en düşük değerlerde elde edilmiştir. Soğuk hava deposu koşullarında ise aljinat ve kitosana ilave edilen % 1'lik nanolifli yapıyla kaplanmış incir örneklerinde en düşük antosiyanin içeriği 42'nci günün sonunda elde edilmiştir.

Soğuk hava deposu koşullarında nanolifli yapının ilave edildiği ve ilave edilmediği karışımlarla yapılan kaplama işlemlerinde 35'inci günün sonundan 42'nci günün sonuna doğru antosiyanin içeriğinde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Aynı durumun buzdolabı koşullarında aljinata ilave edilen nanolifli yapıyla kaplanan incir örneklerinin dışında 25'inci günün sonundan 30'uncu günün sonuna doğru antosiyanin içeriğinde artış meydana geldiği görülmüştür. Her iki depolama koşulunda da depolama günlerinin sonunda meydana gelen artış antosiyanin içeriğinin, depolama anında sentezlenmeye devam ettiğini, kaplanmış örneklerde özellikle nanolifli yapının ilave edilmesiyle kaplanan incir örneklerinde solunum hızındaki ve olgunlaşma indeksi değerindeki düşüşe bağlı olarak kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında daha düşük değerlerde elde edilmesine neden olmuştur.

Hasat edildikten sonra zamanla antosiyanin içeriğindeki artış nar (Meighani ve ark., 2015), kiraz (Gonçalves ve ark., 2007) ve çilek (El Ghaouth ve ark., 1991) ile yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlar kaplanmış örneklerde, bekleme günlerinin sonunda kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında kaplama işleminin antosiyaninlerin degredasyonunu azalttığı görülmüştür. Bu durum özellikle kaplanmış meyvelerde düşük solunum hızına da bağlı olarak, iç atmosferdeki değişimlerden sorumlu

polifenoloksidaz ve peroksidaz enzimlerinin aktivitesinin azalmasından dolayıdır (Varasteh ve ark., 2012). Bu enzim aktivitesindeki düşüş antosiyaninlerin degredasyonunu yavaşlatmış olabilir. Bunun sonucu olarak kontrol örneklerinden daha düşük antosiyanin içeriği elde edilmiş olabilir.



Şekil 4.28. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki toplam antosiyanin değeri değişimleri

Çizelge 4.39. Buzdolabı koşulları toplam antosiyanin değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	Toplam Antosiyanin (µg/g siyanidin-3-glikozit)						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	15,37±0,32^{aG}	17,03±0,45^{cF}	17,70±0,50^{bE}	22,88±0,50^{bD}	23,38±0,30^{aC}	28,72±0,35^{aB}	30,72±0,50^{aA}
0,5 A	11,69±0,40^{eG}	15,36±0,49^{eE}	15,03±0,45^{cF}	17,03±0,30^{fD}	20,37±0,25^{dB}	20,04±0,35^{dC}	23,04±0,45^{bA}
0,5 K	7,35±0,50^{gF}	6,01±0,30^{gG}	8,35±0,30^{gE}	15,37±0,25^{gD}	21,04±0,50^{bB}	17,03±0,45^{fC}	22,95±0,35^{cA}
0,5 CNF A	12,86±0,29^{dF}	12,69±0,50^{fG}	13,51±0,35^{fE}	19,20±0,35^{dB}	17,54±0,45^{fD}	22,50±0,29^{bA}	18,73±0,50^{fC}
0,5 CNF K	14,20±0,35^{cG}	17,70±0,25^{bF}	22,04±0,25^{aB}	23,37±0,49^{aA}	18,70±0,35^{eD}	18,50±0,40^{eE}	21,71±0,45^{eC}
1 CNF 0,5 A	11,52±0,30^{fG}	17,86±0,38^{aD}	14,55±0,20^{eF}	20,04±0,50^{cC}	20,71±0,50^{cA}	20,38±0,50^{cB}	16,45±0,29^{gE}
1 CNF 0,5 K	14,69±0,47^{bF}	16,36±0,45^{dD}	14,86±0,18^{dE}	18,87±0,45^{eB}	13,20±0,25^{gG}	16,70±0,50^{gC}	22,38±0,47^{dA}
En Büyük	15,37±0,32	17,86±0,38	22,04±0,25	23,37±0,49	23,38±0,30	28,72±0,35	30,72±0,50
En Küçük	7,35±0,50	6,01±0,30	8,35±0,30	15,37±0,25	13,20±0,25	16,70±0,50	16,45±0,29
Ortalama	12,52±0,38	14,71±0,40	15,15±0,32	19,54±0,41	19,28±0,37	20,55±0,41	22,28±0,43

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.40. Soğuk hava deposu koşulları toplam antosiyanin değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Toplam Antosiyanin (µg/g siyanidin-3-glikozit)**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	15,37±0,32^{aG}	19,56±0,50^{bF}	21,71±0,20^{bE}	26,80±0,20^{aC}	26,72±0,25^{bD}	31,06±0,20^{aB}	37,07±0,25^{aA}
0,5 A	11,69±0,40^{eG}	19,53±0,25^{bF}	23,38±0,35^{aE}	24,05±0,25^{cD}	31,40±0,20^{aB}	30,05±0,25^{bC}	32,06±0,20^{cA}
0,5 K	7,35±0,50^{gG}	15,36±0,35^{eF}	19,37±0,30^{eE}	21,04±0,35^{eD}	24,05±0,20^{cB}	21,68±0,25^{cC}	33,40±0,30^{bA}
0,5 CNF A	12,86±0,29^{dF}	15,70±0,45^{dE}	20,04±0,50^{dD}	21,37±0,40^{dB}	20,39±0,20^{gC}	21,40±0,45^{dB}	28,75±0,20^{dA}
0,5 CNF K	14,20±0,35^{cF}	13,02±0,29^{fG}	20,37±0,20^{cD}	26,38±0,25^{bB}	22,71±0,25^{dC}	17,37±0,20^{gE}	27,06±0,20^{eA}
1 CNF 0,5 A	11,52±0,30^{fG}	22,71±0,45^{aB}	21,71±0,25^{bD}	15,70±0,45^{gF}	22,38±0,35^{eC}	18,39±0,30^{eE}	26,38±0,30^{fA}
1 CNF 0,5 K	14,69±0,47^{bG}	18,70±0,50^{cE}	21,71±0,30^{bB}	19,70±0,50^{fD}	20,71±0,50^{fC}	18,03±0,40^{fF}	24,57±0,50^{gA}
En Büyük	15,37±0,32	22,71±0,45	23,38±0,35	26,80±0,20	31,40±0,20	31,06±0,20	37,07±0,25
En Küçük	7,35±0,50	13,02±0,29	19,37±0,30	15,70±0,45	20,39±0,20	17,37±0,20	24,57±0,50
Ortalama	12,52±0,38	17,80±0,40	21,18±0,30	22,15±0,34	24,051±0,28	22,57±0,29	29,90±0,28

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Kitosan ile yapılan kaplama işleminde karışımın hazırlanmasında kullanılan % 1'lik asetik asit çözeltisinin de etkisiyle kaplama işleminden sonra örneklerin kurumaya bırakılmasıyla yüzeyden alt kısımlarına doğru ve kaplama çözeltisinin alt kısımlarda birikimi sonucu bir renk açılımının meydana geldiği, alt kısımda bu durumun incirin kabuk kısmının soyulması ile sarımsı bir renk açılımın meydana gelmesine yol açtığı görülmüştür. Bu durumun renk analizlerinde özellikle kroma (C) değerinde, b değerindeki artışa bağlı olarak bir artış meydana getirmiştir. Aynı durum buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarında kitosan ile yapılan kaplama işlemlerinde kaplanmış incir örneklerinin antosiyanin içeriklerinde, yüzeydeki renk açılımına bağlı olarak 15'inci günün ve 14'üncü günün sonlarına doğru düşük değerlerin elde edildiği görülmüştür. Kitosana nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde benzer bir durum görülmemiştir.

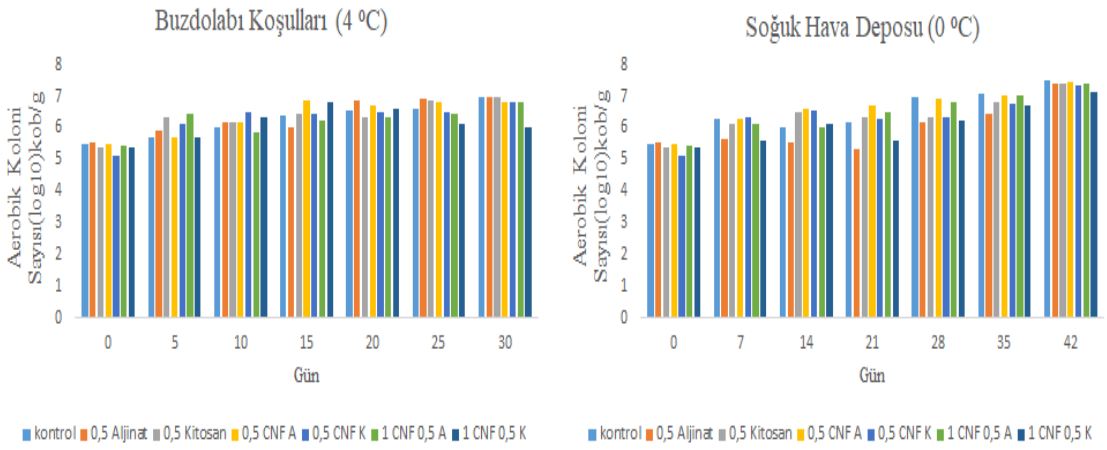


Şekil 4.29. Kitosan ile yapılan kaplama işleminde kaplama çözeltisinin alt kısımda birikmesi sonucu renk açılımının meydana gelmesi ve nanolifli yapının ilave edildiği kitosan ile yapılan kaplanmış örneklerde aynı durumun gözlemlenmemesi

4.2.2.9. Aerobik koloni sayısı

Aerobik koloni sayımı analizinde, her iki depolama koşulunda da sıcaklığın düşük derecelerde olmasından dolayı depolama zamanına bağlı olarak, yüzeyde biriken bakteri sayısı bakımından çok büyük farklar elde edilmemiştir. Çizelge 4.41 ve 4.42'de aerobik koloni sayısı değerlerinde, zamana bağlı olarak her iki depolama koşulunda da istatistiksel analiz sonuçları bakımından anlamlı bir fark görülmüştür (p<0.05). Kontrol örneklerinde buzdolabı koşullarında 30'uncu günde bakteri sayısı 7,00 ($\log_{10}$) kob/g olarak elde edilmişken, soğuk hava deposu koşullarında 42'nci günde 7,48 ($\log_{10}$) kob/g olarak elde edilmiştir. Soğuk hava deposu koşullarında, her bir kaplama formülasyonunda 35'inci günün sonundan 42'nci günün sonuna doğru bakteri sayısında artış meydana

gelmiştir. En düşük artış % 1'lik nanolifli yapının kitosana ilave edildiği karışımla kaplanmış incir örneklerinde elde edilmiştir. Buzdolabı koşullarında 30'uncu günün sonunda nanolifli yapının ilave edilmediği karışımlarla yapılan kaplama işlemlerinde, yaklaşık olarak kontrol örnekleriyle beraber aynı sayıda bakteri gelişiminin meydana geldiği görülmüştür. Özellikle buzdolabı koşullarında 25'inci ve 30'uncu günlerin sonunda ve soğuk hava deposu koşullarında 21'inci, 28'inci, 35'inci ve 42'nci günlerin sonunda kitosanla yapılan kaplama işlemlerinde ilave edilen nanolifli yapının miktarı arttıkça bakteri sayısında düşüş elde edilmiştir bu durum kitosanın antimikrobiyal özelliğinin yanında ilave edilen nanolifli yapınında kuvvetlendirici etkisiyle bakteri sayısında düşük değerlerin elde edilmesine neden olduğu söylenebilir.



Şekil 4.30. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarındaki aerobik koloni sayısı değeri değişimleri

Çizelge 4.41. Buzdolabı koşulları aerobik koloni sayımı değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Aerobik Koloni Sayımı (log_{10}kob/g)**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	$5,48\pm0,01^{abF}$	$5,71\pm0,01^{eE}$	$6,00\pm0,01^{dD}$	$6,38\pm0,01^{cC}$	$6,53\pm0,01^{cdB}$	$6,58\pm0,01^{cB}$	$7,00\pm0,01^{aA}$
0,5 A	$5,54\pm0,01^{aF}$	$5,93\pm0,01^{dE}$	$6,20\pm0,01^{cC}$	$6,00\pm0,01^{eD}$	$6,87\pm0,01^{aB}$	$6,90\pm0,01^{aAB}$	$6,96\pm0,01^{aA}$
0,5 K	$5,40\pm0,01^{cF}$	$6,34\pm0,01^{bD}$	$6,18\pm0,01^{cE}$	$6,46\pm0,01^{bC}$	$6,32\pm0,01^{eD}$	$6,85\pm0,01^{abB}$	$6,97\pm0,01^{aA}$
0,5 CNF A	$5,51\pm0,01^{aF}$	$5,70\pm0,01^{eE}$	$6,20\pm0,01^{cD}$	$6,88\pm0,01^{aA}$	$6,72\pm0,01^{bC}$	$6,79\pm0,01^{bB}$	$6,81\pm0,01^{bB}$
0,5 CNF K	$5,14\pm0,01^{dD}$	$6,11\pm0,01^{cC}$	$6,48\pm0,01^{aB}$	$6,45\pm0,01^{bB}$	$6,49\pm0,01^{dB}$	$6,48\pm0,01^{dB}$	$6,83\pm0,01^{bA}$
1 CNF 0,5 A	$5,43\pm0,01^{bcF}$	$6,43\pm0,01^{aB}$	$5,88\pm0,01^{eE}$	$6,25\pm0,01^{dD}$	$6,36\pm0,01^{eC}$	$6,43\pm0,01^{dB}$	$6,84\pm0,01^{bA}$
1 CNF 0,5 K	$5,38\pm0,01^{cG}$	$5,70\pm0,01^{eF}$	$6,36\pm0,01^{bC}$	$6,84\pm0,01^{aA}$	$6,58\pm0,01^{cB}$	$6,11\pm0,01^{eD}$	$6,00\pm0,01^{cE}$
En Büyük	5,54±0,01	6,43±0,01	6,48±0,01	6,88±0,01	6,87±0,01	6,90±0,01	7,00±0,01
En Küçük	5,14±0,01	5,70±0,01	5,88±0,01	6,00±0,01	6,32±0,01	6,11±0,01	6,00±0,01
Ortalama	5,41±0,01	5,99±0,01	6,18±0,01	6,46±0,01	6,55±0,01	6,59±0,01	6,77±0,01

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.42. Soğuk hava deposu koşulları aerobik koloni sayımı değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Aerobik Koloni Sayımı (log_{10}kob/g)**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	5,48±0,01^{abG}	6,30±0,01^{aD}	6,04±0,01^{dF}	6,18±0,01^{eE}	6,97±0,01^{aC}	7,08±0,01^{aB}	7,48±0,01^{aA}
0,5 A	5,54±0,01^{aE}	5,64±0,01^{cD}	5,56±0,01^{eE}	5,34±0,01^{gF}	6,20±0,01^{dC}	6,43±0,01^{dB}	7,40±0,01^{bcA}
0,5 K	5,40±0,01^{cF}	6,11±0,01^{bE}	6,52±0,01^{bC}	6,34±0,01^{cD}	6,36±0,01^{cD}	6,81±0,01^{bB}	7,42±0,01^{abA}
0,5 CNF A	5,51±0,01^{aG}	6,30±0,01^{aF}	6,60±0,01^{aE}	6,72±0,01^{aD}	6,94±0,01^{aC}	7,05±0,01^{aB}	7,45±0,01^{abA}
0,5 CNF K	5,14±0,01^{dE}	6,32±0,01^{aD}	6,54±0,01^{abC}	6,26±0,01^{dD}	6,32±0,01^{cD}	6,77±0,01^{bcB}	7,34±0,01^{cA}
1 CNF 0,5 A	5,43±0,01^{bcG}	6,15±0,01^{bE}	6,00±0,01^{dF}	6,51±0,01^{bD}	6,83±0,01^{bC}	7,03±0,01^{aB}	7,41±0,01^{bA}
1 CNF 0,5 K	5,38±0,01^{cF}	5,60±0,01^{cE}	6,11±0,01^{cD}	5,58±0,01^{fE}	6,25±0,01^{dC}	6,71±0,01^{cB}	7,14±0,01^{dA}
En Büyük	5,54±0,01	6,32±0,01	6,60±0,01	6,72±0,01	6,97±0,01	7,08±0,01	7,48±0,01
En Küçük	5,14±0,01	5,60±0,01	5,56±0,01	5,34±0,01	6,20±0,01	6,43±0,01	7,14±0,01
Ortalama	5,41±0,01	6,06±0,01	6,20±0,01	6,13±0,01	6,55±0,01	6,84±0,01	7,38±0,01

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Buzdolabı koşullarında depolama süresi boyunca titre edilebilir asitlik, pH, briks, olgunlaşma indeksi, toplam şeker, toplam antosiyanin ve aerobik koloni sayımı analizleri sonucu elde edilen değerlerin değişimine ilişkin istatiksel analiz sonuçlarına bakıldığında, kaplama formülasyonu, depolama süresi ve kaplama formülasyonu x depolama süresi bakımından tüm sonuçlar istatiksel olarak anlamlı bulunmuştur (p<0.05) (Çizelge 4.43). Elde edilen sonuçlara göre %1'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemi sonucunda titre edilebilir asitlik % 0,28 ile en yüksek ve buna bağlı olarak pH değeri 4,53 ile en düşük değerde elde edilmiştir. Bununla beraber briks ve olgunlaşma indeksi değerleride en düşük olarak elde edilmiştir. Bu durum, 1 CNF 0,5A kaplama formülasyonuyla kaplanmış incir örneklerinin olgunlaşmasını da geciktirerek titre edilebilir asitlik değerini yüksek, pH, olgunlaşma indeksi, briks ve toplam şeker analizleri değerlerinin düşük olarak elde edilmesine neden olduğu söylenebilir. Benzer durum aynı formülasyonda fiziksel analizlerin yapıldığı; ağırlık kaybı, renk farklılığı (ΔE) değerlerinin en düşük, sertlik ve renk aydınlığı(L) analizlerinin en yüksek değerlerde elde edildiği istatiksel olarak görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar kimyasal ve fiziksel analizlerin genel olarak buzdolabı koşullarında, %1'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işleminin incir örneklerinin kalite ve raf ömrü üzerine diğer kaplama formülasyonları ile karşılaştırıldığında daha olumlu yönde bir etkiye neden olduğu sonucu çıkarılabilir.

Çizelge 4.43. Buzdolabı koşulları kimyasal ve mikrobiyolojik analizlerin istatiksel sonuçları

Kaplama Formülasyonu	**N**	**Toplam titre edilebilir asitlik**	**pH**	**Briks**	**Olgunlaşma indeksi**	**Toplam Şeker**	**Toplam Antosiyanin**	**Aerobik Koloni Sayımı**
Kontrol	14	0,19^{d}	4,75^{a}	15,67^{a}	82,85^{a}	11,50^{a}	22,26^{a}	6,24^{d}
0,5 A	14	0,24^{b}	4,59^{d}	14,61^{c}	60,48^{e}	9,70^{f}	17,51^{c}	6,34^{b}
0,5 K	14	0,20^{cd}	4,72^{b}	14,79^{b}	74,27^{b}	10,59^{b}	14,01^{f}	6,36^{ab}
0,5 CNF A	14	0,25^{b}	4,61^{d}	14,13^{f}	58,20^{f}	9,84^{e}	16,72^{e}	6,37^{a}
0,5 CNF K	14	0,22^{bc}	4,65^{c}	14,49^{d}	65,53^{c}	10,23^{c}	19,46^{b}	6,28^{c}
1 CNF 0,5 A	14	0,28^{a}	4,53^{e}	13,57^{g}	49,54^{g}	9,49^{g}	17,36^{d}	6,23^{d}
1 CNF 0,5 K	14	0,22^{bc}	4,65^{c}	14,19^{e}	63,72^{d}	9,93^{d}	16,72^{e}	6,14^{e}
Depolama Süresi (gün)								
0.gün	14	0,23^{ab}	4,72^{a}	14,37^{d}	63,49^{f}	9,19^{g}	12,53^{g}	5,41^{g}
5. gün	14	0,22b	4,65^{b}	15,13^{a}	70,51^{a}	9,83^{f}	14,72^{f}	5,99^{f}
10.gün	14	0,23^{ab}	4,71^{a}	14,60^{b}	64,06^{e}	9,94^{e}	15,15^{e}	6,19^{e}
15.gün	14	0,21^{b}	4,57^{c}	14,30^{e}	67,31^{b}	10,23^{c}	19,54^{c}	6,47^{d}
20.gün	14	0,23^{ab}	4,56^{c}	14,49^{c}	64,35^{d}	10,46^{b}	19,28^{d}	6,55^{c}
25.gün	14	0,25^{a}	4,65^{b}	14,10^{f}	59,66^{g}	10,19^{d}	20,55^{b}	6,59^{b}
30.gün	14	0,23^{ab}	4,64^{b}	14,46^{c}	65,22^{c}	11,44^{a}	22,28^{a}	6,77^{a}
ANOVA								
Kaplama Formülasyonu		*	*	*	*	*	*	*
Depolama Süresi		*	*	*	*	*	*	*
Kaplama Formülasyonu x Depolama Süresi		*	*	*	*	*	*	*

Soğuk hava deposu koşullarında depolama süresi boyunca titre edilebilir asitlik, pH, briks, olgunlaşma indeksi, toplam şeker, toplam antosiyanin ve aerobik koloni sayımı analizleri sonucu elde edilen değerlerin değişimine ilişkin istatiksel analiz sonuçlarına bakıldığında, kaplama formülasyonu, depolama süresi ve kaplama formülasyonu x depolama süresi bakımından tüm sonuçlar istatiksel olarak anlamlı bulunmuştur (p<0.05) (Çizelge 4.44). Elde edilen sonuçlara göre % 0,5 ve % 1'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde titre edilebilir asitlik analizi en yüksek değerlerde elde edilmişken; pH için 1CNF 0,5A, olgunlaşma indeksi için 0,5 CNF A formülasyonuyla kaplanmış incir örneklerinde yapılan analizlerde en düşük değerler elde edilmiştir. Briks ve toplam şeker analiz sonuçları %0,5 ve % 1'lik nanolifli yapının kitosana ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde briks analizi için 1CNF 0,5K ve toplam şeker analizi için 0,5CNF K formülasyonlarında kaplanmış incir örneklerinde en düşük değerler elde edilmiştir. Toplam antosiyanin analiz sonucu, 1CNF 0,5K formülasyonula kaplanmış incir örneklerinde en düşük değer elde edilmiştir. Genel olarak değerlendirdiğimizde incir örneklerinin depolanabileceği en uygun sıcaklık ve bağıl nem koşullarını dikkate aldığımızda sonuçları birçok analizde birbirine yakın değerlerde elde edildiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni en uygun koşulların oluşmasıyla beraber değişim hızının yavaş bir şekilde gerçekleştiği ve bu durumun analiz sonuçlarına yansıdığı söylenebilir.

Çizelge 4.44. Soğuk hava deposu koşulları kimyasal ve mikrobiyolojik analizlerin istatiksel sonuçları

Kaplama Formülasyonu	**N**	**Toplam titre edilebilir asitlik**	**pH**	**Briks**	**Olgunlaşma indeksi**	**Toplam Şeker**	**Toplam Antosiyanin**	**Aerobik Koloni Sayımı**
Kontrol	14	0,20^{c}	4,82^{a}	15,31^{a}	76,95^{a}	11,56^{a}	25,47^{a}	6,50^{b}
0,5 A	14	0,25^{ab}	4,62^{cd}	14,77^{b}	61,44^{d}	10,39^{b}	24,59^{b}	6,02^{f}
0,5 K	14	0,24^{ab}	4,65^{b}	14,49^{c}	62,38^{c}	10,13^{c}	20,32^{c}	6,42^{c}
0,5 CNF A	14	0,26^{a}	4,65^{b}	14,36^{d}	55,20^{g}	9,82^{f}	20,07^{e}	6,65^{a}
0,5 CNF K	14	0,23^{b}	4,64^{bc}	14,34^{d}	63,53^{b}	9,73^{g}	20,16^{d}	6,38^{d}
1 CNF 0,5 A	14	0,25^{ab}	4,60^{d}	14,21^{e}	58,34^{f}	10,04^{d}	19,83^{f}	6,48^{b}
1 CNF 0,5 K	14	0,24^{ab}	4,61^{d}	14,09^{f}	59,63^{e}	9,91^{e}	19,73^{g}	6,11^{e}
Depolama Süresi (gün)								
0.gün	14	0,23^{bc}	4,72^{a}	14,37^{e}	63,49^{c}	9,19^{e}	12,53^{g}	5,41^{g}
7. gün	14	0,27^{a}	4,64^{cd}	14,70^{b}	56,19^{g}	10,34^{c}	17,80^{f}	6,06^{f}
14.gün	14	0,21^{c}	4,67^{b}	14,27^{f}	67,47^{a}	10,30^{d}	21,18^{e}	6,20^{d}
21.gün	14	0,24^{bc}	4,60^{e}	14,47^{d}	62,84^{e}	10,31^{d}	22,15^{d}	6,13^{e}
28.gün	14	0,23^{bc}	4,66^{bc}	14,80^{a}	63,69^{b}	10,49^{a}	24,05^{b}	6,55^{c}
35.gün	14	0,24^{bc}	4,67^{b}	14,60^{c}	63,38^{d}	10,46^{b}	22,57^{c}	6,84^{b}
42.gün	14	0,25^{ab}	4,63^{de}	14,36^{e}	60,40^{f}	10,51^{a}	29,90^{a}	7,38^{a}
ANOVA								
Kaplama Formülasyonu		*	*	*	*	*	*	*
Depolama Süresi		*	*	*	*	*	*	*
Kaplama Formülasyonu x Depolama Süresi		*	*	*	*	*	*	*

4.2.2.10 Duyusal analiz

Çizelge 4.45'te her iki depolama koşulunda kontrol örnekleriyle beraber kaplanmış incir örneklerinin dış renk duyusal analiz sonuçları bakımından değerlendirildiğinde nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarda 30'uncu gün ve 42'nci günün sonlarında daha yüksek puanların elde edildiği görülmüştür. Panelistler tarafından en yüksek puanların, buzdolabı koşulunda %0,5'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği karışımla kaplanmış incir örneğine verilirken soğuk hava deposu koşullarında ise % 1'lik nanolifli yapının kitosana ilave edildiği karışımla kaplanmış incir örneklerine verilmiştir. Verilen puanlama ve beğeni durumu dikkate alındığında sonuçların, renk analizlerinin yapıldığı renk aydınlığı (L), kroma (C) ve renk farklılığı (ΔE) değerleriyle uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.45. Buzdolabı koşulları dış renk hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	Dış Renk						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	5,91±0,67^{cA}	2,82±0,39^{eC}	3,09±0,29^{eC}	3,91±0,29^{dB}	2,73±0,45^{eC}	2,73±0,45^{dC}	1,91±0,29^{eD}
0,5 A	6,91±0,67^{bA}	6,00±0,00^{bB}	3,64±0,48^{dD}	5,27±0,45^{cC}	3,46±0,50^{dDE}	3,18±0,39^{cE}	3,09±0,29^{dE}
0,5 K	7,00±0,74^{bA}	5,73±0,45^{bcB}	3,64±0,48^{dD}	5,55±0,50^{bcB}	4,09±0,29^{cC}	2,73±0,45^{dE}	1,91±0,29^{eF}
0,5 CNF A	6,91±0,67^{bAB}	4,91±0,29^{dD}	7,09±0,29^{aA}	5,82±0,39^{bC}	4,82±0,39^{bD}	5,46±0,50^{bC}	6,37±0,48^{aB}
0,5 CNF K	6,91±0,67^{bA}	5,18±0,39^{dC}	5,73±0,45^{bB}	5,73±0,45^{bB}	4,09±0,29^{cD}	3,27±0,45^{cE}	3,27±0,45^{dE}
1 CNF 0,5 A	7,18±0,57^{abA}	5,64±0,48^{cC}	4,46±0,50^{cD}	6,55±0,50^{aB}	5,73±0,45^{aC}	5,91±0,29^{aC}	4,18±0,39^{cD}
1 CNF 0,5 K	7,64±0,48^{aA}	7,09±0,29^{aB}	7,18±0,39^{aB}	5,82±0,39^{bC}	4,82±0,39^{bD}	6,00±0,00^{aC}	4,82±0,39^{bD}
En Büyük	7,64±0,48	7,09±0,29	7,18±0,39	6,55±0,50	5,73±0,45	6,00±0,00	6,37±0,48
En Küçük	5,91±0,67	2,82±0,39	3,09±0,29	3,91±0,29	2,73±0,45	2,73±0,45	1,91±0,29
Ortalama	6,92±0,64	5,34±0,33	4,98±0,41	5,52±0,42	4,25±0,39	4,18±0,36	3,65±0,37

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$

Çizelge 4.46. Soğuk hava deposu koşulları dış renk hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Dış Renk**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	5,91±0,67^{cA}	4,18±0,39^{cB}	3,82±0,39^{cB}	2,82±0,39^{eC}	2,18±0,39^{dD}	1,82±0,39^{eDE}	1,64±0,48^{eE}
0,5 A	6,91±0,67^{bA}	6,09±0,29^{bB}	5,91±0,29^{bB}	5,18±0,39^{cC}	3,36±0,48^{bD}	3,36±0,48^{dD}	2,82±0,39^{dE}
0,5 K	7,00±0,74^{bA}	7,18±0,39^{aA}	6,09±0,29^{bB}	6,82±0,39^{aA}	3,55±0,50^{bC}	3,46±0,50^{dC}	3,64±0,48^{cC}
0,5 CNF A	6,91±0,67^{bB}	6,18±0,39^{bC}	7,64±0,48^{aA}	6,73±0,44^{aB}	4,36±0,48^{aD}	6,18±0,39^{aC}	4,18±0,39^{bD}
0,5 CNF K	6,91±0,67^{bA}	7,09±0,29^{aA}	6,00±0,60^{bB}	3,91±0,29^{dC}	2,82±0,39^{cD}	4,09±0,29^{cC}	2,64±0,48^{dD}
1 CNF 0,5 A	7,18±0,57^{abB}	6,18±0,39^{bC}	7,55±0,50^{aA}	5,73±0,45^{bD}	4,09±0,29^{aE}	5,82±0,39^{aD}	4,00±0,00^{bcE}
1 CNF 0,5 K	7,64±0,48^{aA}	6,18±0,39^{bB}	6,00±0,00^{bB}	4,18±0,39^{dD}	4,09±0,29^{aD}	5,36±0,48^{bC}	5,27±0,45^{aC}
En Büyük	7,64±0,48	7,18±0,39	7,64±0,48	6,82±0,39	4,36±0,48	6,18±0,39	5,27±0,45
En Küçük	5,91±0,67	4,18±0,39	3,82±0,39	2,82±0,39	2,18±0,39	1,82±0,39	1,64±0,48
Ortalama	6,92±0,64	6,15±0,36	6,14±0,36	5,05±0,39	3,49±0,40	4,30±0,42	3,46±0,38

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

İç renk duyusal analiz sonuçları bakımından değerlendirildiğinde panelistler tarafından nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarda yapılan kaplama işlemlerinde, bekleme günlerinin sonunda daha yüksek puanlar verilmiştir. Buzdolabı koşulunda 30'uncu günün sonunda % 1'lik nanolifli yapının kitosana ilave edildiği karışımla kaplanmış incir örneklerine, soğuk hava deposu koşullarında ise % 0,5'lik nanolifli yapının aljinata ve kitosana ilave edildiği karışımla kaplanmış incir örneklerine daha yüksek beğeni puanları verilmiştir. Bu durum özellikle meyvenin olgunlaşmasınında geciktirilerek, kontrol örnekleri ve nanolifli yapının ilave edilmediği formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerine göre incir örneklerinin iç rengini koruduğunu ve elde edilen sonuçların olgunlaşma indeksi değerleriyle uyum içerisinde olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.47. Buzdolabı koşulları iç renk hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	İç Renk						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	8,27±0,45^{aA}	8,09±0,29^{aA}	7,46±0,78^{bcB}	6,37±0,64^{bC}	4,46±0,78^{dD}	2,55±0,50^{dE}	3,00±0,00^{eE}
0,5 A	7,00±0,74^{cdB}	6,09±0,67^{cC}	7,00±0,60^{cdB}	7,55±0,50^{aA}	4,55±0,50^{dD}	4,56±0,50^{cD}	4,27±0,45^{dD}
0,5 K	6,64±0,48^{dA}	4,73±0,45^{dD}	5,91±0,67^{eB}	5,27±0,62^{cC}	3,73±0,45^{eE}	2,27±0,45^{dF}	1,91±0,29^{fF}
0,5 CNF A	7,27±0,96^{bcA}	6,00±0,95^{cB}	7,28±1,05^{abA}	6,36±0,48^{bB}	7,09±0,29^{bA}	7,55±0,78^{aA}	4,18±0,39^{dC}
0,5 CNF K	7,64±0,48^{bA}	7,46±0,50^{bAB}	7,09±0,51^{cdBC}	7,27±0,45^{aAB}	6,27±0,45^{cD}	5,82±0,39^{bE}	6,82±0,39^{bC}
1 CNF 0,5 A	7,64±0,48^{bB}	7,18±0,39^{bC}	6,82±0,39^{dD}	7,46±0,50^{aBC}	8,09±0,29^{aA}	6,00±0,00^{bE}	5,46±0,50^{cF}
1 CNF 0,5 K	7,46±0,50^{bcB}	6,27±0,45^{cD}	8,09±0,29^{aA}	6,73±0,45^{bC}	6,73±0,45^{bC}	7,55±0,50^{aB}	7,46±0,50^{aB}
En Büyük	8,27±0,45	8,09±0,29	8,09±0,29	7,55±0,50	8,09±0,29	7,55±0,78	7,46±0,50
En Küçük	6,64±0,48	4,73±0,45	5,91±0,67	5,27±0,62	3,73±0,45	2,27±0,45	1,91±0,29
Ortalama	7,42±0,58	6,55±0,53	7,09±0,61	6,72±0,52	5,85±0,46	5,19±0,45	4,73±0,36

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.48. Soğuk hava deposu koşulları iç renk hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**İç Renk**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	8,27±0,45^{aA}	5,36±0,48^{cB}	5,46±0,50^{dB}	2,91±0,29^{dC}	2,46±0,50^{eD}	2,09±0,29^{cD}	1,55±0,50^{dE}
0,5 A	7,00±0,74^{cdC}	7,82±0,39^{aA}	7,73±0,45^{aAB}	7,18±0,39^{bC}	7,36±0,48^{bcBC}	5,00±0,00^{bE}	5,64±0,48^{bD}
0,5 K	6,64±0,48^{dB}	7,82±0,39^{aA}	6,27±0,45^{cB}	4,27±0,45^{cC}	4,18±0,39^{dC}	2,36±0,48^{cD}	1,91±0,29^{dE}
0,5 CNF A	7,27±0,96^{bcABC}	7,36±0,48^{bAB}	6,82±0,39^{bCD}	7,55±0,50^{abA}	7,64±0,48^{abA}	6,91±0,29^{aBCD}	6,73±0,45^{aD}
0,5 CNF K	7,64±0,48^{bB}	8,00±0,00^{aA}	6,82±0,39^{bD}	7,55±0,50^{abB}	7,18±0,39^{cC}	6,82±0,39^{aD}	6,73±0,45^{aD}
1 CNF 0,5 A	7,64±0,48^{bA}	7,18±0,39^{bB}	6,09±0,29^{cD}	7,64±0,48^{aA}	7,55±0,50^{abcAB}	5,18±0,72^{bE}	6,55±0,50^{aC}
1 CNF 0,5 K	7,46±0,50^{bcAB}	7,73±0,45^{aA}	6,36±0,48^{cD}	7,27±0,45^{abB}	7,82±0,39^{aA}	6,82±0,39^{aC}	3,00±0,00^{cE}
En Büyük	8,27±0,45	8,00±0,00	7,73±0,45	7,64±0,48	7,82±0,39	6,91±0,29	6,73±0,45
En Küçük	6,64±0,48	5,36±0,48	5,46±0,50	2,91±0,29	2,46±0,50	2,09±0,29	1,55±0,50
Ortalama	7,42±0,58	7,32±0,37	6,51±0,42	6,34±0,44	6,31±0,45	5,03±0,37	4,59±0,38

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

İncir örneklerinin kabuk kalınlığı duyusal analiz sonuçları değerlendirildiğinde, buzdolabı koşulunda özellikle % 1'lik nanolifli yapının kitosana ilave edildiği formülasyonlarda yapılan kaplama işleminin panelistler tarafından yüksek puanlarla değerlendirildiği görülürken; soğuk hava deposu koşulunda ise özellikle %0,5'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonlarda yapılan kaplama işleminin panalistler tarafından yüksek puanlarla değerlendirildiği görülmüştür. Tekstür cihazı kullanılarak gerçekleştirilen sertlik analizleri sonuçlarına baktığımızda her iki depolama koşulunda da bekleme günlerinin sonunda özellikle aljinata ilave edilen nanolifli yapıyla kaplanmış incir örneklerinin daha yüksek değerlerde kaldığı gözlemlenmişti. Bu bağlamda elde edilen sonuçların sertlik analizleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.49. Buzdolabı koşulları kabuk kalınlığı hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Kabuk Kalınlığı**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	7,73±0,45^{abA}	7,82±0,39^{aA}	6,91±0,29^{cB}	6,18±0,39^{cC}	3,82±0,39^{eD}	2,91±0,29^{dE}	2,64±0,48^{eE}
0,5 A	7,55±0,50^{abA}	7,09±0,29^{cdB}	7,00±0,00^{cB}	7,27±0,45^{abAB}	4,64±0,64^{dC}	4,18±0,39^{cD}	2,46±0,50^{eE}
0,5 K	7,55±0,50^{abA}	7,09±0,29^{cdB}	6,36±0,48^{dCD}	6,55±0,50^{cC}	6,09±0,29^{cD}	2,91±0,29^{dE}	2,46±0,50^{eF}
0,5 CNF A	7,64±0,48^{abA}	6,91±0,29^{dBC}	7,46±0,50^{bA}	7,46±0,50^{abA}	7,09±0,29^{aB}	6,64±0,48^{aC}	4,00±0,00^{dD}
0,5 CNF K	7,64±0,48^{abA}	7,46±0,50^{bA}	7,64±0,48^{abA}	7,09±0,29^{bB}	7,09±0,29^{aB}	5,00±0,00^{bC}	4,46±0,50^{cD}
1 CNF 0,5 A	7,36±0,64^{bA}	7,27±0,45^{bcA}	6,46±0,50^{dB}	7,55±0,50^{aA}	7,18±0,39^{aA}	6,36±0,48^{aB}	6,46±0,50^{bB}
1 CNF 0,5 K	7,91±0,67^{aA}	7,36±0,48^{bcB}	7,91±0,29^{aA}	6,55±0,50^{cC}	6,73±0,45^{bC}	6,55±0,50^{aC}	7,36±0,48^{aB}
En Büyük	7,91±0,67	7,82±0,39	7,91±0,29	7,55±0,50	7,18±0,39	6,64±0,48	7,36±0,48
En Küçük	7,36±0,64	6,91±0,29	6,36±0,48	6,18±0,39	3,82±0,39	2,91±0,29	2,46±0,50
Ortalama	7,63±0,53	7,29±0,38	7,11±0,36	6,95±0,45	6,09±0,39	4,94±0,35	4,26±0,42

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.50. Soğuk hava deposu koşulları kabuk kalınlığı hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Kabuk Kalınlığı**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	7,73±0,45^{abA}	6,27±0,45^{bB}	6,09±0,29^{dB}	3,18±0,39^{dE}	3,73±0,45^{eD}	4,64±0,48^{cC}	3,09±0,29^{eE}
0,5 A	7,55±0,50^{abA}	7,55±0,50^{aA}	7,82±0,39^{aA}	6,91±0,29^{bB}	4,46±0,50^{dC}	4,46±0,50^{cC}	4,82±0,39^{bC}
0,5 K	7,55±0,50^{abA}	7,55±0,50^{aA}	7,64±0,48^{abA}	6,27±0,45^{cB}	3,27±0,45^{fD}	4,46±0,50^{cC}	3,55±0,50^{dD}
0,5 CNF A	7,64±0,48^{abA}	7,64±0,48^{aA}	7,64±0,48^{abA}	7,82±0,39^{aA}	7,73±0,45^{aA}	6,64±0,48^{aB}	6,64±0,48^{aB}
0,5 CNF K	7,64±0,48^{abA}	7,64±0,48^{aA}	6,55±0,50^{cC}	7,18±0,39^{bB}	6,55±0,50^{cC}	5,82±0,39^{bD}	3,91±0,29^{cE}
1 CNF 0,5 A	7,36±0,64^{bA}	7,46±0,50^{aA}	7,55±0,50^{abA}	7,18±0,39^{bA}	7,18±0,39^{bA}	6,27±0,45^{aB}	4,91±0,29^{bC}
1 CNF 0,5 K	7,91±0,67^{aA}	7,55±0,50^{aB}	7,36±0,48^{bB}	7,18±0,39^{bB}	6,36±0,48^{cC}	5,82±0,39^{bD}	3,27±0,45^{deE}
En Büyük	7,91±0,67	7,64±0,48	7,82±0,39	7,82±0,39	7,73±0,45	6,64±0,48^{aB}	6,64±0,48
En Küçük	7,36±0,64	6,27±0,45	6,09±0,29	3,18±0,39	3,27±0,45	4,46±0,50	3,09±0,29
Ortalama	7,63±0,53	7,38±0,49	7,24±0,45	6,53±0,38	5,61±0,46	5,44±0,46	4,31±0,38

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A;Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Tat ve aroma duyusal analiz sonuçlarını karşılaştırdığımız zaman 30. günün sonunda buzdolabı koşullarında kitosana ilave edilen nanolifli yapılarla yapılan kaplama işlemlerinde panelistler tarafından daha yüksek puanların verildiği görülmüştür. Soğuk hava deposu koşullarında ise 42'nci günün sonunda aljinata ilave edilen nanolifli karışımla yapılan kaplama işlemlerinde daha yüksek puanların verildiği görülmüştür. Tat ve aroma değerleri bakımından nanolifli yapının ilave edilmediği formülasyonlarda ve kontrol örneklerinde, buzdolabı koşullarında 15'inci günden sonra, soğuk hava deposu koşullarında ise 21'inci günden sonra düşük puanlar verilmiştir. Bu durum nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarda yapılan kaplama işlemlerinde incir örneklerinin özellikle olgunlaşmasınında geciktirilerek tat ve aroma özelliklerini büyük ölçüde koruduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.51. Buzolabı koşulları tat ve aroma hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	Tat ve Aroma						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	7,36±0,48^{abA}	6,27±0,45^{cdB}	6,46±0,50^{bB}	6,64±0,48^{bB}	3,27±0,45^{fC}	2,27±0,45^{fD}	1,91±0,29^{fD}
0,5 A	7,27±0,62^{bAB}	6,91±0,29^{bBC}	6,55±0,50^{bC}	7,46±0,50^{aA}	4,18±0,39^{eD}	3,55±0,50^{eE}	2,82±0,39^{eF}
0,5 K	6,64±0,48^{cA}	5,91±0,29^{efB}	6,46±0,50^{bA}	5,82±0,39^{cB}	5,36±0,48^{dC}	2,27±0,45^{fD}	1,09±0,29^{gE}
0,5 CNF A	7,46±0,50^{abAB}	5,82±0,39^{fE}	6,55±0,50^{bD}	6,91±0,29^{bCD}	7,09±0,29^{bBC}	7,55±0,50^{aA}	5,64±0,48^{cE}
0,5 CNF K	7,46±0,50^{abA}	6,55±0,50^{cB}	6,55±0,50^{bB}	6,82±0,39^{bB}	6,09±0,29^{cC}	5,46±0,50^{cD}	6,64±0,48^{bB}
1 CNF 0,5 A	7,55±0,50^{abA}	6,18±0,39^{deC}	7,09±0,29^{aB}	7,46±0,50^{aAB}	7,82±0,39^{aA}	4,73±0,45^{dE}	5,27±0,45^{dD}
1 CNF 0,5 K	7,82±0,57^{aA}	7,27±0,45^{aBC}	7,36±0,48^{aB}	6,18±0,39^{cD}	6,27±0,45^{cD}	7,00±0,00^{bC}	7,00±0,00^{aC}
En Büyük	7,82±0,57	7,27±0,45	7,36±0,48	7,46±0,50	7,82±0,39	7,55±0,50	7,00±0,00
En Küçük	6,64±0,48	5,82±0,39	6,46±0,50	5,82±0,39	3,27±0,45	2,27±0,45	1,09±0,29
Ortalama	7,37±0,52	6,42±0,39	6,72±0,47	6,76±0,42	5,73±0,39	4,69±0,41	4,34±0,34

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.52. Soğuk hava deposu koşulları tat ve aroma hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	Tat ve Aroma						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	7,36±0,48^{abA}	5,91±0,29^{eB}	5,00±0,00^{dC}	2,73±0,45^{dD}	1,55±0,50^{gF}	2,18±0,39^{eE}	2,09±0,29^{fE}
0,5 A	7,27±0,62^{bA}	6,55±0,50^{cBC}	6,73±0,45^{bBC}	6,82±0,39^{bB}	6,36±0,48^{dC}	4,27±0,62^{cD}	3,00±0,00^{dE}
0,5 K	6,64±0,48^{cC}	7,09±0,29^{bB}	7,73±0,45^{aA}	5,55±0,50^{cD}	2,46±0,50^{fF}	3,64±0,48^{dE}	2,18±0,39^{fF}
0,5 CNF A	7,46±0,50^{abBC}	6,46±0,50^{cdE}	7,55±0,50^{aB}	7,73±0,45^{aAB}	8,00±0,00^{aA}	6,82±0,39^{aDE}	7,09±0,29^{aCD}
0,5 CNF K	7,46±0,50^{abA}	7,46±0,50^{aA}	6,46±0,50^{bC}	7,00±0,00^{bB}	6,00±0,00^{eD}	6,00±0,00^{bD}	5,09±0,29^{cE}
1 CNF 0,5 A	7,55±0,50^{abB}	5,91±0,29^{eD}	5,91±0,29^{cD}	7,91±0,29^{aA}	6,73±0,45^{cC}	6,09±0,29^{bD}	6,55±0,50^{bC}
1 CNF 0,5 K	7,82±0,57^{aA}	6,18±0,39^{deC}	6,36±0,48^{bC}	7,91±0,29^{aA}	7,09±0,29^{bB}	6,36±0,48^{bC}	2,64±0,48^{eD}
En Büyük	7,82±0,57	7,46±0,50	7,73±0,45	7,91±0,29	8,00±0,00	6,82±0,39	7,09±0,29
En Küçük	6,64±0,48	5,91±0,29	5,00±0,00	2,73±0,45	1,55±0,50	2,18±0,39	2,09±0,29
Ortalama	7,37±0,52	6,51±0,39	6,53±0,38	6,52±0,34	5,46±0,32	5,05±0,38	4,09±0,32

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)
A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Meyve yüzeyinde meydana gelen yumuşamaya bağlı olarak gerçekleştirilen duyusal analiz sonuçlarına baktığımızda, buzdolabı koşullarında ve soğuk hava deposu koşullarında nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerinde panelistler tarafından depolama günlerinin sonunda daha yüksek puanların verildiği görülmüştür. Buzolabı koşullarında %1'lik nanolifli yapının kitosana ilave edildiği, soğuk hava deposu koşullarında ise % 0,5'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde sırasıyla 30'uncu günün sonunda ve 42'nci günün sonunda yüksek puanların verildiği görülmüştür. Nanolifli yapının ilave edilmediği formülasyonlarda ve kontrol örneklerinde yapılan kaplama işlemlerinde meyve yüzeyindeki yumuşamaya bağlı olarak depolama günlerinin sonunda düşük puanlar verilmiştir. Bu durum, kabuk kalınlığındakine benzer bir şekilde yumuşamaya bağlı olarak yapılan değerlendirmelerin, sertlik analizi ile elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde özellikle nanolifli yapının ilave edilmediği kaplama işlemlerinde buzdolabı koşulları için 15'inci gün ve soğuk hava deposu koşulları için 21'inci günden sonra verilen puanlarda düşüş eğilimi gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.53. Buzolabı koşulları yumuşama hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Yumuşama**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	7,46±0,50^{bA}	6,46±0,50^{cB}	5,73±0,45^{eC}	3,64±0,48^{eD}	2,82±0,39^{dE}	2,73±0,45^{deE}	2,18±0,39^{fF}
0,5 A	7,46±0,50^{bA}	6,46±0,50^{cB}	6,00±0,00^{eC}	7,27±0,45^{aA}	6,73±0,45^{aB}	3,09±0,29^{dD}	2,82±0,39^{eD}
0,5 K	6,91±0,67^{cA}	6,18±0,39^{cB}	5,82±0,39^{eB}	5,91±0,29^{cB}	4,27±0,45^{cC}	2,46±0,50^{eD}	2,00±0,00^{fE}
0,5 CNF A	7,64±0,64^{abA}	6,36±0,48^{cD}	6,73±0,45^{cCD}	7,18±0,39^{abB}	6,73±0,45^{aCD}	7,09±0,29^{aBC}	4,09±0,29^{dE}
0,5 CNF K	7,46±0,50^{bA}	6,91±0,29^{bB}	6,36±0,48^{dC}	6,91±0,29^{bB}	4,55±0,50^{cE}	5,55±0,50^{cD}	5,36±0,48^{cD}
1 CNF 0,5 A	7,73±0,45^{abA}	7,91±0,29^{aA}	7,27±0,45^{bB}	6,91±0,29^{bB}	4,64±0,48^{cE}	6,46±0,50^{bC}	5,82±0,39^{bD}
1 CNF 0,5 K	8,00±0,60^{aA}	7,73±0,45^{aA}	7,91±0,29^{aA}	5,09±0,29^{dD}	5,82±0,39^{bC}	6,27±0,45^{bB}	6,55±0,50^{aB}
En Büyük	8,00±0,60	7,91±0,29	7,91±0,29	7,27±0,45	6,73±0,45	7,09±0,29	6,55±0,50
En Küçük	6,91±0,67	6,18±0,39	5,73±0,45	3,64±0,48	2,82±0,39	2,46±0,50	2,00±0,00
Ortalama	7,52±0,55	6,86±0,41	6,55±0,36	6,13±0,35	5,08±0,44	4,81±0,43	4,12±0,35

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.54. Soğuk hava deposu koşulları yumuşama hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Yumuşama**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	7,46±0,50^{bA}	6,55±0,50^{bB}	5,91±0,29^{cC}	4,00±0,00^{dD}	3,73±0,45^{dD}	3,91±0,29^{dD}	1,82±0,39^{dE}
0,5 A	7,46±0,50^{bA}	6,64±0,48^{bB}	5,27±0,44^{dC}	5,09±0,29^{cC}	4,27±0,45^{cD}	4,91±0,29^{cC}	3,55±0,50^{cE}
0,5 K	6,91±0,67^{cB}	7,55±0,50^{aA}	4,55±0,50^{eC}	6,55±0,50^{bB}	6,73±0,45^{aB}	4,27±0,45^{dC}	1,91±0,29^{dD}
0,5 CNF A	7,64±0,65^{abA}	6,73±0,45^{bB}	7,73±0,45^{aA}	6,46±0,50^{bB}	6,73±0,45^{aB}	7,55±0,50^{aA}	6,55±0,50^{aB}
0,5 CNF K	7,46±0,50^{bA}	4,55±0,50^{cD}	6,46±0,50^{bB}	6,55±0,50^{bB}	6,55±0,50^{abB}	6,36±0,48^{bB}	5,73±0,45^{bC}
1 CNF 0,5 A	7,73±0,45^{abA}	7,64±0,48^{aA}	6,73±0,45^{bB}	6,91±0,29^{aB}	6,55±0,50^{abB}	7,55±0,50^{aA}	5,91±0,29^{bC}
1 CNF 0,5 K	8,00±0,60^{aA}	6,73±0,45^{bB}	6,73±0,45^{bB}	6,64±0,48^{abBC}	6,27±0,45^{bC}	6,55±0,50^{bBC}	5,82±0,39^{bD}
En Büyük	8,00±0,60	7,64±0,48	7,73±0,45	6,91±0,29	6,73±0,45	7,55±0,50	6,55±0,50
En Küçük	6,91±0,67	4,55±0,50	4,55±0,50	4,00±0,00	3,73±0,45	3,91±0,29	1,82±0,39
Ortalama	7,52±0,55	6,63±0,48	6,20±0,44	6,03±0,37	5,83±0,46	5,87±0,43	4,47±0,40

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Duyusal analizleri genel beğeni yönüyle karşılaştırdığımızda her iki depolama koşulunda da nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarda yapılan kaplama işlemlerinde bekleme günlerinin sonunda 5 ve üzeri yüksek puanların alındığı görülmüştür. Nanolifli yapının ilave edilmediği formülasyonlarda ve kontrol örneklerinde yapılan kaplama işlemlerinde buzdolabı koşulları için 15'inci gün ve soğuk hava deposu koşulları için 21'inci günden sonra sırasıyla 30'uncu gün ve 42'nci güne doğru verilen puanların 5'in altına doğru düştüğü görülmüştür. Genel beğeni durumunun kabul edilebilirliğini 5 ve üzeri puanlar olarak ele aldığımızda nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerinin depolama süresi boyunca bekleme günlerinin sonunda 5 ve üzeri puanların panelistler tarafından verilmesi bu formülasyonların genel beğeni yönünden kabul edilebilir olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.55. Buzolabı koşulları genel beğeni hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Genel Beğeni**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	5. gün	10. gün	15. gün	20. gün	25. gün	30. gün
Kontrol	$7,35\pm0,26^{bcA}$	$6,29\pm0,23^{dB}$	$5,93\pm0,25^{eC}$	$5,40\pm0,15^{fD}$	$3,44\pm0,33^{eE}$	$2,67\pm0,36^{eF}$	$2,33\pm0,20^{eG}$
0,5 A	$7,24\pm0,29^{cA}$	$6,51\pm0,21^{cC}$	$6,04\pm0,22^{eD}$	$6,96\pm0,32^{bB}$	$4,71\pm0,25^{dE}$	$3,69\pm0,29^{dF}$	$3,06\pm0,35^{dG}$
0,5 K	$6,95\pm0,21^{dA}$	$5,93\pm0,20^{eB}$	$5,64\pm0,27^{fC}$	$5,82\pm0,13^{eBC}$	$4,71\pm0,34^{dD}$	$2,53\pm0,33^{eE}$	$1,87\pm0,18^{fF}$
0,5 CNF A	$7,38\pm0,30^{bcA}$	$6,00\pm0,24^{eE}$	$7,11\pm0,38^{bB}$	$6,75\pm0,15^{cCD}$	$6,56\pm0,21^{aD}$	$6,86\pm0,39^{aC}$	$4,91\pm0,21^{cF}$
0,5 CNF K	$7,42\pm0,25^{bcA}$	$6,71\pm0,20^{bB}$	$6,67\pm0,18^{cB}$	$6,76\pm0,14^{cB}$	$5,62\pm0,25^{cC}$	$5,02\pm0,22^{cE}$	$5,31\pm0,34^{bD}$
1 CNF 0,5 A	$7,49\pm0,23^{bA}$	$6,84\pm0,19^{bC}$	$6,42\pm0,20^{dD}$	$7,18\pm0,37^{aB}$	$6,69\pm0,25^{aC}$	$5,89\pm0,22^{bE}$	$5,44\pm0,38^{bF}$
1 CNF 0,5 K	$7,76\pm0,25^{aA}$	$7,15\pm0,28^{aB}$	$7,69\pm0,26^{aA}$	$6,07\pm0,13^{dD}$	$6,09\pm0,26^{bD}$	$6,67\pm0,32^{aC}$	$6,64\pm0,17^{aC}$
En Büyük	7,76±0,25	7,15±0,28	7,69±0,26	7,18±0,37	6,69±0,25	6,86±0,39	6,64±0,17
En Küçük	6,95±0,21	5,93±0,20	5,64±0,27	5,40±0,15	3,44±0,33	2,53±0,33	1,87±0,18
Ortalama	7,37±0,26	6,49±0,22	6,50±0,25	6,42±0,20	5,40±0,27	4,76±0,30	4,22±0,26

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Çizelge 4.56. Soğuk hava deposu koşulları genel beğeni hedonik skala puan değeri değişimi

Kaplama Formülasyonu	**Genel Beğeni**						
	Depolama Süresi						
	0. gün	7. gün	14. gün	21. gün	28. gün	35. gün	42. gün
Kontrol	7,35±0,26^{bcA}	5,65±0,17^{cB}	5,25±0,12^{eC}	3,13±0,13^{fD}	2,73±0,15^{fF}	2,93±0,13^{fE}	2,04±0,21^{fG}
0,5 A	7,24±0,29^{cA}	6,93±0,25^{bB}	6,69±0,13^{bcC}	6,24±0,14^{dD}	5,16±0,17^{dE}	4,40±0,26^{dF}	3,96±0,21^{dG}
0,5 K	6,95±0,21^{dB}	7,44±0,19^{aA}	6,45±0,27^{dC}	5,89±0,16^{eD}	4,04±0,19^{eE}	3,64±0,22^{eF}	2,64±0,19^{eG}
0,5 CNF A	7,38±0,30^{bcAB}	6,87±0,15^{bC}	7,47±0,20^{aA}	7,26±0,32^{aB}	6,89±0,23^{aC}	6,82±0,22^{aC}	6,24±0,21^{aD}
0,5 CNF K	7,42±0,25^{bcA}	6,95±0,21^{bB}	6,45±0,21^{dC}	6,44±0,24^{cC}	5,82±0,18^{cD}	5,82±0,13^{cD}	4,82±0,13^{cE}
1 CNF 0,5 A	7,49±0,23^{bA}	6,87±0,20^{bC}	6,76±0,22^{bC}	7,07±0,21^{aB}	6,42±0,22^{bD}	6,18±0,23^{bE}	5,58±0,16^{bF}
1 CNF 0,5 K	7,76±0,25^{aA}	6,87±0,15^{bB}	6,56±0,11^{cdC}	6,64±0,22^{bC}	6,33±0,18^{bD}	6,18±0,22^{bD}	4,00±0,15^{dE}
En Büyük	7,76±0,25	7,44±0,19	7,47±0,20	7,26±0,32	6,89±0,23	6,82±0,22	6,24±0,21
En Küçük	6,95±0,21	5,65±0,17	5,25±0,12	3,13±0,13	2,73±0,15	2,93±0,13	2,04±0,21
Ortalama	7,37±0,26	6,80±0,19	6,52±0,18	6,10±0,20	5,34±0,19	5,14±0,20	4,18±0,18

a; Küçük harfler bir depolama süresindeki örnekler arası istatistiksel olarak farklı grupları belirtmektedir ($p<0.05$)

A; Büyük harfler örneklerin her depolama süresindeki istatistiksel olarak farklı gruplarını belirtmektedir ($p<0.05$)

Buzdolabı koşulları depolama süresi boyunca; dış renk, iç renk, kabuk kalınlığı, yumuşama ve genel beğeni duyusal analiz sonuçlarına bakıldığında kaplama formülasyonu, depolama süresi ve kaplama formülasyonu x depolama süresi bakımından tüm sonuçlar istatiksel olarak analamlı bulunmuştur (p<0.05) (Çizelge 4.57). Elde edilen sonuçlara göre %1'lik nanolifli yapının kitosana ilave edilen formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde tüm analiz sonuçlarında daha yüksek puanların alındığı görülmüştür. İkinci en yüksek puan genel olarak %1'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde alınmıştır. Kabul edilebilirlik puanını 5 ve üzeri olarak ele aldığımızda nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerinde kabul edilebilirlik puanının üstünde puanların alındığı görülmüştür.

Çizelge 4.57. Buzdolabı koşulları duyusal analizlerin istatiksel sonuçları

Kaplama Formülasyonu	**N**	**Dış renk**	**İç renk**	**Kabuk kalınlığı**	**Tat ve aroma**	**Yumuşama**	**Genel beğeni**
Kontrol	77	$3,30^{f}$	$5,78^{d}$	$5,43^{e}$	$4,88^{e}$	$4,43^{f}$	$4,77^{e}$
0,5 A	77	$4,51^{e}$	$5,84^{d}$	$5,74^{d}$	$5,53^{d}$	$5,69^{d}$	$5,46^{d}$
0,5 K	77	$4,38^{e}$	$4,35^{e}$	$5,57^{de}$	$4,79^{e}$	$4,79^{e}$	$4,78^{e}$
0,5 CNF A	77	$5,95^{b}$	$6,60^{c}$	$6,74^{c}$	$6,71^{b}$	$6,55^{b}$	$6,51^{b}$
0,5 CNF K	77	$4,88^{d}$	$6,91^{b}$	$6,62^{c}$	$6,51^{c}$	$6,16^{c}$	$6,22^{c}$
1 CNF 0,5 A	77	$5,66^{c}$	$6,95^{ab}$	$6,95^{b}$	$6,58^{bc}$	$6,68^{ab}$	$6,56^{b}$
1 CNF 0,5 K	77	$6,19^{a}$	$7,18^{a}$	$7,19^{a}$	$6,99^{a}$	$6,77^{a}$	$6,87^{a}$
Depolama Süresi (gün)							
0.gün	77	$6,92^{a}$	$7,42^{a}$	$7,62^{a}$	$7,36^{a}$	$7,52^{a}$	$7,37^{a}$
5. gün	77	$5,34^{b}$	$6,55^{c}$	$7,29^{b}$	$6,42^{c}$	$6,86^{b}$	$6,49^{b}$
10.gün	77	$4,97^{c}$	$7,16^{b}$	$7,10^{bc}$	$6,71^{b}$	$6,55^{c}$	$6,50^{b}$
15.gün	77	$5,52^{b}$	$6,75^{c}$	$6,95^{c}$	$6,73^{b}$	$6,13^{d}$	$6,42^{b}$
20.gün	77	$4,25^{d}$	$5,84^{d}$	$6,09^{d}$	$5,73^{d}$	$5,08^{e}$	$5,40^{c}$
25.gün	77	$4,18^{d}$	$5,17^{e}$	$4,94^{e}$	$4,69^{e}$	$4,81^{f}$	$4,76^{d}$
30.gün	77	$3,69^{e}$	$4,73^{f}$	$4,26^{f}$	$4,34^{f}$	$4,12^{g}$	$4,22^{e}$
ANOVA							
Kaplama Formülasyonu		*	*	*	*	*	*
Depolama Süresi		*	*	*	*	*	*
Kaplama Formülasyonu x Depolama Süresi		*	*	*	*	*	*

Soğuk hava deposu koşullarında depolama süresi boyunca; dış renk, iç renk, kabuk kalınlığı, yumuşama ve genel beğeni duyusal analiz sonuçlarına bakıldığında kaplama formülasyonu, depolama süresi ve kaplama formülasyonu x depolama süresi bakımından tüm sonuçlar istatiksel olarak analamlı bulunmuştur ($p<0.05$) (Çizelge 4.58). Elde edilen sonuçlar %0,5'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde iç renk hariç, tüm analiz sonuçlarında daha yüksek puanların alındığı görülmüştür. İkinci en yüksek puan, buzdolabı koşullarındakine benzer şekilde %1'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde alınmıştır. Kabul edilebilirlik puanının, buzdolabı koşullarındakine benzer şekilde nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde verildiği görülmüştür.

Çizelge 4.58. Soğuk hava deposu koşulları duyusal analizlerin istatiksel sonuçları

Kaplama Formülasyonu	**N**	**Dış renk**	**İç renk**	**Kabuk kalınlığı**	**Tat ve aroma**	**Yumuşama**	**Genel beğeni**
Kontrol	77	3,19^{e}	4,01^{d}	4,96^{f}	3,83^{f}	4,77^{e}	4,15^{g}
0,5 A	77	4,81^{d}	6,82^{b}	6,22^{d}	5,86^{d}	5,31^{d}	5,80^{e}
0,5 K	77	5,39^{c}	4,78^{c}	5,73^{e}	5,04^{e}	5,49^{d}	5,29^{f}
0,5 CNF A	77	6,03^{a}	7,18^{a}	7,39^{a}	7,30^{a}	7,05^{a}	6,99^{a}
0,5 CNF K	77	4,78^{d}	7,25^{a}	6,47^{c}	6,49^{bc}	6,23^{c}	6,24^{d}
1 CNF 0,5 A	77	5,79^{b}	6,83^{b}	6,84^{b}	6,66^{b}	7,00^{a}	6,63^{b}
1 CNF 0,5 K	77	5,53^{c}	6,64^{b}	6,49^{c}	6,34^{c}	6,68^{b}	6,34^{c}
Depolama Süresi (gün)							
0.gün	77	6,92^{a}	7,42^{a}	7,62^{a}	7,36^{a}	7,52^{a}	7,37^{a}
7. gün	77	6,15^{b}	7,32^{a}	7,38^{b}	6,51^{b}	6,62^{b}	6,80^{b}
14.gün	77	6,14^{b}	6,51^{b}	7,23^{b}	6,53^{b}	6,19^{c}	6,52^{c}
21.gün	77	5,05^{c}	6,34^{b}	6,53^{c}	6,52^{b}	6,03^{cd}	6,09^{d}
28.gün	77	3,49^{e}	6,31^{b}	5,61^{d}	5,45^{c}	5,83^{d}	5,34^{e}
35.gün	77	4,30^{d}	5,03^{c}	5,44^{d}	5,05^{d}	5,87^{d}	5,14^{f}
42.gün	77	3,45^{e}	4,58^{d}	4,31^{e}	4,09^{e}	4,47^{e}	4,18^{g}
ANOVA							
Kaplama Formülasyonu		*	*	*	*	*	*
Depolama Süresi		*	*	*	*	*	*
Kaplama Formülasyonu x Depolama Süresi		*	*	*	*	*	*



Şekil 4.31. Buzdolabı ve soğuk hava deposu koşullarında, puanlamadaki her bir parametrenin hedonik skala genel ortalama değer değişimleri

4.3. *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türü ile yapılan çalışmalar

4.3.1. Üretimi gerçekleştirilen tür ile ticari türün besin ve mineral analizleri yönünden karşılaştırılması

Hücre çeperi ön işlemden geçirilmiş ticari tür ile herhangi bir ön işlem görmemiş üretimi gerçekleştirilen türün besin bileşenleri yönünden karşılaştırıldığında (Çizelge 4.59), özellikle lipit içeriğinin yaklaşık altı kat arttığını kül içeriğinin dışında diğer bileşenlerin ticari türde artış gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 4.59. Üretilmiş mikroalg ve ticari mikroalgin besin bileşenleri yönünden karşılaştırılması

Yöntem	**Üretilmiş Mikroalg**	**Ticari Mikroalg**
Kül (TS EN ISO 2171) (kuru ağırlık g/100 g)	6,67 ± 0,15	4,81 ± 0,22
Lipit (Folc ve ark. 1957))(kuru ağırlık g/100 g)	2,73 ± 0,08	15,19 ± 0,19
Protein (AOAC 990.03))(kuru ağırlık g/100 g)	39,24 ± 0,98	53,96 ± 1,35
Karbohidrat (Fenol-$H2SO_4$) (kuru ağırlık g/100 g)	19,53 ± 0,85	25,91 ± 1,21
Klorofil a (kuru ağırlık mg/100 g) (Lichtenthaler ve Wellburn 1895)	1,43 ± 0,08	3,09 ± 0,15
Klorofil b (kuru ağırlık mg/100 g) (Lichtenthaler ve Wellburn 1895)	0,16 ± 0,01	1,73 ± 0,12
Toplam Karotenoid (kuru ağırlık mg / kg) (Lichtenthaler ve Wellburn 1895)	7,59 ± 0,72	9,05 ± 0,85

Bu durum hücre çeperine uygulanan ön işlem sonucu besin bileşenlerinin, serbest kalmasıyla beraber değerlerinde artışın meydana geldiğini göstermiştir. Mineral içerikleri yönünden karşılaştırıldığında (Çizelge 4.60), makroelement içeriği Ca minerali dışında üretimi gerçekleştirilen tür ile ticari türde yaklaşık olarak aynı miktarlarda olmakla birlikte, mikroalement içeriği yönünden (Çizelge 4.61) ticari tür için birçok mineralin tespit edilemediği, sonuçların kül içeriği ile beraber her iki örnek içinde orantılı bir şekilde değişim gösterdiği görülmüştür. Türk Gıda Kodeksi Gıda Bulaşanları Yönetmeliğinde As için bir limit değer belirtilmemekle birlikte Pb, Cd ve Hg ağır metallerinin içeriklerinin iki örnek içinde belirtilen limit değerlerinin (Hg için 0,1 ppm Pb ve Cd için 3 ppm) altında tespit edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.60. Üretilmiş mikroalg ve ticari mikroalgin makroelement içeriği yönünden karşılaştırılması

Makroelementler (kuru ağırlık mg/g) (ICP-MS NMKL 186)	**Üretilmiş Mikroalg**	**Ticari Mikroalg**
Na	4,33 ± 0,52	4,52 ± 0,54
K	3,93 ± 0,24	6,52 ± 0,39
Ca	2,24 ± 0,16	0,34 ± 0,02
Mg	2,81 ± 0,34	2,29 ± 0,28

Çizelge 4.61. Üretilmiş mikroalg ve ticari mikroalgin mikroelement içeriği yönünden karşılaştırılması

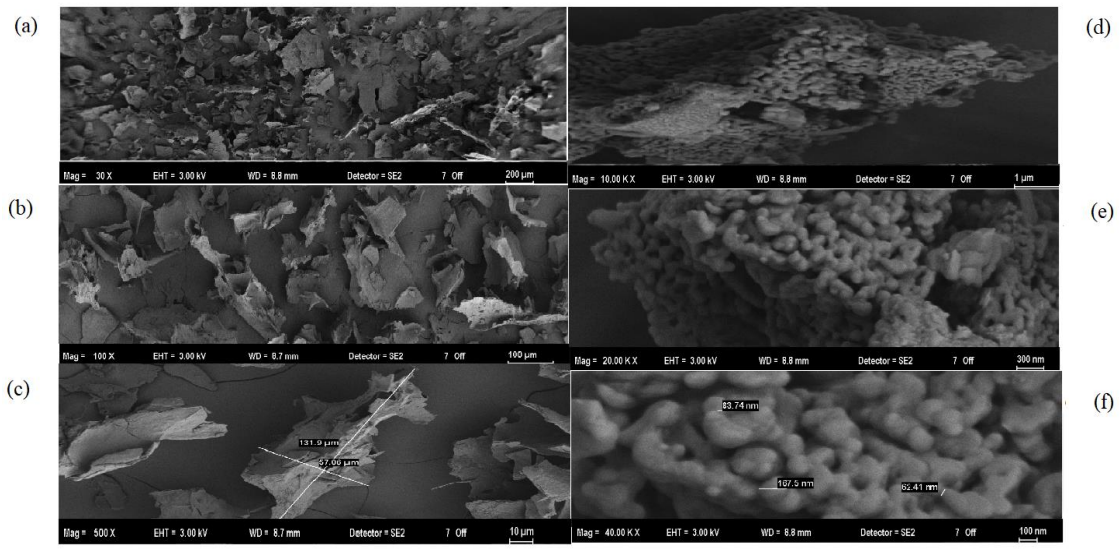
Mikroelementler (kuru ağırlık µg/g) (ICP-MS NMKL 186)	**Üretilmiş Mikroalg**	**Ticari Mikroalg**
Fe	635 ± 63,5	125 ± 13,0
Zn	47,50 ± 5,70	10,2±1,20
Se	0,12 ± 0,006	0,005 ± 0,0002
Cu	9,7 ± 1,36	1,20 ± 0,20
Al	295,5 ± 29,55	0,9 ± 0,09
Sn	1,2 ± 0,18	Tespit edilemedi
As	0,7 ± 0,06	0,01 ± 0,001
Cd	1,6 ± 0,06	Tespit edilemedi
Hg	0,02 ± 0,001	Tespit edilemedi
Pb	1,7 ± 0,05	Tespit edilemedi

4.3.2. Yapı karakterizasyon analizleri

4.3.2.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

SEM görüntüleri ağartılmış mikro alg kalıntısının, düz bir morfolojide olduğunu göstermiştir. Yakından bakıldığında düzgün ve tekdüze bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Tekdüzelik bakımından iyi bir yüzey özelliği sergilediği gözlemlenirken kurutmanında etkisiyle lif demetlerinin topaklaşma eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Elde edilen mikroalg nanolifli kalıntının SEM görüntüleri incelendiğinde, TEMPO ortamında oksidasyon işlemiyle lif demetlerinin çap olarak nano boyuta indirgendiğini, lif demetlerinin kurutma işlemininde etkisiyle yüzeyde topaklaşma eğilimi gösterdiği görülmüştür.

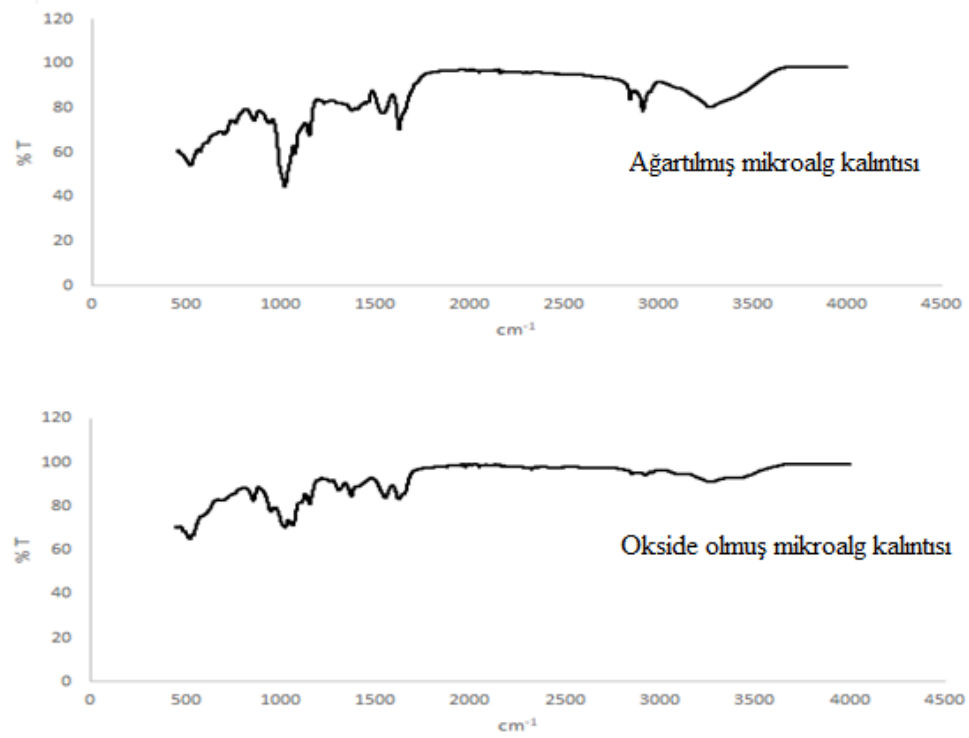


Şekil 4.32. (a), (b), (c) ağartılmış mikroalg kalıntısının sırasıyla 30X, 100X ve 500X ve (d),(e),(f) mikroalg nanolif kalıntısının sırasıyla 10.000X, 20.000X ve 40.000X katlı yakından SEM gösterimi

4.3.2.2. FTIR analizi

FTIR Spektrumu ile hemiselüloz, lipit ve protein gibi kontaminantları belirlemek ve polisakkaritleri tanımlamak için fonksiyonel gruplardan yola çıkarak dalga sayılarına karşılık gelen piklerden çıkarımlarda bulunulabilir. 3600 cm^{-1}'den 3100 cm^{-1}'e karşılık gelen yayvan pik –OH gruplarına karşılık gelir. 2918 cm^{-1}, 2850 cm^{-1} dalga sayılarında

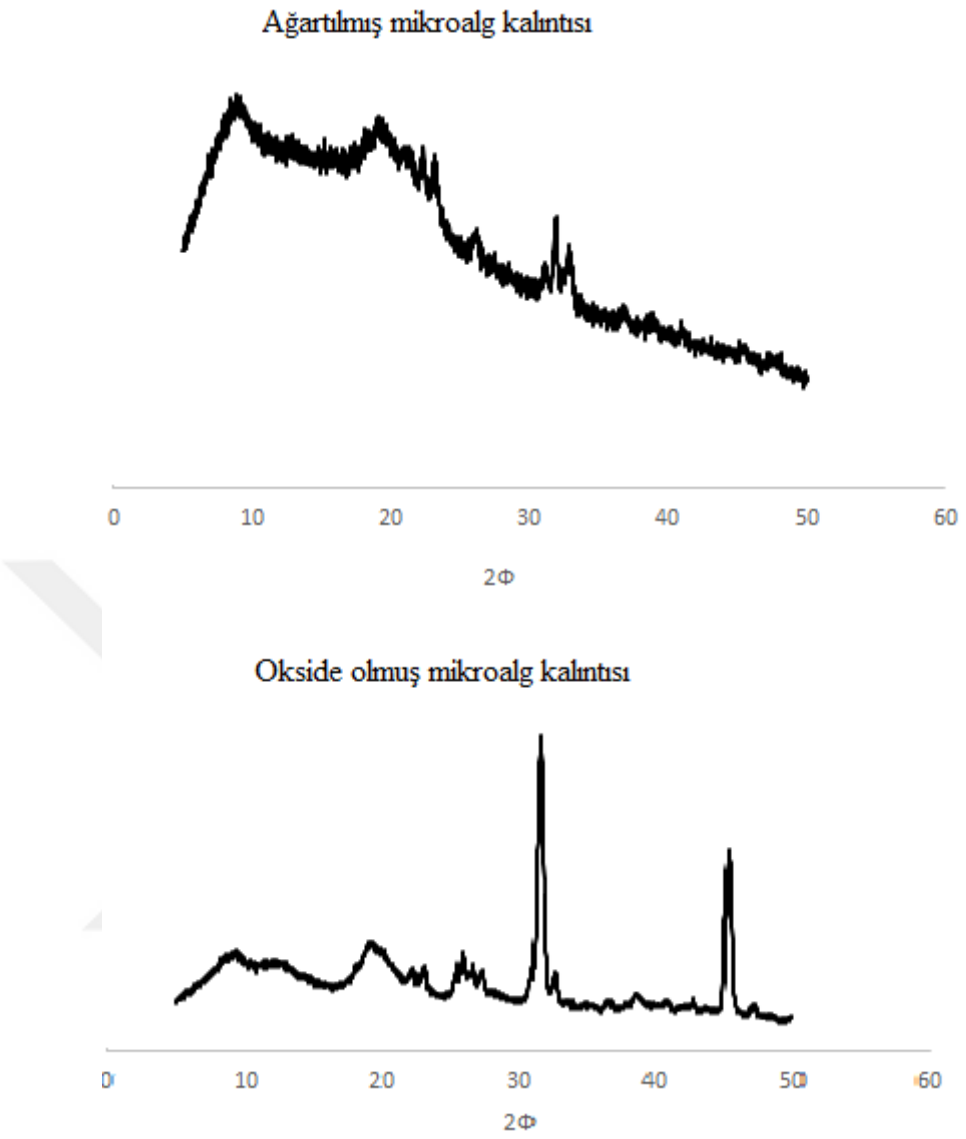
görülen pikler –CH titreşime karşılık gelir. 1075 cm^{-1} ,950 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} dalga sayılarına karşılık gelen pikler C – O titreşimlerine karşılık gelir. 1150 cm^{-1} ve 1170 cm^{-1} dalga sayılarına karşılık gelen pikler C – O – C asimetrik titreşimlerine karşılık gelir. 1530 cm^{-1} de gözlemlenen pik C – N gerilim titreşimine karşılık gelir ve hücre çeperindeki glukozamin gruplarının varlığını veya peptit ya da glikoproteinlerin varlığından dolayı meydana gelen kontaminasyonu gösterebilir. 1624 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler karboksil ve amid gruplarındaki simetrik gerilim titreşimlerinin varlığını gösterir. TEMPO ortamında okside olmuş nanolifli mikro alg kalıntısının yüzeyinde meydana gelmesi öngörülen pikin karboksil grubu bu dalga sayısında gelen pikin yayvan olması nedeniyle örtüşmüş olabilir.



Şekil 4.33. Ağartılmış ve okside olmuş mikroalg kalıntılarının FTIR spektrumları

4.3.2.3. X ışını kırınımı difraksiyonu (XRD) analizi

Ağartılmış mikroalg ve okside olmuş mikroalg kalıntılarının XRD difraktogramlarında yaklaşık 20º kırılma açısında belirgin pik gözlemlenmektedir. Elde edilen bu pik saf hyalüronanandan elde edilen pik ile benzerlik göstermektedir.



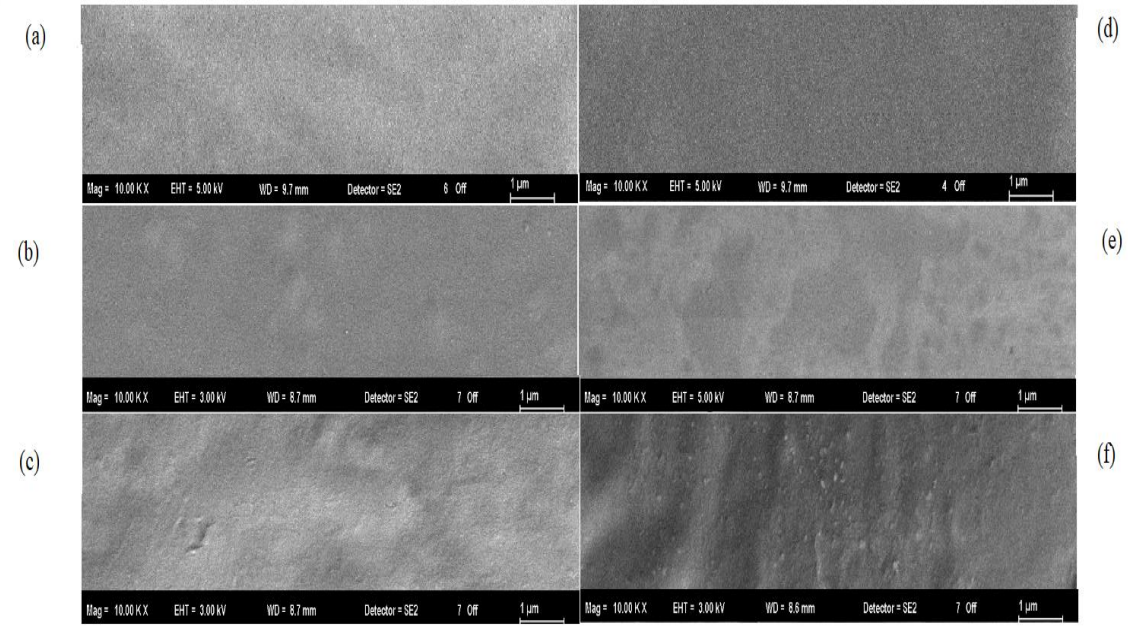
Şekil 4.34. Ağartılmış ve okside olmuş mikroalg kalıntısını XRD Difraktogramları

Bu durum hücre duvarında saflaştırma sonucunda büyük oranda bu bileşenin yer aldığını göstermiş olabilir. Yakalaşık olarak 22 º ve 32 º kırılma açısında gözlemlenen belirgin olmayan pikler az miktarda da olsa selülozun veya ramnoz ve galaktozun varlığını gösteriyor olabilir. Okside olmuş mikroalg kalıntısında yüksek yoğunlukta piklerin daha belirgin bir şekilde meydana geldiği görülmektedir. Özellikle 32 º ve 45 º kırılma açısında keskin ve yoğun olarak gelen pikler nanolifli yapıların tabakaları arasındaki kırınıma karşılık geliyor olabilir. Benzer keskin pik artışı, aynı kırınım derecelerinde *U. rigida* makroalginden elde edilen selüloz nanolif içinde gözlemlenmişti.

4.3.3. Film eldesine yönelik çalışmalar

4.3.3.1. Filmlerin SEM analizi

SEM görüntüleri sonucu aljinat ve kitosan filmlerinin yüzeyinin şeffaf, esnek ve homojen bir morfoloide olduğu, buna ek olarak film yüzeyinde hava kabarcığının ve nanopartikül sedimentasyonunun meydana gelmediği görülmüştür. Aljinat ve kitosana ilave edilen %0,5 ve %1'lik nanolifli yapıların SEM görüntülerinde %0,5'lik nanolifli yapının ilavesinde polimer matriksinin içinde daha homojen bir yapı ile dağılım meydana gelirken %1 lik nanolifli yapının ilavesinde yüksek yükleme seviyesinden dolayı tek düze olmayan görünümde topaklaşmaların meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 4.35. (a) 0,5 K, (b) 0,5 CNF K ve (c) 1CNF 0,5K ile (d) 0,5 A, (e) 0,5 CNF A ve (f) 1CNF 0,5A formülasyonlarında elde edilen filmlerin SEM görüntüleri

4.3.3.2. Filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyelleri

Kitosan ve aljinata % 0,5 ve %1 oranlarında nanolifli yapı ilave edilerek elde edilen kompozit filmlerin gerilme potansiyeli değerlerinin nanolifli yapının konsantrasyonuna bağlı etkisi şekilde görüldüğü gibidir. %0,5 nanolifli mikroalg kalıntısının ilavesiyle aljinat ve kitosana sırasıyla 5,27 x 10^{-2} MPa, 6,24 x 10^{-2} MPa'dan 22,39 x 10^{-2} MPa ve 27,11 x 10^{-2} MPa'a artış elde edilirken %1 nanolifli mikroalg kalıntısının ilavesiyle 8,32

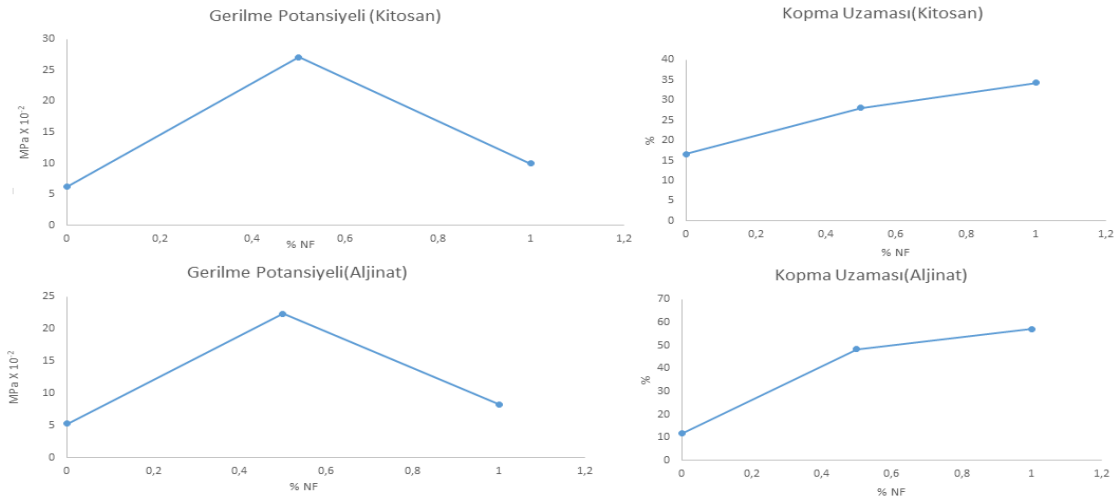
x 10^{-2} MPa ve 9,99 x 10^{-2} MPa'a düşüş görülmüştür. Gerilme potansiyelindeki artış nanolifli mikroalg kalıntısının geometrisiyle beraber hidrojen bağıyla birbirine bağlanmış nanoliflerin sürekli bir ağının oluşumuyla ilgilidir. Bununla beraber nanolifli mikroalg kalıntısının kitosan ve aljinata benzer kimyasal yapıları, fonksiyonel gruplar arasında kuvvetli etkileşimlere neden olur. Bu etkileşimler biyonanokompozit filmlerin mekaniksel özelliklerini geliştirir. Bununla beraber, %1 lik nanolifli mikroalg kalıntısının ilavesiyle her iki formülasyonda da kuvvetlendirici etkinin azaldığı görülmüştür.

Çizelge 4.62. Aljinat ile elde edilen film formülasyonlarının gerilme potansiyeli ve kopma uzaması

C.vulgaris	Gerilme Potansiyeli (MPa x 10^{-2})	Kopma uzaması (%)
0,5 A	5,27±0,09	11,71±0,12
0,5 CNF A	22,39±1,25	48,49±1,58
1CNF 0,5 A	8,32±0,58	57,17±1,88

Çizelge 4.63. Kitosan ile elde edilen film formülasyonlarının gerilme potansiyeli ve kopma uzaması

C.vulgaris	Gerilme Potansiyeli (MPa x 10^{-2})	Kopma uzaması (%)
0,5 K	6,24±0,06	16,61±0,20
0,5 CNF K	27,11±1,42	28,15±0,64
1CNF 0,5 K	9,99±0,43	34,40±1,03



Şekil 4.36. İlave edilen nanolifli yapının derişimine bağlı olarak filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma uzaması değerlerindeki değişim

4.3.3.3. Filmlerin su buharı geçirgenlik analizleri

Kontrol örneğiyle karşılaştırıldığında % 0,5'lik nanolifli mikroalg kalıntısının ilavesiyle elde edilen kompozit filmlerin su buharı geçirgenliği her iki formülasyonda da aljinat ve kitosan için sırasıyla 6,20 $x10^{-11}$g/msPa ve 5,80 $x10^{-11}$g/msPa'den 2,47 $x10^{-11}$g/msPa ve 1,96 $x10^{-11}$g/msPa 'ye düşüş eğilimi göstermiştir. Nanolifli yapıların varlığı, aljinat ve kitosan filmlerindeki kıvrımlığı arttırarak daha yavaş su buharı difüzyon ve böylece daha düşük bir geçirgenliğe yol açtığı söylenebilir. Bununla beraber %1'lik nanolifli yapının ilavesiyle elde edilen kompozit filmlerde su buharı geçirgenliğinde artış meydana gelmiştir. Topaklaşma eğiliminin sonucu olarak toplanma durumu ile boşlukların oluşması sonucu daha hızlı bir difüzyon oluşur ve filmlerin kalınlığının da artışına bağlı olarak su buharı geçirgenliğinde artış meydana geldiği söylenebilir.

Çizelge 4.64. Aljinat ile elde edilen film formülasyonlarının film kalınlığı ve su buharı geçirgenliği

C.vulgaris	**Film Kalınlığı (µm)**	**Su buharı geçirgenliği($x10^{-11}$g/msPa)**
0,5 A	17,40±0,88	6,20±2,45
0,5 CNF A	5,95±0,53	2,47±0,95
1CNF 0,5 A	11,90±0,76	4,92±1,68

Çizelge 4.65. Kitosan ile elde edilen film formülasyonlarının film kalınlığı ve su buharı geçirgenliği

C.vulgaris	**Film Kalınlığı (µm)**	**Su buharı geçirgenliği($x10^{-11}$g/msPa)**
0,5 K	16,60±0,79	5,80±1,96
0,5 CNF K	5,10±0,42	1,96±0,74
1CNF 0,5 K	7,45±0,56	3,10±1,15

5. SONUÇ

Odunsu olmayan bitkilerin daha az lignin içermesi selüloz ekstraksiyonunu ve saflaştırmasını kolaylaştırdığından, delignifikasyon basamağına ihtiyaç duyulmadan daha az enerji tüketimi ile selüloz eldesini kolaylaştırır. Bu yolla elde edilen selülozun yüzey alanı arttırılarak nanolifli bir yapıda dağılmış partiküller ile karıştırıldığında, saf haldeki biyopolimerlerle karşılaştırıldığında elde edilen biyonanokompozitler gelişmiş fizikokimyasal ve mekaniksel karakteristikler sergilerler.

Bu amaçla tez çalışmasında yenilebilir deniz yosunu türleri arasında yer alan *Ulva rigida* yeşi makroalg türü ve üretimi ticari olarak gerçekleştirilen *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türü hücre çeperlerinden nanolifli yapı elde etmek amacıyla kullanılmıştır.

Saflaştırma basamağından önce ulva rigida yeşil makroalg türünün yenilebilir türler arasında yer alması nedeniyle besin bileşenleri, toplam karatenoid, klorofil a, klorofil b ve mineral analizlerinin mevsimlere bağlı olarak değişimi incelendi. Genel olarak değerlendirildiğinde besin ve mineral içeriği bakımından zengin olduğu görülmüştür. Protein içeriğinin kış mevsimi boyunca, karbohidrat içeriğinin yaz mevsimi boyunca, lipit içeriğinin sonbahar mevsimi boyunca, kül içeriğinin mineral içeriği ile beraber yaz mevsimi boyunca, toplam karatenoid içeriğinin klorofil a ve klorofil b içeriği ile beraber yaz mevsimi boyunca yüksek değerlerde elde edildiği görülmüştür.

Ulva rigida ile gerçekleştirilen saflaştırma basamaklarında iki aşamada optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Gölgede kurutularak toz haline getirilmiş *Ulva rigida* örneklerinin ilk aşamasında lipitler uzaklaştırıldıktan sonra, ikinci aşamada sülfatlı polisakkaritler olan ulvan bileşenlerinin elde edilmesine yönelik optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Toz haline getirilmiş *Ulva rigida*, lipitleri uzaklaştırılmış ve optimum koşullarda elde edilmiş sülfatlı polisakkaritler olan ulvan bileşenlerinin SEM ve FTIR analizlerinin yanı sıra DPPH ve ABTS yöntemleri ile antioksidan radikal tarama aktivitesi ve toplam fenol analizleri de gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri ekstrakte edilen ulvan bileşenlerinin yüzeyden uzaklaştırılarak daha belirgin şekilde elde edildiğini, FTIR analizleri C-O-S bağlarının ve COO^- grubunun simetrik gerilim titreşimine karşılık gelen grupların ulvan bileşenleri için elde edilen spektrumda daha belirgin bir şekilde elde

edildiğini, DPPH radikal tarama aktivitesinin ve toplam fenol içeriğinin ulvan bileşenlerinde daha yüksek değerlerde elde edildiğini sonuçlar göstermiştir.

Ulvan bileşenleri uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen alg kalıntısı üzerinden ağartma işlemi için optimizasyon işlemi üçüncü aşamada gerçekleştirildi. Ağartma işleminden sonra dördüncü aşamada hemiselüloz kalıntılarının uzaklaştırılması için alkali ve asitli ortamda muamele işlemi gerçekleştirildi. Bu şekliyle elde edilen alg selülozu son aşamada lif demetlerinin nano boyuta indirgemek için TEMPO ortamında oksidasyon işleminden geçirilerek nanolifli yapı elde edilmiştir.

Ulva rigida ile elde edilen optimum koşullardaki alg selülozunun, oksidasyon işlemi sonucu elde edilen alg nanoselülozunun ve ticari mikrokristalin selülozun, SEM, FTIR, XRD, TGA ve DSC analizlerinin yanı sıra su tutma kapasitesi, spesifik yüzey alanı ve viskozite ortalama molekül ağırlığı analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri tekdüzelik bakımından alg selülozunun daha iyi bir yüzey özelliği sergilediği, TEMPO ortamında oksidasyon işlemi ile lif demetlerinin çap olarak nano boyuta indirgendiğini, kurutmanın da etkisiyle yüzeyde topaklaşma eğiliminin alg selülozu ve alg nanoselülozunda meydana geldiği görülmüştür. FTIR spektrumları aynı fonksiyonel grupların varlığını benzer görünümle göstermiştir. Hemiselüloz yapısında bulunan asetil ve üronik ester gruplarının titreşimine karşılık gelen piklerin olmayışı ekstrakte edilen selülozun saflığını göstermiştir. Alg nanoselülozunun karboksil grubunun titreşimine karşılık gelen pik, belirgin bir şekilde oksidasyon işleminin gerçekleştiğini göstermiştir. XRD analiz sonuçları alg selülozunun ticari selüloz ile karşılaştırıldığında, elde edilen difraktogramlardan ekstraksiyon işlemi sonucunda selüloz I yapısında elde edildiğini ve yapısında amorf kısımların daha yoğun bir şekilde bulunduğu yarı kristalin bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Alg nanoselülozunun oksidasyon işleminin etkisiyle lif demetlerinin çap olarak nano boyuta indirgenmesi ve amorf yapıların daha yoğun olması nedeniyle kristal indeksi değerinin daha düşük elde edilmesine neden olmuştur. Termal analiz sonuçlarına bakıldığında alg selülozu için üç basamaklı bir degredasyon görülmüştür. Alg selülozu ve alg nanoselülozunda 220-240 ºC aralığında meydana gelen ikinci bozunma, saflaştırılan selülozda ksiloz veya hemiselülozik kalıntıların yer alabileceğini ve yapıdaki amorf kısımların varlığı ile beraber ticari selülozdan daha düşük

bir termal stabiliteye sahip olduklarını göstermiştir. Kristal indeksi değerindeki düşüşe bağlı olarak alg nanoselülozunun, alg selülozu ve ticari selülozdan daha yüksek su tutma kapasitesine ve spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

Uygulamaya yönelik yapılan çalışmalarda alg nanoselülozunun kuvvetlendirici dolgu materyali olma etkisi incelenmeye çalışıldı. Bu amaçla alg nanoselülozu %1 ve %0,5 oranında homojen hale getirilmiş karışımları % 0,5 oranında aljinat ve kitosan biyopolimerleri ile karıştırılarak biyonanokompozit karışımlar elde edildi. Elde edilen karışımlarla film eldesine ve kaplama işlemine yönelik çalışmalar yapıldı. Film eldesine yönelik yapılan çalışmalarda, elde edilen filmlerin SEM görüntüleri %0,5 alg nanoselülozunun %0,5 aljinat ve kitosana ilave edildiği formülasyonla elde edilen filmlerin daha homojen bir şekilde dağılım gösterdiği, %1'lik nanolifli yapının ilavesinin yüzeyde topaklaşma meydana getirdiği görülmüştür. Filmlerin kopma anındaki uzama ve gerilme potansiyelleri, %0,5'lik nanolifli yapının ilavesiyle gerilme potansiyellerinde artış elde edilirken, %1'lik nanolifli yapının ilavesiyle dolgu materyalinin düzensiz dağılımı ve topaklaşmadan dolayı yüksek miktarda nanolifli yapı ilavesi nanolifli yapı ile polimer matrisi arasındaki etkileşimin azalmasıyla gerilme potansiyeli düşüş eğilimi göstermiştir. %1'lik nanolifli yapının ilavesiyle her iki formülasyonda da kuvvetlendirici etkinin azaldığı görülmüştür. Kopma anındaki uzama değeri her iki formülasyonda da nanolifli yapının konsantrasyonu arttıkça artma eğilimi göstermiştir. Bu durum, nanolifli yapının miktarı arttıkça dayanıklılığının azalmasına bununla beraber kopma anındaki uzama değerinde artışın meydana gelmesine neden olmuştur.

Filmlerin su buharı geçirgenliği kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında %0,5'lik nanolifli yapının ilavesiyle her iki formülasyonda düşüş eğilimi göstermiştir. Bu durum filmlerdeki kıvrımlığı arttırarak daha yavaş su buharı difüzyonu ve böylece daha düşük bir geçirgenliğe yol açtığı söylenebilir. %1'lik nanolifli yapının ilavesiyle, yüksek konsantrasyonlarda toplanması ve yoğunlaşmadan dolayı kompozit matriste boşluklar oluşturması ve topaklaşma eğiliminin bir sonucu olarak daha hızlı bir difüzyon oluşur. Bu durumun su buharı geçirgenliğinde artışa neden olduğu söylenebilir.

Kaplama işlemine yönelik yapılan çalışmalarda, Bursa ili için önemli ihracat ürünleri arasında yer alan ve tam olgunlaşmamış Bursa siyah inciri kaplama materyali olarak kullanıldı. Klimakterik meyveler arasında yer alan incirin belirlenen kaplama formülasyonları ile kaplanarak, meyvenin kalite özelliklerinin yanı sıra raf ömrüne olan etkisi incelenmeye çalışıldı. Kontrol örnekleri ile beraber altı farklı formülasyonla kaplanan incir örnekleri soğuk hava deposu ve buzdolabı koşullarında bekletilerek bekleme günlerinin sonunda fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal analizler yapıldı.

Ağırlık kaybı analizleri sonucunda her iki depolama koşulunda da nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda yapılan kaplama işlemlerinde ağırlık kaybının daha düşük düzeyde meydana geldiği, bu şekilde kaplamanın meyvenin solunumunu yavaşlatıp ağırlık kaybını düşük düzeyde tuttuğu söylenebilir.

Sertlik değeri analizleri bekleme günlerinin sonlarına doğru azalma eğilimi göstermiştir. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarla yapılan kaplama işlemlerinden elde edilen sonuçlar, nanolifli yapının ilave edilmediği kaplanmış örneklerden elde edilen sonuçlardan daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Her iki depolama koşulunda da nanolifli yapının ilave edildiği kaplama formülasyonlarında meyvenin özellikle solunum hızı azaltılarak meyve yüzeyindeki sertlik değerinin depolama günlerinin sonunda yüksek değerlerde elde edilmesine neden olduğu söylenebilir.

Renk analizleri sonucunda, meyve yüzeyindeki renk aydınlığı (L) nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örneklerinde her iki depolama koşulunda da bekleme günlerinin sonunda yüksek değerlerde elde edilmiştir. Kroma (C) değerlerinde a ve b değerlerine bağlı olarak nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarla yapılan kaplama işlemlerinde her iki depolama koşulunda da bekleme günlerinin sonuda yüksek kroma değerleri elde edilmiştir. Renk farklılığının (ΔE), her iki depolama koşulunda da nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerinde sıfırıncı gün ile karşılaştırıldığında farkın çok büyük olmadığını göstermiştir.

Titre edilebilir asitlik değeri, nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerinde, incir örneklerinin düşük solunum hızı ve buna bağlı olarak enzim

aktivitesindeki düşüş nedeniyle kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında yüksek miktarda titre edilebilir organik asidin olduğunu her iki depolama koşulunda da göstermiştir. pH değişiminin, nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerinde her iki depolama koşulunda da titre edilebilir asitlik değerindeki artışla beraber düşük değerlerde elde edildiği görülmüştür.

Toplam çözülebilir katı madde (Briks) içeriği değerleri, nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda her iki depolama koşulu içinde daha düşük değerlerde elde edilmiştir. Bu durum daha düşük bir solunum hızı ve ağırlık kaybının gözlemlenmesiyle ifade edilebilir.

Olgunlaşma indeksi değeri her iki depolama koşulunda da kaplanmış incir örneklerinde geciktirilmiş briks değeri ve yüksek titre edilebilir asitlik değeri ile olgunlaşma indeksi değerlerinin düşük oranlarda elde edilmesine neden olduğu söylenebilir. Nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda daha düşük değerler elde edilmiştir.

Toplam şeker içeriği değerlerinde, özellikle nanolifli yapının ilave edildiği karışımlarda kaplanmış incir örnekleri, olgunlaşma indeksi değerindeki düşüşe de bağlı olarak toplam şeker içeriğinde daha düşük değerlerin elde edildiği görülmüştür.

Toplam antosiyanin içeriğinde, meyvenin iç atmosferinden sorumlu enzimlerin aktivitesinin azalması sonucu antosiyaninlerin degredasyonunun yavaşlamasına neden olarak, özellikle nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla kaplanmış incir örneklerinde depolama günlerinin sonunda daha düşük bir artışın meydana geldiği görülmüştür.

Aerobik koloni sayımı analizlerinde, her iki depolama koşulunda da sıcaklığın düşük derecelerde olmasından dolayı depolama zamanına bağlı olarak yüzeyde biriken bakteri sayısında çok büyük farklar elde edilmemiştir. Bununla beraber kitosana ilave edilen nanolifli yapının miktarı artıkça, her iki depolama koşulunda da kitosanın antimikrobiyal özelliğinin yanında ilave edilen nanolifli yapının kuvvetlendirici etkisiyle bakteri sayısında daha düşük değerler elde edilmiştir.

Duyusal analizler sonucunda, buzdolabı koşullarında %1'lik nanolifli yapının kitosana ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde daha yüksek puanların alındığı görülmüştür. Soğuk hava deposu koşullarında en yüksek puan %0,5'lik nanolifli yapının aljinata ilave edildiği formülasyonla yapılan kaplama işlemlerinde alındığı görülmüştür. Her iki depolama koşulunda da beş ve üzeri kabul edilebilirlik puanlarının, nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarla yapılan kaplama işlemlerinde panelistler tarafından verildiği görülmüştür.

Gerçekleştirilen analizler ve elde edilen sonuçlar bağlamında her iki depolama koşulunu da karşılaştırdığımızda, soğuk hava deposu koşullarının meyvenin kalabileceği en ideal koşullar olduğunu göz önüne aldığımızda istatiksel analiz sonuçları, özellikle fizkokimyasal analizlerin depolama günlerinin sonunda birbirine daha yakın değerlerde elde edildiğini göstermiştir. Bunun nedeni en uygun koşulların oluşmasıyla beraber değişim hızının yavaş bir şekilde gerçekleştiği ve bu durumun analiz sonuçlarına yansıdığı söylenebilir.

Chlorella vulgaris yeşil mikroalg türü ile yapılan çalışmalarda, hücre çeperine ön işlem uygulanmış ticari örnekle saflaştırma prosesi gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber üretimi gerçekleştirilmiş örnek ile ticari örnek besin bileşenleri ve mineral analizleri yönünden karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, hücre çeperi ön işlemden geçirilmiş ticari örneğin lipit, protein, karbohidrat, klorofil a, klorofil b ve toplam karetonoid içeriklerinin daha yüksek değerlerde elde edildiği görülmüştür.

Saflaştırma basamağı sonucunda elde edilen ağartılmış mikroalg kalıntısı ve okside olmuş nanolif kalıntısının SEM analizleri mikro alg kalıntısının, düz bir morfolojide olduğunu göstermiştir. Elde edilen mikroalg nanolifli kalıntının SEM görüntüleri incelendiğinde, TEMPO ortamında oksidasyon işlemiyle lif demetlerinin çap olarak nano boyuta indirgendiğini, lif demetlerinin kurutma işlemininde etkisiyle yüzeyde topaklaşma eğilimi gösterdiği görülmüştür.

FTIR analizleri, özellikle hyalüronik asidin tekrar eden birimleri arasında yer alan glukozamin gruplarının varlığını göstermiştir. 1530 cm^{-1}'de gözlemlenen pik C – N

gerilim titreşimine karşılık gelir ve hücre çeperindeki glukozamin gruplarının varlığını veya peptit ya da glikoproteinlerin varlığından dolayı meydana gelen kontaminasyonu gösterebilir. 1624 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler karboksil ve amid gruplarındaki simetrik gerilim titreşimlerinin varlığını gösterir.

Ağartılmış mikroalg ve okside olmuş mikroalg kalıntılarının XRD difraktogramlarında yaklaşık 20º kırılma açısında belirgin pik gözlemlenmektedir. Elde edilen bu pik saf hyalüronanandan elde edilen pik ile benzerlik göstermektedir. Bu durum hücre duvarında saflaştırma sonucunda büyük oranda bu bileşenin yer aldığını göstermiş olabilir.

Ulva rigida yeşil makroalg türünden elde edilen alg nanoselülozu ile yapılan kompozit karışımlar aynı formülasyonda ve benzer şekilde okside olmuş mikroalg kalıntısı için kullanılarak hazırlanmıştır.

Elde edilen karışımlar film eldesinde kullanılmıştır. Filmlerin SEM görüntülerinde %0,5' lik nanolifli yapının ilavesinde polimer matriksinin içinde daha homojen bir yapı ile dağılım meydana gelirken %1'lik nanolifli yapının ilavesinde yüksek yükleme seviyesinden dolayı tek düze olmayan görünümde topaklaşmaların meydana geldiği görülmüştür.

Filmlerin gerilme potansiyeli ve kopma anındaki uzama değerleri, nanolifli mikroalg kalıntısının geometrisiyle beraber hidrojen bağıyla birbirine bağlanmış nanoliflerin sürekli bir ağının oluşumuyla ilgilidir. % 0,5'lik nanolifli yapının ilavesi gerilme potansiyelini arttırıken, % 1'lik nanolifli yapının ilavesi dolgu materyalinin düzensiz dağılımı ve topaklaşmadan dolayı yüksek miktarda nanolifli yapının ilavesi nanolifli yapı ile polimer matrisi arasındaki etkileşimleri azaltabilir. Bu durumun kopma anındaki uzamayı arttırıken filmlerin gerilme potansiyelinde düşüşe neden olduğu söylenebilir.

Filmlerin su buharı geçirgenlik analizi, kontrol örneğiyle karşılaştırıldığında % 0,5'lik nanolifli yapının ilavesiyle elde edilen kompozit filmlerin su buharı geçirgenliği düşüş eğilimi göstermiştir. Bununla beraber %1'lik nanolifli yapının ilavesiyle elde edilen kompozit filmlerde su buharı geçirgenliğinde artış meydana gelmiştir. Bu durumun,

nanolifli yapının yüksek konsantrasyonlarda toplanması ve kendi kendine yoğunlaşması dolayısıyla kompozit matriste boşluklar oluşturması sonucu olduğu söylenebilir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, her iki alg türünden elde edilen nanolifli yapılarla uygulamaya yönelik olarak yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, % 0,5'lik nanolifli yapının %0,5 aljinat ve kitosana ilave edildiği formülasyonlarda nanolifli yapıların kuvvetlendirici etkisinin daha maksimum olduğunu göstermiştir. *Ulva rigida* yeşil makroalg türünden elde edilen nanolifli yapının % 0,5 oranında %0,5 aljinata ilave edildiği formülasyonların diğer kaplama formülasyonlarına nazaran hem film hem de kaplama işlemlerine yönelik yapılan çalışmalarda daha etkin olduğu gözlemlenirken; *Chlorella vulgaris* yeşil mikroalg türünden elde edilen nanolifli yapının % 0,5 oranında % 0,5 kitosana ilave edildiği formülasyonların diğer kaplama formülasyonlarına nazaran film eldesine yönelik yapılan çalışmalarda daha etkin olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen bütün bu sonuçların çıktılarından beklenen fayda ve ekonomiye katkısı aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- ✓ *Ulva rigida* yeşil makro alg türünün ülkemizde birçok sahil bölgesinde geniş yayılım gösteren bir tür olması ve herhangi bir mevsimin herhangi bir ayında temin edilmesi noktasında olumsuz hava koşulları dışında bir sorun oluşturmaması sürdürülebilir bir şekilde örneğin temin edilmesini kolaylaştırması.
- ✓ Üretim aşamasında deniz suyunun kullanılması ve karasal bitkilerden farklı olarak pestisit kullanımını gerektirmemesi.
- ✓ *Ulva rigida* yeşil makro alg türünden selüloz eldesine yönelik gerçekleştirilen saflaştırma basamağında lipitlerin uzaklaştırılması noktasında lipit içeriğinin de düşük olmasına bağlı olarak etanol kullanımının yeterli olması. Saflaştırmanın ikinci basamağında birçok farklı sanayide kullanılma potansiyeli olan ulvan bileşenlerinin ultrasonik destekli ekstraksiyon ile optimum koşullarda elde edilmesi.
- ✓ Ağartma işlemi basamağında yükseltgeyici kimyasal olan sodyum kloritin %1,54'lük derişim ile kullanımının yeterli olması ve ağartma işleminin 2 saatten daha kısa bir zamanda ve tek seferde gerçekleştirilebilmesi.

- ✓ Elde ettiğimiz alg selülozunun çap olarak nano boyuta indirgenmesi için kullandığımız TEMPO kimyasalının yaklaşık 1 g nanolifli yapı elde edilmesinde 16 mg olarak kullanılması ve bu şekliyle düşük bir miktarının yeterli olmasıyla toksik bir etkisinin olmayışı; bunun yanı sıra kullanıldıktan sonra çözünmüş halde oksidasyon işlemi için tekrar tekrar kullanılabilmesi (Xu ve ark., 2023).
- ✓ Bütün bu özellikler dikkate alındığında saflaştırma işleminin yeşil kimyaya uygun bir şekilde gerçekleştirilmesi ve bunun yanı sıra alg selülozunun ve nanolifli yapının üretiminin, saflaştırma basamağı sırasında elde edilen ürün ve yan ürünler dikkate alındığında proses olarak büyük ölçekte gerçekleştirilebilir olması. Bu durumunda bir sonucu olarak âtıl durumda bulunan ve ekonomik değeri olamayan *Ulva rigida* yeşil makroalg türünden birçok farklı alanda kullanılma potansiyeli olan ulvan bileşenlerinin ve alg selülozunun elde edilmesi.
- ✓ Gerçekleştirilen bu çalışmada *Ulva rigida* ve *Chlorella vulgaris* gibi alg türlerinin kullanılması, sadece biyopolimer üretimi açısından değil, aynı zamanda CO_2 sekestrasyonu açısından da önemli avantajlar sunmaktadır. Algler, hızlı büyüme oranları ve yüksek fotosentetik verimlilikleri sayesinde büyük miktarda karbon dioksit (CO_2) emilimi gerçekleştirebilen organizmalardır. Mikroalgler, sanayi tesislerinden kaynaklanan emisyonları karbon yakalama ve kullanımı (CCU) teknolojileri ile entegre ederek, sürdürülebilir karbon yönetimine katkı sağlayabilir (Gallego ve ark., 2025; Güroy, 2025).
- ✓ Bu bağlamda, mikroalg bazlı karbon kredileri, karbon piyasalarında yeni fırsatlar yaratmakta ve sanayi kuruluşlarının karbon ayak izlerini dengelemelerine olanak tanımaktadır. Özellikle denizel biyoekonomi temelli üretim modellerinin teşvik edilmesi, karbon kredisi mekanizmaları ile desteklenerek alg bazlı biyomalzemelerin sürdürülebilir bir alternatif olarak değerlendirilmesine olanak tanımaktadır (World Bank, 2023). Mikroalglerin karbon ticareti mekanizmalarına entegrasyonu, Avrupa Yeşil Mutabakatı çerçevesinde teşvik edilmekte olup, bu süreçlerin yasal ve ekonomik altyapısının geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan bu çalışma, karbon ayak izinin düşürülmesine ve karbon ticareti sistemleri kapsamında alg bazlı biyopolimerlerin ekonomik değer kazanmasına yönelik önemli bir temel oluşturmaktadır (Cruz ve Vasconcelos, 2023).

- ✓ Gerçekleştirilen kaplama işleminde özellikle karışımın polisakkarit odaklı olması nedeniyle yapılan duyusal analizler sonucunda bekleme günlerinin sonunda alınan yüksek puanlar, son aşamada tüketicinin beğenisini olumlu yönde etkileyebilmesi. Bunun yanı sıra gerçekleştirilen kimyasal ve fiziksel analizler meyvenin kalite özellikleri üzerinde, kaplama işlemininde etkisiyle meyvenin başta raf ömrünü uzatmasının yanında olgunlaşmasını da geciktirerek iyileştirici bir etkiye neden olması.
- ✓ Nanolifli yapının ilave edildiği formülasyonlarda yapılan kaplama işleminin, ihracat aşamasındaki Bursa siyah inciri meyvesinin raf ömrünü, buzdolabı koşullarında 10-15 gün aralığından yaklaşık 30 güne çıkarması, soğuk hava deposu koşullarında 20-25 gün aralığından yaklaşık 42 güne çıkarması.
- ✓ Kaplama işleminin raf ömrünü uzatmasının yanı sıra özellikle tekstür analizleri sonuçlarının her iki depolama koşulunda da bekleme günlerinin sonunda yüksek değerlerde kalması, hasat edildikten sonraki kayıpların azaltılması noktasında ekonomiye önemli kazanımlar sağlaması.

KAYNAKLAR

Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., & Miraki, R. (2013). Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, *54*, 166–173. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.12.016

Aguilar-Briseño, J. A., Cruz-Suarez, L. E., Sassi, J. F., Ricque-Marie, D., Zapata-Benavides, P., Mendoza-Gamboa, E., Rodríguez-Padilla, C., & Trejo-Avila, L. M. (2015). Sulphated polysaccharides from Ulva clathrata and Cladosiphon okamuranus seaweeds both inhibit viral attachment/entry and cell-cell fusion, in NDV infection. *Marine Drugs*, *13*(2), 697–712. https://doi.org/10.3390/md13020697

Aguilera-Morales, M., Casas-Valdez, M., Carrillo-Domínguez, S., González-Acosta, B., & Pérez-Gil, F. (2005). Chemical composition and microbiological assays of marine algae Enteromorpha spp. as a potential food source. *Journal of Food Composition and Analysis*, *18*(1), 79–88. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2003.12.012

Agustin, M. B., Ahmmad, B., De Leon, E. R. P., Buenaobra, J. L., Salazar, J. R., & Hirose, F. (2013). Starch-based biocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals from garlic stalks. *Polymer Composites*, *34*(8), 1325–1332. https://doi.org/10.1002/pc.22546

Akbal, A., Şahin, S., & Güroy, B. (2024). Optimization of ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from Ulva rigida and evaluation of their antioxidant activity. *Algal Research*, *77*, 103356. https://doi.org/10.1016/j.algal.2023.103356

AKIRA ISOGAI AND YUMIKO KATO. (1998). Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, *5*, 153–164.

Alemdar, A., & Sain, M. (2008). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, *68*(2), 557–565. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.044

Alonso, J., & Alique, R. (2006). Sweet Cherries. In *Handbook of Fruits and Fruit Processing* (pp. 359–367). Wiley. https://doi.org/10.1002/9780470277737.ch20

Ansari, A. A., & Ghanem, S. M. (2017). Seasonal variation in the growth responses of some chlorophytic algal flora of the Red Sea. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, *43*(2), 129–134. https://doi.org/10.1016/j.ejar.2017.04.001

Arata, P. X., Quintana, I., Canelón, D. J., Vera, B. E., Compagnone, R. S., & Ciancia, M. (2015). Chemical structure and anticoagulant activity of highly pyruvylated sulfated galactans from tropical green seaweeds of the order Bryopsidales. *Carbohydrate Polymers*, *122*, 376–386. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.030

Arvidsson, R., Nguyen, D., & Svanström, M. (2015). Life cycle assessment of cellulose nanofibrils production by mechanical treatment and two different pretreatment processes. *Environmental Science and Technology*, *49*(11), 6881–6890. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00888

ASTM D822. *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*.

Azeredo, H. M. C., Mattoso, L. H. C., Avena-Bustillos, R. J., Filho, G. C., Munford, M. L., Wood, D., & McHugh, T. H. (2010). Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content. *Journal of Food Science*, *75*(1). https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01386.x

Babamoradi, N., Yousefi, S., & Ziarati, P. (2018). Optimization of ultrasound-assisted extraction of functional polysaccharides from common mullein (Verbascum thapsus L.) flowers. *Journal of Food Process Engineering*, *41*(7). https://doi.org/10.1111/jfpe.12851

Barbash, V., & Yaschenko, O. (2021). Preparation, Properties and Use of Nanocellulose from Non-Wood Plant Materials. In *Novel Nanomaterials*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.94272

Barbier, M., Breton, T., Servat, K., Grand, E., Kokoh, B., & Kovensky, J. (2006). Selective TEMPO-Catalyzed Chemicals vs. Electrochemical Oxidation of Carbohydrate Derivatives. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, *25*(2–3), 253–266. https://doi.org/10.1080/07328300600636819

Baudelet, P. H., Ricochon, G., Linder, M., & Muniglia, L. (2017). A new insight into cell walls of Chlorophyta. In *Algal Research* (Vol. 25, pp. 333–371). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.04.008

Berglund, L., Noël, M., Aitomäki, Y., Öman, T., & Oksman, K. (2016). Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics. *Industrial Crops and Products*, *92*, 84–92. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.003

Berik, N., & Cankiriligil, E. C. (2019). The Elemental Composition of Green Seaweed (Ulva rigida) Collected from Canakkale, Turkey. *Aquatic Sciences and Engineering*, *34*(3), 74–79. https://doi.org/10.26650/ASE2019557380

Bhutiya, P. L., Mahajan, M. S., Abdul Rasheed, M., Pandey, M., Zaheer Hasan, S., & Misra, N. (2018). Zinc oxide nanorod clusters deposited seaweed cellulose sheet for antimicrobial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, *112*, 1264–1271. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.108

Bobin-Dubigeon, C., Lahaye, M., & Barry, J.-L. (1997). Human Colonic Bacterial Degradability of Dietary Fibres from Sea-Lettuce (Ulva sp). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *73*(2), 149–159. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199702)73:2<149::AID-JSFA685>3.0.CO;2-L

Bolívar-Monsalve, J., Ramírez-Toro, C., Bolívar, G., & Ceballos-González, C. (2019). Mechanisms of action of novel ingredients used in edible films to preserve microbial quality and oxidative stability in sausages - A review. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 89, pp. 100–109). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.05.011

Borowitzka M.A. and L.J. Borowitzka. (1988). Micro-Algal Biotechnology. *Cambridge University Press*.

Bragd, P. L., van Bekkum, H., & Besemer, A. C. (2004). TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: Survey of Methods and Applications. *Topics in Catalysis*, *27*(1–4), 49–66. https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013540.69309.46

Brethauer, S., Shahab, R. L., & Studer, M. H. (2020). Impacts of biofilms on the conversion of cellulose. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *104*(12), 5201–5212. https://doi.org/10.1007/s00253-020-10595-y

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*(2), 309–319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023

Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Stumborg, M., & Huneault, M. A. (2008). Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science*, *109*(6), 3804–3810. https://doi.org/10.1002/app.28418

Cerón, M. C., Campos, I., Sánchez, J. F., Acién, F. G., Molina, E., & Fernández-Sevilla, J. M. (2008). Recovery of Lutein from Microalgae Biomass: Development of a Process for Scenedesmus almeriensis Biomass. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(24), 11761–11766. https://doi.org/10.1021/jf8025875

Chaichi, M., Hashemi, M., Badii, F., & Mohammadi, A. (2017). Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, *157*, 167–175. https://doi.org/DOI 10.1002/app.28418

Chen, Y., Luo, H., Gao, A., & Zhu, M. (2011). Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from litchi (Litchi chinensis Sonn.) seed by response surface methodology and their structural characteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, *12*(3), 305–309. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2011.03.003

Chiabrando, V., & Giacalone, G. (2016). Effect of chitosan and sodium alginate edible coatings on the postharvest quality of fresh-cut nectarines during storage. *Fruits*, *71*(2), 79–85. https://doi.org/10.1051/fruits/2015049

Cirik, Ş., Cirik, S. (1999). Aquatic Plants (The biology, ecology and aquaculture tecniques of seaweeds), (in Turkish). *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları*, *58*, 188s.

Corre, G., Templier, J., Largeau, C., Rousseau, B., & Berkaloff, C. (1996). INFLUENCE OF CELL WALL COMPOSITION ON THE RESISTANCE OF TWO CHLORELLA SPECIES (CHLOROPHYTA) TO DETERGENTS 1. *Journal of Phycology*, *32*(4), 584–590. https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1996.00584.x

Cruz, J. D., & Vasconcelos, V. (2023). Legal Aspects of Microalgae in the European Food Sector. *Foods*, *13*(1), 124. https://doi.org/10.3390/foods13010124

Cunha, L., & Grenha, A. (2016). Sulfated seaweed polysaccharides as multifunctional materials in drug delivery applications. In *Marine Drugs* (Vol. 14, Issue 3). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/md14030042

da Silva Perez, D., Montanari, S., & Vignon, M. R. (2003). TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules*, *4*(5), 1417–1425. https://doi.org/10.1021/bm034144s

Dai, J., Patti, A. F., & Saito, K. (2016). Recent developments in chemical degradation of lignin: catalytic oxidation and ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, *57*(45), 4945–4951. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.09.084

Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J.-A., & Voilley, A. (1998). Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *38*(4), 299–313. https://doi.org/10.1080/10408699891274219

DENNIS, D. T., & PRESTON, R. D. (1961). Constitution of Cellulose Microfibrils. *Nature*, *191*(4789), 667–668. https://doi.org/10.1038/191667a0

Díaz-Mula, H. M., Serrano, M., & Valero, D. (2012). Alginate Coatings Preserve Fruit Quality and Bioactive Compounds during Storage of Sweet Cherry Fruit. *Food and Bioprocess Technology*, *5*(8), 2990–2997. https://doi.org/10.1007/s11947-011-0599-2

Dolganyuk, V., Belova, D., Babich, O., Prosekov, A., Ivanova, S., Katserov, D., Patyukov, N., & Sukhikh, S. (2020). Microalgae: A Promising Source of Valuable Bioproducts. *Biomolecules*, *10*(8), 1153. https://doi.org/10.3390/biom10081153

Domínguez, H. (2013). *Functional Ingredients from Algae for Foods and Nutraceuticals*.

DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., & Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, *28*(3), 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017

DURMAZ, G., ÇAM, M., KUTLU, T., & HIşIL, Y. (2010). Some Physical and Chemical Changes during Fruit Development of Five Common Apricot (Prunus armeniaca L.) Cultivars. *Food Science and Technology Research*, *16*(1), 71–78. https://doi.org/10.3136/fstr.16.71

Edwin Kapaun, W. R. (1995). A chitin-like glycan in the cell wall of a Chlorella sp. (Chlorococcales, Chlorophyceae). *Planta*, *197*, 577–582.

El Achaby, M., Kassab, Z., Aboulkas, A., Gaillard, C., & Barakat, A. (2018). Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, *106*, 681–691. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.067

EL GHAOUTH, A., ARUL, J., PONNAMPALAM, R., & BOULET, M. (1991). Chitosan Coating Effect on Storability and Quality of Fresh Strawberries. *Journal of Food Science*, *56*(6), 1618–1620. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb08655.x

El Miri, N., Abdelouahdi, K., Barakat, A., Zahouily, M., Fihri, A., Solhy, A., & El Achaby, M. (2015). Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. *Carbohydrate Polymers*, *129*, 156–167. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.051

Elcik, H., & Çakmakcı, M. (2017). MİKROALGLERDEN YENİLENEBİLİR BİYOYAKIT ÜRETİMİ. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *32*(3). https://doi.org/10.17341/gazimmfd.337627

Elsabee, M. Z., & Abdou, E. S. (2013). Chitosan based edible films and coatings: A review. In *Materials Science and Engineering C* (Vol. 33, Issue 4, pp. 1819–1841). https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.010

Fan, Q., Jiang, C., Wang, W., Bai, L., Chen, H., Yang, H., Wei, D., & Yang, L. (2020). Eco-friendly extraction of cellulose nanocrystals from grape pomace and construction of self-healing nanocomposite hydrogels. *Cellulose*, *27*(5), 2541–2553. https://doi.org/10.1007/s10570-020-02977-2

Ferro, L., Colombo, M., Posadas, E., Funk, C., & Muñoz, R. (2019). Elucidating the symbiotic interactions between a locally isolated microalga Chlorella vulgaris and its co-occurring bacterium Rhizobium sp. in synthetic municipal wastewater. *Journal of Applied Phycology*, *31*(4), 2299–2310. https://doi.org/10.1007/s10811-019-1741-1

Ferro, L., Gorzsás, A., Gentili, F. G., & Funk, C. (2018). Subarctic microalgal strains treat wastewater and produce biomass at low temperature and short photoperiod. *Algal Research*, *35*, 160–167. https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.08.031

Folch, J., Lees, M., & Stanley, G. H. S. (1957). A SIMPLE METHOD FOR THE ISOLATION AND PURIFICATION OF TOTAL LIPIDES FROM ANIMAL TISSUES. *Journal of Biological Chemistry*, *226*(1), 497–509. https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)64849-5

Foster, G. G., & Hodgson, A. N. (1998). Consumption and apparent dry matter digestibility of six intertidal macroalgae by Turbo sarmaticus ž/ Mollusca: Vetigastropoda: Turbinidae. In *Aquaculture* (Vol. 167).

Gallego, I., Medic, N., Pedersen, J. S., Ramasamy, P. K., Robbens, J., Vereecke, E., & Romeis, J. (2025). The microalgal sector in Europe: Towards a sustainable bioeconomy. *New Biotechnology*, *86*, 1–13. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2025.01.002

Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, *00*(1). https://doi.org/10.1002/0471142913.faf0102s00

Gojkovic, Z., Lindberg, R. H., Tysklind, M., & Funk, C. (2019). Northern green algae have the capacity to remove active pharmaceutical ingredients. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *170*, 644–656. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.032

Gonçalves, B., Silva, A. P., Moutinho-Pereira, J., Bacelar, E., Rosa, E., & Meyer, A. S. (2007). Effect of ripeness and postharvest storage on the evolution of colour and anthocyanins in cherries (Prunus avium L.). *Food Chemistry*, *103*(3), 976–984. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.08.039

Graves, M. V., Burbank, D. E., Roth, R., Heuser, J., DeAngelis, P. L., & Van Etten, J. L. (1999). Hyaluronan Synthesis in Virus PBCV-1-Infected Chlorella-like Green Algae. *Virology*, *257*(1), 15–23. https://doi.org/10.1006/viro.1999.9628

Guilbert, S., Gontard, N., & Gorris, L. G. M. (1996). Prolongation of the Shelf-life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coatings. *LWT - Food Science and Technology*, *29*(1–2), 10–17. https://doi.org/10.1006/fstl.1996.0002

GÜMÜŞKAYA, E. (2005). Selülozun Kristal Yapısı. *Artvin Orman Fakültesi Dergisi*, *6(1-2)*, 69–78.

Güroy, B. (n.d.). Blue Card: Fair Carbon Model – The critical role of microalgae in the carbon market. In Proceedings of the 1st International Agriculture, Animal Husbandry and Forestry Sciences Congress. *In Proceedings of the 1st International Agriculture, Animal Husbandry and Forestry Sciences Congress*.

Hanieh Kargarzadeh . Marcos Mariano . Deepu Gopakumar, & Lin, I. A. . S. T. . A. D. . J. H. . N. (2018). Advances in cellulose nanomaterials. *Cellulose*, *25*(2151–2189). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5

Hiroshi Takeda. (1993). Chemical Composition of Cell Walls as a Taxonomical Marker. *Journal of Plant Research*, *106*, 195–200.

Hubbe, M. A., Tayeb, P., Joyce, M., Tyagi, P., Kehoe, M., Dimic-Misic, K., & Pal, L. (2017). Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspensions: A Review. *BioResources*, *12*(4), 9556–9661. https://doi.org/10.15376/biores.12.4.Hubbe

International, A. (1980). *AOAC Official Method 932.12 Solids (Soluble) in Fruits and Fruit Products*.

International, A. (2000). *Total sugars in molasses as invert sugar*.

International, A. (2006). *AOAC official method 990.03, protein (crude) in animal feed, combustion method. Official methods of analysis of AOAC International.*

Isogai, A., Hänninen, T., Fujisawa, S., & Saito, T. (2018). Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions. *Progress in Polymer Science*, *86*, 122–148. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.007

Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. In *Nanoscale* (Vol. 3, Issue 1, pp. 71–85). https://doi.org/10.1039/c0nr00583e

Jmel, M. A., Anders, N., Ben Messaoud, G., Marzouki, M. N., Spiess, A., & Smaali, I. (2019). The stranded macroalga Ulva lactuca as a new alternative source of cellulose: Extraction, physicochemical and rheological characterization. *Journal of Cleaner Production*, *234*, 1421–1427. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.225

Jmel, M. A., Ben Messaoud, G., Marzouki, M. N., Mathlouthi, M., & Smaali, I. (2016). Physico-chemical characterization and enzymatic functionalization of Enteromorpha sp. cellulose. *Carbohydrate Polymers*, *135*, 274–279. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.048

Kamide Kenji and Saito Masatoshi. (1986). Light Scattering and Viscometric Study of Cellulose in Aqueous Lithium Hydroxide. *Polymer Journal*, *18*, 569–579.

Kapaun, E., Loos, E., & Reisser, W. (1992). Cell wall composition of virus-sensitive symbiotic Chlorella species. *Phytochemistry*, *31*(9), 3103–3104. https://doi.org/10.1016/0031-9422(92)83453-6

Khiari, R. (2017). Valorization of agricultural residues for cellulose nanofibrils production and their use in nanocomposite manufacturing. *International Journal of Polymer Science*, *2017*. https://doi.org/10.1155/2017/6361245

Kidgell, J. T., Magnusson, M., de Nys, R., & Glasson, C. R. K. (2019). Ulvan: A systematic review of extraction, composition and function. In *Algal Research* (Vol. 39). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101422

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, *44*(22), 3358–3393. https://doi.org/10.1002/anie.200460587

Lahaye, M., & Robic, A. (2007). Structure and function properties of Ulvan, a polysaccharide from green seaweeds. In *Biomacromolecules* (Vol. 8, Issue 6, pp. 1765–1774). https://doi.org/10.1021/bm061185q

Lee, H. R., Kim, K. H., Mun, S. C., Chang, Y. K., & Choi, S. Q. (2018). A new method to produce cellulose nanofibrils from microalgae and the measurement of their mechanical strength. *Carbohydrate Polymers*, *180*, 276–285. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.104

Li, L., Ni, R., Shao, Y., & Mao, S. (2014). Carrageenan and its applications in drug delivery. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 103, Issue 1, pp. 1–11). https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.008

Lichtenthaler, H.K., Wellburn, A. R. (1985). Determination of Total Carotenoids and Chlorophylls A and B of Leaf in Different Solvents. *Biol. Soc. Trans.*, *11*, 591–592.

Liu, Q., Lu, Y., Aguedo, M., Jacquet, N., Ouyang, C., He, W., Yan, C., Bai, W., Guo, R., Goffin, D., Song, J., & Richel, A. (2017). Isolation of High-Purity Cellulose Nanofibers from Wheat Straw through the Combined Environmentally Friendly Methods of Steam Explosion, Microwave-Assisted Hydrolysis, and Microfluidization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *5*(7), 6183–6191. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01108

Mabeau, S., & Fleurence, J. (1993). Seaweed in food products: biochemical and nutritional aspects. *Trends in Food Science & Technology*, *4*(4), 103–107. https://doi.org/10.1016/0924-2244(93)90091-N

Maftoonazad, N., & Ramaswamy, H. S. (2019). Application and Evaluation of a Pectin-Based Edible Coating Process for Quality Change Kinetics and Shelf-Life Extension of Lime Fruit (Citrus aurantifolium). *Coatings*, *9*(5), 285. https://doi.org/10.3390/coatings9050285

Maftoonazad, N., Ramaswamy, H. S., & Marcotte, M. (2008). Shelf-life extension of peaches through sodium alginate and methyl cellulose edible coatings. *International Journal of Food Science and Technology*, *43*(6), 951–957. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01444.x

Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2015). Characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of poly(vinyl alcohol) & polyacrylamide composite films. *Carbohydrate Polymers*, *134*, 240–250. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.093

Mathys, A., Canelli, G., Martínez, P. M., Austin, S., Ambühl, M. E., Dionisi, F., Bolten, C. J., Carpine, R., & Neutsch, L. (2021). Biochemical and morphological characterization of heterotrophic crypthecodinium cohnii and chlorella vulgaris cell walls. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *69*(7), 2226–2235. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c05032

Meighani, H., Ghasemnezhad, M., & Bakhshi, D. (2015). Effect of different coatings on post-harvest quality and bioactive compounds of pomegranate (Punica granatum L.) fruits. *Journal of Food Science and Technology*, *52*(7), 4507–4514. https://doi.org/10.1007/s13197-014-1484-6

Melikoğlu, A. Y., Bilek, S. E., & Cesur, S. (2019). Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. *Carbohydrate Polymers*, *215*, 330–337. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.103

Mendes-Pinto, M.M., M.F.J. Raposo, J. Bowen, A.J. Young, and R. M. (2001). Evaluation of different cell disruption processes on encysted cells of Haematococcus pluvialis: effects on astaxanthin recovery and implications for bio-availability. *J. Appl. Phycol*, *13*, 19–24.

Mihranyan, A., Llagostera, A. P., Karmhag, R., Strømme, M., & Ek, R. (2004). Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity. *International Journal of Pharmaceutics*, *269*(2), 433–442. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.09.030

Mikulic-Petkovsek, M., Rescic, J., Schmitzer, V., Stampar, F., Slatnar, A., Koron, D., & Veberic, R. (2015). Changes in fruit quality parameters of four Ribes species during ripening. *Food Chemistry*, *173*, 363–374. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.011

Molina Grima, E., Belarbi, E.-H., Acién Fernández, F. ., Robles Medina, A., & Chisti, Y. (2003). Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*, *20*(7–8), 491–515. https://doi.org/10.1016/S0734-9750(02)00050-2

Montgomery, D. C. (2005). Design and Analysis of Experiments. *John Wiley & Sons.*

Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments* (4th Ed.).

Nilsen-Nygaard, J., Strand, S. P., Vårum, K. M., Draget, K. I., & Nordgård, C. T. (2015). Chitosan: Gels and interfacial properties. In *Polymers* (Vol. 7, Issue 3, pp. 552–579). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/polym7030552

Nuerxiati, R., Abuduwaili, A., Mutailifu, P., Wubulikasimu, A., Rustamova, N., Jingxue, C., Aisa, H. A., & Yili, A. (2019). Optimization of ultrasonic-assisted extraction, characterization and biological activities of polysaccharides from Orchis chusua D. Don (Salep). *International Journal of Biological Macromolecules*, *141*, 431–443. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.112

Nuruddin, M., Hosur, M., Uddin, M. J., Baah, D., & Jeelani, S. (2016). A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, *133*(9). https://doi.org/10.1002/app.42990

Ova Kaykaç, G., Cirik, Ş., & Adem Tekinay, A. (2008). Yeşil Deniz Alglerinden Ulva rigida (C. Agardh)'nın Besin Kompozisyonu ve Aminoasit İçeriklerinin Mevsimsel Değişimi. In *E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences* (Vol. 25, Issue 1). http://jfas.ege.edu.tr/

Palacios Hinestroza, H., Hernández Diaz, J. A., Esquivel Alfaro, M., Toriz, G., Rojas, O. J., & Sulbarán-Rangel, B. C. (2019). Isolation and Characterization of Nanofibrillar Cellulose from Agave tequilana Weber Bagasse. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2019*. https://doi.org/10.1155/2019/1342547

Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. In *Carbon Resources Conversion* (Vol. 1, Issue 1, pp. 32–43). KeAi Publishing Communications Ltd. https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004

Prakash, D. P., & Amla, D. V. (1998). Chemical composition of the green alga Botryococcus braunii. *Cryptogamie. Algologie*, *19*(4), 311–317. https://doi.org/10.5962/p.309522

Qi, H., Zhao, T., Zhang, Q., Li, Z., Zhao, Z., & Xing, R. (2005). Antioxidant activity of different molecular weight sulfated polysaccharides from Ulva pertusa Kjellm (Chlorophyta). *Journal of Applied Phycology*, *17*(6), 527–534. https://doi.org/10.1007/s10811-005-9003-9

Rashidi, B., & Trindade, L. M. (2018). Detailed biochemical and morphologic characteristics of the green microalga Neochloris oleoabundans cell wall. *Algal Research*, *35*, 152–159. https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.08.033

Ravindran, L., Sreekala, M. S., & Thomas, S. (2019). Novel processing parameters for the extraction of cellulose nanofibres (CNF) from environmentally benign pineapple leaf fibres (PALF): Structure-property relationships. *International Journal of Biological Macromolecules*, *131*, 858–870. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.134

Ray, B., & Lahaye, M. (1995). Cell-wall polysaccharides from the marine green alga Ulva "rigida" (ulvales, chlorophyta). Extraction and chemical composition. *Carbohydrate Research*, *274*, 251–261. https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00138-J

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). *Original Contribution ANTIOXIDANT ACTIVITY APPLYING AN IMPROVED ABTS RADICAL CATION DECOLORIZATION ASSAY*.

Reddy, J. P., & Rhim, J.-W. (2014). Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, *110*, 480–488. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.056

Resende, N. S., Gonçalves, G. A. S., Reis, K. C., Tonoli, G. H. D., & Boas, E. V. B. V. (2018). Chitosan/Cellulose Nanofibril Nanocomposite and Its Effect on Quality of Coated Strawberries. *Journal of Food Quality*, *2018*. https://doi.org/10.1155/2018/1727426

Rhim, J., & Lee, J. H. (2009). Thermodynamic Analysis of Water Vapor Sorption Isotherms and Mechanical Properties of Selected Paper-Based Food Packaging Materials. *Journal of Food Science*, *74*(9). https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01373.x

Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. In *Progress in Polymer Science* (Vol. 38, Issues 10–11, pp. 1629–1652). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008

Ribeiro, C., Vicente, A. A., Teixeira, J. A., & Miranda, C. (2007). Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology*, *44*(1), 63–70. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2006.11.015

Richmond A.G. (1986). Handbook of Microalgal Mass Culture. *CRC Press*.

Robic, A., Rondeau-Mouro, C., Sassi, J.-F., Lerat, Y., & Lahaye, M. (2009). Structure and interactions of ulvan in the cell wall of the marine green algae Ulva rotundata (Ulvales, Chlorophyceae). *Carbohydrate Polymers*, *77*(2), 206–216. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.023

Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A., & Bras, J. (2019). Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. In *Progress in Polymer Science* (Vol. 88, pp. 241–264). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002

Ropellato, J., Carvalho, M. M., Ferreira, L. G., Noseda, M. D., Zuconelli, C. R., Gonçalves, A. G., Ducatti, D. R. B., Kenski, J. C. N., Nasato, P. L., Winnischofer, S. M. B., & Duarte, M. E. R. (2015). Sulfated heterorhamnans from the green seaweed Gayralia oxysperma: Partial depolymerization, chemical structure and antitumor activity. *Carbohydrate Polymers*, *117*, 476–485. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.089

RUPEREZ, P. (2002). Mineral content of edible marine seaweeds. *Food Chemistry*, *79*(1), 23–26. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00171-1

Saelee, K., Yingkamhaeng, N., Nimchua, T., & Sukyai, P. (2016). An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization. *Industrial Crops and Products*, *82*, 149–160. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.064

Şahin, S., Işik, E., Aybastier, Ö., & Demir, C. (2012). Orthogonal signal correction-based prediction of total antioxidant activity using partial least squares regression from chromatograms. *Journal of Chemometrics*, *26*(7), 390–399. https://doi.org/10.1002/cem.2450

Şahin, S., Oran, S., Şahintürk, P., Demir, C., & Öztürk, Ş. (2015). Ramalina lichens and their major metabolites as possible natural antioxidant and antimicrobial agents. *Journal of Food Biochemistry*, *39*(4), 471–477. https://doi.org/10.1111/jfbc.12142

Saito, T., & Isogai, A. (2004). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, *5*(5), 1983–1989. https://doi.org/10.1021/bm0497769

Sánchez-García, F., Mirzayeva, A., Roldán, A., Castro, R., Palacios, V., García-Barroso, C., & Durán-Guerrero, E. (2019). Evolution of volatile compounds and sensory characteristics of edible green seaweed (Ulva rigida) during storage at different temperatures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *99*(12), 5475–5482. https://doi.org/10.1002/jsfa.9808

Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., López-Hernández, J., & Paseiro-Losada, P. (2004). Fatty acids, total lipid, protein and ash contents of processed edible seaweeds. *Food Chemistry*, *85*(3), 439–444. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.08.001

Sanchez-Salvador, J. L., Balea, A., Monte, M. C., Negro, C., Miller, M., Olson, J., & Blanco, A. (2020). Comparison Of Mechanical And Chemical Nanocellulose As Additives To Reinforce Recycled Cardboard. *Scientific Reports*, *10*(1), 3778. https://doi.org/10.1038/s41598-020-60507-3

Santoyo, S., Plaza, M., Jaime, L., Ibañez, E., Reglero, G., & Señorans, J. (2011). Pressurized liquids as an alternative green process to extract antiviral agents from the edible seaweed Himanthalia elongata. *Journal of Applied Phycology*, *23*(5), 909–917. https://doi.org/10.1007/s10811-010-9611-x

Segal, L., Nelson, M. L., & Conrad, C. M. (1951). Experiments on the Reduction of the Crystallinity of Cotton Cellulose. *The Journal of Physical Chemistry*, *55*(3), 325–336. https://doi.org/10.1021/j150486a001

Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). *[14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent* (pp. 152–178). https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1

Spain, O., & Funk, C. (2022). Detailed Characterization of the Cell Wall Structure and Composition of Nordic Green Microalgae. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *70*(31), 9711–9721. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c02783

Tabarsa, M., Karnjanapratum, S., Cho, M. L., Kim, J. K., & You, S. G. (2013). Molecular characteristics and biological activities of anionic macromolecules from Codium fragile. *International Journal of Biological Macromolecules*, *59*, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.022

Tavassoli-Kafrani, E., Shekarchizadeh, H., & Masoudpour-Behabadi, M. (2016). Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 137, pp. 360–374). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.074

Tee, E.-S., & Lim, C.-L. (1991). Carotenoid composition and content of Malaysian vegetables and fruits by the AOAC and HPLC methods. *Food Chemistry*, *41*(3), 309–339. https://doi.org/10.1016/0308-8146(91)90057-U

Terrett, O. M., & Dupree, P. (2019). Covalent interactions between lignin and hemicelluloses in plant secondary cell walls. *Current Opinion in Biotechnology*, *56*, 97–104. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.10.010

Topalovic, T., Nierstrasz, V. A., Bautista, L., Jocic, D., Navarro, A., & Warmoeskerken, M. M. C. G. (2007). Analysis of the effects of catalytic bleaching on cotton. *Cellulose*, *14*(4), 385–400. https://doi.org/10.1007/s10570-007-9120-5

TSE. (2001). *Meyve ve sebze ürünleri- Ph tayini*.

TSE. (2002). *Meyve ve sebze ürünleri- Titrasyon asitliği tayini*.

TSE. (2010). *Yağlı tohumlar - Yağ muhtevasının tayini (referans yöntem)*.

TSE. (2023). *Tahıllar, baklagiller ve yan ürünleri - Yakılarak kül muhtevasının tayini*.

Tyagi, N., & Suresh, S. (2016). Production of cellulose from sugarcane molasses using Gluconacetobacter intermedius SNT-1: optimization & characterization. *Journal of Cleaner Production*, *112*, 71–80. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.054

Valero, D., Díaz-Mula, H. M., Zapata, P. J., Guillén, F., Martínez-Romero, D., Castillo, S., & Serrano, M. (2013). Effects of alginate edible coating on preserving fruit quality in four plum cultivars during postharvest storage. *Postharvest Biology and Technology*, *77*, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2012.10.011

Valero, D., & Serrano, M. (2010). *Postharvest Biology and Technology for Preserving Fruit Quality*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781439802670

Varasteh, F., Arzani, K., Barzegar, M., & Zamani, Z. (2012). Changes in anthocyanins in arils of chitosan-coated pomegranate (Punica granatum L. cv. Rabbab-e-Neyriz) fruit during cold storage. *Food Chemistry*, *130*(2), 267–272. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.031

Vieira, G. S., Cavalcanti, R. N., Meireles, M. A. A., & Hubinger, M. D. (2013). Chemical and economic evaluation of natural antioxidant extracts obtained by ultrasound-assisted and agitated bed extraction from jussara pulp (Euterpe edulis). *Journal of Food Engineering*, *119*(2), 196–204. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.030

Vinatoru, M., Toma, M., Radu, O., Filip, P. I., Lazurca, D., & Mason, T. J. (1997). The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. In *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 4).

Vinuganesh, A., Kumar, A., Korany, S. M., Alsherif, E. A., Selim, S., Prakash, S., Beemster, G. T. S., & AbdElgawad, H. (2022). Seasonal Changes in the Biochemical Constituents of Green Seaweed Chaetomorpha antennina from Covelong, India. *Biomolecules*, *12*(10). https://doi.org/10.3390/biom12101475

Voigt, J., Stolarczyk, A., Zych, M., Malec, P., & Burczyk, J. (2014). The cell-wall glycoproteins of the green alga Scenedesmus obliquus. The predominant cell-wall polypeptide of Scenedesmus obliquus is related to the cell-wall glycoprotein gp3 of Chlamydomonas reinhardtii. *Plant Science*, *215–216*, 39–47. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2013.10.011

Wan, Y. Z., Luo, H., He, F., Liang, H., Huang, Y., & Li, X. L. (2009). Mechanical, moisture absorption, and biodegradation behaviours of bacterial cellulose fibre-reinforced starch biocomposites. *Composites Science and Technology*, *69*(7–8), 1212–1217. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.024

Wijesekara, I., Pangestuti, R., & Kim, S. K. (2011). Biological activities and potential health benefits of sulfated polysaccharides derived from marine algae. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 84, Issue 1, pp. 14–21). https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.062

World Bank. (2023). *Global seaweed: New and emerging markets report 2023. World Bank Group. https://www.worldbank.org/en/topic/environment/publication/global-seaweed-new-and-emerging-markets-report*.

Xiang, Z., Gao, W., Chen, L., Lan, W., Zhu, J. Y., & Runge, T. (2016). A comparison of cellulose nanofibrils produced from Cladophora glomerata algae and bleached eucalyptus pulp. *Cellulose*, *23*(1), 493–503. https://doi.org/10.1007/s10570-015-0840-7

Xu, H., Sanchez-Salvador, J. L., Blanco, A., Balea, A., & Negro, C. (2023). Recycling of TEMPO-mediated oxidation medium and its effect on nanocellulose properties. *Carbohydrate Polymers*, *319*, 121168. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121168

Yamamoto, M., Kurihara, I., & Kawano, S. (2005). Late type of daughter cell wall synthesis in one of the Chlorellaceae, Parachlorella kessleri (Chlorophyta, Trebouxiophyceae). *Planta*, *221*(6), 766–775. https://doi.org/10.1007/s00425-005-1486-8

Yan, J., Hu, J., Yang, R., & Zhao, W. (2018). A new nanofibrillated and hydrophobic grafted dietary fibre derived from bamboo leaves: enhanced physicochemical properties and real adsorption capacity of oil. *International Journal of Food Science and Technology*, *53*(10), 2394–2404. https://doi.org/10.1111/ijfs.13832

Yu, Z., Alsammarraie, F. K., Nayigiziki, F. X., Wang, W., Vardhanabhuti, B., Mustapha, A., & Lin, M. (2017). Effect and mechanism of cellulose nanofibrils on the active functions of biopolymer-based nanocomposite films. *Food Research International*, *99*, 166–172. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.05.009

Zhang, Z., Wang, X., Zhao, M., Yu, S., & Qi, H. (2013). The immunological and antioxidant activities of polysaccharides extracted from Enteromorpha linza. *International Journal of Biological Macromolecules*, *57*, 45–49. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.006

Zhou, J., Zhang, L., & Cai, J. (2004). Behavior of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution Characterized by Light Scattering and Viscometry. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, *42*(2), 347–353. https://doi.org/10.1002/polb.10636

Zografi ', G., Kontny, M. J., Yang, A. Y. S., & Brenner, G. S. (1984). Surface area and water vapor sorption of microcrystalline cellulose *. In *International Journal of Pharmaceutics* (Vol. 18).