

**Elektroegirme Yöntemi ile Nanolif Bazlı Aktif Ambalaj
Malzemesi Geliştirilmesi Ve Gıda Validasyonu**

Program Kodu: Uluslararası-COST

Proje No: 215O569

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. S. Gülüm Şümnü

Araştırmacılar:

Prof. Dr. Serpil Şahin

Prof.Dr. Zehra Ayhan

Danışman:

Prof. Dr. Tamer Uyar

Bursiyer(ler):

Seren Oguz

Ayça Aydoğdu

Nurdan Toprak

AĞUSTOS 2018

ANKARA

ÖNSÖZ

Projenin ana amacı, elektroğirme yöntemi ile antioksidan yüklü nanolifler elde edilmesi ve bu nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanılıp cevizin oksidasyonunun azaltmasında etkilerinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda, öncelikle sentetik polimerler yerine protein ve karbonhidrat bazlı biyopolimerler kullanılarak nanolif elde edilmesi hedeflenmiştir. Elektroğirme yöntemi kullanılarak nanolif üretebilmek için sistemi etkileyen çözelti özellikleri ve işlem değişkenleri göz önüne alınıp optimum koşullar belirlenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda bezelye unu, mercimek unu, soya proteini ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) bazlı homojen nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar baz alınarak, galik asit yüklü nanolifler üretilmiştir. Elde edilen nanoliflerden, yüksek verim ve antioksidan aktivitesine sahip olanlar seçilerek, cevizin ambalajlanmasında aktif ambalaj malzemesi olarak kullanılmıştır. Depolama süresi sonunda, cevizler oksidasyon testlerine tabii tutulmuş ve nanolif kullanılarak ambalajlanan cevizdeki oksidasyon miktarının kontrol grubundaki cevizlerden düşük olduğu belirlenmiştir. Proje sonunda, elektroğirme yöntemi kullanılarak üretilen galik asit yüklü biyopolimer bazlı nanoliflerin aktif ambalajlama malzemesi olarak kullanımı önerilmiştir.

2150569 numaralı proje kapsamında, TÜBİTAK tarafından teçhizat, sarf malzeme, hizmet ve yüksek lisans ve doktora öğrencilerine burs desteği verilmiştir. Projede elde edilen sonuçlardan üç adet uluslararası makale çıkartılmış ve bir adet ulusal sempozyumda bildiri sunulmuştur. Proje konusundan iki adet yüksek lisans tezi ve bir adet doktora tezi yürütülmüştür.

Çalışma COST 1405 kodlu "Active and intelligent fibre-based packaging - innovation and market introduction (ActInPak)" isimli bir COST projesi kapsamında yürütülmüştür. Proje kapsamında yedek MC olarak COST toplantılarına katılmış ve aktif ve akıllı paketleme konusunda çalışan bilim adamlarıyla tanışma ve işbirliği yapma fırsatları bulunmuştur.

İÇİNDEKİLER TABLOSU

ÖNSÖZ.....	i
TABLO LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
3. GEREÇ VE YÖNTEM	7
3.1 Materyal.....	7
3.2 Çözelti hazırlanması	7
3.2.1 Baklagil unları ve soya proteini içeren çözeltilerin hazırlanması	7
3.2.2 HPMC çözeltisinin hazırlanması.....	7
3.2.3 Baklagil unu, soya proteini/HPMC çözeltilerinin hazırlanması	7
3.2.4 Galik asit yüklü baklagil unu, soya proteini ve HPMC çözeltilerinin hazırlanması	8
3.3 Mikroakışkanlaştırma.....	8
3.4 Çözelti özelliklerinin belirlenmesi	8
3.4.1 Reolojik özellikler	8
3.4.2 Elektriksel iletkenlik	8
3.4.3 Yüzey gerilimi ölçümü	8
3.5 Elektroeğirme	9
3.6 Nanoliflerin karakterize edilmesi	9
3.6.1 Morfolojik analiz	9
3.6.2 Su buharı geçirgenliği	9
3.6.3 Renk analizi	9
3.6.4 Gözenek boyutu dağılımı	10
3.6.5 Galik asit yükleme verimi.....	10
3.6.6 Galik asit yüklü nanoliflerin antioksidan aktivitesi.....	10
3.7 Cevizin ambalajlanması ve oksidasyon analizi	11
3.7.1 Aktif ambalajlama ve hızlı oksidasyon testi.....	11
3.7.2 Oksidasyon analizleri	11
3.7.3 Duyusal analiz.....	13

3.8 İstatiksel analiz	14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	14
4.1 Baklagil unu bazlı nanolif üretimi	14
4.1.1 Baklagil unu bazlı nanolif üretimi ön denemeleri.....	14
4.1.2 pH değişiminin baklagil unu çözeltileri özellikleri ve nanolif yapısına etkisi	19
4.1.3 Polimer konsantrasyonunun çözeltilerin reolojik özelliklerine ve nanolif çapına etkisi ..	22
4.1.4 Voltaj ve akış hızının nanolif çapına olan etkisi	25
4.1.5 Baklagil un konsantrasyonu taşıyıcı polimer konsantrasyonundan fazla olan çözeltilerden nanolif elde edilmesi.....	28
4.1.6 Mikroakışkanlaştırma	33
4.1.7 Baklagil unu bazlı nanoliflerin su buharı geçirgenliği	37
4.1.8 Baklagil unu bazlı nanoliflerin renk analizi	40
4.1.9 Baklagil unu bazlı nanoliflerin gözenek boyutu dağılımı.....	42
4.2 Soya proteini bazlı nanolif üretimi	42
4.2.1 Soya proteini bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri.....	42
4.2.2 Soya proteini bazlı nanoliflerin morfolojik yapısı	43
4.3 HPMC bazlı nanolif üretimi	44
4.3.1 HPMC bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri.....	44
4.3.2 HPMC bazlı nanoliflerin morfolojik yapısı	46
4.3.3 HPMC bazlı nanoliflerin su buharı geçirgenliği	48
4.4 Galik asit yüklü nanolif üretimi	49
4.4.1 Galik asit yüklü HPMC bazlı nanolif üretimi	49
4.4.2 Galik asit yüklü soya proteini bazlı nanolif üretimi.....	53
4.4.3 Galik asit yüklü mercimek unu bazlı nanolif üretimi	55
4.4.4 Galik asit yüklü bezelye unu bazlı nanolif üretimi.....	58
4.4.4.2 Galik asit yüklü bezelye unu bazlı nanoliflerin morfolojik yapısı	59
4.5 Galik asit yüklü nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı	61
5.SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR	67

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Farklı konsantrasyonlarda bezelye unu ve %3 PEO çözeltisinin farklı hacim oranlarında karıştırılması ile elde edilen çözeltilerin elektroöğirmeye uygunlukları	14
Tablo 2. Çözeltilerin yoğunluk değerleri ve yüzey gerilimleri.....	15
Tablo 3. %10 Bezelye unu çözeltisi ile %3 PEO çözeltilerinin 30:70 oranında karıştırılması ile elde edilen çözeltilere eklenen farklı emülgatörlerin yoğunluk ve yüzey gerilimine etkisi	16
Tablo 4. %10 Bezelye unu çözeltisi ve %3 PEO çözeltisinin 30:70 oranında karıştırılması ve %2 Tween80 emülgatörü eklenmesiyle hazırlanmış çözeltilere uygulanan elektroöğirme koşulları ...	17
Tablo 5. pH değişiminin, farklı oranlarda bezelye unu, %0,5 HPMC, %3,5 PEO ve %2 Tween80 içeren çözeltilerin viskozitesine ve nanolif çapına olan etkileri.....	20
Tablo 6. pH değişiminin, farklı oranlarda mercimek unu, %0,5 HPMC, %3,5 PEO ve %2 Tween80 içeren çözeltilerin viskozitesine ve nanolif çapına olan etkileri	20
Tablo 7. pH değişiminin, farklı oranlarda bezelye unu, %0,5 HPMC, %3,5 PEO ve %2 Tween80 içeren çözeltilerin elektrik iletkenliğine etkisi.....	22
Tablo 8. pH değişiminin, farklı oranlarda mercimek unu, %0,5 HPMC, %3,5 PEO ve %2 Tween80 içeren çözeltilerin elektrik iletkenliğine etkisi	22
Tablo 9. Aynı koşullarda* hazırlanmış farklı miktarda bezelye unu içeren çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n) ve elde edilen nanoliflerin çapları	23
Tablo 10. Aynı koşullarda* hazırlanmış farklı miktarda mercimek unu içeren çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n) ve elde edilen nanoliflerin çapları	24
Tablo 11. Aynı koşullarda* hazırlanmış farklı miktarda HPMC ve bezelye unu içeren çözeltilerin kıvam katsayısı (k), akış davranış indeksi (n) ve elde edilen nanoliflerin çapları.....	24
Tablo 12. Aynı koşullarda* hazırlanmış farklı miktarda HPMC ve mercimek unu içeren çözeltilerin kıvam katsayısı (k), akış davranış indeksi (n) ve elde edilen nanoliflerin çapları	25
Tablo 13. Aynı koşullarda* hazırlanmış bezelye unu içeren çözeltilerden elde edilen nanoliflerin farklı voltaj değerlerindeki çapları	26
Tablo 14. Aynı koşullarda* hazırlanmış mercimek unu içeren çözeltilerden elde edilen nanoliflerin farklı voltaj değerlerindeki çapları	26
Tablo 15. Aynı koşullarda* hazırlanmış bezelye unu içeren çözeltilerden elde edilen nanoliflerin farklı akış hızı değerlerindeki çapları	27
Tablo 16. Aynı koşullarda* hazırlanmış mercimek unu içeren çözeltilerden elde edilen nanoliflerin farklı akış hızı değerlerindeki çapları	28

Tablo 17. Farklı bezelye unu ve PEO konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin reolojik özellikleri ve nanolif morfolojisi	29
Tablo 18. Farklı mercimek unu ve PEO konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin reolojik özellikleri ve nanolif morfolojisi	31
Tablo 19. % 5,25 konsantrasyonunda bezelye unu içeren çözeltilerin mikroakışkanlaştırılma durumu, çözelti özellikleri ve nanolif eldesi.....	34
Tablo 20. % 7,5 konsantrasyonunda bezelye unu içeren çözeltilerin mikroakışkanlaştırılma durumu, çözelti özellikleri ve nanolif eldesi.....	35
Tablo 21. %5,25 konsantrasyonunda mercimek unu içeren çözeltilerin mikroakışkanlaştırılma durumu, çözelti özellikleri ve nanolif eldesi.....	36
Tablo 22. %7,5 konsantrasyonunda mercimek unu içeren çözeltilerin mikroakışkanlaştırılma durumu, çözelti özellikleri ve nanolif eldesi.....	37
Tablo 23. Farklı bezelye unu konsantrasyonlarının, hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanoliflerin su geçirgenliğine olan etkisi	39
Tablo 24. Farklı mercimek unu konsantrasyonlarının, hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanoliflerin su geçirgenliğine olan etkisi	40
Tablo 25. Farklı bezelye unu konsantrasyonlarının nanoliflerin renk değerlerine olan etkisi	41
Tablo 26. Farklı mercimek unu konsantrasyonlarının, nanoliflerin renk değerlerine olan etkisi ..	41
Tablo 27. Çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenliği.....	43
Tablo 28. Çözeltilerin reolojik özellikleri, elektriksel iletkenliği ve nanolif yapısı	46
Tablo 29. Nanoliflerin su buharı geçirgenliği.....	49
Tablo 30. HPMC/PEO bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi için hazırlanan çözelti çeşitleri	50
Tablo 31. Farklı oranlarda galik asit içeren HPMC bazlı çözeltilerin çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n), elektriksel iletkenlik değerleri ve elde edilen nanoliflerin çapları	51
Tablo 32. Farklı oranlarda galik asit içeren nanoliflerin galik asit yükleme verimi antioksidan aktivitesi	53
Tablo 33. Soya proteini/PEO bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi için hazırlanan çözelti çeşitleri	54
Tablo 34. Mercimek unu /PEO bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi için hazırlanan çözelti çeşitleri	56
Tablo 35. Farklı pH değerlerinde hazırlanan galik asit içeren mercimek unu bazlı çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n) ve elektriksel iletkenlik değerleri	56
Tablo 36. Farklı pH değerlerinde hazırlanan galik asit içeren mercimek unu bazlı çözeltilerin toplam fenolik miktarı	58

Tablo 37. Farklı pH değerlerinde hazırlanan galik asit içeren mercimek unu bazlı nanoliflerin toplam fenolik miktarı, antioksidan aktivitesi ve galik asit yükleme verimi	58
Tablo 38. Bezelye unu /PEO bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi için hazırlanan çözelti çeşitleri	59
Tablo 39. Farklı oranlarda galik asit içeren bezelye unu bazlı çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n) ve elektriksel iletkenlik değerleri	59
Tablo 40. Farklı oranlarda galik asit içeren bezelye unu bazlı çözeltilerin toplam fenolik miktarı	60
Tablo 41. Farklı oranlarda galik asit içeren bezelye unu bazlı nanoliflerin toplam fenolik miktarı, antioksidan aktivitesi ve galik asit yükleme verimi	61
Tablo 42. Ambalajlanan ve 21 gün süre ile depolanan cevizlerin peroksit değeri, p-anisidin, Totoks ve TBARS değerleri.....	62
Tablo 43. HPMC bazlı nanolif kullanılarak ambalajlanan ve 7 gün süre ile depolanan cevizlerin peroksit değeri, p-anisidin, Totoks, TBARS, dien ve trien değerleri	63
Tablo 44. Baklagil unu bazlı nanolif kullanılarak ambalajlanan ve 7 gün süre ile depolanan cevizlerin peroksit değeri, p-anisidin, Totoks, TBARS, dien ve trien değerleri	64
Tablo 45. Farklı ambalajlarda ambalajlanan cevizin duyusal analiz sonuçları	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. %0,5 HPMC ve %2 Tw80 kullanılarak hazırlanan farklı PEO : Bezelye unu oranları ve pH'lardaki çözeltilerden elde edilen SEM görüntüleri. A: 2,5:1,5, pH 10 ; B: 2,5:1,5, pH 12; C: 3,5:1, pH 10; D: 3,5:1, pH 12.....	18
Şekil 2. %0,5 HPMC ve %2 Tw80 kullanılarak hazırlanan farklı PEO : Mercimek unu oranları ve pH'lardaki çözeltilerden elde edilen SEM görüntüleri. A: 3,5:1, pH 10 ; B: 3,5:1, pH 12; C: 3,5:2, pH 10; D: 3,5:2 pH 12.	19
Şekil 3. Bezelye unu bazlı nanolifin gözenek boyutu dağılımı.....	42
Şekil 4. PEO/ soya proteini içeren nanoliflerin SEM görüntüleri A: 3,5/1,5_12, B: 3,5/1,5_1, C: 3,5/1_12.....	44
Şekil 5. %1 PEO ve farklı oranlarda HPMC içeren nanoliflerin SEM görüntüleri A: %1 B: 2%, C:%4, D:%5.	48
Şekil 6. Farklı oranlarda galik asit içeren HPMC bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri: A:%2, B:%5, C:%10.....	52
Şekil 7. 1,5/3,5 Soya proteini/PEO nanolif A: %10 galik asit pH 1, B: %20 galik asit pH 1, C: %20 galik asit pH 12	55
Şekil 8. Farklı pH değerlerinde hazırlanan galik asit içeren mercimek unu bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri: A:pH 1, B:pH 10	57
Şekil 9. Farklı oranlarda galik asit içeren bezelye unu bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri: A:%5, B:%10.....	60
Şekil 10. Ambalajlanan ceviz örnekleri A: HPMC/PEO bazlı nanolif içeren ambalaj, B&C: kontrol ambalaj	62
Şekil 11. PLA içine ambalajlanan ceviz örnekleri A: HPMC/PEO bazlı nanolif içeren ambalaj, B&C: kontrol ambalaj	63

ÖZET

Nanolif elde etmek için kullanılan yöntemler arasında elektroğirme, düzeneek kurulumunun basit ve ucuz olması ve kısa işlem süresi ile öne çıkmaktadır. Elektroğirme yöntemi ile sentetik maddelerden nanolif üretimi yaygınken, son yıllarda biyopolimer esaslı nanolif üretimine olan ilgi artmıştır. Bu sebeple, ilk olarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bezelye unu, mercimek unu, soya proteini ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri ve çözelti iletkenlikleri ölçülmüştür. Daha sonra hazırlanan çözeltiler değişik koşullarda elektroğirme işlemine tabii tutulmuştur. Nanoliflerin homojenliği göz önünde bulundurularak en uygun çözelti konsantrasyonları ve elektroğirme parametreleri belirlenmiştir. Elektroğirme yöntemi ile elde edilen nanolifler, yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olmasından dolayı aktif ambalajlama için avantajlı bir seçenektir. Projede, antioksidan içeren aktif ambalajlar ile gıdaların oksidasyon hızının azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, farklı oranlarda galik asit bezelye unu, mercimek unu, soya proteini ve hidroksipropil metil selüloz bazlı nanoliflerin içine elektroğirme yöntemi ile başarılı bir şekilde enkapsüle edilmiştir. Elde edilen homojen nanoliflerin galik asit yüklenme verimleri ve antioksidan kapasiteleri belirlenip, yüksek verim ve antioksidan miktarına sahip nanolifler cevizin ambalajlanması için kullanılmıştır. Yapılan hızlı oksidasyon testi sonucunda, galik asit yüklü nanolifler kullanılarak ambalajlanan cevizlerin kontrol grubundaki cevizlere oranlara daha düşük oksidasyon değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Böylece biyopolimer bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi başarıyla gerçekleştirilip, elde edilen nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: elektroğirme, bezelye, mercimek, nanolif, aktif ambalajlama

ABSTRACT

Among the methods that are used to produce nanofiber, electrospinning stands out with simple mechanism, cheap construction and short processing time. Although it is common to produce nanofibers from synthetic polymers with electrospinning, in recent years the interest in production of biopolymer-based nanofibers has increased. Therefore, firstly the rheological properties and electrical conductivity values of pea flour, lentil flour, soy protein and Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) based solutions at different concentrations were determined. Then, the prepared solutions were electrospun at different electrospinning conditions. In regard to homogenous structure of nanofibers, optimum solution properties and electrospinning conditions were defined. Nanofibers with large surface area obtained by the electrospinning method are promising materials for active packaging. In this project, it was aimed to decrease the oxidation of foods by using antioxidant loaded active packaging materials. For this purpose, gallic acid at different concentrations were encapsulated successfully into pea flour, lentil flour, soy protein and HPMC based nanofibers by electrospinning. The loading efficiency of gallic acid and antioxidant activity of the obtained homogenous nanofibers were determined and nanofibers with high loading efficiency and antioxidant activity were used to pack walnuts. After accelerated oxidation test, it was observed that walnuts packed with gallic acid loaded nanofibers had lower oxidation values than the control walnuts. Thus, gallic acid loaded biopolymer based nanofibers have been successfully produced and the usage of these nanofibers can be suggested as active packaging materials.

Keywords: electrospinning, pea, lentil, nanofiber, active packaging

1. GİRİŞ

Nanolifler yüksek yüzey alanı/hacim oranından dolayı makro boyuttaki maddelerden farklı mekanik, elektriksel ve optik özelliklere sahiplerdir. Bu sebeple, nanoliflerin son yıllarda başta tekstil olmak üzere biyomedikal, kozmetik ve ilaç sanayi gibi birçok alanda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Ancak, gıda sanayinde kullanımı ile ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır. Nanolif elde etmek için kullanılan yöntemler arasında elektroçirme, basit düzeneği, ucuz kurulumu ve kısa işlem süresi ile öne çıkmaktadır. Elektroçirme yöntemi ile sentetik maddelerden nanolif üretimi yaygınken, son yıllarda biyopolimer esaslı nanolif üretimine olan ilgi artmıştır. Bu çalışmada baklagil unları, soya proteini ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) kullanarak nanolif üretimi hedeflenmiştir. Çözelti özellikleri, işlem değişkenleri ve çevresel faktörler nanoliflerin morfolojik yapısını etkilediğinden, homojen nanolif üretimi için en uygun koşullar belirlenmelidir. Elektroçirme yöntemi ile elde edilecek nanolifler, geniş yüzey alanı ile gıda ambalajlama sektörü için umut verici malzemelerdir. Klasik ambalajlara alternatif olarak geliştirilen aktif ambalajlar, gıdaların raf ömrünü uzatmak için belirli bir hedef doğrultusunda modifiye edilirler. Oksidasyon, ceviz gibi yüksek yağ miktarına sahip ürünlerde tat ve kokuyu bozan, raf ömrünü azaltan en önemli sorundur. Projede, antioksidan içeren aktif ambalajlar ile gıdaların oksidasyon hızının azaltılması amaçlanmaktadır. Elektroçirme yöntemi ile elde edilen ve antioksidan madde içeren nanolifler, yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olmasından dolayı aktif ambalajlama için avantajlı bir seçenektir. Literatürde, elektroçirme yöntemi ile elde edilen ve antioksidan madde içeren nanoliflerin gıdaların raf ömrü üzerindeki etkisine dair bir çalışma bulunmamaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Nanoteknoloji 100 nm'nin altındaki boyutlara sahip malzemelerin çalışıldığı ve geliştirildiği disiplinlerarası bir alandır. Nanoboyuttaki maddelerin yapıları fiziksel, kimyasal ve biyolojik açıdan atom ve moleküllerin etkileşimlerinden dolayı makro boyuttaki maddelerin yapılarından farklıdır. Parçacık boyutu nano boyutlara kadar küçüldükçe yüzey/hacim oranı artar ve böylece mekanik, elektriksel ve optik özellikleri değişir (Neethirajan ve Jayas, 2010). Nanoteknolojinin bir çıktısı olan nanoliflere olan ilgi fonksiyonel ve yapısal özelliklerinden dolayı son yıllarda artmıştır. Elektroçizme, nanolif elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem basit, kolay ve ucuz kurulum imkanı gibi avantajlara sahiptir (Kriegel vd., 2008). Elektroçizme yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerden nano boyutta lif oluşumunu sağlar. Elektroçizme düzeneği dört ana parçadan oluşmaktadır: (i) yüksek voltajda güç kaynağı, (ii) dozaj pompası, (iii) şırınga ve (iv) metal malzemedan yapılmış bir toplayıcı. Bu teknikte polimer uygun bir çözücüde çözülür ve çözelti şırıngaya alınır. Dozaj pompası tüp içerisindeki çözeltiyi şırınga boyunca itecek sürekli bir basınç oluşturur. Yüksek voltaj kaynağı, şırınga ve toplayıcı levha arasında gerilim uygular. Benzer yüklerin elektrostatik itme gücü ve dış elektrik alan kuvveti damlacık ucunda duran çözeltinin Taylor konisi adı verilen koni biçiminde bir şekil almasını sağlar. Elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini etkisiz hale getirdiğinde, elektriksel olarak yüklenmiş jet damlacıktan toplayıcı levhaya doğru fırlar. Jet içindeki çözücünün buharlaşması ve elektrostatik itme kuvveti, jetin incelmesini sağlar. Böylece toplayıcıda nano boyutta lifler birikir (Bhushani ve Anandharamakrishnan, 2014).

Nanolif üretimini ve liflerin morfolojik yapısını etkileyen faktörler üç ana grupta toplanabilir: Çözelti özellikleri (konsantrasyon, viskozite, yüzey gerilimi, iletkenlik, dielektrik özellikler, polimerlerin yapısı), işlem değişkenleri (voltaj, akış hızı, kılcal boru ile toplayıcı arasındaki mesafe) ve çevresel değişkenlerdir (sıcaklık, bağıl nem). Uygun koşullar sağlanmadığında jet yapısı bozulur ve toplayıcıda lif yerine küçük boncuklar birikir veya boncuk içeren lifler elde edilir. Bu yüzden elektroçizme yönteminden verimli ürün alabilmek için, optimum koşullar sağlanmalıdır. Çözeltinin konsantrasyonu lif oluşumundaki önemli parametrelerden biridir. Genel olarak çözeltinin konsantrasyonunu artırmak lif çapını ve lifin homojenliğini artırır (Deitzel vd., 2001a). Dekstran-su çözeltisi kullanılarak elde edilen liflerde dekstran konsantrasyonu arttırıldıkça liflerde oluşan boncuk büyüklüklerinin azaldığı ve belli bir konsantrasyondan sonra yok oldukları görülmüştür (Jiang vd., 2004). Ancak çok yüksek konsantrasyonda çözelti kullanıldığında, çözeltinin viskozitesi yüksek olduğundan şırınga içerisindeki akış düzgün sağlanmadığı için lif elde edememe durumu söz konusu olabilmektedir (Sukigara vd., 2003).

Çözeltinin viskozitesi lif boyutu ve yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Çözeltinin viskozitesi düşük olduğunda, oluşan jet stabil değildir ve bu yüzden lif yerine boncuklar oluşur. Öte yandan yüksek viskoziteli çözeltiler kullanıldığında ise jetin püskürtülmesi zordur. Bu yüzden optimum viskozitenin belirlenmesi gerekmektedir (Fong vd., 1999). Diğer bir önemli parametre ise çözeltinin yüzey gerilimidir. Düşük yüzey gerilimi, düşük elektrik alanla etkisiz hale getirilebileceği için elektroçizme işleminin gerçekleşmesini kolaylaştırır ve boncuk oluşumunu azaltır (Haghi ve Akbari, 2007). Nanolif yapısını etkileyen bir diğer çözelti özelliği ise çözelti iletkenliğidir. Çözeltinin iletkenliği polimer çeşidine, kullanılan çözücüye ve içerdiği tuz miktarına bağlıdır. Çözelti iletkenliğindeki artış nanoliflerin çaplarında ciddi bir azalışa neden olmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Voltaj değeri yükseldikçe polimer akışı daha düzensiz olacağından boncuklu yapıya sahip nanolifler oluşmaktadır (Deitzel vd., 2001a). Çözücünün buharlaşabilmesi için gerekli süre akış hızı kontrol altında tutularak sağlanmalıdır (Yuan vd., 2004). Elektroçizme tekniğiyle nanolif üretebilmek için sistemi etkileyen çözelti özellikleri ve işlem değişkenleri göz önüne alınıp, optimum koşullar belirlenmelidir. Elektroçizmenin başarılı olduğunu gösteren üç önemli kriter vardır. Görsel saptama ile Taylor konisi oluşumu ve stabil jet oluşumunun gözlenmesi, mikroskopik görüntüleme ile homojen boncuk içermeyen nanolif oluşumunun belirlenmesidir. Projede boncuk içermeyen yüksek kalitede nanolifler elde edebilmek için en uygun koşullar belirlenmiştir.

Polistiren (PS), polietilen oksit (PEO), polilaktik asit (PLA) ve polivinil alkol (PVA) gibi bir çok sentetik polimer elektroçizme yöntemi ile nanolif üretiminde kullanılmıştır (Deitzel vd., 2001b; Ding vd., 2002; Kenawy vd., 2002; Megelski vd., 2002). Son yıllarda sentetik polimerler yerine biyopolimer esaslı nanolif üretime olan ilgi artmıştır. Bunun nedeni biyopolimerlerin yenilebilir, ayrıştırılabilir, yenilenebilir maddeler olmalarıdır. Ancak biyopolimer kullanarak nanolif üretiminde birçok zorlukla karşı karşıya kalınmaktadır. Bunlar biyopolimerlerin düşük çözünürlüğü, çözeltinin stabil olmaması ve yüksek viskoziteye sahip olmaları olarak sıralanabilir. Sentetik polimerlerin tersine, farklı kaynaklardan elde edilen biyopolimerler birbirlerinden çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olabilir. Ayrıca aynı biyopolimerin özellikleri, elde edilme şartlarına bağlı olarak da değişkenlik gösterebilir.

Nanolif üretimi için kullanılan biyopolimerlerden en yaygınları aljinat, kitosan, jelatin, dekstran ve peynir altı suyu proteinidir. Biyopolimer kullanılarak hazırlanan çözeltilerden nanolif üretimi elektroçizme özellikleri düşük olduğundan genellikle başarısızlıkla sonuçlanır. Örneğin, saf aljinat suda çözülerek elde edilen çözeltilerin viskoziteleri güçlü intermoleküler etkileşimden dolayı yüksek olduğundan nanolif üretilenmemiştir (Bhattarai ve Zhang, 2007). Benzer şekilde

kitosan-formik asit çözeltilisinden nanolif üretimi gerçekleştirilememiştir (Ohkawa vd., 2004). Biyopolimerlerin elektroçirime özelliklerini artırabilmek için PEO, PVA gibi nötr polimerler yaygın olarak kullanılır. Hem PVA hem de PEO toksik olmayan yapı, suda çözünlülük, bio-çözünlülük, biyoyumluluk ve kimyasal dayanıklılık gibi avantajlara sahiplerdir (Safi vd., 2007). PEO konsantrasyonunun artması daha homojen bir yapıya sahip nanoliflerin oluşmasını sağlamıştır (Su vd., 2011). Benzer şekilde, nanolif elde edebilmek için kitosan-PVA çözeltilisi kullanıldığında elde edilen liflerdeki boncuk içeren yapının, PVA oranı arttıkça azaldığı görülmüştür (Jia vd., 2007). Mevcut çalışmalarda, polisakaritler gibi proteinlerden de nanolif elde edebilmek için PEO, PVA gibi polimerler kullanılmıştır. Sullivan vd. (2014) PEO kullanarak peyniraltı suyu proteini ve α -lactoglobulinden boncuk içermeyen nanolifler elde edilebilmiştir.

Polimer seçimi kadar polimer çözeltilisi elde edebilmek için çözücü seçimi de önemlidir çünkü çözücü viskozite, yüzey gerilimi, çözeltili iletkenliği gibi elektroçirime işleminin önemli parametrelerini etkiler (Kriegel vd., 2008). Kullanılan başlıca çözücüler su, asetik asit, formik asit, dimetilformamit (DMF), trifloroasetik asit (TFA), hexafluoro-2-propanol (HFP) dur (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Nanolifler gıda sektöründe kullanılacağı için çözücü seçilirken gıda ile temasında bir sakınca olmayan çözücüler seçmek esastır.

Elde edilen nanolifler geniş yüzey alanına, yüksek gözeneklilik ve güçlü mekanik özelliklere sahip olduklarından birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca uygulama alanları biyomedikal, tekstil, elektronik, kozmetik ve ilaç sanayisidir. Elektroçirime teknolojisinin gıda sanayinde birçok alanda umut verici bir yöntem olduğu düşünölmekte ise de bu konuyla ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır. Son yıllarda, elektroçirime yönteminin araştırılmaya başlandığı başlıca gıda uygulamaları enkapsülasyon, enzim immobilizasyonu, gıda kaplaması ve filtrasyon işlemleridir. Vanilya/siklodekstrin kompleksleri elektroçirime yöntemi ile enkapsüle edildiklerinde, vanilya için yüksek ısısızal stabilite ve uzun raf ömrü sağlanmıştır (Kayaci ve Uyar, 2012). Selölaz enzimi elektroçirime yöntemiyle elde edilen PVA nanoliflerinde başarılı bir şekilde immobilize edilmiştir (Wu vd., 2005). Nanoliflerden elde edilen malzemeler kullanılarak yapılan elma suyu filtrasyon işlemleri geleneksel yöntemlerden daha etkili bulunmuştur (Veleirinho ve Lopes-da-Silva, 2009).

Klasik ambalajlama yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen, raf ömrünün ve ürün kalitesinin sürekliliğinin sağlanması amacıyla ambalaj koşullarının belli bir hedef doğrultusunda modifiye edildiği ambalajlama yöntemi aktif ambalajlama olarak adlandırılmaktadır. Son yıllarda geliştirilen aktif ambalajlarda amaca bağlı olarak oksijen tutucular, etilen tutucular, karbondioksit

düzenleyiciler, antioksidan ve antimikrobiyal özellikteki maddeler ambalaj materyallerine dahil edilmektedir (Ozdemir ve Floros, 2004).

Antioksidanlar, singlet oksijenleri indirgeyerek ve serbest radikaller ile bağlanarak gıdaların oksidasyonunu azaltırlar. Oksidasyonu azaltmak için gıdaların antioksidan içeren aktif materyallerle ambalajlanması düşük miktarda antioksidan gereksinimi, doğrudan gıdanın yüzeyine etkisi ve uygulama kolaylığı nedeniyle, doğrudan gıdaya antioksidan eklenmesi yerine tercih edilmektedir (Sanches-Silva vd., 2014). Diğer yandan son yıllarda sentetik antioksidan maddeler yerine, doğal antioksidan içeren aktif ambalajlarla ilgili çalışmalar artmaktadır. Aktif ambalajlarda antioksidan etkisi, antioksidanın gıdanın içine salınımı ya da ortamdaki havadan ve gıdadan gelen oksijeni tutması ile sağlanır (Gómez-Estaca vd., 2014). Gıdaların oksidasyonunu azaltmak için modifiye atmosfer ve vakum paketlenme kullanımı endüstride yaygındır ancak bu yöntemlerde %100 oksijen çekimi çok zor ve ekonomik değildir. Ayrıca bu yöntemlerle gıdanın içinde çözünmüş halde bulunan oksijeni tamamen uzaklaştırmak mümkün değildir. Bu yüzden yapılan çalışmalar oksidasyonu engellemek için daha etkili ve ekonomik açıdan avantajlı olan antioksidan madde içeren aktif ambalajlamaya yönelmektedir (Tian vd., 2013).

Yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve güçlü mekanik özellikleri ile nanolifler, gıda ambalajlamasında umut vaadeden materyallerdir. Ayrıca elektroçirme yöntemi ile malzeme üretimi oda koşullarında gerçekleştiğinden ısıya duyarlı antioksidan maddeler için kullanımı avantajlıdır. Bu sebeple elektroçirme, antioksidan aktif ambalajlama için umut verici bir yöntemdir. Neo vd. (2013a) galik asit ve mısır proteininden nanolifler elde edilip yapılarını incelemiştir ancak ambalaj malzemesi olarak gıda üzerindeki etkisi incelenmemiştir. Bir başka çalışmada, antioksidan ve antimikrobiyal özelliğe sahip ahududu özütü ve soya proteini kullanılarak elde edilen nanoliflerin aktif ambalajlama malzemesi olarak kullanılabileceği belirtilmiş ama uygulanabilirliği test edilmemiştir (Wang vd., 2013). Ge vd. (2012) elektroçirme yöntemi ile enzim immobilizasyonu gerçekleştirip, elde edilen nanolifler ile kremalı pasta ve jelibonu ambalajlamıştır. Ambalaj tepe boşluğundaki kısa süre içerisinde azalan oksijen miktarı ölçülmüştür ancak bu çalışmada ürünlerin depolama süresince oksidasyonu incelenmemiştir. Literatürde, elektroçirme yöntemi ile elde edilen antioksidan yüklü nanoliflerin gıdaların raf ömrü üzerindeki etkisine dair bir çalışma bulunmamaktadır.

Ceviz yüksek yağ miktarına sahip olan bir gıdadır (52 - 70 g /100 g) ve toplam yağ asidi miktarının büyük bir çoğunluğu çoklu doymamış yağ asitlerinden (PUFA) oluşmaktadır (57.3-

76.6 g / 100g) (Zwarts vd., 1999). Yüksek PUFA miktarı, cevizin ciddi miktarda oksidasyona maruz kalmasına neden olmaktadır. Oksidasyonun başlıca sonuçları gıdanın tadının acılaşması, kokusunun ve renginin değişmesi ve besin değerinin düşmesidir (Sanches-Silva vd., 2014). Oksijen miktarı, depolama süresi, sıcaklığı ve ışık yağ oksidasyonunu etkileyen önemli faktörlerdir. Bu yüzden cevizin yağ oksidasyonunu azaltmak için yenilebilir filmler, vakum paketlenme, CO₂ ve azot püskürtme ve modifiye atmosfer paketlenme gibi yöntemler kullanılmaktadır (Science ve Royal, 2003). Ambalaj materyallerinin, depolama koşulları ve süresinin cevizin oksidasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir (Mexis vd., 2009; Bakkalbaş vd., 2012; Mehvar vd., 2012). Antioksidan maddeler kullanılarak elde edilen aktif ambalaj yağ oksidasyonunu yavaşlatmak için etkili bir yöntemdir. Kang vd. (2013) antioksidan madde içeren kaplamanın cevizdeki yağ oksidasyonu üzerindeki olan etkisini incelemiş ve soya proteini, karboksimetilselüloz ve antioksidan madde olarak kateşin ile kaplanan cevizlerde oksidasyonun azaldığını gözlemlemiştir. Ancak literatürde antioksidan madde içeren nanoliflerin cevizin oksidasyonuna etkisi ile ilgili çalışma bulunmamaktadır.

Bu projede elektroçirme yöntemiyle baklagil unları, HPMC ve galik asit kullanılarak nanolifler elde edilmiş ve elde edilen aktif ambalaj malzemesinin depolama süresince cevizin oksidasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Nanolif elde etmek için farklı içeriklerde hazırlanan çözeltiler yüzey gerilimi, reolojik özellikler ve çözelti iletkenliği açısından incelenmiş ve çözeltiler farklı koşullarda elektroçirme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen nanolifler morfolojik açıdan incelenip, en uygun çözelti özellikleri ve elektroçirme işlem parametreleri belirlenmiştir. Nanolifler ambalaj sistemine entegre edilerek cevizin ambalajlanmasında kullanılması ve cevizde oksidasyon düzeyini belirlemek için peroksit değeri, dien ve trien konjugasyon miktarı ve tiyobarbiturik asit (TBA) değeri hesaplanmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Mercimek unu, bezelye unu ve soya proteini Smart Chemical Trading Co. (Türkiye) tarafından temin edilmiştir. Polietilen oksit, PEO (molekül ağırlığı = 900,000 Da) ve hidroksil propil metil selüloz (HPMC) Sigma Aldrich Chemical Co.'dan (St. Louis, MO, ABD) satın alınmıştır. Tween 80 ve galik asit Merck'ten temin edilmiştir. Ceviz, yerel bir pazardan satın alınmıştır. Kloroform, asetik asit, potasyum iyodür (KI), 2-Tiobarbitürik asit (2-TBA reaktifi), bütanol, p-anisidin Sigma Aldrich Chemical Co.'dan (St. Louis, MO, ABD) satın alınmıştır.

3.2 Çözelti hazırlanması

3.2.1 Baklagil unları ve soya proteini içeren çözeltilerin hazırlanması

Farklı konsantrasyonlarda PEO manyetik karıştırıcı ile su içerisinde 24 saatte çözdürülmüştür. Daha sonra farklı miktarlarda bezelye unu, mercimek unu ve soya proteini PEO çözeltisine ilave edilmiş ve yüksek hızda homojenizatörle (IKA T25, Digital Ultra-Turrax, Staufen, Almanya) 9000 dev / dak hızda karıştırılmıştır. pH' nın lif oluşumuna etkisini görebilmek için çözeltilerin pH değerleri 1, 7, 10 ve 12 ye ayarlanmıştır. Protein denaturasyonunu sağlamak için çözeltiler 80°C' de 2 saat bekletilmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra %2 (ağırlık / hacim) oranında yüzey aktif madde (Tween 80) ilave edilmiştir.

3.2.2 HPMC çözeltisinin hazırlanması

Farklı konsantrasyonlarda PEO manyetik karıştırıcı ile su içerisinde 24 saatte çözdürülmüştür. Daha sonra, çözeltilere farklı miktarda HPMC ilave edilmiştir ve yüksek hızda homojenizatörle (IKA T25, Digital Ultra-Turrax, Staufen, Almanya) ile 9000 dev / dak hızda karıştırılmıştır. Çözeltilere % 2 (ağırlık / hacim) oranında yüzey aktif madde (Tween 80) ilave edilmiştir. Çeşitli konsantrasyonlarda PEO ve HPMC içeren çözelti, homojen çözeltiler elde etmek için oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı (MaxTir 500, Daihan Scientific, Seoul, Kore) ile 18 saat karıştırılmıştır.

3.2.3 Baklagil unu, soya proteini/HPMC çözeltilerinin hazırlanması

Farklı konsantrasyonlarda PEO, manyetik karıştırıcı ile su içerisinde 24 saatte çözdürülmüştür. Daha sonra farklı miktarlarda bezelye unu, mercimek unu ve soya proteini PEO çözeltisine ilave edilmiş ve yüksek hızda homojenizatörle (IKA T25, Digital Ultra-Turrax, Staufen, Almanya) 9000

dev / dak hızda karıştırılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri 10 ve 12'ye ayarlanmıştır. Protein denaturasyonunu sağlamak için çözeltiler 80°C' de 2 saat bekletilmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra %2 (ağırlık / hacim) oranında yüzey aktif madde (Tween 80) ilave edilmiştir. Daha sonra çözeltilere HPMC eklenip yüksek hızda homojenizatörle (IKA T25, Digital Ultra-Turrax, Staufen, Almanya) 9000 dev / dak hızda karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı (MaxTir 500, Daihan Scientific, Seoul, Kore) ile 18 saat karıştırılmıştır.

3.2.4 Galik asit yüklü baklagil unu, soya proteini ve HPMC çözeltilerinin hazırlanması

Galik asit (0.1 g/ml) %80 etanol/su çözeltisinde çözdürülmüştür ve hazırlanan çözeltilere eklenmiştir. Baklagil unu ve soya proteini içeren çözeltilerin pH değerleri 1 ve 12 ye ayarlanmıştır.

3.3 Mikroakışkanlaştırma

Yüksek basınçlı homojenizasyonun etkisini görmek amacıyla hazırlanan çözeltiler yüksek basınçlı homojenizatör (Sulflux, ILSHIN AUTOCLAVE) ile 1000 bar basınçta, farklı döngü sayılarında (1, 2, 3) işleme tabi tutulmuştur.

3.4 Çözelti özelliklerinin belirlenmesi

3.4.1 Reolojik özellikler

Çözeltilerin reolojik özellikleri paralel plakalı reometre (KINEXUS Lab+, Malvern) yardımıyla belirlenmiştir. Ölçümler 25° C de 1-100 s⁻¹ kayma hızı aralığında gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin reolojik özellikleri Üssel yasası modeli kullanılarak modellenmiş ve model sabitleri (kıvam ve akış davranış indeksi) hesaplanmıştır.

3.4.2 Elektriksel iletkenlik

Çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri iletkenlik ölçer (Inolab 7110, Almanya) kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür.

3.4.3 Yüzey gerilimi ölçümü

Yüzey gerilimi ölçümü ODTÜ Merkez Laboratuvarında yüzey gerilimi ölçüm cihazı (Attension Theta) kullanılarak hizmet alımı ile yapılmıştır.

3.5 Elektroğirme

Deneyler elektroęirme dűzeneęi (Nano-Web 103, Mersin, Tűrkiye) kullanılarak geręekleřtirilmiřtir. özeltiiler 11.53 mm iç çapa sahip metalik 21-gauge elik ięneye sahip 5 mL'lik bir řiringaya doldurulmuřtur. özeltiiler, elde edilen nanoliflerin morfolojik yapıları göz önünde bulundurularak ayarlanan elektroęirme kořullarında elektroęirme iřlemine tabii tutulmuřtur. Deneyler 25°C'de ve % 30-40 baęıl nemde geręekleřtirilmiřtir.

3.6 Nanoliflerin karakterize edilmesi

3.6.1 Morfolojik analiz

Elektroęirme ile elde edilen nanolifler hizmet alımı ile ODTű Merkezi Laboratuvarında Taramalı Elektron Mikroskopu (JSM-6400-NORAN, Tokyo, Japonya) ile incelenmiştir. Görüntüler 10000x büyütme oranlarında alınmıştır. Ortalama lif çapı rastgele alınan 100-200 lifin çaplarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.6.2 Su buharı geçirgenliği

Elde edilen filmlerin su buharı geçirgenliği, ASTM metodu E96 kullanılarak hesaplanmıştır (Busolo vd., 2009). Su dolu kapların ağzı elde edilen lifler ile kapatılıp, kaplar kontrollű çevresel şartlarda saklanmıştır. Sabit ağırlık elde edilene kadar belirli aralıklarla ağırlık ölçümü yapılmıştır. Su buharı geçirgenlik miktarı (SBG) (g mm/kPa h m²) Eřitlik (1) ile hesaplanmıştır.

$$SBG = \frac{W x}{t A S (R1 - R2)} \quad (1)$$

3.6.3 Renk analizi

Renk ölçümleri CIE renk skalasında L*, a* ve b* olarak ölçülmüştür. Nanoliflerin renk ölçümü için renk okuyucu (Minolta, CR10, Osaka, Japan) kullanılmıştır. Eşitlik (2) kullanılarak ΔE* hesaplanmıştır.

$$\Delta E^* = [(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2]^{1/2} \quad (2)$$

BaSO₄ referans olarak alınacak olup BaSO₄ 'in L*, a*, and b* değerleri, L₀, a₀, and b₀ olarak temsil edilmektedir.

3.6.4 Gözenek boyutu dağılımı

Nanoliflerin gözenek boyutu dağılımı, civa porozimetre (Poremaster 60, Quantichrome Corp., Florida, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. Analiz için yaklaşık 1 g nanolif kullanılmıştır. Ölçümler 0-50 psia basınç aralığında yapılmıştır ve hesaplamalar için civanın yüzey gerilimi 480 erg / cm² ve temas açısı 140° olarak alınmıştır.

3.6.5 Galik asit yükleme verimi

İlk olarak 10 mg nanolif 25 ml %80 etanol-su karışımında çözdürülmüştür. Daha sonra nanoliflerin içerdiği galik asit miktarı UV / VIS spektrofotometresi (UV 2450, Shamadzu, Kolombiya) kullanılarak 760 nm dalga boyunda Folin-Ciocalteau metodu kullanılarak belirlenmiştir. Yükleme verimi (YV) Eşitlik (3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$YV (\%) = (\text{Hesaplanan galik asit konsantrasyonu}) / (\text{Teorik galik asit konsantrasyonu}) \times 100 \quad (3)$$

3.6.6 Galik asit yüklü nanoliflerin antioksidan aktivitesi

Nanoliflerin antioksidan aktivitesi, DPPH' (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) yöntemi modifiye edilerek belirlenmiştir (Yen ve Duh, 1994). Nanolifler 50 ml etanol / su çözeltisi (80:20) içinde çözdürülmüştür. 3.9 mL 25 ppm DPPH' radikal çözeltisi (2.5 mg DPPH' / 100 mL metanol) ve 100 µl metanol karıştırılıp UV / VIS spektrofotometresi (UV 2450, Shamadzu, Kolombiya) kullanılarak 517 nm'de absorpsiyon (A₁) ölçülmüştür. Metanol şahit olarak kullanılmıştır. Daha sonra, örnekten 100 µL alınmış ve üzerine 3,9 mL 25 ppm DPPH' solüsyonu (2.5 mg DPPH' / 100 ml MetOH) ilave edildikten sonra tepkime sabit duruma gelinceye dek oda sıcaklığında, karanlıkta 2 saat bekletilmiştir. Tepkime sonucunda oluşan rengin absorpsiyonu (A₂), UV / VIS spektrofotometresi (UV 2450, Shamadzu, Kolombiya) kullanılarak 517 nm' de ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisi kullanılarak, sırasıyla A₁ ve A₂ için konsantrasyonlar (C₁ ve C₂) bulunmuştur. Daha sonra antioksidan aktiviteler (AA) Eşitlik (4) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$AA(\text{mg DPPH/g kuru ağırlık}) = \frac{C_1 - C_2}{W_{\text{örnek}}} \times V \quad (4)$$

C₁ örnek ve DPPH' çözeltisinin karıştırılmasından hemen sonra ölçülen konsantrasyon, C₂ ise karıştırıldıktan 2 saat sonra ölçülen konsantrasyondur. V çözeltinin hacmi (ml) ve W_{örnek} nanolif miktarıdır (gr).

3.7 Cevizin ambalajlanması ve oksidasyon analizi

3.7.1 Aktif ambalajlama ve hızlı oksidasyon testi

Galik asit içeren HPMC bazlı nanolifler 90 µm kalınlığa sahip polyamid / polietilen (PA / PE) içinde sabitlenmiş ve 30 g ceviz içeren ambalaj sabit ısı yalıtkanla kapatılmıştır. Ayrıca galik asit yüklü HPMC ve mercimek unu bazlı nanolifler hazırlanan polilaktik asit (PLA) film tabakaları üzerine biriktirilmiş ve elde edilen tabakalar ısı yapıştırma işlemi ile yapıştırılarak ceviz ambalajlanmıştır. Hızlı oksidasyon testi için, paketler 21 gün boyunca 40 ° C'ye ayarlanmış inkübatörde depolanmıştır. Işığın oksidasyon üzerine etkisini elimine etmek için depolama süreci karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. 7.ve 21. günde örnek alınmıştır. Nanolif içermeyen paketler kontrol olarak kullanılmıştır.

3.7.2 Oksidasyon analizleri

3.7.2.1 Cevizden Yağın Çıkarılması

Ambalajlanan ceviz, kahve değirmeni (Fakir, Almanya) ile öğütülmüştür. Öğütülen cevize miktarının 10 katı kadar hekzan eklenilerek 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı (MaxTir 500, Daihan Scientific, Seul, Kore) yardımı ile karıştırılmıştır. Hekzan-ceviz karışımı süzöldükten sonra 15 dakika boyunca 4000 dev/dk da santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Daha sonra, hekzan 40°C' de döner buharlaştırıcı (Heidolph Laborota, Schwabach, Almanya) kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Elde edilen yağlar numune şişelerine aktarılmış, azot altında kapatılmış ve kullanılıncaya kadar -80 ° C'de saklanmıştır.

3.7.2.2 Peroksit Değeri:

Peroksit değeri yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 gr yağdaki aktif oksijenin mikrogramı olarak adlandırılır. Peroksit değeri, AOAC metodu ile belirlenmiştir (AOAC,1998). Cevizden elde edilen yağdan alınan 5 gr örnek üzerine 30 ml kloroform-asetik asit karışımı (2:3 v/v) ilave edilerek çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra 1 ml doymuş potasyum iyodür (KI) ilave edilerek 5 dakika süre ile karanlıkta çalkalanmıştır. Elde edilen çözeltiliye 30 ml distile su ve 1 mL %1'lik (1 g/100 mL su) nişasta çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra 0,01 N sodyum tiyosülfat (NaS₂O₃) çözeltisi ile renksiz hale gelinceye kadar titre edilmiştir. Peroksit değeri, Eşitlik (5) kullanılarak hesaplanmıştır. Şahit çözelti olarak yağ içermeyen örnek kullanılmıştır.

$$\text{Peroksit değeri (meqO}_2\text{/kg yağ)} = \frac{(S-B) \times N \times 1000}{M} \quad (5)$$

S: Titrasyonda harcanan çözeltinin hacmi, ml

B: Titrasyonda şahit için harcanan çözeltinin hacmi, ml

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

M: Örnek miktarı, gr

3.7.2.3 Dien ve trien konjugasyonu

Birincil oksidasyon ürünleri olan konjuge dienlerin oluşumu 232 nm'de, ikincil oksidasyon ürünleri olan konjuge trien hidroperoksitlerin oluşumu ise 270 nm'de UV absorpsiyon ile doğru orantılıdır. Örneklerden elde edilen yağlar hekzan ile çözülerek 25 mL'ye tamamlanmış ve UV/VIS spektrofotometresi (UV 2450, Shamadzu, Kolombiya)'de okunan absorbans konjugasyon değeri olarak belirtilmiştir (Anonymous, 1989). Elde edilen absorbans değerleri kullanılarak dien ve trien konjugasyonu Eşitlik (6) ve (7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Dien konjugasyonu} = (A \cdot V) / m \quad (6)$$

$$\text{Trien konjugasyonu} = (A \cdot V) / m \quad (7)$$

A: 232 nm ve 270 nm'de okunan absorbans değerleri

V: örnek hacmi (ml)

m: örnek miktarı (mgr)

3.7.2.4 Tiyobarbiturik asit (TBA) değeri

Tiyobarbitürik asit reaktif maddeler (TBARS) değerleri AOCS (1998) yöntemine göre belirlenmiştir. Yağ (50-100 mg) 25 mL'lik bir volümetrik balonda tartılıp 1-butanol ile tamamlanmıştır. 5 mL çözelti, 5 mL 2-TBA reaktifi (250 mL 1-butanol içinde 500 mg 2-TBA) ile karıştırılmıştır. Hazırlanan örnekler 95 °C'de termostatlı bir su banyosunda 2 saat süre ile bekletilmiştir. Çıkarılan örnekler buz banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra örneklerin absorbans değerleri UV/VIS spektrofotometresi (UV 2450, Shamadzu, Kolombiya) kullanılarak 532 nm' de ölçülmüştür. TBARS değerleri Eşitlik (8) kullanılarak belirlenmiştir.

$$TBARS \left(\frac{\text{mgr malondialdehit}}{\text{g örnek}} \right) = \frac{50 \times A_{532}}{m} \quad (8)$$

A_{532} okunan absorbans değeri, m ise örnek ağırlığı (mgr).

3.7.2.5 p-Anisidin değeri

p-Anisidin değeri (AnV), IUPAC yöntemi 2.504'e (IUPAC, 1987) göre belirlenmiştir. Yağ örnekleri 25 ml izooktan içerisinde çözölmüş ve çözeltinin absorbansı UV/VIS spektrofotometresi (UV 2450, Shamadzu, Kolombiya) kullanılarak 350 nm' de ölçölmüştür. 5 ml yağ çözeltisi ve 5 ml çözöcü ayrı iki test tüpüne konulmuştur. 1 ml anisidin çözeltisi (0.25 g p-anisidin/100 ml glasiyal asetik asit) reaktifi tüplere eklenmiştir. 10 dk sonra yağ çözeltisinin ve şahit çözeltinin absorbansları 350 nm'de ölçölmüştür.

$$p - AV. = \frac{25 \times (1.2A_s - A_b)}{m} \times DF \quad (9)$$

p-AV. : p-Anisidin değeri

A_s: yağ çözeltisinin p-anisidin reaktifi ile tepkimesi sonucu ölçölen absorbans

A_b: yağ çözeltisinin absorbansı

m: numunenin ağırlığı (gr)

DF: seyreltme faktörü

3.7.2.6 Totoks değeri

Peroksit değerindeki azalma, peroksitlerin bozunması ve ikincil oksidasyon ürünlerine dönüştmesi ile gerçekleşir. p-anisidin analizi ikincil oksidasyon ürünlerini saptamak için yapılmaktadır. Bu sebeptendir ki, oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde, peroksit ve ikincil oksidasyon değerleri toplamını veren totoks değeri hesaplanmaktadır. Totoks değeri Eşitlik (10) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Totoks\ değeri = 2 \times PV + p - AV \quad (10)$$

PV peroksit değeri ve P-AV p-Anisidin değeridir.

3.7.3 Duyusal analiz

Cevizin depolama süresince duyusal değerlendirmesi 10-12 kişilik panelist grubu ile yapılmıştır. Panelistlere her uygulama için iki yarım ceviz 3 farklı rakamla kodlanmış olarak sunulmuştur. Panelistlerden 9'luk skala üzerinde tat yoğunluklarını (1: acı tat ve 9: normal tat) belirlemeleri istenmiştir. Ürünün genel kabul edilebilirliği 9 noktalı hedonik ölçekte değerlendirilmiştir. Burada 9=çok beğendim ve 1=hiç beğenmedim olarak alınmıştır.

3.8 İstatiksel analiz

Varyans analizi (ANOVA), MINITAB (Versiyon 16, State College, PA, ABD) kullanılarak yapılmıştır. Eğer anlamlı farklılıklar bulunursa, karşılaştırmalar için Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılmıştır ($p \leq 0.05$).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Baklagil unu bazlı nanolif üretimi

4.1.1 Baklagil unu bazlı nanolif üretimi ön denemeleri

Bu çalışmada, nanolif üretimi için bezelye unu ve mercimek unu kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar, biyopolimer esaslı nanolif üretiminde çözeltilerin elektroçizme özelliğini artırmak için taşıyıcı polimer olarak PEO'nun etkili olduğunu göstermiştir (Anu Bhushani ve Anandharamkrishnan, 2014). Bu sebeple, çözeltilere PEO eklenmesine karar verilmiştir. Başlangıç olarak, bezelye unu-PEO içeren çözeltiler için %5, %10, %20 ve %30 (ağırlık/hacim) konsantrasyonlardaki un çözeltisi ve ön deneylerle belirlenen konsantrasyondaki PEO çözeltisi (%3) ayrı ayrı hazırlanıp, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60 ve 30:70 hacim oranlarında karıştırılmıştır. Çözücü olarak su kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin elektroçizme işlemine uygunluklarına ön denemeler yapılarak karar verilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Farklı konsantrasyonlarda bezelye unu ve %3 PEO çözeltisinin farklı hacim oranlarında karıştırılması ile elde edilen çözeltilerin elektroçizmeye uygunlukları

Bezelye Unu Çözeltisi/PEO Çözeltisi	%5 Bezelye Unu Çözeltisi	%10 Bezelye Unu Çözeltisi	%20 Bezelye Unu Çözeltisi	%30 Bezelye Unu Çözeltisi
90 : 10	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil
80 : 20	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil
70 : 30	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil
60 : 40	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil

50 : 50	Uygun	Uygun değil	Uygun değil	Uygun değil
40 : 60	Uygun	Uygun	Uygun değil	Uygun değil
30 : 70	Uygun	Uygun	Uygun değil	Uygun değil

Protein çözeltilerinin PEO çözeltileri içinde homojen dağılmaması ve elde edilen karışımların düşük akışkanlığa sahip olması nedeniyle, çözeltilerin elektroçirme işlemi için uygun olmadıklarına karar verilmiştir. %20 ve %30 bezelye unu çözeltileriyle hazırlanan karışımlarda hiçbir oranda, %10 bezelye unu kullanılarak hazırlanan çözeltilerde ise 40:60 oranına kadar uygunluk gözlenememiştir. Bezelye unu çözelti konsantrasyonu %5'e azaltıldığında 50:50, 40:60 ve 30:70 oranları uygun bulunmuştur. Hazırlanan karışımlardan nanolif elde edilme ihtimali en yüksek olduğu düşünülen %5 bezelye unu ve %3 PEO çözeltisinin 30:70 oranındaki karışımı seçilmiş ve elektroçirme işlemi uygulanmıştır. Ancak elde edilen SEM görüntüsünde yoğun boncuk oluşumu gözlenmiştir.

Diğer oranlarla hazırlanan çözeltilerde ise düzenli akış rejimi elde edilememiştir. Yüzey gerilimi elektroçirme yöntemi için önemli bir çözelti özelliğidir. Elektroçirme işleminin gerçekleşebilmesi için, uygulanan voltajın çözeltinin yüzey gerilimini etkisiz hale getirmesi gerekmektedir. Bu sebeple, düşük yüzey gerilimine sahip çözeltiler, homojen nanolif üretimi için avantajlıdır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Elektroçirme işleminin başarı ile gerçekleştirilememesinin, çözeltilerin yüzey geriliminden kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. %5 ve %10 bezelye unu içeren çözeltiler, %3 ve %4 PEO çözeltileriyle 30:70 oranlarında karıştırılmış ve hazırlanan çözeltilerin yüzey gerilimleri ölçülmüştür (Tablo 2).

Tablo 2. Çözeltilerin yoğunluk değerleri ve yüzey gerilimleri

Çözelti İçeriği	Yoğunluk(g/ml)	Yüzey Gerilimi (mN/m)
%3 PEO	1,00	59
%4 PEO	1,06	58
%3 PEO + %5 BUÇ*	1,13	58
%3 PEO + %10 BUÇ	1,00	54
%4 PEO + %5 BUÇ	1,00	56

***BUÇ: Bezelye Unu Çözeltisi**

Literatür araştırmaları sonucu, yüzey gerilimini azaltmanın boncuksuz nanolif üretimine yardım ettiği görülmüştür (Son vd., 2004). Yüzey gerilimini düşürmek için yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır (Tayi vd., 2014). Bu bilgi ışığında, yüzey gerilimini azaltmak için çözeltiye emülgatör eklenmesi düşünölmüştür. Emülgatör çeşidine karar verebilmek için %10 bezelye unu ile %3 PEO çözeltileri 30:70 oranında karıştırılarak elde edilen çözeltiye farklı miktarlarda sodyum kazeinat, lesitin ve Tween80 (Tw80) eklenmiştir. Çözeltilerin yoğunluk değerleri ve yüzey gerilimleri Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. %10 Bezelye unu çözeltisi ile %3 PEO çözeltilerinin 30:70 oranında karıştırılması ile elde edilen çözeltilere eklenen farklı emülgatörlerin yoğunluk ve yüzey gerilimine etkisi

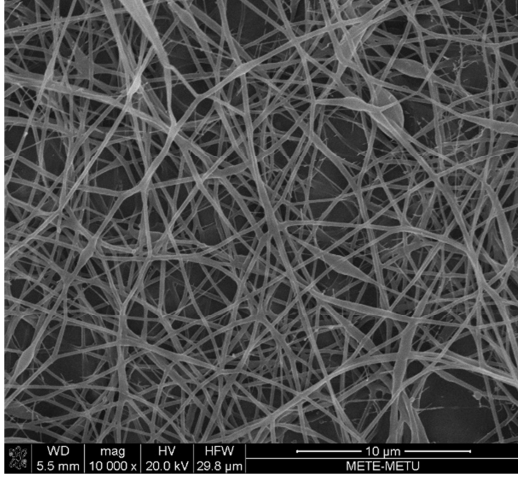
Emülgatör	Yoğunluk (g/ml)	Yüzey Gerilimi (mN/m)
%2 Sodyum kazeinat	0,93	46
%2 Lesitin	1,00	56
%2 Sodyum kazeinat+%2 Lesitin	0,87	51
%2 Tw80	1,00	42
%4 Tw80	1,00	42

Tablo 3'de görüldüğü gibi Tw80'le hazırlanan karışımların en düşük yüzey gerilimine sahip olduğu bulunmuş ve ilerleyen çalışmalarda kullanılmak üzere emülgatör olarak Tw80 seçilmiştir. %2 Tw80 kullanılarak hazırlanan çözelti, farklı koşullarda elektroeğirme işlemine tabi tutulmuştur (Tablo 4). Ancak boncuksuz homojen nanolif üretimi gerçekleştirilememiştir.

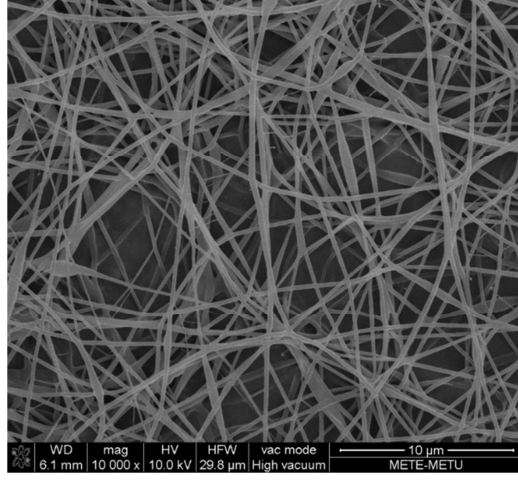
Tablo 4. %10 Bezelye unu çözeltisi ve %3 PEO çözeltisinin 30:70 oranında karıştırılması ve %2 Tween80 emülgatörü eklenmesiyle hazırlanmış çözeltiye uygulanan elektroejirme koşulları

Şırınga - Toplayıcı Plaka Arası Uzaklık (cm)	Voltaj (kV)	Akış Hızı (ml/sa)
10	17	1,3
10	10	1,3
30	13	0,5

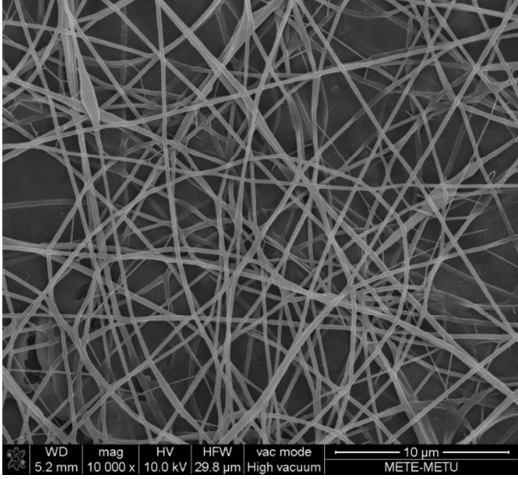
Yapılan ön deneylerden sonra hazırlanan çözeltilerin yeterince homojen olmadığı kanısına varılmış ve taşıyıcı polimer çözeltisinin önceden hazırlanıp baklagil unlarının çözeltiye direkt olarak ilave edilmesine karar verilmiştir. Ayrıca projede planlandığı gibi çözeltilere %0,5 HPMC eklenmiştir. Hazırlanan farklı orandaki PEO çözeltilerine yeni karıştırma yöntemi ile farklı oranlarda bezelye ve mercimek unları karıştırılmış ve elde edilen nanoliflerde SEM analizi yapılmıştır. Çözeltilerin homojenliğinin artırılmasından sonra boncuksu yapılar tamamen yok edilip homojen lifler elde edilememesine rağmen, önceki sonuçlara kıyasla homojen nanolif üretimine daha çok yaklaşılmıştır. Bu sebeple, çözeltideki biyopolimerlerin çözünürlüğünün artırılması gerektiğine karar verilmiştir. Bezelye ve mercimek unlarının yaklaşık %25-30' u proteindir. Yapılan literatür araştırmaları sonucu, proteinlerin izoelektrik noktalarından uzaklaştıkça çözünürlüklerinin arttığı görülmüştür (Malik ve Saini, 2017). Bezelye ve mercimek proteinlerinin izoelektrik noktaları 4,5 (Barac vd., 2010; Bamdad vd., 2009) olarak belirlenmiş ve çözeltilerin alkali koşullarda (pH10 ve pH12) hazırlanmasına karar verilmiştir. Çözeltilerin pH değerini artırmak için 0,2 M NaOH çözeltisi, un-PEO çözeltisine karıştırılarak pH değeri yükseltilmiştir. Şekil 1 ve 2'de görüldüğü gibi, çözeltilerin alkali koşullarda hazırlanması proteinlerin çözünürlüğünü arttırmış ve homojen nanolifler elde edilebilmiştir.



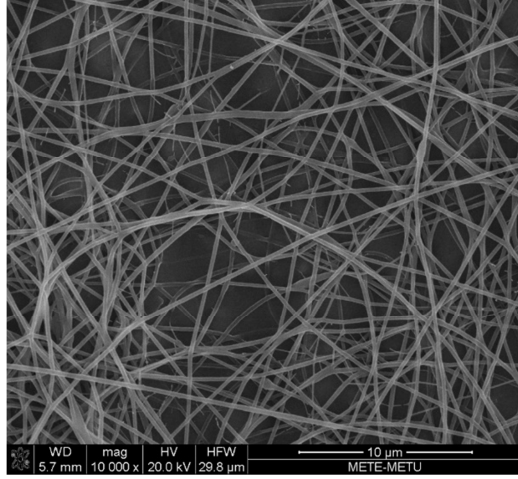
A



B

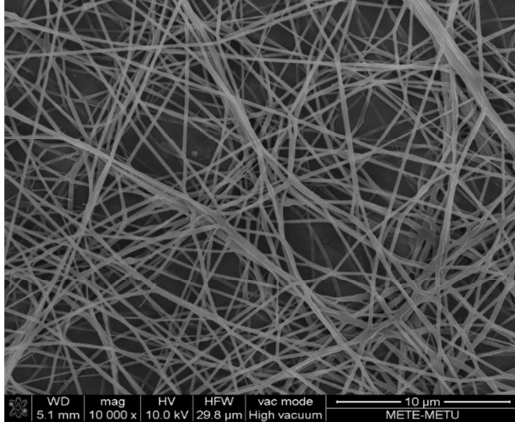


C

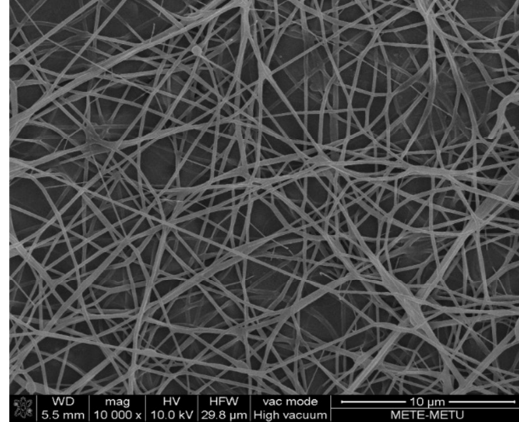


D

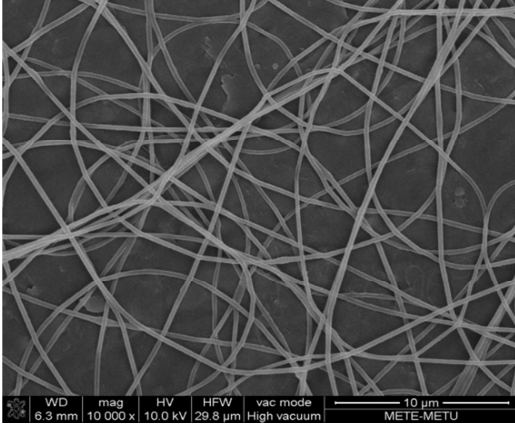
Şekil 1. %0,5 HPMC ve %2 Tw80 kullanılarak hazırlanan farklı PEO : Bezelye unu oranları ve pH'lardaki çözeltilerden elde edilen SEM görüntüleri. A: 2,5:1,5, pH 10 ; B: 2,5:1,5, pH 12; C: 3,5:1, pH 10; D: 3,5:1, pH 12.



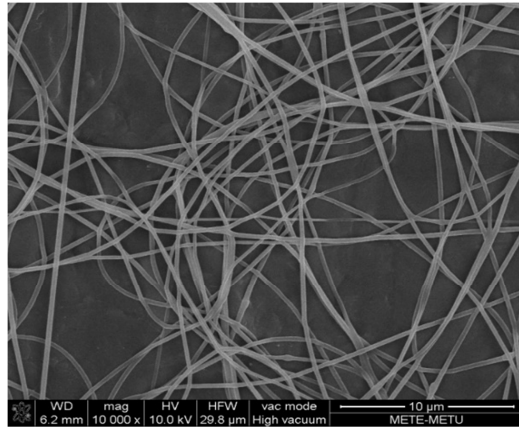
A



B



C



D

Şekil 2. %0,5 HPMC ve %2 Tw80 kullanılarak hazırlanan farklı PEO : Mercimek unu oranları ve pH'lardaki çözeltilerden elde edilen SEM görüntüleri. A: 3,5:1, pH 10 ; B: 3,5:1, pH 12; C: 3,5:2, pH 10; D: 3,5:2 pH 12.

4.1.2 pH değişiminin baklagil unu çözeltileri özellikleri ve nanolif yapısına etkisi

pH değiştirilerek homojen nanolif üretimi sağlandıktan sonra bu değişimin elde edilen çözeltilerin viskozite ve iletkenlik gibi fiziksel özelliklere etkilerini görebilmek, aynı zamanda elde edilen nanoliflerin çaplarına etkilerini gözlemleyebilmek için daha önceden denenmiş olan çözeltiler hazırlanmıştır. %3,5 PEO çözeltisine ayrı ayrı %1 ve %2 oranlarında baklagil unları karıştırılmış ve hazırlanan karışımlara %2 Tw80 ve %0,5 HPMC ilave edilmiştir. Çözeltilerin pH'sı 7, 10 ve 12'ye ayarlanmıştır.

4.1.2.1 pH değişiminin çözeltinin reolojik özelliklerine etkisi

Tablo 5 ve 6'da görüldüğü gibi çözeltilerin akış özellikleri "Üssel Model" e uymaktadır. Hem bezelye unu hem de mercimek unu içeren çözeltiler "kayma kuvvetiyle incelen akışkan"

davranışı göstermektedir ($n < 1$). Ayrıca pH'nın önemli derecede etkisi görülmektedir. Bezelye unu içeren çözeltilerin pH değeri arttıkça kıvam katsayısının (k) arttığı görülürken, mercimek unu içeren çözeltilerde azalış görülmüştür. Görünür viskozite (η) ile kıvam katsayı değeri doğru orantılıdır ($\eta = k\dot{\gamma}^n$). Vega-Lugo ve Lim, (2012) çalışmasında, nanolif üretimi için peynir altı suyu proteinini asidik, nötr ve bazik şartlarda hazırlamış ve çözeltilerin viskozitelerini hesaplamıştır. Bazik koşullarda hazırlanan çözeltinin nötr olana göre daha yüksek viskozite değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Yüklenmiş proteinler PEO'nun oksijenleriyle birleşirler ve çözeltinin viskozitesini artırırlar. Aynı zamanda alkali koşullarda globüler proteinler daha iyi dağıldıkları için protein-PEO etkileşimi de artar. Bu da viskoziteyi arttıran nedenlerden biridir (Vega-Lugo ve Lim, 2012). Tam tersi, bir başka çalışmada ise, farklı pH değerlerinde hazırlanan soya protein çözeltilerinin viskozite değerlerinin pH arttıkça azaldığı bulunmuştur (Cho vd., 2010). Bunun sebebi yüksek pH değerlerinde proteinlerin birbirleri ile bağlarının zayıflaması olarak açıklanmıştır. Bu projede kullanılan baklagil unları %22 oranında protein içermektedir. Yapılan çalışmalardan da görüldüğü üzere, pH'nın viskozite üzerine olan etkisi protein çeşidine göre değişkenlik göstermektedir.

Tablo 5. pH değişiminin, farklı oranlarda bezelye unu, %0,5 HPMC, %3,5 PEO ve %2 Tween80 içeren çözeltilerin viskozitesine ve nanolif çapına olan etkileri

Bezelye unu miktarı (%)	pH	k (Pa s ⁿ)	n	Çap (nm)	Nanolif Morfolojisi
1	7	1,138±0.03 ^{e*}	0,942 ^a	X	**BO
1	10	1,746±0.02 ^{cd}	0,933 ^{ab}	179±3 ^d	***HNO
1	12	1,851±0.04 ^c	0,908 ^c	233±3 ^c	HNO
2	7	1,511±0.11 ^d	0,926 ^b	X	BO
2	10	2,536±0.02 ^b	0,894 ^d	238±4 ^b	HNO
2	12	2,803±0.07 ^a	0,888 ^d	250±3 ^a	HNO

*Farklı harflere sahip değerler istatistiksel açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$).

**BO: Boncuk Oluşumu

***HNO: Homojen Nanolif Oluşumu

Tablo 6. pH değişiminin, farklı oranlarda mercimek unu, %0,5 HPMC, %3,5 PEO ve %2 Tween80 içeren çözeltilerin viskozitesine ve nanolif çapına olan etkileri

Mercimek unu miktarı (%)	pH	k(Pa s ⁿ)	n	Çap (nm)	Nanolif Morfolojisi
1	7	1,859±0.035 ^c	0,916 ^b	X	**BO
1	10	1,294±0.075 ^d	0,944 ^a	210±4 ^c	***HNO
1	12	1,428±0.032 ^d	0,939 ^a	223±3 ^{bc}	HNO
2	7	2,937±0.036 ^a	0,879 ^e	X	BO
2	10	2,358±0.010 ^b	0,895 ^d	254±5 ^a	HNO
2	12	2,016±0.047 ^c	0,906 ^c	231±3 ^b	HNO

*Farklı harflere sahip değerler istatistiksel açıdan farklıdır (p≤0,05).

**BO: Boncuk Oluşumu

***HNO: Homojen Nanolif Oluşumu

4.1.2.2 pH değişiminin nanolif yapına etkisi

pH artışının nanolif çapında artışa sebep olduğu bilinmektedir (Lu vd., 2006). Bezelye unu ile hazırlanan çözeltilerde bu davranış gözlemlenmektedir. Bu değişimin sebebi viskozitenin pH değerinin artmasıyla artmış olmasıdır. Viskozitenin artması jet yolunun kılınmasına neden olmaktadır. Böylece eğirme sırasında oluşan jet fazla uzayamamakta ve çapı artmaktadır (Zhu vd., 2007). pH değeri arttıkça % 2 mercimek unu içeren çözeltilerin ortalama nanolif çaplarının azaldığı görülmüştür, ancak %1 mercimek unu içeren karışımlarda aynı eğilim görülmemektedir (Tablo 6). %2 oranında un içeren çözeltilerin içerdiği protein daha fazladır. Protein oranı arttıkça pH'nın çözeltilerin çözünürlüğüne olan etkisi artmaktadır (Monahan vd., 1995). Cho vd. (2012) soya proteini izolatu ve PVA karışımından elektroegirme yöntemi kullanarak elde ettiği nanoliflerin mekanik özellikleri ve biyoçözünürlüğü üzerine yaptığı çalışmada pH değeri arttıkça proteinlerin denatürasyonunun artmasından dolayı daha düşük çaplarda nanolifler elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca pH değeri değiştikçe çözeltilerin reolojik özellikleri değişmektedir. Viskozitenin nanolif çapını doğru orantılı şekilde etkilediği gözlenmektedir (Haider vd., 2015). Tablo 5 ve 6'da nanolif çaplarında meydana gelen değişimin reolojik özelliklerinde meydana gelen değişim ile de paralellik gösterdiği görülmektedir.

4.1.2.3 pH değişiminin çözeltinin elektrik iletkenliğine etkisi

Çözeltilerin pH'sının değiştirilmesi protein üzerindeki net yükü değiştirmektedir (Vega-Lugo ve Lim, 2012). Bezelye ve mercimek proteinlerinin izoelektrik noktaları yaklaşık 4,5 (Barac vd., 2010; Bamdad vd., 2009) olduğundan, alkali koşullarda negatif yükle yükleneceklerdir. Bu bilgiye dayanarak çözelti içindeki yüklü madde miktarı arttığında çözeltinin elektrik iletkenliğinin

de artması beklenmektedir. Beklenildiği gibi (Tablo 7 ve Tablo 8) çözeltilerin bazik özelliği arttırıldıkça çözeltinin elektrik iletkenliğinde artış gözlenmiştir.

Tablo 7. pH değişiminin, farklı oranlarda bezelye unu, %0,5 HPMC, %3,5 PEO ve %2 Tween80 içeren çözeltilerin elektrik iletkenliğine etkisi

Bezelye unu miktarı (%)	pH	İletkenlik (mS/cm)
1	7	0,461 ^{b*}
1	10	0,660 ^{ab}
1	12	0,986 ^{ab}
2	7	0,647 ^{ab}
2	10	1,072 ^{ab}
2	12	1,355 ^a

*Farklı harflere sahip değerler istatistiksel açıdan farklıdır (p≤0,05).

Tablo 8. pH değişiminin, farklı oranlarda mercimek unu, %0,5 HPMC, %3,5 PEO ve %2 Tween80 içeren çözeltilerin elektrik iletkenliğine etkisi

Mercimek unu miktarı (%)	pH	İletkenlik (mS/cm)
1	7	0,342 ^{c*}
1	10	0,530 ^{bc}
1	12	1,042 ^{ab}
2	7	0,572 ^{bc}
2	10	0,818 ^{abc}
2	12	1,255 ^a

*Farklı harflere sahip değerler istatistiksel açıdan farklıdır (p≤0,05).

4.1.3 Polimer konsantrasyonunun çözeltinin reolojik özelliklerine ve nanolif çapına etkisi

Baklagil unu konsantrasyonunun nanolif çaplarına olan etkisini gözlemleyebilmek için %1, %1,5 ve %2 oranlarında bezelye ve mercimek unu ve %3,5 PEO ve %0,5 HPMC kullanılarak üç farklı çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin reolojik özellikleri incelenmiş ve elde edilen nanoliflerin çapları ölçülmüştür.

4.1.3.1 Baklagil unu konsantrasyonunun çözeltinin reolojik özelliklerine ve nanolif çapına etkisi

Tablo 9 ve Tablo 10, farklı baklagil unu konsantrasyonlarının çözeltilerin reolojik özelliklerine ve nanolif çaplarına olan etkisini göstermektedir. Peyniraltı suyu proteiniyle yapılan bir çalışmada da görülen sonuçlara benzer olarak çözelti içerisindeki baklagil unu konsantrasyonları arttıkça, nanoliflerin çaplarında artma görülmüştür (Tablo 9 ve 10). Bunun nedeni çözeltinin içindeki toplam polimer miktarının artmasıdır (Sullivan vd., 2014). Çözeltideki protein konsantrasyonu arttıkça, çözelti viskozitesinin arttığı bilinmektedir (Vega-Lugo ve Lim, 2012). Protein oranının artması çözelti içindeki biyopolimer miktarının artması demektir. Çoğu biyopolimerin hidrojen bağı yapma eğiliminin oldukça yüksek olması da viskozitenin artmasının sebebidir (Kriegel vd., 2008). Bezelye ve mercimek unu çözeltilerinden elde edilen sonuçlar bu bilgiyi doğrulamaktadır (Tablo 9 ve 10).

Tablo 9. Aynı koşullarda* hazırlanmış farklı miktarda bezelye unu içeren çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n) ve elde edilen nanoliflerin çapları

Bezelye unu miktarı (%)	k(Pa s ⁿ)	N	Çap (µm)
1	1,723 ^{c**}	0,939 ^a	0,179±0,003 ^c
1,5	2,134 ^b	0,912 ^b	0,225±0,003 ^b
2	2,517 ^a	0,897 ^c	0,238±0,005 ^a

*Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

**Farklı harflere sahip sütunlar istatistik açıdan farklıdır (p≤0,05)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe:30 cm

Voltaj:11-12kV

Akış Hızı: 0,4 mL/sa

Tablo 10. Aynı koşullarda* hazırlanmış farklı miktarda mercimek unu içeren çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n) ve elde edilen nanoliflerin çapları

Mercimek unu miktarı (%)	k(Pa s ⁿ)	N	Çap (µm)
1	1,275 ^{c**}	0,950 ^a	0,210±0,004 ^c
1,5	1,752 ^b	0,923 ^b	0,230±0,004 ^b
2	2,137 ^a	0,911 ^c	0,254±0,005 ^a

*Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

**Farklı harflere sahip sütunlar istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe:30 cm, Voltaj:11-12kV, Akış Hızı: 0,4 mL/sa

4.1.3.2 HPMC konsantrasyonunun çözeltinin reolojik özelliklerine ve nanolif çapına olan etkisi

Çözeltideki HPMC konsantrasyonu arttıkça, çözeltinin viskozitesinin arttığı bilinmektedir. Çünkü HPMC molekülleri, moleküller arası hidrojen bağı yapan çok sayıda hidroksil grubu içermektedir. Bu da HPMC moleküllerinin su molekülleriyle bağ yapmasını oldukça kolaylaştırmakta, çözeltinin su tutma kapasitesini arttırmakta ve çözelti viskozitesinin artmasına neden olmaktadır (Lim vd., 2010). Bezelye ve mercimek unu çözeltilerinden elde edilen sonuçlar bu bilgiyi doğrulamaktadır. HPMC konsantrasyonu %0,25'ten %1,0'a artırıldığında çözeltilerin kıvam katsayı değerlerinde artış gözlenmektedir (Tablo 11 ve Tablo 12).

Tablo 11. Aynı koşullarda* hazırlanmış farklı miktarda HPMC ve bezelye unu içeren çözeltilerin kıvam katsayısı (k), akış davranış indeksi (n) ve elde edilen nanoliflerin çapları

Bezelye unu konsantrasyonu (%)	HPMC (%)	k (Pa s ⁿ)	n	Çap (nm)
1	0,25	1,349±0.087 ^{d**}	0,923 ^a	177±4 ^c
1	0,5	1,746±0.020 ^d	0,933 ^a	179±3 ^c
1	1,0	3,336±0.210 ^a	0,871 ^d	239±4 ^a
2	0,25	2,039±0.025 ^{cd}	0,913 ^{ab}	217±3 ^b
2	0,5	2,536±0.020 ^{bc}	0,894 ^{bc}	238±4 ^a

2 1,0 2,903±0.300^{ab} 0,884^{cd} 242±3^a

*Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Tablo 12. Aynı koşullarda* hazırlanmış farklı miktarda HPMC ve mercimek unu içeren çözeltilerin kıvam katsayısı (k), akış davranış indeksi (n) ve elde edilen nanoliflerin çapları

Mercimek unu konsantrasyonu (%)	HPMC (%)	k (Pa s ⁿ)	n	Çap (nm)
1	0,25	1,494±0.036 ^{de**}	0,937 ^b	198±4 ^c
1	0,5	1,294±0.075 ^e	0,950 ^a	210±4 ^{bc}
1	1,0	2,879±0.067 ^b	0,899 ^d	220±3 ^b
2	0,25	1,836±0.101 ^d	0,913 ^c	203±4 ^c
2	0,5	2,358±0.010 ^c	0,907 ^c	254±5 ^a
2	1,0	3,844±0.111 ^a	0,882 ^e	242±4 ^a

*Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm

Voltaj: 10kV

Akış Hızı: 0,6 mL/sa

4.1.4 Voltaj ve akış hızının nanolif çapına olan etkisi

Nanolif morfolojisini etkileyen birçok faktör vardır. Bunların başında polimer konsantrasyonu, viskozite, uygulanan voltaj, akış hızı ve şırınga ile toplayıcı arasındaki uzaklık gelmektedir (Haider vd., 2015). Voltaj ve akış hızının nanolif çap uzunluğuna olan etkisi incelenirken hem bezelye hem mercimek unu çözeltilerinden daha önce homojen nanolif elde edilen ikişer örnek (%1,5 ve %2) tekrar aynı yöntemle hazırlanmıştır. Voltaj etkisine bakılırken, voltaj değerleri bezelye unu için 7 ve 11 kV; mercimek unu için 7 ve 10 kV olarak belirlenmiştir. Akış hızının etkisine bakılırken akış hızı değerleri bezelye unu için 0,4 ve 0,8 mL/sa; mercimek unu için 0,6 ve 1,0 mL/sa olarak belirlenmiştir.

4.1.4.1 Voltajın etkisi

Her iki baklagil unu için voltaj değerleri değiştirilerek homojen nanolifler elde edilmiştir. Bezelye unu çözeltileri için voltaj değerinin 11'den 7 kV'a düşürülmesi nanolif çap uzunluğunda dikkate değer bir azalışa sebep olmuştur (Tablo 13). Literatürde buna benzer çalışmalar bulunmuştur.

Literatürde nanolif çap uzunluğunun voltaj değeri ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın jet uzunluğu ve hızının artmasından ve taylor konisi çapının azalışından kaynaklandığı belirtilmiştir (Adabi, Saber, Faridi-Majidi, ve Faridbod, 2015; Baumgarten, 1971; Deitzel, Kleinmeyer, Harris, ve Beck Tan, 2001). Yüksek voltaj jetin toplayıcıya ulaşma süresini kısaltır ve bu da nanolif çapının artmasına sebep olur (De Schoenmaker, Van Der Schueren, Ceylan, ve De Clerck, 2012). Zhang vd. (2005) voltaj değerini 5 kV'dan 10 kV'a çıkardığında nanolif çapında artış gözlemlenmiştir (2005). %2 mercimek unu konsantrasyonundaki çözeltilerde de voltaj değerinin artması nanolif çapında artışa neden olurken %1,5 konsantrasyonunda önemli bir değişime neden olmamıştır (Tablo 14). Literatürde, voltajın etkisinin nanolif morfolojisini etkileyen diğer parametrelerle birlikte düşünülmesi gerektiği vurgulanmıştır (Pham, Sharma, ve Mikos, 2006; Sukigara, Gandhi, Ayutsede, Micklus, ve Ko, 2003).

Tablo 13. Aynı koşullarda* hazırlanmış bezelye unu içeren çözeltilerden elde edilen nanoliflerin farklı voltaj değerlerindeki çapları

Bezelye unu konsantrasyonu (%)	Voltaj (kV)	Çap (nm)
1,5	11	225 ± 3 ^{b**}
1,5	7	183 ± 4 ^d
2	11	238 ± 4 ^a
2	7	208 ± 3 ^c

*Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %0,5 HPMC ve %2 Tw80 bulunmaktadır.

**Farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm, Akış Hızı: 0,4 mL/sa

Tablo 14. Aynı koşullarda* hazırlanmış mercimek unu içeren çözeltilerden elde edilen nanoliflerin farklı voltaj değerlerindeki çapları

Mercimek unu konsantrasyonu (%)	Voltaj (kV)	Çap (nm)
1,5	10	230 ± 3 ^{b**}
1,5	7	220 ± 4 ^b
2	10	254 ± 5 ^a
2	7	203 ± 3 ^c

*Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %0,5 HPMC ve %2 Tw80 bulunmaktadır.

**Farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm, Akış Hızı: 0,6 mL/sa

4.1.4.2 Akış hızının etkisi

Tablo 15 ve 16'de görüldüğü gibi her iki konsantrasyondaki bezelye unu çözeltileri ve %2 mercimek unu çözeltileri için akış hızının artırılması nanolif çaplarında önemli bir azalışa neden olmuştur. Aynı şekilde, Rodoplu ve Mutlu (2012) elektroegirmeyi etkileyen diğer parametreleri sabit tutarak akış hızını 1,1'den 1,6 mL/sa'ya arttırmışlar ve nanolif çapında dikkate değer bir azalış gözlemlenmiştir. Aynı şekilde, Adabi vd. (2015) da akış hızını 0,5'den 1,0 mL/sa'ya arttırmış ve nanolif ortalama çapının azaldığını gözlemlenmiştir. Akış hızının nanolif çapını azaltmasının sebebi olarak, iğnenin ucundaki çözücünün yüksek oranda püskürtülmesi çözelti konsantrasyonunu ve böylece nanolif çapını azaltması olarak verilmektedir (Adabi vd., 2015). %1,5 mercimek unu çözeltisi için akış hızının artırılması nanolif çapını değiştirmemektedir (Tablo 16). De Schoenmaker vd. (2012) akış hızının nanolif çapını önemli ölçüde etkilemediğini gözlemlenmiştir. Yaptıkları çalışmada nanolif çapının önce arttığı ve daha sonra azaldığını gözlemlenmiştir. İğne ucundan çıkan çözeltinin hacminin akış hızıyla birlikte artmasının nanolif çapını ilk önce arttırdığı daha sonra da artan akış hızıyla birlikte artan yük miktarının çap uzunluğunun artışıyla azalttığı ve böylece çapın dikkate değer biçimde değişmediği belirtilmiştir (De Schoenmaker vd., 2012).

Tablo 15. Aynı koşullarda* hazırlanmış bezelye unu içeren çözeltilerden elde edilen nanoliflerin farklı akış hızı değerlerindeki çapları

Bezelye unu konsantrasyonu (%)	Akış Hızı (ml/sa)	Çap (nm)
1,5	0,4	225 ± 3 ^{b**}
1,5	0,8	166 ± 3 ^c
2	0,4	238 ± 4 ^a
2	0,8	173 ± 3 ^c

*Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %0,5 HPMC ve %2 Tw80 bulunmaktadır.

** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm

Voltaj:11 kV

Tablo 16. Aynı koşullarda* hazırlanmış mercimek unu içeren çözeltilerden elde edilen nanoliflerin farklı akış hızı değerlerindeki çapları

Mercimek unu konsantrasyonu (%)	Akış Hızı (ml/sa)	Çap (nm)
1,5	0,6	230 ± 3 ^{b**}
1,5	1,0	221 ± 4 ^b
2	0,6	254 ± 5 ^a
2	1,0	203 ± 5 ^c

*Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %0,5 HPMC ve %2 Tw80 bulunmaktadır.

** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm

Voltaj:10 kV

4.1.5 Baklagil un konsantrasyonu taşıyıcı polimer konsantrasyonundan fazla olan çözeltilerden nanolif elde edilmesi

Projenin ilk aşamasında, %3,5 PEO ve %1, %1,5 ve %2 baklagil unu içeren çözeltilerden nanolif elde edilebilmiştir. Daha sonra yapılan denemelerle, PEO konsantrasyonunu azaltmaya ve baklagil un konsantrasyonunu artırmaya çalışılmıştır. Bununla birlikte, hazırlanan çözeltilerin hem HPMC içermeyen hem de %0,5 HPMC içeren kombinasyonları hazırlanmıştır. Tablo 17 ve 18'de görüldüğü üzere çözeltilerin akış özellikleri "Üssel Model" e uymaktadır. Hem bezelye hem de mercimek unu içeren çözeltiler "kayma kuvvetiyle incelen akışkan" davranışı göstermektedir (n<1). Tablo 9'da ayrıca hangi kombinasyonlarda homojen nanolif oluşumu gözlemlendiği (HNO), boncuklu nanolif elde edildiği (BO) ve nanolif oluşumunun gözlenemediği (NOG) veya elektrodeğirme için uygun olmadığı (Uygun değil) gösterilmektedir. Hem bezelye hem de mercimek unu çözeltileri için PEO konsantrasyonunun %2,5 ve üzerinde olan örneklerde nanolif eldesi gözlenebilmiştir. Un konsantrasyonunun artması ile çözelti içerisindeki protein oranı da artmaktadır. Elektrodeğirme çözeltilerinin hazırlanması sırasında uygulanan 80°C'de 2 saat bekleme aşamasında alkali pH'da daha çok protein parçalanmakta ve bu da homojen nanolif oluşumunu etkilemektedir. Yüksek pH değeri (10) yüksek yük yoğunluğuna sebep olduğundan proteinin sıcaklığa karşı stabil kalmasını sağlamaktadır. Böylece protein molekülleri yeniden birleşmemektedir. Parçalanmış protein moleküllerinin çok olması PEO

molekülleri ile daha çok bağ oluşturmasını ve homojen nanolif elde edilmesini sağlamaktadır (Ramji ve Shah, 2014).

Tablo 17 ve 18'de verilen kıvam katsayılarına (k) bakıldığında homojen nanolif oluşumunun viskoziteye bağlı olmadığı sonucuna varılabilmektedir. Doğal biyopolimerlerin tek başlarına elektroğrilebilmesi zor olduğundan PEO gibi toksik olmayan, biyoyumlu taşıyıcı polimerlerle karıştırılarak elektroğrilebilme özelliği edinilmekte ya da geliştirilmektedir (Lu vd., 2006). Yapılan deneyler sonucunda %2,5 konsantrasyonun altında PEO içeren çözeltilerde, taşıyıcı polimer konsantrasyonunun doğal biyopolimerlerin elektroğrilebilme kapasitesini geliştirmeye yetmediği veya boncuk oluşumunu gideremediği sonucuna varılabilmektedir. Elde edilen sonuçlara benzer olarak, Ramji ve Shah (2010) 7% soy protein ve %5 PEO konsantrasyonlarında nanoliflerde boncuk oluşumu gözlemlerken; %12 soya protein ve %10 PEO konsantrasyonlarında homojen nanolif gözlemlenmiştir.

Tablo 17. Farklı bezelye unu ve PEO konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin reolojik özellikleri ve nanolif morfolojisi

PEO Konsantrasyonu (%)	Bezelye Unu Konsantrasyonu (%)	HPMC Konsantrasyonu (%)	k (Pa s ⁿ)	n	Nanolif Morfolojisi
3,5	5,25	X*	2,92	0,83	HNO**
3,5	5,25	0,5	13,46	0,62	HNO
3	4,5	X	1,11	0,91	HNO
3	4,5	0,5	2,56	0,84	HNO
2,5	7,5	X	0,40	0,91	BO***
2,5	7,5	0,5	12,56	0,52	HNO
2,5	5	X	0,72	0,87	NOG****
2,5	5	0,5	1,42	0,88	BO
2,5	2,5	X	0,35	0,95	NOG
2,5	2,5	0,5	0,90	0,93	BO
2,0	5	X	0,61	0,87	NOG

2,0	5	0,5	0,93	0,86	BO
2,0	4	X	0,63	0,78	BO
2,0	4	0,5	0,95	0,83	BO
2,0	2	X	0,23	0,96	BO
2,0	2	0,5	0,49	0,92	BO
1,5	6	X	0,73	0,74	Uygun değil
1,5	6	0,5	1,41	0,70	BO
1,5	3	X	0,18	0,77	Uygun değil
1,5	3	0,5	0,40	0,80	BO
1,5	2,25	X	0,13	0,83	NOG
1,5	2,25	0,5	0,67	0,73	BO
1,0	5	X	0,40	0,65	NOG
1,0	5	0,5	1,07	0,60	BO
1,0	4	X	0,16	0,75	Uygun değil
1,0	4	0,5	1,87	0,52	BO
1,0	3	X	0,12	0,76	NOG
1,0	3	0,5	0,50	0,72	BO
0,5	5	X	0,36	0,75	Uygun değil
0,5	5	0,5	1,22	0,59	BO
0,5	2,5	X	0,10	0,79	NOG

0,5	2,5	0,5	0,41	0,75	BO
0,5	2	X	0,08	0,91	Uygun değil
0,5	2	0,5	0,43	0,77	BO

*X: Kullanılmadı, **HNO: Homojen Nanolif Oluşumu, ***BO: Boncuk Oluşumu, ****NOG: Nanolif Oluşumu Gözlenmedi

Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm, Akış Hızı: 0,4-1,0 mL/sa, Voltaj: 10-15 kV

Tablo 18. Farklı mercimek unu ve PEO konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin reolojik özellikleri ve nanolif morfolojisi

PEO Konsantrasyon u (%)	Mercimek Unu Konsantrasyon u (%)	HPMC Konsantrasyon u (%)	k (Pa s ⁿ)	n	Nanolif Morfolojisi
3,5	5,25	X*	2,94	0,88	HNO**
3,5	5,25	0,5	8,37	0,71	HNO
3,5	3,5	X	1,86	0,85	HNO
3,5	3,5	0,5	2,73	0,90	HNO
3	6	X	5,40	0,77	HNO
3	6	0,5	5,39	0,69	BO***
3	3	X	0,77	0,92	HNO
3	3	0,5	2,75	0,79	HNO
2,5	7,5	X	0,76	0,88	HNO
2,5	7,5	0,5	3,40	0,82	HNO
2,5	5	X	0,50	0,93	HNO
2,5	5	0,5	1,12	0,91	BO

2,5	2,5	X	0,35	0,96	HNO
2,5	2,5	0,5	0,77	0,94	BO
2	5	X	0,36	0,94	BO
2	5	0,5	0,63	0,90	BO
2	4	X	0,25	0,95	BO
2	4	0,5	0,47	0,92	BO
2	2	X	0,21	0,94	NOG****
2	2	0,5	0,39	0,94	BO
1,5	3	X	0,12	0,93	NOG
1,5	3	0,5	0,26	0,92	BO
1,5	2,25	X	0,11	0,94	BO
1,5	2,25	0,5	0,31	0,89	BO
1	5	X	0,16	0,88	NOG
1	5	0,5	0,28	0,84	BO
1	4	X	0,09	0,90	NOG
1	4	0,5	0,46	0,81	BO
1	3	X	0,07	0,87	NOG
1	3	0,5	0,20	0,92	BO
0,5	2,5	X	0,06	0,72	NOG
0,5	2,5	0,5	0,21	0,91	BO
0,5	1,5	X	0,03	0,80	NOG
0,5	1,5	0,5	0,16	0,94	BO

*X: Kullanılmadı, **HNO: Homojen Nanolif Oluşumu, ***BO: Boncuk Oluşumu, ****NOG: Nanolif Oluşumu Gözlenmedi

Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm, Akış Hızı: 0,6-1,0 mL/sa, Voltaj:11-15 kV

4.1.6 Mikroakışkanlaştırma

Mikroakışkanlaştırıcı aleti sıvı girişi, yüksek basınç hava motor pompası ve yüksek hızda sıvı akışı ve birbiriyle karşılaşma kanallarının olduğu etkileşim bölgesinden oluşmaktadır. Mikroakışkanlaştırma (yüksek basınçlı homojenizasyon) uygulaması sonuçlarının diğer homojenizasyon uygulamalarına göre çözünen konsantrasyonu daha fazla olan çözeltiler kullanıldığında daha yüksek işlem verimine sahip olduğu bulunmuştur (Chen, Huang, Tsai, ve Tseng, 2011). Bu proje döneminde yüksek konsantrasyonda baklagil unu içeren çözeltilere mikroakışkanlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Tablo 19 ve 20'de çözeltilerin mikroakışkanlaştırıcı aletinden geçebilme ve hazırlanan çözeltilerden nanolif elde edilip edilememesi durumu verilmektedir. Geçebilen çözeltilerin döngü sayısı 3, 5 ve 10 olarak belirlenmiştir. Bezelye unu ile hazırlanan çözeltilerin mercimek unu ile hazırlanan çözeltilere göre daha zor geçtiği hatta geçemediği gözlenmiştir. Mikroakışkanlaştırılmadan önce çözeltilerden homojen nanolif elde edilirken, homojenizasyon sonrası çözeltilerden homojen nanolif elde edilememiştir (Tablo 19 ve 20). %3,5 PEO ve %5,25 bezelye unu içeren çözeltiler için mikroakışkanlaştırma metodunun çözeltilerin elektroerilebilmesine olumlu bir etkisi görülmezken; %2,5 PEO ve %7,5 bezelye unu içeren çözeltilerde olumlu etki görülmektedir. Hatta HPMC içermeyen %2,5 PEO ve %7,5 bezelye unu içeren çözeltilerden mikroakışkanlaştırılmadan önce boncuk oluşumu (BO) gözlenirken mikroakışkanlaştırıldıktan sonra homojen nanolif elde edilmiştir. Mikroakışkanlaştırıcı aletin kullanılma sebebi yüksek basınç ile homojenizasyonun çözeltilerin viskozitelerinin ve parçacık boyutunu azaltarak çözeltinin daha homojen olmasının sağlamasıdır (Bonilla, Atarés, Vargas, ve Chiralt, 2012). Yapılan deneylerde beklenenin aksine çözeltilerin içerdiği biyopolimerler mikroakışkanlaştırma ile parçalanıp sonradan eklenen PEO ile daha çok bağ yaparak çözeltilerin viskozitesinin artmasına neden olmuştur. Deneylerde kullanılan bezelye ve mercimek unu %22 protein içermektedirler. Vega Lugo ve Lim (2012) proteinin globüler yapısının PEO ile bağ yapma etkileşimini kısıtladığı ve daha sonra proteinin parçalanarak moleküllerin PEO ile bağ kurma etkileşiminin arttırıldığını bulmuşlardır. Bu da viskozitenin önemli ölçüde artmasına sebep olmaktadır. Tablo 19, 20, 21 ve 22'de görüldüğü gibi genel olarak her iki baklagil unu çözeltileri için mikroakışkanlaştırıcı aletinden 3, 5 ve 10 kere geçen çözeltilerin viskoziteleri hiç işlem görmemiş çözeltilere göre önemli oranda artmaktadır. Fakat nanolif morfolojisine bakarak mikroakışkanlaştırma uygulamasıyla viskozite artışının çözeltilerden

homojen nanolif elde edilmesinde önemli bir etkisi olmadığı söylenebilmektedir. Elektrik iletkenliğinin de nanolif morfolojisinde önemli bir parametre olduğu bilinmektedir (Kriegel, Arrechi, Kit, McClements, ve Weiss, 2008). Tablo 19'de elektrik iletkenliği ile kıvam katsayısına bakıldığında homojen nanolif oluşumunun en düşük kıvam katsayısına ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip çözeltilerden elde edildiği gözlenmektedir. Tablo 20'de görüldüğü gibi, 1434-2230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında yüksek elektrik iletkenliğine ve 12,56-31,34 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ aralığında yüksek kıvam katsayısına sahip çözeltilerden homojen nanolif elde edilmiştir. Tablo 21'de mikroakışkanlaştırılma ile artan viskozitenin boncuklu lif oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir.

Tablo 19. % 5,25 konsantrasyonunda bezelye unu içeren çözeltilerin mikroakışkanlaştırılma durumu, çözelti özellikleri ve nanolif eldesi

PEO	Konsantrasyon (%)		Geçebilme Durumu/ Döngü Sayısı	Elektrik iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	k ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)	n	Nanolif Morfolojisi
	Bezelye Unu	HPMC					
3,5	5,25	X*	Uygulanmadı	1386 ^{b****}	2,92 ^c	0,83 _a	HNO**
3,5	5,25	0,5	Uygulanmadı	1912 ^a	6,35 ^b	0,79 _a	HNO
3,5	5,25	X	10	876 ^{bc}	12,26 ^a	0,59 _b	BO***
3,5	5,25	0,5	Geçemedi/10	-	-	-	-
3,5	5,25	X	5	347 ^c	12,3 ^a	0,6 ^b	BO
3,5	5,25	0,5	Geçemedi/5	-	-	-	-
3,5	5,25	X	3	1584 ^{ab}	12,57 ^a	0,63 _b	BO
3,5	5,25	0,5	Geçemedi/3	-	-	-	-

*X: Kullanılmadı, **HNO: Homojen Nanolif Oluşumu, ***BO: Boncuk Oluşumu

**** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

Mikroakışkan Aleti (Hız: 730, P: 1000 bar)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm, Akış Hızı: 0,6 mL/sa, Voltaj: 10-15 kV

Tablo 20. % 7,5 konsantrasyonunda bezelye unu içeren çözeltilerin mikroakışkanlaştırılma durumu, çözelti özellikleri ve nanolif eldesi

PEO	Konsantrasyon (%)		Geçebilme Durumu/ Döngü Sayısı	Elektrik iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	k (Pa s^n)	n	Nanolif Morfolojisi
	Bezelye Unu	HPMC					
2,5	7,5	X*	Uygulanmadı	981 ^{d****}	0,4 ^c	0,91 _a	BO***
2,5	7,5	0,5	Uygulanmadı	2230 ^a	12,56 ^b	0,52 _b	HNO**
2,5	7,5	X	10	1889 ^b	14,33 ^b	0,43 _c	HNO
2,5	7,5	0,5	10	1434 ^c	31,34 ^a	0,4 ^c	HNO
2,5	7,5	X	Geçemedi / 5	-	-	-	-
2,5	7,5	0,5	Geçemedi / 5	-	-	-	-
2,5	7,5	X	Geçemedi / 3	-	-	-	-
2,5	7,5	0,5	Geçemedi / 3	-	-	-	-

*X: Kullanılmadı, **HNO: Homojen Nanolif Oluşumu, ***BO: Boncuk Oluşumu

**** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

Mikroakışkan Aleti (Hız: 730, P: 1000 bar)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 25-30 cm, Akış Hızı: 0,6-1,0 mL/sa, Voltaj: 12-20 kV

Tablo 21. %5,25 konsantrasyonunda mercimek unu içeren çözeltilerin mikroakışkanlaştırılma durumu, çözelti özellikleri ve nanolif eldesi

PEO	Konsantrasyon (%)		Geçebilme		Elektrik iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	k (Pa s ⁿ)	n	Nanolif Morfolojisi
	Mercimek Unu	HPMC	Durumu/ Döngü Sayısı					
3,5	5,25	X*	Uygulanmadı		1596 ^{a****}	1,90 ^e	0,91 ^a	HNO**
3,5	5,25	0,5	Uygulanmadı		1614 ^a	2,81 ^e	0,89 ^a	HNO
3,5	5,25	X	10		1684 ^a	5,46 ^d	0,74 ^b	BO***
3,5	5,25	0,5	10		1093 ^b	14,64 ^a	0,61 ^f	BO
3,5	5,25	X	5		1711 ^a	12,25 ^b	0,67 ^{cd}	BO
3,5	5,25	0,5	5		1230 ^b	12,5 ^b	0,65 ^{de}	BO
3,5	5,25	X	3		1697 ^a	8,71 ^c	0,7 ^c	BO
3,5	5,25	0,5	3		1083 ^b	12,29 ^b	0,64 ^e	BO

*X: Kullanılmadı, **HNO: Homojen Nanolif Oluşumu, ***BO: Boncuk Oluşumu

**** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır

($p \leq 0,05$) Mikroakışkan Aleti (Hız: 730, P: 1000 bar)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 30 cm, Akış Hızı: 0,6 mL/sa, Voltaj: 10-15 kV

Tablo 22. %7,5 konsantrasyonunda mercimek unu içeren çözeltilerin mikroakışkanlaştırılma durumu, çözelti özellikleri ve nanolif eldesi

PEO	Konsantrasyon (%)		Geçebilme		Elektrik iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	k (Pa s ⁿ)	n	Nanolif Morfolojisi
	Mercimek Unu	HPMC	Durumu/ Döngü Sayısı					
2,5	7,5	X*	Uygulanmadı		1973 ^{f****}	0,76 ^f	0,88 ^a	HNO ^{**}
2,5	7,5	0,5	Uygulanmadı		2390 ^a	3,4 ^e	0,83 ^b	HNO
2,5	7,5	X	10		1998 ^e	3,74 ^e	0,6 ^e	BO ^{***}
2,5	7,5	0,5	10		2240 ^b	11,62 ^a	0,61 ^d _e	BO
2,5	7,5	X	5		2060 ^d	5,04 ^d	0,65 ^c	BO
2,5	7,5	0,5	5		1722 ^h	8,72 ^c	0,64 ^c	BO
2,5	7,5	X	3		2080 ^c	5,4 ^d	0,64 ^c	BO
2,5	7,5	0,5	3		1763 ^g	10,62 ^b	0,62 ^d	BO

*X: Kullanılmadı, **HNO: Homojen Nanolif Oluşumu, ***BO: Boncuk Oluşumu

**** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

Mikroakışkan Aleti (Hız: 730, P: 1000 bar)

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 23-30 cm, Akış Hızı: 0,8-1,5 mL/sa, Voltaj:8-20 kV

4.1.7 Baklagil unu bazlı nanoliflerin su buharı geçirgenliği

Çalışılan en yüksek oranda baklagil unu ve düşük oranda taşıyıcı polimer konsantrasyonuna sahip (%2,5 PEO ve %7,5 baklagil unu) çözeltilerden mikroakışkanlaştırılmadan önce ve sonrasında elektroegirme yöntemiyle homojen nanolif elde edilmiştir (Tablo 12 ve 14). Ancak nanoliflerin su buharı geçirgenliği ölçümü için sadece boncuksuz lif elde etmek yeterli değildir. Analiz için seçilecek çözeltilerden nanolif elde edilme veriminin yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca, toplayıcıda biriken nanolifin ölçüm öncesi rahat olarak soyulabilmesi gerekmektedir. Nanolif elde edilme verimi, kısa sürede soyulabilecek kalınlıkta nanolif elde edilmesidir.

Optimum nanolifin seçiminde verim önemli bir faktör olmuştur. Bu nedenle %2.5 PEO, %7.5 bezelye unu karışımı ile homojenleştirme işlemi sonrasında homojen lif oluşumu görülmesine rağmen verim çok düşük olduğu için bu örnek analiz edilememiştir. Öte yandan yüksek konsantrasyonda baklagil unu içeren çözeltilerden, analizler için verim ve soyulabilme açısından en optimum olan çözelti olarak %3,5 PEO, %5,25 baklagil unu seçilmiştir. Baklagil unu konsantrasyonunun etkisini incelemek için daha düşük bir konsantrasyonda da (%3,5 PEO, %2 baklagil unu) lif hazırlanarak bu örnekte de su geçirgenlik analizi yapılmıştır. Hem HPMC (%0,5) içeren hem HPMC içermeyen örnekler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden toplayıcıda alüminyum folyede biriken nanolifler soyulabilir olduğu gözlemlendiğinde alüminyumla birlikte desikatörlere alınıp, 1 gün bekletilmiştir. Daha sonra folyeden soyularak su geçirgenlik analizi yapılmıştır.

Tablo 23'de görüldüğü gibi HPMC içeren ve içermeyen bezelye unu çözeltilerden elde edilen nanoliflerin su geçirgenlik değerleri $12,18-17,54 \times 10^{-13}$ g/m.s.Pa aralığında değişmektedir. Aynı şekilde mercimek unu içeren nanoliflerin su buharı geçirgenlik değerleri de $11,35-15,61 \times 10^{-13}$ g/m.s.Pa aralığındadır (Tablo 24). Her iki baklagil unu çözeltilerinden elde edilen nanoliflerin su buharı geçirgenliği değerleri birbirine yakın aralıktadır. Literatürde bezelye proteini, bezelye nişastası ve mercimek proteini ile hazırlanan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlikleri sırasıyla $8,4 \times 10^{-11}$ g/m.s.Pa (Kowalczyk ve Baraniak, 2011), $7,3 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa (Choi vd., 2016) ve $3,1 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa olarak verilmiştir (Bamdad, Goli ve Kadivar, 2006). Projedeki sonuçlar literatürdeki benzer içeriklere sahip yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlikleriyle karşılaştırıldığında, projede elde edilen nanoliflerin düşük su buharı geçirgenliğine sahip olduğu söylenilebilir. Literatürde tek başına PEO polimeriyle hazırlanan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenliği aralığının $1,3-1,9 \times 10^{-11}$ g/m.s.Pa olduğu belirtilmiştir (Ayrancı, Büyüктаş ve Çetin, 1997). Literatürdeki sonuçlar projedeki sonuçlarla karşılaştırıldığında, PEO çözeltisine baklagil unu ve HPMC eklenmesinin elde edilen nanoliflerin su buharı geçirgenliğini azalttığını göstermektedir.

Tablo 23'de görüldüğü gibi bezelye unu çözeltilerinde, HPMC içermeyen %5,25 bezelye unu çözeltilerinden nanolif elde edilmiştir ancak biriktirme işlemi sonucunda su geçirgenliği analizi için soyulabilir nanolif elde edilememiştir. Toplayıcıdaki alüminyumda nanolif birikmesi arttıkça biriken lif yalıtkanlaşmıştır. Bunun sonucunda, jetin stabilitesi ve alüminyum folyeye çekilmesi zorlaşmış ve lifin gözenekliliği artmıştır. Böylece toplayıcıdan soyulabilme verimi azalmıştır. Literatürde konsantrasyon arttıkça gözenekliliğin arttığına dair araştırmalar bulunmaktadır (Barnes, Sell, Boland, Simpson, ve Bowlin, 2007; Prabhakaran, Ojha, Gokhale, ve Sharma,

2009). HPMC içeren %5.25 bezelye unu çözeltisinden elde edilen nanolifler su geçirgenliği analizi için soyulabilmiştir. Bunun sebebi HPMC'nin içerdiği suyu emebilen ve suyu iten gruplarından dolayı çözeltiye eklenmesinin yüzey gerilimini düşürerek ve jetin stabil durumunu devam ettirebilmesidir. Böylece lif toplayıcıda biriktiğinde soyulabilmeyi olumsuz etkileyen boncuk veya büyük gözenek alanı oluşumu azalır (Lim, Gwon, Jeun, ve Nho, 2010). Bezelye unu çözeltilerinde, HPMC eklenmesinin su geçirgenliği üzerinde dikkate değer etkisi görülmezken; bezelye unu konsantrasyonu artışı su geçirgenliğini dikkate değer bir oranda arttırmıştır (Tablo 23). Tablo 24'de mercimek unu çözeltilerinde de aynı durum gözlenmektedir. HPMC iyonik olmayan bir polimer (Chen, Kang, ve Chen, 2008) olduğu için toplayıcıda biriktikçe yalıtkanlaşan nanolifin su geçirgenliği üzerinde dikkate değer bir etkisi olmaması beklenen bir sonuçtur. Bu projede elde edilen baklagil unu konsantrasyonunun artışının su buharı geçirgenliğini artırması da beklenen sonuçtur; çünkü, baklagil unları polisakkarit ve proteinlerden meydana gelmektedir. Literatürde protein ve polisakkaritten meydana gelen filmler için yapılan su geçirgenliği analizlerinde benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Rangel-Marrón vd. (2013) sodyum aljinat yenilenebilir filmleriyle çalışırken, aljinat miktarının artmasıyla su geçirgenliğinde artış gözlemlemişlerdir. Başka araştırmacılar ise su buharı geçirgenliği değerini yüksek protein miktarına sahip jelatin çeşidi içeren filmlerde daha fazla bulmuşlardır. Bunun sebebi proteinin geniş aralıkta su emici aminoasitlerden oluşması ve yüksek proteinli filmlerin düşük proteince göre çevreden daha çok su tutması olarak açıklanmıştır (Jongjareonrak, Benjakul, Visessanguan, Prodpran, ve Tanaka, 2006).

Tablo 23. Farklı bezelye unu konsantrasyonlarının, hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanoliflerin su geçirgenliğine olan etkisi

PEO Konsantrasyonu (%)	Bezelye Unu Konsantrasyonu (%)	HPMC Konsantrasyonu (%)	Su Buharı Geçirgenliği (g/m.s.Pa)*10 ⁻¹³
3,5	2	X*	14,56 ± 0,5 ^{ab**}
3,5	2	0,5	12,18 ± 0,1 ^b
3,5	5,25	X	-
3,5	5,25	0,5	17,54 ± 1,0 ^a

*X : Kullanılmadı, ** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan

farklıdır ($p \leq 0,05$)

Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe:20-30 cm, Akış Hızı: 0,8 mL/sa, Voltaj:10-12 kV

Tablo 24. Farklı mercimek unu konsantrasyonlarının, hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanoliflerin su geçirgenliğine olan etkisi

PEO Konsantrasyonu (%)	Mercimek Unu Konsantrasyonu (%)	HPMC Konsantrasyonu (%)	Su Buharı Geçirgenliği (g/m.s.Pa)*10 ¹³
3,5	2	X*	11,35 ± 0,2 ^{b**}
3,5	2	0,5	11,63 ± 0,2 ^b
3,5	5,25	X	15,61 ± 1,0 ^a
3,5	5,25	0,5	13,98 ± 0,2 ^{ab}

*X : Kullanılmadı, ** Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

Şırınga ucuyla plaka arasındaki mesafe: 20-30 cm, Akış Hızı: 0,8 mL/sa, Voltaj:8-15 kV

4.1.8 Baklagil unu bazlı nanoliflerin renk analizi

Geçirgenlik analizi yapılan nanoliflerden örnekler alınarak daha sonra renk analizi yapılmıştır. Renk ölçümleri CIE renk skalasında L*, a* ve b* olarak ölçülmüştür. BaSO₄'ün L*, a* ve b* değerleri ΔE^* hesaplamasında L₀*, a₀*, b₀* referans değerleri olarak kabul edilmiştir. Bu değerler sırasıyla 93,2, -1,4, 0,12'dir.

Tablo 25 ve 26'da gösterildiği gibi baklagil un miktarı artışı ve HPMC eklenmesi ile renk parametrelerinde önemli bir değişim görülmemektedir. Literatürde de benzer sonuçlar bulunmaktadır. Lifler üzerine yapılan analizlerde polimer oranı arttıkça renk değişimi gözlenmemektedir (Nwachukwu, 2010).

Tablo 25. Farklı bezelye unu konsantrasyonlarının nanoliflerin renk değerlerine olan etkisi

Konsantrasyon (%)						
PEO	Bezelye Unu	HPMC	L*	a*	b*	ΔE^*
3,5	2	X**	75,580±2,70 ^{a***}	1,425±0,10 ^{ab}	3,300±0,16 ^a	18,136±2,64 ^a
3,5	2	0,5	79,050±0,84 ^a	1,135±0,03 ^b	3,700±0,04 ^a	14,816±0,82 ^a
3,5	5,25	X	78,670±0,23 ^a	1,525±0,01 ^a	3,630±0,02 ^a	15,232±0,21 ^a
3,5	5,25	0,5	73,010±2,60 ^a	1,420±0,06 ^{ab}	3,315±0,02 ^a	20,641±2,56 ^a

X : Kullanılmadı, * Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

Tablo 26. Farklı mercimek unu konsantrasyonlarının, nanoliflerin renk değerlerine olan etkisi

Konsantrasyon (%)						
PEO	Mercimek Unu	HPMC	L*	a*	b*	ΔE^*
3,5	2	X**	68,850±4,59 ^{a***}	1,095±0,09 ^a	3,435±0,60 ^a	24,707±4,59 ^a
3,5	2	0,5	77,390±3,71 ^a	1,180±0,06 ^a	2,695±0,59 ^a	16,239±3,70 ^a
3,5	5,25	X	74,920±0,30 ^a	1,405±0,03 ^a	2,965±0,06 ^a	18,712±0,31 ^a
3,5	5,25	0,5	76,295±1,68 ^a	1,040±0,07 ^a	3,475±0,51 ^a	17,410±1,71 ^a

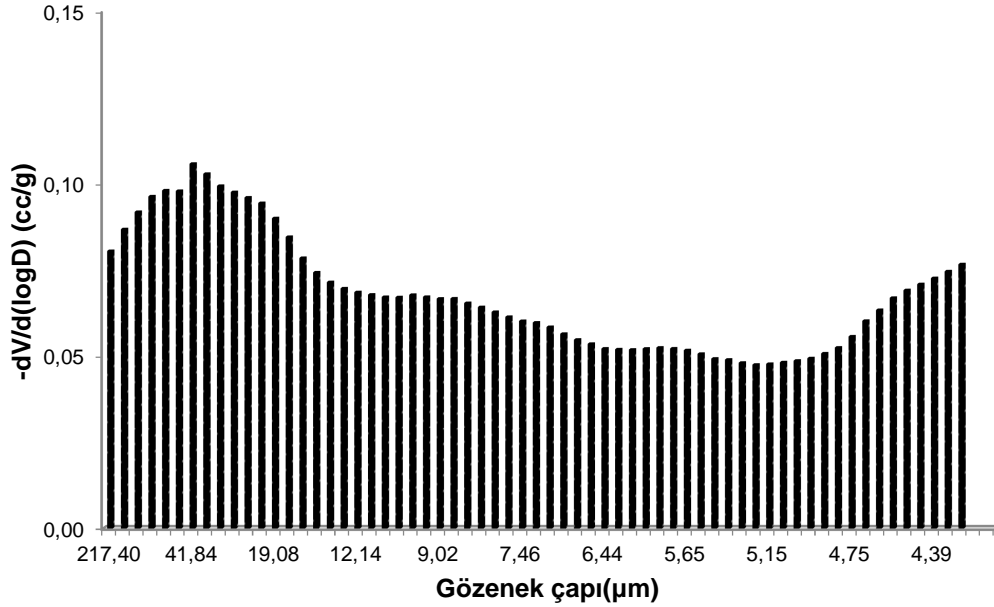
X : Kullanılmadı, * Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Bütün çözeltiler pH10'da hazırlanmıştır ve içlerinde %2 Tw80 bulunmaktadır.

Nanoliflerin renk ölçümü için renk okuyucu (Minolta, CR10, Osaka, Japan) kullanıldı.

4.1.9 Baklagil unu bazlı nanoliflerin gözenek boyutu dağılımı

Lifler çok gözenekli bir yapıya sahiptir. Şekil 3 bezelye unu kullanılarak hazırlanan nanoliflerin gözenek boyutu dağılımını göstermektedir. Görüldüğü üzere elde edilen nanoliflerin gözenek çapları çok büyük ve farklıdır. Nanoliflerin gözenek çapları çok büyük olduğu için oksijen geçirgenliği analizin yapılmasının anlamsız olacağı düşünülmüştür.



Şekil 3. Bezelye unu bazlı nanolifin gözenek boyutu dağılımı

4.2 Soya proteini bazlı nanolif üretimi

4.2.1 Soya proteini bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri

Tablo 27 pH değişiminin ve soya proteini miktarının çözeltilerin reolojik özelliklerine olan etkisini göstermektedir. Hazırlanan çözeltilerin n değerlerinin 1 den küçük olması, Newtonian olmayan "kayma kuvvetiyle incelen akışkan" özelliğe sahip olduklarını göstermektedir. Soya proteinin izoelektrik noktası 4,5-5 arasındadır (Cho vd., 2012). Bu sebeple, soya proteininin çözünürlüğü o aralıkta düşüktür. Çözeltilerin pH değerleri, çözünürlüğü artırmak amacıyla asidik ve bazik

olarak ayarlanmıştır. Çözeltilerin pH değerinin reolojik özellikler üzerinde etkisi görülmezken, soya protein miktarı arttıkça kıvam indeksinin arttığı görülmüştür.

Çözeltilerin elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 27’de verilmiştir. Soya proteini miktarının artırılmasının elektriksel iletkenlik üzerinde etkisiz olduğu bulunmuştur. Öte yandan, pH 12’den 1’e düşürüldüğünde, çözeltilerin elektriksel iletkenliğinde ciddi bir artış gözlenmiştir. Çözelti içindeki H iyonu artışı iletkenliğini de beraberinde artırmıştır. Benzer şekilde, Keun vd. (2005) çalışmasında, PVA çözeltilerinin iletkenliklerinin pH değerlerine bağlı olduğunu ve asidik pH’da yüksek iletkenlik değerlerine sahip olduğunu göstermiştir.

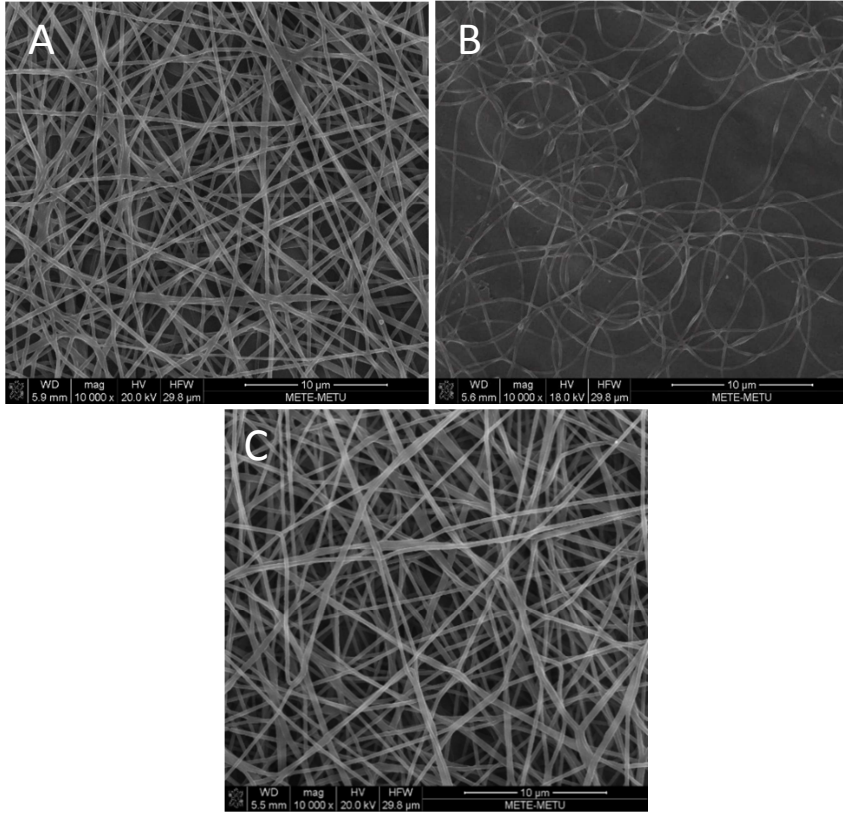
Tablo 27. Çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenliği

PEO/Soya proteini	pH	k	n	Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{s/cm}$)
3,5/1,5	1	0,726 \pm 0.023 ^b	0,964 \pm 0.001 ^a	43,8x10 ^{3a}
3,5/1,5	12	0,762 \pm 0.007 ^b	0,965 \pm 0.001 ^a	1619 ^b
3,5/1	12	0,895 \pm 0.002 ^a	0,951 \pm 0.001 ^b	1115 ^b

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p \leq 0,05)

4.2.2 Soya proteini bazlı nanoliflerin morfolojik yapısı

PEO/Soya proteini içeren nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 4’te gösterilmiştir. Önceden de belirtildiği gibi soya proteininin izoelektrik noktası 4,5-5 arasındadır. Nötr pH’da soya proteininin çözünürlüğü düşüktür. İzoelektrik noktasından uzaklaştıkça proteinlerin çözünürlüğü artar. Bu sebeple, pH ayarlaması yapmadan hazırlanan çözeltilerden lif elde edilememiştir. Soya proteininin çözünürlüğünü arttırabilmek için pH bazik ve asidik olarak ayarlanmıştır. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere pH 12’de hazırlanan çözeltilerden homojen nanolif elde edilmiştir. Fakat, pH’sı 1’e ayarlanan çözeltiden elde edilen nanolif homojen lif yapısına sahip olmasına rağmen çözücü buharlaşması sorunundan kaynaklı bulanık bir görüntü sergilemektedir (Şekil 4-B). Nanolif oluşumunu etkileyen en önemli parametreler çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenliğidir. pH değişiminin çözeltilerin reolojik özelliklerine etkisi önemsiz bulunurken, elektriksel iletkenliği arttırdığı görülmüştür. Yüksek elektriksel iletkenlikten dolayı çözelti toplayıcı plakada toplanana kadar içindeki çözücü buharlaşmak için yeterli zaman bulamamaktadır. Bu yüzden, soya proteininden nanolif üretimi için bazik pH değerleri önerilebilir.



Şekil 4. PEO/ soya proteini içeren nanoliflerin SEM görüntüleri A: 3,5/1,5_12, B: 3,5/1,5_1, C: 3,5/1_12.

4.3 HPMC bazlı nanolif üretimi

HPMC kullanılarak döküm yöntemi ile film üretimi yaygın olmasına rağmen, gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılmak üzere HPMC bazlı elektroçirme yöntemi ile nanolif üretimine dair literatürde çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, projede nanolif üretimi için birçok değişik HPMC konsantrasyonu çalışılmıştır. Konsantrasyonlar belirlenirken minimum PEO miktarı içeren nanolif üretimi hedeflenmiştir. Elde edilen nanoliflerin su buharı geçirgenliği tespit edilmiştir.

4.3.1 HPMC bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri

Tablo 28, farklı miktarda HPMC ve PEO içeren çözeltilerin kıvam indeksini (k) ve akış davranış indeksini (n) göstermektedir. Tüm çözeltilerin akış özellikleri, yüksek bir kararlılık katsayısı ile "Üssel Model"e uymaktadır. Bütün çözeltiler 1'den düşük n değerine (0,53-0,94) sahip olarak "kayma kuvvetiyle incelen akışkan" davranışı göstermektedir. HPMC miktarı arttıkça n değeri

azalmakta, diğler bir deyişle çözeltiler Newtonian akış özelliğinden uzaklaşmaktadır. Ayrıca, çözeltili içerisinde HPMC miktarı arttıkça, çözeltilerin k değeri önemli ölçüde artış göstermektedir ($p \leq 0,05$). HPMC su ile temasta hızla şişen bir polimerdir (Tort ve Acartürk, 2016). Yüksek su tutma kapasitesinden dolayı, HPMC eklenmesi çözeltilerin k değerlerini arttırmıştır. HPMC miktarı arttıkça çözeltilerin vizkozitelerinde benzer artış Lim vd. (2010) tarafından da gözlenmiştir.

Nanolif üretimi için kullanılan çözeltilerin elektriksel iletkenlik değeri Tablo 28'de gösterilmiştir. İki fazlı polimerik matriste, tüm iletken partiküller elektrik iletkenliğinin oluşumunu etkiler. İletkenlik, her iki polimerin direncinin toplamı olan özdirencin tersidir. Böylece, iletkenlik değişimi, kompozit oranla doğrusal olarak ilişkili değildir (Colín-Orozco vd., 2015). PEO ve HPMC konsantrasyonu arttıkça çözeltilerin iletkenliği de belirgin şekilde artmıştır ($p \leq 0,05$). Hem PEO hem de HPMC iyonik olmayan polimerler olmasına rağmen, çözeltilerin elektrik iletkenliğinde bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni, yüzey aktif madde (Tween 80) ile çözeltili içerisindeki polimerler arasındaki etkileşim olabilir. Normalde, düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında, moleküllerin çoğu serbest monomer olarak davranır. Bununla birlikte, miseller, kritik misel konsantrasyonu (CMC) olarak bilinen belli bir konsantrasyonun üzerinde oluşmaya başlar (Sardar ve Kamil, 2012). Çirin vd. (2012) çalışmasında, CMC değeri dikkate alındığında Tween 80, polisorbitat yüzey aktif maddeleri arasında en düşük CMC değerine sahip olarak, en güçlü sinerjik etkiyi gösterdiğini belirtmiştir. Miseller iyon hareketliliğine karşı hidrodinamik direnç ve elektrik iletkenliğini düşüren ağ benzeri bir yapı oluşturur (Wang vd., 2004). Polimerlerin konsantrasyonu arttıkça, polimerler ve yüzey aktif madde arasındaki etkileşim azalmaktadır. Böylece, misel oluşumu azalır iyon hareketliliği artış göstermiştir, bu da daha yüksek elektriksel iletkenliğe yol açmaktadır.

Tablo 28. Çözeltilerin reolojik özellikleri, elektriksel iletkenliği ve nanolif yapısı

Çözelti (HPMC/PEO)	k (Pa s ⁿ)	n	Elektriksel iletkenlik (μ S/cm)	Nanolif Morfolojisi	Ortalama Çap (nm)
4/2	17,52 \pm 0.37 ^a b	0,65 \pm 0.01 ^d	209,00 \pm 1.00 ^{ab}	HNO*	311 \pm 69 ^a
3/2	6,77 \pm 0.39 ^c	0,77 \pm 0.01 ^c	189,10 \pm 0.60 cd	HNO	279 \pm 61 ^b
2/2	2,55 \pm 0.20 ^d	0,86 \pm 0.01 ^b	180,65 \pm 1.15 ^d	HNO	235 \pm 64 ^c
1/2	0,65 \pm 0.01 ^d	0,93 \pm 0.01 ^a	154,20 \pm 0.90 ^e	BO**	x
4,5/1,5	20,33 \pm 0.64 ^a	0,63 \pm 0.01 ^d	220,00 \pm 3.00 ^a	HNO	317 \pm 56 ^a
3/1,5	5,94 \pm 0.39 ^c	0,73 \pm 0.02 ^c	200,00 \pm 1.00 bc	HNO	235 \pm 59 ^c
2/1,5	2,01 \pm 0.16 ^d	0,86 \pm 0.01 ^b	182,50 \pm 1.30 ^d	HNO	216 \pm 63 ^{cd}
1.5/1,5	1,08 \pm 0.09 ^d	0,89 \pm 0.01 ^{ab}	158,75 \pm 0.55 ^e	BO	x
5/1	19,34 \pm 1.81 ^a	0,61 \pm 0.02 ^d	199,95 \pm 4.05 bc	HNO	322 \pm 60 ^a
4/1	15,50 \pm 0.62 ^b	0,53 \pm 0.02 ^e	191,40 \pm 3.10 cd	HNO	301 \pm 47 ^{ab}
2/1	1,35 \pm 0.05 ^d	0,86 \pm 0.01 ^b	147,60 \pm 5.40 ^e	HNO	205 \pm 50 ^d
1/1	0,35 \pm 0.01 ^d	0,94 \pm 0.02 ^a	128,55 \pm 2.45 ^f	BO	x

*HNO: Homojen Nanolif Oluşumu, **BO: Boncuk Oluşumu

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

4.3.2 HPMC bazlı nanoliflerin morfolojik yapısı

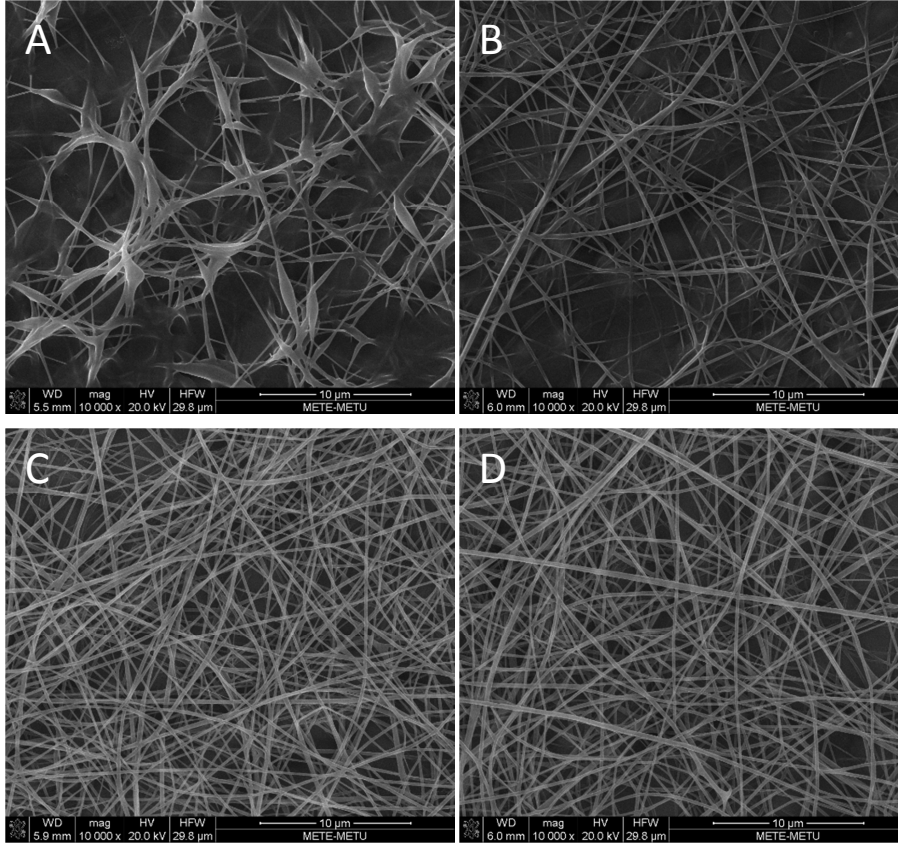
Su içerisinde çözülmüş saf HPMC'den lif elde edilememiştir. HPMC'nin elektroğirme özelliğini artırabilmek için çözeltilere farklı oranlarda PEO eklenmiştir. Genel olarak, biyopolimerlerin elektroğirilebilme sorununu giderebilmek için, taşıyıcı polimerler ile karıştırmak iyi bir çözüm olmaktadır. PEO, toksik olmayan, biyoyumlu, suda çözünen ve biyolojik olarak parçalanabilen en yaygın kullanılan taşıyıcı polimerlerden biridir (Safi vd., 2007). PEO eklenmesi, moleküller arasındaki itme kuvvetini azaltır, böylece nanolif oluşumunu teşvik eder (Lu vd., 2006). PEO ekleyerek homojen nanolif elde etmeyi başaran bir çok çalışma vardır. Örneğin, Huang vd. (2001) çalışmasında saf kolojende elektroğirme işlemi ile nanolif elde edemezken, PEO ilave

ederek kolajen bazlı nanolif elde edildiğini belirtmiştir. Benzer şekilde, Alborzi vd. (2010), çözeltilere PEO ekleyerek aljinat/pektin bazlı nanolif üretimi gerçekleştirmiştir.

Genel olarak, lif morfolojisi, çözelti özelliklerine (viskozite, iletkenlik ve yüzey gerilimi), işleme parametrelerine (uygulanmış voltaj, akış hızı ve uçtan toplayıcıya) ve çevre koşullarına (nem ve sıcaklık) bağlıdır. İşlem parametreleri ve ortam koşulları sabit tutulmuştur. Bu nedenle, çözeltilerin içeriği, lif morfolojisi ve çapını etkileyen tek parametredir. Şekil 5-A'da görüldüğü gibi, HPMC/PEO oranı 1/1 olduğunda lif boncuklu bir yapıya sahiptir. Diğer nanolifler boncuksuz homojen yapıya sahiplerdir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça, lif yapısının boncuklu yapıdan homojen yapıya doğru gittiği görülmektedir. Konsantrasyonla ilişkili olarak, çözeltilerin k değeri arttıkça boncuksuz lif elde edilmiştir. Benzer eğilim, Jia vd. (2007)'nin çalışmasında da belirtilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda kitosan/PVA çözeltilerinden elektroçirime yöntemi ile lif elde edilmiştir ve çözelti konsantrasyonu arttıkça, boncuklu nanoliflerin boncuksuz yapıya dönüştüğü görülmüştür.

Nanoliflerin ortalama çapları yaklaşık 200 ila 300 nm arasında ve standart sapma 47-69 nm arasında değişmektedir (Tablo 28). Lif çapının düşük standart sapma değerlerine sahip olmaları homojen nanolif elde edildiğinin göstergesidir. Çözeltilerin özellikleri, özellikle reolojik özellikler ve elektriksel iletkenlik doğrudan nanoliflerin çapını etkiler. Çözeltilerin viskoziteleri arttıkça, nanolif çapında ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Çözeltilerin k değerleri arttıkça, daha büyük çap değerlerine sahip nanolifler elde edilmiştir. Yüksek viskozite jet oluşumundaki stabilite sorununu çözerken jet yolunu kısaltır ve böylece daha yüksek çaplı nanolifler elde edilir (Ramakrishna vd., 2005). Benzeri bir çalışmada da yüksek zein konsantrasyonundan dolayı artan viskozitenin, lif çapında artışa yol açtığı bulunmuştur (Neo vd., 2012).

Yapılan denemeler sonucunda, HPMC oranı yüksek ve PEO oranı düşük homojen nanolif eldesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu oranlar göz önünde bulundurularak hazırlanan çözeltilere galik asit eklenerek aktif ambalaj malzemesi üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. %1 PEO ve farklı oranlarda HPMC içeren nanoliflerin SEM görüntüleri A: %1 B: 2%, C:%4, D:%5.

4.3.3 HPMC bazlı nanoliflerin su buharı geçirgenliği

Su buharı geçirgenliği (SBG), gıda ambalajlama materyalleri için kritik bir özelliktir çünkü doğrudan çevreyle gıda arasındaki nem transferi kontrolü su buharı geçirgenliğine bağlıdır. Genel olarak, bir ambalaj tasarlamak için minimum SBG değerine sahip malzemeler tercih edilir. Fakat, biyopolimer bazlı filmler yüksek SBG'ye sahiptir. Bu sorun nanoteknoloji ile çözülebilir. HPMC/PEO içeren nanoliflerinin SBG değerleri Tablo 29'da gösterilmektedir. Nanoliflerin SBG değerleri $7,4-12 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Yapılan birkaç çalışmada, döküm yöntemiyle üretilen HPMC filmlerinin SBG'si yaklaşık $6-9 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ arasında bulunmuştur (Akhtar vd., 2013). Elektroeğirme yöntemi ile elde edilen nanoliflerin, döküm yöntemiyle hazırlanan HPMC filmlerinden 10 kat daha düşük SBG değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi, elektroeğirme yöntemi ile elde edilen filmler nano boyutta lifli bir yapıya sahiptir. Bu sıkı bağlanmış üç boyutlu ağ, suyun film içerisindeki hareketini azaltmaktadır. Böylece, elektroeğirme yöntemi, ambalaj malzemesi olarak kullanılmak üzere film üretimi için önerilir. Benzer şekilde, Fabra vd. (2014) çalışmasında, zein

nanolifleri doğrudan polihidroksialkanoatlardan (PHA) elde edilen film tabakasına toplanmıştır ve zein nanoliflerinin eklenmesiyle PHA filmlerinin su geçirgenliklerinin önemli ölçüde azaldığı bulunmuştur.

HPMC / PEO oranı 4/2, 4,5 / 1,5 ve 5/1 olan nanolifler en düşük SBG değerlerine ($p \leq 0,05$) sahiptir. Toplam polimer miktarı arttıkça, nanoliflerin SBG'sinin azaldığı bulunmuştur. Tablo 22' de gösterildiği gibi, daha yüksek miktarda polimer içeren nanolifler daha yüksek çap değerlerine sahiptir. Lif çapı arttıkça nanoliflerin gözenekliliğinin azaldığı bulunmuştur (Liu vd, 2009). Benzer şekilde Guo vd. (2013) çalışmasında, nanoliflerin gözenekliliğinin lif çapı arttıkça azaldığını belirtmiştir. Ayrıca, Ayrancı vd. (1997) çalışmasında HPMC filmlerinin SBG' lerinin polimerin moleküler ağırlığı arttıkça moleküllerin hareketliliği azaldığından düştüğünü belirtmiştir. Benzer şekilde, bu çalışmada da toplam polimer miktarı arttıkça çözeltilerin vizkozite değerleri artış gösterirken, SBG değerleri azalmıştır.

Tablo 29. Nanoliflerin su buharı geçirgenliği

Nanolif (HPMC/PEO)	SBGx10 ⁻¹¹ (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
4/2	7,429±0,488 ^c
2/2	8,422±0,153 ^{bc}
4,5/1,5	7,532±0,154 ^c
2/1,5	10,206±0,195 ^{ab}
5/1	7,832±0,722 ^c
2/1	12,008±0,326 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

4.4 Galik asit yüklü nanolif üretimi

4.4.1 Galik asit yüklü HPMC bazlı nanolif üretimi

Galik asit farklı oranlardaki HPMC/PEO içeren çözeltilere, toplam katı madde miktarının % 5, 10 ve 20 si olacak şekilde ön deneme olarak direkt veya 80/20 oranında etanol/su içerisinde çözülerek eklenmiştir. Galik asit enkapsülasyonu için çalışılan kombinasyonlar Tablo 30' da gösterilmiştir. Galik asit yüklü homojen nanolif üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Galik asitin etanoldeki çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünün 10 katıdır (Daneshfar vd., 2008). Bu sebeple, çalışmanın devamında galik asitin etanol su içerisinde çözdürülüp polimer çözeltilisine eklenmesine karar verilmiştir. Homojen yapıya sahip nanoliflerden HPMC oranı yüksek olan 4/1

HPMC/PEO aktif ambalajlama malzemesi olarak kullanılmak üzere seçilmiştir. Ayrıca % 20 galik asit içeren nanolifler boncuklu yapıya sahip olduklarından daha düşük galik asit konsantrasyonları (%2, %5 ve %10) denenmesine karar verilmiştir.

Tablo 30. HPMC/PEO bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi için hazırlanan çözelti çeşitleri

HPMC	PEO	% Galik asit	Çözeltiye eklenme yolu	Nanolif morfolojisi
2	2	%10	Çözelti içine direkt ekleme	HO*
2	2	%20	Çözelti içine direkt ekleme	BO*
2	2	%10	Etanol/su içinde çözerek ekleme	HO
2	2	%20	Etanol/su içinde çözerek ekleme	BO**
4	1	%10	Çözelti içine direkt ekleme	HO
4	1	%20	Çözelti içine direkt ekleme	BO
4	1	%10	Etanol/su içinde çözerek ekleme	HO
4	1	%20	Etanol/su içinde çözerek ekleme	BO
3	1	%10	Etanol/su içinde çözerek ekleme	HO
3	1	%20	Etanol/su içinde çözerek ekleme	BO

*HNO: Homojen Nanolif Oluşumu, **BO: Boncuk Oluşumu

4.4.1.1 Galik asit yüklü HPMC bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri

Çözeltilerin viskozitesi polimer tipine, polimer konsantrasyonuna ve çözücü çeşidine bağlıdır (Bhardwaj & Kundu, 2010). Tablo 31, farklı miktarlarda galik asit içeren çözeltilerin kıvam indeksi (k) ve akış davranış indeksini (n) göstermektedir. Çözeltilerin akış özellikleri “Üssel Model” e uymaktadır ve “kayma kuvvetiyle incelen akışkan” davranışı göstermektedir ($n < 1$). Galik asit içermeyen HPMC / PEO çözeltisi en yüksek k ve en düşük n değerine sahip olduğu görülmüştür. Galik asit etanol/su içerisinde çözdürülerek HPMC/PEO çözeltisine eklenmiştir bu yüzden çözelti içerisindeki galik asit miktarı arttıkça çözelti etanol/su ile seyrelmiştir. Galik asit miktarı arttırıldığında, k değerleri anlamlı olarak azalmıştır ($p \leq 0,05$).

Tablo 31. Farklı oranlarda galik asit içeren HPMC bazlı çözeltilerin çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n), elektriksel iletkenlik değerleri ve elde edilen nanoliflerin çapları

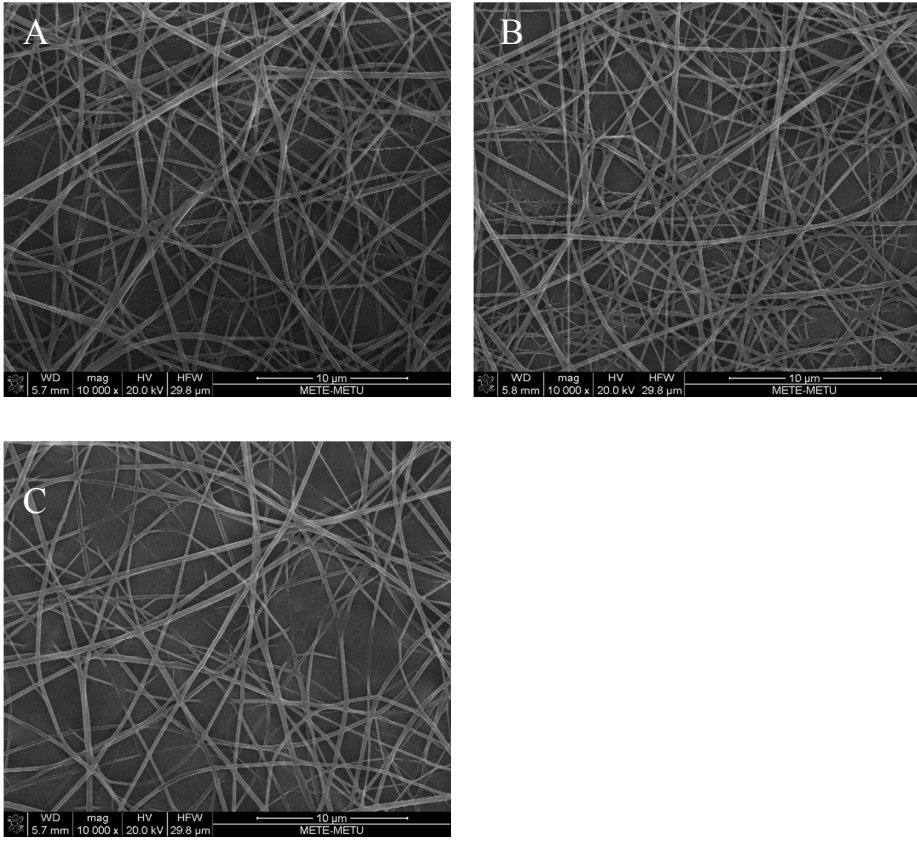
Galik asit miktarı	k (Pa s ⁿ)	n	Elektriksel iletkenlik (μS/cm)	Ortalama çap (nm)
0	15,50±0,62 ^a	0,53±0,02 ^c	191,40±3,10 ^b	301±47 ^a
2	11,60±0,27 ^b	0,61±0,01 ^b	438,33±2,33 ^a	285±30 ^b
5	7,96±0,53 ^c	0,65±0,02 ^{ab}	410,00±2,18 ^a	278±42 ^{bc}
10	7,00±0,14 ^c	0,66±0,01 ^a	410,00±3,78 ^a	267±42 ^c

4.4.1.2 Galik asit yüklü HPMC bazlı çözeltilerin elektriksel iletkenliği

Çözeltilerin elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 31'de gösterilmiştir. Çözeltilerdeki galik asit konsantrasyonu arttıkça, çözeltilerin elektriksel iletkenlik değerleri önemli ölçüde değişmemiştir ($p > 0,05$). Bununla birlikte, kontrol HPMC / PEO çözeltisinin, galik asit içeren çözeltilere kıyasla daha düşük elektriksel iletkenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Chuysinuan ve ark. (2009), galik asit eklendiğinde çözeltinin elektriksel iletkenliğindeki artışın, galik asidin iyonik türlere ayrışması ile açıklanmıştır.

4.4.1.3 Galik asit yüklü HPMC bazlı nanoliflerin morfolojik yapısı

SEM görüntüleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Lif morfolojisi ve çapını etkileyen tek parametre, nanoliflerin içeriğidir çünkü işlem parametreleri ve çevre koşulları sabit tutulmuştur. Nanoliflerin homojen ve boncuk içermeyen yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Bu da galik asitin başarıyla HPMC/PEO nanoliflerinin içine enkapsüle edildiğinin kanıtıdır. Ortalama lif çap değerleri Tablo 31'de gösterilmiştir. Çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenliği doğrudan nanoliflerin çapını etkilemektedir. % 2 galik asit içeren HPMC / PEO nanoliflerin çap değerlerinin, çözeltilerin viskozitesi ile doğru orantılı olarak en yüksek olduğu bulunmuştur. Çözeltilerin k değerleri arttıkça, çözeltideki moleküllerin etkileşimi arttırdığından daha büyük çap değerlerine sahip olan nanolif oluşumu gözlenmiştir (Neo vd., 2013). Yüksek viskozitenin, lif çapını etkileyen dominant faktör olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, Blanco-Padilla, López-Rubio, Loarca-Piña, Gómez-Mascaraque ve Mendoza (2015) çalışmasında, çözeltilerin viskozitesinin nanolif çapını etkilediği ve çözeltilerin viskozitesi arttıkça lif çapının arttığını belirtmiştir.



Şekil 6. Farklı oranlarda galik asit içeren HPMC bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri: A:%2, B:%5, C:%10

4.4.1.4 Galik asit yükleme verimi ve galik asit yüklü HPMC bazlı nanoliflerin antioksidan aktivitesi

Nanolif içerisine galik asit yükleme verimi Tablo 32' de gösterilmiştir. %10'luk galik asit içeren nanoliflerin daha yüksek yükleme verimine sahip oldukları belirlenmiştir ($p \leq 0.05$). Gallik asit, ısıya duyarlı bir antioksidandır. Bu nedenle, gallik asidin kapsüllemesinde en önemli kriter, uygulanan işlemin sıcaklığıdır. Elektroçirime oda sıcaklığında gerçekleşir bu sebeple ısıya duyarlı biyoaktif maddeleri kapsüllemek için avantajlı bir metottür. Bu yöntem kullanılarak, gallik asit HPMC nanoliflerine başarılı bir şekilde kapsüllemiştir. Galik asit yükleme veriminde gözlemlenen düşüşün, nanolif birikimi için gerekli olan uzun işlem süresi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Raporda önerilen çözeltilere jelatin ekleme yöntemi denemiştir fakat elektroçirime süresi kısalmadığından galik asit yükleme verimi artmamıştır. Tampau, González-Martinez ve Chiralt (2017) çalışmasında, elektroçirime yöntemi ile karvakrol-nişasta ve poli- ϵ -kaprolakton bazlı lif içerisine kapsüllemiştir ve polimer konsantrasyonu arttıkça yükleme veriminin arttığını belirtmiştir. Bu çalışma için de, polimer miktarının artırılması galik asit yükleme verimini artırmak için önerilebilir.

Gallik asit, trihidroksil ve fenolik hidroksil gruplarına sahiptir. *Para* pozisyonundaki OH grubu özellikle antioksidan aktivitesi için etkilidir (Kim, 2007). Bu nedenle, galik asit güçlü antioksidan aktivitesi göstermektedir. Gallik asit yüklü nanoliflerin toplam antioksidan aktiviteleri Tablo 32'de gösterilmiştir. Elektroçirime yöntemi ile başarılı bir şekilde kapsülenen gallik asit antioksidan aktivitesini korumuştur. Ayrıca, nanoliflerin gallik asit içeriği arttıkça, nanoliflerin toplam antioksidan aktiviteleri önemli ölçüde artmıştır ($p \leq 0.05$).

Tablo 32. Farklı oranlarda galik asit içeren nanoliflerin galik asit yükleme verimi antioksidan aktivitesi

Galik asit miktarı	Galik asit yükleme verimi (%)	Antioksidan aktivitesi (mg DPPH/g kuru ağırlık)
2	61,6±0,6 ^b	4969,7±64,1 ^c
5	62,2±0,4 ^b	12363,8±54,5 ^b
10	69,0±0,3 ^a	24744,8±483,8 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

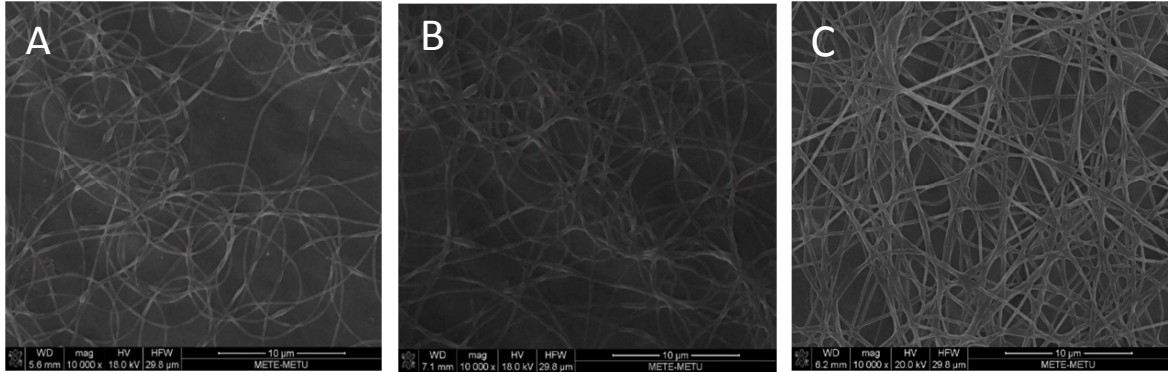
4.4.2 Galik asit yüklü soya proteini bazlı nanolif üretimi

Galik asit enkapsüle edilen soya proteini bazlı nanolif elde edebilmek için denenen kombinasyonlar Tablo 33' de belirtilmiştir. Elde edilen nanoliflerden SEM görüntüsü verilme üzere 1,5/3,5 soya proteini/PEO seçilmiştir (Şekil 7). Daha önce de belirtildiği gibi soya proteinin izoelektrik noktası 4,5-5 arasındadır. Çözeltinin pH değeri izoelektrik noktasından uzaklaştıkça proteinin çözünürlüğü artmaktadır. Galik asit içermeyen soya proteini bazlı nanolif üretiminde düşük pH çözücü buharlaşmasını azalttığı için homojen nanolif üretiminde sorun yaşanmıştır. Benzer sorun galik asit içeren soya proteini bazlı nanolif üretiminde de görülmektedir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere lifler birleşerek daha grup halinde olmakta ve üzerinde buharlaşmayan çözücüden dolayı bulanık bir tabaka bulunmaktadır. Düşük pH değerinde karşılaşılan çözücü buharlaşması sorununu çözebilmek için, nanolif tabakası elde edildikten sonra vakum altında kurutma yöntemi denenmiş fakat olumlu sonuç alınamamıştır. Fu vd. (2016) çalışmasında, nanolif tabakasında kalan çözücü buharlaştırmak için örneği vakum fırında oda sıcaklığında 48 saat kurutmuştur. Benzer şekilde Geng vd. (2005) çalışmasında elektroçirime esnasında buharlaşmayan, kitosan bazlı nanolifte kalan çözücü buharlaştırmak için vakum altında kurutmayı önermiştir. Çözücü buharlaşma sorununu çözebilmek için ayrıca düşük voltaj değerleri ve yüksek toplayıcı plaka-şırınga arası mesafenin daha kısa olduğu

koşullar denenmiştir fakat çözüm olmamıştır. Ayrıca, projenin ilk kısmında yapılan soya proteininden lif üretimi çalışmasında, pH 12 değerinde çözücü buharlaşma sorunu yaşanmadığı belirtilmiştir. Bu sebeple, galik asit pH değeri 12 olan soya proteini çözeltisine eklenmiş ve elektroğirme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen nanolif yapısı Şekil 7-C' de gösterilmiştir. pH 12' de hazırlanan çözeltiden elde edilen lif homojen yapıya sahiptir ve çözücü buharlaşması sorunu yaşanmamıştır. Ancak, yapılan bir çalışmada galik asitin yüksek pH değerlerinde stabil olmadığı belirtilmiştir (Friedman ve Ju, 2000).

Tablo 33. Soya proteini/PEO bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi için hazırlanan çözelti çeşitleri

Soya proteini	PEO	pH	Galik asit (%)
1,5	3,5	1	10
1,5	3,5	1	20
1,5	3,5	12	20
2,5	2,5	1	x
2,5	2,5	1	10
2,5	2,5	1	20
3	3	1	x
3	3	1	10
3	3	1	20
3,5	3,5	1	x
3,5	3,5	1	10
3,5	3,5	1	20
5,25	3,5	1	x
5,25	3,5	1	5
5,25	3,5	1	10
5,25	3,5	1	20



Şekil 7. 1,5/3,5 Soya proteini/PEO nanolif A: %10 galik asit pH 1, B: %20 galik asit pH 1, C: %20 galik asit pH 12

4.4.3 Galik asit yüklü mercimek unu bazlı nanolif üretimi

Aktif ambalaj malzemesi olarak kullanılmak üzere galik asit yüklü mercimek unundan lif eldesi için kullanılan oranlar Tablo 34' de gösterilmiştir. Mercimek unu yaklaşık %22 oranında protein içermektedir ve mercimek proteininin izoelektrik noktası yaklaşık 4,5'tur (Bamdad vd., 2009) Nötr pH' de protein çözünürlüğü düşük olacağı için, çözeltilerin pH değerleri izoelektrik noktasından uzak olacak şekilde asidik (pH 1) olarak ayarlanmıştır. Galik asit stabilitesi göz önünde bulundurularak ilk etapta bazik pH değerleri denenmemiştir. Ancak, soya proteininden galik asit yüklü lif üretiminde karşılaşılan problem, mercimek ununda da gözlenmiştir. Özellikle galik asit miktarı arttıkça çözücünün buharlaşması zorlaşmıştır. Fakat SEM görüntüleri incelendiğinde belirlenen oranlarda hazırlanan çözeltilerden homojen nanolif eldesi gerçekleştiği sadece çözücü buharlaşma sorunu yaşandığı gözlenmiştir. Bu sebeple, mercimek unu bazlı nanolif üretiminin devamında 5,25/3,5 mercimek unu/PEO oranının asidik hem de bazik ortamda %10 oranında galik asit içerecek şekilde elektroejirme işlemine tabii tutulmasına karar verilmiştir.

Tablo 34. Mercimek unu /PEO bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi için hazırlanan çözelti çeşitleri

Mercimek unu	PEO	Galik asit(%)
3,5	3,5	x
3,5	3,5	10
3,5	3,5	20
5,25	3,5	x
5,25	3,5	5
5,25	3,5	10
5,25	3,5	20

4.4.3.1 Galik asit yüklü mercimek unu bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenliği Tablo 35 asidik ve bazik pH değerlerinde hazırlanan %10 galik asit içeren çözeltilerin reolojik özelliklerini ve elektriksel iletkenlik değerlerini göstermektedir. Çözeltilerin akış özellikleri “Üssel Model” e uymaktadır ve “kayma kuvvetiyle incelen akışkan” davranışı göstermektedir ($n < 1$). Galik asit etanol-su karışımında çözdürülerek mercimek unu çözeltisine eklenmektedir. Bu sebeple çözeltilere galik asit eklendiğinde kıvam indeks değeri düşmüştür. Ayrıca çözeltilere galik asit eklendiğinde elektriksel iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Galik asit çözüldüğünde iyonlarına ayrıştığı için çözeltilere eklendiğinde elektriksel iletkenliği artırmaktadır (Chuysinuan ve ark. 2009).

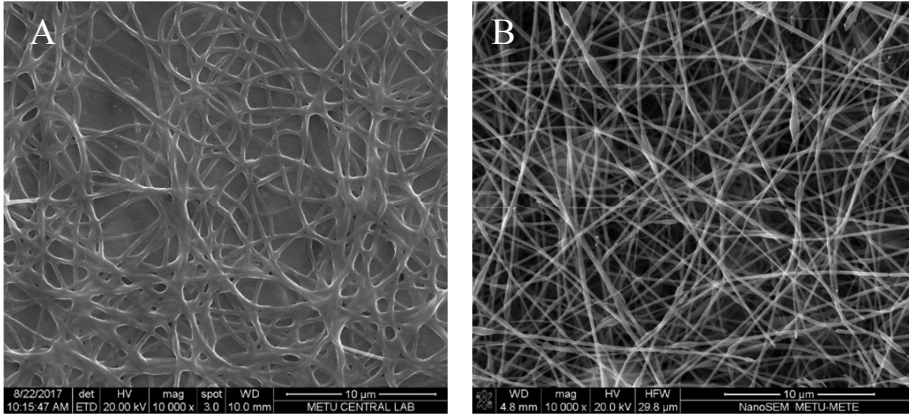
Tablo 35. Farklı pH değerlerinde hazırlanan galik asit içeren mercimek unu bazlı çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n) ve elektriksel iletkenlik değerleri

Galik asit(%)	pH	k(Pa s ⁿ)	n	Elektriksel iletkenlik(μ S/cm)
X	10	2,12 \pm 0,05 ^a	0,89 ^c	1800 \pm 8 ^d
10	10	1,03 \pm 0,03 ^b	0,92 ^b	5185 \pm 35 ^c
X	1	0,72 \pm 0,02 ^c	0,95 ^a	24300 \pm 100 ^b
10	1	0,63 \pm 0,01 ^c	0,95 ^a	28550 \pm 150 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

4.4.3.2 Galik asit yüklü mercimek unu bazlı nanoliflerin morfolojik yapısı

Şekil 8'de pH 10 ve 1 değerlerinde hazırlanan çözeltilerden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri verilmiştir. Daha önce, soya proteininden asidik koşullarda nanolif üretiminde yaşanan sıkıntı mercimek ununda da gözlenmiştir. Bazik koşullarda homojen nanolif üretimi başarıyla gerçekleştirilirken, pH değeri düşürüldüğünde çözücü buharlaşmadığı için bulanık ve birbirine yapışık nanolifler elde edilmiştir. Fakat, yine de elde edilen lifler boncuksuz yapıya sahiplerdir. pH değeri azaltıldığında çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu sebeple, çözeltinin şırınga ucundan toplayıcı plakaya fırlatılması çok daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Süre yeterli olmadığından, çözücü buharlaşmamaktadır.



Şekil 8. Farklı pH değerlerinde hazırlanan galik asit içeren mercimek unu bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri: A:pH 1, B:pH 10

4.4.3.3 Galik asit yüklü mercimek unu bazlı çözeltilerin ve nanoliflerin toplam fenolik miktarı ve antioksidan aktivitesi

Galik asit içeren ve içermeyen çözeltilerin toplam fenolik miktarları Tablo 36' da gösterilmiştir. Mercimek unu fenolik maddeler içeren bir baklagil unudur. Yapılan analizler galik asit içermeyen mercimek unu çözeltilerinin hem asidik hem de bazik değerlerde fenolik bileşenler içerdiğini ispatlamıştır. Çözeltilere galik asit eklendikten sonra toplam fenolik miktarlarının arttığı gözlenmiştir. Ancak aynı miktarda galik asit eklenmesine rağmen bazik pH değerinde hazırlanan çözeltilerin toplam fenolik miktarı, asidik pH değerinde hazırlanan çözeltiden daha düşüktür. Çünkü galik asit yüksek pH değerlerinde stabil değildir ve bozulmaktadır (Friedman ve Ju, 2000). Bu sebeple, galik asitin enkapsulasyonunda asidik değerler tercih edilmesi tavsiye edilir. Benzer şekilde asidik koşulda hazırlanan çözelti kullanılarak elde edilen nanoliflerin hem toplam fenolik madde miktarı hem de antioksidan aktivitesi bazik koşulda hazırlanan nanoliften daha yüksektir. Çözelti hazırlanırken uğranılan kayıp aradaki farka sebep olmuştur. Galik asit

yükleme verimi göz önünde bulundurulduğunda bazik pH değerinde verimin düşük olduğu görülmektedir. Diğer taraftan Tablo 37’de de görüldüğü üzere her iki nanolif de antioksidan aktivitesine sahiptir ve aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı önerilebilir.

Tablo 36. Farklı pH değerlerinde hazırlanan galik asit içeren mercimek unu bazlı çözeltilerin toplam fenolik miktarı

Galik asit(%)	pH	Toplam fenolik miktarı (mg galik asit denklığı (GAE) / g kuru madde)
X	10	4992,74±324,45 ^c
10	10	34679,73±1491,23 ^b
X	1	5314,77±109,25 ^c
10	1	143737,45±3424,39 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Tablo 37. Farklı pH değerlerinde hazırlanan galik asit içeren mercimek unu bazlı nanoliflerin toplam fenolik miktarı, antioksidan aktivitesi ve galik asit yükleme verimi

pH	Toplam fenolik miktarı (mg galik asit denklığı (GAE) / g nanolif)	Antioksidan Aktivitesi (mg DPPH/ g kuru madde)	Galik asit yükleme verimi (%)
10	7011,02±355,23 ^b	1628,77±113,42 ^b	20,2 ^b
1	89491,01±6817,90 ^a	20933,97±798,62 ^a	62,3 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

4.4.4 Galik asit yüklü bezelye unu bazlı nanolif üretimi

Mercimek unu için belirlenen oranlar bezelye unu için de denenmiştir (Tablo 36). Bezelye ununun % 22’si bezelye proteinidir ve bezelye proteinin izoelektirik pH değeri 4,5’tur (Barac vd., 2015). Proteinlerin çözünürlüğünü artırmak için çözeltilerin pH değeri 1 ve 10’a ayarlanmıştır. İşlem koşulları optimum değerlere ayarlandığında homojen nanolif elde edilmiştir. Ancak, soya proteini ve mercimek unundan lif eldesinde yaşanan çözücü buharlaşması sorunu, asidik pH değerinde hazırlanan bezelye unu bazlı nanoliflerde de gözlenmiştir. Bu sebeple, çalışmanın devamında bazik pH değerinde farklı konsantrasyonlarda galik asit içeren çözelti hazırlanmasına karar verilmiştir.

Tablo 38. Bezelye unu /PEO bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi için hazırlanan çözelti çeşitleri

Bezelye unu	PEO	Galik asit(%)
3,5	3,5	x
3,5	3,5	10
3,5	3,5	20
5,25	3,5	x
5,25	3,5	5
5,25	3,5	10
5,25	3,5	20

4.4.4.1 Galik asit yüklü bezelye unu bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri ve elektriksel iletkenliği

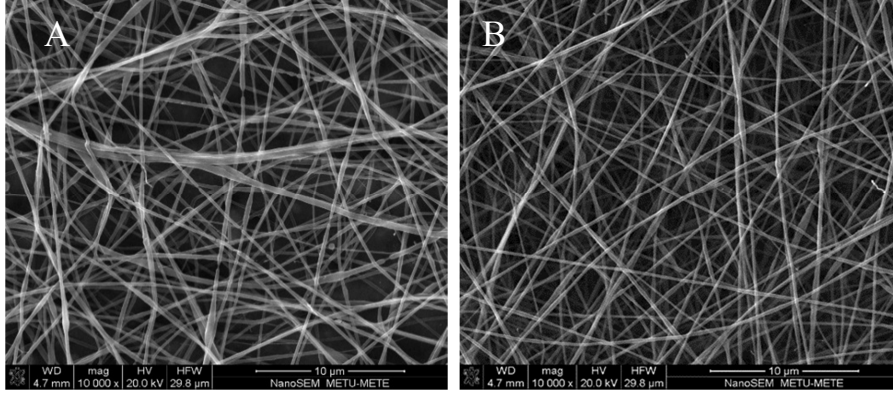
Tablo 39’da farklı oranda galik asit içeren çözeltilerin reolojik özelliklerini ve elektriksel iletkenliğini göstermektedir. Akış davranış indeksi incelendiğinde çözeltilerin “kayma kuvvetiyle incelen akışkan” davranışına sahip olduğu görülmüştür. Aynı zamanda hazırlanan çözeltiler “Üssel Model” e uymaktadır. Etanol/suyun seyreltici etkisinden dolayı çözeltilere galik asit eklendikçe kıvam indeksi azalmıştır. Mercimek unu ile benzer şekilde, çözeltilere galik asit eklendiğinde çözeltilerin elektriksel iletkenlik değerleri artış göstermiştir.

Tablo 39. Farklı oranlarda galik asit içeren bezelye unu bazlı çözeltilerin kıvam indeksi (k), akış davranış indeksi (n) ve elektriksel iletkenlik değerleri

Galik asit (%)	k(Pa s ⁿ)	n	Elektriksel iletkenlik(μS/cm)
X	2,66±0,02 ^a	0,88 ^c	1419±3 ^c
5	2,29±0,07 ^b	0,85 ^b	13700±126 ^b
10	1,52±0,03 ^c	0,89 ^a	38400±466 ^a

4.4.4.2 Galik asit yüklü bezelye unu bazlı nanoliflerin morfolojik yapısı

%5 ve %10 galik asit içeren nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 9’da gösterilmiştir. Şekil 9 A ve B incelendiğinde her iki oranda da hazırlanan nanoliflerin boncuksuz homojen yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Galik asit yüklü homojen nanolif üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9. Farklı oranlarda galik asit içeren bezelye unu bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri: A:%5, B:%10.

4.4.4.3 Galik asit yüklü bezelye unu bazlı çözeltilerin ve nanoliflerin toplam fenolik miktarı ve antioksidan aktivitesi

Galik asit içeren ve içermeyen çözeltilerin toplam fenolik miktarları Tablo 40'ta gösterilmiştir. Bezelye unu fenolik madde içermektedir ve bu sebeple galik asit içermeyen çözeltiler de fenolik maddeye sahiplerdir. Çözeltilere galik asit eklendikçe toplam fenolik madde miktarı önemli derecede artış göstermiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde galik asitin enkapsüle edildiği görülmüştür. Yapılan toplam fenolik madde miktarı tayini ve antioksidan aktivitesi analizi incelendiğinde nanoliflerin fenolik maddeye sahip oldukları ve antioksidan aktivitesi gösterdiği görülmüştür. %10 galik asit içeren nanolifin galik asit yükleme verim daha düşük olmasına rağmen, %5 galik asit eklenerek hazırlanan nanoliften daha fazla galik asit miktarına sahip olduğundan antioksidan aktivitesi daha yüksektir. Böylece elde edilen galik asit yüklü bezelye unu bazlı nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı önerilebilir.

Tablo 40. Farklı oranlarda galik asit içeren bezelye unu bazlı çözeltilerin toplam fenolik miktarı

Galik asit (%)	Toplam fenolik miktarı (mg galik asit denkliği (GAE) / g kuru madde)
X	9418,88±495,35 ^c
5	14480,98±269,73 ^b
10	36462,69±33,17 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

Tablo 41. Farklı oranlarda galik asit içeren bezelye unu bazlı nanoliflerin toplam fenolik miktarı, antioksidan aktivitesi ve galik asit yükleme verimi

Galik asit (%)	Toplam fenolik miktarı (mg galik asit denkliği (GAE) / g nanolif)	Antioksidan Aktivitesi (mg DPPH/ g kuru madde)	Galik asit yükleme verimi (%)
5	13419,17±448,29 ^b	5297,16±238,98 ^a	92,6 ^a
10	27153,38±757,12 ^a	5723,32±337,49 ^a	84,4 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

4.5 Galik asit yüklü nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı

Projede ilk olarak farklı içeriğe sahip galik asit yüklü nanoliflerin tepe boşluğundaki oksijen miktarını düşürmesine olan etkisi incelenmiştir. Eşit miktarda nanolifler ağız kapaklı kavanozlara konmuştur. Kavanozların oksijen miktarı %21 ve %5 olarak ayarlanmış ve 1 hafta süre ile gaz analizörü kullanılarak kavanoz içi oksijen miktarı ölçülmüş fakat oksijen seviyesinde düşüş gözlenmemiştir. Nanolif miktarı artırılarak yapılan denemede de benzer sonuç elde edilmiştir. Galik asitin oksidasyonu azaltmada etkisinin oksijen seviyesini düşürerek değil serbest radikalleri tutarak olduğu anlaşılmıştır. Literatürde de benzer sonuçlar bulunmaktadır (Kim, 2007). Galik asit yüklü nanoliflerin paket içi oksijen miktarını düşürmemesine rağmen, oksidasyon sırasında açığa çıkacak olan serbest radikalleri tutarak oksidasyonu engelleyeceği ön görülmüştür.

Ceviz %65 oranında yağ içeriğine sahiptir (Vanhanen ve Savage, 2006) ve %73'ü çoklu doymamış yağ asitlerinden (PUFA) oluşur (Colin Crews vd.,2005). Yüksek miktarda PUFA'ya sahip olmasından dolayı, ceviz oksidasyona oldukça eğilimli bir gıdadır. Bu nedenle, cevizlerin raf ömrünü arttırmak için oksidasyonun önlenmesi gerekmektedir. Galik asit yüklü nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı oksidasyonu engellemek için iyi bir alternatif olabilir. Cevizi paketlemek için, daha yüksek yükleme verimliliği ve antioksidan aktivitesine sahip olması nedeniyle % 10'luk galik asit içeren 4/1 HPMC/PEO bazlı nanolifler seçilmiştir. Hazırlanan nanolifler (PA/PE) tabakasına sabitlenmiş ve içine ceviz konularak ısı yapıştırıcısıyla yapıştırılmıştır (Şekil 10). Ambalajlanan cevizler 21 gün süre ile hızlı oksidasyon testine tabii tutulmuştur. Nanolif içeren ve içermeyen ambalajlarda depolanan cevizlerin Peroksit, p-anisidin, totoks ve TBARS değerleri Tablo 42'de gösterilmiştir. Peroksit değeri, yağ oksidasyonunun ilk aşamalarında oluşan peroksitler ve hidroperoksitlerdir. Yağların

oksidasyonunu belirlemek için yaygın olarak kullanılır (Y. Zhang ve ark., 2010). Tablo 42'de görüldüğü üzere, nanolif kullanılarak ambalajlanan cevizin peroksit değeri nanolif kullanılmadan ambalajlanan cevizin peroksit değerinden önemli ölçüde düşüktür ($p \leq 0,05$). Benzer şekilde, kontrol cevizlerin p-anisidin değerlerinin nanolif ile ambalajlanan cevizinkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. P-anisidin değeri ikincil oksidasyon ürünlerinin göstergesi, Totoks değeri genel oksidatif stabilitenin bir göstergesidir (Pereira de Abreu, Paseiro Losada, Maroto ve Cruz, 2011). Aktif ambalajlanan cevizin Totoks değerinin, kontrol pakette ambalajlanan cevizden daha düşük olduğu bulunmuştur. Her iki şekilde ambalajlanan cevizlerin TBARS değeri benzer değere sahip olmasına rağmen, yapılan diğer analizler nanolif kullanılarak ambalajlanan cevizlerin oksidasyonun kontrol cevizlerden daha düşük olduğunu ispatlamıştır. Böylece, elde edilen nanoliflerin gıdaların oksidasyonunu engelleyebilecek aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı önerilir.



Şekil 10. Ambalajlanan ceviz örnekleri A: HPMC/PEO bazlı nanolif içeren ambalaj, B&C: kontrol ambalaj

Tablo 42. Ambalajlanan ve 21 gün süre ile depolanan cevizlerin peroksit değeri, p-anisidin, Totoks ve TBARS değerleri

Paket	Peroksit değeri	p-anisidin (AnV)	Totoks	TBARS
Kontrol	1,35±0,05 ^a	2,407±0,103 ^a	5,107 ^a	0,094±0,000 ^a
HPMC/PEO bazlı nanolif içeren paket	0,57±0,05 ^b	0,636±0,112 ^b	1,776 ^b	0,088±0,000 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır ($p \leq 0,05$)

Farklı bir ambalajlama tekniği uygulamak için nanolifler direkt olarak PLA tabakasının üzerine biriktirilmiştir. Öncelikle yüksek antioksidan aktivitesine sahip olduğundan dolayı 4/1 HPMC/PEO bazlı %10 galik asit içeren nanolifler seçilmiştir. Nanolif ile kaplanan PLA tabakalarının içine ceviz konulup ısı yapıştırıcı ile yapıştırılmıştır (Şekil 11). Ambalajlanan cevizler 7 gün süre ile depolanıp, analiz edilmiştir. Oksidasyon testlerinin sonuçları Tablo 43'te verilmiştir. Tablo 43'teki değerler incelendiğinde galik asit yüklü nanolif içeren ambalajlarda ambalajlanan cevizlerin oksidasyon değerlerinin kontrol grubu cevizlerden daha düşük olduğu bulunmuştur. Fakat dien ve trien konjugasyon değerlerinde önemli ölçüde bir fark gözlenmemiştir. Elde edilen galik asit içeren aktif ambalaj malzemesinin cevizin oksidasyonunu geciktirmede etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 11. PLA içine ambalajlanan ceviz örnekleri A: HPMC/PEO bazlı nanolif içeren ambalaj, B&C: kontrol ambalaj

Tablo 43. HPMC bazlı nanolif kullanılarak ambalajlanan ve 7 gün süre ile depolanan cevizlerin peroksit değeri, p-anisidin, Totoks, TBARS, dien ve trien değerleri

Paket	Peroksit değeri	p-anisidin (AnV)	Totoks	TBARS	Dien	Trien
Kontrol	2,26±0,15 ^a	1,193±0,075 ^a	5,713 ^a	0,129±0,014 ^a	0,015±0,000 ^a	0,001±0,000 ^a
HPMC bazlı nanolif içeren paket	0,75±0,15 ^b	0,406±0,138 ^b	1,906 ^b	0,073±0,008 ^b	0,014±0,000 ^a	0,001±0,000 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

HPMC bazlı üretilen nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımında uygulanan yöntem benzer şekilde galik asit yüklü mercimek unu ve bezelye unu bazlı nanoliflere de uygulanmıştır. Asidik pH değerinde hazırlanan baklagil unu bazlı nanoliflerde buharlaşma sorunundan kaynaklı yapısal sorun gözlenmiştir. Bu sebeple, bazik pH değerinde galik asit kaybı olsa da homojen

yapı elde edildiğinde ambalajlama için baklagil unu içeren çözeltiler pH 10 değerinde hazırlanmıştır. Galik asit yüklü baklagil bazlı nanolifler PLA tabakasının üzerine biriktirilerek cevizin aktif ambalaj malzemesi ile ambalajlanması gerçekleştirilmiştir. 7 günlük hızlı oksidasyon testinden sonra analiz edilen nanoliflerin oksidasyon değerleri Tablo 44'te verilmiştir. Peroksit değeri ve Totoks değeri dışındaki oksidasyon miktarını gösteren değerler arasında fark bulunmamıştır. Totoks değeri hem peroksit hem de ikincil oksidasyon ürünlerini kapsayan bir değerdir. Totoks değeri ve peroksit değerleri arasındaki fark baklagil unu bazlı nanoliflerin cevizin oksidasyonunu azaltmada etkili olduğunu göstermiştir. Fakat elde edilen sonuçlar HPMC bazlı nanoliflerle ambalajlanan cevizlerle kıyaslandığında, baklagil unu bazlı nanoliflerin aynı oranda galik asit kullanılarak hazırlanmasına rağmen oksidasyonu engellemekte HPMC bazlı nanolifler kadar etkili olmadığı görülmüştür. Elde edilen nanoliflerin antioksidan aktiviteleri karşılaştırıldığında, HPMC bazlı nanoliflerin antioksidan aktivitesinin baklagil unu bazlı nanoliflerden önemli ölçüde yüksek olduğu görülmüştür. Bu sebeple, oksidasyonu engellemede HPMC bazlı nanolifler baklagil unu bazlı nanoliflerden daha etkilidir.

Tablo 44. Baklagil unu bazlı nanolif kullanılarak ambalajlanan ve 7 gün süre ile depolanan cevizlerin peroksit değeri, p-anisidin, Totoks, TBARS, dien ve trien değerleri

Paket	Peroksit değeri	p-anisidin (AnV)	Totoks	TBARS	Dien	Trien
Kontrol	2,3±0,1 ^a	1,101±0,230 ^a	5,701 ^a	0,118±0,004 ^a	0,018±0,001 ^a	0,039±0,001 ^a
Mercimek unu bazlı nanolif içeren paket	1,3±0,1 ^b	1,075±0,112 ^a	3,675 ^b	0,104±0,001 ^a	0,016±0,001 ^a	0,034±0,001 ^a
Bezelye unu bazlı nanolif içeren paket	1,2±0,1 ^b	1,062±0,105 ^a	3,462 ^b	0,101±0,002 ^a	0,016±0,001 ^a	0,032±0,001 ^a

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

Farklı içeriğe sahip nanolifler kullanılarak ambalajlanan cevizler hızlı oksidasyon testine tabi tutulmuştur. Depolama sonrasında ambalajdan çıkarılan cevizler panelistlere tattırılmış ve yapılan duyu analizi sonuçları Tablo 45'te verilmiştir. Tat ve ürünün genel kabul edilebilirliği incelendiğinde kontrol olarak ambalajlanan cevizin en düşük sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar oksidasyon testi sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Oksidasyon gıdaların

tadını bozan ve ürün kabul edilebilirliği düşüren bir sorundur. Oksidasyon testi sonucunda galik asit yüklü HPMC nanolifleri kullanılarak ambalajlanan cevizlerin oksidasyon değerleri kontrol cevizlerden daha düşüktür. Yine oksidasyon testleri ile paralel olarak, mercimek ve bezelye unu kullanılarak ambalajlanan cevizler panelistler tarafından benzer şekilde notlandırılmıştır.

Tablo 45. Farklı ambalajlarda ambalajlanan cevizin duyusal analiz sonuçları

Paket	Tat	Kabul edilebilirlik
HPMC	7,8±0,2 ^a	7,5±0,3 ^a
Mercimek unu	5,9±0,1 ^b	6,0±0,2 ^b
Bezelye unu	5,3±0,1 ^b	6,3±0,1 ^b
Kontrol	2,2±0,3 ^c	2,0±0,4 ^c

*Tat yoğunluğu (1:acı tat, 9:normal tat)

** Ürünün genel kabul edilebilirliği (1: hiç beğenmedim, 9: çok beğendim)

Aynı kolonda farklı harflere sahip değerler istatistiki açıdan farklıdır (p≤0,05)

5.SONUÇLAR

Proje kapsamında üretilmesi hedeflenen baklagil (mercimek ve bezelye) unu bazlı homojen nanolif üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoliflerin morfolojik yapısı incelendiğinde biyopolimer oranının PEO oranından yüksek olması da göz önünde bulundurularak 3,5 PEO/ 5,25 baklagil unu içeriğindeki nanoliflerin ambalaj malzemesi olarak kullanımı önerilmiştir. Benzer şekilde, yine biyopolimer olan soya proteini ve HPMC bazlı nanolif üretimi de çözelti özellikleri ve işlem parametreleri optimize edilerek gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında uygulanan elektroğirme işlemi aktif bileşenlerin enkapsülasyonu için avantajlı bir metottür. Galik asit elektroğirme yöntemi kullanılarak soya proteini, mercimek unu, bezelye unu ve HPMC bazlı nanoliflere enkapsüle edilmiştir. Elde edilen nanoliflerin yüksek antioksidan aktivitesine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu sebeple, elde edilen nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı önerilmiştir. Lif yapısı ve antioksidan aktivitesi göz önünde bulundurularak seçilen nanolifler cevizin ambalajlanmasında kullanılmıştır. Galik asit içeren HPMC bazlı nanoliflerin oksidasyonu önlemede etkili oldukları bulunmuştur. Elde edilen nanolifler yüksek alan/hacim oranından da dolayı aktif ambalajma sektörü için iyi birer alternatiftir. Galik asit içeren baklagil unu bazlı nanolifler daha düşük antioksidan aktivitesine sahip olduklarından, oksidasyonu bir miktar önlemesine rağmen HPMC bazlı nanolifler kadar etkili olmadıkları gözlenmiştir. Bu yüzden, ceviz gibi yağ oranı yüksek gıdaların ambalajlanmasında kullanılmak üzere elektroğirme yöntemi ile üretilen galik asit yüklü HPMC bazlı nanoliflerin kullanımı önerilebilir.

Bu çalışmanın devamında, galik asit yüklü nanoliflerin salınım özellikleri incelenebilir. Ayrıca, farklı biyoaktif bileşenlerin elektroğirme yöntemi ile biyopolimer bazlı nanoliflere kapsüle edilmesi çalışılabilir. Elde edilen farklı içerikteki nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Adabi, M., Saber, R., Faridi-Majidi, R., Faridbod, F. 2015. "Performance of electrodes synthesized with polyacrylonitrile-based carbon nanofibers for application in electrochemical sensors and biosensors", *Materials Science and Engineering C*, 48, 673–678.
- Alborzi, S., Lim, L.-T., & Kakuda, Y. 2010. "Electrospinning of sodium alginate-pectin ultrafine fibers", *Journal of Food Science*, 75(1), C100–7.
- Akhtar, M.-J., Jacquot, M., Jamshidian, M., Imran, M., Arab-Tehrany, E., & Desobry, S. 2013. "Fabrication and physicochemical characterization of HPMC films with commercial plant extract: Influence of light and film composition", *Food Hydrocolloids*, 31, 420–427.
- Anonymous. 1989. "Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society", Fourth Edition, Methods: Ca5a-40, Cd8-53, Cd12-57 ve Ch5-91.
- Anu Bhushani, J., Anandharamakrishnan, C. 2014. "Electrospinning and electrospaying techniques: Potential food-based applications", *Trends in Food Science & Technology*, 38(1), 21–33.
- AOCS (American Oil Chemists' Society). 1998. AOCS. "Official method Cd 8-53. Peroxide value. In Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society", 5th ed. (D. Firestone, ed.). AOCS, Campaign, Ill.
- AOCS (American Oil Chemists' Society). 1998. AOCS. "Official method Cd 9-19. 2-Thiobarbituric acid value. Direct method". In Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 5th ed. (D. Firestone, ed.). AOCS, Campaign, Ill.
- Ayrancı, E., Ukta, B. S. U., & Cetin, E. E. 1997. "The Effect of Molecular Weight of Constituents on Properties of Cellulose-based Edible Films", *LWT - Food Science and Technology*, 30 (1),101-104.
- Bakkalbaşı, E., Yılmaz, Ö. M., Javidipour, I., Artık, N. 2012. "Effects of packaging materials, storage conditions and variety on oxidative stability of shelled walnuts", *LWT - Food Science and Technology*, 46(1), 203–209.
- Bamdad, F., Goli, A. H., & Kadivar, M. 2006. "Preparation and characterization of proteinous film from lentil (*Lens culinaris*): Edible film from lentil (*Lens culinaris*)", *Food Research International*, 39(1), 106–111.

- Bamdad, F., Dokhani, S., & Keramat, J. 2009. "Functional assessment and subunit constitution of Lentil (*lens culinaris*) proteins during Germination", *International Journal of Agriculture and Biology*, 11(6), 690–694.
- Barac, M., Cabrilo, S., Pesic, M., Stanojevic, S., Zilic, S., Macej, O., Ristic, N., 2010. "Profile and functional properties of seed proteins from six pea (*Pisum sativum*) genotypes", *International Journal of Molecular Sciences*.
- Barnes, C. P., Sell, S. A., Boland, E. D., Simpson, D. G., ve Bowlin, G. L. 2007. "Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59(14), 1413–1433.
- Baumgarten, P. K. 1971. "Electrostatic spinning of acrylic microfibers", *Journal of Colloid and Interface Science*, 36(1), 71–79.
- Bhardwaj, N., Kundu, S. C. 2010. "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique", *Biotechnology Advances*, 28,325-347.
- Bhattarai, N., Zhang, M. 2007. "Controlled synthesis and structural stability of alginate-based nanofibers", *Nanotechnology*, 18(45), 455601.
- Blanco-Padilla, A., López-Rubio, A., Loarca-Piña, G., Gómez-Mascaraque, L. G., & Mendoza, S. 2015. "Characterization, release and antioxidant activity of curcumin-loaded amaranth-pullulan electrospun fibers", *LWT - Food Science and Technology*, 63, 1137–1144.
- Busolo, M. A., Torres-giner, S., Lagaron, J. M. 2009. "Enhancing the Gas Barrier Properties of Polylactic Acid by Means of Electrospun Ultrathin Zein Fibers", 2763–2767.
- Bonilla, J., Atarés, L., Vargas, M., Chiralt, A. 2012. "Effect of essential oils and homogenization conditions on properties of chitosan-based films", *Food Hydrocolloids*, 26(1), 9–16.
- Chen, R. H., Huang, J. R., Tsai, M. L., Tseng, L. Z. 2011. "Differences in degradation kinetics for sonolysis, microfluidization and shearing treatments of chitosan Differences in degradation kinetics for sonolysis, microfluidization and shearing treatments of chitosan", *Polymer International*, 60, 897–902.
- Chen, H.-H., Kang, H.-Y., ve Chen, S.-D. 2008. "The effects of ingredients and water content on the rheological properties of batters and physical properties of crusts in fried foods", *Journal of Food Engineering*, 88, 45–54.

- Cho, D., Netravali, A. N., Joo, Y. L. 2012. "Mechanical properties and biodegradability of electrospun soy protein Isolate/PVA hybrid nanofibers" *Polymer Degradation and Stability*, 97(5), 747–754.
- Cho, D., Nnadi, O., Netravali, A., Joo, Y. L. 2010. "Electrospun hybrid soy protein/PVA fibers", *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(8), 763–773.
- Choi, W.S., Patel, D. & Han, J.H. 2016. "Effects of pH and Salts on Physical and Mechanical Properties of Pea Starch Films", *Journal of Food Science*, 81.
- Chuysinuan, P., Chimnoi, N., Techasakul, S., & Supaphol, P. 2009. "Gallic acid-loaded electrospun poly(L-lactic acid) fiber mats and their release characteristic", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210(10), 814–822.
- Ćirin, D. M., Poša, M. M., Krstonošić, V. S., & Lj Milanović, M. 2012. "Conductometric study of sodium dodecyl sulfate–nonionic surfactant (Triton X-100, Tween 20, Tween 60, Tween 80 or Tween 85) mixed micelles in aqueous solution", 66(1), 21–28.
- Colín-Orozco, J., Zapata-Torres, M., Rodríguez-Gattorno, G., & Pedroza-Islas, R. 2015. "Properties of Poly (ethylene oxide)/ whey Protein Isolate Nanofibers Prepared by Electrospinning", *Food Biophysics*, 10, 134–144.
- Colin C., Patrick H., John G., Paul B., Michelle L., Sebastien G., & Winkelmann, W. 2005. "Study of the Main Constituents of Some Authentic Walnut Oils".
- Daneshfar, A., Ghaziaskar, H. S., & Homayoun, N. 2008. "Solubility of Gallic Acid in Methanol, Ethanol, Water, and Ethyl Acetate", 776–778.
- Deitzel, J., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N. 2001a. "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles", *Polymer*, 42, 261-272.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Hirvonen, J. K., Beck Tan, N. C. 2001b. "Controlled deposition of electrospun poly (ethylene oxide) fibers", *Polymer*, 42, 8163–8170.
- De Schoenmaker, B., Van Der Schueren, L., Ceylan, Ö., De Clerck, K. 2012. "Electrospun polyamide 4.6 nanofibrous nonwovens: Parameter study and characterization", *Journal of Nanomaterials*.
- Ding, B., Kim, H.-Y., Lee, S.-C., Shao, C.-L., Lee, D.-R., Park, S.-J., Kwag, G.-B., Choi, K.-J. 2002. "Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(13), 1261–1268.

- Fabra, M. J., Lopez-rubio, A., & Lagaron, J. M. 2014. "Nanostructured interlayers of zein to improve the barrier properties of high barrier polyhydroxyalkanoates and other polyesters", 127, 1–9.
- Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H. 1999. "Beaded nanofibers formed during electrospinning", *Polymer*, 40, 4585–4592.
- Friedman, M., & Ju, H. S. 2000. "Effect of pH on the Stability of Plant Phenolic Compounds", 2101–2110.
- Fu, R., Li, C., Yu, C., Xie, H., Shi, S., Li, Z., & Lu, L. 2016. "A novel electrospun membrane based on moxifloxacin hydrochloride / poly (vinyl alcohol)/ sodium alginate for antibacterial wound dressings in practical application".
- Ge, L., Zhao, Y., Mo, T., Li, J., Li, P. 2012. "Immobilization of glucose oxidase in electrospun nanofibrous membranes for food preservation", *Food Control*, 26(1), 188–193.
- Geng, X., Kwon, O.-H., & Jang, J. 2005. "Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution", *Biomaterials*, 26(27), 5427–32.
- Gómez-Estaca, J., López-de-Dicastillo, C., Hernández-Muñoz, P., Catalá, R., Gavara, R. 2014. "Advances in antioxidant active food packaging", *Trends in Food Science & Technology*, 35(1), 42–51.
- Guo, C., Zhou, L., & Lv, J. 2013. "Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites", *Polymers and Polymer Composites*, 21(7), 449–456.
- Haider, A., Haider, S., Kang, I. K. 2015. "A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology", *Arabian Journal of Chemistry*.
- Haghi, A. K., Akbari, M. 2007. "Trends in electrospinning of natural nanofibers", *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 204, 1830–1834.
- Jia, Y.-T., Gong, J., Gu, X.-H., Kim, H.-Y., Dong, J., Shen, X.-Y. 2007. "Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method", *Carbohydrate Polymers*, 67(3), 403–409.
- Jiang, H., Fang, D., Hsiao, B. S., Chu, B., Chen, W. 2004. "Optimization and characterization of dextran membranes prepared by electrospinning", *Biomacromolecules*, 5(2), 326–33.

- Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., Prodpran, T., ve Tanaka, M. 2006. "Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper", *Food Hydrocolloid*, 20, 492–501.
- Kang, H.-J., Kim, S.-J., You, Y.-S., Lacroix, M., Han, J. 2013. "Inhibitory effect of soy protein coating formulations on walnut (*Juglans regia* L.) kernels against lipid oxidation", *LWT - Food Science and Technology*, 51(1), 393–396.
- Kayaci, F., Uyar, T. 2012. "Encapsulation of vanillin/cyclodextrin inclusion complex in electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanowebs: Prolonged shelf-life and high temperature stability of vanillin", *Food Chemistry*, 133(3), 641–649.
- Kenawy, E. R., Bowlin, G. L., Mansfield, K., Layman, J., Simpson, D. G., Sanders, E. H., Wnek, G. E. 2002. "Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly (lactic acid), and a blend", *Journal of Controlled Release*, 81, 57–64.
- Kim, Y.-J. 2007. "Antimelanogenic and Antioxidant Properties of Gallic Acid", *Biological & Pharmaceutical Bulletin*.
- Kowalczyk, D. & Baraniak, B. 2011. "Effects of plasticizers, pH and heating of film-forming solution on the properties of pea protein isolate films", *Journal of Food Engineering*, 105, 295–305.
- Kriegel, C., Arecchi, A., Arrechi, A., Kit, K., McClements, D. J., Weiss, J. 2008. "Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(8), 775–97.
- Lim, Y., Gwon, H., Jeun, J. P., Nho, Y. 2010. "Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning. Nanofibers", 179–188.
- Lu, J.-W., Zhu, Y.-L., Guo, Z.-X., Hu, P., Yu, J. 2006. "Electrospinning of sodium alginate with poly(ethylene oxide)" *Polymer*, 47(23), 8026–8031.
- Malik, M. A., Saini, C. S. 2017. "Polyphenol removal from sunflower seed and kernel: Effect on functional and rheological properties of protein isolates", *Food Hydrocolloids*, 63, 705–715
- Megelski, S., Stephens, J. S., Bruce Chase, D., Rabolt, J. F. 2002. "Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers", *Macromolecules*, 35, 8456–8466.
- Mehyar, G. F., Al-Ismail, K., Han, J. H., Chee, G. W. 2012. "Characterization of edible coatings consisting of pea starch, whey protein isolate, and Carnuba wax and their effects on oil

rancidity and sensory properties of walnuts and pine nuts", *Journal of Food Science*, 77(2), E52–9.

Mexis, S. F., Badeka, A. V., Riganakos, K. A., Karakostas, K. X., Kontominas, M. G. 2009." Effect of packaging and storage conditions on quality of shelled walnuts", *Food Control*, 20(8), 743–751

Monahan, F. J., German, J. B., Kinsellat, J. E. 1995. "Effect of pH and Temperature on Protein Unfolding and Thiol/ Disulfide Interchange Reactions during Heat-Induced Gelation of Whey Proteins" *J. Agric. Food Chem*, 43, 46–52.ited

Nwachukwu, C. C. 2010. "Electrospinning protein nanofibers to control cell adhesion".

Neethirajan, S., Jayas, D. S. 2010. "Nanotechnology for the Food and Bioprocessing Industries", *Food and Bioprocess Technology*, 4(1), 39–47.

Neo, Y. P., Ray, S., Jin, J., Gizdavic-Nikolaidis, M., Nieuwoudt, M. K., Liu, D., Quek, S. Y. 2013. "Encapsulation of food grade antioxidant in natural biopolymer by electrospinning technique: a physicochemical study based on zein-gallic acid system", *Food Chemistry*, 136(2), 1013–21.

Ohkawa, K., Cha, D., Kim, H., Nishida, A., Yamamoto, H. 2004. "Electrospinning of Chitosan", *Macromolecular Rapid Communications*, 25(18), 1600–1605.

Ozdemir, M., Floros, J. D. 2004. "Active food packaging technologies", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(3), 185–93.

Pereira de Abreu, D. a., Paseiro Losada, P., Maroto, J., & Cruz, J. M. 2011. "Natural antioxidant active packaging film and its effect on lipid damage in frozen blue shark (*Prionace glauca*)", *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 12(1), 50–55.

Pham, Q. P., Sharma, U., Mikos, A. G. 2006. "Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review", *Tissue Engineering Part C: Methods*, 12(5), 1197–1211.

Prabhakaran, K., Ojha, P. K., Gokhale, N. M., ve Sharma, S. C. 2009. "Effect of polymer concentration on porosity and pore size characteristics of alumina membrane substrates prepared by gelcasting", *Ceramics International*, 35(5), 2083–2085.

Ramji, K., Shah, R. N. 2014. "Electrospun soy protein nanofiber scaffolds for tissue regeneration", *Journal of Biomaterials Applications*, 29(3), 411–422.

Rangel-Marrón, M., Montalvo-Paquini, C., Palou, E., ve López-Malo, A. 2013. "Optimization of the moisture content, thickness, water solubility and water vapor permeability of sodium alginate

edible films”, *Recent Advances in Chemical Engineering, Biochemistry and Computational Chemistry*, 72–78.

Rodoplu, D., Mutlu, M. 2012. “Effects of Electrospinning Setup and Process Parameters on Nanofiber Morphology Intended for the Modification of Quartz Crystal Microbalance Surfaces”, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7(2), 118–123.

Safi, S., Morshed, M., Hosseini Ravandi, S. A., Ghiaci, M. 2007. "Study of electrospinning of sodium alginate, blended solutions of sodium alginate/poly (vinyl alcohol) and sodium alginate/poly (ethylene oxide)", *Journal of Applied Polymer Science*, 104(5), 3245–3255.

Sanches-Silva, A., Costa, D., Albuquerque, T. G., Buonocore, G. G., Ramos, F., Castilho, M. C., Machado, A.V., Costa, H. S. 2014. "Trends in the use of natural antioxidants in active food packaging: a review", *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 31(3), 374–95.

Sardar, N., & Kamil, M. 2012. “Interaction between Nonionic Polymer Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC) and Cationic Gemini/Conventional Surfactants”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 1227–1235.

Science, F., Royal, T. 2003. "Investigation of Packaging Systems for Shelled Walnuts Based on Oxygen Absorbers", *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51, 4941–4947.

Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H. 2004. "The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers" *Polymer*, 45(9), 2959–2966.

Su, P., Wang, C., Yang, X., Chen, X., Gao, C., Feng, X.-X., Chenc J.-Y., Ye, J., Gou, Z. 2011. "Electrospinning of chitosan nanofibers: The favorable effect of metal ions", *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 239–246.

Sukigara, S., Gandhi, M., Ayutsede, J., Micklus, M., Ko, F. 2003. "Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning-part 1: processing parameters and geometric properties", *Polymer*, 44(19), 5721-5727.

Sullivan, S. T., Tang, C., Kennedy, A., Talwar, S., Khan, S. A. 2014. "Electrospinning and heat treatment of whey protein nanofibers", *Food Hydrocolloids*, 35, 36–50.

Tampau, A., González-Martinez, C., & Chiralt, A. 2017. “Carvacrol encapsulation in starch or PCL based matrices by electrospinning”, *Journal of Food Engineering*, 214, 245–256.

- Tayi, A. S., Pashuck, E. T., Newcomb, C. J., McClendon, M. T., Stupp, S. I. "Electrospinning Bioactive Supramolecular Polymers from Water".
- Tian, F., Decker, E. A., Goddard, J. M. 2013."Controlling lipid oxidation of food by active packaging technologies", *Food & Function*, 4(5), 669–80.
- Tort, S., & Acartürk, F. 2016. "Preparation and characterization of electrospun nanofibers containing glutamine", *Carbohydrate Polymers*, 152, 802–814.
- Vanhanen, L. P., & Savage, G. P. 2006. "The use of peroxide value as a measure of quality for walnut flour stored at five different temperatures using three different types of packaging", *Food Chemistry*, 99(1), 64–69.
- Vega-Lugo, A.-C., Lim, L.-T. 2012. "Effects of poly (ethylene oxide) and pH on the electrospinning of whey protein isolate", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50, 1188–1197.
- Veleirinho, B., Lopes-da-Silva, J. A. 2009. "Application of electrospun poly (ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification", *Process Biochemistry*, 44, 353–356.
- Wang, S., Marcone, M. F., Barbut, S., Lim, L.-T. 2013. "Electrospun soy protein isolate-based fiber fortified with anthocyanin-rich red raspberry (*Rubus strigosus*) extracts", *Food Research International*, 52(2), 467–472.
- Wang, S.-C., Wei, T.-C., Chen, W.-B., & Tsao, H.-K. 2004. "Effects of surfactant micelles on viscosity and conductivity of poly (ethylene glycol) solutions", *The Journal of Chemical Physics*, 120(4980).
- Wu, L., Yuan, X., Sheng, J. 2005."Immobilization of cellulase in nanofibrous PVA membranes by electrospinning", *Journal of Membrane Science*, 250(1-2), 167–173.
- Yen G.C., Duh P.D. 1994. "Scavenging effect of methanolic extract of peanut hulls on free-radical and active oxygen species", *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 42, 629-32.
- Yuan, X. Y., Zhang, Y. Y., Dong, C., Sheng, J. 2004."Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning", *Polymer International*, 53, 1704–1710.
- Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J. 2005. "Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats", *European Polymer Journal*, 41(3), 423–432.
- Zhang, Y., Yang, L., Zu, Y., Chen, X., Wang, F., & Liu, F. 2010. "Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage", *Food Chemistry*, 118(3), 656–662.

Zhu, J., Shao, H., Hu, X. 2007. "Morphology and structure of electrospun mats from regenerated silk fibroin aqueous solutions with adjusting pH", *International Journal of Biological Macromolecules*, 41, 469–474

Zwarts, L., Savage, G. P., McNeil, D. L. 1999."Fatty acid content of New Zealand-grown walnuts (*Juglans regia* L.)", *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 50, 189–194.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. SERVET GÜLÜM ŞÜMNÜ
Proje No:	215O569
Proje Başlığı:	Elektroeğirme Yöntemi İle Nanolif Bazlı Aktif Ambalaj Malzemesi Geliştirilmesi Ve Gıda Validasyonu
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	TAMER UYAR, ZEHRA AYHAN, SERPİL ŞAHİN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. GIDA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2016 - 01/07/2018
Onaylanan Bütçe:	359050.0
Harcanan Bütçe:	298546.39
Öz:	<p>Nanolif elde etmek için kullanılan yöntemler arasında elektroeğirme, düzene kurulumunun basit ve ucuz olması ve kısa işlem süresi ile öne çıkmaktadır. Elektroeğirme yöntemi ile sentetik maddelerden nanolif üretimi yaygınken, son yıllarda biyopolimer esaslı nanolif üretimine olan ilgi artmıştır. Bu sebeple, ilk olarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bezelye unu, mercimek unu, soya proteini ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) bazlı çözeltilerin reolojik özellikleri ve çözelti iletkenlikleri ölçülmüştür. Daha sonra hazırlanan çözeltiler değişik koşullarda elektroeğirme işlemine tabii tutulmuştur. Nanoliflerin homojenliği göz önünde bulundurularak en uygun çözelti konsantrasyonları ve elektroeğirme parametreleri belirlenmiştir. Elektroeğirme yöntemi ile elde edilen nanolifler, yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olmasından dolayı aktif ambalajlama için avantajlı bir seçenektir. Projede, antioksidan içeren aktif ambalajlar ile gıdaların oksidasyon hızının azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, farklı oranlarda galik asit bezelye unu, mercimek unu, soya proteini ve hidroksipropil metil selüloz bazlı nanoliflerin içine elektroeğirme yöntemi ile başarılı bir şekilde enkapsüle edilmiştir. Elde edilen homojen nanoliflerin galik asit yüklenme verimleri ve antioksidan kapasiteleri belirlenip, yüksek verim ve antioksidan miktarına sahip nanolifler cevizin ambalajlanması için kullanılmıştır. Yapılan hızlı oksidasyon testi sonucunda, galik asit yüklü nanolifler kullanılarak ambalajlanan cevizlerin kontrol grubundaki cevizlere oranlara daha düşük oksidasyon değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Böylece biyopolimer bazlı galik asit yüklü nanolif üretimi başarıyla gerçekleştirilip, elde edilen nanoliflerin aktif ambalaj malzemesi olarak kullanımı önerilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	elektroeğirme, bezelye, mercimek, nanolif, aktif ambalajlama
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Development of novel pea flour-based nanofibres by electrospinning method (Makale - İndeksli Makale), 2- A novel electrospun hydroxypropyl methylcellulose/polyethylene oxide blend nanofibers: Morphology and physicochemical properties (Makale - İndeksli Makale), 3- Influence of solution properties and pH on the fabrication of electrospun lentil flour/HPMC blend nanofibers (Makale - İndeksli Makale),